

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUIZ BALISKI RENAUDIN

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050
COM DIFERENTES MULTISTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2019

LUIZ BALISKI RENAUDIN

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050
COM DIFERENTES MULTISTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. André Luis Moreira de Carvalho

PONTA GROSSA

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.39/19

R395 Renaudin, Luiz Baliski

Avaliação microestrutural da liga de alumínio AA7050 com diferentes multiestágios de envelhecimento / Luiz Baliski Renaudin, 2019.

74 f.; il. 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana de Paula Martins

Coorientador: Prof. Dr. André Luis Moreira de Carvalho

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

1. Análise térmica. 2. Ligas de alumínio. 3. Metais - Tratamento térmico. 4. Microestrutura. 5. Microscópios. I. Martins, Juliana de Paula. II. Carvalho, André Luis Moreira de. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 660.2



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº **04/2019**

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA DE ALUMÍNIO AA7050 COM DIFERENTES MULTIESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

por

Luiz Baliski Renaudin

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia **25 de março de 2019** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, com área de concentração em Desenvolvimento de Processos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
(UEPG)

Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena
Pukasiewicz (UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Juliana de Paula Martins
(UTFPR) Orientadora

Prof^a. Dr^a. Erica Roberta Lovo da Rocha
Watanabe (UTFPR)
Coordenadora do PPGEQ

- A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO
DE REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR - CÂMPUS PONTA GROSSA -

Dedico essa dissertação a minha mãe,
mulher forte, mulher guerreira,
meu orgulho, meu amor

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na execução desse trabalho, dentre as quais estão:

Minha mãe Isabel Baliski por ter me aturado mesmo em momentos difíceis. Sendo sempre um exemplo de pessoa pra mim, e com certeza a pessoa mais importante da minha vida;

Meus gatos Alfredo, Nero, Atlas, Nadir e Alice por terem me proporcionado inúmeros momentos de alegria, fundamentais por várias vezes durante essa jornada;

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa, a qual sem ela não seria possível eu ter me mantido no programa de mestrado;

A minha orientadora Juliana de Paula Martins, pela orientação que foi fundamental para o enriquecimento desse trabalho;

O meu coorientador André Luis Moreira de Carvalho pelas discussões, sugestões e opiniões sobre o trabalho;

A UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) pela oportunidade de mais uma vez fazer parte do seu corpo discente;

A UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa) na qual eu utilizei laboratórios produzindo boa parte do trabalho prático. Além de ter feito 3 matérias como aluno especial, e também pelo auxílio que professores e técnicos de lá me deram;

Os professores Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz (UTFPR) e Gelson Biscaia de Sousa (UEPG) por fazerem parte da banca avaliadora da defesa desse trabalho;

O LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) que abriu suas portas para a realização de algumas análises no MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão);

E também a todos os professores ou colegas que ajudaram de alguma forma a realização desse trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

RENAUDIN, Luiz Baliski. **Avaliação microestrutural da liga de alumínio AA7050 com diferentes multiestágios de envelhecimento**. 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Na indústria aeronáutica o alumínio é um dos mais utilizados materiais por conta de suas propriedades como baixa densidade, alta resistência a corrosão e elevada resistência mecânica, especialmente quando aliado a certos tratamentos térmicos. A liga de alumínio AA7050 quando tratada termicamente pode formar precipitados que aumentarão consideravelmente a resistência mecânica dela, por isso, essa liga é especialmente empregada na parte estrutural das aeronaves. Para esse trabalho foram investigadas amostras com 5 diferentes multiestágios de envelhecimento para a liga AA7050, estes tratamentos são o RRA (Retrogressão e re-envelhecimento), o T6I4-65 (I de envelhecimento interrompido), o T7451 (de uso corrente na indústria), o RRA 2% e o T6I4-65 2% (com 2% de deformação após têmpera mas antes do primeiro envelhecimento). Com os resultados de valores de microdureza Vickers, foi possível identificar a alteração na microdureza que as diferentes etapas do processo provocam na liga. Com o uso da microscopia óptica foi identificada a morfologia dos grãos. Enquanto que para analisar os precipitados formados pelos diferentes tratamentos térmicos, as amostras foram analisadas no MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) e com a técnica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura). Foi identificado que a primeira etapa de envelhecimento a 130 °C é a principal responsável pelo surgimento e crescimento das zonas GPI e GPII e da fase η' das condições RRA e T6I4-65 com ou sem laminação. Que a etapa de reversão da RRA dissolveu partes dessas zonas GP e que a condição RRA apresentou microdureza levemente superior em relação a T6I4-65, mesmo as duas tendo quantidades similares de zonas GP e da fase η' , este sendo o precipitado com maior influência na resistência mecânica da liga de alumínio AA7050. Esse aumento é provavelmente um efeito da maior densidade de precipitados de menor tamanho na RRA. A laminação com redução de 2% na espessura não mostrou diferença significativa em relação as amostras não laminadas tanto na microdureza quanto nas análises de DSC. Todos os 4 envelhecimentos multiestágios realizados apresentaram microdureza superior ao da condição comercial T7451.

Palavras-chaves: Análise térmica. Liga de alumínio AA7050. Microscópio eletrônico de transmissão. Transformação de fases. Tratamento térmico de envelhecimento.

ABSTRACT

RENAUDIN, Luiz Baliski. **Microstructure analysis of the AA7050 aluminium alloy treated with different multistage ageing treatments**. 2019. 74 p. Thesis (Master's in Chemical Engineering) - Federal University of Technology - Paraná, Ponta Grossa, 2019.

Aluminium is one of the most used materials in the aeronautic industry because of its properties, as low density, corrosion resistance, and high strength. Some of these qualities are achieved just after some heat treatment. The AA7050 aluminium alloy is mostly used on the structure of the aircrafts because it has one of the highest strength between the aluminium alloys after some ageing treatment. During these heat treatments the AA7050 form precipitates between and within its grains, those tiny structures give the desirable additional strength to the alloy. In this work, there were tested five different multistage ageing heat treatments, they are the RRA (Retrogression and Re-Ageing), T6I4-65 (interrupted ageing), T7451 (most used on industries), RRA 2%, and T6I4-65 2% (cold rolling with reduction of 2% in the thickness, done between the temper and the first ageing). All the five studied ageing treatments are with multistage, which means, there are more than one ageing step in the heat treatment as a whole. Improving not only strength, but also other desirable properties, as ductility and corrosion resistance. With the micro Vickers hardness results, was possible to identify the relationship of microhardness and the different stages of the ageing treatments. With optical microscopy was identified the morphology of the grains, and to analyze the precipitates was used the TEM (Transmission Electron Microscopy) and DSC (Differential Scanning Calorimetry) analyses. Was identified that on the first ageing at 130 °C, is the main responsible for the formation and growth of GP zones (GPI and GPII) and the η' phase for the RRA and T6I4-65 (with and without cold rolling) ageing treatments. The reversion step of RRA was capable of dissolving some GP zones. The RRA condition presented a subtle higher microhardness than the T6I4-65, even with similar quantities of GP zones and the main responsible precipitate for hardening, the η' phase. The higher microhardness is probably an effect of a higher number of smaller precipitates in the RRA condition. The cold rolling with reduction of 2% in the thickness, did not show up any significant difference to the samples without this step. All the four multistage ageing treatments carried out in this work presented higher microhardness than the commercial T7451.

Keywords: Ageing heat treatment. Aluminium alloy AA7050. Phase transformation. Thermal analysis. Transmission electron microscope.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Níveis de coerência entre precipitados e matriz, (a) coerente, (b) coerente mas com diferentes parâmetros de rede, (c) semicoerente e (d) incoerente	21
Figura 2 - Imagem de HRTEM da liga AA7050 no plano [1 1 0]. (b) foi tirada 10 s após (a); (c) 50 s após a segunda imagem, a (b)	26
Figura 3 - Imagem de MET da região do furo causado por PIPS para a preparação da amostra a ser analisada em MET	41
Figura 4 - Micrografia 3D da liga AA7050 envelhecida na condição T7451 (como recebida)	45
Figura 5 - Imagem de MET da liga AA7050 na condição RRA	56
Figura 6 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição RRA	59
Figura 7 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição RRA	60
Figura 8 - HRTEM, imagem de alta resolução, liga AA7050 envelhecida na condição RRA	61
Figura 9 - MET, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65, contorno de grão	63
Figura 10 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65	64
Figura 11 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65	65
Figura 12 - Imagem em campo escuro (DF) com seleção de áreas a serem analisadas via EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia), AA7050 envelhecida na condição T6I4-65	66
Figura 13 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65, ampliação da mesma área da imagem anterior	67

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Diagrama de fase hipotético, composição mássica de B versus temperatura	20
Gráfico 2 - Envelhecimento T7451	30
Gráfico 3 - Envelhecimento RRA	31
Gráfico 4 - Envelhecimento T6I4-65	32
Gráfico 5 - Perfil de variação da microdureza da liga AA7050 ao longo das primeiras etapas dos envelhecimentos nas condições RRA e T6I4-65; 1 kgf, 15 s	43
Gráfico 6 - Perfil da variação da microdureza da liga AA7050 ao longo do segundo envelhecimento nas condições RRA e T6I4-65; 1 kgf, 15 s	43
Gráfico 7 - Relação decrescente da área pelo nº de grãos na DN (Direção Normal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos.....	47
Gráfico 8 - Relação decrescente da área pelo nº de grãos na DL (Direção Longitudinal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos .	47
Gráfico 9 - Relação decrescente da área pelo nº de grãos na DT (Direção Transversal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos .	48
Gráfico 10 - Curvas de DSC da liga AA7050 logo após a têmpera na condição de SSSS (solução sólida supersaturada).....	49
Gráfico 11 - Curvas de DSC da liga AA7050 para os envelhecimentos RRA, RRA 2%, T7451, T6I4-65 e T6I4-65 2%	51
Gráfico 12 - Curvas de DSC da liga AA7050 ao longo dos processos de envelhecimento T6I4-65 e RRA. As curvas para o segundo envelhecimento das duas condições foram feitas com o mesmos tempos	53
Gráfico 13 - Relação da área dos precipitados no interior dos grãos, RRA	62
Gráfico 14 - Relação da área dos precipitados no interior dos grãos, T6I4-65	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da liga AA7050, porcentagem em peso.....	17
Tabela 2 - Propriedades da liga AA7050 sob a condição T74	17
Tabela 3 - Microdureza da liga AA7050 nos finais dos envelhecimentos RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%; 1 kgf, 15 s	42
Tabela 4 - Principais características da morfologia microestrutural da liga AA7050 de acordo com os planos	46
Tabela 5 - Relação de tamanho dos grãos da liga AA7050 T7451, nas diferentes direções após laminação. NA = não aplicável	46
Tabela 6 - Energias das transformações de fases durante as etapas de envelhecimentos das condições RRA e T6I4-65 da liga AA7050, integral dos picos. NA = não aplicável	54

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AA	Associação do Alumínio / <i>Aluminum Association</i>
APT	Tomografia de Sonda Atômica / <i>Atom Probe Tomography</i>
DF	Campo Escuro / <i>Dark Field</i>
DP	Padrão de Difração / <i>Diffraction Pattern</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura / <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS / EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia / <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
GP	Guiner-Preston
HV	Dureza Vickers / <i>Hardness Vickers</i>
ISO	Organização Internacional de Normalização
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MO	Microscópio Óptico
PFZ	Zona Livre de Precipitados / <i>Precipitate Free Zone</i>
RRA	Retrogressão e re-envelhecimento / <i>Retrogression and Re-Aging</i>
SSSS	Solução Sólida Supersaturada
STEM	Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão / <i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>
T6I4-65	Tratamento T6 interrompido com segundo envelhecimento a 65 °C
VCR	Clusters Ricos em Vacâncias / <i>Vacancy-Rich Clusters</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	LIGA DE ALUMÍNIO AA7050	17
2.2	ENVELHECIMENTO	18
2.2.1	Procedimento para o Processo de Envelhecimento.....	19
2.2.2	Mecanismos de Aumento de Resistência das Ligas de Alumínio da Série 7xxx... 21	
2.2.3	Outras Características.....	23
2.2.4	Envelhecimento da Liga de Alumínio AA7050	24
2.2.4.1	Zona GPI	25
2.2.4.2	Zona GPII.....	25
2.2.4.3	Fase η'	27
2.2.4.4	Fase η	27
2.2.4.5	Contornos de grãos e PFZ (zona livre de precipitados)	28
3	METODOLOGIA	29
3.1	TRATAMENTOS TÉRMICOS UTILIZADOS	29
3.1.1	T7451	29
3.1.2	RRA (Retrogression and Re-Ageing)	30
3.1.2.1	RRA com encruamento de 2%	31
3.1.3	T6I4-65	32
3.1.3.1	T6I4-65 com encruamento de 2%	33
3.2	TÉCNICAS DE ANÁLISE E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
3.2.1	Microdureza	34
3.2.2	Microscopia Óptica	35
3.2.3	DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	37
3.2.4	MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão)	38
3.2.4.1	PIPS (Precision Ion Polishing System)	41
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	42
4.1	MICRODUREZA.....	42
4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	44

4.3	DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY).....	48
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	55
4.4.1	MET da Condição RRA da Liga de Alumínio AA7050	58
4.4.2	MET da Condição T6I4-65 da Liga de Alumínio AA7050	62
5	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio têm um importante papel na indústria como um todo, devido a sua elevada resistência mecânica aliada ao baixo peso. Dentre os metais utilizados na engenharia, o alumínio só não tem uma densidade menor do que o magnésio e o berílio. Outras propriedades de destaque são a resistência à corrosão atmosférica, a facilidade dele ser processado mecanicamente, sua alta condutividade elétrica e térmica, a ausência da transição dúctil-frágil em baixas temperaturas, capacidade de ser reciclado com apenas 5% da energia necessária para a sua produção a partir da alumina, comportamento não magnético, condutividade elétrica superior ao do cobre por unidade de massa, e o fato de que algumas ligas apresentam acréscimos significativos nas suas propriedades, após serem tratadas termicamente (ASKELAND; PHULÉ, 2008; BUDINSKI; BUDINSKI, 2002).

Como qualquer material, o alumínio e suas ligas também apresentam algumas características negativas para aplicações em engenharia, como a ausência de um limite de resistência a fadiga, baixo desempenho sob altas temperaturas e baixa dureza, o que implica em desgaste elevado em componentes sob atrito. (ASKELAND; PHULÉ, 2008; BUDINSKI, BUDINSKI, 2002).

Nesse trabalho foi estudada a liga de alumínio AA7050, uma liga que ao ser envelhecida apresenta elevada resistência mecânica, e que tem o zinco (Zn), o magnésio (Mg) e o cobre (Cu) como seus principais elementos de liga. Sendo comumente empregada na parte estrutural de aeronaves e em outros componentes de alta performance.

A principal aplicação da liga AA7050 é na aviação civil, especialmente quando tratada com envelhecimentos que a deixam com elevada resistência à corrosão e que mantêm sua resistência mecânica o mais próximo possível do seu máximo para um envelhecimento em um único estágio, T6. O envelhecimento T6 para a liga AA7050 é geralmente realizado a uma temperatura de 130 °C por um período de 24 horas, fazendo com que a liga fique rica em precipitados da fase η' , com isso elevando a sua resistência mecânica.

Atualmente o envelhecimento T7451 é o mais utilizado comercialmente para a liga de alumínio AA7050, ele gera uma perda na resistência mecânica de 10 a 15% em relação ao T6, mas apresenta melhora significativa na resistência à corrosão da liga. O envelhecimento T7451 gera uma condição de superenvelhecimento na liga, deixando-a rica em precipitados da fase η , para isso o processo de envelhecimento conta com dois estágios de envelhecimento, o primeiro em torno de 110 °C por 6 a 8 horas, e o segundo a aproximadamente 160 °C por período de 24 a 30 horas.

Tratamentos térmicos com múltiplos estágios de envelhecimento têm mostrado ao longo de anos de pesquisas, serem eficientes meios no aumento da resistência mecânica das ligas Al-Zn-Mg-Cu e Al-Zn-Mg, sem que haja perdas significativas em outras propriedades como ductilidade e resistência à corrosão. Pode-se dizer também que tratamentos térmicos multiestágios permitem a obtenção de materiais com uma resistência à corrosão similar ao da condição T7451, mas sem o detrimento de 10 a 15% da resistência mecânica em relação ao envelhecimento T6.

Com tratamentos térmicos que proporcionem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão, pode-se criar aeronaves mais seguras, duradouras e leves. Pode-se também criar peças de utilizações diversas com essas características, aonde for que essa liga seja utilizada com estes tratamentos térmicos.

Sabe-se que diferentes precipitados podem impactar mais numa característica (como ductilidade ou resistência mecânica por exemplo) do que em outra (como resistência à corrosão), assim como o aumento de uma característica desejada pode significar a redução de outra. Além disso, regiões com concentrações preferenciais de certos precipitados (como contornos de grãos contendo precipitados maiores, e muitas vezes precipitados mais evoluídos caso um precipitado evolua de um para outro), e regiões com baixa concentração de precipitados de forma geral. Todas essas particularidades desempenham um papel importante nas propriedades macroscópicas da liga.

Como certos precipitados são gerados e conseguem crescer em faixas de temperaturas específicas, tratamentos de multiestágios de envelhecimento podem gerar as condições necessárias para se ter quantidades relativamente específicas de cada precipitado. Essa combinação específica de precipitados se traduzirá em propriedades específicas na liga ao final do tratamento térmico de envelhecimento. Como aumento na resistência mecânica e na ductilidade ao mesmo tempo, o que é um dos principais objetivos dos tratamentos térmicos estudados neste trabalho.

As quatro técnicas para caracterizar a liga de alumínio e suas propriedades neste trabalho são, o teste de microdureza, a análise via DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, sendo traduzida do inglês como Calorimetria Exploratória Diferencial ou Calorimetria Diferencial de Varredura), microscopia óptica e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é a mais avançada e que melhor permite identificar os precipitados e suas respectivas morfologias, mas é uma técnica cara e com maior dificuldade para a sua realização, seja pelo maior tempo exigido na preparação das

amostras, ou mesmo pela menor disponibilidade de equipamentos, pois nem todas as universidades possuem um equipamento desses.

As análises via DSC estão diretamente ligadas aos precipitados presentes na liga, estes precipitados causam curvas características nas análises via DSC, permitindo identificar quais precipitados estão presentes e ter uma estimativa por comparação em qual amostra há mais do respectivo precipitado.

As medidas de microdureza possibilitam resultados relativamente simples, mas importantes, pois a resistência mecânica pode ser correlacionada à dureza. Enquanto a microscopia óptica (MO) contribui para identificar a morfologia dos grãos.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos geral e específicos desse trabalho são.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a microestrutura da liga de alumínio AA7050 tratada com diferentes tratamentos térmicos com multiestágios de envelhecimento.

1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar com o microscópio óptico os grãos da liga de alumínio AA7050 na condição como recebida, T7451;

Avaliar a microdureza e fazer análises térmicas via DSC dos cinco tratamentos térmicos de envelhecimentos finalizados;

Avaliar a microdureza e fazer análises via DSC da RRA e da T6I4-65 ao longo das etapas dos tratamentos térmicos;

Avaliar com o microscópio eletrônico de transmissão (MET), quais precipitados estão presentes e avaliar suas morfologias e distribuições após os envelhecimentos RRA e T6I4-65;

Comparar os precipitados visualizados nas imagens de MET com os resultados das análises de DSC;

Avaliar a influência da deformação plástica prévia ao envelhecimento na microdureza, e na formação de precipitados através da análise térmica via DSC.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As ligas de alumínio das séries 2xxx e 7xxx são as de mais elevada resistência mecânica após serem envelhecidas. Por conta disso elas são comumente empregadas na parte da fuselagem e estrutura de aeronaves respectivamente, assim como em outros componentes de alta performance. Nesse trabalho, a liga de alumínio utilizada é a AA7050-T7451, fornecida pela Embraer S.A.

2.1 LIGA DE ALUMÍNIO AA7050

A liga de alumínio AA7050 (AA refere-se a *Aluminum Association*) tem como principal elemento de liga o zinco (Zn), com teores entre 5,7 e 6,7% em peso. Também estão presentes em quantidades consideráveis o cobre (Cu), entre 2,0 e 2,6% e o magnésio (Mg) entre 1,9 e 2,6%, Tabela 1. Algumas das suas propriedades gerais podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 1 - Composição da liga AA7050, porcentagem em peso

Zn	Cu	Mg	Fe	Si	Mn	Zr	Ti	Cr	Outros elementos		Alumínio, mínimo
									por elemento	total	
5,7 a 6,7	2,0 a 2,6	1,9 a 2,6	≤ 0,15	≤ 0,12	≤ 0,10	0,08 a 0,15	≤ 0,06	≤ 0,04	≤ 0,05	≤ 0,15	restante, 87,3 a 90,3

Fonte: ASM (1990, p. 68).

Tabela 2 - Propriedades da liga AA7050 sob a condição T74

Densidade (g/cm ³)	Temperatura de forja (°C)	Faixa de temperatura de fusão (°C)	Coefficiente médio de expansão térmica (µm/m·°C)	Condutivida de térmica a 25°C (W/m·°C)	Condutivida de elétrica a 20°C %IACS	Resistividade elétrica a 20°C (Ω·mm ² /m)
2,83	360 a 440	490 a 630	24,1	157	41	0,0415

Fonte: ASM (1990, p. 141, 182 e 187).

Esta liga é utilizada comumente na condição T7451 (ver seção 3.1.1 para detalhes desse tratamento térmico de envelhecimento), um tratamento que deixa a liga numa condição superenvelhecida. Esse envelhecimento tem o objetivo de melhorar propriedades do material como a resistência mecânica, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência à corrosão por esfoliação. Essas duas últimas são suas principais vantagens da T7451 em relação a tratamentos

térmicos de envelhecimento utilizados em larga escala no passado, mesmo que isso seja obtido em detrimento de uma parte da máxima resistência mecânica atingível por essa liga em outros envelhecimentos (ASM, 1991).

A designação da liga AA7050 no sistema ISO é Al Zn6CuMgZr, o número no nome se refere à porcentagem em peso do principal elemento da liga. Essa porcentagem é o valor intermediário da variação aceita (nesse caso 6,2, média entre 5,7 e 6,7), arredondando-o para 0,5 (de 6,2 para 6,0). Os símbolos químicos são limitados a quatro, além do símbolo do alumínio, Al. (ASM, 1990).

Segundo Jacumasso (2014) e Zhao et al. (2018), o zircônio (Zr) presente na liga forma o dispersóide Al_3Zr com alumínio (Al), esse dispersóide produz o efeito retardante na recristalização, controlando o tamanho dos grãos da matriz de alumínio.

O magnésio (Mg) e zinco (Zn) presentes precipitam na fase η' e η . Zhao et al. (2018) encontrou a relação estequiométrica de $Mg(Al-Zn-Cu)_2$ para a fase η' , a fase η apresenta composição $MgZn_2$. Enquanto o ferro e o silício são impurezas.

2.2 ENVELHECIMENTO

O processo de endurecimento por precipitação é também conhecido como endurecimento por envelhecimento. O porquê do nome é devido à mudança das propriedades ocorrer ao longo do tempo, podendo em alguns casos o envelhecimento ocorrer mesmo sob temperatura ambiente. Esse tipo de tratamento térmico tem por objetivo o aumento na dureza e na resistência mecânica de certas ligas metálicas através da formação de partículas extremamente pequenas (conhecidos como precipitados), com dispersão uniforme em uma segunda fase no interior da matriz da fase original e também nos contornos de grãos (ASM, 1991; CALLISTER, 2011).

O procedimento para o processo de endurecimento por envelhecimento consiste de três etapas. A primeira etapa é a dissolução das fases solubilizáveis, a segunda é a têmpera, a qual criará uma solução sólida supersaturada (SSSS), e por último, o envelhecimento em si, na qual os átomos de soluto que estão na SSSS precipitarão. Isso pode ocorrer a temperatura ambiente (envelhecimento natural), ou em temperaturas mais elevadas (envelhecimento artificial ou tratamento térmico de precipitação) (ASKELAND; PHULÉ, 2008; ASM, 1998; CALLISTER, 2011).

Segundo Meyers e Chawla (2009) o volume de precipitados chega ao máximo num valor entre 3 a 4%, e, apesar da pequena fração e do pequeno tamanho, isto é o suficiente para aumentar consideravelmente a resistência mecânica do material.

O Gráfico 1 apresenta um diagrama de fases de um sistema binário, entretanto o processo de endurecimento por precipitação pode ocorrer em sistemas com mais de dois elementos de liga, inclusive formando precipitados de mais de um elemento de liga.

Há duas características essenciais que uma liga deve apresentar para que o processo de endurecimento por envelhecimento possa ocorrer. Deve haver uma solubilidade máxima considerável de um componente no outro e essa deve diminuir rapidamente com a redução da temperatura, a curva entre as regiões α e $\alpha + \beta$ mostradas no Gráfico 1 (ASKELAND; PHULÉ, 2008; CALLISTER, 2011; MEYERS; CHAWLA, 2009).

Também é necessário que a concentração do soluto na liga seja menor do que a solubilidade máxima possível, ponto M no Gráfico 1. Pois o material precisa ser capaz de ir num estado de duas fases para um de apenas uma fase sólida, no Gráfico 1 a mudança de estado da região $\alpha + \beta$, para a região de apenas fase α .

2.2.1 Procedimento para o Processo de Envelhecimento

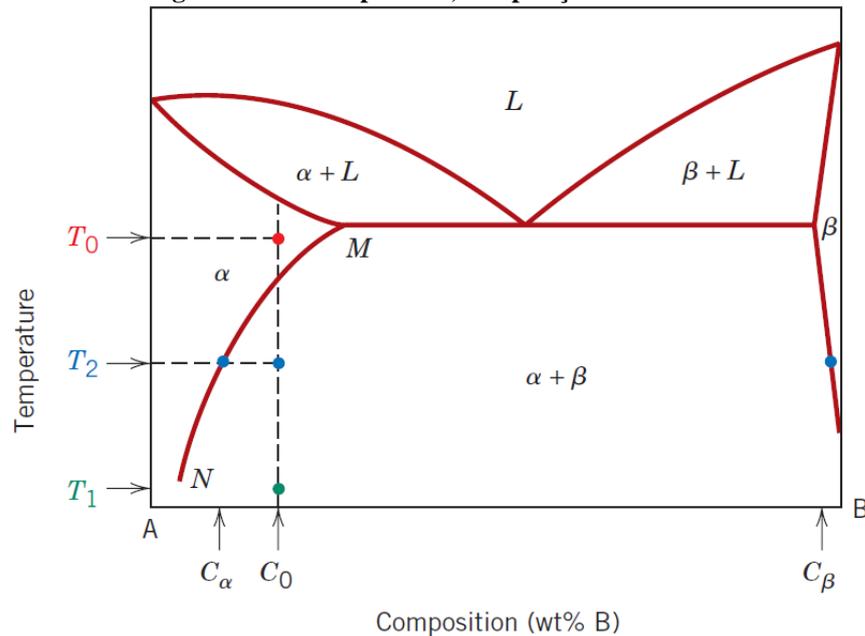
O processo de envelhecimento é descrito por Askeland e Phulé (2008), Dieter (1981) e Meyers e Chawla (2009).

A primeira etapa do processo de envelhecimento é a solubilização da liga para uma única fase. Com o aumento da temperatura, o soluto deve se tornar completamente solúvel no solvente, através da passagem da linha *solvus*, esta etapa está representada pela linha vertical em C_0 mudando de T_1 para T_0 (Gráfico 1).

No Gráfico 1, no ponto de intersecção de C_0 com T_1 o material encontra-se em duas fases, α e β , a fase β é a mais rica em soluto (B). A concentração total de soluto nessa região (combinação das duas fases) é igual a C_0 . No segundo ponto, C_0 com T_0 , o material possui a mesma concentração C_0 (pois a composição da liga não foi alterada), mas agora todo o material encontra-se apenas na fase α , a qual agora é capaz de dissolver mais soluto.

Após um certo tempo nessa temperatura elevada, é feita uma têmpera (T_0 para T_1 de maneira rápida), com a impossibilidade de formação da segunda fase dado o rápido resfriamento. O material já na temperatura mais baixa se encontrará como uma solução sólida supersaturada (SSSS), em apenas uma única fase, que pode ser chamada de α_{SS} .

Gráfico 1 - Diagrama de fase hipotético, composição mássica de B versus temperatura



Fonte: Callister (2006, p. 402).

Nesse estado de SSSS o soluto tende a precipitar-se para atingir um estado de equilíbrio químico. Se esse processo de precipitação a temperatura ambiente ocorrer com uma velocidade considerável (e for deixado que assim ocorra), o processo é chamado de envelhecimento natural, caso contrário, sendo necessário o aquecimento do material até que se atinja uma temperatura aonde as taxas de difusão tornem-se consideravelmente altas, o envelhecimento é chamado de artificial.

O envelhecimento artificial é exemplificado no Gráfico 1, iniciando no ponto de intersecção da concentração C_0 com a temperatura T_2 . Ao longo do tempo, nessa temperatura mais alta, o soluto irá concentrar-se em pequenas regiões de composição C_β , dispersas em contornos de grãos e ao longo da matriz na fase α , a qual estará com uma concentração menor de soluto (C_α), tornando-se assim uma fase em equilíbrio.

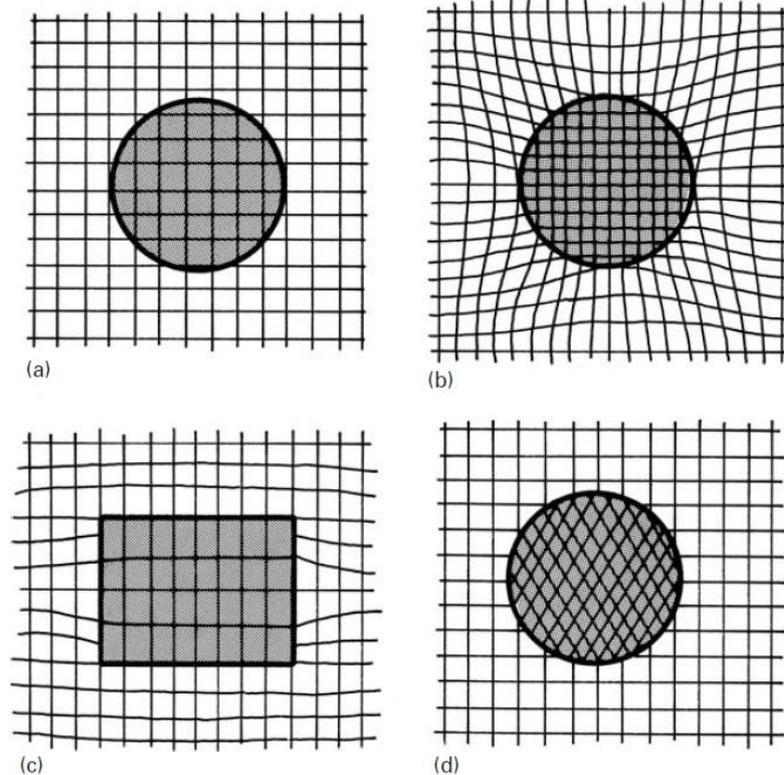
O envelhecimento artificial em certos casos, cria um a condição para que o tratamento térmico seja possível de ser realizado, por aumentar consideravelmente a velocidade de difusão e assim diminuir o tempo necessário para a(s) etapas(s) de precipitação. Também, através da escolha da temperatura e do tempo, o envelhecimento artificial pode ser usado para manipular quais fases precipitarão, bem como as quantidades que estarão presentes ao final do tratamento térmico como um todo. Dependendo da composição do material e do processo que ele foi submetido, múltiplas fases precipitadas podem estar presentes, o que pode trazer incrementos à diferentes propriedades da liga como um todo.

2.2.2 Mecanismos de Aumento de Resistência das Ligas de Alumínio da Série 7xxx

No início da etapa de envelhecimento há a formação de zonas coerentes com a matriz (Figura 1 a e b), essas zonas são apenas uma concentração de átomos do soluto, elas ainda são muito pequenas para serem considerados como partículas distintas de precipitado. Essas zonas de transição são conhecidas como zonas de Guinier-Preston (GP), em homenagem aos dois pesquisadores que primeiro identificaram essas regiões em 1938.

Segundo Meyers e Chawla (2009) a coerência da matriz com o precipitado ou zona, representa que há uma correspondência de um para um na rede cristalina de ambos, como pode ser observado na Figura 1. Na Figura 1a há uma coerência com matriz e precipitado tendo mesmo parâmetro de rede, enquanto na Figura 1b há coerência, mas com concentração de tensões provocadas por distorção da rede da matriz na região próxima à interface.

Figura 1 - Níveis de coerência entre precipitados e matriz, (a) coerente, (b) coerente mas com diferentes parâmetros de rede, (c) semicoerente e (d) incoerente



Fonte: Meyers e Chawla (2009, p. 576).

As zonas GP têm o mesmo arranjo atômico dos grãos de alumínio da matriz (rede de Bravais do tipo CFC), entretanto a distância entre seus átomos (parâmetro de rede) é diferente da encontrada na matriz de alumínio. Isto acaba por criar tensões na região próxima à interface

das zonas GP com a matriz, como visto na Figura 1b (ASM, 1991; MEYERS; CHAWLA, 2009).

Conforme o processo de envelhecimento continua, precipitados semicoerentes são formados, fase η' . Esses precipitados não tem uma relação de correspondência de um pra um com a matriz em toda a sua superfície (Figura 1c), isso ocorre porque eles tem a mesma estrutura (nesse caso CFC), mas seu parâmetro de rede é consideravelmente diferente.

Com o crescimento e mudança desses precipitados da fase η' para a fase η , ocorre uma completa perda de coerência entre a matriz e os precipitados (Figura 1d), esses precipitados têm diferentes estruturas, as quais não conseguem se relacionar de forma tão ordenada com a estrutura da matriz de alumínio (CALLISTER, 2011; MEYERS; CHAWLA, 2009).

A liga envelhecida tem sua resistência mecânica aumentada pela maior resistência à movimentação das discordâncias, isto é causado pela concentração de tensões ao redor do precipitado, pela deformação da rede cristalina nas regiões vizinhas aos precipitados e pela maior dificuldade de interação entre matriz e precipitado, essa última ocorre principalmente nos casos de incoerência entre os dois. No geral as interações entre matriz e precipitados dependem das dimensões, da quantidade de precipitados, da sua resistência mecânica e do espaçamento entre eles (ASM, 1991; CALLISTER, 2011; MEYERS; CHAWLA, 2009).

Com o surgimento das zonas GP, uma maior energia é necessária para fazer as discordâncias se movimentarem no interior dos grãos. Conforme mais delas surgem e crescem a movimentação se torna cada vez mais difícil.

Quando precipitados incoerentes com a matriz aparecem, o mecanismo de Orowan se torna operante, deixando o material mais resistente a princípio. Por esse mecanismo as discordâncias não conseguem atravessar o precipitado, pois não há continuidade dos planos cristalinos da matriz no precipitado, fazendo com que as discordâncias se curvem entre os precipitados, por estarem impossibilitadas de atravessarem os mesmos (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Entretanto, com envelhecimentos prolongados, alguns precipitados terão seus átomos de soluto consumidos para o crescimento de outros precipitados nas vizinhanças. Então, apesar desse crescimento aparentemente benéfico para o aumento da resistência mecânica da liga, as distâncias entre os precipitados crescerão excessivamente, tornando a movimentação das discordâncias mais fácil do que quando esses precipitados eram menores e bem distribuídos.

Logo, apesar de algumas discordâncias terem sua movimentação bloqueada, ou, ao mínimo dificultada, no geral há mais espaços livres sem a interferência de qualquer precipitado,

permitindo que as discordâncias se movam pela matriz com relativa facilidade (MEYERS; CHAWLA, 2009).

2.2.3 Outras Características

Dado a dependência da dureza e da resistência mecânica com a temperatura e o tempo de envelhecimento, é comum a produção de gráficos de dureza ou de resistência mecânica versus o logaritmo do tempo, podendo haver múltiplas curvas, aonde cada curva plotada representa uma temperatura de envelhecimento, ou ainda diferentes tratamentos térmicos caso eles sejam multiestágios de envelhecimento (CALLISTER, 2011).

Com a variação da temperatura, do tempo de envelhecimento e do número de etapas de envelhecimento, além de haver alteração na concentração total de precipitados, diferentes precipitados são criados em diferentes quantidades, e podem evoluir para diferentes precipitados ao longo do processo. A diferença nos precipitados é especialmente notável em tratamentos térmicos que possuam mais de um estágio de envelhecimento e / ou outras etapas, como a retrogressão no caso da RRA (do inglês, *retrogression and re-aging*).

As ligas que tiveram as suas propriedades alteradas pelo processo de precipitação, têm seu uso limitado quanto à temperatura, especialmente no que se refere a resistência mecânica e dureza. Pois caso elas sejam aquecidas a um ponto onde a difusão torne-se elevada, elas podem ficar superenvelhecidas, perdendo assim parte da sua resistência mecânica / dureza pela dissolução de precipitados e / ou evolução para precipitados não desejáveis.

A precipitação do soluto a partir da SSSS ocorre de maneira preferencial em certas regiões (sob certas condições o efeito pode ser mais ou menos pronunciado), o que é comum nos contornos de grãos, deixando assim o material próximo ao contorno pobre em precipitados, pois o soluto daquela região migrou para os precipitados localizados nos contornos de grãos. A zona livre de precipitados é comumente chamada de PFZ, do inglês *precipitate free zone*.

Além disso, os precipitados nos contornos de grãos têm um aspecto mais grosseiro (maiores e com uma maior variação de tamanho entre eles) do que o encontrado no restante da matriz. Isso acaba por acelerar a falha por fadiga e promove corrosão intergranular (MEYERS; CHAWLA, 2009).

2.2.4 Envelhecimento da Liga de Alumínio AA7050

No caso da liga AA7050 existem quatro principais precipitados / zonas que podem ser gerados durante os tratamentos de envelhecimento aplicados nesse trabalho, são eles as duas zonas de Guinier-Preston, GPI e GPII, e os precipitados das fases η' e η .

Todos os tratamentos térmicos analisados nesse trabalho são multiestágios, eles têm a característica de gerar perfis distintos de precipitados em comparação a envelhecimentos realizados em uma única etapa. Certos precipitados são gerados e conseguem crescer em faixas de temperaturas específicas, por isso tratamentos de multiestágios de envelhecimento podem gerar as condições necessárias para se ter quantidades relativamente específicas de cada precipitado. Essa combinação de diferentes precipitados que irá gerar propriedades específicas na liga, o que não seria possível em envelhecimentos de uma única etapa.

Segundo Berg et al. (2001), o parâmetro de rede da matriz de alumínio é 0.405 nm. E segundo os autores a precipitação pode ocorrer seguindo três sequências. A primeira acontece mais comumente quando a amostra é solubilizada e então resfriada bruscamente (temperada) até a temperatura em que será realizado o primeiro envelhecimento, e segue a sequência:



Entretanto, se o envelhecimento for realizado acima dos 150 °C, para amostras que foram temperadas até atingirem a temperatura ambiente, a sequência é a seguinte:



Sendo VRC (clusters ricos em vacâncias, do inglês *vacancy-rich clusters*).

Além dessas formas, os precipitados da fase η podem ser formados diretamente da solução sólida. Vale ressaltar que no próprio trabalho de Berg et al. (2001) é citado que até aquele momento não foi observado VRC de maneira direta, mas que eles acreditam que a equação (3) é a mais importante em tratamentos térmicos com envelhecimentos duplos.

Segundo Chung et al. (2018) e Yang et al. (2015), a sequência que ocorre é à apresentada na equação (1).

Segundo Buha et al. (2008) em ligas de alumínio com quantidades significativas de zinco, cobre e magnésio, a ordem de precipitação é:



2.2.4.1 Zona GPI

Segundo Berg et al. (2001), Buha et al. (2008) e Guo et al. (2015), as zonas de Guinier-Preston (zonas GP) podem ser de dois tipos, a GPI ou a GPII. A zona GPI tem uma morfologia geralmente esférica, ela é facilmente observada com em campo claro no microscópio eletrônico de transmissão (MET) nas projeções da família [1 0 0]. Ela se forma numa ampla faixa de temperatura, a qual vai desde a temperatura ambiente, até os 140-150 °C, independente da temperatura na qual a solubilização e têmpera foram realizadas. A zona GPI também é precursora da fase η' , e ela é coerente com a matriz de alumínio.

A composição de ambas as zonas GP segundo Zhao et al. (2018) é aproximadamente Al_2ZnMgCu . Quando elas estão distribuídas nos contornos de grão, seus tamanhos são em torno de 5 nm.

As zonas GPI são formadas ordenadamente e coerentemente nos planos [1 0 0] da matriz de alumínio, sendo compostas por sequencias de camadas de zinco com magnésio ou alumínio (BUHA et al., 2008; GUO et al., 2015).

Para as ligas de Al-Cu, segundo Chang (1933 apud CHUNG et al., 2018) as zonas GPI são formadas por uma única camada de átomos de cobre (Cu) nos planos [1 1 1] da matriz de alumínio.

O tamanho típico das zonas GPI para um envelhecimento de 1,5 h a 100 °C é de 1,5 a 3 nm, aumentando lentamente ao ser envelhecido por mais de 1,5 horas. Sob temperaturas mais altas, as zonas apresentam tamanhos levemente maiores, de 2-3 nm, ambos os tamanhos na projeção [1 0 0] (BERG et al., 2001).

Durante tratamentos térmicos de envelhecimento a temperatura ambiente, zonas GPs são facilmente formadas (CHUNG et al., 2018). Segundo o estudo de Buha et al. (2008) existe a formação de zonas GPI durante a 2ª etapa de envelhecimento em tratamentos térmicos como nos T6Is.

2.2.4.2 Zona GPII

Elas são camadas ricas em zinco nos planos [1 1 1] da matriz de alumínio, com dimensão de 1 a 2 camadas de átomos, mas em alguns casos sendo observadas até com

6 camadas, seu comprimento é geralmente de 3 a 6 nm. Elas exibem uma forma semelhante a um prato. Em análises em um MET elas são geralmente indistinguíveis da fase η' na sua forma inicial (BERG et al., 2001; BUHA et al., 2008; GUO et al., 2015).

Segundo Berg et al. (2001), Buha et al. (2008) e Guo et al. (2015), elas se formam em amostras que foram solubilizadas acima dos 450 °C, temperadas e então envelhecidas acima dos 70 °C. Elas são mais estáveis termicamente do que as zonas GPI.

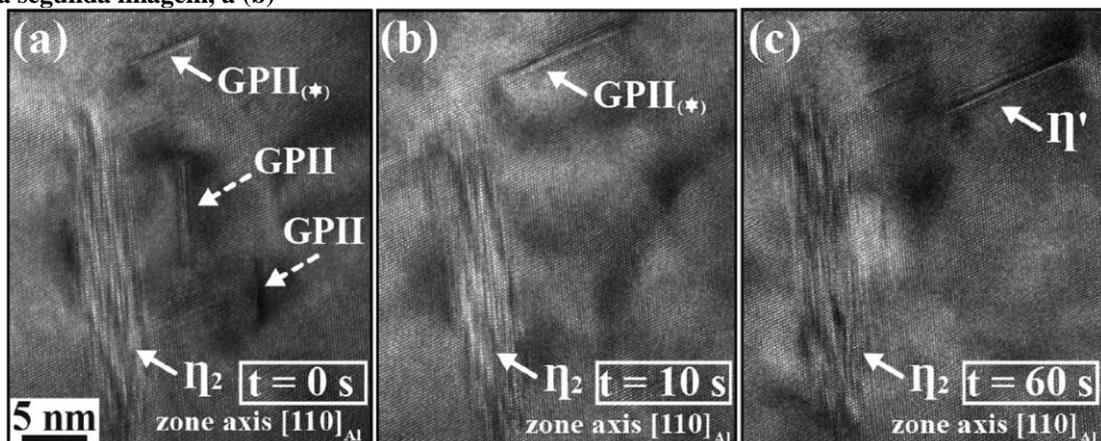
É explicado por Berg et al. (2001) que as camadas das zonas GPII normalmente exibem uma distância 6 a 8% menor do que as camadas na matriz de alumínio, mantendo a coerência mas criando tensões entre as duas fases.

Segundo Chang (1933 apud CHUNG et al., 2018), em ligas de Al-Cu, as zonas GPII são nada mais do que duas camadas de cobre nos planos $[1\ 1\ 1]_{Al}$ separadas por três camadas de átomos de alumínio, essencialmente, zonas GPI espaçadas. Enquanto que segundo Rioja e Laughlin (1977 apud CHUNG et al., 2018), existem quatro planos de átomos de alumínio entre as camadas de cobre.

Buha et al. (2008) explicam que para amostras que foram subenvelhecidas (no caso estudado por eles, uma T6I de 130 °C por 15 min, mesma temperatura e mesmo tempo utilizados nesse trabalho), mostraram que durante o segundo envelhecimento as zonas GPI evoluíram para a fase η' , enquanto que numa amostra com apenas uma etapa de envelhecimento a 65 °C, a zona / precipitado dominante foi a zona GPII.

No trabalho de Chung et al. (2018), foi encontrado numa região com três zonas GPII que durante 10 segundos entre duas imagens em alta resolução (normalmente abreviado para HRTEM) (Figura 2 a e b), duas dessas zonas dissolveram, enquanto a outra aumentou de tamanho.

Figura 2 - Imagem de HRTEM da liga AA7050 no plano $[1\ 1\ 0]$. (b) foi tirada 10 s após (a); (c) 50 s após a segunda imagem, a (b)



Fonte: Chung et al. (2018, p. 8).

Mais 50 segundos foram esperados para uma terceira captura (Figura 2c), a zona GPII que previamente havia aumentado de tamanho, praticamente desapareceu, enquanto que um precipitado η' foi criado na proximidade da antiga zona GPII.

2.2.4.3 Fase η'

A fase η' é uma fase meta estável com estrutura hexagonal, com $a = 0,496$ nm e $c = 1.402$ nm. São precipitados ricos em zinco e magnésio, a relação no número de átomos desses dois elementos é estimada ser entre 1 a 1,3 Zn/Mg (BERG et al., 200; CHUNG et al., 2018; GUO et al., 2015). Enquanto que Zhao et al. (2018) explicam que em estudos anteriores a relação estequiométrica encontrada foi $Mg(Al-Zn-Cu)_2$.

Alguns autores como Buha et al. (2008), Chung et al. (2018), Stiller et al. (1999) e Yang et al. (2014), explicam que a fase η' finamente distribuída na orientação [1 1 1] da matriz é a principal responsável pelo endurecimento das ligas Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu. As zonas GP também atuam de forma significativa nesse aumento.

Ambas as zonas GPs atuam como precursoras da fase η' , apesar disso, Berg et al. (2001) encontraram precipitados η' em regiões sem a presença da fase GPII. Se o material for apenas envelhecido a 65 °C, sem envelhecimento prévio a temperatura mais alta, ocorrerá a formação de GPII, mas não de η' , mesmo sob longos períodos. Esse fenômeno foi estudado por Buha et al., (2008) por um período de até dois meses de envelhecimento.

Os precipitados η' não são tão alongados quanto a zona GPII, as zonas GPII são mais finas e geralmente mais longas do que as η' (BUHA et al., 2008).

Segundo Berg et al. (2001) a fase η' é semicoerente com a matriz, por conta disso ela concentra tensões nas regiões próximas aos precipitados, gerando um aumento da resistência mecânica e da dureza na liga como um todo, especialmente se ela estiver bem distribuída pela liga.

2.2.4.4 Fase η

A fase η é o precipitado mais estável formado nas ligas da série 7xxx. Esta fase tem a fase η' como sua precursora, e é comum em tratamentos térmicos de superenvelhecimento. A fase η tem composição $MgZn_2$ (geralmente em análises a relação encontrada para Zn / Mg é de 1,5 ou mais), sua estrutura é hexagonal com os parâmetros de rede $a = 0,521$ nm e $c = 0,860$ nm,

podendo se orientar em várias relações diferentes com a matriz de alumínio (BERG et al., 2001; BUHA et al., 2008; GUO et al., 2015).

Segundo autores como Chung et al. (2018), Li et al. (2009) e Zhao et al. (2018), a presença da fase η nos contornos de grãos representa uma melhoria na resistência à corrosão da liga, especialmente quando esses são mais espaçados, pois estes precipitados atuam de maneira anódica em relação a matriz, o principal tipo de corrosão afetada por isso é a corrosão por esfoliação. Logo se esses precipitados estão espaçados, o caminho preferencial para corrosão é interrompido.

Esta fase apresenta incoerência em relação a matriz de alumínio. Quando os precipitados têm tamanhos pequenos e estão bem distribuídos pela liga, as propriedades mecânicas são melhoradas, mas quando o tratamento térmico é excessivamente longo, esses precipitados crescem demasiadamente, fazendo com que as discordâncias tenham mais regiões livres para se movimentarem, reduzindo assim a resistência mecânica.

2.2.4.5 Contornos de grãos e PFZ (zona livre de precipitados)

Comumente conhecida pela sigla do seu nome em inglês *precipitate free zone* (PFZ), a zona livre de precipitados é uma região adjacente aos contornos de grãos, caracterizada pela ausência de precipitados.

No trabalho de Zhao et al. (2018) numa liga de Al-Zn-Mg-Cu envelhecida a 120 °C por meia hora, foi realizado uma tomografia de sonda atômica (APT, do inglês *atom probe tomography*) analisando a variação da concentração dos átomos de soluto numa linha de 40 nm, sendo que no meio dessa encontrava-se um contorno de grão. A concentração encontrada é relativamente estável longe da PFZ, na PFZ ela começa a cair e no contorno ela sobe para níveis consideravelmente mais altos do que no interior do grão. As concentrações de solutos no contorno foram em torno do dobro, enquanto que na interface PFZ com contorno as concentrações de Zn e Mg ficaram em torno 20% menor, e em torno de 10% para o Cu. Para uma amostra envelhecida por 24 h a 120 °C (condição T6), a concentração de zinco no contorno de grão foi maior do que a de alumínio, com 40% Zn e 25% Al.

Nas ligas da série 7xxx, há uma maior concentração de átomos de soluto desde logo após a têmpera por causa da isoterma de adsorção de Gibbs. As concentrações de zinco (Zn) e magnésio (Mg) são basicamente o dobro nos contornos em relação ao interior dos grãos, enquanto que para o cobre (Cu) o valor triplica (ZHAO et al., 2018).

3 METODOLOGIA

O presente trabalho, tem como objetivo avaliar quais precipitados estão presentes na liga de alumínio AA7050, após os cinco diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento (RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%) serem realizados nas amostras, bem como analisar suas quantidades e distribuições. Para essa identificação foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de análise térmica via DSC.

3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS UTILIZADOS

Ao todo são cinco tratamentos térmicos de envelhecimento analisados pelo presente trabalho. Um deles é o T7451, que é como a liga AA7050 foi recebida, esse é um dos tratamentos térmicos mais utilizados para as ligas da série 7xxx. Os outros quatro são os RRAs e os T6I4-65, ambos com e sem laminação a frio com 2% de redução na espessura.

Em ambos os casos a laminação ocorre depois da têmpera, e antes da primeira etapa de envelhecimento.

Devido ao escopo do trabalho, as amostras que sofreram laminação não foram analisadas em extensão no MET, elas tiveram apenas suas microdurezas medidas e foram analisadas via DSC, em ambos os casos apenas ao final dos tratamentos térmicos.

3.1.1 T7451

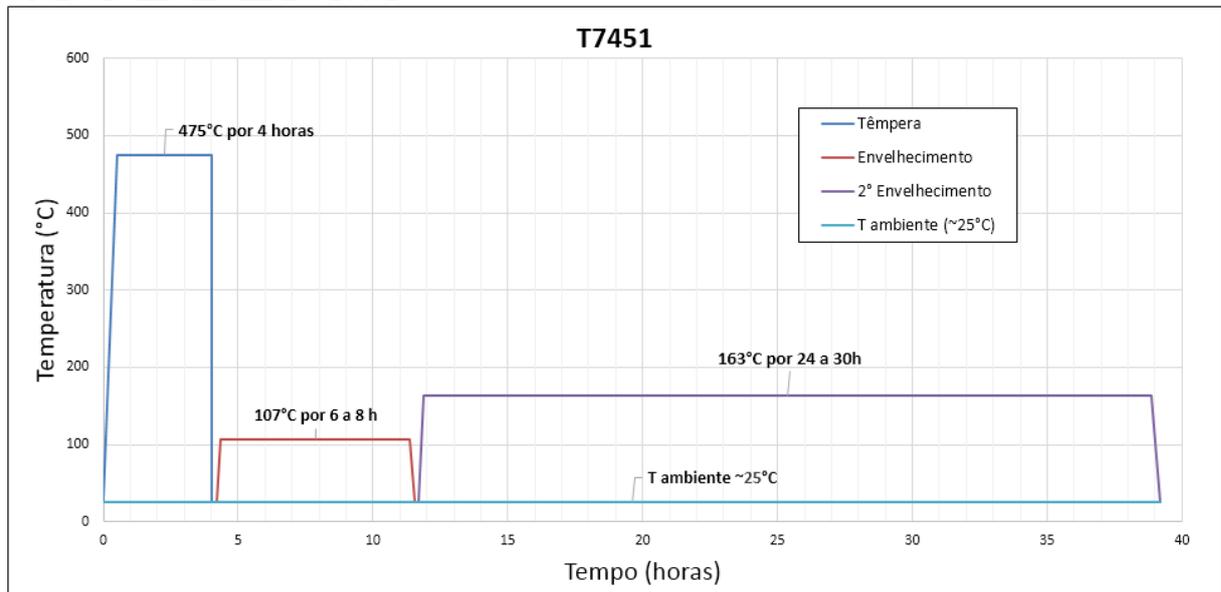
Este é um tratamento térmico que gera uma com condição superenvelhecida, o que significa que o material é tratado além do seu ponto de máxima resistência mecânica para um envelhecimento de um único estágio (T6), o objetivo disso é melhorar outras propriedades do material como resistência à corrosão sob tensão (comumente abreviada pela sigla SCC, do inglês *stress corrosion cracking*) e resistência à corrosão por esfoliação (ASM, 1991).

O aumento da resistência à corrosão em relação ao tratamento T6 é a custo da resistência mecânica, a qual tem uma queda de geralmente 10 a 15% em relação ao da condição T6 (LIU et al., 2016).

O tratamento térmico T7451 não foi realizado durante o desenvolvimento dessa pesquisa, pois a liga AA7050 fornecida pela Embraer S.A. já estava na condição T7451.

O Gráfico 2 representa a variação da temperatura ao longo do tempo para a realização do tratamento térmico de envelhecimento T7451, os parâmetros podem sofrer pequenas variações, os limites de tempo e as temperaturas inseridos no gráfico estão de acordo com o manual da ASM (ASM, 1991).

Gráfico 2 - Envelhecimento T7451



Fonte: Autoria própria.

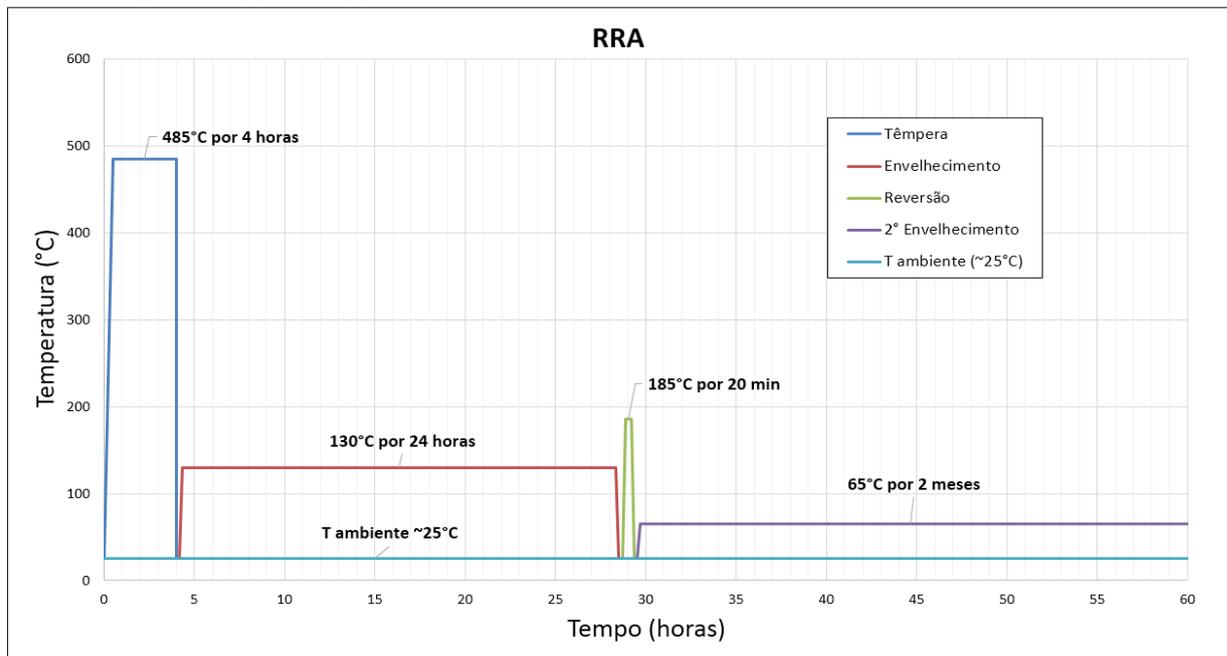
3.1.2 RRA (Retrogression and Re-Ageing)

O tratamento térmico de envelhecimento RRA (do inglês *retrogression and re-ageing* ou *re-aging*, na América do Norte costuma-se escrever sem a letra “e”, no resto com mundo com a letra “e”) consiste após a têmpera, fazer um primeiro envelhecimento a uma temperatura mediana, em seguida uma etapa de reversão a uma temperatura mais alta, geralmente em torno dos 170 a 200 °C e por último mais um envelhecimento, esse em uma temperatura relativamente baixa, essa etapa pode variar consideravelmente no tempo em que a amostra permanecerá sob a temperatura final (LIU et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2004).

Por conta de a etapa de reversão ser rápida, esse não é um tratamento térmico indicado para objetos com grande espessura, pois o tempo da reversão não seria longo o suficiente para que toda a região interna do material fosse efetivamente aquecida e tratada (LIU et al., 2016).

Como dito anteriormente das especificações desse tratamento térmico, elas podem variar em especial quanto ao tempo do segundo envelhecimento, o Gráfico 3 exibe as condições que as amostras RRA utilizadas nesse trabalho foram tratadas.

Gráfico 3 - Envelhecimento RRA



Fonte: Autoria própria.

No primeiro envelhecimento a 130 °C, forma-se predominantemente zonas GP. Enquanto que a reversão tem dois efeitos na liga, o de dissolver na matriz de alumínio parte das zonas GP, e o de aumentar a quantidade dos precipitados da fases η' e da fase η . Algo parecido com o que ocorre na condição T7451, a qual tem um segundo envelhecimento na casa dos 160 °C, e que tem precipitados maiores, em especial nos contornos de grão.

Com uma etapa de reversão eficiente na dissolução de ambas as zonas GP, GPI e GPII, a condição RRA deve ser a com mais quantias significativas de zonas e precipitados, pois estarão presentes ao final do tratamento a fase η' que não foi dissolvida durante a reversão, fase η que evoluiu a partir da fase η' , especialmente durante a etapa de reversão a 185 °C, e zonas GP. Na segunda etapa de envelhecimento devem ser criadas várias zonas GPII, como mostra o trabalho de Buha et al. (2008). Com mais átomos de soluto dissolvidos na matriz após a reversão no segundo envelhecimento, pode haver uma preferência ao surgimento de zonas GP, ou ao crescimento das zonas GP e das fases η' e η , ou ainda uma combinação desses efeitos.

3.1.2.1 RRA com encruamento de 2%

O objetivo da laminação é inserir energia na liga, gerando tensões residuais, as quais poderão interferir significativamente na precipitação, uma vez que essa energia acumulada pode servir como força motriz a movimentação dos átomos de soluto.

A laminação a frio é realizada entre a etapa de solubilização / têmpera e o primeiro envelhecimento. Causando uma redução de dois por cento na espessura da chapa.

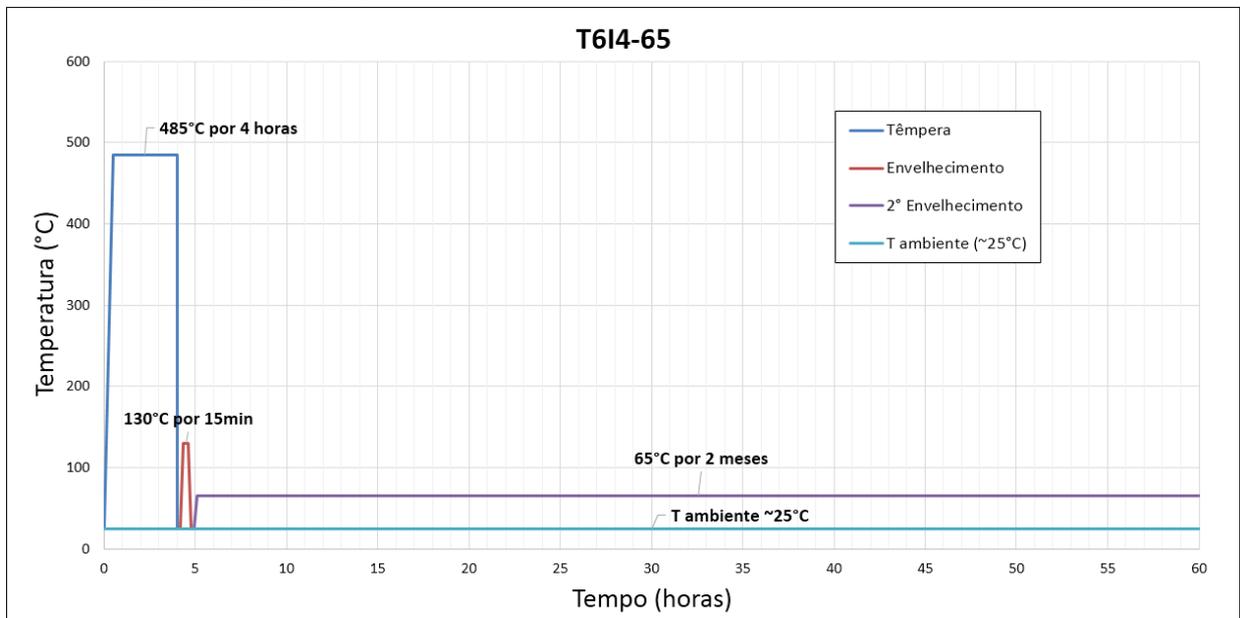
Diferentes tipos de precipitados dão a liga ganhos em diferentes propriedades macroscópicas, tornando atrativo a heterogeneidade na morfologia da liga.

3.1.3 T6I4-65

Um envelhecimento do tipo T6I, é um tratamento térmico que tem o envelhecimento feito na temperatura do T6, que para a liga AA7050 é geralmente de 130 °C, mas ao invés das 24 horas do T6, é realizado o envelhecimento por um tempo reduzido, por isso a utilização da letra “I”, significando interrompido.

No caso do tratamento térmico desenvolvido nesse trabalho, o primeiro envelhecimento é realizado por 15 min, criando uma condição subenvelhecida. Em seguida ele sofre um segundo envelhecimento a uma temperatura de 65 °C por um período mais longo. Para esse trabalho utilizou-se dois meses, como pode ser visto no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Envelhecimento T6I4-65



Fonte: Autoria própria.

Segundo Buha (2008) o tratamento T6I4-64 promove um aumento significativo da fase η' , fase também presente em quantidades relativamente altas no tratamento T6. Os seus valores de resistência mecânica são comparáveis aos da liga sob o tratamento T6, mas com uma maior tenacidade à fratura.

3.1.3.1 T6I4-65 com encruamento de 2%

Esse encruamento tem o mesmo objetivo do explicado na seção 3.1.2.1.

Como o processo de envelhecimento ou endurecimento por precipitação ocorre em diversas etapas, as quais criam diferentes precipitados, as propriedades da liga também variaram ao longo do tratamento térmico.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas quatro técnicas para caracterizar a liga de alumínio e suas propriedades, são elas, o teste de microdureza, a análise de DSC, microscopia óptica e a microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia óptica revela o tamanho dos grãos da liga de alumínio. Ao analisar as imagens pode se obter tanto os tamanhos médios, como a variação do tamanho dos grãos. Além de ser uma análise relativamente fácil, rápida, barata e acessível.

A microscopia eletrônica de transmissão tem o objetivo de identificar as fases presentes nas ligas de alumínio, neste trabalho apenas após os tratamentos térmicos serem completados. Ela também permitirá ter uma melhor noção do tamanho dos precipitados e do tamanho das zonas livres de precipitados (PFZ, do inglês *precipitate free zones*).

Os resultados da análise de DSC geram picos que podem ser causados pela dissolução ou precipitação de zonas e / ou precipitados. Fazendo análises ao longo do processo de envelhecimento pode-se identificar o surgimento ou dissolução de certos precipitados em relação a temperatura. Certas vezes o pico gerado é de apenas uma zona / fase, entretanto, em outros momentos os picos podem se sobrepor, dificultando assim a análise dos resultados.

Enquanto as medidas de microdureza dão um resultado relativamente simples, mas importante, pois a resistência mecânica pode ser correlacionada a estes resultados. Estes resultados são então comparados aos resultados das análise via DSC, para correlacionar os valores de microdureza com os precipitados presentes na amostra no momento da análise.

Antes de qualquer análise, seja ela no MET ou em um DSC, a amostra, uma pequena porção do material que representará o todo precisa ser preparada até estar de acordo com o equipamento e metodologia empregada.

3.2.1 Microdureza

A dureza pode ser correlacionada com a resistência à tração, a qual pode ser considerada a propriedade de maior interesse nas ligas da série 7xxx. As principais vantagens do teste de dureza em relação a um teste de tração são sua simplicidade, praticidade, a economia de material em amostras, e ser possível várias réplicas em apenas um corpo de amostra, o qual é relativamente pequeno.

Como explica a ASTM E92 - 82 (2003), um teste de dureza / microdureza pode ser realizado em poucos minutos, utiliza-se uma quantidade pequena de material em comparação a um corpo de prova de ensaio de tração, vários testes podem ser feitos numa mesma amostra, desde que respeitada a distância entre as medidas, de acordo com a norma do teste, e a preparação da amostra é mais fácil, uma vez que o seu principal requerimento é apenas que a superfície perpendicular à área de contato com o penetrador seja plana.

Por conta dessas vantagens, os testes podem ser realizados em pouco tempo após uma amostra ter sido retirada do forno / mufla, permitindo assim testes de microdureza em tempos intermediários aos tratamentos térmicos, pois não há perdas consideráveis em suas propriedades, porque não há tempo para ocorrer um envelhecimento natural apreciável.

É importante mencionar que não é apenas um tipo de precipitado que dá aumento em uma propriedade, mas sim diferentes precipitados podem dar diferentes combinações específicas conforme o seu tamanho, distribuição e presença de outros precipitados. Entretanto cada um deles tende a dar um ganho mais pronunciado em uma propriedade do que em outras.

Para cargas iguais e superiores a 5 kgf, a dureza Vickers (HV, do inglês *hardness Vickers*) é independente da carga, para cargas menores essa, o valor pode variar, ela tende no início a aumentar, e depois diminuir com a aumento do valor da carga (ASTM International, 2003).

O valor de HV é dado pela seguinte fórmula:

$$HV = \frac{[2 \cdot P \cdot \text{sen}(\alpha/2)]}{d^2} = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2}$$

Aonde:

P = carga em kgf;

d = média das diagonais da impressão em milímetros;

α = angulação da face do penetrador = 136 °.

Os testes de microdureza foram realizados com o microdurômetro Leica VMHT Mot, o qual tem uma carga máxima disponível de 2 kgf, este equipamento encontra-se na UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa) no DEMA (Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais), na cidade de Ponta Grossa, Paraná.

Para as condições RRA e T6I4-65, o procedimento para a preparação das amostras para as análises de microdureza se iniciou cortando e usinando duas peças, as quais teriam sua microdureza medida durante o decorrer dos tratamentos térmicos, depois elas foram lixadas com lixas d'água a fim de preparar suas superfícies.

As dimensões delas eram de aproximadamente 55 x 40 x 20 mm para a amostra do tratamento térmico RRA e de 40 x 30 x 20 mm para a qual seguiria para o tratamento térmico T6I4-65. A diferença no tamanho das duas amostras, foi apenas pela condição de aproveitamento de material e facilidade na usinagem. As únicas exigências eram duas peças não muito grandes (para facilitar os tratamentos térmicos, ocupando menos espaço), mas com uma face grande o suficiente para acomodar todas as indentações que viriam a ser feitas durante as análises. Pois as amostras eram retiradas da mufla para a análise e depois as mesmas retornavam para dar continuidade ao processo.

Para os tratamentos T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%, foram cortadas amostras de peças que já passaram por todos os respectivos processos de envelhecimento, o tamanho delas foi menor, em torno de 30 x 8 x 10 mm, já que seriam feitas menos indentações. Elas também foram lixadas em lixas d'água e analisadas no mesmo aparelho.

O valor de microdureza foi obtido pela média de ao menos 5 indentações (recomendação da norma ASTM E 384-17 / E92-17), (ASTM International, 2003). Na maioria dos casos foram feitas seis penetrações em duas regiões diferentes da superfície da amostra, três em cada.

As condições dos testes foram os mesmos para todas as amostras, carga de 1 kgf, tempo de residência de 15 segundos e velocidade do indentador de 25 $\mu\text{m/s}$.

3.2.2 Microscopia Óptica

O MO (Microscópio óptico, a sigla pode ser usada tanto para a técnica quanto para o equipamento) é um microscópio que usa a luz visível, de 400 a 750 nm, gerando uma imagem que pode ser diretamente vista por olhos humanos. Eles são instrumentos que geram imagens e que permitem a revelação de detalhes menores do que os olhos humanos são capazes de enxergar. Essa capacidade de resolução dos olhos humanos, é a de distinguir dois pontos a uma distância em torno de 0,1 a 0,2 mm (WILLIANS; CARTER, 2009).

O objetivo do MO neste trabalho é o de ver os grãos da liga de alumínio, os quais não devem ser alterados durante os tratamentos térmicos, pois estes não envolvem temperaturas tão altas para promoverem recristalização.

Para a análise da microestrutura da liga AA7050, foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX51, para a captura de imagens foi utilizada a câmera acoplada nele, a Olympus U - TV0.5XC-3, este microscópio pertence ao DEMA (Departamento de Engenharia de Materiais) da UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), em Ponta Grossa, PR.

Para as análises no MO, foram retiradas três amostras da liga com tratamento T7451 (como recebido), cada uma delas a fim de mostrar uma das três faces de um prisma retangular (sem considerar os planos paralelos). Foram analisadas as superfícies internas das amostras, para que as mesmas não tivessem sofrido qualquer efeito relacionado a superfície macroscópica do bloco do material.

Essas três amostras foram denominadas DN (Direção Normal), DL (Direção Longitudinal) e DT (Direção Transversal), os resultados podem ser vistos na Figura 4. Após serem cortadas, as amostras foram embutidas em baquelite e tiveram as suas superfícies preparadas.

Para a preparação das superfícies, as amostras foram lixadas em lixas d'água com fluxo de água sobre as lixas. Foram utilizadas as lixas 180; 320; 400; 600; 800; 1200 e 1500, nesta sequência. Após o lixamento com a lixa 1500, as amostras foram polidas, primeiramente com suspensão de alumina de 1,0 μm , depois com suspensão de alumina 0,3 μm e por último com suspensão de sílica. A suspensão de sílica auxilia na eliminação de pequenas deposições de alumina, as quais se acumulam na superfície da amostra durante o polimento com a alumina.

Após os polimentos, as amostras foram atacadas com ácido fosfórico com concentração de 8,5%, o qual foi aquecido em banho-maria numa chapa de aquecimento para a temperatura de aproximadamente 50 °C. O tempo que foi necessário para iniciar a revelação foi em torno de dois minutos, entretanto, optou-se por um ataque mais longo para que os contornos de grãos ficassem mais nítidos, bem como para que os detalhes mais sutis pudessem ficar observáveis, esse tempo foi em torno de três minutos.

As imagens foram editadas e medidas no programa livre ImageJ, na versão Fiji, a qual contém vários *plugins* já instalados na versão para *download*. Para o resultado das áreas dos precipitados foram utilizadas três regiões de imagens que não possuíssem contornos de grãos. Foi utilizada o próprio programa para deixar mais nítido os precipitados, especialmente recursos que manipulem o contraste e que reconheçam limites a fim de reconhecer os precipitados.

3.2.3 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

A técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, sendo traduzida para o português como calorimetria exploratória diferencial ou calorimetria diferencial de varredura), foi desenvolvida por E. S. Watson e M. J. O'Neill em 1962, seu funcionamento é similar ao da técnica que ela foi derivada, a DTA (*Differential Thermal Analysis*, ou análise térmica diferencial).

A análise térmica via DSC consiste em colocar dois cadinhos sob uma mesma taxa de aquecimento, um deles com a amostra a ser analisada e no outro um material que será a referência, comumente óxido de alumínio (alumina).

O equipamento terá uma resposta em formato de pico ou patamar na curva resultante da análise, isso será gerado quando uma estrutura sofre uma mudança deixando de ser a estrutura original, a temperatura que isso ocorre depende do material original, composição, forma que está organizada e em casos de precipitados / dispersóides depende também dos seus tamanhos, precipitados maiores são mais estáveis e a reação ocorre até uma temperatura superior a de precipitados menores. A temperatura em que um pico / patamar ocorre também varia de acordo com a taxa de aquecimento utilizada na análise, taxas mais altas deslocam todos os picos para temperaturas maiores, nos resultados de DSC, no Gráfico 10, há um exemplo disto.

Na representação gráfica dos resultados o eixo das ordenadas geralmente representa a variação de energia, o mais comum é que um pico para baixo represente um processo endotérmico, enquanto que um pico para cima representa um processo exotérmico, entretanto, pode se achar gráficos invertidos. Enquanto que no eixo das abscissas, representa-se a temperatura ou o tempo, sendo a temperatura o mais comum destes dois.

Os eventos que alteram as curvas de DSC podem ser basicamente transições de 1ª ou de 2ª ordem.

As transições de 1ª ordem apresentam variação na entalpia e são características pela formação de picos. Exemplos desses eventos são: mudanças de fases (fusão, liquefação, etc.), dessorção, reações de redução, cristalização, degradação oxidativa, entre outras;

Enquanto as de 2ª ordem alteram a linha base, pois variam a capacidade calorífica, mas sem variação na entalpia. Exemplos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmica em cadeias poliméricas.

No caso da liga estudada ou qualquer outra amostra que ocorre precipitação, ao decorrer da análise com o aumento da temperatura, os precipitados que estão do material serão alterados, ocorrendo formação, dissolução e crescimento destes precipitados.

As análises de DSC foram realizadas para os cinco tratamentos térmicos de envelhecimento já completados, além disso, para os tratamentos RRA e T6I4-65 foram feitas medidas ao longo do processo, mostrando a evolução de ambos.

As amostras utilizadas nas análises de DSC foram prismas de base quadrangulares com bordas chanfradas, com tamanho de aproximadamente 4,2 mm de largura por 1,15 mm de altura, e com massa entre 45 a 55 mg. O tamanho dos cadinhos de alumínio era de 5,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura, ambas medidas do tamanho interno do mesmo.

As amostras foram cortadas e então limpas com ultrassom em um banho de acetona. As amostras que foram retiradas de um material já envelhecido foram analisadas diretamente, enquanto as outras foram tratadas termicamente até o ponto desejado. Ao ser retiradas do forno ou mufla elas eram resfriadas em água e então foram analisadas em seguida ou guardadas a aproximadamente -80 °C num ultra freezer, evitando assim qualquer envelhecimento natural.

Durante as análises de DSC, a taxa de aquecimento utilizada foi de 30 °C/min para todas as amostras, todas no mesmo equipamento, um DSC-60 da Shimadzu localizado no DEMA (Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais) da UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), em Ponta Grossa, PR.

Todas as análises foram feitas utilizando um cadinho de alumínio, pois a temperatura máxima utilizada ainda era suportada por tais cadinhos. As temperaturas foram variadas da temperatura ambiente (entre 20 °C e 30 °C) até os 550 °C. A massa das amostras utilizadas em cada análise foi de 45 a 65 mg, sendo pequenas peças com base quadrada e cantos arredondados.

Analisando trabalhos anteriores relacionados a liga AA7050 e a outras ligas de Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu como Buha et al. (2008), Li e Starink (2012), Park e Ardell (1989) e Zhao et al. (2018). Viu-se que o mais comum era uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, entretanto optou-se pelos 30 °C/min, que foi a taxa que mostrou picos mais definidos para o equipamento utilizado.

3.2.4 MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET, a sigla pode ser usada tanto para a técnica quanto para o equipamento) é a ferramenta de maior resolução para a geração de imagens de objetos e estruturas microscópicas.

O objetivo com as imagens de MET é avaliar os precipitados presentes nos diferentes tratamentos térmicos, seus tamanhos e concentrações, as regiões preferencias para a presença delas, as regiões que favorecem o crescimento dos mesmos, bem como a identificação do tamanho das zonas livres de precipitados (PFZ).

Segundo Willians e Carter (2009) o microscópio eletrônico de transmissão (MET) é a ferramenta mais eficiente e versátil para caracterização de materiais existente atualmente, desde a escala atômica até micrometros. Com a utilização de METs com correções cromáticas e esféricas, o limite da resolução desses equipamentos encontra-se abaixo dos 0,1 nm (1 Å).

Numa única imagem de MET, vê-se várias camadas de átomos ao longo do feixe de elétrons, por consequência, há precipitados que estão sobre os outros, em diferentes planos. Para reduzir o número de camadas, adquire-se imagens das regiões mais finas da amostra, no caso de metais, estes geralmente são preparados por PIPS (*Precision Ion Polishing System*, que pode ser traduzido para sistema preciso de polimento iônico), sendo que as regiões próximas ao furo causado pelo PIPS são as mais finas.

As imagens mais comuns são as de campo claro (comumente abreviadas para BF, *bright field* do inglês), essas utilizam o feixe central de elétrons que passaram através da amostra. Essas podem ser tantas produzidas num MET convencional quanto num STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*). No modo STEM o equipamento varre a amostra de forma parecida a um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), sendo a principal diferença que o feixe continua a atravessar a amostra no caso do STEM.

Há duas formas de um MET transformar em informação a distribuição de elétrons que deixou de ser uniforme após passar pela amostra. A primeira forma, como imagens através da distribuição espacial dos elétrons que foram espalhados e a segunda, usando os ângulos que estes foram espalhados em padrões de difração (DP, do inglês *diffraction pattern*) (WILLIANS; CARTER, 2009).

Para formar uma imagem, usa-se aberturas para os MET convencionais e aberturas e sensores em posições e de tamanhos específicos para os STEM. Esta abertura da objetiva está localizada sob a amostra, ela restringe os ângulos de espalhamento de elétrons que estão formando a imagem. Para um STEM os diferentes sensores selecionam ângulos específicos de espalhamento para formar os diferentes tipos de imagens como BF, DF e HAADF (do inglês *high-angle annular dark-field*).

Os padrões de difração (DP) podem ser uma importante ferramenta para identificar precipitados ou para analisá-los em campo claro numa projeção de plano específico, entretanto

é uma técnica mais avançada a qual demanda tempo considerável e porta-amostras mais sofisticados.

Para uma amostra ser analisada no microscópio eletrônico de transmissão ela precisa ter sua espessura reduzida a valores muito baixos, tipicamente para amostras de alumínio a 100 keV menos de 1 μm já é utilizável, entretanto quase sempre em análises no MET, quanto mais fina é melhor, sendo assim deve-se usar sempre que possível amostras com menos de 100 nm para BF e para HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*) elas devem ser menores que 50 nm (WILLIANS; CARTER, 2009).

As análises foram realizadas em dois microscópios diferentes. Em novembro de 2018 no FEI Tecnai G2-F20 HRTEM, o qual também opera no modo STEM, microscópio este localizado no LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural), do departamento de materiais (DEMa), da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos), no campus de São Carlos. E em julho de 2018 no JEOL JEM 2100 LaB₆, localizado no LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia), integrante do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), em Campinas, São Paulo.

Foi priorizada a realização das análises nas condições RRA e T6I4-65, ambas sem laminação. A T7451 não foi priorizada por se tratar de um envelhecimento comercial, diversos estudos já foram publicados sobre ela, enquanto as RRA e T6I4-65 com laminação não tiveram prioridade por se tratarem de um passo à frente em termos de pesquisa em relação as suas versões sem a laminação.

Para a preparação das amostras, a primeira etapa foi cortar uma pequena chapa de alumínio, em torno de 10 x 15 mm, depois a mesma foi lixada com lixas d'água com fluxo de água sobre as superfícies delas. Foram utilizadas as lixas 180; 320; 400; 600; 800; 1200 e 1500, nesta sequência. Elas foram lixadas a maior parte do tempo na lixa de 180, a fim de reduzir as suas espessuras, quando elas já chagavam a uma espessura em torno de 0,8 mm, era prosseguido para as próximas lixas, até elas estarem lisas e com espessura inferior a 300 μm .

Após o lixamento com a 1500 as amostras foram polidas com PIPS, o que foi realizado nos centros aonde as análises de MET foram realizadas, no CNPEM em Campinas e no LCE que faz parte da UFSCar de São Carlos.

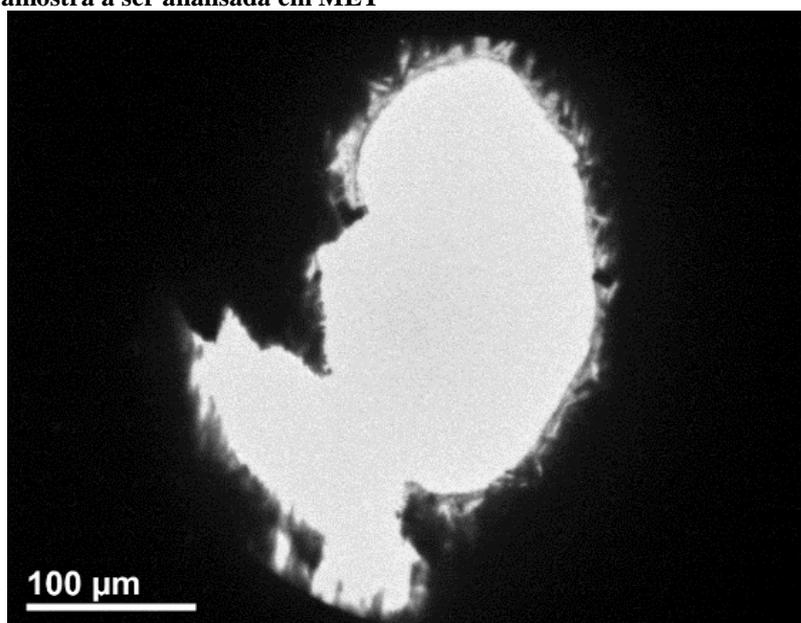
3.2.4.1 PIPS (Precision Ion Polishing System)

Uma amostra fina é algo muito importante para análises num MET, para haver menos influência de várias camadas do material. Uma vez que a forma mais simples de espalhamento é quando um elétron muda sua direção uma única vez, logo, quanto mais fina a amostra, maiores as chances de isso ocorrer. Geralmente, o ângulo de espalhamento aumenta com o aumento de número de interações do elétron com a amostra.

Quanto maior for o número dessas interações, mais difícil será prever a trajetória do elétron em questão, sendo mais difícil a interpretação de imagens (BF, DF e HAADF), padrões de difração (DP) e espectros resultantes, como o de raios X. Segundo Willians e Carter (2009) isso reforça que uma amostra mais fina é melhor, pois pode-se assumir que todos os espalhamentos serão simples, simplificando as análises.

O PIPS é um equipamento que bombardeia a amostra com um feixe iônico, a fim de provocar erosão na mesma. Fazendo isso de uma forma controlada e relativamente precisa, criando uma região em torno do furo muito fina, fazendo dela adequada a ser analisada em um MET. Na Figura 3 temos um exemplo que mostra todo o furo de uma amostra preparada por esse processo, nesse caso a liga de alumínio AA7050 na condição RRA.

Figura 3 - Imagem de MET da região do furo causado por PIPS para a preparação da amostra a ser analisada em MET



Fonte: Autoria própria.

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A sequência dos resultados adotada foi de microdureza Vickers (HV, do inglês *hardness Vickers*), microscopia óptica (MO), DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e por último a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.1 MICRODUREZA

Todas as cinco condições tiveram suas microdurezas Vickers medidas no final dos envelhecimentos (Tabela 3). Além disso, durante a realização dos tratamentos térmicos de envelhecimento RRA e T6I4-65, foram analisadas as microdurezas em diferentes etapas e períodos dos envelhecimentos, resultando assim em dois perfis de microdureza ao longo do tempo.

Tabela 3 - Microdureza da liga AA7050 nos finais dos envelhecimentos RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%; 1 kgf, 15 s

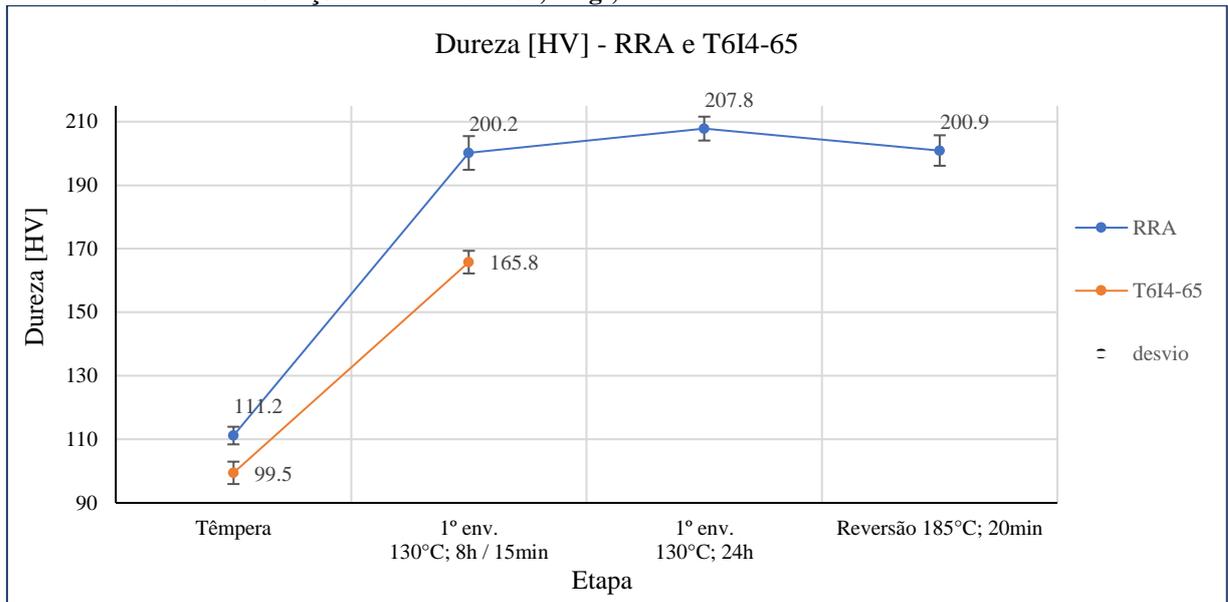
Envelhecimento	RRA	T6I4-65	T7451 (como recebido)	RRA 2%	T6I4-65 2%
HV	214,2	207,3	176,4	217,4	206,0
desvio padrão (s)	±4,8	±5,6	±1,9	±3,3	±1,4

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 3 percebe-se o aumento significativo na microdureza dos envelhecimentos realizados em relação a condição comercial T7451. É interessante notar que ambas as condições RRA 2% e T6I4-65 2% obtiveram valores de microdureza equivalentes as das condições RRA e T6I4-65, respectivamente.

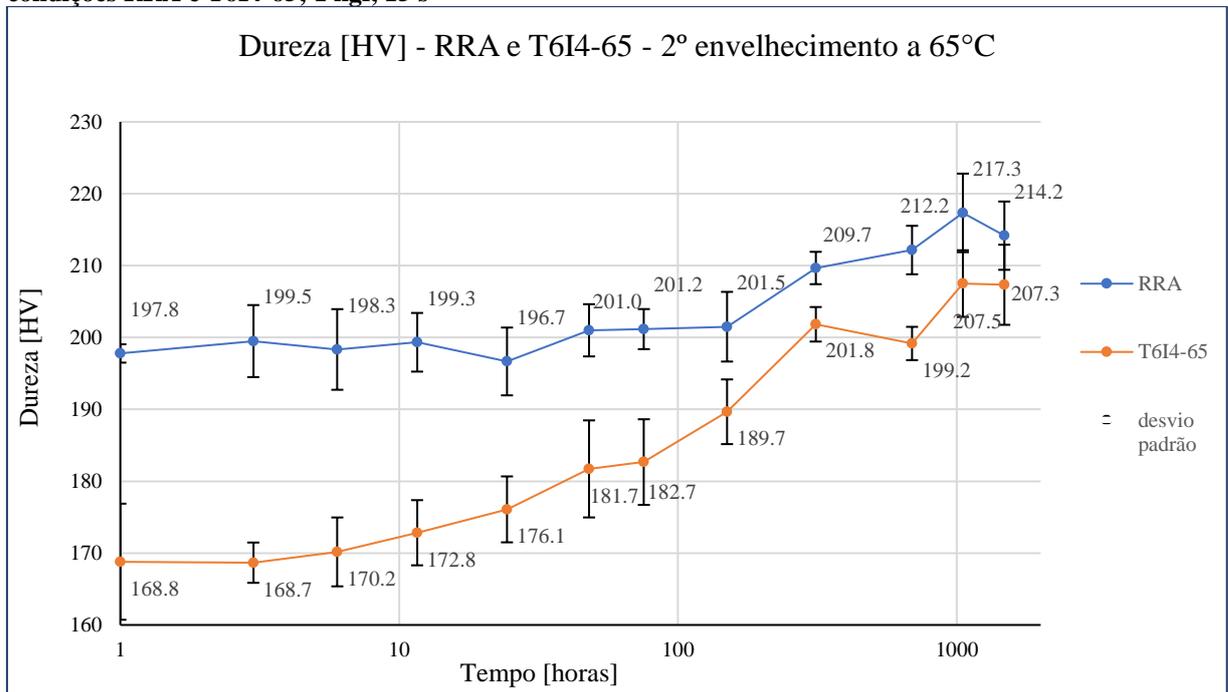
O Gráfico 5 apresenta o perfil de variação da microdureza em relação as primeiras etapas do processo de envelhecimento para os tratamentos RRA e T6I4-65. Enquanto que o Gráfico 6 mostra o perfil de microdureza ao longo do tempo do segundo envelhecimento, para os tratamentos térmicos de envelhecimento RRA e T6I4-65. Os valores de microdureza indicados nos gráficos (Gráfico 5 e Gráfico 6), representam os valores médios, com os respectivos desvios padrões apresentados na forma de barras acima e abaixo dos valores médios.

Gráfico 5 - Perfil de variação da microdureza da liga AA7050 ao longo das primeiras etapas dos envelhecimentos nas condições RRA e T6I4-65; 1 kgf, 15 s



Fonte: Autoria própria.

Gráfico 6 - Perfil da variação da microdureza da liga AA7050 ao longo do segundo envelhecimento nas condições RRA e T6I4-65; 1 kgf, 15 s



Fonte: Autoria própria.

Esses resultados indicam que a condição RRA tem uma microdureza superior em comparação a T6I4-65. Um pouco do efeito pode ser contribuído a incertezas, uma vez que a amostra da condição RRA apresentou uma microdureza mais elevada logo após a têmpera em relação a T6I4-65, quando ambas haviam passado exatamente pelo mesmo processo,

solubilização a 485 °C por 4 horas, e têmpera em água até temperatura ambiente. Após as 300 horas no segundo envelhecimento ambos tratamentos assumem valores consideravelmente próximos, especialmente ao levar em conta a diferença de aproximadamente 10% que existia logo após a têmpera.

A condição RRA não apresentou nenhum acréscimo de microdureza durante o segundo envelhecimento desde o primeiro valor medido, em 1 hora com $HV = 197,8 \pm 1,3$, até o valor em 150 horas com $HV = 201,5 \pm 4,8$.

Por outro lado, a condição T6I4-65, apresentou um aumento considerável na sua microdureza ao decorrer do segundo envelhecimento, mas sem mudança aparente nos dois últimos pontos, 1051,5 horas (~44 dias) e 1480,8 horas (~62 dias).

A condição RRA apresentou ao final uma dureza 21,4% maior do que a condição como recebida T7451, e 3,3% maior do que na condição T6I4-65. No maior valor medido, 1051,5 horas ou ~44 dias o valor ficou 23,2% superior em relação a T7451 e 4,7% maior do que a T6I4-65. Enquanto a T6I4-65 teve aumento de 17,5% em relação a T7451.

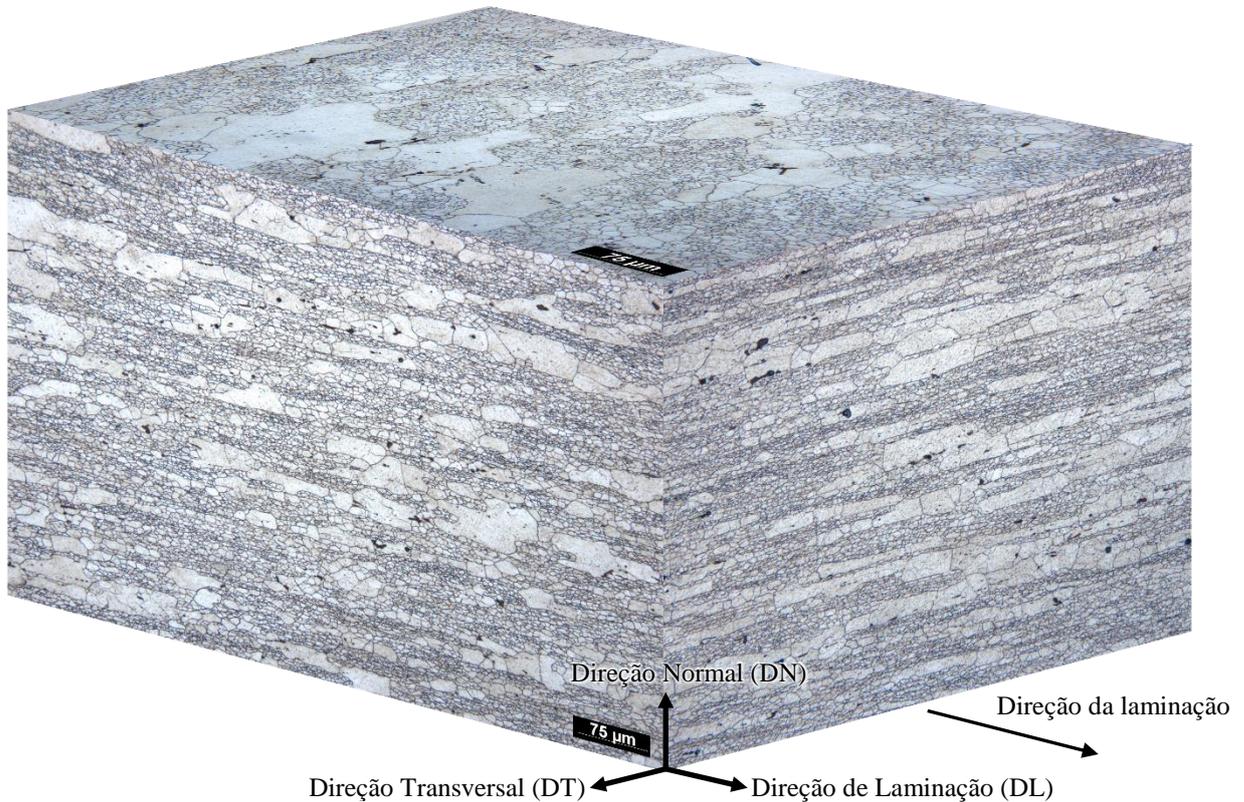
Ambos os envelhecimentos RRA e T6I4-65 tiveram microdurezas iguais ou superiores ao da condição de pico T6, a RRA ao final do primeiro envelhecimento está na condição T6, apenas um envelhecimento a 130 °C por 24 horas. O decréscimo na microdureza após a reversão se dá pela dissolução de parte das zonas GP, que apesar de terem influência menor do que a fase η' , ainda são importantes para o aumento da resistência mecânica.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Foram capturadas imagens através de um MO (Microscópio Óptico), a fim de representar a microestrutura em 3D, gerando assim um prisma retangular onde as características da morfologia e da microestrutura podem ser vistas em efeito 3D.

Como pode ser visto na Figura 4, há um alongamento significativo dos grãos nas direções de laminação (DL) e transversal (DT), enquanto que na direção normal (DN) não é observado alongamento. Além disso, a Figura 4 indica também as características típicas da microestrutura de regiões de grãos recristalizados nas direções DN, DL e DT para a liga AA7050 na condição T7451. As regiões recristalizadas são grandes áreas claras e alongadas de grãos grosseiros cercados de regiões mais escuras de grãos finos. As regiões recristalizadas têm uma forma alongada que acompanham o sentido do processo de laminação.

Figura 4 - Micrografia 3D da liga AA7050 envelhecida na condição T7451 (como recebida)



Fonte: Autoria própria.

Em todas as três direções a variação de tamanho entre os grãos é considerável, ou seja, eles são bimodais. Enquanto que os precipitados são muito pequenos para serem vistos num microscópio óptico, pois apresentam tamanho inferior a 100 nm, sendo apenas possível em MET, o mesmo será discutido no item 4.4.

A Figura 4 foi construída com imagens a magnificação de 200 x, pois ela é a que melhor mostrou a bimodalidade e a direcionalidade do alongamento dos grãos da presente liga, tendo os grãos pequenos distinguíveis, mas ainda mostrando alguns grãos grandes recristalizados.

Na DN foram observados os grãos mais equiaxiais das três direções, os grãos menores tendo um pouco menos do que 2 μm, enquanto que os grãos maiores recristalizados apresentaram até mais de 200 μm em uma das direções, alguns dos grãos maiores apresentaram alongamento, até mesmo por conta de crescimento irregular, mas de forma geral a granulometria não apresentou direcionalidade preferencial. Esta foi a direção que apresentou os maiores grãos das 3.

Para a DL foram observados grãos de perfil alongados na direção de laminação, fato esse mais significativo nos grãos recristalizados.

Na DL os grãos menores apresentaram tamanho em torno dos 2 a 12 μm de comprimento e entre 1,5 a 8 μm de largura, enquanto os grãos maiores, geralmente

apresentaram um tamanho entre 40 a 80 μm no comprimento e 20 a 40 μm na largura, podendo a chegar a mais de 120 no comprimento e alguns outros grãos mais equiaxiais com mais de 50 μm na largura.

E para direção DT a granulometria apresentou a direcionalidade mais acentuada das três, os grãos apresentaram tamanhos similares aos do plano longitudinal, entretanto alguns grãos chegaram a menos de 1 μm na espessura enquanto que os grãos grandes tiveram comprimentos superiores a 260 μm e largura acima de 60 μm .

A Tabela 4 apresenta estes resultados de maneira resumida.

Tabela 4 - Principais características da morfologia microestrutural da liga AA7050 de acordo com os planos

Característica	Direções		
	Normal (DN)	Laminação (DL)	Transversal (DT)
Direcionalidade e alongamento	nula	moderada	acentuada
Comprimento máximo dos grãos	> 200 μm	> 120 μm	> 260 μm
Largura mínima dos grãos	< 2 μm	< 2 μm	< 1 μm

Fonte: Autoria própria.

Para a medida da distribuição de tamanhos de grãos, foi seguida a norma ASTM E 1382 - 97 (ASTM, 1997). Foram capturadas imagens com magnificações de 75x para a maioria dos casos, a mesma das que compõe a Figura 4, para as segundas medições das direções DL e DT foram utilizadas magnificações de 500x, aumentando a capacidade de visualizar grãos pequenos com maior precisão de tamanho, com isso reduzindo os valores para área média. A maioria das áreas selecionadas dentro da imagem (para eliminar a região de borda) foram de 600 por 520 μm , foram usadas duas imagens para a direção DN e três imagens para as outras duas direções. Com os resultados foi construída a Tabela 5.

Tabela 5 - Relação de tamanho dos grãos da liga AA7050 T7451, nas diferentes direções após laminação. NA = não aplicável

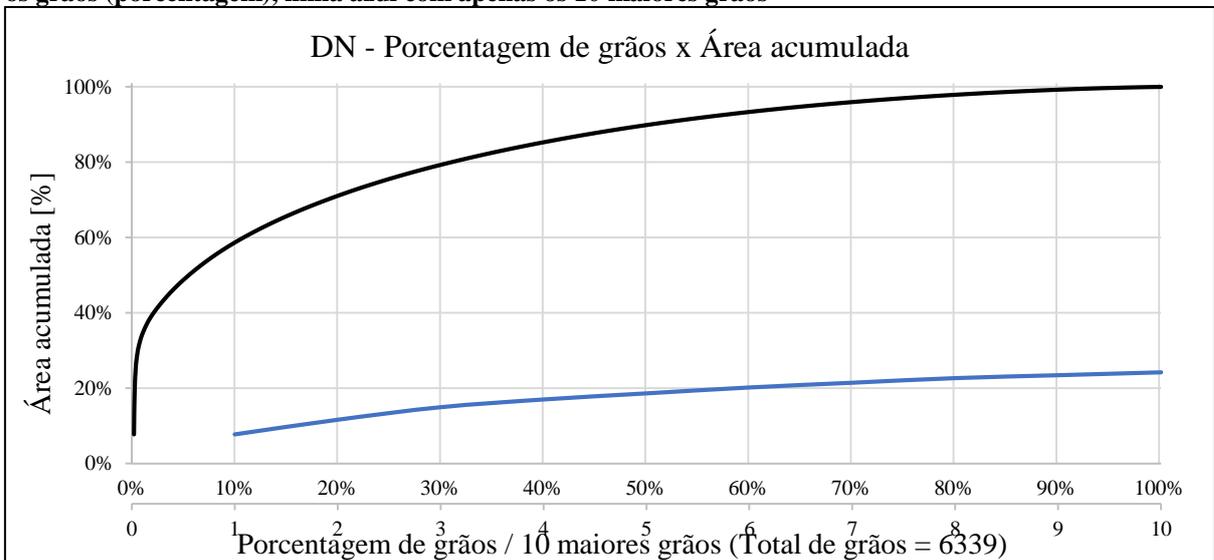
Direções	Nº de grãos na área analisada			Área total dos grãos (sem contornos) [μm^2]			Área média dos grãos [μm^2]			Média das áreas [μm^2]	Desvio padrão
	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Áreas	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
DN	6.339	6.468	NA	282.699	282.407	NA	45	44	NA	44	± 1
DL	11.037	2.213	8.011	271.660	33.495	278.345	25	15	35	25	± 10
DT	7.156	4.005	5.050	281.154	48.248	285.494	39	12	57	36	± 22

Fonte: Autoria própria.

Apesar da aparência dos grãos da DL com a DT, os tamanhos dos grãos são mais parecidos entre a DN e a DT, com a principal diferença sendo no alongamento acentuado dos grãos da DT. Isso pode ser observado na Tabela 5.

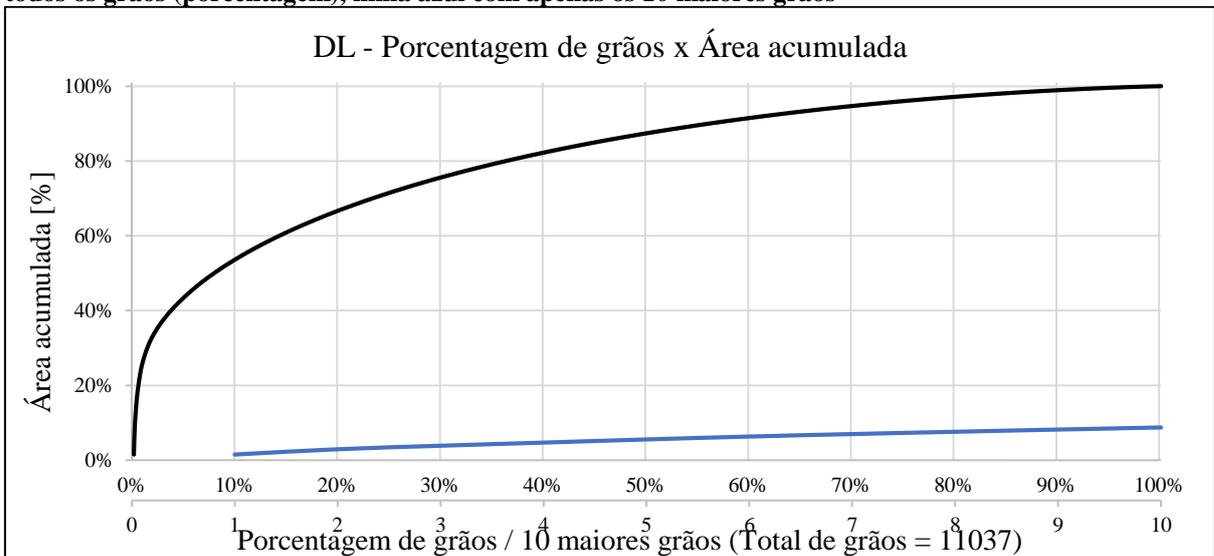
Os três próximos gráficos, Gráfico 7 ao Gráfico 9, mostram a distribuição de tamanho dos grãos nas diferentes direções. No eixo x a porcentagem de grãos em ordem decrescente, mais os 10 maiores grãos também em ordem decrescente, no eixo y, a área acumulada desses grãos.

Gráfico 7 - Relação decrescente da área pelo nº de grãos na DN (Direção Normal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos



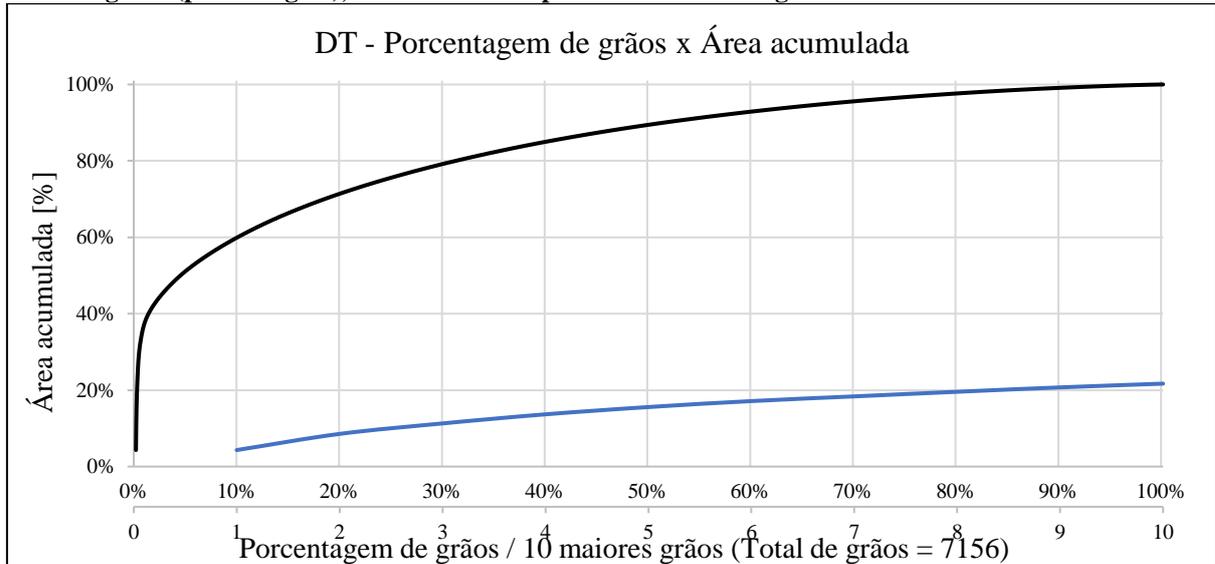
Fonte: Autoria própria.

Gráfico 8 - Relação decrescente da área pelo nº de grãos na DL (Direção Longitudinal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos



Fonte: Autoria própria.

Gráfico 9 - Relação decrescente da área pelo n° de grãos na DT (Direção Transversal). Linha preta com todos os grãos (porcentagem), linha azul com apenas os 10 maiores grãos



Fonte: Autoria própria.

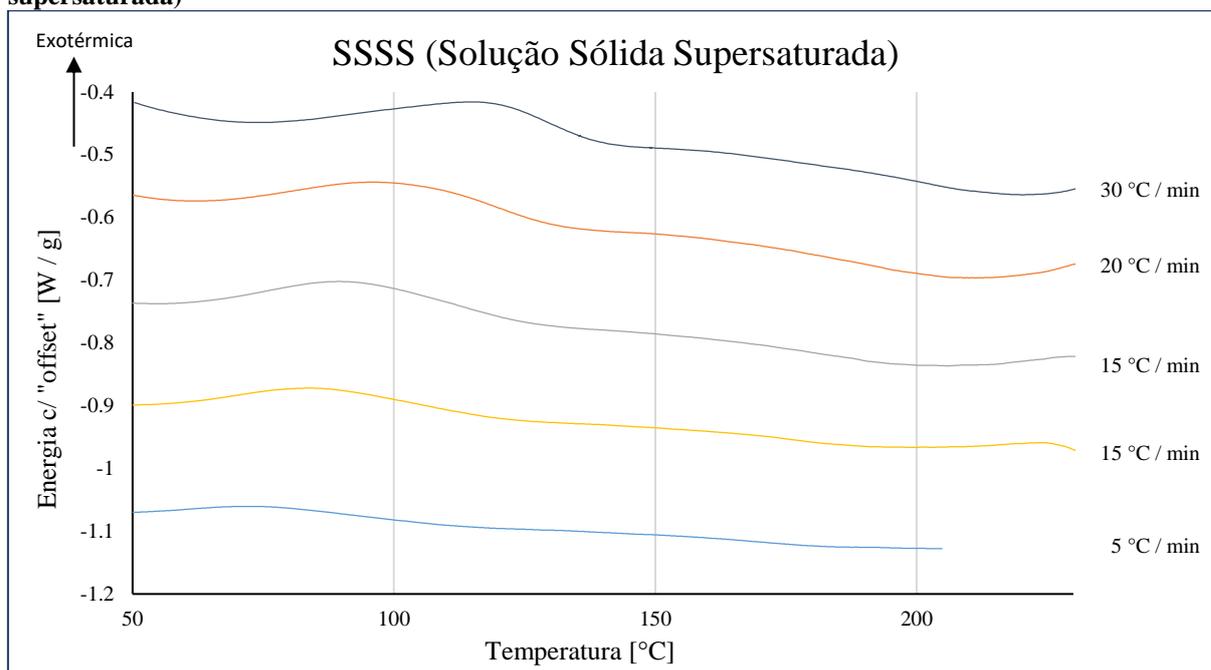
Em todos os casos, ao organizar os grãos em ordem decrescente de área, e somar as áreas dos 10% maiores grãos, resulta numa área que representa mais da metade da área total da superfície analisada, mostrando que os grãos são de fato bimodais. No caso da DN, apenas os 6 maiores grãos já representam 20% da área total, e para a DT, os primeiros 8.

4.3 DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

As análises de DSC são apresentadas nos gráficos a seguir, em todos os gráficos foram plotadas no eixo das abscissas a temperatura em [°C] e as curvas de fluxo de calor dividido pela massa inicial em [W / g] no eixo das ordenadas, essas foram deslocadas da origem para ficarem sobrepostas de uma maneira a facilitar a visualização e interpretação dos resultados.

É importante mencionar que há uma mudança na temperatura em que as reações ocorrem, bem como os intervalos dos mesmos, conforme a taxa de aquecimento utilizada, para a verificação desse efeito foi construído o Gráfico 10, aonde foi analisada a condição SSSS (solução sólida supersaturada) sob diferentes taxas de aquecimento.

Gráfico 10 - Curvas de DSC da liga AA7050 logo após a têmpera na condição de SSSS (solução sólida supersaturada)



Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar no Gráfico 10, o aumento da taxa de aquecimento utilizada nas análises tem o efeito de elevar as temperaturas em que as reações ocorrem, bem como de deixar a faixa de temperatura em que elas ocorrem levemente reduzida, fazendo com que os picos fiquem mais nítidos, facilitando assim a identificação dos mesmos, pois a base fica menor e a área permanece a mesma, ou seja, a base diminui e a altura aumenta. Por outro lado, taxas muito elevadas podem criar mais facilmente sobreposições de picos. Por esse motivo optou-se pela taxa de aquecimento de 30 °C/min nas análises de DSC.

Para relacionar os picos das reações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem durante as análises de DSC com os precipitados presentes nas condições RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2% investigadas neste trabalho, relevantes considerações encontradas em pesquisas prévias são aqui discutidas como segue.

No estudo de Buha et al. (2008) há imagens HRTEM e DP em amostras da liga AA7050 com tratamentos de envelhecimentos equivalentes aos das amostras de DSC do presente trabalho, alguns intervalos são iguais. Os pesquisadores investigaram amostras na condição SSSS com taxa de aquecimento 10 °C / min, foi encontrado um pico endotérmico a aproximadamente 90 °C, a microestrutura responsável por este pico endotérmico foi o dispersóide Al_3Zr pelas imagens de HRTEM, entretanto, a difração na projeção [0 0 1] apresentou pontos de baixa intensidade indicando também a presença de GPI. Os autores

explicam que o primeiro pico provavelmente está ligado a átomos de solutos agrupados (*clusters* de soluto), que são a base da formação da zona GPI.

Foi também observado um pico próximo a 165 °C (exotérmico) (condição SSSS), correspondente a formação de η' , mas dado o seu grande intervalo de temperatura, é muito provável seja uma série de reações que estão acontecendo naquela faixa de temperatura (BUHA et al., 2008).

O terceiro pico exotérmico, a aproximadamente 230 °C, correspondeu a formação da fase η . O quarto pico, a aproximadamente 255 °C é provável ser associado a formação da fase T. Enquanto o quinto e último pico, a ~275 °C deve corresponder a formação da fase S, uma das fases que não são interesse desse trabalho (BUHA et al., 2008).

O pico endotérmico na faixa de 110 °C (não observado nas condições estudadas nesse trabalho), representa a dissolução de *clusters* de soluto e zonas GPI. Um pico endotérmico encontrado a 150-170 °C para amostra com uma única etapa de envelhecimento a 65 °C é referente a zonas GP. Enquanto o pico endotérmico encontrado entre 175 a 190 °C é provavelmente relacionado a dissolução de GPII e η' (BUHA et al., 2008).

No trabalho de Park e Ardell (1989) com a liga de alumínio AA7075 (Al-Zn-Mg), há um pico endotérmico em 190 °C que eles acreditam ser na verdade dois picos sobrepostos, um para dissolução das zonas GP e outro para dissolução da fase η' . Mas eles também afirmam que outros pesquisadores apontam aquele pico sendo apenas de dissolução de zonas GP.

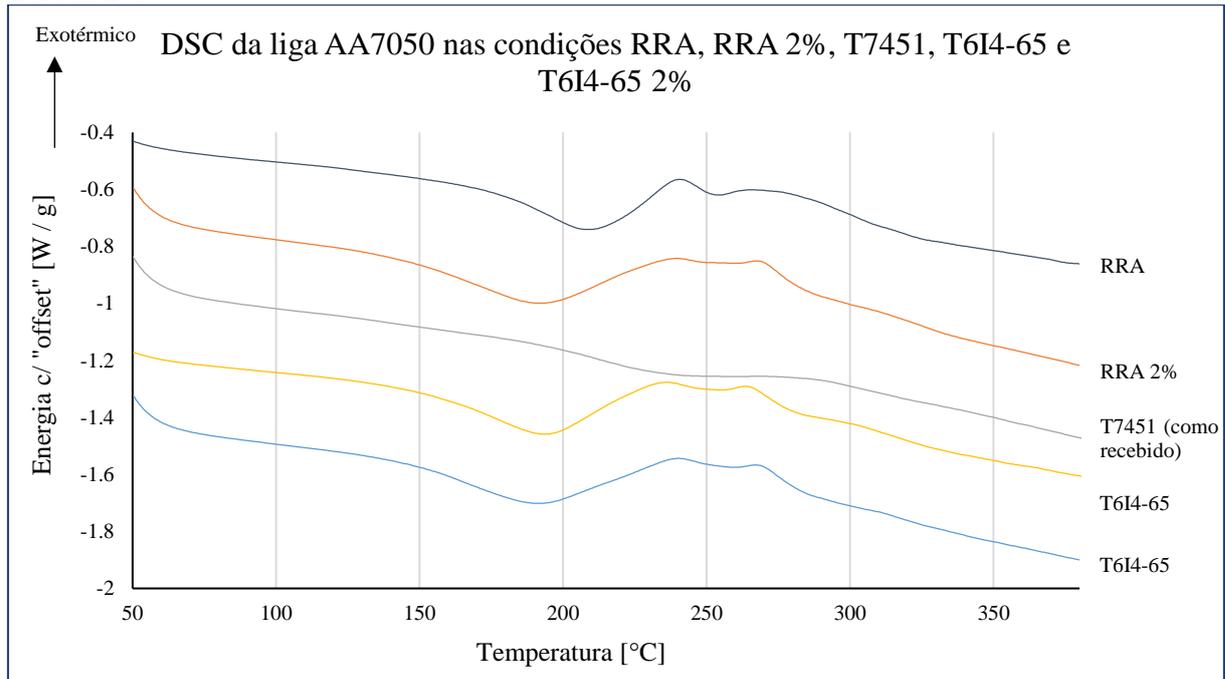
Segundo Li e Starink (2012), as reações que ocorrem numa análise de DSC para uma amostra da liga AA7050 são as seguintes: dissolução de η' , 1º pico, endotérmico em ~230 °C, o 2º pico, exotérmico a ~285 °C é dito ser a precipitação de η . No 3º pico, a ~400 °C ocorre a dissolução de η , e no 4º, pico a ~430 °C, a formação da fase S, para em seguida ocorrer a dissolução da mesma, a ~460 °C, no 5º pico. A ~480 °C o pico representa a fusão da fase T e em seguida, a ~500 °C a fusão de S que não foi dissolvido, 6 e 7º picos respectivamente.

Li e Starink (2012) fizeram o teste três vezes com as mesmas amostras (para verificar se novos picos apareceriam, aquecendo e resfriando a mesma amostra), todas as vezes a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e de 2 °C/min no resfriamento. Na segunda passagem aparece um pico fraco (área pequena), endotérmico ~220 °C, que é a dissolução de zonas GP, para em seguida a ~260 °C ocorrer a precipitação da fase η' .

Assim, no Gráfico 10 do presente trabalho na condição SSSS, é possível observar picos que mostram as reações exotérmicas muito leves (baixa energia / área do pico) em praticamente em todas as análises de DSC entre os 70 a 170 °C, que podem estar ligadas a formação da zona GPI e da fase η' , quando comparado com os resultados de DSC de Buha et al. (2008).

Para as curvas de DSC (Gráfico 11 e Gráfico 12) produzidas nesse trabalho, os dois picos mais importantes são da reação endotérmica entre 190-210 °C que corresponde a dissolução das zonas GP (ou da zona GPII e da fase η') e da reação exotérmica a ~245 °C que corresponde a formação dos precipitados da fase η .

Gráfico 11 - Curvas de DSC da liga AA7050 para os envelhecimentos RRA, RRA 2%, T7451, T6I4-65 e T6I4-65 2%



Fonte: Autoria própria.

O Gráfico 11 mostra as curvas de DSC para as condições RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%, que correspondem aos cinco diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento. O processo de redução em 2% da seção transversal através de uma laminação a frio, não mostrou nenhuma diferença significativa nas reações dos precipitados para a condição T6I4-65 2%.

No Gráfico 10 é possível notar para a condição RRA 2% em relação a condição sem laminação RRA, que a deformação prévia de 2% antes do envelhecimento contribuiu para aumentar a dissolução de zonas GP e fase η' , conseqüentemente diminuindo o pico exotérmico de precipitação de fase η (a aproximadamente 240 °C). Isto a princípio sugere que para a condição RRA 2% mais fases η foram criadas, o que deve ocorrer porque a deformação prévia de 2% contribuiu para aumentar a dissolução da fase η' na temperatura de reversão da condição RRA a 185 °C, favorecendo assim a precipitação da fase η , com isso o pico exotérmico na

temperatura de 230 °C foi reduzido, pois há menor disponibilidade de precipitados da fase η' para evoluírem para a fase η .

Para a curva da condição T7451 observa-se que não há nenhum pico muito nítido, apenas uma reação endotérmica muito fraca a aproximadamente 240 °C e talvez uma reação exotérmica a aproximadamente 290 °C. A ausência do pico endotérmico a aproximadamente 190 °C relacionado a dissolução de zonas GP faz sentido pois, trata-se de uma condição superenvelhecida, aonde há predominância de fase η .

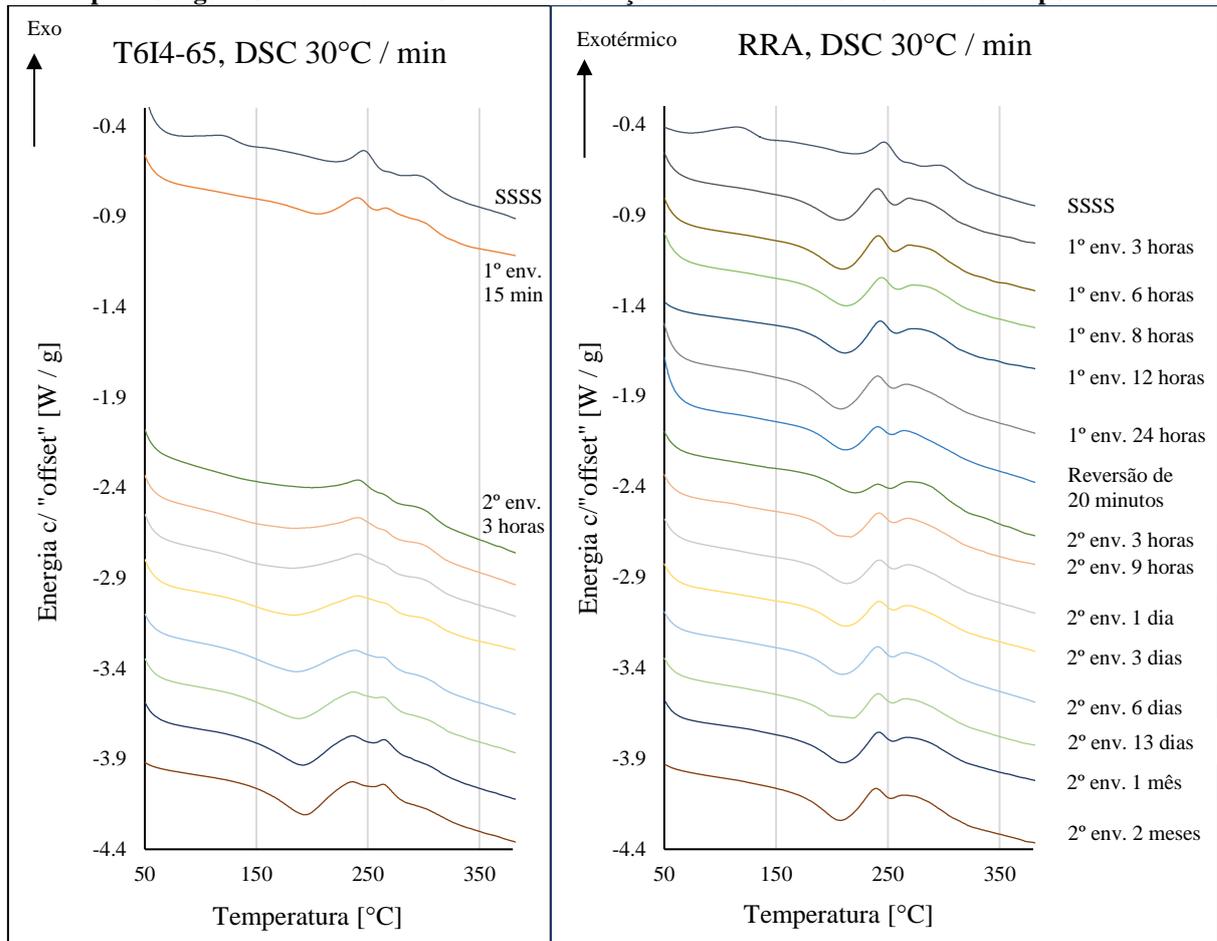
De acordo com os trabalhos mencionados anteriormente nessa sessão, o pico endotérmico na condição T7451 a aproximadamente 240 °C está ligado a dissolução da fase η' , o fato de ser um pico mais amplo é justificado pelo fato dos precipitados dessa condição terem maior tamanho, causando uma maior estabilidade aos mesmos, demorando mais para serem dissolvidos, como pode ser visto no Gráfico 11.

Isso também explica a ausência de um pico exotérmico nítido por volta dos 230 °C, pois não há precipitados da fase η' para evoluírem para precipitados da fase η . Se na temperatura próxima a 290 °C for um pico exotérmico (e não apenas a volta a linha base depois do leve pico endotérmico aos 240 °C), ele pode ser a formação de mais precipitados da fase η a partir da fase η' , a formação de T ou S (ambas não são interesse desse trabalho), ou ainda uma combinação desses diferentes efeitos.

No Gráfico 12 são mostradas as curvas de DSC com diferentes tempos de envelhecimento, abordando assim, todo o período de envelhecimento das condições T6I4-65 e RRA. Para auxiliar a comparação entre os envelhecimentos T6I4-65 e RRA, foi criado um espaçamento entre as curvas do primeiro envelhecimento a 15 minutos e do segundo envelhecimento a três horas na condição T6I4-65, pois o envelhecimento RRA tem o primeiro envelhecimento mais longo e a etapa de reversão a mais. Na segunda etapa de envelhecimento os tempos de envelhecimento foram idênticos, com início em três horas e término em dois meses.

Vendo o Gráfico 12 e a Tabela 6 é possível observar que o 1º pico endotérmico é muito fraco aos 15 min à 130 °C (2ª curva da condição T6I4-65 no Gráfico 12), o qual parece de fato representar a dissolução das zonas GP, ou mais provavelmente seja da dissolução da zona GPII e da fase η' . Esta característica está de acordo com o trabalho de Buha et al. (2008), que na condição de 15 min à 130 °C encontrou zonas GPI e η' , entretanto a η' estava na forma inicial, e no espectro de difração foram criados pontos muito fracos referente a essa fase. Enquanto os autores Berg et al. (2001) e Zhao et al. (2018) não encontraram indícios para formação de fase η' tão cedo no envelhecimento, sendo que esse pico já aparece com apenas 15 min à 130 °C.

Gráfico 12 - Curvas de DSC da liga AA7050 ao longo dos processos de envelhecimento T6I4-65 e RRA. As curvas para o segundo envelhecimento das duas condições foram feitas com o mesmos tempos



Fonte: Autoria própria.

Outro indicativo ao 1º pico endotérmico ser uma sobreposição das dissoluções de zona GP (ou mesmo de ambas as zonas, GPI e GP) e da fase η' , é que nas curvas de DSC da condição RRA logo após a etapa de reversão (20 minutos à temperatura de 185 °C), a área do pico é reduzida. A etapa de reversão tem justamente a finalidade de dissolver uma parte das zonas GP presentes na liga naquele momento, como também fase η' . Com isso evita-se que as zonas GP e outros precipitados cresçam excessivamente, o que também pode ser observado através da diferença da largura dos picos endotérmicos das duas condições, RRA e T6I4-65, pois precipitados maiores são mais estáveis (presentes na T6I4-65), o que se traduz numa curva mais ampla, pois estes demoram mais tempo para serem dissolvidos.

Nas curvas de transformação endotérmica para a condição RRA, percebe-se o rápido aumento do 1º pico endotérmico ao decorrer da primeira etapa de envelhecimento, que nada mais é do que a condição T6 (uma única etapa de envelhecimento a 130 °C por 24 h). Sendo a condição T6 conhecida pela sua predominância em fase η' . E no segundo envelhecimento a 65 °C, após a reversão o pico de transformação endotérmico volta a aumentar, o que parece

estar correlacionado ao aumento das zonas GPII, já que depois da reversão há mais átomos de solutos na matriz do que logo antes a reversão.

Tabela 6 - Energias das transformações de fases durante as etapas de envelhecimentos das condições RRA e T6I4-65 da liga AA7050, integral dos picos. NA = não aplicável

Etapa do processo	Energia [J/g] – Faixas de temperaturas					
	Dissolução de GP e η'		Formação de η		Formação de T e S	
	180 a 232°C	150 a 220°C	233 a 250 °C	220 a 257°C	260 a 280°C	257 a 275°C
	RRA	T6I4-65	RRA	T6I4-65	RRA	T6I4-65
SSSS	-1,46	~0	2,88 (225 a 260 °C)	2,96 (225 a 260 °C)	1,67 (282 a 318 °C)	1,57 (282 a 318 °C)
1°env 15min	NA	-2,62	NA	2,75	NA	0,34
1°env 3h	-7,04	NA	1,14	NA	0,56	NA
1°env 6h	-7,57	NA	1,31	NA	0,52	NA
1°env 8h	-5,82	NA	0,95	NA	0,28	NA
1°env 12h	-6,45	NA	1,24	NA	0,31	NA
1°env 24h	-7,82	NA	1,02	NA	0,43	NA
rev 20min	-5,88	NA	0,89	NA	0,37	NA
2°env 3h	-2,43	-1,79	0,48	1,63	0,39	0,07
2°env 9h	-5,54	-2,36	0,95	1,86	0,44	0,06
2°env 1d	-5,28	-3,01	0,99	1,75	0,48	0,06
2°env 3d	-5,47	-5,12	0,94	1,44	0,47	0,23
2°env 6d	-6,58	-6,72	1,02	1,60	0,40	0,40
2°env 13d	-5,66	-8,26	1,04	1,65	0,40	0,48
2°env 1m	-6,75	-9,38	1,11	1,73	0,37	0,67
2°env 2m	-7,75	-10,51	0,95	1,70	0,28	0,66

Fonte: Autoria própria.

Comparando as curvas de DSC ao final do primeiro envelhecimento para a T6I4-65 (130 °C por 15 min, segunda curva) com a curva ao fim do processo de reversão (sétima curva RRA), o que pode ser visualizado no Gráfico 12 e na Tabela 6, percebe-se que há uma quantidade de energia de transformação (-5,88 J/g) de zonas GP e fase η' na RRA após a reversão, quando comparada ao primeiro envelhecimento interrompido da T6I4-65 com valor de (-2,62 J/g). O que indica que ao início do segundo envelhecimento, há mais átomos de soluto dissolvidos na matriz na T6I4-65 do que há na RRA.

No pico que representa a precipitação de η , em torno de 220 a 260 °C, ver Gráfico 11, Gráfico 12 e Tabela 6), há uma diferença entre as curvas das condições T6I4-65 e RRA que podem ser por uma das seguintes razões, há mais fase η' (que evoluem para a fase η) na condição T6I4-65, ou o aumento considerável do tamanho dos precipitados da fase η' (ver seção 4.4.2) na condição T6I4-65, fez com que o pico endotérmico de dissolução da fase η' fosse sobreposto ao pico de formação da fase η .

Apesar de um volume de precipitados da fase η' ser relativamente próximo para as condições RRA e T6I4-65, como indicam as energias da Tabela 6 e as imagens de MET da

sessão a seguir. A maior quantidade de átomos de solutos dissolvidos na condição T6I4-65 ao início do segundo envelhecimento do que na condição RRA, parece favorecer o crescimento das fases e progressão das zonas presentes, se traduzindo em precipitados maiores para a condição T6I4-65 do que os observados na condição RRA, a discussão será prosseguida na seção 4.4.2.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As principais características da liga AA7050 a serem diferenciadas de acordo com os diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento através das imagens de MET são, o espaçamento da PFZ, a morfologia e a distribuição dos precipitados, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos dos mesmos. Com isso pode-se correlacionar os precipitados as propriedades que os diferentes envelhecimentos geram na liga AA7050.

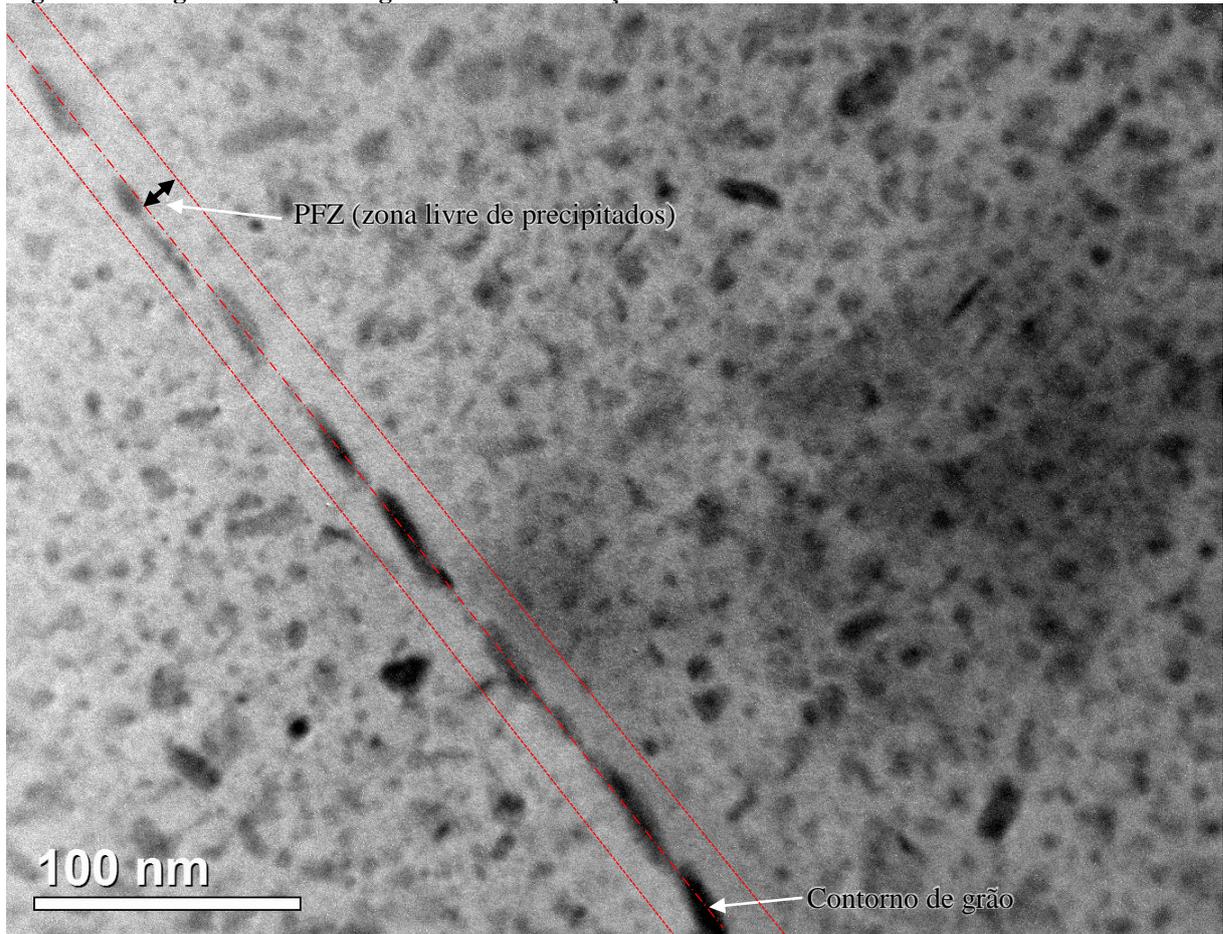
Para efeito de compreensão das análises das imagens de MET, a Figura 5 mostra como exemplo amostra da condição RRA, nesta microestrutura as principais características podem ser observadas e analisadas. Primeiramente é uma imagem de campo claro na qual os precipitados aparecem como regiões escuras de diferentes tamanhos.

A linha vermelha tracejada que vai desde o canto superior esquerdo até a metade inferior da imagem, a qual está sobre uma linha formada naturalmente constituída por regiões escuras longas e finas (precipitados), é um contorno de grão, essa região contém precipitados de tamanho consideravelmente maiores do que os encontrados no interior dos mesmos.

Como já mencionado na seção 2.2.4.5 Contornos de grãos e PFZ (zona livre de precipitados), os átomos do soluto tendem a migrar para os contornos de grãos, formando precipitados de tamanho relativamente maiores do que os precipitados presentes no interior da matriz.

Outra característica da liga AA7050 é a zona livre de precipitados (PFZ) a qual indica uma zona de espaçamento entre ambos lados do contorno de grão, definidas pela ausência / baixa concentração de precipitados, como pode ser vista na Figura 5 indicadas pelas duas linhas vermelhas pontilhadas.

Figura 5 - Imagem de MET da liga AA7050 na condição RRA



Fonte: Autoria própria.

O escopo desse trabalho não foi uma extensa pesquisa em MET. A maioria das imagens não têm uma orientação específica, uma vez que alinhar a amostra requer tempo e bastante prática do usuário. Assim, a forma mais prática de identificação dos precipitados, foi comparando com a literatura a análise das imagens sem uma orientação específica, levando em conta a região onde esses precipitados se encontram e as suas morfologias, ou seja, através de seus tamanhos, formas e se eles se encontram no meio dos grãos ou nos contornos dos mesmos.

Primeiramente para os dispersóides, o intermetálico Al_3Zr não é alterado pelo processo de envelhecimento, como qualquer dispersóide. Buha et al. (2008) mostraram 2 partículas destas no começo do processo de envelhecimento, quando as primeiras zonas GP estão se formando, o tamanho encontrado por eles foram de aproximadamente 20 nm, com geometria circular. Enquanto Jacumasso (2014) encontraram uma partícula de Al_3Zr identificado por EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia, do inglês *energy dispersive x-ray spectroscopy*), com formato retangular de aproximadamente 180 por 130 nm. Enquanto Berg

et al. (2001) mostraram que essas partículas, também têm formato circular, mas com um tamanho menor, de aproximadamente 10 nm numa HRTEM na projeção do plano $[1\ 1\ 1]$.

Partículas aciculares (formato de agulha) são zonas GPII ou η' , como foi mencionado sessão 2.2.4.2 Zona GPII, as zonas GPII são mais alongadas e mais finas do que os precipitados da fase η' , entretanto, as zonas GPII podem ser facilmente confundidas com os precipitados η' no seu começo. Como elas se orientam em planos específicos, os da família $[1\ 1\ 1]$, há um ângulo entre elas, que vai depender da direção que estão sendo observados, entretendo, todas as partículas da zona GPII estarão divididas entre as que estão alinhadas basicamente nessas duas direções, e as que apareceram de forma elipsoidal ou circular, novamente, dependendo da orientação do grão em relação ao eixo óptico do microscópio eletrônico de transmissão.

Pelas análises no MET do plano $[1\ 1\ 0]_{Al}$ realizados por Chung et al. (2018), eles afirmam que as zonas GP e as fases η' e η apresentam relações similares no plano $[1\ \bar{1}\ 1]_{Al}$. Para eles o principal meio de diferenciação entre as fases foi o tamanho, GPII com 3 a 5 nm, η' 5 a 10 nm e com 15 a 30 nm a fase η_2 , que é uma fase η alinhada ao longo do plano $[1\ 1\ 1]_{Al}$, dando um aspecto de alongado. Entretanto, os mesmos afirmam que em magnificações mais baixas, a identificação baseada no tamanho não é confiável.

Mukhopadhyay (1994 apud BERG et al., 2011) explica que as primeiras imagens de HRTEM mostrando zonas GP apresentavam essas zonas sendo possivelmente esféricas, com diâmetro de 3 a 5 nm.

Enquanto Berg et al. (2001) encontraram imagens em projeções do plano $[1\ 0\ 0]$ zonas GPI com 1,5 a 3 nm de diâmetro para amostras envelhecidas a 100 °C por apenas 1,5 h e para envelhecimentos mais longos o tamanho é pouco alterado, indo para 2 a 3 nm. Para as GPII na projeção $[1\ 1\ 0]$, elas aparecem alinhadas nos planos $[1\ 1\ 1]$ com 1 a 2 camadas de átomos de largura por 3 a 6 nm de comprimento.

Zhao et al. (2018) encontraram zonas GPI de 3 nm nos grãos e com 5 nm nos contornos de grãos, isso com a amostra recém temperada, o que não deve ser encontrado nos contornos de grãos nas amostras envelhecidas por completo.

Uma liga de AL-Zn-Mg-Cu envelhecida por 24 h a 120 °C (T6) no trabalho de Zhao et al. (2018), mostraram uma zona GP no interior de um grão tendo 7 nm na projeção $[1\ 1\ 1]$, através de uma tomografia de sonda atômica (APT, do inglês *atom probe tomography*) foi identificado concentrações similares de zinco e magnésio, o que contribuem para a classificação como zona GP segundo os autores. Entretanto a relação típica de Zn / Mg para a fase η' é de 1 a 1,3, a qual também se orienta nos planos $[1\ 1\ 1]$ e também pode apresentar formato esférico dependendo na projeção dos planos $[1\ 1\ 1]$.

Espera-se que nos contornos de grãos as partículas estejam mais avançadas na ordem de evolução SSSS \rightarrow GPs \rightarrow η' \rightarrow η (1), do que no interior dos grãos.

De acordo com Zhao et al. (2018) a condição de pico (T6) a maioria dos precipitados eram zonas GP no interior dos grãos, enquanto que nos contornos eram fases η' e η . Enquanto que numa condição superenvelhecida feita pelo mesmo autor (24 h a 120 °C + 6 h a 180 °C), os precipitados do interior dos grãos demonstravam ser a fase η' , o que já acontecera nos contornos dos grãos na condição anterior de pico, como foi mencionado.

E por fim o que contribui para a identificação dos precipitados nesse trabalho é a correlação das imagens de MET com as curvas de DSC.

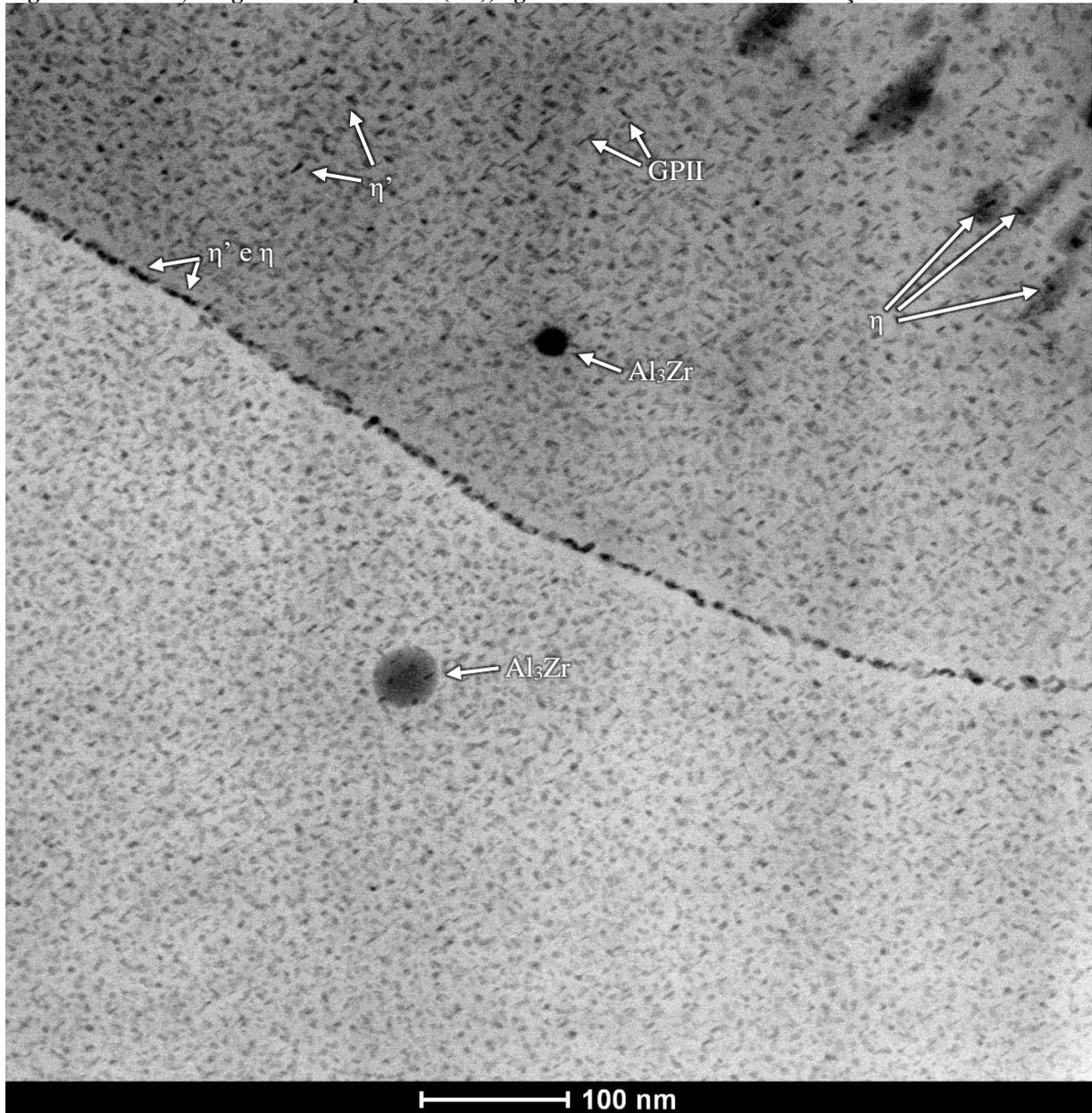
4.4.1 MET da Condição RRA da Liga de Alumínio AA7050

Para o envelhecimento RRA (do inglês *retrogression and reaging*) os precipitados são bem distribuídos pelos grãos e têm tamanho pequeno, como pode ser observado na Figura 6, uma imagem no modo STEM (*scanning transmission electron microscope*) que apresenta diversas partículas, nas de maiores dimensões há precipitados “dentro” delas, o que ocorre na verdade é que há sobreposição de precipitados, pois no MET várias camadas do material são observadas simultaneamente.

O dispersóide Al_3Zr encontrado na Figura 6 tem diâmetro de aproximadamente 40 nm e a outras menores com aproximadamente 20 nm de diâmetro, o formato circular é típico desse intermetálico.

O espaçamento dos precipitados no contorno de grão foi bem baixo ao comparar com o resultado obtido por Li et al. (2009), há uma diferença clara, no caso deles esses precipitados ficaram bem espalhados e com uma grande dimensão, entretanto no trabalho deles foram mostrados imagens de uma RRA com reversão de 1 h a 195 °C e de 3 h a 175 °C. Isso gera dois efeitos na liga, primeiramente com uma regressão mais longa, mais zonas GP serão dissolvidas na matriz, o segundo efeito é de aumentar as fases η' e η durante a reversão, gerando algo parecido com a da condição T7451, a qual tem um segundo envelhecimento na casa dos 160 °C e que tem precipitados maiores, em especial nos contornos de grão.

Figura 6 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição RRA



Fonte: Autoria própria.

O espaçamento da PFZ ficou em torno de 6 nm, variando de pouco mais de 1 nm em alguns pontos até mais de 10 nm em outros pontos.

A grande maioria dos precipitados apresentou comprimento em torno de 3 a 7 nm por 1 a 3 nm para os que apresentavam direcionalidade, zonas GP e η' , enquanto que os precipitados circulares apresentaram diâmetros de 4 a 6 nm, sendo possivelmente η' ou η que não chegaram a crescer muito.

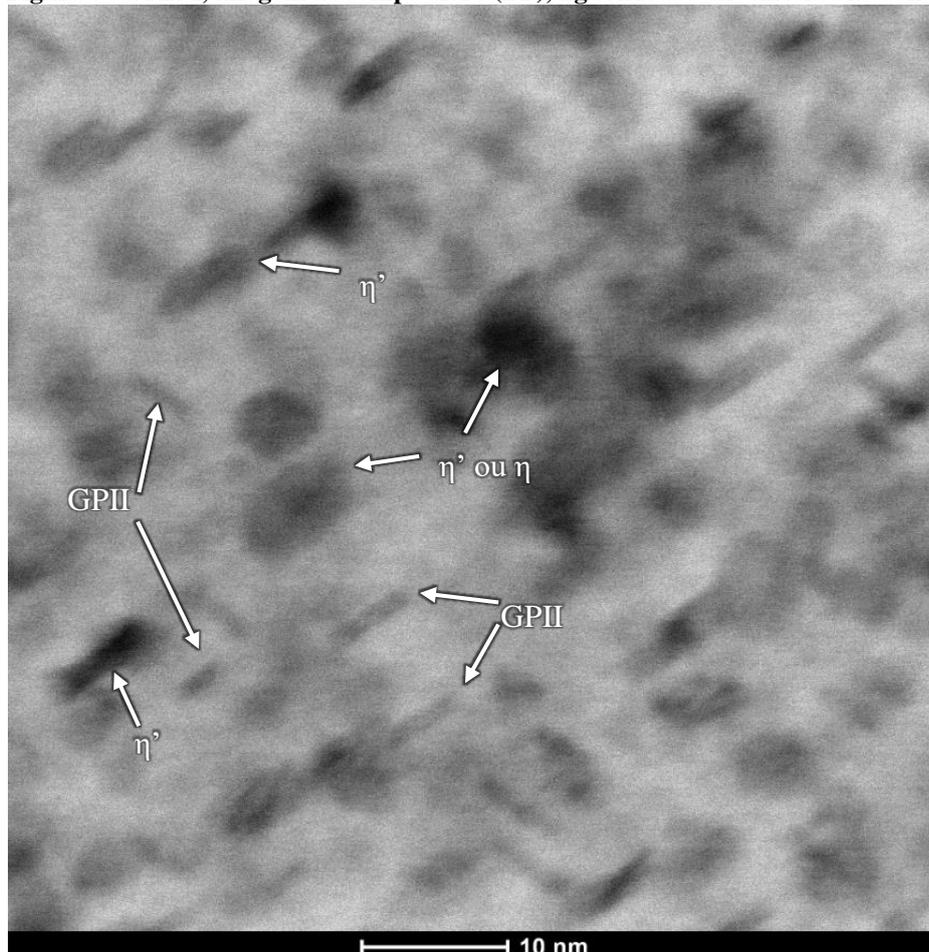
Os precipitados dos contornos de grãos ficaram na grande maioria dos casos com comprimentos 8 a 13 nm, como foi mencionado anteriormente, no contorno de grão a

predominância é da fase η , mas devido a variação do comprimento é possível que haja fases η e η' (essas possivelmente em transição para η).

A Figura 7 confirma as observações até agora discutidas com relação as características dos precipitados, que foram identificadas através da análise de suas morfologias e tamanhos comparando-se com os autores Berg et al. (2001), Buha et al. (2008), Chung et al. (2018) e ZHAO et al. (2018).

É importante ressaltar que o procedimento mais eficiente para distinguir os precipitados é através de imagens de MET em orientações específicas do grão analisado, auxiliadas por EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia) e por padrões de difração (DP). Sendo especialmente difícil distinguir as que se encontram numa zona de transição de uma fase para outra, como na Figura 2.

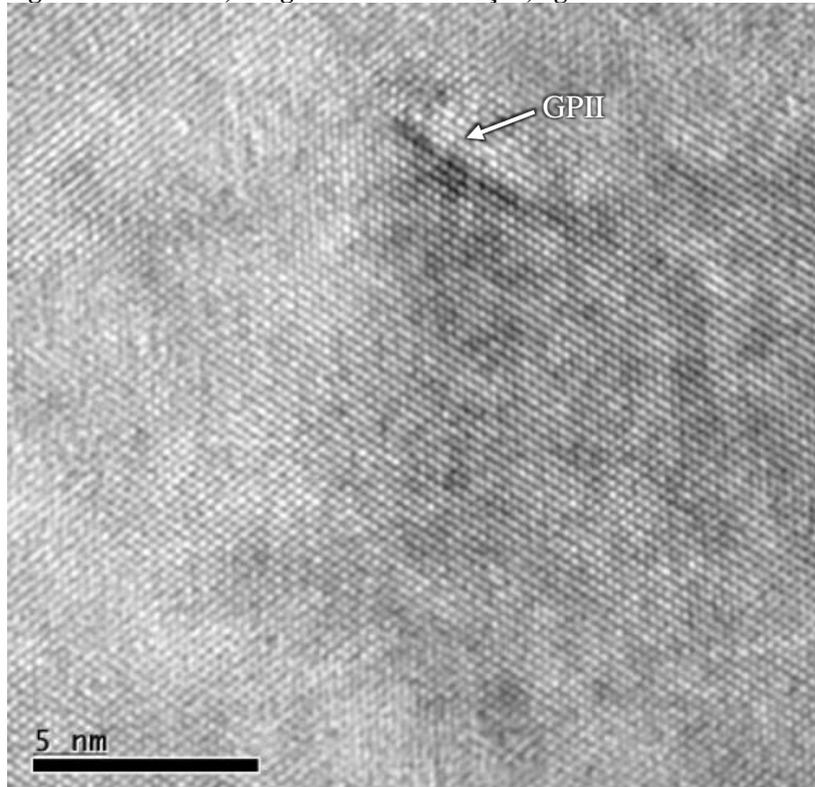
Figura 7 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição RRA



Fonte: Autoria própria.

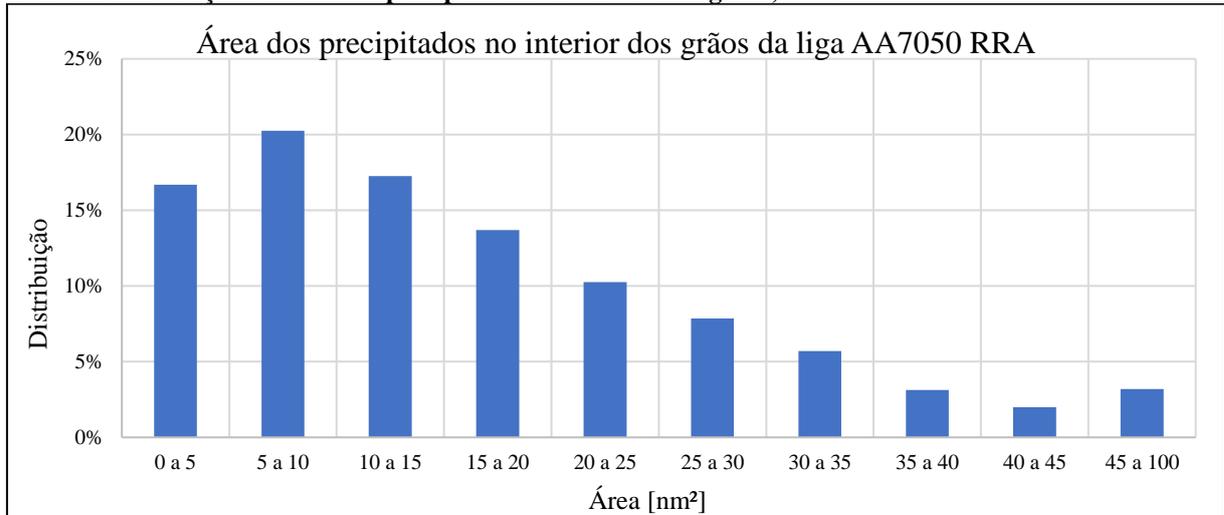
Na Figura 8 observa-se uma partícula GPII de 3,3 nm de comprimento, essa imagem em alta resolução foi feita no plano [1 0 1], a zona GPII está alinhada em algum plano da família [1 1 1].

Figura 8 - HRTEM, imagem de alta resolução, liga AA7050 envelhecida na condição RRA



Fonte: Autoria própria.

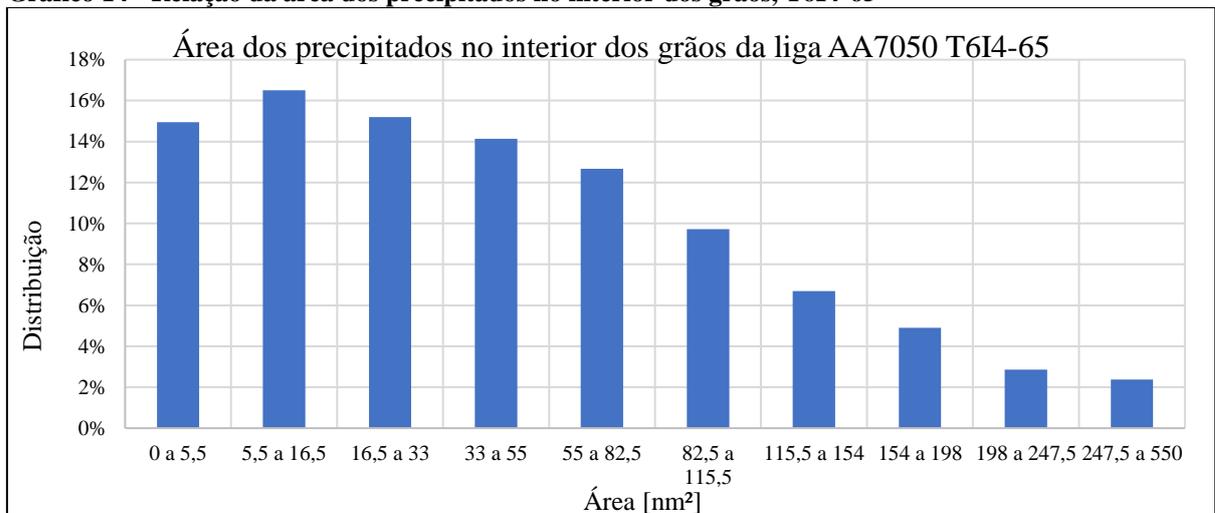
No Gráfico 13 mostra-se a distribuição em porcentagem das áreas dos precipitados, ou seja, a relação dos tamanhos dos precipitados presentes no interior dos grãos da liga AA7050 sob envelhecimento RRA. É possível observar no Gráfico 13 uma predominância de densidade de precipitados de até 15 nm^2 , o maior precipitado teve uma área de 95.8 nm^2 , lembrando que isso não inclui dispersóides. É provavelmente que seja essa maior densidade de precipitados da fase η' e da zona GPII finamente dispersos pela matriz de alumínio, que dá o aumento significativo na microdureza. Como foi observado nas análises de Carvalho e Martins (2018), a condição RRA obteve um aumento no limite de escoamento e do limite de resistência a tração em relação a condição comercial T7451, de 8,5% e 3,5% respectivamente, como também na ductilidade, 22,5% contra 3,7% da condição T7451.

Gráfico 13 - Relação da área dos precipitados no interior dos grãos, RRA

Fonte: Autoria própria.

4.4.2 MET da Condição T6I4-65 da Liga de Alumínio AA7050

Para o envelhecimento da condição T6I4-65 os precipitados são bem distribuídos pelos grãos e têm uma variação de tamanho consideravelmente grande, como pode ser visto no Gráfico 14 ao ser comparada com a condição RRA, como pode ser vista no Gráfico 13, fica nítida a diferença no tamanho dos precipitados na condição T6I4-65 relação a da condição RRA, para a T6I4-65 a escala foi ajustada até 550 nm² para acomodar todos os precipitados, para a RRA os maiores precipitados não chegaram a 100 nm².

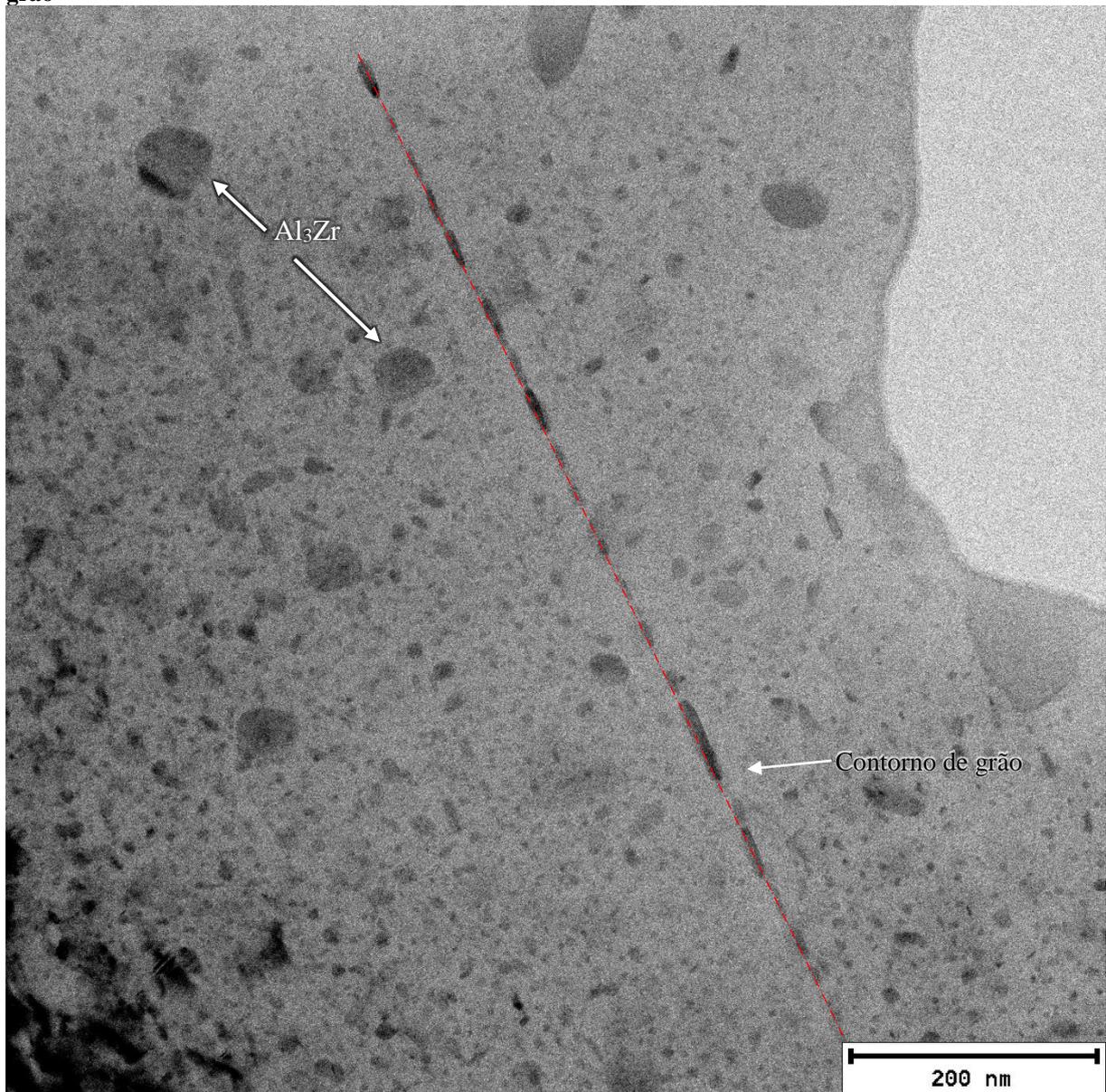
Gráfico 14 - Relação da área dos precipitados no interior dos grãos, T6I4-65

Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a Figura 9 percebe-se que há várias partículas de formato circular de 30 a 60 nm de diâmetro que provavelmente são o dispersóide Al_3Zr como já foi mencionado anteriormente.

A PFZ tem em torno de 12 nm e os precipitados nos contornos de grãos apresentaram tamanhos entre 30 a 65 nm, sendo esses precipitados da fase η . Enquanto que as partículas do interior do grão têm tamanho entre 15 a 30 nm de comprimento e 4 a 7 nm de largura, para as que apresenta algum alongamento, para as circulares o diâmetro fica em torno de 20 nm para as maiores, mas podendo chegar a ter apenas 3 nm nas menores.

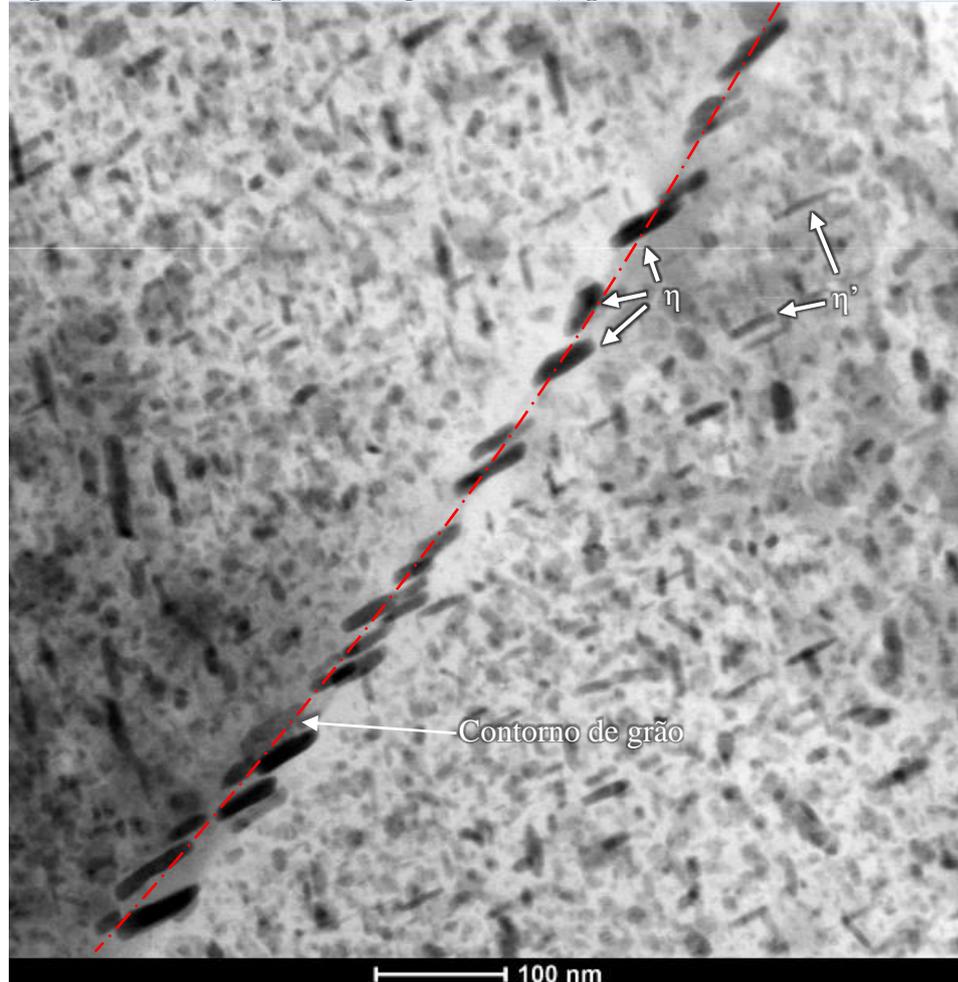
Figura 9 - MET, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65, contorno de grão



Fonte: Autoria própria.

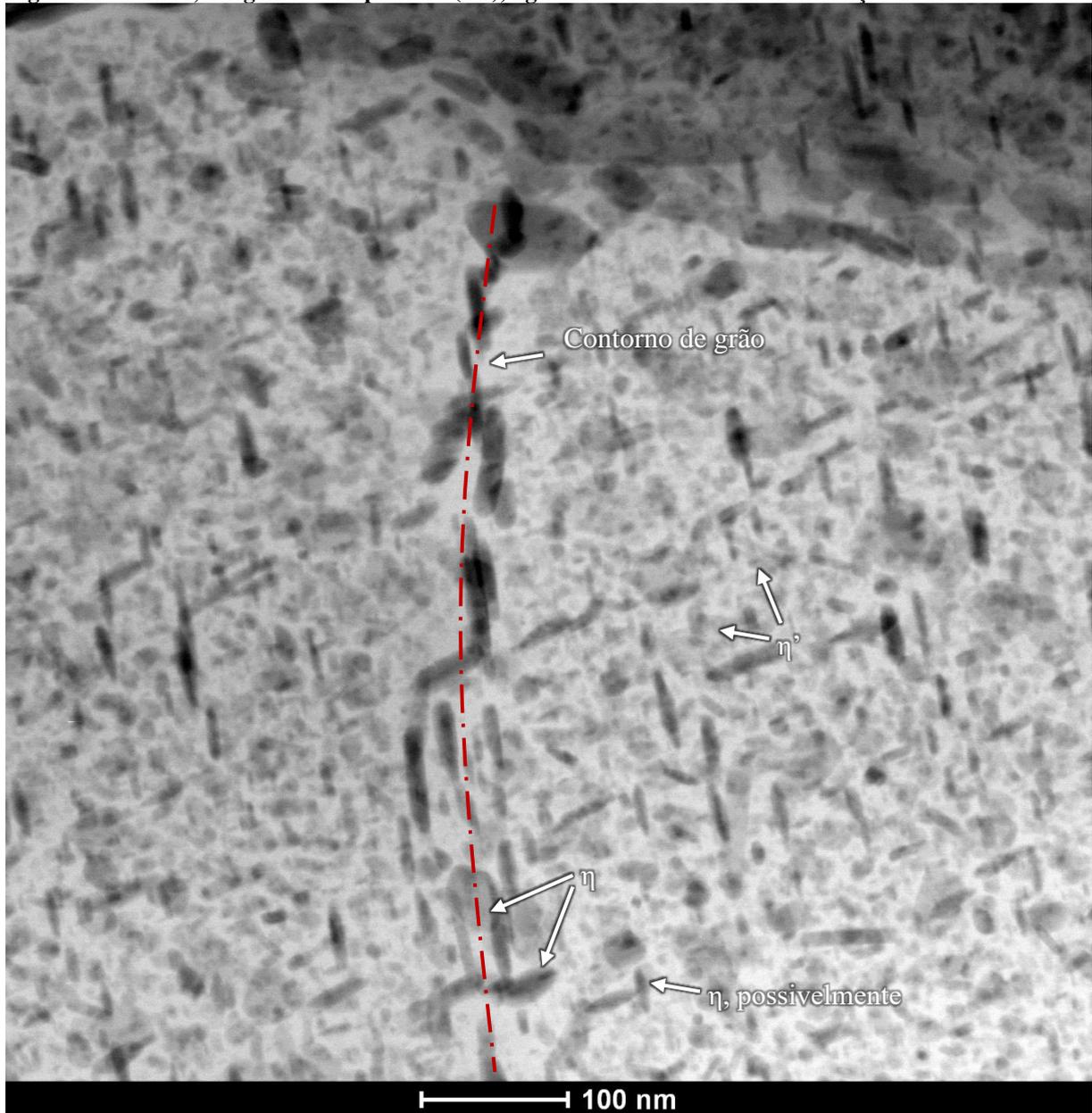
Nas próximas imagens (Figura 10, Figura 11 e Figura 13) observa-se os precipitados presentes na condição T6I4-65, a fase η' que está presente em grande quantidade no interior dos grãos, a fase η nos contornos e zonas GP em menor volume, também no interior dos grãos, estas podem ser melhor visualizadas na Figura 13 de maior magnificação. Diferentemente da condição RRA, a condição T6I4-65 apresenta precipitados da fase η' de grande dimensão.

Figura 10 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65



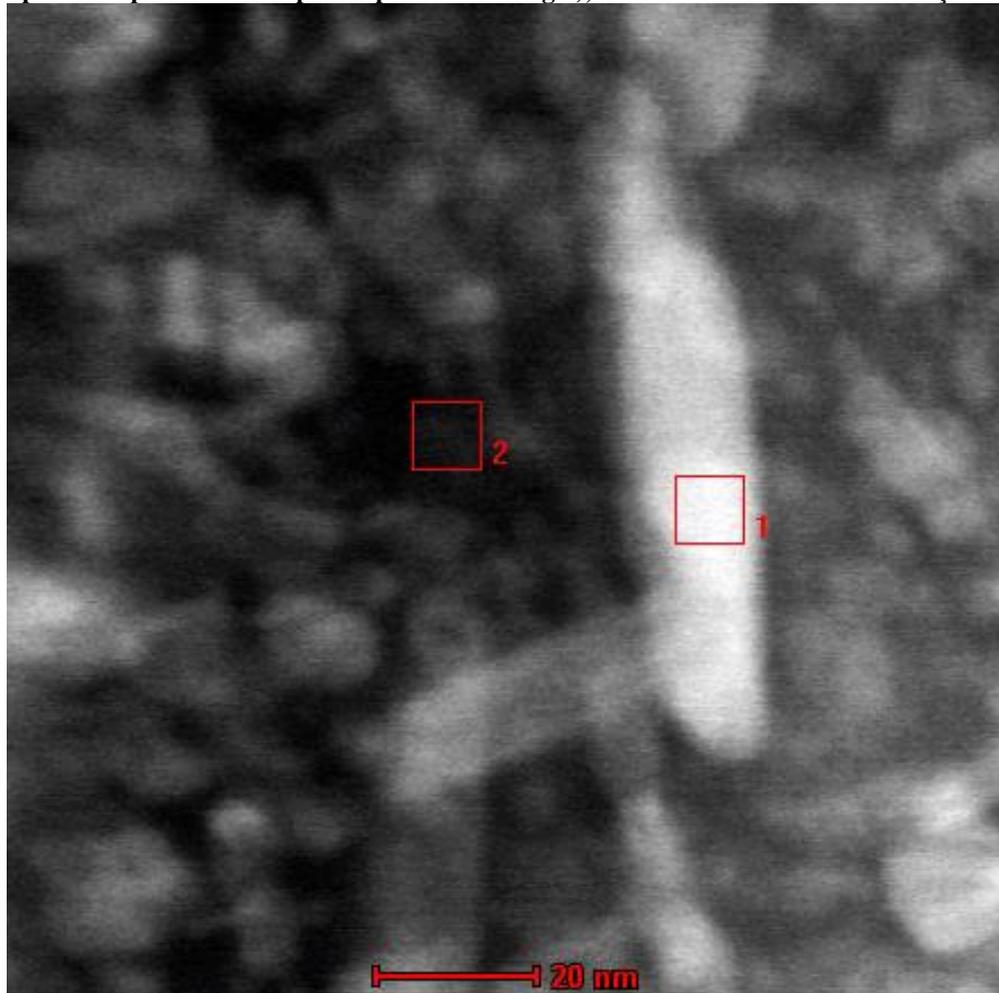
Fonte: Autoria própria.

Como foi mencionado no início da seção 4.4, de acordo com a maior parte da literatura no assunto, a fase η' é suposta para atingir um comprimento de até 10 nm. Entretanto sabe-se que a condição T6I4-65 é rica em fases η' (bem como a condição RRA), além disso nas imagens (Figura 9 a Figura 11), há evidência que há muitas partículas com a forma típica da fase η' , mas com comprimentos superior de 20 nm. Segundo os autores Buha et al. (2008) e Chen et al. (2013), a liga AA7050 sob a condição T6I4-65 apresenta uma predominância de precipitados da fase η' .

Foi realizada uma análise de EDS num desses precipitados (ver Figura 12), a relação de Zn / Mg foi de 0,86, mesmo para a fase η' é um valor baixo, uma vez que os valores típicos

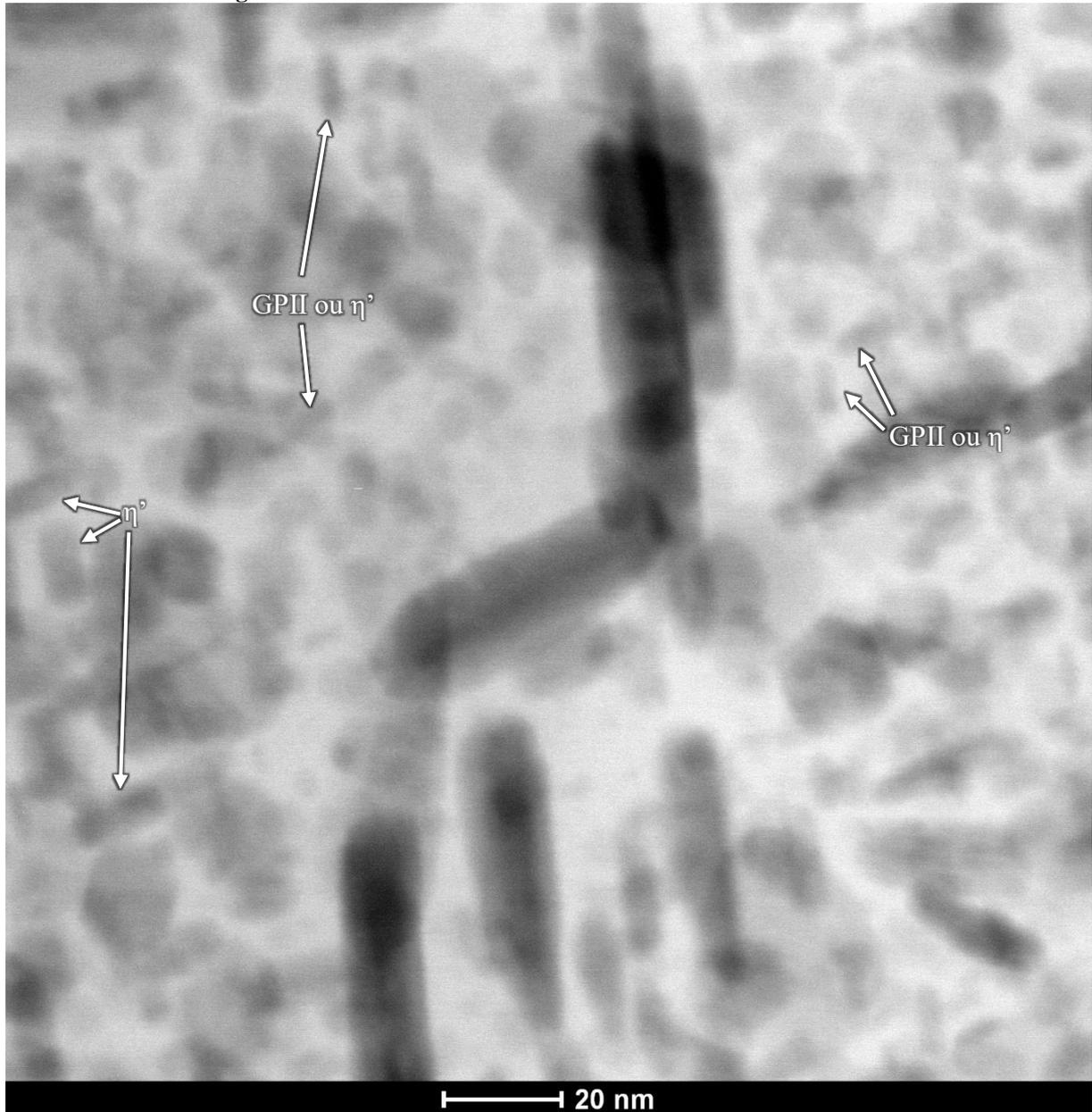
são de 1 a 1,3 (acima de 1,5 para a fase η). Mas dado o formato, o tamanho da partícula e o fato da condição T6I4-65 (em condições similares a realizada nesse trabalho) ser conhecida pela sua alta concentração de fase η' , leva a crer que aquele precipitado é de fato uma fase η' . Seu comprimento foi maior do que o comum na literatura, sendo de 65 ou 86 nm, por formar algo parecido com um contorno logo acima da caixa 1 na Figura 12, ficando difícil distinguir se há duas ou apenas uma partícula.

Figura 12 - Imagem em campo escuro (DF) com seleção de áreas a serem analisadas via EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia), AA7050 envelhecida na condição T6I4-65



Fonte: Autoria própria.

Figura 13 - STEM, imagem de campo claro (BF), liga AA7050 envelhecida na condição T6I4-65, ampliação da mesma área da imagem anterior



Fonte: Autoria própria.

Outro resultado que leva a crer que de fato a grande maioria dos precipitados da condição T6I4-65 é da fase η' e não η , são as curvas de DSC das 5 condições RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%, Gráfico 11. Analisando-as percebe-se que a condição T6I4-65 apresenta uma curva consideravelmente diferente em relação ao da condição T7451, essa rica em fase η . A condição T6I4-65 assim como a RRA apresentaram picos nítidos para a dissolução da fase η' e da zona GPII (possivelmente também da zona GPI), o pico endotérmico a aproximadamente 190 °C.

E por último, era esperado uma predominância da fase η' , já que muitas das zonas GP evoluem para a fase η' durante o segundo envelhecimento realizado a 65 °C, mas essa temperatura não é alta o suficiente para promover a precipitação da fase η . Enquanto o primeiro envelhecimento a 130 °C interrompido a 15 min é muito curto para a formação da fase η .

A condição T6I4-65 assim como a RRA apresentaram um alto valor pra microdureza em relação a ligas de alumínio. Entretanto no trabalho de Carvalho e Martins (2018) a condição T6I4-65 obteve uma redução para no limite de escoamento e no limite de resistência a tração em relação a condição comercial T7451, de 8,5% e 10,9% respectivamente, entretanto apresentou uma melhora significativa na ductilidade, um incremento de 38,7%.

A identificação completa dos precipitados apenas por imagens de campo claro / escuro e HRTEM não mostrou ser uma forma completamente confiável. Um exemplo dessa dificuldade é o caso mostrado no trabalho de Chung et al. (2018), um único precipitado foi identificado sendo η' em um dos lados e no outro lado sendo a fase η , isso foi concluído via análise de EDS. A identificação das fases foi possível através de EDS e do padrão de difração observado quando as diferentes áreas do precipitado tiveram suas FFT (transformada rápida de Fourier) calculadas separadamente.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou o efeito do multiestágio de envelhecimento da liga AA7050 nas condições RRA, T6I4-65, T7451, RRA 2% e T6I4-65 2%, essas duas últimas com deformação prévia de 2%, através de uma etapa de laminação depois da têmpera e antes dos estágios de envelhecimento. Os resultados podem ser assim resumidos:

As análises de microdureza mostraram que a condição RRA apresentou valores mais elevados quando comparado a condição T6I4-65. Inclusive comparando a evolução dos dois tratamentos ao longo do segundo envelhecimento, aonde a RRA sempre se manteve superior em relação a T6I4-65.

Através dos resultados das análises de DSC da RRA com 2% de deformação antes do envelhecimento, foi possível observar que a deformação contribuiu para aumentar a dissolução de zonas GP e fase η' , conseqüentemente diminuindo o pico exotérmico de precipitação de fase η para a condição RRA 2%. Entretanto não teve efeito aparente na condição T6I4-65 e nenhum efeito para ambas as condições nos valores de microdureza.

Dos resultados das análises de DSC, a primeira etapa de envelhecimento da condição T6I4-65 produziu um pequeno pico endotérmico indicando zonas GPI e GPII e a fase η' . Para a condição RRA o efeito da primeira etapa de envelhecimento foi mais significativo, isso é observado pela maior concentração de zonas GP e da fase η' ao longo de todo o processo de envelhecimento.

A etapa de reversão da condição RRA demonstrou ser capaz de dissolver uma quantidade considerável de zonas GP (considerando o tempo de apenas 20 minutos), a princípio sem alterar os precipitados η' e η . Conseqüentemente, contribui no aumento da densidade de átomos de solutos na matriz após a reversão para a RRA, pois novas zonas GP irão se formar e crescer no segundo envelhecimento a 65 °C, temperatura essa que propicia a formação de zonas GPII.

Para a condição T6I4-65, novas zonas GP também se formam no segundo envelhecimento, o que fica muito evidente, já que o pico endotérmico que indica a dissolução das zonas GP e fase η' cresce de maneira significativa durante o segundo envelhecimento. Mostrando que o primeiro envelhecimento a 130 °C é mais eficiente (considerando seu menor tempo) na criação das zonas GP e de precipitados da fase η' do que o segundo envelhecimento a 65 °C.

As análises de MET mostram que ambas condições RRA e T6I4-65 apresentam quantidades relativamente similares de zonas GP e da fase η' ao final do tratamento térmico

como um todo. Mas percebe-se que a principal diferença está nos tamanhos destes precipitados, na condição T6I4-65 os precipitados são consideravelmente maiores do que os encontrados na RRA. Esse aumento de tamanho está associado ao segundo envelhecimento, já que início do segundo envelhecimento, a condição T6I4-65 tem mais átomos de soluto dissolvidos na matriz do que a condição RRA, o que proporciona um maior crescimento dos precipitados, ao invés de serem gerados novos precipitados. Consequentemente, a condição RRA produziu menor espaçamento de PFZ e maior densidade de precipitados quando comparado com a condição T6I4-65.

A condição T7451 não apresentou quantidades significativas de zonas GP ou precipitados da fase η' durante as análises via DSC, o que faz sentido, pois trata-se de uma condição superenvelhecida rica em precipitados da fase η .

Através da ampla análise de trabalhos anteriores realizados na área, as melhores formas de identificação das partículas das zonas GPI e GPII, dos precipitados das fases η' e η e do dispersóide Al_3Zr , se dá pela combinação de espectros de difração (DP) com imagens de campo claro e HRTEM. Os espectros de difração são especialmente úteis em algumas orientações específicas, como a [1 0 0], a [1 1 1] e a [1 1 0]. As imagens em projeções da família de planos [1 1 0], são especialmente valiosas, pois a zona GPII e as fases η' e η se orientam nos planos [1 1 1]. Entretanto, mesmo em imagens sem uma orientação específica, a direcionalidade dos precipitados facilita a identificação dos mesmos.

Os resultados de DSC e microdureza mostraram que a condição RRA atinge 90% da sua microdureza nas primeiras horas do 2º envelhecimento, isto indica que a condição RRA com a etapa de re-envelhecimento com tempo em torno de 24 horas já alcança os objetivos esperados, sem muita necessidade dos dois meses de envelhecimento utilizados.

REFERÊNCIAS

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. Tradução: Vertice translate (cap. 1-13, 17 e finais) e All tasks (cap. 14-16). São Paulo, SP: Cengage Learning, 2008.

ANÁLISES térmicas. Como interpretar curvas de TGA e DSC. Disponível em: <analise-termicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>. Acesso em: 10 out. 2017.

ASM International. **ASM Handbook volume 2 properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials**. 4th printing (1995). ASM International, 1997.

ASM International. **ASM Handbook volume 4 heat treating**. 3rd printing (1995). ASM International, 1998.

ASTM International. **ASTM E92 - 82 (2003)**: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. 2003.

ASTM International. **ASTM E112 - 96 (2000)**: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 2000.

ASTM International. **ASTM E1382 - 97 (1997)**: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. 1997.

BERG, L. K.; GJØNNES, J.; HANSEN, V.; LI, X. Z.; KNUTSON-WEDEL, M.; WATERLOO, G.; SCHRYVERS, D.; WALLENBERG, L. R. GP-Zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging. **Acta Materialia**, Vol 49, i. 17, p 3443-3451, Oct. 2001.

BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering Materials: Properties and selection**. Upper Saddle River, NJ, EUA: Prentice Hall, 2002.

BUHA, J.; LUMLEY, R. N.; CROSKY, A. G. Secondary ageing in an aluminium alloy 7050. **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, p. 1-10, Sept. 2008.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio M. S. Soares. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2011.

CALLISTER Jr., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

CARVALHO, A. L. M.; MARTINS, J. P. Effect of Interrupted Ageing and Retrogression-Reageing Treatments on Fatigue Crack Growth with a Single Applied Overload in 7050 Aluminum. **Materials Research**, v. 21, n. 3. 2018.

CASTRO, J. T. P. de; MEGGIOLARO, M. A. **Fadiga: Técnicas e Práticas de dimensionamento Estrutural sob Cargas Reais de Serviço**. v. 1 Iniciação de trincas. 2009.

CHANG, Y.. **Crystal Structure and Nucleation Behavior of {111} Precipitates in an Al-3.9Cu-0.5Mg-0.5Ag Alloy**, Ph.D. thesis, Department of Materials Science and Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1993.

CHEN, Y.; WEYLAND, M.; Hutchinson, C. R. The effect of interrupted aging on the yield strength and uniform elongation of precipitation-hardened Al alloys. **Acta Materialia**, v. 61, i.15, p. 5877-5894, Sept. 2013.

CHUNG, T.; YANG, Y.; HUANG, B.; SHI, Z.; LIN, J.; OHMURA, T.; YANG, J. Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and in-situ nucleation in AA7050 aluminium alloy. **Acta Materialia**, v. 149, p. 377-387, May. 2008.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Tradução: Antonio S. S. Silva; Luiz H. Almeida; Paulo E. V. Miranda. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois, 1981.

ENGDAHL, T.; HANSEN, V.; WARREN, P. J.; STILLER, K. Investigation of fine scale precipitates in Al–Zn–Mg alloys after various heat treatments. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, i. 1, p. 59-64, Apr. 2002.

FLEGLER, S. L.; HECKMAN Jr., J. W.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and transmission Electron Microscopy: an indrotuction**. New York, NY, USA: Oxford University Press, 1993.

GUO, W.; GUO, J.; WANG, J.; YANG, M.; LI, H.; WEN, X.; ZHANG, J. Evolution of precipitate microstructure during stress aging of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 634, p. 167-175, May 2015.

HÖENE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F. **Differential Scanning Calorimetry**. 2nd ed. Berlin / Heidelberg / New York: Springer Verlag, 2003.

JACUMASO, Sheila C. **Caracterização microestrutural das partículas de segunda fase de uma liga de alumínio AA7050 nas condições T7451, T6 e T6I4-65**. 2014. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2014.

LI, J. F.; BIRBILIS, N.; LI, C. X.; JIA, Z. Q.; CAI, B.; ZHENG, Z. Q. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7150. **Materials Characterization**, v. 60, i. 11 p. 1334-1341, Nov. 2009.

LI, X. M.; STARINK, M. J. DSC Study on Phase Transitions and Their Correlation with Properties of Overaged Al-Zn-Mg-Cu Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 6, p. 977-984, June 2012.

LI, X. Z.; HANSEN, V.; GJØNNES, J.; WALLENBERG, L. R. HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys. **Acta Materialia**, v. 47, n. 9, p. 2651-2659, July 2001.

LIMA, L. O. R de. **Estudo sobre o tratamento térmico de envelhecimento interrompido T6I4-65 e influência na propagação de trinca por fadiga em uma liga de alumínio AA7050**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2014.

LIU, Y.; JIANG, D. M.; LI, W. J. The effect of multistage ageing on microstructure and mechanical properties of 7050 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 408-418, June 2016.

MAZZER, E. M.; AFONSO, C. R. M.; GALANO, M.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy reprocessed by spray-forming and heat treated at peak aged condition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 169-173, Dec. 2013.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Materials behavior of materials**. 2nd ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2009.

MOTHÉ, C. G. **Análise térmica de materiais**. São Paulo, SP: Artliber, 2009.

OLIVEIRA Jr., A. F.; BARROS, M. C.; CARDOSO, K. R.; TRAVESSA, D. N. The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminium alloys. **Materials Science & Engineering**, v. 379, p. 321-326, Aug. 2004

PARK, J. K.; ARDELL, A. J. Correlation between Microstructure and Calorimetric Behavior of Aluminum Alloy 7075 and Al-Zn-Mg Alloys in Various Tempers. **Materials Science and Engineering A**, v. 114, p. 197-203, Jul. 1989.

PENG, X.; GUO, Q.; LIANG, X.; DENG, Y.; GU, Y.; XU, G.; YIN, Z. Mechanical properties, corrosion behavior and microstructures of a nonisothermal ageing treated Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 688, p. 146-154, Mar. 2017.

RAYNES, R.. **Optical Microscopy of Materials**. New York, NY, USA: Springer, 1984.

SHA, G.; CERESO, A. Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050). **Acta Materialia**, v. 52, i. 15, p. 4503-4516, Sept. 2004

STILLER, K.; WARREN, P. J.; HANSEN, V.; ANGENETE, J.; GJØNNES, J. Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100° and 150°C. **Materials Science and Engineering: A. Acta Materialia**, v. 270, i. 1, p. 55-63, Sept. 1999.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. Barry. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2nd ed. New York, NY, USA: Springer, 2009.

YANG, W.; JI, S.; WANG, M.; LI, Z. Precipitation behaviour of Al-Zn-Mg-Cu alloy and diffraction analysis from η' precipitates in four variants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 623-629, Oct. 2014.

YANG, W.; JI, S.; ZHANG, Q.; WANG, M. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy under various ageing conditions and interface analysis of η' precipitate. **Materials & Design**, v. 85, p. 752-761, Nov. 2015.

ZHAO, H.; GEUSER, F.; SILVA, A. K.; SZCZEPANIAK, A.; GAULT, B.; PONGE, D.; RAABE, D. Segregation assisted grain boundary precipitation in a model Al-Zn- Mg-Cu alloy. **Acta Materialia**, v. 156, p. 318-329, Sept. 2018.