

ANA LAURA CRUZ FABIANO

**INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
MECÂNICAS DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

SÃO PAULO
2009

ANA LAURA CRUZ FABIANO

**INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
MECÂNICAS DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do diploma de graduação em
Engenharia

SÃO PAULO
2009

ANA LAURA CRUZ FABIANO

**INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
MECÂNICAS DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do diploma de graduação em
Engenharia

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Titular Angelo Fernando
Padilha

SÃO PAULO
2009

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer ao professor Fernando Angelo Padilha pela orientação, pelo estímulo e pelos conselhos durante todo trabalho.

Em seguida, gostaria de agradecer ao Sr. Francis Debladis, responsável pelo NMC, pela oportunidade de realizar um estágio na Nexans e por me acolher em sua equipe.

Agradeço o Sr. Emilien Comoret, tutor desse estágio, pelos conselhos e por sempre estar disponível quando me foi necessária sua ajuda.

Ao Sr. Jean-Bernard Vogt, professor da École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pelo apoio e estímulo durante a realização desse projeto.

Ao Sr. Denis Leroux, técnico em metalurgia, Sr. Nicolas Poulin, Sr. François Deprez e Sr. Jérémie Rebelo pelas dicas e pela ajuda no uso do laboratório de fundição, na operação dos equipamentos de análise e na preparação das amostras.

A toda equipe NMC assim como todos os outros estudantes que dividiram esses 6 meses de estágio comigo e a todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse projeto.

Resumo

Esse relatório apresenta o estudo da influência do zircônio nas propriedades elétricas e mecânicas do alumínio utilizado na fabricação de linhas de transporte de energia elétrica. A adição do zircônio ao alumínio tem como objetivo aumentar sua resistência mecânica quando submetido às altas temperaturas, o que permite o aumento da quantidade de energia transportada através dessas linhas. Tal melhora de propriedades mecânicas é consequência da formação de precipitados do tipo Al_3Zr . Assim, um estudo comparativo de amostras com diferentes quantidades de zircônio foi realizado a fim de determinar não somente a composição química ótima para a obtenção de uma liga com as características desejadas, mas também a determinação do melhor processo de fabricação dessa liga.

Durante o desenvolvimento desse projeto diversos tratamentos foram realizados. A evolução da precipitação foi acompanhada a partir de testes de condutividade elétrica e as propriedades mecânicas foram medidas a partir da realização de testes de tração. A microestrutura das amostras foi caracterizada com o auxílio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Palavras chave: Alumínio. Zircônio. Precipitação. Linhas aéreas de transmissão de energia.

Abstract

This report presents a study of the zirconium influence in aluminum alloys mechanical and electrical properties for overhead lines application. The target of this zirconium addition is to improve the aluminium resistance in high temperature application that allows a higher amount of transferred energy. The formation of Al₃Zr precipitates is responsible for these performances improve. Thereby, a comparative study between different zirconium content levels alloys have been done thus determining the chemical composition and fabrication procedure which provide the alloy with best mechanical and electrical properties.

During the project development, several heat treatments were made. Furthermore, the precipitation evolution was monitored by electrical conductivity measures and the mechanical properties were determined by tensile tests. Finally, the samples microstructure was characterized with the optical microscope, the scanning electronic microscope and also the transmission electronic microscope.

Key-Words: Aluminium. Zirconium. Precipitation. Overhead lines wire.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Deformação de linhas de transmissão de energia elétrica como conseqüência de trabalho a alta temperatura.....	13
Figura 1.2: Al_3Zr : estrutura DO_{23} (à esquerda) e estrutura L1_2 (à direita) [7].....	15
Figura 1.3: Diagrama de fases Al-Zr [7].....	16
Figura 1.4: Precipitados de Al_3Zr alinhados a discordâncias(MET-campo claro) [7].	17
Figura 2.1: Modelo do processo industrial de ligas Al-Zr.....	18
Figura 2.2: Forno à resistência utilizado para a preparação das amostras.....	21
Figura 2.3: Molde de grafite.....	21
Figura 2.4: Molde aquecido em forno à resistência elétrica, $T = 1000^\circ\text{C}$	22
Figura 2.5: Uso de um maçarico para evitar “pontos de frio” do molde.....	23
Figura 2.6: Funil utilizado na preparação laboratorial de amostras.....	23
Figura 2.7: Sistema de resfriamento controlado.....	24
Figura 2.8: Etapa de laminação.....	25
Figura 2.9: Trefilação.....	26
Figura 2.10: Comparação de propriedades elétricas das amostras brasileiras com amostras laboratoriais.....	27
Figura 2.11: Laminador laboratorial.....	29
Figura 2.12: Banco de trefilação.....	30
Figura 2.13: Diagrama de fases Al-Zr com indicação da temperatura adotada no tratamento de homogeneização. $T = 620^\circ\text{C}$	32
Figura 2.14: Diagrama de fases Al-Zr com indicação das temperaturas do 1º tratamento térmico.....	33
Figura 2.15: Ciclo térmico ao qual foram submetidas às amostras do 1º tratamento térmico.....	33
Figura 2.16: Diagrama de fases indicando as temperaturas do 2º tratamento térmico.....	34
Figura 2.17: Esquema do 2º tratamento térmico.....	35
Figura 2.18: Diagrama de fases que apresenta as temperaturas do tratamento de envelhecimento.....	36

Figura 3.1: Resultados do tratamento de homogeneização.....	39
Figura 3.2: Resultados do 1º tratamento térmico de precipitação.....	41
Figura 3.3: Relação entre a condutividade elétrica e a raiz quadrada do tempo de tratamento.....	43
Figura 3.4: Relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura. D_{Al^+} representa a autodifusão do alumínio e D_{Zr^+} e D_{Sc^+} representam a difusão das impurezas no alumínio [7]	45
Figura 3.5: Resultados das amostras tratadas a 350°C, 400°C, 450°C, 475°C e 500°C antes da trefilação.....	46
Figura 3.6: Resultados para as amostras tratadas a 350 °C.	48
Figura 3.7: Resultados das amostras tratadas a 350 °C e 500 °C.....	48
Figura 3.8: Condutividade elétrica das amostras após trefilação.....	49
Figura 3.9: Condutividade elétrica antes e após trefilação das amostras tratadas a 475 °C.....	51
Figura 3.10: Comparação entre os resultados das amostras brasileiras e das amostras laboratoriais antes da trefilação.....	55
Figura 3.11: Resultados das amostras laboratoriais após a trefilação e comparados com os resultados das amostras brasileiras.....	57
Figura 3.12: Resultado das amostras com alto teor de zircônio comparado com o resultado das amostras brasileiras.....	58
Figura 3.13: Amostras de alto teor de zircônio – antes de trefilação.....	59
Figura 3.14: Amostras de alto teor de zircônio – após trefilação.	60
Figura 3.15: Estado bruto de vazamento. a) MO. b) MEV – elétrons secundários.	61
Figura 3.16: Estrutura bruta de vazamento - MET – campo claro.	62
Figura 3.17: Distribuição de discordâncias. (a) Campo escuro. (b) Campo claro.	63
Figura 3.18: Células de discordâncias, provavelmente formadas durante a laminação a quente. MET – Campo claro.	64
Figura 3.19: Amostra homogeneizada - MEB.....	64
Figura 3.20: Amostras homogeneizadas a 620 °C durante 288 horas. MET – campo claro.	65
Figura 3.21: Precipitados de Al ₃ Zr (a) Tratamento térmico a 450 °C durante 100 horas. Campo escuro. (b) Tratamento térmico a 450 °C durante 190 horas. Campo claro.	67
Figura 3.22: Precipitados de Al ₃ Zr. Tratamento térmico a 475 °C durante 50 horas.	67

Figura 3.23: Precipitação heterogenia das amostras tratadas durante 100 horas a 450 oC. a) MET – Campo escuro b) MET – Campo escuro.	69
Figura 3.24: Microestrutura de amostra tratada a 450°C durante 100 horas. a) MET – campo escuro. b) MET – campo claro.	69
Figura 3.25: Distribuição de precipitados de amostras tratadas a 450 °C durante 190 horas. a) Poligonização da amostra. MET – campo escuro. b) Menor quantidade de precipitados. MET – campo escuro.....	71
Figura 3.26: Microestrutura após trefilação – tratamento térmico a 475 °C durante 50 horas.....	72
Figura 3.27: Contorno triplo de grão. Amostra tratada a 475 oC durante 50 horas. Depois trefilada até 3,3 mm. MET – Campo claro.	73
Figura 3.28: Formação de sub-grãos e discordâncias bloqueadas. MET – campo claro.	73
Figura 3.29: Microestrutura dos grupos 1 e 2. a) Estado bruto de vazamento. b) Após tratamento de homogeneização. c) Após tratamento térmico de 100 horas a 475 °C.	74
Figura 3.30: Microestrutura dos grupos 1 e 2. a) Estado bruto de vazamento. b) Após tratamento de homogeneização. c) Após tratamento térmico de 100 horas a 475 °C.	75
Figura 3.31: Parte superior e inferior das amostras Zr 47 e Zr 51 – MO.	77
Figura 3.32: Resultados do ensaio de tração	78
Figura 3.33: Teste de tração realizado nas amostras tratadas durante 50 horas a 475 °C.	81
Figura 3.34: Teste de tração realizado nas amostras tratadas durante 100 horas a 475 °C.....	82
Figura 3.35: Superfície de ruptura de amostras com "alta" concentração de zircônio.	83
Figura 3.36: Estado após tratamento de envelhecimento.	86
Figura 3.37: Microestrutura da amostra lamifil - MO.	89
Figura 3.38: Condutividade elétrica em função da taxa de encruamento.....	90
Figura 3.39: Resistência mecânica em função da taxa de encruamento.	91
Figura 3.40: Resultados das bobinas de amostras brasileiras – tratamento térmico à 475 °C durante 50 horas.	92

Figura 3.41: Resultados das bobinas de amostras brasileiras – tratamento térmico à 475 °C durante 100 horas..... 93

Figura A.1: Liga Mãe: Al-10%Zr..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Propriedades desejadas para a liga Al-Zr.....	13
Tabela 2.1: Especificações das amostras brasileiras.....	19
Tabela 2.2: Composição química das amostras brasileiras (%wt).....	19
Tabela 2.3: Propriedades mecânicas e elétricas das amostras brasileiras.....	20
Tabela 3.1: Resultados de medidas de dureza realizados antes e após tratamento térmico de homogeneização.....	40
Tabela 3.2: Equações que relacionam condutividade elétrica e tempo de tratamento térmico.....	43
Tabela 3.3: Comparação entre o valor real e experimental da condutividade elétrica do material.....	44
Tabela 3.4: Aumento de condutividade elétrica após a trefilação das amostras.....	52
Tabela 3.5: Taxa de encruamento após a trefilação de amostras com diferente diâmetro inicial.....	53
Tabela 3.6: Resultado do tratamento de homogeneização – Amostras Laboratoriais.....	53
Tabela 3.7: Composição química das amostras laboratoriais.....	54
Tabela 3.8: Composição química das amostras com "alta" concentração de zircônio.....	58
Tabela 3.9: Resultado do ensaio de tração das amostras com "alta" concentração de zircônio comparada com as amostras brasileiras.....	82
Tabela 3.10: Resultado do tratamento de envelhecimento realizado a 240 °C durante 400 horas.....	84
Tabela 3.11: Resultado do tratamento de envelhecimento realizado a 280 °C durante 1 hora.....	84
Tabela 3.12: Resultado do tratamento de envelhecimento: amostra com baixa concentração de zircônio.....	85
Tabela 3.13: Composição química das amostras brasileiras e das amostras lamifil.	86
Tabela 3.14: Resultados de condutividade elétrica.....	87
Tabela 3.15: Propriedades mecânicas da amostra Lamifil.....	88

Tabela 3.16: Lamifil ageing test results.....	88
Tabela 3.17: Teste de tração das bobinas brasileiras.....	94
Tabela 3.18: Resultado do tratamento de envelhecimento.....	94
Tabela 4.1: Comparação entre as propriedades alvo e as propriedades obtidas após tratamento térmico realizado à 475°C durante 50 e 138 horas. O diâmetro das amostras testadas é de 3,3 mm porém o tratamento térmico foi realizado quando as amostras tinham 9,5 mm.....	95

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
LISTA DE FIGURAS.....	4
LISTA DE TABELAS.....	8
SUMÁRIO	10
1. CONTEXTO DO ESTUDO	12
1.1 INTRODUÇÃO.....	12
1.2 LIGAS DE ALUMÍNIO-ZIRCONIO.....	14
1.2.1 Comportamento termodinâmico de ligas Al-Zr.....	14
1.2.1.1 Compostos metálicos de Al-Zr.....	14
1.2.1.2 Limite de Solubilidade	15
1.2.2. Cinética de ligas Al-Zr	16
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1 MATERIAIS.....	18
2.1.1 Amostras Brasileiras	18
2.1.2 Amostras Laboratoriais	20
2.2 MÉTODOS.....	28
2.2.1 Laminação	28
2.2.2 Trefilação	29
2.2.3 Condutividade Elétrica	30
2.2.4 Tratamentos Térmicos	31
2.2.5 Microscopia Óptica (MO)	36
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	38
2.2.8 Ensaio de tração	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 TRATAMENTO TÉRMICO	39
3.1.1 Amostras brasileiras.....	39
3.1.2 Amostras laboratoriais	53
3.2 ANÁLISE METALOGRÁFICA.....	60

3.2.1 Amostras Brasileiras	61
3.2.2 Amostras laboratoriais	74
3.3 TESTE DE TRAÇÃO	77
3.3.1Amostras Brasileiras	77
3.3.2 Amostras laboratoriais	81
3.4.TRATAMENTO DE ENVELHECIMENTO.....	83
3.4.1 Amostras brasileiras.....	83
3.4.2 Amostras Laboratoriais	85
3.4.3 Microestrutura do estado após tratamento de envelhecimento.....	85
3.5 AMOSTRAS LAMIFIL	86
3.6 TESTES COMPARATIVOS.....	89
3.7 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS BOBINAS DAS AMOSTRAS BRASILEIRAS.....	91
4. CONCLUSÃO	95
ANEXOS	99
ANEXO A: COMPARAÇÃO ENTRE A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ANTES E APÓS TREFILAÇÃO.	99
ANEXO B: ESTADO INICIAL DA LIGA MÃE.....	101

1. Contexto do Estudo

1.1 Introdução

O alto consumo de energia elétrica reflete seu caráter essencial para o desenvolvimento industrial, econômico e social do mundo moderno. Não é concebível a idéia de um mundo sem a eletricidade, tanto que uma das maiores preocupações da atualidade é uma provável falta de energia já que o seu consumo é maior que sua produção. Problemas de falta de energia e grandes black-outs são divulgados todos os dias pela mídia.

Porém, a insuficiente produção de energia elétrica não é a única causa dos black-outs. Uma segunda causa é a saturação das redes de transporte de energia elétrica, em especial nos países ricos (Europa, Austrália, EUA e Canadá) onde a instalação de novas torres de energia elétrica está proibida por leis de proteção ambiental. Além disso, a temperatura máxima de trabalho dos cabos elétricos é outro fator que limita a quantidade de energia elétrica que pode ser transportada, uma vez que o cabo é aquecido por efeito joule durante sua utilização.

Com a tecnologia mais importante disponível nos dias de hoje, a temperatura máxima de trabalho das linhas de transporte de energia elétrica é de 80°C. Se a quantidade de energia transportada aquecer o cabo acima dessa temperatura, ocorrerá uma transformação do material e, como consequência, o material apresentará uma queda em resistência mecânica. Essa degradação das propriedades mecânicas resulta numa maior deformação do cabo por fluagem, como mostra a figura 1.1. Quanto maior a deformação do cabo, maior sua flecha e menor será sua altura em relação ao solo. Estando mais próximo do solo, esse cabo poderá tocar algum obstáculo, como árvores, rompendo-se.

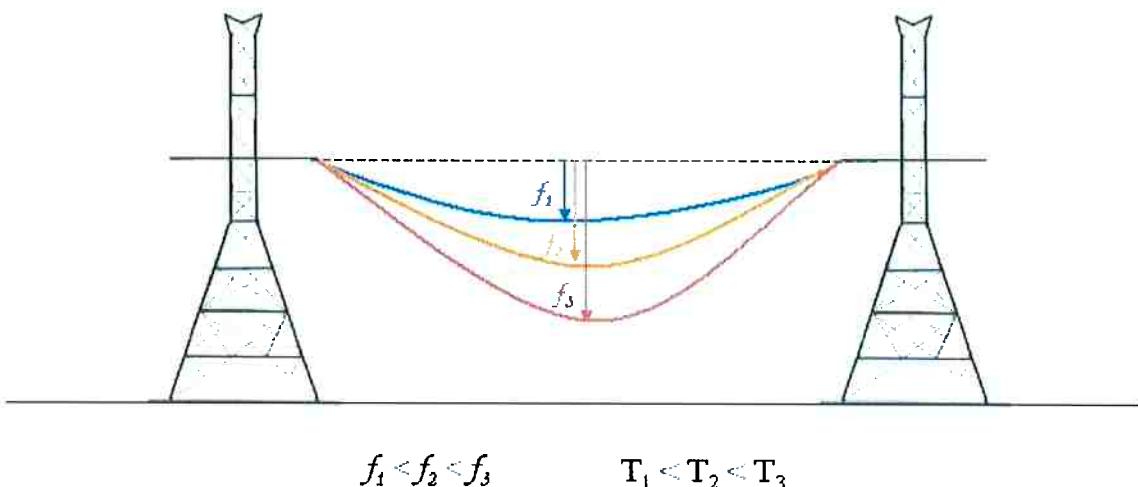


Figura 1.1: Deformação de linhas de transmissão de energia elétrica como consequência de trabalho a alta temperatura.

Como a instalação de novas torres de energia elétrica não é possível, a única solução para o problema de distribuição de energia é o desenvolvimento de uma nova liga metálica que apresenta uma maior resistência mecânica em altas temperaturas, permitindo o transporte de uma maior quantidade de energia elétrica. Estudos recentes mostram que a adição de zircônio aumenta o desempenho do alumínio em altas temperaturas devido à formação de precipitados nanométricos de Al_3Zr que bloqueiam a movimentação de discordâncias, evitando a transformação do material e uma possível mudança de propriedades mecânicas.

O projeto desenvolvido durante esse período de estágio na Nexans tem como objetivo, o estudo da influência do zircônio nas propriedades mecânicas e elétricas do alumínio a fim de determinar a melhor composição química e o melhor processo de obtenção dessa liga. As propriedades alvo desejadas para essa liga estão apresentadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Propriedades desejadas para a liga Al-Zr.

	Alvo
Condutividade elétrica σ_{ele} (%IACS)	60
Resistência Mecânica Rm (MPa)	162
Alongamento ϵ (%)	1.7

1.2 Ligas de alumínio-zirconio

Zircônio, quando adicionado ao alumínio ou às ligas de alumínio promove a formação de precipitados finos e ordenados. Esses precipitados diminuem a susceptibilidade de recristalização do material. Com isso, o material poderá ser usado a alta temperatura sem apresentar uma deterioração de suas propriedades mecânicas.

Esse poder anti-recristalizante será tão maior quanto maior for a densidade, menor for tamanho e mais homogênea for a distribuição dos precipitados. Assim sendo, as características finais da liga estão intimamente relacionadas com o estado de precipitação do material.

1.2.1 Comportamento termodinâmico de ligas Al-Zr

Para uma melhor compreensão da cinética de precipitação de ligas do tipo Al-Zr, é importante relembrar alguns conceitos termodinâmicos dessas ligas, como estruturas estáveis e metaestáveis que podem ser obtidas, além do diagrama de fases.

1.2.1.1 Compostos metálicos de Al-Zr

O composto mais rico em alumínio do diagrama de fases Al-Zr é o Al_3Zr . Com essa composição química os precipitados podem apresentar diferentes estruturas.

A estrutura estável, como mostra a figura 1.2 (esquerda) apresenta uma estrutura do tipo DO_{23} . Esta é uma estrutura tetragonal centrada, baseada numa unidade C.F.C (cúbica de face centrada). Cada célula possui 4 átomos: 1 de zircônio e outros 3 de alumínio.

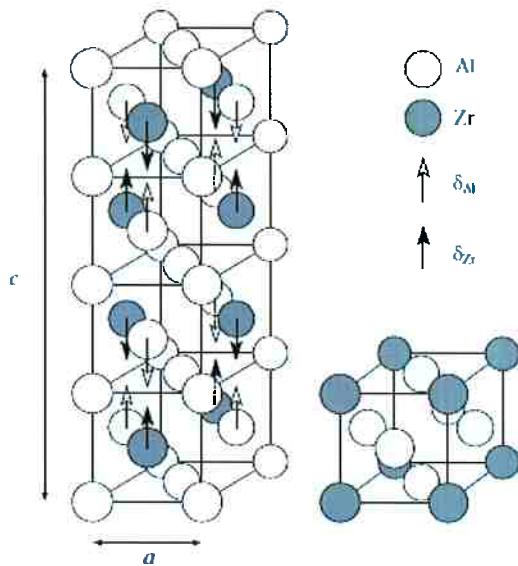


Figura 1.2: Al_3Zr : estrutura DO_{23} (à esquerda) e estrutura $\text{L}1_2$ (à direita) [7].

A estrutura DO_{23} possui um parâmetro de malha $a = 4.001 \text{ \AA}$ [8] e o alumínio puro possui um parâmetro de malha $a = 4.032 \text{ \AA}$. A razão c/a que esses precipitados apresentam é $c/a = 4.31$. Como essa razão c/a é significativamente maior que 4, a matriz de alumínio será submetida às tensões elásticas importantes.

A estrutura metaestável de Al_3Zr apresenta estrutura do tipo $\text{L}1_2$, como pode ser observado na figura 1.2 (direita). Essa estrutura também é baseada na unidade C.F.C., com os átomos de zircônio localizado nas mesmas posições de uma unidade cúbica simples ou seja, nos vértices do cubo, enquanto que os átomos de alumínio localizam-se nas faces do cubo. O parâmetro de malha dessa estrutura é $a = 4.093 \text{ \AA}$ [9]. A diferença entre o parâmetro de malha do alumínio e o dessa estrutura é pequena. Assim sendo, o campo elástico resultante da interação entre o precipitado e a matriz de alumínio será considerado apenas para grandes precipitados.

1.2.1.2 Limite de Solubilidade

O diagrama de fases apresentado na figura 1.3 mostra o limite de solubilidade do zircônio no alumínio. A partir da análise desse diagrama, algumas observações podem ser feitas:

- À temperatura ambiente a solubilidade do zircônio é pequena, por volta de 0,03% wt (concentração em massa). À temperatura peritética ($660,8^{\circ}\text{C}$) a solubilidade do zircônio é 10 vezes maior, por volta de 0,3% wt.
- Quando ligas de Al-Zr solidificam em situação de equilíbrio, a formação de precipitados Al_3Zr com estrutura DO_{23} pode ser observada. Porém, quando a liga é submetida a um resfriamento intenso, os precipitados formados apresentam uma estrutura $\text{L}1_2$. Nesse caso, a solubilidade de zircônio é determinada pelo equilíbrio metaestável, representado pela linha pontilhada no diagrama.

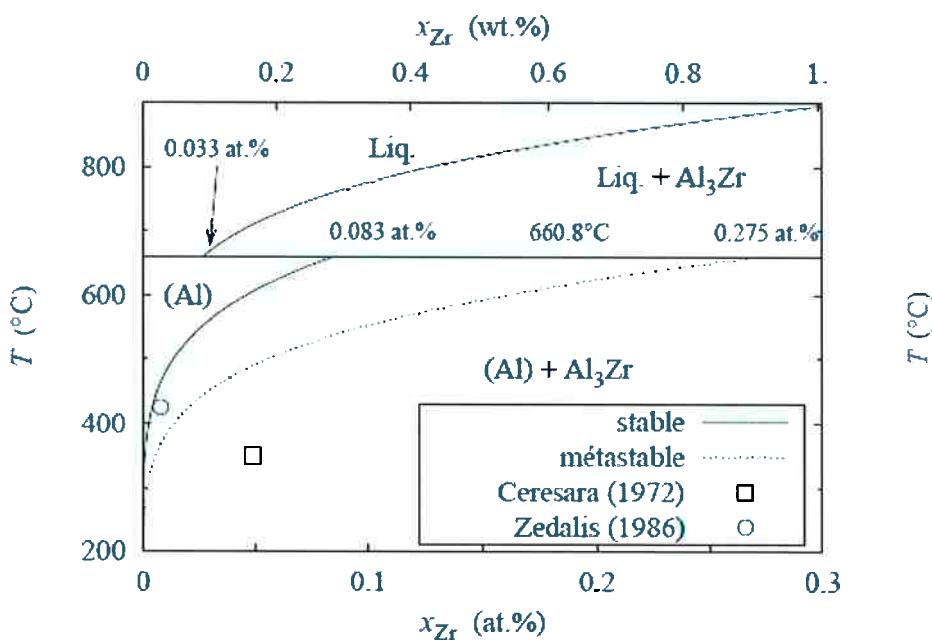


Figura 1.3: Diagrama de fases Al-Zr [7].

1.2.2. Cinética de ligas Al-Zr

A precipitação do Al_3Zr é regida pelo processo de difusão atômica. Assim, ela pode ser dividida em 3 etapas diferentes: a nucleação, o crescimento e a coalescência de precipitados.

A nucleação se apresenta de maneira heterogênea como consequência dos elevados níveis de energia necessários para a ocorrência desse fenômeno. Assim,

os precipitados se encontram alinhados às discordâncias ou próximos a outros defeitos cristalinos já que, nesses pontos, a energia necessária para a nucleação é menos importante.

A precipitação heterogênea na ligas de alumínio-zircônio pode ser observada na figura 1.4, onde os precipitados se formaram ao longo de uma discordância. A figura 1.4 corresponde a uma amostra de composição 0,3% em zircônio que foi tratada durante 271 horas a uma temperatura de 450°C.



Figura 1.4: Precipitados de Al₃Zr alinhados a discordâncias(MET-campo claro) [7].

Esses precipitados possuem uma forma esférica e são coerentes com a matriz até um tamanho limite. A perda de coerência ocorre quando tais precipitados possuem tamanho maior que 15 nm [7].

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O projeto apresentado nesse relatório foi desenvolvido com ligas de alumínio-zircônio. Tais ligas foram obtidas de duas fontes:

- Amostras Brasileiras: essas amostras foram produzidas pela Nexans Brasil, localizada em Lorena – SP.
- Amostras Laboratoriais: essas amostras foram produzidas no laboratório do centro de pesquisas da Nexans (NMC) em Lens, na França.

2.1.1 Amostras Brasileiras

As amostras brasileiras foram produzidas a partir de um sistema de lingotamento contínuo. A figura 2.1 apresenta um esquema do processo industrial de obtenção das amostras.

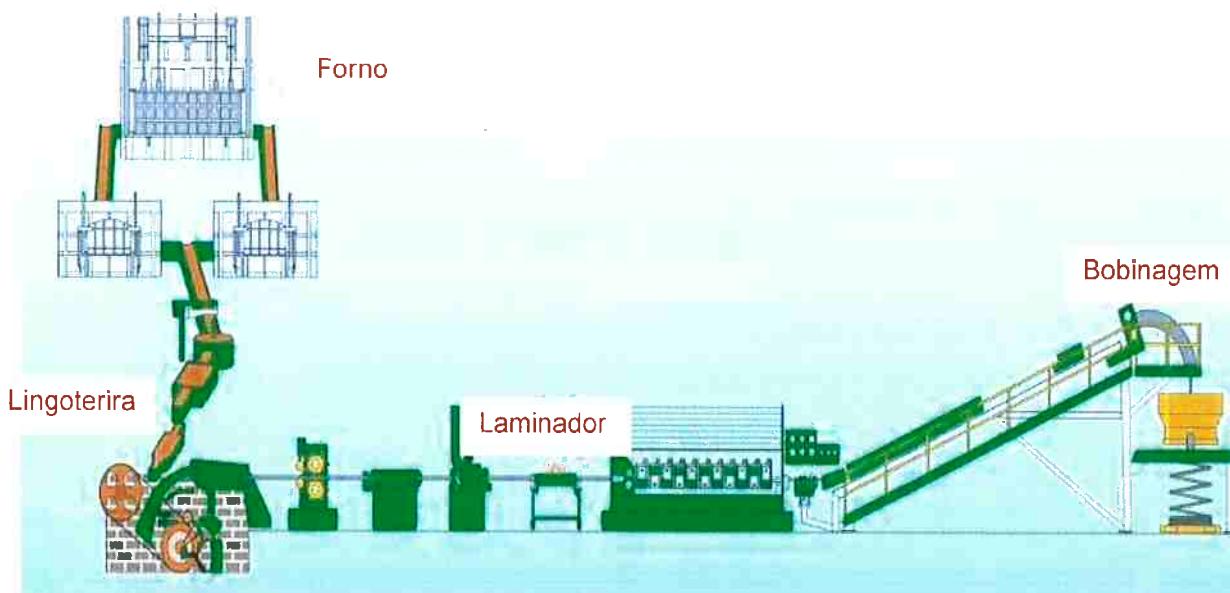


Figura 2.1: Modelo do processo industrial de ligas Al-Zr.

Primeiramente a amostra é preparada misturando-se alumínio puro e uma liga-mãe, que possui uma concentração mássica de 10% em zircônio. A quantidade de cada um dos constituintes é calculada para que a composição mássica final da liga seja de 0,3% em zircônio. A mistura desses dois metais é feita durante aproximadamente 30 minutos sob temperatura de 800° C. Para garantir a homogeneidade da liga, a carga é borbulhada com argônio durante todo tempo.

Em seguida a liga é vazada de maneira contínua à temperatura de 700°C. Imediatamente após o vazamento o metal passa por diversas etapas de laminação a quente, com temperatura inicial de 450°C. Saindo do laminador, o cabo apresenta um diâmetro de 9,7 mm. Finalmente o cabo de alumínio é bobinado quando ainda está quente, com uma temperatura média de 250°C. O próximo passo para a obtenção do material desejado é o tratamento térmico e, finalmente, a trefilação até o diâmetro de 3,3 mm.

A tabela 2.1 apresenta as características de processo de 5 corridas realizadas na Nexans Brasil.

Tabela 2.1: Especificações das amostras brasileiras.

	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3	Bobina 4	Bobina 5
Temperatura do forno (°C)	827	797	778	771,5	784,5
Temperatura de lingotamento (°C)	713	713	693,5	705	705,5
Temperatura da barra (índice de laminagem) (°C)	468,0	454,5	464,5	455,5	460,0
Temperatura de Bobinagem (°C)	311	287	242,5	282,5	275,5

A composição química media dessa liga está apresentada na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição química das amostras brasileiras (%wt).

Zr	Si	Fe	Ti	V	B	Zn
0,27	0,03	0,10	0,003	0,01	0,001	0,07

As propriedades elétricas e mecânicas medidas pelo laboratório da Nexans Brasil estão apresentadas na tabela 2.3. Tais medidas foram realizadas com amostras de 9,7 mm.

Tabela 2.3: Propriedades mecânicas e elétricas das amostras brasileiras.

Condutividade (%IACS)	53,8	54,8	54,5	54,7	54,3
Resistência Mecânica (MPa)	106	110	114	120	130
Alongamento – 250 mm (%)	16,0	12,8	12,0	10,0	6,8

Analizando as propriedades mecânicas dessas amostras (tabela 2.3) uma diferença significativa de resistência mecânica pode ser observada. Tal diferença é, provavelmente, consequência da diferença de temperatura de bobinagem do material. O material que foi bobinado a uma temperatura mais baixa não sofre recuperação durante o processo. Assim, a densidade de discordâncias do material será maior e sua resistência mecânica será, também, maior.

As amostras brasileiras foram utilizadas em testes de caracterização da cinética de precipitação do Al₃Zr de uma liga alumínio com concentração mássica de zircônio de 0,3%. Para obter-se essa estimativa, diversos tratamentos térmicos foram realizados.

2.1.2 Amostras Laboratoriais

As amostras laboratoriais foram produzidas no laboratório da Nexans, em Lens e o processo de obtenção dessas amostras está explicado abaixo.

Inicialmente, a liga Al-Zr é preparada misturando-se alumínio puro com uma liga mãe. A liga mãe possui uma concentração mássica de 10% em zircônio. A quantidade de cada um desses materiais é calculada a fim de obter-se a composição final desejada. No caso da obtenção de ligas Al – 0,3%Zr, para uma carga de 5 kg, são necessários 0,150 kg da liga mãe e 4,850 kg de alumínio puro.

Os metais são colocados num cadinho refratário o qual é colocado num forno de resistência elétrica aquecido a uma temperatura de 780 °C, como mostra a figura 2.2.

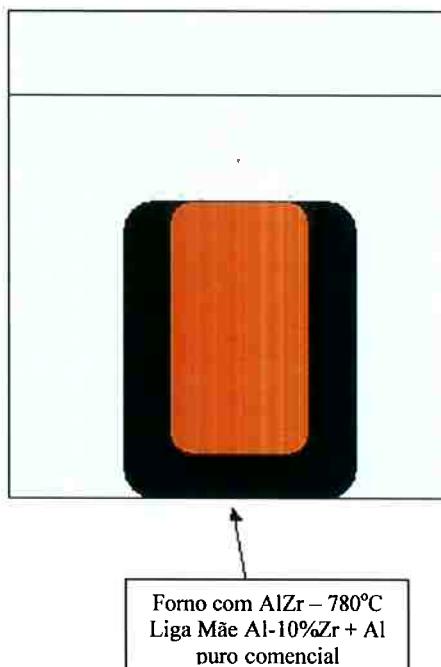


Figura 2.2: Forno à resistência utilizado para a preparação das amostras.

O metal permanece no formo por volta de 30 minutos. Em seguida argônio é borbulhado no metal líquido para garantir a homogeneidade da liga. Esse borbulhamento é realizado durante 20 minutos, antes do vazamento da liga.

O metal líquido é vazado num molde de grafite, como o mostrado na figura 2.3.

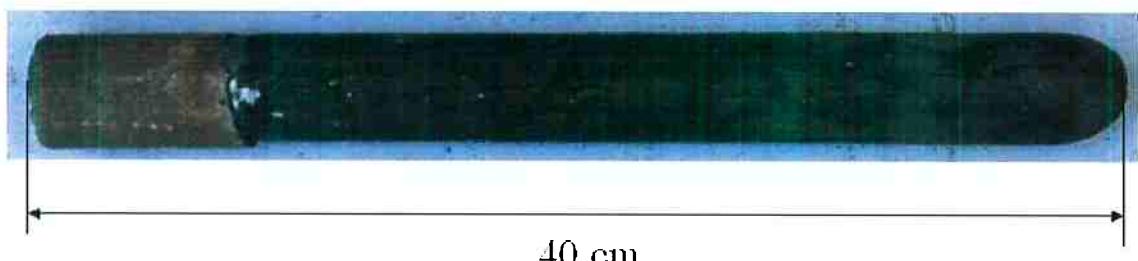


Figura 2.3: Molde de grafite.

No topo desse molde de grafite instala-se um funil de concreto com o objetivo de facilitar o escoamento do metal líquido para dentro do molde. Após a instalação desse molde de concreto todo o conjunto (molde+funil) permanece numa estufa, à 145°C, durante 15 horas para secagem do concreto.

Antes do vazamento do metal líquido, o molde de grafite é aquecido à 1000°C durante, no mínimo, 40 minutos, como pode ser visto na figura 2.4. Esse processo

tem o objetivo de evitar defeitos na amostra em consequência do contato do metal líquido com a superfície fria do molde. Em outras palavras, esse procedimento tem, como objetivo, a obtenção de amostras homogêneas.

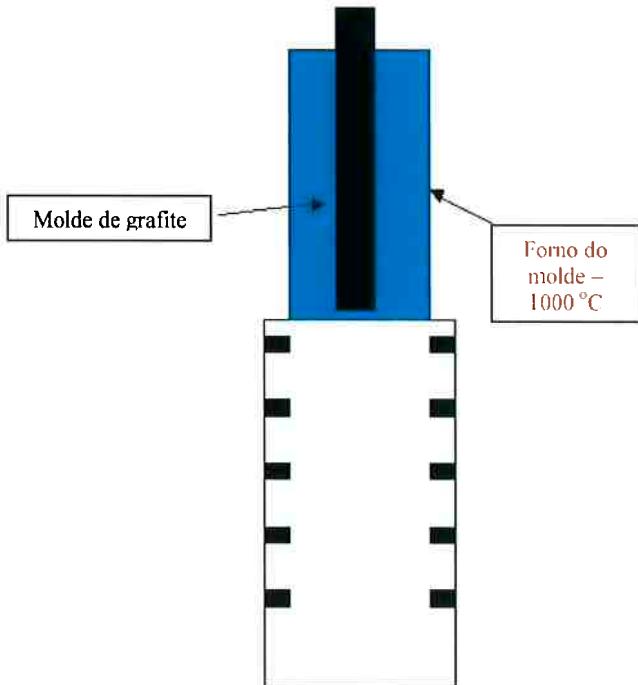


Figura 2.4: Molde aquecido em forno à resistência elétrica, $T = 1000^{\circ}\text{C}$.

Como a parte superior do molde permanece do lado de fora do forno, ela permanece a uma temperatura inferior a do metal líquido o que corresponde a um “ponto frio”. Medidas de temperatura realizadas com o termopar indicam que essa região do molde apresenta temperatura de 250°C . Como consequência, assim que o metal líquido encostar-se a essa área do molde, ele rapidamente solidificará.

Esse fenômeno não é desejado pois a formação de uma camada de metal solidificado na entrada do molde evita a evacuação do gás presente no interior do mesmo, o que causa a formação de uma porosidade indesejada e, até mesmo, fissuras.

Para evitar tal fenômeno, a parte externa da amostra é aquecida com a ajuda de um maçarico de etileno-oxigênio, como é mostrado no esquema da figura 2.5. Essa área do molde é aquecida por volta de 4 a 5 minutos, tempo necessário para que o concreto fique vermelho.

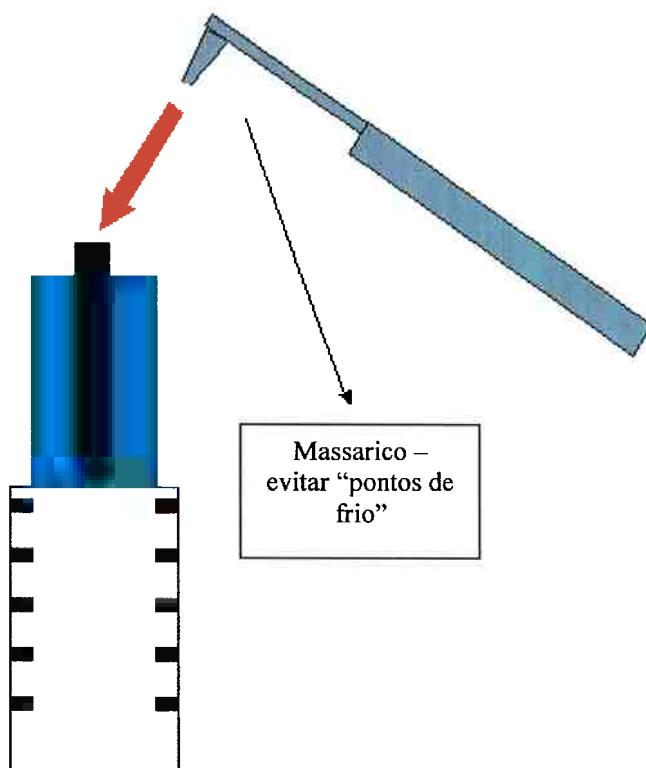


Figura 2.5: Uso de um maçarico para evitar “pontos de frio” do molde.

Uma vez aquecido o topo do molde, um funil (figura 2.6) é colocado na entrada do molde e o metal líquido é vazado com a ajuda de uma concha. Ambos, o funil e a concha, foram previamente aquecidos para evitar a solidificação do metal no seu interior.

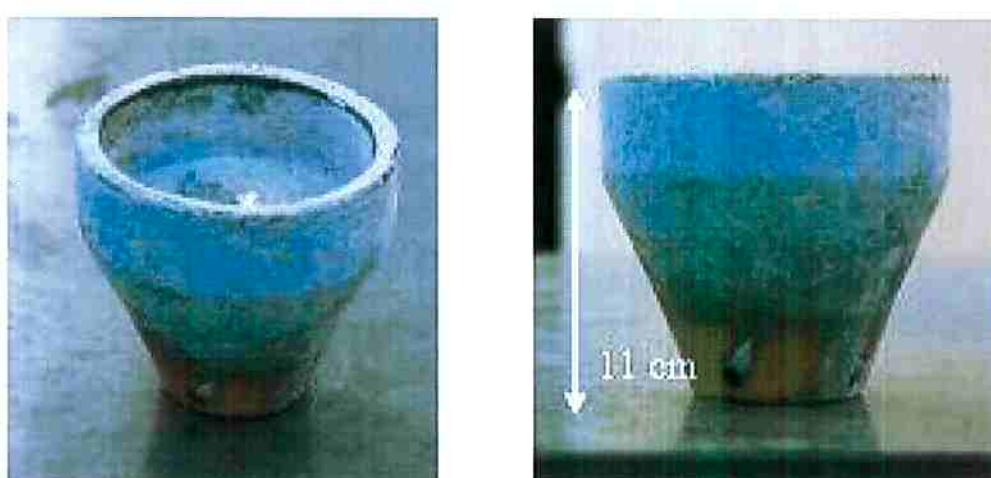


Figura 2.6: Funil utilizado na preparação laboratorial de amostras.

O uso desse funil tem, por objetivo, evitar o aprisionamento de ar no interior da amostra, o que a torna inutilizável. Com o funil, metal líquido escoa sob a forma de filme fino, o que possibilita a evacuação do ar presente no molde antes da solidificação do metal.

Instalado na base do forno, existe um sistema de resfriamento controlado, composto de 10 saídas de água, sendo 5 do lado esquerdo e 5 do lado direto do molde. Como a vazão de água é controlada, a solidificação do metal é controlada e, assim sendo, é possível controlar a microestrutura final da liga.

Após o vazamento, o molde desce até esse sistema de resfriamento com o auxílio de um sistema de ar comprimido. Entrando em contato com a água o metal líquido solidificará como pode ser observado na figura 2.7.

Como a parte superior do molde permanece dentro do forno durante a solidificação do metal, a microestrutura final da amostra não é homogênea ao longo de toda barra. Logo, a parte superior da amostra apresentará propriedades mecânicas diferentes. Assim sendo, essa parte da amostra será descartada para evitar diferenças comportamentais durante e após o tratamento térmico de precipitação.

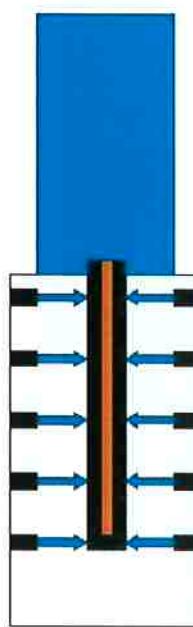


Figura 2.7: Sistema de resfriamento controlado.

Após a solidificação e o resfriamento da amostra, o molde de grafite é quebrado usando-se um martelo obtendo-se a amostra.

A barra obtida possui um diâmetro de 18 mm e um comprimento que depende a quantidade de metal que foi vazada, mas, normalmente, seu comprimento está entre 25 e 40 cm. As pontas da barra são cortadas para a realização de medidas de composição química e análise microestrutural.

Após o vazamento, as amostras são submetidas à laminação a quente, com temperatura inicial de 500 °C. Em primeiro lugar, as amostras são aquecidas durante uma hora para atingirem a temperatura desejada e, em seguida, a amostra é passada por 4 passos de laminação, como mostra o esquema da figura 2.8.

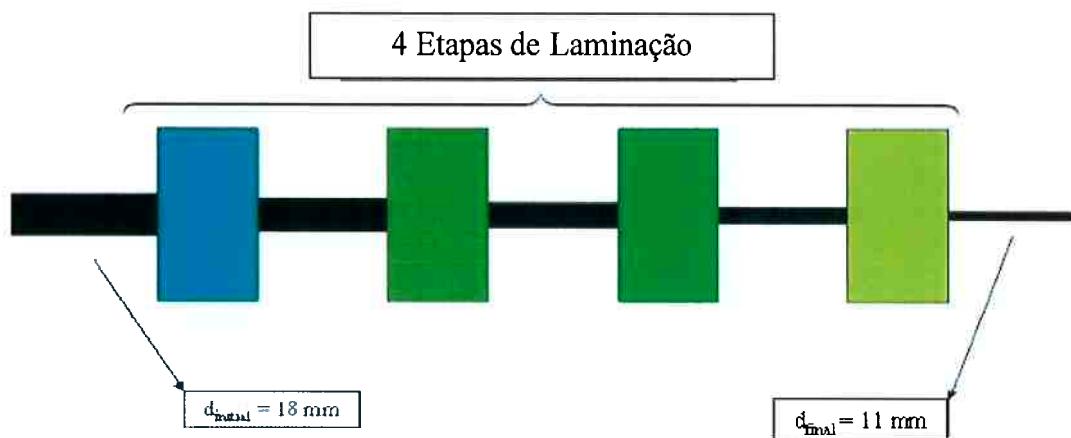


Figura 2.8: Etapa de laminação.

É interessante observar que durante o processo de laminação a quente, a temperatura não é muito bem controlada em todos os passos. Além disso, durante esse processo há a formação de uma “rebarba” de metal que deve ser removida a fim de evitar a formação de defeitos na superfície da amostra.

Como o tempo necessário para a remoção dessa rebarba não é sempre o mesmo, a temperatura da amostra em cada passo de laminação não é a mesma para todas as amostras. Assim sendo, a microestrutura final do material varia de amostra para amostra; a densidade de discordâncias das amostras não é a mesma. Para evitar a influência dessas diferenças microestruturais, as amostras são submetidas a um tratamento de homogeneização.

Após esses 4 passos de laminação, a amostra apresenta um diâmetro de 4 mm. Em seguida, a amostra é submetida a um primeiro passo de trefilação a frio, como pode ser observado na figura 2.9.

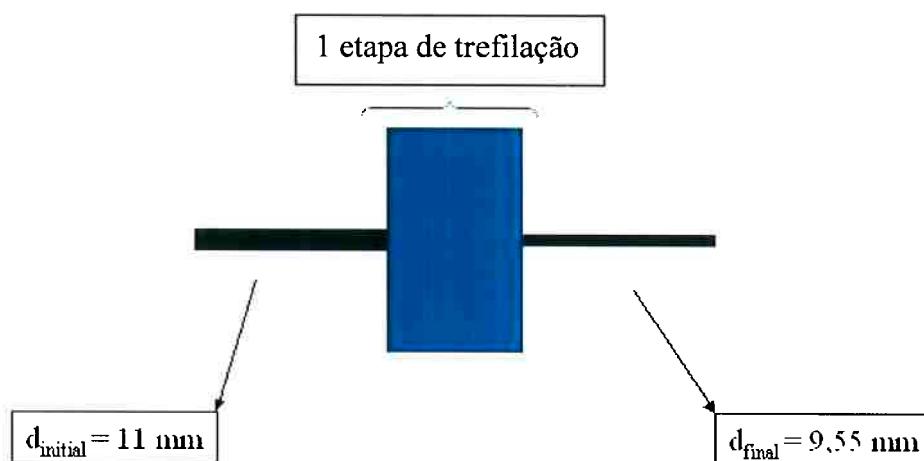


Figura 2.9: Trefilação.

Após esse único passo de trefilação, as amostras apresentam um diâmetro de 9,55 mm. Esse diâmetro de cabo corresponde ao diâmetro de início dos tratamentos térmicos.

O desenvolvimento de um processo laboratorial permite o estudo de amostras com diferentes composições; com diferente concentração de zircônio, o que permite a determinação da composição química ótima da liga. Adiciona-se a isso, o processo laboratorial permite também o estudo da influência de um terceiro elemento químico, como o scandio, o titânio ou o berílio que são adicionados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas.

Essas amostras laboratoriais foram usadas no estudo da influencia da composição química, em especial do zircônio, na cinética de precipitação do Al₃Zr. Porém, a primeira carga produzida laboratorialmente possui a mesma composição química das amostras brasileiras, o que possibilita a verificação da validade do processo laboratorial. O gráfico presente na figura 2.10 mostra uma comparação de comportamento das amostras brasileiras e laboratoriais.

- Amostras brasileiras: vazamento + tratamento térmico (475°C)
- Amostras Laboratoriais: vazamento + tratamento de homogeneização (620°C) + tratamento térmico (475°C)

Condutividade Elétrica T.T. = 475 °C – Antes de trefilação

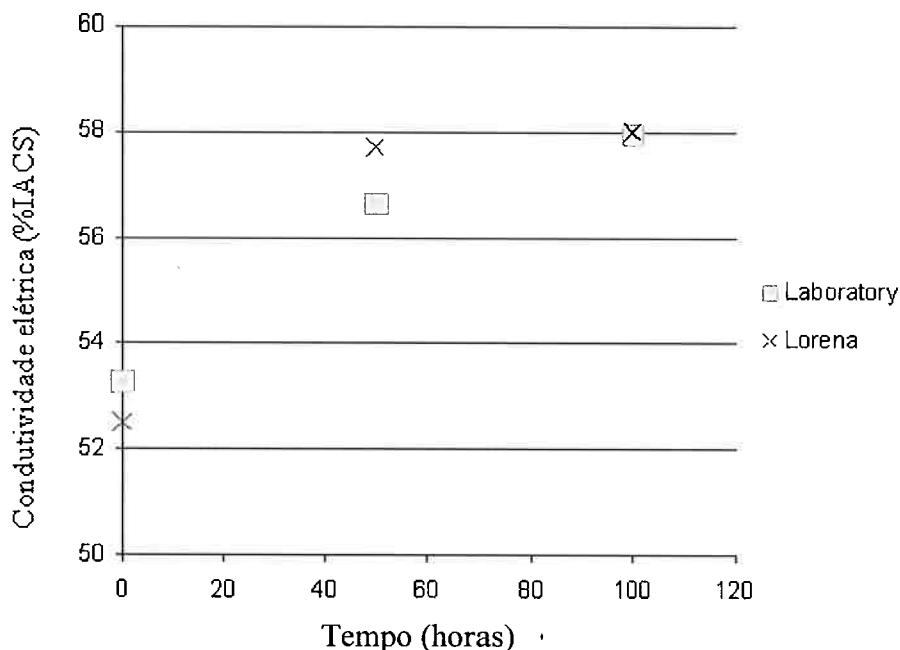


Figura 2.10: Comparação de propriedades elétricas das amostras brasileiras com amostras laboratoriais.

Analizando-se esse gráfico (figura 2.10) é possível observar um comportamento semelhante entre essas duas amostras. Há apenas uma pequena diferença de condutividade elétrica nas amostras tratadas durante 50 horas. Essa diferença pode ser uma consequência da diferença de densidade de discordâncias entre as amostras. Como a amostra laboratorial sofreu um tratamento de homogeneização a 620 °C, durante 19 horas, a densidade de discordâncias dessa amostra antes do tratamento térmico de precipitação é significativamente menor. Sabendo que a precipitação do Al₃Zr é heterogenia (c.f. 1.2.2), quanto menor a densidade de discordâncias, mais lenta será a precipitação, ou seja, menor a quantidade de precipitados formados.

As amostras laboratoriais podem ser divididas em dois grupos:

- “Baixa” concentração de zircônio

Esse primeiro grupo de amostras corresponde àquelas que apresentam concentração mássica de zircônio entre 0,1% e 0,5%. Essas amostras ainda são subdivididas em 3 grupos:

- Grupo 1: $C_{Zr} < 0.2\%$
- Grupo 2: $0.2\% < C_{Zr} < 0.3\%$
- Grupo 3: $C_{Zr} > 0.4\%$

Essa diferença de composição em zircônio é consequência do tempo necessário para a dissolução dos precipitados iniciais de Al_3Zr presentes na liga mãe (anexo B). Esses precipitados iniciais apresentam uma estrutura do tipo DO_{23} , ou seja, uma estrutura estável, que não corresponde aos precipitados buscados nesse projeto.

- “Alta” concentração de zircônio

Essas amostras apresentam uma alta concentração em zircônio, um valor entre 1,0 e 2,0%.

Essa carga foi produzida a fim de verificar se uma alta concentração de zircônio seria melhor para a cinética de precipitação do Al_3Zr e também para as propriedades mecânicas das amostras.

2.2 Métodos

2.2.1 Laminação

Laminação é um processo de fabricação baseado na deformação plástica, no qual o material é continuamente comprimido através da passagem entre um par (ou diversos pares) de rolos. Esses rolos giram em direções opostas e são chamados de rolos de laminação [10].

Nesse projeto, a laminação das amostras foi realizada com o laminador REDEX, 1988, que possui 4 passos. A figura 2.11 apresenta uma foto do laminador utilizado.



Figura 2.11: Laminador laboratorial.

Antes de serem laminadas, as amostras são aquecidas a 500 °C por 1 hora. O diâmetro inicial das amostras é de 18 mm e, após os quarto passos de laminação, o diâmetro é de aproximadamente 11 mm.

2.2.2 Trefilação

Trefilação é um processo de transformação de materiais que tem como objetivo a redução do diâmetro do fio e seu consequente aumento de comprimento. Consiste na tração do fio através de uma, ou de uma série de matrizes chamadas fieiras [11, 12].

Nesse projeto, o diâmetro das amostras foi reduzido de 9,55 mm até 3,3 mm em 9 etapas de trefilação.

Sabe-se que 90% da energia usada na deformação plástica dos metais é perdida sob a forma de calor [17]. Assim sendo, para evitar o aquecimento do material durante sua transformação, óleo lubrificante é usado para sua refrigeração. A figura 2.12 apresenta o banco de trefilação que foi usado na preparação das amostras.



Figura 2.12: Banco de trefilação.

2.2.3 Condutividade Elétrica

Medidas de condutividade elétrica foram utilizadas para controlar e acompanhar o avanço da precipitação do Al₃Zr na liga. Sabe-se que a presença de precipitados é benéfica para o aumento da condutividade elétrica do material, enquanto que a presença de átomos em solução sólida apresenta um comportamento contrário. Assim sendo:

- Quanto menor for o valor da medida de condutividade elétrica, maior será a quantidade de zircônio em solução sólida no material;
- Quanto maior for o valor de condutividade elétrica, menor será a quantidade de átomos de zircônio em solução sólida; em outras palavras, maior será a quantidade de precipitados presentes no material.

Para a realização das medidas de condutividade elétrica, o tamanho das amostras não era sempre o mesmo, o que pode gerar algumas imprecisões no resultado. Além disso, é importante esperar a estabilização da amostra para evitar possíveis flutuações nos resultados finais.

O equipamento utilizado para a realização dessas medidas foi o Sefelec MGR 10 microohmmeter. Esse equipamento funciona através de medida de perda de d.d.p. quando a corrente elétrica passa através do metal estudado. Com isso, é possível calcular a resistividade do material e, consequentemente, calcula-se a condutividade.

2.2.4 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados não somente para análise da cinética de precipitação do Al_3Zr , mas também para estudar sua influência no processo de recristalização desse material.

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em 3 fornos diferentes: Linn High Therm VMK-250 Vac, France Etuves e Pekly Herrmann-Moritz Four 18/98. O controle de temperatura foi realizado com a ajuda de um termopar.

Dois diferentes tipos de tratamento térmico foram realizados: tratamento de homogeneização e tratamento de precipitação. As características de cada um deles estão apresentadas a seguir.

- **Tratamento de homogeneização.**

Este tratamento tem como objetivo verificar se a matriz de alumínio dessa liga está saturada em átomos de zircônio, ou seja, verificar que a quantidade máxima de átomos de zircônio se encontra em solução sólida. A temperatura escolhida para esse tratamento térmico é 620 °C pois, como pode ser observado no diagrama de fases (figura 2.13) é nessa temperatura que a máxima quantidade de zircônio pode ser encontrada em solução sólida.

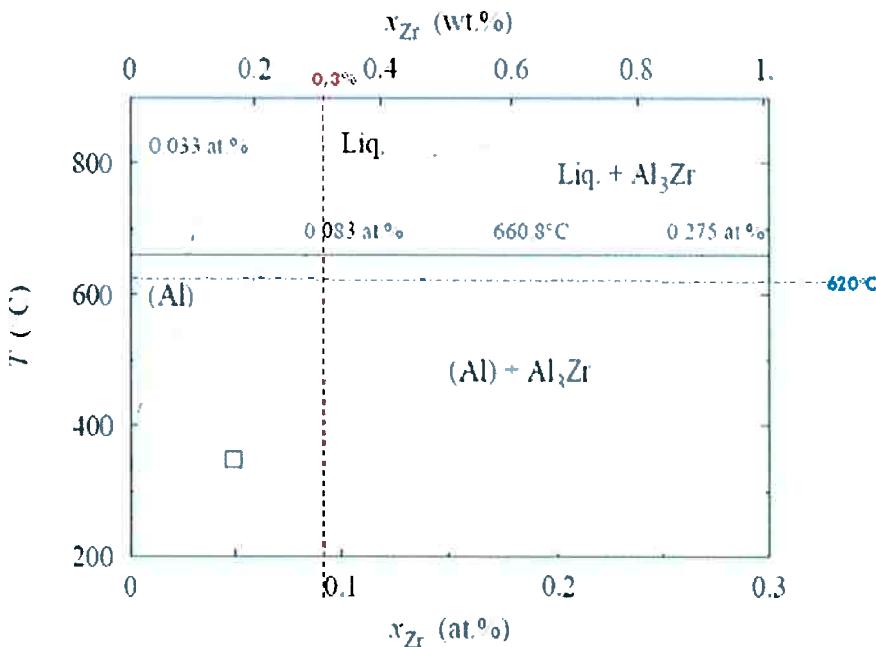


Figura 2.13: Diagrama de fases Al-Zr com indicação da temperatura adotada no tratamento de homogeneização. $T = 620^{\circ}\text{C}$.

Esse tratamento térmico foi realizado por diferentes períodos de tempo a fim de determinar-se o tempo mínimo necessário para a obtenção de uma amostra saturada em zircônio.

Se somado a isso, esse tratamento é também utilizado para homogeneizar o estado inicial das amostras laboratoriais já que a temperatura da amostra durante sua laminação não é controlada em toda sua transformação (parágrafo 2.1.1).

- **1º Tratamento de precipitação.**

Esse tratamento foi realizado com amostras Brasileiras e tem, como objetivo, obter uma estimativa da cinética de precipitação do Al_3Zr . Três diferentes temperaturas foram escolhidas (350°C , 400°C e 450°C) e medidas de condutividade elétrica foram realizadas após curtos períodos de tempo

A figura 2.14 mostra o diagrama de fases Al-Zr com as três temperaturas adotadas.

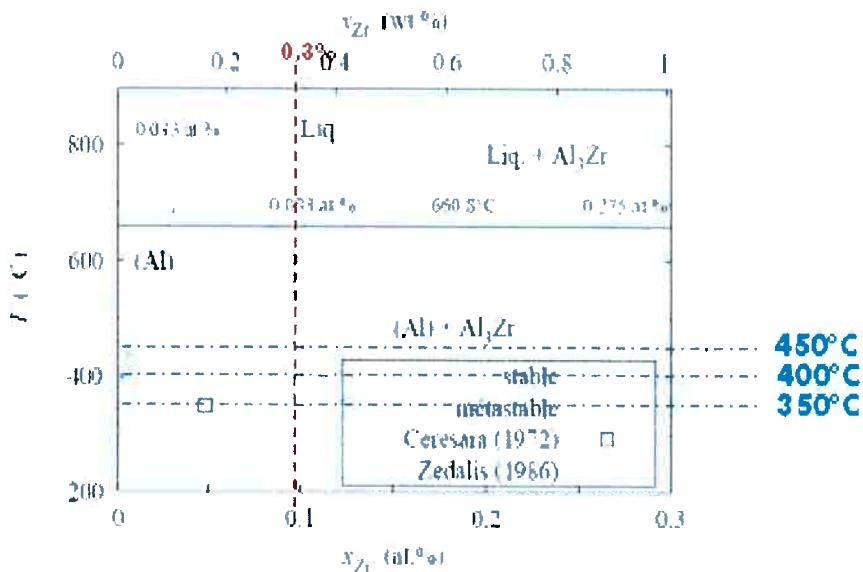


Figura 2.14: Diagrama de fases Al-Zr com indicação das temperaturas do 1º tratamento térmico.

Adicionado a isso, esse estudo foi realizado com dois estados iniciais diferentes: bruto de fundição e após tratamento de homogeneização durante 288 horas a 620 °C. Com isso, a influência do tratamento de homogeneização na cinética de precipitação pode ser observada. As amostras utilizadas nesse teste possuem diâmetro inicial de 9,55 mm.

Esse tratamento térmico apresenta um problema, que pode interferir nos resultados finais do teste: todas as medidas de condutividade elétrica foram feitas com uma única amostra. Assim, as amostras foram submetidas a um ciclo térmico, como mostra a figura 2.15.

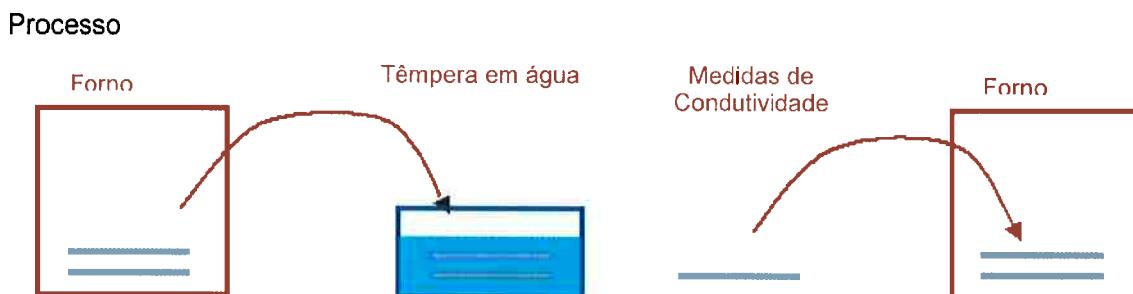


Figura 2.15: Ciclo térmico ao qual foram submetidas às amostras do 1º tratamento térmico.

Como consequência desse ciclo, há a formação de uma camada de óxido de alumínio na superfície da amostra, que pode influenciar no resultado das medidas de

condutividade elétrica uma vez que a condutividade elétrica do óxido de alumínio é menor do que a do alumínio metálico. A fim de tentar diminuir a influência dessa camada de óxido, a superfície da amostra foi limpa e polida.

▪ 2º Tratamento térmico de precipitação

Esse tratamento tem como objetivo a determinação da cinética de precipitação do Al_3Zr e foi realizado em diferentes temperaturas por diferentes períodos de tempo.

Assim sendo, foram escolhidas 5 temperaturas de tratamento térmico: 300 °C, 400 °C, 450 °C, 475 °C e 500 °C. A figura 2.16 mostra o diagrama de fases Al-Zr com essas cinco temperaturas. Quanto aos períodos de tratamento térmico, três valores foram escolhidos: 50, 100 e 190 horas.

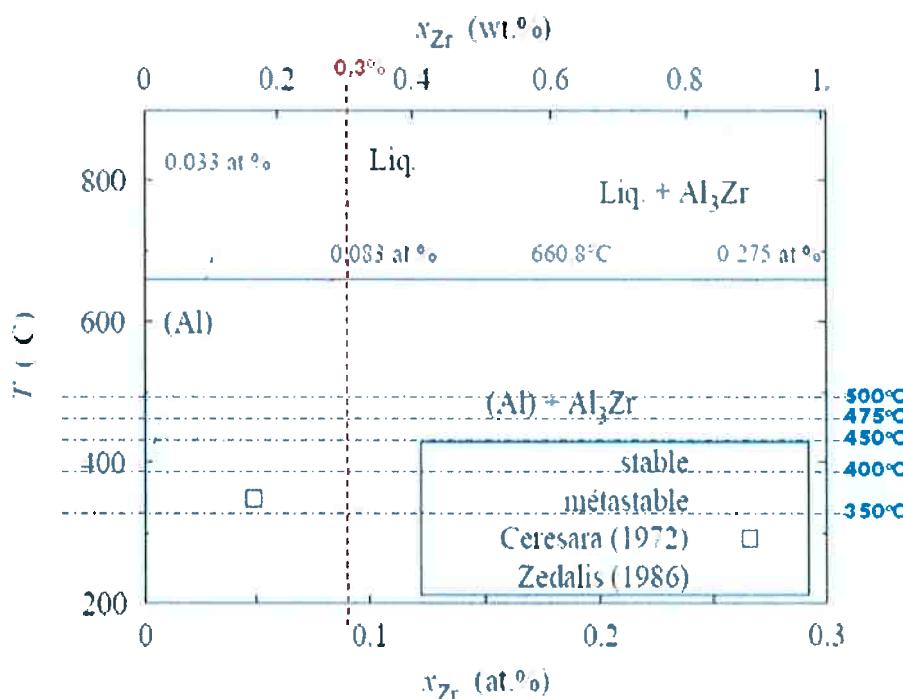


Figura 2.16: Diagrama de fases indicando as temperaturas do 2º tratamento térmico.

Além das diferentes temperaturas de tratamento térmico, um segundo parâmetro foi estudado: a influência da taxa de encruamento antes da realização do tratamento térmico. O estudo desse parâmetro é interessante uma vez que a precipitação do Al_3Zr é heterogenia [7], como já foi discutido em 1.2.2.

O estudo desse segundo parâmetro foi realizado com o uso de 3 amostras diferentes, cada uma delas com um determinado nível de encruamento, que foi

obtido através da realização de um ou dois passos de trefilação. Nesse caso, os diâmetros iniciais de tratamento térmico das amostras são: 9.55 mm, 8.37 mm e 7.35 mm que correspondem, respectivamente a 0%, 25% and 42% de encruamento.

A figura 2.17 mostra um esquema do tratamento térmico que foi realizado.

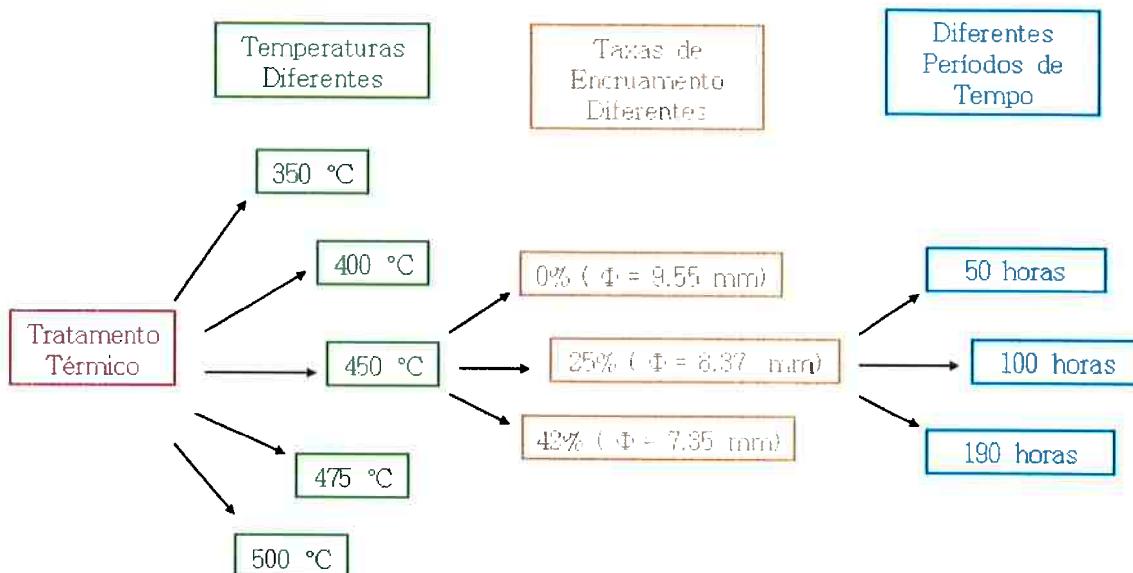


Figura 2.17: Esquema do 2º tratamento térmico.

As temperaturas de tratamento térmico escolhidas são temperaturas “alvo”. Devido a alguns problemas de ajuste do forno, a real temperatura de tratamento térmico é um pouco diferente das temperaturas apresentadas no esquema da figura 2.17.

▪ Tratamento de envelhecimento

A fim de testar o desempenho do material, 2 tratamentos térmicos devem ser realizados:

- Temperatura: 240 °C / Período de tempo: 400 horas;
- Temperatura: 280 °C / Período de tempo: 1 hora.

Como pode ser visto no diagrama de fases apresentado na figura 2.18, esse tratamento térmico não promove nenhuma transformação de fases do material, somente sua recuperação.

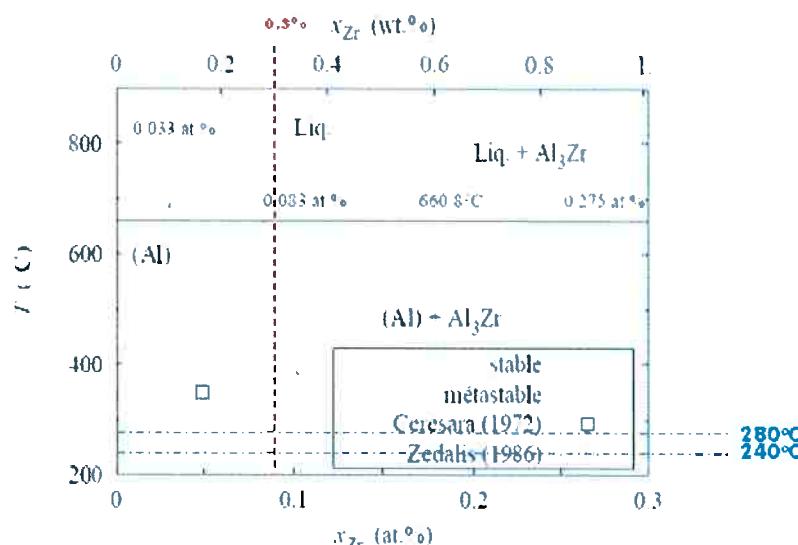


Figura 2.18: Diagrama de fases que apresenta as temperaturas do tratamento de envelhecimento.

Assim, esse tratamento testa a capacidade dos precipitados de Al₃Zr em bloquear o escorregamento das discordâncias, em outras palavras, ele testa a resistência do material à recristalização, garantindo um alto nível de propriedades mecânicas.

A resistência mecânica final deve corresponder, no mínimo, a 90% do valor inicial. Em caso contrário, a liga não pode ser utilizada na fabricação de linhas de transporte de energia elétrica. Esse teste de envelhecimento é determinado pela norma IEC 6200 –11/4/2006.

Esse teste foi realizado com as amostras tratadas nas temperaturas que propiciaram os melhores resultados na cinética de precipitação do Al₃Zr. Essas temperaturas foram determinadas a partir da análise dos resultados do 1º e 2º tratamentos térmicos de precipitação. Para cada caso, todas as características de tratamento térmico serão apresentadas junto com o resultado do tratamento de envelhecimento.

2.2.5 Microscopia Óptica (MO)

As amostras foram cortadas, embutidas à quente com resina e preparadas para observação através de lixamento mecânico com discos de carbeto de silicone de gramatura # 240, 800 e 1200. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamantes de granulometria de 3 µm. Finalmente, todas as amostras foram

polidas com uma solução de sílica (OPS). As imagens foram obtidas com o microscópio ótico Nikon Epihot.

O microscópio usado funciona com reflexão de luz. Nesse caso, a amostra é iluminada no mesmo lado que a amostra é observada. Essa iluminação pode ser feita de cima, no caso de microscópio direto, ou de baixo, no caso de microscópio invertido. A luz produzida atravessa a lente objetiva uma primeira vez, chega à superfície da amostra e é refletida em direção à lente objetiva. Pela segunda vez, a luz atravessa a lente objetiva, chegando aos olhos do observador. Os microscópios são equipados com diversos conjuntos de prismas e espelhos, que permitem o seu funcionamento [13].

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e também as análises de composição química por dispersão de energia (EDS) foram realizadas na Universidade de Rouen, no laboratório do grupo de física dos materiais.

O MEV tem como princípio de funcionamento, a emissão de um feixe de elétrons que varrem toda a superfície da amostra, excitando os átomos localizados nessa região do material. Como resposta a esse estímulo, esses átomos re-emitem diferentes tipos de partículas e de energia. Essas partículas e energia são analisadas com o uso de diferentes detectores que permitem a construção de imagens [14, 15]. O MEV permite a construção de imagens com elétrons secundários (SE) e com elétrons retrodifundidos (BSE). As imagens SE oferecem informações sobre a topografia da amostra, enquanto que as imagens de tipo BSE proporcionam informações sobre a composição química do material analisado.

A análise da composição química realizada através da técnica EDS é realizada a partir da detecção da energia (raios-X) emitida pela amostra durante a excitação atômica. Essa análise de dispersão de energia é feita com o uso de uma sonda conectada ao microscópio [14, 15].

2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas com através de Microscopia Eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas na Universidade de Rouen, no laboratório do grupo de física dos materiais.

O MET tem o mesmo princípio de funcionamento do MEV, mas, nesse caso, o feixe de elétrons é emitido com uma potência maior, assim, o feixe de elétrons poderá ser transmitido através de uma amostra de espessura fina. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta em imagens com uma resolução máxima de 0,8 Å, permitindo a observação de defeitos cristalinos tais como discordâncias, defeitos de empilhamento e lacunas [16].

2.2.8 Ensaio de tração

Os testes de tração foram realizados com amostras de 3,3 mm de diâmetro com o equipamento Adamel Lhomargy –DY35. O tratamento de dados foi realizado utilizando-se o software Testwork 4. A velocidade de tração utilizada foi de 15 mm/min e o comprimento das amostras era de 200 mm.

3. Resultados e Discussão

3.1 Tratamento térmico

3.1.1 Amostras brasileiras

Tratamento térmico de homogeneização

Antes do tratamento térmico de precipitação, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização. Esse tratamento tem, por objetivo, a verificação de que todo zircônio se encontra em solução sólida na liga. O gráfico da figura 3.1 mostra os resultados desse tratamento.

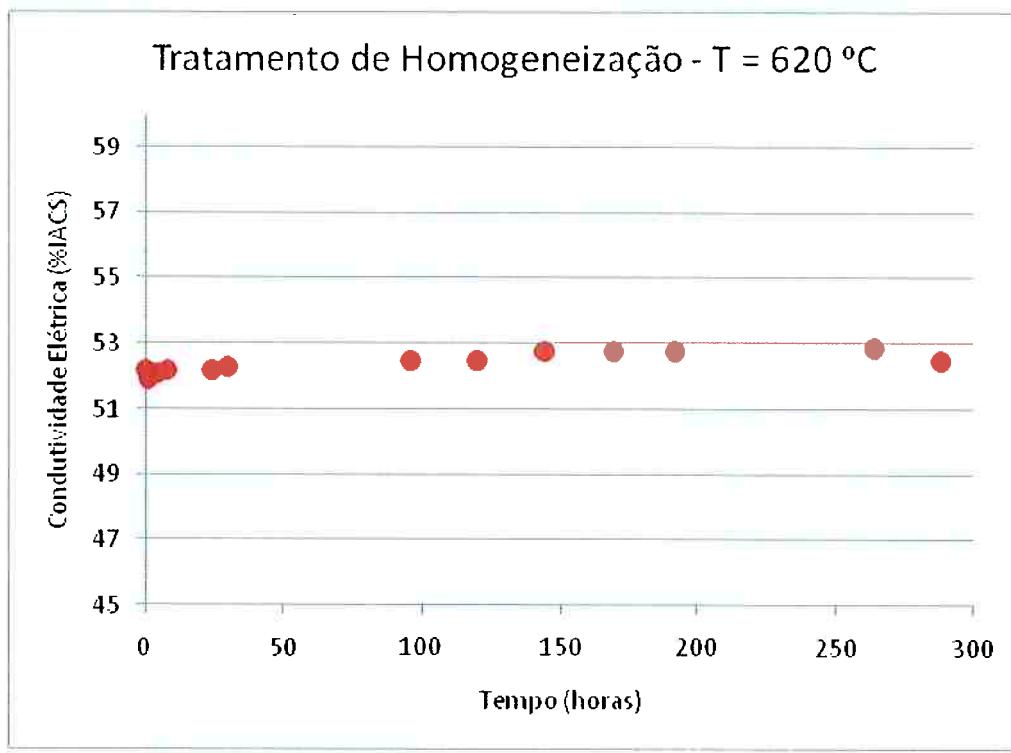


Figura 3.1: Resultados do tratamento de homogeneização.

Analizando os resultados apresentados na figura 3.1, uma mudança significativa de condutividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico não é observada. Isso significa que a quantidade de zircônio em solução sólida não

varia, ou seja, a quantidade máxima possível de zircônio já se encontra em solução sólida no estado bruto de fundição, não sendo necessária a realização de um posterior tratamento térmico a fim de obter-se esse estado.

Porém, quando o material é submetido a um tratamento de homogeneização, este sofre uma recuperação, o que significa que a quantidade de discordâncias presentes no material vai diminuir. Tal fenômeno pode ser observado a partir da realização de medidas de dureza. Essas medidas de dureza também foram realizadas na Université de Rouen. A tabela 3.2 mostra os resultados das medidas de dureza realizadas em dois estados diferentes: bruto de fundição e após tratamento térmico de homogeneização durante 288 horas.

Tabela 3.1: Resultados de medidas de dureza realizados antes e após tratamento térmico de homogeneização.

	Antes do t.t. homogeneização	Depois de t.t. de homogeneização
Dureza (HV)	$36,52 \pm 4,20$	$17,85 \pm 3,63$

Pode-se observar uma diminuição na dureza do material após o tratamento de homogeneização, o que significa que este sofre uma recuperação durante o tratamento térmico.

1º Tratamento Térmico de Precipitação

Os resultados do 1º tratamento térmico de precipitação estão apresentados no gráfico da figura 3.1.

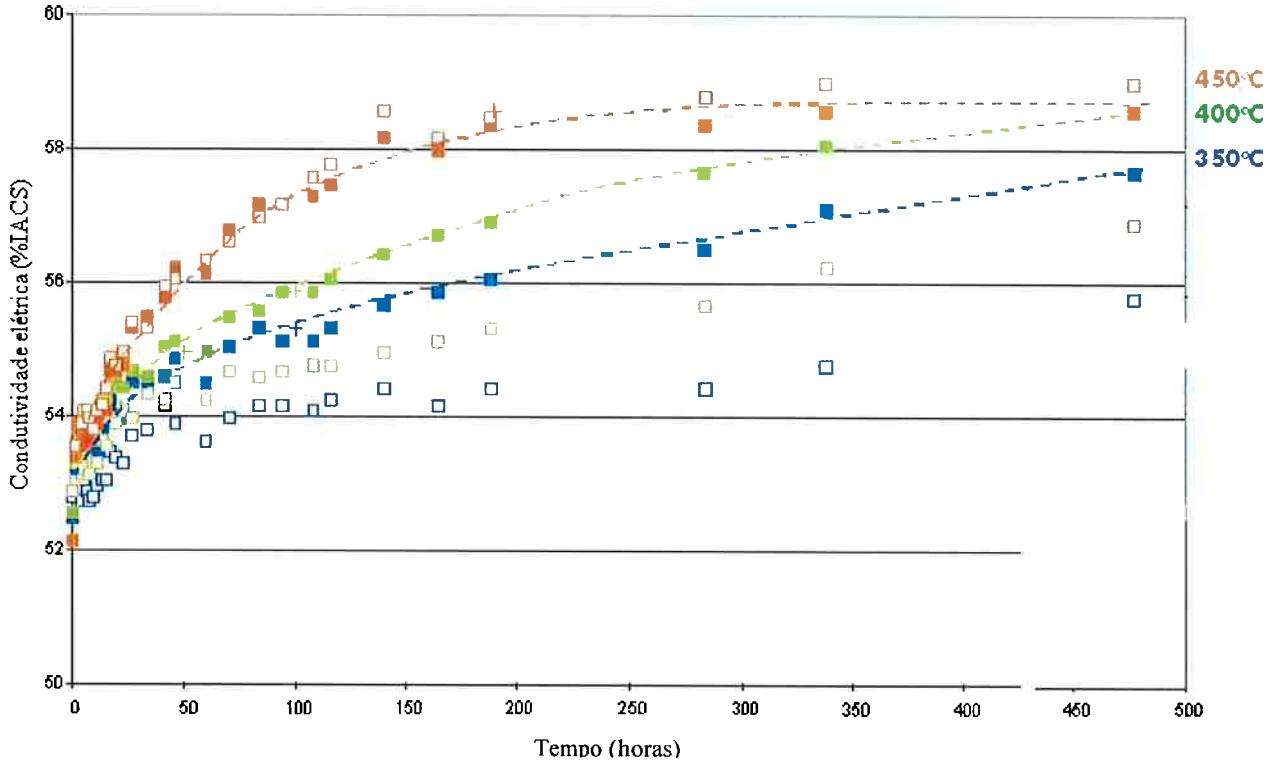


Figura 3.2: Resultados do 1º tratamento térmico de precipitação.

Analizando o gráfico apresentado na figura 3.2, algumas observações podem ser feitas:

- A primeira delas diz respeito à velocidade de precipitação que é lenta uma vez que são necessárias quase 500 horas de tratamento térmico para obter-se uma estabilização da curva de precipitação. Somente as amostras tratadas a 450 °C apresentam essa estabilização. As outras amostras, tratadas a 350 °C e a 400 °C apresentam curvas com inclinação positiva, o que significa que o processo de precipitação não está concluído.
- A melhor temperatura de tratamento térmico é de 450 °C. Nessa temperatura a velocidade de precipitação é maior uma vez que a inclinação da tangente dos pontos iniciais dessa curva é maior. Além disso, quando tratada a essa temperatura, o material atinge maiores valores de condutividade elétrica. Também se pode imaginar que, a essa temperatura, o processo de precipitação do Al₃Zr está terminado, uma vez que a curva apresenta-se praticamente na horizontal após 200 horas de tratamento térmico.

- Para os tratamentos térmicos realizados a 350 °C e 400 °C, uma diferença significativa de resultados é observada quando se comparam as amostras que foram submetidas a um tratamento de homogeneização anterior ao tratamento térmico de precipitação àquelas que foram submetidas diretamente ao tratamento de precipitação. Esse *gap* é resultado da diferença de densidade de discordância das amostras. Sabe-se que durante a homogeneização o material sofre recuperação, ou seja; após o esse tratamento a densidade de discordâncias do material diminui. Sendo a precipitação do Al₃Zr heterogenia [7], quanto menor a quantidade de discordâncias, menor o número de sítios de nucleação e, consequentemente, mais lenta será a precipitação.
As amostras tratadas a 450 °C não apresentam esse *gap*. Isso pode ser uma consequência da velocidade de difusão do elemento zircônio em função da temperatura de tratamento térmico. Provavelmente, a 450 °C, a velocidade de difusão desse elemento é rápida o suficiente para compensar essa diferença de densidade de discordâncias.

Após essa primeira análise, uma relação entre a condutividade elétrica e a temperatura de tratamento térmico pode ser definida. Após alguns testes, estabeleceu-se a seguinte relação matemática:

$$\sigma_{elec} = A\sqrt{t} + B$$

σ_{ele} = condutividade elétrica;

A e B= constantes;

t = tempo de tratamento térmico.

Essa relação está apresentada no gráfico da figura 3.3.

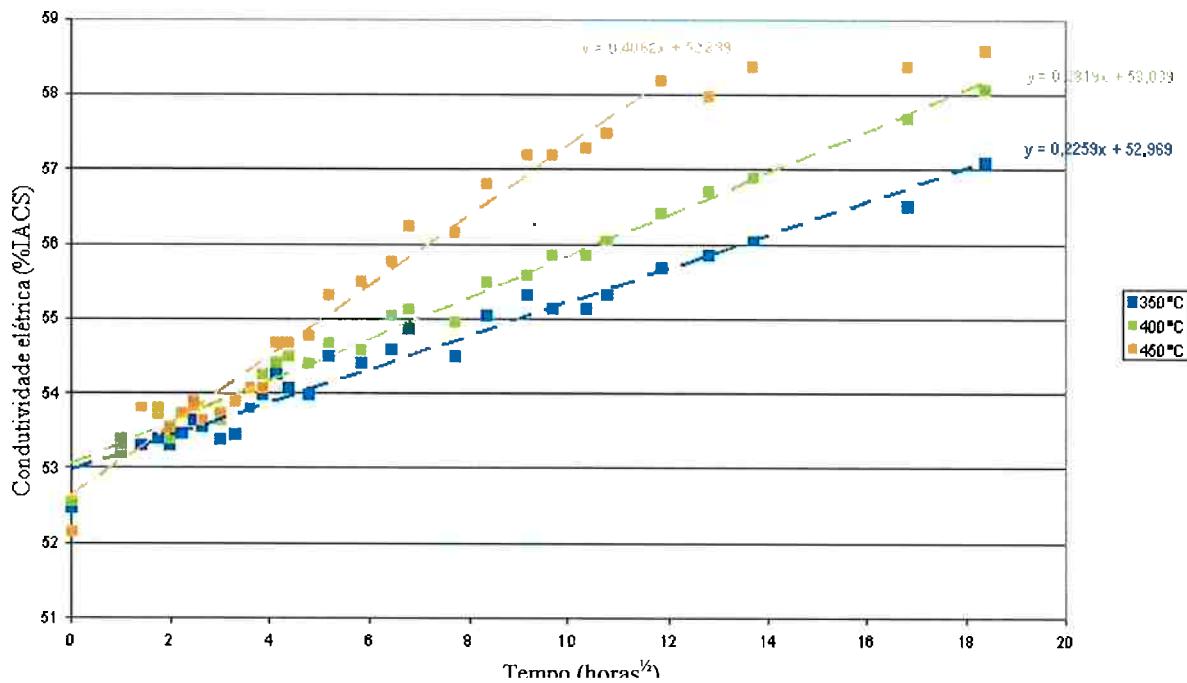


Figura 3.3: Relação entre a condutividade elétrica e a raiz quadrada do tempo de tratamento.

As equações que representam as relações entre condutividade elétrica e tempo de tratamento térmico realizadas estão apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Equações que relacionam condutividade elétrica e tempo de tratamento térmico.

350 °C	$\sigma_{elec} = 0.23\sqrt{t} + 53.0$
400 °C	$\sigma_{elec} = 0.28\sqrt{t} + 53.0$
450 °C	$\sigma_{elec} = 0.41\sqrt{t} + 52.9$

Analizando as equações presentes na tabela 3.2 e o gráfico da figura 3.3, algumas observações podem ser feitas:

- A inclinação da reta que representa o tratamento térmico realizado a 350 °C é a menor, indicando que, nessa temperatura, a cinética de precipitação é a menor. À temperatura de 450 °C, a inclinação da curva é a maior, indicando que, nessa temperatura, a cinética de precipitação é a mais rápida.

- Quando o gráfico da figura 3.3 é analisado, observa-se que todos os pontos que formam a reta dos tratamentos realizados a 350 °C e 400 °C seguem a mesma tendência linear em função da raiz quadrada do tempo de tratamento térmico. Porém, para a curva de 450 °C, essa relação linear não é respeitada até os últimos pontos medidos. Isso indica que nessa temperatura, após 144 horas de tratamento, o processo de precipitação pode ter acabado, ou um outro fenômeno ocorre no material, modificando o comportamento da amostra.
- As equações obtidas seguem a seguinte forma:

$$\sigma_{elec} = A\sqrt{t} + B$$

A constante B representa a condutividade elétrica inicial do material. A tabela 3.3 compara o valor teórico e o valor experimental dessa constante:

Tabela 3.3: Comparação entre o valor real e experimental da condutividade elétrica do material.

Temperatura	σ_{ele} experimental (% IACS)	σ_{ele} teórica (% IACS)
350 °C	52.5	52.9
400 °C	52.5	52.9
450 °C	52.5	53.0

É possível observar que o erro entre os valores teóricos, obtidos com o uso da equação de regressão linear, e experimentais é menos que 1%. Esse erro pode ser uma consequência do tamanho da amostra. Para essas medidas as amostras possuem 300 mm e o comprimento válido de medida é de 140 mm. Como consequência, uma pequena diferença no valor medido da resistência elétrica pode resultar numa importante diferença na condutividade elétrica calculada.

A constante A agrupa todos os parâmetros que influenciam a cinética de precipitação. O mais importante deles é o coeficiente de difusão uma vez que a precipitação do Al₃Zr é uma transformação de fases que ocorre

através da difusão atômica. Essa hipótese pode ser confirmada analisando-se a relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura. O gráfico da figura 3.4 apresenta a relação entre esses dois parâmetros:

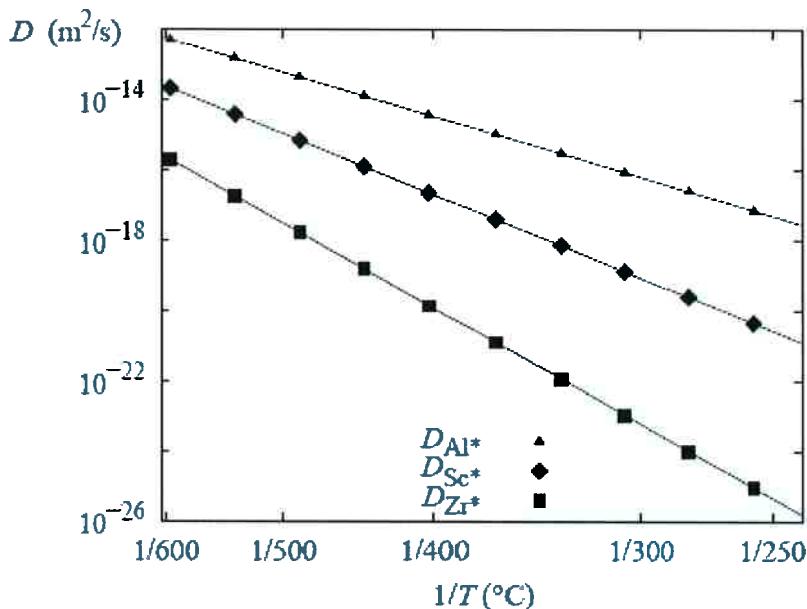


Figura 3.4: Relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura. D_{Al^*} representa a autodifusão do alumínio e D_{Zr^*} e D_{Sc^*} representam a difusão das impurezas no alumínio [7].

Analizando o gráfico da figura 3.4, pode-se observar que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura de tratamento o que está de acordo com a relação entre a constante A e a temperatura de tratamento térmico. Assim sendo, pode-se afirmar que o coeficiente de difusão é um dos parâmetros que são considerados na constante A.

Um outro parâmetro que é considerado em A é a concentração do zircônio. Quando a quantidade de zircônio presente em solução sólida é maior, a distância entre dois desses átomos é menor. Assim, a distância que um átomo deverá percorrer para se aproximar de um segundo átomo formando assim um sítio de nucleação, que crescerá transformando-se num precipitado, é menor. Sabendo que o coeficiente de difusão não muda se a temperatura também não muda, quando a concentração de zircônio é maior, o tempo necessário para dois átomos se encontrarem será também menor e a velocidade de precipitação será maior.

Ainda um outro parâmetro é a densidade de discordâncias. Sabe-se que a precipitação do Al_3Zr é heterogênea. Assim sendo, quanto maior a densidade de discordâncias, maior a quantidade de sítios de nucleação e, consequentemente, maior a velocidade de precipitação.

2º Tratamento Térmico de Precipitação

A precipitação do Al_3Zr é acompanhada através de medidas de condutividade elétrica. Essas medidas foram realizadas antes e depois da trefilação das amostras.

Os resultados das medidas de condutividade elétrica realizadas antes da trefilação das amostras pode ser encontrado na imagem da figura 3.5.

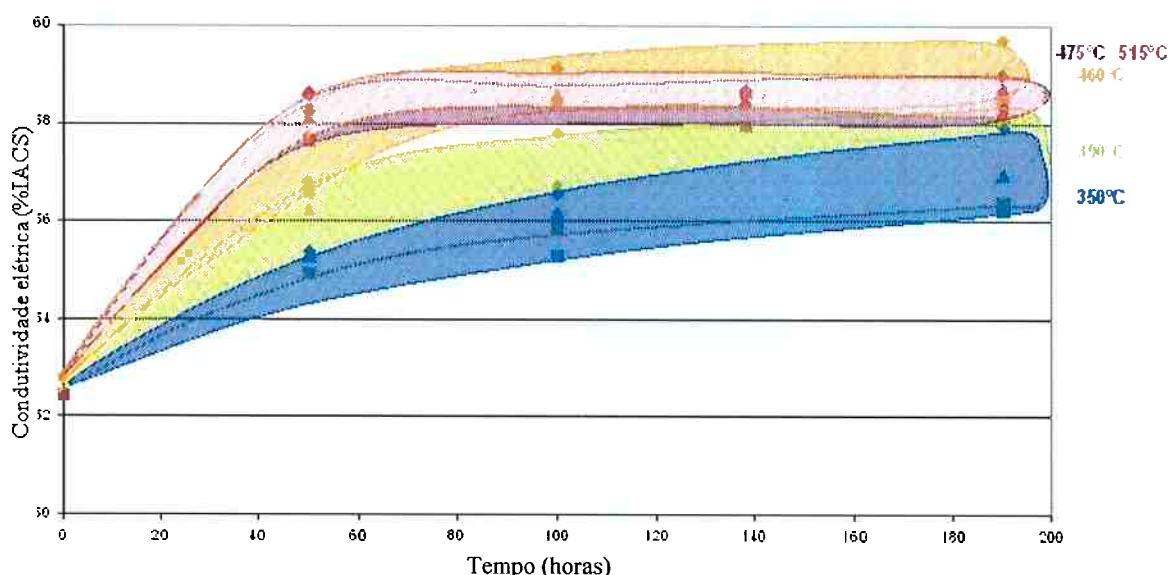


Figura 3.5: Resultados das amostras tratadas a 350°C, 400°C, 450°C, 475°C e 500°C antes da trefilação.

Analizando-se o gráfico da figura 3.5 que representa a evolução da precipitação de Al_3Zr em função do tempo de tratamento térmico, algumas observações podem ser feitas:

- A primeira refere-se à relação entre a temperatura e a velocidade de precipitação: quanto maior é a temperatura de tratamento térmico, mais rápida será a precipitação do Al_3Zr . Tal afirmação pode ser concluída a partir da análise dos diferentes “domínios coloridos” apresentados no gráfico da

figura 3.5. Observa-se que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior a inclinação desses domínios. Além disso, é possível observar que a precipitação dos tratamentos realizados a 450 °C, 475 °C e 500 °C está terminada, uma vez que eles apresentam um platô horizontal. Porém, como a curva dos tratamentos realizados a 350 °C e 400 °C ainda apresentam um comportamento crescente, pode-se concluir que, mesmo após 200 horas de tratamento térmico, o processo de precipitação não foi concluído.

- A velocidade de precipitação é lenta, sendo necessárias no mínimo 60 horas de tratamento térmico, numa temperatura de 475 °C para que tal processo seja completo.
- A influência da taxa de encruamento do material antes da realização do tratamento térmico é caracterizada pela espessura dos “domínios coloridos”, sendo que cada um deles representa uma temperatura de tratamento térmico. Analisando o resultado do tratamento térmico realizado a 350 °C (figura 3.6), essa influência pode ser facilmente observada. Também se observa que, quanto maior a taxa de encruamento, maior será a velocidade de precipitação do Al_3Zr .

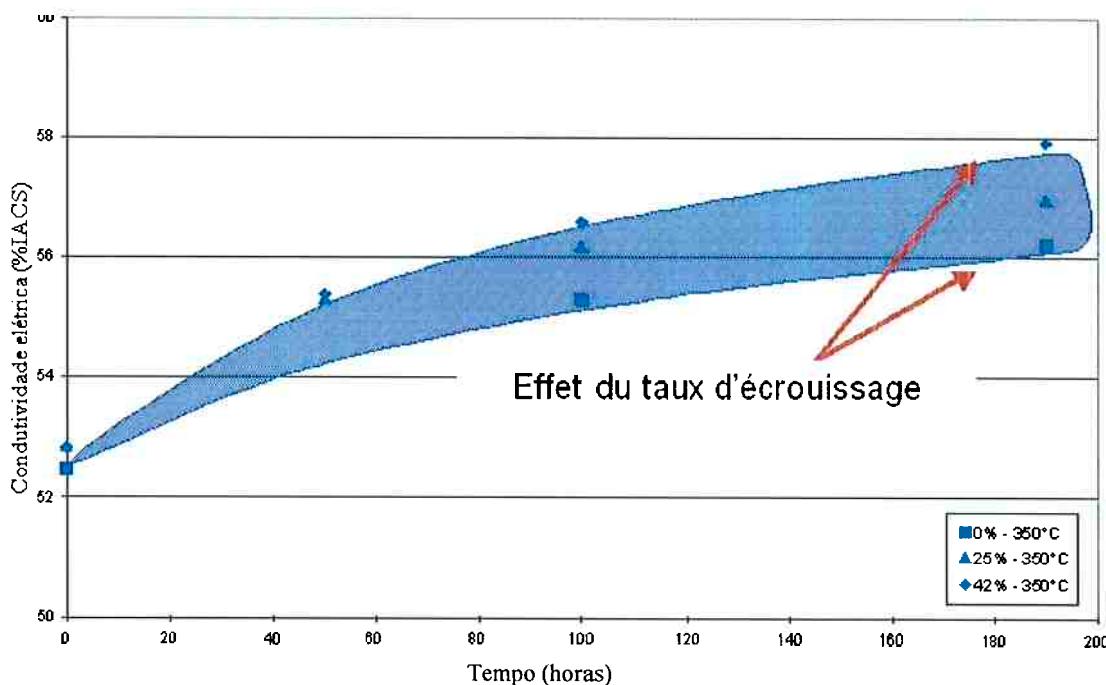


Figura 3.6: Resultados para as amostras tratadas a 350 °C.

- Em segundo lugar, pode-se observar que quanto maior a temperatura de tratamento térmico de precipitação, menor será a influência da taxa de encruamento presente no material antes de tal tratamento. Tal afirmação pode ser confirmada a partir da comparação de espessura dos “domínios coloridos” correspondentes a 350 °C e 500 °C, como é mostrado na figura 3.7.

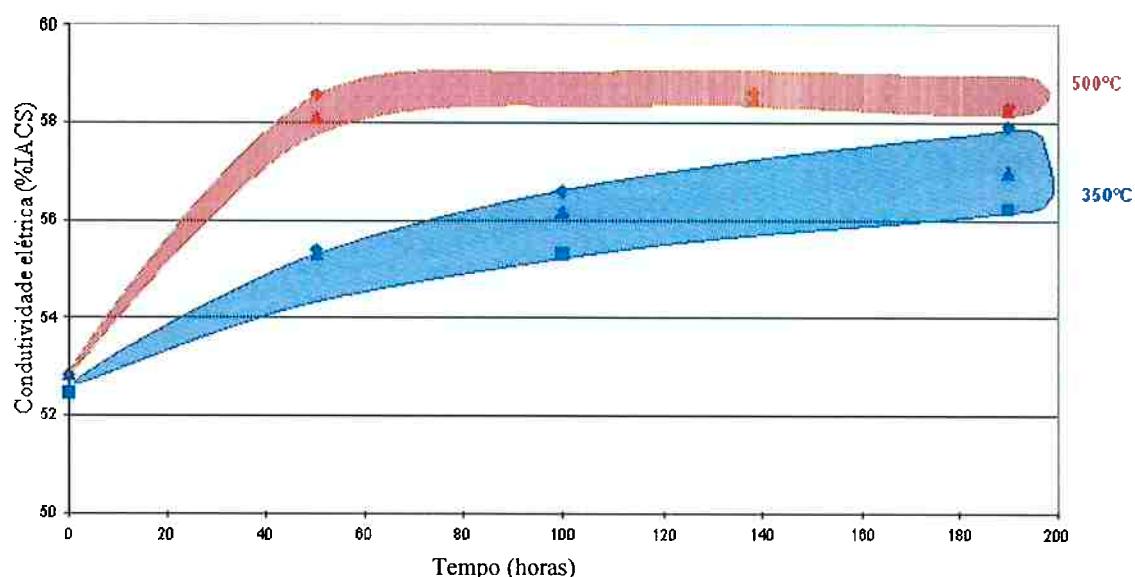


Figura 3.7: Resultados das amostras tratadas a 350 °C e 500 °C.

- A condutividade elétrica do material estabiliza a 59% IACS o que não corresponde ao valor alvo desejado para essa liga (60% IACS).
- Observando-se os resultados das amostras tratadas a 475 °C e 500 °C, nenhuma diferença significativa de velocidade de precipitação é observada. Uma possível explicação para esse fato é o início da competição entre precipitação e dissolução dos precipitados que provavelmente começa à temperatura de 500 °C. Assim, imagina-se que a temperatura de 500 °C seja a temperatura limite de tratamento térmico. Acima dessa temperatura o fenômeno de dissolução é mais importante que a precipitação e, ao invés de ocorrer a formação de precipitados de Al₃Zr, ocorre a dissolução do mesmo na matriz de alumínio.

Após essas medidas de condutividade elétrica, todas as amostras foram trefiladas até atingirem um diâmetro de 3,3 mm. Mais uma vez, medidas de condutividade elétrica foram realizadas com todas as amostras e os resultados podem ser encontrados na figura 3.8.

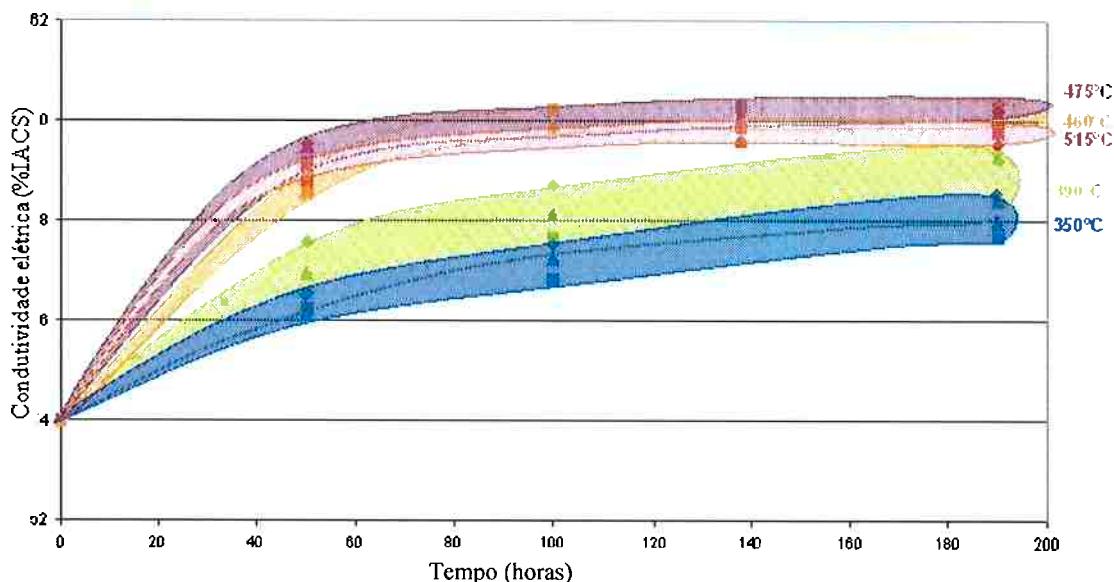


Figura 3.8: Condutividade elétrica das amostras após trefilação.

Observando-se o gráfico apresentado na figura 3.8, algumas observações podem ser feitas:

- Um aumento no valor de condutividade elétrica é observado para todas as amostras. Assim, é possível imaginar que, durante a deformação plástica do material, ocorre a precipitação do Al₃Zr. Sabe-se que, durante a deformação plástica, cerca de 99% da energia é convertida em calor, que é a força de ativação da precipitação. Somado-se a isso, durante a deformação plástica a densidade de discordâncias aumenta e, como consequência, a energia interna do material também aumenta como é mostrado na equação (A).

$$E_D = c_2 \rho G b^2 [17] \quad (A)$$

E_D = Energia interna de uma discordância;

c₂ = constante com valor aproximado de 0.5;

ρ = densidade de discordâncias;

G = energia de Gibbs;

b = vetor de burgers.

Com o aumento da densidade de discordâncias, os átomos de zircônio difundem-se através de uma quantidade maior de caminhos, aproximando-se mais rapidamente uns dos outros, ou seja, a precipitação do Al₃Zr ocorre mais rapidamente.

Finalmente, com o aumento da densidade de discordâncias, o material apresentará uma quantidade maior de sítios de germinação e, como o Al₃Zr precipita de forma heterogeneia [7], esse aumento terá uma grande influência na velocidade de precipitação.

A fim de verificar se há precipitação de Al₃Zr durante a deformação plástica, a quantidade, forma e distribuição dos precipitados devem ser analisadas em dois estados diferentes: antes e após a trefilação.

- Após a trefilação a influência da taxa de encruamento anterior ao tratamento térmico diminui. Esse fenômeno é observado através da diminuição da espessura dos “domínios coloridos” que representam cada

tratamento térmico. A figura 3.9 mostra essa diferença para as amostras tratadas a 475 °C. Os gráficos que representam os tratamentos térmicos realizados em outras temperaturas podem ser achados no anexo A.

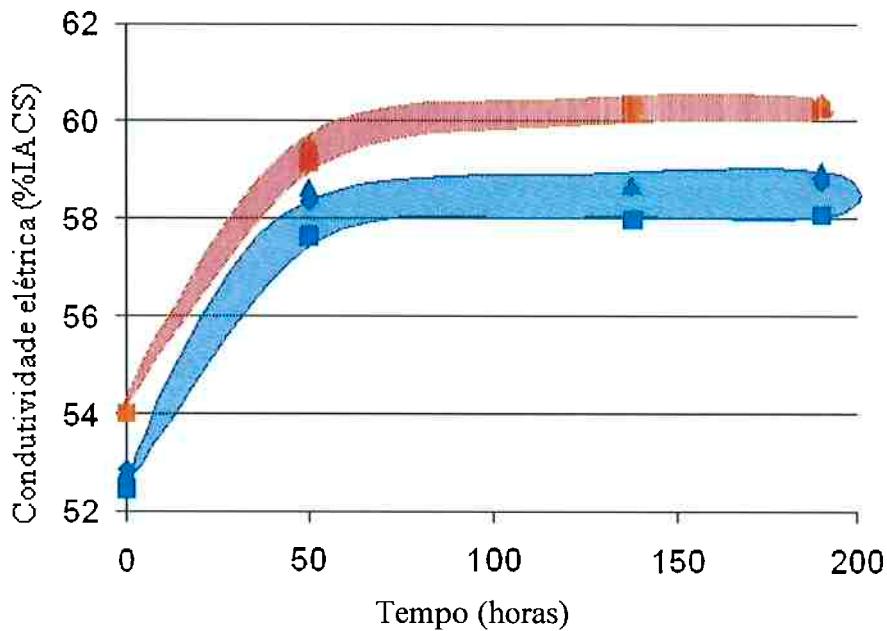


Figura 3.9: Condutividade elétrica antes e após trefilação das amostras tratadas a 475 °C.

Analizando a figura 3.9 duas observações principais podem ser feitas: a primeira deles corresponde à diminuição da espessura do “domínio colorido” indicando uma diminuição da influência da taxa de encruamento anterior ao tratamento térmico. Em segundo lugar, pode ser observado o aumento da condutividade elétrica da amostra após a deformação plástica intensa. Além disso, também se observa que:

- Após a trefilação, a condutividade elétrica das amostras se estabiliza em 60 %IACS, que corresponde ao valor desejado para essa liga.
- O aumento de condutividade elétrica após a trefilação das amostras foi calculado através da equação B.

$$\frac{\sigma_{\text{depois}} - \sigma_{\text{antes}}}{\sigma_{\text{antes}}} \cdot 100 \quad (\text{B})$$

Os resultados desse cálculo estão apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Aumento de condutividade elétrica após a trefilação das amostras.

		0	50	100	190	
$\phi 9,55$	350	2,93	#####	2,73	2,60	2,75
	400	2,93	2,37	3,31	3,49	3,03
	450	2,93	3,50	3,06	3,07	3,14
	475	2,93	2,60	4,08	3,74	3,34
	500	2,93	2,15	3,90	4,17	3,29
$\phi 8,37$	350	2,17	1,50	1,91	1,77	1,84
	400	2,17	1,24	2,40	2,06	1,97
	450	2,17	1,55	2,33	2,08	2,03
	475	2,17	1,98	2,52	2,84	2,38
	500	2,17	1,73	1,95	2,66	2,13
$\phi 7,34$	350	2,24	2,09	1,67	1,12	1,78
	400	2,24	1,38	1,59	1,71	1,73
	450	2,24	1,12	1,26	0,90	1,38
	475	2,24	1,56	2,57	2,14	2,13
	500	2,24	0,96	1,74	2,09	1,76
						1,75

Após análise dos resultados obtidos, pode-se observer que a temperatura de tratamento térmico que proporciona o maior aumento de condutividade elétrica após a trefilação é 475 °C. As temperaturas mais baixas de tratamento térmico não fornecem energia suficiente para que os átomos de zircônio se difundam mais rapidamente. Por outro lado, quando submetido às temperaturas mais elevadas, a solubilização dos precipitados de zircônio será mais rápida que a precipitação dos mesmos. Assim, esses dois fenômenos competirão, predominando a solubilização dos precipitados.

Somado a isso, as amostras que não foram submetidas a um ou dois passos de trefilação anteriores ao tratamento térmico apresentam o maior aumento em condutividade elétrica. Uma possível explicação para esse fenômeno considera a quantidade de energia adicionada ao material durante a deformação plástica do mesmo. As amostras que não sofreram uma

deformação plástica prévia apresentam um aumento mais importante de densidade de discordâncias durante a trefilação e, como consequência, também apresenta um aumento mais importante da taxa de encruamento do material (tabela 3.5). Assim sendo, a energia adicionada ao material será também mais importante e a força de ativação da precipitação do Al₃Zr será mais importante.

Tabela 3.5: Taxa de encruamento após a trefilação de amostras com diferente diâmetro inicial.

Diâmetro inicial (mm)	Taxa de encruamento final (%)
9,55	88,1
8,37	84,5
7,35	79,9

3.1.2 Amostras laboratoriais

“Baixa” concentração de zircônio – Teste de homogeneização

Antes do tratamento térmico de precipitação, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização para verificar se a máxima quantidade de zircônio se encontra em solução sólida. A tabela 3.6 mostra os resultados desse tratamento.

Tabela 3.6: Resultado do tratamento de homogeneização – Amostras Laboratoriais.

Composição química	Medidas de condutividade elétrica (% IACS)						
	0h	17 h	19 h	75 h	95 h	143 h	240 h
Grupo 1	0,134	55,1	----	----	52,8	52,7	53,1
	0,190	54,0	52,6	52,6	----	----	----
Grupo 2	0,243	53,8	----	----	51,2	51,3	51,5
	0,211	55,1	53,2	53,3	----	----	----
Grupo 3	0,440	53,3	51,5	51,3	50,7	50,5	50,9
							51,0

Analizando-se a tabela 3.6 é possível observar uma diminuição de condutividade elétrica das amostras em função do tempo de tratamento. Essa queda

indica um aumento da quantidade de zircônio em solução sólida após o tratamento realizado. Assim, para se obter as melhores propriedades da liga, é necessária a realização de um tratamento térmico de homogeneização das amostras antes do tratamento térmico de precipitação.

Também é possível determinar um tempo ótimo de tratamento térmico de homogeneização. Observa-se que entre 17 e 19 horas, a condutividade elétrica da amostra não apresenta uma evolução importante. Assim, é possível concluir que o tratamento térmico e homogeneização deve ser realizado durante 17 horas.

Além de assegurar a saturação do zircônio na matriz de alumínio, esse tratamento é importante para homogeneizar do estado inicial das amostras, uma vez que a temperatura de laminação não é exatamente a mesma para todas as amostras.

“Baixa” concentração de zircônio – Tratamento térmico de precipitação

Uma amostra de cada grupo foi submetida a um tratamento térmico a 475 °C durante 50 e 100 horas. A composição química das amostras é apresentada na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Composição química das amostras laboratoriais.

Grupo	C _{Zr} (wt %)
1	0.134
2	0.243
3	0.440

Mais uma vez, a precipitação do Al₃Zr foi acompanhada através de medidas de condutividade elétrica.

Os resultados dessas medidas, antes da trefilação, estão apresentados na figura 3.10.

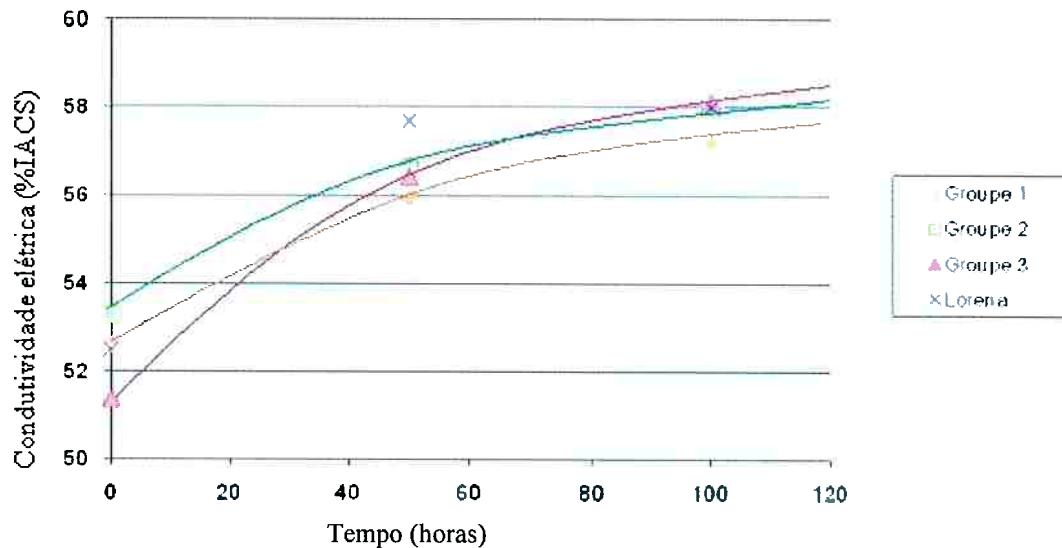


Figura 3.10: Comparação entre os resultados das amostras brasileiras e das amostras laboratoriais antes da trefilação.

A partir da análise do gráfico apresentado na figura 3.10, algumas observações podem ser feitas:

- A cinética de precipitação é lenta. Mais uma vez são necessárias mais de 100 horas de tratamento para obter-se uma precipitação importante; um aumento de condutividade elétrica significativo.
- A condutividade elétrica ainda não está estabilizada, porém, analisando-se a tendência da curva é possível predizer que tal propriedade estabilizar-se-ia entre 58 e 59% IACS.
- Analizando-se a inclinação das curvas é possível observar uma relação entre a composição química da liga e a cinética de precipitação. Para a amostra mais rica em zircônio, a precipitação é mais rápida do que nas outras amostras. Tal fenômeno é lógico, pois, quanto maior a quantidade de zircônio presente na amostra, menor a distância entre dois átomos e, como consequência, o tempo necessário para que esses dois átomos se encontrem, formem um núcleo e cresçam dando origem a um precipitado também será menor.

- Finalmente quando os resultados das amostras laboratoriais são comparados com os resultados das amostras brasileiras observa-se que os resultados são coerentes. Há apenas uma diferença nos resultados de 50 horas de tratamento; a amostra laboratorial apresenta uma menor condutividade elétrica. Essa pode ser uma consequência da realização do teste de homogeneização com amostras laboratoriais. Com esse tratamento, as amostras sofreram recuperação, ou seja, há uma diminuição da densidade de discordâncias. Logo, como a precipitação é heterogênea, a quantidade de sítios de germinação diminui e a cinética de precipitação é mais lenta para as amostras laboratoriais.

Após 100 horas de tratamento térmico, os resultados das amostras são equivalentes, o que indica que a densidade de discordâncias influencia a velocidade de precipitação, porém não interfere na quantidade de zircônio que participa desse processo. Como a condutividade elétrica final das amostras é a mesma pode-se concluir que a quantidade de zircônio presente em solução sólida nas amostras é mais ou menos a mesma.

A única diferença é a amostra do grupo 1, que apresenta uma condutividade elétrica menor, mesmo após 100 horas de tratamento térmico. Como essa amostra possui uma quantidade menor de zircônio, a distância entre dois átomos de zircônio é maior. Como consequência, a probabilidade do número mínimo de átomos de zircônio, necessário para a formação de um germe de precipitação, se encontrar é menor e, consequentemente, a cinética de precipitação é menor.

Após essas medidas de condutividade elétrica, todas as amostras foram trefiladas até o diâmetro de 3.3 mm. Mais uma vez, medidas de condutividade elétrica foram realizadas e os resultados podem ser encontrados na figura 3.11.

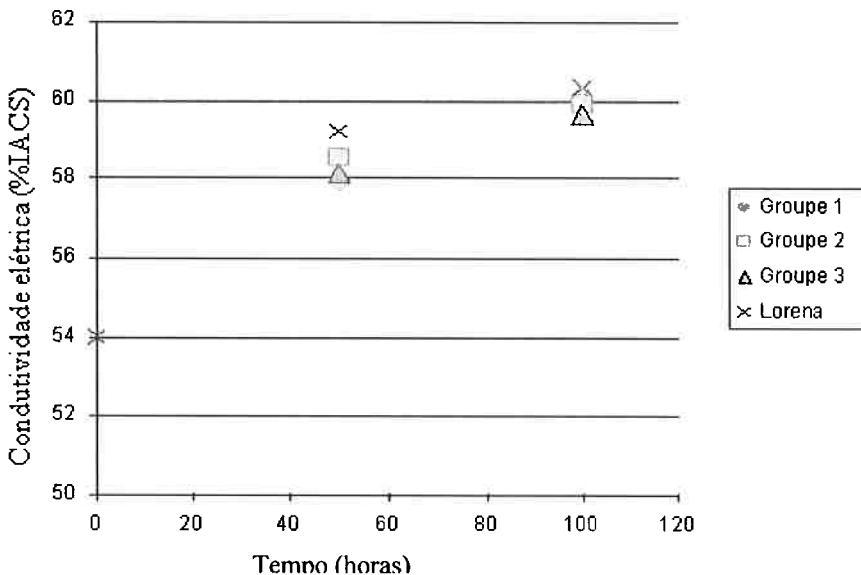


Figura 3.11: Resultados das amostras laboratoriais após a trefilação e comparados com os resultados das amostras brasileiras.

Observando-se o gráfico presente na figura 3.11, algumas observações podem ser feitas:

- Mais uma vez observa-se um aumento de condutividade elétrica o que indica que precipitados de Al_3Zr podem ter sido formados durante a deformação plástica.
- A condutividade elétrica alcança o valor de 60 %IACS.
- Os resultados das amostras laboratoriais são coerentes aos das amostras brasileiras, o que mostra que o processo laboratorial de fabricação de amostras é válido; ele fornece resultados compatíveis com os das amostras obtidas de forma industrial.

“Alta” concentração de zircônio – Tratamento térmico de precipitação

Para esse tratamento foram usadas duas amostras distintas e suas composições químicas estão presentes na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Composição química das amostras com "alta" concentração de zircônio.

Amostra	C _{Zr} (wt %)
Zr 47	1.793
Zr 51	1.870

Dois tratamentos térmicos diferentes foram realizados com essas amostras. No primeiro, medidas de condutividade elétrica foram realizadas a cada uma hora de tratamento. No segundo, dois períodos de tratamento térmico foram escolhidos: 25 e 50 horas.

A figura 3.12 apresenta os resultados do primeiro tratamento térmico que foi realizado, comparado com os resultados das amostras brasileiras.

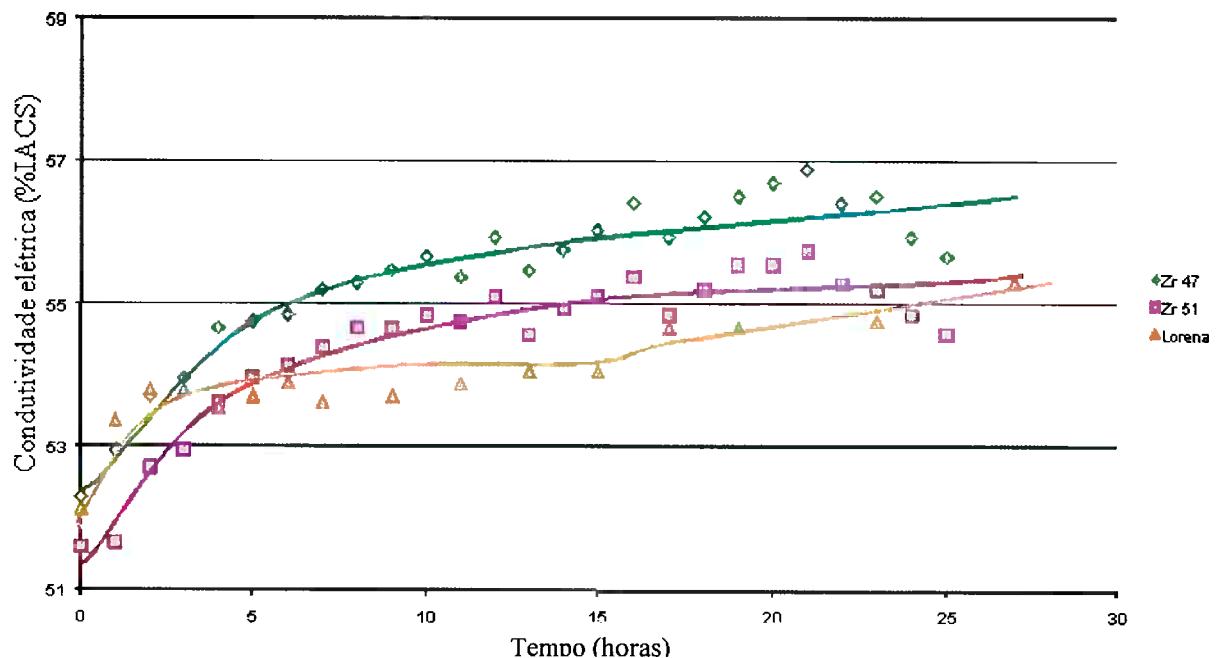


Figura 3.12: Resultado das amostras com alto teor de zircônio comparado com o resultado das amostras brasileiras.

Analizando-se o gráfico da figura 3.12, algumas observações podem ser feitas:

- Quando as amostras Zr 47 e Zr 51 são comparadas, observa-se que a primeira apresenta uma maior velocidade de precipitação, mesmo que a amostra Zr 51 apresente uma quantidade maior de zircônio. Essa diferença pode ser conseqüência de uma diferença na quantidade de zircônio em solução sólida. Como essas amostras não foram submetidas a um

tratamento térmico de homogeneização, suas condições iniciais não são semelhantes e a quantidade de zircônio em solução sólida não é necessariamente a máxima. Assim, é possível que a amostra Zr 47 apresente uma maior quantidade de zircônio em solução sólida.

- Quando os resultados das amostras laboratoriais são comparados com os resultados das amostras brasileiras, pode ser observado que, durante as primeiras 15 horas de tratamento térmico, as amostras laboratoriais apresentam uma velocidade maior de precipitação. Porém, após esse período inicial, há um aumento da cinética de precipitação das amostras brasileiras e, após 27 horas de tratamento térmico, as amostras brasileiras apresentam aproximadamente o mesmo valor de condutividade térmica da amostra Zr 51.

No segundo tratamento térmico, as medidas de condutividade elétrica foram realizadas após 25 e 50 horas. Os resultados, antes da trefilação das amostras, estão apresentados na figura 3.13.

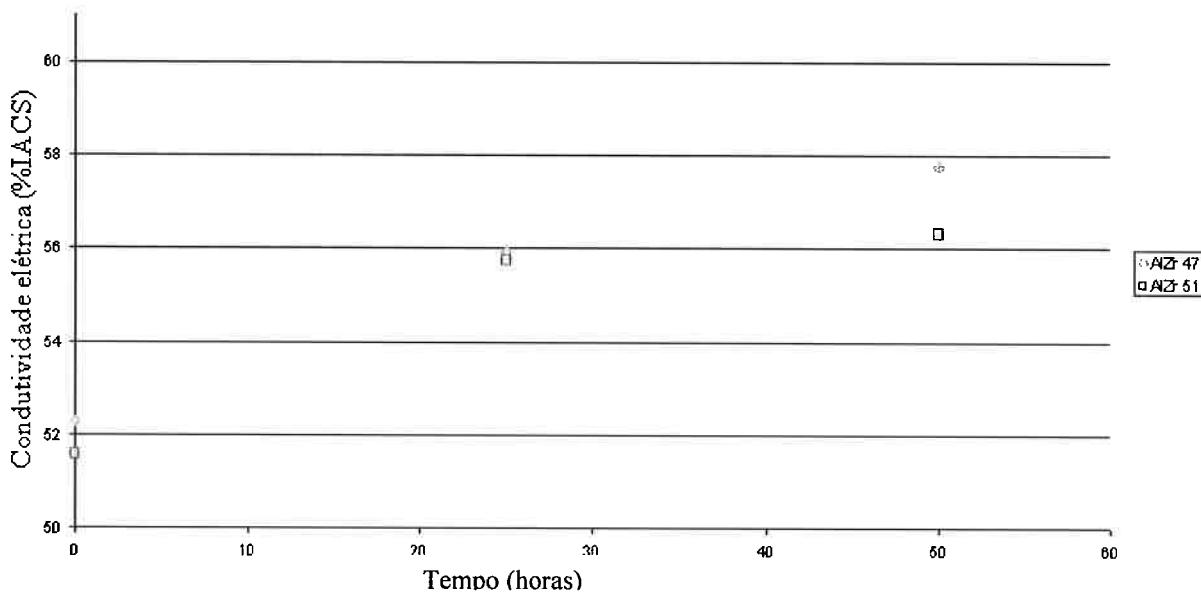


Figura 3.13: Amostras de alto teor de zircônio – antes de trefilação.

Após 50 horas de tratamento térmico a condutividade elétrica da amostra está por volta de 58% IACS, que corresponde ao mesmo valor obtido para as amostras

brasileiras, como pode ser visto na figura 3.5. Isso indica que a alta concentração de zircônio não aumenta a cinética de precipitação do Al_3Zr de maneira significativa.

Um gap entre as duas amostras é observado após 50 horas de tratamento térmico. Essa diferença pode ser consequência da diferença de quantidade de zircônio encontrado em solução sólida nas duas amostras, como já foi comentado anteriormente.

Após essas medidas de condutividade elétrica, todas as amostras foram trefiladas até o diâmetro de 3.3 mm. Mais uma vez, medidas de condutividade elétrica foram realizadas e os resultados podem ser encontrados na figura 3.14.

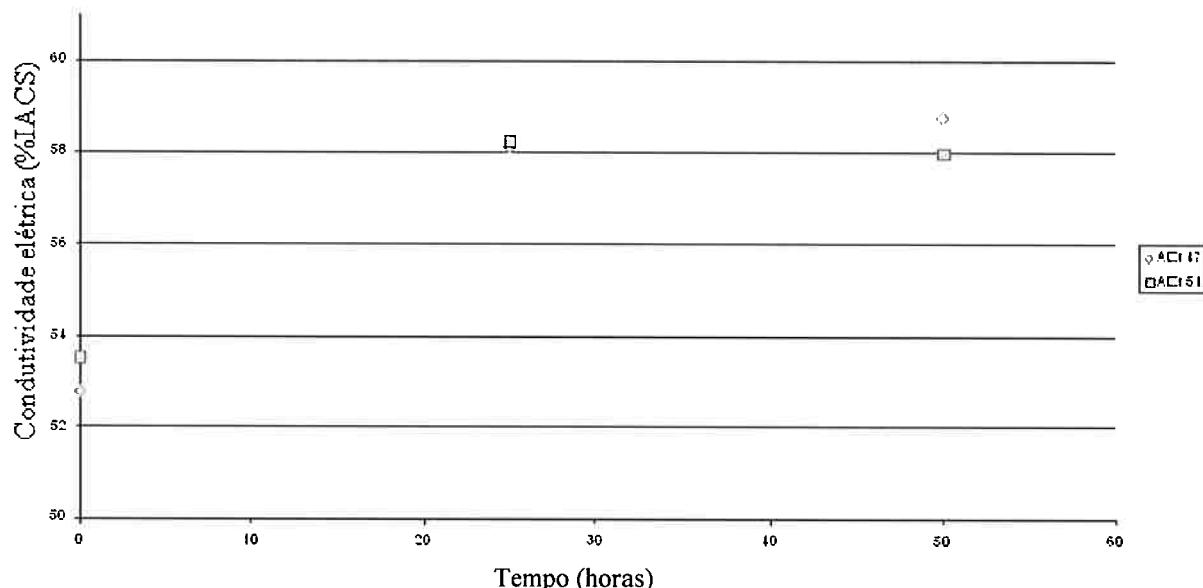


Figura 3.14: Amostras de alto teor de zircônio – após trefilação.

Mais uma vez identifica-se um aumento de condutividade elétrica após a trefilação das amostras. Após 50 horas de tratamento térmico e trefilação a amostra atinge uma condutividade elétrica de apenas 59% IACS. Assim, uma concentração muito grande de zircônio não é benéfica para a cinética de precipitação do Al_3Zr ou para as propriedades elétricas da liga.

3.2 Análise Metalográfica

3.2.1 Amostras Brasileiras

A fim de observar o tamanho, a forma, a quantidade e a distribuição dos precipitados, estudos com microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão foram realizados em amostras no estado bruto de vazamento, após tratamento de homogeneização, após tratamento de precipitação e após trefilação.

Microestrutura “bruta de vazamento”

A microestrutura do estado “bruto de vazamento” é apresentada na figura 3.15.

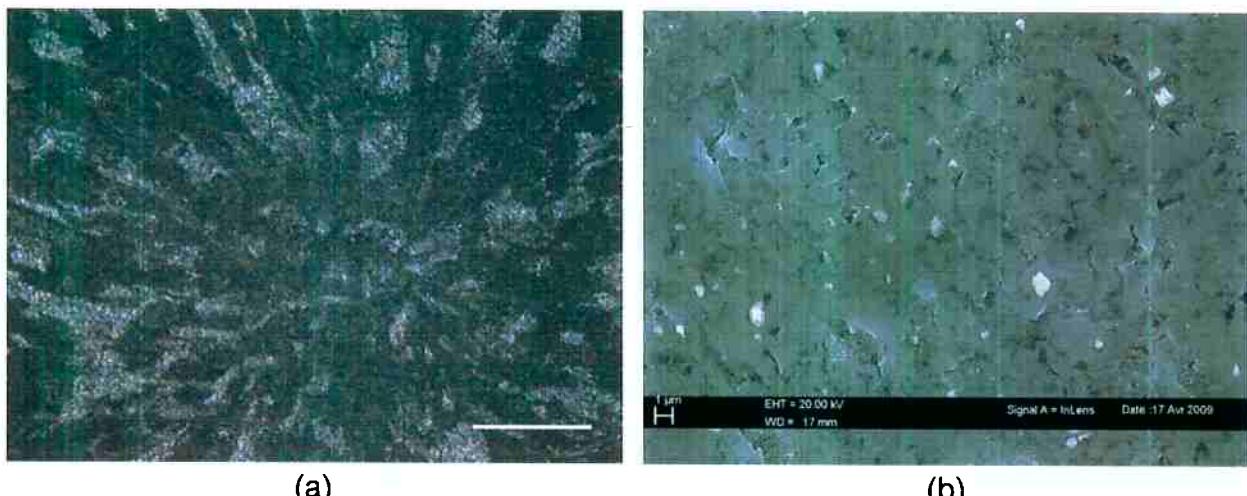


Figura 3.15: Estado bruto de vazamento. a) MO. b) MEV – elétrons secundários.

Analizando a figura 3.15 (a), constata-se que precipitados de Al_3Zr do tipo $\text{D}0_{23}$, como aqueles presentes na liga mãe (anexo C) não estão presentes na liga. Assim, todo o zircônio provavelmente se encontra em solução sólida ou na forma de precipitados de tamanho pequeno, que não podem ser observados com a técnica de microscopia ótica.

A partir da análise da figura 3.15 (b), associada a um estudo complementar com a técnica EDX, observa-se a presença de dispersoides de ferro, silício, lantânião e cério. Esses dispersoides foram formados durante a solidificação da liga.

O ferro é uma impureza comum do alumínio, geralmente encontrada sob a forma de pequenos precipitados localizados nos contornos de grãos, uma vez que a

solubilidade do ferro no alumínio é de apenas 0,06% (weight). Esses precipitados possuem a estequiometria Al_3Fe e são formados durante a solidificação da amostra.

O silício é provavelmente uma impureza proveniente do método de preparação das amostras. Como o material foi lixado com discos de carbeto de silício, é provável que alguma partícula de silício tenha incrustado no material. O lantânia e o cério, o *mish metal*, foi adicionado à liga durante a sua preparação, ainda ao metal líquido, para melhorar suas propriedades mecânicas.

A análise mostra que os grandes precipitados presentes na liga não possuem zircônio em sua composição química, o que significa que a amostra foi solidificada rápido o suficiente para evitar a formação de grandes precipitados de zircônio.

Como os precipitados de Al_3Zr , do tipo $\text{L}1_2$, são de escala nanométrica, é necessária a realização de imagens com o microscópio eletrônico de transmissão. A figura 3.16 apresenta algumas imagens obtidas com essa técnica.

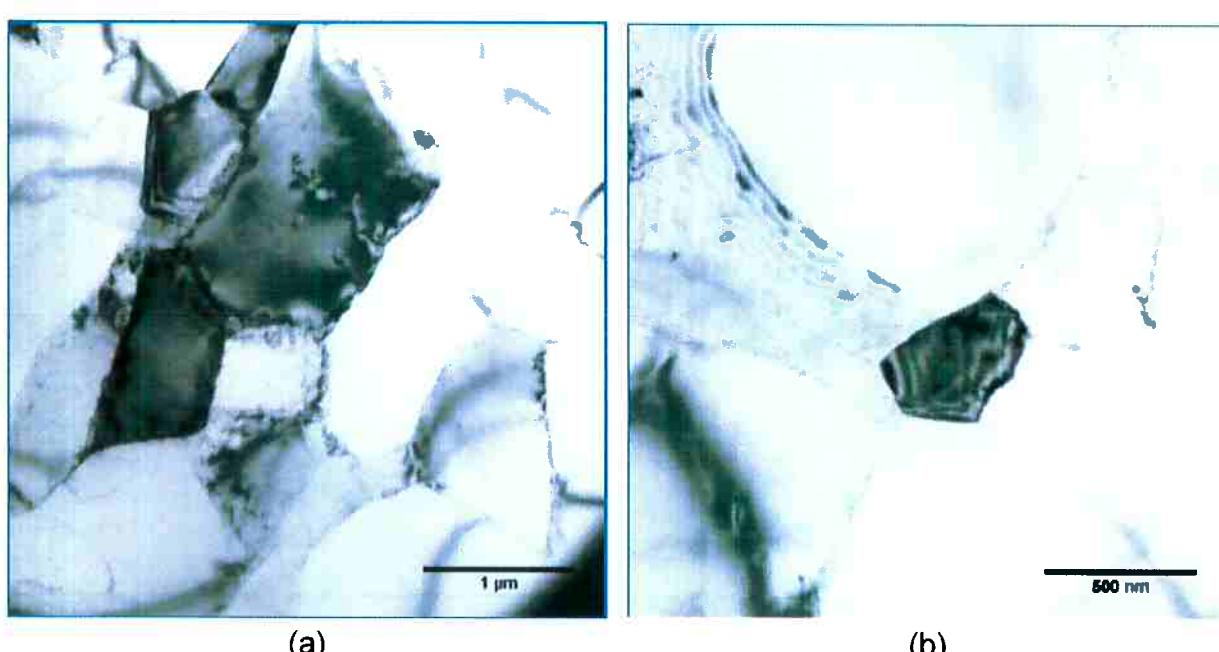


Figura 3.16: Estrutura bruta de vazamento - MET – campo claro.

Observando as imagens obtidas com MET, é possível identificar uma estrutura na forma de grãos. Esses grãos apresentam franjas de difração com a mesma espessura na interface dos grãos, que indicam uma pequena misorientação entre os grãos. Assim, eles não são exatamente grãos. De fato a figura mostra uma estrutura de sub-grãos, indicando que a estrutura do material é formada por grandes grãos que, por sua vez, são formados por sub-grãos.

O tamanho de grão não pode ser determinado, pois a área obtida na imagem não é grande o suficiente. Porém é possível supor que os grãos são maiores que 5 μm , uma vez que as imagens da figura 3.16 têm tamanho de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ e mostra apenas os sub-grãos de um único grão. No que diz respeito aos sub-grãos, eles apresentam uma dispersão importante de tamanho, variando entre 0,5 μm e 1,8 μm , com uma média de 1 μm .

Na figura 3.17, a distribuição de discordâncias pode ser observada.

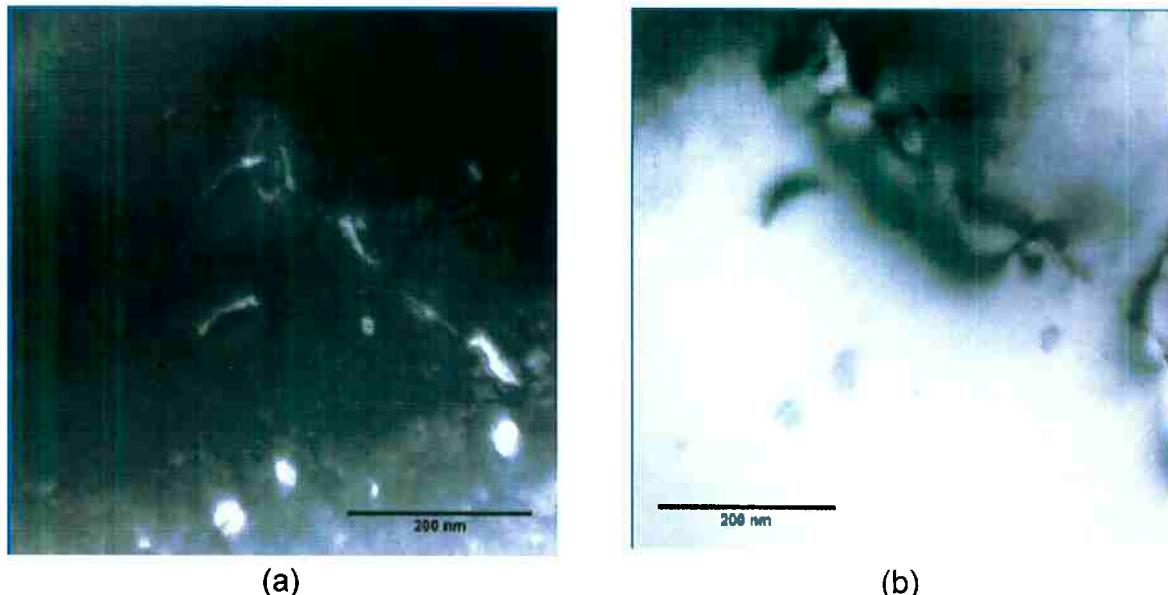


Figura 3.17: Distribuição de discordâncias. (a) Campo escuro. (b) Campo claro.

No interior dos sub-grãos observa-se uma pequena quantidade de discordâncias. Por outro lado, nos contornos de sub-grãos o número de discordâncias é mais importante. Observa-se uma organização na forma de "grãos de café" que pode ser consequência de uma *dislocation loop* formado pela condensação de uma lacuna, como mostra Ashby e Brown.

Finalmente, a presença de células de discordâncias (figura 3.18) pode ser observada. Essas estruturas foram provavelmente formadas durante a laminação a quente dessas amostras.

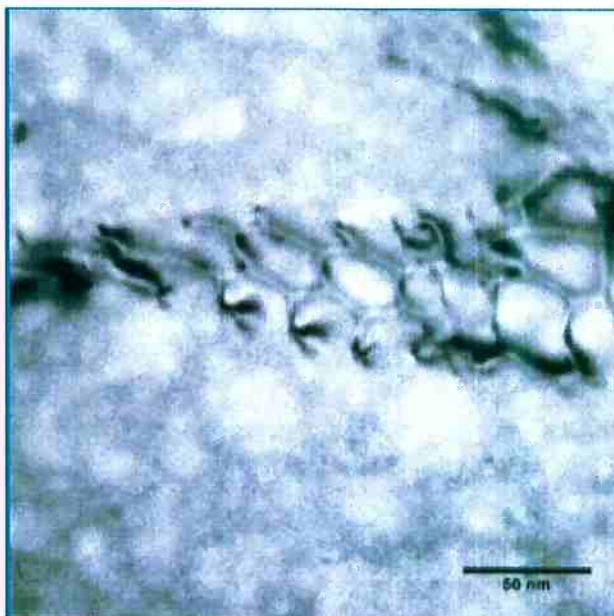


Figura 3.18: Células de discordâncias, provavelmente formadas durante a laminação a quente. MET – Campo claro.

Microestrutura após tratamento de homogeneização

A estrutura do estado homogeneizado foi estudada. O tratamento térmico de homogeneização foi realizado durante 288 horas a uma temperatura de 620 °C. A figura 3.19 mostra que grandes dispersoides ainda podem ser encontrados na liga.



Figura 3.19: Amostra homogeneizada - MEB.

Mais uma vez os grandes dispersoides foram analisados com a técnica EDX e, mais uma vez , essa análise mostrou que eles são formados essencialmente de ferro

e alumínio. Outros dispersoides contendo silício, cério e lantânio também foram encontrados e a explicação para a presença de tais dispersoides pode ser encontrada no parágrafo 3.2.1 – Microestrutura do estado bruto de vazamento.

Nessa amostra não foram encontrados macro-dispersoides contendo zircônio o que é esperado uma vez que a quantidade nominal de zircônio (0,27% wt) é menor do que o limite de solubilidade do zircônio no alumínio (0,28% wt).

Em seguida, a amostra foi observada com a técnica de MET e os resultados estão apresentados na figura 3.20.

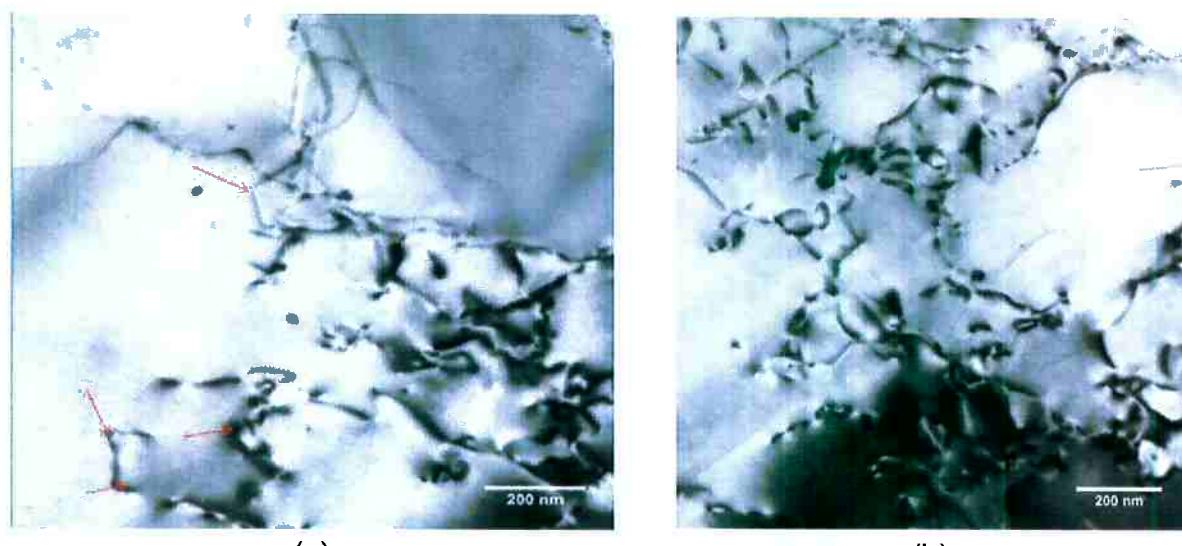


Figura 3.20: Amostras homogeneizadas a 620 °C durante 288 horas. MET – campo claro.

A primeira observação importante a ser feita é a ausência de precipitados. Assim, quando o material é tratado à temperatura de 620 °C não há precipitação, como era esperado.

Além disso, observa-se a presença de células de discordâncias. Essas células não estão distribuídas de maneira homogênea na amostras e não apresentam nenhum tipo específico de organização.

É normal encontrar certa quantidade de discordâncias em todos os metais, porém, uma segunda possibilidade é que essas discordâncias sejam consequência da têmpera realizada nas amostras logo após o tratamento térmico.

As heterogeneidades de distribuição de discordâncias são consequência das diferenças de deformação de um mesmo grão. Os grãos não deformam de maneira uniforme, pois cada grão deve acomodar a sua deformação e a deformação dos

grãos vizinhos. Como os grãos apresentam orientações diferentes, cada um deles vai deformar de uma maneira diferente. Assim, os grãos vizinhos que deformarem mais aplicarão uma maior tensão sobre o grão. Conseqüentemente essa região do grão vai apresentar uma maior deformação, ou seja, uma maior quantidade de discordâncias.

Analogamente, grãos vizinhos que deformam menos vão exercer uma menor tensão no grão e, consequêntemente essa região vai deformar menos e a quantidade de discordâncias será menor.

Essa diferença de distribuição de discordâncias num mesmo grão não ocorre somente durante a deformação plástica do material, mas também quando o material é submetido a uma têmpera brusca, o que pode explicar a presença dessas heterogeneidades no material estudado.

Uma outra possível explicação para a origem dessa concentração de discordâncias são os “antigos” contornos de grão. Durante o tratamento de homogeneização os grãos se reorganizam e as discordâncias interagem formando âncoras que bloqueiam o escorregamento de outras discordâncias. Um exemplo desse fenômeno pode ser observado na figura 3.20 a, nas regiões indicadas pelas setas. Essa figura sugere a presença de obstáculos nanométricos que impedem o deslizamento da discordância.

Microestrutura após tratamento de precipitação

Primeiramente, analisaram-se as amostras que foram submetidas a um tratamento térmico à temperatura de 450 °C. A figura 3.21 apresenta o resultado dessa análise.

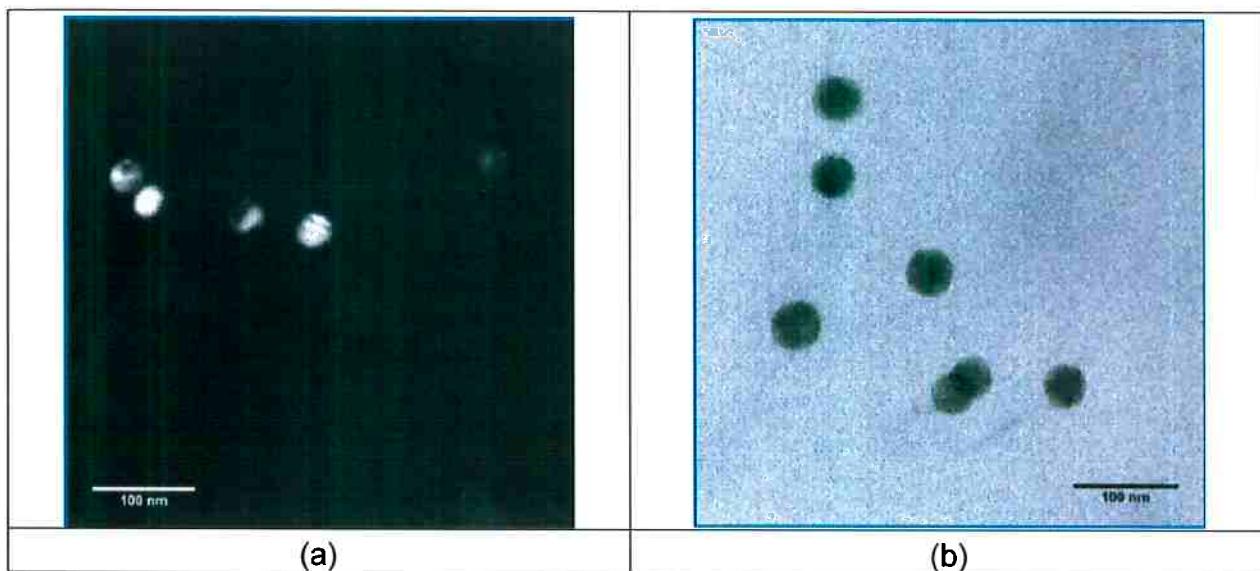


Figura 3.21: Precipitados de Al_3Zr (a) Tratamento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 100 horas. Campo escuro. (b) Tratamento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 190 horas. Campo claro.

Analizando-se a figura 3.21 observa-se a presença de precipitados de Al_3Zr . Eles possuem uma estrutura do tipo $\text{L}1_2$ e uma forma esférica de diâmetro que varia entre 20 e 30 nm.

As amostras que foram tratadas a $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ não apresentam somente precipitados de forma esférica, mas também a forma de agulhas ou, até mesmo, triângulos, como pode ser observado na figura 3.22.

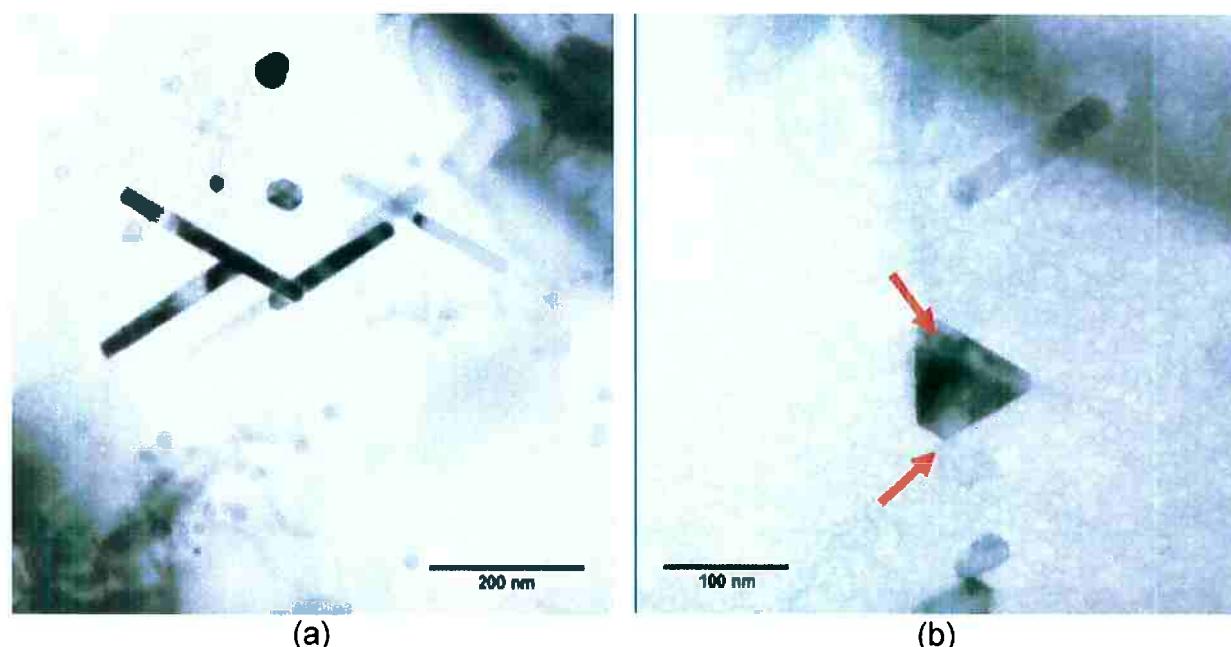


Figura 3.22: Precipitados de Al_3Zr . Tratamento térmico a $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 50 horas.

Os precipitados em forma de agulha apresentam um comprimento médio de 300 nm e uma espessura média de 25 nm. Os precipitados triangulares apresentam lado de 100 nm, apresentando as extremidades chanfradas, como pode ser observado na figura 3.22 b. Também é possível observar, nessa mesma figura, que os precipitados em forma de agulha são paralelos aos lados facetados dos precipitados triangulares. Essa estrutura pode ser explicada a partir da presença de um campo elástico devido à estrutura celular desses precipitados em agulha. A literatura mostra que tais precipitados apresentam uma estrutura do tipo DO₂₃.

Como pode ser observado na figura 3.21, os precipitados esféricos estão alinhados, o que indica que eles se formaram ao redor de uma discordância. Tal organização mostra que a precipitação do Al₃Zr ocorre de forma heterogenia. Para verificar que essa hipótese é possível, é necessário fazer uma análise da quantidade de energia necessária para a ocorrência de precipitação heterogenia e homogenia. A energia necessária para a nucleação é definida pela seguinte equação:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_n - \Delta g_e)^2}$$

γ = energia interfacial;

Δg_n = energia química livre;

Δg_e = energia elástica – associada as tensões de coerência.

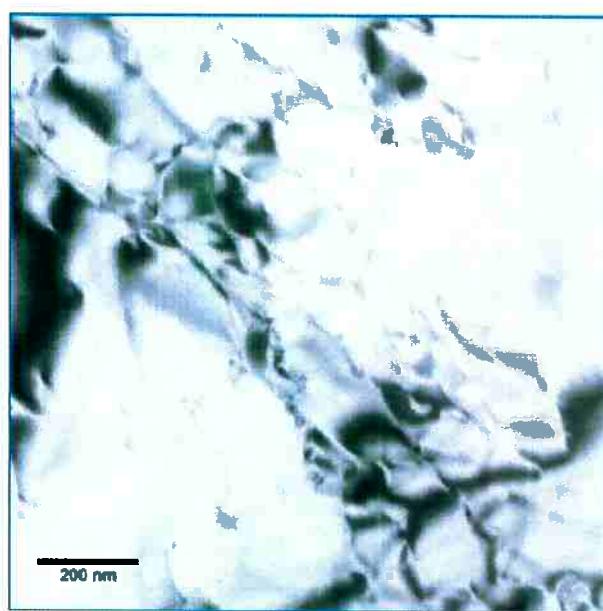
No caso de precipitação próxima às discordâncias, a contribuição do fator Δg_e para a ΔG^* é menor devido à existência de um campo elástico ao redor da discordância. Assim, tem-se:

$$\Delta G_{hét}^* < \Delta G_{hom}^*$$

As figuras 3.23 e 3.24 mostram esses precipitados alinhados.

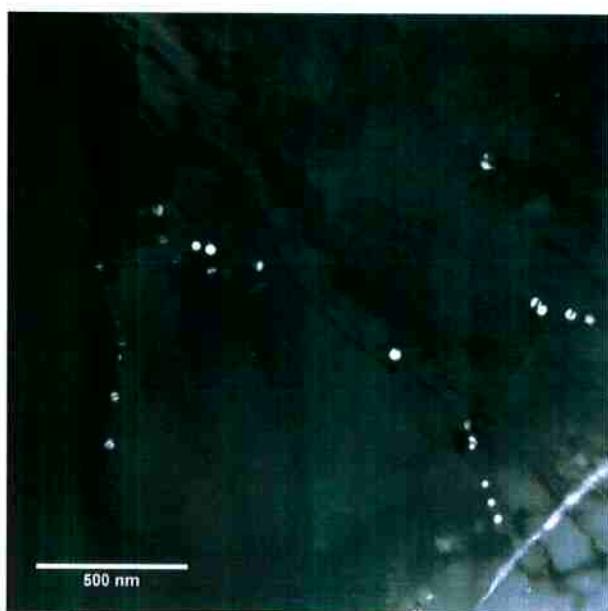


(a)

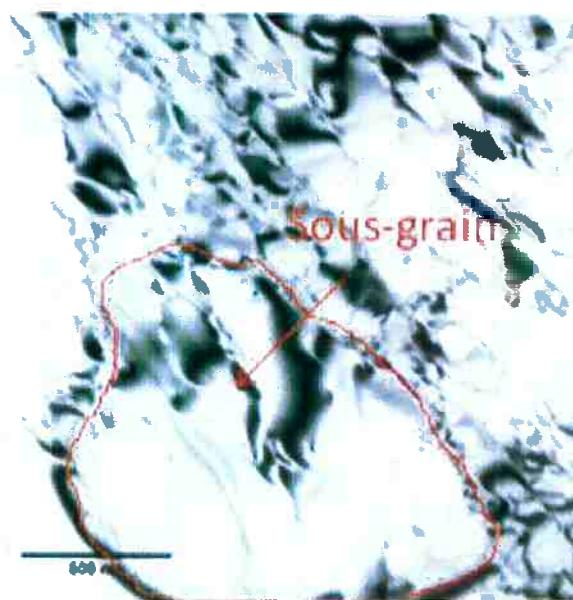


(b)

Figura 3.23: Precipitação heterogenia das amostras tratadas durante 100 horas a 450 oC. a) MET – Campo escuro b) MET – Campo escuro.



(a)



(b)

Figura 3.24: Microestrutura de amostra tratada a 450°C durante 100 horas. a) MET – campo escuro.
b) MET – campo claro.

Na amostra apresentada na figura 3.24 (b) pode-se observar a presença de um grande sub-grão, com um diâmetro de aproximadamente 1,5 μm , porém sua presença não é normal. Nessa figura também é possível observar a presença de precipitados de forma esférica. O número de precipitados é pequeno, o que indica que a cinética de precipitação é lenta.

Analizando a figura 3.24 (b) é possível observar a distribuição de discordâncias. Mais uma vez as discordâncias são organizadas em células e, mais uma vez, a distribuição heterogênea dessas células pode ser uma consequência do acomodamento da diferença de tensão exercida pelos grãos vizinhos.

Quando ambos os estados são comparados, observa-se que a quantidade de discordâncias existente após tratamento de precipitação é maior do que após homogeneização. Para explicar tal fenômeno, dois parâmetros devem ser considerados: a temperatura e o tempo de tratamento.

- Temperatura: a temperatura do tratamento de precipitação é menor do que àquela do tratamento de homogeneização. Como a temperatura é a fonte de energia para a recuperação e a recristalização do material, esses fenômenos serão mais importantes quanto maior for a temperatura de tratamento térmico.
- Tempo de tratamento: quanto mais tempo o material é submetido a um tratamento térmico, mais tempo os átomos terão para difundir dentro do material, eliminando os defeitos lineares e, como resultado, a recuperação da amostra será mais eficiente.

Como as amostras que sofreram tratamento de homogeneização apresentam ambos os parâmetros mais elevados que as amostras que sofreram tratamento de precipitação, sua densidade de discordâncias final é menor.

As imagens das amostras tratadas a 450 °C durante 100 horas são encontradas na figura 3.25.

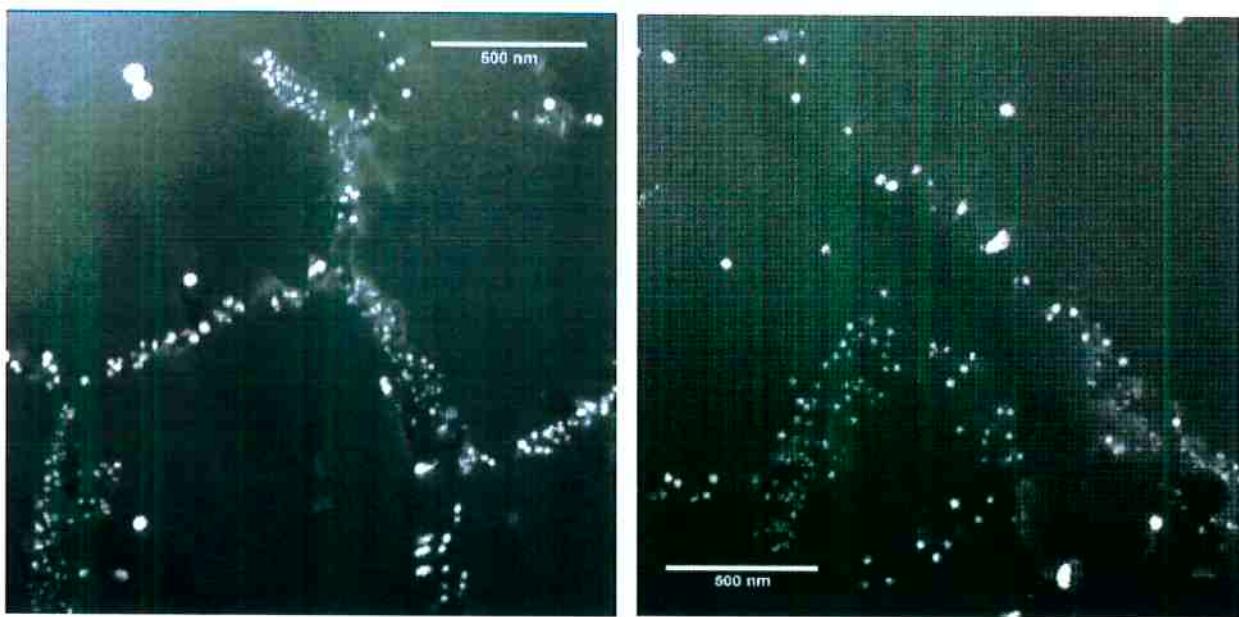


Figura 3.25: Distribuição de precipitados de amostras tratadas a 450 °C durante 190 horas. a) Poligonização da amostra. MET – campo escuro. b) Menor quantidade de precipitados. MET – campo escuro.

Analizando-se a figura 3.25 (a) um grande número de precipitados pode ser observado. A maioria desses precipitados é encontrada ao redor das paredes das células de discordâncias o que mostra, mais uma vez, que a precipitação do Al₃Zr ocorre de forma heterogênea. Os precipitados apresentam uma forma esférica com tamanho que varia entre 15 e 40 nm. Os precipitados maiores estão localizados no interior das células de discordâncias.

Observa-se também que, após o tratamento térmico de precipitação, o material sofre poligonização. Em outras palavras, as discordâncias existentes no material se reorganizam sob a forma de polígonos a fim de reduzir a energia interna do material. Assim, pode-se dizer que o material se apresenta sob a forma de colméia de abelha com tamanho médio de 1,3 µm.

A figura 3.25 (b) apresenta uma outra região do mesmo grão que àquela apresentada na figura 3.25 (a), porém a distribuição de precipitados não é a mesma. Mais uma vez, tal fenômeno é explicado pela diferença de densidade de discordâncias que é consequência da acomodação das diferentes tensões aplicadas pelos grãos vizinhos.

A região da figura 3.25 (b) foi submetida a uma menor deformação. Assim a quantidade de discordâncias nessa área é menor do que em outras regiões. Como resultado, a precipitação de Al₃Zr nessa área é menor, uma vez que a quantidade de sítios de precipitação é menor. Além disso, como essa região apresenta um menor

número de discordâncias, a energia interna do material também será menor e, consequentemente, o material não vai sofrer a poligonização.

Estado após trefilação

Todas as amostras foram trefiladas de 9,5 mm para 3,3 mm. Antes de trefiladas, as amostras analisadas nesse parágrafo foram tratadas a 475 °C durante 50 horas.

Após trefilado, o material apresenta uma estrutura de sub-grão com tamanho médio de 0,9 µm. Algumas discordâncias podem ser encontradas no interior dessas células, porém elas se apresentam em quantidade mais importante nos contornos de células (figura 3.26).

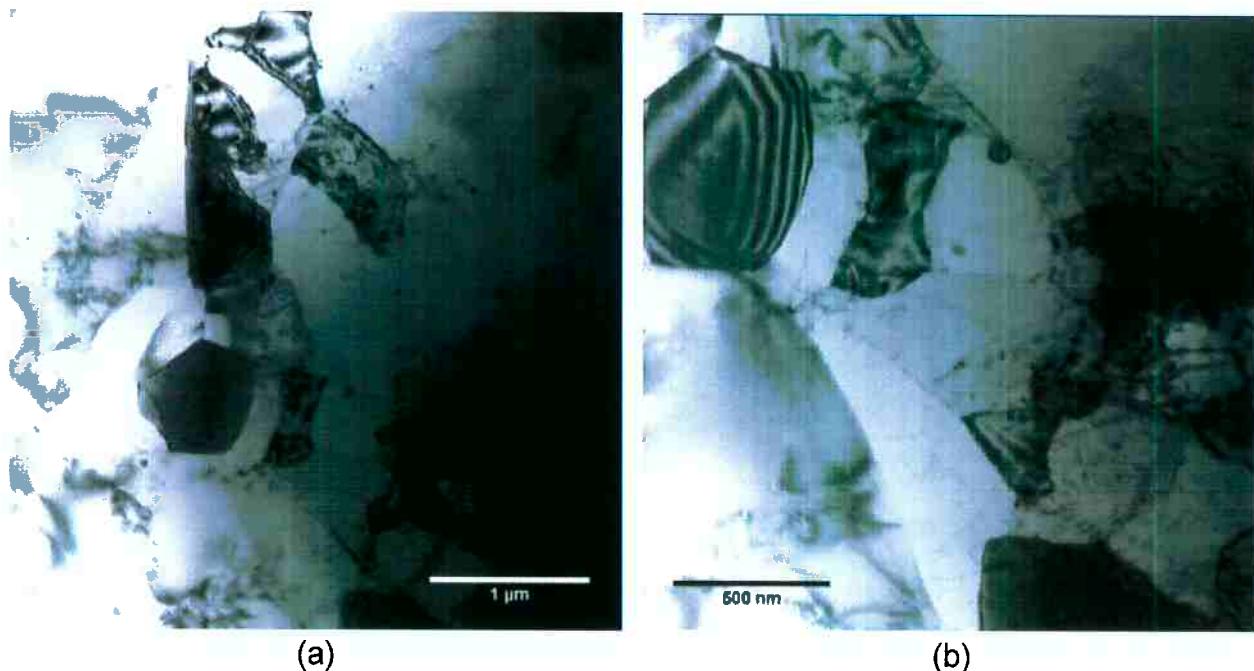


Figura 3.26: Microestrutura após trefilação – tratamento térmico a 475 °C durante 50 horas.

A figura 3.27 mostra um precipitado em um triplo contorno de grão. Pode-se observar que o precipitado bloqueia o deslizamento das discordâncias que se encontram nos contornos de grãos, estabilizando a microestrutura.

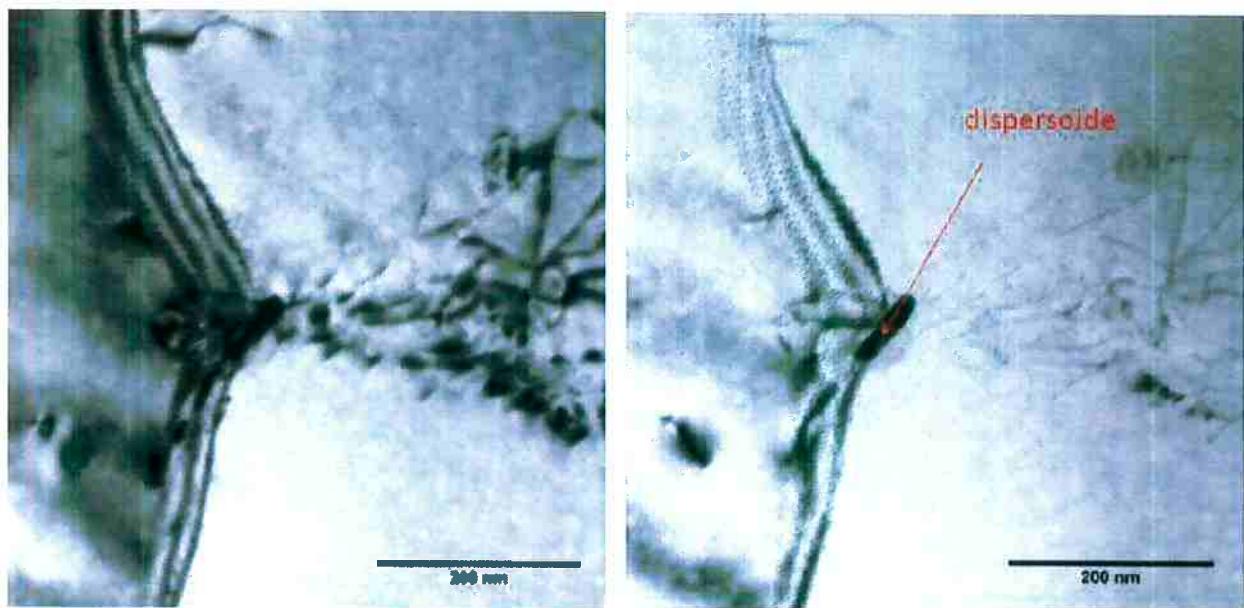


Figura 3.27: Contorno triplo de grão. Amostra tratada a 475 oC durante 50 horas. Depois trefilada até 3,3 mm. MET – Campo claro.

Assim, na figura 3.27 o efeito anti-recristalizante dos precipitados de Al_3Zr pode ser observado.

Também é possível observar a presença de discordâncias bloqueadas (figura 3.28).

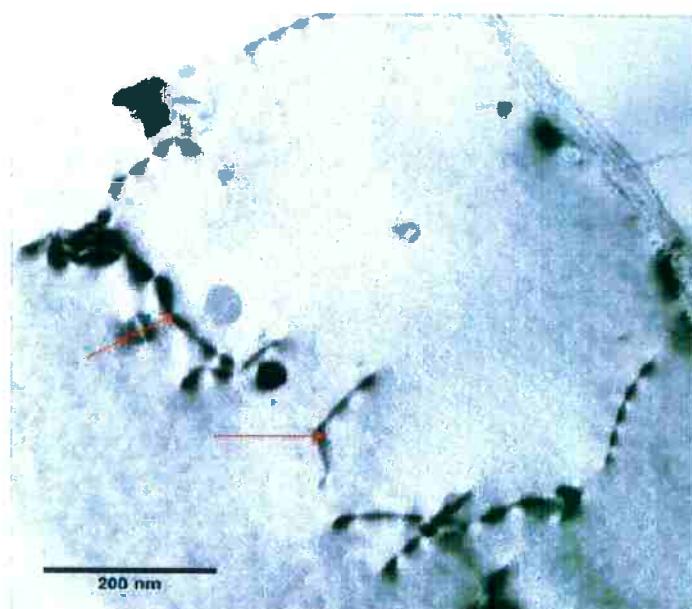


Figura 3.28: Formação de sub-grãos e discordâncias bloqueadas. MET – campo claro.

Como pode ser observado na figura 3.28, as discordâncias estão bloqueadas, o que sugere a presença de obstáculos nanométricos nessa região. Além disso, é

possível observar a formação de um sub-grão a partir dessas discordâncias que estão bloqueadas.

3.2.2 Amostras laboratoriais.

“Baixa” concentração de zircônio

Com as amostras laboratoriais realizou-se um estudo comparativo entre 3 estados: bruto de vazamento, após tratamento de homogeneização e após tratamento de precipitação a 475 °C durante 100 horas. Esse estudo foi realizado com uma amostra de cada grupo.

Os resultados dos grupos 1 e 2 são semelhantes e estão apresentados na figura 3.29.

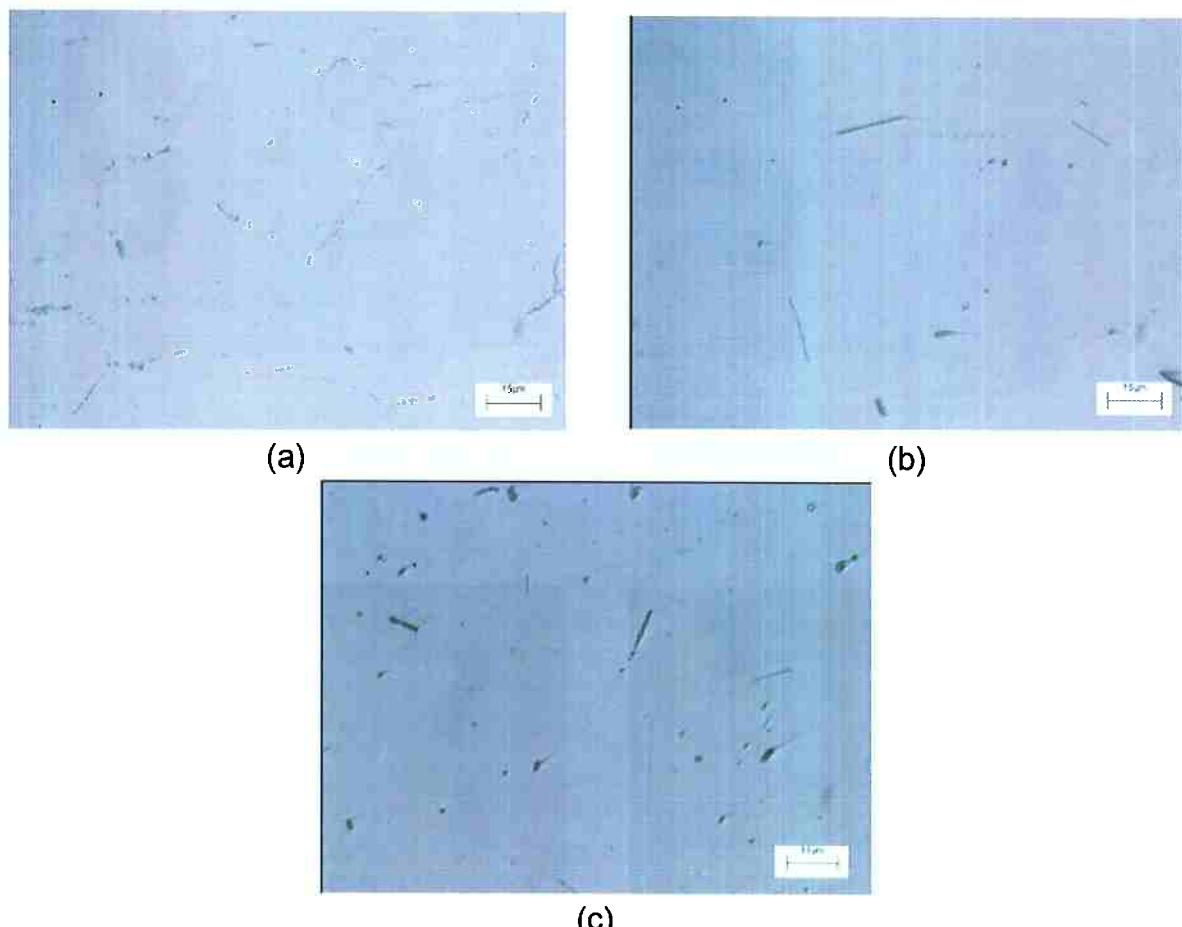


Figura 3.29: Microestrutura dos grupos 1 e 2. a) Estado bruto de vazamento. b) Após tratamento de homogeneização. c) Após tratamento térmico de 100 horas a 475 °C.

No estado bruto de vazamento (figura 3.29 a) observa-se a presença de pequenos precipitados ao redor dos contornos de grãos com composição química de alumínio e ferro. O ferro é uma impureza encontrada freqüentemente no alumínio e normalmente é encontrado sob a forma de precipitados devido à baixa solubilidade do ferro no alumínio.

Nos outros 2 estados – após tratamento de homogeneização (figura 3.29 b) e após tratamento térmico e precipitação (figura 3.29 c) – esses precipitados de ferro não são mais encontrados. Os precipitados de Al_3Zr não são encontrados em nenhum dos três estados analisados, o que mostra que todo zircônio da liga mãe foi dissolvido durante a preparação da amostra.

Para o grupo 3, os resultados estão apresentados na figura 3.30.

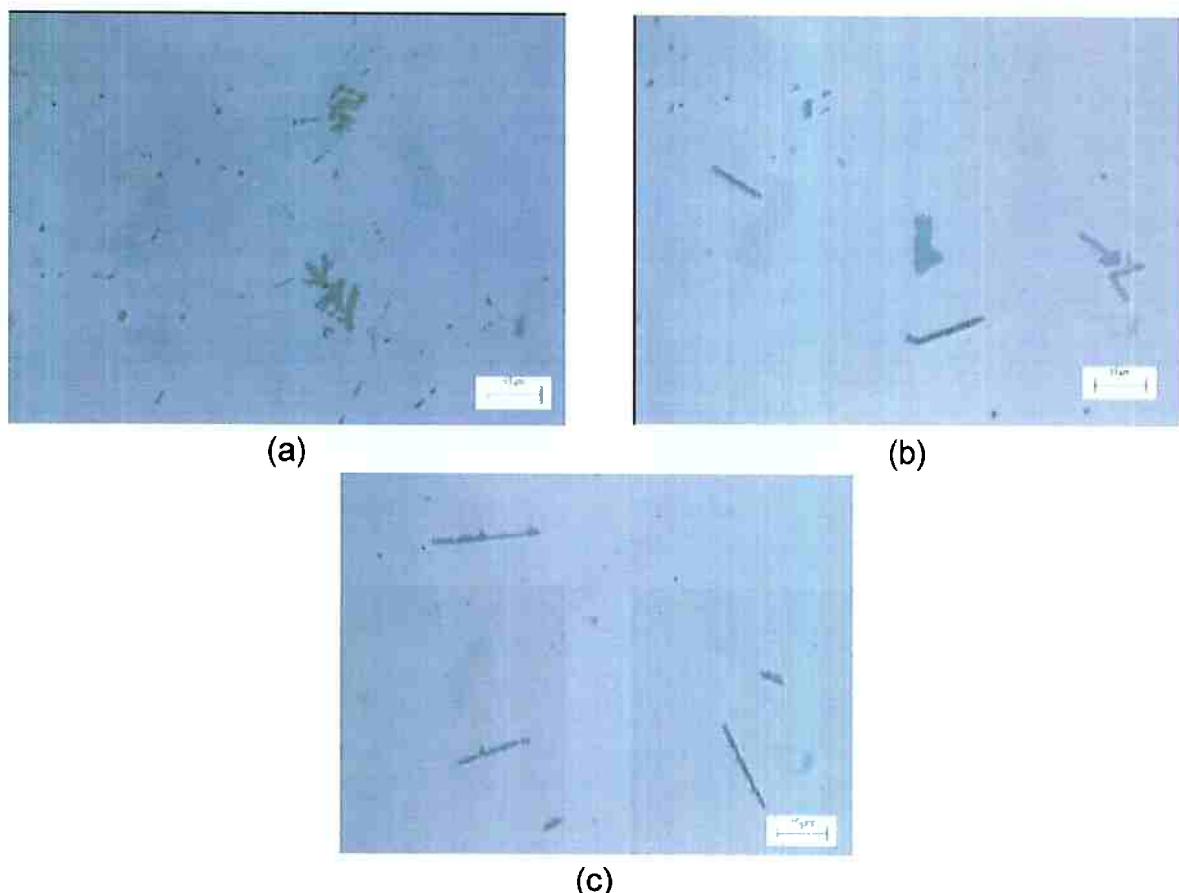


Figura 3.30: Microestrutura dos grupos 1 e 2. a) Estado bruto de vazamento. b) Após tratamento de homogeneização. c) Após tratamento térmico de 100 horas a 475 °C.

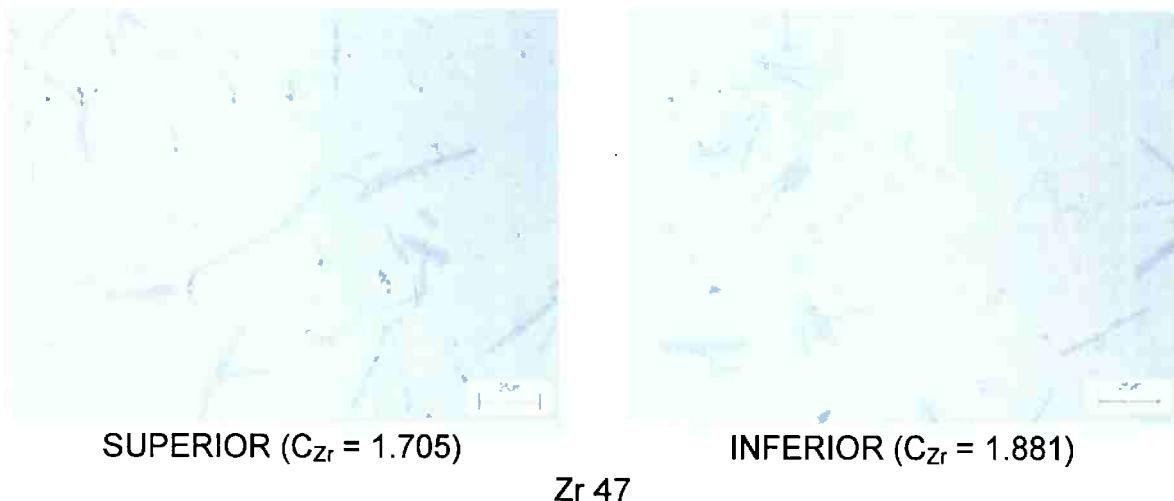
No estado bruto de vazamento do grupo 3 (figura 3.30 a), dois tipos de precipitados são encontrados: precipitados de ferro ao redor dos contornos de grão

e, também, precipitados de Al_3Zr em forma de “flores ou estrelas”. Como a quantidade de zircônio é maior nas amostras do grupo 3, nem toda a liga mãe foi solubilizada no processo de preparação da liga.

Nos outros 2 estados – após tratamento de homogeneização (figura 3.30 b) e após tratamento térmico e precipitação (figura 3.30 c) – os precipitados de ferro não são mais encontrados porém, os precipitados de Al_3Zr ainda permanecem no material, mas sob a forma de agulhas.

Amostras de “alta” concentração de zircônio

Nas amostras de alta concentração de zircônio espera-se encontrar uma quantidade importante de precipitados de Al_3Zr que não foram dissolvidos durante o método de preparação da liga, pois o teor de zircônio é superior ao seu limite de solubilidade no alumínio. Assim sendo, o estudo realizado diz respeito à distribuição desses precipitados. Assim, as análises foram realizadas com amostras da parte superior e inferior da barra produzida. Os resultados das duas amostras analisadas estão apresentados na figura 3.31.



Zr 47

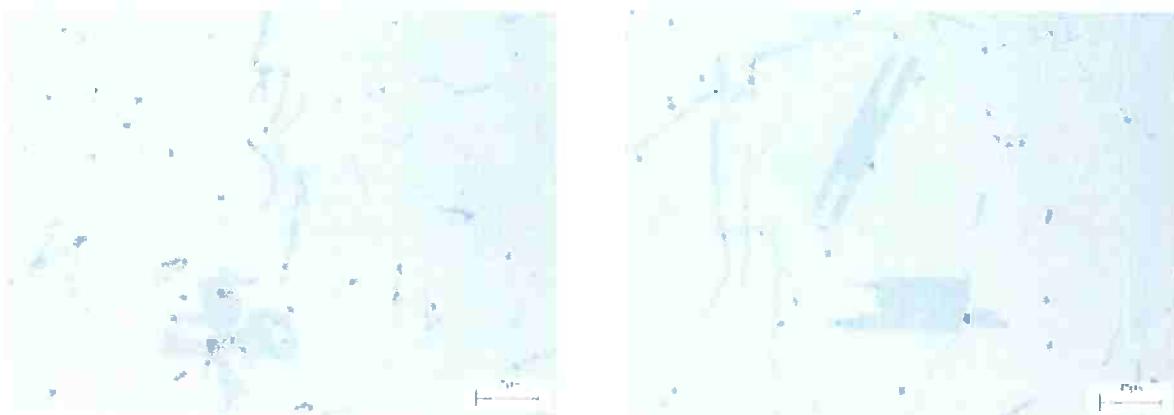


Figura 3.31: Parte superior e inferior das amostras Zr 47 e Zr 51 – MO.

A presença dos precipitados de Al_3Zr é observada nas extremidades de ambas as amostras. Além disso, a medida de composição química não apresenta valores tão distantes. Assim sendo, as amostras podem ser consideradas homogêneas, principalmente levando-se em consideração que algumas das amostras produzidas apresentavam mais de 1,5% de diferença de composição química entre as extremidades da.

3.3 Teste de Tração

3.3.1 Amostras Brasileiras

Com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas do material, as amostras foram submetidas a um teste de tração. O diâmetro de teste das amostras é 3,3 mm e o comprimento válido é de 200 mm. Os resultados dos testes estão apresentados na figura 3.32.

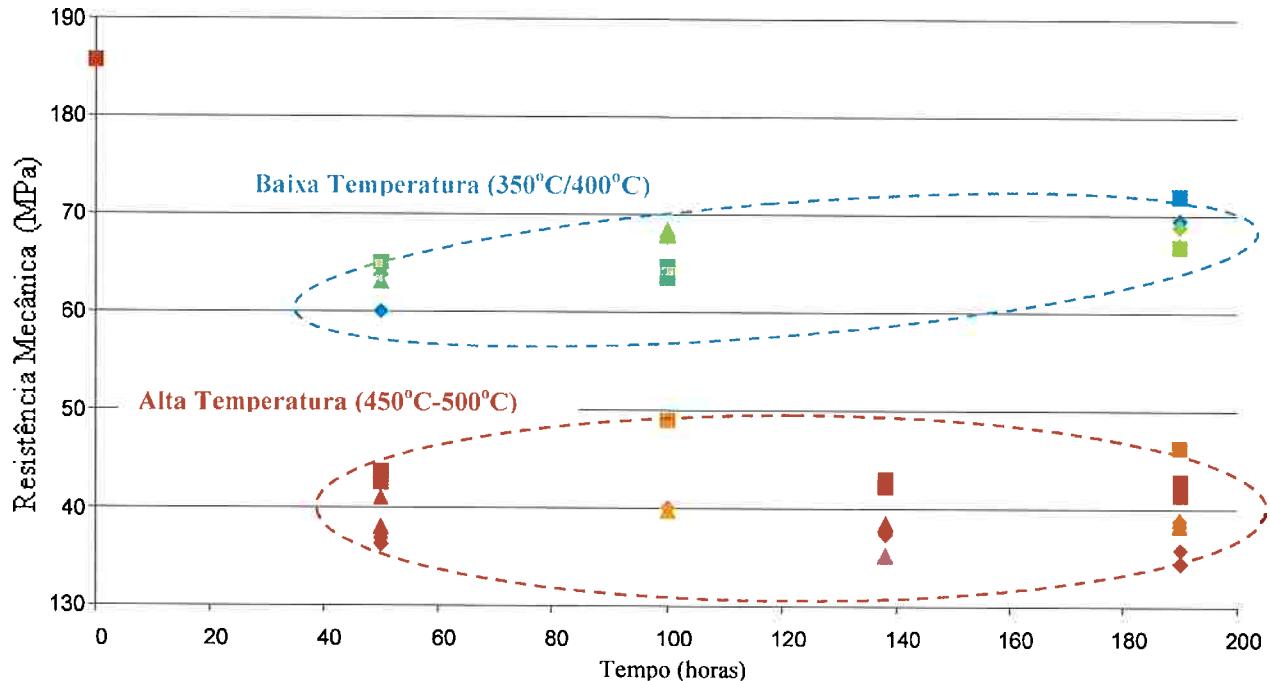


Figura 3.32: Resultados do ensaio de tração

Analizando-se o gráfico apresentado na figura 3.32, algumas observações podem ser feitas:

- Há uma diminuição da resistência mecânica entre os estados antes do tratamento térmico e após tratamento térmico. Para explicar tal fenômeno, duas hipóteses podem ser feitas.

1 – Durante o tratamento térmico o material sofre recuperação e, consequentemente, a quantidade de discordâncias presente no material diminui reduzindo, assim, o número de obstáculos para o deslizamento de outras discordâncias. Assim sendo, o material deformará mais facilmente, ou seja, deformará mesmo quando submetido a tensões menores. Como resultado, tem-se uma queda nas propriedades mecânicas do material.

2 – Durante o tratamento térmico ocorre a precipitação do Al_3Zr e, consequentemente, a quantidade de zircônio em solução sólida no alumínio também diminui. Assim, pode ser imaginado que o zircônio em solução sólida é melhor para as propriedades mecânicas da liga devido ao campo elástico que estes átomos exercem na matriz. O campo elástico exercido por um átomo isolado dificulta mais o deslocamento de uma discordância,

aumentando, assim suas propriedades mecânicas. Assim sendo, quanto menor a quantidade de átomos em solução sólida, menor será a resistência ao deslizamento das discordâncias e menor será a resistência mecânica do material.

- Os resultados podem ser divididos em dois grupos: o primeiro apresenta maiores valores de resistência mecânica (entre 160 MPa e 170 MPa), cujas amostras foram tratadas a 350 °C e 400 °C; o segundo grupo, com resistência mecânica mais baixa (entre 135 Mpa e 150 MPa), corresponde às amostras tratadas a 450 °C, 475 °C e 500 °C. Para explicar essa diferença algumas hipóteses são propostas:

1 – Há uma competição entre dois fenômenos: recristalização e precipitação. Quando o material é submetido às temperaturas mais altas, a velocidade de recristalização é mais importante do que quando o material é submetido às temperaturas mais baixas. Assim, quando o material é submetido aos tratamentos térmicos realizados a 350 °C e 400 °C, imagina-se que, nessas temperaturas, o fenômeno de precipitação ocorre antes que a precipitação do Al₃Zr comece e, quando o material começa a sofrer a recristalização, uma quantidade mínima de Al₃Zr já foi formada e bloqueia a recristalização. Finalmente, a perda de densidade de discordâncias não é muito importante e o material mantém suas propriedades mecânicas mais elevadas.

Por outro lado, quando as amostras são tratadas a 450 °C, 475 °C e 500 °C, o processo de recristalização começa a ocorrer antes que a precipitação. Assim, quando o processo de recristalização inicia, a quantidade de precipitados de Al₃Zr existentes não é suficiente para bloquear a recristalização do material. Logo, a queda na densidade de discordâncias é mais importante e, consequentemente, a perda de propriedades mecânicas é também mais importante.

2 – O processo de precipitação das amostras tratadas a 350 °C e 400 °C não está terminado mesmo após 190 horas de tratamento, em outras palavras, ainda encontram-se átomos de zircônio em solução sólida na matriz de alumínio. Por outro lado, a precipitação do Al₃Zr das amostras

tratadas a 450 °C, 475 °C e 500 °C já estão terminados e a quantidade de zircônio encontrado em solução sólida é menor, quase nula. Como foi visto anteriormente, a presença do zircônio em solução sólida é melhor para as propriedades mecânicas do material devido ao campo elástico formado. Assim, como as amostras tratadas a 350 °C e 400 °C apresentam uma maior quantidade de zircônio em solução sólida, é de se esperar que elas apresentem melhores propriedades mecânicas.

3 – Os tamanhos dos precipitados dos diferentes grupos. Para os tratamentos realizados a 350 °C e 400 °C, os átomos apresentam uma energia de difusão menor e, consequentemente, os precipitados apresentarão um tamanho menor. Por outro lado, os tratamentos térmicos realizados a 450 °C, 475 °C e 500 °C os átomos apresentam uma maior energia de difusão e os precipitados apresentarão um crescimento mais significativo. Sabe-se que o limite coerência/incoerência dos precipitados é de 15 nm. Isso significa que os precipitados menores que 15 nm são melhores para as propriedades mecânicas. Assim sendo, imagina-se que os precipitados formados nos tratamentos térmicos realizados a 350 °C e 400 °C apresentam um tamanho médio menor que 15 nm, que são melhores para as propriedades mecânicas do material. Por outro lado, os precipitados resultantes dos tratamentos térmicos realizados a 450 °C, 475 °C e 500 °C provavelmente possuem um tamanho médio superior a 15 nm, e, consequentemente, sua resistência mecânica será menor.

- Um pequeno aumento da resistência mecânica em função do tempo é observado para o grupo de amostras que foram tratadas a 350 °C e 400 °C, enquanto que as outras amostras não apresentam tal comportamento. Uma possível hipótese para tal fenômeno é o endurecimento por precipitação. Sabendo-se que a precipitação das amostras tratadas a 350 °C e 400 °C ainda não está terminada, o número de precipitados existentes na amostra após 50, 100 e 190 horas de tratamento não é o mesmo; esse número aumenta com o tempo. Assim, mesmo que os átomos em solução sólida sejam melhores para as propriedades mecânicas do

alumínio, uma pequena influência dos precipitados de Al_3Zr na resistência mecânica pode ser observada.

Somando-se a isso, pode-se imaginar que tais precipitados formados são menores do que 15 nm, que é o limite de coerência/incoerência desses precipitados. Quando as amostras são tratadas a 350 °C e 400 °C, os átomos de zircônio não recebem energia suficiente para difundir rapidamente, então os precipitados não serão muito grandes. Sendo os precipitados menores que 15 nm, haverá uma melhora das propriedades mecânicas do material.

3.3.2 Amostras laboratoriais

Amostras de “baixa” concentração de zircônio

Os resultados do ensaio de tração das amostras laboratoriais, comparados com as amostras brasileiras, estão apresentados nas figuras 3.33 e 3.34.

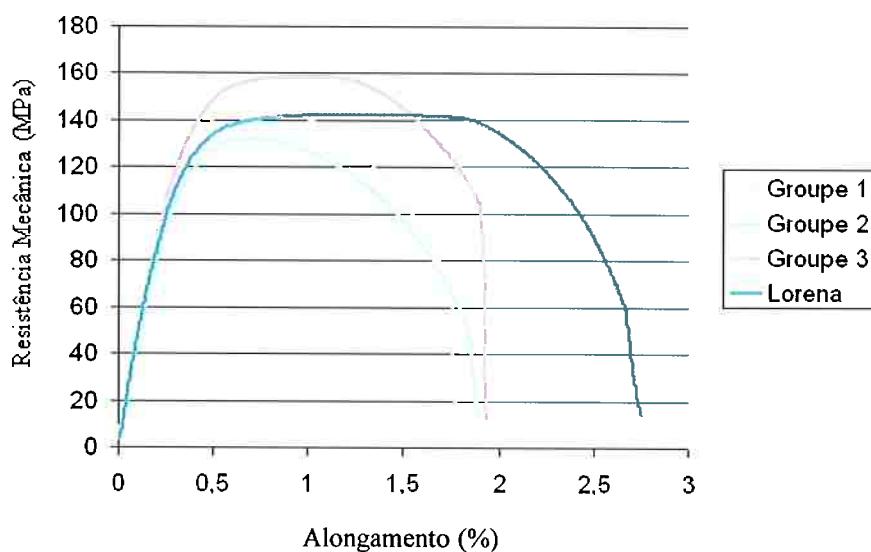


Figura 3.33: Teste de tração realizado nas amostras tratadas durante 50 horas a 475 °C.

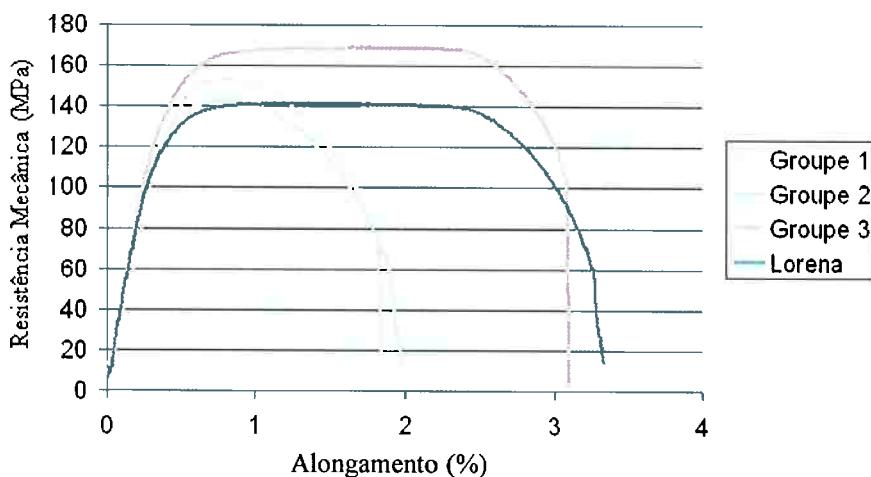


Figura 3.34: Teste de tração realizado nas amostras tratadas durante 100 horas a 475 °C.

Observa-se que o grupo 3 apresenta uma melhor resistência mecânica, provavelmente em consequência da maior quantidade de zircônio presente na liga.

Outra diferença entre os grupos diz respeito ao alongamento. Os grupos 1 e 2 apresentam um alongamento menor do que o grupo 3, cujo elongamento é comparável às amostras brasileiras. Além disso, observa-se que as amostras tratadas durante 100 horas apresentam um melhor alongamento o que é normal pois, como elas ficaram mais tempo no forno, elas sofreram uma maior recuperação.

Amostras de “alta” concentração de zircônio

A resistência mecânica das amostras laboratoriais com “alta” concentração de zircônio é superior a das amostras brasileiras, como pode ser observado na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Resultado do ensaio de tração das amostras com “alta” concentração de zircônio comparada com as amostras brasileiras.

	0 hours		25 hours		50 hours	
	Rm (MPa)	A% (%)	Rm (MPa)	A% (%)	Rm (MPa)	A% (%)
Zr 47	163,5	2,0	170,3	2,5	163,9	2,5
Zr 51	170,3	2,2	168,6	3,5	167,5	1,9
Lorena	185,7	4,8	142,6	2,6	143,1	2,9

Observa-se que após o tratamento térmico as amostras laboratoriais apresentam uma melhor resistência mecânica provavelmente devido à composição

química da amostra. Assim, pode-se dizer que quanto maior a quantidade de zircônio na amostra, melhores sua resistência mecânica.

Porém, a superfície de ruptura dessas amostras (figura 3.35) mostra que a origem da fissura de ruptura dessas amostras é um precipitado.



Figura 3.35: Superfície de ruptura de amostras com “alta” concentração de zircônio.

No fundo deste “poço” há um precipitado que é a origem da fissura de ruptura do material. Provavelmente esse é um precipitado estável de Al_3Zr , de forma D0₂₃ originária da liga mãe. Observa-se que a superfície ao redor do poço de ruptura é rugosa, indicando que a ruptura é dúctil.

3.4. Tratamento de envelhecimento

3.4.1 Amostras brasileiras

O tratamento de envelhecimento foi realizado apenas com as amostras que atingiram a condutividade elétrica de 60% IACS. Os resultados dos dois testes estão apresentados nas tabelas 3.10 e 3.11.

Tabela 3.10: Resultado do tratamento de envelhecimento realizado a 240 °C durante 400 horas.

Tratamento de Precipitação			Após tratamento de envelhecimento	
Diâmetro Inicial (mm)	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo (horas)	Resistência Mecânica final (MPa)	Rmf/Rmi
9,55	450	190	128,7	0,88
	475	138	129,8	0,91
	500	190	121,1	0,86
8,37	475	138	120,0	0,89
		190	122,6	0,88

Tabela 3.11: Resultado do tratamento de envelhecimento realizado a 280 °C durante 1 hora.

Tratamento de Precipitação			Após tratamento de envelhecimento	
Diâmetro Inicial (mm)	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo (horas)	Resistência Mecânica final (MPa)	Rmf/Rmi
9,55	450	100	122,2	0,82
		190	125,4	0,86
	475	138	118,5	0,83
		190	126,8	0,89
	500	190	131,8	0,93
	8,37	100	120,8	0,86
		190	120,4	0,87
		138	125,0	0,92
		190	128,1	0,92
		190	126,2	0,91
7,35	450	100	119,4	0,85
		190	115,4	0,83
	175	138	123,7	0,90
		190	115,2	0,85

O resultado desse tratamento mostra que somente algumas das amostras apresentaram uma resistência mecânica de 90% da resistência mecânica inicial, porém, elas apresentam um melhor resultado do que o alumínio puro (68%). Como já foi dito anteriormente, o poder de bloquear a recristalização depende do tamanho, da forma e da distribuição dos precipitados. Pensando especialmente na distribuição dos precipitados, a bibliografia [7] mostra que quanto mais homogeneia for a distribuição dos precipitados, melhor será seu poder de impedir a recristalização. Como pode ser visto na análise metalográfica (parágrafo 3.2), os precipitados são encontrados especialmente ao redor das discordâncias, logo, eles não são distribuídos de maneira homogênea, o que pode ser uma das razões da perda importante de resistência mecânica.

3.4.2 Amostras Laboratoriais

Amostras de “baixa” concentração de zircônio

O resultado do tratamento de envelhecimento dessas amostras está apresentado na tabela 3.12:

Tabela 3.12: Resultado do tratamento de envelhecimento: amostra com baixa concentração de zircônio.

	Tempo de tratamento-50 horas		Tempo de tratamento-100 horas	
	240 °C – 400 h	280 °C – 1 h	240 °C – 400 h	280 °C – 1 h
	Rmf/Rmi	Rmf/Rmi	Rmf/Rmi	Rmf/Rmi
Grupo 1	0,86	0,91	0,82	0,87
Grupo 2	0,97	1,02	0,83	0,93
Grupo 3	0,83	0,88	0,78	0,84

Mais uma vez obtiveram-se apenas alguns bons resultados, que pode ser uma consequência da distribuição heterogênea dos precipitados de Al₃Zr. Observa-se que o grupo 3 é o que apresenta a pior resistência à recristalização. Nesse caso uma possível hipótese que explica tal fenômeno, é o tamanho dos precipitados. Esse grupo apresenta uma quantidade maior de zircônio, assim sendo, seus precipitados provavelmente serão maiores que o das outras amostras e a literatura mostra que quanto maior o tamanho dos precipitados, pior o seu poder anti-recristalizante.

3.4.3 Microestrutura do estado após tratamento de envelhecimento

O tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 280 °C durante 1 hora como estabelecido pela norma IEC 6200 – 4/11/2006. O objetivo desse tratamento é testar a resistência do material à recristalização e recuperação.

A figura 3.36 corresponde à amostra que, inicialmente foi tratada a 475 °C durante 50 horas. Após esse tratamento inicial, a amostra foi trefilada até o diâmetro de 3,3 mm e, finalmente, foi submetida ao tratamento de envelhecimento.

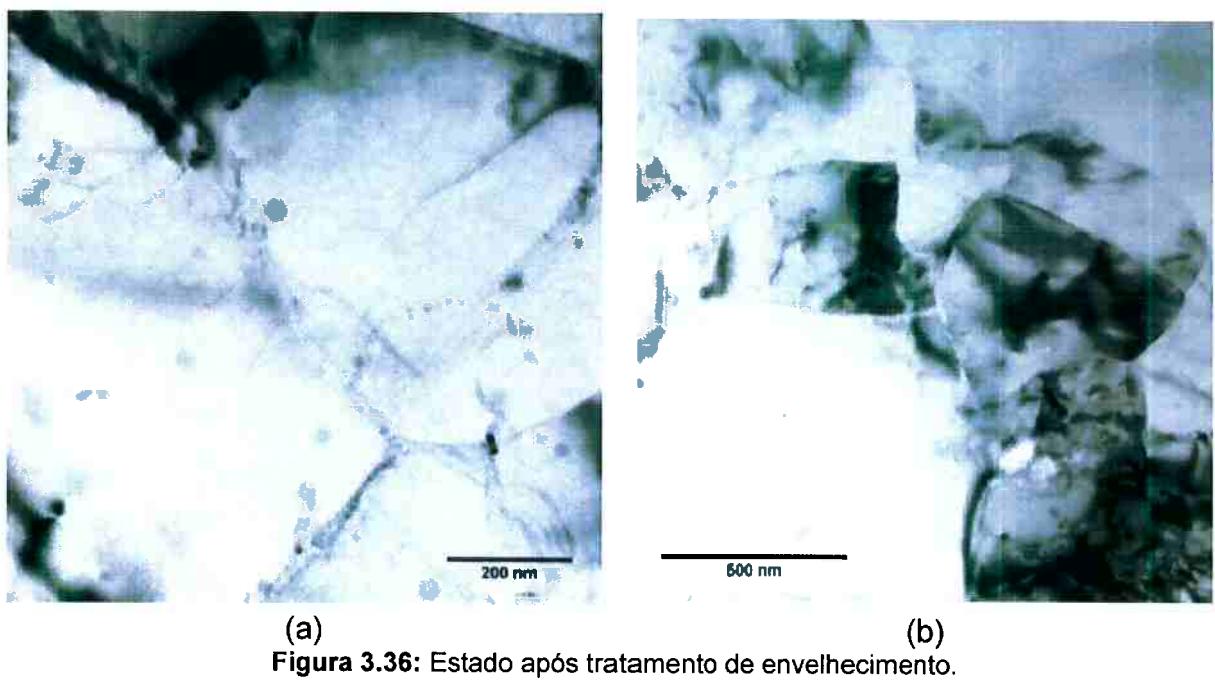


Figura 3.36: Estado após tratamento de envelhecimento.

Mais uma vez o material apresenta uma estrutura de sub-grãos com tamanho de 500 nm. A presença de discordâncias no interior desses sub-grãos não é observada. O material sofreu recuperação, o que explica a queda de propriedades mecânicas da amostra após esse tratamento.

3.5 Amostras Lamifil

Na tentativa de identificarmos o que é necessário para atingir as propriedades desejadas dessa liga, alguns testes foram realizados com a liga produzida pela empresa lamifil. Tais testes foram realizados não somente no laboratório da NMC, mas também na Nexans Brasil.

Os resultados das medidas de composição química estão apresentados na tabela 3.13.

Tabela 3.13: Composição química das amostras brasileiras e das amostras lamifil.

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Ti	V	Zr	Mg	Bi	Zn
Lamifil	99,2	0,082	0,190	0,001	0,01	0,001	0,012	0,040	0,010	0,421	0,032	0,011	0,000
Brasileiras	99,3	0,072	0,099	0,000	0,01	0,001	0,012	0,005	0,022	0,286	0,018	0,014	0,011

A primeira diferença que pode ser observada é a composição de zircônio. As amostras lamifil apresentam uma quantidade mais importante de zircônio do que as amostras brasileiras, que melhora a cinética de precipitação, como foi mostrado no parágrafo 3.1.2.

Uma segunda diferença diz respeito à concentração de titânio. As amostras brasileiras apresentam uma concentração de 0,005% enquanto que as amostras lamifil apresentam uma concentração 8 vezes maior: 0,040%. O TiB₂ é usado para afinar o tamanho de grão, aumentando, assim, as propriedades mecânicas do material.

Um outro elemento que pode estar presente nas amostras lamifil é o scandio, porém o equipamento utilizado na realização das medidas não permite a identificação e quantificação desse elemento.

As medidas de condutividade elétrica estão apresentadas na tabela 3.14.

Tabela 3.14: Resultados de condutividade elétrica.

Medidas realizadas na Nexans Brasil				Medidas realizadas no NMC			
Antes trefilação		Após trefilação		Antes trefilação		Após trefilação	
Diâmetro (mm)	Condutividade (% IACS)	Diâmetro (mm)	Condutividade (% IACS)	Diâmetro (mm)	Condutividade (% IACS)	Diâmetro (mm)	Condutividade (% IACS)
9,77	60,6	4,25	59,6	9,55	59,6	3,3	60,1

É possível observer uma pequena diferença entre as medidas realizadas na Nexans Brasil e na NMC, que deve ser resultado do uso de diferentes equipamentos de medida. Porém todos os resultados mostram que o material apresenta uma condutividade elétrica por volta de 60% IACS.

As propriedades mecânicas desse material estão apresentadas na tabela 3.15.

Tabela 3.15: Propriedades mecânicas da amostra Lamifil.

Medidas realizadas na Nexans Brasil		Medidas realizadas no NMC	
Antes da trefilação		Antes da trefilação	
Diâmetro (mm)	Resistência Mecânica (MPa)	Diâmetro (mm)	Resistência Mecânica (MPa)
9,77	165	9,55	153

Após trefilação		Após trefilação	
Diâmetro (mm)	Resistência Mecânica (MPa)	Diâmetro (mm)	Resistência Mecânica (MPa)
4,25	180	3,29	187

Os resultados obtidos em ambos os laboratórios são equivalentes. É interessante observar que a resistência mecânica alcança valores próximos de 190 MPa, por volta de 50 MPa maior que as amostras brasileiras. No caso das amostras com diâmetro de 9,55 mm, a amostra lamifil apresenta uma resistência mecânica 90 MPa superior à brasileira.

Isso provavelmente é uma consequência do tamanho dos grãos, uma vez que as amostras lamifil possuem TiB₂ em sua composição. Além disso, talvez essa amostra tenha uma precipitação mais homogênea devido à adição de um terceiro elemento de liga.

Quanto ao teste de envelhecimento, os resultados estão apresentados na tabela 3.16.

Tabela 3.16: Lamifil ageing test results.

Medidas realizadas na Nexans Brasil		Medidas realizadas no NMC	
Diâmetro (mm)	Rmf/Rmi	Diâmetro (mm)	Rmf/Rmi
4,25	0,95	3,29	0,91

É possível observar que a recuperação do material durante o tratamento de envelhecimento não é muito importante, o que indica que os precipitados de zircônio bloqueiam o deslizamento das discordâncias. A diferença de resultados entre os dois laboratórios é uma consequência da taxa de encruamento da amostra. A amostra que atinge 3,29 mm apresenta uma densidade de discordâncias mais importante, ou seja, apresenta uma energia interna mais importante. Quanto maior a energia interna

do material, mais facilmente ele sofrerá recuperação, ou seja, menor será a sua resistência mecânica após o envelhecimento.

A análise microestrutural da amostra foi realizada com o microscópio ótico (figura 3.37).



Figura 3.37: Microestrutura da amostra lamifil - MO.

Como pode ser observado na figura 3.37, as amostras lamifil não apresentam grandes precipitados de zircônio. Todos os precipitados da liga mãe foram dissolvidos durante o processo de fabricação.

3.6 Testes comparativos

Com o objetivo de entender o comportamento da liga foram realizados alguns testes comparativos com 4 amostras: Brasileiras, Laboratoriais ($C_{Zr} = 0.233$), Lamifil e alumínio puro (liga 1370). As propriedades estudadas foram a condutividade elétrica e a resistência mecânica em função da taxa de encruamento.

O tratamento térmico das amostras lamifil é desconhecido enquanto que as amostras brasileiras e as amostras laboratoriais foram tratadas a 475°C durante 75 horas. Nesse ensaio, por um problema de queda de energia, as amostras não foram resfriadas com tempera, mas sim, dentro do forno. Isso modifica a microestrutura da amostra e, como resultado, pode mudar também o comportamento do material.

Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica são apresentadas no gráfico da figura 3.38.

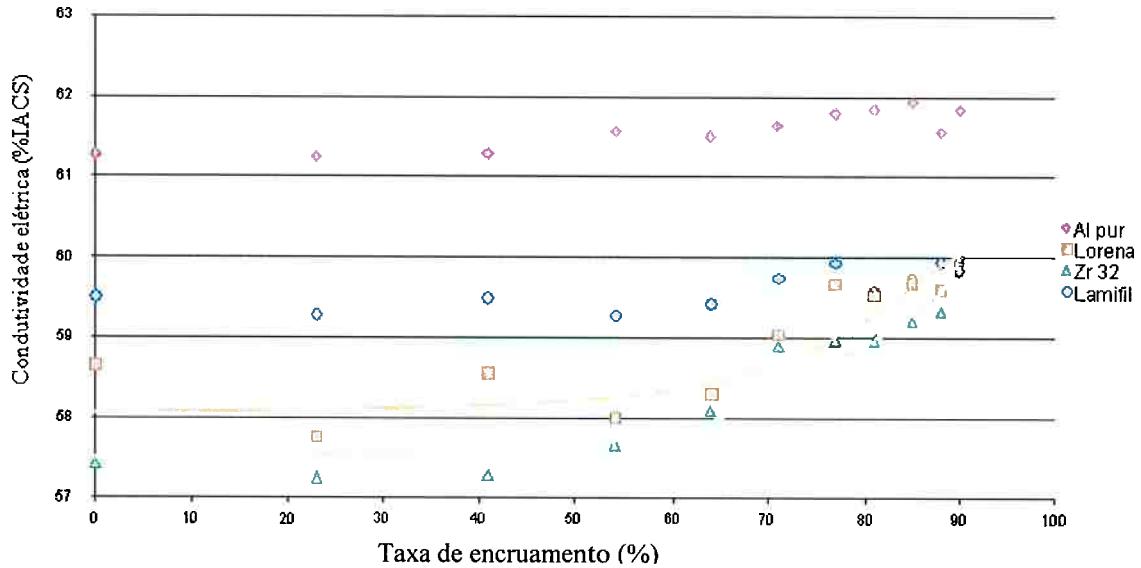


Figura 3.38: Condutividade elétrica em função da taxa de encruamento.

Analizando-se o gráfico da figura 3.38, observa-se que as amostras brasileiras e laboratoriais apresentam um aumento de condutividade elétrica em função da taxa de encruamento, enquanto que o alumínio puro e a amostra lamifil apresentam uma tendência mais estável.

Além disso, as amostras brasileiras e laboratoriais apresentam a mesma tendência, indicando que o processo laboratorial de obtenção das amostras é válido. Finalmente, todas as ligas Al-Zr estudadas apresentam a mesma condutividade elétrica final: 60% IACS.

Resistência mecânica

Os resultados de resistência mecânica estão apresentados no gráfico da figura 3.39.

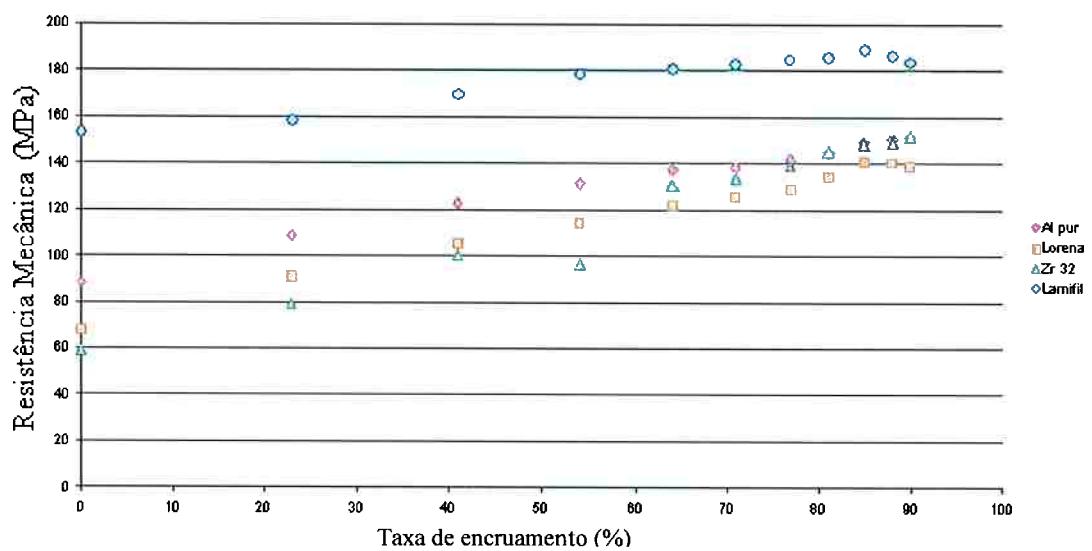


Figura 3.39: Resistência mecânica em função da taxa de encruamento.

Como era esperada, a resistência mecânica aumenta com o aumento da taxa de encruamento, uma vez que a densidade de discordâncias também aumenta. Observa-se que a resistência mecânica das amostras brasileira e laboratorial é menor do que do alumínio puro, enquanto que a amostra lamifil apresenta uma resistência mecânica bastante elevada. Assim, um dos principais problemas a ser resolvido é a determinação do terceiro elemento de liga adicionado para melhorar as propriedades mecânicas da liga.

3.7 Estudo comparativo entre as bobinas das amostras brasileiras

Foram produzidas 5 bobinas de amostras brasileiras, cada uma com suas próprias propriedades mecânicas e elétricas, apresentadas na tabela 2.1 do parágrafo 2.11. Para comparar essas 5 bobinas e descobrir se há alguma diferença de comportamento entre elas, realizou-se um tratamento térmico com amostras de cada bobina.

A temperatura de tratamento térmico é 475 °C e os períodos de tratamento térmico são 50 e 115 horas. Todas as amostras foram resfriadas em têmpera com água fria e agitação. Em seguida, não somente a condutividade elétrica, mas também a resistência mecânica das amostras foram medidas em função da taxa de encruamento.

Condutividade elétrica

Os resultados das amostras tratadas durante 50 horas estão apresentados na figura 3.40 e, os resultados das amostras tratadas durante 100 horas, na figura 3.40.

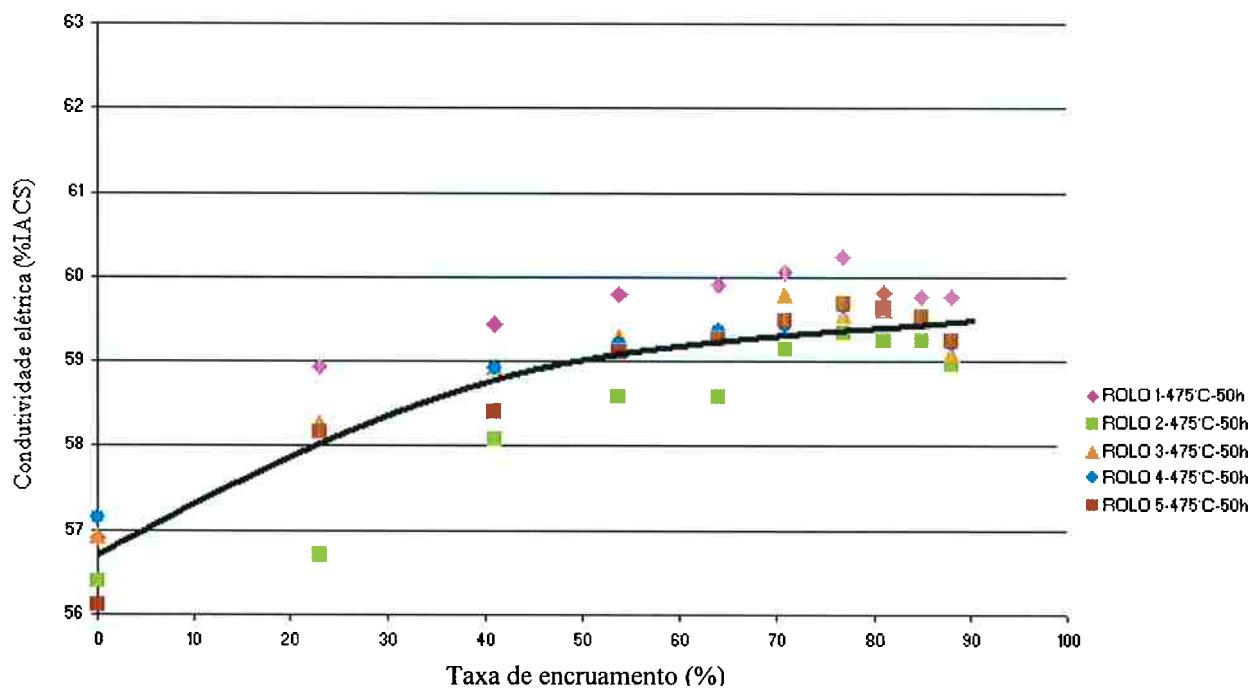


Figura 3.40: Resultados das bobinas de amostras brasileiras – tratamento térmico à 475 °C durante 50 horas.

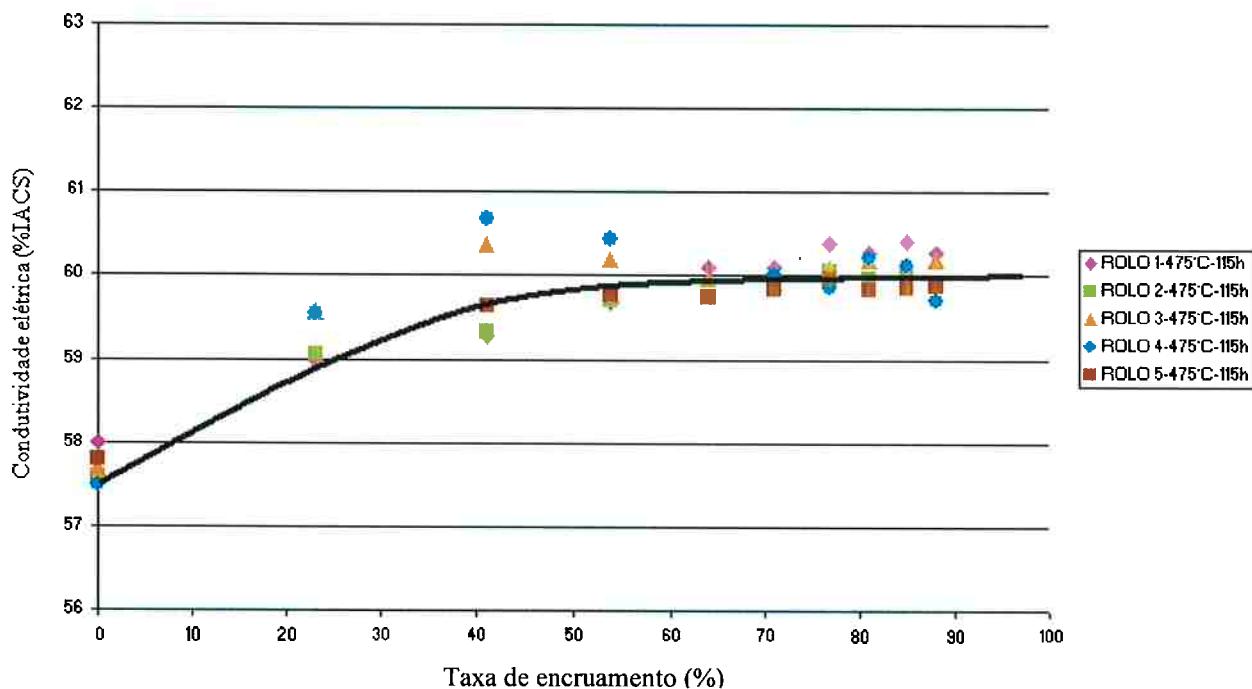


Figura 3.41: Resultados das bobinas de amostras brasileiras – tratamento térmico à 475 °C durante 100 horas.

Como pode ser observado nos dois gráficos (figura 3.40 e 3.41) o material apresenta um aumento de condutividade elétrica quando submetido à deformação plástica intensa. Após 50 horas de tratamento térmico a condutividade elétrica estabiliza por volta de 59 %IACS, que é menor do que das amostras tratadas durante 115 horas, que estabilizam por volta de 60 %IACS. A única exceção é a amostra da bobina 1 que, após toda deformação plástica apresenta uma condutividade elétrica equivalente às amostras tratadas durante 115 horas, 60 %IACS.

Quando essas amostras são comparadas com os resultados apresentados na figura 3.37, uma diferença na forma como há esse aumento de condutividade elétrica pode ser observada. A única diferença entre esses dois testes é a forma de resfriamento das amostras. Enquanto que no primeiro teste as amostras foram resfriadas lentamente dentro do forno, nesse segundo teste as amostras foram resfriadas bruscamente em água.

Resistência Mecânica

Os testes de tração foram realizados somente com amostras de 3,3 mm de diâmetro. Os resultados estão apresentados na tabela 3.17.

Tabela 3.17: Teste de tração das bobinas brasileiras.

	50 horas		115 horas	
	Resistência Mecânica (MPa)	Alongamento (%)	Resistência Mecânica (MPa)	Alongamento (%)
Bobina 1	150,1	4,6	148,8	4,3
Bobina 2	139,3	4,1	141,9	4,0
Bobina 3	142,5	4,1	142,4	4,2
Bobina 4	139,4	4,2	142,1	4,0
Bobina 5	140,6	4,2	140,2	4,0

Observa-se que as bobinas 2, 3, 4 e 5 apresentam valores bem próximos de resistência mecânica para os dois estados: após 50 e 115 horas de tratamento térmico.

Somente a amostra da bobina 1 apresenta uma resistência mecânica um pouco superior em ambos os casos. Por essa razão, tal amostra foi submetida ao tratamento de envelhecimento a 280 °C durante 1 hora. O resultado está apresentado na tabela 3.18.

Tabela 3.18: Resultado do tratamento de envelhecimento.

Amostra	Rmf/Rmi
50 h – 475 °C	0,916

É possível observar que a bobina 1 apresenta uma boa resistência contra a recristalização. É necessário estabelecer um terceiro elemento químico à ser adicionado somente para melhoria das propriedades mecânicas aumentando assim, a resistência mecânica inicial da liga.

4. Conclusão

Amostras Brasileiras

Após a análise de todos os testes realizados consegue-se que, em primeiro lugar, a precipitação do Al_3Zr é lenta. São necessárias no mínimo 75 horas de tratamento térmico para obter a condutividade elétrica de 60 % IACS. Essa precipitação lenta é o principal problema para o desenvolvimento de um processo industrial de obtenção da liga. A diminuição do tempo de tratamento é o principal objetivo da continuação desse projeto.

A segunda possível conclusão diz respeito à influência da taxa de encruamento presente no material antes do tratamento térmico. Após a análise dos testes realizados é possível concluir que a influência da taxa de encruamento anterior ao tratamento é negligível, uma vez que, após a trefilação, todas as amostras apresentam a mesma condutividade elétrica, não importando a taxa inicial de encruamento.

Provavelmente há a precipitação do Al_3Zr durante a deformação plástica intensa. Analisando o tamanho, a distribuição e a forma dos precipitados (análise de imagem MET), nenhuma conclusão pode ser feita, uma vez que a microestrutura do material é totalmente transformada após a trefilação e é difícil determinar a quantidade e tamanho dos precipitados nas diferentes etapas analisadas.

Tanto antes quanto após trefilação os precipitados estão distribuídos de maneira heterogênea no material e são encontradas especialmente ao redor de discordâncias. Isso mostra que a precipitação do Al_3Zr é heterogênea.

A tabela 4.1 mostra que as propriedades desejadas não foram obtidas.

Tabela 4.1: Comparação entre as propriedades alvo e as propriedades obtidas após tratamento térmico realizado à 475°C durante 50 e 138 horas. O diâmetro das amostras testadas é de 3,3 mm porém o tratamento térmico foi realizado quando as amostras tinham 9,5 mm.

	Alvo	Obtida – 475°C/50h	Obtida – 475°C/138h
Condutividade Elétrica σ_{ele} (%IACS)	60	59,2	60,3
Resistência Mecânica R_m (MPa)	162	142,6	143,1
Alongamento ϵ (%)	1,7	2,6	2,9

Após tratamento térmico de 50 horas, os valores obtidos para resistência mecânica e para condutividade elétrica são inferiores aos desejados. Também se observa que a quantidade do zircônio não influencia muito nas propriedades mecânicas da liga. Assim, para melhorar suas propriedades mecânicas e diminuir o tempo necessário de tratamento térmico, é necessária a adição de um terceiro elemento de liga.

Além disso, como a precipitação do Al_3Zr é heterogênea, a adição de um terceiro elemento de liga funcionaria também como um sítio de nucleação, tornando a distribuição final dos precipitados mais homogênea, melhorando, assim, as propriedades mecânicas da liga.

A literatura mostra que um bom terceiro elemento a ser adicionado é o scandio, que precipita no alumínio de maneira homogênea. Esses precipitados de scandio servem de sítio de nucleação para os precipitados de zircônio. Assim, o precipitado final apresenta uma casca em Al_3Zr com o interior em Al_3Sc .

Amostras Laboratoriais.

Após a análise dos resultados obtidos é possível concluir que a composição do zircônio não apresenta um papel importante na cinética de precipitação do Al_3Zr . Uma maior concentração de zircônio influencia as etapas iniciais de precipitação, porém, após algumas horas, a velocidade de precipitação estabiliza.

Amostras Lamifil

Após a análise dos resultados obtidos, uma diferença de composição química foi identificada. A primeira delas diz respeito à concentração de zircônio. As amostras brasileiras apresentam 0,27 % (wt %) de zircônio, enquanto que as amostras lamifil apresentam 0,42%. A segunda diferença é o teor de titânio. Enquanto as amostras brasileiras apresentam apenas 0,05%, a amostra lamifil apresenta 8 vezes esse valor: 0,40%. A última diferença detectada é o ferro. A amostra lamifil apresenta uma concentração de 0,19%, que corresponde a duas vezes a concentração da amostra brasileira.

O scandio não pôde ser identificado com o equipamento utilizado, porém, as amostras lamifil provavelmente apresentam esse elemento em sua composição química.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, essa amostra possui uma resistência mecânica de aproximadamente 185 MPa. Após o tratamento de envelhecimento a resistência mecânica final corresponde a 0,91 da resistência mecânica inicial.

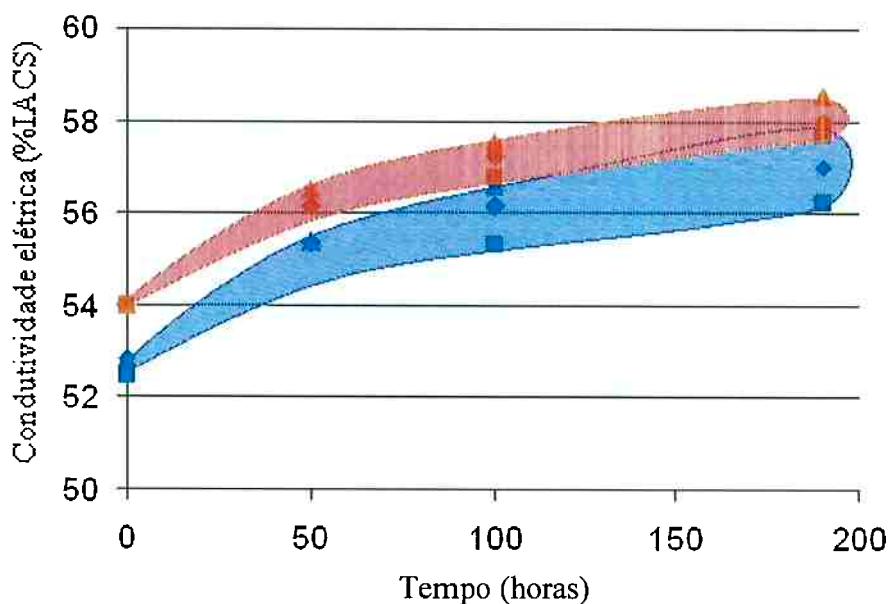
5. Bibliografia

- [1]Nexans Yearbook 2008.
- [2]<http://www.nexans.com/intranet/Home.nx2;jsessionid=AB5A8A849A77004FA057BCDD3A79D105> – Data de consulta: 29/05/2009.
- [3]http://www.nexans.fr/eservice/France-fr_FR/navigate_147136/Pr_sentation.html - Data de consulta: 29/05/2009.//
- [4]http://www.nexans.fr/eservice/Francefr_FR/navigate_147141/Nos_implantations.html – Data de consulta: 29/05/2009.
- [5]http://www.nexans.fr/eservice/Francefr_FR/navigate_147266/Nos_Implantations.html – Data de consulta: 29/05/2009.
- [6]Lens Infos – Jornal interno mensal – Numéro 5, mai 2009.
- [7]Emmanuel CLOUET. Séparation de Phases dans les Alliages AlZrSc – Thèse de Doctorat présenté à l'Ecole Centrale de Paris.
- [8]AMADOR, C.; HOYT, J.J.; CHAKOUMAKOS, B.C.; FONTAINE, D. *Theoretical and experimental study of relaxation in Al₃Ti and Al₃Zr ordered phases*. Phys. Rev. Lett. 74 (1995), p. 4955.
- [9]DESCH, P.B.; SCHAWARZ, R. B.; NASH, P. *Formation of metasTabela L₁₂ phases in Al₃Zr and Al-12.5%X-25%Zr (X≡Li, Cr, Fe, Ni, Cu)*. J. Less-Common Met. 168 (1991), p. 69.
- [10]<http://fr.wikipedia.org/wiki/Laminoir> – Data de consulta: 24/06/2009
- [11]<http://fr.wikipedia.org/wiki/Tr%C3%A9filage> - Date de consulta: 4/06/2009.
- [12] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Trefilação> - Data de consulta: 29/10/2009
- [13]http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_optique#Microscopie_en_r.C3.A9flexion - Date de consulta: 24/06/2009
- [14]PAWLOWSKI, L. Cours de microscopie électronique à balayage. 2008.
- [15]BELLAYER, S. Cours sur la microsonde de Castaing. 2008.
- [16]http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission - Date de consulta: 24/06/2009
- [17]HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomenon*. 2nd Edition. ELSEVIER, Oxford, UK, 2004.

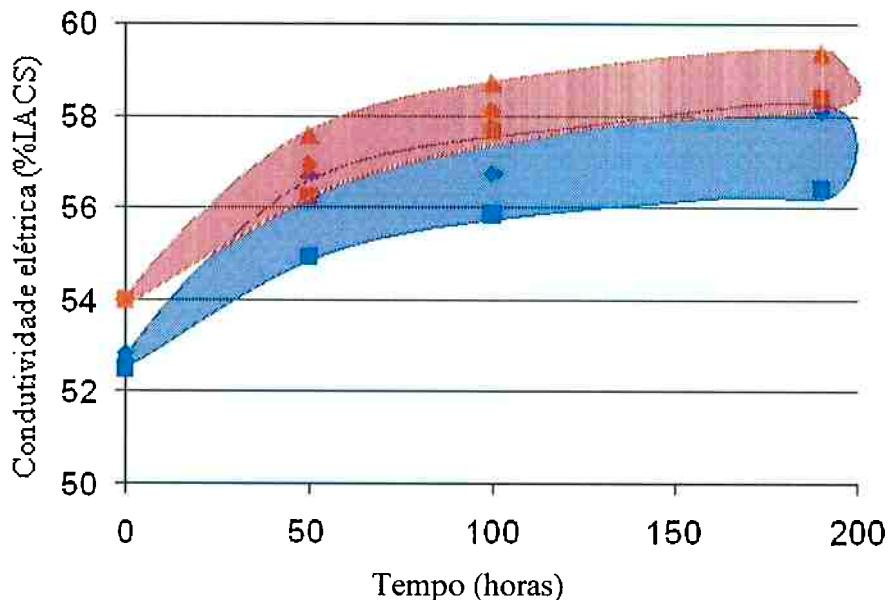
ANEXOS

Anexo A: Comparação entre a condutividade elétrica antes e após trefilação.

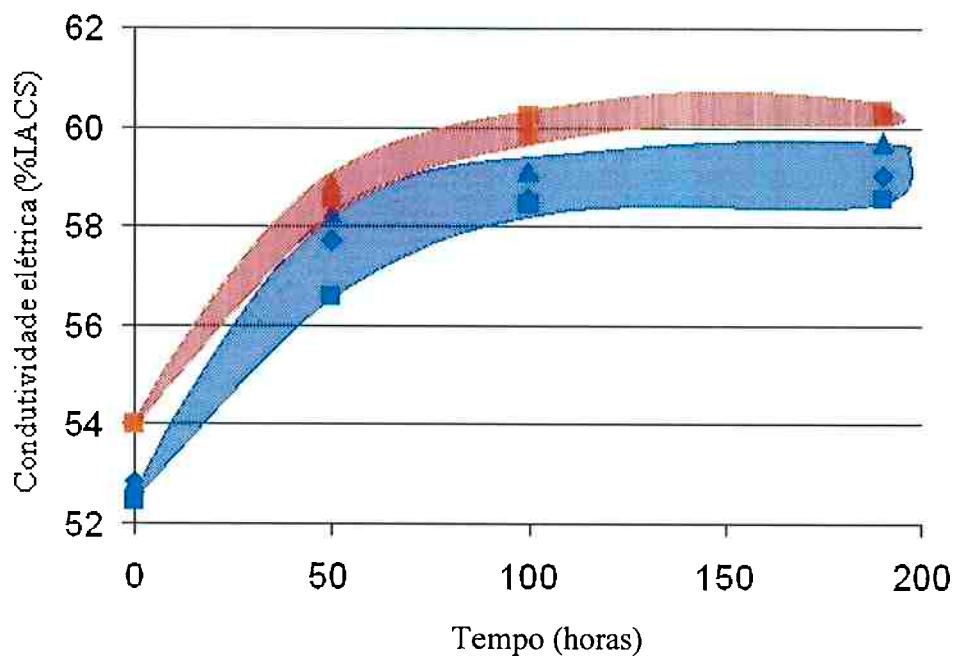
1) Temperatura de 350°C.



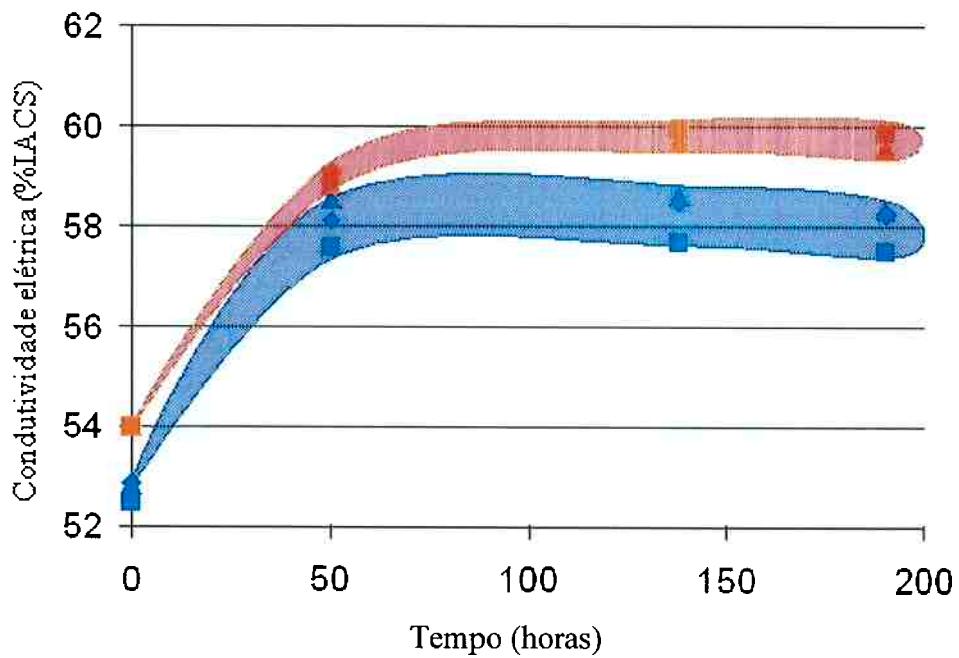
2) Temperatura de 400°C.



3) Temperatura de 450°C.



4) Temperatura de 500°C.



Anexo B: Estado inicial da liga mãe.

A liga mãe possui uma composição de 10 % de zircônio em massa. O zircônio é encontrado sob a forma de precipitados de estrutura $D0_{23}$, como pode ser observado na figura A.1.



Figura A.1: Liga Mãe: Al-10%Zr.