

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS - MESTRADO

SHEILA CRISTINA JACUMASSO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE
DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050 NAS CONDIÇÕES T7451, T6 E T6I4-65

PONTA GROSSA
2014

SHEILA CRISTINA JACUMASSO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE
DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050 NAS CONDIÇÕES T7451, T6 E T6I4-65

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de concentração: Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Luís Moreira de Carvalho

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana de Paula Martins

PONTA GROSSA
2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Jacumasso, Sheila Cristina

J19 Caracterização microestrutural das partículas de segunda fase de uma liga de alumínio aa7050 nas condições t7451, t6 e t6i4-65/ Sheila Cristina Jacumasso. Ponta Grossa, 2014.
112f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. André Luís Moreira de Carvalho.

Coorientadora: Profª Drª Juliana de Paula Martins.

1.Alumínio AA7050. 2.Precipitação secundária. 3.Envelhecimento interrompido. I.Carvalho, André Luís Moreira de. II. Martins, Juliana de Paula. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 669.722

SHEILA CRISTINA JACUMASSO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA
FASE DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050 NAS CONDIÇÕES T7451, T6 E
T614-65

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

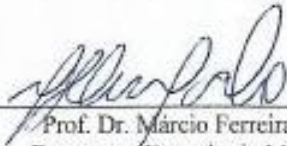
Ponta Grossa, 02 de junho de 2014.



Dr. André Luis Moreira de Carvalho (Orientador)
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)



Prof.ª Dr.ª Ana Sofia Clinaco Monteiro d'Oliveira
Doutora em Metalurgia e Materiais
Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por ter me dado forças para prosseguir nesta caminhada.

Aos meus pais, Casturina e Carlos Nei pelo incentivo.

Aos meus irmãos Osvaldir, Simone, Tiago, Johnathan, Wanderson e toda família e amigos pelo carinho e apoio.

Ao meu esposo, Andrews Luiz Pedroso, pelo amor, apoio, incentivo e compreensão.

Ao professor Dr. André Luis Moreira de Carvalho pela orientação, apoio e confiança que tornou possível a realização deste trabalho.

A professora Dr^a Juliana de Paula Martins pelo auxílio, discussões e sugestões.

Ao professor Dr. Márcio Ferreira Hupalo pelas sugestões e auxílio com artigos, sempre prestativo e interessado nos resultados deste trabalho.

Aos amigos do mestrado, Christiane Lago, Ederson Pauletti, Hudson Haskel, Josiane Souza, Kairin Ribeiro, Katyele Micene, Maurício Mazur, Tamires Brekailo pelos momentos de conversa e descontração. Em especial, ao Luis Otávio Ribas de Lima por todo ensinamento, ajuda na preparação das amostras e análise dos resultados, pela paciência e pelos momentos de descontração.

À Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, pela preparação das amostras e realização das análises em MET.

A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro para realização desse trabalho.

A EMBRAER S.A pelo fornecimento da liga AA7050 utilizada para estudo neste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais e os funcionários dos laboratórios.

Aqueles que involuntariamente não foram citados.

“Você nunca sabe que resultados virão de sua ação. Mas se você não fizer nada não existirão resultados.”
(Mahatma Gandhi)

RESUMO

As ligas da série 7XXX, da classe AA7050, à base de Al-Zn-Mg-Cu, são muito utilizadas na indústria aeroespacial, em estruturas de fuselagem e componentes sob alta tensão de carregamento, devido à sua alta relação entre resistência mecânica e densidade, além de sua resistência à corrosão. O aumento da resistência destas ligas é obtido por tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, através da precipitação de uma fase fina e homogênea, proveniente da própria composição química. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal realizar a caracterização microestrutural de uma liga de alumínio AA7050, submetida a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento nas condições T7451, T6 e T6I4-65. Desse modo, fez-se o uso de diferentes técnicas de caracterização entre elas Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Extração de Partículas de segunda fase, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Consequentemente, avaliou-se qual condição apresenta maior precipitação de fases endurecedoras que são responsáveis pelo aumento de resistência da liga. Os resultados mais significativos foram obtidos por MET onde foi possível determinar a morfologia das zonas GPII presentes na forma acicular (*needles*) com tamanho aproximado de 30nm na condição T6 e 10nm na condição T6I4-65. A fase metaestável η' foi identificada na forma de plaquetas finas (*platelets*) nas condições T7451, T6 e T6I4-65 com tamanho aproximado de 50nm, 20nm e 10nm respectivamente. A rugosidade superficial obtida por AFM revelou que a condição T6I4-65 apresenta maior rugosidade superficial ($R_a=14,87\text{nm}$) quando comparado às condições T7451($R_a=7,65\text{nm}$) e T6 ($R_a=8,35\text{nm}$), indicando maior densidade de partículas de pequena dimensão distribuída homogeneamente na matriz da liga de alumínio.

Palavras-chave: Alumínio AA7050, Precipitação Secundária, Envelhecimento Interrompido.

ABSTRACT

The AA7050 class from the 7XXX series alloys based on Al-Zn-Mg-Cu are widely used in aerospace structures and fuselage components, when the same are subjected to high stress loading due to its high ratio mechanical strength to density, in addition, to its corrosion resistance. The increased resistance of these alloys is obtained by heat treatment that involves solution treatment and ageing followed precipitation of a fine and homogeneous phase from the own chemical composition. In this, the present study aimed to perform the of AA7050 aluminum alloy microstructural characterization with different ageing heat treatment from the T7451, T6 and T6I4-65 conditions. Thus, different characterization techniques from the Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Extraction of second phase particles, X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were used. It was evaluated which condition results is higher precipitation hardening phases that are responsible for the increased resistance of the alloy. The most significant results were obtained by TEM where it was possible to determine the morphology of the GPII zones in needles form with approximate size of 30nm and 10nm for both T6 and T6I4-65 conditions, respectively. Moreover, the metastable η' phase was identified in platelets form in the T7451, T6 and T6I4-65 conditions with approximate size of 50nm, 20nm and 10nm, respectively. The surface roughness analyses obtained by AFM have revealed that the T6I4-65 condition has higher surface roughness ($R_a=14,87\text{nm}$) when compared to the T7451 ($R_a=7,65\text{nm}$) and T6 ($R_a=8,35\text{nm}$) conditions. Indicating in this case, a higher density of small particles homogeneously distributed in the T6I4-65 aluminum alloy matrix.

Key-words: AA7050 aluminum alloy, Secondary precipitation, Interrupted ageing.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio trabalhado.....	22
Tabela 2 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio fundido.....	23
Tabela 3 – Principais fases constituintes presentes nas ligas de alumínio da série 7XXX.....	25
Tabela 4 – Variantes do tratamento de envelhecimento interrompido ou múltiplos estágios de envelhecimento.....	35
Tabela 5 – Parâmetros dos tratamentos térmicos empregados industrialmente.....	38
Tabela 6 – Dados das principais fases intermetálicas da liga AA7050.....	40
Tabela 7 – Estruturas cristalinas e relações de orientação das fases das ligas Al-Zn-Mg.....	45
Tabela 8 – Composição teórica e experimental da liga AA7050-T7451, em espectrômetro de emissão ótica.....	46
Tabela 9 – Descrição das amostras escolhidas para caracterização microestrutural.....	48
Tabela 10 – Resumo dos resultados obtidos por MEV, para as condições T7451, T6, T6I4-65.....	65
Tabela 11 – Porcentagem em peso (%) da massa obtida através da técnica de extração de precipitados com dissolução química em solução de NaOH para os tratamentos T7451, T6 e T6I4-65.....	67
Tabela 12 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	68
Tabela 13 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	71
Tabela 14 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	73
Tabela 15 – Massa obtida através da técnica de extração de precipitados com dissolução química em solução de fenol para os tratamentos T7451, T6 e T6I4-65.....	76
Tabela 16 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	76
Tabela 17 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso).....	78
Tabela 18 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	80
Tabela 19 – Concentração dos elementos na área selecionada para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).....	85

Tabela 20 – Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.35 (c) e (d) para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).....	87
Tabela 21 – Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.43 (c) e (d) para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).....	92
Tabela 22 – Concentração dos elementos na área selecionada para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).....	93
Tabela 23 – Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.50 (c), (d) e (e) para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).....	97
Tabela 24 – Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.51 (c) e (d) para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).....	98
Tabela 25 – Parâmetros estatísticos de rugosidade medidos por AFM.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Partículas da fase γ' (Ni_3Al) cisalhadas por inúmeras discordâncias, na liga $\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{69}\text{Al}$, envelhecida a 750°C por 540 horas com 2% de deformação. Imagem obtida por MET.....	26
Figura 2.2 - Imagem obtida por MET mostrando o mecanismo de interação entre discordâncias e partículas e precipitados incoerentes, sugerida por Orowan.....	27
Figura 2.3 - Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrios solvus e a linha solvus da Zona GP. A faixa de ΔT_1 representa a região de solubilização, enquanto a faixa ΔT_2 é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada.....	28
Figura 2.4 - Representação esquemática das possíveis interfaces entre o reticulado da matriz e da partícula de precipitado. Em (a) coerente; (b) semicoerente e (d) incoerente.....	29
Figura 2.5 - Fluxograma ilustrando a sequência de preprecipitação de fases durante o envelhecimento artificial de uma liga de Al-Zn-Mg-Cu. A solução sólida supersaturada (SSSS) obtida na têmpera após tratamento de solubilização dá origem às zonas GP e às zonas ricas em lacunas (ZRL). A maioria das zonas GPI não atinge um tamanho crítico para dar origem à fase η' , acaba se dissolvendo na matriz. Algumas, porém, atingem o tamanho de partícula crítico e se transformam em η' , que pode evoluir para η	32
Figura 2.6 - Representação esquemática dos tratamentos de envelhecimento interrompido ou múltiplos estágios de envelhecimento.....	34
Figura 2.7 - Diagrama esquemático mostrando os tratamentos térmicos T6 e T6I4-65	
Diagrama esquemático mostrando a curva de envelhecimento (dureza versus tempo de envelhecimento), durante o tratamento térmico de precipitação para a liga AA7050.....	35
Figura 2.8 - Diagrama esquemático mostrando a curva de envelhecimento (dureza versus tempo de envelhecimento), durante o tratamento térmico de precipitação para a liga AA7050.....	39
Figura 4.1 - Curva de endurecimento com os melhores resultados de dureza da liga AA7050, para as condições de tratamento de envelhecimento T7451, T6 e T6I4-65.....	54
Figura 4.2 - Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T7451. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL	

de água destilada, 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO ₃), 5mL de ácido acético glacial (CH ₃ COOH) 60% e 45mL de água destilada.....	56
Figura 4.3 - Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T6. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL de água destilada, 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO ₃), 5mL de ácido acético glacial (CH ₃ COOH) 60% e 45mL de água destilada.....	56
Figura 4.4 - Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T6I4-65. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL de água destilada, 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO ₃), 5mL de ácido acético glacial (CH ₃ COOH) 60% e 45mL de água destilada.....	57
Figura 4.5 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, visão geral da amostra obtida por elétrons secundários. Reagente Keller.....	59
Figura 4.6 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, indicando os partículas de intermetálicos incoerentes e sua respectiva morfologia. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente Keller.....	60
Figura 4.7 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, espectro da microanálise de EDS, da região observada em e seu respectivo mapa composicional.....	60
Figura 4.8 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, visão geral da amostra. Imagem obtida por elétrons retroespalhados, indicando partículas intermetálicas incoerentes e sua respectiva morfologia. Reagente de Keller.....	61
Figura 4.9 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, partícula de intermetálico. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente de Keller.....	62
Figura 4.10 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, espectro da microanálise de EDS, da região observada e seu respectivo mapa composicional.....	62
Figura 4.11 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65, visão geral da amostra. Imagem obtida por elétrons retroespalhados, indicando os precipitados incoerentes e sua respectiva morfologia. Reagente de Keller.....	63
Figura 4.12 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65 – Partícula de intermetálico incoerente com a matriz. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente de Keller.....	64

Figura 4.13 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65, espectro da microanálise de EDS, da região observada e seu respectivo mapa composicional.....	64
Figura 4.14 - Difratoograma da amostra da liga AA7050 na forma metálica.....	66
Figura 4.15 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T7451 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	68
Figura 4.16 - Partículas obtidas através da técnica de partículas de segunda fase, mostrando a morfologia dos precipitados da condição T7451. Obtidas por elétrons secundários.....	69
Figura 4.17 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T7451 pela dissolução química com solução de NaOH.....	69
Figura 4.18 - Diagrama da entalpia de formação das fases em equilíbrio $MgZn_2$ (η) e Mg_2Zn_{11} , solução sólida e Zonas GP.....	70
Figura 4.19 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T6 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	71
Figura 4.20 - Micrografia de MEV mostrando a morfologia das partículas obtidas da técnica de extração de partículas de segunda fase da condição T6. Obtidas por elétrons secundários.....	72
Figura 4.21 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6 pela dissolução química com solução de NaOH.....	72
Figura 4.22 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T6I4-65 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	74
Figura 4.23 - Micrografia de MEV mostrando a morfologia das partículas obtidas através da técnica de extração de partículas de segunda fase da condição T6I4-65. Obtidas por elétrons secundários.....	74
Figura 4.24 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6I4-65 pela dissolução química com solução de NaOH.....	75
Figura 4.25 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T7451 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	77
Figura 4.26 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T7451 pela dissolução química com solução de fenol.....	77
Figura 4.27 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T6 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	79
Figura 4.28 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6 pela dissolução química com solução de fenol.....	79

Figura 4.29 - Espectro da microanálise de EDS para a condição T6I4-65 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).....	81
Figura 4.30 - Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6I4-65 pela dissolução química com solução de fenol.....	81
Figura 4.31 - Micrografia de MET em campo claro (BF), mostrando a microestrutura geral da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, com precipitação de partículas de segunda fase nos contornos de grão e no interior da matriz.....	83
Figura 4.32 - Micrografia de MET (a) em campo claro (BF) as setas brancas indicam contorno de grão com precipitação de fase η e intermetálicos. No interior da matriz á precipitação de zonas GP, precipitados η' e η e a presença de subgrão.....	84
Figura 4.33 - Microanálise em EDS da partícula intermetálica arredondada observada na Figura 4.32.....	85
Figura 4.34 - Micrografia de MET (a) em campo claro (BF) as setas brancas indicam contorno de grão com precipitação de fase η e partículas intermetálicas, ZLP e no interior da matriz precipitados η e η'	86
Figura 4.35 - Micrografia de MET (a) em campo claro (BF) e (b) em campo escuro (DF) indicando a área selecionada para análise em EDS, (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada no contorno de grão e (d) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na matriz.....	86
Figura 4.36 - Micrografia de MET em (a) campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF) mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GP no interior da matriz de alumínio..	87
Figura 4.37 - Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo claro (BF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).....	88
Figura 4.38 - Microanálise em linha de partícula de precipitado para determinar a composição química, indicando alto teor de zinco e magnésio.....	88
Figura 4.39 - Micrografia de MET mostrando a variação no tamanho de grão e a precipitação nanométrica nos contornos de grão e no interior da matriz.....	89
Figura 4.40 - Microestrutura de MET em campo escuro (DF), revelando a presença de um subgrão na condição T6.....	90
Figura 4.41 - Micrografia de MET em (a) campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF) mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GP no interior da matriz de alumínio..	91

Figura 4.42 - Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GP no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo escuro (DF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).....	91
Figura 4.43 - Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na partícula de segunda fase e (d) espectro da microanálise de EDS da área selecionada no interior da matriz.....	92
Figura 4.44 - Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na partícula de segunda fase.....	93
Figura 4.45 - Análise em linha de partícula de precipitado para determinar a composição química, indicando alto teor de zinco e magnésio.....	94
Figura 4.46 - Micrografia de MET em campo escuro (DF), mostrando a microestrutura geral da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65 com precipitação de partículas de segunda fase nos contornos de grão e no interior da matriz.....	94
Figura 4.47 - Micrografia de MET em campo claro (BF) mostrando a distribuição fina de precipitados e a presença de estrutura de ZLP.....	95
Figura 4.48 - Micrografia de MET em (a) campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF) mostrando a distribuição fina de zonas GP e precipitados η' no interior da matriz.....	96
Figura 4.49 - Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GP no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo escuro (DF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).....	97
Figura 4.50 - Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área 1, (d) espectro da microanálise de EDS da área 2 e (e) espectro da microanálise de EDS da área 3.....	97
Figura 4.51 - Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS em um precipitado nanométrico, (d) espectro da microanálise de EDS diretamente na matriz de alumínio.....	98
Figura 4.52 - Microestrutura de MET mostrando a variação na fração volumétrica de precipitados nas condições (a) T7451, (b) T6 e (c) T6I4-65.....	100
Figura 4.53 - Análise topográfica por AFM, imagem bidimensional em (a) condição T7451, (b) condição T6 e (c) condição T6I4-65. Reagente de Keller.....	102

Figura 4.54 - Análise topográfica por AFM, imagem tridimensional em (a) condição T7451, (b) condição T6 e (c) condição T6I4-65. Reagente de Keller.....	103
Figura 4.55 - Análise topográfica por AFM da condição T7451 em (a) imagem tridimensional e (b) imagem bidimensional, mostrando uma partícula intermetálica. Reagente de Keller...	104
Figura 4.56 - Análise topográfica por AFM da condição T6I4-65 em (a) imagem tridimensional e (b) imagem bidimensional, mostrando a distribuição dos precipitados na matriz de alumínio. Reagente de Keller.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	<i>Aluminium Association</i>
AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	<i>American Society for Tests and Materials</i>
BF	Campo Claro (do inglês, " <i>Bright Field</i> ")
CCC	Cúbica de Corpo Centrado (estrutura Cristalina)
CFC	Cúbica de Face Centrada (estrutura Cristalina)
DF	Campo Escuro (do inglês, " <i>Dark Field</i> ")
DL	Direção de Laminação
DN	Direção Normal
DT	Direção Transversal
DRX	Difração de Raios X
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados (do inglês, " <i>Electron Backscattered Diffraction</i> ")
EDS	Espectrometria por Dispersão de Energia (do inglês, " <i>Energy- Dispersive Spectrometry</i> ")
HC	Hexagonal Compacta
HV	Dureza Vickers (do inglês, " <i>Vickers Hardness</i> ")
MO	Microscópio Óptico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ZLP	Zona Livre de Precipitados (do inglês, " <i>Precipitation Free Zone</i> " - PFZ)
SAD	Difração de Área Seleccionada (do inglês " <i>Selected Area Diffraction</i> ")
SE	Elétrons Secundários (do inglês " <i>Secondary electron</i> ")
SSSS	Solução Sólida Supersaturada
ZRL	Zona Rica em Lacunas
Zona GP	Zona Guinier-Preston
η'	Fase Metaestável
η	Fase de Equilíbrio
Ra	Rugosidade Média
Rq	Rugosidade Média Quadrática

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL	19
1.1.1	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	20
2.1.1	Designação de Tratamento Térmico para Ligas de Alumínio	20
2.1.2	Classificação das Ligas de Alumínio	21
2.2	ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	25
2.3	TRATAMENTO TÉRMICO	30
2.3.1	Tratamento de Solubilização	30
2.3.2	Resfriamento (Têmpera)	31
2.3.3	Envelhecimento Natural	31
2.3.4	Envelhecimento Artificial	32
2.3.4	Envelhecimento Artificial em Duas Etapas	33
2.4	TRANSFORMAÇÕES DE FASE DURANTE O ENVELHECIMENTO	36
2.4.1	Nucleação e Crescimento de Precipitados	36
2.5	LIGA AA7050	37
2.6	PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE	40
2.6.1	Intermetálicos	41
2.6.2	Dispersóides	42
2.6.3	Precipitados	42
2.7	SOLUÇÃO SÓLIDA SATURADA, ZONAS GPS E FASES $\eta' \rightarrow \eta$	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	MATERIAL	46
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	47
3.2.1	Tratamento de Solubilização	47
3.2.2	Tratamento Térmico de Envelhecimento Artificial	47
3.2.3	Caracterização Microestrutural	48
3.2.3.1	Preparação Metalográfica	49
3.2.4	Dureza	49
3.2.5	Microscopia Ótica (MO)	50
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50

3.2.7	Microscopia de Força Atômica (AFM)	50
3.2.8	Extração de Partículas de Segunda Fase.....	51
3.2.8.1	Extração com NaOH.....	51
3.2.8.2	Extração com Fenol.....	52
3.2.9	Difração de Raios X	52
3.2.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
3.2.11	Espectrômetro de Emissão Óptica.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	DUREZA	54
4.2	MICROESTRUTURAS	55
4.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV	58
4.3.1	Condição T7451.....	59
4.3.2	Condição T6.....	61
4.3.3	Condição T6I4-65	63
4.4	EXTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE	65
4.4.1	Dissolução Química em Solução de NaOH.....	67
4.4.1.1	Condição T7451	67
4.4.1.2	Condição T6.....	70
4.4.1.3	Condição T6I4-65	73
4.4.2	Dissolução Química em Solução de Fenol	75
4.4.2.1	Condição T7451	76
4.4.2.2	Condição T6.....	78
4.4.2.3	Condição T6I4-65	80
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE POR MET	83
4.5.1	Condição T7451.....	83
4.5.2	Condição T6.....	89
4.5.3	Condição T6I4-65	94
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR AFM	101
5	CONCLUSÕES	106
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o metal mais jovem usado em escala industrial, sua produção atual supera a soma de todos os outros metais não ferrosos. Suas características permitem que ele tenha uma diversa gama de aplicações. Tais como no segmento de embalagens, transportes, eletricidade, construção civil, bens de consumo, máquinas e equipamentos entre outros. [1]

As ligas da série 7XXX, a base de Al-Zn-Mg-Cu, largamente utilizadas na indústria aeroespacial. O aumento de resistência nessas ligas se dá por meio da precipitação de uma fase fina e homogênea, proveniente da própria composição, em um processo de tratamento térmico chamado envelhecimento. Assim, as zonas Guinier Preston (GP) que são um aglomerado pequeno de átomos de soluto coerentes com matriz e os precipitados η' (MgZn_2) semicoerente e η (MgZn_2) incoerente com a matriz, são as principais fases presentes nas ligas da série 7XXX e a fase η' é a principal responsável pelo aumento de resistência. [1, 25, 43]

Dessa maneira condições de nucleação, temperatura e tempo de envelhecimento são os responsáveis pela variação na formação final dos precipitados, podendo ser realizado em várias etapas como um meio para modificar tamanho, morfologia, distribuição, quantidade, composição química das partículas de precipitados, podendo resultar em melhoras nas propriedades mecânicas. [1-7]

O tratamento na condição T7451, de uso corrente na indústria aeronáutica é um tratamento térmico artificial com primeira etapa a 110°C, seguido de um tratamento secundário em temperatura mais elevada, a 175°C. Esse tratamento apresenta um aumento de resistência à corrosão sob tensão, embora apresente um déficit em propriedades de tração em relação às obtidas pelo tratamento de envelhecimento em única etapa a 130°C, tratamento térmico de envelhecimento na condição T6. [31]

Além disso, a precipitação secundária pode ser utilizada para melhorar propriedades mecânicas, através da utilização dos chamados procedimentos de envelhecimento interrompidos. Tais processos envolvem a interrupção de um tratamento padrão T6 a 130°C por um envelhecimento em baixa temperatura, nesse caso 65°C, chamado tratamento T6I4-65. [31, 57, 67]

O envelhecimento simples a 130°C tem o objetivo de promover a formação de zonas GP, e o duplo envelhecimento a 65°C ocorre a formação de partículas η' provenientes das zonas GP. O tratamento térmico de duplo envelhecimento ajuda a promover a precipitação da fase η' , responsável pelo endurecimento dessa liga. Resultando em melhorias significativas em propriedades de tração e tenacidade à fratura. [31,57, 67]

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi identificar as fases presentes e caracterizar a microestrutura de três tratamentos térmicos de envelhecimento nas condições: T7451 “como recebido”, T6 tratamento térmico de envelhecimento simples e T6I4-65 com tratamento térmico de envelhecimento interrompido.

1.1.1 Objetivos Específicos

A caracterização microestrutural foi realizada com base na morfologia, tamanho, distribuição, quantidade e composição química das partículas de segunda fase presentes. Utilizando as seguintes técnicas de caracterização:

- Microscopia Ótica (MO) – primeira avaliação microestrutural;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - investigar alterações, distribuição, identificação e quantificação das fases.
- Microscopia de Força Atômica (AFM) – determinar rugosidade superficial;
- Extração de partículas de segunda fase - determinar a morfologia e composição química das partículas de segunda fase.
- Difração de Raios X (DRX) - identificação das fases presentes.
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - caracterizar os precipitados nanométricos.
- Testes de dureza – Determinar tempo e temperatura de envelhecimento para obter condições T6 e TI4-65 subenvelhecidas.

Desse modo, avaliar qual condição de envelhecimento promove maior distribuição de precipitados endurecedores. Como aplicação estrutural sugere-se que este tratamento possa ser utilizado em ligas de uso aeronáutico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio é o segundo metal mais abundante da crosta terrestre e um dos metais não ferrosos mais produzidos no mundo e sua utilização tornou-se possível e viável graças a sua disponibilidade, à evolução dos processos de fabricação e tratamentos térmicos. [1]

Atualmente, toda a produção de alumínio baseia-se na técnica desenvolvida independentemente por Charles Hall, em Ohio e Paul Heroult, na França, em 1886. Esse processo, conhecido por Hall-Heroult, consiste na redução de alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) encontrada no mineral bauxita, através da sua dissolução em um banho de criolita (hexafluoraluminato de sódio, Na_3AlF_6), pelo qual uma corrente elétrica passa para eletrolisar a alumina dissolvida, liberando oxigênio que reage no eletrodo de carbono (ânodo), enquanto alumínio metálico é depositado e removido no outro eletrodo (cátodo). [1, 2]

O alumínio e suas ligas são caracterizados por sua densidade relativamente baixa ($2,7\text{g/cm}^3$), condutividades elétrica e térmica elevadas, e alta resistência à corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Muitas dessas ligas são conformadas com facilidade em virtude das suas elevadas ductilidades. Resistente à corrosão atmosférica, corrosão em meio aquoso (inclusive água salgada), óleos e diversos produtos solventes. Não é ferromagnético (característica importante para aplicações eletroeletrônicas). A resistência mecânica do alumínio puro é baixa ($\sim 90\text{MPa}$), entretanto, são empregados alguns mecanismos de endurecimento. A principal limitação do alumínio é a sua baixa temperatura de fusão (660°C), o que, limita a temperatura de trabalho destas ligas. [1, 2]

As ligas de alumínio respondem efetivamente aos mecanismos de endurecimento, podendo atingir até 30 vezes a resistência mecânica do metal em sua forma pura. Aliada ao baixo peso específico, à boa usinabilidade e à alta resistência à corrosão, estas propriedades o tornam um material atraente para a indústria aeronáutica. [3]

2.1.1 Designação de Tratamento Térmico para as Ligas de Alumínio

O sistema de designação é alfa numérico e recebe a seguinte designação: as letras usadas são F, O, H, W e T. [4-6]

Classificação de tipos de tratamentos, adotada pela *Aluminium Association* (AA):

F = como fabricado: aplica-se aos produtos resultantes de conformação mecânica (laminação, extrusão e outros).

O = recozido: aplica-se aos produtos inicialmente trabalhados e depois recozidos para obter a resistência mecânica mais baixa, e aos produtos fundidos que são recozidos com o objetivo de aumentar a ductilidade e a estabilidade dimensional.

W = solubilizado: têmpera instável aplicável somente às ligas que envelhecem espontaneamente na temperatura ambiente (envelhecimento natural) após solubilização. Esta designação é especificamente usada quando o período de envelhecimento natural é indicado, como por exemplo, no caso de W 1hora.

T = termicamente tratado para produzir têmperas estáveis diferentes de F, O ou H: aplica-se aos produtos que são termicamente tratados, com ou sem deformação suplementar, para produzir têmperas estáveis.

A letra T é sempre seguida por um ou mais dígitos. Um período de envelhecimento natural pode ocorrer entre as operações relacionadas para as têmperas T. [6-8]

T1 – resfriado bruscamente após um processo de conformação a quente e envelhecido naturalmente;

T2 – resfriado bruscamente após um processo de conformação a quente, encruado e envelhecido naturalmente;

T3 – solubilizado, encruado e envelhecido naturalmente;

T4 – solubilizado e envelhecido naturalmente;

T5 – resfriado bruscamente após processo de conformação a quente e envelhecido artificialmente;

T6 – solubilizado e envelhecido artificialmente;

T7 – solubilizado e superenvelhecido;

T8 – solubilizado, encruado e envelhecido artificialmente;

T9 – solubilizado, envelhecido artificialmente e encruado;

T10 – resfriado bruscamente após um processo de conformação a quente, encruado e envelhecido artificialmente.

2.1.2 Classificação das Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio são classificadas, basicamente, em dois grandes grupos que compreendem as ligas trabalháveis e as ligas fundidas. Cada uma dessas categorias possui subclassificações baseadas em mecanismos primários de desenvolvimento de propriedades,

tais como resposta a diferentes tratamentos térmicos e mecânicos. A AA determinou um sistema de classificação amplamente aceito para ligas de alumínio, empregando diferentes nomenclaturas para ligas fundidas e trabalháveis. [1, 8]

O sistema de designação, apresentado pela AA, para os materiais trabalhados é composto de quatro dígitos. O primeiro classifica a liga pela série de acordo com o principal elemento adicionado; o segundo, se diferente de zero, indica a modificação na liga básica; e o terceiro e o quarto indicam para o alumínio o teor mínimo deste metal, e, para as ligas, identificam as de composição específica. A Tabela 1 mostra a designação do alumínio quando trabalhado:

Tabela 1 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio trabalhado.

ALUMÍNIO E SUAS LIGAS TRABALHÁVEIS	
Designação da série	Indicação da composição
1xxx	Mínimo 99,00% de alumínio
2xxx	Cobre
3xxx	Manganês
4xxx	Silício
5xxx	Magnésio
6xxx	Magnésio e silício
7xxx	Zinco
8xxx	Outros elementos
9xxx	Série não utilizada

Fonte: AA - “Alloy and temper Designation System for Aluminum – AA H35.1” – **Aluminum Association**, E.U.A., 2000.

Os materiais para fundição são designados com três dígitos separados de um quarto dígito por um ponto. O primeiro dígito indica a liga pela série de acordo com o elemento principal adicionado; o segundo e o terceiro dígitos caracterizam as ligas de composição específica; e o quarto, que segue o ponto, indica: se for dígito 0, peça fundida em moldes, se for dígito 1, material na forma de lingote [1, 8]. A Tabela 2 mostra a designação do alumínio e suas ligas quando fundido:

Tabela 2 – Sistema de designação do alumínio e ligas de alumínio fundido.

ALUMÍNIO E SUAS LIGAS FUNDIDAS	
Designação da série	Indicação da composição
1xx.x	Mínimo 99,00% de alumínio
2xx.x	Cobre
3xx.x	Silício com adições de Cobre e/ou Magnésio
4xx.x	Silício
5xx.x	Magnésio
6xx.x	Série não utilizada
7xx.x	Zinco
8xx.x	Estanho
9xx.x	Outros elementos

Fonte: AA - “Alloy and Temper Designation System for Aluminum – AA H35.1” – **Aluminum Association**, E.U.A., 2000.

De acordo com ASTM Handbook (1990a) as ligas de alumínio podem ser classificadas da seguinte maneira:

Série 1XXX - Composta por alumínio puro, não ligado. Os materiais desta família caracterizam-se por possuírem as menores propriedades mecânicas, porém possuem maior condutividade térmica e elétrica, e também maior conformabilidade plástica. [1, 9]

Série 2XXX - Esta série de ligas de alumínio tem como principal elemento de liga o cobre, e as principais características desta família são: maior resistência (na condição T6), reduzida taxa de propagação de Trincas (na condição T4), resistência térmica e facilidade de usinagem. [1, 9]

O cobre se apresenta sob a forma de Al_2CuMg (se houver adições de magnésio) ou Al_2Cu . Os precipitados $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $(\text{Mn,Fe})_3\text{SiAl}_{12}$ ricos em ferro são geralmente as únicas fases nas quais este elemento aparece, sendo que a forma $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ é a mais comum. [10]

Série 3XXX - Contém como elemento básico de liga o manganês. A liga 3003 é a liga de alumínio mais representativa desta série, pois a adição de cobre aumenta um pouco o limite de resistência, e juntamente com a adição de ferro possibilita a obtenção de uma estrutura granular mais fina. [1, 9]

Se o teor deste elemento for suficientemente alto para promover supersaturação, então a precipitação de manganês ocorre sob a forma de dispersóides $(\text{Mn,Fe})\text{Al}_6$. Dependendo do teor dos elementos de liga, outra fase pode ser formada: $(\text{Mn,Fe})_3\text{SiAl}_{12}$. [10]

Série 4XXX - As ligas de alumínio desta série se subdividem em duas categorias: baixo teor de silício (abaixo de 2% com ou sem manganês) e alto teor de silício (5 a 13%, com uma grande variedade de elementos adicionais de liga). As de baixo teor são utilizadas

na confecção de utensílios domésticos e as de alto teor são utilizadas na fabricação de trocadores de calor. [1, 9]

Série 5XXX - As ligas de alumínio industriais desta série raramente contêm mais do que 5% de Magnésio, pois além deste limite a estabilidade destas ligas decresce, particularmente sob influência da temperatura. Possuem como propriedades mecânicas de destaque: excelente soldabilidade, alta resistência à corrosão, mesmo nas regiões soldadas e boa conformabilidade a frio. [1, 9]. Quando seu teor é superior a 3,5%, o excedente precipita na forma Mg_5Al_8 . [10]

Série 6XXX - Contêm como elementos de liga silício e Magnésio. São caracterizadas pelas seguintes propriedades mecânicas: grande aptidão para trabalho a quente (extrusão, laminação, forjamento), boa resistência à corrosão atmosférica (nível de propriedades mecânicas que pode ser incrementado pela adição de silício), boa soldabilidade (arco e brazagem), boa conformabilidade a frio e para tratamento de superfícies (anodização). [1, 9]

A fase precipitada é a Mg_2Si , as fases ricas em ferro nesta série são Fe_3SiAl_{12} ou Fe_2SiAl_9 . Se manganês e cromo estiverem presentes então a fase estável é Fe_3SiAl_{12} [10].

Série 7XXX – As ligas de alumínio desta série são aquelas que possuem maiores resistências mecânicas, e são subdivididas em duas categorias: com ou sem adição de cobre. [1, 9]

Entre as ligas de alumínio da série 7XXX (Al-Zn) destacam-se os subgrupos Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu. Assim como as ligas Al-Cu e Al-Mg-Si, são ligas endurecíveis por precipitação, ou seja, mediante tratamento térmico controlado em condições específicas, geralmente de solubilização e envelhecimento, apresentam ganhos significativos de dureza. Encontram sua principal aplicação na fabricação de aviões, uma vez que essas ligas de alumínio da série 7XXX são aquelas que atingem os níveis mais elevados de resistência mecânica entre as ligas de alumínio. [11]

Para as ligas de alumínio da série 7XXX, diversos tipos de precipitados podem ser formados de acordo com a composição química e o tratamento térmico adotado, como mostra a Tabela 3. [12]

Tabela 3 - Principais fases constituintes presentes nas ligas de Alumínio da série 7XXX.

Liga	Possíveis fases constituintes	
	Bruto de fusão	Estado Tratado
7XXX	α -Al(FeCrSi), Al ₇ Cu ₂ Fe	Al ₂ CuMgZn, Al ₂ CuMg, Mg ₂ Si, Al ₇ Cu ₂ Fe, MgZn ₂ , α -Al(FeCrSi), Al ₁₈ Mg ₃ Cr ₂

Fonte: ASM Metals Handbook. **Metallography And Microstructures**. v. 9. ASM International Handbook Committee, 2004.

As fases correspondentes à situação de equilíbrio nessas ligas de alumínio são MgZn₂ (η), Mg₃Zn₃Al₂ (T) e Al₂CuMg (S). O zinco está presente em teores entre 1 e 8% e geralmente é o elemento presente em maior quantidade na composição química das ligas de alumínio desta série. [7, 10, 13]

Quando o teor de zinco é superior ao de magnésio, a sequência de precipitação tende à formação da fase estável MgZn₂ (η). Por outro lado, se o teor de magnésio for superior ao teor de zinco a sequência levará à formação da fase Mg₃Zn₃Al₂ (T). Se cobre for adicionado, o teor de elementos de liga geralmente segue a seguinte sequência: Zn>Mg>Cu. Se o teor de cobre for superior ao de magnésio a sequência de precipitação tende à formação da fase Al₂CuMg (S). [10, 13]

As ligas de alumínio com adição de cobre são as mais resistentes que podem ser produzidas, em termos de resistência mecânica, na condição T6, ou seja, única etapa de envelhecimento. São largamente utilizadas na indústria aeroespacial, na fabricação de moldes para conformação de termoplásticos e em estruturas onde se necessita de leveza e alta resistência mecânica. [14]

Série 8XXX - A adição simultânea de ferro, silício e lítio proporcionam grãos mais refinados e limites de resistência melhorados. Com a estrutura granular refinada e boa isotropia, estas ligas apresentam boa conformabilidade, especialmente em condições de grande dificuldade (produtos muito finos, com espessuras entre 50-200 μ). [1, 9, 14]

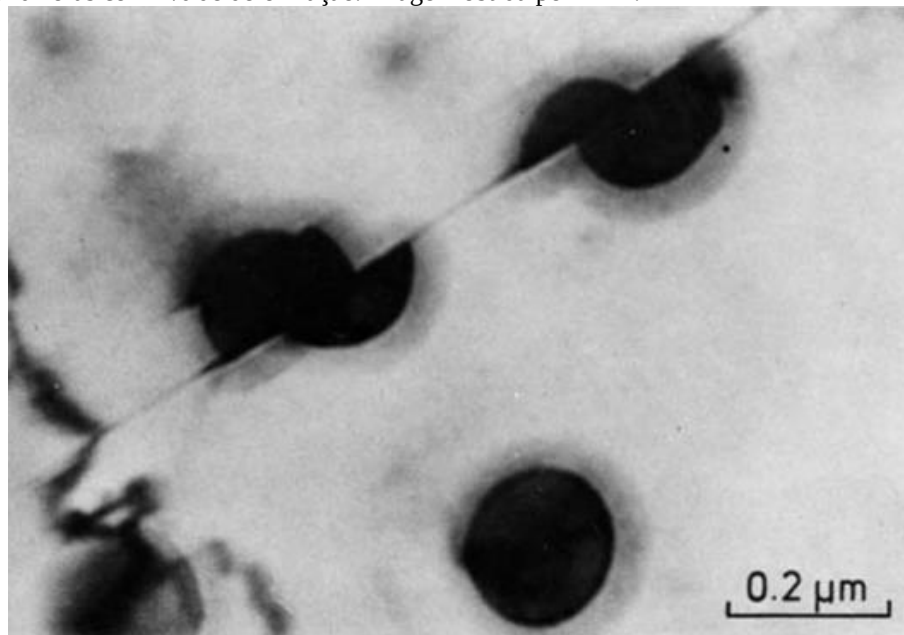
2.2 ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

A resistência mecânica das ligas endurecidas por precipitação é governada pelas interações das discordâncias com os precipitados de segunda fase formados durante o tratamento térmico de envelhecimento. Os obstáculos para o movimento das discordâncias nessas ligas são os campos de tensão gerados ao redor dos precipitados e dos aglomerados atômicos que antecedem a formação dos mesmos, conhecidos como zonas Guinier-Preston,

ou simplesmente zonas GP, em homenagem aos pesquisadores André Guinier e George Dawson Preston responsáveis pela descoberta dessas estruturas [15, 16].

Quando uma discordância encontra um precipitado, esta poderá apresentar diferentes comportamentos dependendo das propriedades do mesmo. Se o precipitado for coerente com a matriz, a discordância consumirá energia para cisalhá-lo e continuar sua trajetória, como apresentado pela Figura 2.1.

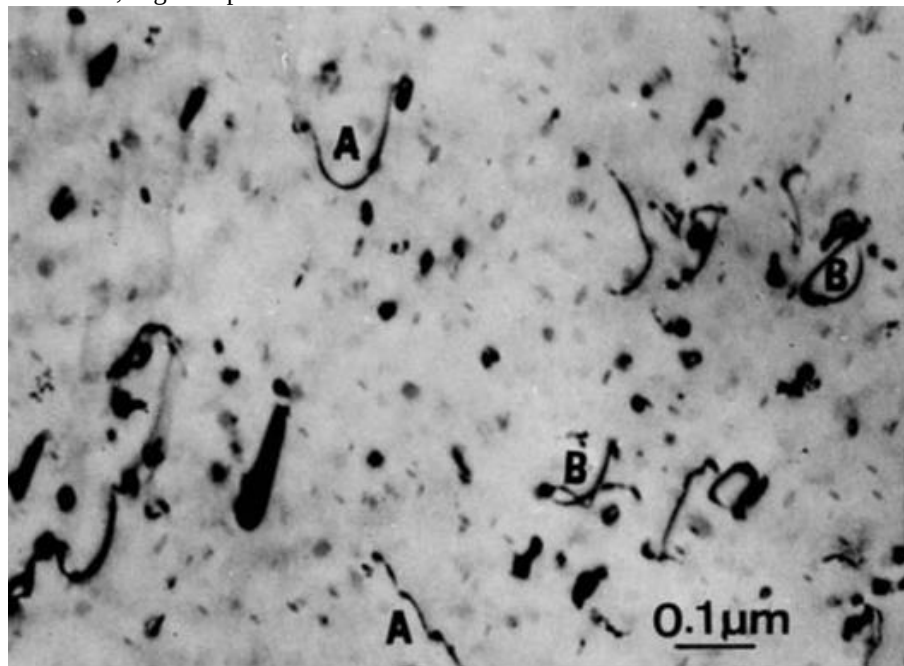
Figura 2.1 – Partículas da fase γ' (Ni_3Al) cisalhadas por inúmeras discordâncias, na liga $\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{69}\text{Al}$, envelhecida a 750°C por 540 horas com 2% de deformação. Imagem obtida por MET.



Fonte: MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**, 2º ed., New York: Cambridge University Press, 2009.

Em contrapartida, se o precipitado for incoerente com a matriz a discordância irá consumir energia para transpô-lo de acordo com o mecanismo proposto por Orowan, onde as discordâncias que interagem com os precipitados de interface incoerente podem ser curvadas a ponto de envolverem as partículas de precipitados, formando anéis de discordâncias (16, 17), propõe-se que a tensão cisalhante necessária para curvar a discordância seja proporcional à distância entre as partículas. A Figura 2.2 mostra uma imagem obtida por MET, do mecanismo de interação entre discordâncias e partículas de precipitados incoerentes, sugeridas por Orowan.

Figura 2.2 – Imagem obtida por MET mostrando o mecanismo de interação entre discordâncias e partículas e precipitados incoerentes, sugerida por Orowan.



Fonte: MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**, 2º ed., New York: Cambridge University Press, 2009.

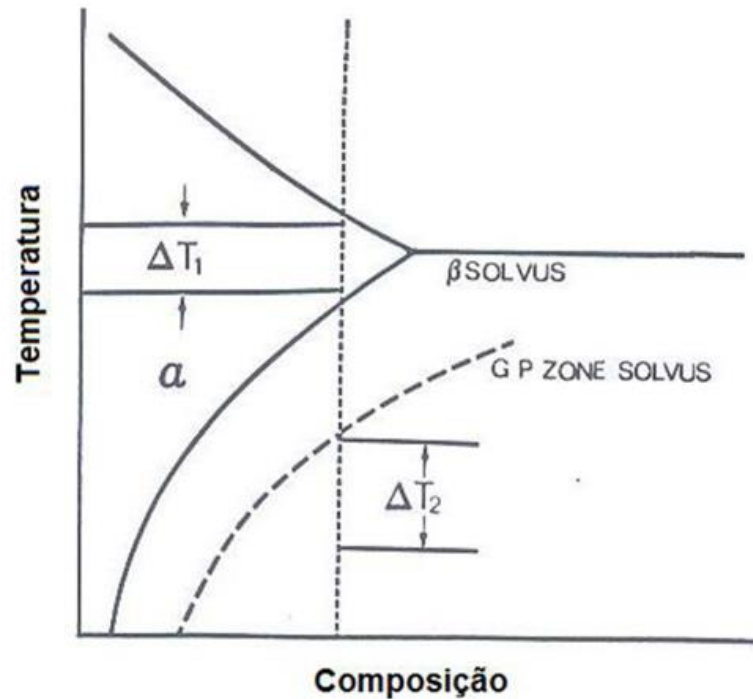
Nos estágios iniciais dos processos de precipitação as partículas são pequenas, coerentes com a matriz e deformáveis, deste modo, as discordâncias são capazes de cisalhá-las. Posteriormente, em estágios mais avançados da precipitação, as partículas são maiores, incoerentes com a matriz e não deformáveis. Nestes estágios o endurecimento deixa de ser devido ao cisalhamento de precipitados e ocorre devido à interação entre precipitado e discordância sugerida por Orowan [15-16, 18].

A maior resistência ao movimento de discordâncias, e conseqüentemente, a maior resistência mecânica, é adquirida quando uma liga contém precipitados grandes o suficiente para resistirem ao cisalhamento por discordâncias e ainda finos e dispersos para não serem facilmente transpostos pelo mecanismo de Orowan [15-16, 18].

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 [19], como apresentado na Figura 2.3 [20]. Dessa forma tem-se uma solução sólida metaestável em respeito às zonas GP, não existindo essa formação acima dessa temperatura crítica. Essa temperatura pode ser movida para temperaturas maiores quando a concentração de vacâncias aumenta, pois estas aceleram

a formação dos aglomerados de soluto durante o resfriamento rápido e/ou atua como agregado para nuclear nova fase.

Figura 2.3 – Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrios solvus e a linha solvus da zona GP. A faixa de ΔT_1 representa a região de solubilização, enquanto a faixa ΔT_2 é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada.

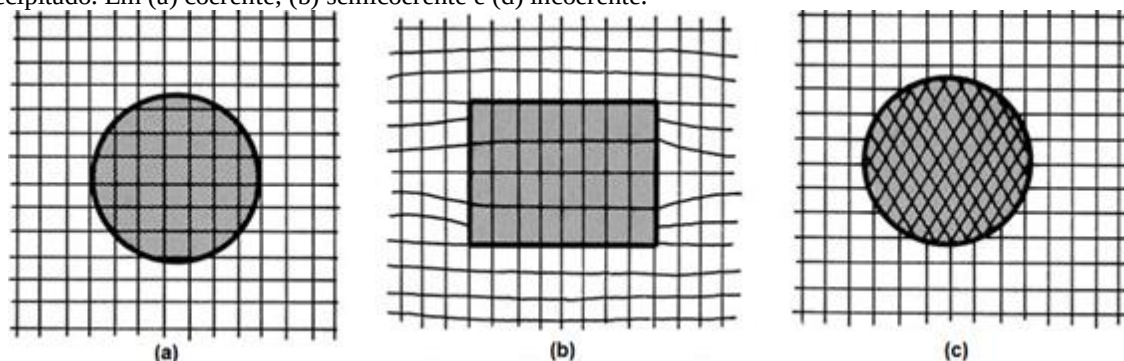


Fonte: VASUDEVAN, A. K.; DOHERTY, R.D. **Aluminum Alloys – Contemporary Research and applications**. [S.I]; Academic Press, 1989.

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 nucleação heterogênea, todavia zonas GP e outros precipitados totalmente coerentes nucleiam de maneira homogênea. [19]

Além do tamanho, distribuição e da quantidade de fase dispersa, a interface também é um fator importante a ser considerado no aumento de resistência mecânica. A Figura 2.4 exemplifica esquematicamente as possíveis configurações de interfaces. [16]

Figura 2.4 – Representação esquemática das possíveis interfaces entre o reticulado da matriz e da partícula de precipitado. Em (a) coerente; (b) semicoerente e (d) incoerente.



Fonte: MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**, 2º ed., New York: Cambridge University Press, 2009.

Em geral, a interface dos precipitados é incoerente, ou seja, nenhum plano atômico da partícula possui correspondência com os planos da matriz (Figura 2.4c). Entretanto, a interface pode ser do tipo coerente (Figura 2.4a) em algumas ligas e nos estágios iniciais de nucleação, na qual todos os planos atômicos possuem algum tipo de correspondência com a matriz ou, ainda, semicoerente (Figura 2.4b). [7, 13, 16]

Frequentemente, na sequência do processo de envelhecimento ocorre um efeito de “Zona Livre de Precipitação” (ZLP) 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 de envelhecimento determinada pelo equilíbrio de vacâncias, porém abaixo de uma temperatura em que haja excesso destas, fazendo com que as vacâncias migrem para o grão. Por consequência a região não terá vacâncias suficientes para promover a precipitação, gerando a chamada ZLP livre de vacâncias. [20- 21]

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 ZLP livre de soluto. Ambos os tipos de ZLP 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 de precipitados e minimiza a ZLP, seguida por uma mais alta que acelera o crescimento dos precipitados e sua passagem para uma fase intermediária de transição. [22]

As ZLP geram um efeito deletério nas propriedades mecânicas das ligas, pois consistem em regiões mais macias que matriz, gerando zonas de acúmulo de deformação,

induzindo a uma fratura prematura do material. Pelo fato de o contorno de grão ter um papel importante na formação das ZLP, 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. [22]

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos têm por objetivo remover ou reduzir as segregações, produzir estruturas estáveis e controlar certas características metalúrgicas tais como: propriedades mecânicas, tamanho de grão, estampabilidade, etc. [16]

A partir da identificação da composição química das ligas de alumínio, podem ser aplicados tratamentos térmicos adequados com a finalidade de alterar a microestrutura do material [5, 12]. Controlando-se tempo e a temperatura dos tratamentos é possível determinar quais fases serão formadas, quantidade, distribuição e influência nas propriedades da liga. [5, 16, 23, 24]

2.3.1 Tratamento de Solubilização

Envolve o aquecimento da liga para a região monofásica e mantê-la aí durante um tempo suficientemente para dissolver os precipitados existentes. [16] Nesta temperatura os elementos de liga são solubilizados na matriz e os precipitados existentes, dissolvidos. [5, 16] No entanto, os compostos intermetálicos oriundos da etapa de fundição do material permanecem praticamente inalterados, uma vez que são, em grande parte, insolúveis na matriz. [25]

Na solubilização, a temperatura é definida em função da composição da liga, temperaturas muito elevadas (“*overheating*”) podem causar a formação de líquido localizado, como em interfaces e em contornos de grão, devido às reações eutéticas. [5] Propriedades mecânicas como limite de escoamento, ductilidade e tenacidade à fratura podem ser comprometidas. Por outro lado, temperaturas mais baixas (“*underheating*”) podem ser insuficientes para solubilização das fases solúveis e nem sempre as propriedades mecânicas podem ser mantidas. [5]

O tempo deve ser suficiente para que ocorra toda dissolução das fases solúveis em determinada temperatura, bem como a homogeneização da solução sólida supersaturada. [5,

23-24]. O tempo adequado de solubilização depende da microestrutura prévia do material a ser solubilizado: quanto mais homogênea esta for, menor o tempo demandado. Placas finas requerem apenas alguns minutos de tratamento de solubilização ao passo que produtos espessos obtidos por fundição requerem mais de vinte horas de tratamento. [26]

2.3.2 Resfriamento (Têmpera)

Nesta etapa ocorre após o tratamento de solubilização e envolve o arrefecimento da liga monofásica muito rapidamente à temperatura ambiente ou inferior de modo a que a formação de precipitados estáveis é evitada. Assim, obtém-se uma solução sólida supersaturada. [16]

Em temperaturas elevadas, o limite de solubilização dos elementos de liga, bem como a concentração de lacunas na estrutura cristalina, são superiores ao limite de solubilização e à concentração de lacunas à temperatura ambiente. Ao submeter o material a um resfriamento brusco suprime-se a difusão atômica e obtém-se uma solução sólida supersaturada, e com elevada concentração de lacunas à temperatura ambiente, que são essenciais para formação de zonas GP. [5, 7, 16]

3.3.3 Envelhecimento Natural

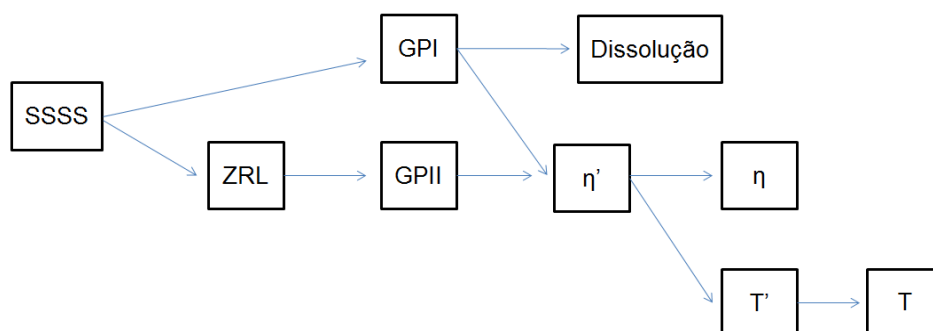
Algumas ligas de alumínio apresentam considerável aumento de resistência mecânica devido ao envelhecimento natural que ocorre à temperatura ambiente, esse tipo de precipitação ocorre em ligas da série 7XXX [5, 27], contendo cobre, algumas ligas da série 6XXX e todas as ligas da série 2XXX. As designações de tratamento térmico correspondentes a este tipo de endurecimento são as T1, T2, T3 e T4. Essas ligas apresentam excelentes propriedades de fadiga e tenacidade à fratura. [3]

O endurecimento devido ao envelhecimento natural ocorre em função da rápida formação de zonas GP a partir da solução sólida supersaturada e das lacunas retidas na têmpera. [3]

As propriedades adquiridas no envelhecimento natural para a liga da série 7XXX são menos estáveis que as adquiridas no envelhecimento artificial, e podem exibir alterações significativas com o passar do tempo, podendo ser suprimido em temperaturas abaixo de -40°C [3]. Apenas algumas zonas GPI conseguem adquirir um tamanho crítico capaz de continuar a crescer e se transformar em η' , como mostra o fluxograma da Figura 2.5. [42]

Para a liga AA7050 o máximo de endurecimento obtido no envelhecimento natural está associado com a interação de zonas GP e precipitados de fase η' e η com as discordâncias. [5, 13]

Figura 2.5 - Fluxograma ilustrando a sequência de precipitação de fases durante o envelhecimento artificial de uma liga Al-Zn-Mg-Cu. A solução sólida supersaturada (SSSS) obtida na têmpera após tratamento de solubilização dá origem às zonas GPI e às zonas ricas em lacunas (ZRL). A maioria das zonas GPI não atinge um tamanho crítico para dar origem à fase η' , e acaba se dissolvendo na matriz. Algumas, porém, atingem o tamanho de partícula crítico e se transformam em η' , que pode evoluir para η .



Fonte: HOWARD, R.; BOGH, N.; MACKENZIE, D.S. Heat Treating Processes and Equipment. In: TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. Handbook of Aluminum: **Physical Metallurgy and Processes**. v.1. Marcel Dekker, New York, 2003. Cap. 19, pag. 888.

2.3.4 Envelhecimento Artificial

O envelhecimento artificial é geralmente realizado em temperaturas entre 100°C e 200°C, apresentando, portanto, maior cinética de reação e maior coeficiente de difusão atômica quando comparado ao envelhecimento natural [5, 26]. Este tipo de envelhecimento é amplamente utilizado em ligas de alumínio [23, 24, 28]. Sendo um processo controlado de formação de partículas de segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada. A solução sólida supersaturada é obtida do tratamento térmico de solubilização.

Nesta faixa de temperatura, a solução sólida supersaturada criada na têmpera se decompõe à medida que os átomos de soluto se difundem, formando *clusters* próximo às lacunas. Após uma quantidade suficiente de átomos se difundirem para essas regiões, ocorre a formação de precipitados coerentes com a matriz [26, 29].

Um campo de tensões é então gerado ao redor dos precipitados devido à diferença de parâmetros de rede entre estes e a matriz. Conforme os precipitados crescem, as tensões ao redor dos mesmos intensificam e a matriz não consegue mais acomodar a diferença de parâmetros de rede: ocorre então perda parcial de coerência entre precipitado e matriz. À medida que mais átomos de soluto migram para o precipitado e este atinge um determinado

tamanho, verifica-se perda total de coerência entre este e a matriz, e a fase de equilíbrio é formada [26, 29].

A determinação do tempo e da temperatura para se realizar o envelhecimento artificial deve ser cautelosa. Precipitados grosseiros podem ser formados em tempos longos de tratamentos em temperaturas elevadas, denominado superenvelhecimento. [5, 16, 29] Em contra partida, um tratamento curto em temperatura elevada pode nuclear poucas partículas pequenas, que não contribuem no aumento efetivo da resistência [5, 7]. Em outra situação onde a temperatura é mais baixa, mas o tempo é relativamente longo, os precipitados formados são pouco numerosos e grosseiros, não contribuindo para o aumento de resistência [5, 16]. Para se obter um aumento significativo de resistência mecânica, a distribuição e o tamanho dos precipitados é um fator decisivo, dependente do tempo e temperatura de tratamento. [16]

2.3.5 Envelhecimento Artificial em Duas Etapas

O modo mais utilizado de envelhecimento em ligas Al-Zn-Mg-Cu é o envelhecimento em duas etapas, ou seja, o duplo envelhecimento. Isso porque enquanto o interior dos grãos pode desenvolver um tamanho e densidade de precipitados aceitável, em regiões próximas aos contornos de grão é formada uma zona livre de precipitados devido à aniquilação de lacunas nos contornos dos grãos. Esta estrutura heterogênea possui baixa resistência mecânica e baixa resistência à corrosão. [26]

O objetivo do primeiro envelhecimento (entre 100 °C e 110°C) é crescer zonas GP, que são estáveis em temperaturas altas e que proporcionam locais favoráveis para a formação da fase meta estável, η' , endurecedora. Durante o segundo envelhecimento (entre 150 °C e 160°C) a liga adquire as propriedades desejadas. [30-33]

Este tratamento térmico apresenta um déficit de aproximadamente 15% nas propriedades mecânicas em relação às obtidas pelo tratamento T6, porém resulta em uma melhor combinação entre resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade à fratura que a obtida quando se realiza o envelhecimento em apenas uma única etapa.

Dos vários efeitos do envelhecimento duplo estão: (i) reduzir os efeitos do envelhecimento natural, (ii) reduzir o tempo total de tratamento e (iii) melhorar as propriedades de resistência à corrosão. [30-33]

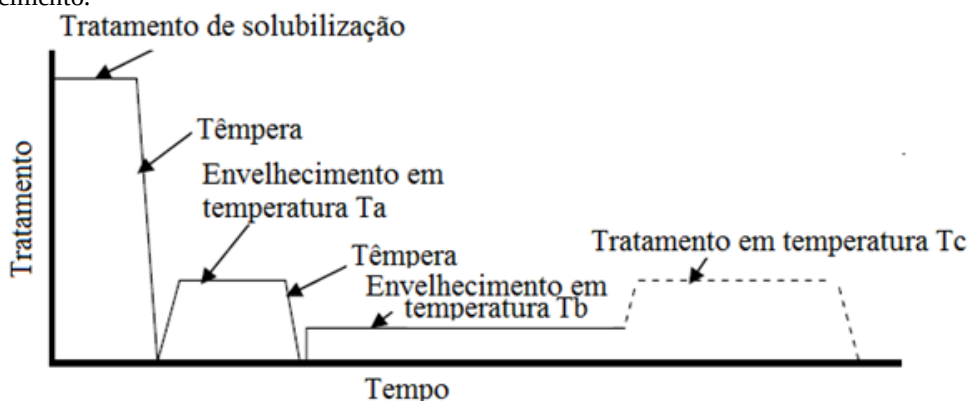
Por muitos anos, foi aceito que uma vez a liga de alumínio envelhecida artificialmente, a microestrutura e as propriedades mecânicas permanecem estáveis, quando mantidos em

baixas temperaturas por longos períodos. Nos últimos 10 anos notou-se que a precipitação secundária pode ocorrer em temperaturas baixas, podendo resultar em perdas de ductilidade e tenacidade fratura. [54, 57]

Atualmente tem sido mostrado que a precipitação secundária pode ser utilizada para melhorar as propriedades mecânicas, através da utilização dos chamados procedimentos de envelhecimento interrompidos. Tal processo envolve a interrupção do tratamento de envelhecimento T6 seguido de um envelhecimento a temperatura inferior por longos períodos, resultou em melhorias significativas em propriedades de tração e tenacidade à fratura. [57,67]

Desse modo, existe uma série de diferentes tratamentos de envelhecimento interrompido que estão sendo investigado como pode ser visto na Figura 2.6 e Tabela 4. [57]

Figura 2.6 - Representação esquemática dos tratamentos de envelhecimento interrompidos ou múltiplos estágios de envelhecimento.



Fonte: LUMLEY, R.N., POLMEAR, I. J. MORTON, A. J. **Temper Developments Using Secondary Ageing.** Materials Science Forum, v. 28, 2004.

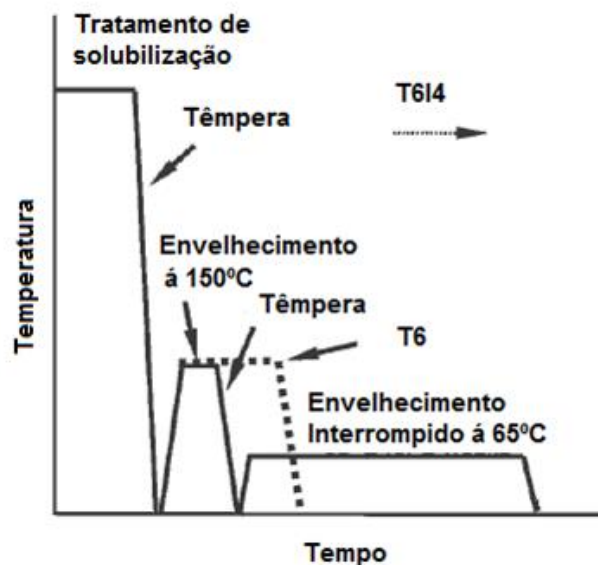
Tratamentos térmicos de múltiplos estágios de envelhecimento fornecem um meio para modificar o tamanho, composição, morfologia e distribuição das partículas de precipitado em ligas de alumínio envelhecidas. Estas mudanças podem resultar em melhorias significativas em propriedades de tração e tenacidade à fratura. A Figura 2.7 mostra um comparativo entre um tratamento térmico de envelhecimento simples, T6, e um tratamento térmico de envelhecimento interrompido, T6I4, mostrando as alterações que ocorrem de um tratamento para o outro e suas respectivas etapas.

Tabela 4: variantes do tratamento de envelhecimento interrompido ou múltiplos estágios de envelhecimento.

Tratamento	Processo
T6I6	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), têmpera, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb), re-envelhecimento artificial (Tc), onde $T_c \leq T_a$.
T6I76	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), têmpera, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb), re-envelhecimento artificial (Tc), onde $T_c > T_a$.
T8I6	Tratamento de solubilização, têmpera, trabalho a frio, envelhecimento em (Ta), têmpera, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb), re-envelhecimento artificial (Tc), onde $T_c \leq T_a$.
T9I6	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), trabalho a frio, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb), re-envelhecimento artificial (Tc), onde $T_c \leq T_a$.
T6I4	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), têmpera, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb).
T6I7	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), resfriar lentamente.
T77I4	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta1), envelhecimento a (Ta2), onde $Ta2 > Ta1$, têmpera, envelhecimento a 25-65°C (Tb).
T8I4	Tratamento de solubilização, têmpera, trabalho a frio, envelhecimento em (Ta), têmpera, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb).
T9I4	Tratamento de solubilização, têmpera, envelhecimento em (Ta), trabalho a frio, envelhecimento a 25°C-65°C (Tb).

Fonte: LUMLEY, R.N., POLMEAR, I. J. MORTON, A. J. **Temper Developments Using Secondary Ageing**. Materials Science Forum, v. 28, 2004.

Figura 2.7 - Diagrama esquemático mostrando os tratamentos térmicos T6 e T6I4-65.



Fonte: Adaptado de BUHA, J., LUMLEY, R.N., CROSKY, A.G. **Microstructural Development and Mechanical Properties of Interrupted Aged Al-Mg-Si-Cu Alloy**. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 37^a p.3130, 2006.

2.4 TRANSFORMAÇÕES DE FASE DURANTE O ENVELHECIMENTO

2.4.1. Nucleação e Crescimento de Precipitados

Os tratamentos térmicos de envelhecimento realizados nas ligas de alumínio consistem em produzir uma condição na qual ocorra nucleação estável de precipitados finos e uniformemente distribuídos na matriz de alumínio. A precipitação ocorre pelos processos de nucleação e crescimento dos precipitados através de flutuações na concentração de solutos providenciando pequenos aglomerados (“clusters”) de átomos na rede cristalina que atuarão como núcleos para precipitação. [15]

A primeira etapa do envelhecimento é realizada em temperaturas mais baixas que as utilizadas na segunda etapa. Isso se deve ao fato de que no primeiro envelhecimento, que é realizado em torno de 120°C, prioriza-se uma elevada taxa de nucleação, ao passo que a segunda etapa de envelhecimento, realizada em torno de 180°C, prioriza a cinética da reação de crescimento dos precipitados. [15]

Na maioria das ligas, existe uma temperatura crítica (T_c), acima da qual ocorre nucleação heterogênea e abaixo da qual ocorre nucleação homogênea. Esta temperatura crítica é identificada como linha Solvus GP, como se pode visualizar na Figura 2.3.

Se o envelhecimento for realizado a uma temperatura acima de (T_c), haverá um tamanho crítico para as zonas GP, acima do qual as mesmas irão atuar como núcleos para precipitação, e abaixo do qual as mesmas irão se dissolver na matriz. [15]

Em geral, as ligas Al-Zn-Mg podem ser divididas em três classes, definidas pelo alcance das temperaturas nas quais ocorrem as transformações. [15]

- 1) Ligas temperadas e envelhecidas acima da Zona Solvus GP, fazendo com que estas se dissolvam, a aproximadamente 155°C. Como resultado, o material apresentará precipitados grosseiros que são nucleados principalmente nas discordâncias. [15]
- 2) Ligas temperadas e envelhecidas abaixo da Zona Solvus GP, na qual as zonas são formadas continuamente e crescem até a formação dos precipitados. Esta reação é mais lenta em regiões próximas aos contornos de grão devido a baixa concentração de lacunas nessas regiões. Não são formadas Zonas Livres de Precipitados [15]
- 3) Ligas temperadas abaixo da Zona Solvus GP e envelhecidas acima desta zona. Para ligas Al-Zn-Mg o material é temperado a temperatura ambiente e então envelhecido a 180°C. Esta é a situação mais utilizada entre as três, e a dispersão dos precipitados e o tamanho das Zonas Livres de Precipitados são controladas com tratamento de nucleação abaixo de 155°C,

temperatura na qual o tamanho das zonas GP é determinado. Um longo tratamento de nucleação leva a uma dispersão fina de precipitados e a uma estreita zona livre de precipitados. [15]

A presença de discordâncias na estrutura de uma solução sólida supersaturada, geralmente, facilita a precipitação da fase semicoerente η' , porque as discordâncias provêm superfície livre para interfaces semicoerentes e ainda diminuem a energia de sua formação. Por exemplo, a fase semicoerente $S'(Al_2CuMg)$ em ligas Al-Cu-Mg tendem a se precipitar nas discordâncias em forma de anéis. [26]

A decomposição começa com a formação de regiões submicroscópicas ricas em elementos de liga contendo a mesma estrutura da matriz. Durante este estágio inicial da precipitação, a resistividade elétrica aumenta em dois momentos distintos, chamados de reação rápida e reação lenta. [26]

O primeiro estágio (reação rápida) é interpretado como a formação de segregação de átomos de soluto em planos cristalinos específicos. Essas zonas são muito pequenas e uniformemente distribuídas. Acredita-se que este processo ocorre muito rápido em virtude do mecanismo de decomposição espinodal, que não envolve nucleação e crescimento, ela começa com flutuações na composição química dos precipitados que se tornam gradualmente mais pronunciadas sem que haja formação de núcleos. Isso eventualmente conduz à separação de fases. A decomposição espinodal não é tão comum como a precipitação. [16, 26]

As regiões onde podem se formar locais preferenciais para a nucleação de partículas de segunda fase em ligas de alumínio, quando coerentes são nucleadas predominantemente por nucleação homogênea, se sua formação não induzir altas deformações na rede cristalina. No caso de grandes alterações na rede cristalina devido às diferenças de parâmetros de rede entre a fase formada e a matriz, a nucleação de fase coerente ocorrerá nas lacunas dos *clusters*. Precipitados semicoerentes tendem a se formar nas discordâncias, que facilitam a formação de contornos semicoerentes. No caso de partículas incoerentes, a nucleação ocorre nos contornos dos grãos. [26]

2.5 LIGA AA7050

No início da década de 70, surgiu a liga AA7050, que é hoje utilizada em componentes estruturais e aeronaves como rebites, produtos extrudados e chapas laminadas a quente. [35]

A liga AA7050 é muito usada na indústria aeronáutica. São constituídas basicamente dos elementos Al-Zn-Mg-Cu e desenvolvem alta resistência em seções espessas, boa tenacidade à fratura, alta resistência à corrosão por esfoliação, sem perda de resistência em fadiga, comparativamente as suas antecessoras mais próximas: as ligas 7079 e 7075. [35, 36]

A liga AA7050 é uma liga laminada à quente tratada termicamente por solubilização seguida por envelhecimento artificial (T6). [5]

A denominação T7451 refere-se ao tratamento térmico a que essa liga foi submetida, a designação W51 refere-se ao tratamento térmico de solubilização a 475°C, seguido por têmpera em água ou outro fluido a uma temperatura máxima de 43°C, e posterior deformação plástica de 2% para redistribuição de tensões. A Tabela 5 mostra os parâmetros dos tratamentos térmicos para a liga de alumínio AA7050 submetida a uma sequência de tratamentos de solubilização e envelhecimento, com parâmetros bem estabelecidos e relacionados. [5, 37]

Tabela 5 - Parâmetros dos tratamentos térmicos empregados industrialmente.

	Solubilização		Envelhecimento		
	Temperatura do Metal (°C)	Tratamento térmico	Temperatura do Metal (°C)	Tempo na temperatura	Tratamento térmico
Liga 7050	470- 480 °C	W51	1º) 115-125 °C	3 a 6 horas	T7451
			2º) 160-170 °C	24 a 30 horas	

Fonte: Norma técnica **ASTM B918-01** “Standard Practice for Heat Treatment of Wrought Aluminum Alloys”.

A dissolução de soluções sólidas supersaturadas nas ligas Al-Zn-Mg-Cu, pode levar à formação de partículas complexas de diferentes fases durante os tratamentos de envelhecimento [38].

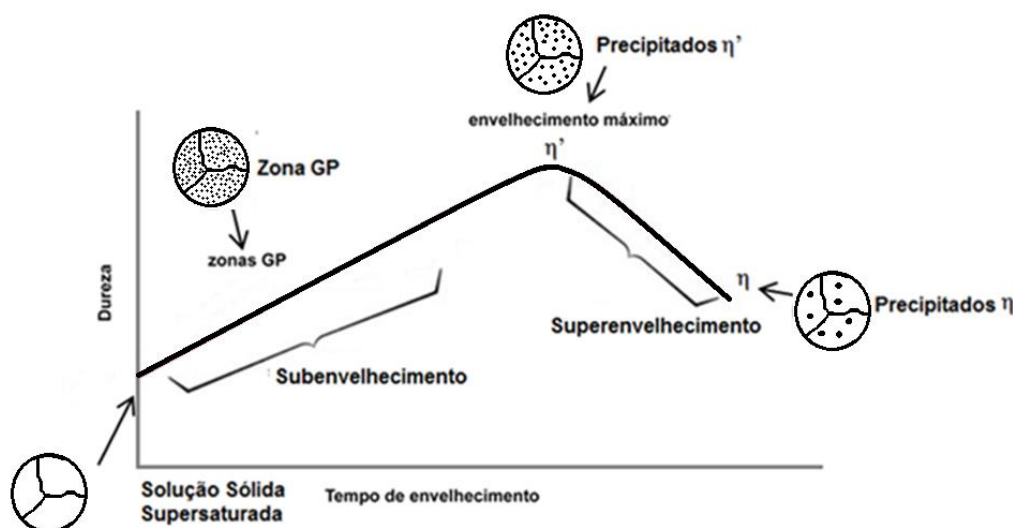
As zonas GPI são coerentes com a matriz de alumínio e tratam-se de aglomerados de zinco e alumínio/magnésio nos planos {001} de alumínio, e são formados sob uma larga variedade de temperaturas, desde temperatura ambiente até 150°C, independentemente da temperatura de têmpera. As zonas GPII são camadas ricas em zinco nos planos {111} e são formadas após têmperas acima de 450°C e envelhecimentos em temperaturas acima de 70°C [39].

A principal estrutura que ocorre durante o envelhecimento natural é a GPI. A estabilidade da zona GPI é menor do que a da zona GPII e tende a se dissolver na matriz de alumínio. Apenas algumas zonas GPI conseguem adquirir um tamanho crítico capaz de continuar a crescer e se transformar em η' [40].

Juntamente com a zona GPI, uma zona rica de lacunas também é formada à temperatura ambiente, a qual é conhecida como Zona Rica em Lacunas, ZRL. Esta zona rica em lacunas pode ser formada durante a têmpera ou cerca de duas horas após a têmpera por envelhecimento natural. Assume-se que estas zonas ricas em lacunas são as precursoras do precipitado metaestável semicoerente η' , tendo as zonas GPII como fase intermediária [40].

Com o crescimento da fase intermetálica η' , a coerência dos planos cristalinos decai gradativamente até que haja formação do precipitado binário, estável e incoerente η , MgZn_2 , [41]. Como mostra a curva de envelhecimento versus dureza Figura 2.8, da liga AA7050 e suas respectivas fases formadas durante o tratamento de envelhecimento.

Figura 2.8 – Diagrama esquemático mostrando a curva de envelhecimento (dureza versus tempo de envelhecimento), durante o tratamento térmico de precipitação para a liga AA7050.



Fonte: Adaptado para liga AA7050 - CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

A precipitação das diferentes fases que podem ser formadas depende do tratamento termomecânico pelo qual o material passou e também de sua composição química. Conforme a relação magnésio/zinco vai de 2:5 para 1:7, a sequência de precipitados evolui de zonas e precipitados coerentes para fase incoerente η . Para a relação magnésio/zinco = 0.5-6, a dissolução termina com a formação do ternário intermetálico T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ou $(\text{AlZn})_{49}\text{Mg}_{32}$) [23, 24, 42]. Além disso, para composições contendo também cobre, sendo o teor de cobre maior que a de zinco, pode ser encontrado alguns precipitados da fase ternária S (Al_2CuMg). [12, 23, 24, 43]

Além do zinco, magnésio e cobre são encontrados nesta liga de alumínio aditivos cromo, manganês, ferro, silício e até mesmo zircônio. [44]

A liga AA 7050 contém zircônio na forma de dispersóides Al_3Zr que, no caso, retardam a recristalização. O ferro e o silício são tidos como impurezas, formando fases intermetálicas com o alumínio e outros elementos ligantes. Ainda, fases remanescentes interdendríticas contendo elementos ligantes, por exemplo, Al_2CuMg e Mg_2Si podem ser encontrados na forma de partículas constituintes [5, 25]. A Tabela 6 apresenta os dados das principais fases presentes na liga AA7050. [7, 12, 27, 45]

Tabela 6 - Dados das principais fases presentes na liga AA7050.

Fase	Outra designação	Tipo de estrutura	Parâmetro de rede		Morfologia
			a	c	
MgZn_2	η'	Hexagonal	4,96	7,02	Redonda irregular; placas ou discos.
MgZn_2	η	Hexagonal	5,18	8,517	Redonda irregular;
$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	-	Cúbico	8,55	-	Redonda irregular;
$\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$	T'	^(a) CCC	14,2	-	Redonda irregular;
$\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$	T	^(a) CCC	14,15	-	Irregular, partículas redondas;
Al_2CuMg	S	Ortorrômbica	5,07	8,29	Partículas dispersas;
Al_2Cu	θ	Tetragonal	6,066	4,874	Redonda ou irregular, partículas dispersas;
Mg_2Si	β	^(b) CFC	6,35	-	Escrita chinesa, Partículas dispersas;
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	-	Tetragonal	6,33	14,81	Agulhas/placas finas;
Al_3Zr	-	Tetragonal	4,01	17,32	Partículas compactas
Al_3Fe	-	Monoclínica	15,52	12,05	Agulhas ou rosetas

Fonte: Adaptado pela autora de [7, 12, 27, 45].

Notas: ^(a) CCC = cúbica de corpo centrado; ^(b) CFC = cúbica de fase centrada.

2.6 PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE

A microestrutura das ligas de alumínio da série 7XXX é formada por três partículas de segunda fase presentes na matriz de alumínio: constituintes, dispersóides e precipitados. [25]

2.6.1 Partículas de Constituintes

Segundo Andreatta [25], as partículas constituintes estão presentes na microestrutura das ligas 7XXX devido à interação entre os elementos de liga e impurezas presentes na liga durante a fundição. Impurezas como ferro e silício tendem a segregar a célula ou limites dendríticos durante a solidificação, devido à sua baixa solubilidade em alumínio. Nesses locais, as impurezas participam das reações com os elementos de liga e aditivos para formar os compostos constituintes [25, 30]. Compostos intermetálicos são formados por dois ou mais metais em proporções bem definidas e os quais tem características de estrutura cristalina ordenada, próximas ao ponto de fusão. Geralmente estes apresentam elevado ponto de fusão e alta resistência à deformação. A capacidade de trabalho a altas temperaturas dos intermetálicos é infelizmente acompanhada por suas baixas tenacidades e dureza a temperatura ambiente. [72]

Os intermetálicos constituintes em ligas 7XXX são geralmente de forma irregular. O seu tamanho é entre 1 e 20 μm . As partículas intermetálicas não são uniformemente distribuídos na microestrutura das ligas. Após a sua formação em células e limites dendríticos, os intermetálicos são fraturados e alinhadas ao longo da direção de trabalho a quente e frio das ligas. [25]

É possível que os intermetálicos constituintes formem aglomerados de partículas de elevada densidade de intermetálicos associado com elevado teor de Ferro e Silício na liga. [25, 30]

Nas ligas de alumínio AA7075 e AA7475, os seguintes tipos de constituintes são observados, sendo os $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ os mais comuns [25]:

- $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$,
- $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ ou $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$,
- Mg_2Si ,
- Al_6Fe ,
- $\text{Al}_{12}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}$,
- Al_2CuMg , e
- $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{25}\text{Zn}_{20}$.

Nas ligas AA7050, AA7010 e AA7055, apenas o composto intermetálico $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ está presente em grande quantidade. Os compostos intermetálicos são insolúveis durante o tratamento térmico e solubilização e de envelhecimento subsequente. [25]

2.6.2 Partículas de Dispersóides

Dispersóides são formados durante a homogeneização da liga de alumínio 7XXX devido à reação dos aditivos: cromo, zircônio e manganês com os elementos de liga. Os dispersóides controlam o tamanho de grão e o grau de recristalização da liga. O tamanho dos dispersóides varia entre 10 nm e 2 µm. Os dispersóides não estão distribuídos uniformemente na microestrutura porque eles precipitam diretamente da microestrutura fundida, a qual é caracterizada por uma distribuição heterogênea dos elementos que formam os dispersóides . [25, 49]

Em ligas com zircônio, como AA7050 e AA7055, os dispersóides têm composição Al_3Zr . A composição dos dispersóides influencia fortemente a sensibilidade de têmpera das ligas de alumínio da série 7XXX. É relatado que as ligas contendo zircônio têm menor sensibilidade à têmpera do que as ligas contendo cromo. Em contraste com o comportamento dos compostos intermetálicos, os dispersóides alteram um pouco a sua composição durante o tratamento térmico. [25, 44]

2.6.3 Partículas de Precipitados

Partículas de precipitados são formadas durante o envelhecimento das ligas de alumínio da série 7XXX. Seu tamanho varia entre 1nm e 100nm [25]. Três tipos diferentes de partículas são observados:

- Zonas GP,
- Precipitados Metaestáveis, e
- Precipitados Estáveis.

As zonas GP são aglomerados finos de átomos de soluto, os quais são completamente coerentes com a matriz. Os precipitados metaestáveis são coerentes ou parcialmente coerentes com a matriz. Os precipitados estáveis são maiores que as zonas GP e incoerentes com a matriz. A resistência mecânica das ligas da série 7XXX é devida à precipitação de zonas GP e precipitados metaestáveis. [12, 25]

A sequência de precipitação das partículas de precipitado em ligas da série 7XXX é como se segue:



onde:

- α_{ss} é a solução sólida supersaturada inicial

- α_{eq} é a solução sólida no equilíbrio
- α_1 e α_2 são soluções sólidas com teores de solutos intermediário entre α_{ss} e α_{eq}
- η' são precipitados metaestáveis
- η são precipitados estáveis

As zonas GP podem nuclear-se homogeneamente na matriz ou heterogênea em lacunas e em discordâncias. Os precipitados metaestáveis formam-se diretamente pela transformação de zonas GP ou por nucleação heterogênea. [5, 25]

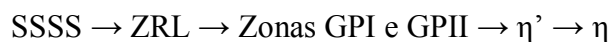
O teor máximo de átomos de soluto em solução sólida corresponde à condição imediatamente após a têmpera a partir da temperatura de solubilização (α_{ss} na sequência de precipitação em 1). Esta condição também exibe um alto teor de átomos de soluto (magnésio e zinco) segregados em contornos de grão. O envelhecimento das ligas causa diminuição dos átomos de soluto em solução sólida devido à precipitação das partículas endurecedoras (α_1 e α_2 na sequência de precipitação em 1). [5, 25]

A composição estequiométrica da fase de equilíbrio η é $MgZn_2$ com razão Zn/Mg é igual a 2. As zonas GP e o precipitado metaestável η' possui menor razão Zn/Mg que a fase de equilíbrio, e depende da composição da liga. Em ligas como AA7449 e AA7050 as partículas correspondentes à fase de equilíbrio possuem cobre devido à substituição parcial de Magnésio por Cobre durante etapas de superenvelhecimento. [25]

Imediatamente após a têmpera, a microestrutura das ligas da série 7XXX é uma solução sólida supersaturada. Na condição de pico de endurecimento, correspondente às designações T6 e T651. [25, 31]

2.7 SOLUÇÃO SOLIDA SATURADA, ZONAS GP E FASES $\eta' \rightarrow \eta$

A sequência de precipitação a partir da solução supersaturada (SSSS) é geralmente entendida como: [1, 25]



O aglomerado de átomos de soluto ocorre em zonas ricas em lacunas (ZRL), que precede a formação das zonas Guinier-Preston (GP), que são grupos de átomos de soluto sobre certos planos cristalográficos da matriz. No caso alumínio-cobre, as zonas são um aglomerado de átomos de cobre nos planos [100] do alumínio. As zonas são estruturas de transição e são referidos como zonas Guinier Preston, ou zonas GP, em homenagem a dois

pesquisadores que os descobriu. São chamados de zonas ao invés de precipitados para enfatizar o fato de que as zonas representam um aglomerado pequeno de átomos de soluto que ainda não estão sob a forma de precipitado. As zonas GP são muito pequenas e possuem pouca incompatibilidade de reticulado com a matriz de alumínio. Assim, eles são coerentes com a matriz, ou seja, os planos de rede atravessam a interface de uma maneira contínua. Estas interfaces coerentes têm baixas energias, mas existem pequenas tensões elásticas na coerência com a matriz. [46]

Dois tipos de zonas podem ser formados na liga de alumínio da série 7XXX, sendo relatadas como GPI que são ordenadas quanto à forma e camada coerente de zinco e magnésio/alumínio nos planos {100} do alumínio, geralmente exibem morfologia esférica. Estes precipitados são formados sobre diferentes temperaturas desde a temperatura ambiente até cerca 70°C e servem como o precursor para a fase η' . As zonas GPII formam varias camadas atômicas ricas em zinco nos planos {111} de alumínio e exibe morfologia tipo placa. Tem sido proposto que as zonas GPII também pode se transformar em fase η' durante o envelhecimento. São formadas após têmpera acima de 450°C e envelhecida acima de 70°C, isto é, a sua formação é considerada altamente dependente do nível de supersaturação de lacunas elas também são mais estáveis termicamente do que as zonas de GPI. [30]

Com o crescimento da fase intermetálica η' , a coerência dos planos cristalinos decai gradativamente até que haja formação do precipitado estável e incoerente η , $MgZn_2$ [47]. Existem diferentes orientações e morfologias da fase η com a matriz de alumínio, a formação destas variantes de precipitado depende da temperatura, tempo de envelhecimento e condições de nucleação.

A fase η pode apresentar uma série de relações de orientação dependendo do modo de envelhecimento e da composição da liga. Essa característica reflete na designação dos precipitados η com um subíndice. As fases η precipitam entre 100 e 200°C e podem nuclear nas partículas η' ou independentemente. A Tabela 7 mostra a relação de orientação das microestruturas e os parâmetros de rede de possíveis fases em ligas Al-Zn-Mg [26].

Tabela 7 - Estruturas cristalinas e relações de orientação das fases das ligas Al-Zn-Mg.

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro de Rede Nm		Relação de orientação
		a	c	
η' (R)	Hexagonal	0,496	0,702	$(001)_p \parallel (110)_{Al}; (100)_p \parallel (001)_{Al}$
η'^2 (R2)		0,496	0,554	
η^1	Hexagonal	0,515-0,523	0,848-0,862	$(001)_p \parallel (110)_{Al}; (100)_p \parallel (001)_{Al}$
η^2				$(001)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}; (100)_p \parallel (110)_{Al}$
η^3				$(001)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}; (100)_p \parallel (110)_{Al}$
η^4				$(001)_p \parallel (110)_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}$
η^5				$(302)_p \parallel (110)_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}$
η^6				$(201)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}2)_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}$
η^7				$(104)_p \parallel (110)_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}$
η^8				$(001)_p \parallel (31\bar{1})_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}2)_{Al}$
η^9				$(001)_p \parallel (110)_{Al}; (\bar{1}20)_p \parallel (001)_{Al}$
η^{10}				$(001)_p \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Al}; (110)_p \parallel (1\bar{3}4)_{Al}$
η^{11}				$(001)_p \parallel (110)_{Al}; (100)_p \parallel (0\bar{1}\bar{1})_{Al}$
T'	Cúbica	1,42-1,44 1,39	-2,75	$(100)_p \parallel (111)_{Al}; [010]_p \parallel [11\bar{2}]_{Al}$
	Hexagonal			
T	Cúbica	1,416-1,429	—	$(100)_p \parallel (112)_{Al}; [001]_p \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{Al}$

Fonte: ESKIN, L.D. AND D. **Hardening, Annealing, and Aging**. In: TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. **Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes**. v.1. Marcel Dekker, New York, 2003. cap. 5, pag 259 – 301.

Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar e caracterizar as fases presentes na liga de alumínio AA7050, submetida a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento artificial nas condições T7451, T6 e T6I4-65. Para tanto foram conduzidos ensaios de dureza para determinar tempo e temperatura de envelhecimento para obter tratamentos nos estágios subenvelhecidos para as condições T6 e T6I4-65. Desse modo, várias técnicas de caracterização microestrutural foram utilizadas para determinar morfologia, tamanho, distribuição, quantidade e composição química das partículas de segunda fase presentes. Assim, este trabalho teve como meta definir qual condição promove maior e melhor distribuição de precipitados endurecedores sendo estes zonas GP, fase η' e η , contribuindo para o aumento de resistência e ductilidade em relação à condição como recebido T7451.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma pesquisa concomitante foi realizada por Lima et al [73], sob o título: Estudo sobre o tratamento térmico de envelhecimento interrompido T6I4-65 e influência na propagação de trinca por fadiga em uma liga de alumínio AA7050. Onde, foram realizadas análises de DSC que identificam a presença de fases através de picos exotérmicos em temperaturas características nas três condições investigadas foram fundamentados na pesquisa referida.

3.1 MATERIAL

O material utilizado na presente dissertação foi retirado de uma placa de 12” x 6” x 3” (comprimento x largura x espessura) da liga de alumínio aeronáutico AA7050 – T7451, obtido através de processo de laminação a quente, acabamento a frio e processo de relaxamento de tensão, estiramento nominal permanente até 2% em relação às dimensões originais, resfriamento rápido, e posterior duplo envelhecimento artificial, como mostrado na Tabela 5 [37], fornecida pela Empresa Brasileira de Aeronáutica – EMBRAER S.A. As amostras utilizadas no presente trabalho foram extraídas na direção de laminação da placa, retiradas ao longo da espessura e das extremidades. O tamanho da amostra foi de acordo com a técnica de caracterização utilizada. A composição química da liga teórica e experimental é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição teórica e experimental da liga AA7050 – T7451, em espectrômetro de emissão ótica.

Elementos (wt%)	Cu	Mg	Zn	Si	Fe	Cr	Zr	Mn
Ponto 1	1,99	1,86	5,80	0,034	0,072	0,0001	0,11	0,023
Ponto 2	1,99	1,87	5,66	0,033	0,076	0,0003	0,13	0,014
Ponto 3	2,01	1,89	5,61	0,028	0,075	0,0002	0,15	0,013
Ponto 4	2,01	1,86	5,50	0,023	0,075	0,0006	0,14	0,013
Ponto 5	1,98	1,84	5,41	0,021	0,083	0,0008	0,16	0,013
Ponto 6	2,04	1,91	5,54	0,025	0,074	0,0005	0,12	0,012
Média/desvio	2,01±	1,87±	5,59±	0,03±	0,07±	0,0004±	0,13±	0,015±
padrão	0,018	0,023	0,124	0,005	0,003	0,0003	0,019	0,004
Especificação	2 –	1,9 –	5,7 -	Até	Até	Até	0,08 -	Até
[53]	2,6	2,6	6,7	0,12	0,15	0,04	0,15	0,1

Fonte: A autora.

A Tabela 8 apresenta a composição da liga no estado como recebido (T7451) em forma de placa analisado pela técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica. A composição obtida encontra-se dentro das faixas composicionais especificadas para cada elemento, segundo especificação da liga [53].

Elementos como ferro, silício, cromo e manganês tidos como impurezas encontram-se abaixo das faixas composicionais especificadas, o que neste caso é bom, pois esses elementos formam constituintes intermetálicos são indesejáveis para o processo de envelhecimento, pois impedem a nucleação homogênea e refinada dos precipitados endurecedores. [5, 25]

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial analisados na presente dissertação são descritos nos itens a seguir. Lembrando que se tomou cuidado com o envelhecimento natural, evitando deixar as amostras expostas em temperatura ambiente, dessa maneira os procedimentos citados foram realizados de maneira a evitar o envelhecimento natural.

3.2.1. Tratamento Térmico de Solubilização

O tratamento de solubilização consistiu em aquecer o forno tipo mufla até a temperatura de $485^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e colocar as amostras que estavam em temperatura ambiente, o tempo de permanência nesta temperatura foi de 4 horas, tempo suficiente para promover a dissolução dos precipitados solúveis, em seguida foi realizado a têmpera em água em temperatura ambiente com agitação. O tratamento térmico de solubilização foi realizado apenas nas condições T6 e T6I4-65, sendo que a condição T7451 foi utilizada no estado como recebido.

3.2.2 Tratamento Térmico de Envelhecimento Artificial

Foram determinados três tempos de envelhecimento artificial, que serão apresentados na Tabela 9 a seguir, que foram utilizados para análise das amostras: a condição como recebido T7451, envelhecida em uma única etapa T6 e o tratamento interrompido T6I4-65. [31, 50]

O tratamento T7451 é a condição como recebido pela EMBRAER, este tratamento consiste em três etapas, solubilização e envelhecimento duplo. [37]

O tratamento de envelhecimento na condição T6 foi realizado em única etapa, ou seja, solubilizado e envelhecido e foi realizado em uma estufa com circulação interna de ar em temperatura de 130°C por 2 horas, como mostra a Tabela 9.

O tratamento de envelhecimento interrompido na condição T6I4-65 foi realizado em duas etapas, ou seja, envelhecimento duplo. A primeira etapa de envelhecimento foi realizada em estufa com circulação interna de ar em temperatura de 130°C por 30 min. A segunda etapa do envelhecimento foi realizada na mesma estufa, em temperatura de 65°C por 24 horas. O tratamento T6I4-65 utiliza o princípio do tratamento tradicional T6, iniciando se com uma etapa em 130°C e então é interrompido durante o subenvelhecimento e passa a envelhecer em uma temperatura mais baixa, em sua segunda etapa a 65°C, seguindo o procedimento proposto por Buha et al. [31, 56]

A primeira etapa possui o objetivo de gerar zonas GPI e GPII, que servirão como precursores para a nucleação de partículas da fase η' . A segunda etapa prioriza a nucleação e o crescimento desta fase.

A Tabela 9 mostra a descrição realizada durante os tratamentos de envelhecimento nas condições T6 e T6I4-65. O tempo e a temperatura de envelhecimento tiveram como base os artigos de Buha et al [31, 56, 67] e Lumley et al [57].

Tabela 9 - Descrição das amostras escolhidas para caracterização microestrutural.

Condição	Tratamento de solubilização	Envelhecimento Primário	Envelhecimento Secundário
T7451	-	Como recebido	Como recebido
T6	485°C por 4h	130°C por 2 h	-
T6I4-65		130°C por 30 min.	65°C por 24h

Fonte: A autora.

3.2.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das condições T7451, T6 e T6I4-65 foram realizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), extração de partículas de segunda fase, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises químicas foram feitas por

espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectrômetro de emissão ótica. A dureza foi determinada através de ensaio de dureza Vickers.

3.2.3.1 Preparação Metalográfica

Na preparação metalográfica as amostras da liga de alumínio T7451 foram removidas da seção longitudinal, seção transversal e espessura em relação à direção de laminação.

As amostras foram embutidas em resina poliéster para facilitar o processo de preparação das amostras. Em seguida, procedeu-se a etapa de lixamento, com lixas d'água à base de carbeto de silício (SiC) com as seguintes granulometrias 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500 mesh. A etapa seguinte foi o polimento mecânico realizada manualmente com alumina 1 e 0,3 μ m em uma politriz semiautomática (Arotec Ind. Com., Brasil), instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Na revelação da microestrutura foi utilizado reagente de Keller, a composição química desse reagente é 2 mL de ácido fluorídrico (HF), 3mL de ácido clorídrico (HCl), 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 190 mL de água destilada [12]. O ataque constitui na imersão das amostras durante 30 segundos, seguido de lavagem em água corrente e álcool isopropílico para a remoção do reagente e interrupção do ataque. Um segundo tipo de ataque foi realizado nas amostras para revelação no Microscópio Ótico, esse ataque foi realizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu na imersão das amostras durante 1 segundo em solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40 mL de água destilada. A segunda etapa as amostras submersas durante 15 segundos em solução de 10mL de ácido nítrico (HNO₃), 5 mL de ácido acético glacial (CH₃COOH) 60% e 45mL de água destilada.

3.2.4 Dureza

Os testes de dureza Vickers foram realizados seguindo norma ASTM E 92 -82 [51], em durômetro da marca LEICA modelo VMHT MOT, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com carga de 1 kgf e tempo de penetração de 15 segundos. Cada amostra foi testada 10 vezes e sua média e desvio padrão foram calculados.

3.2.5 Microscopia ÓTICA (MO)

As amostras preparadas por metalografia nas condições T7451, T6 e T6I4-65, nas direções: longitudinal a laminação, transversal e de espessura, foram observadas no microscópio óptico Olympus BX-51 instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, sendo um método pratico e versátil, pois permite análise instantânea da amostra e uma primeira avaliação para os outros métodos de caracterização.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização do MEV se deu em várias etapas do processo, devido à sua alta resolução, grande profundidade de foco e Microanálise por Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao equipamento.

As condições T7451, T6 e T6I4-65 foram analisados por MEV afim de investigar alterações durante o tratamento de envelhecimento na microestrutura, distribuição de partículas de segunda fase, identificar e quantificar as fases encontradas através da microanálise por EDS em regiões de interesse.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico SSX-500 da Shimadzu, instalado no laboratório de Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM permite estudar a morfologia de superfícies com resolução nanométrica. Dessa maneira a técnica foi utilizada para determinar a rugosidade média da superfície das três amostras investigadas nas condições T7451, T6 e T6I4-65. Assim obter uma estimativa do tamanho das partículas de segunda fase observadas.

A análise de AFM foi realizado em um Shimadzu SPM-9600-microscópio com 400 nm resolução mínima, equipado com um scanner de 125 microns operacional no modo não-contato, instalado no complexo de laboratórios multiusuários C-LABMU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras foram preparadas segundo item 4.2.4.1.

3.2.8 Extração de Partículas de Segunda Fase

A extração de partículas de segunda fase é um método em que a matriz é seletivamente dissolvida, de modo que o resíduo da fase intermetálica possa ser analisada por uma série de métodos de caracterização entre eles difração de raios X, quando a matriz é removida, é possível determinar a morfologia, distribuição, tamanho e composição química das partículas de segunda fase.

Dois tipos de reagentes químicos foram escolhidos segundo as literaturas [12, 52] sendo realizadas a extração com NaOH (hidróxido de sódio) e o fenol, indicados para a liga AA7050.

O NaOH dissolve a matriz de alumínio e não ataca partículas de $MgZn_2$ e $Al_2Mg_3Zn_3$ e Al_3Zr , que são importantes partículas de segunda fase da liga AA7050. O fenol apresenta bons resultados em separar as fases: Al_3Fe , Mg_2Si , Al_2Cu , $MgZn_2$, $CuMgAl_2$ presente na liga AA7050. [12, 52]

Esses reagentes foram escolhidos em especial porque permitem separar e identificar a fase η' e η ($MgZn_2$), precipitados responsáveis pelo endurecimento da liga e que possui tamanho nanométrico (10 a 100 nm), outras técnicas, além do MET, não permitem sua identificação devido ao seu tamanho nanométrico.

3.2.8.1 Extração com NaOH

O procedimento adotado para o processo de extração com NaOH foi a seguinte: cerca de 1,0 grama de amostra de cada condição T7451, T6 e T6I4-65 em forma de cavacos foi dissolvida em cerca de 100mL de solução aquosa de NaOH com concentração de 5% em peso a 50°C, sob agitação constante, durante 15-20 minutos, até completa dissolução do alumínio. A solução resultante foi centrifugada cinco vezes com água morna durante 10 minutos, sempre separando o sólido do líquido. O resíduo foi seco em estufa por uma hora a 50°C, e em seguida foi pesado para a determinação da massa resultante da extração de precipitados da liga AA7050. O resíduo foi analisado por MEV, sendo feito análise quantitativa e qualitativa por EDS e por difração de raios X, buscando a identificação das fases precipitadas. O procedimento experimental e a caracterização foram realizados no laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.8.2 Extração com Fenol

O procedimento adotado para extração com fenol foi a seguinte: cerca de 3,0 gramas de amostra de cada condição T7451, T6, T6I4-65 na forma de cavacos foi dissolvida em 120 mL de fenol em ebulição, sob agitação constante, durante 15-20 minutos até completa dissolução do alumínio. Após esse tempo foi adicionado 80 mL de álcool benzílico, bem lentamente. Quando a solução atingiu temperatura ambiente centrifugou-se 5 vezes com álcool benzílico durante 10 minutos cada centrifugação sempre separando o sólido do líquido e mais 2 vezes utilizando metanol. Após a centrifugação o resíduo foi seco em estufa por uma hora a 50°C, o resíduo resultante foi pesado para determinar a massa final.

O resíduo foi analisado por MEV, sendo feita análise por EDS, e por Difração de Raios X buscando a identificação das fases precipitadas. O procedimento experimental foi realizado em laboratório da Universidade Tecnologia Federal do Paraná, campus Ponta Grossa, e a caracterização foi realizada no laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Com relação à toxicidade de cada reagente, o NaOH se mostra menos tóxico, apesar e necessitar cuidados durante sua manipulação, pois durante seu preparo libera vapores que podem causar irritação devido a reação bastante exotérmica, que em contato com pele pode causar queimaduras. O uso do fenol requer maiores cuidados devido a sua alta toxicidade, pois quando aquecido libera vapores tóxicos de odor bastante desagradável por isso, durante sua manipulação é indispensável o uso de máscara, além de cuidados com a pele, pois pode causar queimaduras. [74]

3.2.9 Difração de Raios X

Esta técnica permite a identificação das fases presentes em uma amostra através da difração de um feixe de Raios X incidente em planos específicos de cada fase. A técnica de difração de Raios X foi utilizada para identificar as partículas do pó obtidas após o processo de extração de precipitados. A análise foi realizada utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com radiação Cu-K α , instalado no complexo de laboratórios multiusuários C-LABMU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Como parâmetros foram utilizados: passo de 2θ inicial = 18° e 2θ final = 46°, passo de 0,02° e tempo de exposição de 10 segundos. A indexação dos difratogramas foi feita com a utilização de base de dados contendo as fichas catalográficas, através dos parâmetros de rede, composição

química e comparação dos ângulos dos picos difratados. O software Pcpdwin, auxiliou no processo de identificação das fases precipitadas.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O MET é um microscópio de alta resolução no qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa, formando a imagem desejada.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar os precipitados nanométricos após tratamento de envelhecimento nas condições T7451, T6 e T6I4-65 dificilmente observados por outras técnicas de microscopia. As amostras foram preparadas pelos técnicos da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

O equipamento utilizado foi da marca TECNAI G2F20, acoplado com microanálise EDAX instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.2.11 Espectrômetro de Emissão Óptica

A análise química da composição da placa de alumínio na forma como recebido (T7451) foi realizada através da queima da amostra, em espectrômetro de emissão óptica, no equipamento Shimadzu PDA-700, instalado no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa. A amostra foi queimada por 6 vezes em pontos diferentes e sua média e desvio padrão foram calculados. O objetivo foi determinar a verdadeira composição da placa utilizada nas técnicas de caracterização microestrutural e observar a variação no teor dos elementos teórico e experimental.

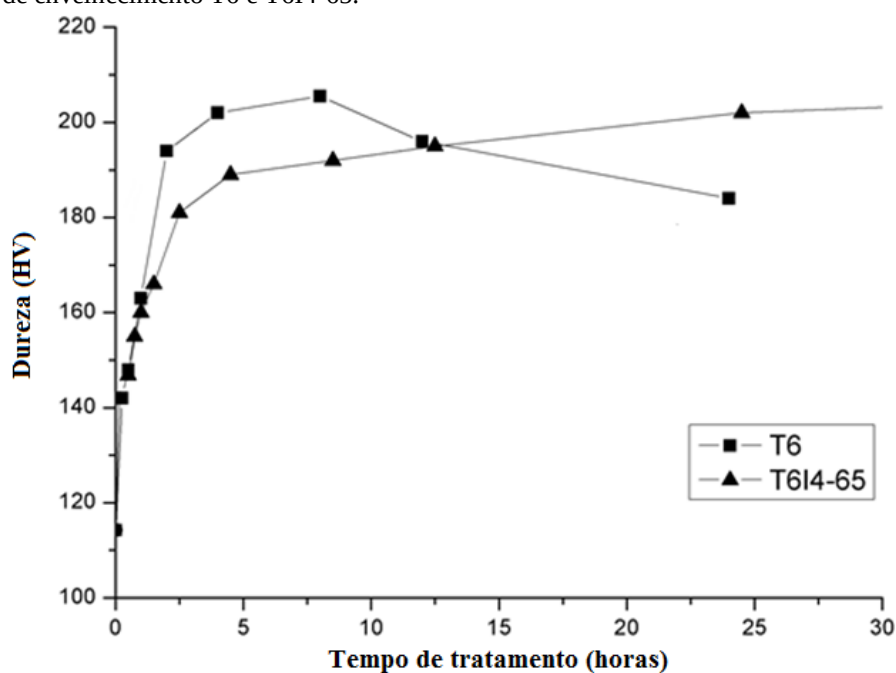
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DUREZA

Um estudo da cinética de envelhecimento das condições T6 e T6I4-65 para obtenção de condições subenvelhecidas foi realizado por medidas de dureza Vickers por micro-impressão, logo após o termino de envelhecimento, em diversos tempos e temperaturas. Dessa maneira optou-se por tempos e temperaturas de envelhecimento com durezas parecidas, para enfatizar as diferenças resultantes do tratamento térmico de envelhecimento interrompido T6I4-65. O que indica variação na microestrutura e consequentemente das propriedades mecânicas, no escopo desse trabalho será apresentado apenas o resultado de dureza que mostra a obtenção da condição T6 e T6I4-65 no estado subenvelhecido. Em outro trabalho do grupo de pesquisa os resultados desse estudo são apresentados em detalhes. [73]

Os tempos que resultaram nos melhores resultados de dureza, para obtenção da condição subenvelhecido, são apresentados na Tabela 9. A Figura 4.1 mostra a curva de dureza das amostras nas condições T6 e T6I4-65, realizadas logo após o termino do tempo de envelhecimento.

Figura 4.1 – Curva de endurecimento com os melhores resultados de dureza da liga AA7050, para as condições de tratamento de envelhecimento T6 e T6I4-65.



Fonte: A autora.

Para a condição T6, Figura 4.1, ocorre um rápido aumento seguido de um pico de dureza e sua queda gradual. Isto indica que a fração volumétrica da fase η' é elevada no estágio de pico de dureza, em seguida a queda na dureza representa a diminuição na quantidade de partículas endurecedoras η' que foi transformada na fase de equilíbrio η (MgZn_2). [5, 7]

Para a condição T6I4-65, subenvelhecido, observa-se que a dureza aumenta gradativamente e depois de 24 horas nota-se que ela atinge o patamar de dureza, em torno de 200HV, isto pode estar atribuído a grande quantidade de zonas GP e precipitados metaestáveis da fase η' , que se formam rapidamente após a têmpera, devido às Zonas Ricas em Lacunas (ZRL) [7, 54]. Nota-se que após 24 horas de envelhecimento artificial ocorre à estabilização nos valores de dureza isto pode estar associado a grande densidade zonas GP.

Os dados obtidos de dureza justificam os resultados obtidos através da microscopia eletrônica, uma vez que a dureza esta relacionada à densidade e morfologia das partículas presentes nas condições analisadas e que serão discutidas nos itens seguintes desse trabalho.

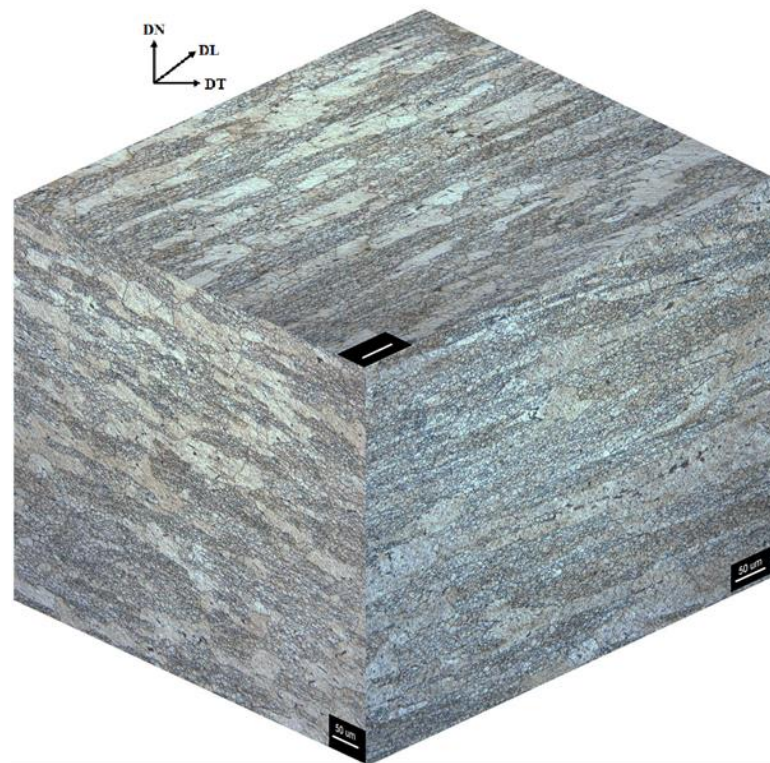
4.2 MICROESTRUTURAS

Após, Lima et al [73] determinar tempo e temperatura de envelhecimento para o tratamento térmico de envelhecimento T6 e interrompido T6I4-65 através de testes de dureza. Procedeu-se os ensaios de caracterização metalográfica das amostras nas condições T7451, T6 e T6I4-65. Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentadas a morfologia tridimensional das três condições investigadas que foram atacadas quimicamente em duas etapas, como citado no item 3.2.4.1 de materiais e métodos.

A direção de laminação (DL), direção transversal (DT) e a direção normal ao plano de laminação (DN), são apresentadas nas imagens a abaixo.

Observa-se na Figura 4.2, que a microestrutura da condição no estado como recebido T7451, contém uma morfologia de grãos equiaxiais ao redor de grãos parcialmente recristalizados. Segundo Deshpande [44], a recristalização é resultado do tratamento de solubilização da liga, e os locais de início do processo de recristalização são as interfaces entre matriz e partículas intermetálicas constituintes. Estas regiões ao redor das partículas acumulam mais energia de deformação e são responsáveis pela distribuição final dos grãos, heterogênea e orientada. [44]

Figura 4.2 – Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T7451. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL de água destilada - 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO_3), 5mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) 60% e 45mL de água destilada.



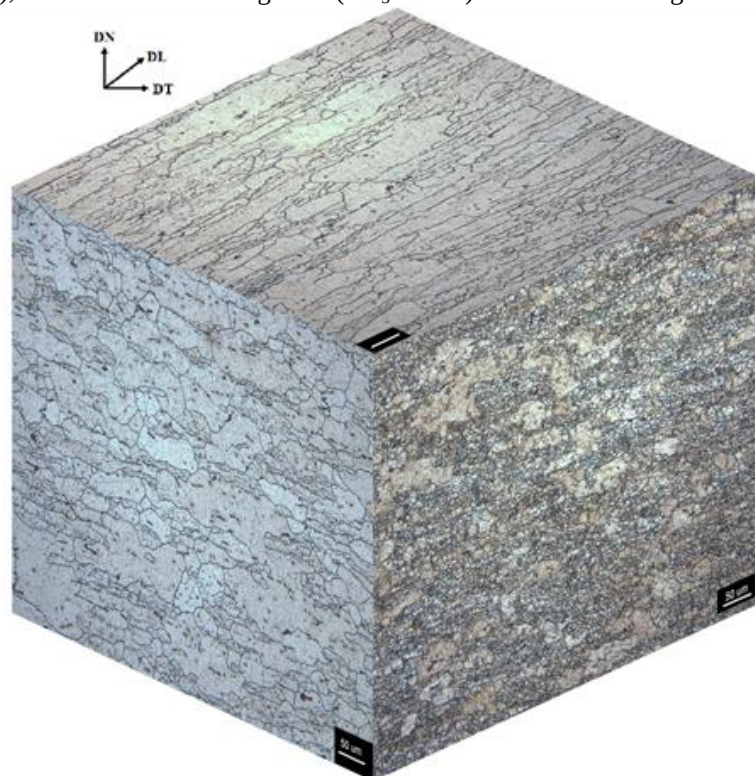
Fonte: A autora.

Figura 4.3 – Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T6. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL de água destilada, 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO_3), 5mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) 60% e 45mL de água destilada.



Fonte: A autora.

Figura 4.4 – Microestrutura da liga AA7050 solubilizada e envelhecida artificialmente na condição T6I4-65. Ataque: 1º etapa: solução de 40mL de ácido fluorídrico (HF) 40% e 40mL de água destilada, 2º etapa: 10mL de ácido nítrico (HNO_3), 5mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) 60% e 45mL de água destilada.



Fonte: A autora.

É possível observar vários pontos escuros na microestrutura, que podem ser partículas de segunda fase, possivelmente partículas intermetálicas não dissolvidas como $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuMg ou $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$, ou decorrentes da preparação metalográfica e do ataque químico [5, 7, 12]. Como partículas de precipitados de fase η' e η (MgZn_2) possuem tamanho nanométrico [25], os mesmos estão distribuídos homogeneamente pela matriz, tanto no interior dos grãos como nos contornos indicando nucleação do tipo heterogênea. [5, 29]

Para a condição T6, a microestrutura apresenta grãos equiaxiais maiores em relação à condição T7451, devido a uma distribuição heterogênea de tamanho de grãos, com grãos pequenos e grãos grandes resultantes do crescimento anormal, ou seja, observa-se uma recristalização secundária dos grãos. Observa-se uma pequena quantidade de pontos escuros, que podem ser tanto partículas de segunda fase ou decorrentes da preparação metalográfica deixando cavidades, ou pontos de ataque químico localizado [7, 12].

Sugere-se que a quantidade de partículas de precipitado existente nessa condição seja maior que na T7451, pois para envelhecimento em única etapa à maior nucleação de partículas secundárias, e possivelmente a uma maior fração volumétrica de partículas de fase

metaestável e de menor dimensão η' , desses dados foram confirmados através de análise de MET. [5]

A condição T6I4-65 apresenta microestrutura com grãos equiaxiais. Observa-se grande quantidade de pontos escuros de tamanho reduzido que podem ser partículas de segunda fase ou provenientes da preparação metalográfica ou do ataque químico corrosivo [7, 12]. Esse tratamento duplo interrompido tem como objetivo promover a precipitação da fase η' , com primeira etapa a 130°C para promover a formação das zonas GP e a segunda a 65°C para a formação de partículas η' [31, 56, 57].

Considerando que certa quantidade desses pontos sejam partículas intermetálica, os mesmos estão distribuídos homogeneamente por toda microestrutura, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos, indicando nucleação do tipo heterogênea. [5]

Dessa maneira, sugere-se a presença de fases insolúveis advindas de processo como $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuMg ou $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$. [7, 12]

Através dos resultados de dureza e microscopia ótica a condição T6I4-65 mostrou possuir maior densidade de zonas GP e partículas η' . Isto é, foi possível observar através da microestrutura que sua superfície é mais reativa, pois apareceram mais pontos escuros quando comparado à condição T7451 e T6. Uma análise mais precisa para diferenciar os pontos escuros de partículas de segunda fase seria por meio de outras técnicas de microscopia de alta resolução (MEV e MET) e extração de partículas de segunda fase, que serão apresentados e discutidos nos itens seguintes dessa dissertação. [12]

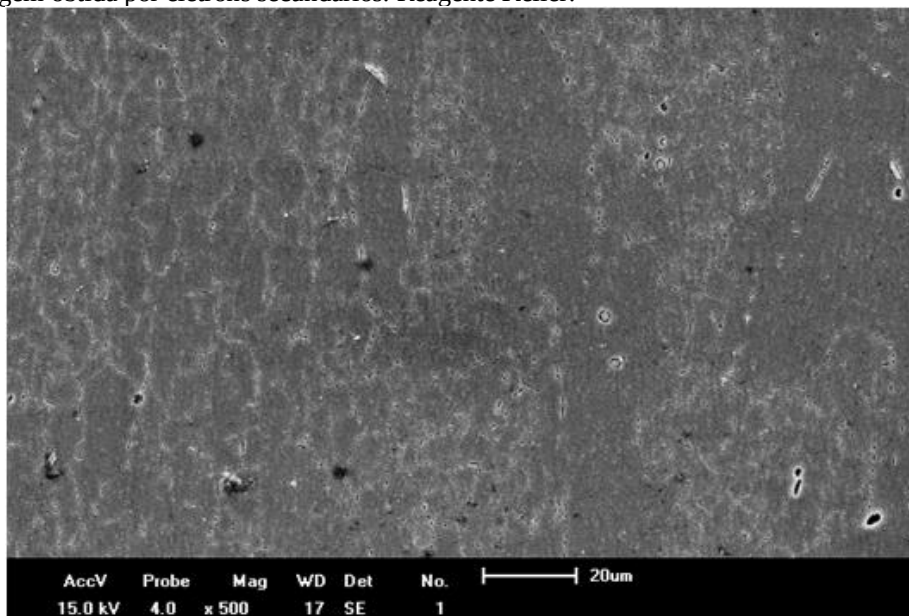
4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV

A liga de alumínio AA7050 contém partículas de segunda fase provenientes do processo que são insolúveis durante o tratamento térmico de solubilização e de envelhecimento subsequente, essas partículas são intermetálicos constituintes com composição química: Al_2CuMg , Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, seu tamanho é entre 1 e 20 μm . Por outro lado, as partículas que sofrem alterações com o tratamento térmico imposto são chamados precipitados com tamanhos entre 1 e 100nm, esta alteração ocorre no seu tamanho, morfologia, quantidade e distribuição, esses precipitados possuem composição química: Mg_2Zn (η' e η), $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ (T' e T). Dessa maneira, é possível prever quais partículas sofreram modificações em suas estruturas provenientes do envelhecimento, com essa concepção a análise por MEV nos ajuda caracterizar os compostos intermetálicos constituintes e prever a presença de partículas de precipitados através da análise de EDS.

4.3.1 Condição T7541

As imagens obtidas por MEV da condição T7451 são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. É possível observar na Figura 4.5 fases secundárias, ou seja, partículas de intermetálicos constituintes, advindas de processo que não podem ser solubilizadas devido a grande quantidade de elementos de liga, que a liga AA7050 apresenta. Essas partículas foram observadas adjacentes e no contorno de grão. A condição T7451 apresentou dois tipos de morfologia para as partículas intermetálicas constituintes na matriz de alumínio, como pode ser visto na Figura 4.6, a partícula intermetálica constituinte 1 apresentou formato arredondado, enquanto a partícula intermetálica constituinte 2 apresentou formato de bastão.

Figura 4.5 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, visão geral da amostra. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente Keller.



Fonte: A autora.

A Figura 4.7, mostra o espectro de dispersão de energia de raios X e o mapa composicional da região observada, em uma tentativa de identificar aproximadamente a composição química dessas partículas. Na Figura 4.7, notam-se picos relativos aos elementos zinco, magnésio, cobre além de alumínio. Conforme literatura essas partículas de segunda fase podem ser $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, MgZn_2 e AlZnMgCu . [1, 2, 5, 12]. De acordo com o mapa composicional da região observada foi possível correlacionar com o elemento que aparece em maior porcentagem, neste caso o cobre (4,496%), indicando a formação de fases como Al_2Cu e Al_2CuMg e até mesmo do intermetálico insolúvel $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. [12, 23]

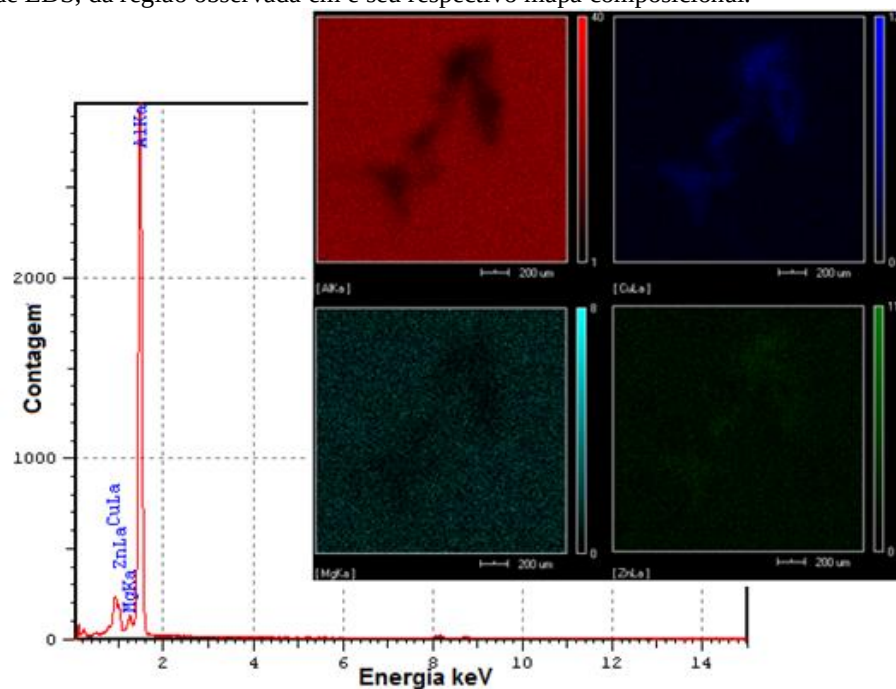
Como a composição química das partículas de segunda fase é a mesma em toda sua estrutura, supõe-se que as partículas intermetálicas arredondadas formaram-se a partir da fragmentação de partículas maiores em forma de bastões [58].

Figura 4.6 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, indicando as partículas intermetálicas incoerentes e sua respectiva morfologia. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente Keller.



Fonte: A autora.

Figura 4.7 - Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, espectro da microanálise de EDS, da região observada em e seu respectivo mapa composicional.



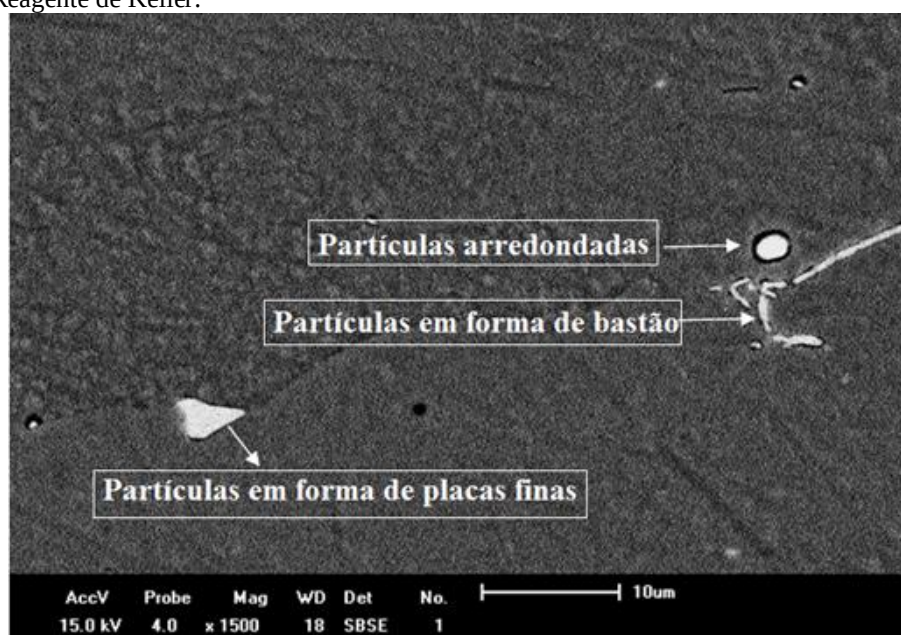
Fonte: A autora.

A fase η (MgZn_2) presente em maior fração volumétrica possui dimensões manométricas, como foram identificados teores de zinco (4,08%) e magnésio (2,38%), possivelmente esta fase está dissolvida na região observada [25]. Os precipitados nanométricos (zonas GP, η' e η) serão identificados por MET no item 4.6 dessa dissertação.

4.3.2 Condição T6

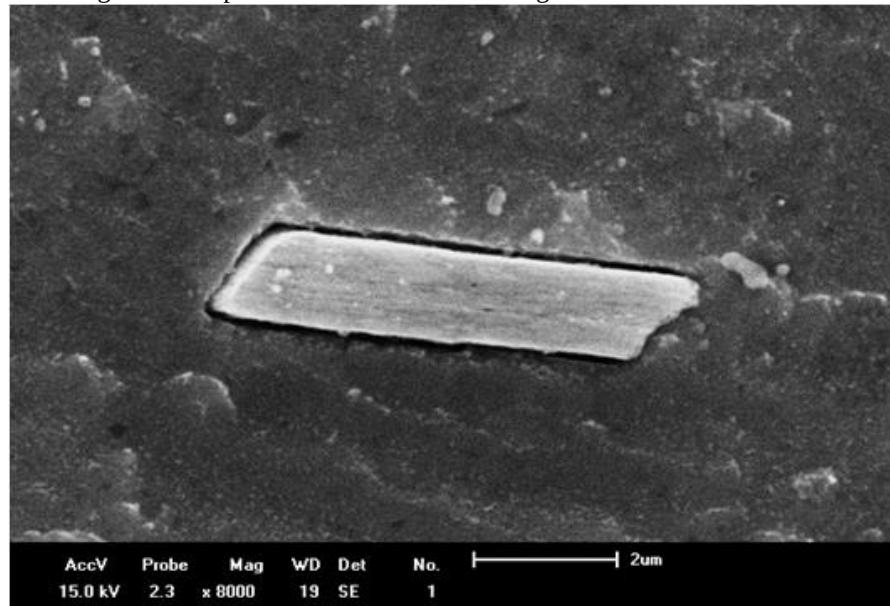
As imagens da microestrutura obtidas por MEV da condição T6 são apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. É possível notar na Figura 4.8 três tipos de partículas de segunda fase na matriz de alumínio oriundas de processo, adjacentes ao contorno de grão e no contorno de grão. Ou seja, a condição T6 apresentou partículas intermetálicas constituintes com morfologia de bastões, arredondadas e em forma de placas finas com formato irregular, na sua maioria insolúvel na matriz de alumínio [12, 58]. A Figura 4.10 mostra a microanálise por EDS de uma partícula de segunda fase isolada da matriz, em uma tentativa de identificar morfologia e composição da mesma. De acordo com a análise de EDS a partícula contém alto teor de zinco (6,08%), seguido de cobre (4,04%) e magnésio (2,86%), indicando a formação de fases como Al_2Cu , Al_2CuMg , MgZn_2 , $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ e AlZnMgCu , devido a alta concentração destes elementos e a presença dessas fases na liga AA7050 [5, 12].

Figura 4.8 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, visão geral da amostra. Imagem obtida por elétrons retroespalhados, indicando partículas intermetálicas incoerentes e sua respectiva morfologia. Reagente de Keller.



Fonte: A autora.

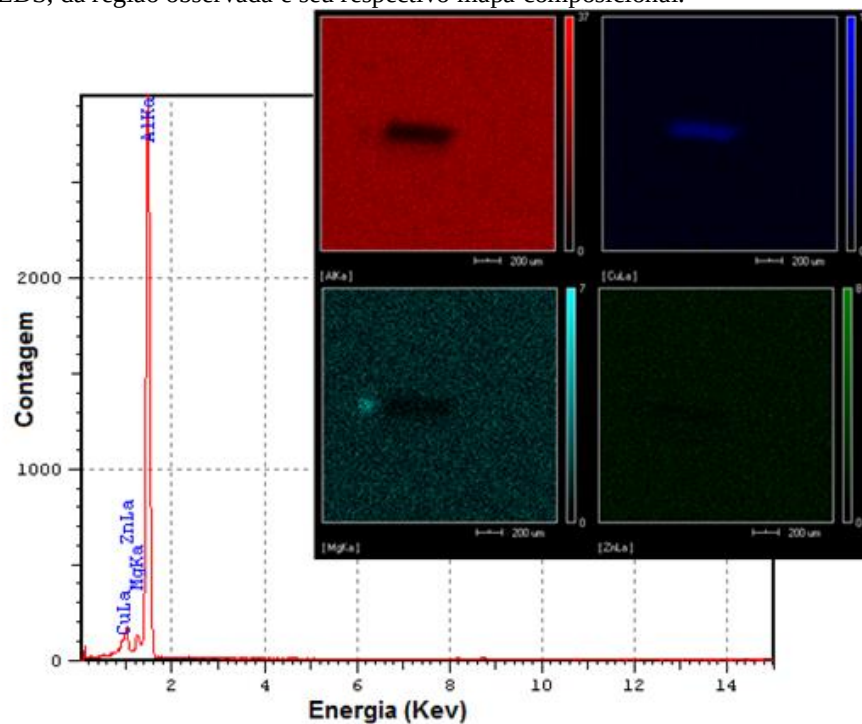
Figura 4.9 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, partícula intermetálica de fase incoerente. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente de Keller.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 4.10 pelo mapa composicional que a partícula observada possui maior teor de cobre (azul), porém a uma maior concentração de zinco disperso em toda a região analisada, sugerindo que precipitados como MgZn_2 (η) podem estar ao redor ou abaixo da região analisada, ou até mesmo dissolvidos na matriz.

Figura 4.10 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6, espectro da microanálise de EDS, da região observada e seu respectivo mapa composicional.



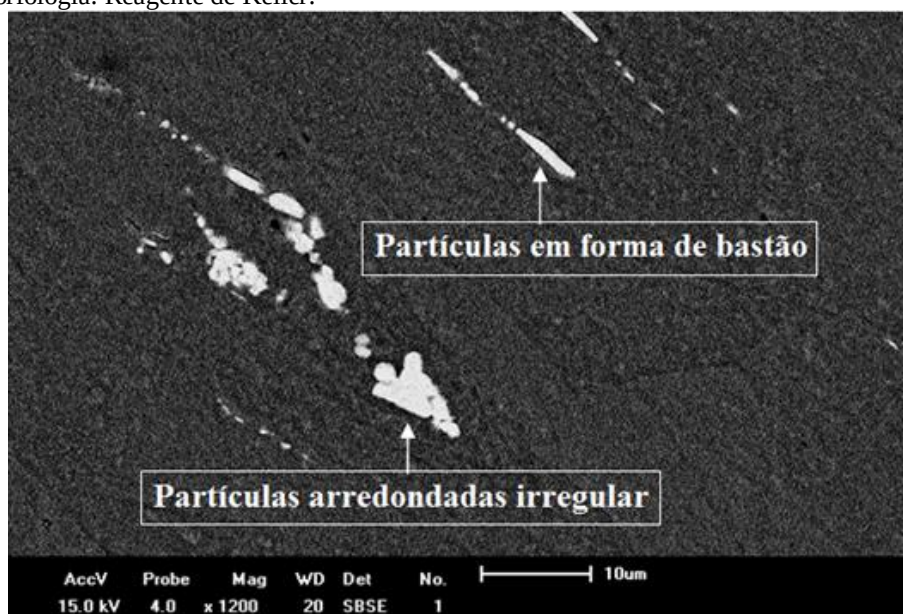
Fonte: A autora.

4.3.3 Condição T6I4-65

As imagens obtidas por MEV, da condição T6I4-65, são apresentadas na Figura 4.11, 4.12 e 4.13. Esta condição tida como alternativa de tratamento interrompido apresentou várias partículas de intermetálicos constituintes de interface incoerente dispersas na matriz de alumínio, adjacentes ao contorno de grão, e no contorno de grão. É possível se observar nas Figuras 4.11 e 4.12 partículas de segunda fase com morfologia em forma de bastões e arredondadas irregulares. Na microanálise de EDS mostrada na Figura 4.13 indica a presença dos elementos, zinco (6,53%), cobre (4,78%) e magnésio (2,74%).

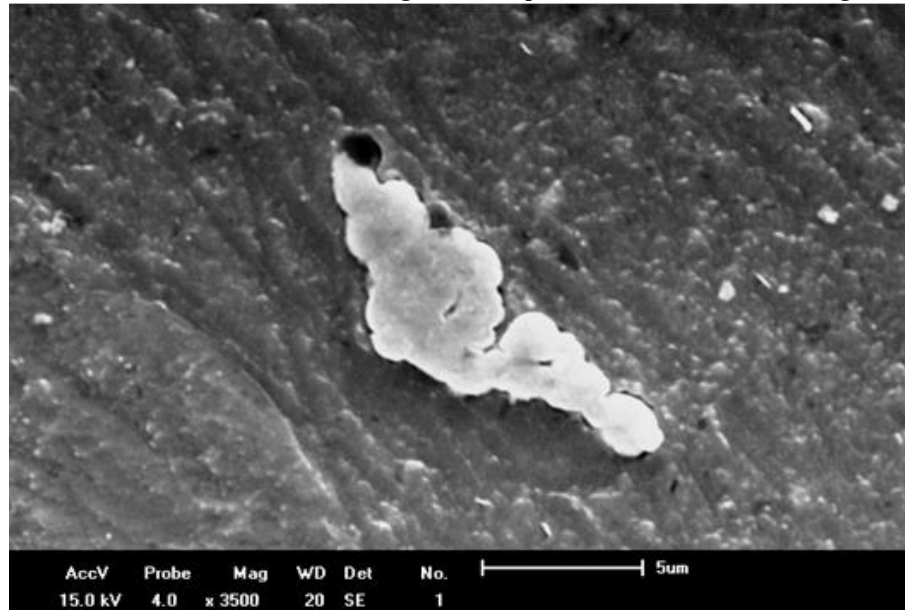
De acordo com o mapa composicional a partícula observada é constituída pelo elemento cobre, evidenciando a presença de uma partícula intermetálica podendo a mesma ter composição Al_2Cu , onde segundo a literatura possui morfologia arredondada ou irregular, como a observada na Figura 4.13[12]. Os altos teores de zinco e magnésio podem ser das partículas de segunda fase identificadas como precipitados $\text{MgZn}_2(\eta)$ $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ (T) e AlZnMgCu [1, 2, 5, 12], que podem estar presentes na região analisada, como ao redor ou abaixo da mesma, ou de elementos dissolvidos na matriz de alumínio, devido a interação do volume do feixe de elétrons com o material.

Figura 4.11 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65, visão geral da amostra. Imagem obtida por elétrons retroespalhados, indicando as partículas de intermetálicos incoerentes e sua respectiva morfologia. Reagente de Keller.



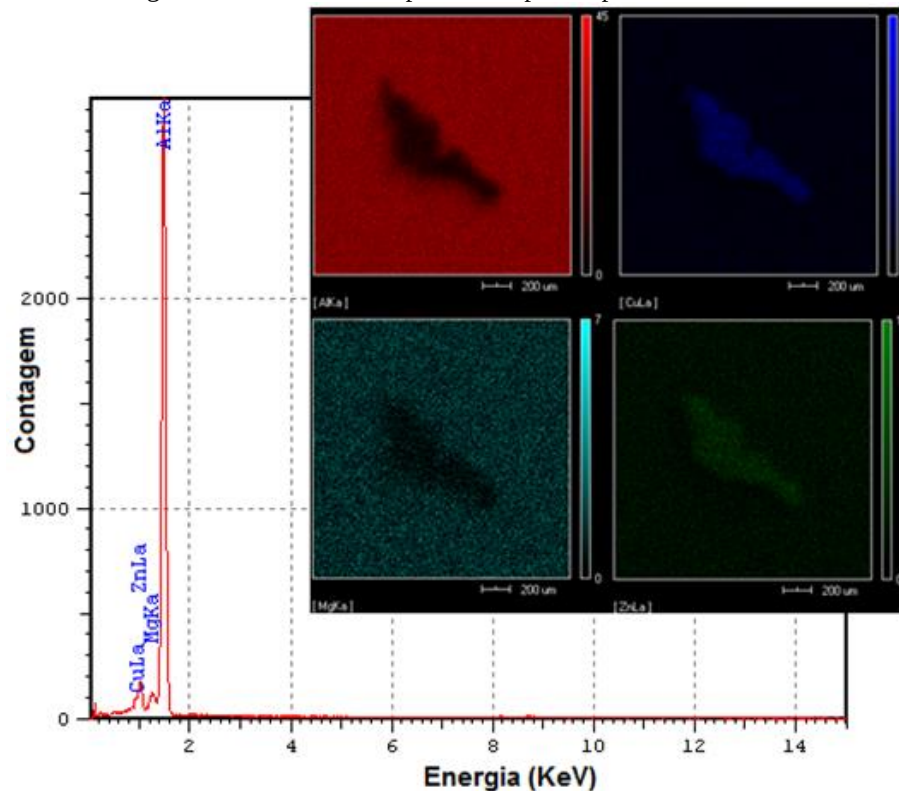
Fonte: A autora.

Figura 4.12 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65 – Partícula intermetálica de fase incoerente com a matriz. Imagem obtida por elétrons secundários. Reagente de Keller.



Fonte: A autora.

Figura 4.13 – Microestrutura da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65, espectro da microanálise de EDS, da região observada e seu respectivo mapa composicional.



Fonte: A autora.

Como dito inicialmente a técnica caracterização por MEV não nos permite observar partículas de tamanho nanométrico, apenas prever sua presença através da microanálise de EDS, de maneira geral as partículas afetadas pelo tratamento térmico de envelhecimento são

as chamadas de partículas de precipitados, ou seja, que possuem tamanho entre 1e 100nm, seu tamanho, morfologia, quantidade e distribuição afetam drasticamente as propriedades mecânicas da liga AA7050. Dessa maneira, fez-se um resumo com os resultados obtidos por MEV e apresentadas na Tabela 10, onde se observa a presença de partículas intermetálicas constituintes caracterizadas e possível presença de partículas de precipitados.

Tabela 10 - Resumo dos resultados obtidos por MEV, para as condições T7451, T6 e T6I4-65.

Condição	Composição Química		Morfologia
	Intermetálicos	Precipitados	
T7451	Al ₇ Cu ₂ Fe, Al ₂ CuMg, AlZnMgCu e Al ₂ Cu	MgZn ₂ (η) e Al ₂ Zn ₃ Mg ₃ (T)	Arredondado, formato de bastões.
T6	Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg e AlZnMgCu	MgZn ₂ (η) e Al ₂ Zn ₃ Mg ₃ (T)	Arredondado, formato de bastão e placas finas com formato irregular.
T6I4-65	Al ₂ Cu e AlZnMgCu	MgZn ₂ (η) e Al ₂ Zn ₃ Mg ₃ (T)	Morfologia em forma de bastões e arredondadas irregulares.

Fonte: A autora.

Sendo assim a caracterização por MEV nos mostrou uma visão da geral da microestrutura e das fases presentes, lembrando que foi realizada uma tentativa de identificação aproximada da composição química dessas fases. Assim o uso de outras técnicas vem complementar os resultados obtidos por MEV, sendo a análise por MET um diferencial para caracterizar as partículas nanométricas. Da mesma maneira a extração de partículas de segunda fase nos traz uma tentativa de identificar e quantificar as partículas de precipitados formados nessa liga após os tratamentos térmicos de envelhecimento imposto para as três condições.

4.4 EXTRAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE

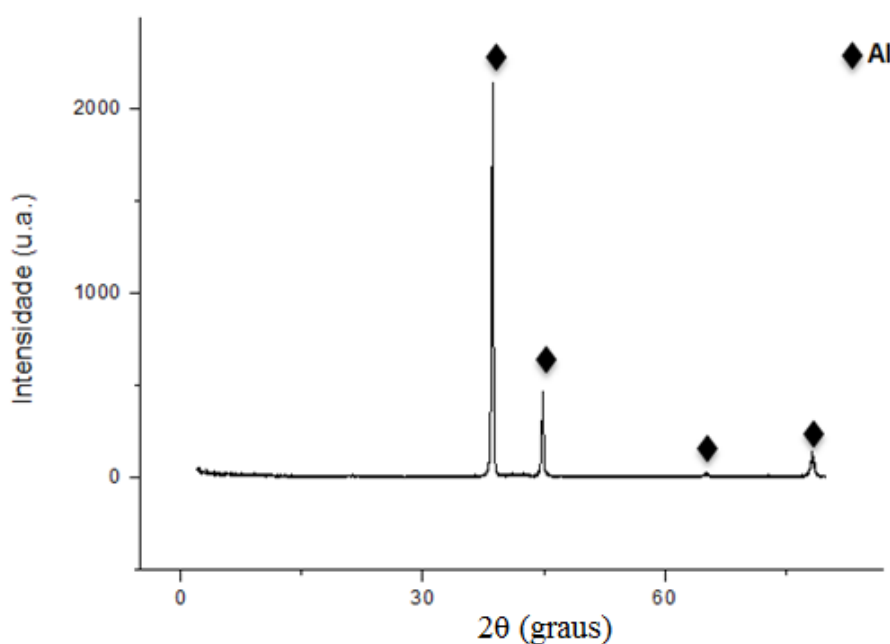
Precipitados ou partículas das diferentes fases presentes nas microestruturas de ligas de alumínio podem ser extraídos e estudados para melhor compreensão da forma e constituição dos mesmos [59]. A extração de partículas de segunda fase em ligas de alumínio é especialmente problemática, pois a maioria das partículas presentes dissolve-se tão facilmente quanto a matriz de alumínio [52]. Para o desenvolvimento deste trabalho a técnica se mostrou mais complexa, pois após o envelhecimento artificial as partículas se tornam mais finas e são mais difícil de serem isolada, isso levando em consideração que o objetivo do trabalho foi qualificar e quantificar as partículas responsáveis pelo endurecimento da liga que possuem

tamanhos manométricos [25]. As seguintes soluções químicas para a dissolução da matriz foram utilizadas:

- Dissolução química em solução de Hidróxido de Sódio (NaOH), possibilita identificar fases como MgZn_2 e $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ e Al_3Zr . [12, 52]
- Dissolução química em solução fenol, possibilita identificar fases como Al_3Fe , Mg_2Si , Al_2Cu , MgZn_2 , Al_2CuMg fases presentes na liga AA7050. [12, 52]

As massas obtidas para cada condição através dos dois processos de dissolução química foram analisadas por MEV e Difração de Raios X (DRX). Na Figura 4.14 é mostrado o difratograma da liga AA7050, feito na amostra laminada, uma superfície plana, ou seja, antes de se realizar a extração, como uma forma de mostrar os picos relativos à presença de alumínio na forma metálica. Dessa maneira, não confundir os picos relativos à presença de partículas de segunda fase.

Figura 4.14 – Difratograma da amostra da liga AA7050 na forma metálica.



Fonte: A autora.

4.4.1 Dissolução Química em Solução de NaOH

Inicialmente foram pesadas 1g de amostra de cada condição, após a extração e centrifugação a massa obtida foi pesada e esta apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Porcentagem em peso (%) da massa obtida através da técnica de extração de partículas de segunda fase com dissolução química em solução de NaOH para os tratamentos T7451, T6 e T6I4-65.

Amostra	T7451	T6	T6I4-65
(% peso)	20,1	20,5	14,5

Fonte: A autora.

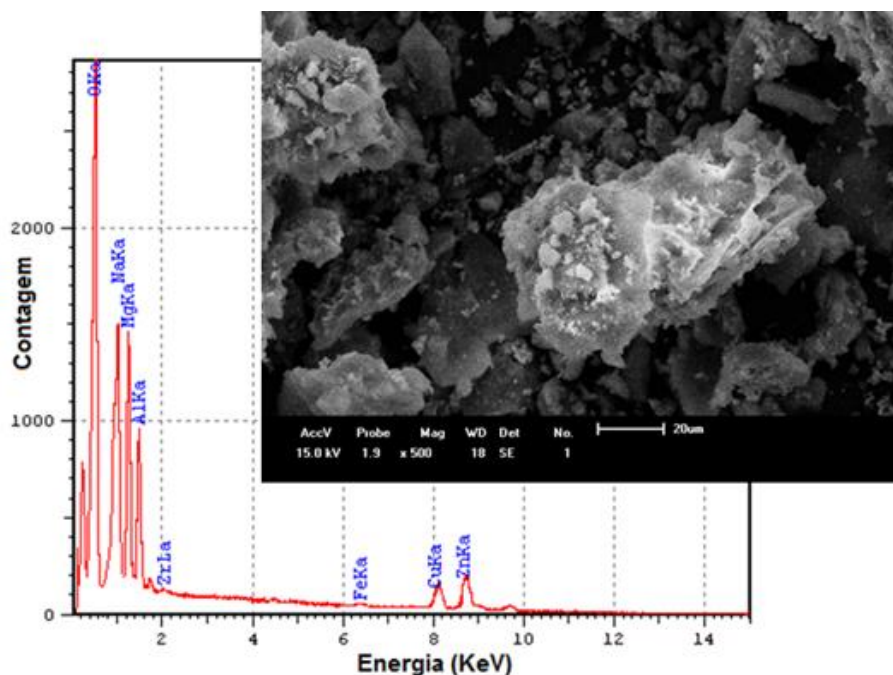
4.4.1.1 Condição T7451

As imagens de MEV obtidas da extração de partículas de segunda fase da condição T7451 são apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16. É possível notar na Figura 4.15 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada, nota-se que além de alumínio, existem picos intensos de magnésio, cobre e zinco. Isto indica a presença real de precipitados e intermetálicos, provavelmente das fases $MgZn_2$ (η), Al_2CuMg (S) e $Al_2Zn_3Mg_3$ (T) [1, 5, 12]. O ferro também foi identificado, indicando a presença da fase insolúvel Al_7Cu_2Fe . Outro elemento identificado foi o zircônio, que forma o dispersóide Al_3Zr que atua controlando o tamanho de grão ancorando contorno de grão [60, 62]. Além desses elementos, apareceram picos relativos ao sódio e ao oxigênio. O sódio provavelmente provem da dissolução, que foi realizada com NaOH, bem como o oxigênio. O oxigênio, pode também estar ligado com o alumínio formando hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) ou alumina (Al_2O_3).

A concentração dos elementos em peso (%) é mostrada na Tabela 12 nota-se que a extração foi efetiva, pois quase toda matriz de alumínio foi dissolvida. Zinco, magnésio e cobre aparecem em altas concentrações mostrando maior fração volumétrica de fases formadas por esses elementos. Do mesmo modo ferro e zircônio aparecem em baixas frações volumétricas, visto que o teor desses elementos na liga é baixo, e a presença de altos teores de ferro é indesejada. [61]

Figura 4.15 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T7451 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).

Fonte: A autora.



Fonte: A autora.

Tabela 12 – Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

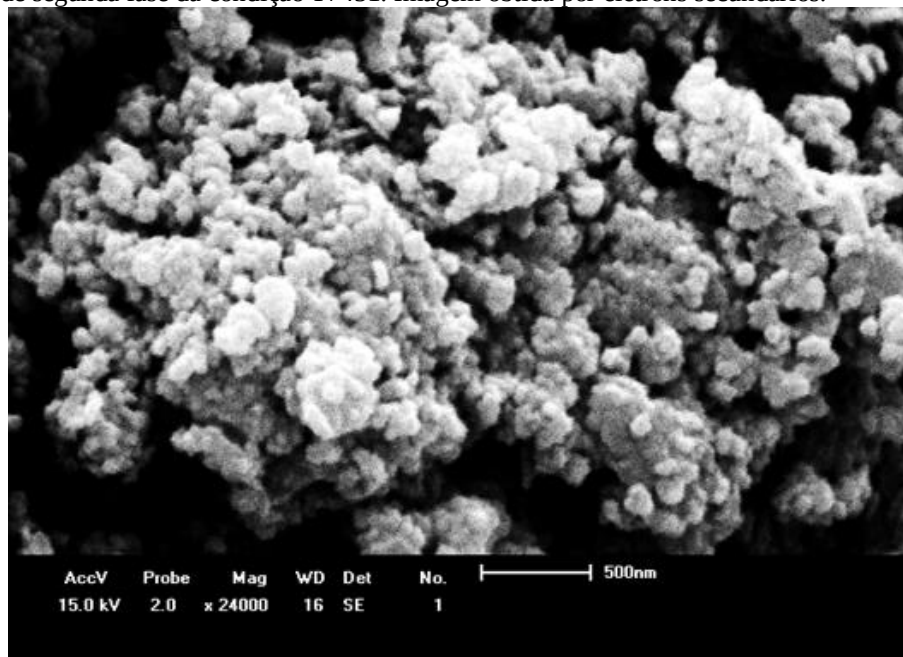
Elemento	O	Na	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr
%peso	43,84	11,97	6,61	11,54	17,47	8,00	0,60	0,55
%atômico	62,56	11,89	5,59	10,84	6,10	2,87	0,46	0,14

Fonte: A autora.

A Figura 4.16, obtida através do MEV é possível observar a morfologia das partículas obtidas após a extração, nota-se a morfologia de aglomerados arredondados irregulares coincidindo com a morfologia relatada na literatura para a fase η [7, 12, 31]. Porém como a fase η possui nove orientações diferentes em relação à matriz de alumínio [26, 62], faz se necessário o uso de outras técnicas que validem os resultados obtidos através da extração, neste caso a DRX, que é mostrada na Figura 4.17.

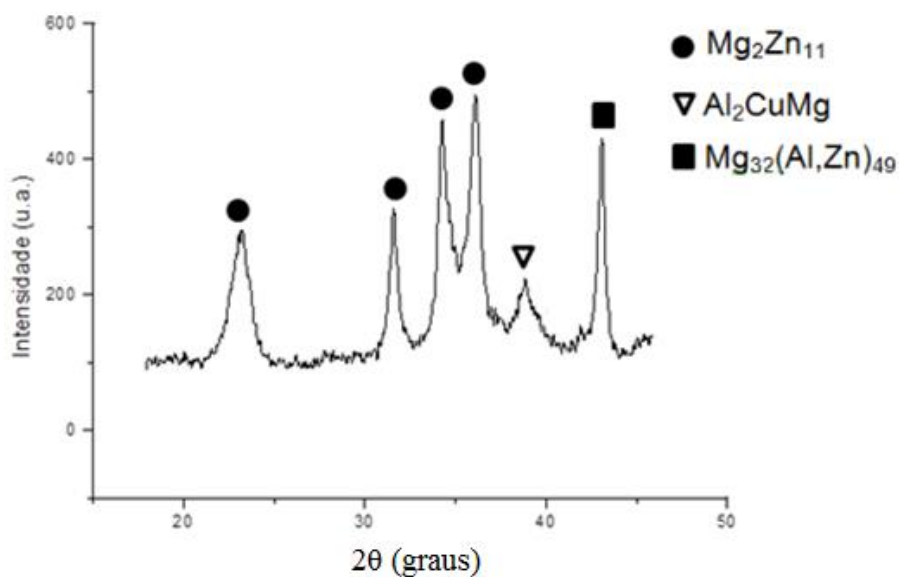
Na Figura 4.17 é possível observar o difratograma obtido do resíduo após a dissolução, nota-se que não foi observado picos relativos à presença de alumínio em sua forma metálica, mostrando que sua presença esta associada aos elementos de liga formando partículas de segunda fase.

Figura 4.16 – Micrografia de MEV mostrando a morfologia das partículas obtidas através da técnica de extração de partículas de segunda fase da condição T7451. Imagem obtida por elétrons secundários.



Fonte: A autora.

Figura 4.17 – Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T7451 pela dissolução química com solução de NaOH.



Fonte: A autora.

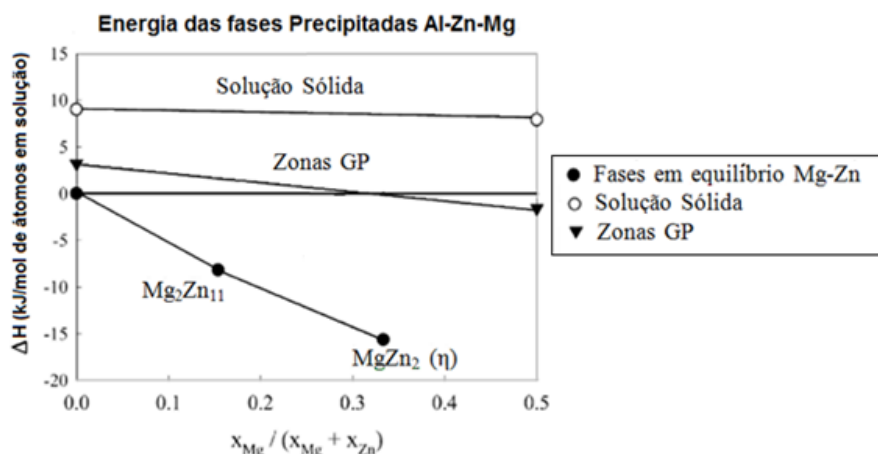
É possível notar na Figura 4.17 que os picos de maior intensidade se aproximam das fases Mg_2Zn_{11} (equilíbrio com a fase $MgZn_2$ (η)) [63, 64], Al_2CuMg (S) e $Al_2Mg_3Zn_3$ ou $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (T) e estão no intervalo de 2θ - 23° a 43° .

Os picos das fases de maior intensidade foram identificados com o auxílio das fichas JCPDS 06-0664, 28-0014 e 19-0029, respectivamente, salvas no programa PCPDFWIN v.

2.1. Estas fichas foram escolhidas pela concordância dos parâmetros de rede e estruturas cristalinas com as informações encontradas na literatura, conforme mostrado na Tabela 6.

O difratograma identificou a presença da fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ que é uma fase em equilíbrio com a fase MgZn_2 . A fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ possui estrutura cristalina cubica, enquanto a MgZn_2 é hexagonal, o teor de zinco é maior na fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, porém a morfologia é igual para as duas sendo partículas arredondadas irregulares [12]. A Figura 4.18 mostra o diagrama da entalpia de formação das fases em equilíbrio MgZn_2 (η) e $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [63], podemos considerar dessa maneira a presença que as partículas analisadas são partículas de precipitado, indicando maior fração volumétrica dessa fase no intervalo de 2θ de 23° a 36° .

Figura 4.18 – Diagrama da entalpia de formação das fases em equilíbrio MgZn_2 (η) e $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, solução sólida e Zonas GP.



Fonte: WOLVERTON, C. **Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al–Cu–Mg–(Si) and Al–Zn–Mg Alloys**. Acta mater. v.49, p.3129–3142, 2001.

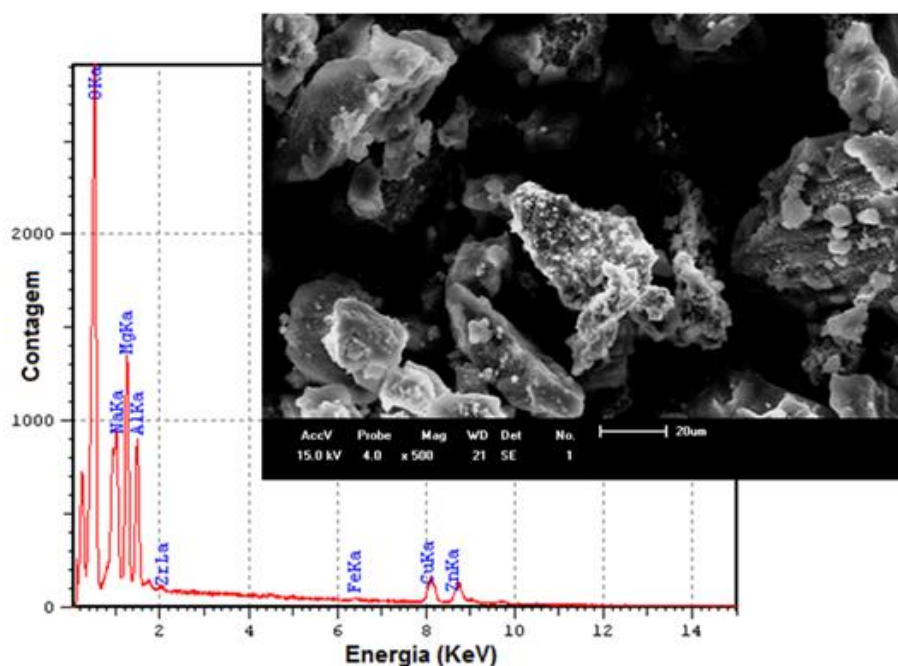
4.4.1.2 Condição T6

As imagens de MEV obtidas da extração de partículas de segunda fase da condição T6 são apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20. É possível notar na Figura 4.19 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada, assim como a condição T7451, a picos intensos para os elementos magnésio, cobre, zinco e alumínio, possivelmente formando as fase MgZn_2 (η), Al_2CuMg (S) e $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ (T) e picos menos intensos para ferro e zircônio formando as fases $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e Al_3Zr , respectivamente [1, 5, 12]. Do mesmo modo oxigênio e sódio foram identificados, oriundos do processo de dissolução formando possivelmente hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou alumina (Al_2O_3).

A concentração dos elementos em peso (%) é mostrada na Tabela 13, nota-se que neste tratamento o resultado também foi satisfatório como na condição T7451 praticamente

toda matriz de alumínio foi dissolvida, deixando expostas partículas contendo magnésio, cobre e zinco. O elemento zinco apareceu em concentrações inferiores ao magnésio e ao cobre, segundo a literatura [23, 24, 42] quando o teor de $Mg > Zn$ tende a formar a fase estável $Al_2Mg_3Zn_3$ (T), com morfologia irregular, que confere com a morfologia da partícula analisada por EDS. Os elementos ferro e zircônio aparecem em baixas frações volumétricas, formando o dispersóide Al_3Zr e possivelmente as partículas intermetálicas Al_7Cu_2Fe e/ou Al_3Fe .

Figura 4.19 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T6 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).



Fonte: A autora.

Tabela 13 - Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

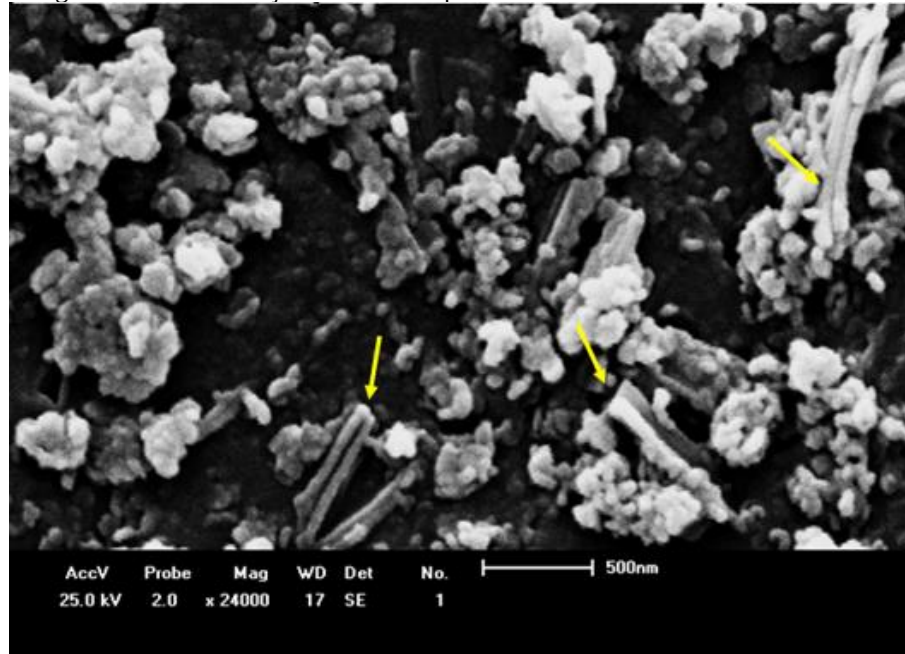
Elemento	O	Na	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr
%peso	53,09	9,12	8,13	13,04	5,90	9,89	0,69	0,12
%atômico	68,95	8,24	6,26	11,14	1,87	3,23	0,25	0,02

Fonte: A autora.

A Figura 4.20, mostra o resíduo extraído após dissolução em NaOH, onde é possível observar a morfologia das partículas, nota-se a morfologia de aglomerados arredondadas irregulares coincidindo com a morfologia da fase em equilíbrio $MgZn_2$ [12]. É possível observar também partículas com estruturas alongadas, indicadas pelas setas amarelas, que não se encaixam com a morfologia de nenhuma das fases presentes na liga da série 7XXX, supõem-se que possivelmente essa estrutura seja de algum composto que contenha sódio, ou

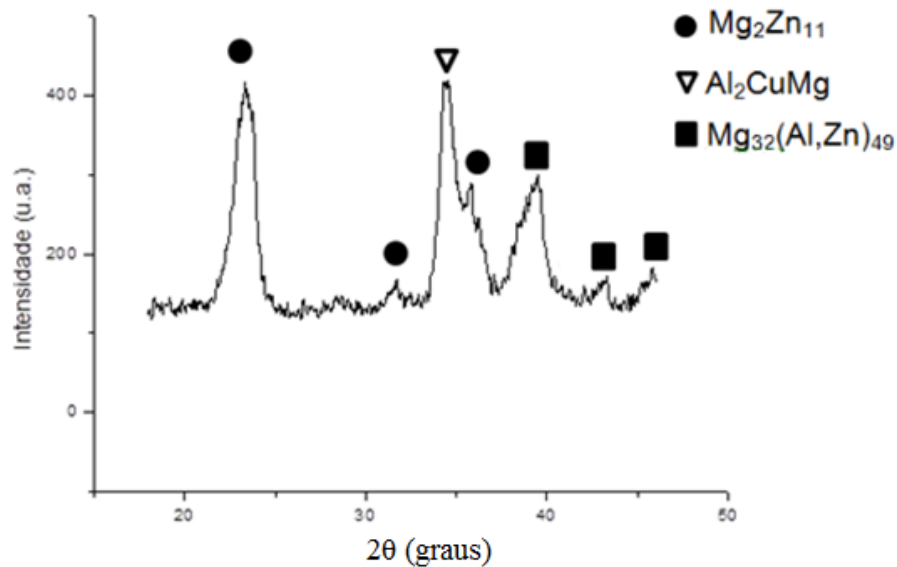
oxigênio como $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou Al_2O_3 , ou até mesmo tenha se formado durante a centrifugação, porém esta estrutura não foi observada nos outros tratamentos.

Figura 4.20 – Micrografia de MEV mostrando a morfologia das partículas obtidas através da técnica de extração de partículas de segunda fase da condição T6. Obtidas por elétrons secundários.



Fonte: A autora.

Figura 4.21 – Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6 pela dissolução química com solução de NaOH.



Fonte: A autora.

Para análise mais detalhada o resíduo foi analisado por DRX, o difratograma é apresentado na Figura 4.21 os picos de maior intensidade se aproximam das fases $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (equilíbrio com a fase MgZn_2 (η)), Al_2CuMg (S) e $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ou $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ (T). Dessa maneira as fases encontradas são as mesmas da condição T7451 e as fichas catalográficas utilizadas para a identificação das fases também foram às mesmas, porém a intensidade dos picos diferem de uma fase para outra. O difratograma indicou a presença da fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, indicando maior densidade de partículas de precipitado no intervalo que foi realizado a varredura.

4.4.1.3 Condição T6I4-65

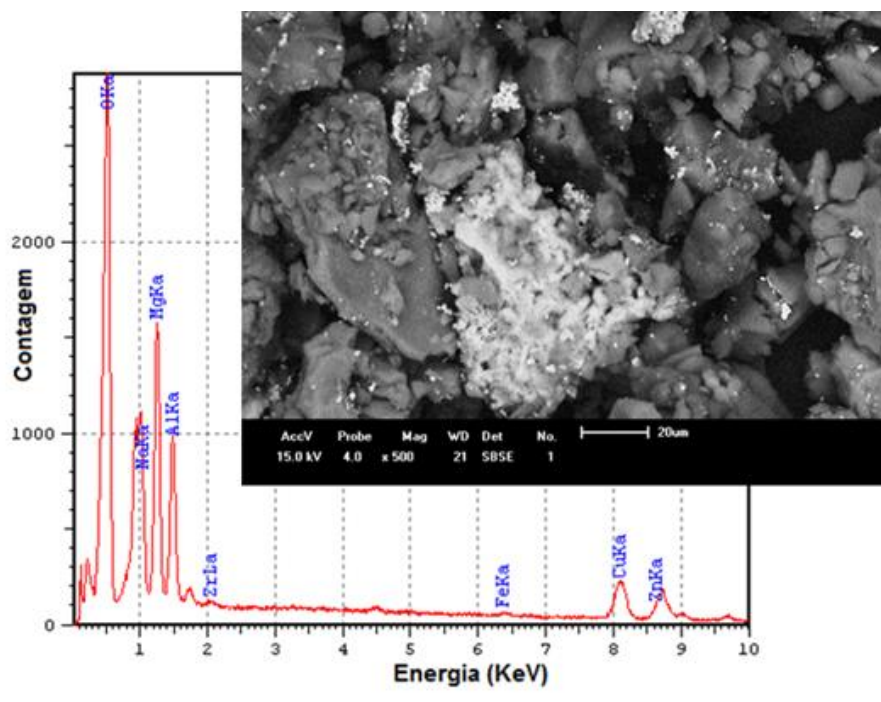
As imagens de MEV obtidas da extração de precipitados da condição T6I4-65 são apresentadas nas Figuras 4.22 e 4.23. É possível notar na Figura 4.22 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada, a picos intensos para os elementos magnésio, cobre, zinco e alumínio e picos menos intensos para ferro e zircônio possivelmente as fases formadas são: MgZn_2 (η), Al_2CuMg e $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_3$, Al_3Zr $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e/ou Al_3Fe [1, 5, 12], além dos elementos oxigênio e sódio oriundos do processo de dissolução formando possivelmente hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou alumina (Al_2O_3). Os elementos encontrados nos condições T7451 e T6 estão presentes na condição T6I4-65, porém em concentrações diferentes, mostradas na Tabela 14. Nota-se que devido à centrifugação as partículas ficaram aglomeradas acreditasse que por esse motivo o teor de cobre, ficou superior aos outros elementos.

Tabela 14 - Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Elemento	O	Na	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr
%peso	45,29	6,35	6,84	12,66	7,99	19,63	0,67	0,54
%atômico	65,36	6,38	5,85	12,03	2,82	7,13	0,28	0,13

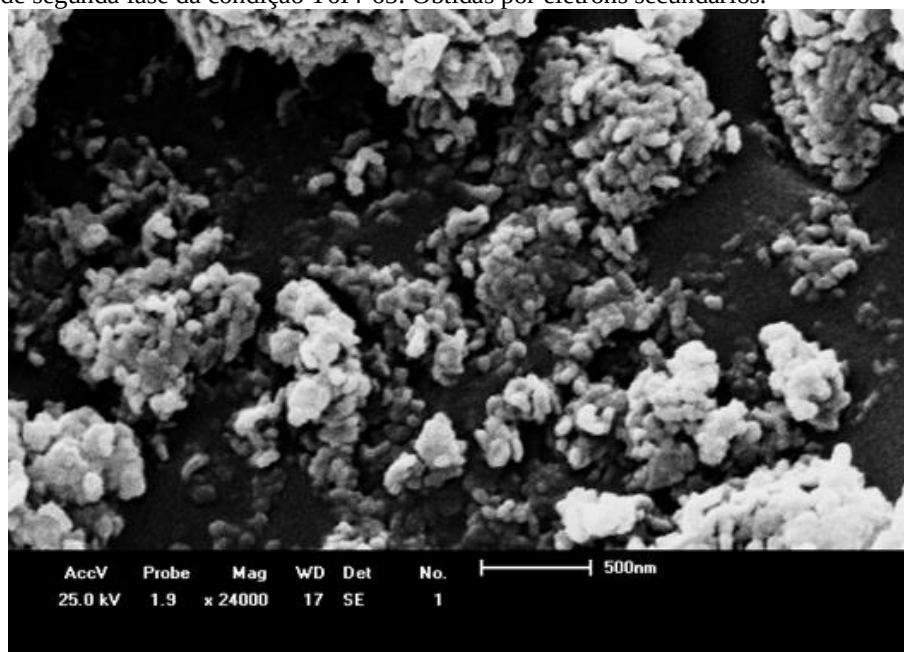
Fonte: A autora.

Figura 4.22 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T6I4-65 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).



Fonte: A autora.

Figura 4.23 – Micrografia de MEV mostrando a morfologia das partículas obtidas através da técnica de extração de partículas de segunda fase da condição T6I4-65. Obtidas por elétrons secundários.



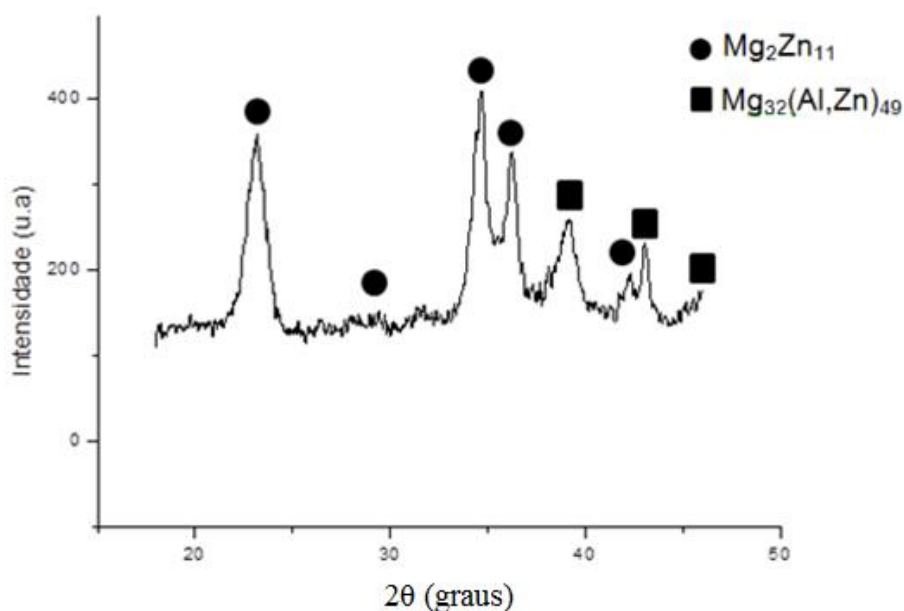
Fonte: A autora.

A Figura 4.23 mostra a imagem de MEV onde é possível observar a morfologia como um aglomerado de partículas arredondadas irregular, nota-se que os precipitados apresentam dimensões menores do que as observadas nas condições T7451 e T6, coincidindo com a

morfologia da fase MgZn_2 (η) que possivelmente estão em maior fração volumétrica nesta condição.

O resíduo obtido pela dissolução química com NaOH, também foi analisado por DRX, o difratograma é mostrado na Figura 4.24 notam-se picos intensos que foram identificados com o auxílio das fichas catalográficas JCPDS 06-0664, 34-0457 e 19-0029, que se aproximam das fases $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ e $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ou $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ (T).

Figura 4.24 – Difratograma do resíduo extraído da amostra na condição T6I4-65 pela dissolução química com solução de NaOH.



Fonte: A autora.

Segundo Wolverton [63] a fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ é uma fase em equilíbrio com MgZn_2 , a Figura 4.18 mostra o diagrama de fase Mg-Zn indicando a temperatura de formação das fases e a concentração dos elementos, nesse caso a fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ é rica em zinco, porém as duas fases possuem a mesma morfologia de partículas arredondada irregular [12, 64], isso indica a presença da fase incoerente MgZn_2 mesmo que seja transformada em fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

4.4.2 Dissolução Química em Solução de Fenol

Na primeira tentativa de extração em solução de fenol foi pesado 1g de amostra, porém a quantidade obtida de precipitados foi muito pequena o que inviabilizou a análise dos mesmos. Na segunda tentativa foram utilizados 3 g de amostra de cada condição e após a extração e centrifugação a massa obtida foi pesada os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Massa obtida através da técnica de extração de precipitados com dissolução química em solução de fenol para os tratamentos T7451, T6 e T6I4-65.

Amostra	T7451	T6	T6I4-65
% peso	16	15,4	13,4

Fonte: A autora.

4.4.2.1 Condição T7451

A imagem de MEV obtida da extração de precipitados da condição T7451 é mostrada na Figura 4.25 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada. Nota-se que além de alumínio, existem picos intensos de magnésio, cobre, zinco. Isto indica provavelmente a presença das fases $MgZn_2$ (η), Al_2CuMg e $Al_2Zn_3Mg_3$. O ferro também foi identificado, indicando a presença da fase insolúvel Al_7Cu_2Fe . Outro elemento identificado foi o zircônio, que forma o dispersóide Al_3Zr e o silício elemento residual que forma a fase Mg_2Si [1, 5, 12]. O pico intenso não identificado é referente ao ouro, utilizada para recobrir a amostra e torna-la condutora.

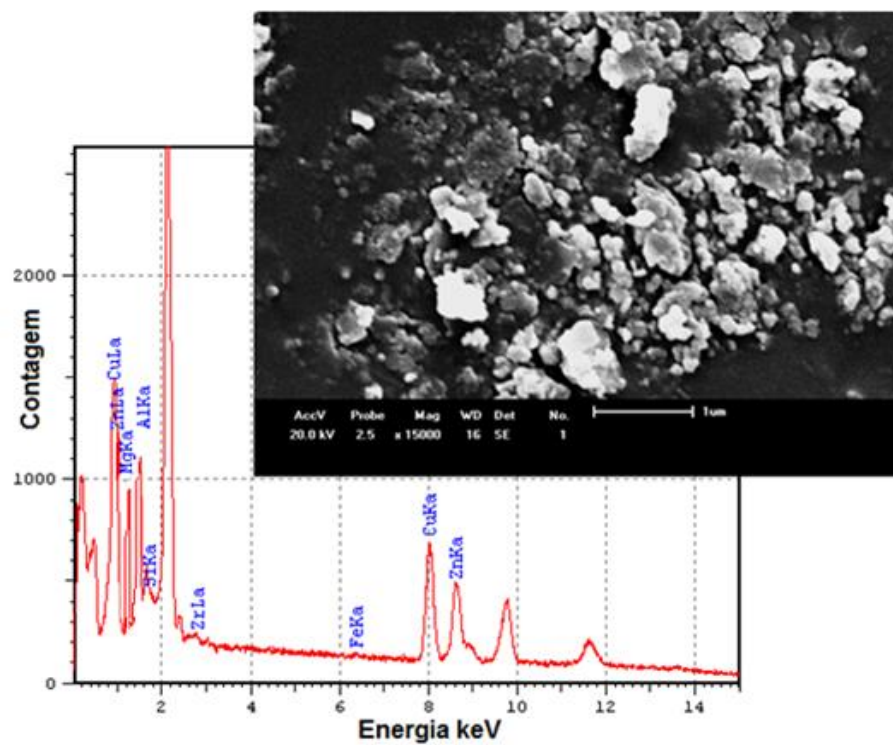
Tabela 16 - Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Elemento	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr	Si
%peso	20,2	1,42	15,34	14,71	1,86	0,52	1,16
%atômico	34,56	1,72	19,39	6,97	0,99	0,34	1,23

Fonte: A autora.

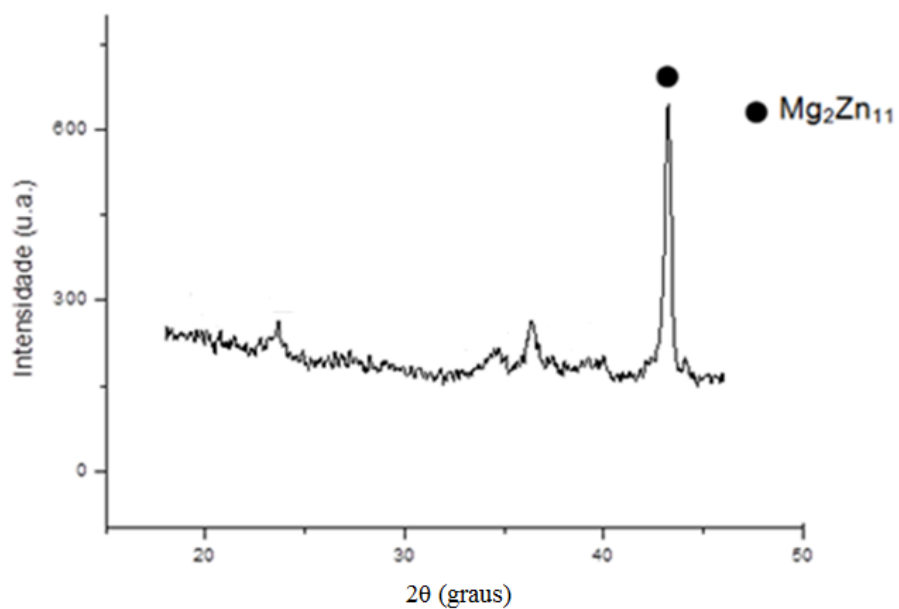
A Tabela 16 mostra a porcentagem dos elementos, após a extração, que a matriz não foi totalmente dissolvida e que o teor de ferro e silício não são alto por serem elementos residuais. Observa-se que a morfologia das partículas é como um aglomerado com formas arredondadas irregulares e de placas, as partículas com formato arredondado irregular podem ser de precipitados e os em forma de placa podem corresponder a cavacos de alumínio que não foram totalmente dissolvidos. Para análise mais detalhada o resíduo obtido da extração foi analisado por DRX, o difratograma é apresentado na Figura 4.26.

Figura 4.25 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T7451 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).



Fonte: A autora.

Figura 4.26 – Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T7451 pela dissolução química com solução de fenol.



Fonte: A autora.

A extração com fenol permitiu identificar a fase Mg_2Zn_{11} com pico de maior intensidade, mostrado na Figura 4.26. O pico foi identificado com o auxílio de fichas catalográficas salvas no programa PCPDFWIN v. 2.1. Esta ficha foi escolhida pela concordância dos parâmetros de rede e estruturas cristalinas com as informações encontradas na literatura, conforme mostrado na Tabela 6.

O difratograma identificou a presença da fase Mg_2Zn_{11} que é uma fase em equilíbrio com a fase $MgZn_2$ (η) [12, 25]. O tempo de exposição utilizado, 10s a cada $0,02^\circ$, talvez não tenha sido suficiente para que todas as fases fossem identificadas na DRX. Isto pode ser visto pelas baixas intensidades apresentada no difratograma da Figura 4.26.

4.4.2.2 Condição T6

A imagem de MEV obtida da extração de partículas de segunda fase da condição T6 é apresentada na Figura 4.27 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada, a picos intensos para os elementos cobre e zinco e menos intensos para o alumínio e magnésio, possivelmente as fases formadas são $MgZn_2$ (η), Al_2CuMg (S) e $Al_2Zn_3Mg_3$ (T). Observam-se picos dos elementos ferro, zircônio e silício formando as fases Al_7Cu_2Fe , Al_3Zr e Mg_2Si , respectivamente. [1, 5, 12]

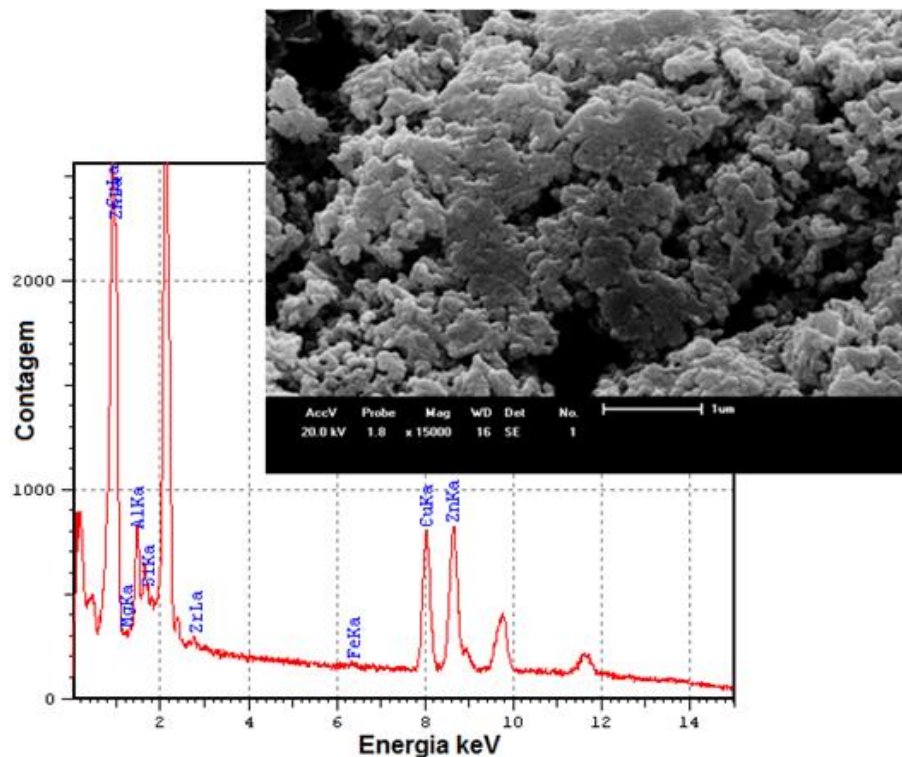
A concentração dos elementos em peso (%) é mostrada na Tabela 17, nota-se que neste tratamento o resultado foi satisfatório se comparado com a condição T7451 praticamente toda matriz de alumínio foi dissolvida restando apenas 3,3% de alumínio, deixando expostas partículas contendo cobre e zinco. Os elementos magnésio, ferro, zircônio e silício aparecem em baixa concentração. As partículas aparecem em forma de aglomerados não podendo ser determinado morfologia devido ao processo de centrifugação utilizado para separar a matriz dos precipitados.

Tabela 17 - Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e % atômico).

Elemento	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr	Si
%peso	3,34	0,17	54,61	40,54	0,56	0,20	0,76
%atômico	7,55	0,42	50,88	38,86	0,61	0,08	1,65

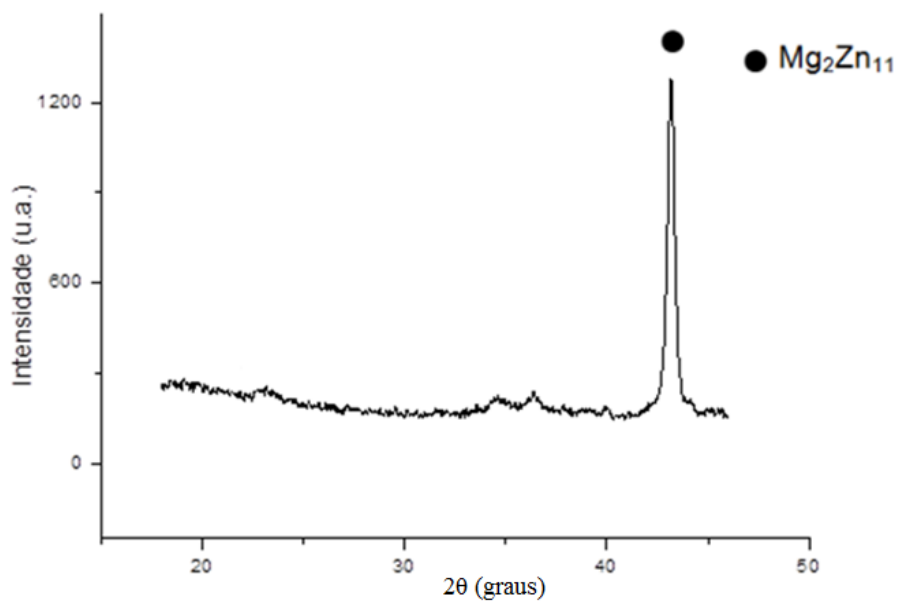
Fonte: A autora.

Figura 4.27 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T6 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).



Fonte: A autora.

Figura 4.28 – Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6 pela dissolução química com solução de fenol.



Fonte: A autora.

O resíduo foi analisado por DRX, o difratograma é apresentado na Figura 4.28, o pico de maior intensidade se aproxima da fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (equilíbrio com a fase MgZn_2 (η)) [1, 5, 12]. Devido a baixa intensidade apresentada no difratograma os picos se confundem com os ruídos.

4.4.2.3 Condição T6I4-65

A imagem de MEV obtida da extração de partículas de segunda fase da condição T6I5-65 é apresentada na Figura 4.29 o espectro da microanálise por EDS e a respectiva região observada. Os picos correspondem aos elementos alumínio, zinco, magnésio e cobre possivelmente as fases formadas são MgZn_2 (η), Al_2CuMg (S) e $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ (T). Observam-se picos dos elementos ferro, zircônio e silício formando as fases $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_3Zr e Mg_2Si , respectivamente. [1, 5, 12]

A concentração dos elementos em peso (%) é mostrada na Tabela 18, nota-se que a porcentagem de alumínio foi 11,63 onde quase toda matriz foi dissolvida pela extração, o teor de ferro e silício aparece bastante alto nesta condição indicando elevados teores das fases $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e Mg_2Si . Dessa maneira, dois tipos de morfologia são observados na imagem, Figura 4.29, arredondada irregular que provavelmente corresponde à fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ e em forma de placa que pode corresponder a cavacos de alumínio que não foram totalmente dissolvidos durante a extração.

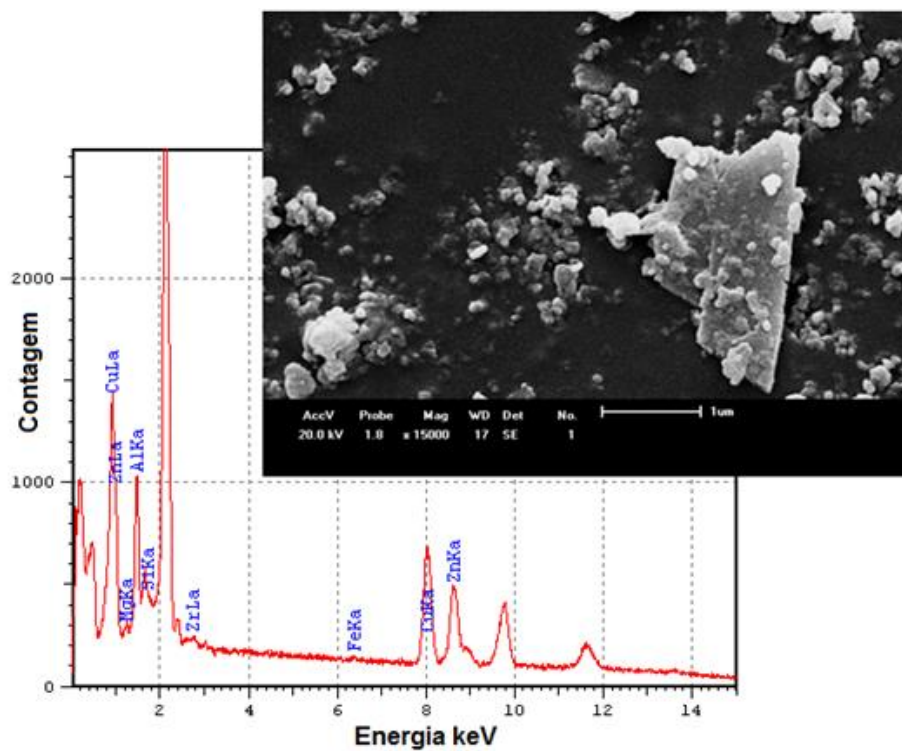
Tabela 18 - Concentração dos elementos na liga AA7050 para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Elemento	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Zr	Si
%peso	11,64	0,76	67,98	16,62	0,94	0,45	2,04
%atômico	23,26	1,70	56,08	14,11	0,90	0,34	3,92

Fonte: A autora.

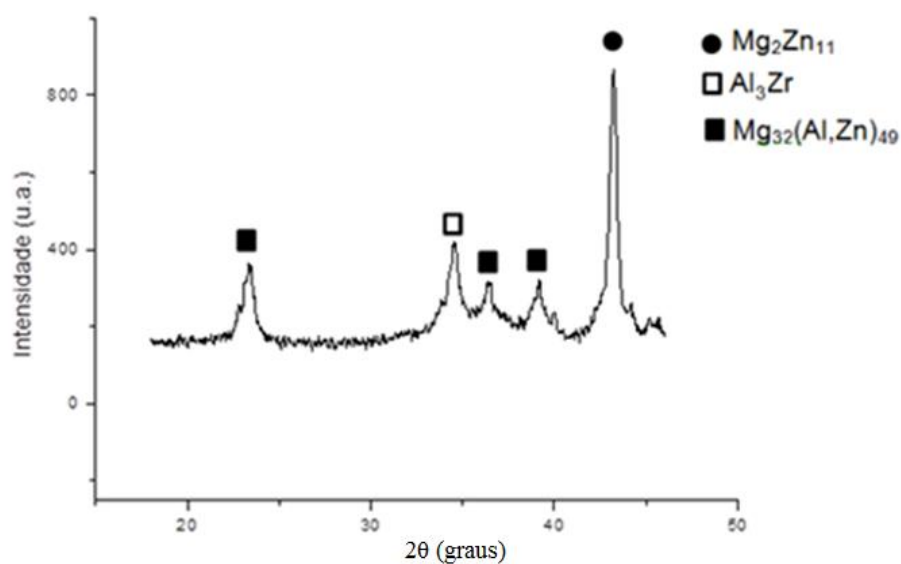
O difratograma do resíduo analisado por DRX é apresentado na Figura 4.30, o pico de maior intensidade se aproxima da fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, os de menor intensidade se assemelham as fases $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ (T), Al_3Zr . A técnica de extração química com fenol apresentou resultados significativos apenas na condição T6I4-65, onde foram obtidos picos intensos sendo possível identificar a fase presente.

Figura 4.29 – Espectro da microanálise de EDS para a condição T6I4-65 e a respectiva região analisada (elétrons secundários).



Fonte: A autora.

Figura 4.30 – Difratoograma do resíduo extraído da amostra na condição T6I4-65 pela dissolução química com solução de fenol.



Fonte: A autora.

O uso de dois reagentes químicos diferentes para extração de precipitados e a análise do resíduo por DXR permitiu identificar qual técnica produz melhores resultados, visto que na dissolução química com NaOH quase toda matriz de alumínio foi dissolvida restando apenas 7% após a extração. Além disso, o número de fases reveladas foi significativo, pois os picos formados foram de grande intensidade não sendo confundida com ruídos, com isso a morfologia das partículas observadas no MEV foi de fácil identificação em comparação com a morfologia das fases presentes na liga. Os difratogramas apresentaram os picos referentes aos mesmos elementos para a condição T7451 e T6 variando apenas a intensidade de cada um dos precipitados Mg_2Zn_{11} , Al_2CuMg (S) e $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (T). No entanto, a condição T6I4-65 não apresentou pico referente à fase Al_2CuMg (S).

Por outro lado à dissolução química com fenol mostrou ser um reagente não efetivo para as condições analisadas, constatou-se que além da matriz o reagente dissolve também as partículas de segunda fase presente. De maneira geral notou-se que nem toda a matriz foi dissolvida, pois foram observadas morfologias em forma de placas que provavelmente são cavacos de alumínio não dissolvidos durante o processo de extração. Além disso, a morfologia das partículas não ficou muito visível em MEV, acreditasse que isso se deve a etapa de centrifugação para obtenção do resíduo.

O número de fases identificadas com fenol e NaOH foram praticamente as mesmas Mg_2Zn_{11} , $Al_2Mg_3Zn_3$ (T), Al_2CuMg (S), apenas o dispersóide de fase Al_3Zr foi identificado com reagente fenol na condição T6I4-65. O pico de maior intensidade tanto com o reagente químico fenol ou NaOH foi identificado como sendo do precipitado Mg_2Zn_{11} em equilíbrio com a fase estável $MgZn_2$, portanto observa-se predominância de fases endurecedoras para as três condições.

De maneira geral a dissolução química com NaOH apresentou picos mais intensos com morfologia de fácil identificação, em suma os resultados obtidos com NaOH foram mais eficientes quando comparados ao do fenol.

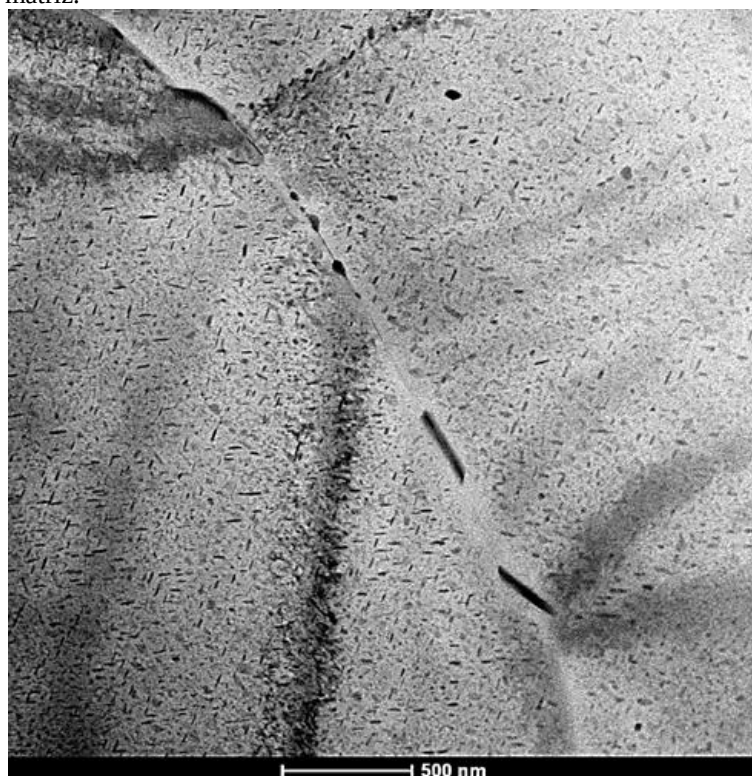
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE POR MET

As análises microestruturais por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) tiveram como objetivo observar tamanho, morfologia, distribuição e composição química das fases presentes nas condições T7451, T6 e T6I4-65, dessa maneira determinar quais fases precipitam no contorno de grão e no interior da matriz e avaliar qual condição apresenta maior densidade de fases endurecedoras.

4.5.1 Condição T7451

A Figura 4.31 mostra a microestrutura com tratamento térmico de envelhecimento artificial na condição T7451. É vista uma estrutura geral da amostra onde se observa precipitação de partículas de segunda fase no contorno de grão e no interior da matriz e uma região onde não são observadas partículas ao longo do contorno de grão, sendo identificada como uma ZLP (Zonas Livres de Precipitados).

Figura 4.31 - Micrografia de MET em campo claro (BF), mostrando a microestrutura geral da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T7451, com precipitação de partículas de segunda fase nos contornos de grão e no interior da matriz.



Fonte: A autora.

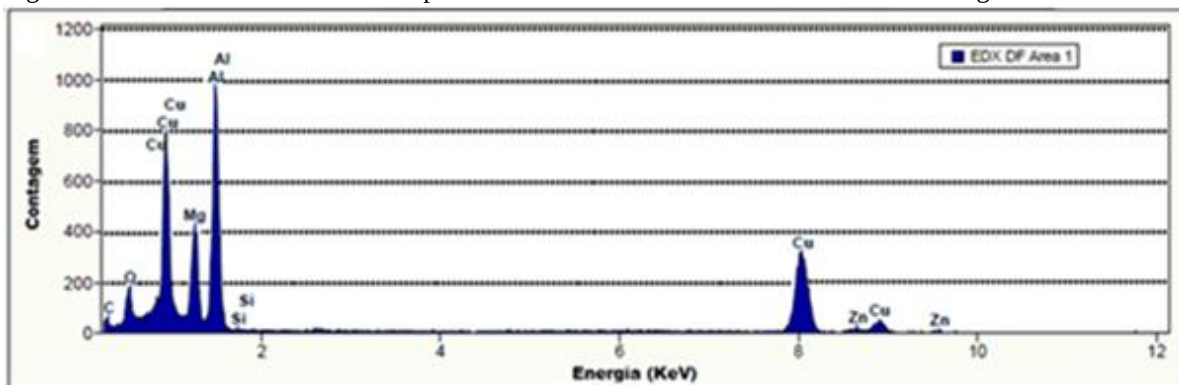
Al_2CuMg , que possui morfologia de partículas arredondadas irregular, a presença de zinco também se justifica devido à presença de precipitados nanométricos sobre a partícula. A determinação exata da composição por EDS é impossibilitada, pois sinais de outras fases são captados junto com o sinal da partícula analisada, sendo quantificados em conjunto com os elementos contidos na matriz.

Tabela 19 - Concentração dos elementos na área selecionada para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	Si
%peso	41,21	2,75	17,43	38,21	0,37
%atômico	52,63	1,45	24,72	20,72	0,45

Fonte: A autora.

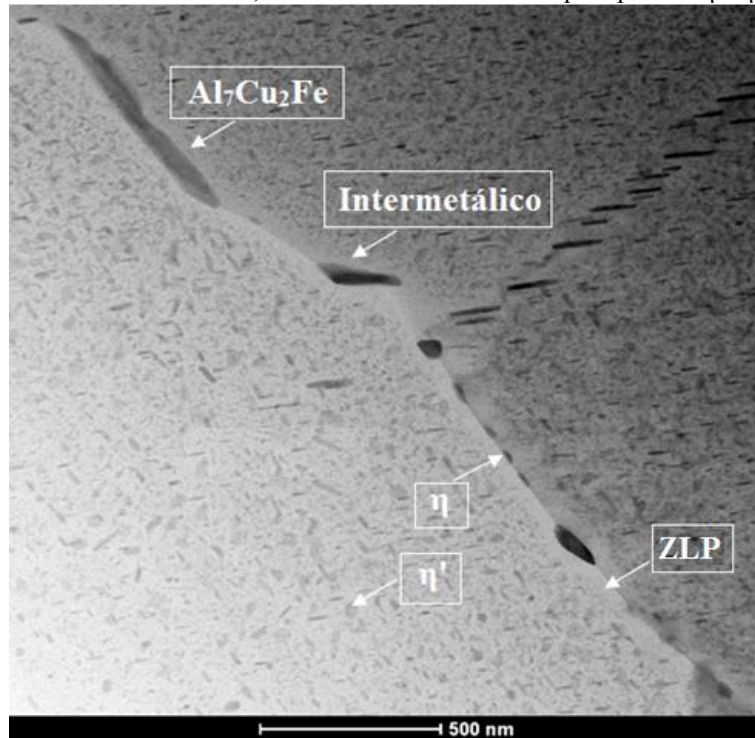
Figura 4.33 - Microanálise em EDS da partícula intermetálica arredondada observada na Figura 4.32.



Fonte: A autora.

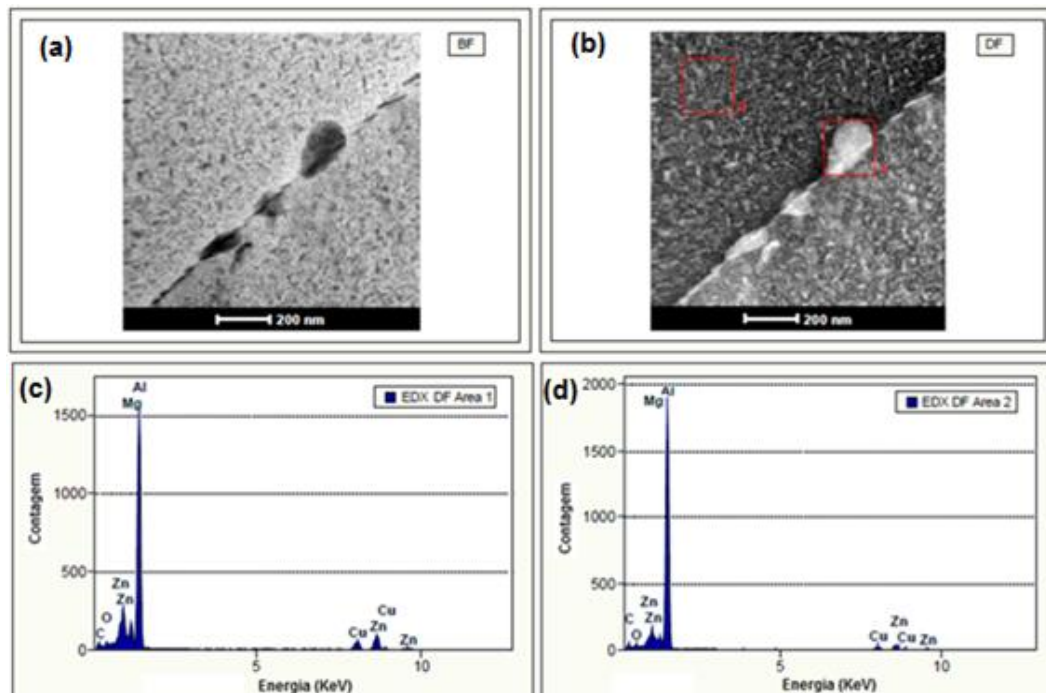
É possível notar na Figura 4.34 a precipitação nanométrica no contorno de grão e no interior da matriz. Observa-se a presença de finos precipitados no interior dos grãos, e no contorno de grão com dimensão aproximada de 50nm com morfologia de placas finas (*platelets*), referente à fase η (MgZn_2) [12, 25, 65]. Observa-se a presença partículas no contorno de grão com morfologia alongada e arredondada com tamanho aproximado de 200nm provavelmente partículas intermetálicas constituinte. Nessa imagem observa-se uma grande partícula alongada, com comprimento aproximado de $1,2\mu\text{m}$, possivelmente uma partícula intermetálica de fase insolúvel $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, caracterizada na literatura [12, 27] pelo formato de agulha com tamanho aproximado de $1\mu\text{m}$. Nesta região observa-se uma região de ZLP de aproximadamente 80nm, segundo Vasudevan [20] a ZLP ocorre, frequentemente, na sequência do processo de envelhecimento no qual não ocorre precipitação em áreas adjacentes aos contornos de grão de alto ângulo, caracterizada pela falta de precipitados.

Figura 4.34 - Micrografia de MET (a) em campo claro (BF) as setas brancas indicam contorno de grão com precipitação de fase η e partículas intermetálicas, ZLP e no interior da matriz precipitados η e η' .



Fonte: A autora.

Figura 4.35 - Micrografia de MET (a) em campo claro (BF) e (b) em campo escuro (DF) indicando a área selecionada para análise em EDS, (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada no contorno de grão e (d) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na matriz.



Fonte: A autora.

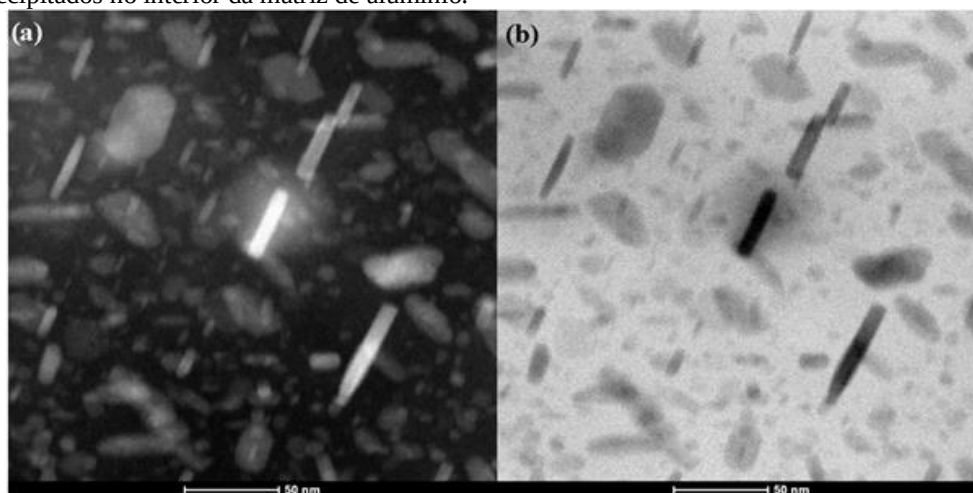
Análise de EDS foi realizada em duas áreas distintas Figura 4.35 (b), (indicado em vermelho), tanto na matriz, como no contorno de grão, a concentração dos elementos em %peso e %atômico é mostrado na Tabela 20. É possível notar nas Figuras 4.35 (c), (d) e Tabela 20 que a composição é a mesma para ambos, ou seja, é constituído de alumínio, zinco, magnésio e cobre, confirmando a presença da fase metaestável η' e a fase em equilíbrio η .

Tabela 20 - Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.35 (c) e (d) para a condição T7451, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Área 1 – Figura 4.35 (c)				
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu
%peso	72,41	13,43	8,25	5,90
%atômico	80,79	6,18	10,22	2,79
Área 2 – Figura 4.35 (d)				
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu
%peso	88,55	3,57	4,77	3,09
%atômico	91,62	1,52	5,48	1,36

Fonte: A autora.

Figura 4.36 – Micrografia de MET em (a) campo escuro (DF) e (b) campo claro (BF) mostrando a distribuição fina de precipitados no interior da matriz de alumínio.

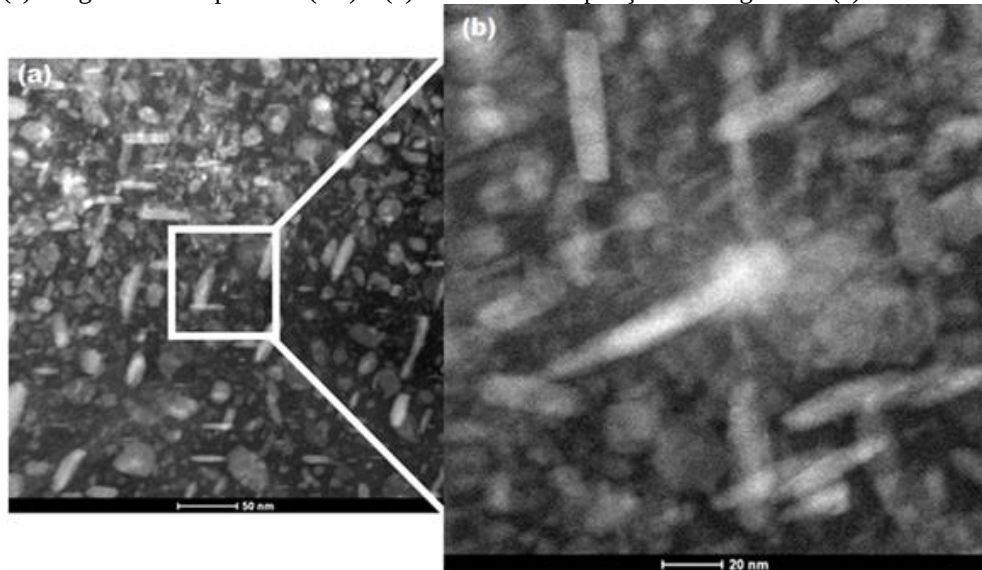


Fonte: A autora.

Por outro lado, nas Figuras 4.36 e 4.37 (a) e (b) com alta magnificação observa-se elevada distribuição de precipitados nanométricos. As fases η são formadas primeiramente nas regiões de defeitos, como contorno de grão, gerando evidências para sua identificação. As estruturas formadas no interior do grão são predominantemente a fase metaestável η' que possui diferentes morfologias de arredondada irregular, placas e em forma de disco e a fase em equilíbrio η , com morfologia arredondada irregular [12, 13, 65]. Desse modo, pode ser notado que as partículas estão alinhadas e bastante espaçadas mostrando baixa densidade de

precipitados, com média de tamanho dos precipitados em forma de placa fina em torno de 40nm e as aciculares (*needles*) entre 50nm para a condição T7451.

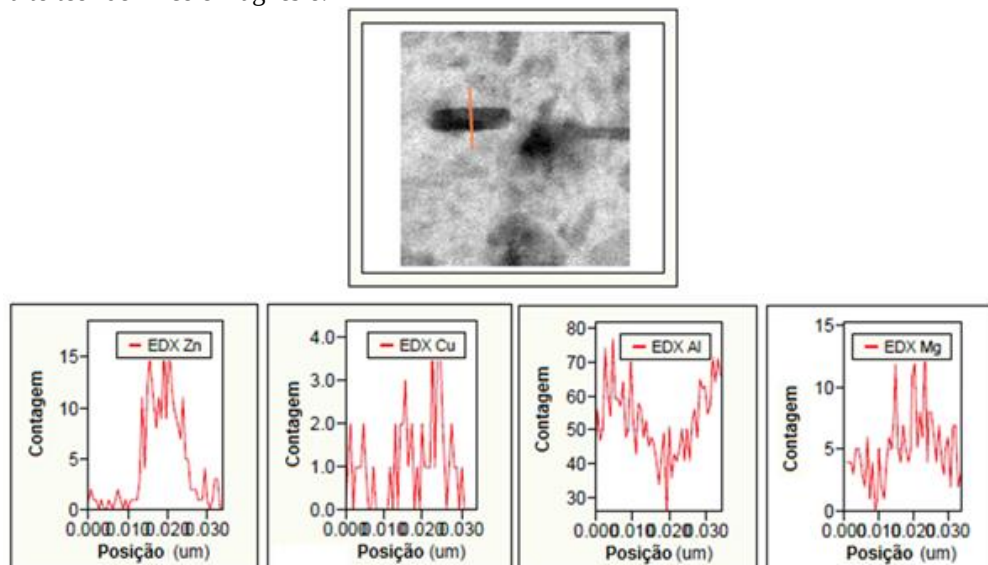
Figura 4.37 – Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo claro (BF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).



Fonte: A autora.

Além disso, foi realizado microanálise em linha para identificar quais elementos estão presentes em maior concentração, como pode ser observado na Figura 4.38. Nesta microanálise foi quantificado um precipitado com alto teor de zinco, magnésio e cobre, portanto o precipitado é de fase $MgZn_2$ (η).

Figura 4.38 – Microanálise em linha de partícula de precipitado para determinar a composição química, indicando alto teor de zinco e magnésio.

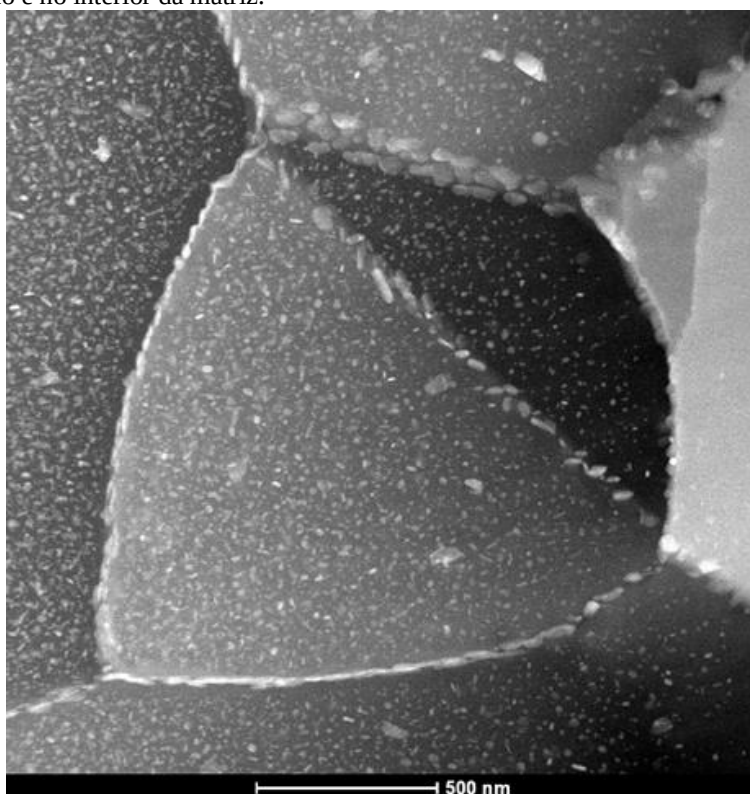


Fonte: A autora.

4.5.2 Condição T6

A figura 4.39 mostra uma micrografia obtida por MET em campo escuro (DF) da amostra envelhecida na condição T6. São observados grãos de tamanhos variados, presença de grande quantidade de precipitados tanto no contorno de grão como no interior da matriz. Observa-se a presença de finos precipitados no interior dos grãos e os precipitados do contorno de grão possuem praticamente a mesma dimensão. Esta condição apresenta uma região de ZLP de aproximadamente 60nm formada nas adjacências do contorno de grão, caracterizada pela falta de precipitados.

Figura 4.39 – Micrografia de MET em mostrando a variação no tamanho de grão e a precipitação nanométrica nos contornos de grão e no interior da matriz.

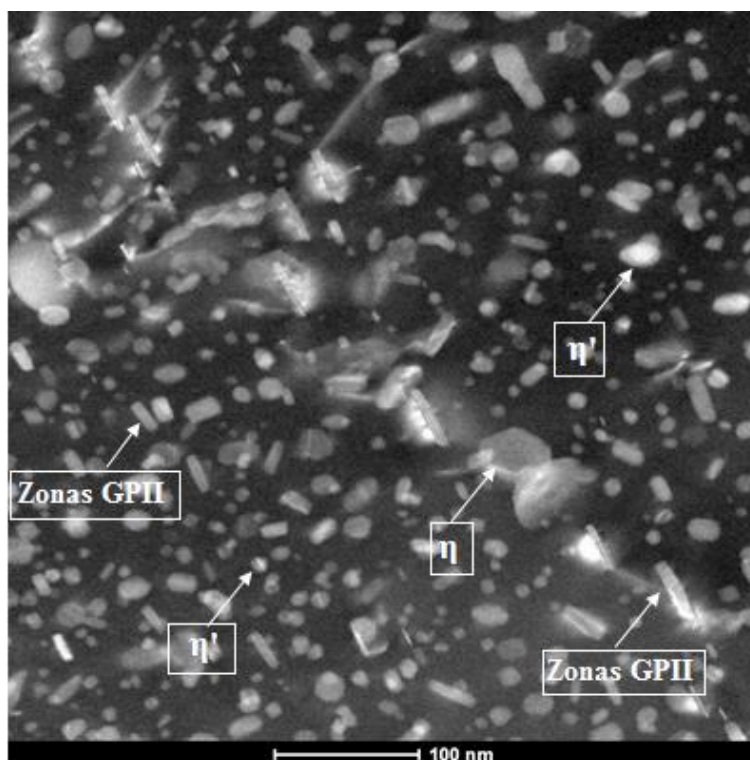


Fonte: A autora.

Na Figura 4.40 observa-se o alinhamento de partículas com dimensão ligeiramente superior aos precipitados presente no interior do grão, observa-se que o espaçamento entre as partículas é pequeno e a maior densidade de precipitados quando comparado com a condição T7451. Também é possível observar partículas com morfologia acicular e arredondada irregular evidenciando ser uma área rica em zonas GPII e precipitados de fase η' , respectivamente. [12]

As zonas GP observadas no MET foram identificadas como zonas GPII que possuem morfologia acicular. As zonas GPI possuem morfologia esférica e são estruturas que ocorrem principalmente durante o envelhecimento natural, sua estabilidade é menor do que a zonas GPII. Desse modo a maioria das zonas GPI não atinge um tamanho crítico para dar origem à fase η' , e acaba se dissolvendo na matriz. Por outro lado, algumas atingem o tamanho de partícula crítica e se transformam em η' . [31, 71]

Figura 4.40 – Microestrutura de MET em campo escuro (DF), revelando a presença de um subgrão na condição T6.

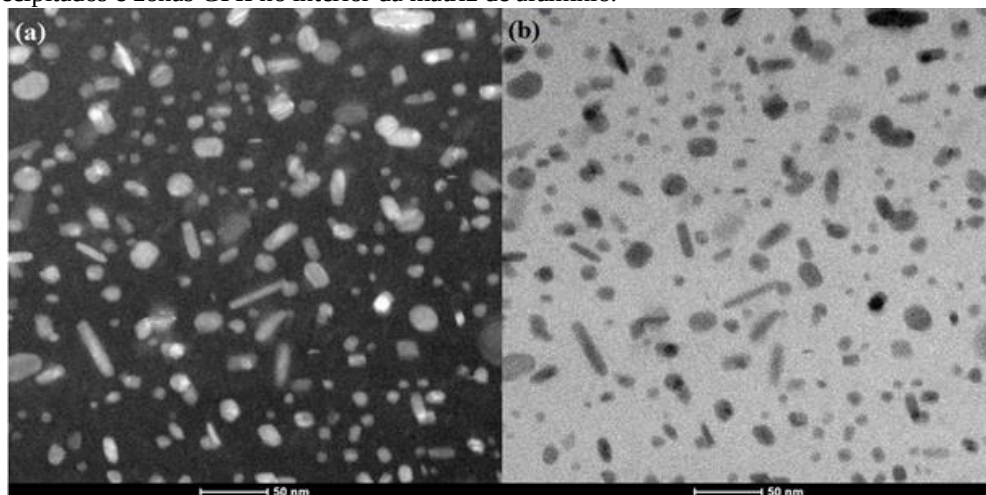


Fonte: A autora.

Na Figura 4.41, observa-se grande quantidade de fases coerente com a matriz, zonas GPII, e semicoerente η' , como esses precipitados são precursoras da fase MgZn_2 (η), pressupõe-se que essa fase, η' , compõe majoritariamente a fração volumétrica de precipitados na condição T6. Desse modo, a dimensão aproximada das partículas acicular (zonas GPII) é de 30nm e das placas finas é de aproximadamente 20nm, indicando que ocorre a transição de fase zonas GPII $\rightarrow$ η' , essa transição ocorre devido cinética da reação que prioriza a nucleação e crescimento dos precipitados e consequente transformação de fase. [15]

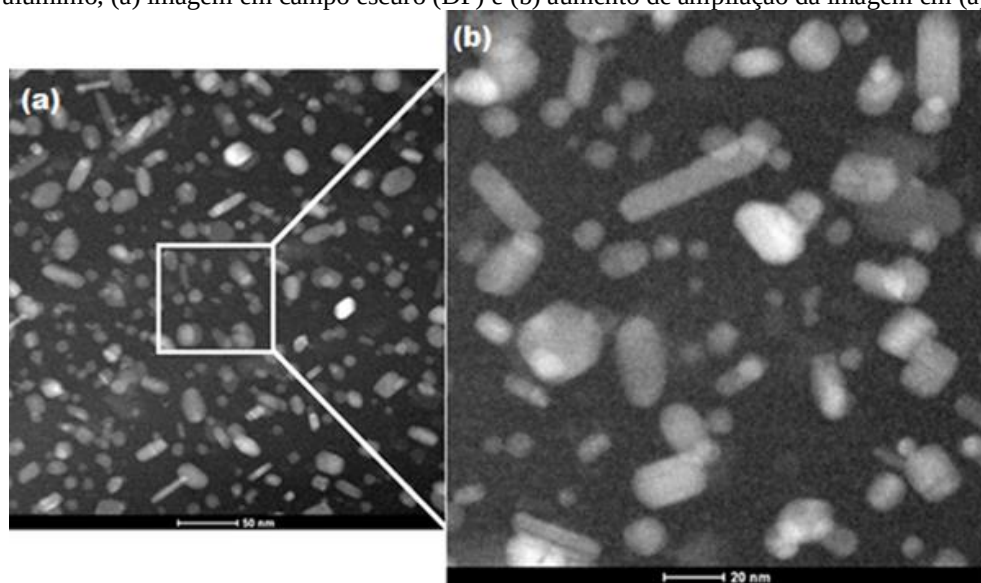
A distribuição das partículas de precipitados e zonas GPII é apresentada na Figura 4.42, onde é possível notar grande densidade dessas partículas no interior da matriz de alumínio.

Figura 4.41 – Micrografia de MET em (a) campo escuro (DF) e (b) campo claro (BF) mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GPII no interior da matriz de alumínio.



Fonte: A autora.

Figura 4.42– Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GPII no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo escuro (DF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).



Fonte: A autora.

Nas Figuras 4.43 (a) e 4.44 (a) observa-se a partícula e a região onde foi realizado a microanálise composicional por EDS em duas áreas distintas, assim como, na Tabela 21 (área 1 – Figura 4.43 (c)) é apresentada a concentração em % peso e % atômica dos elementos alumínio, zinco, magnésio e cobre. Observa-se na Figura 4.43 (b), área 1, a presença de uma partícula com morfologia arredondada irregular, tamanho aproximado de 100nm e alto teor dos elementos alumínio, zinco e magnésio a microanálise de EDS mostrado na Figura 4.43 (c), identificou esta partícula como sendo provavelmente uma partícula de precipitado de fase

MgZn₂. Segundo a literatura [12] essa fase é arredondada irregular e possui tamanho de 1 a 100nm o que corresponde com os resultados obtidos.

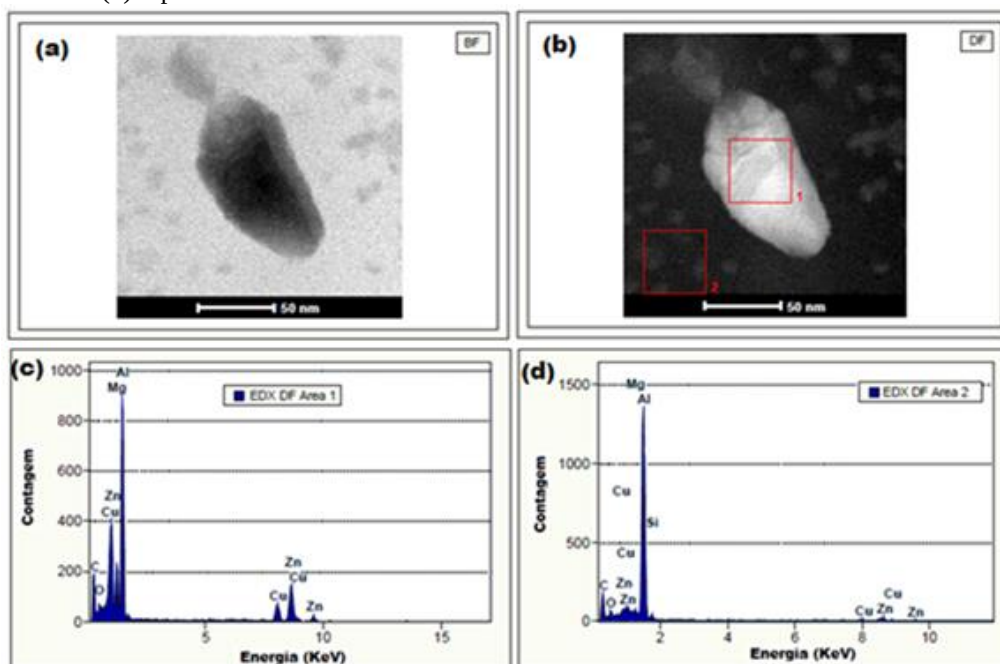
Da mesma maneira foi realizado microanálise apenas no interior da matriz, a Figura 4.43 (b) mostra a área selecionada 2, indicada em vermelho. Com os dados da Tabela 21 (área 2– Figura 4.43 (d)) e o espectro de microanálise de EDS, mostrado a Figura 4.43 (d), nota-se picos relativos aos elementos alumínio, magnésio e zinco, gerando evidências da formação da fase metaestável η' .

Tabela 21 - Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.43 (c) e (d) para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Área 1 – Figura 4.43 (c)					
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	Si
%peso	53.19	24.78	12.25	8.97	0.78
%atômico	65.19	12.53	16.67	4.67	0.92
Área 2 – Figura 4.43 (d)					
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	Si
%peso	90.65	3.78	2.99	0.08	2.47
%atômico	92.53	1.59	3.39	0.03	2.42

Fonte: A autora.

Figura 4.43 – Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na partícula de segunda fase e (d) espectro da microanálise de EDS da área selecionada no interior da matriz.



Fonte: A autora.

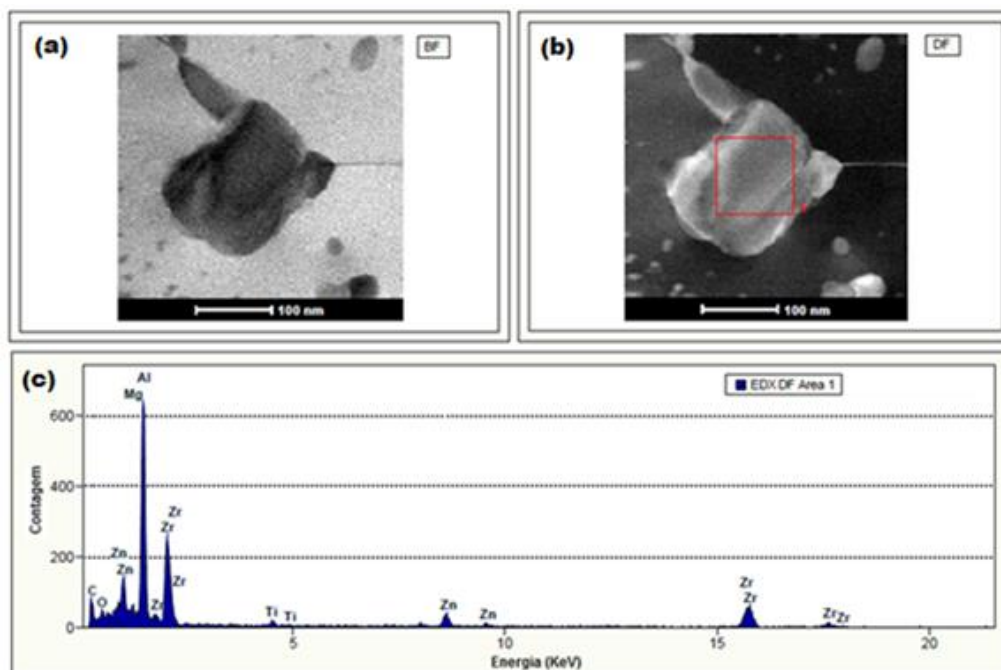
Semelhantemente ao processo realizado anteriormente, outra partícula encontrada, mostrada na Figura 4.44 (b), com morfologia de partícula compacta, tamanho aproximado de 200nm, foi analisada por EDS, o espectro da microanálise é mostrado na Figura 4.44 (c), com picos intensos para alumínio e zircônio, a Tabela 22 traz a concentração dos elementos indicando também que os elementos alumínio e zircônio também estão em maior concentração e possivelmente a fase identificada é uma partícula de dispersóide com composição Al_3Zr . [12, 31]

Tabela 22 - Concentração dos elementos na área selecionada para a condição T6, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Elemento	Al	Zn	Mg	Zr	Ti
%peso	53,57	15,63	1,87	28,81	0,09
%atômico	60,03	21,36	0,98	17,56	0,04

Fonte: A autora.

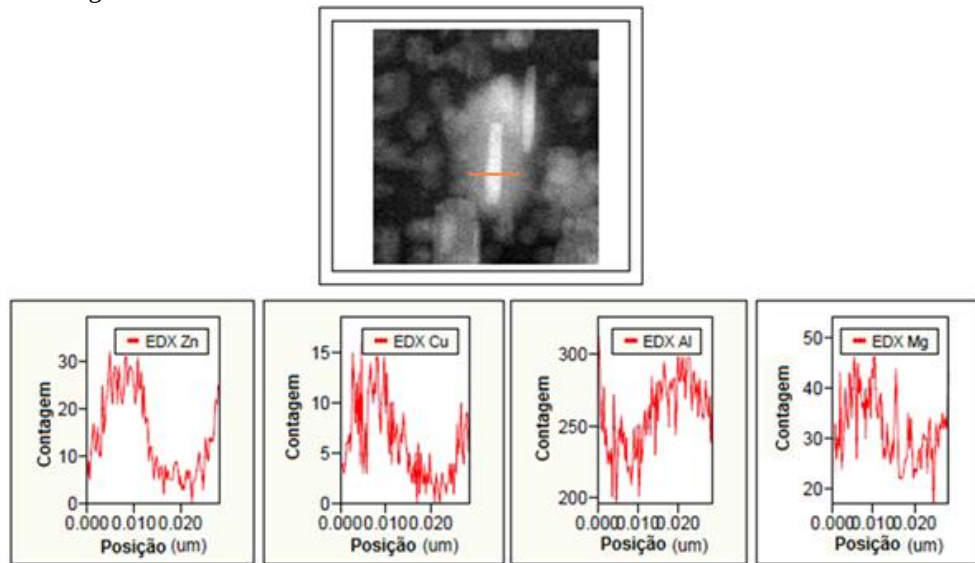
Figura 4.44 – Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área selecionada na partícula de segunda fase.



Fonte: A autora.

A Figura 4.45, mostra a microanálise em linha de um precipitado com alto teor de zinco, magnésio e cobre. Evidenciando de formação da fase de equilíbrio MgZn_2 (η).

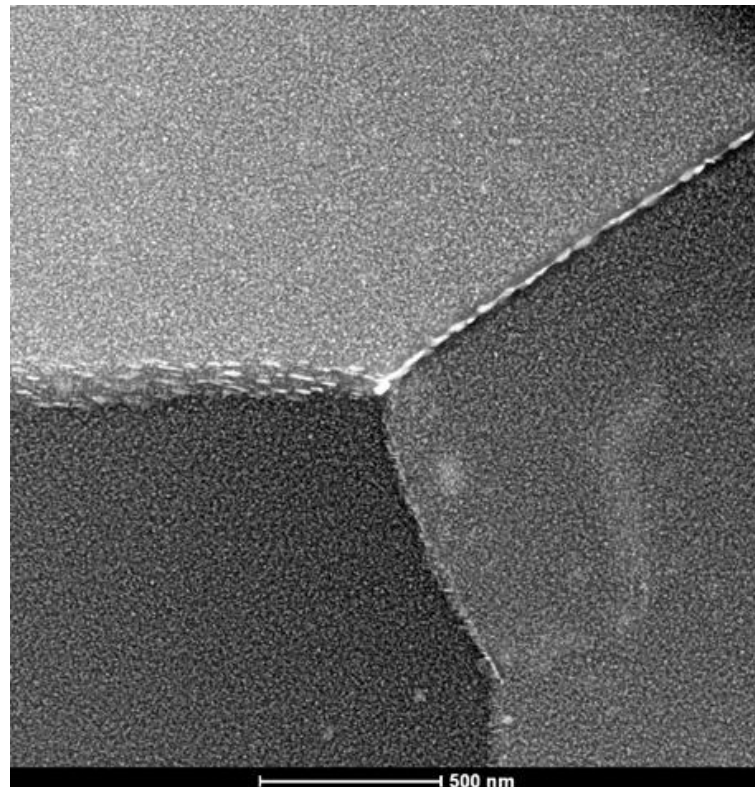
Figura 4.45 – Análise em linha de partícula de precipitado para determinar a composição química, indicando alto teor de zinco e magnésio.



Fonte: A autora.

4.5.3 Condição T6I4-65

Figura 4.46 – Micrografia de MET em campo escuro (DF), mostrando a microestrutura geral da liga AA7050 envelhecida artificialmente na condição T6I4-65 com precipitação de partículas de segunda fase nos contornos de grão e no interior da matriz.

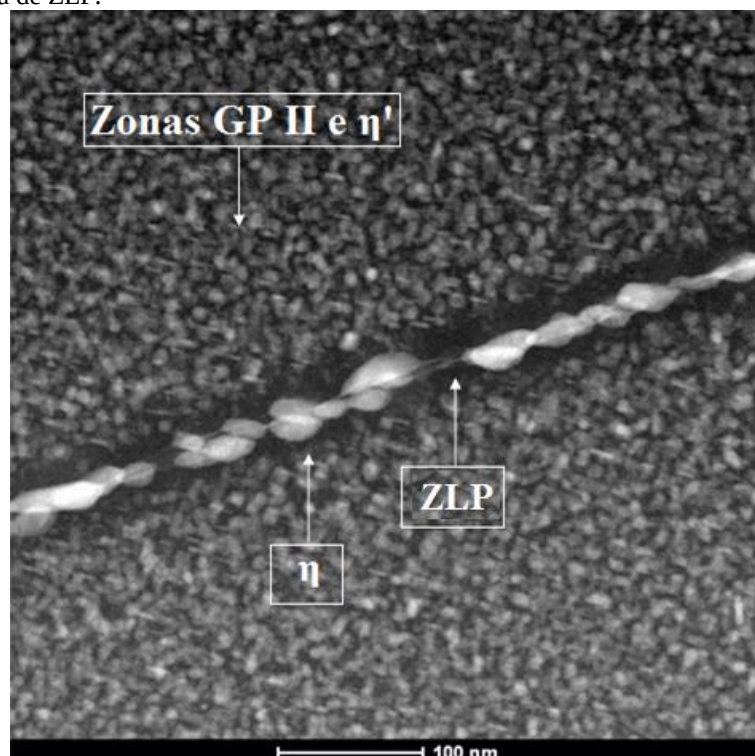


Fonte: A autora.

Na Figura 4.46, observa-se uma visão geral da microestrutura envelhecida artificialmente na condição de duplo envelhecimento T6I4-65, notam-se grãos de igual tamanho, grande densidade de zonas GP II e precipitados no interior e no contorno de grão.

Os precipitados observados na Figura 4.47, presentes no contorno de grão possivelmente são da fase de equilíbrio η , evidenciado pela sua dimensão em torno de 40nm e morfologia arredondada irregular. Observa-se uma região de ZLP de aproximadamente 25nm, próxima ao contorno de grão, caracterizada pela falta de precipitados [20, 21].

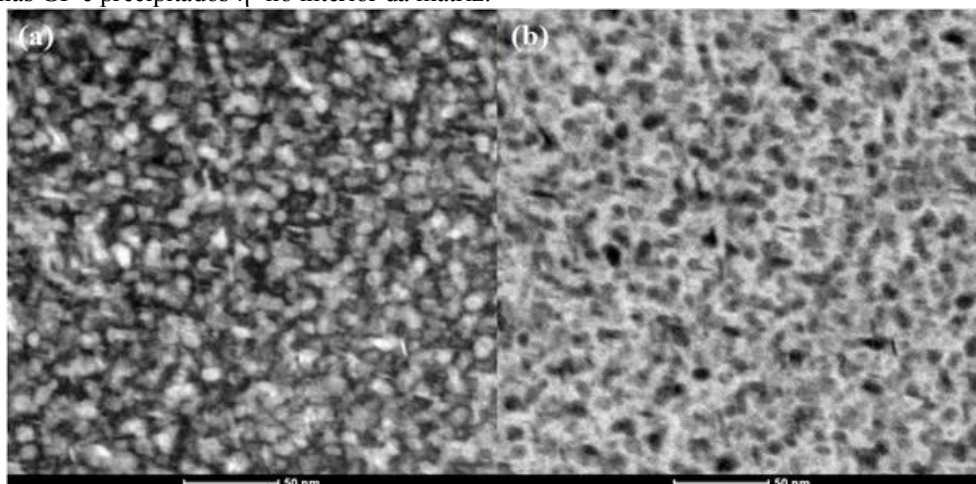
Figura 4.47 - Micrografia de MET em campo escuro (DF) mostrando a distribuição fina de precipitados e a presença de estrutura de ZLP.



Fonte: A autora.

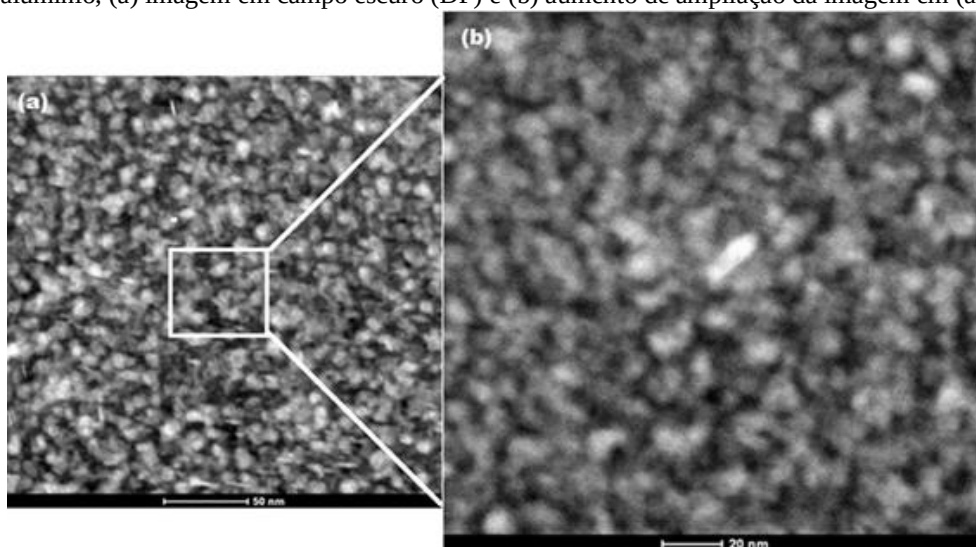
No interior do grão, Figura 4.48, subentende-se uma predominância de zonas GP II. Ou seja, é possível observar uma presença significativa de aglomerados coerentes identificados como zonas GP II precursor da fase metaestável η' que está presente com tamanho aproximado de 10nm. Dessa maneira, a condição T6I4-65 apresenta maior quantidade de precipitados, densamente distribuído aproximando de um aglomerado de átomos de soluto [57, 67]. Ou seja, no interior da matriz de alumínio existe a predominância de uma fina distribuição homogênea de partículas de precipitado com dimensões manométricas, como esta condição é subenvelhecida supõe-se que ocorra a transição de fases zonas GP II $\rightarrow$ η' , como pode ser visto na Figura 4.49.

Figura 4.48 - Micrografia de MET em (a) campo escuro (DF) e (b) campo claro (BF) mostrando a distribuição fina de zonas GP e precipitados η' no interior da matriz.



Fonte: A autora

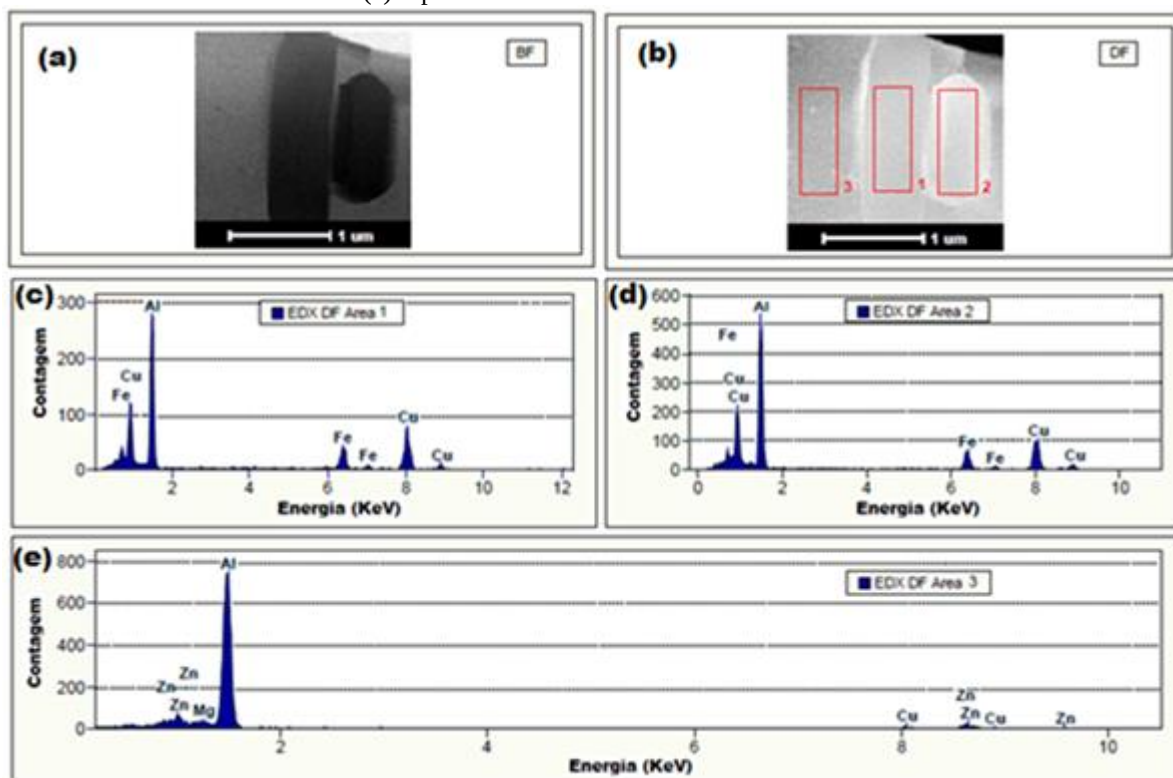
Figura 4.49 – Micrografia de MET mostrando a distribuição fina de precipitados e zonas GP no interior da matriz de alumínio, (a) imagem em campo escuro (DF) e (b) aumento de ampliação da imagem em (a).



Fonte: A autora.

A Tabela 23 mostra a porcentagem dos elementos em peso e atômico, também foram realizados microanálises de EDS em três áreas distintas. Como pode ser visto na Figura 4.50 (b), a microanálise da área 1 e 2, Figura 4.50 (c), (d) e Tabela 23 (área 1-2 – Figura 4.50 (c) e (d)), indicou a presença de um composto rico em ferro, não solubilizada no tratamento térmico imposto, com tamanho aproximado de $1.6\mu\text{m}$, tendo composição aproximada da fase intermetálica $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, com morfologia de agulhas finas [12]. A microanálise da área 3 realizada no interior da matriz é rica em zinco, magnésio e cobre, sugerindo a presença fase semicoerente η' dissolvida por toda matriz, confirmada pela concentração desses elementos mostrada na Tabela 23 (área 3 – Figura 4.40 (e)).

Figura 4.50 – Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS da área 1, (d) espectro da microanálise de EDS da área 2 e (e) espectro da microanálise de EDS da área 3.



Fonte: A autora.

Tabela 23 - Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.50 (c), (d) e (e) para a condição T614-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

23, calculados nas interações por 22,5 (% peso e %atômico).

Área 1 – Figura 4.50 (c)			
Elemento	Al	Fe	Cu
%peso	54,31	21,23	24,43
%atômico	59,04	18,34	22,59

Área 2 – Figura 4.50 (d)			
Elemento	Al	Fe	Cu
%peso	58,76	19,08	22,13
%atômico	63,56	15,67	20,74

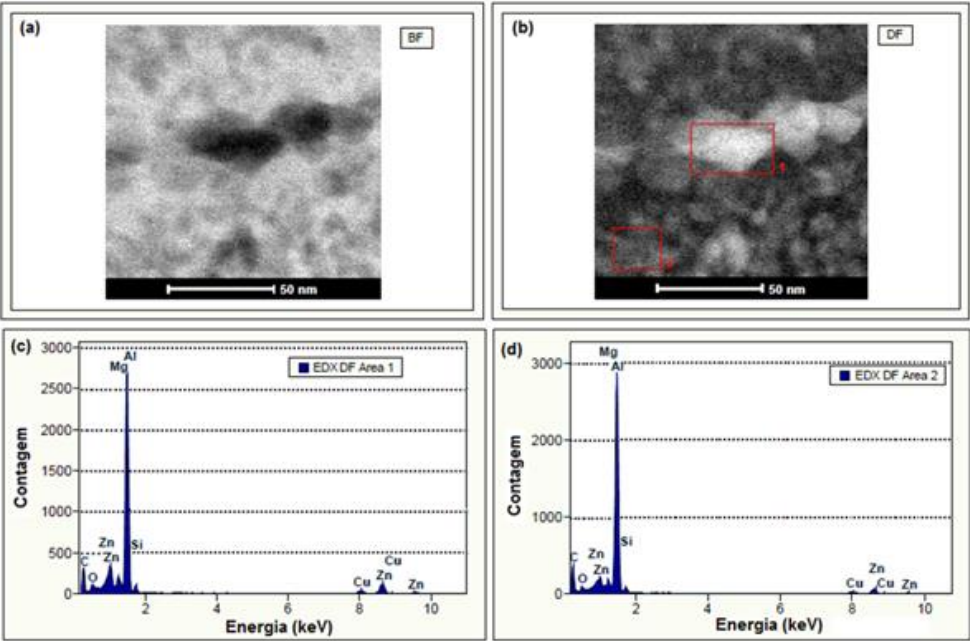
Área 3 – Figura 4.50 (e)				
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu
%peso	87,18	5,56	4,78	2,45
%atômico	91,12	2,45	5,32	1,08

Fonte: A autora.

Como já discutido, no contorno de grão ocorre a precipitação da fase η e na matriz de alumínio da fase metaestável η' e também da fase η . A Figura 4.51 mostra a microanálise de EDS em um precipitado nanométrico no contorno de grão, área 1 da Figura 4.51 (b) e no interior da matriz, área 2 da Figura 4.51 (b). A Tabela 24 traz a concentração dos elementos

na área selecionada na Figura 4.51 (c) e (d). É possível notar que a um baixo teor de soluto, indicando praticamente a mesma composição para as duas áreas. Conforme dito o precipitado do contorno de grão é fase a incoerente η e na matriz a fase pode ser identificada como a semicoerente η' .

Figura 4.51 – Microestrutura de MET em (a) campo claro (BF), (b) campo escuro (DF) indicando a área selecionada para microanálises de EDS, em (c) espectro da microanálise de EDS em um precipitado nanométrico, (d) espectro da microanálise de EDS diretamente na matriz de alumínio.



Fonte: A autora.

Tabela 24 - Concentração dos elementos na área selecionada na Figura 4.51 (c) e (d) para a condição T6I4-65, identificados nas microanálises por EDS (% peso e %atômico).

Área 1 – Figura 4.51 (c)					
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	Si
%peso	79.27	8.89	5.72	3.35	2.74
%atômico	84.90	3.92	6.80	1.52	2.82
Área 2 – Figura 4.51 (d)					
Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	Si
%peso	87.17	3.94	4.49	1.96	2.41
%atômico	89.91	1.67	5.15	0.86	2.39

Fonte: A autora.

A técnica de MET mostrou para as três condições que, embora o tipo de precipitado permanecesse inalterado nas três condições, a densidade e tamanho destes precipitados foram significativamente modificados pelo envelhecimento interrompido. Através da análise por MET, foi possível observar as características microestruturais e a presença de zonas GPII, fase endurecedora η' e equilíbrio η . [7, 12]

Os resultados das análises realizadas na condição T7451 mostraram predominância da transição de fase $\eta' \rightarrow \eta$, ou seja, a fase metaestável η' esta se transformando na fase em equilíbrio η , a presença de zonas GP não foi identificada devido ao superenvelhecimento que ocorre nessa condição, como mostrado na Figura 2.7.

Dessa maneira a condição T6 mostra-se como sendo subenvelhecida, pois acusou a presença de zonas GP II com tamanho aproximado de 30nm e morfologia acicular e partículas com morfologia de placas finas com tamanho aproximado de 20nm identificadas como η' desse modo supõe-se que ocorra a transição de fase zonas GP II $\rightarrow \eta'$, ou seja, as zonas GP II estão se transformando na fase metaestável η' .

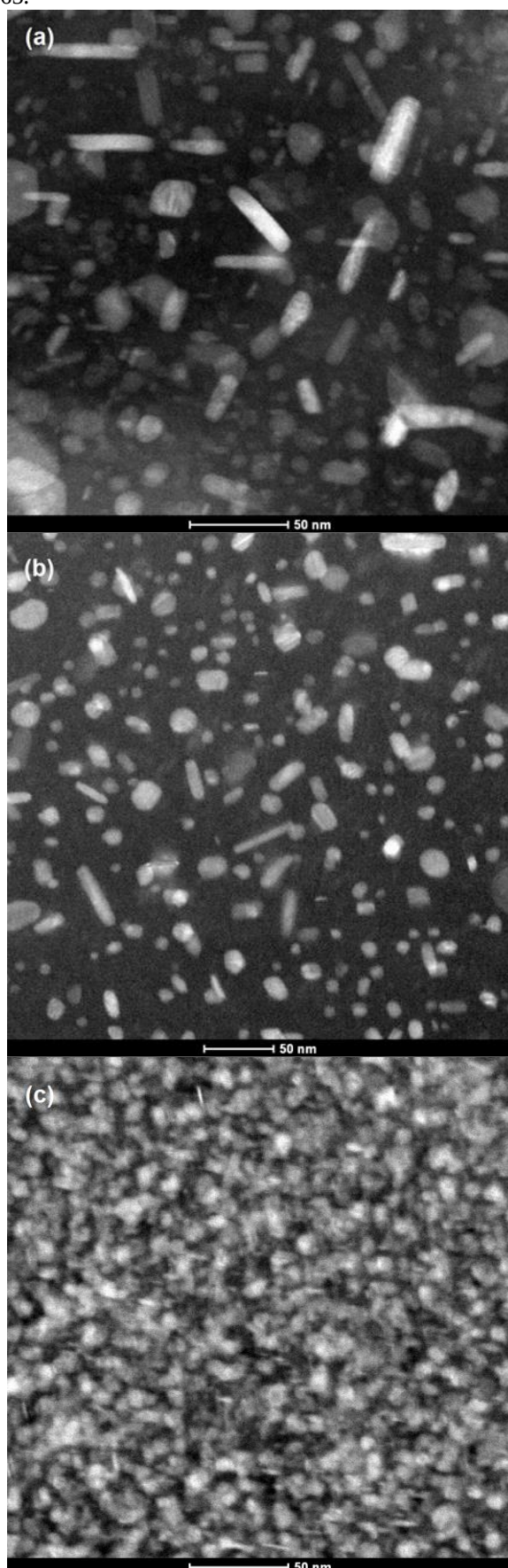
Por outro lado as análises realizadas na condição T6I4-65 mostraram a predominância de finas zonas identificadas como zonas GP II distribuídas homogeneamente na matriz e com tamanho aproximado de 10nm, desta maneira considerou-se essa condição como subenvelhecida, pois ainda não atingiu os patamares de dureza máxima.

A fase metaestável η estava presente nas três condições e precipitou preferencialmente nos contornos de grão com dimensões maiores do que as da matriz.

O tratamento interrompido T6I4-65 apresentou finos precipitados distribuídos homogeneamente na matriz de alumínio, do que os observados na microestrutura T7451 e T6, como pode ser visto na Figura 4.52. Isto sugere que a microestrutura da condição T6I4-65 pode proporcionar uma maior resistência ao movimento das discordâncias do que precipitados maiores e mais espaçados como nas condições T7451 e T6, e este é considerado diretamente o responsável pela melhora nas propriedades mecânicas.

As observações das microestruturas em MET para as condições T7451, T6 e T6I4-65, vem confirmar o que ficou apenas subentendido anteriormente pelas outras técnicas utilizadas, pois elas apenas indicavam a presença das partículas de precipitado que são aquelas que sofrem alterações em sua morfologia, tamanho, distribuição e quantidade através do tratamento térmico de envelhecimento imposto. Esses precipitados são identificados como zonas GP, fase metaestável η' e fase em que equilíbrio η , como seu tamanho é nanométrico sua observação foi possível apenas com a utilização da técnica de MET. Dessa maneira, a MEV nos mostrou uma visão geral da microestrutura e das fases presentes. Por outro lado, a técnica de extração de partículas de segunda fase identificou por DRX a presença da fase Mg_2Zn_{11} , fase em equilíbrio com a fase $MgZn_2$. Isso mostra o quão importante são as técnicas de caracterização e como uma complementa a outra.

Figura 4.52 – Microestrutura de MET mostrando a variação na fração volumétrica de precipitados nas condições (a) T7451, (b) T6 e (c) T6I4-65.



Fonte: A autora.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR AFM.

A análise microestrutural por AFM permitiu determinar a rugosidade superficial das amostras nas condições T7451, T6 e T6I4-65, correlacionando os resultados com a densidade de precipitados presente em cada tratamento, onde os mesmos foram analisados por outras técnicas de caracterização já mencionadas anteriormente.

A Figura 4.53 de (a) a (c) apresenta as imagens de AFM, obtidas das amostras envelhecidas artificialmente nas condições T7451 Figura 4.53 (a), T6 Figura 4.53 (b), e T6I4-65 Figura 4.53 (c). As três amostras foram atacadas com reagente Keller, por tempo aproximado de 30 segundos, para remover preferencialmente a matriz de alumínio ao redor dos precipitados expostos. É possível observar nas imagens uma diferença de rugosidade superficial, ou seja, a condição T7451 mostra baixa rugosidade quando comparado às condições T6 e T6I4-65.

Além disso, é possível observar na Figura 4.54 e Tabela 25 o perfil topográfico em imagem 3D das rugosidades e os valores médios de rugosidades (R_a e R_q) das amostras analisadas, respectivamente. Desse modo, pode ser notado na Figura 4.54 e Tabela 19 que a condição T7451, possui uma superfície menos rugosa ($R_a = 7,65\text{nm}$) quando comparado às condições T6 ($R_a = 8,35\text{nm}$) e T6I4-65 ($R_a = 14,87\text{nm}$). Isto indica que quanto menor for a rugosidade, conseqüentemente, menor é a densidade de precipitados no interior da matriz da liga de alumínio. Por outro lado, a condição T6I4-65 com a rugosidade de $R_a = 14,78\text{nm}$, indica que possui maior densidade de partículas de pequena dimensão distribuída homogeneamente na matriz da liga de alumínio em relação às demais condições, como foi visto na Figura 4.52.

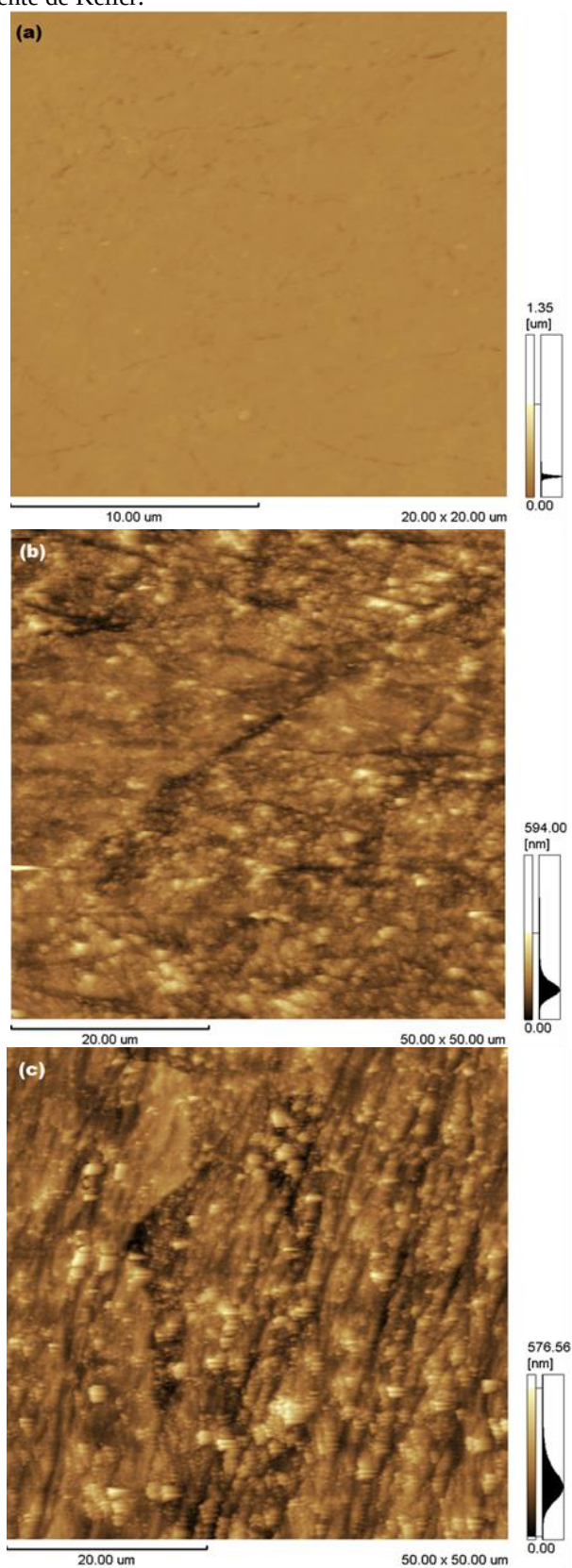
A tabela 25 os parâmetros de rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q) das condições investigadas. Em cada caso, procedeu-se à medição global de um campo de $10 \times 10\mu\text{m}^2$. [69, 70]

Tabela 25 - Parâmetros de rugosidade medidos por AFM.

Condição	T7451	T6	T6I4-65
R_a [nm]	7,65	8,35	14,87
R_q [nm]	9,95	10,56	20,17

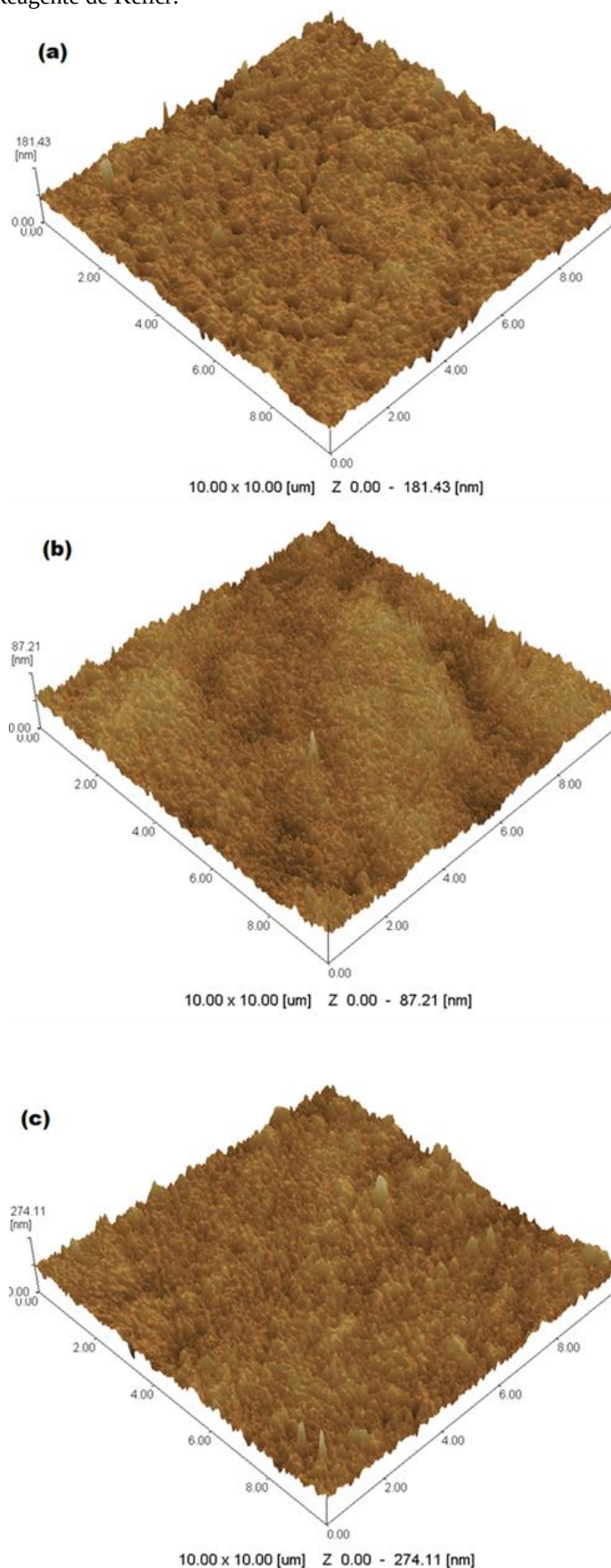
Fonte: A autora.

Figura 4.53 - Análise topográfica por AFM, imagem bidimensional em (a) condição T7451, (b) condição T6 e (c) condição T6I4-65. Reagente de Keller.



Fonte: A autora.

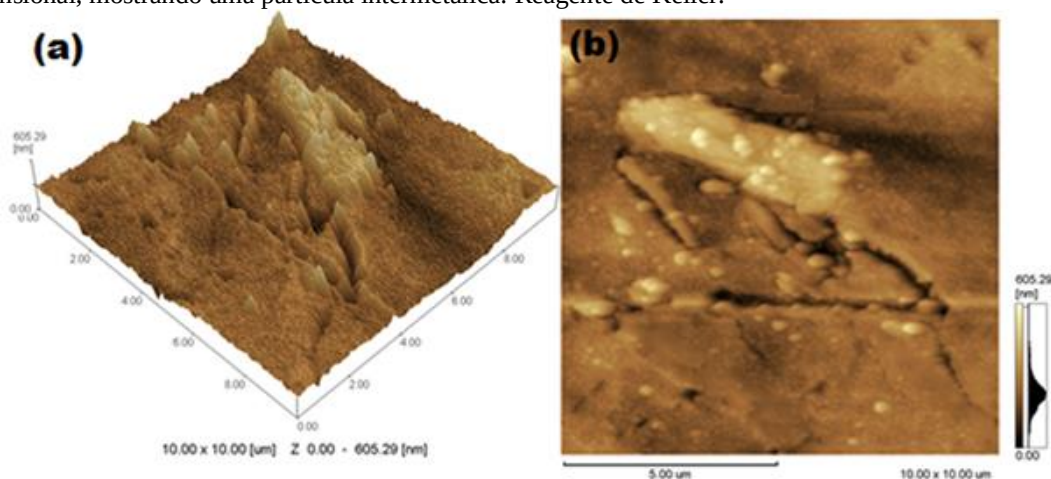
Figura 4.54 - Análise topográfica por AFM, imagem tridimensional em (a) condição T7451, (b) condição T6 e (c) condição T6I4-65. Reagente de Keller.



Fonte: A autora.

No entanto, a presença de partículas de maior dimensão pode aumentar o valor de rugosidade, consequentemente, superestimar os valores de rugosidades. Dessa maneira as análises por AFM foram realizadas preferencialmente em área livre de partículas grosseiras para diminuir esse tipo de erros. Assim, a Figura 4.55 mostra um exemplo típico de partícula intermetálica com tamanho aproximado de $5\mu\text{m}$ na condição T7451, que nesse caso apresentou rugosidade superior às outras condições, superestimando os valores de rugosidades.

Figura 4.55 - Análise topográfica por AFM da condição T7451 em (a) imagem tridimensional e (b) imagem bidimensional, mostrando uma partícula intermetálica. Reagente de Keller.



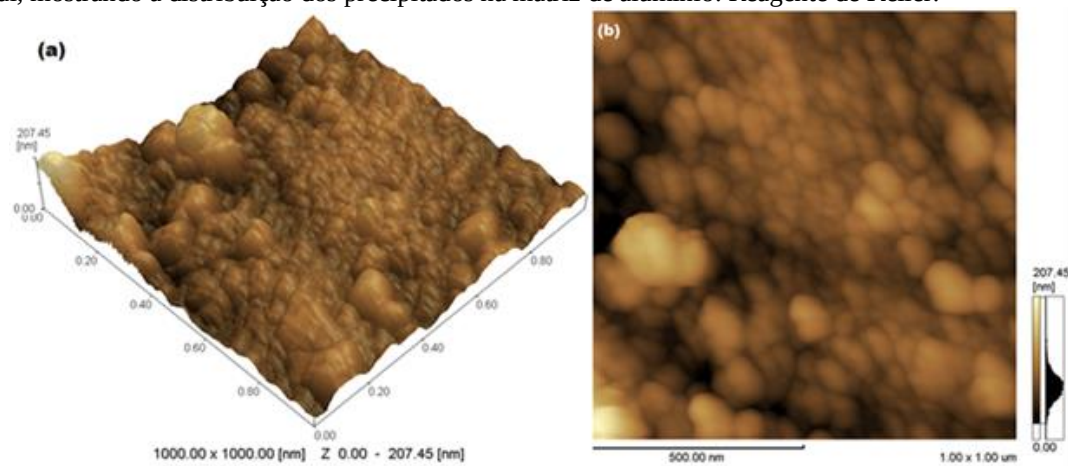
Fonte: A autora.

Portanto, as análises por microscopia de força atômica, AFM, permitiram realizar uma análise qualitativa e quantitativa da superfície das condições proposta nesse trabalho. Os resultados de avaliação topográfica mostraram que a rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q) variaram de um tratamento para o outro. Indicando maior densidade de partículas de pequena dimensão distribuída homogeneamente na matriz da liga de alumínio para condição T6I4-65.

Como a densidade de partículas na condição T6I4-65 foi bastante grande foi possível determinar aproximadamente o tamanho dos precipitados nanométricos para essa condição. Assim, pode ser visto na Figura 4.56, as partículas de menor dimensão possuem tamanho aproximado de 40nm e as maiores em torno de 100nm , tamanho compatível com os resultados obtidos pelo MET. Desse modo conclui-se que a fração volumétrica de zonas GPII e precipitados metaestáveis η' são dominantes nessa condição. Enquanto nas condições T7541

e T6 não foi possível determinar a dimensão dos precipitados devido à baixa rugosidade e pouca definição das partículas.

Figura 4.56 - Análise topográfica por AFM da condição T6I4-65 em (a) imagem tridimensional e (b) imagem bidimensional, mostrando a distribuição dos precipitados na matriz de alumínio. Reagente de Keller.



Fonte: A autora

AFM mostrou ser uma ferramenta qualitativa válida, sendo uma nova proposta para análise exploratória da microestrutura, indicando ser método novo e interessante para realizar a avaliação da densidade de partículas nanométricas. Porém, faz-se necessário um bom procedimento de preparação de amostra e o uso de técnicas complementares.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

De maneira geral, o uso de diferentes técnicas de caracterização permitiu identificar e caracterizar a presença de diferentes partículas de segunda fase nas condições T7451, T6 e T6I4-65 propostas para análise neste trabalho;

Observou que as partículas de precipitados, sendo zonas GP, fase metaestável η' (MgZn_2) e de equilíbrio η (MgZn_2) sofrem alterações em sua morfologia, tamanho, distribuição e quantidade através do tratamento térmico de envelhecimento imposto. As partículas de intermetálicos constituintes são provenientes de processo e não sofrem alterações com o tratamento térmico de envelhecimento;

A técnica mais relevante para a caracterização dos precipitados foi o MET que permitiu determinar a morfologia, tamanho, distribuição, quantidade e composição dos precipitados nanométricos dependentes do tratamento térmico de envelhecimento imposto.

Por outro lado MO permitiu realizar uma primeira avaliação microestrutural das amostras. Do mesmo modo, MEV identificou a presença de fases intermetálicas constituintes, através da morfologia e composição química, e prognosticou a presença de partículas de precipitados, confirmadas através das análises de MET.

A técnica de extração de partículas de segunda fase identificou por DRX a presença da fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, fase em equilíbrio com a fase MgZn_2 . A técnica de AFM se mostrou importante por ser um método novo de caracterização e permitiu correlacionar à rugosidade superficial com a densidade de precipitados presentes nas condições T7451, T6 e T6I4-65.

O trabalho mostrou também a relevância do uso de diferentes técnicas de caracterização e a colaboração individual de cada uma, e como um resultado complementa o outro, tornando os dados obtidos confiáveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar as análises de difração de elétrons para determinar através do padrão de difração as possíveis zonas GP, fase η' e a de equilíbrio η , assim como do uso da microscopia eletrônica de alta resolução (HRMET), que revela micrografias com estruturas manométricas vistas pelo contraste apresentado na matriz.
- b) Realizar as análises no decorrer do tempo de envelhecimento para determinar com exatidão o momento que ocorre às alterações na microestrutura da liga.
- c) Variar o tempo do segundo envelhecimento, exemplo 25°C, e comparar com os resultados obtidos com a temperatura de 65°C utilizada no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] ASM Metals Handbook. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**. v. 2. ASM International Handbook Committee, 2004.
- [2] SVERDLIN, A. Introduction to Aluminum. In: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Handbook of aluminum: Physical Metallurgy and Process**. v. 1. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 1-32.
- [3] ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials**. 5a ed. Londres: Wadsworth Publishing Company, 1998. 854 p. 401 – 411.
- [4] AA - “**Alloy and Temper Designation System for Aluminum – AA H35.1**” – Aluminum Association, E.U.A., 2000.
- [5] ASM Metals Handbook. **Heat Treating**. v. 4. ASM International Handbook Committee, 2004.
- [6] MIL - “**Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicles and Structures – Military Handbook – number 5, version H**”, United States Department of Defense, 1998.
- [7] KATGERMAN, L.; ESKIN, D. Hardening, Annealing, and Aging. In: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Handbook of aluminum: Physical Metallurgy and Process**. v. 1. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 259-304.
- [8] VOORT, G. F. V. Atlas of Aluminum Microstructure. TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Handbook of aluminum: Physical Metallurgy and Process**. v. 1. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 55-156.
- [9] METALS Handbook (1990a). 9th ed. **Metals Park: ASM International**. v. 2, p. 17-22.
- [10] MACKENZIE, D.S.; TOTTEN, G.E. **Analytical Characterization of Aluminum, Steel and Superalloys**. CRC Press of Taylor & Francis Group, New York, 2006. 765 p. 55 – 156.
- [11] ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL. **Aluminum and Aluminum Alloys**. Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, 2000, p. 259 – 343.
- [12] ASM Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**. v. 9. ASM International Handbook Committee, 2004.
- [13] BERG, L. K. *et al.* **GP – zones in Al-Zn-Mg Alloys and their Role in Artificial Aging**. Acta Materialia. V. 49. P. 3443-3451, 2001.
- [14] METALS Handbook (1990a). 9th ed. **Metals Park: ASM International** v. 2, p. 17-22.
- [15] SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.W **Physical Metallurgy and Advanced Materials**. 7^a ed. Amsterdam, Elsevier, 2007. 650 p. 385 – 409.
- [16] MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2^a ed. Nova York: Cambridge University Press, 2009. 856 p. 558 – 593.

- [17] CAHN, R. W., HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. v. 1, 4^a ed. Amsterdam: North-Holland, 1996.
- [18] ESMAEILI, S.; LLOYD, D. J.; POOLE, W. J. **Effect of Natural on the Resistivity Evolution During Artificial Ageing of the Aluminum Alloy AA6111**. Materials Letters, v. 59 p. 575-577, 2005.
- [19] ALUMINUM and aluminum alloys. [S.I]: ASM International, 1993.
- [20] VASUDEVAN, A. K.; DOHERTY, R.D. **Aluminum Alloys – Contemporary Research and applications**. [S.I]; Academic Press, 1989.
- [21] EPLER, M. **Structures by Precipitation from Solid Solution – Metallography and Microstructures**. ASM Handbook, 9, 2004.
- [22] LACKER, V. **Metallurgy of aluminum alloys**. [S.I.]: Wiley, 1967.
- [23] FAN, X. *et al.* **The Microstructural Evolution of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy During Homogenization**. Materials Letters v. 60, p. 1475-1479, 2006.
- [24] LI, X. M.; STARINK, M. J. **Effect of Compositional Variations on Characteristics of Coarse Intermetallic Particles in Overaged 7000 Aluminum Alloys**. Materials Science and Technology. v. 17, p. 1324-1328, 2001.
- [25] ANDREATTA, F. **Local Electrochemical Behavior of 7XXX Aluminum Alloys**. 2004 - 218 f. Tese (Doutorado em Comportamento Eletroquímico de ligas da série 7XXX) - Netherlands Institute for Metals Research, Netherlands, 2004.
- [26] ESKIN, L.D. AND D. Hardening, Annealing, and Aging. In: TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. **Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes**. v.1. Marcel Dekker, New York, 2003. cap. 5, pag 259 – 301.
- [27] JIANG, X. J. *et al.* **Differential Scanning Calorimetry and Electron Diffraction Investigation on Low-Temperature Aging in Al-Zn-Mg Alloy**. Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy Science. v. 31, p. 339-348, 2000.
- [28] KAMP, N.; SINCLAIR, I.; STARINK, M. J. **Toughness-Strength Relations in the Overaged 7449 Al-Based Alloy**. Metallurgical and Materials Science. v. 33A, p. 1125-1136, 2002.
- [29] SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**. 6^a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [30] TOTTEN, G. E., MACKENZIE, D. S. **Physical Metallurgy and Process**. Handbook of aluminum, v.1. New York, 2003.
- [31] BUHA, J.; LUMLEY, R.N.; CROSKY, A.G. **Secondary ageing in an aluminum alloy 7050**. Materials Science and Engineering v. 492, p. 1–10, 2008.

- [32] CHEN, J.; ZHENG, L. **Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA 7055 aluminum alloy**. Materials Science and Engineering A, v.500, p. 34-42, 2009.
- [33] CARVALHO, A.L.M.; VOORWALD, H.C.J. **Influence of shot peening and hard chromium electroplating on the fatigue strength of 7050-T7451 aluminum alloy**. International Journal of Fatigue, Vol. 29, pp. 1282-1291, 2007.
- [34] GONÇALVES, M. **Desenvolvimentos recentes no segmento de ligas de alumínio aeronáutico. Congresso Internacional de alumínio – ABAL 2010**.
- [35] CAMPOS, P. P., **A Influência da Espessura da Camada Produzida por Anodização Crômica (CrO₃) na Vida em Fadiga por Flexão Rotativa, em uma Liga de Alumínio 7050 T7451**, Tese de Mestrado, UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2000.
- [36] MENDOZA, F. B., **Estudo das condições do tratamento térmico da liga 7050**. São José dos Campos (monografia apresentada ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica, para obtenção de título de mestrado), p. 1-8, 1986.
- [37] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Guia Técnico do Alumínio: Tratamento Térmico**. v. 6. 1ª ed. São Paulo: ABAL, 2003.
- [38] VOLVERTON, C. **Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al-Zn-Cu-Mg Alloys**. Acta Materialia. Dearborn, v. 49, n. 16, p. 3129-3142, set 2001.
- [39] SHA, G.; CERREZO, A. **Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050)**. Acta Materialia, Oxford, v. 52, n. 15, p. 4503-4516, set 2004.
- [40] WERENSKIOLD, J.C.; DESCHAMPS, A.; BRECHET, Y. **Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy**. Materials Science & Engineering A, France, v. 293, n. 2, p. 267-274, nov. 2000.
- [41] V. HANSEN, V.; GJONNES, J.; WALLENBERG, L.R. **HREM Study and Structure Modeling of The Z' Phase, The Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys**. Acta Materialia, Oslo v.47, n. 9, p. 2651-2659, jul. 1999.
- [42] HOWARD, R.; BOGH, N.; MACKENZIE, D.S. **Heat Treating Processes and Equipment**. In: TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. Handbook of Aluminum: **Physical Metallurgy and Processes**. v.1. Marcel Dekker, New York, 2003. cap. 19, pg. 888.
- [43] TODA, H. *et al.* **Influence of High-Temperature Solution Treatments on Mechanical on Mechanical Properties of an Al-Si-Cu Aluminum Alloy**. Acta Materialia, n. 58. p. 2014-2025, 2010.
- [44] DESHPANDE N. U. *et al.* **Relationship between fracture toughness, fracture path, and microstructure of 7050 Aluminum Alloy**. Part 1. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998.
- [45] HATCH, J.E., **Aluminum properties and physical metallurgy**. Editado pela ASM. 1984.

- [46] CAYLESS, R. B. C., **Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys**. In: ASM Metals Handbook 2 – Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 1992.
- [47] HANSEN, V. *et al.* **Study and Structure Modeling of The Z' Phase, The Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys**. Acta Materialia, Oslo v.47, n. 9, p. 2651-2659, jul 1999.
- [48] DAVIS J. R. **Microstructures of aluminum alloys**. In: **Aluminum and aluminum alloys, ASM specialty handbook**. Ohio: ASM International, 1993, pp.784.
- [49] SALAMCI E.; COCHRANE R. F. **Investigation of secondary phase particles in spray deposited 7000 series aluminium alloys**. Materials Science and Technology, 2002.
- [50] LUMLEY, R.N., POLMEAR, I.J., MORTON, A.J. **Temper Developments Using Secondary Ageing**. Institute of Materials Engineering Australasia Ltd. Materials Forum v. 28, 2004.
- [51] ASTM - E 92 – 82 - **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. 2003.
- [52] GUPTA, A. K., MAROIS P. H., LLOYD D. J. **Review of the Techniques for the Extraction of Second-Phase Particles from Aluminum Alloys**. Alcan International Limited, Kingston Research and Development Centre, Kingston, Ontario, Canada K7L 5L9. Elsevier Science Inc., 1996.
- [53] ALUMINUM 7050-T7451 (7050-T73651). ASM – **Aerospace Specification Metals Inc.**, n. Acesso em 05 de março de 2013, Disponível em: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA7050T745>
- [54] MUKHOPADHYAY, A. K.; PRASAD, K. S. **Formation of Plate-Shaped Guinier-Preston zones During Natural Ageing of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy**. Philosophical Magazine Letters. v.91. n. 3 p. 214-222, 2011.
- [55] RICE, R. C. *et al.* **Metallic Materials Properties Development and Standardization**, Washington, 2003.
- [56] BUHA, J. *et al.* **Secondary precipitation in an Al-Mg-Si-Cu alloy**. Acta Materialia n. 55 p.3015–302, 2007.
- [57] LUMLEY, R.N., POLMEAR, I. J. MORTON, A. J. **Temper Developments Using Secondary Ageing**. Materials Science Forum, v. 28, 2004.
- [58] XU, C. *et al.* **Influence of ECAP on Precipitate Distributions in a Spray-cast Aluminum Alloy**. Acta Materialia v.53, p.749, 2005.
- [59] GOULART, P. R. *et al.* **Cellular Microstructure and Mechanical Properties of a Directionally Solidified Al-1.0wt%Fe Alloy**. Materials Science Forum. v. 636-637, p. 564-570, 2010.

- [60] LIN J. C. *et al.* **Effect of heat treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution**, Elsevier Ltd., 2005.
- [61] DESHPANDE N. U. *et al.* **Relationship between fracture toughness, fracture path, and microstructure of 7050 Aluminum Alloy**. Part 1. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998.
- [62] SCHMUCK, C. *et al.* **Quantitative analysis of GP zones formed at room Temperature in a 7150 Al-based alloy**. Applied Surface Science. v. 87/88, p. 228-233, 1995.
- [63] WOLVERTON, C. **Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg Alloys**. Acta mater. v.49, p.3129–3142, 2001.
- [64] ASM Metals Handbook. **Alloy Phase Diagrams**. v. 3. ASM International Handbook Committee, 1992.
- [65] MALONEY, S.K., HONO, POLMEAR, K. I.J. RINGER, S.P. **The Chemistry of Precipitates in an Aged Al-2.1Zn-1.7Mg at.% Alloy**. Scripta Materialia, v. 41, n. 10, pp. 1031–1038, 1999.
- [66] LI, X. Z. *et al.* **HREM Study and Structure Modeling of the η' Phase, the Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys**. Acta mater. v. 47, n. 9, p. 2651-2659, 1999.
- [67] BUHA, J., LUMLEY, R.N., CROSKY, A.G. **Microstructural Development and Mechanical Properties of Interrupted Aged Al-Mg-Si-Cu Alloy**. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 37^a p.3130, 2006.
- [68] JANDT D.K., **Atomic Force Microscopy of Biomaterials surface and Interfaces**. V.491, p.303-332, 3001.
- [69] LA GARZA, *et al.* **Study of Precipitates Formed in a Wrought Aluminum Alloy by Means of Atomic force microscopy**. Materials Characterization v.47, p.397– 400, 2002.
- [70] TELEGINSKI, V. *et al.* **AFM study of the effects of laser surface remelting on the morphology of Al-Fe aerospace alloys**. Materials characterization v.74, p.64-76, 2012.
- [71] WERENSKIOLD, J.C.; DESCHAMPS, A.; BRÉCHET, Y. **Characterization and Modeling of Precipitation Kinetics in an Al-Zn-Mg alloy**. Materials Science & Engineering. França, v. 293, n. 2, p. 267-274, nov 2000.
- [72] METHAM, G. W.; VAN DE VOORDE. **Material for High Temperature Engineering Applications**. 1ed. New York: Springer, 2000.
- [73] LIMA L.O. R.; **Estudo sobre o tratamento térmico de envelhecimento interrompido T6I4-65 e influência na propagação de trinca por fadiga em uma liga de alumínio AA7050**. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2014.
- [74] FICHA DE EMERGÊNCIA – **Hidróxido de Sódio e Fenol** - Universidade federal de São Paulo – UNIFESP