

## ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO EM UMA LIGA Al-0,2%p.Zr DURANTE O ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO

*Pedro Henrique Lamarão Souza<sup>a</sup>, José Maria do Vale Quaresma<sup>b</sup>, Carlos Augusto Silva de Oliveira<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Universitário João David Ferreira Lima, Rua Delfino Conti, s/n, Trindade, Florianópolis – SC, CEP: 88040-900

<sup>b</sup>Universidade Federal do Pará – UFPA, Campus Guamá, Rua Augusto Corrêa, nº 01, Guamá, Belém – PA, CP 479, CEP: 66075-110

*O endurecimento por precipitação de uma liga Al-0,2p.%Zr foi estudado. O material foi fundido convencionalmente na temperatura de 1120 K, passando por desgaseificação e vazamento em um molde de Cu. Os lingotes produzidos foram submetidos a tratamentos térmicos isotérmicos nas temperaturas de 650 ou 700 K. Foram realizados ensaios de microdureza com uma carga de 1,96 N e análise microestrutural em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1011. Observou-se que os resultados de microdureza foram maiores nas temperaturas de 650 K, e que o endurecimento ocorreu devido à precipitação do  $Al_3Zr$ , que apresentou raios médios menores do que  $\sim 11$  nm. O contraste de Ashby-Brown, de precipitados coerentes e contornos de antifase foram observados na microestrutura. Determinou-se que o mecanismo de Orowan está agindo durante o endurecimento por precipitação para os precipitados encontrados.*

**Palavras-chave:** ligas de alumínio, precipitação, endurecimento.

### INTRODUÇÃO

Ligas de Al baseadas no sistema Al-Zr apresentam características que as tornam adequadas a aplicações para elevadas temperaturas, como: baixa solubilidade no sólido, baixa difusão de soluto, baixo desajuste precipitado/matriz e baixa energia interfacial do precipitado<sup>(1,2)</sup>. Há estudos indicando seu uso como condutores elétricos termorresistentes<sup>(3)</sup>, e para a indústria aeroespacial e automotiva em temperaturas de até 673 K<sup>(4)</sup>.

O endurecimento das ligas Al-Zr, após envelhecimento, é causado pela precipitação de  $Al_3Zr$  de estrutura  $L1_2$  (cfc)<sup>(5-7)</sup>, um composto intermetálico ordenado, termodinamicamente estável e coerente com a matriz de Al<sup>(1)</sup> que confere endurecimento ao material mesmo após longos períodos de tratamento térmico (400h) a temperaturas como  $0,75T_f$ <sup>(8)</sup>.

Disso, o objetivo deste estudo é analisar a microestrutura, o comportamento mecânico e os mecanismos de endurecimento por precipitação de uma liga Al-0,2%p.Zr envelhecida artificialmente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O lingote foi fundido em um forno mufla na temperatura de 1120 K, em seguida houve homogeneização e desgaseificação do metal com gás inerte (Ar) e em seguida vazado em um molde de Cu resfriado com água. Subsequentemente, as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 650 ou 700 K ( $\pm 1$  K) por 4, 12, 24, 100 e 400 h seguindo resfriamento em água à temperatura ambiente. A análise química foi realizada em um espectrômetro óptico de massa BRUKER Q4 TASMAN. A composição da liga apresenta-se na Tab. 1.

**Tabela 1.** Composição química da liga Al-0,20%p.Zr (Fonte: autores).

Zr	Fe	Si	Outros	Al
0.23	0.10	0.05	0.05	99.57

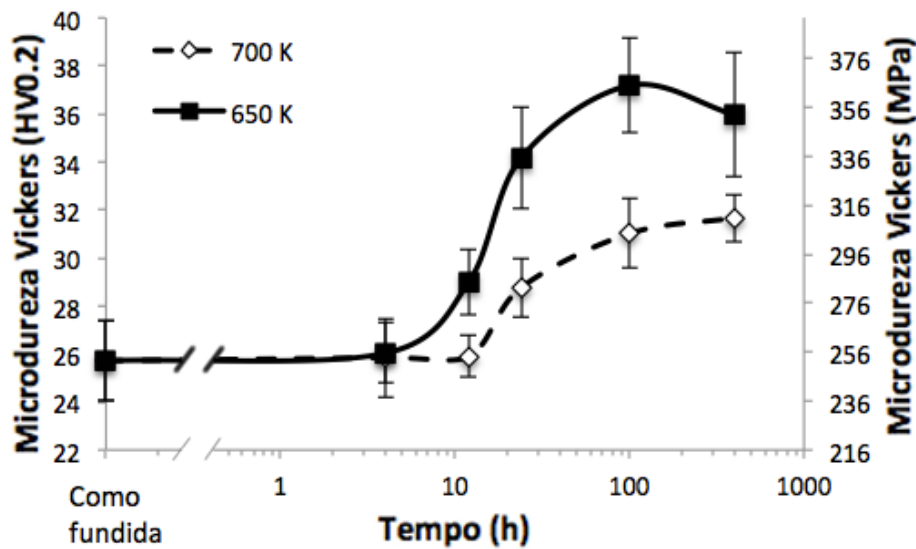
Ensaio de microdureza foram realizados à temperatura ambiente em amostras metalograficamente polidas, utilizando um equipamento SHIMADZU HMV-2 com carga de 1,96 N. 20 ensaios de microdureza foram realizados em cada amostra.

As análises microestruturais foi realizadas nas amostras envelhecidas a 100 h, utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão – MET JEOL JEM 1011, com 100 kV de voltagem de aceleração. As amostras preparadas foram discos de ~100  $\mu\text{m}$  de espessura, os quais foram eletropolidos em um equipamento Struers Tenupol 5 de jateamento duplo, com um eletrólito de 2/3 de álcool metílico e 1/3 de ácido nítrico. Técnicas de campo claro, campo escuro e difração de área selecionada – SADP foram empregadas na caracterização. 20 campos foram analisados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta a evolução da microdureza devido ao envelhecimento isotérmico a 650 ou 700 K. No eixo y da direita, os valores de microdureza foram convertidos para MPa, conforme apresentado por Knipling<sup>(9)</sup>. Observa-se que as amostras começaram a endurecer após 12 e 24 h de tratamento térmico para os envelhecimentos a 650 e 700 K, respectivamente. Em ambas temperaturas, as amostras atingiram pico de microdureza a 100 h. Após 400 h, considera-se que os

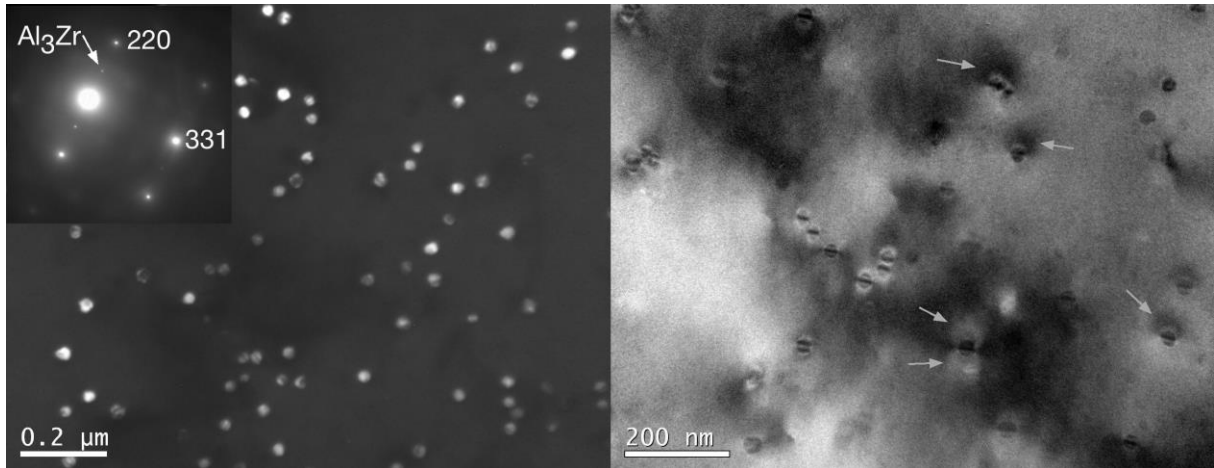
valores de microdureza permaneceram constantes. As amostras envelhecidas a 650 K apresentaram maior microdureza devido a que nesta temperatura os raios dos precipitados são menores, e a fração volumétrica de precipitados é maior do que a 700 K. Isto ocorre devido à solubilidade no sólido ser menor a menores temperaturas<sup>(10)</sup>.



**Figura 1.** Microdureza Vickers para amostras envelhecidas a 650 ou 700 K (Fonte: autores).

A Fig. 2a apresenta o campo escuro dos precipitados  $Al_3Zr$  de escala nanométrica obtidos por MET. No canto superior esquerdo da Fig. 2a encontra-se seu padrão de difração. A Fig. 2b o campo claro dos precipitados, os quais apresentam deformações de coerência com a matriz (contraste de Ashby-Brown)<sup>(8)</sup>, conforme indicado pelas setas. Também, na Fig. 2b os precipitados apresentam linhas sem contraste ao longo da mesma direção. Tal característica é identificada como contornos de antifase, os quais são defeitos planares gerados no início da transição estrutural  $L1_2 \rightarrow D0_{23}$ <sup>(10)</sup>. O raios médios dos precipitados -  $\langle \bar{r} \rangle$  após 100 h de envelhecimento foram:  $6,7 \pm 1,0$  e  $11,4 \pm 1,3$  nm para 650 e 700 K, respectivamente.

O endurecimento por precipitação ocorre devido a interações entre precipitados e discordâncias. Tais interações podem ser classificadas como mecanismos de cisalhamento ou de formação de anéis de discordâncias (Mecanismo de Orowan)<sup>(11, 12)</sup>. A contribuição de cada mecanismo atuante para o endurecimento dependerá do raio dos precipitados e/ou de sua fração volumétrica.



**Figura 2.** Imagens de MET de uma amostra envelhecida a 700 K por 100 h, apresentando precipitados  $\text{Al}_3\text{Zr}$   $L1_2$  (a) imagens de campo escuro com SADP e (b) imagem de campo claro (Fonte: autores).

A Eq. A<sup>(11)</sup> representa o incremento na resistência de um material devido ao mecanismo de Orowan ( $\Delta\sigma_{ow}$ ), onde  $M = 3,06$  é o fator de Taylor para cristais cfc<sup>(13)</sup>,  $G_{Al} = 25,4$  GPa é o módulo de cisalhamento para a matriz<sup>(14)</sup>,  $b = 0,286$  nm o vetor de Burgers<sup>(15)</sup>,  $\nu_{Al} = 0,345$ <sup>(16)</sup> é o módulo de Poisson para a matriz.  $L$  é o espaçamento efetivo entre precipitados (Eq. B)<sup>(17)</sup>, onde  $f$  é a fração volumétrica.

$$\Delta S_{ow} = M \frac{0.8G_{Al}b}{2\rho(1-\nu_{Al})^{1/2}L} \ln\left(\frac{2\langle\bar{r}\rangle}{b}\right) \quad (\text{A})$$

$$L = \left(\sqrt{\frac{2\rho}{3f}} - \frac{\rho}{2}\right)\langle\bar{r}\rangle \quad (\text{B})$$

Entre os mecanismos de cisalhamento, há: endurecimento por módulo, endurecimento por coerência e endurecimento por ordem química<sup>(5,7)</sup>.

O endurecimento por módulo acontece quando uma discordância atinge a superfície externa de um precipitado e inicia seu cisalhamento. A contribuição deste mecanismo para o aumento de resistência do material ( $\Delta\sigma_{mod}$ ) é dada pela Eq. C<sup>(17)</sup> e é proporcional ao módulo da diferença entre os módulos de cisalhamento do precipitado e da matriz<sup>(17)</sup>, onde  $G_p = 68$  GPa<sup>(14)</sup>.  $\Gamma$  é a energia de deformação de uma discordância (Eq. D)<sup>(16)</sup>.

$$\Delta S_{mod} = 5,5 \cdot 10^{-3} Mb (\Delta G)^{3/2} \left(\frac{f}{G}\right)^{1/2} \left(\frac{\langle\bar{r}\rangle}{b}\right)^{0,275} \quad (\text{C})$$

$$G \gg \frac{G_{Al} b^2}{2} \quad (D)$$

O endurecimento por coerência é originado pela interação entre os campos de tensão de precipitados com discordâncias. O aumento de resistência devido a este mecanismo ( $\Delta\sigma_{coe}$ ) é dado pela Eq. E<sup>(11,17)</sup>, onde  $\chi = 2,6$  é uma constante<sup>(17)</sup> e  $\varepsilon$  (Eq. F)<sup>(11,17)</sup>, é um parâmetro de desajuste, onde  $\nu_p = 0,240$ <sup>(18)</sup> é o módulo de Poisson do precipitado e  $\delta$  (Eq. G)<sup>(19)</sup> o desajuste absoluto entre precipitado e matriz, onde  $a_{Al} = 4,0495 \text{ \AA}$ <sup>(20)</sup> e  $a_p = 4,08 \text{ \AA}$ <sup>(19)</sup> são os parâmetros de rede do Al e do Al<sub>3</sub>Zr L1<sub>2</sub> respectivamente.

$$\Delta S_{coh} = M C (e G_{Al})^{3/2} \left( \frac{\langle \bar{r} \rangle f b}{G} \right)^{1/2} \quad (E)$$

$$e = \left| d \left[ 1 + \frac{2 G_{Al} (1 - 2 \nu_p)}{G_{Al} (1 + \nu_p)} \right] \right| \quad (F)$$

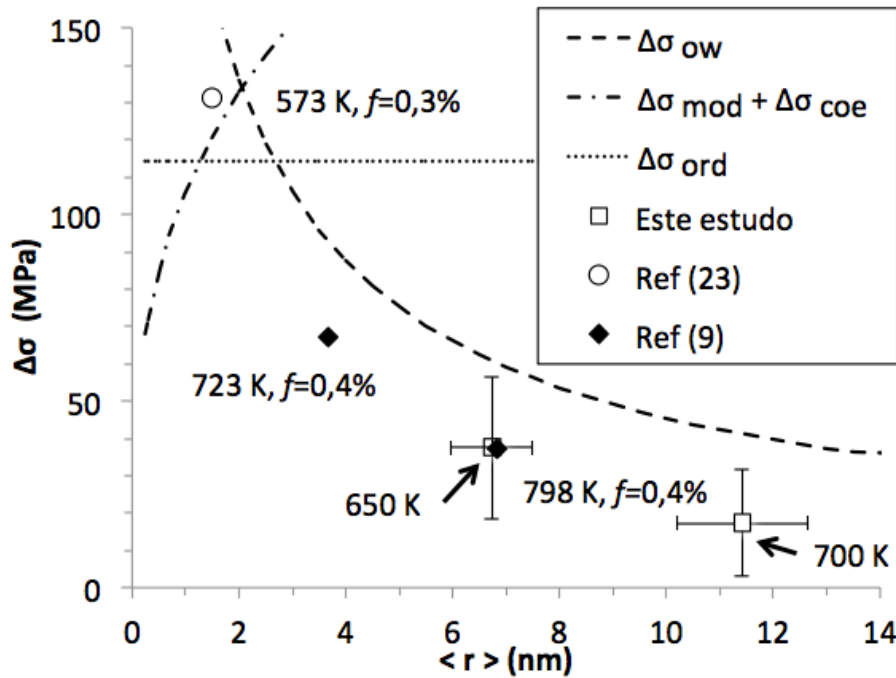
$$d = 2 \left| \frac{a_{Al} - a_p}{a_{Al} + a_p} \right| \quad (G)$$

No endurecimento por ordem química os contornos de antifase têm um papel importante. Em ligas ordenadas eles podem ser formados durante uma transformação ordem-desordem ou por cisalhamento<sup>(21)</sup>. O endurecimento por este mecanismo ocorre quando uma discordância cisalha um precipitado ordenado, criando um contorno de antifase no seu plano de deslizamento. O aumento de resistência devido à ordem química ( $\Delta\sigma_{ord}$ ) é dado pela Eq. H<sup>(17)</sup>. Onde  $\gamma_{APB} = 0,445 \text{ J/m}^2$  é a energia necessária para a formação de um contorno de antifase<sup>(5)</sup>.

$$\Delta S_{ord} = M \frac{g_{APB}}{2b} \left( \frac{3\rho f}{8} \right)^{1/2} \quad (H)$$

A Fig. 3 representa o aumento de resistência devido às Eq. A, C, E e H, em função do raio do precipitado, usando  $f = 0,002$ , um valor definido pela regra da alavanca como uma aproximação para a fração volumétrica do Al<sub>3</sub>Zr de equilíbrio. Os valores experimentais deste estudo usados na Fig. 3 são os valores de microdureza para 100 h de tratamento térmico, multiplicados por um fator de 1/3

para conversão entre microdureza e resistência<sup>(22)</sup>. Na Fig. 3, o mecanismo atuante será o que apresenta menor contribuição para o endurecimento<sup>(5,23)</sup>, implicando que para as amostras estudadas, o mecanismo de Orowan está ocorrendo. O mesmo pôde ser observado no trabalho de Knipling<sup>(9)</sup>, para uma liga Al-0,34%p.Zr. Dados do trabalho de Knipling et al.<sup>(23)</sup>, contudo, indicam que em uma liga Al-0,34%p.Zr-0,16%p.Sc, o endurecimento por ordem ocorrerá em precipitados mais finos.



**Figura 3.** Contribuições para o aumento de resistência em função do raio dos precipitados (Fonte: autores).

## CONCLUSÕES

A liga estudada apresentou precipitados  $Al_3Zr$  coerentes e homogeneamente distribuídos na matriz. Estes contribuem para o endurecimento da liga e apresentam elevada estabilidade térmica.

Nas condições de envelhecimento estudadas para a liga, o mecanismo de endurecimento de Orowan está ocorrendo. Foi determinado teoricamente que a transição entre cisalhamento e contorno em ligas de Al-Zr endurecidas por precipitados  $Al_3Zr$   $L_{12}$  ocorre para precipitados de raio  $\sim 3,1$  nm.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à CAPES pela bolsa de doutorado, ao CNPq pelo financiamento do projeto intitulado “Estudo dos mecanismos de endurecimento em ligas Al-Zr e Al-Zr-Mg” e ao LCME/UFSC pela utilização do MET.

## REFERENCES

1. KNIPLING, K. E., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N., Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 97(3), pp.246-265. 2006.
2. ZEDALIS, M. S., FINE, M. E. Precipitation and Ostwald Ripening in Dilute Al Base-Zr-V Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 17A, pp.2187-2198. 1986.
3. ZHOU, W. W., CAI, B., LI, W. J., LIU, Z. X., YANG, S. Heat-resistant Al-0.2Sc-0.04Zr Electrical Conductor *Materials Science and Engineering A*, 552 2012: pp. 353 – 358.
4. BOOTH-MORRISON, C., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Coarsening resistance at 400°C of precipitation-strengthened Al-Zr Sc-Er alloys. *Acta Materialia*, 59, pp.7029-7042. 2011.
5. LEFEBVRE, W., MASQUELIER, N., HOUARD, J., PATTE, R., ZAPOLSKY, H. Tracking the path of dislocations across ordered Al<sub>3</sub>Zr nano-precipitates in three dimensions. *Scripta Materialia*, 70, pp.43-46. 2014.
6. ZHANG, Y., ZHOU, W., GAO, H., HAN, Y., WANG, K., WANG, J., SUN, B., GU, S., YOU, W. Precipitation evolution of Al-Zr-Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia*, 69, pp.477-480. 2013.
7. KNIPLING, K. E., SEIDMAN, D. N., DUNAND, D. C. Ambient- and high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al-0.06Sc, Al-0.06Zr and Al-0.06Sc-0.06Zr (at.%) alloys. *Acta Materialia*, 59, pp.943-954, 2011.
8. KNIPLING, K. E., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A, pp.2522-2563. 2007a.
9. KNIPLING, K. E. *Development of a Nanoscale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates*, 2006. 241p. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Northwestern University, Evanston, IL. 2006.
10. KNIPLING, K. E., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375-425 °C. *Acta Materialia*, 56, pp.114-127. 2007b.
11. EMBURY, J. D., LLOYD, D. J., RAMACHANDRAN, T. R. Strengthening Mechanisms in Aluminum Alloys. In: VASUDEVAN, A. K., DOHERTY, R. D. *Aluminum Alloys – Contemporary Research and Applications*. São Diego. Academic Press. 1989, pp.579-604.
12. RUSSEL, A. M.; LEE, K. L. Strengthening Mechanisms. In: RUSSEL, A. M.; LEE, K. L. *Structure-Property Relations in Nonferrous Materials*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005a, pp. 28-37.
13. FROST, H. J., ASHBY, M. F. The F.C.C. Metals; Ni, Cu, Ag, Al, Pb and  $\gamma$ -Fe. In: FROST, H. J., ASHBY, M. F. Deformation-Mechanism Maps: *The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. 1982. Disponível em: <http://engineering.dartmouth.edu/defmech/> . Acesso em: 06/10/2015.
14. GEORGE, E. P., HORTON, J. A., PORTER, W. D., SCHNEIBEL, J. H. Brittle cleavage of L<sub>12</sub> trialuminides. *Journal of Materials Research*, 5(8), pp.1639-1648. 1990.

15. FROST, H. J., ASHBY, M. F. RATE-EQUATIONS. In: FROST, H. J., ASHBY, M. F. *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. 1982. Disponível em: <http://engineering.dartmouth.edu/defmech/> . Acesso em: 06/10/2015.
16. MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. Creep and Superplasticity. In: *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University Press, 2009, pp.653-712.
17. ARDELL, A. J. Precipitation Hardening. *Metallurgical Transactions A*, 16A. pp.2131-2165. 1985.
18. TIAN, T., WANG, X. F., LI, W. Ab initio calculations on elastic properties in L1<sub>2</sub> structure Al<sub>3</sub>X and X<sub>3</sub>Al-type (X=transition or main group metal) intermetallic compounds. *Solid State Communications*, 156, pp.69-75. 2013.
19. NESS, E. Precipitation of the metastable cubic Al<sub>3</sub>Zr-phase in subperitectic Al-Zr alloys. *Acta Metallurgica*, 20, pp.499-506. 1972.
20. ZEDALIS, M. S., FINE, M. E. Lattice parameter variation of Al<sub>3</sub>(Ti, V, Zr, Hf) in Al-2at.% (Ti, V, Zr, Hf) alloys. *Scripta Metallurgica*, 17, pp. 1247-1251. 1983.
21. MOURISCO, A. J. *Estudo de Mecanismos de Propagação de Discordâncias em Intermetálicos Ordenados Ni<sub>3</sub>Al pelo Método do Atrito Interno*, 1999. 143p. Tese (doutorado em reatores nucleares de potência e tecnologia do combustível nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-SP, São Paulo, SP. 1999.
22. TABOR, D. The physical meaning of indentation and scratch hardness. *British Journal of Applied Physics*, 7, pp. 157-166. 1956.
23. KNIPLING, K. E., KARNESKY, R. A., LEE, C. P., DUNAND, D. C., SEIDMAN, D. N. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr, and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Materialia*, 58, pp.5184-5195, 2010.

### PRECIPITATION HARDENING IN AN Al-0.2wt.%Zr ALLOY DURING ISOTHERMAL AGING

*The precipitation hardening of an Al-0.2wt.%Zr alloy was studied. The material was conventionally cast at the temperature of 1120 K, passing through degassing and pouring into a Cu mold. The produced ingots were subjected to isothermal artificial aging at temperatures of 650 or 700 K. Microhardness tests were carried out using a load of 1.96N and the microstructural analysis on a JEOL JEM 1011 transmission electron microscope. One observed that microhardness values are higher at 650 K, and that hardening occurred due to the precipitation of the Al<sub>3</sub>Zr, that presented mean radii smaller than 11 nm. The Ashby-Brown contrast, of coherent precipitates and antiphase boundaries, which are planar faults, were observed in the microstructure. It was determined that the Orowan mechanism is acting during precipitation hardening for the studied precipitates.*

**Keywords:** aluminum alloys, precipitation, hardening.