

Paulo Mendel Fernandes

**EFEITO DO TEOR DE ZIRCÔNIO E DA
DEFORMAÇÃO A FRIO NO ENVELHECIMENTO DE
LIGAS Al-Zr**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira

Florianópolis
Março de 2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fernandes, Paulo Mendel

Efeito do teor de zircônio e da deformação a frio
no envelhecimento de ligas Al-Zr / Paulo Mendel
Fernandes ; orientador, Carlos Augusto Silva de
Oliveira, 2019.

130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ligas
Al-Zr. 3. Deformação. 4. Envelhecimento. 5.
Precipitação. I. de Oliveira, Carlos Augusto Silva .
II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

Paulo Mendel Fernandes

**EFEITO DO TEOR DE ZIRCÔNIO E DA
DEFORMAÇÃO A FRIO NO ENVELHECIMENTO DE
LIGAS Al-Zr**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 26 de março de 2019.

Prof. Guilherme Mariz De Oliveira Barra, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Enrique Niño Bohórquez, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Orlando Preti, Dr. Eng.
Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC

RESUMO

As ligas Al-Zr apresentam endurecimento após tratamento de envelhecimento devido à formação de precipitados Al_3Zr na microestrutura. Este trabalho objetivou estudar o efeito da concentração de zircônio e da deformação a frio na precipitação e microestrutura das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr no envelhecimento. As ligas foram fundidas a 847°C e solidificadas em molde de cobre resfriado com água, após a solidificação foram cortadas as amostras dos lingotes obtidos. As amostras da liga Al-0,2%p.Zr foram deformadas com 50% de redução de altura e da liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70%. Após deformação as amostras foram envelhecidas a 377°C por 4, 8, 12, 24, 50, 100 e 400 horas e analisadas por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), resistividade elétrica e microdureza. Foi observado que as três condições estudadas (Al-0,2%p.Zr com 50% de deformação e Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de deformação) apresentaram endurecimento máximo com 100 horas de envelhecimento devido a precipitação de intermetálicos Al_3Zr cúbicos e redução do endurecimento após 400 horas devido ao coalescimento desses precipitados. A deformação contribuiu para uma distribuição heterogênea desses precipitados, no qual foram identificados em regiões do contorno e interior dos grãos. Os intermetálicos Al_3Zr cúbicos apresentaram formas globulares e alongadas e uma preponderância em regiões deformadas, ao longo de discordâncias e nos contornos de grão. Tanto o aumento na concentração de zircônio quanto à deformação aplicada contribuíram para a precipitação, porém, o aumento da concentração de zircônio foi mais significativo para o endurecimento das ligas.

Palavras-chave: Ligas Al-Zr. Deformação. Envelhecimento. Precipitação.

ABSTRACT

Al-Zr alloys achieve hardening after aging treatment due to the formation of Al_3Zr precipitates in the microstructure. This work aimed to study the effect of zirconium concentration and cold deformation on the precipitation and microstructure of Al-0.2%wt.Zr and Al-0.32%wt.Zr alloys on aging. The alloys were melted at 847°C and solidified in water-cooled copper mold. After solidification the samples of the alloy 0.2% wt.% was deformed with 50% height reduction and the alloy 0.32% wt. Zr with 50 and 70%. After deformation, the samples were aged at 377°C for 4, 8, 12, 24, 50, 100 and 400 hours and analyzed by optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (MEV), transmission electron microscopy (TEM), spectroscopy dispersive energy (EDS), electrical resistivity and microhardness. It was observed that the three conditions studied (Al-0.2%wt.Zr with 50% of deformation and Al-0.32%wt.Zr with 50 and 70% deformation) showed maximum hardening with 100 hours of aging due to precipitation of cubic Al_3Zr intermetallic and reduction of hardening after 400 hours due to the coalescence of these precipitates. The deformation contributed to a heterogeneous distribution of these precipitates, in which they were identified in regions of the contour and interior of the grain. The cubic Al_3Zr intermetallic presented globular and elongated forms and a preponderance in deformed regions, along discordance and grain boundaries. The increase in the zirconium concentration and the applied deformation contributed to precipitation, however, the increase of the zirconium concentration was more significant for the hardening of the alloys.

Keywords: Al-Zr alloys. Deformation. Ageing. Precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais elementos de liga e tratamentos utilizados nas ligas de alumínio (adaptado de CAVALCANTE, 2016).	30
Figura 2 – a) Variação do limite de escoamento em função da temperatura para diferentes tipos de materiais, no qual as linhas pontilhadas representam os dados relacionados à resistência a compressão. b) Variação da tensão de ruptura após 100 horas em função da temperatura para diferentes materiais. As ligas de alumínio estão em destaque (adaptado de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 2002).	31
Figura 3 – Resistência específica em função da temperatura para algumas ligas metálicas (adaptado de EL-BAGOURY e NOFAL, 2010).	32
Figura 4 – Variação da energia de ativação para auto-difusão em função da energia de ativação para fluência em alta temperatura para diversos materiais (REED, 2006).	33
Figura 5 – Taxa de deformação mínima em função da tensão aplicada para diversas ligas de alumínio sob temperatura de 300 °C (KNIPLING e DUNAND, 2008).	34
Figura 6 – Esquema de como são formados os cabos 3M ACCR produzidos pela empresa 3M (adaptado do site www.3m.com.br).	36
Figura 7– Diagrama de fases do sistema Al-Zr, em que uma composição global é destacada (linha vermelha) para exemplificar uma reação peritética. Os valores entre parênteses são os percentuais em peso (adaptada de SOUZA, 2017).	37
Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Al-Ti. Os valores entre parênteses são os percentuais em peso (adaptada de SOUZA, 2017).	38
Figura 9 – Perfil de concentração de soluto para as ligas Al-0,34% p.Zr e Al-0,20% p.Zr. As linhas tracejadas são as composições nominais de cada liga (adaptada de SOUZA, 2017).	39
Figura 10 – Concentração de zircônio nas regiões dendríticas e interdendríticas para uma liga Al-0,2% p. Zr, na qual a linha tracejada representa à média (adaptada de KNIPLING <i>et al.</i> , 2011).	40
Figura 11 – Micrografia obtida por MEV para uma liga Al-0,67% p.Zr, no qual a região do canal interdendrítico (região entre dendritas) apresenta precipitados maiores e em menor quantidade, comparado a região das dendritas (adaptada de KNIPLING <i>et al.</i> , 2007a).	41
Figura 12– Posições ocupadas na rede cristalina por um átomo soluto para formar uma solução sólida substitucional ou intersticial (adaptado de REED-HILL, 2008).	42
Figura 13 – Taxa de resfriamento em função do teor de soluto para uma liga Al-Zr. A estrutura angular é formada por finas dendritas do precipitado β' (Al_3Zr metaestável com estrutura cúbica). A estrutura acicular é formada por precipitados β (Al_3Zr estáveis com estrutura tetragonal) (adaptado de HORI <i>et al.</i> , 1981).	43

Figura 14 – Macrografias das ligas (a) Al-0,2%p.Zr e (b) Al-0,32%p.Zr na interface metal/molde (adaptada de SOUZA, 2017).	44
Figura 15 - Ilustração esquemática de uma estrutura com solução sólida (a) e estruturas com interfaces coerente (b), semi-coerente (c) e incoerente (d) (adaptado de CAVALCANTE, 2016).	45
Figura 16 – a) Campo claro de uma liga Al-0,34%p.Zr tratada termicamente a 425 °C por 400 horas, no qual é indicado perda de coerência devido a transição estrutural do precipitado Al ₃ Zr. “g” é o vetor de difração. b) é apresentado uma micrografia de uma liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 427 °C por 100 horas (adaptado de KNIPLING <i>et al.</i> , 2007b (a), SOUZA, 2017 (b)).	46
Figura 17– Esquema do mecanismo de Orowan (adaptada de MEYERS, CHAWLA, 2009).	47
Figura 18– a) Campo claro obtido no MET da liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 377°C por 400 horas, em que a seta indica interação precipitado/discordância. b) Campo claro obtido no MET da liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 577 °C por 24 horas, em que as setas indicam anéis de Orowan formados ao redor de precipitados Al ₃ Zr (adaptada de SOUZA, 2017 (a); DALMAGRO, 2018 (b)).	48
Figura 19– a) Imagem de MET em que é indicado o cisalhamento de precipitados por discordância; b) Variação da Tensão de Cisalhamento Projetada Crítica em função do raio dos precipitados para ligas de alumínio (adaptada de CAHN, 1996 (a); RUSSEL e LEE, 2005(b)).	49
Figura 20– Micrografias da liga Al-0,32%p.Zr tratada termicamente a 377°C por 400 horas, em a) Campo claro e em b) Campo escuro com destaque (setas) para os contornos de antifase formados (adaptada de SOUZA, 2017).	50
Figura 21– Resultados experimentais e teóricos dos mecanismos de endurecimento obtidos por Souza (2017) e Knipling <i>et al.</i> (2010) para três ligas de alumínio, no qual o incremento no limite de escoamento ($\Delta\sigma$) está em função do raio dos precipitados ($\langle r \rangle$) (adaptada de SOUZA, 2017).	51
Figura 22– a) Distribuição das tensões de compressão e cisalhamento em um corpo de prova comprimido. b) Regiões de deformação heterogênea em um corpo de prova comprimido (adaptado de RODRIGUES e MARTINS, 2010 (a) e DIETER <i>et al.</i> 2003 (b)).	53
Figura 23- a) Variação da tensão de compressão em função da deformação, em b) é indicado por setas o local em que o corpo de prova fraturou, em c) e d) são apresentados à distribuição da tensão e da deformação por simulação computacional, respectivamente (adaptado de EL-MAGD <i>et al.</i> , 2006).	54
Figura 24 - A) Material com alta energia de falha de empilhamento após deformação, no qual são indicadas as células de discordâncias. B) micrografia obtida por MET de uma liga Al 6063 com redução em área de 60% e tratamento térmico de 350 °C por 5400 segundos com presença de grãos e subgrãos (adaptado de TROEGER e STARKE, 2000(A); FERRARI, 2008 (B)).	56
Figura 25 – (A) Micrografia de um aço inoxidável austenítico após deformação com a presença de deslizamento de discordâncias pela matriz. (B) micrografia de uma liga de alumínio com destaque (seta) para interação	

discordância/precipitado, (adaptado de PADILHA, 2005 (A); FERRARI, 2008(B)).	57
Figura 26 – Micrografia obtida por MEV de uma amostra de alumínio parcialmente recristalizada com destaque para os grãos recristalizados (A e B) (adaptado de HUMPHREYS HATHERLY, 1995).	58
Figura 27 – Campo claro obtido no MET para uma liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 427 °C por 100 horas, no qual é possível observar precipitados ao longo de discordâncias (adaptado de SOUZA, 2017).	60
Figura 28 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento para um aço <i>maraging</i> , em que as temperaturas do tratamento térmico são indicadas (adaptado de VASUDEVAN <i>et al.</i> , 1990).	62
Figura 29 – Variação da energia livre em função da distância entre o precipitado e a matriz, no qual a barreira energética para o crescimento (Δg_a) é evidenciada, juntamente com o gradiente de composição química (Δg^{ab}), α sendo a fase do alumínio e β sendo a fase do precipitado Al_3Zr (adaptado de REED-HILL, 2008).	63
Figura 30 - Diagrama representando o crescimento dos precipitados em virtude do empobrecimento da matriz em soluto (adaptado de REED-HILL, 2008).	64
Figura 31 – Raio médio dos precipitados Al_3Zr em função do tempo de tratamento térmico (adaptado de SOUZA, 2017).	65
Figura 32 – Crescimento do precipitado segundo o efeito <i>Gibbs-Thomson</i> , em que há difusão do zircônio de uma fase de maior concentração na interface (α_2) para uma fase de menor concentração (α_3), ocasionando o aumento da última em detrimento da diminuição da primeira (Adaptada de PORTER, 2009).	66
Figura 33 – Variação do raio médio dos precipitados em função do tempo e temperatura de envelhecimento (adaptada de ZEDALIS e FINE, 1986).	67
Figura 34 – Limite de escoamento em função do envelhecimento para uma liga de alumínio 2014-T4 (adaptado de MIRANDA, 2013).	68
Figura 35 – (A) Variação da microdureza Vickers obtidos das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr tratadas a 377°C em função do tempo de envelhecimento. (B) Variação da microdureza Vickers obtidos para a liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 577°C em função do tempo de envelhecimento (adaptado de SOUZA, 2017(A), DALMAGRO, 2018(B)).	69
Figura 36 – Variação da dureza para a liga Al-0,1%p.Zr em função do tempo de envelhecimento (adaptado de DU, 2006).	70
Figura 37 – (a) Campo escuro da liga Al-0,25%p.Zr envelhecida a 400°C por 120 horas com PDAS. (b) Campo escuro da mesma liga, porém envelhecida por 192 horas (adaptado de CADIRH <i>et al.</i> , 2015).	71
Figura 38 – Diagrama de fases do sistema Al-Fe (adaptada de ALLEN <i>et al.</i> , 1998).	73
Figura 39 – a), b) e c) Micrografias de ligas de alumínio, no qual são indicados os precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si (adaptada de PENAHI, 2009).	74
Figura 40 – Micrografias da liga Al-0,2%Zr. Os precipitados são identificados por seta (adaptada de SOUZA, 2017 (a) e (c), DALMAGRO 2018 (b)).	75

Figura 41– Estruturas cristalinas dos precipitados Al_3Zr $L1_2$ e $D0_{23}$ (adaptada de KUMAR, 1990).	76
Figura 42 – Diagrama de fases da liga Al-Zr com destaque para linha <i>solvus</i> do precipitado Al_3Zr $L1_2$ (adaptada de MURRAY <i>et al.</i> (1992) e HATCH (1984)).	76
Figura 43– Campo escuro das ligas Al-0,2%p.Zr (a) e Al-0,32%p.Zr (b) obtidas por MET envelhecidas a 377°C por 400 horas com precipitados cúbicos. c) Micrografia de MET para os precipitados tetragonais (Adaptado de SOUZA, 2017 (a e b), ZEDALIS e FINE, 1986 (c)).	77
Figura 44 – Microestruturas de uma liga Al-1,5Zr sob três taxas de resfriamento: a) 2×10^2 K/s, b) 2×10^4 K/s a partir do líquido a 1.097°C e c) 2×10^4 K/s a partir do líquido a 1.297°C (adaptado de BRODOVA <i>et al.</i> , 2001). ..	78
Figura 45– Fluxograma das atividades realizadas.	82
Figura 46 – Sequência de corte para obtenção das amostras e suas dimensões em milímetro. (1) representa o lingote obtido, (2) é a seção longitudinal retirada do lingote, no qual foram cortadas seções menores (3) e, posteriormente, as amostras (4).	83
Figura 47 – Esquema da região de média deformação em que foram realizados os ensaios de microdureza, os pontos em vermelhos representam as identificações realizadas no ensaio.	84
Figura 48 – Dimensões em milímetros das amostras utilizadas para medir a resistividade elétrica, em que A) é a liga Al-0,2%p.Zr deformada em 50%, (B) é a liga Al-0,32%p.Zr deformada em 50% e (C) é a liga Al-0,32%p.Zr deformada em 70%.	85
Figura 49 – Microestruturas da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura sem envelhecimento. As setas indicam marcas de identificação do ensaio de microdureza.	89
Figura 50 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura sem envelhecimento.	90
Figura 51– Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura sem envelhecimento.	90
Figura 52– Microdureza das regiões do perfil de deformação na condição sem envelhecimento. Liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura (A) e Liga Al-0,32%p.Zr com 50 (B) e 70% (C) de redução de altura. Os números 1, 2 e 3 representam a zona morta, zona de média deformação e zona de alta deformação, respectivamente.	91
Figura 53 – Variação do tamanho de grão em função do logaritmo do tempo de envelhecimento para as três condições estudadas.	92
Figura 54 - Microestrutura da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura (A) e microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (B) e 70% (C) de redução de altura, as setas indicam os precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si.	94
Figura 55- (A) Microestrutura da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura e (B) Microestrutura da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura, as setas indicam os precipitados onde foram realizadas análises por EDS (Figura 56).	95

Figura 56- (A) EDS da liga Al-0,2%p.Zr e (B) EDS da liga Al-0,32%p.Zr deformadas com 50% de redução de altura.	96
Figura 57 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% ((B) e (C)) de redução de altura. As setas indicam as regiões onde foram realizadas as análises por EDS, conforme Figura 58.	96
Figura 58 – EDS da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% ((B) e (C)) de redução de altura.	97
Figura 59 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% (B) de redução de altura envelhecidas a 377°C por 100 horas. As setas indicam as regiões onde foram realizadas as análises por EDS (Figura 60).	98
Figura 60 – (A) EDS da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% (B) de redução de altura envelhecidas a 377°C por 100 horas.	98
Figura 61 – (A) Campo claro da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura, (B) campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura, (C) campo claro da condição anterior, no qual são indicadas regiões com precipitados ao longo de discordâncias (área circulada) e (D) campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura, no qual é indicado (seta) o acúmulo de discordâncias ao longo do contorno de grão.	100
Figura 62 – (A) Campo claro da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C; (B), (C) e (D) campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, no qual são indicados (seta) precipitados ao longo de discordâncias...101	101
Figura 63 - (A) Campo claro da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, (B) campo escuro da imagem (A) usando a reflexão (200) e (C) é o PDAS obtido da imagem (A).	103
Figura 64 - (A) Campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, (B) campo escuro da imagem (A) utilizando a reflexão (200) e (C) é o PDAS obtido da imagem (A).	104
Figura 65- (A) Campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura, (B) campo escuro de (A) utilizando a reflexão (400) e (C) é o PDAS obtido de (A).....	105
Figura 66 – PDAS obtido da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura. a), b) e c) são microestruturas observadas por campo claro e escuro, respectivamente, obtidas a partir do PDAS mostrado utilizando a reflexão (111)	107
Figura 67 – Variação na resistividade elétrica das ligas Al-Zr estudadas para condição sem envelhecimento e para envelhecimento por 12, 50, 100 e 400 horas a 377°C.	109
Figura 68– Variação da microdureza para as condições sem envelhecimento e envelhecimento a 377°C por 8, 12, 50, 100 e 400 horas para as ligas Al-Zr estudadas.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades mecânicas de diversas ligas (adaptado de BUZINELLI e MALITE, 2008).	29
Tabela 2 – Compilação de resultados sobre composições químicas, envelhecimento e tipos de precipitados para ligas de alumínio (adaptado de SOUZA, 2017).	79
Tabela 3- Composição química das ligas estudadas em porcentagem em peso.81	
Tabela 4 – Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.	103
Tabela 5 – Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.	104
Tabela 6– Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.	106
Tabela 7– Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.	106

LISTA DE ABREVIATURAS

MO - Microscópio óptico

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

MET - Microscópio eletrônico de transmissão

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

CFC - Cúbico de face centrada

CCC - Cúbico de corpo centrado

TCPC - Tensão de Cisalhamento Projetada Crítica

PDAS - Padrão de difração de área selecionada

ERE - Elétrons Retro-espalhados

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - Fator que envolve os coeficientes de proporcionalidade
 σ - Tensão fixa do ensaio
n - Expoente de tensão
Q - Energia de ativação para fluência
R - Constante universal dos gases
T - Temperatura do ensaio
D - Coeficiente de interdifusão química
 N_{Al} - Fração atômica de alumínio
 D_{Al} - Coeficiente de difusividade intrínseca do alumínio
 N_{Zr} - Fração atômica de zircônio
 D_{Zr} - Coeficiente de difusividade intrínseca do zircônio
 C_S - Solubilidade no sólido
 K_0 - Coeficiente de solubilidade (razão entre o coeficiente de solubilidade no sólido (C_S) e o coeficiente de solubilidade no líquido (C_L))
 C_0 - Composição nominal da liga
 f_s - Fração solidificada
M - Fator de Taylor para matriz
 G_{AL} - Módulo de cisalhamento da matriz de alumínio
b - Vetor de Burgers
 ν - Módulo de Poisson da matriz
L - Distância entre os precipitados
 $\langle \bar{r} \rangle$ - Raio médio dos precipitados
 G_{Al} - Módulo de cisalhamento da matriz
 G_p - Módulo de cisalhamento do precipitado
 χ - Constante de valor igual a 2,6
 δ - Grau de desajuste do precipitado com a matriz
 ν_p - Módulo de Poisson do precipitado
f - Fração volumétrica dos precipitados
 Γ - Energia de deformação de uma discordância
 $\Delta\sigma$ - Incremento no limite de escoamento da liga
 $\Delta\sigma_{ow}$ - Incremento no limite de escoamento pelo mecanismo de Orowan
 $\Delta\sigma_{coe}$ - Incremento no limite de escoamento pelo mecanismo de Coerência
 $\Delta\sigma_{ord}$ - Incremento no limite de escoamento pelo mecanismo de Ordem
 γ_{caf} - Energia por unidade de área do plano de deslizamento envolvido na formação do contorno de antifase
T - Tempo necessário para ocorrer à dureza máxima no envelhecimento

t_0 – Constante

Q - Energia de ativação para precipitação

Δg_α - Energia interfacial entre o precipitado e a matriz

$\Delta g^{\alpha\beta}$ - Energia química livre entre a matriz e o precipitado

I - Taxa de transferência por segundo do átomo de soluto da matriz para a partícula

S - Número de átomos na superfície formada

ν - Frequência de vibração atômica

k - Constante de *Boltzmann*

N_B^β - Concentração de soluto no precipitado, N_B^∞ - concentração do soluto na matriz antes do crescimento dos precipitados

N_B^α - Concentração do soluto na matriz após o fluxo deste para os precipitados

r_0 – Raio médio inicial

K_r - Taxa de coalescimento

t - Tempo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	Objetivo Geral.....	25
1.1.2	Objetivos específicos.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	LIGAS DE ALUMÍNIO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	27
2.2	SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Al-Zr.....	36
2.2.1	Distribuição do soluto após solidificação.....	38
2.3	SOLUÇÃO SÓLIDA.....	41
2.4	INTERAÇÃO PRECIPITADO/MATRIZ.....	44
2.5	MECANISMOS DE ENDURECIMENTO.....	46
2.5.1	Orowan.....	46
2.5.2	Endurecimento por Módulo.....	48
2.5.3	Endurecimento por Coerência.....	49
2.5.4	Endurecimento por Ordem.....	50
2.6	DEFORMAÇÃO PLÁSTICA.....	52
2.6.1	Recalque.....	52
2.6.2	Aspectos microestruturais da deformação.....	54
2.6.3	Recristalização.....	57
2.7	PRECIPITAÇÃO EM LIGAS Al-Zr.....	59
2.7.1	Cinética de precipitação.....	61
2.7.2	Cinética de coalescimento dos precipitados.....	63
2.7.3	Tratamento térmico de precipitação em ligas Al-Zr.....	67
2.8	PRECIPITADOS NAS LIGAS Al-Zr.....	72
2.8.1	Precipitados à base de ferro, silício e alumínio.....	72
2.8.2	Precipitados Al ₃ Zr.....	75
3	MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1	MATERIAIS.....	81
3.2	MÉTODOS.....	81
3.2.1	Corte das amostras.....	82
3.2.2	Forjamento.....	83
3.2.3	Envelhecimento.....	83
3.2.4	Ensaio de microdureza.....	84
3.2.5	Resistividade Elétrica.....	84
3.2.6	Microscopia Óptica – MO.....	86
3.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	86
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....	87

4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	89
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	89
4.1.1	Perfil de deformação heterogênea.....	89
4.1.2	Tamanho de Grão.....	92
4.1.3	Caracterização dos precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si.....	93
4.1.4	Análise da distribuição de zircônio, ferro e silício na matriz de alumínio.....	96
4.1.5	Heterogeneidades de deformação.....	99
4.1.6	Caracterização dos precipitados Al_3Zr	102
4.2	RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	108
4.3	MICRODUREZA.....	109
5	CONCLUSÕES.....	113
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS.....	117

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio se destacam entre os materiais de engenharia devido à resistência específica, condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, baixa densidade e elevada ductilidade. Porém, a baixa resistência mecânica e o baixo ponto de fusão limitam esses materiais em diversas aplicações, principalmente as que exigem termoresistência (BOOTH-MORRISON *et al.*, 2011). As propriedades dessas ligas podem ser alteradas através de mudança de composição química, trabalho mecânico e tratamento térmico, como também a junção desses (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2015); (ASM, Heat Treater's Guide, 1996). O tratamento térmico de envelhecimento se destaca entre as ligas de alumínio, principalmente para as ligas endurecíveis por precipitação, esses materiais apresentam precipitados que aumentam a resistência mecânica (MIRANDA, 2013).

As ligas Al-Zr se destacam entre as ligas endurecíveis por precipitação devido à formação de precipitados Al_3Zr de escala nanométrica e distribuídos homogeneamente pela microestrutura. Esses precipitados formam uma interface coerente com a matriz de alumínio, de modo que impeçam ou dificultem a movimentação de discordâncias (CADIRH *et al.*, 2015); (DU, 2006). A baixa taxa de coalescimento desses intermetálicos, por exemplo, favorece a manutenção da resistência mecânica dessas ligas em altas temperaturas (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.*, 2008); (DU, 2006).

Diversos trabalhos científicos estudaram o endurecimento das ligas Al-Zr submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento, de modo que essas possam alcançar um estado de endurecimento máximo devido à precipitação; caso sejam realizados tratamentos muito prolongados a liga pode apresentar redução da dureza devido ao coalescimento dos precipitados. O endurecimento dessas ligas depende tanto das condições do tratamento térmico (temperatura e tempo de envelhecimento) quanto da composição química (SOUZA, 2017); (CADIRH *et al.*, 2015); (KNIPLING *et al.*, 2008); (DU, 2006). Por exemplo, as ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr apresentaram endurecimento máximo após 100 horas de envelhecimento a 377°C e redução da dureza após 400 horas (SOUZA, 2017).

A distribuição do soluto (zircônio) na matriz (perfil de concentração de soluto) assim como a composição química nominal dessas ligas contribuem para o mecanismo de precipitação. Quanto maior a concentração de soluto em determinada região da microestrutura maior será a força motriz química para precipitação, de modo que em

regiões com maior concentração formem precipitados menores e em maior quantidade, em comparação com as regiões com menor concentração. A composição química nominal da liga também influi na precipitação através do mesmo mecanismo, de modo que ligas mais concentradas em soluto tendem a apresentar precipitados menores e em maior quantidade, em comparação com as ligas menos concentradas (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.*, 2007b). A adição ou presença de outros elementos químicos nas ligas Al-Zr pode tanto acelerar a precipitação quanto aumentar a resistência mecânica (SOUZA, 2017d).

Os precipitados Al_3Zr podem se formar na matriz de alumínio de forma homogênea ou heterogênea. O último caso é mais comum e trata da precipitação dessas partículas em sítios preferenciais da microestrutura, como contornos de grão, átomos de impureza, vazios e discordâncias. A deformação plástica pode aumentar esses sítios preferenciais, já que ocasiona um aumento na densidade de discordâncias. As bandas de cisalhamento e de deformação, por exemplo, são comuns em materiais dúcteis deformados, de modo que essas regiões são sítios preferenciais para nucleação de precipitados. Logo, a deformação plástica pode ser uma alternativa para aumentar a quantidade de precipitados nas ligas Al-Zr e assim aumentar a resistência mecânica da mesma (CADIRH *et al.*, 2015); (REED-HILL, 2008); (TOTTEN *et al.*, 2003).

A microestrutura dessas ligas pode variar através do tipo de conformação mecânica empregado na deformação plástica, de modo que também influencie o mecanismo de precipitação. O recalque é um tipo de conformação mecânica que ocasiona zonas com graus de deformação plástica distintos no material. Após recalque as amostras apresentam uma zona sem deformação (zona morta), com média e com alta (FIGUEIREDO *et al.*, 2018). Esse perfil de deformação influi nas ligas endurecíveis por precipitação, pois o material pode apresentar características microestruturais distintas, assim como também pode apresentar uma distribuição distinta dos precipitados.

As ligas Al-Zr ainda são pouco estudadas, mesmo apresentando grandes potencialidades. Portanto, este trabalho teve por objetivo o estudo da influência da concentração química de Zr, quantidade de deformação e condições de envelhecimento na microestrutura e dureza dessas ligas. Foram realizadas as análises de microdureza, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão e resistividade elétrica a fim de correlacionar as variáveis do estudo (concentração química e

deformação) e o tempo de envelhecimento com a precipitação e as modificações microestruturais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a influência do teor de zircônio, quantidade de deformação e o tempo de envelhecimento na precipitação das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Analisar as microestruturas obtidas por microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão e por espectroscopia de energia dispersiva;
- II. Analisar a microdureza e resistividade elétrica das ligas Al-Zr sob envelhecimento;
- III. Estudar a influência do envelhecimento a 377°C nos tempos de 4, 8, 12, 24, 50, 100 e 400 horas na microestrutura, microdureza, resistividade elétrica e precipitação nas ligas Al-Zr;
- IV. Estudar o efeito da deformação de 50 e 70% na microestrutura, propriedades e precipitação das ligas Al-Zr;
- V. Estudar a influência do teor de zircônio nas propriedades e precipitação das ligas Al-Zr.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGAS DE ALUMÍNIO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

A aplicação de um material em determinado projeto de engenharia pode ser determinada tanto pelas propriedades mecânicas quanto pelas condições ambientais em que o mesmo é empregado, logo, parâmetros como tempo e temperatura de uso e propriedades como ductilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão podem auxiliar na seleção dos materiais para determinado setor industrial (AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK, 1992).

Na indústria automotiva, por exemplo, materiais leves são privilegiados, na maioria dos casos, devido à economia de combustível que os mesmos podem proporcionar, permitindo uma maior eficiência do automóvel (BOOTH-MORRISON *et al.*, 2011). As ligas Al-Mg e Al-Mg-Si são aplicadas na indústria automotiva por serem leves e resistentes, de modo a concorrer com aço e outras ligas nessa aplicação (SUSAI *et al.*, 2011).

O alumínio puro possui determinadas limitações nas suas propriedades que dificultam sua aplicação na indústria, no qual se pode destacar a baixa resistência mecânica (12,7 MPa) e o baixo ponto de fusão (660°C). A adição de elementos de liga assim como tratamentos termomecânicos são alternativas para adequarem o alumínio a aplicações que até então vinham sendo desempenhadas por outras classes de materiais (ABAL, 2019); (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2015).

A formação de ligas metálicas com o alumínio (ligas de alumínio) permitiu o aumento das aplicações desse material devido ao aumento da resistência mecânica, termoresistência, resistência à corrosão, etc. Entre essas aplicações destacam-se setores como fabricação de veículos e motocicletas, eletrodomésticos, portões, embalagens para bebidas e alimentos, transmissão de eletricidade, aeronaves, aplicações espaciais, etc (KACAR E GÜLERYÜZ, 2015); (ZHOU *et al.*, 2012).

As ligas de alumínio apresentam diversas características atrativas para o setor industrial e tecnológico, entre elas: baixa densidade (2,69g/cm³), elevada condutividade elétrica e térmica, resistência à oxidação, abundância do Al na natureza, termoresistência, etc (SMALLMAN *et al.*, 2014); (WESTERMANN, 2009). A condutividade térmica, por exemplo, favorece a aplicação dessas ligas em trocadores e dissipadores de calor podendo substituir o aço nessa aplicação devido à contribuição da condutividade térmica do alumínio que é cerca de 4,5

vezes maior que a do aço. Nas aplicações que exigem níveis elevados de resistência mecânica, se destacam as ligas endurecíveis por precipitação em que as principais são as ligas Al-Cu, Al-Zn e Al-Mg (ABAL, 2017); (WEINGAERTNER, 1990); (*ALUMINUM STANDARD AND DATA*, 1988).

O alumínio quando em contato com oxigênio forma o óxido Al_2O_3 na superfície, também chamado de alumina. Essa camada superficial de óxido é responsável por proteger as camadas mais internas da oxidação, já que a difusividade do oxigênio é diminuída, de modo a favorecer a resistência à corrosão das ligas de alumínio (ABAL, 2019); (*ALUMINUM STANDARD AND DATA*, 1988). A resistência a corrosão das ligas de alumínio permite sua aplicação em embalagens de produtos alimentícios e remédios como também em estruturas com estética superficial e resistência a oxidação (ABAL, 2019); (CALLISTER, 2012); (WEINGAERTNER, 1990).

As ligas de alumínio possuem nomenclaturas específicas conforme o elemento de liga adicionado, segundo classificação da *Aluminum Association*, de modo que os quatro primeiros dígitos da nomenclatura representam os elementos químicos presentes na liga (WEINGAERTNER, 1990).

Os tratamentos aplicados nas ligas de alumínio são representados na nomenclatura da mesma (após os quatro primeiros dígitos) por letras, no qual “F” representa o estado como fabricada, “O” o estado recozido, “W” o estado solubilizado, “H” o estado encruado e “T” para as ligas tratadas termicamente. Os números ou letras encontrados após as citadas representam processos mais específicos, como por exemplo, o tratamento “T8” que representa as ligas solubilizadas, encruadas e envelhecidas artificialmente (WEINGAERTNER, 1990). A Tabela 1 apresenta ligas de alumínio à base de magnésio e silício, no qual são indicados os tratamentos aplicados e as propriedades mecânicas obtidas (BUZINELLI e MALITE, 2008).

As ligas tratáveis termicamente, como o próprio nome sugere, podem aumentar a resistência em virtude de tratamentos térmicos que modificam a microestrutura das mesmas. Nessa classe destacam-se as ligas de duralumínio, Al-Mg-Si e Al-Mg-Zn-Cu (ASM, HeatTreater's Guide, 1996); (WEINGAERTNER, 1990).

As ligas não tratáveis termicamente apresentam aumento da resistência através da deformação plástica, entre essas ligas destacam-se Al-Mn, Al-Si e Al-Mg. As ligas Al-Mg, por exemplo, possuem elevada tenacidade à fratura, de modo que podem ser aplicadas em reservatórios

a baixas temperaturas (-165°C) (TOTTEN *et al.*, 2003); (WEINGAERTNER, 1990); (SILVA, 1988).

Tabela 1- Propriedades mecânicas de diversas ligas (adaptado de BUZINELLI e MALITE, 2008).

Liga / Tempera Alcoa	Propriedades Mecânicas					Alongamento (%) 50mm Mín.	Dureza Brinell Máx.
	Resistência a rupturà por tração (MPa)		Resistência ao escoamento por tração (MPa)				
	mín	máx	mín	máx.			
6061-O	-	152,3	-	111,7	16	30	
6061-T4	182,8	-	111,7	-	16	65	
6061-T6	264,0	-	243,7	-	8	95	
6061-T8	345,2	-	264,0	-	-	-	
6061-T9	355,4	-	289,4	-	-	-	
6063-O	-	132,0	-	-	18	25	
6063-T4	126,9	-	60,9	-	14	50	
6063-T4A	111,7	-	55,8	-	15	48	
6063-T5	147,2	-	106,6	-	8	60	
6063-T6	208,2	-	172,6	-	8	73	
6262-T6	264,0	-	243,7	-	10	90	
6262-T9	350,3	-	319,8	-	5	120	
6351-O	101,5	152,3	50,8	101,5	16	35	
6351-T4	223,4	-	132,0	-	16	60	
6351-T6	294,5	-	258,9	-	8	95	

A Figura 1 apresenta uma classificação das principais ligas de alumínio conforme o elemento de liga adicionado e os principais tratamentos utilizados. As ligas Al-Zr se destacam entre as ligas endurecíveis por precipitação, no entanto, o aumento da resistência mecânica pelo trabalho a frio também é aplicado nesses materiais, em que após o encruamento há o aumento do limite de resistência a tração e uma diminuição na ductilidade.

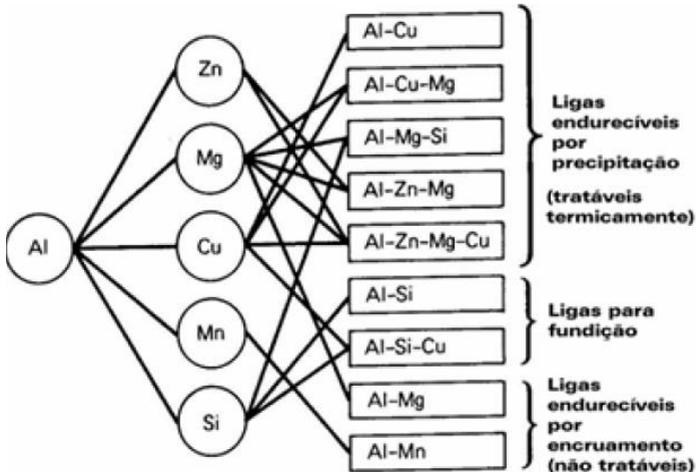


Figura 1 – Principais elementos de liga e tratamentos utilizados nas ligas de alumínio (adaptado de CAVALCANTE, 2016).

O aumento da temperatura promove modificações microestruturais como mudança na forma e tamanho dos grãos, redução da densidade de discordâncias e aumento da movimentação atômica (difusão) que podem alterar o comportamento do material em uso podendo levá-lo à fratura (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2015); (ASM, Heat Treater's Guide, 1996). Para aplicações em temperaturas elevadas essas modificações microestruturais citadas não devem alterar significativamente a microestrutura do material, a fim de que o mesmo mantenha suas propriedades durante o uso (BOOTH-MORRISON *et al.*, 2011).

A Figura 2 apresenta a variação do limite de escoamento e da tensão de ruptura em função da temperatura para diversos materiais, no qual as ligas de alumínio são destacadas: (a) limite de escoamento em função da temperatura e (b) tensão de ruptura após 100 horas em função da temperatura.

É possível observar que as ligas de alumínio apresentam maior limite de escoamento que a maioria dos plásticos de engenharia (Figura 2 A), porém, apresentam um baixo valor do limite de ruptura quando comparado as ligas metálicas, como os aços (Figura 2 B).

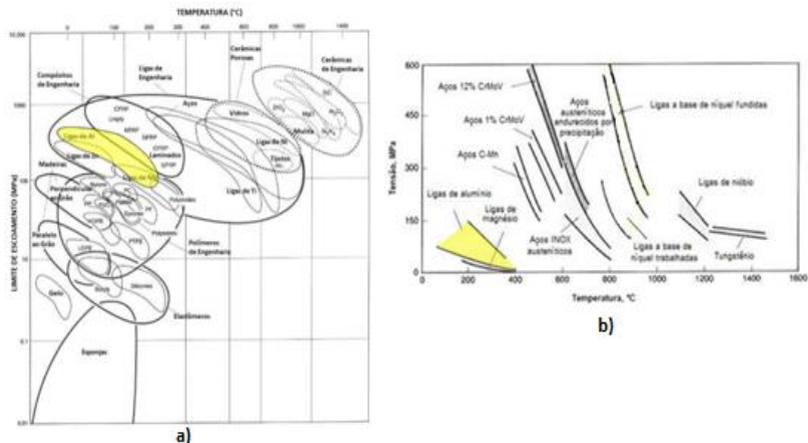


Figura 2 – a) Variação do limite de escoamento em função da temperatura para diferentes tipos de materiais, no qual as linhas pontilhadas representam os dados relacionados à resistência a compressão. b) Variação da tensão de ruptura após 100 horas em função da temperatura para diferentes materiais. As ligas de alumínio estão em destaque (adaptado de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 2002).

A baixa densidade do alumínio permite que suas ligas possam apresentar elevada resistência específica (resistência mecânica dividido pela densidade do material), porém, o aumento da temperatura pode reduzir essa propriedade e limitar a aplicação desses materiais (ALEXOPOULOS *et al.*, 2016); (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2015); (BIANCO, 2000); (BOOTH-MORRISSON *et al.*, 2011); (ASM, Heat Treater's Guide, 1996).

A Figura 3 apresenta a resistência específica das ligas de alumínio e outras ligas metálicas em função da temperatura, é possível observar que essa propriedade é reduzida com o aumento da temperatura (EL-BAGOURY e NOFAL, 2010).

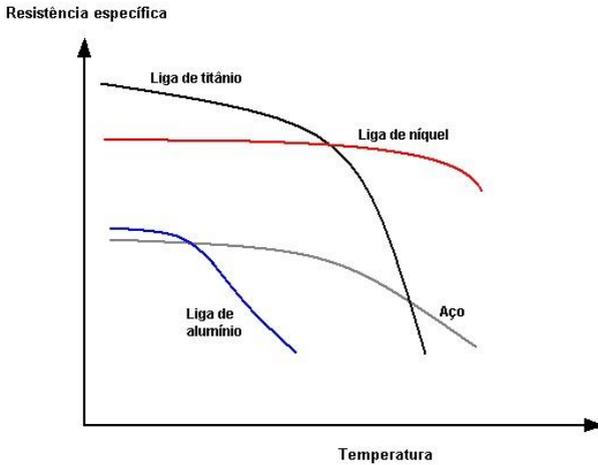


Figura 3 – Resistência específica em função da temperatura para algumas ligas metálicas (adaptado de EL-BAGOURY e NOFAL, 2010).

O comportamento das ligas metálicas sob temperatura pode ser avaliado através do ensaio de fluência, no qual o material é sujeito a uma tensão fixa em uma determinada temperatura ao longo do tempo de ensaio (MEYERS e CHAWLA, 2009). Basicamente, o ensaio de fluência é dividido em três estágios, conforme a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$): Estágio I, em que a taxa de deformação diminui ao longo do tempo; Estágio II, em que a taxa de deformação permanece constante; Estágio III, no qual a taxa de deformação aumenta até a ruptura da amostra (KASSNER e PÉREZ-PRADO, 2004a).

A Figura 4 apresenta os valores da energia de ativação para auto-difusão em função da energia de ativação para fluência em altas temperaturas para diversos materiais. As duas variáveis são diretamente proporcionais, isto é, quanto maior a energia de ativação para auto-difusão maior a energia de ativação para fluência. É possível observar que o alumínio apresenta valores baixos para essas duas variáveis. A adição de elementos de liga é uma alternativa para melhorar a resistência à fluência do alumínio, em que se destacam as ligas endurecíveis por precipitação (REED, 2006).

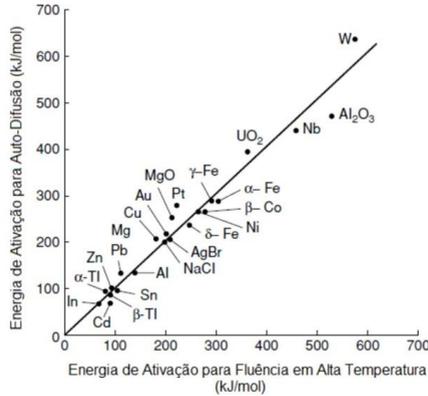


Figura 4 – Variação da energia de ativação para auto-difusão em função da energia de ativação para fluência em alta temperatura para diversos materiais (REED, 2006).

Para as ligas endurecíveis por precipitação, como as ligas Al/Zr, a Equação 1 (GITTUS, 1975) apresenta uma relação entre a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) e a tensão acima da qual ocorre fluência (σ_0), isto é, a tensão necessária para atingir o estágio I.

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

Em que A é um fator que envolve os coeficientes de proporcionalidade, σ é a tensão fixa do ensaio, n é o expoente de tensão, Q é a energia de ativação para fluência, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do ensaio em valor absoluto.

Materiais como as super ligas de níquel podem resistir à fluência em temperaturas em torno de 1000°C (TURAZI, 2014), enquanto que as ligas de alumínio apresentam resistência em temperaturas inferiores; A resistência à fluência dessas ligas está relacionada com a formação de precipitados distribuídos pela matriz do material. Knipling e Dunand (2008) estudaram o comportamento de diversas ligas de alumínio, sob fluência, no qual também foi considerado o raio dos precipitados $\langle r \rangle$. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos através da taxa de deformação mínima em função da tensão aplicada, podendo ser observado que a liga Al-Zr apresentou comportamento próximo ao da liga Al-Sc, em que na última foi observado precipitados com raio de 3nm. Souza (2017) estudou ligas

Al-Zr e também observou partículas com raio de 3nm após tratamento térmico.

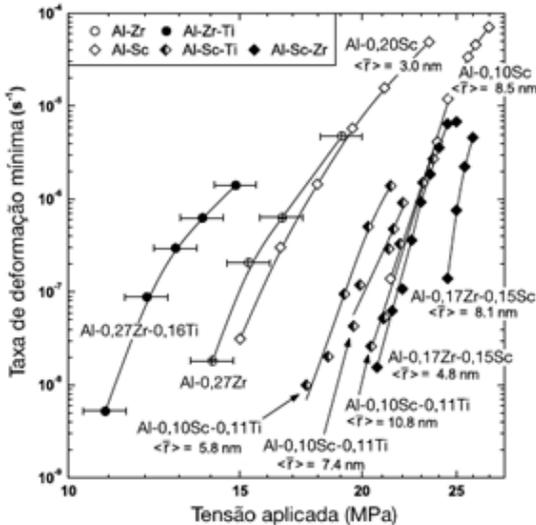


Figura 5 – Taxa de deformação mínima em função da tensão aplicada para diversas ligas de alumínio sob temperatura de 300°C (KNIPLING e DUNAND, 2008).

A difusão atômica está relacionada com as características microestruturais do material, assim como as condições de uso em que os mesmos são submetidos. O aumento da temperatura, por exemplo, favorece a difusão atômica pelos vazios na microestrutura, já que os espaços vazios são sítios preferenciais (TOTTEN *et al.*, 2003). A difusão atômica tende a seguir caminhos energeticamente favoráveis pela microestrutura, isto é, caminhos que requerem menor barreira energética para passagem do átomo; contornos de grão, vacâncias e discordâncias são exemplos de sítios favoráveis para difusão (FERRARI, 2008); (REED-HILL, 2008); (PADILHA, 2005).

O tipo de estrutura cristalina do alumínio, CFC (cúbica de face centrada), tem influência na difusão atômica das suas ligas, de modo que as células CFC tendem a apresentar maior difusividade em comparação às CCC (cúbico de corpo centrado). A CFC é mais compacta (maior fator de empacotamento), porém possui interstícios maiores que a CCC, o que permite maior difusão atômica na primeira, já que esse

mecanismo é facilitado pelos interstícios do retículo cristalino (REED, 2006); (SILVA, 1988).

A movimentação atômica pelo reticulado do material pode ser analisada pelo coeficiente de difusão ou difusividade. Nas ligas Al-Zr, o zircônio apresenta uma difusividade na matriz de alumínio em torno de $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ (NES, 1972); (RYUM, 1969). A Equação de *Darken* relaciona a difusividade dos elementos químicos presentes no material com a fração atômica, de modo que a mesma foi relacionada para o caso das ligas Al-Zr, conforme Equação 2.

$$D = N_{\text{Zr}}D_{\text{Al}} + N_{\text{Al}}D_{\text{Zr}} \quad (2)$$

Em que D é o coeficiente de interdifusão química, N_{Al} é a fração atômica de alumínio, D_{Al} é o coeficiente de difusividade intrínseca do alumínio, N_{Zr} é a fração atômica de zircônio e D_{Zr} é o coeficiente de difusividade intrínseca do zircônio.

Para ligas com baixa concentração em soluto pode-se considerar $N_{\text{Zr}} = 0$ e $N_{\text{Al}} = 1$, logo, o coeficiente de interdifusão química (D) da liga passa a ser aproximadamente igual ao coeficiente do zircônio (D_{Zr}), ou seja, $D \cong D_{\text{Zr}}$ (REED-HILL, 2008).

A condutividade elétrica do alumínio puro está relacionada com as ligações atômicas metálicas presentes no material por meio da movimentação de elétrons livres pelo reticulado, de modo que as adições de elementos de liga dificultam a movimentação desses elétrons e contribuem, conseqüentemente, para diminuição da condutividade elétrica do material.

O alumínio apresenta uma condutividade próxima a do cobre (material usualmente aplicado na condução elétrica), porém a formação de ligas tendem a diminuir essa propriedade, logo, as concentrações de soluto nas ligas de alumínio devem ser controladas e mantidas nos níveis mais baixos possíveis, a fim de melhorar a resistência mecânica e não afetar significativamente a condutividade elétrica do material (LOBATO, 2014); (ZHOU *et al.*, 2012).

A empresa 3M produz os cabos ACCR (*Aluminum Conductor Composite Reinforced*) que é uma aplicação prática das ligas de alumínio. Esses cabos são formados por uma alma composta por fios de óxido de alumínio embebidos no alumínio puro e uma coroa externa feita da liga Al-Zr (3M COMPANY, 2006).

A Figura 6 apresenta um esquema de como são compostos os cabos condutores. As ligas Al-Zr se destacam nessa aplicação devido à resistência mecânica, baixo peso e pela temperatura de uso (até 240°C).



Figura 6 – Esquema de como são formados os cabos ACCR produzidos pela empresa 3M (adaptado do site www.3m.com.br).

2.2 SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Al-Zr

Durante a solidificação dos metais a microestrutura dos mesmos é formada a partir de reações que podem envolver fases líquidas e sólidas. As reações invariantes são os principais tipos que ocorrem na solidificação, no qual se destacam as reações eutéticas e peritéticas (COLPAERT, 2008); (GARCIA, 2007). Essas reações podem ser identificadas nos diagramas de fases binários através de linhas horizontais, já que ocorrem sem mudança de temperatura (DURRAND-CHARRE, 1997); (KERR *et al.*, 1974).

As ligas Al-Zr se formam devido à reação peritética que ocorre durante a solidificação. A Figura 7 apresenta o diagrama de fases dessas ligas, em que uma composição é destacada (linha vermelha) como exemplo. A reação peritética ocorre em 660°C, no qual o líquido (L) reage com uma fase sólida (Al_3Zr) formando uma segunda fase sólida (matriz de Al), conforme Equação 3 (KNIPLING *et al.*, 2011).

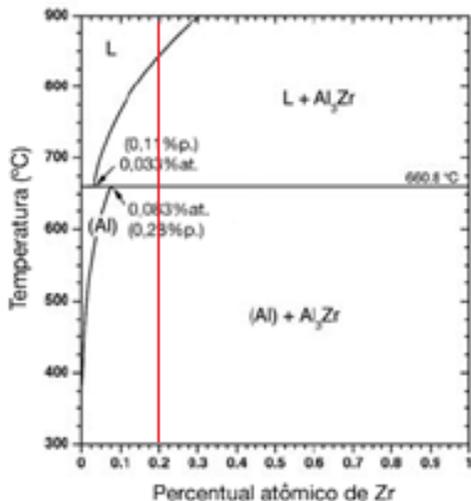
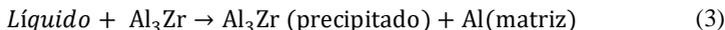


Figura 7– Diagrama de fases do sistema Al-Zr, em que uma composição global é destacada (linha vermelha) para exemplificar uma reação peritética. Os valores entre parênteses são os percentuais em peso (adaptada de SOUZA, 2017).



A solubilidade dos elementos químicos na matriz de alumínio influencia nas propriedades e no processamento das ligas peritéticas, principalmente, nas ligas endurecíveis por precipitação (COLPAERT, 2008).

A Figura 8 apresenta um diagrama de fases do sistema Al-Ti, no qual pode ser verificada a diferença na solubilidade do zircônio e do titânio na matriz de alumínio, comparando com a Figura 7. Pode ser observado que o titânio apresenta uma solubilidade maior que o zircônio (1%p. para o titânio e 0,28%p. para o zircônio), de modo que essa característica está relacionada, entre outros motivos, com a diferença entre os raios atômicos dos elementos químicos da liga, em que o zircônio apresenta maior raio. Esses materiais formam trialuminetos (precipitados) após tratamento térmico específico (precipitação). Como a solubilidade do Ti e do Zr são diferentes na matriz de alumínio, essas ligas também tendem a apresentar propriedades diferentes (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.*, 2011).

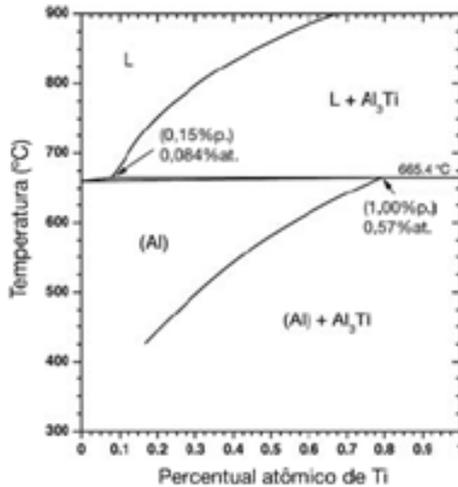


Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Al-Ti. Os valores entre parênteses são os percentuais em peso (adaptada de SOUZA, 2017).

2.2.1 Distribuição do soluto após solidificação

As ligas peritéticas podem possuir mais de uma fase após solidificação, de modo que o soluto pode se concentrar mais em uma que em outra, isto é, o mesmo pode permanecer solúvel na fase solvente, separar-se da fase solvente formando precipitados ou participar das duas fases simultaneamente (SOUZA, 2017); (GARCIA, 2007). A liga Al-Zr, por exemplo, resfriada sob as condições de equilíbrio (Figura 7), tenderá a apresentar precipitados Al_3Zr de tamanhos variados e distribuídos heterogeneamente pela microestrutura, de modo que essas características dos precipitados não apresentam aumento significativo da resistência mecânica do material (CADIRH *et al.*, 2015); (GARCIA, 2007).

A concentração química das ligas peritéticas pode variar ao longo da microestrutura após solidificação, de modo que regiões como contornos de grãos, contornos de precipitados, regiões dendríticas ou interdendríticas tendem a apresentar maior concentração de soluto (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.* 2011).

Os perfis de concentração de soluto pela microestrutura do material podem ser calculados pela Equação de *Scheil* (4) para os casos em que há mistura completa no estado líquido e ausência de difusão no estado sólido.

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (4)$$

Em que C_s é a solubilidade no sólido, K_0 é o coeficiente de solubilidade (razão entre o coeficiente de solubilidade no sólido (C_s) e o coeficiente de solubilidade no líquido (C_L)), C_0 é a composição nominal da liga e f_s é a fração solidificada. Souza (2017) calculou o perfil de concentração de duas ligas Al-Zr com base na equação de Scheil e dados da literatura de $C_s = 0,28\%p.$ e $C_L = 0,11\%p.$ (HATCH, 1984), conforme Figura 9.

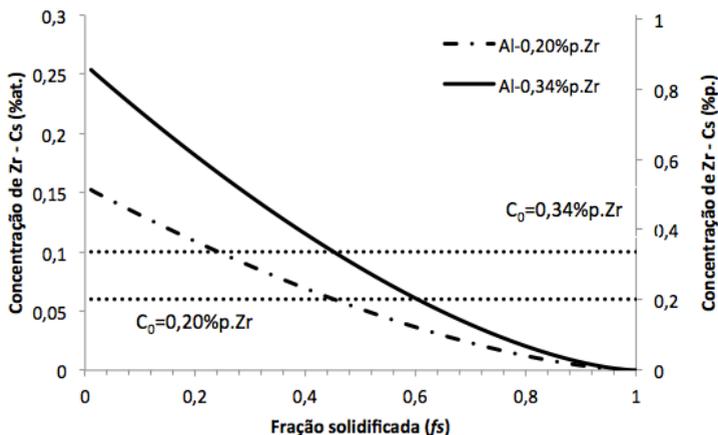


Figura 9 – Perfil de concentração de soluto para as ligas Al-0,34% p.Zr e Al-0,20% p.Zr. As linhas tracejadas são as composições nominais de cada liga (adaptada de SOUZA, 2017).

Knipling *et al.* (2011) realizaram um mapeamento da concentração de zircônio em uma liga peritética Al-0,2% p.Zr após etapa de solubilização, identificando as regiões dendríticas e interdendríticas, conforme Figura 10. É possível observar que as regiões dendríticas apresentaram uma maior concentração de zircônio, em comparação a região interdendrítica.

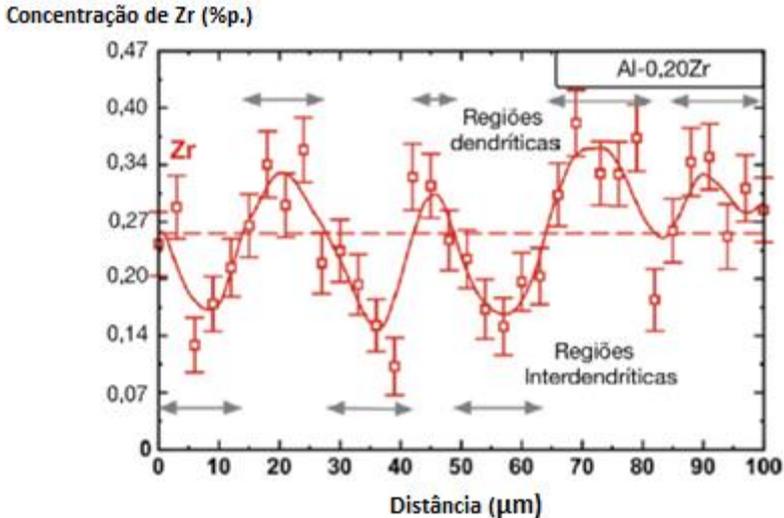


Figura 10 – Concentração de zircônio nas regiões dendríticas e interdendríticas para uma liga Al-0,2%p.Zr, na qual a linha tracejada representa à média (adaptada de KNIPLING *et al.*, 2011).

SOUZA (2017) observou que não é necessária etapa de solubilização nas ligas Al-Zr, pois os valores da concentração de zircônio calculados (Figura 9) mostraram que a liga apresentou um perfil de concentração de soluto pela microestrutura capaz de formar os precipitados, isto é, regiões em que a concentração química de zircônio é maior ou superior à concentração nominal da liga. Knipling *et al.* (2011) observou um perfil semelhante (Figura 10) da concentração de zircônio pela microestrutura, porém, com etapa de solubilização.

O perfil de concentração de soluto na microestrutura das ligas Al-Zr influencia no tamanho dos precipitados, conforme observado por Knipling *et al.* (2007a). Estes estudaram uma liga Al-0,67%p.Zr tratada termicamente a 425°C por 400 horas, no qual foi observado que no interior das dendritas (maior concentração de soluto) os precipitados Al_3Zr apresentaram menor tamanho, comparado a região do canal interdendrítico (menor concentração de zircônio).

Esses resultados foram justificados pela força motriz química para precipitação ser maior nas regiões de maior concentração de soluto, logo, nas dendritas formaram-se precipitados menores e em maior quantidade, conforme apresentado na Figura 11.

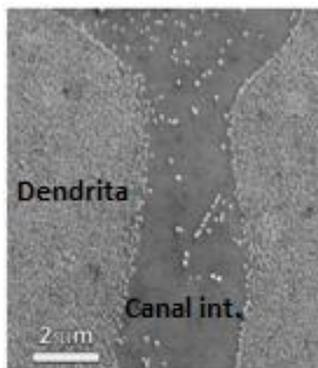


Figura 11 – Micrografia obtida por MEV para uma liga Al-0,67%p.Zr, no qual a região do canal interdendrítico (região entre dendritas) apresenta precipitados maiores e em menor quantidade, comparado a região das dendritas (adaptada de KNIPLING *et al.*, 2007a).

2.3 SOLUÇÃO SÓLIDA

A resistência mecânica das ligas de alumínio pode ser melhorada por trabalho a frio, precipitação de intermetálicos ou solução sólida (TOTTEN *et al.*, 2003). A solução sólida tanto pode ter o intuito de melhoria da resistência mecânica (como o aumento da dureza) quanto o de que ocorra precipitação (SOUZA, 2017d); (MA *et al.*, 2014).

Para uma liga metálica com dois ou mais elementos químicos distribuídos de forma homogênea e constituindo a mesma célula unitária em um material (célula unitária do elemento solvente), tem-se a formação de uma solução sólida (BROEK, 1982). Essa pode ser substitucional ou intersticial, no qual na primeira o átomo de soluto ocupa uma posição na rede do átomo solvente, na última o átomo de soluto ocupa uma posição intersticial na rede cristalina (ABBASCHIAN, 2009). A Figura 12 apresenta um esquema das posições no retículo cristalino para um átomo de soluto formar uma solução sólida.

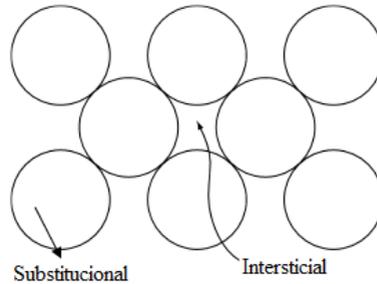


Figura 12 – Posições ocupadas na rede cristalina por um átomo soluto para formar uma solução sólida substitucional ou intersticial (adaptado de REED-HILL, 2008).

O inglês *Hume-Rothery* estabeleceu a tendência para formação de uma solução sólida substitucional, em que dois ou mais elementos químicos encontram-se dispersos homogeneamente pela microestrutura, de modo a formar uma única fase. A fim de alcançar essa dispersão homogênea considera-se a diferença entre os raios atômicos dos elementos (não podendo ultrapassar 15%) e a estrutura cristalina (mesma para os elementos componentes) (CALLISTER, 2012).

Tanto a diferença entre os raios atômico do Al e do Zr (>15%) quanto à diferença de estrutura cristalina (cúbica de face centrada para o alumínio e hexagonal compacta para o zircônio) não favorecem a formação de uma solução sólida, logo, é de se esperar uma baixa solubilidade e difusividade do zircônio na matriz de alumínio.

O estado supersaturado (solução sólida) das ligas Al-Zr é termodinamicamente metaestável, já que o resfriamento rápido a partir do líquido permite que o soluto se acomode na matriz, porém em um estado fora do equilíbrio (metaestável), no qual os átomos de zircônio distorcem a rede cristalina do alumínio (RADUTOIU *et al.*, 2012); (SMITH e HASHEMI, 2010). O fornecimento de energia térmica (como no tratamento de precipitação), por exemplo, altera o equilíbrio termodinâmico da solução sólida, de modo que pode favorecer a segregação de zircônio, isto é, o soluto deixa a matriz de alumínio e passa a se acumular em determinados sítios do reticulado (COLPAERT, 2008); (GARCIA, 2007); (SILVA, 1988).

Para que as ligas Al-Zr alcancem o estado de supersaturação é necessária uma taxa de resfriamento elevada a partir do líquido a fim de que o soluto permaneça solúvel na matriz, isto é, não ocorra segregação. A Figura 13 apresenta a relação entre a taxa de resfriamento e o teor de soluto (zircônio) no alumínio, de modo que altas taxas de resfriamento

tendem a formar uma solução sólida. Porém, taxas menores e concentração de zircônio elevada tendem a formar uma microestrutura com solução sólida e precipitados (estrutura angular e estrutura acicular).

Pode ser observado na Figura 13 que quanto maior o teor de zircônio na liga, maior será a taxa de resfriamento necessária para se alcançar o estado de solução sólida (HORI *et. al.*, 1981). Pode ser destacado também que tanto a taxa de resfriamento (500°C/s) quanto os teores de soluto (0,2 e 0,32%p.) empregados no presente trabalho são suficientes para se atingir um estado de solução sólida (SOUZA, 2017).

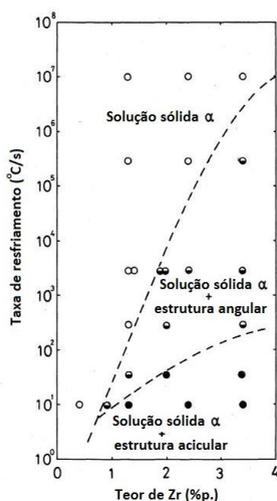


Figura 13 – Taxa de resfriamento em função do teor de soluto para uma liga Al/Zr. A estrutura angular é formada por finas dendritas do precipitado β' (Al_3Zr metaestável com estrutura cúbica). A estrutura acicular é formada por precipitados β (Al_3Zr estáveis com estrutura tetragonal) (adaptado de HORI *et. al.*, 1981).

Fan (2012) estudou a influência da taxa de resfriamento durante a solidificação em uma liga Al-0,6%p.Zr e observou que taxas da ordem de 90°C/s suprimem a formação dos precipitados Al_3Zr , além disso foi observado que as ligas sujeitas a maiores taxas de resfriamento apresentaram maior microdureza após tratamento térmico de precipitação.

Souza (2017) estudou duas ligas Al-Zr (Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr) obtidas através de um resfriamento brusco do líquido em um molde de cobre resfriado com água. A taxa de resfriamento alcançada

foi próxima de 500°C/s, no qual permitiu a obtenção das duas ligas peritéticas constituídas de uma matriz de alumínio com zircônio dissolvido (solução sólida). A Figura 14 apresenta as macrografias obtidas das ligas na interface metal/molde. Foi observado que as ligas apresentaram uma macroestrutura com grãos equiaxiais, porém a liga de maior concentração (0,32%p.Zr) apresentou grãos menores (Figura 14 b), de modo que essa diferença nos tamanhos é devido ao teor de zircônio que favoreceu a nucleação dos grãos.

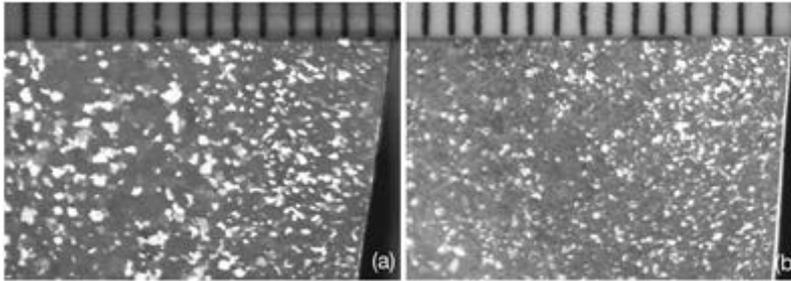


Figura 14 – Macrografias das ligas (a) Al-0,2%p.Zr e (b) Al-0,32%p.Zr na interface metal/molde (adaptada de SOUZA, 2017).

2.4 INTERAÇÃO PRECIPITADO/MATRIZ

O endurecimento por precipitação nas ligas de alumínio é baseado na eficiência dos precipitados em ancorar discordâncias, que está diretamente relacionado com a interação precipitado/matriz (TOTTEN *et al.*, 2003); (MUKHOPADHYAY, 2009).

Há três possibilidades para interface matriz/precipitado: coerente, semi-coerente e incoerente. Na interface coerente há uma continuidade dos parâmetros cristalográficos da matriz no precipitado de modo que ocorra uma deformação elástica na mesma, no qual as tensões criadas na interface são responsáveis pelo elevado endurecimento que esses precipitados conferem à liga.

Na interface incoerente não há relação de continuidade entre os parâmetros cristalográficos da matriz e do precipitado, de modo que o último não deforme a matriz na região próxima à interface, porém, a energia interfacial entre a matriz e o precipitado pode ser responsável pelo ancoramento das discordâncias; a interface semi-coerente possui características intermediárias entre as interfaces coerente e incoerente (HUMMEL, 2013); (PORTER, 1996). A Figura 15 apresenta um esquema a nível atômico da liga na condição supersaturada em soluto

(solução sólida) e das três interfaces citadas acima. Diversos trabalhos reportam os efeitos da adição do zircônio na formação de precipitados com uma interface coerente e os efeitos desses intermetálicos nas propriedades da liga (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.*, 2007); (KNIPLING *et al.*, 2006); (CHANG *et al.*, 1997); (KUMAR, 1990).

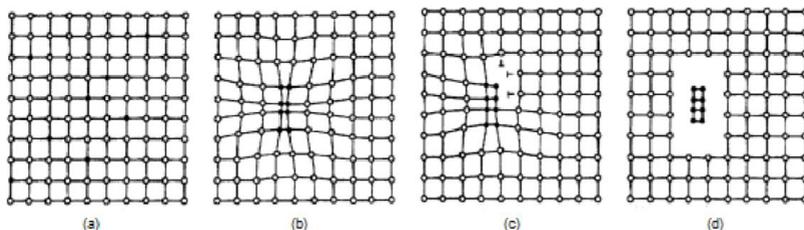


Figura 15 - Ilustração esquemática de uma estrutura com solução sólida (a) e estruturas com interfaces coerente (b), semi-coerente (c) e incoerente (d) (adaptado de CAVALCANTE, 2016).

A coerência entre o precipitado e a matriz pode ser avaliada qualitativamente a partir do contraste de *Ashby-Brown*, obtido através de imagens de campo claro realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

A Figura 16 apresenta micrografias de ligas Al-Zr com a presença do contraste de *Ashby-Brown*. a) é apresentado uma micrografia de campo claro realizado por MET, no qual a transição dos precipitados Al_3Zr de estrutura cúbica para tetragonal é indicada por perda de coerência. Qualitativamente essa perda de coerência pode ser indicada por um padrão listrado nos precipitados e assimetria entre os lobos superiores e inferiores. b) é apresentado uma micrografia em que o contraste indica coerência dos precipitados cúbicos, já que não foi verificado padrão listrado e assimetria entre os lobos.

O desajuste entre o precipitado e a matriz também é um parâmetro indicador de coerência, no qual é obtido através dos parâmetros de rede das fases. Ness (1972) estudou uma liga Al-0,1%p.Zr tratada termicamente a 460°C por 700 horas e observou um desajuste de 0,75% entre a matriz de alumínio e o precipitado Al_3Zr cúbico, o que indicou uma significativa coerência desses precipitados.

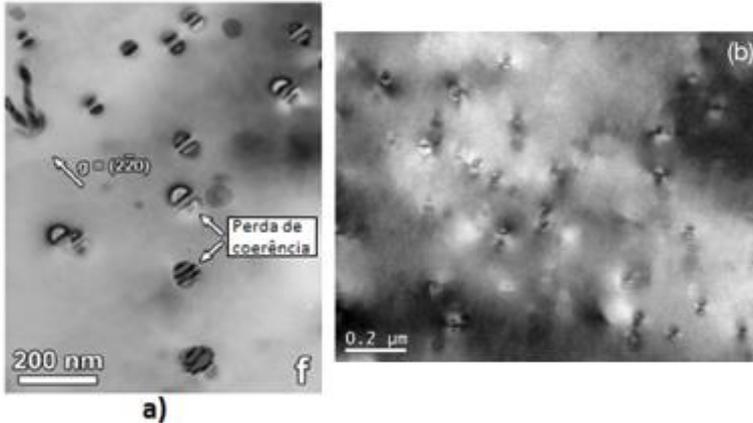


Figura 16 – a) Campo claro de uma liga Al-0,34%p.Zr tratada termicamente a 425°C por 400 horas, no qual é indicado perda de coerência devido a transição estrutural do precipitado Al_3Zr . “g” é o vetor de difração. b) é apresentado uma micrografia de uma liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 427°C por 100 horas (adaptado de KNIPLING *et al.*, 2007b (a), SOUZA, 2017 (b)).

2.5 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

A distribuição e morfologia dos precipitados pela matriz é determinante no endurecimento do material, no qual se destacam: distância entre as partículas, coerência com a matriz, tamanho e forma dos precipitados (HAUTAKANGAS *et al.*, 2008). A composição química da liga e as condições do tratamento térmico também influenciam, de modo que condições distintas de tratamento (ou composição química) podem alterar os mecanismos de endurecimento envolvidos (LEFEBVRE *et al.*, 2014); (GONÇALVES, 2003).

As ligas Al-Zr são ligas endurecíveis por precipitação, de modo que o endurecimento dessas se baseia nos seguintes mecanismos: Orowan, endurecimento por módulo, endurecimento por coerência e endurecimento por ordem (SOUZA, 2017); (ARDELL, 1985).

2.5.1 Orowan

As discordâncias quando interagem com os precipitados podem contorná-los ou cisalhá-los, o mecanismo de Orowan refere-se ao primeiro caso. A distribuição dos precipitados na matriz pode endurecer o material quando os mesmos encontram-se distribuídos homogeneamente, pois quanto menor a distância entre os precipitados,

maior será a tensão necessária para que a discordância possa contorná-lo. A contribuição desse mecanismo para o endurecimento da liga pode ser mensurada através do incremento que o mesmo promove no limite de escoamento do material, de modo que os anéis de Orowan formados ao redor dos precipitados aumentam a tensão de cisalhamento necessária para que outras discordâncias passem por estes (RUSSEL e LEE, 2005). A Equação 5 apresenta a relação entre o incremento no limite de escoamento ($\Delta\sigma_{ow}$) e as demais variáveis.

$$\Delta\sigma_{ow} = M \frac{0,8G_{Al}b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}L} \ln\left(\frac{2\langle\bar{r}\rangle}{b}\right) \quad (5)$$

Em que M é o fator de Taylor para matriz, G_{Al} é o módulo de cisalhamento da matriz de alumínio, b é o vetor de Burgers, ν é o módulo de Poisson da matriz, L é a distância entre os precipitados e $\langle\bar{r}\rangle$ é o raio médio dos precipitados (EMBURY *et al.*, 1989b).

A Figura 17 apresenta um esquema do mecanismo de Orowan, no qual uma discordância sob tensão de cisalhamento (τ) interage com os precipitados. Em 1 é apresentada a condição inicial em que a discordância aproxima-se das partículas, em 2 e 3 a discordância contorna os precipitados e em 4 há a passagem da discordância pelas partículas com a formação do anel de Orowan envolta das mesmas.

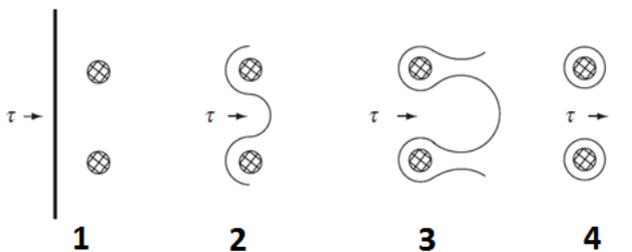


Figura 17– Esquema do mecanismo de Orowan (adaptada de MEYERS, CHAWLA, 2009.)

A Figura 18 apresenta parte do mecanismo de Orowan ocorrido em ligas Al-Zr. a) são apresentados as etapas 2 ou 3 da Figura 17, em que a discordância contorna o precipitado, conforme indicado por seta. Em b) é apresentado a etapa 4, no qual há um anel de discordância (anel de Orowan) em volta do precipitado, conforme indicado por seta.

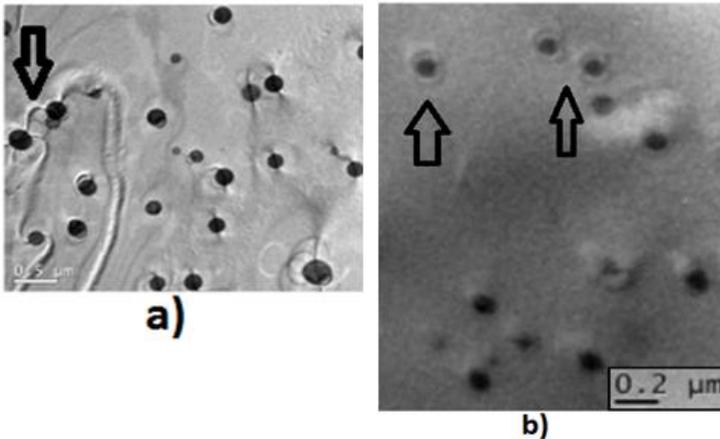


Figura 18– a) Campo claro obtido no MET da liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 377°C por 400 horas, em que a seta indica interação precipitado/discordância. b) Campo claro obtido no MET da liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 577°C por 24 horas, em que as setas indicam anéis de Orowan formados ao redor de precipitados Al_3Zr (adaptada de SOUZA, 2017 (a); DALMAGRO, 2018 (b)).

2.5.2 Endurecimento por Módulo

Neste mecanismo as discordâncias cisalham os precipitados, logo, a contribuição para o aumento do limite de escoamento da liga é dado pela diferença entre o módulo de cisalhamento da matriz (G_{Al}) e do precipitado (G_p) (ARDELL, 1985).

Na Figura 19 (a) é apresentada uma micrografia de MET onde são indicados (setas) precipitados cisalhados por discordâncias; b) é apresentado um gráfico da tensão necessária para cisalhar um precipitado (Tensão de Cisalhamento Projetada Crítica- TCPC) em função do diâmetro dos precipitados para ligas de alumínio. Pode ser observado que existe um valor crítico do diâmetro e da TCPC em que é alterado o mecanismo de cisalhamento para o de Orowan (MEYERS e CHAWLA, 2008).

Souza (2017) estudou o crescimento dos precipitados Al_3Zr em ligas Al-Zr e relacionou o tamanho com a interação destes com as discordâncias. Foi observado que precipitados com raios menores que 3nm tendem a ser cisalhados por discordâncias, enquanto que precipitados com raios maiores tendem a ser contornados, conforme mecanismo de Orowan.

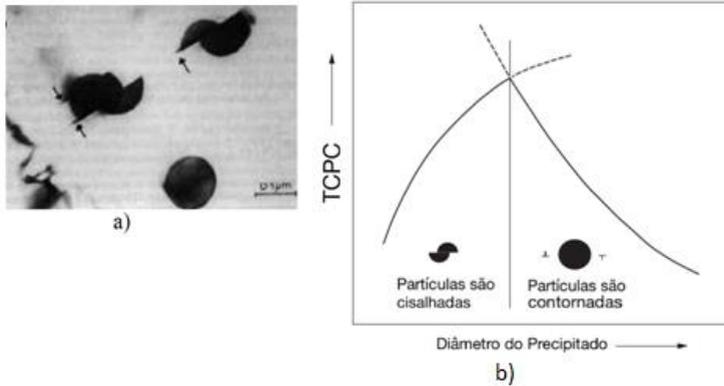


Figura 19– a) Imagem de MET em que é indicado o cisalhamento de precipitados por discordância; b) Variação da Tensão de Cisalhamento Projetada Crítica em função do raio dos precipitados para ligas de alumínio (adaptada de CAHN, 1996 (a); RUSSEL e LEE, 2005(b)).

2.5.3 Endurecimento por Coerência

A formação do precipitado na rede cristalina de uma liga pode ocasionar deformação elástica na mesma, de modo a formar um campo de tensão na interface matriz/precipitado. Essa tensão criada pode interagir com as discordâncias podendo ancorá-las ou dificultar sua movimentação. Geralmente, os precipitados coerentes favorecem o aumento da resistência mecânica em relação aos semi-coerentes e incoerentes, devido ao campo de tensão formado na interface com a matriz (SOUZA, 2017). A contribuição desse mecanismo para o limite de escoamento do material ($\Delta\sigma_{coe}$) é representado na Equação 6.

$$\Delta\sigma_{coe} = M\chi \left(\left(|\delta| \left[1 + \frac{2G_{Al}(1-2\nu_p)}{G_p(1+\nu_p)} \right] \right) G_{Al} \right)^{3/2} \left(\frac{\langle \bar{r} \rangle f b}{\Gamma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Em que M é o fator de Taylor para matriz, χ é uma constante de valor igual a 2,6, δ é o grau de desajuste do precipitado com a matriz, G_{Al} é o módulo de cisalhamento da matriz de alumínio, G_p é o módulo de cisalhamento do precipitado, ν_p é o módulo de Poisson do precipitado, $\langle \bar{r} \rangle$ é o raio médio e f é a fração volumétrica dos precipitados, b é o vetor de Burgers, Γ é a energia de deformação de uma discordância (EMBURY *et al.*, 1989b); (ARDELL, 1985).

2.5.4 Endurecimento por Ordem

Ligas ordenadas são materiais metálicos cristalinos que apresentam ordem na organização atômica, no qual esta ordem dos átomos se estende por regiões delimitadas, chamadas de domínio. A região que separa dois domínios é chamada de contorno de antifase e pode ser formada devido a uma transformação de fase ou por cisalhamento. Os contornos de antifase dificultam o deslizamento das discordâncias e contribuem para o aumento da resistência mecânica do material. O incremento no limite de escoamento por esse mecanismo ($\Delta\sigma_{ord}$) é representado na Equação 7 (ARDELL, 1985).

$$\Delta\sigma_{ord} = M \frac{\gamma_{caf}}{2b} \left(\frac{3\pi f}{8} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Em que γ_{caf} é a energia por unidade de área do plano de deslizamento envolvido na formação do contorno de antifase.

Os precipitados Al_3Zr possuem uma estrutura cúbica (fase metaestável) fora do equilíbrio e uma estrutura tetragonal (fase estável) no equilíbrio, a mudança da estrutura cúbica para tetragonal é marcada pela formação de contornos de antifase ao longo de planos {100} (ABBASCHIAN et al., 2009b). Souza (2017) estudou uma liga Al-0,32%p.Zr e identificou contornos de antifase devido a distribuição paralela dos lobos dos precipitados. A Figura 20 apresenta as micrografias obtidas por MET, no qual as setas indicam o contorno de antifase.

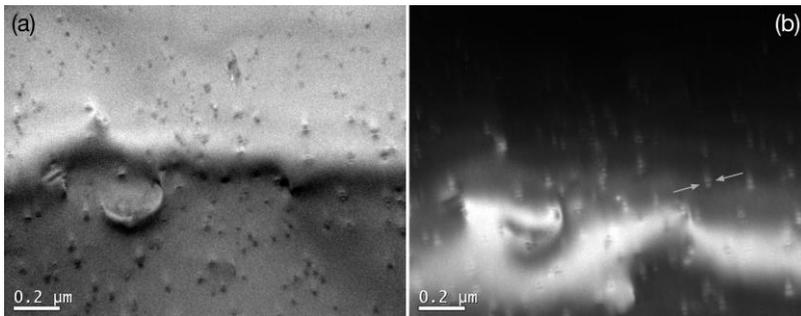


Figura 20– Micrografias da liga Al-0,32%p.Zr tratada termicamente a 377°C por 400 horas, em a) Campo claro e em b) Campo escuro com destaque (setas) para os contornos de antifase formados (adaptada de SOUZA, 2017).

Souza (2017) analisou de modo experimental e teórico a influência dos quatro mecanismos apresentados acima para as ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr tratadas termicamente a 377°C por 100 horas utilizando a fração dos precipitados igual a 0,0021. Também foi realizado um comparativo com os resultados experimentais obtidos por Knipling *et al.*, (2010) para uma liga Al-0,32%p.Zr-0,17%p.Sc tratada termicamente a 300°C por 3 horas com fração dos precipitados igual a 0,003. Souza (2017) observou que os precipitados das ligas contribuíram para o endurecimento da mesma segundo o mecanismo de Orowan, enquanto que Knipling *et al.*, (2010) observaram que os precipitados endureceram a liga pelo mecanismo de ordem. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos em um gráfico do incremento no limite de escoamento da liga ($\Delta\sigma$) em função do raio dos precipitados.

Estudos na literatura indicaram que os precipitados Al₃Zr cúbico com raio inferior a 3nm tendem a endurecer a liga pelos mecanismos de ordem, módulo ou coerência, enquanto precipitados com raios maiores tendem a endurecer o material pelo mecanismo de Orowan (LEFEBVRE *et al.*, 2014); (KNIPLING *et al.*, 2010); (MARQUIS *et al.*, 2003).

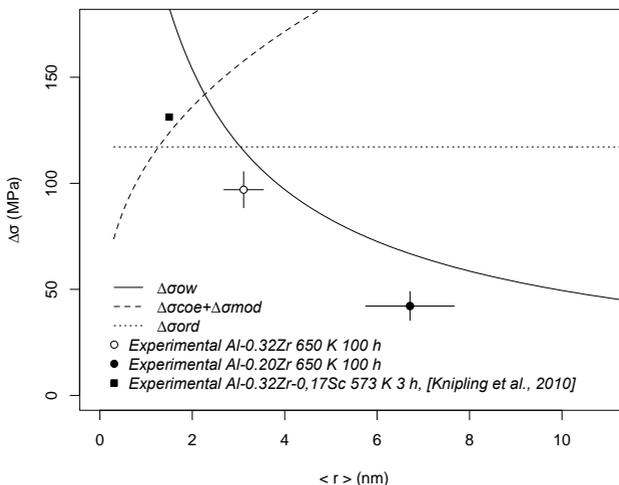


Figura 21– Resultados experimentais e teóricos dos mecanismos de endurecimento obtidos por Souza (2017) e Knipling *et al.* (2010) para três ligas de alumínio, no qual o incremento no limite de escoamento ($\Delta\sigma$) está em função do raio dos precipitados ($\langle r \rangle$) (adaptada de SOUZA, 2017).

2.6 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

A deformação plástica aumenta a quantidade de defeitos cristalinos na microestrutura do material, o que ocasiona um aumento da energia interna. As discordâncias são os defeitos cristalinos que mais contribuem para esse aumento (CAVALCANTE, 2016); (ARZAMASOV, 1989); (MASTEROV, 1975). Esses defeitos são importantes para os mecanismos de recristalização e formação de segunda fase (precipitação), atuando como sítios para essas transformações microestruturais (ALMEIDA, 2017); (FERRARI, 2008).

A deformação também atua na morfologia e distribuição dos precipitados devido ao fato de que as discordâncias podem fragmentá-los e permitir uma maior homogeneidade na distribuição e diminuição da distância entre os mesmos (PATROCINIO, 2011). Cardoso *et al.* (2010) estudaram uma liga de alumínio AA7050 tratadas termicamente e deformadas, de modo que as análises por microscopia indicaram a presença do precipitado Al_3Zr , e que o aumento na quantidade de deformação modificou a morfologia destes de alongado para esférico. Houve uma contribuição significativa do processo de fragmentação, aliado ao aumento de deformação, pois se observou uma redução no tamanho dos precipitados.

As ligas Al-Zr estudadas nesse trabalho foram recalçadas (redução de altura) a fim de deformar o material e analisar a influência da deformação na precipitação de intermetálicos Al_3Zr . Os itens a seguir retratam os diversos mecanismos envolvidos na deformação e a relação destes com a formação de precipitados.

2.6.1 Recalque

Recalque é um tipo de conformação mecânica em que o material é comprimido sob ação de uma força exercida por um punção (ferramental). Os materiais metálicos recalçados apresentam um perfil de deformação característico na microestrutura que é ocasionado pelo atrito entre o ferramental e a peça. Esse atrito pode ser causado devido à falta de lubrificação entre esses, temperatura do ferramental menor que a peça ou quando a deformação é realizada a quente (FIGUEIREDO *et al.*, 2018); (DIETER *et al.*, 2003).

Devido às forças de atrito geradas na interface são formadas três zonas com deformação distinta: uma zona sem deformação (zona morta), uma zona de média deformação e uma zona de alta deformação (FIGUEIREDO *et al.*, 2018); (BUCKINGHAM *et al.*, 2016); (SCARI *et*

al., 2014); (HELMAN, 2013); (JHA *et al.*, 2010); (DIETER *et al.*, 2003). Devido aos diferentes níveis de deformação nessas três zonas a formação de precipitados na microestrutura pode ser afetada, no qual as zonas de maior deformação podem apresentar mais sítios para nucleação dessas partículas, favorecendo uma distribuição heterogênea das mesmas.

A Figura 22 apresenta a distribuição de tensão e as zonas de deformação formadas após recalque. a) são apresentadas as tensões geradas na microestrutura devido à compressão do ferramental com destaque para as tensões de cisalhamento causadas pelo atrito entre o ferramental e a peça, em b) são apresentadas as três zonas de deformação formadas devido o recalque aplicado no material.

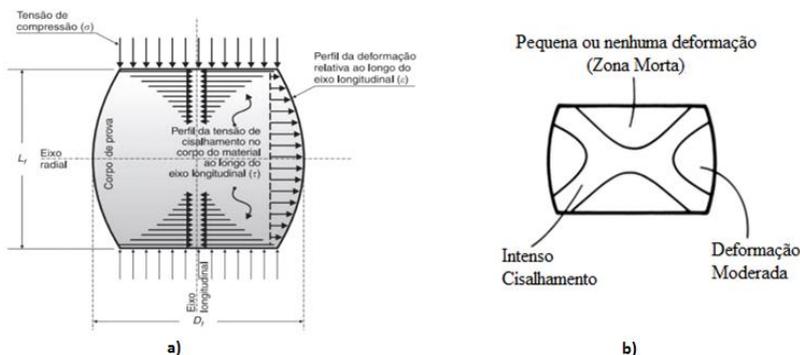


Figura 22– a) Distribuição das tensões de compressão e cisalhamento em um corpo de prova comprimido. b) Regiões de deformação heterogênea em um corpo de prova comprimido (adaptado de RODRIGUES e MARTINS, 2010 (a) e DIETER *et al.* 2003 (b)).

El-Magd *et al.* (2006) analisaram uma liga de alumínio sob compressão, foi observado o mesmo perfil de deformação descrito acima. A Figura 23 apresenta de maneira resumida os resultados experimentais e computacionais obtidos: a) é apresentado o gráfico da tensão em função da deformação obtido experimentalmente; b) é apresentado o corpo de prova após deformação com destaque para a trinca formada (setas em amarelo); c) e d) são apresentados (por análise computacional) as distribuições da tensão e da deformação.

É possível observar que os itens c) e d) são semelhantes ao perfil de deformação indicado na Figura 22 b). Também é possível observar que a trinca (b) se formou a 45° da direção de compressão que é a zona de máxima tensão e de alta deformação.

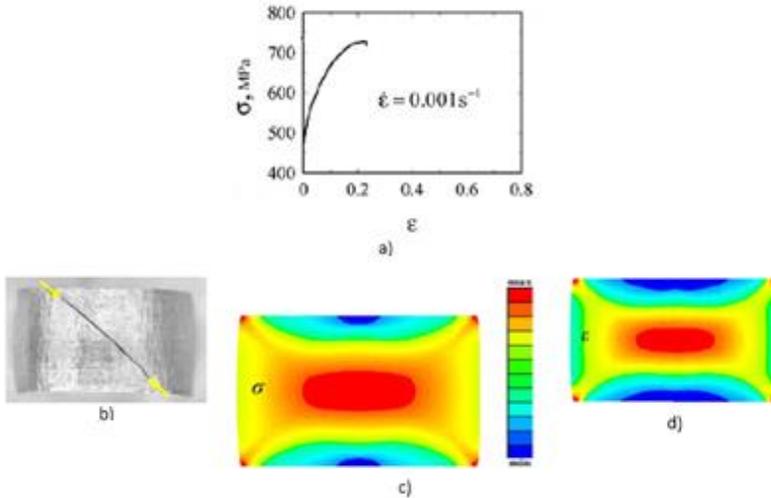


Figura 23- a) Variação da tensão de compressão em função da deformação, em b) é indicado por setas o local em que o corpo de prova fraturou, em c) e d) são apresentados a distribuição da tensão e da deformação por simulação computacional, respectivamente (adaptado de EL-MAGD *et al.*, 2006).

2.6.2 Aspectos microestruturais da deformação

Geralmente, a deformação plástica nos materiais metálicos não se distribui de maneira homogênea pela microestrutura, logo, existem regiões que se deformam de maneira distinta devido ao acúmulo de discordância, diferença na orientação cristalográfica, presença de precipitados entre outros fatores (ESPÓSITO, 2006). Essas regiões em que há deformação distinta são chamadas de heterogeneidades de deformação, no qual se destacam as bandas de cisalhamento, bandas de transição ou deformação e maclas de deformação (SANDIM, 2003).

Bandas de cisalhamento são heterogeneidades comuns em materiais deformados plasticamente, principalmente, nos materiais dúcteis. Microestruturalmente as bandas de cisalhamento são caracterizadas por percorrerem toda a estrutura do material, ou seja, a deformação não se limita ao interior dos grãos, podendo atravessá-los. Essas bandas se formam geralmente entre 30 e 60° com a direção de deformação, que é a direção de máxima tensão.

As bandas de transição ou bandas de deformação diferem das bandas de cisalhamento, pois as primeiras se limitam ao interior dos grãos, enquanto a última pode ultrapassá-los. Logo, tanto as bandas de

cisalhamento quanto as de transição ocasionam sítios na microestrutura da liga (heterogeneidades de deformação) que podem acelerar a precipitação de intermetálicos (FERRARI, 2008); (PADILHA, 2005); (PETERZOW, 1978).

A fonte de *Frank Read* é uma heterogeneidade que pode ser formada devido à deformação plástica do material, esse mecanismo é baseado na multiplicação de discordâncias. Em termos gerais é caracterizado por discordâncias que sob tensão de cisalhamento são impedidas de se deslocarem devido à presença de outras discordâncias na direção vertical, de modo que se deslocam radialmente de maneira cíclica contribuindo para o aumento da densidade dessas (HULL *et al.*, 2001); (REED-HILL, 2008).

As falhas de empilhamento estão relacionadas a imperfeições no empacotamento atômico no reticulado do material, de modo a influenciar na deformação. A escalagem de discordâncias, por exemplo, é um mecanismo afetado por esse defeito. Metais de alta energia de falha de empilhamento, como o alumínio (163 erg/cm^2), apresentam maior mobilidade e associação entre as discordâncias de sinal oposto o que acaba por facilitar a aniquilação das mesmas e, conseqüentemente, uma diminuição na densidade dessas. Essa energia associada à falha de empilhamento é influenciada por diversos fatores como elementos de liga, temperatura e quantidade de deformação (LOW, 2000); (HUGHES *et al.*, 1997).

Os metais deformados plasticamente apresentam, a nível microscópico, arranjos de discordâncias no interior do grão chamadas de células de discordância. De modo geral essas células são caracterizadas por uma elevada densidade de discordâncias nas paredes e uma baixa densidade no interior, de modo que deformações abaixo de 50% formam paredes densas de discordância e microbandas. Deformações superiores geram células mais deformadas formando contornos de alto ângulo. O aumento no teor de soluto pode aumentar também a densidade de discordâncias e a energia armazenada na deformação, de modo que as células de discordância tendem a apresentar menor tamanho (FERRARI, 2008); (ESPÓSITO, 2006); (PADILHA, 2005).

A Figura 24 apresenta em a) um grão com células de discordâncias e microbandas, e em b) é apresentado uma microestrutura de um material com alta energia de defeito de empilhamento deformado e tratado termicamente, no qual é possível observar a presença de grãos e subgrãos.

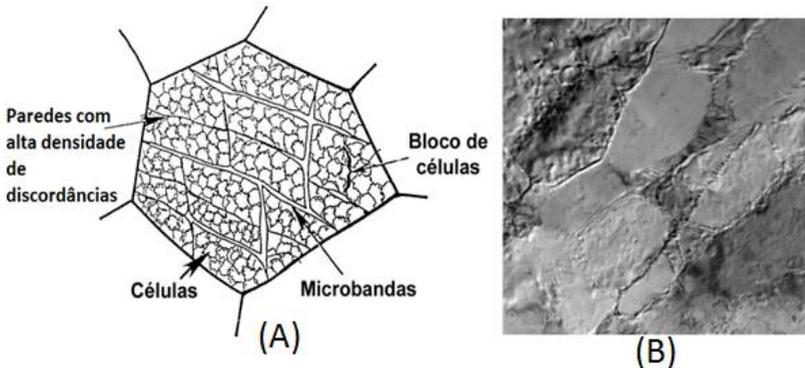


Figura 24 - A) Material com alta energia de falha de empilhamento após deformação, no qual são indicadas as células de discordâncias. B) micrografia obtida por MET de uma liga Al 6063 com redução em área de 60% e tratamento térmico de 350°C por 5400 segundos com presença de grãos e subgrãos (adaptado de TROEGER e STARKE, 2000(A); FERRARI, 2008 (B)).

O tratamento térmico e a deformação plástica podem alterar a distribuição das discordâncias nos metais, isto é, durante a deformação as discordâncias podem se movimentar conforme os sistemas de escorregamento presentes na microestrutura, porém, o tratamento térmico pode alterar o arranjo em que essas se encontram e redistribuí-las diminuindo, conseqüentemente, a densidade de discordâncias na microestrutura (FERRARI, 2008); (PADILHA, 2005).

A Figura 25 (A) exemplifica um caso com deformação e sem tratamento térmico para uma microestrutura de um aço inoxidável austenítico, é possível observar o deslizamento de discordâncias em bandas no qual as mesmas se orientam em direções específicas (sistemas de deslizamento).

A Figura 25 (B) exemplifica o caso em que o tratamento térmico após deformação altera o arranjo das discordâncias na microestrutura de uma liga de alumínio (Al 6063) com 90% de redução de área e tratada termicamente a 450°C por 3600 segundos. É possível observar interação de discordâncias com os precipitados presentes na estrutura e no precipitado indicado por seta (maior tamanho) é possível verificar o acúmulo de discordâncias no entorno do mesmo indicando uma barreira para o deslizamento.

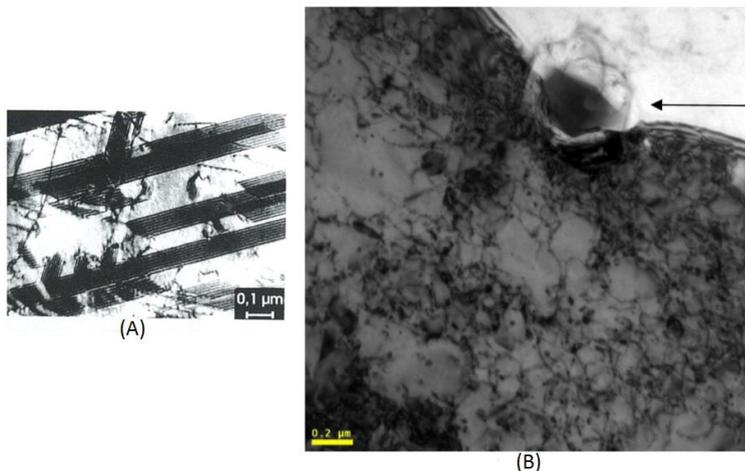


Figura 25 – (A) Micrografia de um aço inoxidável austenítico após deformação com a presença de deslizamento de discordâncias pela matriz. (B) micrografia de uma liga de alumínio com destaque (seta) para interação discordância/precipitado (adaptado de PADILHA, 2005 (A); FERRARI, 2008(B)).

2.6.3 Recristalização

Os metais quando deformados e posteriormente tratados termicamente podem apresentar modificações na microestrutura como redução na densidade de discordâncias e alteração na forma dos grãos. Dentre esses mecanismos de modificação microestrutural destacam-se o encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão (FERRARI, 2008); (PADILHA, 2005). As ligas estudadas neste trabalho foram deformadas a frio e depois tratadas termicamente de modo que os quatro mecanismos citados sejam significativos para as modificações microestruturais da mesma.

A deformação é responsável pelo aumento na densidade de discordâncias, de modo que quanto maior a deformação empregada maior será o número dessas na microestrutura. Logo, chama-se de encruamento a deformação a frio do material em que há aumento da resistência mecânica, devido às discordâncias geradas. Os mecanismos de recuperação, recristalização e crescimento de grão ocorrem após as microestruturas encruadas serem submetidas a tratamentos térmicos, como, por exemplo, o recozimento (HUMPHREYS, 1996).

A recuperação é a etapa inicial, na qual há um aumento no número de vacâncias em equilíbrio, associação de discordâncias de sinal oposto e poligonização. A recrystalização ocorre logo após a recuperação, na qual há formação de novos grãos (sem deformação) que crescem em detrimento dos grãos deformados (EMBURY, 1996). A Figura 26 apresenta uma microestrutura do alumínio com grãos recrystalizados (A e B) e grãos deformados.

Textura e taxa de deformação e quantidade de soluto podem alterar os mecanismos de deformação e recrystalização de um material (ACHARYA *et al.*, 2017); (D'ANNIBALE *et al.*, 2017); (CADONI, *et al.*, 2016); (YAN *et al.*, 2016); (YE *et al.*, 2016); (TIAMIYU *et al.*, 2016); (GONÇALVES, 2003); (SANDIM, 2003); (VIANA E PAULA, 2003); (LIMA, 2003). Em ligas Al-Cu e Al-Mg-Zn são adicionadas quantidades de até 0,25%p.Zr a fim de que a formação de precipitados Al_3Zr na microestrutura melhorem as propriedades mecânicas e evitem a recrystalização, devido ao ancoramento dos contornos de grão (THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2015); (EDRIS, 2002); (KATGERMAN E ESKIN, 2003).

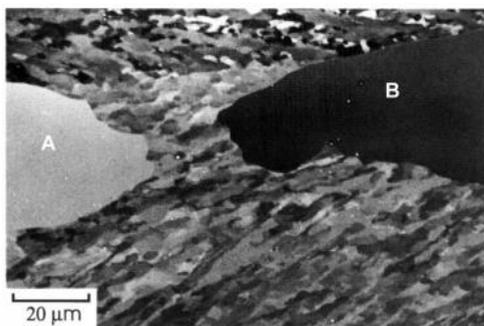


Figura 26 – Micrografia obtida por MEV de uma amostra de alumínio parcialmente recrystalizada com destaque para os grãos recrystalizados (A e B) (adaptado de HUMPHREYS HATHERLY, 1995).

Após a recrystalização o material apresenta redução da resistência mecânica e aumento da ductilidade. A permanência do material na temperatura de recrystalização ou mesmo o aumento da mesma ocasiona o crescimento de grão, no qual a redução da área dos contornos de grão (regiões termodinamicamente instáveis) é força motriz para esse crescimento (FERRARI, 2008).

No encruamento, os sítios favoráveis à formação de precipitados são em maior quantidade, conforme as heterogeneidades de deformação

geradas, porém, após a recristalização a densidade de discordâncias diminui com a formação de grãos não deformados reduzindo, conseqüentemente, os sítios para precipitação. Esses mecanismos podem influenciar na precipitação de ligas tratadas termicamente (endurecíveis por precipitação), no qual nos períodos iniciais do tratamento a precipitação pode ser mais significativa que após a recristalização, já que os sítios para nucleação heterogênea são em maior quantidade no encruamento.

Espósito (2006) estudou uma liga de alumínio comercial 6063 deformada a frio por laminação com deformações de 20, 50, 70 e 90% e depois foram recozidas a 396, 462 e 528°C nos tempos de 1, 10 e 100 minutos. Foi observado que os mecanismos de recuperação e recristalização diminuíram os grãos previamente deformados. Com o aumento da deformação aumentou também o número de defeitos como os emaranhados de discordâncias nos contornos de grão, e esses defeitos foram pontos de nucleação dos novos grãos.

2.7 PRECIPITAÇÃO EM LIGAS Al-Zr

O estado de supersaturação nas ligas Al-Zr permite que ocorra precipitação de intermetálicos após tratamento térmico. A precipitação inicia-se pela nucleação dos precipitados, baseado na migração do soluto da matriz para sítios do reticulado da liga, de modo que formem estruturas chamadas de embrião ou núcleo; esses necessitam alcançar um raio crítico para continuar o crescimento, caso contrário os mesmos são dissolvidos e reabsorvidos pela matriz (SOUZA, 2017); (ZHANG YONGZHI *et al.*, 2013); (YAN, 2012); (KNIPLING *et al.*, 2010).

A nucleação dos embriões pela microestrutura da liga pode ocorrer de modo homogêneo ou heterogêneo. O primeiro caso é alcançado quando a liga recebe um elevado superesfriamento (através da extração de calor pelo molde, por exemplo), de modo que favoreça termodinamicamente a formação de núcleos estáveis. No segundo caso os núcleos estáveis se formam em sítios preferenciais. Esses sítios são regiões com acúmulo de energia, de modo que essa energia localizada nesses pontos facilite a formação dessas partículas (HUNSICKER *et al.*, 1984). Os sítios mais comuns são: contornos de grão, bandas de discordâncias, intermetálicos, vazios, impurezas, etc (LIN *et al.*, 2013); (REED-HILL, 2008); (ZANGRANDI, 2008).

A precipitação pode ser dividida em estática e dinâmica. Na precipitação estática a formação dos núcleos estáveis é baseada nos parâmetros do tratamento, isto é, tempo e temperatura, enquanto que na

precipitação dinâmica há também a influência do carregamento imposto no material (geração e movimentação de discordâncias), isto é, há precipitação devido ao tratamento térmico e à deformação, simultaneamente. Este último refere-se a casos como no ensaio de fluência, em que o material é sujeito às condições de tratamento térmico ao mesmo tempo em que é deformado (MIRANDA, 2013).

As ligas estudadas nesse trabalho apresentaram precipitação estática sob tratamento térmico, porém, antes desse tratamento as ligas foram deformadas a fim de que a microestrutura apresentasse uma maior quantidade de sítios favoráveis à precipitação e aumentasse consequentemente, a quantidade de precipitados e o endurecimento.

Conforme explicado no item 2.6, a deformação causa pontos de heterogeneidade na microestrutura (bandas de deformação, por exemplo) que facilitam a formação dos intermetálicos através do aumento da difusividade e por fornecer sítios em que os mesmos necessitam de menos energia para nuclearem. Linhas de discordâncias, por exemplo, facilitam a difusão de átomos pelas mesmas, chamado de “*pipe diffusion*” (difusão em tubo), de modo a facilitar o fluxo de soluto da matriz para os precipitados ou de um precipitado para outro (LUMLEY, 2007). A Figura 27 apresenta uma micrografia de uma liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 427°C por 100 horas, no qual é possível observar precipitados ao longo de discordâncias.

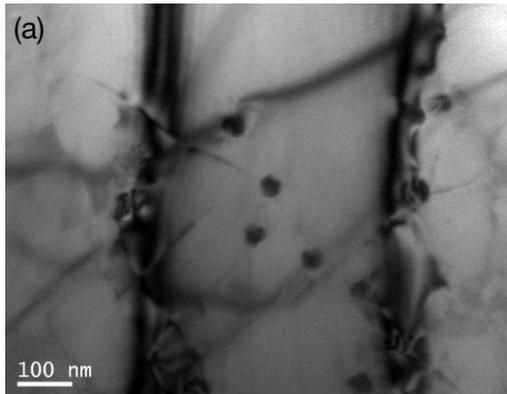


Figura 27 – Campo claro obtido no MET para uma liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 427°C por 100 horas, no qual é possível observar precipitados ao longo de discordâncias (adaptado de SOUZA, 2017).

2.7.1 Cinética de precipitação

A cinética de precipitação pode ser avaliada por resistividade elétrica, microdureza e energia de ativação para precipitação (CARVALHO, 2016); (PETERS *et al.*, 1966). As técnicas de microscopia (microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão) também podem ser utilizadas nesse estudo, pois essas fornecem informações diretas da distribuição dos precipitados pela microestrutura, logo, informações como espaçamento entre os precipitados, tamanho e densidade dos mesmos podem ser inferidas (SOUZA, 2017); (FULTZ e HOWE, 2008); (CULLITY, 1978).

A condutividade elétrica de um material pode ser afetada por três fatores, basicamente: vibração térmica dos átomos, impurezas e deformação (Regra de *Matthiessen*). Logo, características microestruturais como quantidade de soluto, densidade de discordâncias, tamanho e distribuição dos precipitados podem alterar a condutividade elétrica da liga (CARVALHO, 2016). Nesse trabalho, as ligas foram deformadas e depois tratadas termicamente, de modo que a recristalização e a precipitação de intermetálicos possam alterar a microestrutura do material e, conseqüentemente, a condutividade elétrica do mesmo.

A condutividade elétrica de um material é determinada a partir da resistividade do mesmo, isto é, a partir das medidas de resistência elétrica e das dimensões do material é obtida a resistividade, de modo que a condutividade é dada pelo inverso da resistividade elétrica.

A cinética de precipitação pode ser avaliada pela resistividade elétrica por meio da quantidade de soluto dissolvido na matriz, ou seja, conforme o soluto migra da matriz e é segregado em determinados sítios do reticulado (precipitação) há uma diminuição da resistividade elétrica e vice-versa. A deformação na microestrutura também pode influir nas medidas de resistividade, já que uma maior densidade de discordâncias tende a aumentar a resistividade elétrica e vice-versa (CUNHA *et al.*, 2018); (FARRÃO, 2013); (ZHOU *et al.*, 2012). A Figura 28 apresenta a relação entre a resistividade elétrica e o tempo de tratamento térmico (envelhecimento) para um aço *maraging*, no qual a diminuição da resistividade indicou a precipitação de intermetálicos.

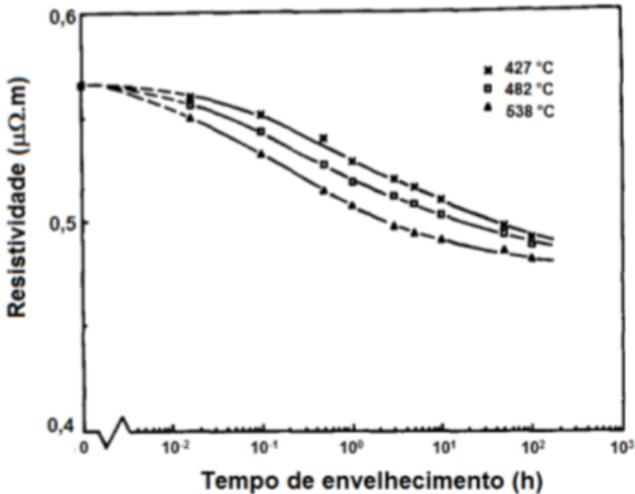


Figura 28 – Variação da resistividade elétrica em função do tempo de envelhecimento para um aço *maraging*, em que as temperaturas do tratamento térmico são indicadas (adaptado de VASUDEVAN *et al.*, 1990).

A cinética de precipitação também pode ser avaliada pela microdureza do material. O aumento da microdureza indica que a precipitação endureceu a liga, logo, curvas da microdureza em função do tempo de tratamento térmico fornecem uma avaliação da precipitação na matriz (FULLER *et al.*, 2003); (SRINIVASAN *et al.*, 2001). Geralmente a curva de dureza apresenta um pico indicando a condição (tempo e temperatura) de maior endurecimento e depois apresenta um decaimento representando o coalescimento dos precipitados, chamado superenvelhecimento (SOUZA, 2017); (CARVALHO, 2016); (DU, 2006).

A energia de ativação aparente para precipitação pode ser avaliada por meio da Equação 8 (PARDAL *et al.* 2005); (VISWANATHAN *et al.*, 1993), que é obtida a partir da equação de Arrhenius:

$$t = t_0 \cdot \exp \frac{Q}{R \cdot T} \quad (8)$$

em que t é tempo necessário para ocorrer à dureza máxima no envelhecimento, t_0 é uma constante, Q é a energia de ativação para precipitação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

2.7.2 Cinética de coalescimento dos precipitados

Após a precipitação dos núcleos estáveis (nucleação), esses passam a crescer devido ao fluxo de soluto da matriz para os precipitados. Para que o soluto migre da matriz para os precipitados é necessário que o mesmo vença barreiras energéticas. Inicialmente há dependência da difusão do soluto pelo reticulado do material, de modo que o grau de deformação, temperatura, tempo, vazios, discordâncias e espaçamento entre os precipitados influenciam na movimentação atômica. Por exemplo, a presença de vazios acelera a difusão de soluto, enquanto que um alto espaçamento entre os precipitados dificulta (SOUZA, 2017c); (KNIPLING *et al.*, 2010).

Após a difusão do soluto da matriz para a interface dos precipitados, o mesmo precisa vencer duas barreiras energéticas a fim de que seja incorporado na partícula. A primeira barreira energética (Δg_α) está relacionada com a energia interfacial entre o precipitado e a matriz. O átomo de soluto necessita de tempo para vencer essa barreira o que torna esse fenômeno determinante para o crescimento do precipitado, pois o tempo envolvido no processo de difusão pela rede cristalina é menor. A segunda barreira energética ($\Delta g^{\alpha\beta}$) está relacionada com a energia química livre entre a matriz e o precipitado, isto é, há um gradiente de concentração química que é a força motriz para incorporação do soluto pelo precipitado (REED-HILL, 2008). A Figura 29 apresenta um gráfico esquemático com as duas barreiras energéticas citadas e a distância entre elas em função da energia livre.

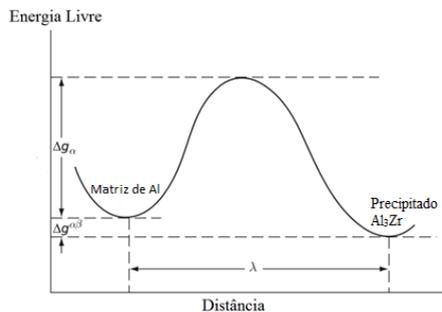


Figura 29 – Variação da energia livre em função da distância entre o precipitado e a matriz, no qual a barreira energética para o crescimento (Δg_α) é evidenciada, juntamente com o gradiente de composição química ($\Delta g^{\alpha\beta}$), α sendo a fase do alumínio e β sendo a fase do precipitado Al₃Zr (adaptado de REED-HILL, 2008).

A taxa de transferência dos átomos de soluto da matriz para os precipitados pode ser avaliada pela Equação 9, de modo que essa também pode ser considerada como igual à taxa de transferência do soluto de um precipitado para outro.

$$I = S\nu e^{-\frac{\Delta g\alpha}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta g\alpha\beta}{kT}}\right) \quad (9)$$

Em que I é a taxa de transferência por segundo do átomo de soluto da matriz para a partícula, S é o número de átomos na superfície formada, ν é a frequência de vibração atômica, k é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura (REED-HILL, 2008).

A Figura 30 apresenta um esquema da concentração de soluto no precipitado e na matriz durante o crescimento. Pode ser observado que a quantidade de soluto na matriz é reduzida conforme ocorre o crescimento do precipitado. N_B^B representa a concentração de soluto no precipitado, de modo que esse valor é constante variando apenas a distância entre as partículas, o que indica o crescimento da mesma. N_B^∞ é a concentração do soluto na matriz antes do crescimento dos precipitados e N_B^α é a concentração do soluto na matriz após o fluxo deste para os precipitados. Logo, pode ser observado que a matriz apresenta uma concentração de soluto no momento da precipitação (N_B^∞ na Figura 30 A) e essa quantidade é reduzida conforme há o crescimento do precipitado (N_B^α na Figura 30 B).

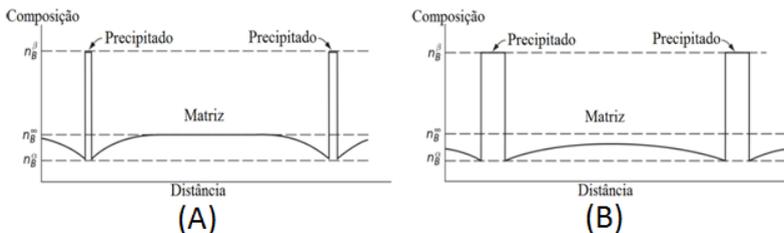


Figura 30 - Diagrama representando o crescimento dos precipitados em virtude do embocrecimento da matriz em soluto (adaptado de REED-HILL, 2008).

Souza (2017) avaliou o crescimento dos precipitados Al_3Zr através de imagens obtidas por MET após tratamento térmico de precipitação a $377^\circ C$ em duas ligas Al-Zr. A Figura 31 apresenta as medidas dos raios médios ($\langle r \rangle$) dos precipitados Al_3Zr nas regiões dendríticas (esquerda) e interdendríticas (direita) em função do tempo de tratamento, de modo que é possível observar que houve crescimento

(aumento do raio) entre 100 e 400 horas de tratamento térmico. Os resultados indicaram que as regiões com menor concentração em soluto (interdendríticas) apresentaram precipitados maiores e em menor quantidade, em comparação as regiões com maior concentração (dendríticas), devido à força motriz química para precipitação ser maior nas áreas mais concentradas em soluto. A liga de maior teor de soluto (0,32%p.Zr) apresentou precipitados menores, em comparação a de menor concentração, devido o potencial químico para precipitação ser maior nas ligas mais concentradas.

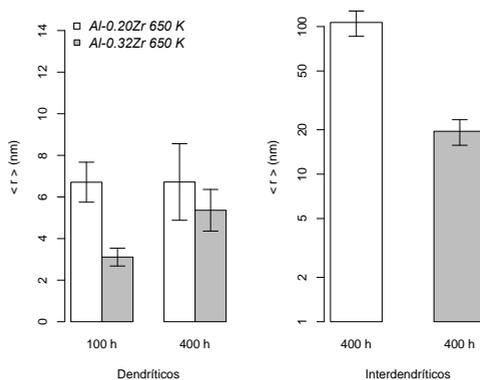


Figura 31 – Raio médio dos precipitados Al_3Zr em função do tempo de tratamento térmico (adaptado de SOUZA, 2017).

Durante o crescimento dos precipitados é possível que partículas maiores cresçam em virtude da difusão de soluto de partículas menores, em um mecanismo chamado de coalescimento. Este tem consequências negativas para a resistência mecânica do material, pois causa uma distribuição heterogênea dos precipitados, aumenta a distância entre eles, além do que partículas grosseiras têm um menor efeito de endurecimento comparado ao de partículas menores (BOOTH-MORRISON *et al.*, 2011).

O coalescimento é baseado no efeito *Gibbs-Thomson* em que partículas maiores crescem em virtude das menores (PORTER, 2009); (REED-HILL, 2008). Nesse mecanismo uma fase aumenta de tamanho em detrimento da outra, de modo que os precipitados de menor raio de curvatura apresentam uma maior concentração de soluto na interface precipitado/matriz criando assim um gradiente de concentração química que é força motriz para a difusão dos átomos para as partículas maiores

(maior raio de curvatura). A Figura 32 ilustra um exemplo do crescimento de uma partícula segundo o efeito *Gibbs-Thomson*. Uma fase de concentração de soluto “ α_2 ” na interface com a matriz, perde átomos para uma fase de concentração “ α_3 ” (para $\alpha_2 > \alpha_3$) em que a diferença de concentração química entre as duas fases é a força motriz da transferência de soluto.

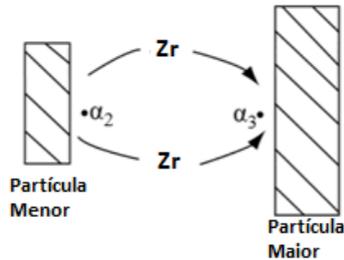


Figura 32 – Crescimento do precipitado segundo o efeito *Gibbs-Thomson*, em que há difusão do zircônio de uma fase de maior concentração na interface (α_2) para uma fase de menor concentração (α_3), ocasionando o aumento da última em detrimento da diminuição da primeira (Adaptada de PORTER, 2009).

A cinética de coalescimento dos precipitados pode ser avaliada através de equações que relacionam o raio das partículas com o tempo de tratamento térmico, como pode ser observado na Equação 10 (DOHERTY, 1996):

$$(r)^3 = (r0)^3 + Kr . t \quad (10)$$

Em que r é o tamanho médio dos precipitados, $r0$ é o tamanho médio inicial, Kr é a taxa de coalescimento e t é o tempo.

A Figura 33 apresenta a variação do raio de dois tipos de precipitados Al_3Zr (cúbico ($L1_2$) e tetragonal ($D0_{23}$)) em função do tempo de tratamento térmico, segundo Equação 10. Pode ser destacado que a taxa de coalescimento desses precipitados é proporcional a inclinação da reta, isto é, quanto maior a inclinação da reta maior a taxa de coalescimento. Outro fator importante é que os precipitados tetragonais apresentam uma maior taxa de coalescimento que os cúbicos, isto é, os tetragonais tendem a crescer em uma velocidade maior.

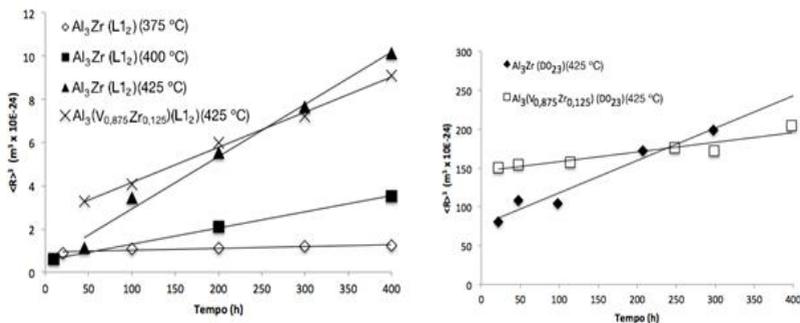


Figura 33 – Variação do raio médio dos precipitados em função do tempo e temperatura de envelhecimento (adaptada de ZEDALIS e FINE, 1986).

2.7.3 Tratamento térmico de precipitação em ligas Al-Zr

O tratamento térmico de solubilização é aplicado em ligas de alumínio a fim de que todo o soluto seja solubilizado na matriz para uma posterior precipitação, nessa etapa a liga, após solidificação, é aquecida até a temperatura de solubilização por um determinado tempo seguido de um resfriamento brusco (KNIPLING *et al.* 2011); (ZANGRANDI, 2008); (DU, 2006); (SOKEI *et al.*, 1999); (COUTINHO, 1980). Nas ligas Al-Zr essa etapa não é necessária, conforme mostrado no trabalho de Souza (2017), no qual a solubilização da liga foi alcançada na fase líquida, após fusão, em que há uma mistura homogênea de alumínio e zircônio; posteriormente foi realizado um resfriamento brusco, a fim de evitar a precipitação.

Envelhecimento é um tratamento térmico realizado nas ligas Al-Zr solubilizadas para precipitação controlada de intermetálicos. O tempo e a temperatura são os principais parâmetros nesse processo, de modo que são escolhidos conforme a composição química da liga e as propriedades que se deseja alcançar (ZHANG YONGZHI *et al.*, 2013); (YAN, 2012); (FAN, 2012); (FRANSSON, 2009).

Nesse tratamento a liga é aquecida até uma temperatura adequada (temperatura de envelhecimento) em função do tempo, de modo que a energia térmica fornecida favoreça a formação dos precipitados na microestrutura. Caso a temperatura de envelhecimento seja superior à temperatura ambiente o tratamento é chamado de artificial e no caso em que é realizado à temperatura ambiente é chamado de envelhecimento natural (HUNSICKER *et al.*, 1984). Cavalcante *et al.* (2016) analisaram o comportamento mecânico de uma liga de alumínio 2024 submetida a um envelhecimento de 1, 3, 5, 8 e 12

horas a 190°C, em que foi constatado o aumento da resistência com o envelhecimento devido à distribuição de precipitados na matriz.

O envelhecimento pode ser avaliado em ligas endurecíveis por precipitação através da variação da resistência mecânica com o tempo, o limite de escoamento e a microdureza são, geralmente, as propriedades mais comuns para essa avaliação (SOUZA, 2017); (FAN, 2012); (SILVA, 1988). A Figura 34 apresenta quatro curvas para a liga de alumínio 2014-T4 referente à evolução do limite de escoamento em função do tempo, conforme a temperatura utilizada no envelhecimento. É possível observar que as curvas apresentam um pico e depois um decaimento com o tempo, o pico é devido à precipitação, o decaimento é chamado superenvelhecimento e é caracterizado pelo coalescimento dos precipitados (FRANSSON, 2009); (SRINIVASAN *et al.*, 2001).

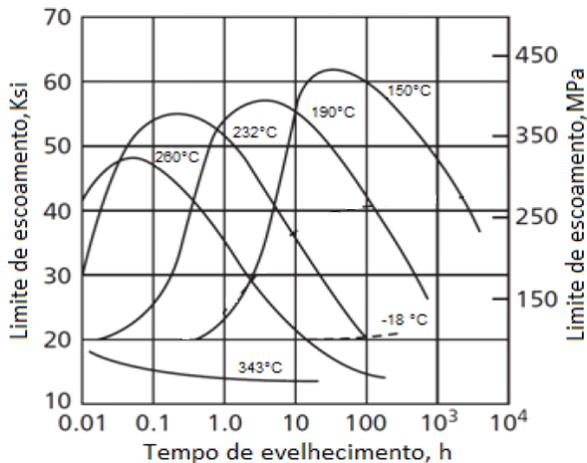


Figura 34 – Limite de escoamento em função do envelhecimento para uma liga de alumínio 2014-T4 (adaptado de MIRANDA, 2013).

Souza (2017) e Dalmagro (2018) avaliaram o envelhecimento de ligas Al/Zr através da evolução da microdureza com o tempo de tratamento. A Figura 35 (A) apresenta os resultados obtidos por Souza (2017) para duas ligas, Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr, envelhecida a 377°C por 400 horas. Foi observado um pico de microdureza para o tempo de 100 horas, após esse tempo a microdureza apresentou uma queda, indicando o superenvelhecimento, de modo que esse comportamento foi comum para as duas ligas. A 377°C, a liga Al-0,2%p.Zr apresentou endurecimento a partir de 12 horas de

envelhecimento, enquanto que a liga 0,32%p.Zr foi a partir de 4 horas. Nessa última também foi observado que há um aumento significativo da microdureza nas primeiras 24 horas de envelhecimento seguido de um endurecimento menos acentuado até 100 horas. A temperatura de envelhecimento deste trabalho foi escolhida com bases nos estudos de Souza (2017) em que foi observado que a 377°C tanto a liga com 0,2%p.Zr quanto na liga com 0,32%p.Zr apresentaram maiores valores de microdureza, comparado à temperatura de 427°C.

A Figura 35 (B) apresenta os resultados obtidos por Dalmagro (2018) para uma liga Al-0,2%p.Zr envelhecida a 577°C por 400 horas. Foi observado um endurecimento do material durante o tempo de tratamento, porém não foi observado o decaimento da microdureza característico do superenvelhecimento.

Comparando os resultados obtidos por Dalmagro (2018) e Souza (2017) para a liga Al-0,2%p.Zr é possível observar que em 100 horas de envelhecimento a liga estudada por Souza (2017) apresentou maior endurecimento, de modo que esse comportamento pode ser justificado pela temperatura de tratamento mais alta utilizada por Dalmagro (2018) que favoreceu o coalescimento dos precipitados e, conseqüentemente, um menor endurecimento. Para 400 horas de tratamento os valores de dureza observados por Dalmagro (2018) foram maiores, logo, como não foi realizado análise nas amostras entre os tempos de 100 e 400 horas é possível que a liga tenha atingido um pico de endurecimento entre esses tempos com um posterior superenvelhecimento.

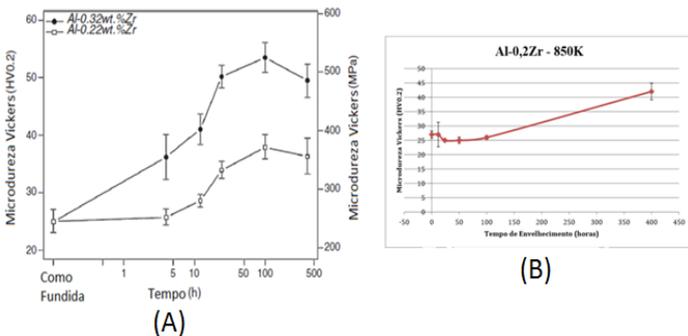


Figura 35 – (A) Variação da microdureza Vickers obtidos das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr tratadas a 377°C em função do tempo de envelhecimento. (B)

Variação da microdureza Vickers obtidos para a liga Al-0,2%p.Zr tratada termicamente a 577°C em função do tempo de envelhecimento (adaptado de SOUZA, 2017(A), DALMAGRO, 2018(B)).

Du (2006) estudou uma liga de alumínio com concentração de 0,1% em peso de zircônio, no qual foi realizado um tratamento de solubilização a 530°C por 1,5 horas. Após esse tratamento foi realizado o envelhecimento a 250°C. Foi observado um pico de dureza com 60 horas de envelhecimento, após esse tempo a dureza caiu indicando o superenvelhecimento do material. Foi observado um endurecimento rápido nas primeiras 10 horas de envelhecimento seguido de um endurecimento menos acentuado. A Figura 36 apresenta os resultados obtidos.

Du (2006) observou pico de dureza após 60 horas de tratamento, enquanto que Souza (2017) observou pico com 100 horas de tratamento. O primeiro utilizou etapa de solubilização em uma liga Al-Zr de menor concentração (0,1% pZr.) sob envelhecimento a 250°C, enquanto que o segundo não utilizou essa etapa de solubilização e estudou ligas de maiores concentrações (0,2% p.Zr e 0,32% p.Zr) com envelhecimento a 377°C, a liga com menor concentração (0,1% pZr.) e menor temperatura de envelhecimento (250°C) apresentou uma precipitação mais acelerada e um maior endurecimento.

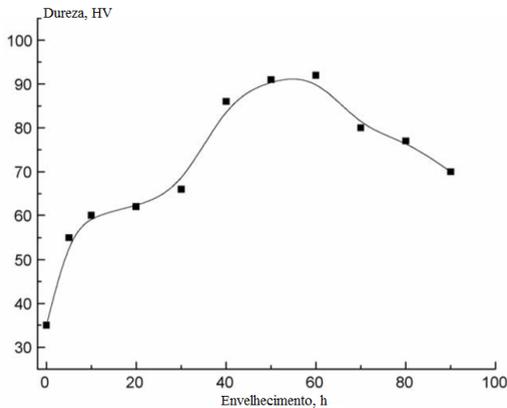


Figura 36 – Variação da dureza para a liga Al-0,1% p.Zr em função do tempo de envelhecimento (adaptado de DU, 2006).

Cadirh *et al.* (2015) estudaram uma liga Al-0,25% p.Zr através da variação da microdureza (HV) em função de variações no tempo e na temperatura de envelhecimento. Foram estudadas duas faixas: uma faixa de temperatura entre 360 e 600°C por 100 horas de tratamento (tempo fixo) e uma faixa de tempo entre 3 e 240 horas a 400°C (temperatura fixa). As variações na temperatura de tratamento indicaram que as

amostras envelhecidas a 425°C por 100 horas apresentaram pico de microdureza de 370 MPa, enquanto que as variações no tempo de tratamento indicaram que as amostras envelhecidas por 120 horas a 400°C apresentaram pico de microdureza de 410 MPa. O endurecimento foi justificado pela precipitação de partículas Al_3Zr pela microestrutura e que tanto tempos maiores que 120 horas quanto temperaturas maiores que 400°C resultaram na diminuição da microdureza devido ao coalescimento desses precipitados.

A Figura 37 apresenta as micrografias obtidas por MET, no qual é possível observar a microestrutura das ligas após envelhecimento com presença de discordâncias e precipitados. (a) é apresentado uma imagem de campo escuro, em que 1 é uma região de contorno de grão, 3 são discordâncias e 4 é uma região livre de precipitados, também é apresentado um PDAS (Padrão de difração de área selecionada) no qual a reflexão [001] indicou a presença de precipitados Al_3Zr cúbico. b) é apresentado uma imagem de campo escuro, em que 2 são os precipitados Al_3Zr .

Comparando os valores de dureza para o pico de endurecimento obtidos por Cadirh *et al.* (2015) para a liga Al-0,25%p.Zr com os valores obtidos por Souza (2017) para a liga Al-0,2%p.Zr (Figura 35 A) é possível observar que tanto os parâmetros do envelhecimento (tempo e temperatura) quanto os valores de dureza são semelhantes.

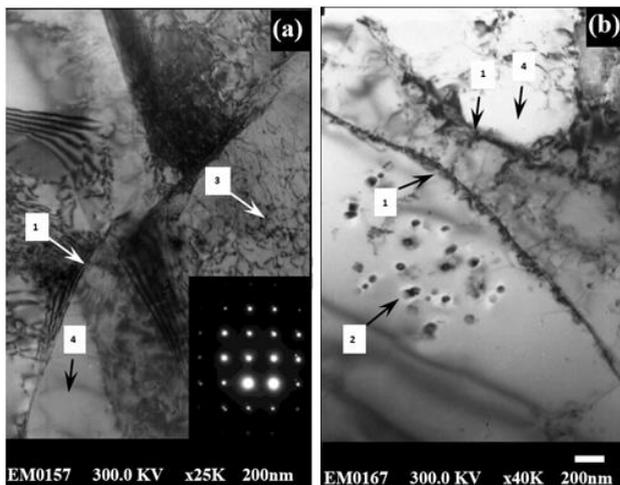


Figura 37 – (a) Campo escuro da liga Al-0,25% p.Zr envelhecida a 400°C por 120 horas com PDAS. (b) Campo escuro da mesma liga, porém envelhecida por 192 horas (adaptado de CADIRH *et al.*, 2015).

Souza *et al.* (2017d) estudaram uma liga Al-0,9Mg-0,2Zr (%p.) envelhecida a 377 e 427°C. Foi observado que a temperatura de envelhecimento a 377°C apresentou maiores valores de microdureza, pois os precipitados apresentaram um menor tamanho e se distribuíram homogeneamente e coerente com a matriz. Foi observado por MET precipitados em nanoescala de Al₃Zr cúbico distribuídos homogeneamente e com formato esférico. Precipitados no formato de pequenas placas também foram encontrados, assim como também se observou uma precipitação homogênea do composto β Al₃Mg₂.

2.8 PRECIPITADOS NAS LIGAS Al-Zr

2.8.1 Precipitados à base de ferro, silício e alumínio

Nas ligas Al-Zr podem se formar outros precipitados, além do Al₃Zr, durante a solidificação devido impurezas presentes na liga ou adicionadas devido ao processamento da mesma. Entre essas impurezas se destacam o ferro e silício que são incorporados ao material em pequenas quantidades e formam precipitados juntamente com o alumínio da matriz (SOUZA, 2017); (PENAHÍ, 2009).

A Figura 38 apresenta um diagrama de fases do sistema Al-Fe, no qual se pode observar que a matriz de alumínio solubiliza até 0,04% em peso de ferro a 655°C.

Em condições de equilíbrio termodinâmico as concentrações de ferro abaixo de 37% em peso tendem formar precipitados de estrutura monoclinica e estequiometria Al₁₃Fe₄ na matriz de alumínio, enquanto que condições fora do equilíbrio tendem formar precipitados de estequiometria Al₆Fe, Al_xFe, Al_mFe, Al₉Fe₂ e Al_pFe (ALLEN, 1998); (GRIGER, 1996); (TODD, 1996).

Segundo Allen *et al.* (1998) quantidades de silício abaixo de 0,1% podem ser solubilizadas tanto na matriz quanto nos precipitados das ligas Al-Fe.

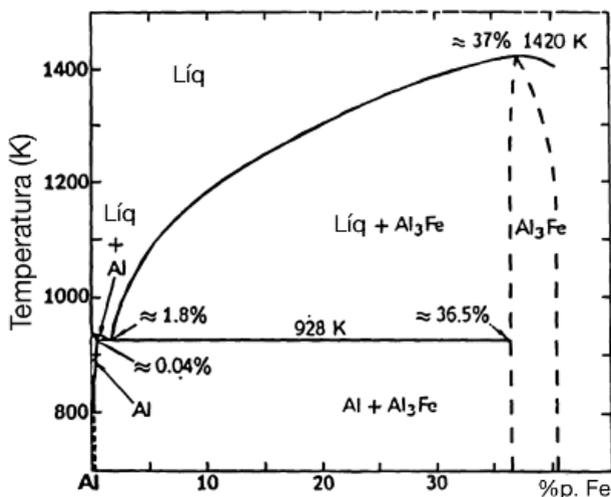


Figura 38 – Diagrama de fases do sistema Al-Fe (adaptada de ALLEN *et al.*, 1998).

Panahi (2009) estudou ligas de alumínio com concentrações de ferro (0,3%p.) e silício (0,05%p.) próximas das concentrações apresentadas nas ligas deste trabalho (0,1% de ferro e 0,05% de silício na liga Al-0,2%p.Zr e 0,1% de ferro e 0,03% de silício na liga Al-0,32%p.Zr).

As ligas foram solidificadas em molde de cobre resfriado com água, no qual foi observado que precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si se formaram durante a solidificação e que tanto a presença do silício quanto altas taxas de resfriamento contribuíram para formação de partículas globulares. A Figura 39 apresenta micrografias obtidas por MO (a e b) e MEV (c), no qual são identificados esses precipitados.

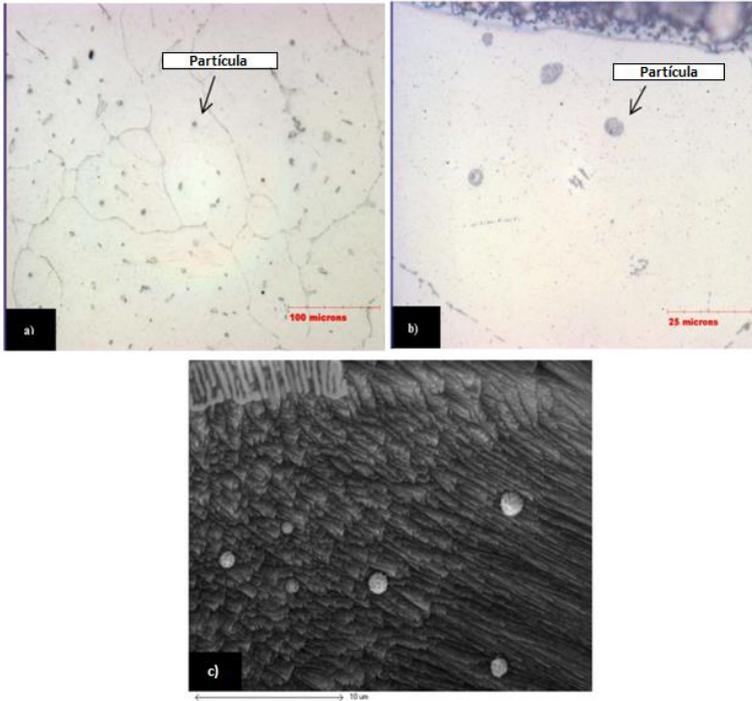


Figura 39 – a), b) e c) Micrografias de ligas de alumínio, no qual são indicados os precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si (adaptada de PENNAHI, 2009).

Souza (2017) e Dalmagro (2018) também identificaram precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si na microestrutura de ligas Al-Zr após solidificação (como fundidas).

A Figura 40 apresenta os resultados obtidos, de modo que a) e c) foram os resultados obtidos por Souza (2017) e b) é o resultado obtido por Dalmagro (2018). a) é apresentado a micrografia obtida por MO da liga Al-0,2%p.Zr com os precipitados indicados por seta e c) é apresentado a micrografia obtida por MEV da mesma liga no qual as setas 1 e 2 indicam a presença dos precipitados do sistema Al-Fe e a seta 3 indica a presença dos precipitados do sistema Al-Fe-Si, segundo análise química complementar realizada por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). b) é apresentado a micrografia obtida por MO para a liga Al-0,2%p.Zr, no qual os precipitados são indicados por setas, um no interior e outro no contorno de grão.

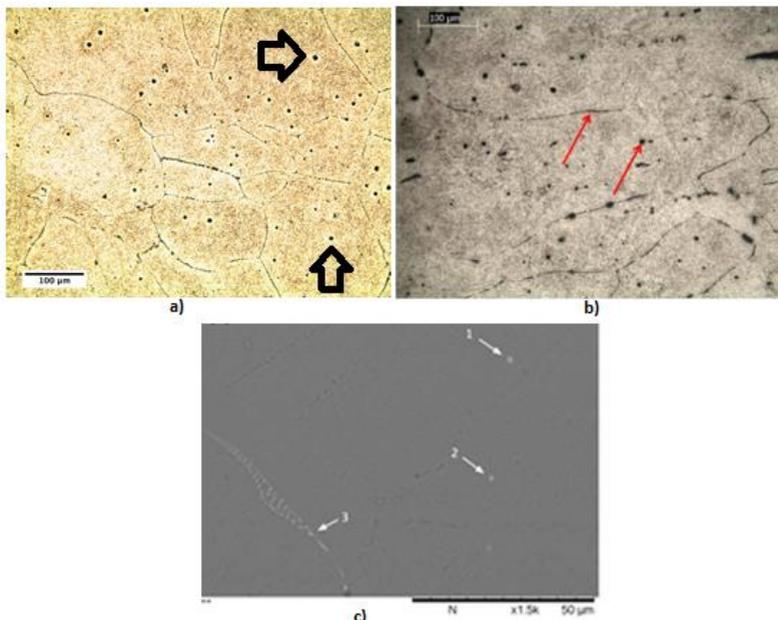


Figura 40 – Micrografias da liga Al-0,2%Zr. Os precipitados são identificados por seta (adaptada de SOUZA, 2017 (a) e (c), DALMAGRO 2018 (b)).

2.8.2 Precipitados Al_3Zr

Esses precipitados podem ser encontrados na microestrutura de ligas Al-Zr com as estruturas cristalinas cúbica e tetragonal, conforme Figura 41.

O precipitado Al_3Zr de estrutura tetragonal (D_{023}) é a forma estável, incoerente com a matriz e com maior taxa de coalescimento. O precipitado de estrutura cúbica (L_{12}) é metaestável, coerente com a matriz e apresenta uma taxa de coalescimento menor (ROBSON *et al.*, 2001). A notação utilizada para as estruturas cristalinas D_{023} e L_{12} seguem o modelo de *Strukturbericht* (SOUZA, 2017); (KNIPLING *et al.* 2006); (BARRET e MASSALSKY, 1980 a e b).

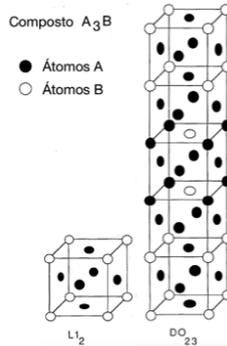


Figura 41– Estruturas cristalinas dos precipitados Al_3Zr L_{12} e $D0_{23}$ (adaptada de KUMAR, 1990).

A Figura 42 apresenta o diagrama de fases de uma liga Al-Zr. Nesse diagrama é apresentada a linha *solvus* do precipitado Al_3Zr (linha tracejada), no qual as temperaturas de envelhecimento abaixo dessa linha favorecem a precipitação do intermetálico de estrutura L_{12} e as temperaturas de envelhecimento acima da linha favorecem a precipitação do intermetálico de estrutura $D0_{23}$. A solubilidade do precipitado (*linha solvus*) foi calculada em função da temperatura por meio de equações matemáticas, conforme descrito no trabalho de Souza (2017).

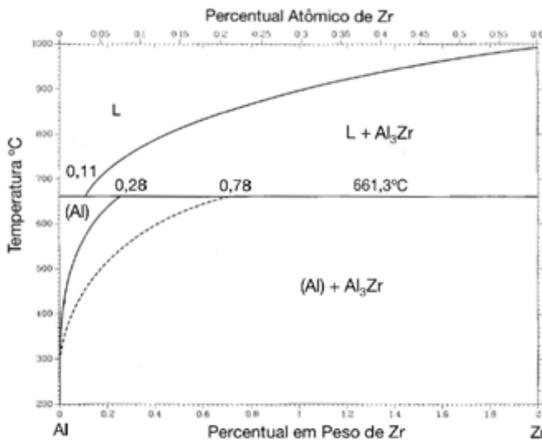


Figura 42 – Diagrama de fases da liga Al-Zr com destaque para linha *solvus* do precipitado Al_3Zr L_{12} (adaptada de MURRAY *et al.* (1992) e HATCH (1984)).

A Figura 43 apresenta micrografias de MET dos precipitados cúbicos e tetragonais na matriz de alumínio após precipitação. a) e b) são apresentadas as micrografias das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr, respectivamente, envelhecidas a 377°C por 400 horas, no qual foram identificados os precipitados $L1_2$ (cúbicos) de escala nanométrica distribuídos homogeneamente na microestrutura. c) é apresentada uma micrografia também obtida por MET dos precipitados tetragonais ($D0_{23}$).

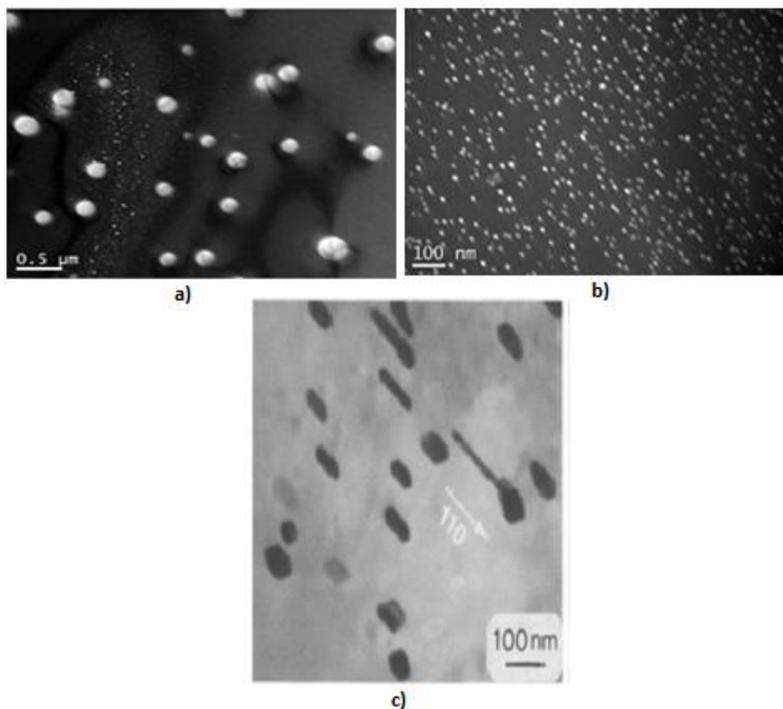


Figura 43– Campo escuro das ligas Al-0,2%p.Zr (a) e Al-0,32%p.Zr (b) obtidas por MET envelhecidas a 377°C por 400 horas com precipitados cúbicos. c) Micrografia de MET para os precipitados tetragonais (Adaptado de SOUZA, 2017 (a e b), ZEDALIS e FINE, 1986 (c)).

Brodova *et al.* (2001) estudaram a influência da taxa de resfriamento na morfologia dos precipitados Al_3Zr em uma liga Al-1,5Zr. Foi observado que elevando a taxa de resfriamento os precipitados passam de uma forma acicular para uma forma mais equiaxial, conforme apresentado na Figura 44.

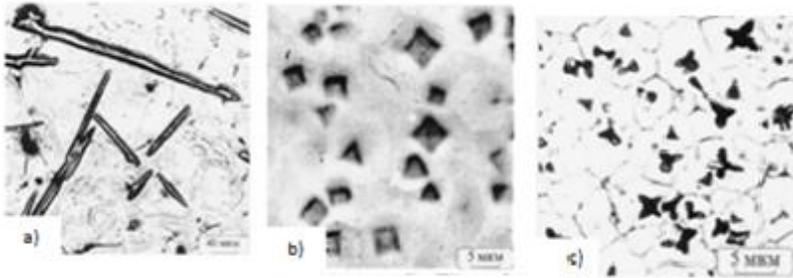


Figura 44 – Microestruturas de uma liga Al-1,5Zr sob três taxas de resfriamento: a) 2×10^2 K/s, b) 2×10^4 K/s a partir do líquido a 1.097°C e c) 2×10^4 K/s a partir do líquido a 1.297°C (adaptado de BRODOVA *et al.*, 2001).

Zedalis *et al.* (1986) estudaram a precipitação em uma liga de alumínio com diferentes teores de zircônio e vanádio. Observaram que o vanádio influenciou na formação de precipitados Al_3Zr coerentes com a matriz de alumínio, como também retardou a transformação dos precipitados cúbicos para tetragonais. A análise por microscopia e difração de raios-X permitiu a identificação dos dois tipos de precipitado Al_3Zr , em que observaram que o precipitado tetragonal cresce mais rápido que o cúbico.

Souza (2017) compilou resultados sobre os precipitados formados em ligas de alumínio com composições químicas e envelhecimento variados, conforme apresentado na Tabela 2. É possível observar os dois tipos de precipitados Al_3Zr (D0_{23} e L1_2), assim como outros precipitados com estequiometria variada. Também pode ser destacado que tanto houve ligas com etapa de solubilização quanto sem essa etapa.

Tabela 2 – Compilação de resultados sobre composições químicas, envelhecimento e tipos de precipitados para ligas de alumínio (adaptado de SOUZA, 2017).

Referência	Liga(s) (%p.)	Temp. de env. (°C)	Precipitados formados
Ryum (1969)^{(a)(1)}	Al-0,5Zr	500	Al ₃ Zr (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
Nes (1972)^{(a)(1)}	Al-0,18Zr	500	Al ₃ Zr (L1 ₂)
Zedalis e Fine (1986)^{(b)(2)}	Al-0,74Zr	375; 400;	Al ₃ Zr (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
	Al-0,10Zr-0,40V	425	Al ₃ (V _x Zr _{1-x})(L1 ₂) e (D0 ₂₃)
	Al-0,24Zr-0,34V		
Fuller et al., (2003)^{(a)(3)}	Al-0,40Zr-0,23Sc	300; 350;	Al ₃ (Sc _{1-x} Zr _x) (L1 ₂)
	Al-0,17Zr-0,10Sc	375	
Du (2006)⁽⁴⁾	Al-0,10Zr	200; 250;	Al ₃ Zr (Hexagonal)
		300	
Knipling (2006)^{(b)(1)}	Al-0,34Zr	200-600	Al ₃ Zr (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
	Al-0,67Zr		Al ₃ (Zr _{1-x} Ti _x) (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
	Al-0,34Zr-0,18Ti		
	Al-0,67Zr-0,35Ti		
Knipling et al. (2007a)^{(b)(1)}	Al-0,67Zr	375; 425	Al ₃ Zr (L1 ₂)
Knipling et al. (2007b)^{(b)(1)}	Al-0,34Zr	375; 400;	Al ₃ Zr (L1 ₂)
	Al-0,67Zr	425	Al ₃ (Zr _{1-x} Ti _x) (L1 ₂)
	Al-0,34Zr-0,18Ti		
	Al-0,67Zr-0,35Ti		
Knipling et al. (2008)^{(b)(1)}	Al-0,34Zr	450-600	Al ₃ Zr (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
	Al-0,34Zr-0,18Ti		Al ₃ (Zr _{1-x} Ti _x) (L1 ₂) e (D0 ₂₃)
Knipling e Dunand (2008)^{(b)(1)}	Al-0,34Zr	300, 350,	Al ₃ Zr (L1 ₂)
	Al-0,34Zr-0,18Ti	400	Al ₃ (Zr _{0,91} Ti _{0,09}) (L1 ₂)
			Al ₃ (Zr _{0,83} Ti _{0,17}) (L1 ₂)
Knipling et al. (2011)^{(b)(1)}	Al-0,20Zr	200-600	Al ₃ Zr (L1 ₂)
	Al-0,20Zr-0,10Sc		Al ₃ (Sc _{1-x} Zr _x) (L1 ₂)
Booth-Morrison et al., (2011)^{(a)(3)}	Al-0,20Zr-0,10Sc	100-600	Al ₃ (Sc,Zr,Er) (L1 ₂)
	Al-0,20Zr-0,07Sc-0,12Er		
Yan (2012)^{(a)(1)}	Al-0,40Zr	400-450	-
	Al-0,40Zr-0,80Cr		
Zhang Yongzhi et al., (2013a)^{(a)(3)}	Al-0,27Zr	100-550	Al ₃ Zr (L1 ₂)
	Al-0,27Zr-0,19Yb		Al ₃ (Zr,Yb) (L1 ₂)
	Al-0,27Zr-0,10Yb		
Zhang Yongzhi et al., (2013b)^{(a)(1)}	Al-0,30Zr	150-600	Al ₃ Zr (L1 ₂)
	Al-0,30Zr-0,07Y		Al ₃ (Zr,Y) (L1 ₂)
Lefebvre et al. (2014)^{(a)(1)}	Al-0,34Zr	400	Al ₃ Zr (L1 ₂)

(a): solidificação por molde resfriado; (b): forno a arco;

(1): envelhecimento; (2): laminação a frio e envelhecimento; (3): solubilização, resfriamento rápido e envelhecimento; (4): Solubilização, resfriamento rápido, laminação a frio e envelhecimento.

Para estequiometria Al₃Zr no caso das ligas binárias e Al₃(Zr_{1-a}X_a) no caso das ternárias ou quaternárias, onde X = Sc, Ti, V, Er ou Yb.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr utilizadas neste trabalho foram produzidas na Universidade Federal do Pará (UFPA). Inicialmente o alumínio de alta pureza (>99,8%p.) foi adicionado em um cadinho de carbetto de silício (SiC) com as paredes revestidas por uma solução de caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e água, juntamente com os elementos de liga (*waffles* de Al-10%p.Zr). O cadinho foi aquecido em um forno mufla até 847°C e mantido nessa temperatura por 40 minutos, após esse processo o cadinho foi retirado do forno e o líquido foi desgaseificado com argônio. Após atingir a temperatura de 779°C o líquido foi vazado em um molde de cobre (Cu) resfriado com água nas paredes e no fundo, de modo a obter os lingotes após a solidificação completa. A determinação da composição química da liga Al-0,2%p.Zr foi realizada na UFPA em um espectrômetro óptico de marca BRUKER e modelo Q4 TASMÁN, já a liga 0,32%p.Zr teve a composição química determinada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do fabricante PERKIN ELMER, modelo OPTIMA 8300, também na UFPA. As composições químicas obtidas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Composição química das ligas estudadas em porcentagem em peso.

Liga	Mg	Zr	Fe	Si	Al
Al-0,20Zr	< 0,01	0,23	0,10	0,05	Restante
Al-0,32Zr	-	0,32	0,10	0,03	Restante

3.2 MÉTODOS

As duas ligas foram obtidas em forma de lingotes e, posteriormente, cortadas em formato de paralelepípedos (amostras). As amostras obtidas foram deformadas a frio (redução da altura) e depois envelhecidas. Após o envelhecimento foram analisadas as microestruturas e propriedades resultantes. A Figura 45 apresenta o fluxograma das atividades realizadas.

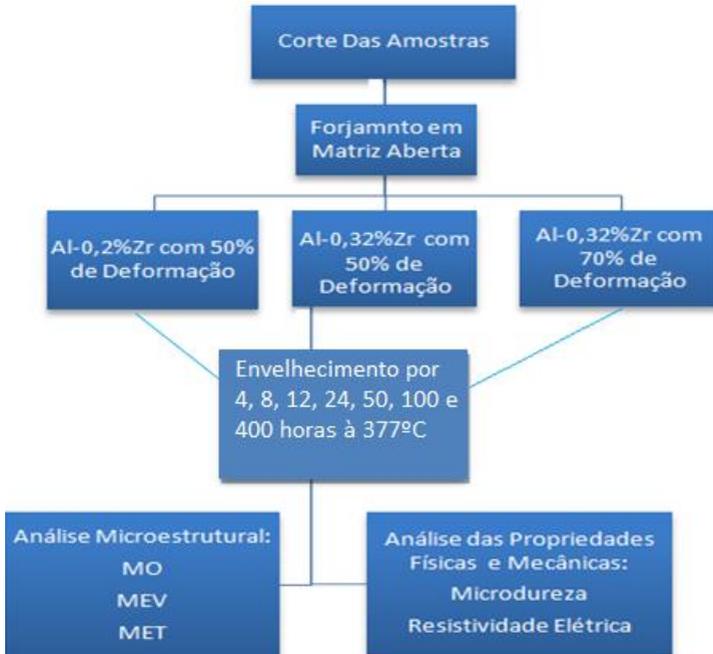


Figura 45– Fluxograma das atividades realizadas.

3.2.1 Corte das Amostras

A Figura 46 apresenta um esquema de como as amostras foram obtidas a partir dos lingotes e suas respectivas dimensões em milímetros. Em 1 é apresentado as dimensões do lingote obtido, no qual foi cortado uma seção longitudinal (2). A seção 2 foi cortada em seções menores (3) a partir do qual foram obtidas as amostras (4). Os cortes foram realizados em uma serra de fita da marca ERGOP.

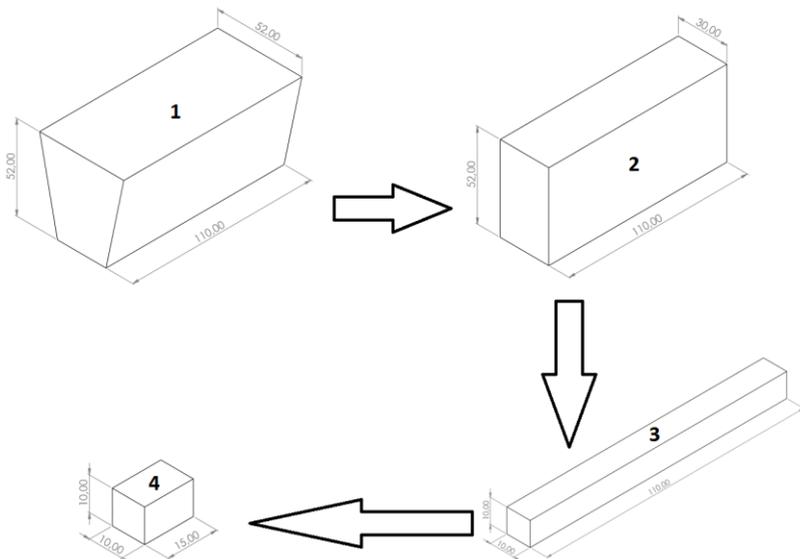


Figura 46 – Sequência de corte para obtenção das amostras e suas dimensões em milímetro. 1 representa o lingote obtido, 2 é a seção longitudinal retirada do lingote, no qual foram cortadas seções menores (3) e, posteriormente, as amostras (4).

3.2.2 Forjamento

Os corpos de prova foram forjados a frio sob compressão em matriz aberta por uma prensa de fricção GUTMANN (capacidade de 150 toneladas e potência de 7,5 HP- *horsepower*). A liga Al-0,2%p.Zr foi forjada com 50% de redução de altura e a liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70%. As respectivas reduções de altura (deformação) foram realizadas a fim de estudar a influência da deformação na precipitação, nas microestruturas e propriedades resultantes das referidas ligas.

3.2.3 Envelhecimento

O envelhecimento foi realizado em um forno mufla JUNG modelo 3012 com 1°C de variação, na temperatura de 377°C nos tempos de 4, 8, 12, 24, 50, 100 e 400 horas. Após o tratamento térmico, as amostras foram retiradas do forno e imediatamente resfriadas em água na temperatura ambiente (25°C) a fim de evitar mudanças microestruturais. Os tratamentos térmicos foram realizados para analisar

a influência na precipitação, na microestrutura e nas propriedades das ligas.

3.2.4 Ensaio de Microdureza

Os ensaios foram realizados em um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2, com carga de 500 gf e tempos de indentação de 10 segundos, as indentações foram realizadas a 3,5mm de distância uma da outra, segundo especificações da norma ASTM E384 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Foram realizadas 10 medidas de microdureza na região de média deformação para cada amostra nas condições de envelhecimento estabelecidas acima. Devido a simetria do perfil de deformação foram realizadas 5 medidas de microdureza em cada lado do perfil, conforme Figura 47. Os valores foram apresentados com 95% de confiança, segundo análise estatística e distribuição t (MONTGOMERY *et al.*, 2003). O ensaio de microdureza foi realizado a fim de estudar a variação do endurecimento da liga no envelhecimento.

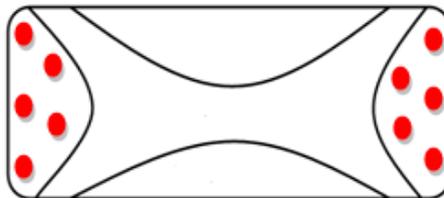


Figura 47 – Esquema da região de média deformação em que foram realizados os ensaios de microdureza, os pontos em vermelhos representam as indentações realizadas no ensaio.

Também foram realizadas medidas de microdureza nas três regiões do perfil de deformação (zona morta, região de média e alta deformação) nas amostras sem envelhecimento (apenas deformadas) a fim de diferenciar quantitativamente essas regiões para as três condições estudadas. Foram realizadas 10 medidas de microdureza em cada região. Os resultados são apresentados com 95% de confiança segundo análise estatística e distribuição t (MONTGOMERY *et al.*, 2003).

3.2.5 Resistividade Elétrica

As amostras para as medidas de resistividade elétrica foram cortadas conforme Figura 46, a partir dos lingotes. A Figura 48

apresenta as dimensões das amostras para cada condição estudada, em que (A) é a amostra da liga Al-0,2%p.Zr deformada em 50%, (B) é a amostra da liga Al-0,32%p.Zr deformada em 50% e (C) é a amostra da liga Al-0,32%p.Zr deformada em 70%.

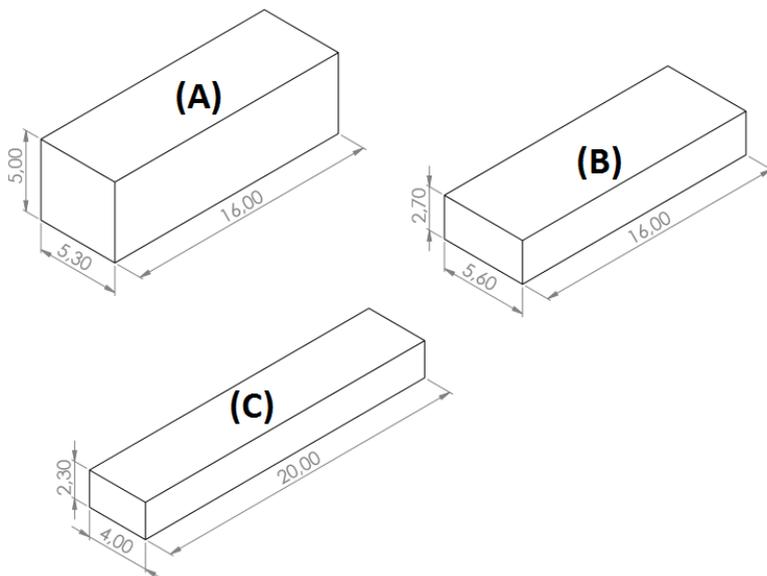


Figura 48 – Dimensões em milímetros das amostras utilizadas para medir a resistividade elétrica, em que (A) é a liga Al-0,2%p.Zr deformada em 50%, (B) é a liga Al-0,32%p.Zr deformada em 50% e (C) é a liga Al-0,32%p.Zr deformada em 70%.

Os ensaios foram realizados em um equipamento *Model 197A Autoranging Microvolt DMM Instructional Manual*. As medidas de resistência elétrica foram realizadas pelo método das quatro pontas com os contatos postos nas extremidades das amostras, utilizando *Spray* da marca *Sprayon- Silimatic* (aerosol) nos contatos a fim de melhorar os resultados.

Foram obtidas as medidas de resistência elétrica e posteriormente foi calculada a resistividade elétrica multiplicando a resistência elétrica pela área da seção transversal e dividindo o total pelo comprimento do corpo de prova. Foram realizadas cinco repetições da resistência elétrica para cada condição estudada, os resultados são apresentados com 95% de confiança, segundo análise estatística e distribuição *t* (MONTGOMERY *et al.*, 2003). Foram utilizados tempos

de envelhecimento de 12, 24, 50, 100 e 400 horas à 377°C para as três condições estudadas. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas a fim de estudar as modificações microestruturais das ligas envelhecidas (CUNHA *et al.*, 2018); (FARRÃO, 2013); (VASUDEVAN *et al.*, 1990).

3.2.6 Microscopia Óptica - MO

Os corpos de prova foram lixados e polidos segundo técnica metalográfica padrão e depois atacados quimicamente com o reagente HF 2% (ácido fluorídrico diluído em 98% de água destilada) por 3 minutos. As imagens foram obtidas em um microscópio modelo Olympus BX60M, acoplado com uma câmera LEICA EC3. A microscopia óptica foi realizada a fim de estudar os precipitados primários do sistema Al-Fe e a microestrutura resultante (forma e tamanho dos grãos) das ligas Al-Zr (Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr).

Foi determinado o tamanho de grão na região de média deformação a partir do *software Image J* pelo método dos interceptos lineares, segundo norma E112-13 (ASTM - *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*). Os resultados são apresentados com 95% de confiança segundo análise estatística e distribuição *t* (MONTGOMERY *et al.*, 2003). Foram obtidas imagens das três regiões do perfil de deformação (zona morta e as zonas de média e alta deformação) para cada condição estudada a fim de diferenciá-las qualitativamente (forma e tamanho dos grãos).

Foi medido o diâmetro dos precipitados Al-Fe pelo *software Image J* a partir das micrografias obtidas no MO para as três composições estudadas, segundo as condições de envelhecimento (item 3.2.3), em diferentes regiões da amostra. Os precipitados apresentaram tamanhos variados, logo, mediu-se o diâmetro dos precipitados acima de 3 micrômetros para cada micrografia obtida. Foram medidos um total de 144 precipitados para as três condições, os resultados são apresentados com 95% de confiança segundo análise estatística e distribuição *t* (MONTGOMERY *et al.*, 2003).

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A preparação das amostras seguiu o mesmo método utilizado para microscopia óptica: lixamento, polimento e ataque químico com o ácido HF 2% por 3 minutos. As imagens foram obtidas em um equipamento modelo MEV HITACHI TM3030 localizado no CERMAT

na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela técnica de Elétrons Retro-espalhados (ERE) e as análises composicionais foram obtidas pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Foram estudadas as regiões de média e alta deformação. As condições de envelhecimento analisadas foram: sem envelhecimento e envelhecimento de 4, 100 e 400 horas a 377°C. As análises por MEV e EDS foram utilizadas a fim de determinar a composição química dos precipitados do sistema Al-Fe, em que o diâmetro dos mesmos também foi mensurado pelo *software Image J* a fim de corroborar com os resultados obtidos pela microscopia óptica. Além dessas também foram realizadas medidas de composição química na microestrutura (grãos e contornos de grão) a fim de estudar a distribuição de soluto.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As amostras foram analisadas em um MET JEOL JEM 1011 de 100 kV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC. Essas foram lixadas (*Disk Grinder*) até uma espessura de 100 μm e depois puncionadas (*Disk Punch*) para se obter discos de 3mm de diâmetro. Esses discos passaram por um polimento eletrolítico na máquina de jateamento duplo STRUERS TENUPOL-5, com eletrólito constituído de 2/3 de metanol e 1/3 de ácido nítrico, na temperatura de $3 \pm 3^\circ\text{C}$ a 8 V, ajuste da bomba para 11 e método de detecção automática do furo. Depois do ataque, as amostras foram imersas em metanol três vezes e em seguida em álcool etílico por três vezes para eliminar os resíduos (DALMAGRO, 2018); (SOUZA, 2017); (ÜNLÜ, 2008).

Após preparação as amostras foram analisadas por campo claro, campo escuro e difração de elétrons a fim de estudar a morfologia e distribuição dos precipitados Al_3Zr , além da microestrutura (heterogeneidades de deformação). Foram estudadas as amostras sem envelhecimento e envelhecidas por 100 horas a 377°C para as três condições nas regiões de média e alta deformação.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1 Perfil de Deformação Heterogênea

As amostras foram deformadas por recalque, de modo que apresentaram um perfil de deformação heterogênea constituído de três zonas: (1) zona sem deformação ou zona morta, (2) zona de deformação média e (3) zona de alta deformação, conforme também observado por FIGUEIREDO *et al.*, (2018). Esse perfil foi caracterizado qualitativamente por microscopia óptica (Figuras 49 a 51) e quantitativamente por microdureza (Figura 52).

A Figura 49 apresenta as microestruturas da liga Al-0,2%p.Zr sem envelhecimento para as três zonas do perfil de deformação, de modo que é possível observar que os grãos da zona morta (1) e da zona de média deformação (2) apresentaram forma equiaxial com pequeno alongamento. A zona de alta deformação (3) apresentou grãos com formato alongado.

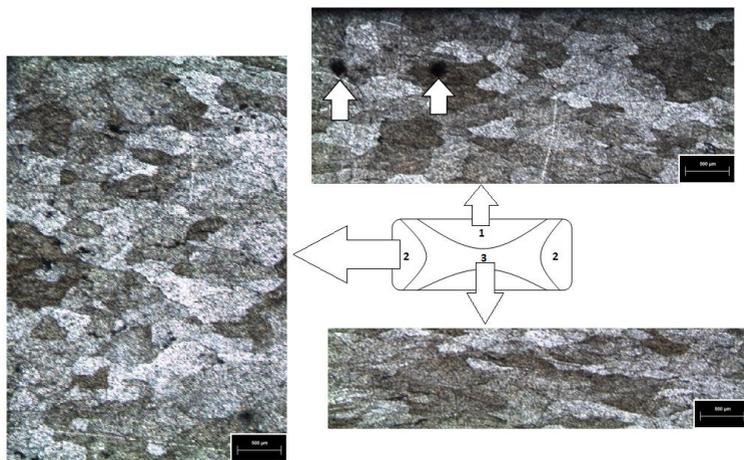


Figura 49 – Microestruturas da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura sem envelhecimento. As setas indicam marcas de identificação do ensaio de microdureza.

As Figuras 50 e 51 apresentam as microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr sem envelhecimento com 50 e 70% de redução de altura,

respectivamente. As zonas mortas (1) e de média deformação (2) apresentaram grãos equiaxiais com pequeno alongamento, enquanto que a zona de alta deformação (3) apresentou grãos alongados, de modo que na amostra mais deformada (70%) os grãos apresentaram forma mais alongada, comparada a menos deformada (50%).

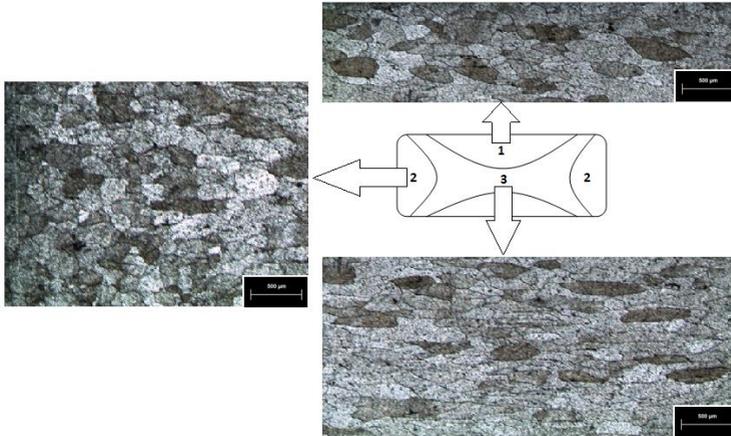


Figura 50 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura sem envelhecimento.

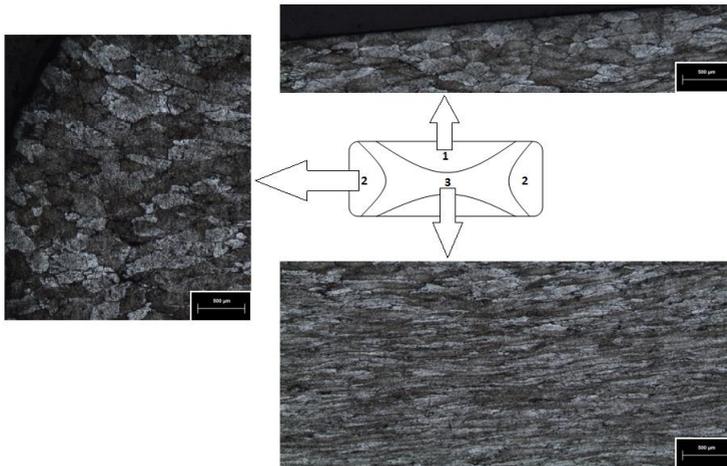


Figura 51– Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura sem envelhecimento.

É possível observar que para as três condições as zonas mortas e de deformação média apresentaram semelhança na forma dos grãos (grãos equiaxiais com pequeno alongamento), enquanto que a zona de alta deformação apresentou grãos alongados. Dentre as três zonas analisadas, a de alta deformação (3) apresentou mudança mais significativa na forma dos grãos, de modo que na deformação de 70% essa diferença foi maior. Esse comportamento é devido aos graus de deformação utilizados (50 e 70%), no qual a amostra mais deformada apresentou variação mais significativa na forma dos grãos.

A Figura 52 apresenta as medidas de microdureza nas três zonas do perfil de deformação para as três condições estudadas sem envelhecimento. A zona de alta deformação (3) apresentou maior microdureza seguido da zona de média deformação (2) e da zona morta (1) para as três condições.

A zona morta e de média deformação apresentaram microdureza inferior para a liga de menor concentração de Zr (0,2%p.Zr), enquanto que a zona de alta deformação não apresentou diferença significativa de microdureza para as três condições.

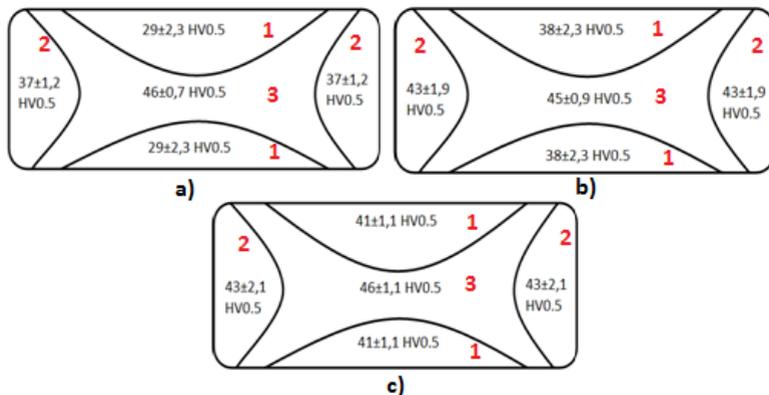


Figura 52– Microdureza das regiões do perfil de deformação na condição sem envelhecimento. Liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura (A) e Liga Al-0,32%p.Zr com 50 (B) e 70% (C) de redução de altura. Os números 1, 2 e 3 representam a zona morta, zona de média deformação e zona de alta deformação, respectivamente.

A zona morta e a zona de média deformação apresentaram um valor inferior de microdureza para a liga Al-0,2%p.Zr, em comparação as amostras da liga de maior concentração de Zr (0,32%p.Zr), devido a diferença de composição química, no qual as amostras com maior

concentração de zircônio apresentaram maior endurecimento por solução sólida.

A zona de alta deformação não apresentou diferença significativa na microdureza para as três condições estudadas, devido o grau de deformação nessa zona que é elevado, de modo que não houve variação significativa da microdureza com relação aos parâmetros analisados (variação na concentração química de zircônio e grau de deformação).

A amostra da liga com maior deformação (70%) apresentou uma diferença menos significativa entre essas três zonas que foi atribuído ao grau de deformação utilizado que ocasionou um aumento da microdureza das três zonas em comparação as amostras das ligas com 50% de deformação.

4.1.2 Tamanho de Grão

Foi medido a variação do tamanho de grão na região de média deformação para as três condições estudadas no envelhecimento, conforme apresentado na Figura 53. As amostras das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura não apresentaram variação significativa (análise estatística) do tamanho de grão no envelhecimento, enquanto que as amostras da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura apresentaram crescimento de grão significativo com 100 horas de envelhecimento.

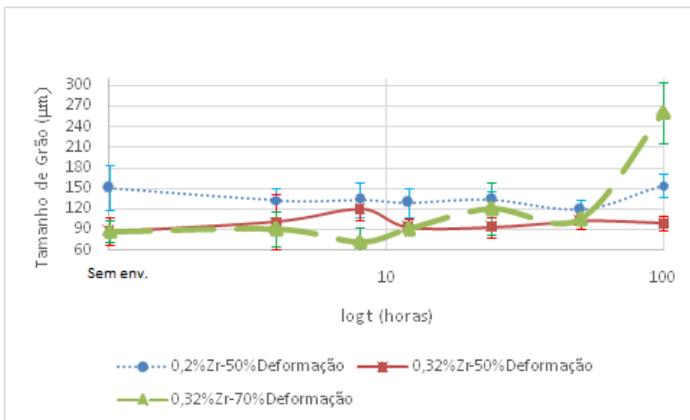


Figura 53 – Variação do tamanho de grão em função do logaritmo do tempo de envelhecimento para as três condições estudadas.

As amostras com 50% de redução de altura não apresentaram crescimento significativo dos grãos nas 100 horas de envelhecimento, o que indica que pode ter ocorrido recuperação da microestrutura, porém, o mecanismo de crescimento de grão, que ocorre após a recristalização, não foi observado. Como a recristalização é dependente do grau de deformação e das condições de envelhecimento é possível que a deformação aplicada (50%) não tenha sido suficiente para uma recristalização completa da microestrutura ou o tempo de envelhecimento (100 horas) não foi suficiente para que os grãos recristalizassem e crescessem.

O crescimento de grão na amostra mais deformada (70%) é devido ao grau de deformação aplicado, no qual houve recristalização da microestrutura e os grãos apresentaram crescimento acentuado entre 50 e 100 horas de envelhecimento.

4.1.3 Caracterização dos precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si

As ligas Al-Zr estudadas neste trabalho apresentaram precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si devido às impurezas presentes na liga (Fe e Si), conforme composição química apresentada na Tabela 3. Esses intermetálicos se formaram durante o processo de solidificação (DALMAGRO, 2018); (SOUZA, 2017); (PENAHÍ, 2009).

Esses precipitados foram caracterizados por microscopia óptica (Figura 54), microscopia eletrônica de varredura (Figura 55) e espectroscopia de energia dispersiva (Figura 56).

A Figura 54 apresenta microestruturas das três condições estudadas sem envelhecimento, no qual são indicados esses precipitados em regiões do contorno e interior do grão. Esses precipitados se distribuíram de forma homogênea na microestrutura tanto em regiões do interior quanto no contorno de grão.

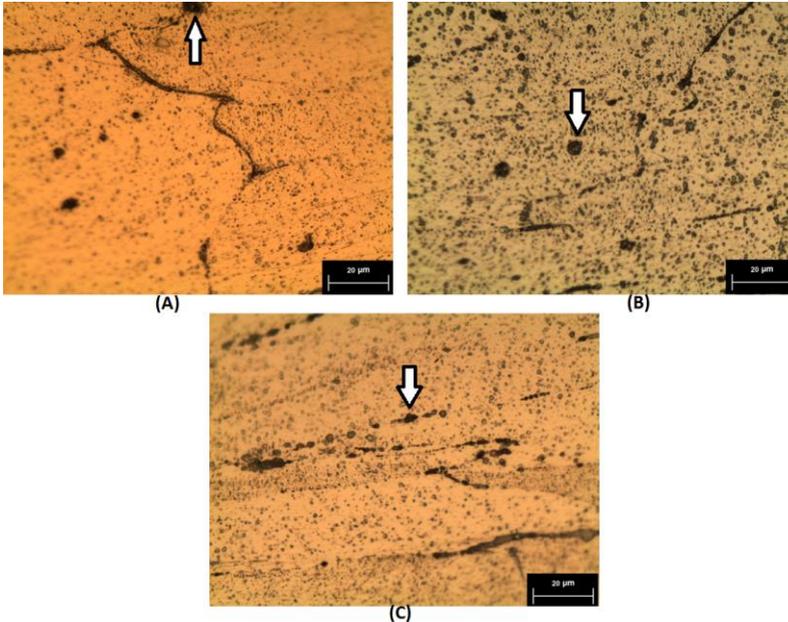


Figura 54 - Microestrutura da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura (A) e microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (B) e 70% (C) de redução de altura, as setas indicam os precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si.

A Figura 55 apresenta as microestruturas das ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura sem envelhecimento, no qual são indicados (setas) os precipitados.

A análise por EDS, Figura 56, indicou que o precipitado da Figura 55 (A) pertence ao sistema Al-Fe-Si e o precipitado da Figura 55 (B) pertence ao sistema Al-Fe. Segundo Allen *et al.* (1998) concentrações de silício abaixo de 0,1% podem ser solubilizadas nos precipitados Al-Fe, de modo que é provável que o precipitado da Figura 55 (A) seja um precipitado Al-Fe com silício dissolvido.

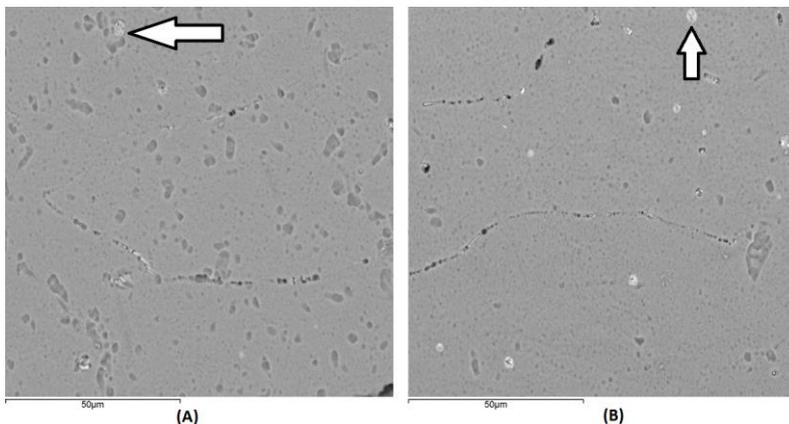


Figura 55- (A) Microestrutura da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura e (B) Microestrutura da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura, as setas indicam os precipitados onde foram realizadas análises por EDS (Figura 56).

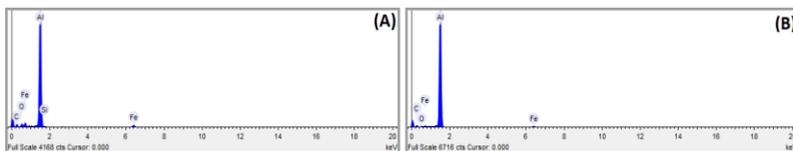


Figura 56- (A) EDS da liga Al-0,2%p.Zr e (B) EDS da liga Al-0,32%p.Zr deformadas com 50% de redução de altura.

Para as três condições estudadas esses precipitados não apresentaram diferença significativa com relação à composição química (EDS), quantidade, tamanho e forma. Esses foram observados tanto em regiões do contorno quanto no interior do grão.

O diâmetro foi mensurado por MO e MEV para as três condições estudadas no envelhecimento. O diâmetro desses precipitados variou de 3 (condição sem envelhecimento) até 10 micrometros (envelhecimento por 400 horas). Conforme os trabalhos de Dalmagro (2018) e Souza (2017) esses precipitados não apresentam contribuição significativa para a microdureza das ligas Al-Zr.

4.1.4 Análise da distribuição de zircônio, ferro e silício na matriz de alumínio

A microestrutura das três condições estudadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 57 e 59, e Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), Figura 58, para as zonas de média e alta deformação, não sendo observada diferença significativa na distribuição do soluto entre essas zonas.

A Figura 57 apresenta microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr deformada com 50 e 70% de redução de altura sem envelhecimento. É possível observar (setas) regiões do contorno de grão com presença só de zircônio como também zircônio na presença de ferro, conforme análise química de EDS na Figura 58 em que o alumínio é da matriz e o ferro é impureza da liga.

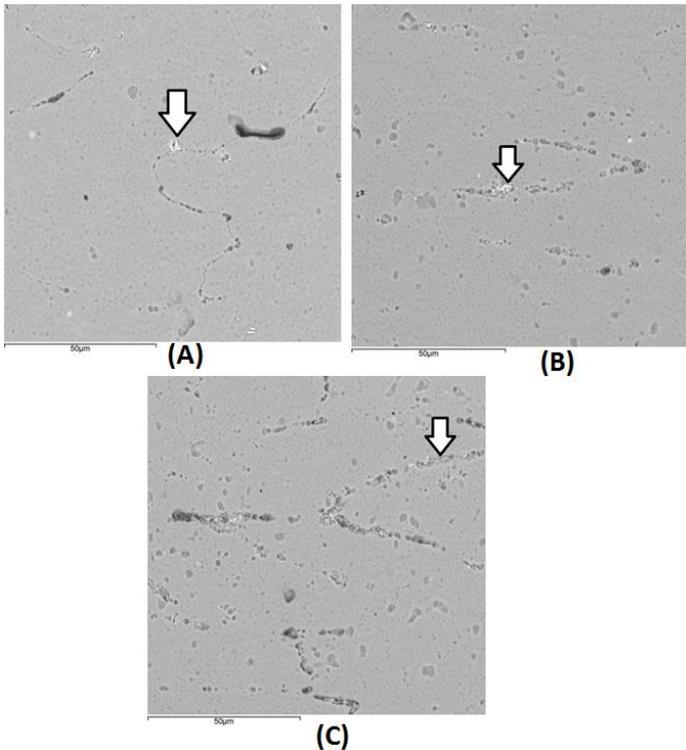


Figura 57 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% ((B) e (C)) de redução de altura. As setas indicam as regiões onde foram realizadas as análises por EDS, conforme Figura 58.

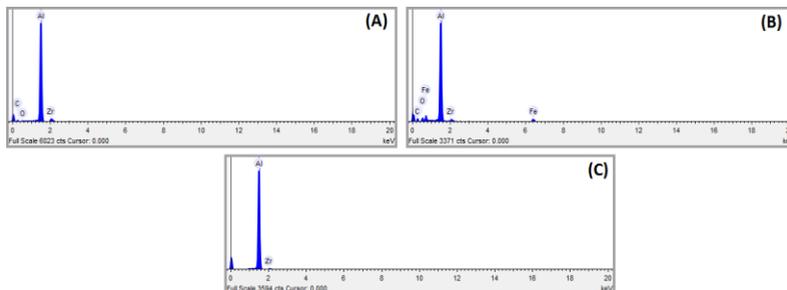


Figura 58 – EDS da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% ((B) e (C)) de redução de altura.

A presença só do zircônio é devido à taxa de resfriamento que não foi suficiente para uma total supressão peritética, isto é, a taxa de resfriamento a partir do líquido não foi suficiente para manter todo o zircônio em solução na matriz de alumínio, de modo que parte segregou para o contorno de grão. O zircônio na presença de ferro indica que pode ter ocorrido precipitação heterogênea do intermetálico Al_3Zr nos precipitados do sistema Al-Fe (substrato). Esse comportamento também foi observado por SOUZA (2017).

Para a liga de menor concentração (0,2%p.Zr) não foi observado zircônio isolado nem zircônio na presença de ferro ou silício o que indica que para essa concentração a taxa de resfriamento foi suficiente para evitar segregação de zircônio. Esse comportamento também foi observado por SOUZA (2017).

A microestrutura da liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de redução de altura foi analisada após 100 horas de envelhecimento. A Figura 59 apresenta microestruturas dessa liga, no qual as setas indicam segregação de zircônio isolado em regiões do interior do grão, conforme análise química de EDS na Figura 60.

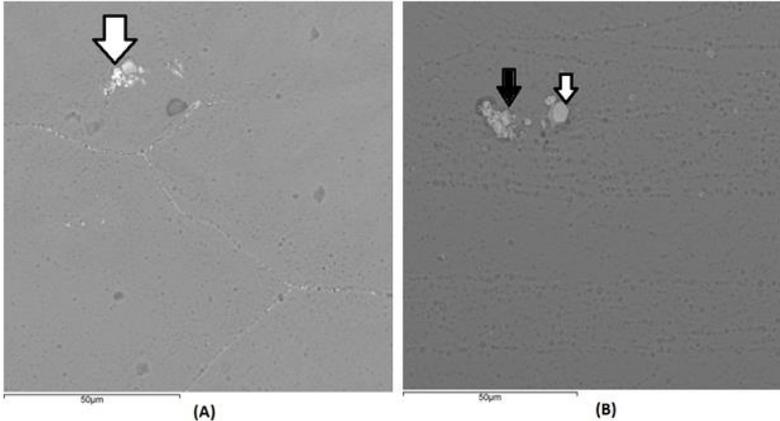


Figura 59 – Microestruturas da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% (B) de redução de altura envelhecidas a 377°C por 100 horas. As setas indicam as regiões onde foram realizadas as análises por EDS (Figura 60).

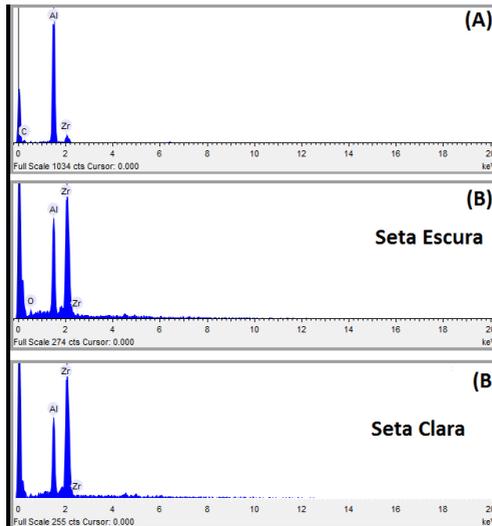


Figura 60 – (A) EDS da liga Al-0,32%p.Zr com 50 (A) e 70% (B) de redução de altura envelhecidas a 377°C por 100 horas.

Tanto as amostras sem envelhecimento quanto as envelhecidas por 100 horas apresentaram uma concentração preferencial de soluto em regiões do contorno de grão, contudo, também foi observado concentração de soluto no interior. Essa segregação pode ser devido à taxa de resfriamento na solidificação, de modo que houve segregação de

zircônio, como também pode ter sido devido à deformação, de modo que a mesma formou sítios (como as discordâncias) que facilitaram a segregação de zircônio no envelhecimento.

Souza (2017) e Knipling *et al.* (2011) estudaram a distribuição de soluto em ligas Al-Zr após solidificação, conforme Figuras 9 e 10, e observaram uma maior concentração de soluto no interior das dendritas, comparado aos contornos. As amostras do presente trabalho foram deformadas e depois envelhecidas, conforme Figuras 57 a 60, e também indicaram segregação de soluto em regiões do contorno e do interior, porém, houve preponderância nas regiões do contorno. Esse comportamento é devido os contornos de grão serem sítios preferenciais para segregação de soluto como também pela influência da deformação que aumenta a densidade de discordâncias na região do contorno acelerando a segregação durante o envelhecimento (ESPÓSITO, 2006).

4.1.5 Heterogeneidades de deformação

Foram identificadas heterogeneidades de deformação na microestrutura das três condições estudadas, de modo que estas se destacam por serem sítios preferenciais para nucleação dos precipitados Al_3Zr .

A Figura 61 apresenta as microestruturas sem envelhecimento das ligas Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura e Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de redução de altura. Na Figura 61 (A) são identificadas células de deformação, na Figura 61 (B) são identificadas bandas de deformação, no qual o deslizamento é interrompido na região do contorno de grão, na Figura 61 (C) são identificados (região circulada) precipitados ao longo de discordâncias e na Figura 61 (D) é identificado (seta) uma concentração de discordâncias no contorno de grão.

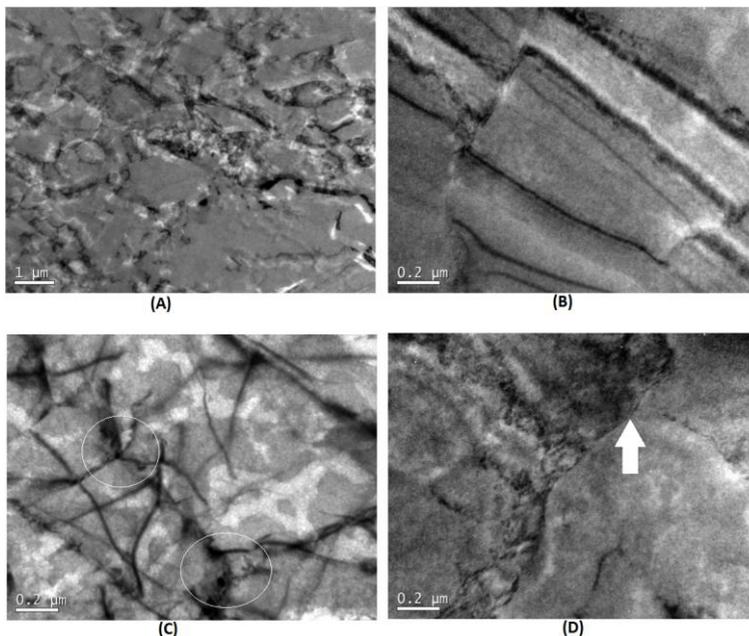


Figura 61 – (A) Campo claro da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura, (B) campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura, (C) campo claro da condição anterior, no qual são indicadas regiões com precipitados ao longo de discordâncias (área circulada) e (D) campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura, no qual é indicado (seta) o acúmulo de discordâncias ao longo do contorno de grão.

Células de deformação (Figura 61 (A)), bandas de deformação (Figura 61 (B)) e aumento na densidade de discordâncias (Figura 61 (D)) são devido à deformação aplicada, de modo que foram observadas nas três condições, contudo, na liga mais deformada (70%) a quantidade de heterogeneidades foi maior.

Após deformação, a liga de maior concentração em zircônio (0,32%p.) apresentou precipitados Al_3Zr com discordâncias no entorno. Como essa liga não foi envelhecida é possível que esses precipitados tenham se formados na solidificação, de modo que após deformação houve interação das discordâncias com os mesmos.

A Figura 62 apresenta as microestruturas das ligas Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura e Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura envelhecidas a 377°C por 100 horas, na qual também foi verificado heterogeneidades de deformação. Na Figura 62 (A) pode-se observar uma fonte de *Frank-Read* sobre uma partícula, essa é uma

indicação da deformação, no qual há um mecanismo de formação cíclica de discordâncias, conforme item 2.6.2. Na Figura 63 (B) pode-se observar uma banda de deslizamento de discordâncias com precipitados ao longo (seta), na Figura 63 (C) também são identificados (seta) precipitados ao longo de discordâncias e na Figura 63 (D) pode-se observar um grão envolto por bandas de deslizamento referente ao mecanismo de recristalização em que um grão sem deformação é formado a partir dos grãos deformados.

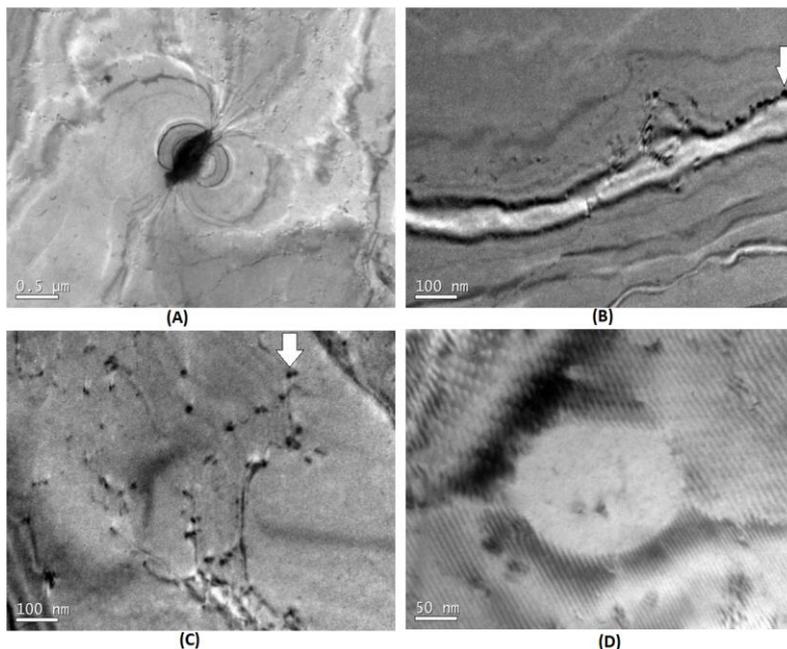


Figura 62 – (A) Campo claro da liga Al-0,2% p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C; (B), (C) e (D) campo claro da liga Al-0,32% p.Zr com 70% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, no qual são indicados (seta) precipitados ao longo de discordâncias.

Foi observado que após 100 horas de envelhecimento as ligas ainda apresentaram heterogeneidades de deformação (como na Figura 62 (A) e (D)), porém, em uma menor quantidade, comparado as ligas sem envelhecimento. Também foi observado que a densidade de discordâncias foi reduzida na microestrutura, principalmente, na liga com maior deformação (70%), em comparação as ligas sem envelhecimento. Esse comportamento é devido à recristalização da

microestrutura que diminui as heterogeneidades de deformação. Conforme a Figura 53 (MO), as amostras com 50% de deformação não apresentaram variação no tamanho de grão após envelhecimento atribuído a recuperação da microestrutura, de modo que as análises por MET indicaram redução da densidade de discordâncias nessas amostras no envelhecimento, conforme o mecanismo de recuperação (CUNHA *et al.*, 2018); (FERRARI, 2008).

As amostras com maior teor de zircônio (0,32%p.) apresentaram uma maior quantidade de precipitados Al_3Zr na microestrutura (Figura 62 (B) e (C)), indicando a influência do aumento da concentração de zircônio para precipitação no envelhecimento. Comparando-se as amostras com mesmo teor de zircônio (0,32%p.), as mais deformadas (70%) apresentaram uma quantidade maior de precipitados Al_3Zr devido à maior quantidade de sítios formados na microestrutura (heterogeneidades de deformação), de modo que esses facilitaram a precipitação heterogênea no envelhecimento.

4.1.6 Caracterização dos precipitados Al_3Zr

Os precipitados Al_3Zr são responsáveis pelo endurecimento das ligas Al-Zr durante o envelhecimento. Estes foram caracterizados nas três condições estudadas após envelhecimento a 377°C por 100 horas. Foram analisadas as zonas de média e alta deformação e não foram observadas diferenças significativas na distribuição e tamanho desses precipitados entre essas zonas.

A Figura 63 apresenta a microestrutura da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura, no qual pode ser observado partículas ao longo de uma banda de deformação. Na Figura 63 (A) é um campo claro no qual foi obtido um Padrão de difração de área selecionada (PDAS), conforme indicado na Figura 63 (C), nesse padrão são indicados as reflexões (200), (100) e (111). A primeira reflexão é característica da matriz de alumínio, a segunda é referente ao precipitado Al_3Zr de estrutura cúbica e a última pode ser comum a matriz e ao precipitado (DALMAGRO, 2018); (SOUZA, 2017); (CULLITY, 1978); (NESS, 1972); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972).

A Figura 63 (B) é um campo escuro de (A) usando a reflexão (200) do PDAS (C). A Tabela 4 apresenta os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos para distância interplanar (d_{hkl}) e ângulo entre os planos indexados (CULLITY, 1978); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972).

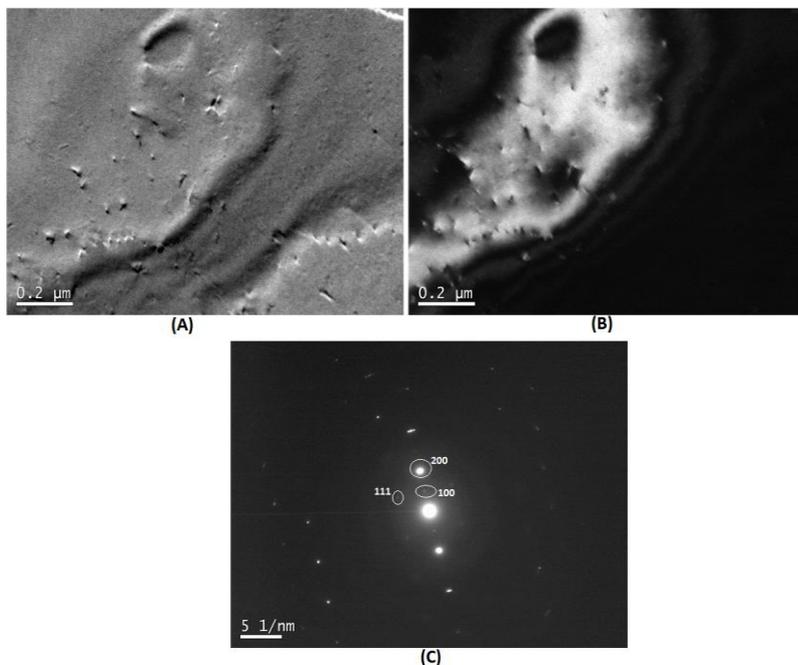


Figura 63 - (A) Campo claro da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, (B) campo escuro da imagem (A) usando a reflexão (200) e (C) é o PDAS obtido da imagem (A).

Tabela 4 – Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.

Plano (hkl)	EXPERIMENTAL		TEÓRICO	
	Distância Interplanar (nm)	Ângulo	Distância Interplanar (nm)	Ângulo
(200)	0,1987	(200) / (100) = 179,6°	0,2025	(200) / (100) = 180°
(100)	0,3980	-	0,4080	-
(111)	0,2354	(111) / (200) = 53°	0,2356	(111) / (200) = 54,7°

A Figura 64 apresenta a microestrutura da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura, na qual é indicado a presença de precipitados ao longo de uma banda de cisalhamento. (A) é um campo claro, (C) é apresentado o PDAS de (A) no qual é indicado a reflexão do precipitado Al_3Zr cúbico e (B) é um campo escuro de (A) usando a

reflexão (200). A Tabela 5 apresenta os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos para distância interplanar (d_{hkl}) e ângulo entre os planos indexados (CULLITY, 1978); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972).

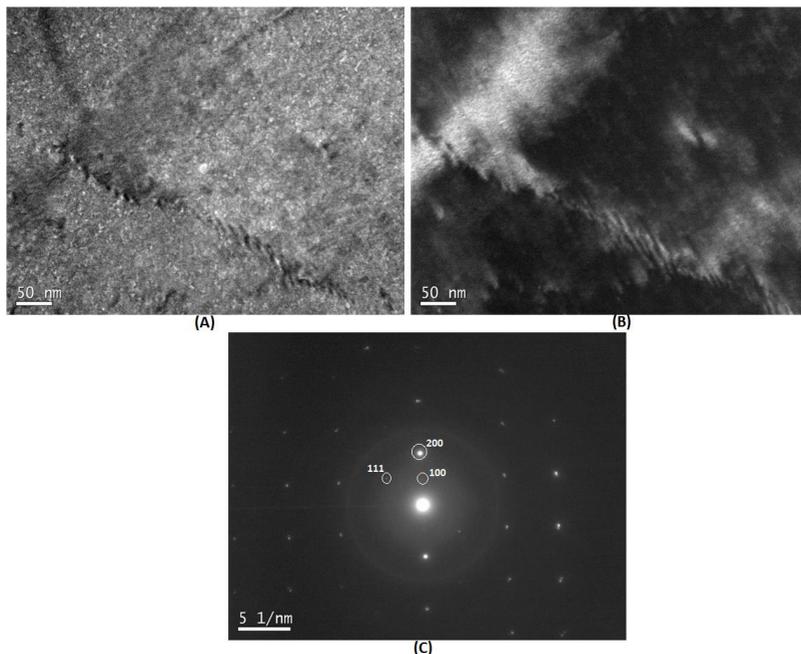


Figura 64 - (A) Campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 50% de redução de altura envelhecida por 100 horas a 377°C, (B) campo escuro da imagem (A) utilizando a reflexão (200) e (C) é o PDAS obtido da imagem (A).

Tabela 5 – Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.

EXPERIMENTAL			TEÓRICO	
Plano (hkl)	Distância Interplanar (nm)	Ângulo	Distância Interplanar (nm)	Ângulo
(200)	0,2005	$(200) / (100) = 179,7^\circ$	0,2025	$(200) / (100) = 180^\circ$
(100)	0,3945	-	0,4080	-
(111)	0,2297	$(111) / (200) = 52^\circ$	0,2356	$(111) / (200) = 54,7^\circ$

A Figura 65 apresenta a microestrutura da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura, na qual foram identificados precipitados ao longo do contorno de grão. (A) é um campo claro, (C) é o PDAS obtido de (A) indicando as reflexões da matriz ((200) e (400)), do precipitado Al_3Zr cúbico (100) e comum as duas fases (111) (DALMAGRO, 2018); (SOUZA, 2017); (CULLITY, 1978); (NESS, 1972); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972), (B) é o campo escuro de (A) usando a reflexão (400). A Tabela 6 apresenta os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos para distância interplanar (d_{hkl}) e ângulo entre os planos indexados (CULLITY, 1978); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972).

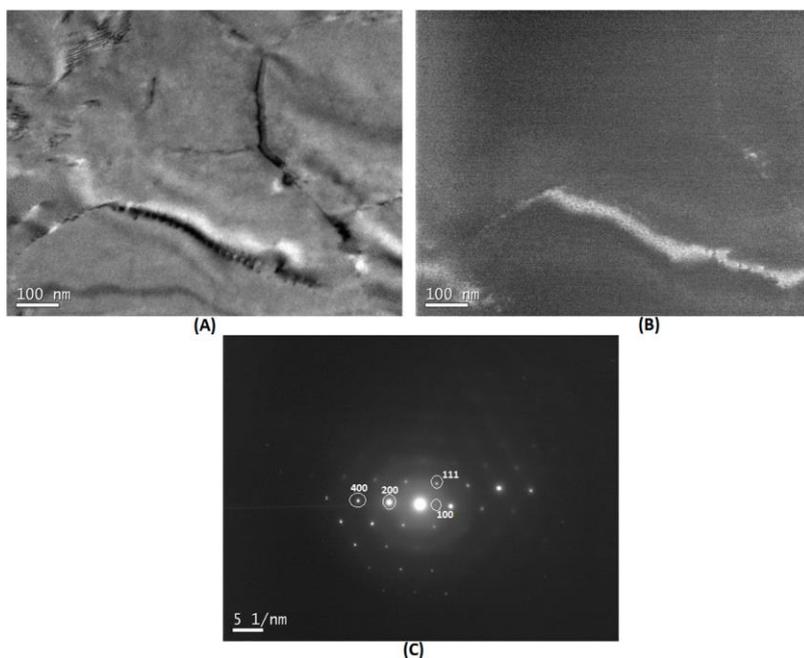


Figura 65- (A) Campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura, (B) campo escuro de (A) utilizando a reflexão (400) e (C) é o PDAS obtido de (A).

Tabela 6– Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.

EXPERIMENTAL			TEÓRICO	
Plano (hkl)	Distância Interplanar (nm)	Ângulo	Distância Interplanar (nm)	Ângulo
(200)	0,1968	(200) / (100) = 179,4°	0,2025	(200) / (100) = 180°
(100)	0,3992	-	0,4080	-
(111)	0,2354	(111) / (200) = 54,6	0,2356	(111) / (200) = 54,7°
(400)	0,0971	(400) / (200) = 179,6°	0,1012	(400) / (200) = 180°

A fim de estudar a distribuição dos precipitados pela microestrutura foi selecionado um PDAS, conforme Figura 66, de um campo claro da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura envelhecida a 377°C por 100 horas, de modo que a partir dessa foi utilizado a reflexão (111) para realizar uma varredura pela microestrutura obtendo imagens de campo claro e as respectivas imagens de campo escuro.

As microestruturas a), b) e c) referem-se a diferentes regiões da amostra, no qual pode ser observado uma distribuição heterogênea dos precipitados Al₃Zr cúbicos (pontos brilhosos) em regiões do contorno e interior do grão. Esses precipitados apresentaram formas globulares e alongadas. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos experimentalmente e os valores teóricos para distância interplanar (d_{hkl}) e ângulo entre os planos indexados (CULLITY, 1978); (OHASHI e ICHIKAWA, 1972).

Tabela 7– Valores experimentais e teóricos para distância interplanar e ângulo entre os planos indexados.

EXPERIMENTAL			TEÓRICO	
Plano (hkl)	Distância Interplanar (nm)	Ângulo	Distância Interplanar (nm)	Ângulo
(200)	0,1989	(200) / (100) = 179,6°	0,2025	(200) / (100) = 180°
(100)	0,4032	-	0,4080	-
(111)	0,2321	(111) / (200) = 53°	0,2356	(111) / (200) = 54,7°

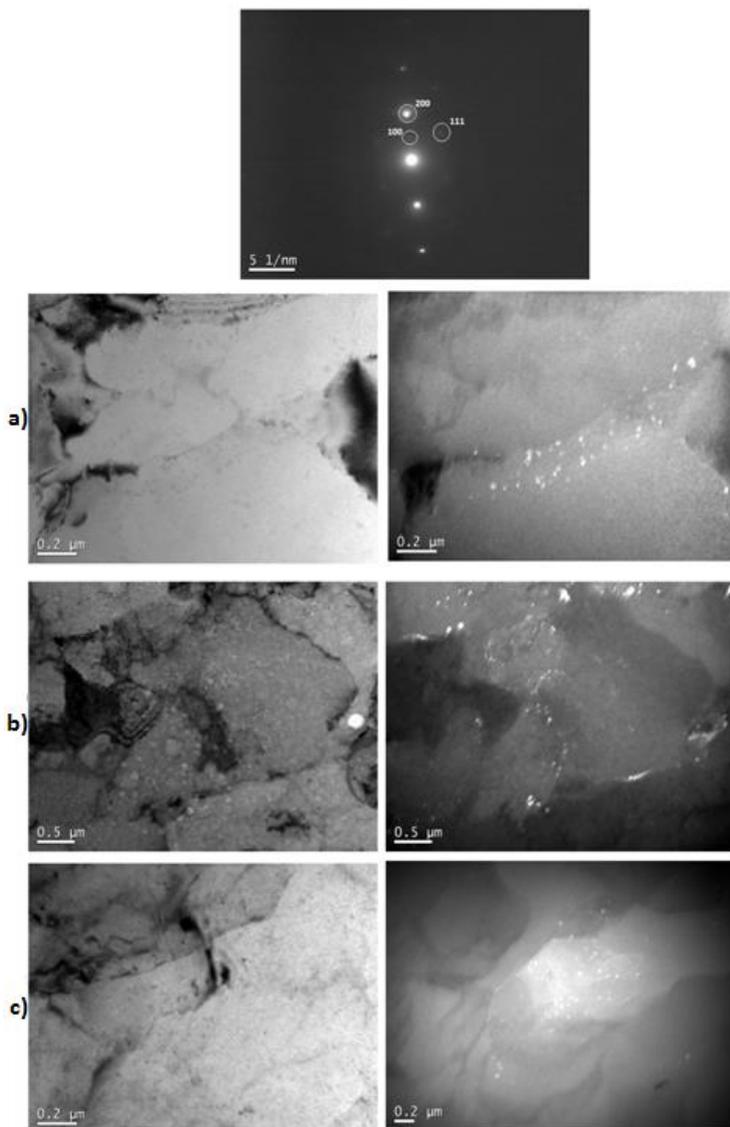


Figura 66 – PDAS obtido da liga Al-0,32% p.Zr com 70% de redução de altura. a), b) e c) são microestruturas observadas por campo claro e escuro, respectivamente, obtidas a partir do PDAS mostrado utilizando a reflexão (111).

O estudo das microestruturas das três condições por MET indicou que na condição de envelhecimento por 100 horas houve mais precipitados Al_3Zr cúbicos que na condição sem envelhecimento, indicando a contribuição do tratamento térmico para precipitação. As amostras com maior teor de zircônio (0,32%p.Zr) apresentaram mais precipitados que a menos concentradas (0,2%p.Zr) indicando que o aumento da concentração de Zr favoreceu a precipitação. A amostra com maior concentração (0,32%p.Zr) e maior grau de deformação (70%) apresentou maior quantidade dos precipitados Al_3Zr cúbicos indicando que a deformação também contribuiu para precipitação.

Os precipitados Al_3Zr cúbicos foram observados distribuídos heterogeneamente em regiões específicas como contornos de grãos e discordâncias com formas globulares e alongadas. Nas três condições foram observados precipitados no interior e no contorno de grão, contudo, na região do contorno a concentração foi maior.

Souza (2017) estudou as mesmas ligas e condições de envelhecimento que o presente trabalho, porém sem deformação, de modo que foram observados precipitados Al_3Zr cúbicos equiaxiais e distribuídos homogeneamente pela microestrutura. Logo, a deformação plástica aplicada nas amostras foi responsável pela distribuição heterogênea dos precipitados e pela variação na forma dos mesmos. O coalescimento também pode ter contribuído para essa distribuição heterogênea, pois foram observados precipitados na condição sem envelhecimento (como na Figura 61 (C)), de modo que estes possam crescer em função dos precipitados menores, formados durante o envelhecimento.

4.2 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

As três condições estudadas foram analisadas por resistividade elétrica, conforme Figura 67. É possível observar que as três condições apresentaram redução da resistividade entre 12 e 50 horas de envelhecimento e uma estabilização desse valor até 400 horas, de modo que essa redução é atribuída aos mecanismos de recristalização da microestrutura e precipitação dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos (CUNHA *et al.*, 2018); (FERRARI, 2008).

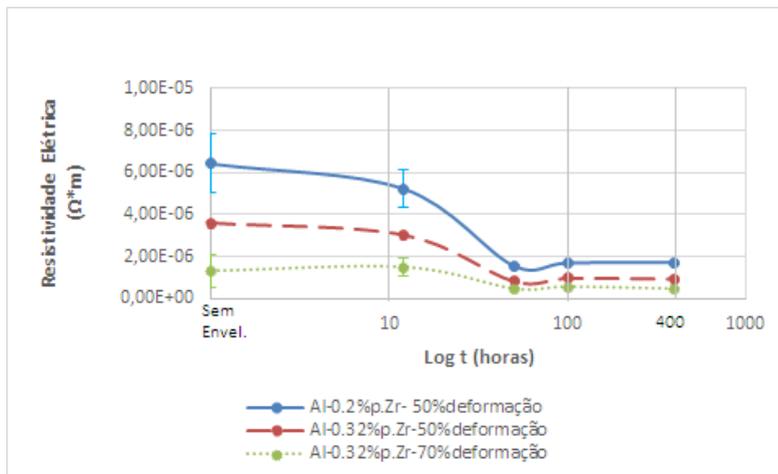


Figura 67 – Variação na resistividade elétrica das ligas Al-Zr estudadas para condição sem envelhecimento e para envelhecimento por 12, 50, 100 e 400 horas a 377°C.

Souza (2017) estudou as ligas Al-0,2%p.Zr e Al-0,32%p.Zr nas mesmas condições de envelhecimento que o presente trabalho, porém, sem deformação, e observou que ambas apresentaram precipitação significativa dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos nas primeiras 24 horas de envelhecimento. As três condições do presente trabalho indicaram precipitação entre 12 e 50 horas de envelhecimento, de modo que esse tempo foi maior que o observado por Souza (2017) devido tanto à influência da precipitação dos intermetálicos Al_3Zr quanto da recristalização da microestrutura.

As três condições apresentaram patamares de resistividade distintos que é atribuído ao erro experimental, tamanho reduzido das amostras e pela diferença na área da seção transversal entre as condições experimentais, conforme Figura 48.

4.3 MICRODUREZA

As três condições foram analisadas por microdureza em função do tempo de envelhecimento para região de média deformação, conforme Figura 68. A liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura apresentou um aumento significativo da microdureza a partir de 50 horas de envelhecimento atingindo o pico de endurecimento com 100

horas, entre 100 e 400 horas de tratamento essa liga apresentou redução da microdureza.

A liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de redução de altura apresentaram comportamento semelhante. Endurecimento significativo nas primeiras 8 horas de envelhecimento, seguido de redução desse valor até 50 horas. Entre 50 e 100 horas as ligas apresentaram aumento da microdureza com pico de endurecimento em 100 horas. Entre 100 e 400 horas as ligas apresentaram redução da microdureza.

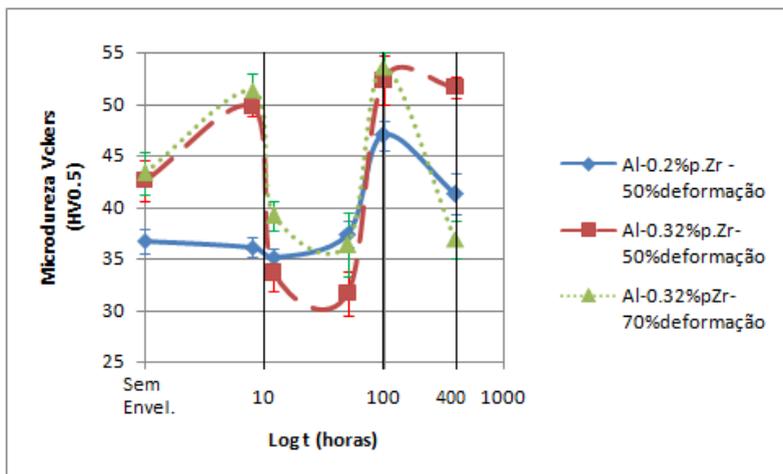


Figura 68– Variação da microdureza para as condições sem envelhecimento e envelhecimento a 377°C por 8, 12, 50, 100 e 400 horas para as ligas Al/Zr estudadas.

O aumento da microdureza da liga Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura entre 50 e 100 horas de envelhecimento é atribuído a precipitação dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos, conforme também indicado na Figura 63 (MET) e 67 (resistividade elétrica). Essa liga não apresentou redução da microdureza devido à recristalização o que indica que as condições utilizadas (grau de deformação, tempo e temperatura de envelhecimento e concentração química) não foram suficientes para uma recristalização significativa da microestrutura (CUNHA *et al.*, 2018); (FERRARI, 2008). A redução da microdureza entre 100 e 400 horas é devido ao superenvelhecimento da liga que ocorre devido o coalescimento dos precipitados. Souza (2017) estudou a mesma liga e condições de envelhecimento, porém sem deformação, de modo que também foi observado um pico de endurecimento com 100 horas devido

à precipitação seguido de redução da microdureza em 400 horas (superenvelhecimento). A liga do presente trabalho apresentou uma maior microdureza para o pico de 100 horas, em comparação ao resultado de Souza (2017), indicando que a deformação contribuiu para precipitação nessa liga aumentando, conseqüentemente, o endurecimento.

O comportamento da liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de redução de altura foi o mesmo, logo, o endurecimento significativo nas primeiras 8 horas de envelhecimento foi devido a precipitação de intermetálicos Al_3Zr cúbicos, conforme também indicado nas Figuras 64 a 66 (MET) e 67 (resistividade elétrica). Souza (2017) e Du (2006) também observaram precipitação significativa das ligas Al-Zr nas primeiras horas de envelhecimento.

A liga Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de deformação apresentaram redução da microdureza entre 8 e 50 horas que é atribuído a recristalização da microestrutura (CUNHA *et al.*, 2018); (FERRARI, 2008), como também indicado na Figura 67 (resistividade elétrica). Entre 50 e 100 horas essas ligas apresentaram aumento da microdureza com pico de endurecimento em 100 horas que é atribuído a continuidade da precipitação dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos que se iniciou nas primeiras 8 horas. A redução da microdureza entre 100 e 400 horas é devido ao superenvelhecimento da liga, no qual há o coalescimento dos precipitados.

O endurecimento da liga Al-0,32%p.Zr com 70% de redução de altura foi um pouco maior que a mesma liga menos deformada (50%), o superenvelhecimento (entre 100 e 400 horas) da primeira também foi mais significativo, de modo que esse comportamento é atribuído ao maior grau de deformação aplicado (70%) que aumentou a precipitação e, conseqüentemente, o endurecimento, de modo que também favoreceu um maior coalescimento desses precipitados formados. Conforme Figura 53, as amostras mais deformadas (70%) e com maior concentração de zircônio (0,32%p.) apresentaram crescimento de grão com 100 horas de envelhecimento em comparação as menos deformadas (50%), de modo que esse crescimento também possa ter reduzido o endurecimento dessas no superenvelhecimento.

Souza (2017) também estudou a mesma liga (Al-0,32%p.Zr) e condições de envelhecimento que o presente trabalho, porém, sem deformação, de modo que foi observado pico de endurecimento em 100 horas devido à precipitação de intermetálicos Al_3Zr cúbicos seguido de superenvelhecimento, os precipitados se distribuíram homogeneamente pela microestrutura. As ligas desse trabalho (0,32%p.Zr) apresentaram

valores de microdureza próximos aos observados por Souza (2017) para o pico de 100 horas, de modo que esse comportamento foi devido à deformação aplicada que ocasionou uma distribuição heterogênea dos precipitados, conforme análise por MET, em que essa não favoreceu um endurecimento maior dessas ligas.

A liga menos concentrada em Zr (0,2%p.Zr) apresentou um maior endurecimento para o tempo de 100 horas, em comparação ao resultado observado por Souza (2017), enquanto que a liga mais concentrada em Zr (0,32%p.Zr) apresentou um pico com valor semelhante ao observado por Souza (2017). Esse comportamento é devido à diferença de concentração de Zr, no qual a liga mais concentrada apresentou uma maior quantidade de precipitados, porém, esses foram distribuídos de forma heterogênea o que pode ter limitado o endurecimento nessas ligas. Na liga menos concentrada a precipitação foi em menor quantidade, de modo que a distribuição heterogênea dos precipitados ocasionou um endurecimento maior que o observado por Souza (2017).

Comparando as três condições é possível observar que o aumento da concentração de Zr foi mais efetivo que a deformação no tocante ao endurecimento das ligas por precipitação, já que a liga mais concentrada (0,32%p.) apresentou maiores valores de microdureza. A liga mais concentrada possui uma maior força motriz química para precipitação, de modo que favorece a formação de intermetálicos e, conseqüentemente, um maior endurecimento (SOUZA, 2017); (KINIPLING *et al.*, 2007a).

5 CONCLUSÕES

- I. Foram caracterizados precipitados do sistema Al-Fe e Al-Fe-Si que se formaram durante a solidificação devido às impurezas presentes nas ligas. Estes se distribuíram homogeneamente pela microestrutura em regiões do contorno e do interior do grão e não indicaram contribuição para o endurecimento das ligas Al-Zr;
- II. A liga de maior concentração em Zr (0,32%p.Zr) apresentou aumento significativo da microdureza nas primeiras 8 horas de envelhecimento devido à precipitação dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos. Entre 8 e 50 horas de envelhecimento houve redução da microdureza devido à recristalização da microestrutura;
- III. Os mecanismos de precipitação e recristalização ocorreram de forma significativa nas primeiras 50 horas de envelhecimento, de modo que esse comportamento foi mais evidente na liga hiperperitética (0,32%p.Zr) mais deformadas (70%);
- IV. As três condições estudadas (Al-0,2%p.Zr com 50% de redução de altura e Al-0,32%p.Zr com 50 e 70% de redução de altura) apresentaram pico de endurecimento com 100 horas de envelhecimento a 377°C e redução desse valor após 400 horas. O endurecimento foi devido à precipitação de intermetálicos Al_3Zr de estrutura cúbica e a redução do endurecimento foi devido ao coalescimento desses precipitados (superenvelhecimento);
- V. As zonas do perfil de deformação heterogênea foram caracterizadas, porém, não foi observado diferença significativa na distribuição dos precipitados Al_3Zr cúbicos para essas zonas;
- VI. Os precipitados Al_3Zr cúbicos apresentaram formas e tamanhos variados e concentração em sítios específicos (discordâncias, bandas de cisalhamento e contornos de grão) devido à deformação;
- VII. A deformação aplicada ocasionou uma distribuição heterogênea dos precipitados, de modo que na liga com maior deformação (70%) esse comportamento foi mais evidente. A deformação também contribuiu para o aumento na quantidade dos precipitados Al_3Zr cúbicos;
- VIII. O aumento de concentração de Zr favoreceu a precipitação dos intermetálicos Al_3Zr cúbicos. Esse parâmetro foi mais significativo do que a deformação com relação ao endurecimento da liga.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Estudar mais variações de concentração de zircônio e à adição de outros elementos de liga a fim de formar outros trialuminetos, além dos Al_3Zr ;
- II. Estudar mais variações nos graus de deformação, como também a influência da deformação após o envelhecimento;
- III. Estudar a influência da taxa de deformação na precipitação;
- IV. Variar a temperatura de envelhecimento e estudar tempos com menor intervalo entre eles;
- V. Avaliar as propriedades da liga pelos ensaios de termoresistência, tração, compressão, fluência e fadiga;
- VI. Variar a taxa de resfriamento da liga a partir do líquido;
- VII. Comparar e estudar a distribuição de soluto na mesma liga após solidificação com e sem tratamento térmico de solubilização.

REFERÊNCIAS

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <http://abal.org.br/> Acessado às 10:20 do dia 07.01.2019.

ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L., REED-HILL, R. E. Physical Metallurgy Principles. 2.ed. Cengage Learning. pp.261-286. 2009.

ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L., REED-HILL, R. E. Binary Phase Diagrams. In: ABBASCHIAN, R., ANNASCHIAN, L., REED-HILL, R. E. Physical Metallurgy Principles. 2.ed. Cengage Learning. pp.312-347. 2009b.

ACHARY S., GUPTA R. K., GHOSH J., BYSAKH S., GHOSH K. S., MONDAL D. K., MUKHOPADHYAY A. K. High strain rate dynamic compressive behavior of Al6061-T6 alloys. Material Characterization 127 185-197, 2017.

ALEXOPOULOS, N. D., VELONAKI, Z., STERGIYOU, C. I., & KOURKOULIS, S. K. The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al-Cu) aluminium alloy. Corrosion Science, 102, 413-424, 2016.

ALLEN C.M., O'REILLY K.A.Q., CANTOR B., EVANS P.V., "Intermetallic Phase Selection in 1XXX Al alloys", Progress in Materials Science Vol.43 89-170, 1998.

ALMEIDA, N. G. S. Comportamento mecânico da liga Al 6351 submetida à extrusão angular em canais iguais e compressão multiaxial cíclica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

ALUMINUM STANDARD AND DATA, The aluminum association, Inc., 9ª ed, julho, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK. Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials, V.2, ASM, 1992.

ARDELL, A. J. Precipitation Hardening. Metallurgical Transactions A, 16A. pp.2131-2165. 1985.

ARZAMASOV, B. N. et al., Material Science, cap 12. Mir publish Moscow, 1989.

ASM, AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Heat-resistant materials. ASM Specialty Handbook, 2002.

ASM, AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Heat treaters guides: practices and procedures for nonferrous alloys. ASM International, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL, Aplicações: Indústria Elétrica, Disponível em:
<http://www.abal.org.br/aplicacoes/industria-eletrica>
Acesso em: 19/09/2017.

BARRET, C. MASSALSKI, T. B. The structure of metals and alloys. In: BARRET, C. MASSALSKI, T. B. Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data. Oxford, Pergamon Press, 3 ed. pp. 223-269, 1980a.

BARRET, C. MASSALSKI, T. B. The fundamentals of crystallography. In: BARRET, C. MASSALSKI, T. B. Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data. Oxford, Pergamon Press, 3 ed. 1980b, pp. 1-29, 1980b.

BIANCO P. A. G. Obtenção de ligas de alumínio-manganês a partir da redução de cloreto de manganês. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2000.

BOOTH-MORRISON C, DUNAND DC, SEIDMAN DN. Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–ZrSc–Er alloys. Acta Mater 59:7029–42, 2011.

BRODOVA, I. G., BASHLYKOV, D. V., MANUKHIN, A. B., et al. Formation of Nanostructure in Rapidly Solidified Al-Zr Alloy by Sepeve Plastic Deformation. Scripta Materialia. 44, pp.1761-1764, 2001.

BROEK, D. Elementary engineering fracture mechanics. [S.1.]: Springer Science e Business Media, 1982.

BUZINELLI D. V., MALITE M. Dimensionamento de elementos estruturais em alumínio. Cadernos de Engenharia de Estruturas, São Carlos, v. 10, n. 46, p. 1-31, 2008.

BUCKINGHAM RC, ARGYRAKIS C, HARDY MC, BIROSCA S. The effect of strain distribution on microstructural developments during forging in a newly developed nickel base superalloy. MaterSciEngA ;654:317–28, 2016.

CADIRH E, TECER H, SAHIN M, YILMAZ E, KIRINDI T, GUNDUZ M. Effect of Heat Treatments on the Microhardness and Tensile Strength of Al-0,25 wt.% Zr Alloy. Journal of Alloys and Compounds. January 2015.

CADONI E., DOTTA M., FORNI D., KAUFMANN H. Effects of strain rate on mechanical properties in tension of a commercial aluminium alloy used in armour applications. ProcediaStructuralIntegrity 2 986-993, 2016.

CAHN R., HAASEN P., Physical Metallurgy, Volume III, North-Holland, 1996, pp. 2010 – 2065, 1996.

CALLISTER JR., WILLIAM D. Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução - 8ª Ed. 2012.

CARDOSO K. R., GUIDO V., TRAVESSA D. N., JORGE JUNIOR A. M. Caracterização da liga de alumínio aa7050 processada por ecap. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, , Campos do Jordão, SP, Brasil, 21 a 25 de novembro de 2010.

CARVALHO, L. G. Um estudo cinético da precipitação de compostos intermetálicos e da reversão da martensita em aços maraging 300 e 350. Tese de doutorado. USP, São Paulo, 2016.

CAVALCANTE F. F. Comportamento mecânico e tenacidade à fratura de ligas de alumínio 2024 e 7075 submetidas a diferentes tempos de envelhecimento. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CAVALCANTE F. F., DA SILVA W. S. Comportamento Mecânico da Liga de Alumínio 2024 Submetida a Diferentes Tempos de Envelhecimento. HOLOS, Ano 32, Vol. 08, 2016.

CHANG W, MUDDLE BC. Trialuminide intermetallic alloys for elevated temperature applications – overview. Metals Mater 3(1):1–15, 1997.

CHABOCHE J. L. E LEMAITRE J. Mechanics of Solid Materials. Cambridge University Press, U.K., 1990.

COLPAERT, HUBERTUS. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns / Hubertus Colpaert; revisão técnica André Luiz V. da Costa e Silva. -4ª edição--São Paulo; Edgard Blucher, 2008.

COUTINHO, T. de A. Metalografia de não ferrosos: análise e prática. [S. 1.]: Edgard Blucher, 1980.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction, 2 edn. Reading, USA, Addison-Wesley, 1978.

CUNHA J. N. P., LOBATO M. Q., SANTANA C. I. O., COSTA V. S., QUARESMA J. M. V. Influência do tratamento térmico nas propriedades elétrica e mecânica de uma liga al-fe-zr. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 15, n. 2, p. 151-158, abr./jun. 2018.

DALMAGRO, G. L. Endurecimento por precipitação da liga Al-0,2Zr envelhecida artificialmente a 850 k. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

D'ANNIBALEA A., DI ILIOB A., PAOLETTIC A., PAOLETTID D., SFARRAE S. The combination of advanced tools for parameters investigation and tools maintenance in flow forming process. ProcediaCIRP59 144 – 149, 2017.

DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. Handbook of Workability and Process Design. [s.l.] A S M International, 2003.

DOHERTY, R. D. Diffusive transformations in the solid state. In: CAHN, R. W., HAASEN, P. Physical Metallurgy. Amsterdam. 4 ed. Elsevier Science B.V pp.1363-1505. 1996.

DURAND-CHARRE, M. The microstructure of superalloys. The Netherlands: Gordon & Breach Science Publishers. Amsterdam, 1997.

DU X. D. Study on ageing and creep of Al-0.1Zr alloy. Materials Science and Engineering A 432 84-89, 2006.

EDRIS A. High-Temperature, Low-Sag Transmission Conductors, Technical Report, EPRI, Palo Alto, CA, 2002.

EL-BAGOURY, N.; NOFAL, A. A fundição de precisão de superligas à base de níquel. Revista Fundição e Serviços. p. 66-88. Abril, 2010.

EL-MAGD E., ABOURIDOUANE M. Characterization, modelling and simulation of deformation and fracture behaviour of the light-weight wrought alloys under high strain rate loading. International journal of impact Engineering 32 741-758, 2006.

EMBURY, J.D. Strengthening mechanisms Al alloys – an overview of natural limits and engineering possibilities. Mater Sci Forum 217-222; 57-70, 1996.

EMBURY, J. D., LLOYD, D. J., RAMACHANDRAN, T. R. Strengthening Mechanisms in Aluminum Alloys. In: VASUDEVAN, A. K., DOHERTY, R. D. Aluminum Alloys – Contemporary Research and Applications. São Diego. Academic Press. pp.579-604. 1989b.

ESPÓSITO I. M. Caracterização e cinética de recristalização da liga de alumínio 6063 após tratamentos termomecânicos. Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2006.

FAN, Y. Precipitation Strengthening of Aluminum by Transition Metal Aluminides, 2012. 52f. Dissertação de mestrado, Worcester, MA. 2012.

FARRÃO, F. U. Estudo do revenimento do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 por meio de medidas magnéticas e elétricas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

FERRARI, R. B. Caracterização de liga metálica a base de alumínio-magnésio obtida por método convencional após tratamentos

termomecânicos visando estruturas microcristalinas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2008.

FIGUEIREDO N.C., OLIVEIRA C. A. S., MASOUMI M., ABREU H. F. G. Microstructural variations at different distance from the surface in forged 18 Ni C300maraging steel. *J Mater Res Technol.* 2018.

FRANSSON, C. Accelerated aging of aluminum alloys, 2009.

FULLER C.B., SEIDMAN., D.N., DUNAND., D.C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures, *ActaMaterialia* 51 4803–4814, 2003.

FULTZ, B., HOWE, J. M. Diffraction Contrast in TEM Images. In: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials.* 3ed. Springer. 2008.

GARCIA, AMAURI. Solidificação: fundamentos e aplicações / Amauri Garcia. - 2ª ed. - Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

GITTUS, J. H. Theoretical equation for steady-state dislocation creep in a material having a threshold stress. *Proceedings of the Royal Society of London A.* 342, pp.279-287. 1975.

GONÇALVES, M. Processamento termomecânico e evolução microestrutural de ligas de alumínio: aspectos da metalurgia física fundamental. In: *Textura e relações de orientação.* TSCHIPTSCHIN, A. P. e outros (eds), 2ª Edição, p. 329 – 348, IPEN, São Paulo, 2003.

GRIGER A., STEFANIAY V., “Equilibrium and non-equilibrium intermetallic phases in Al-Fe and Al-Fe-Si alloys”, *Journal of Materials Science*, Vol.31 6645-6652,1996.

HATCH, J. E., *Constitution of Alloys.* In: HATCH, J. E., *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy.* Metals Park, American Society for Metals, pp. 25-57, 1984.

HAUTAKANGAS, S. Et al. Self-healing of deformation damage in underaged Al-Cu-Mg alloys. *Scripta Materialia*, Elsevier, V.58, n.9, 2008.

HORI, S., SAJI, S., TAKEHARA, A. Metastable phase and grain refinement in rapidly solidified Al-Zr alloys. *J Japan Institute of Light Metals*. 32(11), pp.793-797, 1981.

HULL D., BACON D., *Introduction to dislocations*, Butterworth-Heinemann, 4ª edição pp. 4 -20, 145 – 156, 2001.

HUMMEL, R. E. *Understanding materials science: history. Properties. Applications*. [S.l.]: Springer science e business media. 2013.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY M. *Recrystallization and related annealing phenomena*, ed. Elsevier Science Ltd, 1996.

HUNSICKER, H. et al. *Metallurgy of heat treatment and general principles of precipitation hardening, aluminium: Properties and physical metallurgy*. John E. Hatch, p. 134-199, 1984.

HUGHES D. A., LIV Q, CHRZAN D.C., Hansen N *Scaling of microstructural parameters: misorientations of deformation induced boundaries*. *Acta Materialia* vol.45 issue: 1 pag. 105-112, 1997.

JHA AK, SREEKUMAR K, THARIAN T, SINHA PP. *Process optimization for high fracture toughness of maraging steel rings formed by mandrel forging*. *J Manuf Process*;12:38–44, 2010.

KAÇAR, R., & GÜLER YÜZ, K. *Effect of Quenching Rate and Pre-strain on the Strain Ageing Behaviors of 7075 Aluminum Alloys*. *Materials Research*, 18(2), 328-333, 2015.

KATGERMAN, L., ESKIN, D. *Hardening, Annealing and Aging*. In: Totten, G. E., MacKenzie, D. S. *Handbook of Aluminum: volume 1 – Physical Metallurgy and Processes*. CRC Press, pp. 259-304, 2003.

KERR, H. W., CISSÉ, J., BOLLING, G. F. *On Equilibrium and Non-equilibrium Peritectic Transformations*. *Acta Metallurgica*. 22, pp.677-686. 1974.

KNIPLING KE, DUNAND DC, SEIDMAN DN. *Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – a review*. *Z Metall* 97(3):246–65, 2006.

KNIPLING KE, DUNAND DC, SEIDMAN DN. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al–Ti and Al–Zr alloys. *MetallMaterTrans A* 38A:2522–63, 2007a.

KNIPLING, K. E., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 373-425°C. *ActaMaterialia*, 56, pp.114-127. 2007b.

KNIPLING, K. E., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450-600°C. *Acta Materialia*. 56, pp.1182-1195. 2008.

KASSNER, M. E., PÉREZ-PRADO, M. T. Introduction. In: *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*. Elsevier, pp.3-9, 2004.

KUMAR KS. Ternary intermetallics in aluminum-refractory metal–X systems (X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *IntMaterRev* 35(6):293–327, 1990.

LEFEBVRE, W., MASQUELIER, N., HOUARD, J., PATTE, R., ZAPOLSKY, H. Tracking the path of dislocations across ordered Al₃Zr nano-precipitates in three dimensions. *ScriptaMaterialia*, 70, pp.43-46. 2014.

LEMAITRE J., CHABOCHE J.L., *Mécaniquedesmatériauxsolides*. EditionsDunod, Paris, 1986.

LIMA, N. B. de; LIMA, M. G. de; PADILHA, A. F. Texturas de recristalização. II Workshop sobre textura e relações de orientação. 2 a . ed., São Paulo, p. 108-110. 2003.

LIN, Y. et al. Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep again. *Materialsscienceandengineering: A*, Elsevier, v.565, p.420-429, 2013.

LOBATO, M.Q.; PRAZERES, E.R.; SOUSA, C.A.C; FERNANDES, E.A.; QUARESMA, J.M.V. Comparação do efeito da adição de teores de Zr nas propriedades macroestruturais e eletromecânicas de uma liga Al-0,05% Cu-[0,24-0,28]% Fe-0,3% Si. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro, Cuiabá, MT, Brasil, 2014.

LOW, M. Determinação do estágio inicial da recristalização em ligas de alumínio por difração de raios-x. 2000. 124f. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

LUMLEY, R. Self healing in aluminum alloys. In: *Self Healing Materials*. [S.1.]: Springer, 2007.

MASTEROV V. BERKOVSKY V. Theory of plastic deformation and metal working. Mir publishers, Moscow, 1975.

MA, K., WEN, H., HU, T., TOPPING, T. D., ISHEIM, D., D. N., SEIDMAN, LAVERNIA, E. J., SCHOENUNG, J. M. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. *ActaMaterialia*, 62, pp. 141-155. 2014.

MARQUIS, E. A., SEIDMAN, D. N., DUNAND, D. C. Effect of Mg addition on the creep and yield behavior of an Al-Sc alloy. *ActaMaterialia*, 51, pp. 4751-4760. 2003.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. Mechanical behavior of materials. Cambridge: Cambridge University Press, 505 p., 2008.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. Mechanical behavior of materials. Second edition. Cambridge University Press, (www.cambridge.org/9780521859042), 2009.

MIRANDA F. Estudo do endurecimento em ligas Al-Mg-Si submetidas à deformação plástica severa. Projeto de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MONTGOMERY D. C., RUNGER G. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. SegundaEdição. Rio de Janeiro, 2003.

MURRAY, J., PERUZZI, A., ABRIATA, J. P. The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System, Vol.13, No.3, pp.277-291, 1992.

MUKHOPADHYAY, A. K. Microstructure and properties of high strength aluminium alloys for structural applications. *TransactionsoftheIndianInstituteofMetals*, 62(2), 113-122, 2009.

- NESS, E. Precipitation of the metastable cubic Al₃Zr-phase in subperitectic Al-Zr alloys. *Acta Metallurgica*, 20, pp.499-506. 1972.
- OHASHI, T., ICHIKAWA, R. A New Metastable Phase in Rapidly Solidified Al-Zr Alloys. *Metallurgical Transactions*. 3, pp.2300-2302. 1972.
- PADILHA, ^aF., SICILIANO, F., Encruamento, Recristalização, Crescimento de grão e Textura. ABM, São Paulo, 2005.
- PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia*. São Paulo: ED Hemus, 2007.
- PANAHI, D. Precipitation of intermetallic phases from rapidly solidifying aluminum alloys. Tese de Mestrado em ciências aplicadas. Mc Master University-Materials Science and Engineering, 2009.
- PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; TERRA, V. F.; DA SILVA, M. R.; DOS SANTOS, D. R. Modelling of precipitation hardening during aging and overaging of 18Ni-Co-Mo-Ti maraging steel 300. *Journal of Alloy and Compounds*, V. 393, p. 109-113, 2005.
- PATROCINIO, P. R. G. Caracterização da textura e do orelhamento (“earing”) da liga AA3104 após a redução a frio. 2011. 117f. Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
- PETERS, D. T; CUPP, C. R. The kinetics of aging reactions in 18 pct Ni maraging steels. *Transactions of AIME*, v.236, p. 1420-1429, 1966.
- PETERZOW, G. *Metallographic Etching*, Ed American Society for Metals, 1978.
- PORTER D., EASTERLING K., *Phase Transformations in Metals Alloys*, Chapman & Hall, 2ª edição pp. 263 – 320, 1996.
- RADUTOIU, N. *et al.* Effect of the over-ageing treatment on the mechanical properties of AA2024 aluminum alloy. *Revista de chimie (chemistry magazine)*, V.63, p.pp-1042, 2012.

- REED, R. C. The superalloys: fundamentals and applications. Cambridge University Press, (www.cambridge.org/9780521859042), 2006.
- REED-HILL R. E., Abbaschian R., Abbaschian L. Physical Metallurgy Principles. Fourth Edition, 2008.
- ROBSON, J. D., PRANGNELL P. B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys, *Acta Metall.* 49 599–613, 2001.
- RODRIGUES, J., MARTINS, P. “Tecnologia Mecânica – Tecnologia da Deformação Plástica, Vol.1”, Ed. Escolar, Lisboa, Portugal, 695 p. 2010.
- RUSSEL, A. M.; LEE, K. L. Strengthening Mechanisms. In: RUSSEL, A. M.; LEE, K. L. Structure-Property Relations in Nonferrous Materials. New Jersey, John Wiley & Sons, pp. 28-37. 2005.
- RYUM, N. Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 WT.% Zr-alloy, *Acta Metall.* 17 269–278, 1969.
- SANDIM, H. R. Z. Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica. In: Textura e relações de orientação. A. P. TSCHIPTSCHIN e outros (Eds), 2ª edição, pp. 19-34, IPEN, São Paulo, 2003.
- SCARI A. S., POCKSZEWNICKI B. C., HORTA D. M., TEIXEIRA F. H., MIRANDA V. Avaliação da compressão de uma liga de alumínio: experimental x numérico. VIII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM 2014), Uberlândia-MG, 2014.
- SILVA, A. L. C. Aços e ligas especiais / André Luiz da Costa e Silva, Paulo Mei.- 2ª .ed.- Sumaré, SP: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.
- SMALLMAN R.E., NGAN A.H.W. Modern physical metallurgy, 8th Edn, ButterworthHeinemann, New York, 2014.
- SMITH W. F. and J. HASHEMI J. Foundations of Materials Science and Engineering, 5th Edn, McGraw–Hill, New York, 2010.

- SOKEI C. R., TOKIMATSU R.C, FERREIRA I. Influência das partículas de segunda fase nas propriedades mecânicas da liga de alumínio 7050. 15 thBrazilianCongressoofMechanicalEngineering. Águas de Lindóia-SP, novembro de 1999.
- SOUZA P. H. L. Endurecimento por precipitação em ligas de Al-Zr e Al-Zr-Mg envelhecidas artificialmente. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.
- SOUZA P. H. L., OLIVEIRA C. A. S., QUARESMA J. M. V. Precipitationhardening in dilute Al-Zr alloys. Journalof Material Researchand Technology, 2017b.
- SOUZA P. H. L., OLIVEIRA C. A. S., QUARESMA J. M. V. Precipitation Evolution and Modeling of Growth Kinetics of L12-structured Al₃Zr Particles in Al-0.22Zr and Al-0.32Zr (wt.%) Alloys Isothermally Aged. Materials Research, 2017c.
- SOUZA P. H. L., OLIVEIRA C. A. S., QUARESMA J. M. V. Strengthening mechanisms in an al-0.9mg-0.2zr (wt.%) alloy after isothermal aging. 9º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Joinville, Santa Catarina, Brasil, 2017d.
- SRINIVASAN D., CHATTOPADHYAY K. Metastable phase evolution and hardness of nanocrystalline Al-Si-Zr alloys, Mater. Sci. Eng. A 304-306 534-539, 2001.
- SUSAI, K., SEKIYA, S., TAKAMURA, S. Development of aluminum wire for automotive harnesses. In: Proceedingsofthe 60th IWCS Conference. 2011.
- THE ALUMINUM ASSOCIATION. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys, 38f. 2015.
- TIAMIYU A.A, BDMOS A.Y., ODESHI A.G., Effects of temper condition on high strain-rate deformation of AA 2017 aluminum alloy in compression. Materialsand Design 89 872-883, 2016.

TODD I, JONES H., "The effect of cumulative alloying additions on intermetallics phase selection in alloys based on Al-0.5 wt.%Fe", Materials Science Forum, Vols. 217-222 201-206, 1996.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. Handbook of aluminum: vol. 1: Physical Metallurgy and Processes. [S. 1.]: CRC Press, 2003.

TROEGER, L. P. and STARKE, E. A. Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy, 2000.

TURAZI, A. Estudo da evolução microestrutural de superligas a base de níquel durante envelhecimento e tratamentos de rejuvenescimento de pás de turbinas a gás. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

ÜNLÜ, N. Preparation of high quality TEM specimens via double-jetelectropolishing technique. Materials Characterization, 59, pp.547-553. 2008.

VASUDEVAN, V. K., KIM, S. J., WAYMAN, C. M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wtpct nickel maraging steels. Metallurgical Transactions A, v.21, p. 2655-2668, 1990.

VIANA, C. S. C.; PAULA A. dos S. Texturas de deformação. II Workshop sobre textura e relações de orientação. 2 a . ed., São Paulo, p. 36-53. 2003.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; ASUNDI, M. K. Precipitation hardening in 350 grademaraging steel. Metallurgical Transactions A, v.24, p. 2429-2442, 1993.

YE T., LI L., GUO P., XIAO G., CHENZ. Effect of aging treatment on the microstructure and flow behavior of 6063 aluminum alloy compressed over a wide range of strain rate. International Journal of Impact Engineering 90 72–80, 2016.

YAN, S. L., YANG H., LI H. W., YAO X. Variation of strain rate sensitivity of an aluminum alloy in a wide strain rate range: mechanism analysis and modeling. Journal of alloys and compounds 688 776-786, 2016.

YAN, S. Strengthening Aluminum by Zirconium and Chromium, 2012, 40f. Dissertação de Mestrado – Instituto Politécnico de Worcester, Worcester, 2012.

WEINGAERTNER, W. L., SCHROETER, R. B. Tecnologia de usinagem do alumínio e suas ligas. 1ª ed. São Paulo: Alcan Alumínio do Brasil, 1990.

WESTERMANN, I. et al. Ageing and work-hardening behavior of a commercial AA7108 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 524, n.1, p. 151-157. 28, 2009.

ZANGRANDI, A. Alumínio e suas ligas : fundamentos metalúrgicos e tecnológicos. Lorena: Instituto Santa Teresa, p. 16-17, 2008.

ZEDALIS M. S., FINE M. E. Precipitation and Ostwald Ripening in Dilute Al Base-Zr-V Alloys. *Research Metallurgist with Allied Chemical Corporation*, Morristown, NJ 07960, 1986.

ZHANG, YONGZHI., ZHOU, W., GAO, H., HAN, Y., WANG, K., WANG, J., SUN, B., GU, S., YOU, W. Precipitation evolution of Al-Zr-Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia*, 69, pp.477-480. 2013.

ZHOU, W. W., CAI, B., LI, W. J., LIU, Z., X., YANG, S. Heat-resistant Al-0.2Sc-0.04Zr electrical conductor. *Materials Science and Engineering A*. 552, pp.353-358. 2012.

3M COMPANY. Aluminum Conductor Composite Reinforced Technical Notebook. 8f, 2006.

3M ACCR, disponível em: https://www.3m.com.br/3M/pt_BR/3m-do-brasil/todos-os-produtos-3m-do-brasil/~/CaboACCR/?N=5002385+3291558271&rt=rud, acessado em 2017.