

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação dos precipitados em compósito de matriz metálica de Al-Zn-Mg-Cu  
(AA7050) reforçado com partículas de alumina e consolidado por HPT (*High-Pressure  
Torsion*)

Autor: Fabio Rezende Milhorato

Orientador: Prof. Eric Marchezini Mazzer

Agência Financiadora: CAPES

Março, 2020

Fabio Rezende Milhorato

Avaliação dos precipitados em compósitos de matriz metálica de Al-Zn-Mg-Cu  
(AA7050) reforçados com partículas de alumina e consolidado por HPT (*High-Pressure  
Torsion*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da  
Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas  
Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Março, 2020

M644a

Milhorato, Fabio Rezende.

Avaliação dos precipitados em compósitos de matriz metálica de Al-Zn-Mg-Cu (AA7050) reforçados com partículas de alumina e consolidado por HPT (*High-Pressure Torsion*) [recurso eletrônico] / Fabio Rezende Milhorato. – 2020.

1 recurso online (xiii, 91 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 84-91.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.  
3. Alumina - Teses. 4. Ligas de alumínio - Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:620(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Avaliação dos Precipitados em Compósito de Matriz Metálica de Al-Zn-Mg-Cu (AA7050) Reforçado com Partículas de Alumina e Consolidado por HPT (High-Pressure Torsion)**", área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Fabio Rezende Milhorato**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eric Marchezini Mazzer  
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Roberto Braga Figueiredo  
Dr. (UFMG)

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes  
Dr. (UFMG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 23 de março de 2020

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, Maria Lúcia e Ronaldo, com carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Eric Marchezini Mazzer pela orientação e pelo apoio durante esses dois anos para realização desse projeto.

Ao Prof. Roberto Braga Figueiredo pelos conselhos e ajuda.

Ao aluno de doutorado Igor Cuzzuol dos Santos por compartilhar seus conhecimentos durante a preparação e execução dos experimentos.

À minha família pelo apoio incondicional para a execução desse projeto de mestrado.

À minha namorada Danyi Zhang pelo carinho e incentivo, mesmo em momentos de desânimo e cansaço.

Aos amigos Marcos Alexandre Galdino, João Paulo Rocha, Raphael Nasser Capistrano Reis, Ideir Tadeu Carvalho Jr., Rodolfo Conti Barreto e Vinícius Santiago Fernandes pelos bons momentos vividos na graduação e pela amizade duradoura.

Ao PPGEM e ao DEMET pelo suporte necessário para a realização deste projeto de mestrado.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTAS DE NOTAÇÕES .....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Alumínio e Ligas de Alumínio .....	5
3.1.1. <i>Precipitação em ligas de Al</i> .....	6
3.1.2. <i>Precipitação em ligas de Al-Zn-Mg-Cu</i> .....	11
3.1.3. <i>Propriedades mecânicas da liga Al-7050 advindas da precipitação</i> .....	15
3.2. Materiais Compósitos e CMAs.....	17
3.2.1. <i>Materiais Compósitos - Uma visão geral</i> .....	17
3.2.2. <i>Compósitos de Matriz de Alumínio (CMAs)</i> .....	20
3.2.3. <i>Influência das fases dispersas na sequência de precipitação</i> .....	25
3.3. HPT ( <i>High Pressure Torsion</i> ).....	31
3.3.1. <i>Visão geral</i> .....	31
3.3.2. <i>Consolidação de pós por HPT</i> .....	38
3.3.3. <i>Alteração no comportamento de envelhecimento de ligas de Al processadas por HPT.</i> .....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. Processamento do Material.....	46
4.2. High-Pressure Torsion .....	47
4.3. Tratamentos Térmicos .....	48

4.4.	Caracterização Microestrutural.....	48
4.4.1.	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	48
4.4.2.	<i>Microscopia Óptica (MO)</i> .....	49
4.4.3.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	49
4.4.4.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....	49
4.5.	Teste de Dureza Vickers .....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1.	Consolidação.....	52
5.2.	Influência do processamento por HPT e das fases dispersas na sequência de envelhecimento .....	65
5.2.1.	<i>Caracterização Microestrutural do CMM solubilizado</i> .....	65
5.2.2.	<i>Caracterização Microestrutural do CMM envelhecido</i> .....	71
5.2.3.	<i>Propriedades mecânicas dos CMMs solubilizado e envelhecido</i> .....	78
6.	CONCLUSÕES.....	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** - Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrio *solvus* e a linha *solvus* da zona GP. A faixa de  $\Delta T1$  representa a região de solubilização, enquanto a faixa  $\Delta T2$  é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989) .6
- Figura 3.2** - Curva Isotérmica de Envelhecimento a 130°C da liga binária de Al com 4% em peso de Cu. (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009) .....7
- Figura 3.3** - Diferentes tipos de interfaces. (a) e (b) Totalmente coerente. (c) e (d) semicoerente mostrando deformação da rede e a presença de deslocamentos. (e) e (f) Incoerente. (VANDER VOORT, 2004) .....8
- Figura 3.4** - Imagem de MET mostrando a zona livre de precipitação (PFZ) adjacente a um limite de grão de alto ângulo em uma liga Al-2% em peso de Li. Os precipitados da matriz são a fase metaestável  $Al_3Li$  e a fase de equilíbrio  $AlLi$ , que produz os campos de grande tensão no contorno de grão. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989) .....9
- Figura 3.5** - Projeção da estrutura da fase  $\eta$  ao longo do eixo (a)  $[00.1]$  e (b)  $[11.0]$ , no qual os contornos de aglomerados icosaédricos são delineados pela linha pontilhada. (LI et al., 1999) .....12
- Figura 3.6** - Diagramas esquemáticos das camadas de Zn: (a) durante a formação da fase  $\eta'$ ; (b) da estrutura da fase  $\eta'$ ; (c) da estrutura da fase de equilíbrio  $\eta$ - $MgZn_2$ . (LI et al., 1999) .....13
- Figura 3.7** - A projeção na direção  $[11.0]$  do modelo da fase  $\eta'$ . (LI et al., 1999) .....14
- Figura 3.8** - Diagrama esquemático (a) do mecanismo de endurecimento e (b) do mecanismo de fratura da liga de alumínio 7050 solubilizada em único estágio. (HAN et al., 2011) .....15
- Figura 3.9** - Representação esquemática dos três tipos de CMMs, classificados de acordo com o tipo de reforço. (CLYNE e WITHERS, 1993) .....17
- Figura 3.10** - O efeito do tamanho de partícula  $Al_2O_3$  no comportamento tensão-deformação dos compósitos. (RAHIMIAN et al., 2009) .....21
- Figura 3.11** - O efeito do teor de partículas de  $Al_2O_3$  no comportamento tensão-deformação dos compósitos. (RAHIMIAN et al., 2008) .....22
- Figura 3.12** - Comportamento em tração de um compósito Al-Cu-Mg (2080)/SiCp-T8 com: a) fração volumétrica variável (a um tamanho de partícula constante de 5  $\mu m$  e b)

tamanho de partícula variável (com fração de volume constante de 20%). (CHAWLA e SHEN 2001) .....	24
<b>Figura 3.13</b> - Variação da microdureza da matriz em função do tempo de envelhecimento (a uma temperatura de envelhecimento de 177°C) para o compósito Al 2124-SiC e da liga sem reforço. (CHRISTMAN e SURESH, 1988) .....	25
<b>Figura 3.14</b> - Imagens feitas por STEM dos precipitados na matriz mostrando a distribuição e morfologia dos precipitados. (a) As zonas GP e os precipitados $\eta'$ em forma de placas. (b) Uma imagem ampliada de uma porção em (a), com a maioria dos precipitados $\eta'$ em forma de placa distribuindo-se sobre ou próximo das linhas de deslocação. (c,d) alta densidade numérica das zonas GP distribuindo-se homogeneamente na matriz. (WU et al., 2017) .....	27
<b>Figura 3.15</b> - Imagens feitas por STEM mostrando a distribuição de vários precipitados na MPZ: (a, b) precipitados $\eta'$ em forma de placa. (b) $\eta$ em forma de ripa. (c) PFZs encontradas em torno das partículas de B4C (d) precipitados $\eta'$ em forma de plaquetas. (WU et al., 2017) .....	28
<b>Figura 3.16</b> - Imagem de campo claro na vizinhança das partículas de B4C mostrando que a densidade de deslocações na MPZ é maior em relação à da matriz. (b) Uma imagem ampliada de uma porção de (a) mostrando a distribuição de deslocações na vizinhança da partícula B4C. (WU et al., 2017) .....	29
<b>Figura 3.17</b> - Representação esquemática do processamento por HPT. (EDALATI e HORITA, 2016) .....	31
<b>Figura 3.18</b> - Parâmetros usados na estimativa da deformação total para HPT. (ZHILYAEV e LANGDON, 2008) .....	32
<b>Figura 3.19</b> - Imagens microestruturais e de distribuição de fases do CMM Al-7075 + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em (a), (c) condição como recebida e (b), (d) após processamento por HPT até 20 voltas. (SABBAGHIANRAD e LANGDON, 2016) .....	33
<b>Figura 3.20</b> - Valores de microdureza Vickers versus a distância dos centros dos discos para os CMMs processados por HPT por vários números de voltas: a linha tracejada inferior indica a condição como recebida. (SABBAGHIANRAD e LANGDON, 2016) .....	34
<b>Figura 3.21</b> - Micrografia MET e padrão SAED da liga 2024 Al deformada por HPT até pico de dureza, à temperatura ambiente. (VAFAEI et al., 2012) .....	36

<b>Figura 3.22</b> - Micrografia MET e padrão SAED da liga 2024 Al deformada por HPT até saturação de deformação, à temperatura ambiente. (VAF AEI et al., 2012) .....	36
<b>Figura 3.23</b> - Variação da densidade dos discos consolidados por HPT em função do número de revoluções. (ASGHARZADEH et al., 2014) .....	38
<b>Figura 3.24</b> - Microestrutura do composto Al/CNT submetido a HPT para N = 10 sob P = 6GPa: (a) imagem BF incluindo padrão SAED e (b) imagem HAADF. (ASGHARZADEH et al., 2014) .....	38
<b>Figura 3.25</b> - Variações da microdureza Vickers em relação à distância do centro de discos de HPT para amostras com e sem CNTs. (TOKUNAGA et al., 2008) .....	39
<b>Figura 3.26</b> - Imagens de campo claro e de campo escuro, incluindo padrões SAED obtidos de (a) pós Al e (b) mistura de pós Al e CNTs. (TOKUNAGA et al., 2008) .....	40
<b>Figura 3.27</b> - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para amostras processadas por HPT e laminadas a frio da liga 2091 processada por HPT para P = 6GPa, N = 5. (LEE et al., 2012) .....	42
<b>Figura 3.28</b> - Micrografias TEM e padrões SAED da liga 2091 processada por HPT para N = 5, P = 6 GPa: (a) bruto de HPT, (b) envelhecido a 100°C por 233h (superenvelhecimento), (c) envelhecimento a 150°C 233h (superenvelhecimento) e (d) envelhecimento a 190°C por 13h (superenvelhecimento). (LEE et al., 2012) .....	44
<b>Figura 4.1</b> - Rota de processamento e caracterização das amostras obtidas .....	45
<b>Figura 4.2</b> - Figura esquemática do processamento por HPT. (TOKUNAGA et al., 2008) .....	46
<b>Figura 4.3</b> - (a) Imagem produzida no FIB mostra o momento do corte da lamela na amostra e (b) imagem da lamela cortada e fixada no suporte para posterior desbaste ...	49
<b>Figura 4.4</b> - Distribuição das medições feitas em 1/4 do disco processado por HPT para construção do mapa de dureza .....	50
<b>Figura 5.1</b> - Imagens obtidas por MO da amostra bruta de HPT para as ampliações de (a) 100x (b) 200x .....	52
<b>Figura 5.2</b> - Imagens obtidas por MEV da amostra bruta de HPT para as ampliações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x. Seta vermelha e região delimitada de amarelo indica o local do zoom para as imagens seguintes .....	52

<b>Figura 5.3</b> - Resultado quantitativo do EDS feito na partícula contaminante, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes e espectrometria da partícula contaminante na amostra bruta de HPT .....	53
<b>Figura 5.4</b> - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas esbranquiçadas e segregadas e espectrometria das pequenas partículas esbranquiçadas e segregadas na amostra bruta de HPT .....	54
<b>Figura 5.5</b> - Imagens de MEV tiradas da borda do disco de Al 7050-10%vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bruto de HPT compactado com P = 6 GPa e N = 50 voltas, para ampliação de (a) 500x e (b) 2000x .....	55
<b>Figura 5.6</b> - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bruto de HPT .....	56
<b>Figura 5.7</b> - Mapas composicionais de EDS obtidos em MEV, para a amostra de Al 7050 reforçada com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , bruta de HPT. (a) Imagem de elétrons secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) AlO (c) Al (d) Mg (e) Zn (f) Cu .....	57
<b>Figura 5.8</b> - Micrografias feitas por MET mostrando a microestrutura da matriz do compósito Al 7050-10% vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bruto de HPT em diferentes ampliações. Imagem de campo escuro obtida do feixe difratado e do padrão SAED correspondente .....	59
<b>Figura 5.9</b> - Medidas de dureza Vickers tirados da superfície do disco em relação à distância do centro e deformação equivalente para o disco bruto de HPT e processado por N = 50 rotações .....	61
<b>Figura 5.10</b> - Mapa de dureza da amostra bruta de HPT mostrando a distribuição de dureza na superfície do disco processado por N = 50 rotações .....	62
<b>Figura 5.11</b> - Imagens obtidas por MEV da amostra solubilizada a 470°C por 30 minutos para as ampliações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x .....	65
<b>Figura 5.12</b> - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas esbranquiçadas redondas, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes, para a amostra solubilizada .....	65
<b>Figura 5.13</b> - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solubilizado a 470°C por 30 min .....	66
<b>Figura 5.14</b> - Micrografias feitas por MET mostrando a microestrutura da matriz do compósito Al 7050-10% vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solubilizado a 470°C por 30 min.....	68

<b>Figura 5.15</b> - EDS feito para o precipitado localizado no contorno de grão da amostra solubilizada .....	69
<b>Figura 5.16</b> - Imagens obtidas por MEV da amostra solubilizada e posteriormente envelhecida a 120°C por 24 horas para as magnificações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x .....	70
<b>Figura 5.17</b> - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas brancas arredondadas, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes, para a amostra envelhecida .....	70
<b>Figura 5.18</b> - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> envelhecido a 120°C por 30 min .....	71
<b>Figura 5.19</b> - Micrografias de MET em campo claro (a) mostrando grãos refinados e imagem (b) revelando os precipitados (claros) no contorno de grão nos spots referentes à fase $\eta$ , imagem (c) destacando a interface da matriz da liga AA7050 com partícula de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (d) imagem mostrando detalhe das zonas GPs e precipitados $\eta'$ metaestável e $\eta$ de equilíbrio .....	73
<b>Figura 5.20</b> - EDS feito para o precipitado $\eta$ -Mg(Zn, Cu, Al) <sub>2</sub> localizado no contorno de grão da amostra envelhecida .....	74
<b>Figura 5.21</b> - Imagens evidenciando a MPZ e a matriz feitas por MET em (a) campo claro e (b) campo escuro e imagens destacando a morfologia dos precipitados na MPZ feitas por MET em (c) campo claro e (d) campo escuro .....	76
<b>Figura 5.22</b> - Perfil de dureza dos discos nas condições: bruta de HPT, solubilizado e envelhecido, com medidas tiradas do centro até a borda dos discos .....	77
<b>Figura 5.23</b> - Mapa de dureza da amostra solubilizada à 470°C por 30 minutos, evidenciando a distribuição de dureza na superfície do disco .....	78
<b>Figura 5.24</b> - Mapa de dureza da amostra solubilizada e envelhecida a 120°C por 24h, evidenciando a distribuição de dureza na superfície do disco .....	79

## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 3.1</b> - Reforços típicos utilizados em compósitos de matriz metálica. Adaptado de CHAWLA, (2012) .....	18
<b>Tabela 4.1</b> - Composição teórica da liga de Al AA7050. (MAZZER, 2013) .....	45

## LISTAS DE NOTAÇÕES

BF	<i>Bright Field Microscopy</i> (Microscopia de Campo Claro)
BSE	<i>Back-Scattered Electrons</i> (Elétrons Retroespalhados)
CMA	Compósito de Matriz de Alumínio
CMM	Compósito de Matriz Metálica
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono)
DRX	Difração de Raios X
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (Difração de Elétrons Retroespalhados)
ECAP	<i>Equal-Channel Angular Pressing</i> (Prensagem angular de canal igual)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> (Feixe de Íon Focalizado)
HAADF Anular)	<i>High-Angle Annular Dark-Field Imaging</i> (Imagem de Campo Escuro Anular)
HPT	<i>High-Pressure Torsion</i> (Torção sob alta pressão)
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MPZ	<i>Matrix Plastic Zone</i> (Zona Plástica da Matriz)
PFZ	<i>Precipitation Free Zone</i> (Zona Livre de Precipitação)
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (Difração de Elétrons de Área Seleccionada)
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i> (Deformação Plástica Severa)
SSSS	Solução Sólida Supersaturada
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de transmissão de varredura)
UFG	<i>Ultrafine-Grained</i> (Grãos Ultrafinos)
VRC	<i>Vacancy Rich Clusters</i> (Aglomerados Ricos em Lacunas)

## RESUMO

As ligas de Al da série 7xxx são ligas Al-Zn-Mg-(Cu) endurecíveis por precipitação que possuem várias aplicações na indústria aeroespacial. Sabe-se que as estruturas das aeronaves estão sujeitas a condições operacionais exigentes e devem atender a rigorosos requisitos de segurança e desempenho. Por isso, novos materiais têm sido desenvolvidos, dentre eles, os compósitos de matriz metálica de liga de Al reforçados com material cerâmico. Com o objetivo de produzir compósitos de matriz metálica de ligas de Al endurecíveis por precipitação reforçados com material cerâmico, pós atomizados a gás da liga AA7050 e partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% vol.) foram consolidados por HPT (*High Pressure Torsion*) para fabricação de amostras de elevada dureza. Além disso, para entender a influência das fases dispersas (reforço) na morfologia dos precipitados para esse compósito, este foi solubilizado e envelhecido nas condições de pico de dureza da liga AA7050. Os pós de granulometria aleatória da liga AA 7050 e alumina foram misturados e posteriormente consolidados por HPT ( $P = 6 \text{ GPa}$ ,  $N = 50$  voltas), resultando em discos de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Três condições para caracterização dos discos foram escolhidas: bruto de HPT; solubilizado a  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos; solubilizado e envelhecido a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, para posterior caracterização por microscopia e mecânica. Foi produzido um compósito consolidado com grãos ultra refinados e esse CMM bruto de HPT alcançou valores de dureza de  $\sim 300 \text{ Hv}$ . Para as amostras consolidadas e posteriormente solubilizadas, novas fases intermetálicas foram identificadas, sobretudo nos contornos de grão. Já para as amostras envelhecidas, foi observado a presença de zonas GP finamente dispersas no interior do grão na matriz do compósito. A fase metaestável  $\eta'$  foi predominantemente encontrada nas regiões de elevada densidade de deslocamentos, como por exemplo, na interface matriz/reforço (MPZ). A fase de equilíbrio  $\eta$  foi vista sobretudo no contorno de grão e na MPZ, com tamanho de aproximadamente 200 nm. Foi notado que para os discos tratados termicamente que após a solubilização, a microestrutura foi recuperada e os grãos recristalizados, levando a um decréscimo de dureza nos discos processados por HPT. Além disso, o endurecimento produzido pelo envelhecimento não foi suficientemente grande para “competir” com o endurecimento pelo refinamento de grãos por HPT.

**Palavras-chave:** Compósito de Matriz Metálica; Precipitação; Envelhecimento de ligas de alumínio; MPZ - Zona Plástica da Matriz; Consolidação por HPT.



## ABSTRACT

The Al alloys of the 7xxx series are age-hardenable Al-Zn-Mg-(Cu) alloys that have several applications in the aerospace industry. Aircraft structures undergo demanding operating conditions and must comply with strict safety and performance requirements. For this reason, new materials have been developed, among them, the metal matrix composites of Al alloy reinforced with ceramic material. In order to produce a metal matrix composites of age-hardenable Al alloy reinforced with ceramic material, AA7050 gas atomized powders and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (10% vol.) were consolidated by HPT (High Pressure Torsion) for manufacturing of high hardness samples. In addition, to understand the influence of dispersed phases (reinforcement) on the morphology of the precipitates, the sample was homogenized and aged at peak hardness conditions of AA7050 alloy. The AA7050 alloy and alumina randomly sized powders were mixed and consolidated by HPT (P = 6 GPa, N = 50 turns), and 10 mm diameter and 1mm thickness discs were manufactured. Three conditions were chosen for characterization of the discs: As-HPT; homogenization at 470 °C for 30 minutes; homogenization followed by aging at 120 °C for 24 hours for further microscopy and mechanical characterization. A composite with ultra-fined grains was produced and this As-HPT MMC reached hardness values of ~ 300 Hv. New intermetallic phases were identified for the consolidated and later homogenized samples, especially in the grain boundaries. As for the aged samples, it was observed the presence of GP zones finely dispersed within the grain of the composite matrix. The metastable phase  $\eta'$  was predominantly found in regions with high dislocation density, such as the matrix/reinforcement interface (MPZ - Matrix Plastic Zone). The equilibrium phase  $\eta$  was mainly seen in the grain boundary and in the MPZ, approximately with 200 nm size. It was also noted for the heat-treated discs that after homogenization, the microstructure was recovered and the grains were recrystallized, which led to a decrease in hardness of the discs processed by HPT. In addition, the hardening generated by aging treatment was not high enough to “compete” with the hardening by grain refinement caused by HPT processing.

**Keywords:** Metal Matrix Composite; Precipitation; Age hardening of aluminum alloys; MPZ - Matrix Plastic Zone; Consolidation by HPT.

## 1. INTRODUÇÃO

Os compósitos são sistemas de materiais que consistem de constituintes discretos, denominados reforços ou fases dispersas, distribuídos em uma fase contínua, denominada matriz. São produzidos através da combinação física do reforço e da matriz para obter um material resultante de propriedades únicas quando comparadas às propriedades dos constituintes separados. A possibilidade de se aproveitar propriedades particulares de materiais constituintes para atender a demandas específicas da indústria e da academia é a principal motivação para o desenvolvimento e uso de materiais compósitos.

A constante demanda por materiais mais leves e com bom desempenho, sobretudo para satisfazer as necessidades da indústria aeroespacial e automobilística, tem sido a força motriz para desenvolvimento de materiais inovadores. Os Compósitos de Matriz Metálica, CMMs, pertencem a uma classe de materiais compostos por uma matriz metálica e reforço (ou fase dispersa) que pode ser de materiais cerâmicos ou poliméricos. Nos CMMs, as fases dispersas cerâmicas geralmente são mais usadas e estão sob forma de fibras, *whiskers*, ou partículas, sendo que o composto final apresenta características intermediárias entre os materiais que o originam. As propriedades mecânicas das CMMs podem variar de acordo com a composição do metal ou da liga que compõe a matriz, com a rota de processamento e com a natureza físico-química da fase dispersa, como: composição (óxidos, carbonetos, nitretos, etc.), fração de volume, formato (partículas, fibras, *whiskers*) e orientação. (VAROL e CANAKCI, 2013)

A produção de CMMs por metalurgia do pó apresenta vantagens se comparado a outros métodos. Esta técnica garante um melhor controle estrutural em todas as composições matriz/reforço, boa versatilidade na fabricação de peças com geometrias complexas, além de evitar problemas de segregação, comuns aos processos convencionais de fundição. Ademais, por se tratar de um processo no estado sólido, menores temperaturas de processamento são necessárias, o que teoricamente permite melhor controle cinético de interfaces entre os constituintes. (HARRIGAN Jr, 1998) e (FOGAGNOLO, 2000)

O método clássico de metalurgia do pó para fabricação de CMMs é baseado na mistura do pó metálico da matriz e elementos de reforço (pós de dispersão, plaquetas e fibras) seguidos de prensagem a frio e sinterização. Para consolidação do material

sinterizado, normalmente é realizado um processo de conformação mecânica, geralmente extrusão, forjamento ou laminação (KACZMAR, 2000). Outro método alternativo para consolidação de pós para a produção de compósitos metal-cerâmicos, é o HPT (*High-Pressure Torsion*). O HPT refere-se a uma técnica de processamento de metais e cerâmicas, por meio do qual as amostras são submetidas a esforços de compressão e torsão ao mesmo tempo, promovendo uma deformação plástica severa. Embora essa técnica de processamento tenha sido proposta há mais de 60 anos, somente ganhou destaque somente nos últimos 20 anos, quando foi observado que esse método de conformação mecânica além de propiciar um refino de grão excepcional, frequentemente em escala nanométrica, também resulta em um aumento de dureza extraordinário. Para CMMs reforçados com materiais cerâmicos, o processamento por HPT permite consolidação de particulados sem a necessidade de sinterização. (ASHIDA e HORITA, 2012) e (ZHILYAEV e LANGDON, 2008).

O alumínio e suas ligas são os metais mais utilizados como matriz de CMMs devido às suas propriedades interessantes para aplicações de alta performance, tais como: baixa densidade, capacidade de endurecimento por precipitação, elevada condutividade térmica e elétrica, elevada resistência a corrosão e capacidade de amortecimento. Em particular, muitas pesquisas têm focado no design e síntese de Compósitos de Matriz de Alumínio (CMAs) reforçados com partículas devido aos seus atraentes atributos, tais como: excelente relação resistência/peso, elevado módulo de elasticidade específico, baixo coeficiente de expansão térmico e boa resistência ao desgaste. Embora as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com partículas sejam relativamente baixas em comparação com compósitos reforçados com fibras contínuas, elas são preferidas pelo setor automotivo devido seu menor custo e propriedades isotrópicas. Os reforços mais utilizados em CMAs são SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>(grafite)</sub>, B<sub>4</sub>C, BN, AlN e mais recentemente nanotubos de carbono. (TAYEH *et al.*, 2013), (VAROL e CANAKCI, 2013), (ÖZYÜREK *et al.*, 2010) e (SURAPPA, 2003)

As ligas de alumínio endurecíveis por precipitação são materiais ainda mais interessantes para aplicações em compósitos de matriz metálicas, pois a matriz da liga de Al envelhecida tem o potencial de aumentar ainda mais a resistência do compósito, além da contribuição do reforço. Por outro lado, a cinética de envelhecimento na liga da matriz é influenciada pela presença das partículas de reforço, o que leva a questões

interessantes, como por exemplo: como a cinética do envelhecimento da matriz de liga de Al é influenciada pela presença e pelas características das partículas de reforço (composição, morfologia e distribuição), pelo método de processamento e pelas condições de tratamento térmico?

Considerando o contexto exposto, este trabalho visa avaliar o fenômeno de precipitação e sua influência nas propriedades mecânicas e microestruturais no compósito de matriz da liga de alumínio 7050, reforçado com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e consolidados por HPT.

## 2. OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado tem como principais objetivos:

(1) produzir um compósito através de consolidação por HPT de pós atomizados a gás da liga de Al AA7050 com partículas de  $Al_2O_3$  (10% vol.) sem posterior sinterização;

(2) avaliar a influência das fases dispersas (reforço) na morfologia dos precipitados em Compósitos de Matriz Metálica da liga de alumínio AA7050 reforçados com partículas de  $Al_2O_3$  e consolidados por HPT, através de técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia óptica (MO). O material também foi caracterizado mecanicamente através de ensaios de dureza Vickers.

A perspectiva do trabalho é alcançar valores elevados de resistência mecânica para amostra bruta de HPT e entender a interação das partículas dispersas com as fases precipitadas, sobretudo nas regiões de interface matriz/reforço para a amostra envelhecida.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

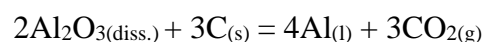
#### 3.1. Alumínio e Ligas de Alumínio

O alumínio é o segundo elemento metálico mais abundante na Terra e o segundo metal mais utilizado no mundo. No final do século XIX, tornou-se um dos principais materiais para aplicação de engenharia, juntamente com o aço. A combinação única de propriedades fornecidas pelo alumínio e suas ligas tornam o alumínio um dos elementos mais versáteis, econômicos e atrativos para a aplicação em diversas áreas, desde o uso da dúctil folha de alumínio até às mais exigentes aplicações de engenharia.

O alumínio tem uma densidade de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , quase um terço da densidade do aço, cuja densidade é de aproximadamente  $7,8 \text{ g/cm}^3$ . O seu peso leve, junto com a elevada resistência mecânica de algumas ligas torna o alumínio um interessante elemento de engenharia para aplicações que requerem movimento e menor consumo de energia. Por isso, o alumínio se apresenta como um dos metais favoritos para uso na indústria automotiva, naval e aeronáutica. (DAVIS, 1993)

A produção comercial de alumínio metálico começou em 1889 com a eletrólise da criolita-alumina fundida pelo processo Hall-Héroult e atualmente, o mesmo processo ainda é utilizado para a obtenção de alumínio, porém com alguns ajustes tecnológicos. (PRASAD, 2000)

No processo Hall-Héroult, o pó de alumina, obtido da bauxita através do processo Bayer, é dissolvida em um banho de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) com vários sais fluoretos, para o controle da temperatura, densidade, resistividade e solubilidade da alumina. Depois, uma corrente elétrica é então passada pelo banho para eletrolisar a alumina dissolvida, com formação de oxigênio no ânodo de carbono e coleta do alumínio líquido no catodo. O banho é mantido a uma temperatura de 940 a 970°C pelo calor gerado pela resistência à passagem de uma alta corrente elétrica contínua. A equação global da reação de eletrólise é:



Em sequência, alumínio líquido é transportado para um cadinho, e depois é refundido para a produção de lingotes. (DAVIS, 1993; TESSIER, 2010)

As ligas de alumínio são classificadas em duas categorias: ligas forjadas e fundidas. A nomenclatura mais utilizada foi desenvolvida pela *Aluminum Association* dos Estados

Unidos da América, para diferenciar as classes e separar os tipos de ligas. Para as ligas forjadas é utilizado um sistema de 4 dígitos, as quais as famílias de ligas de alumínio são separadas da seguinte maneira:

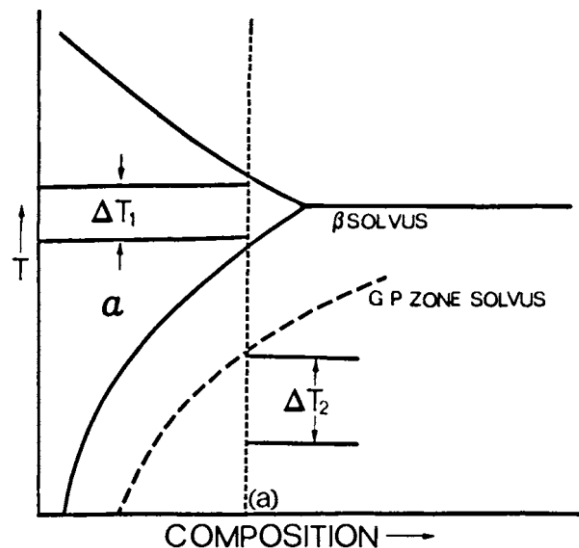
- 1xxx - Composição de liga pura (não ligada), usada principalmente na indústria elétrica e química;
- 2xxx - Ligas em que o Cu é o principal elemento de liga, embora outros elementos, sobretudo o Mg, podem ser especificados. Essas ligas são principalmente utilizadas pela indústria aeronáutica, devido sua elevada resistência.
- 3xxx - Ligas em que o Mn é o principal elemento de liga. São usados geralmente em aplicações arquitetônicas e outras aplicações.
- 4xxx - Ligas em que o Si é o principal elemento de liga. São principalmente usados como arames de solda e folhas de brasagem.
- 5xxx - Ligas em que o Mg é o principal elemento de liga. São muito utilizados em cascos de embarcações, e outros produtos expostos ao ambiente marinho.
- 6xxx - Ligas em que Mg e Si são os principais elementos de liga. São comumente usados em produtos extrudados para a construção civil e componentes automotivos.
- 7xxx - Ligas em que o Zn é o principal elemento de liga, porém outros elementos como o Mg, Cu, Cr e Zr podem ser adicionados. Utilizado sobretudo em componentes aeronáuticos e para aplicações que exigem elevada resistência mecânica. A série 7xxx apresenta as ligas de Al mais resistentes, podendo os valores de limite de escoamento serem superiores a 500MPa.
- 8xxx - Ligas que apresentam composição diversa, podendo conter teores apreciáveis de estanho, lítio e ferro. (DAVIS, 1993)

### *3.1.1. Precipitação em ligas de Al*

As ligas de alumínio também podem ser classificadas como tratáveis termicamente ou não-tratáveis termicamente, dependendo se há ou não endurecimento por precipitação. As ligas de alumínio tratáveis termicamente contêm elementos que são solúveis em solução sólida com o alumínio em elevadas temperaturas, e cuja

solubilidade decresce com a diminuição da temperatura ou em concentrações que excedem sua solubilidade sólida de equilíbrio. Os elementos de liga mais usados com alumínio são o cobre, magnésio, zinco, lítio.

Um tratamento térmico de envelhecimento de alumínio típico consiste em solubilização a temperaturas elevadas, normalmente entre 450 - 500°C, para maximizar solubilidade, seguida de resfriamento rápido para formar uma solução sólida supersaturada (SSS). A precipitação nas ligas de alumínio pode se dar a temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas, abaixo da temperatura de equilíbrio *solvus* e também abaixo da região de miscibilidade metaestável como mostrado na Figura 3.1 (envelhecimento artificial).



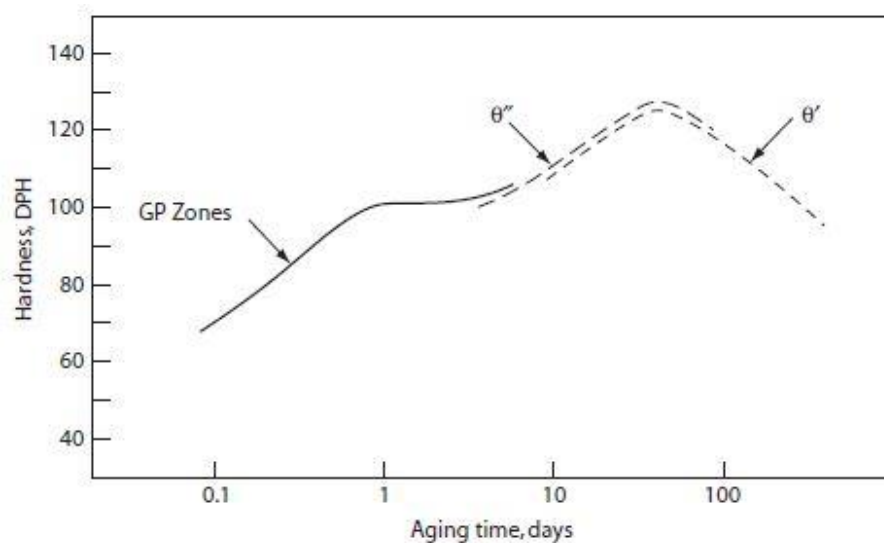
**Figura 3.1** - Diagrama de fase hipotético mostrando a linha de equilíbrio solvus e a linha solvus da zona GP. A faixa de  $\Delta T_1$  representa a região de solubilização, enquanto a faixa  $\Delta T_2$  é a região de formação de precipitados com zonas GP, para uma composição dada pela linha vertical pontilhada. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989)

Nos primeiros estágios do envelhecimento, os átomos de soluto se juntam, formando pequenos agrupamentos de átomos de precipitado, coerentes com a matriz, comumente chamadas de Zonas de Guinier-Preston ou Zonas GP, em referência aos dois pesquisadores, George Dawson Preston e André Guinier, que confirmaram sua existência em 1938. Mantendo-se uma liga de alumínio endurecível por precipitação a temperaturas elevadas por períodos de tempo mais longos, pode resultar no coalescimento dos precipitados, formando precipitados maiores e sem coerência com a matriz, e que geralmente é acompanhado de um decréscimo na resistência mecânica do material. Tal fenômeno é chamado de “Superenvelhecimento”. Portanto a



decomposição das soluções sólidas supersaturadas (SSS) ocorre da seguinte maneira: SSS → Clusters → Estrutura de Transição → Estrutura Final. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989; ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009)

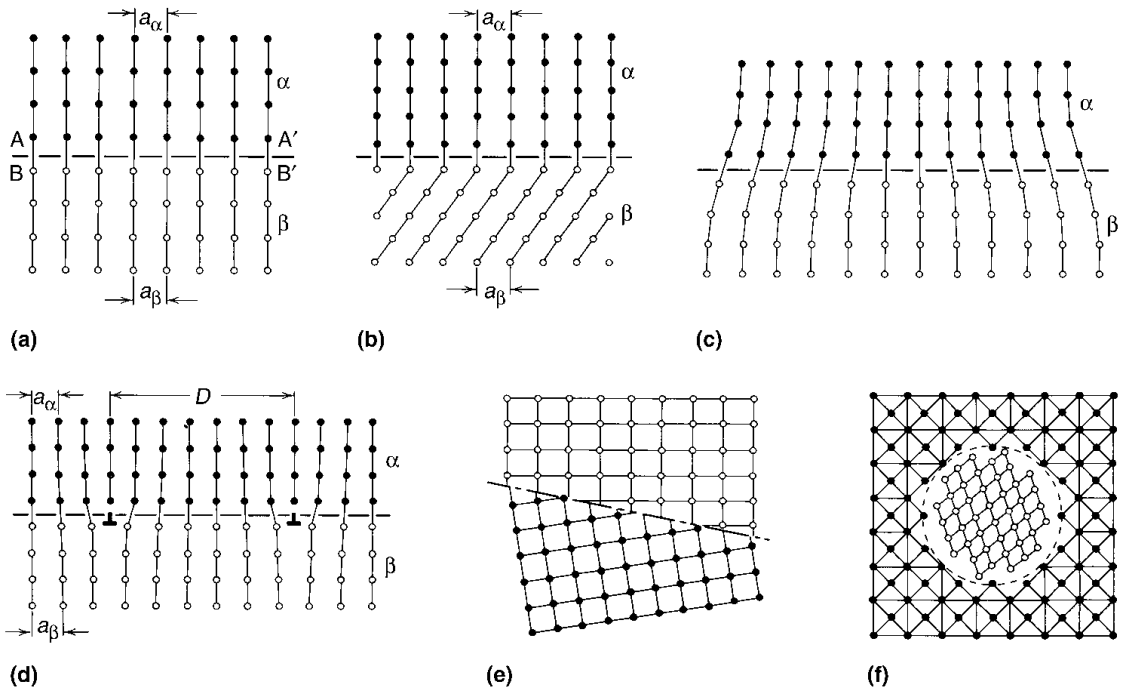
A Figura 3.2 mostra a curva isotérmica de envelhecimento de uma liga binária de alumínio com 4% em peso de cobre, que foi envelhecida várias vezes a 130°C, em diferentes tempos. Para vários tempos de envelhecimento a 130°C, foram feitas medidas de dureza. Nota-se que no início do envelhecimento, quando as zonas GP começam a serem formadas, a dureza também aumenta, pois as zonas GP são coerentes com a rede da matriz e para acomodar as estruturas das zonas GP com a matriz um campo de deformação local é formado. As interfaces coerentes acontecem quando o precipitado e a matriz possuem estruturas cristalinas semelhantes, havendo continuidade da rede cristalina, como mostrado nas Figuras 3.3 (a) e (b).



**Figura 3.2** - Curva Isotérmica de Envelhecimento a 130°C da liga binária de Al com 4% em peso de Cu. (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009)

Na fase  $\theta''$ , os precipitados já estão maiores e são semicoerentes com a rede como mostrado na Figura 3.3 (c) e (d). Esses precipitados semicoerentes formam um maior campo de deformação na matriz, o que leva o material atingir seu pico de dureza. Após um longo tempo de envelhecimento, a fase  $\theta'$  é dominante, e os precipitados começam a perder coerência com a rede da matriz, como mostrado nas Figuras 3.3 (e) e (f). A dureza cai, decorrente do alívio do campo de deformação associado ao conjunto precipitado-matriz. (DIETER, 1986; ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009)

Para diferentes tipos de ligas de alumínio, haverá diferentes sistemas de endurecimento por precipitação com outros estágios. No entanto, é bastante comum a formação de partículas de precipitados coerentes e que perdem a coerência quando crescem até um tamanho crítico, quando submetidos a maiores tempos e/ou temperaturas de envelhecimento. (DIETER, 1986)



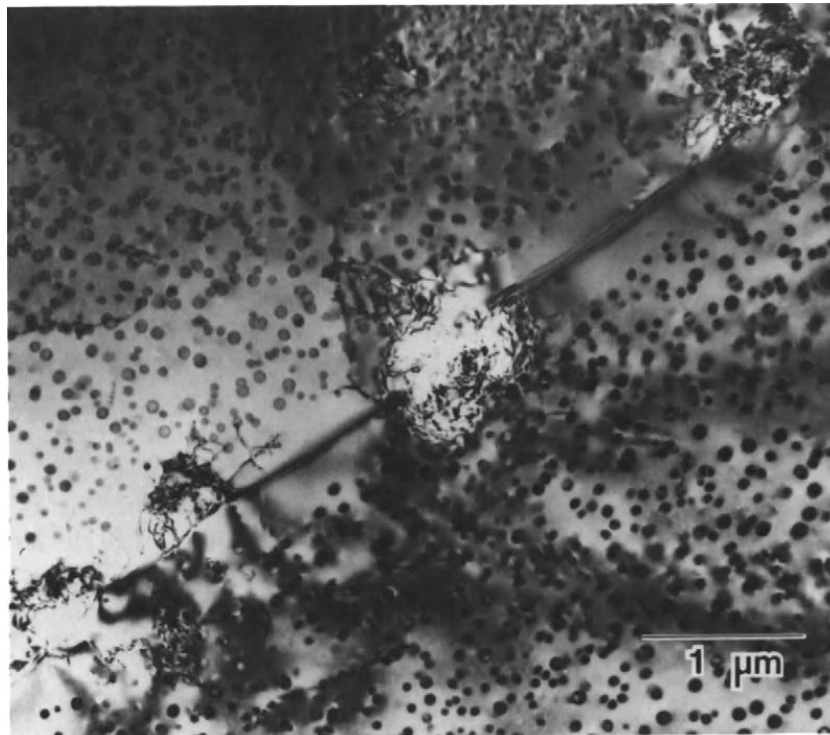
**Figura 3.3** - Diferentes tipos de interfaces. (a) e (b) Totalmente coerente. (c) e (d) semicoerente mostrando deformação da rede e a presença de deslocações. (e) e (f) Incoerente. (VANDER VOORT, 2004)

A nucleação desses precipitados pode acontecer tanto heterogeneamente, ou seja, em locais de nucleação preferencial, como em contornos de grão, lacunas, deslocações e interface matriz-segunda fase ou pode acontecer homogeneamente, uniforme e não preferencial. É sabido que na maior parte das transformações de fase e processos de precipitação difusionais, a nucleação da fase produto ocorre de forma heterogênea. No entanto, as zonas GP e outros precipitados totalmente coerentes com a rede da matriz nucleiam de forma homogênea. (FURUHARA e MAKI, 2001)

As deslocações são regiões de nucleação preferencial somente para precipitados semicoerentes, sendo que a formação desses é geralmente acompanhada pela geração de novas deslocações, devido a incompatibilidade entre as redes cristalinas. As lacunas têm papel fundamental na nucleação dos precipitados, tornando o processo de difusão possível, mesmo em baixas temperaturas. Como a concentração de lacunas está em

função da temperatura, faz-se necessário um processo de resfriamento rápido não só para garantir a supersaturação da liga, mas também para manter o número elevado de lacunas. (MAZZER, 2013)

Geralmente, em ligas de Al endurecíveis por precipitação, é observada a presença de “Zonas Livres de Precipitação” (PFZ - *Precipitation Free Zone*) nas adjacências dos contornos de grão de alto ângulo, como mostrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4** - Imagem de MET mostrando a zona livre de precipitação (PFZ) adjacente a um limite de grão de alto ângulo em uma liga Al-2% em peso de Li. Os precipitados da matriz são a fase metaestável  $Al_3Li$  e a fase de equilíbrio  $AlLi$ , que produz os campos de grande tensão no contorno de grão. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989)

O efeito PFZ pode ser causado por dois fenômenos diferentes: o primeiro ocorre quando a temperatura de envelhecimento está acima da temperatura crítica determinada para o equilíbrio de concentrações de lacunas, mas abaixo da temperatura em que há excesso de lacunas. Nessa situação, as lacunas migram para o contorno de grão, não havendo lacunas suficientes para a precipitação ocorrer, dando origem à PFZ empobrecida de lacunas. O segundo caso, nucleação e crescimento do precipitado de equilíbrio ocorre no contorno do grão, empobrecendo a região adjacente da matriz, produzindo assim a PFZ com depleção de soluto. Ambos os tipos de PFZ podem ser

minimizados diminuindo a temperatura de envelhecimento, o que aumenta a supersaturação e por consequência a força motriz para decomposição homogênea, e também diminui a taxa de difusão, o que retarda a nucleação e o crescimento do precipitado de equilíbrio. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989)

Estudos anteriores indicaram que a presença da PFZ tem efeito deletério nas propriedades mecânicas dos metais, uma vez que deformação plástica localizada ocorre dentro das PFZs, pois esta região é mais dúctil do que a matriz com precipitados finos. Dessa forma, bandas de deslizamento são geradas em decorrência do acúmulo de deformação plástica nas PFZs, o que leva à nucleação de trincas e por consequência à fratura prematura do material. Por consequência, as ligas de Al endurecíveis por precipitação são frequentemente submetidas a dois tratamentos térmicos de envelhecimento, um a mais baixa temperatura, que aumenta a densidade de precipitados pequenos e minimiza a formação de PFZs, e outro a alta temperatura, que acelera o crescimento dos precipitados e muitas vezes a sua transição para um precipitado intermediário de transição. Além disso, deformações prévias aos tratamentos térmicos são empregadas, pois as deslocções geradas competem com o contorno de grão como sítios preferenciais de nucleação dos precipitados. Esses processos permitem alcançar as propriedades mecânicas desejadas no menor tempo possível. (ABE *et al.*, 1973; VASUDEVAN e DOHERTY, 1989)

### *3.1.2. Precipitação em ligas de Al-Zn-Mg-Cu*

Pesquisadores demonstraram no início da década de 1920 que as ligas Al-Zn-Mg desenvolviam propriedades excepcionalmente altas de resistência à tração. Essas ligas ternárias, no entanto, eram suscetíveis a trincas por corrosão sob tensão. Muitas pesquisas foram feitas nos Estados Unidos, Europa e Japão no final dos anos 1920 e 1930 para entender o fenômeno e desenvolver ligas comerciais. Com o passar dos anos, o desenvolvimento das ligas da família 7xxx aliadas às melhorias no processamento dessas ligas de Al ajudaram a superar esses problemas. (VASUDEVAN e DOHERTY, 1989)

As ligas de Al da série 7xxx são endurecíveis por precipitação e são geralmente compostas dos elementos Al-Zn-Mg-(Cu). Suas aplicações estão majoritariamente ligadas à indústria aeroespacial, uma vez que as ligas da série 7xxx são aquelas que

atingem o valor mais elevado de resistência mecânica entre as ligas de Al. Além disso, essas ligas devem suportar exigentes condições de operação. Com isso, outras propriedades importantes, além da resistência, devem ser consideradas para estas aplicações, como: ductilidade, rigidez, resistência à corrosão, tenacidade à fratura e resistência à fadiga. (SHA e CERESO, 2004; ROMETSCH *et al.*, 2014)

A sequência usual de precipitação de ligas da série 7xxx Al podem ser resumidas como: SSSS → Zonas GP (Guinier-Preston) →  $\eta'$  metaestável →  $\eta$  estável ( $\text{MgZn}_2$ ). A fase  $\eta'$  metaestável é considerada como sendo responsável pelo pico de dureza dessas ligas.

As zonas GP formam-se após o resfriamento a temperatura ambiente até temperaturas na faixa de 160°C. A formação dessas zonas GP nas ligas Al-Zn-Mg estão intimamente ligadas à presença de lacunas e sua interação com os átomos de soluto, sendo que o número de lacunas presentes deve exceder valor crítico para a formação das zonas GP. Quando a densidade de contornos de grão e de subgrão é suficientemente elevada, essas agem como sorvedouros de lacunas, impedindo a formação das zonas GP nas adjacências desses defeitos, resultando em PFZs.

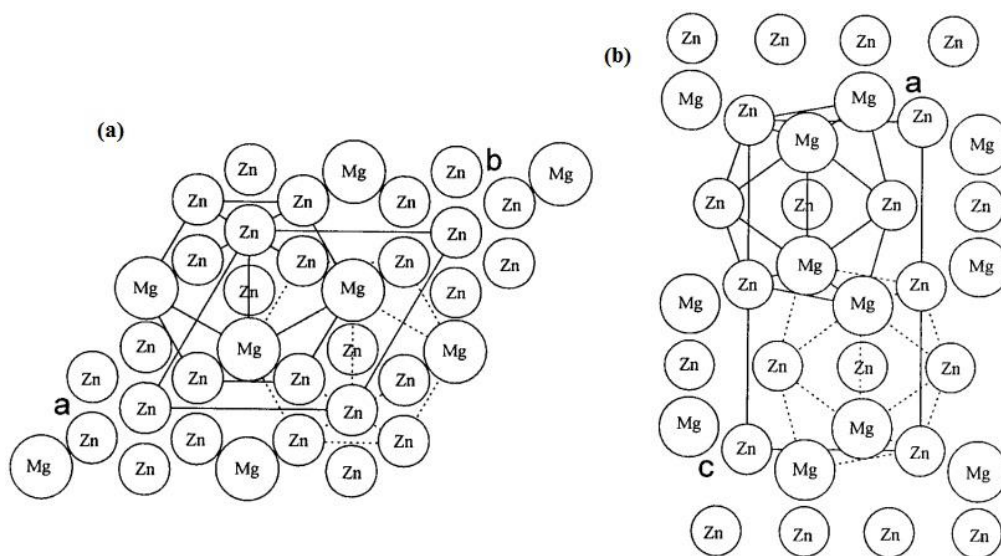
De acordo com BERG *et al.*, (2001), através de análises feitas por Difração de Área Seleccionada (SAD - *Selected Area Diffraction*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) foi confirmado a existência de dois tipos de Zonas GP com diferentes estruturas, GP-I e GP-II, em ligas de Al-Zn-Mg envelhecidas artificialmente. As zonas GP-I são coerentes com a matriz Al, com ordenação interna de Zn e Al/Mg nos planos  $(001)_{\text{Al}}$ , e são formadas da temperatura ambiente até 140-150°C, independentemente da temperatura de resfriamento. As zonas GP-II são formadas de camadas ricas em Zn nos planos (111) e são formadas após a têmpera para temperaturas acima de 450°C e envelhecimento a temperaturas superiores a 80°C. Ambas as zonas GPs são consideradas fases precursoras da fase metaestável  $\eta'$ , responsável pelo pico de dureza.

Vários pesquisadores concluíram que as lacunas retidas pela têmpera após a solubilização das ligas de Al-Zn-Mg devem ter um papel significativo no processo de precipitação, através da formação dos chamados "aglomerados ricos em lacunas" (VRC - *Vacancy Rich Clusters*), que podem servir como possíveis núcleos ou precursores de zonas GP ou precipitados. No entanto, conclui-se que as lacunas retidas têm pouca

influência sobre o envelhecimento à temperatura ambiente e, portanto, sobre a formação de zonas GP na região de baixa temperatura, abaixo de 80-100°C. Os VRCs são formados durante ou imediatamente após a têmpera, e devem ser estáveis o suficiente para estarem ativos no envelhecimento subsequente a 150°C. (LÖFFLER *et al.*, 1983; WATERLOO *et al.*, 2001)

Na fase inicial da decomposição da solução sólida supersaturada, GP-I é o principal tipo de zona GP durante o envelhecimento à temperatura ambiente. O GP-II é proposto como um precursor da fase  $\eta'$  e está relacionado aos VRC's que são formados durante a têmpera após o tratamento solubilização, cuja rota para envelhecimento a temperaturas superiores à 80-100°C é proposta como: SSSS  $\rightarrow$  VRC  $\rightarrow$   $\eta'$  metaestável  $\rightarrow$   $\eta$  estável ( $\text{MgZn}_2$ ). (LI *et al.*, 1999; BERG *et al.*, 2001)

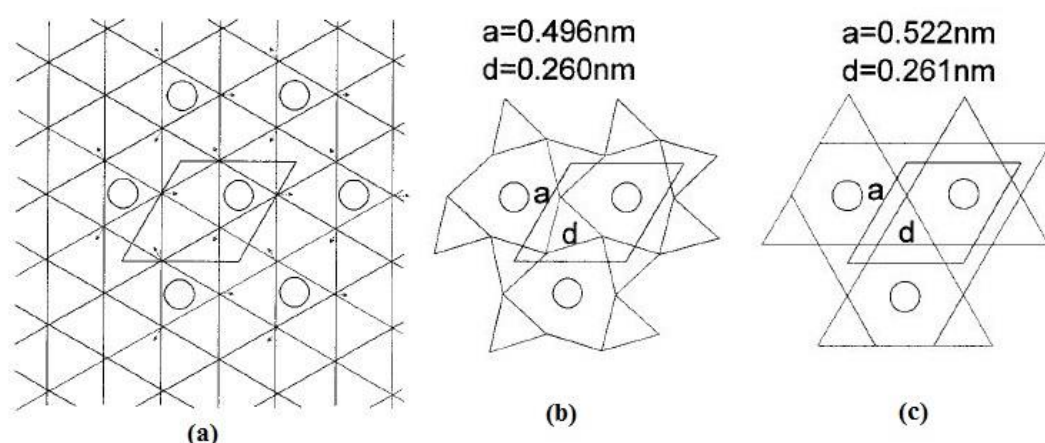
Segundo LI *et al.*, (1999), acredita-se que a fase metaestável  $\eta'$  é estruturalmente relacionada a fase de equilíbrio  $\eta$ . Logo, é conveniente primeiro descrever de forma breve a fase  $\eta$ . A fase de equilíbrio,  $\eta$ - $\text{MgZn}_2$ , é uma fase hexagonal com 12 átomos na célula unitária, incoerente com a matriz e grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , com  $a = 0,5221\text{nm}$ ,  $c = 0,8567\text{nm}$ . O poliedro de coordenação que se forma em torno dos átomos de Zn é o icosaedro, assim, a estrutura pode ser descrita como o empilhamento de camadas icosaedrais no plano (00.1), como mostrado na Figura 3.5. (LÖFFLER *et al.*, 1983; BERG *et al.*, 2001; LI *et al.*, 1999)



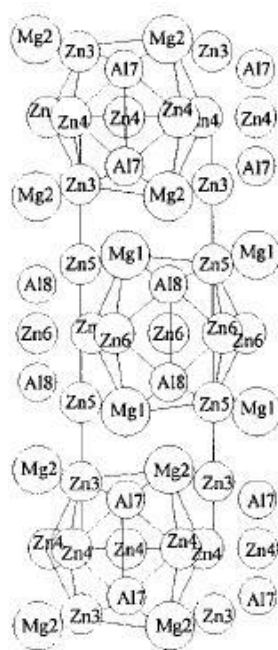
**Figura 3.5** - Projeção da estrutura da fase  $\eta$  ao longo do eixo (a) [00.1] e (b) [11.0], no qual os contornos de aglomerados icosaédricos são delineados pela linha pontilhada. (LI *et al.*, 1999)

O principal precipitado endurecedor,  $\eta'$ , é uma fase hexagonal metaestável, semicoerentes com a matriz de Al ( $a = 0,496\text{nm}$ ;  $c = 1,40\text{nm}$ , onde  $a_{\text{Al}} = 0,405\text{nm}$ ). A relação de orientação entre a fase  $\eta'$  e a matriz de alumínio foi encontrada como:  $(00.1)_{\eta'} // \{111\}_{\text{Al}}$  e  $[11.0]_{\eta'} // \langle 112 \rangle_{\text{Al}}$ . Recentemente, a composição da fase  $\eta'$  foi dita como rica em Zn com uma relação Zn/Mg de aproximadamente 1,3, o que não equivale à composição da fase  $\text{MgZn}_2$ , como se pensava anteriormente. (LI *et al.*, 2012)

Modelos de estrutura para a fase  $\eta'$  foram propostos a partir de imagens obtidas por HREM por LI *et al.*, (1999) e considerando as configurações atômicas da fase  $\eta\text{-MgZn}_2$ . Para sua construção, foi proposto um rearranjo prévio da estrutura através da formação das camadas icosaedrais, como mostrado na Figura 3.6. Considerando que os átomos de Zn ocupam as posições dos átomos de Al nas junções da rede do plano (111) durante a formação da estrutura da fase  $\eta'$ , a introdução de átomos de Mg (círculos grandes na Figura 3.6) empurra os átomos de Zn de suas posições originais como mostra a Figura 3.6 (a). A distribuição resultante dos átomos de Zn na rede é mostrada na Figura 3.6 (b), com distância interplanar “ $d = 0,260\text{nm}$ ”, e parâmetro de rede  $a = 0,496\text{nm}$  e  $c = 1,402\text{nm}$ . Para esse modelo, a composição da fase  $\eta'$  é  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_{2+x}$ . Isto corresponde a uma relação Zn/Mg de 2,5, ou seja, maior do que em  $\eta\text{-MgZn}_2$ . Nesse contexto, a formação da fase  $\eta$  estável pode ser interpretada de maneira similar, sendo  $a = 0,522\text{nm}$ , permitindo a formação de uma estrutura com alta simetria.



**Figura 3.6** - Diagramas esquemáticos das camadas de Zn: (a) durante a formação da fase  $\eta'$ ; (b) da estrutura da fase  $\eta'$ ; (c) da estrutura da fase de equilíbrio  $\eta\text{-MgZn}_2$ . (LI *et al.*, 1999)



**Figura 3.7** - A projeção na direção [11.0] do modelo da fase  $\eta'$ . (LI *et al.*, 1999)

### 3.1.3. Propriedades mecânicas da liga Al-7050 advindas da precipitação

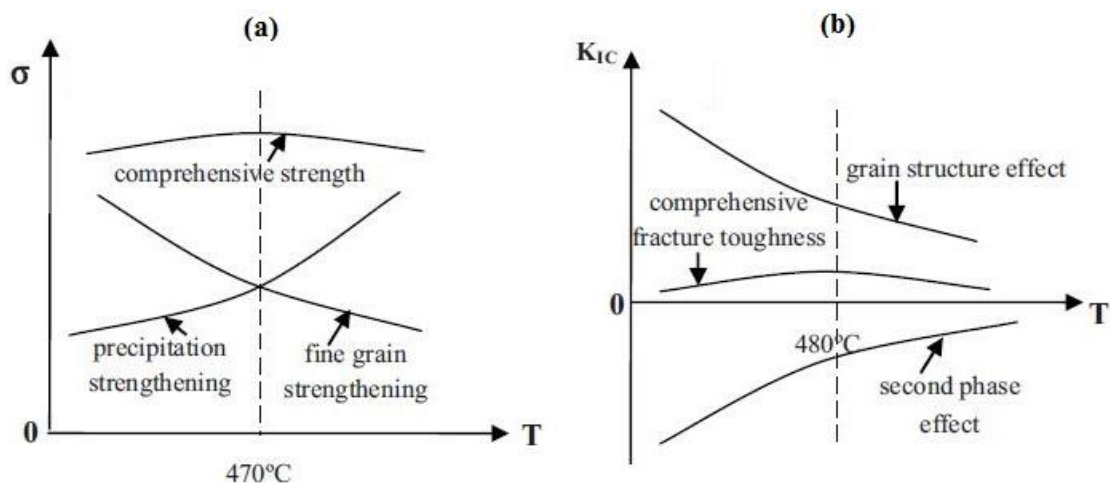
A liga Al 7050 é uma liga Al-Zn-Mg-Cu, desenvolvida para fornecer alta resistência em seções espessas, boa tenacidade à fratura, uma alta resistência à corrosão e à corrosão sob tensão. Difere das ligas de alta resistência 7xxx comumente usadas, pois contém Zr, mas não Cr, e tem uma razão Cu/Mg maior que 0,8. O uso de Zr ao invés de Cr fornece uma baixa sensibilidade à têmpera, o que resulta em altas resistências em seções espessas. (STALEY, 1974)

HAN *et al.*, (2011) investigou o efeito do tratamento de solubilização na resistência e tenacidade à fratura da liga de alumínio 7050. Similarmente aos mecanismos de aumento de resistência, os mecanismos de fratura para a liga de alumínio 7050 solubilizadas em diferentes condições são controlados pelas partículas de segunda fase e pela estrutura de grãos e subgrãos. As partículas da segunda fase são geralmente as fontes de microtrincas ou o caminho preferencial para propagação de trincas. Uma queda acentuada da tenacidade à fratura é observada à medida que a fração de volume das partículas da segunda fase aumenta. HAN *et al.*, (2011) observou que quanto maior a temperatura da solubilização, mais a segunda fase é dissolvida, reduzindo os locais de nucleação preferenciais de trincas, o que resulta no aumento da tenacidade à fratura. No entanto, o tamanho dos grãos e subgrãos e a fração volumétrica dos grãos



recristalizados aumentam significativamente com o aumento da temperatura de solubilização, o que leva a um maior tamanho médio de grãos e à diminuição da tenacidade à fratura.

A temperatura de solubilização tem um papel importante nas propriedades dessa liga. Quando é baixa favorece os mecanismos de recuperação e a obtenção de grãos mais refinados. Quando é alta favorece na dissolução de fases residuais e o crescimento de grão. Assim, há um balanço entre esses dois fenômenos (crescimento de grão e dissolução), como ilustrado na Figura 3.8. HAN *et al.*, (2011) viu que o limite de resistência à tração e o limite de escoamento do Alumínio 7050 atingem seus picos no tratamento de solubilização à 470°C. Já a tenacidade a fratura compressiva ( $K_{IC}$ ) atingiu seu pico para o tratamento térmico de solubilização à 480°C em um único estágio.



**Figura 3.8** - Diagrama esquemático (a) do mecanismo de endurecimento e (b) do mecanismo de fratura da liga de alumínio 7050 solubilizada em único estágio. (HAN *et al.*, 2011)

As propriedades mecânicas das ligas de Al, como a ductilidade e a resistência mecânica também são influenciadas pelo tamanho, fração volumétrica e distribuição dos precipitados. Observações da microestrutura de ligas de Al-Zn-Mg-Cu-Zr feitas por LIU *et al.*, (2016) revelam que precipitados de escala nanométrica de alta densidade (precipitados  $\eta'$  e  $Al_3Zr$ ) distribuídos uniformemente em ligas envelhecidas no pico de dureza foram responsáveis pela elevada resistência.

Como já é sabido, essas fases precipitadas constituem barreiras para o movimento de deslocamentos. Quando esses precipitados são suficientemente pequenos, esses não constituem uma barreira intransponível para o movimento das deslocamentos, podendo ser

cortadas pelas deslocções. No entanto, um acréscimo de energia é necessário para a passagem dessas deslocções pelo precipitado, o que eleva a resistência mecânica do material. Quando esses precipitados são suficientemente grandes, esses passam a ser barreiras intransponíveis para as deslocções e o mecanismo de corte não é mais possível. Para essa situação, entra em vigor o mecanismo de Orowan, onde as deslocções se dobras em torno das partículas de precipitado formando-se anéis de deslocções em volta das partículas. O movimento da deslocção seguinte é dificultado pois deve enfrentar um maior campo de forças para se locomover. Como resultado, a taxa de encruamento do material é severamente aumentada quando esse material é submetido a deformações plásticas. O crescimento exagerado das partículas de precipitado leva a perda de coerência da mesma com a rede da matriz, concomitantemente com um declínio da fração volumétrica, ocasionando uma diminuição da dureza, caracterizando o superenvelhecimento. (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009)

## **3.2. Materiais Compósitos e CMAs**

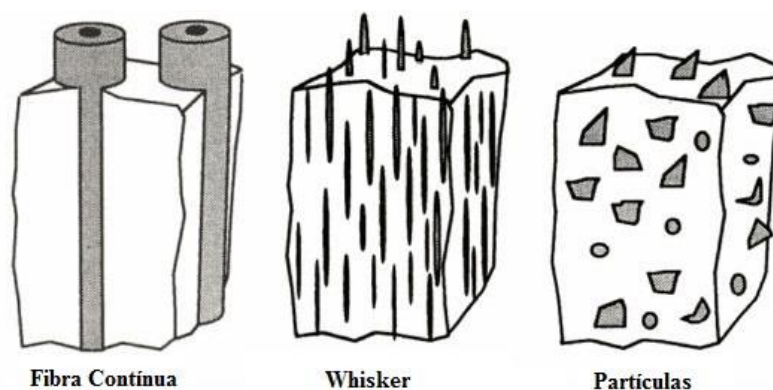
### *3.2.1. Materiais Compósitos - Uma visão geral*

Materiais compósitos são materiais multifásicos obtidos através da combinação artificial de diferentes materiais, a fim de atingir propriedades que os componentes individuais por si só não podem atingir. Os materiais compósitos podem ser fabricados para obter vários tipos de propriedades através da escolha apropriada de seus componentes, suas proporções, suas distribuições, suas morfologias, seus graus de cristalinidade, suas texturas cristalográficas, bem como a estrutura e composição da interface entre os componentes. Devido a esta forte versatilidade, os materiais compósitos podem ser projetados para satisfazer as necessidades de tecnologias relacionadas às indústrias aeroespacial, automobilística, eletrônica, construção, energia, biomédica, dentre outras. Como resultado, os materiais compósitos constituem a maioria dos materiais comerciais de engenharia. (CHUNG, 2010)

Em geral, os compósitos são classificados de acordo com o material da matriz. As principais classes de compósitos são as de matriz polimérica, matriz de cimento, matriz de carbono, matriz de cerâmica e matriz metálica. (CHUNG, 2010)

Os compósitos de matriz de metálica (CMMs) consistem em um metal ou uma liga com matriz contínua e um reforço que pode ser particulado, fibra curta ou *whisker*, ou fibra contínua (Figura 3.9). Geralmente os CMMs são reforçados com materiais cerâmicos, no entanto, para algumas aplicações metais refratários são preferidos. Os CMMs reforçados com partículas ou de forma descontínua tornaram-se alternativas interessantes porque são baratos em comparação com compósitos reforçados com fibras contínuas e possuem propriedades relativamente isotrópicas em comparação com compósitos reforçados com fibra. Os compósitos com reforço não-contínuo não têm o mesmo nível de propriedades que os compósitos continuamente reforçados, mas seu custo de produção é menor, seus métodos de processamento são mais adaptáveis e seu desempenho é aceitável. Além disso, algumas propriedades interessantes como estabilidade térmica e comportamento ao desgaste podem ser alcançadas. Os tipos mais comuns de reforços e as razões de aspecto (comprimento/diâmetro) são mostrados na Tabela 3.1. (TORRALBA *et al.*, 2003)

A maioria das atividades acadêmicas envolvendo CMMs reforçados de forma descontínua busca uma distribuição uniforme, homogênea e discreta das partículas de reforço na matriz, com intuito de conseguir atributos favoráveis, como rigidez, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste (LLOYD, 1994). No entanto, muitos estudos observaram que as partículas de reforço são propensas a aglomerações, particularmente para partículas pequenas, o que causa deterioração das propriedades mecânicas dos CMMs. Além do efeito de tamanho, estudos recentes começaram a prestar mais atenção na influência da distribuição espacial das partículas de reforço no desempenho dos compósitos.



**Figura 3.9** - Representação esquemática dos três tipos de CMMs, classificados de acordo com o tipo de reforço. (CLYNE e WITHERS, 1993)

**Tabela 3.1** - Reforços típicos utilizados em compósitos de matriz metálica. Adaptado de CHAWLA, (2012).

<b>Tipo</b>	<b>Razão de dimensões</b>	<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Exemplos</b>
Partículas	$\approx 1 - 4$	1-25	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, TiC, BN, B <sub>4</sub> C
Fibras curtas ou <i>whiskers</i>	$\approx 10 - 1000$	0.1-2.5	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> , C
Fibra contínua	$> 1000$	3-150	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> , C, B, W, NbTi, Nb <sub>3</sub> Sn

Embora os CMMs sejam considerados excelentes materiais, os altos custos de processamento limitam seu uso na indústria. Todavia, várias técnicas de processamento de CMMs foram desenvolvidas, podendo ser divididas em produção primária do material e consolidação secundária ou operações de conformação. Um aspecto importante a ser ressaltado para os processos primários, é relativo ao fato da matriz se tornar líquida ou não em qualquer fase de sua fabricação. Todas as técnicas têm suas próprias limitações relativas a tamanho, forma do componente, etc., e impõe certas características microestruturais ao produto final. A seleção da rota de processamento depende de alguns fatores, incluindo tipo e fração volumétrica do reforço e o grau de integridade microestrutural desejado. (ÖZYÜREK *et al.*, 2010), (SRIVATSAN *et al.*, 1991) e (CLYNE e WITHERS, 1993).

O processamento primário no estado líquida dos CMMs consiste de várias técnicas desenvolvidas que envolvem a fusão ou fusão parcial da matriz que é colocada em contato com o reforço cerâmico. Metais com mais baixas temperaturas de fusão, como o alumínio, podem ser facilmente usados como matriz fabricada por via líquida.

O processamento primário no estado sólido dos CMMs torna possível produzi-los sem que haja fusão total ou parcial da matriz. Nesse tipo de fabricação, matriz e reforço são colocados em contato no estado sólido, porém isso pode resultar em um contato interfacial menos íntimo entre as fases. Outro problema desta abordagem, é que os procedimentos de manuseio dos materiais são mais difíceis por conta do peso elevado.

Os principais processos de fabricação de CMMs por via sólida são: Metalurgia do Pó, *Mechanical alloying* (Moagem de Alta Energia), *diffusion bonding* (soldagem por difusão) e técnicas de deposição de vapor.

Alguns processos secundários ou operações de conformação podem ser aplicados ao CMM, com os objetivos de consolidar o material (eliminar porosidade), gerar

alinhamento das fibras e/ou conformar numa forma requerida. Geralmente, estes processos envolvem altas temperaturas e grandes deformações. Os processos secundários mais comuns aplicados aos CMMs são: extrusão, trefilação, laminação, forjamento, prensagem isostática a quente, dentre outros. (CLYNE e WITHERS, 1993; CHAWLA, 2012)

### 3.2.2. *Compósitos de Matriz de Alumínio (CMAs)*

As ligas de alumínio são alguns dos materiais mais utilizados como matriz em CMMs, tanto em pesquisa e desenvolvimento quanto em aplicações industriais. Isto ocorre principalmente devido à baixa densidade das ligas de alumínio. Além disso, eles são baratos se comparados com outras ligas de baixa densidade (como Mg ou Ti). Seu excelente comportamento, como resistência, ductilidade, resistência à corrosão é muito bem conhecido e pode ser modificado para satisfazer diferentes aplicações. De todas as ligas de alumínio, são especialmente usadas para CMMs as endurecíveis por precipitação da série 7xxx e 2xxx e as ligas Al-Li. (TORRALBA *et al.*, 2003)

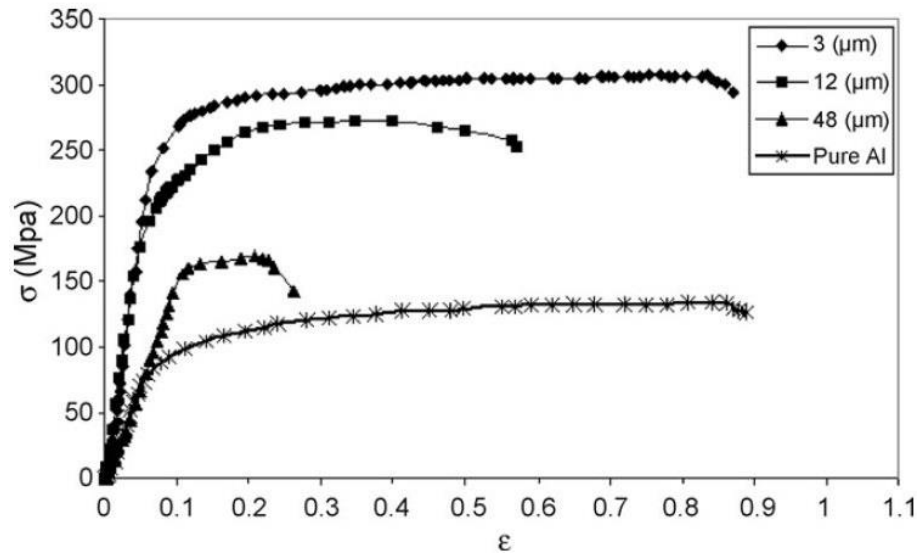
Os CMAs surgiram como uma nova classe de materiais avançados devido suas propriedades interessantes, tais como: peso leve, alta resistência, alto módulo de elasticidade específico, baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência ao desgaste. Geralmente, a combinação dessas propriedades não está disponível em um material convencional. No entanto, seu uso tem sido limitado em aplicações muito específicas, como aeroespacial e militar, devido ao alto custo de processamento. Recentemente, compósitos de matriz de alumínio têm sido utilizados para os produtos automotivos, como pistão de motor, revestimento de cilindro, disco/tambor de freio, etc. (SURAPPA e ROHATGI, 1981; SHOROWORDI *et al.*, 2003)

Técnicas de processamento para CMAs podem ser classificadas em processamento no estado líquido, processamento no estado sólido e processos de duas fases (sólido/líquido). Os métodos no estado sólido para a fabricação de CMAs sofrem seriamente com limitações de tamanho e complexidade dos componentes. Os métodos no estado líquido são atraentes devido ao baixo custo, alto rendimento e fundição próxima da forma final. Porém, é extremamente desafiador para os processos que envolvem fundição dispersar uniformemente as partículas cerâmicas nanométricas no

alumínio fundido, devido à grande relação superfície/volume e baixa molhabilidade desses materiais. (SU *et al.*, 2012)

Como já dito anteriormente, os compósitos com reforço não-contínuo (partículas e fibras curtas) não têm o mesmo nível de propriedades mecânicas que os compósitos continuamente reforçados, porém são mais adaptáveis aos processos de produção industriais e por isso, mais baratos e convenientes. Também, já é bem estabelecido pela comunidade científica que a adição de partículas cerâmicas ao alumínio/liga de Al melhora sua resistência, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Dentre os principais tipos de partículas cerâmicas mais utilizadas nos estão o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, TiC,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN, etc. No entanto, o potencial uso em larga escala dos CMA's reforçados com partículas cerâmicas é restringido porque estes apresentam algumas desvantagens, como abrasividade, fragilidade e problemas mais específicos, como incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do reforço, o que resulta em baixa resistência à fadiga térmica quando as condições de serviço envolvem ciclagem térmica. (RAHIMIAN *et al.*, 2009; TORRES *et al.*, 2002)

A metalurgia do pó é considerada uma das mais comuns técnicas de produção de CMMs. Uma das vantagens dessa técnica em relação às técnicas que envolvem fundição é ter um melhor controle sobre a microestrutura, onde é possível uma melhor distribuição do reforço na matriz. Os estudos feitos por RAHIMIAN *et al.* (2008) e RAHIMIAN *et al.* (2009) mostram como as condições de processamento por metalurgia do pó para o CMMs com matriz de Al puro reforçado com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afetam as propriedades mecânicas e microestrutura do compósito. Variáveis de processamento como tamanho das partículas de reforço, porcentagem em peso do reforço foram analisadas. A Figura 3.10 exhibe o efeito do tamanho de partícula no comportamento tensão-deformação do compósito de Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em comparação com o alumínio puro, cujas amostras foram preparadas por metalurgia do pó, com 10% de fração em peso de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguidos por sinterização a  $550^\circ\text{C}$  durante 45min. O comportamento mecânico das amostras contendo partículas alumina com  $48\mu\text{m}$  é ruim em comparação com as partículas mais finas. Nota-se que o aumento do tamanho de partícula conduz a uma redução no alongamento do material e reduz a sensivelmente a tenacidade a fratura.



**Figura 3.10** - O efeito do tamanho de partícula  $Al_2O_3$  no comportamento tensão-deformação dos compósitos. (RAHIMIAN *et al.*, 2009).

Segundo DIETER, (1986), a adição de fases dispersas ( $Al_2O_3$ ) no metal (pó de alumínio puro) aumenta a resistência por um mecanismo de endurecimento por dispersão. Nota-se pela Figura 3.10 que este efeito é mais pronunciado em partículas com tamanho médio de partícula de  $3\mu m$ , ou seja as mais finamente dispersas. De acordo com DIETER (1986), a seguinte relação (Equação 1) é aplicável em um compósito metal-cerâmico particulado:

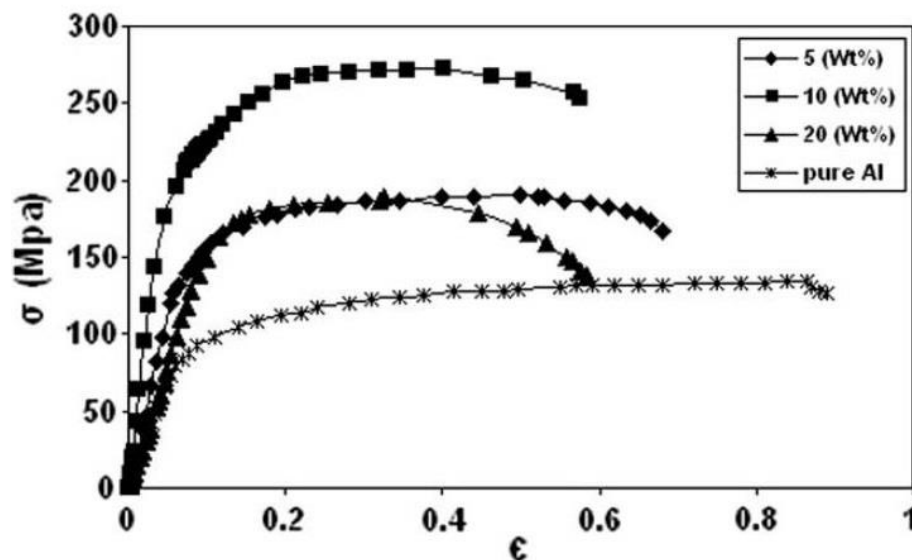
$$\lambda = \frac{4(1-f)r}{3f} \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $\lambda$  é a distância entre as partículas de reforços, "f" é a fração de volume do reforço, "r" é o raio das partículas (assumindo que elas sejam esféricas). Pode ser deduzido da equação acima que, se o tamanho das partículas de reforço é diminuído, a distância entre as partículas também diminui. Logo, uma elaboração mais cuidadosa sugere que a distância do reforço é reduzida com o uso de pós mais finos. Como as partículas de  $Al_2O_3$  atuam como uma barreira para o movimento das deslocações durante a deformação plástica, de acordo com a Equação 3.2, mais energia será necessária para o movimento dessas deslocações quando as mesmas encontram uma fase dura mais finamente dispersa. DIETER, (1986).

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $\tau_0$  é a tensão necessária para uma deslocação passar por uma partícula de reforço,  $G$  é o módulo de cisalhamento do material e  $b$  é o vetor de Burgers da deslocação.

O efeito da porcentagem em peso de reforço de  $Al_2O_3$  nas propriedades mecânicas do CMA reforçado com partículas de  $Al_2O_3$ , com tamanho médio de partículas de  $12\mu m$ , foi investigado por RAHIMIAN *et al.* (2008). A Figura 3.11 mostra que a o aumento da porcentagem em peso de  $Al_2O_3$  aumenta a resistência mecânica do material e confirma que o teor crítico de  $Al_2O_3$  é de 10% em peso. Acima deste ponto, o alongamento e a resistência do compósito são reduzidos, indicando que a tenacidade é reduzida.



**Figura 3.11** - O efeito do teor de partículas de  $Al_2O_3$  no comportamento tensão-deformação dos compósitos. (RAHIMIAN *et al.*, 2008)

Pode-se entender que o reforço tem dois mecanismos de interação. O primeiro é um mecanismo de aumento de resistência, dominante em baixas concentrações de reforço. De acordo com DIETER (1986), a resistência mecânica da liga de alumínio está relacionada à interação partícula-deslocação por meio do mecanismo de Orowan. Anéis de deslocação residuais são deixados ao redor de cada partícula durante a deformação, dificultando a passagem das deslocações subsequentes, o que aumenta a resistência e a taxa de encruamento do material. O segundo mecanismo ocorre para altas concentrações de partículas, em que a distância entre as partículas atinge um ponto crítico, e a

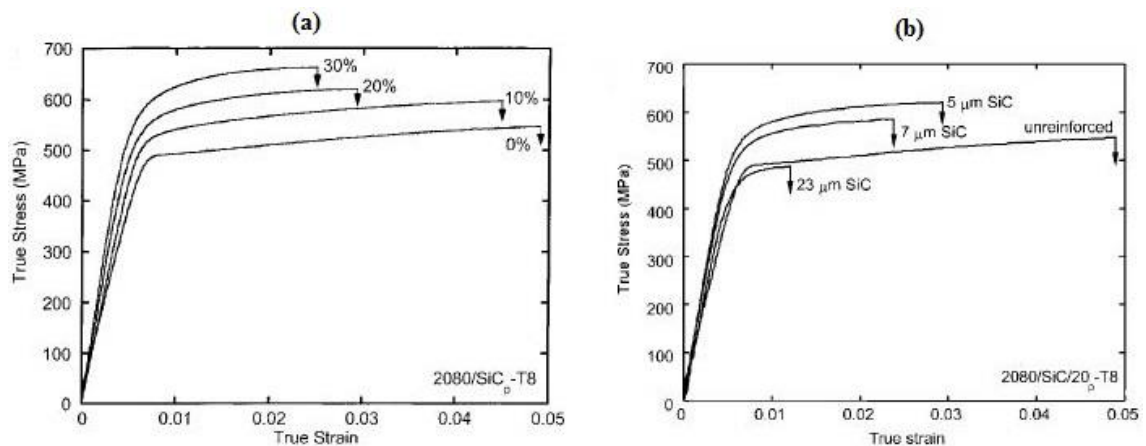


porosidade aumenta no material compósito, fazendo com que esses poros se coalesçam até um tamanho crítico quando tracionados, o que leva à propagação instável da trinca.

CHAWLA e SHEN (2001) fizeram um estudo similar das propriedades mecânicas dos CMAs reforçados com cerâmicas, mas utilizaram como matriz a liga Al-Cu-Mg (2080) com realização do tratamento térmico “T8” e reforçada com SiC. Os compósitos foram analisados em duas situações diferentes: primeiro, com frações volumétricas variáveis (tamanho de partícula constante de  $5\mu\text{m}$ ). Segundo, variando o tamanho das partículas (em uma fração de volume constante de 20%). A microestrutura foi mantida relativamente constante pela introdução do tratamento T8 em todos os compósitos.

Observa-se pela Figura 3.12 (a) que o aumento da fração volumétrica eleva o módulo de elasticidade, o limite de escoamento e a resistência à tração, mas diminui ductilidade. A taxa de encruamento também aumentou com o aumento da fração volumétrica de reforço. A menor ductilidade com o aumento do volume de reforço pode ser atribuída à nucleação mais precoce de microtrincas.

Segundo a Figura 3.12 (b), o efeito do tamanho das partículas no comportamento à tração indica um aumento na ductilidade com uma diminuição no tamanho médio das partículas. De acordo com CHAWLA e SHEN (2001), isso pode ser atribuído ao fato de que com tamanhos de partícula relativamente grandes, uma quantidade significativa dessas partículas fratura durante a extrusão que precede teste de tração. Segundo COURTNEY (2000), partículas fraturadas dentro de um corpo não suportam qualquer carga com eficiência e podem ser efetivamente vistas como microtrincas pré-existentes que concentram tensão em sua vizinhança, diminuindo a tenacidade a fratura do material reforçado.



**Figura 3.12** - Comportamento em tração de um compósito Al-Cu-Mg (2080)/SiCp-T8 com: a) fração volumétrica variável (a um tamanho de partícula constante de 5  $\mu\text{m}$  e b) tamanho de partícula variável (com fração de volume constante de 20%). (CHAWLA e SHEN 2001)

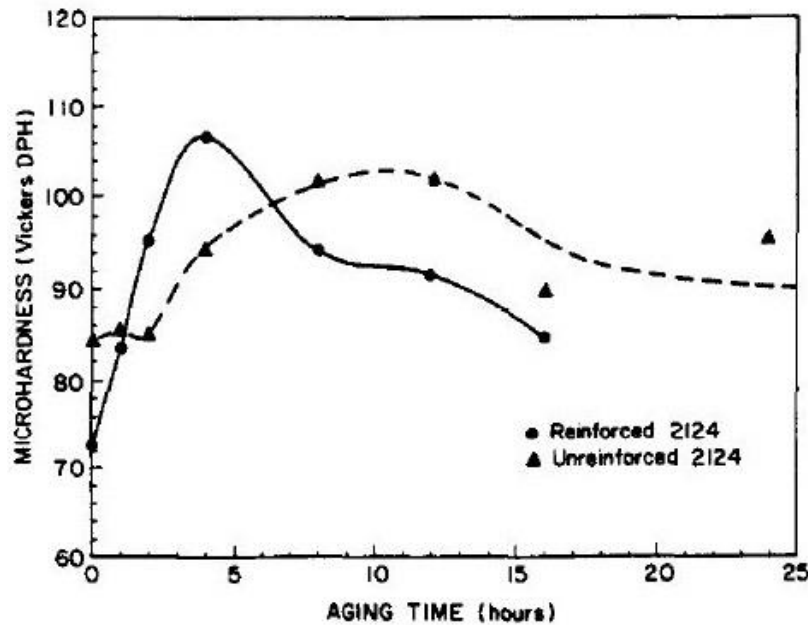
### 3.2.3. Influência das fases dispersas na sequência de precipitação

Sabe-se através de estudos anteriores que os compósitos com matriz metálica de liga endurecível por precipitação envelhecem mais rapidamente do que as ligas não reforçadas. Foi proposto que o envelhecimento acelerado acontece devido a presença de deslocamentos que aumenta a nucleação, o crescimento ou ambos da precipitação. (DUTTA e BOURELL, 1990)

Esta alteração resulta das reações interfaciais entre a matriz e o reforço que ocorrem durante a produção e os tratamentos térmicos. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre a matriz e o reforço podem chegar na ordem de 10:1, o que introduz tensões residuais e deslocamentos quando qualquer tratamento térmico é aplicado nesses materiais. Este é especialmente o caso dos CMMs que são submetidos ao envelhecimento artificial e que são solubilizados em alta temperatura e temperados antes do envelhecimento. Várias investigações concluíram que o comportamento de endurecimento por precipitação dos CMMs não é semelhante ao da liga metálica não reforçada, e que os CMMs podem precisar de um tratamento T6 diferente daquele das ligas endurecíveis por precipitação convencionais. (SALVO e SUÉRY, 1994)

CHRISTMAN e SURESH (1988) notaram que o CMA Al 2124-SiC atinge seu pico de dureza máxima antes da liga Al 2124 não reforçada, para temperatura de envelhecimento de 177°C (Figura 3.13). Outra característica interessante notada é a diferença na forma das duas curvas nos estágios iniciais do envelhecimento. O material compósito apresenta uma resposta imediata ao envelhecimento artificial com a

microdureza aumentando de 73 para 95 nas primeiras 3 horas. No entanto, a liga não reforçada é insensível ao envelhecimento artificial por até 2 horas.



**Figura 3.13** - Variação da microdureza da matriz em função do tempo de envelhecimento (a uma temperatura de envelhecimento de 177°C) para o compósito Al 2124-SiC e da liga sem reforço. (CHRISTMAN e SURESH, 1988)

Segundo WU *et al.* (2017), alguns estudos supuseram que a sequência de precipitação na matriz não reforçada e nos compósitos correspondentes são idênticos, porém tem sido negligenciado na maioria desses estudos o papel das deslocações no comportamento da precipitação.

A maioria das deslocações são aniquiladas durante o aquecimento do tratamento de solubilização. No entanto, as deslocações reaparecem e emanam da interface matriz-reforço durante a têmpera e ao resfriamento. Isso se deve a diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz e do reforço. Essas deslocações termicamente induzidas levam a formação da “Zona Plástica da Matriz” (MPZ - *Matrix Plastic Zone*) no entorno do reforço. Contudo, as regiões mais distantes das interfaces não são afetadas pela incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre matriz e reforço. (WU *et al.*, 2017)

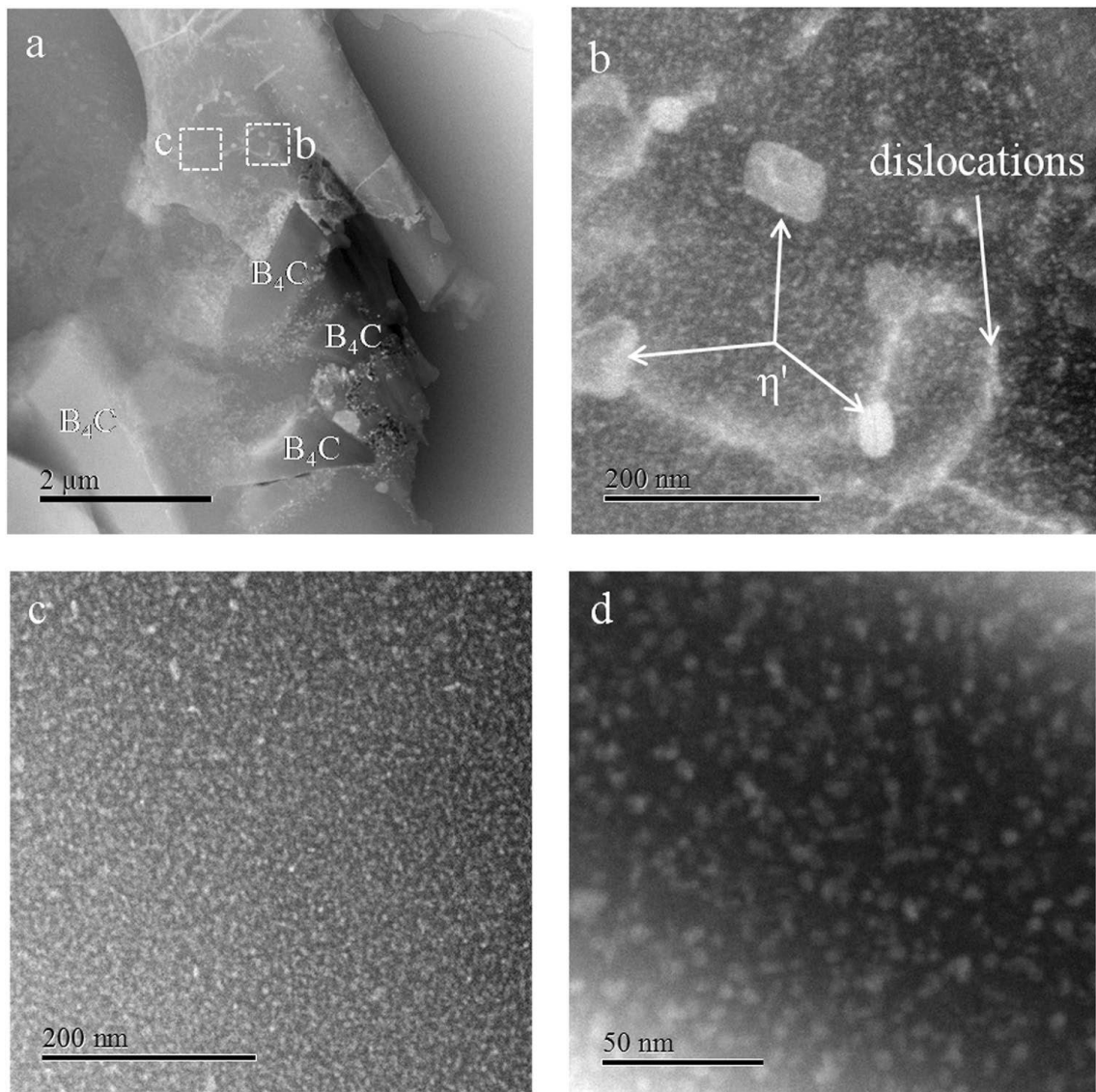
De acordo com MA *et al.*, (2016), análises de MET in-situ sob aquecimento, feitos no interior dos grãos de uma liga (Al-Mg-Zn(-Cu)) indicam que os seguintes processos físicos acontecem: (a) movimento termicamente ativado de deslocações, (b) dissolução

de precipitados homogêneos em átomos solutos dentro da matriz de Al, (c) difusão de soluto em direção às deslocações, (d) ancoramento de deslocações em precipitados preexistentes e (e) crescimento de precipitados heterogêneos em deslocações devido a segregação de átomos de soluto.

Contudo, há uma falta de informações fundamentais sobre os mecanismos que governam o comportamento de precipitação em compósitos com matriz de liga de Al-Zn-Mg (-Cu). Tendo isso em vista, WU *et al.* (2017) investigou se a precipitação na MPZ é fundamentalmente diferente daquela da matriz, se as deslocações influenciam o tipo, tamanho, morfologia e distribuição dos precipitados e como a presença de deslocações afeta a nucleação e o crescimento dos precipitados nos compósitos.

WU *et al.* (2017) usou como sistema de estudo o compósito Al 7075/B<sub>4</sub>C e através de análise por STEM (*scanning transmission electron microscopy*), observou-se a microestrutura do compósito e dos precipitados que estão presentes na matriz de Al (Figura 3.14). Como mostrado na Figura 3.14b, as linhas de deslocações são observadas no interior dos grãos. Os precipitados predominantes são identificados como as zonas GP e precipitados  $\eta'$  em forma de placa de acordo com a morfologia, tamanho e coerência estrutural com a matriz de Al. A maioria dos precipitados  $\eta'$  em forma de placa (diâmetro aproximado de 60nm) estão distribuídos nas linhas de deslocação ou próximo delas. Isso pode estar relacionado ao fato de que as deslocações atuam como locais de nucleação preferenciais para os precipitados  $\eta'$ .

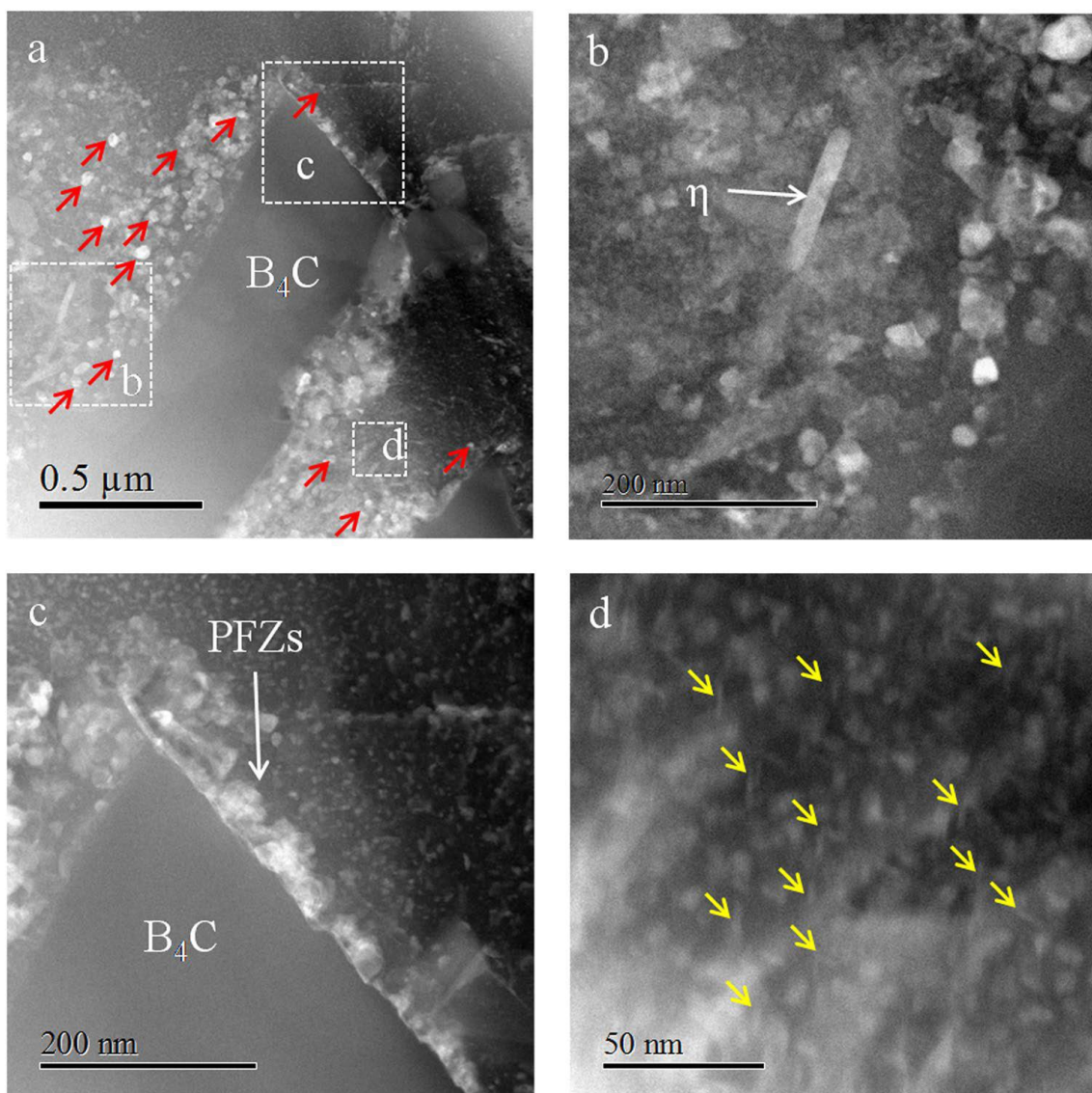
Uma alta densidade numérica de zonas GP (diâmetro aproximado de 4nm) também foi encontrada na Fig. 3.14 (b-d), na forma de precipitados esféricos brancos. O tamanho e a densidade numérica das zonas GP em torno das deslocações não apresentou diferença em relação àquelas dentro da matriz Al, indicando que as deslocações não agem como sítios preferenciais de nucleação heterogênea de zonas GP na matriz de Al.



**Figura 3.14** - Imagens feitas por STEM dos precipitados na matriz mostrando a distribuição e morfologia dos precipitados. (a) As zonas GP e os precipitados  $\eta'$  em forma de placas. (b) Uma imagem ampliada de uma porção em (a), com a maioria dos precipitados  $\eta'$  em forma de placa distribuindo-se sobre ou próximo das linhas de deslocação. (c, d) alta densidade numérica das zonas GP distribuindo-se homogeneamente na matriz. (WU *et al.*, 2017)

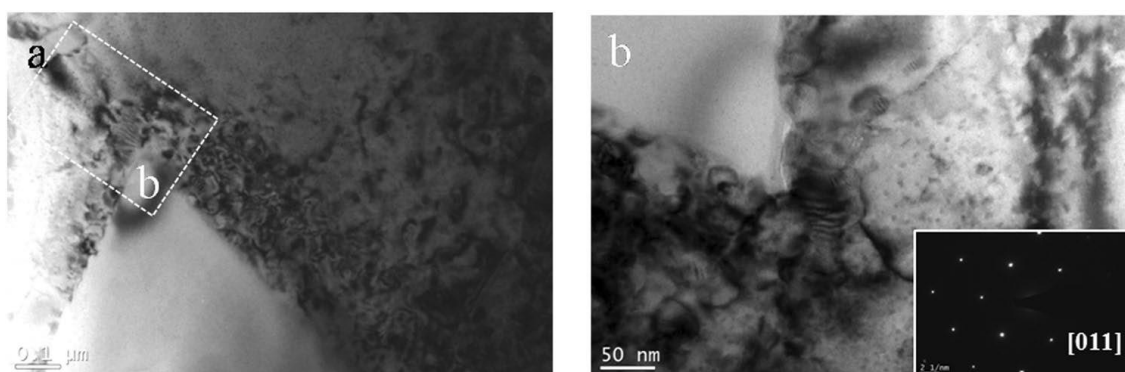
WU *et al.* (2017) também investigou a microestrutura e a morfologia dos precipitados na MPZ (Figura 3.15). Comparando a precipitados na matriz com os da MPZ, vê-se que a diferença crítica reside no fato de que vários precipitados são detectados na vizinhança da partícula  $B_4C$ . A Figura 3.15 mostra uma alta densidade numérica de precipitações tipo  $\eta'$  na vizinhança de partículas  $B_4C$ . Os pequenos aglomerados esféricos brancos são as zonas GP, enquanto que os precipitados finos em forma de plaquetas são tipicamente precipitados  $\eta'$ . Vários precipitados  $\eta$  (fase de equilíbrio) em forma de ripas também foram encontrados perto da interface

matriz/reforço (Al 7075/B<sub>4</sub>C) com um tamanho médio de 110nm de comprimento e 22nm de largura (Figura 3.15 (b)). Além disso, podem ser observadas PFZs perto da interface Al7075/B<sub>4</sub>C, como mostrado na Figura 3.15 (c). As zonas GP e precipitados  $\eta'$  em forma de plaquetas são uniformemente distribuídas na MPZ. Através da análise das imagens da Figura 3.15, é evidente que a densidade das zonas GP na MPZ é menor do que na matriz, enquanto que o tamanho dos precipitados na MPZ é ligeiramente mais grosseiro.



**Figura 3.15** - Imagens feitas por STEM mostrando a distribuição de vários precipitados na MPZ: (a, b) precipitados  $\eta'$  em forma de placa. (b)  $\eta$  em forma de ripa. (c) PFZs encontradas em torno das partículas de B<sub>4</sub>C (d) precipitados  $\eta'$  em forma de plaquetas. (WU *et al.*, 2017)

A menor densidade de zonas GP na MPZ pode ser atribuída à aniquilação de lacunas, uma vez que deslocções geradas por têmpera podem agir como sumidouros de lacunas (EMBURY e NICHOLSON, 1965). Uma possível razão para isto são as desloc es formadas devido a diferença do coeficiente de expansão térmico entre matriz e reforço e que foram detectados por WU *et al.* (2017), que podem ser vistas a partir de imagens de campo claro da Figura 3.16.



**Figura 3.16** - Imagem de campo claro na vizinhança das partículas de B<sub>4</sub>C mostrando que a densidade de desloc es na MPZ   maior em rela o   da matriz. (b) Uma imagem ampliada de uma porão de (a) mostrando a distribui o de desloc es na vizinhança da partícula B<sub>4</sub>C. (WU *et al.*, 2017)

Com base nos resultados do estudo de WU *et al.* (2017) pode-se concluir que o fen meno da precipita o na MPZ   diferente ao da matriz para compósitos de liga de alumínio reforçados com cerâmica. As zonas GP e os precipitados  $\eta'$  em forma de placa são as fases predominantes na matriz, no entanto, os precipitados  $\eta'$  em forma de plaquetas e os precipitados  $\eta$  em forma de ripas têm são observados na MPZ. Também pode-se concluir que as zonas GP na MPZ mostram uma menor densidade em rela o   matriz, com um aumento concomitante no tamanho. A menor densidade de zonas GP no MPZ pode ser dificultada pela aniquila o de lacunas e a transforma o de zonas GP em fases  $\eta'$ . E finalmente, a nuclea o e crescimento da zona de GP na matriz causam a deple o dos átomos de soluto na matriz e, assim, impedem a transforma o das zonas GP em precipitados  $\eta'$  em forma de plaquetas. Portanto, os precipitados semicoerentes  $\eta'$  em forma de plaquetas são encontrados na MPZ.

### 3.3. HPT (*High Pressure Torsion*)

#### 3.3.1. *Visão geral*

O tamanho de grãos de materiais policristalinos desempenha um papel importante no que diz respeito a algumas propriedades críticas, como a resistência e tenacidade à fratura. Em geral, materiais com pequenos tamanhos de grãos têm várias vantagens sobre materiais de grão grosseiro, uma vez que estes apresentam maior resistência e outras propriedades favoráveis, incluindo um potencial para uso em operações de conformação superplástica a elevadas temperaturas. (ZHILYAEV e LANGDON, 2008)

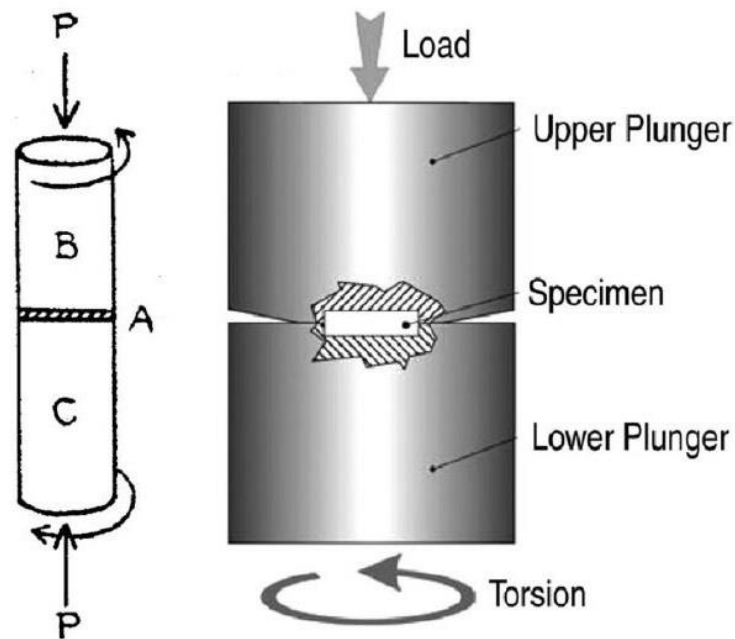
Um interesse considerável desenvolveu-se recentemente no processamento de materiais usando várias técnicas de deformação plástica severa (SPD - *Severe Plastic Deformation*) para processar metais policristalinos para a produção de microestruturas de grãos ultrafinos (UFG - *Ultrafine-grained*). Normalmente, os tamanhos de grãos produzidos por SPD estão na faixa submicrométrica ou nanométrica e, portanto, são menores do que os tamanhos de grãos alcançados usando-se processamento termomecânico convencional. (SAKAI *et al.*, 2005)

As duas técnicas mais importantes técnicas de SPD para produção de amostras não porosas são *Equal-Channel Angular Pressing* (ECAP) e *High-Pressure Torsion* (HPT). O processamento por HPT tem duas vantagens em relação ao ECAP: esse método tende a produzir tamanhos de grãos menores e uma fração maior de contornos de grão com ângulos elevados de desorientação. Além disso, o processamento por HPT pode ser usado para a consolidação de partículas finas. Apesar dos materiais processados por HPT apresentarem excelentes propriedades mecânicas, suas aplicações são limitadas a pequenas amostras em forma de disco. (SAKAI *et al.*, 2005), (ZHILYAEV e LANGDON, 2008) e (ESKANDARZADE *et al.*, 2016)

O processamento por HPT, conforme esquematicamente mostrado na Figura 3.17, é uma técnica de deformação plástica severa, em que uma amostra é submetida a esforços de cisalhamento torcional sob uma alta pressão hidrostática. A peça de trabalho é mantida entre bigornas (suporte superior e inferior) e deformada em compressão sob uma pressão aplicada de vários GPa. Depois de pressionar e segurar a peça de trabalho usando o suporte superior, o suporte inferior gira e as forças de atrito da superfície entre a peça de trabalho e a matriz inferior giratória deformam a peça de trabalho por força de cisalhamento. Devido à forma geométrica específica da amostra, o volume principal do



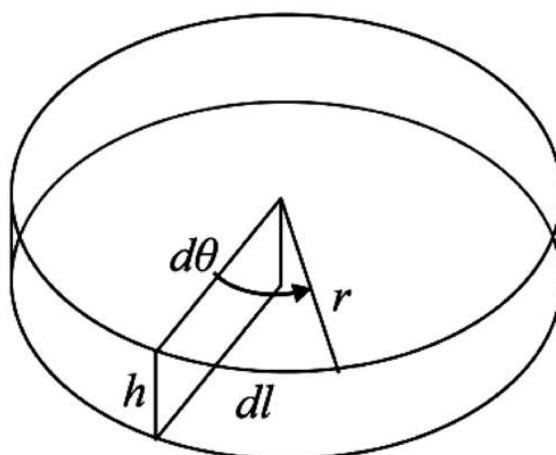
material é deformado sob condições de compressão quase-hidroestática sob pressão aplicada e a pressão das camadas externas da amostra. Como resultado, apesar dos grandes valores de deformação, a amostra deformada não é destruída. (EDALATI e HORITA, 2016) e (KIM, 2001)



**Figura 3.17** - Representação esquemática do processamento por HPT. (EDALATI e HORITA, 2016)

Para calcular a deformação equivalente por HPT impostas aos discos considera-se uma rotação infinitamente pequena,  $d\theta$ , e um deslocamento,  $dl$ . Segue da Figura 3.18 que  $dl = rd\theta$ , onde  $r$  é o raio do disco. Logo, considerando que  $h$  é a espessura do disco, tem-se que a deformação de cisalhamento incremental,  $d\gamma$ , é então dada por:

$$d\gamma = \frac{dl}{h} = \frac{rd\theta}{h} \quad (\text{Equação 3.3})$$



**Figura 3.18** - Parâmetros usados na estimativa da deformação total para HPT. (ZHILYAEV e LANGDON, 2008)

Assumindo ainda que a espessura do disco é independente do ângulo de rotação,  $\theta$ , segue-se da integração formal que, como  $\theta = 2\pi N$ , a deformação de cisalhamento,  $\gamma$ , é dada por:

$$\gamma = \frac{2\pi r N}{h} \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde N é o número de revoluções. Finalmente, sabe-se que a deformação equivalente de von Mises é calculada usando a relação:

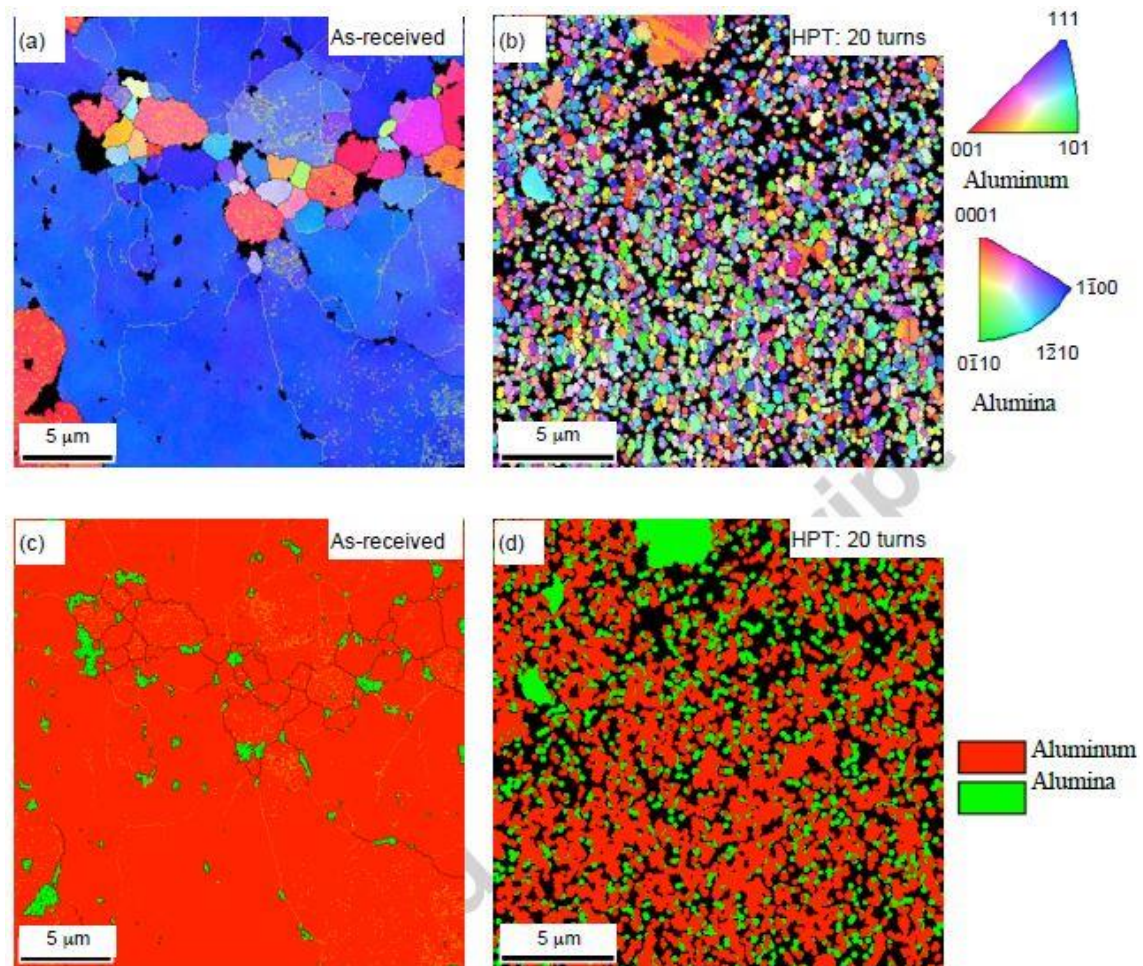
$$\varepsilon = \gamma / \sqrt{3} \quad (\text{Equação 3.5})$$

O uso da Equação 3.5 é conveniente para pequenas deformações de cisalhamento, mas não para deformações grandes.

Quando se utiliza as equações acima para cálculo da deformação equivalente, vê-se por esta fórmula que o valor de deformação muda linearmente de zero no centro da amostra para o valor máximo nas extremidades do seu diâmetro, no entanto, isso não foi confirmado por experimentos. Muitas investigações chegaram à conclusão de que após várias rotações, a deformação frequentemente resulta em um refinamento de grão similar ao da microestrutura no centro das amostras. (VALIEV *et al.*, 2000), (KIM, 2001) e (ZHILYAEV e LANGDON, 2008)

SABBAGHIANRAD e LANGDON, (2016) investigaram a microestrutura, dureza e propriedades mecânicas do CMM Al-7075 reforçado com partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% em volume) processado por HPT em até 20 voltas sob pressão de 6,0GPa. O CMA não foi envelhecido e só foram analisados discos das amostras como recebido e após o

processamento por HPT. Imagens microestruturais típicas desse CMM são mostradas na Figura 3.19.



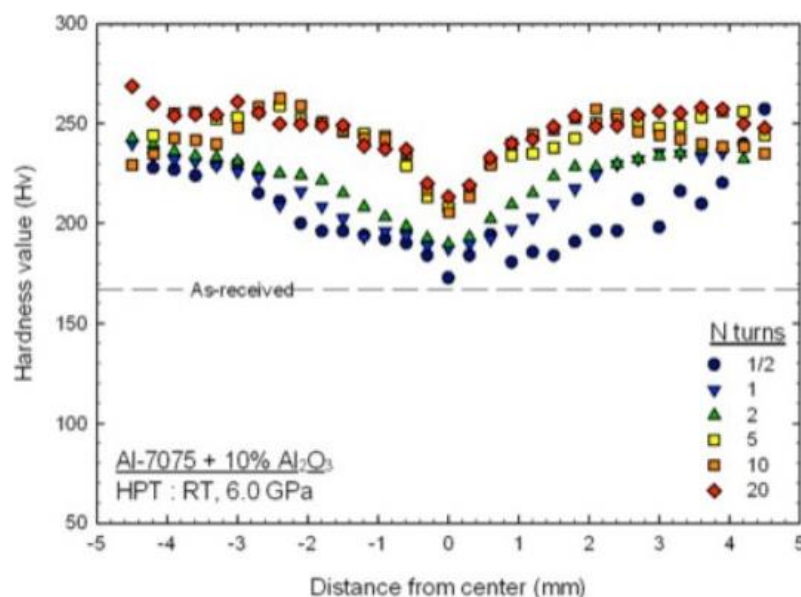
**Figura 3.19** - Imagens microestruturais e de distribuição de fases do CMM Al-7075 + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em (a), (c) condição como recebida e (b), (d) após processamento por HPT até 20 voltas. (SABBAGHIANRAD e LANGDON, 2016)

As Figuras 3.19 (a) e (b) são imagens feitas por EBSD da condição como recebida e após processamento por HPT através de 20 voltas. As desorientações dos grãos da matriz de alumínio e das partículas de alumina na Figura 3.19 (a) e (b) são representadas por cores diferentes que correspondem às cores dos triângulos unitários mostrados à direita. As Figuras 3.19 (c) e (d) mostram as mesmas imagens para o CMM como recebido e após processado por HPT, com vermelho correspondendo à matriz metálica e verde representando as partículas de alumina.

É notório pela análise da Figura 3.19 que as amostras processadas por HPT têm o tamanho de grão médio significativamente reduzido. SABBAGHIANRAD e

LANGDON, (2016) calcularam o tamanho médio de grão como sendo aproximadamente  $8\mu\text{m}$  para a condição como recebida (Figura 3.19 (a)) e que foi reduzido para aproximadamente  $300\text{nm}$  após 20 voltas no HPT (Figura 3.19 (b)). Vê-se pela Figura 3.19 (c) que as partículas de alumina estão dispersas na matriz principalmente em torno dos grãos menores para material não processado, enquanto que após o processamento por HPT através de 20 voltas na Figura 3.19 (d), as partículas de alumina estão razoavelmente dispersas de forma homogênea.

Pelo teste de microdureza Vickers realizado por SABBAGHIANRAD e LANGDON, (2016) (Figura 3.20) é prontamente visto que os valores microdureza média aumentam quando o número de revoluções no HPT aumenta. Inicialmente, após 1/2 volta, quase não há alteração na dureza no centro do disco com  $H_v \approx 170$ , mas nas bordas os valores de dureza aumentam para  $H_v \approx 230$ . Depois disso, os valores de dureza aumentam com a deformação e, finalmente, após 20 voltas, os valores de dureza são  $H_v \approx 210$  no centro e  $H_v \approx 260$  na borda.



**Figura 3.20** - Valores de microdureza Vickers versus a distância dos centros dos discos para os CMMs processados por HPT por vários números de voltas: a linha tracejada inferior indica a condição como recebida. (SABBAGHIANRAD e LANGDON, 2016)

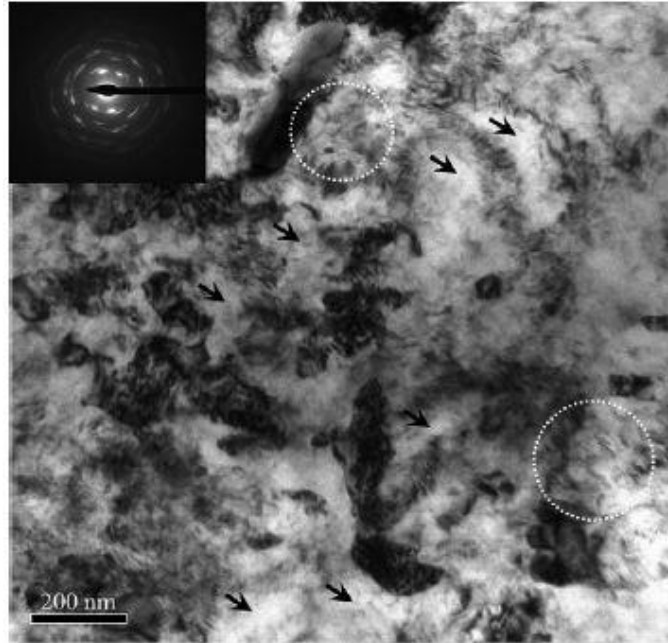
A alta resistência mecânica das ligas de Al processadas por HPT pode ser atribuída ao (1) endurecimento por solução sólida, (2) endurecimento por refino de grãos, (3) endurecimento por densidade de deslocamentos.

No início do processo de deformação plástica por HPT nas ligas de Al, a densidade de deslocações aumenta com a deformação torcional imposta. Em geral, o bloqueio contínuo de deslocações recém-criadas por deslocações existentes e partículas de segunda fase é responsável pelo aumento da resistência. Portanto, em deformações baixas, arranjos emaranhados e difusos de deslocações são produzidas. Com incrementos adicionais de deformação, a maioria das deslocações emaranhadas evoluem para estruturas celulares ou subgrãos, que são os menores elementos estruturais da microestrutura deformada. Esses contornos do subgrão atuam como pontos principais de bloqueio do movimento de deslocações. Assim, o acúmulo de deslocações continua a ocorrer dentro dos subgrãos.

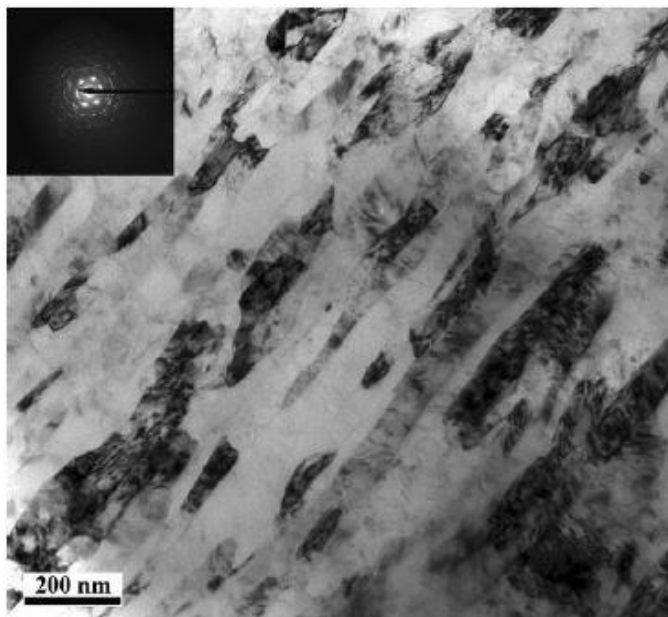
HARAI *et al.* (2008) estudou o processamento por HPT no Al comercialmente puro usando amostras em forma de anéis, e constatou que com a deformação contínua do Al por HPT, os ângulos de desorientação entre os subgrãos vizinhos aumentam, porque mais deslocações atingem os contornos dos subgrãos para promover a aniquilação e o rearranjo das deslocações. E à medida que o ângulo de desorientação dos subgrãos aumenta com a deformação, é mais provável que a absorção das deslocações ocorra nos contornos de grão de alto ângulo. Consequentemente, isso leva a uma diminuição na densidade de deslocações dentro dos subgrãos e a uma diminuição subsequente na dureza.

VAFAEI *et al.* (2012) estudou a liga 2024 Al processada por HPT e constatou nas suas observações que a dureza máxima aparece com a deformação, onde a densidade de deslocações atinge seu máximo dentro dos subgrãos, como mostrado na Figura 3.21, em que é possível ver a formação de deslocações emaranhadas, juntamente com as estruturas dos subgrãos (mostradas por setas escuras). Além disso, foi observado que com incrementos adicionais de deformação, a liga experimenta uma diminuição gradual na resistência mecânica. VAFAEI *et al.* (2012) atribui o processo de restauração acompanhado pela redução na resistência mecânica por um tipo de recristalização dinâmica. Após a continuidade da deformação a liga chega em um ponto de saturação, onde a dureza se mantém constante, mesmo com a aplicação de mais revoluções. A Figura 3.22 mostra o tipo de grão que é formado na região de saturação de deformação por HPT à temperatura ambiente. PIPPAN *et al.* (2010) argumenta que esse comportamento é devido à migração dos contornos dos grãos, a fim de evitar maiores

reduções na espessura dos grãos. No entanto, o mecanismo exato não é totalmente compreendido, mas sugere-se que seja devido a um equilíbrio dinâmico entre geração e aniquilação de defeitos, como lacunas, deslocações e contornos de alto e baixo ângulo.



**Figura 3.21** - Micrografia MET e padrão SAED da liga 2024 Al deformada por HPT até pico de dureza, à temperatura ambiente. (VAF AEI *et al.*, 2012)

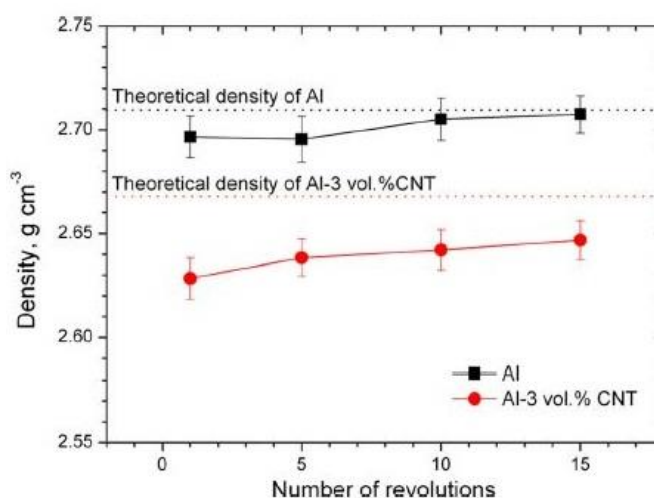


**Figura 3.22** - Micrografia MET e padrão SAED da liga 2024 Al deformada por HPT até saturação de deformação, à temperatura ambiente. (VAF AEI *et al.*, 2012)

### 3.3.2. Consolidação de pós por HPT

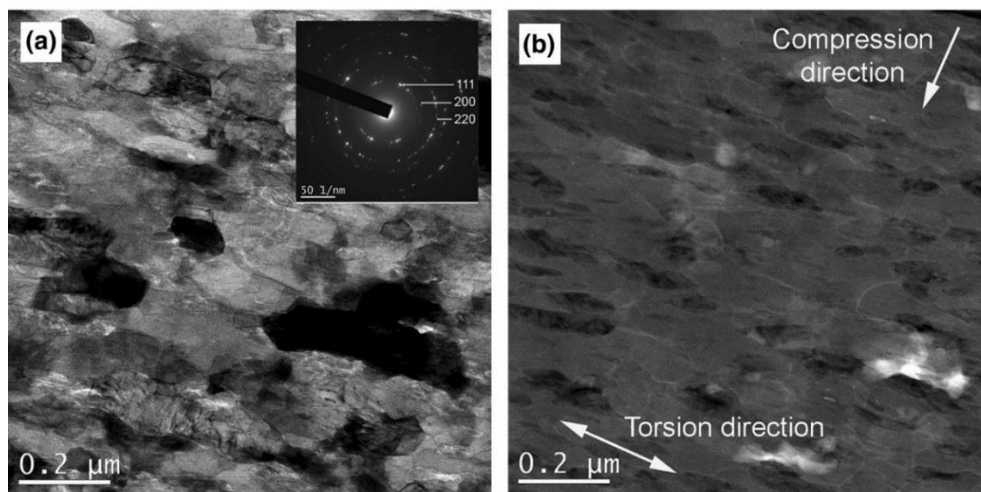
Investigações recentes também mostraram que o esforço severo de torção realizado no HPT pode ser usado com sucesso não apenas para o refinamento de microestrutura, mas também para a consolidação de pós. Estudos comprovaram que durante a deformação por torção severa a temperatura ambiente, as altas pressões podem fornecer discos processados de elevada densidade, perto de 100% nas amostras nanoestruturadas. Para fabricar tais amostras através de consolidação por HPT, além de pós convencionais também podem ser usados pós submetidos a moagem de bolas. O HPT é geralmente usado como uma ferramenta de processamento para consolidação de pós, em materiais como: materiais metálicos, compósitos metal-cerâmicos e materiais amorfos. (VALIEV *et al.*, 2000)

ASGHARZADEH *et al.*, (2014), conduziu uma pesquisa para avaliar a densificação, a evolução microestrutural e as propriedades mecânicas de compósitos de matriz de alumínio reforçado com nanotubos de carbono (CNT) consolidados por HPT. As densidades de Al e do compósito Al/CNT submetidas a HPT em função do número de rotações são mostradas na Figura 3.23. A densidade teórica do composto Al-3% volume de CNT foi calculada a partir das densidades de Al ( $2,71\text{g/cm}^3$ ) e CNT ( $1,33\text{g/cm}^3$ ) utilizando a regra das misturas. Um alto grau de densificação para densidades relativas de 99,5% e 98,5% foi alcançado após apenas uma revolução para Al e Al/CNT, respectivamente. A densidade aumentou ligeiramente com o aumento do número de revoluções, como pode ser observado na Figura 3.23.



**Figura 3.23** - Variação da densidade dos discos consolidados por HPT em função do número de revoluções. (ASGHARZADEH *et al.*, 2014)

A análise detalhada da microestrutura para a amostra de Al/CNT processada por HPT foi realizada por ASGHARZADEH *et al.*, (2014) utilizando STEM. As imagens de STEM de campo claro e campo escuro (Figuras 3.24) mostram uma estrutura lamelar na qual os grãos Al são alongados ao longo da direção de torção. A distribuição dos tamanhos de grão medidos revelou que a microestrutura da matriz foi refinada para uma estrutura homogênea de grãos nanométricos após 10 revoluções por HPT. O padrão SAED, mostrado na Figura 3.24 (a) como uma inserção, exibiu anéis discretos indicando que os nanogrãos estavam separadas por ângulos elevados de desorientação.



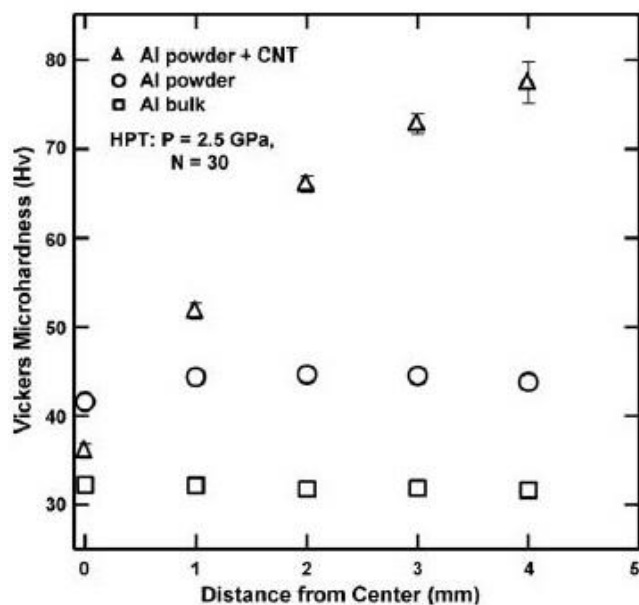
**Figura 3.24** - Microestrutura do composto Al/CNT submetido a HPT para N = 10 sob P = 6GPa: (a) imagem BF incluindo padrão SAED e (b) imagem HAADF. (ASGHARZADEH *et al.*, 2014)

TOKUNAGA *et al.*, (2008) também investigou compósitos de matriz feito de pó de alumínio de alta pureza reforçados com nanotubos de carbono, CNTs, (5% em massa) e consolidados por HPT (30 voltas e 2,5GPa de pressão) sem aquecimento nem sinterização posteriores.

A microdureza Vickers medida por TOKUNAGA *et al.*, (2008) é mostrada na Figura 3.25 com relação à distância do centro do disco, para as amostras com e sem CNTs. O aumento da dureza é proeminente para a amostra com CNTs: o valor é 36Hv no centro do disco mas aumenta com a distância, chegando a 76Hv para medição feita a 4mm do centro. Não há aumento essencial na dureza com a distância para as amostras sem CNTs. A dureza permanece praticamente constante para as amostras de Al sem reforço. A tendência da dureza em se manter constante com a distância acontece porque



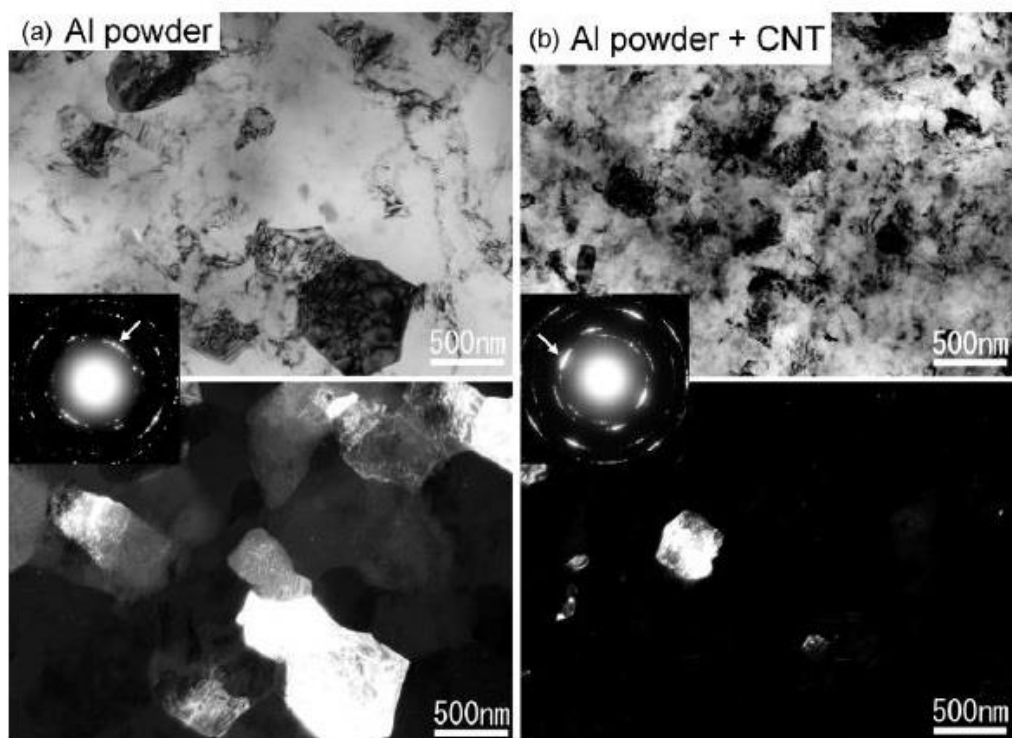
a microestrutura atingiu sua condição estável e não há mais variação de dureza com a deformação equivalente.



**Figura 3.25** - Variações da microdureza Vickers em relação à distância do centro de discos de HPT para amostras com e sem CNTs. (TOKUNAGA *et al.*, 2008)

TOKUNAGA *et al.*, (2008) também comparou as microestruturas das amostras com e sem CNTs após o processamento por HPT, com  $N = 30$  voltas, através de imagens de campo claro e imagens de campo escuro, incluindo padrões de difração de elétrons de área selecionada, SAED, (Figura 3.26).

TOKUNAGA *et al.*, (2008) percebeu que o tamanho do grão foi reduzido para aproximadamente 100 nm para amostras reforçadas com CNTs e apresentou cerca de 500 nm para amostras sem CNTs. Segundo TOKUNAGA *et al.*, (2008), a redução significativa no tamanho dos grãos é atribuída à presença de CNTs e partículas de alumina (formada nas superfícies dos pós para as amostras). Essas partículas de alumina e CNTs servem obstáculos ao movimento de deslocações e, portanto, podem ser locais onde forma-se um emaranhado de deslocações. Esse acúmulo de deslocações então leva à formação de contornos de subgrãos. Por conta da intensa deformação durante o processamento por HPT, um número enorme de deslocações é gerado, de modo que a interação mútua de deslocações se intensifique e fazendo com que os contornos de subgrão evoluam em contornos de grão com grandes ângulos de desorientação.



**Figura 3.26** - Imagens de campo claro e de campo escuro, incluindo padrões SAED obtidos de (a) pós Al e (b) mistura de pós Al e CNTs. (TOKUNAGA et al., 2008)

### 3.3.3. Alteração no comportamento de envelhecimento de ligas de Al processadas por HPT

Em geral, os mecanismos de aumento de resistência das ligas de alumínio incluem endurecimento por deformação plástica, endurecimento por refinamento de grãos, endurecimento por solução sólida e/ou endurecimento por precipitação, uma vez que não há transformação alotrópica ou martensítica para ligas de alumínio.

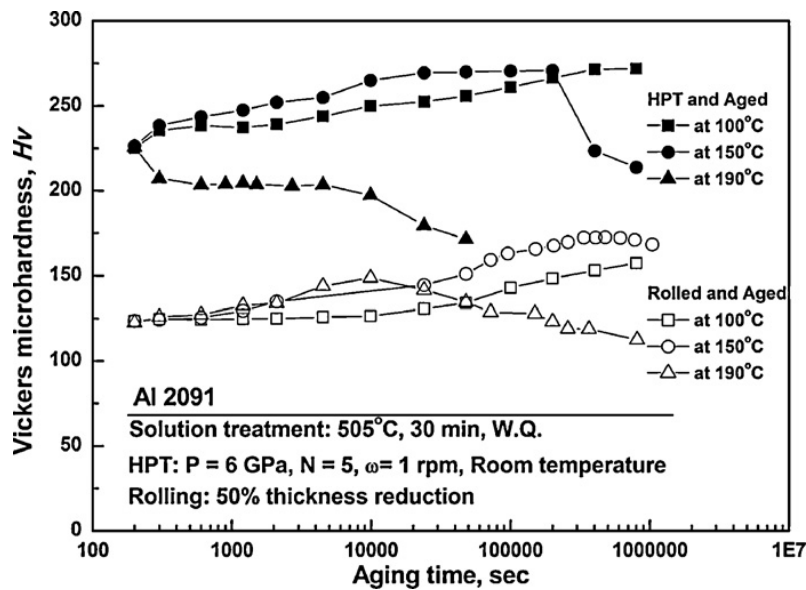
Como já diversas vezes mencionado na presente tese, sabe-se que o processamento por técnicas de deformação plástica severa (SPD) são eficazes para melhorar a resistência de materiais metálicos com base nos dois primeiros mecanismos de endurecimento mencionados acima. Com intuito de se obter propriedades mecânicas mais interessantes, alguns estudos investigaram a possibilidade de endurecimento simultâneo por refinamento de grãos por HPT e precipitação de partículas finamente dispersas em ligas de Al e ligas de Mg endurecíveis por precipitação. (MOHAMED *et al.*, 2015; MOHAMED *et al.*, 2017; SUN *et al.*, In Press)

No entanto, alcançar os efeitos combinados do refinamento de grãos por HPT e de precipitados finamente dispersos não resulta necessariamente em um aumento adicional

da resistência mecânica das ligas de alumínio termicamente tratáveis, ao contrário das ligas de alumínio não tratáveis termicamente, onde o endurecimento por solução sólida soma-se ao endurecimento por deformação plástica ou refinamento de grãos. Isso ocorre porque, se a microestrutura das ligas de alumínio tratáveis termicamente é controlada pelo endurecimento por deformação plástica e/ou endurecimento por refinamento de grãos. Logo, a ocorrência do endurecimento por precipitação subsequente geralmente é limitada devido à precipitação preferencial nos defeitos cristalinos, como nas deslocamentos e contornos de grãos, em relação à precipitação na matriz dentro dos grãos. (HIROSAWA *et al.*, 2013)

Uma pesquisa desenvolvida por LEE *et al.*, (2012), investigou o aumento de resistência adicional de uma liga Al-Li-Cu-Mg (2091) através do uso simultâneo de refinamento de grãos e endurecimento por precipitação (envelhecimento). A sequência do processamento da liga Al-Li-Cu-Mg (2091) foi: (1) corte dos discos com 10 mm a partir de chapa. (2) solubilização a 505°C por 30 min, seguido de têmpera em água fria. (3) HPT: P = 6 GPa, N = 5, 1 rpm. (4) envelhecimento a 100°C, 150°C e 190°C em diferentes tempos.

Como mostrado na Figura 3.27, os resultados obtiveram êxito para as amostras que após tratamento de solubilização foram processadas por HPT à temperatura ambiente e posteriormente envelhecidas a 100°C e 150°C. Foi observado um incremento na dureza de ~225Hv para ~275 Hv após o envelhecimento da liga processada por HPT a 100°C e 150°C, se comparado os valores de dureza das amostras pós HPT, antes do envelhecimento. Para os discos envelhecidos a 190 ° C, não houve aumento na dureza. Em vez disso, a dureza diminuiu abaixo do nível da amostra pós HPT, desde o início do envelhecimento.



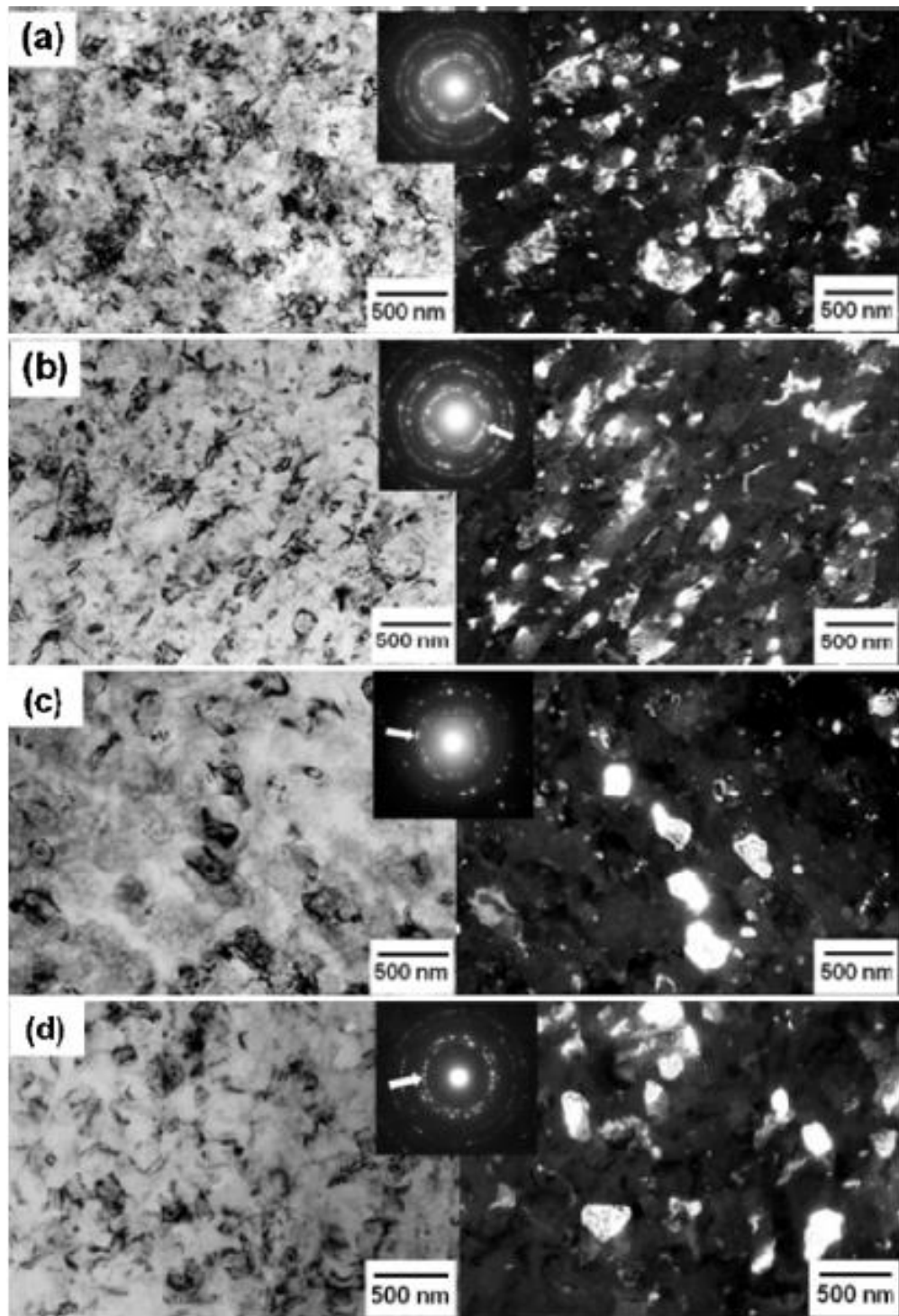
**Figura 3.27** - Variação da dureza com o tempo de envelhecimento para amostras processadas por HPT e laminadas a frio da liga 2091 processada por HPT para P = 6GPa, N = 5. (LEE *et al.*, 2012)

Com temperatura de envelhecimento reduzida e com deformação relativamente reduzida, é possível obter um aumento de resistência adicional para a liga Al 2091 com grãos ultra finos e envelhecida. Isso indica que é possível obter aumento de resistência simultâneo devido ao refinamento de grãos e precipitação de partículas fins através do processamento por HPT e subsequente envelhecimento. Isso porque, nessas condições ocorre a dispersão densa e fina dos precipitados dentro dos grãos pequenos, sendo que a formação desses precipitados é responsável pelo aumento de resistência após o envelhecimento da liga 2091 processada por HPT. Além disso, não ocorreu o crescimento significativo de grãos. Para a outra condição, onde a amostra processada por HPT é subsequentemente envelhecida a elevadas temperaturas, há diminuição da dureza devido à recuperação, ou seja, à aniquilação e reorganização de deslocamentos, ao superenvelhecimento, ou seja, ao crescimento exagerado do precipitado estável, e ao crescimento de grãos.

Através de imagens feitas por MET, a Figura 3.28 mostra as variações de tamanho de grão e densidade de deslocamentos com as respectivas temperaturas de envelhecimento em tempo constante das amostras processadas por HPT por 5 voltas. Comparando a Figura 3.28 (a) com as demais (b), (c) e (d) vê-se que a densidade de deslocamentos diminui devido à recuperação (aniquilação) durante o envelhecimento. Para as amostras envelhecidas á 100°C e 150°C no entanto, o comportamento do envelhecimento da

dureza exibe uma tendência oposta até o pico de dureza, o que indica que a contribuição do endurecimento por precipitação excede ao amolecimento devido à aniquilação de deslocações. O exame das Fig. 3.28 (b) - (d) também revela que as estruturas de grãos ultrafinos com contornos de grãos de alto ângulo ainda permanecem retidas após os tratamentos de envelhecimento. Embora o crescimento de grãos tenha ocorrido durante o envelhecimento a 150°C e 190°C, a quantidade de crescimento de grãos foi pequena, mesmo após um longo período de envelhecimento, o que mostra que o amolecimento das amostras envelhecidas é atribuível majoritariamente à recuperação e crescimento dos precipitados.

Com base em relatórios anteriores, REZAEI *et al.*, (2011); MASUDA *et al.*, (2011); HIROSAWA *et al.*, 2013, prevê-se que as fases metaestáveis sejam essenciais para o aumento de resistência das ligas de Al, que evoluem rapidamente quando a liga é severamente deformada antes do envelhecimento, devido à abundância de defeitos da estrutura e à rápida difusão atômica. Além disso, a nucleação heterogênea e o crescimento de precipitados estáveis se tornam predominantes nas ligas processadas via SPD, o que resulta na supressão da precipitação transgranular de partículas finas metaestáveis. Como o processo de precipitação é competitivo entre os locais de nucleação nos contornos de grãos, deslocações e matriz, a otimização do processamento é muito importante na seleção da deformação imposta e da temperatura de envelhecimento, a fim de alcançar o aumento de resistência simultâneo por refinamento de grãos e precipitação de partículas finamente dispersas.



**Figura 3.28** - Micrografias TEM e padrões SAED da liga 2091 processada por HPT para  $N = 5$ ,  $P = 6$  GPa: (a) bruto de HPT, (b) envelhecido a  $100^{\circ}\text{C}$  por 233h (superenvelhecimento), (c) envelhecimento a  $150^{\circ}\text{C}$  233h (superenvelhecimento) e (d) envelhecimento a  $190^{\circ}\text{C}$  por 13h (superenvelhecimento). (LEE *et al.*, 2012)

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas na presente dissertação obedecem à sequência simplificada a seguir.

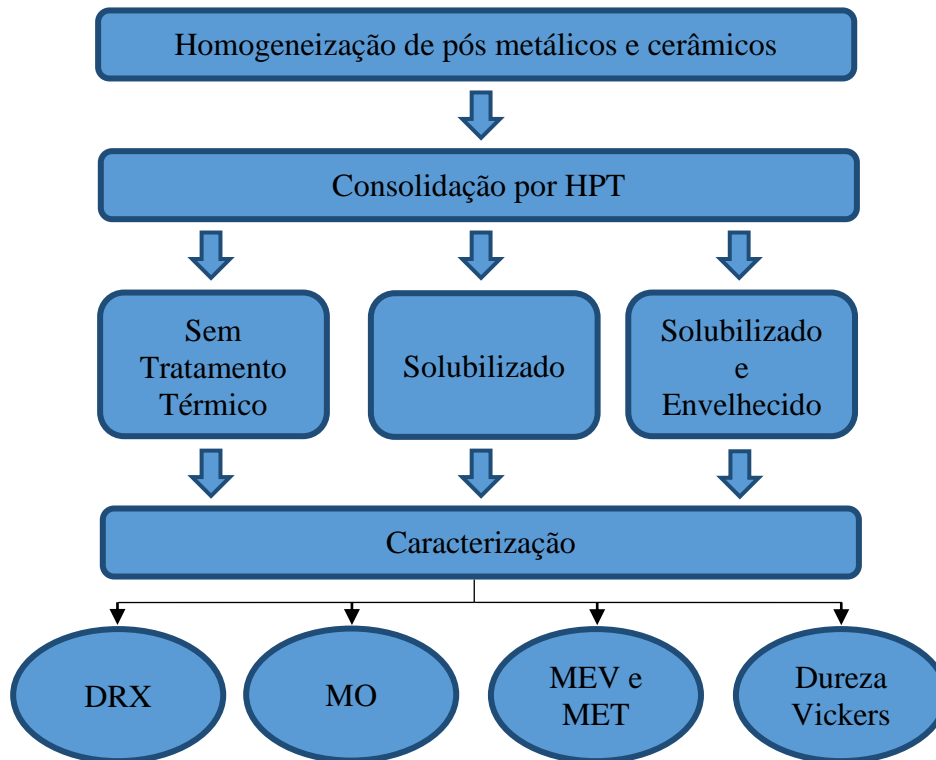


Figura 4.1 - Rota de processamento e caracterização das amostras obtidas.

##### 4.1. Processamento do Material

O material utilizado nesse trabalho foi sucata originada de cavaco do processo de usinagem de peças aeronáuticas cedida pela empresa Embraer S.A. A sucata é composta por ligas de alumínio da família 7xxx, sendo majoritariamente pela liga AA7050, que contém elevados teores dos elementos de liga Zn, Mg e Cu. A sucata recebida, conforme informações da empresa, é principalmente composta pela liga 7050, cuja especificação é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição teórica da liga de Al AA7050. (MAZZER, 2013)

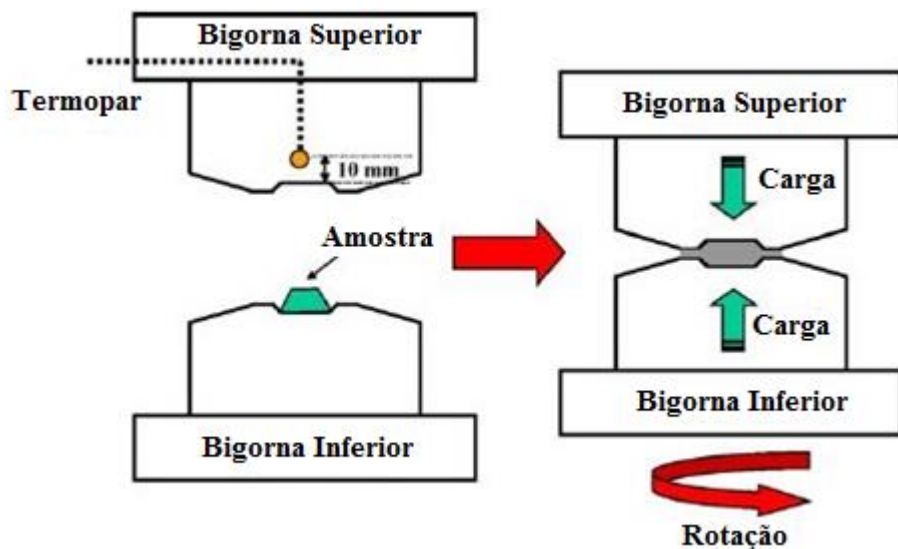
	Al	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Ti	Cr
<b>Composição teórica (%peso)</b>	87,3 - 90,3	5,7 - 6,7	1,9 - 2,6	2,0 - 2,6	0,08 - 0,15	Até 0,15	Até 0,12	Até 0,06	Até 0,04

Esse material foi posteriormente fundido e atomizado para obtenção do pó metálico, com granulometria aleatória. Para produção do compósito, o pó da liga de alumínio foi misturado manualmente e homogeneizado com pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% em volume), também com granulometria aleatória. Posteriormente, a amostra foi prensada a frio em um formato cilíndrico, para ser cortada em forma de disco de 10mm de diâmetro por 1mm de espessura, fazendo-se o corpo verde para o processo de HPT.

#### 4.2. High-Pressure Torsion

Após prensagem a frio, o corpo verde foi processado por HPT (*High-Pressure Torsion*). O corpo verde foi colocado em um poço circular de 10 mm de diâmetro e 1mm de profundidade localizado no centro na parte inferior da instalação do HPT, conforme ilustrado na Figura 4.1.

A bigorna inferior entra em contato com a bigorna superior com as mesmas dimensões e posteriormente foi girada em relação à parte superior a uma velocidade de rotação de 2rpm. Esta operação de HPT foi realizada à temperatura ambiente com uma pressão aplicada de 6GPa. A rotação foi iniciada após a aplicação da carga e terminada após 50 voltas.



**Figura 4.2** - Figura esquemática do processamento por HPT. (TOKUNAGA *et al.*, 2008)



### **4.3. Tratamentos Térmicos**

Após o processamento por HPT, alguns discos foram tratados termicamente no forno tipo Elektro Therm, modelo LM-312 do Laboratório de Tratamentos Térmicos do DEMET/UFMG. As condições selecionadas para serem posteriormente caracterizadas estão descritas abaixo:

- 1ª Condição: Sem Tratamento Térmico

Um disco sem tratamento térmico visando analisar a microestrutura e propriedades mecânicas da amostra bruta de HPT.

- 2ª Condição: Solubilização

Um disco foi solubilizado à 470°C por 30 minutos antes de ser caracterizado microestruturalmente e mecanicamente. Esse processo visa solubilizar algumas fases.

- 3ª Condição: Envelhecimento

Um terceiro disco foi solubilizado nas mesmas condições descritas acima, e em seguida foi envelhecido à uma temperatura de 120°C por 24 horas, no pico de dureza do endurecimento por precipitação.

### **4.4. Caracterização Microestrutural**

As superfícies dos discos de HPT foram lixadas com papéis abrasivos até grana de 4000 e polidas com panos contendo pasta de diamante de 9µm, 3µm e 1µm para obter superfícies espelhadas. As amostras não foram atacadas com nenhum agente químico. As amostras obtidas foram submetidas a análises de DRX, MO e MEV.

#### *4.4.1. Difração de Raios X (DRX)*

Esta técnica permite a identificação das fases presentes em uma amostra através da difração de um feixe de raios X incidente em planos específicos de cada fase. A difração de raios x foi realizada utilizando um difratômetro pertencente ao DEMET/UFMG da marca PANalytical, modelo Empyrean usando radiação Cu-K $\alpha$ . As condições de operação determinadas para obtenção do difratograma foram: tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, intervalo 2 $\theta$  de 20°- 90°; Passo: 0,02°; tempo: 1 segundo.

#### 4.4.2. *Microscopia Óptica (MO)*

A técnica de microscopia óptica visa uma análise mais simples e superficial das microestruturas, sendo útil como avaliação preliminar aos outros métodos de caracterização. As amostras foram analisadas no microscópio óptico do Laboratório de Metalografia do DEMET/UFMG, tipo Leica Microsystems CMS GmbH, modelo DM 2500 M.

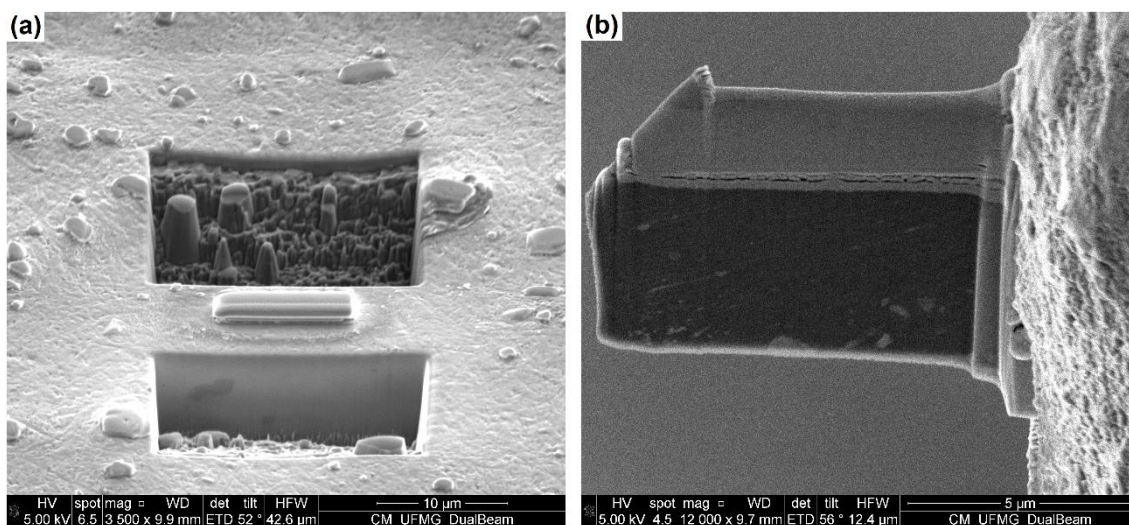
#### 4.4.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A utilização do MEV tem como principal razão a sua alta resolução que pode ser atingida, sua grande profundidade de foco e uma análise química de EDS acoplada ao equipamento. Assim, a evolução da microestrutura do CMM Al-7050/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o envelhecimento foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) pelo Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo 6360LV, acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X, marca THERMO NORAN, modelo Quest, pertencentes ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMET/UFMG.

#### 4.4.4. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A análise por MET se caracteriza por ser uma técnica que permite altíssima resolução, sendo possível a visualização de posições atômicas da amostra. As imagens são obtidas pela dispersão (campo claro) ou difração (campo escuro) de um feixe de elétrons que atravessa a amostra. Nesse trabalho, foram caracterizados precipitados nanométricos, dificilmente observados por outras técnicas de microscopia. Além das imagens obtidas, a indexação das difrações de elétrons de área selecionada (SAED) foi conduzida para completa caracterização das amostras. As amostras analisadas por MET foram preparadas pela técnica de Feixe de Íon Focalizado (FIB - *Focused Ion Beam*), que permite corte e desbaste da amostra em dimensões micrométricas - lamelas, conforme Figura 4.3. As lamelas foram retiradas da amostra processado por HPT na superfície do disco posição entre o centro e a extremidade.

As imagens de MET foram obtidas usando o equipamento TECNAI G2-20 SuperTwin FEI 200 kV e a preparação por FIB foi realizada pelo equipamento Quanta FEG 3D FEI, ambos disponíveis no Centro de Microscopia da UFMG.

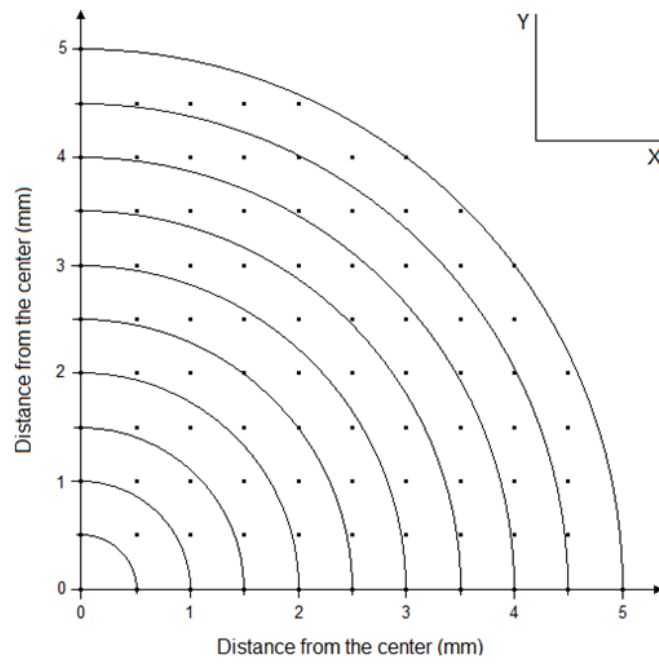


**Figura 4.3** - (a) Imagem produzida no FIB mostra o momento do corte da lamela na amostra e (b) imagem da lamela cortada e fixada no suporte para posterior desbaste.

#### 4.5. Teste de Dureza Vickers

O ensaio de dureza é um método rápido e de simples operação que permite correlacionar as resistências mecânicas de muitos metais, também sendo um indicador da resistência ao desgaste e ductilidade. O teste de dureza Vickers consiste em um pequeno penetrador de diamante em forma de pirâmide, que é pressionado na amostra de teste a uma carga e tempo predeterminados, segundo a norma ASTM-E92.

Os discos obtidos após os tratamentos térmicos e na condição não tratada foram testados no Laboratório de Metalografia do DEMET/UFMG no equipamento de microdureza tipo Future Tech, modelo FM-700, sendo a carga de 1kgf e o tempo de indentação de 10 segundos. Para a construção do mapa de dureza com escala em cores, mostrando a distribuição dos valores de dureza por toda a superfície do disco, foram realizadas medições em 1/4 da superfície do disco, a cada 0,5 mm nas direções X e Y, a partir do centro do disco até a borda (Figura 4.4). O software Sigma Plot foi utilizado para a construção do mapa de dureza.



**Figura 4.4** - Distribuição das medições feitas em 1/4 do disco processado por HPT para construção do mapa de dureza.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

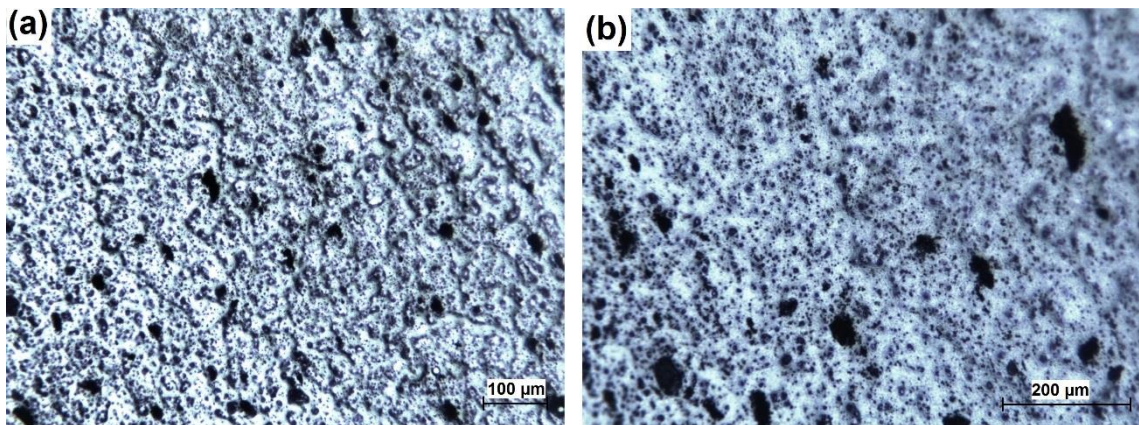
### 5.1. Consolidação

O processamento do pó via HPT, com número de revoluções  $N = 50$ , pressão aplicada  $P = 6$  GPa em temperatura ambiente, resultou em um disco do compósito de Al 7050-10% vol.  $Al_2O_3$  consolidado e densificado. Inicialmente, a consolidação do compósito de matriz metálica da liga de alumínio 7050 reforçado com partículas de  $Al_2O_3$  foi avaliada por meio da técnica de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas da superfície lixada e polida da amostra sem tratamento térmico (bruta de HPT) do disco. A Figura 5.1 (a) e (b) apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica (MO) para a amostra bruta de HPT sem ataque químico, para as ampliações de 100x e 200x, respectivamente. É notório pela Figura 5.1 que a amostra apresenta elevada porosidade. A grande concentração de poros pode estar associada à presença considerável do pó de alumina na matriz do compósito. Supõe-se que durante a preparação metalográfica da amostra para obtenção das imagens de MO e MEV, parte das partículas de alumina na superfície do disco se desprenderam da superfície da amostra, dando origem aos poros observados.

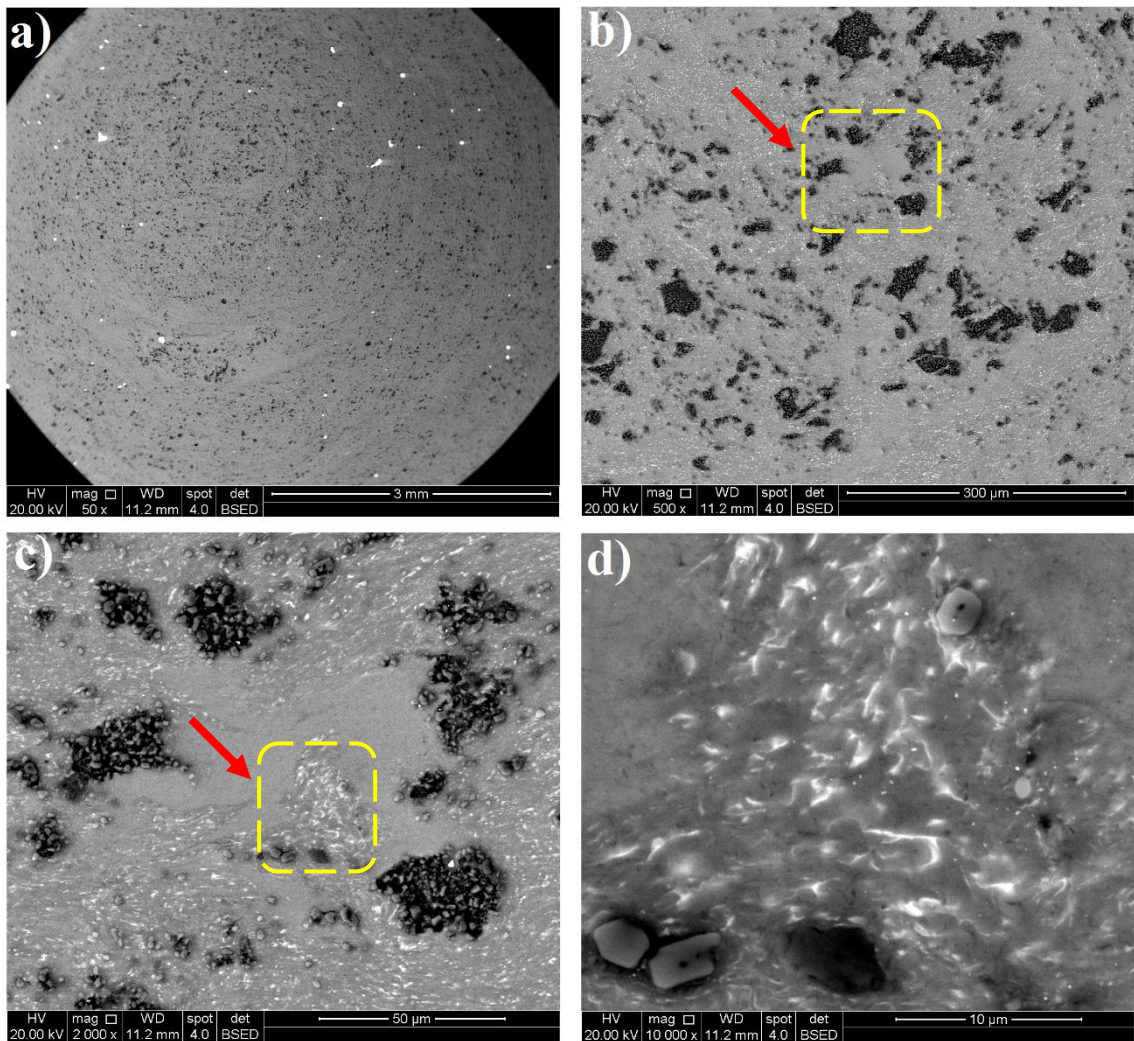
A Figura 5.2 (a) - (d) apresenta as imagens obtidas por MEV com sinal BSE para a amostra bruta de HPT e sem ataque químico, em diferentes ampliações. Para as menores ampliações, foi analisado porções entre o centro e a extremidade do disco. A porção cinza das imagens representa a matriz, composta de Al 7050, enquanto que os pontos mais escuros correspondem às partículas de  $Al_2O_3$ , que aparecem aglomeradas em algumas áreas. Esses aglomerados escuros atingem dezenas de microns no centro do disco, podendo alcançar até a aproximadamente  $60 \mu m$ . Com o auxílio do software ImageJ, foi calculada a fração total de partículas em relação à matriz no disco, que foi de 10,87%, o que é consistente com a fração em volume de 10% do pó de  $Al_2O_3$  usado na preparação da amostra.

Observando-se a Figura 5.2 (a) é possível notar a presença de partículas brancas com brilho mais intenso, que são relativos a contaminação por aço, advindos do processamento anterior da liga de Al. A análise feita por EDS nessas partículas mais claras mostrada na Figura 5.3 corrobora esse fato, indicando um teor aproximado de 73,3% em peso de Fe e de 15,9% de Nb e 8,6% de Cr.

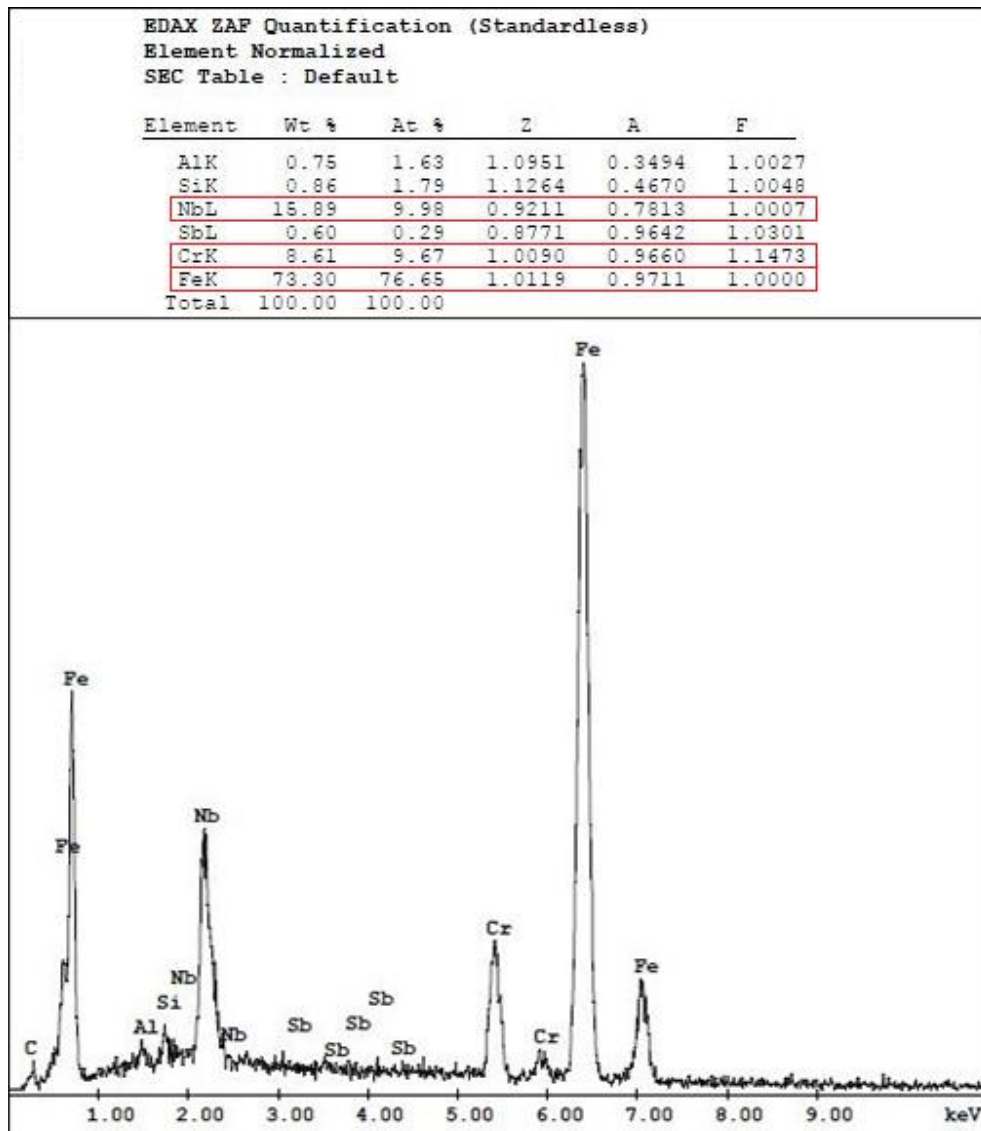
Já as imagens 5.2 (c) e (d) mostram com mais detalhes a microestrutura do material bruto de HPT. As imagens 5.2 (c) e (d) mostra mais detalhadamente as partículas brancas segregadas, que podem ser resultado da formação de novas fases, como a fase de endurecimento metaestável  $\eta'$ . Nota-se pela Figura 5.4, os resultados das análises de EDS feitas nas pequenas partículas brancas segregadas, onde fica evidenciada a presença significativa de elementos como Zn, Cu e Mg, sendo o teor em peso de aproximadamente 11%, 7% e 6%, respectivamente. Se tomado como referência a tabela 4.1 (localizado no tópico de Materiais e Métodos, mostrando a composição da liga 7050), vê-se que o teor desses elementos de liga é consideravelmente maior para as partículas esbranquiçadas do que para o material que compõe a matriz de Al 7050.



**Figura 5.1** - Imagens obtidas por MO da amostra bruta de HPT para as magnificações de (a) 100x (b) 200x.

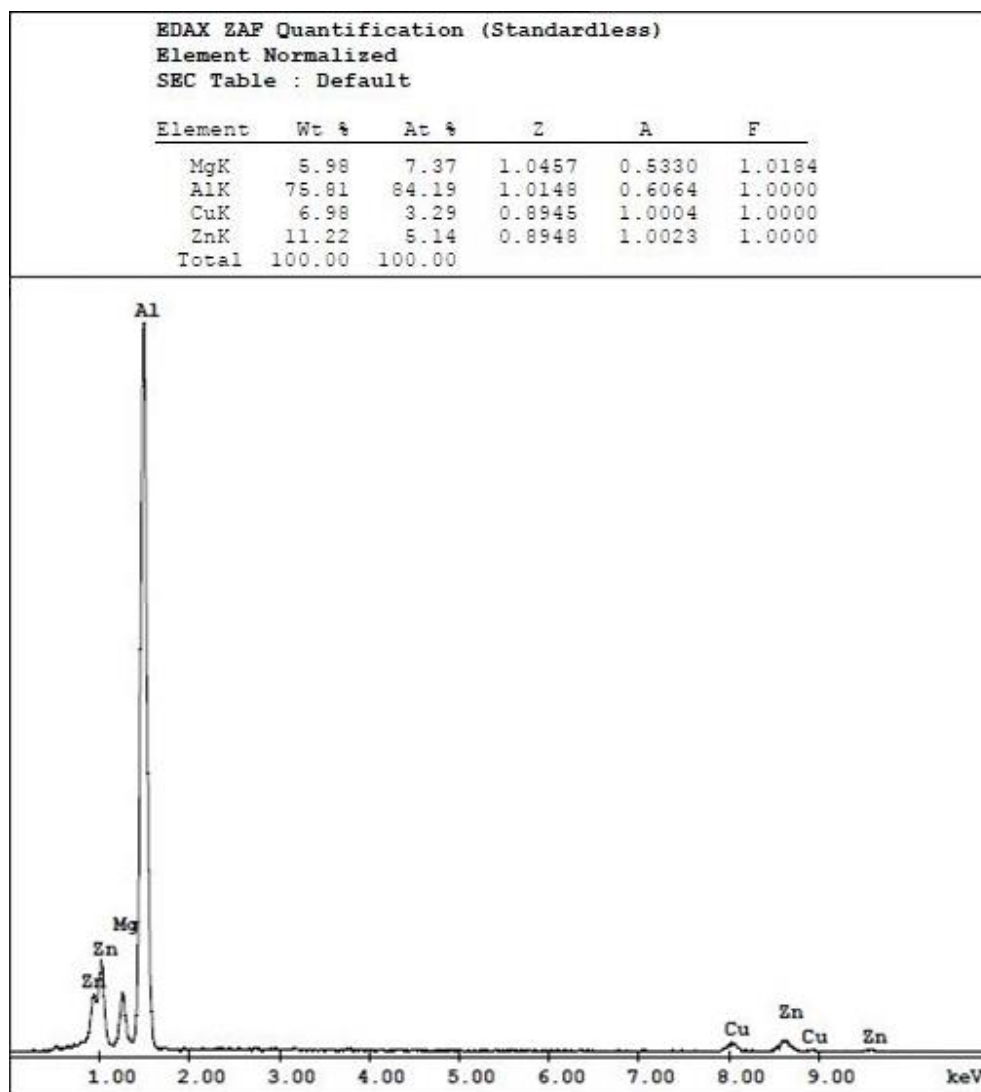


**Figura 5.2** - Imagens obtidas por MEV da amostra bruta de HPT para as magnificações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x. Seta vermelha e região delimitada de amarelo indica o local do zoom para as imagens seguintes.



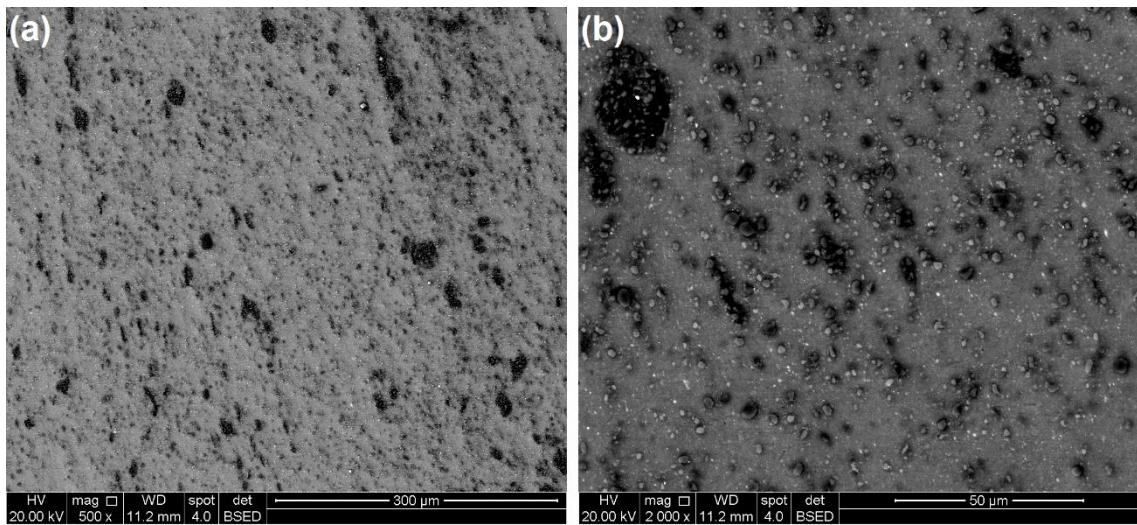
**Figura 5.3** - Resultado quantitativo do EDS feito na partícula contaminante, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes e espectrometria da partícula contaminante na amostra bruta de HPT.





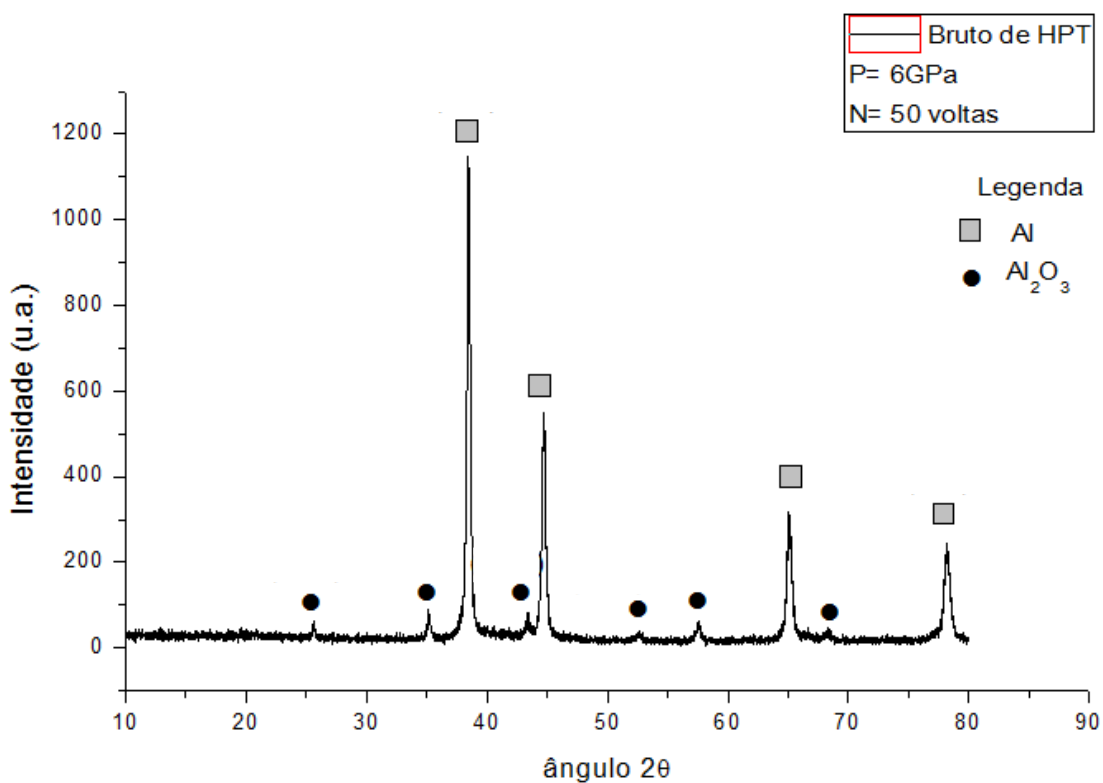
**Figura 5.4** - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas esbranquiçadas e segregadas e espectrometria das pequenas partículas esbranquiçadas e segregadas na amostra bruta de HPT.

A Figura 5.5 mostra as imagens de MEV obtidas da borda dos discos brutos de HPT. Comparando-as com as imagens da Figura 5.2, é possível notar que os tamanhos das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , são menores nas partes periféricas do disco do que nas partes centrais. Na periferia do disco, o tamanho de partícula  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variou de 20  $\mu\text{m}$  a até menos de 10  $\mu\text{m}$  e a fração de partículas calculada para a borda da amostra foi de 8,60%. Essas observações sugerem que o tamanho médio das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminuem quão mais localizadas estão nas periferias do disco, se apresentando mais finamente e uniformemente dispersas. Isso pode ser explicado pela deformação imposta pela HPT, como demonstrado na Equação 3.4 e 3.5.



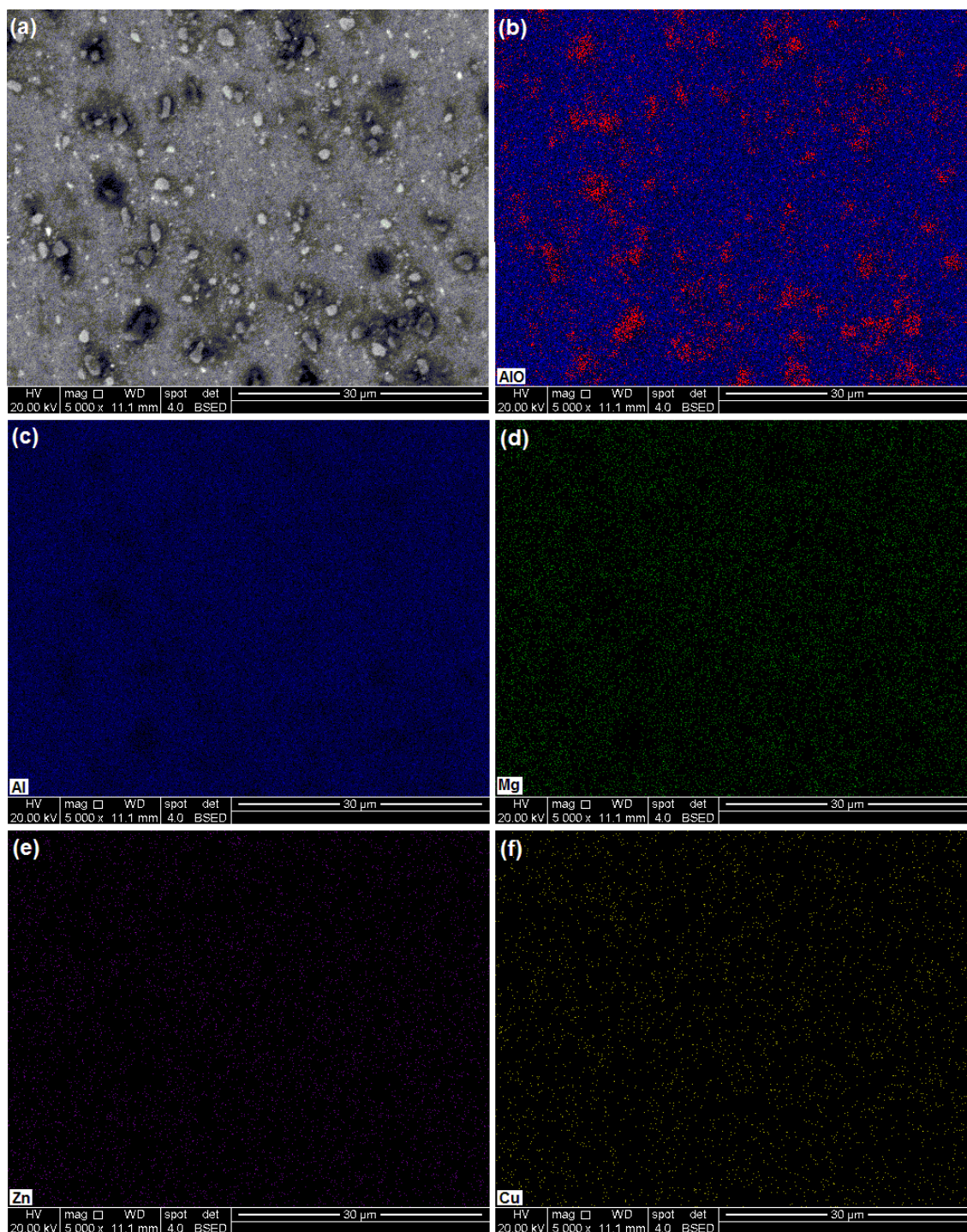
**Figura 5.5** - Imagens de MEV tiradas da borda do disco de Al 7050-10% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bruto de HPT compactado com  $P = 6$  GPa e  $N = 50$  voltas, para ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.

Com o objetivo de identificar as fases presentes na amostra do compósito Al 7050 reforçado com 10% vol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bruto de HPT, análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas. A Figura 5.6 apresenta o respectivo difratograma com os padrões de difração de raios X (DRX), onde os pequenos picos associados ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram identificados e marcados por pontos pretos com os respectivos índices de Miller. Os picos mais altos se referem ao Al e são identificados no padrão como pequenos quadrados cinza com os respectivos índices de Miller. Como observado na Figura 5.2 (c) e (d), as pequenas partículas brancas segregadas dentro da matriz de alumínio, que foram atribuídas à uma nova fase (como a fase metaestável  $\eta'$ ), não foram detectadas no difratograma ou foram sobrepostas pelos outros picos mais intensos. Isso se deve ao fato de que a amostra analisada não passou por nenhum tratamento térmico de envelhecimento, ou seja, a fração dessas fases é baixa e nenhum pico relativo às elas foi identificado.



**Figura 5.6** - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bruto de HPT.

A Figura 5.7 apresenta mapas de composição elementar obtidos por MEV-EDS da amostra do compósito bruto de HPT. Pode-se notar pelas figuras que estes clusters de partículas relativamente grandes - de centenas de nanômetros até alguns micrômetros - são constituídos principalmente de Al e O. As análises químicas semi-quantitativas por EDS da amostra confirmaram a presença de picos intensos de Al, juntamente com picos de O, como mostrado na Figura 5.8. Os outros elementos (Mg, Zn, Cu) são referentes à composição da liga de Al 7050 que compõe a matriz, vide Tabela 4.1. Além disso, percebe-se que a distribuição composicional da liga é bastante homogênea, sem sinais de segregação.

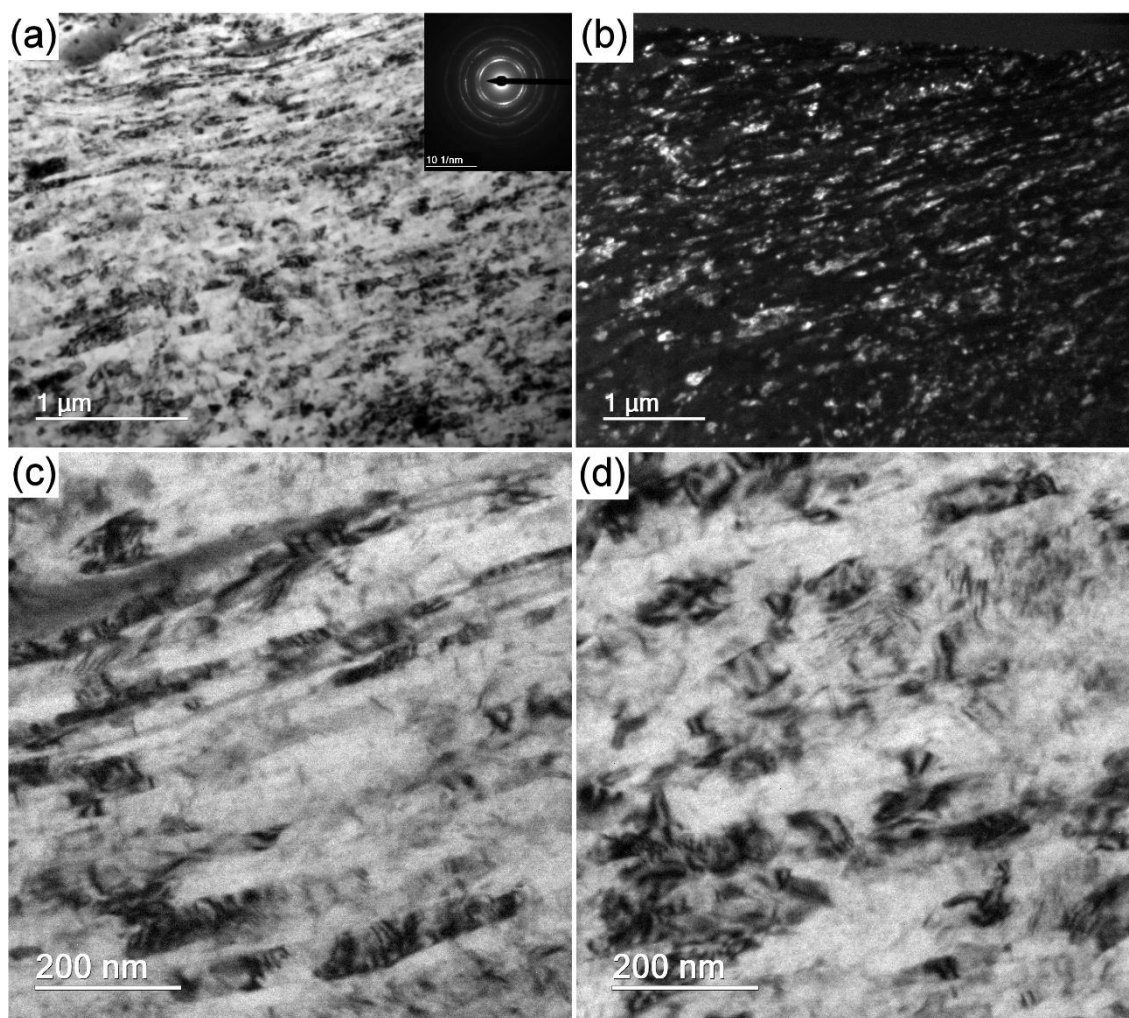


**Figura 5.7** - Mapas composicionais de EDS obtidos em MEV, para a amostra de Al 7050 reforçada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bruta de HPT. (a) Imagem de elétrons secundários correspondente à área dos mapas. Mapas de distribuição de (b) AlO (c) Al (d) Mg (e) Zn (f) Cu.

A Figura 5.8 (a) - (d) mostra as micrografias feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e o padrão de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED), evidenciando a microestrutura dos grãos da matriz Al 7050 após processamento por

HPT com pressão de 6 GPa e 50 voltas. Em boa concordância com as imagens feitas por MEV, apresentadas na Figura 5.2 (a) - (d), a consolidação de pós em uma estrutura totalmente granular foi alcançada. O tamanho de grão médio foi estimado usando imagens de campo escuro. A faixa de valores para o tamanho de grão médio da amostra bruta de HPT é bastante ampla, variando de 50 a 200 nm. Os resultados obtidos fornecem evidências suficientes de que a deformação cisalhante foi efetivamente imposta na matriz de liga AA7050 durante o processamento por HPT, de modo que um refinamento significativo de grãos foi alcançado, com um tamanho de grão médio muito menor do que o observado em pós de Al puro processado por HPT, como estudado por TOKUNAGA *et al.*, (2008), vide revisão bibliográfica. Além disso, o alto grau de desorientação dos grãos é evidente devido à formação de anéis de difração de Debye típicos do padrão de difração feitos por SAED. Segundo CUBERO-SESIN e HORITA (2012), a desorientação dos grãos aumenta com o aumento do número de voltas do disco processado por HPT.

Uma inspeção mais cuidadosa da Figura 5.8 (a) revela diferentes morfologias dos grãos em diferentes áreas da lamela. Os grãos no topo da figura exibem uma morfologia alongada, enquanto que os grãos na parte inferior da figura são mais equiaxiais. Esse padrão também é observado na imagem de campo escuro na Figura 5.8 (b). As figuras 5.8 (c) e (d) mostram imagens de maior ampliação de áreas com diferentes morfologias de grãos. Grãos alongados, com largura tão fina quanto ~20 nm, são claramente distinguidos na Figura 5.8 (c), enquanto grãos menos alongados, com largura maior, são observados na Figura 5.8 (d).



**Figura 5.8** - Micrografias feitas por MET mostrando a microestrutura da matriz do compósito Al 7050-10% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bruto de HPT em diferentes ampliações. Imagem de campo escuro obtida do feixe difratado e do padrão SAED correspondente.

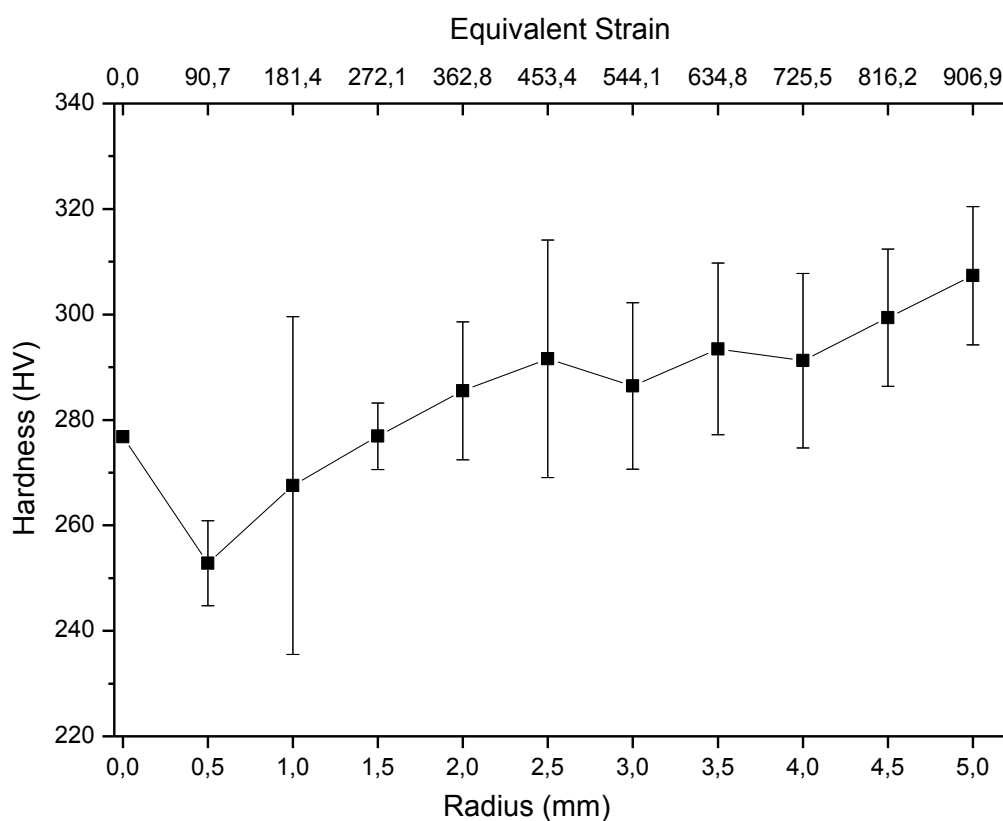
O perfil de microdureza Vickers obtido para o disco (10 mm) do compósito Al 7050 reforçado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  processado por HPT (6 GPa, 2 rpm, 50 voltas, temperatura ambiente e sem tratamento térmico), está apresentado na Figura 5.9. As medições de dureza foram feitas do centro do disco até sua extremidade. Uma análise crítica dos resultados mostra que a dureza aumenta de forma progressiva a medida que se afasta do centro do disco, e os valores de dureza variaram de aproximadamente 253 HV a 307 HV. O perfil de dureza da amostra bruta de HPT não é uniforme do centro para a borda do disco processado por HPT, devido a deformação imposta ser heterogênea. No entanto, alguns estudos demonstram que para a consolidação por HPT de Al puro um estado de saturação de deformação plástica é atingido e a microestrutura e as

propriedades tendem a se tornar uniformes, como reportado por KAWASAKI *et al.*, (2011) e HARAI *et al.*, (2008). Conforme relatado HARAI *et al.* (2008), os valores de dureza do Al puro atingem um valor máximo em uma determinada deformação. A partir desse ponto, atinge-se um estado estacionário em que a dureza permanece constante e a microestrutura consiste em grãos com contornos de grão de ângulo alto, mas contendo poucas deslocações. Os contornos de grão de alto ângulo tendem a atuar como “sorvedouros” para as deslocações quando seus ângulos de desorientação se tornam suficientemente grandes. Portanto, um estado estacionário é estabelecido quando a geração de deslocações está em equilíbrio com a absorção de deslocações. Esse comportamento é razoável para o Al puro, porque menos locais estão disponíveis para bloquear o movimento de deslocações na amostra processada por HPT.

Entretanto, para sistemas mais complexos, no caso de ligas de Al endurecíveis por precipitação o tamanho dos grãos é significativamente menor do que para Al puro processado por HPT, devido ao efeito por solução sólida e à presença de precipitados que bloqueiam o movimento das deslocações. Como consequência, a saturação da dureza requer maiores valores de deformação imposta e o pico da dureza é maior. Por exemplo, um tamanho de grão médio de aproximadamente 110 nm e um pico de dureza de ~ 280 Hv foram obtidos em uma liga Al 7075 por ZHANG *et al.*, (2019), enquanto que um tamanho de grão médio de aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$  e uma dureza de ~ 62 Hv foram obtidos para o alumínio comercialmente puro por ZHILYAEV *et al.*, (2005). Esses precipitados atuam como barreiras para o movimento das deslocações e, portanto, são sítios preferenciais para acúmulo de deslocações. O mecanismo de Orowan desempenha um papel importante nas ligas de alumínio endurecíveis por precipitação. O acúmulo de deslocações devido à presença dos precipitados leva à formação de contornos de subgrão. Como resultado da deformação intensa e contínua causada pelo processamento por HPT, um número enorme de deslocações é gerado. A interação mútua de deslocações e os contornos de subgrão evoluem para uma microestrutura de contorno de grão de alto ângulo, promovendo maior refinamento de grão.

TOKUNAGA *et al.*, (2008), ASHIDA *et al.*, (2012) e ZHAO *et al.*, (2014) constataram que a presença de reforços nos compósitos de Al pode promover ainda mais o refinamento de grãos, quando processado por HPT, em comparação com o Al puro. Os resultados do presente estudo mostram que a presença de reforço em uma

matriz de liga de Al também leva a alta dureza. De acordo com a Figura 5.9, a dureza máxima obtida nos experimentos com a liga de Al 7050 reforçada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10% vol., processada por 50 voltas e bruta de HPT, atinge valores superiores a 300 Hv, que é maior do que a relatada por GHOSH *et al.*, (2012) e ZHANG *et al.*, (2019) em outras ligas Al 7xxx. No entanto, esse aumento na dureza não é atribuível ao aumento da dificuldade do movimento das deslocações, como no caso do mecanismo de Orowan porque a distância média entre as partículas de alumina é muito maior do que o tamanho de grão da matriz, como mostrado neste estudo. Portanto, os contornos dos grãos são as principais barreiras para o movimento das deslocações.

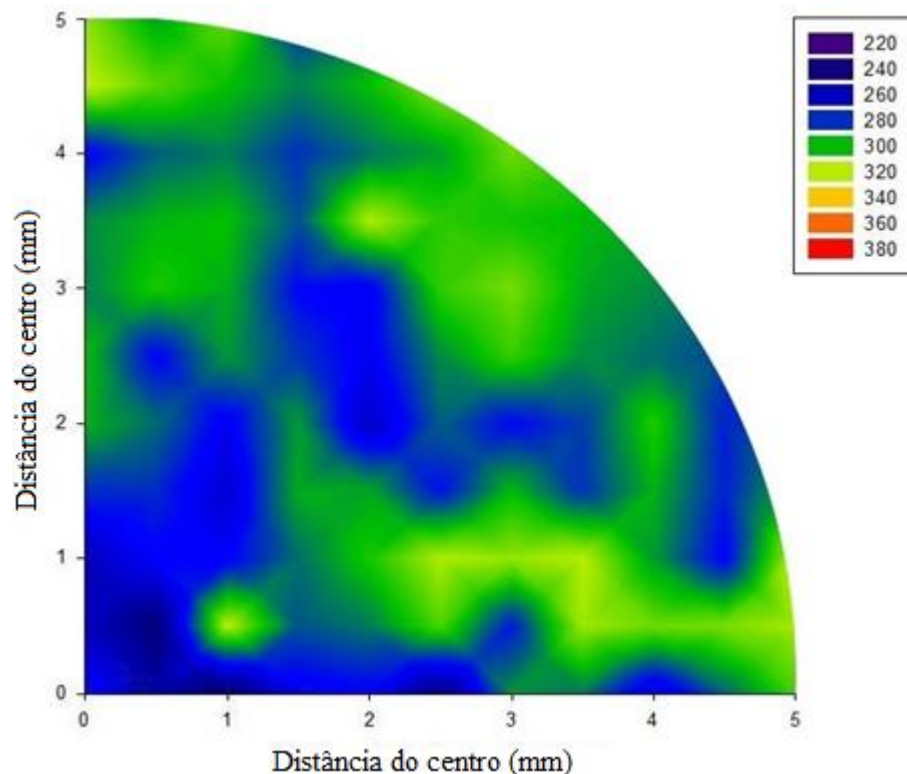


**Figura 5.9** - Medidas de dureza Vickers tirados da superfície do disco em relação à distância do centro e deformação equivalente para o disco bruto de HPT e processado por N = 50 rotações.

Embora não seja esperado que as partículas cerâmicas desempenhem um papel relevante como barreiras ao movimento das deslocações, pressupõe-se que elas contribuam para o aumento da resistência, devido ao aumentando da deformação imposta durante o processamento por HPT. Já é documentado que partículas podem



aumentar a deformação imposta a um material devido a heterogeneidade do escoamento e gradientes de deformação, como estudado por KULAGIN *et al.*, (2017) e FLECK *et al.*, (1994). Investigações recentes mostraram que a incorporação de partículas de alumina também aumenta a dureza do magnésio puro, CASTRO *et al.*, (2019a), e de ligas de magnésio, CASTRO *et al.* (2019b), e o ganho de resistência também foi atribuído ao aumento da deformação durante o HPT. A distribuição de dureza no disco processado na presente investigação (Figura 5.10) demonstra que as áreas com maiores deformações impostas exibem valores ligeiramente maiores, o que confirma que a saturação não foi atingida, apesar do elevado número de voltas por HPT. Portanto, pode-se concluir que a incorporação de partículas no disco contribuiu para o aumento da deformação imposta e para o desenvolvimento de uma alta dureza.



**Figura 5.10** - Mapa de dureza da amostra bruta de HPT mostrando a distribuição de dureza Vickers na superfície do disco processado por N = 50 rotações.

## 5.2. Influência do processamento por HPT e das fases dispersas na sequência de envelhecimento

Após a consolidação de pós por HPT para desenvolvimento dos discos do compósito de matriz da liga de Al AA7050 reforçado com partículas de  $Al_2O_3$ -10% vol., esses mesmos discos foram submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento até o pico de dureza da liga Al 7050.

Segundo HAN *et al.*, (2011), a temperatura de solubilização tem um papel importante nas propriedades das ligas de Al endurecíveis por precipitação. Quando é suficientemente baixa favorece os mecanismos de recuperação e a obtenção de grãos mais refinados. Quando é elevada favorece na dissolução de fases residuais e o crescimento de grão. Assim, há um balanço entre esses dois fenômenos (crescimento de grão e dissolução). HAN *et al.*, (2011) viu que o limite de resistência à tração e o limite de escoamento da liga AA7050 atinge seu pico no tratamento de solubilização à 470°C.

SHA e CERZO, (2004), conduziram um estudo para caracterizar os precipitados formados na fase inicial do envelhecimento da liga Al 7050. No estudo foi concluído que os precipitados  $\eta'$  são a fase dominante após o tratamento na liga Al-Zn-Mg-Cu (7050) solubilizada por 90 min a ~470°C e envelhecida a 120°C por até 1440 min. Como já dito anteriormente, sabe-se que a fase metaestável  $\eta'$  é responsável pelo pico de dureza da liga Al 7050. Por isso, para esse trabalho foram escolhidos temperatura de solubilização,  $T_{sol.} = 470^\circ C$  durante 30 minutos e temperatura de envelhecimento,  $T_{env.} = 120^\circ C$  e tempo de envelhecimento de 24 horas.

### 5.2.1. Caracterização Microestrutural do CMM solubilizado

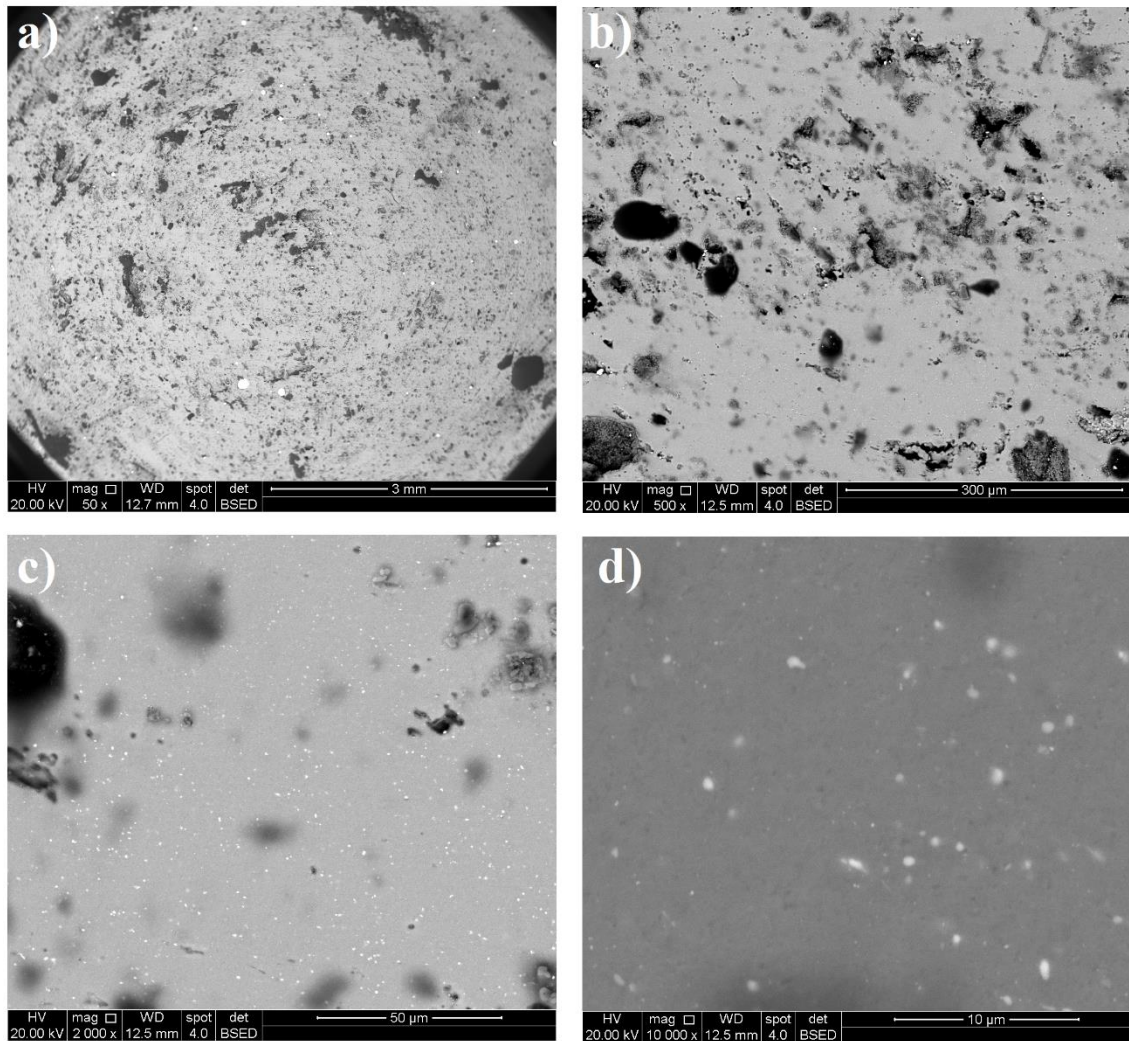
O tratamento de solubilização teve como objetivo a homogeneização da estrutura bruta de HPT e a solubilização das segundas fases formadas durante o processamento do compósito. Inicialmente, a morfologia e a distribuição das partículas de alumina e dos precipitados na matriz da liga AA7050 solubilizada foram avaliadas por meio da técnica de MEV. Imagens da superfície superior lixada e polida do disco consolidado por HPT, para  $N = 50$  e posteriormente solubilizado para as ampliações de 50x, 500x, 2.000x, 10.000x, respectivamente, estão apresentadas Figura 5.11. Diferentemente da amostra bruta de HPT, o disco solubilizado apresentou elevada porosidade como pode ser visto na Figura 5.11(a). A elevada porosidade do disco se deve à preparação

metalográfica através das lixas de elevada grana. As partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontram homogeneamente distribuídas, porém há formação de clusters, ou seja, partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de centenas de nanômetros atingindo até poucos micrômetros.

De forma análoga ao disco bruto de HPT, foram observadas algumas pequenas partículas de contaminantes, compostas majoritariamente de Fe, advindas do processamento anterior do disco, porém a contaminação não gera grandes influências na microestrutura, como será visto nas seções seguintes.

As imagens foram obtidas pelo sinal de elétrons retroespalhados (BSE), sendo possível analisar as diferentes fases pelo contraste de cinza causado pelo espalhamento proporcional aos números atômicos dos elementos presentes. A principal diferença das imagens de MEV da amostra solubilizadas se comparadas à bruta de HPT, pode ser melhor vista analisando as imagens 5.11 (c) e (d). É notório que as pequenas partículas brancas, antes disformes e segregadas nas amostras brutas de HPT, após solubilização se dispersaram por toda a matriz e adquiriram um formato redondo, com tamanho médio menor que 1  $\mu\text{m}$ . O resultado quantitativo da análise de EDS, mostrada pela Figura 5.12, mostra que o teor em peso de Cu, Zn e Mg é aproximadamente 8,7%, 5% e 2,5%, respectivamente, além da presença de Fe, com teor em peso de aproximadamente 3,2%.

LIU *et al.*, (2012), estudou o efeito da taxa de resfriamento após a solubilização na microestrutura e propriedades mecânicas da liga AA7050. LIU *et al.*, (2012) viu que após o resfriamento em água fria (taxa de resfriamento  $220^\circ\text{C/s}$ ), apenas as fases  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e a fase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  foram encontradas. Segundo LIU *et al.*, (2012), na análise por MEV essas fases possuem cores semelhante, mas diferentes em morfologia e nos resultados do EDS, as partículas redondas foram identificadas como a fase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e as partículas irregulares como a fase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Nos resultados de EDS observados para a amostra solubilizada nesse trabalho, para a fase branca de maior espessura formada na matriz do compósito a composição é próxima à da fase intermetálica  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , de forma semelhante ao trabalho de MAZZER, (2013). A fase não solubilizada corresponde a uma composição próxima à da fase intermetálica, cuja temperatura de solubilização é mais alta que a empregada nesta etapa do tratamento. Os elevados teores de Cu e Mg podem ser referentes à fase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  vista por LIU *et al.*, (2012) para amostras de liga AA7050 após solubilização e têmpera em água fria.

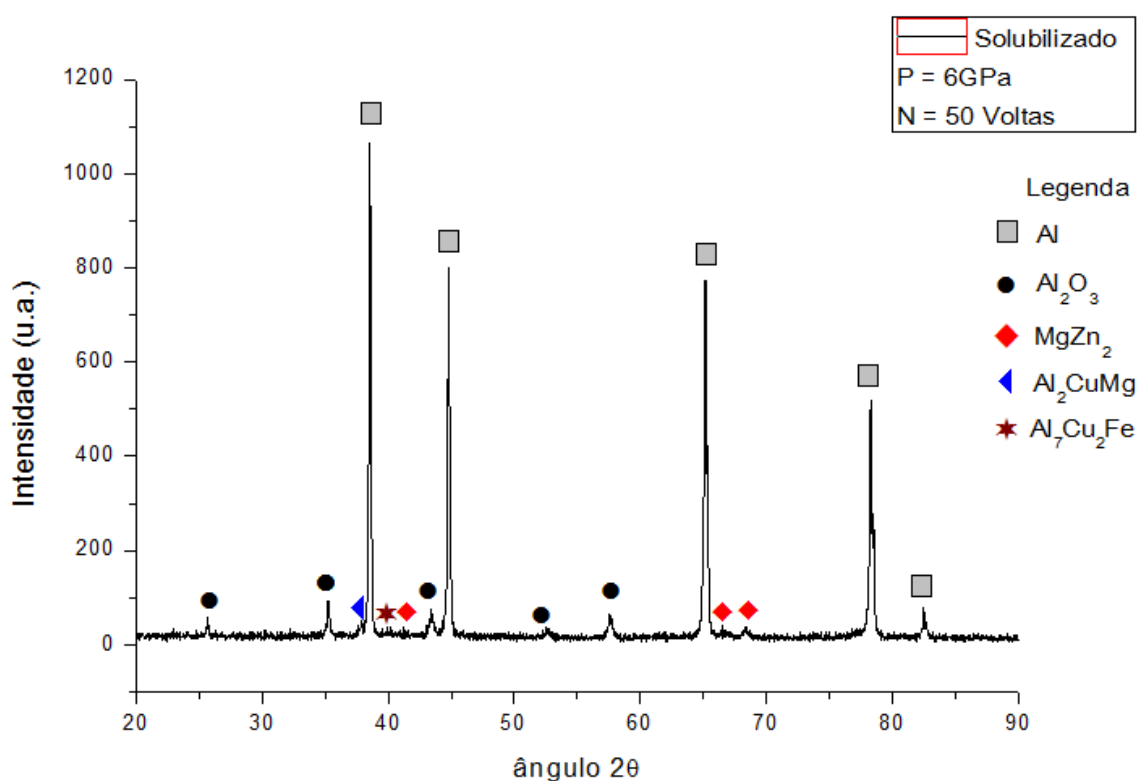


**Figura 5.11** - Imagens obtidas por MEV da amostra solubilizada a 470°C por 30 minutos para as magnificações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)					
Element Normalized					
SEC Table : Default					
Element	Wt %	At %	Z	A	F
MgK	2.45	3.00	1.0451	0.5759	1.0225
AlK	80.68	88.97	1.0142	0.6815	1.0000
FeK	3.18	1.70	0.9245	0.9881	1.0324
CuK	8.68	4.06	0.8936	0.9972	1.0000
ZnK	5.01	2.28	0.8938	0.9997	1.0000
Total	100.00	100.00			

**Figura 5.12** - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas esbranquiçadas redondas, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes, para a amostra solubilizada.

Com o objetivo de melhor identificar as fases presentes no disco consolidado do compósito Al 7050 reforçado com 10% vol. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubilizado a  $470^\circ\text{C}$  por 30 minutos, foi feita análise de difração de raios X (DRX). Como já esperado, a presença mais acentuada do Al e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é bem definida no difratograma da Figura 5.13. Também observa-se a presença de algumas fases intermetálicas originadas do processo de solubilização do compósito consolidado por HPT, como o  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . A baixa intensidade dos picos de difração indica uma baixa densidade volumétrica destas fases no compósito. Alguns picos referentes ao precipitado estável  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) puderam também ser identificados pelo difratograma da amostra.



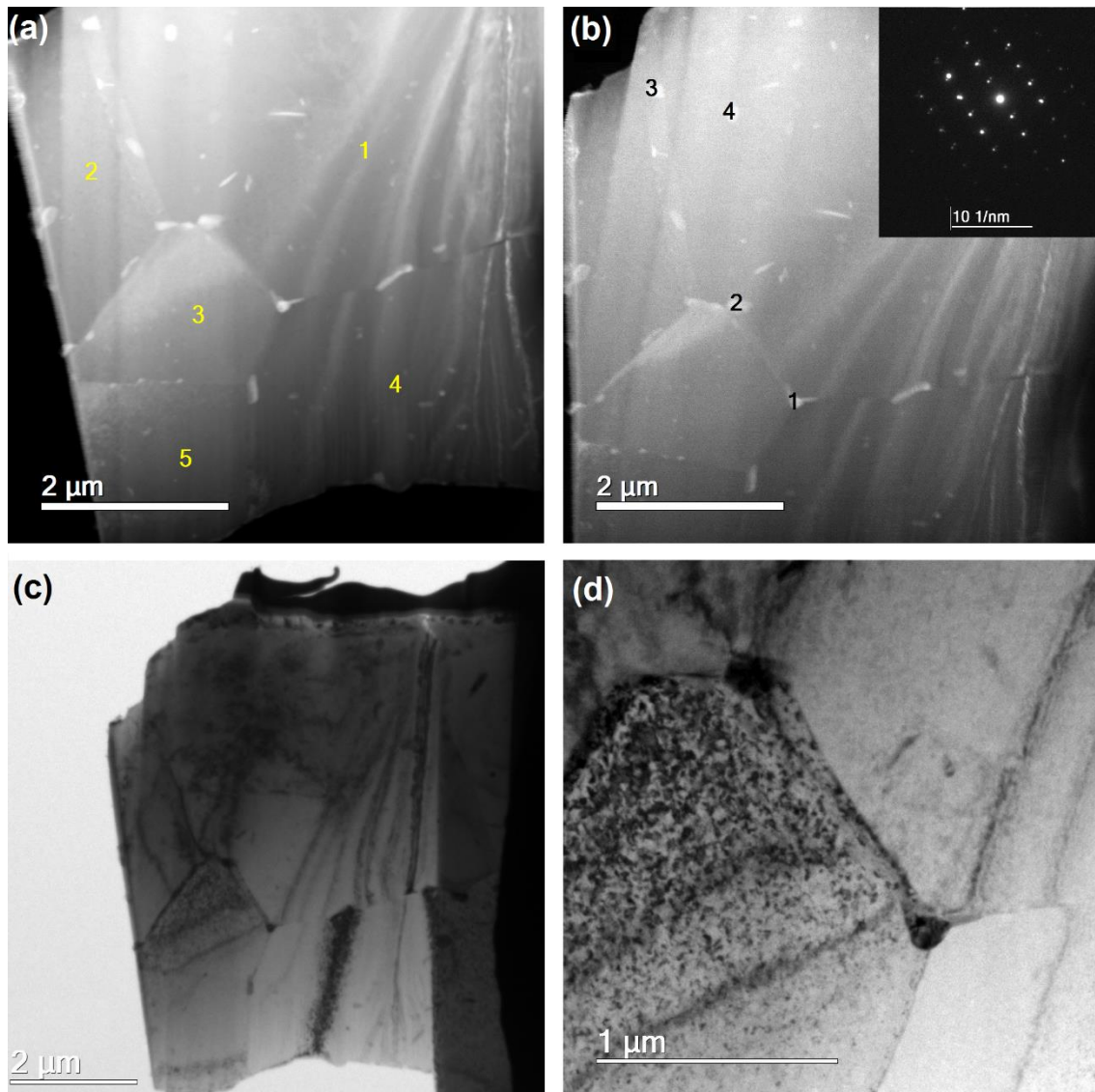
**Figura 5.13** - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubilizado a  $470^\circ\text{C}$  por 30 min.

A Figura 5.14 (a) - (d) mostra as micrografias feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a matriz do compósito solubilizado e o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do precipitado no contorno de grão. Comparando essas micrografias com as feitas por MET para o disco bruto de HPT (Figura 5.8) é perceptível que houve recristalização e crescimento dos grãos deformados. Como dito

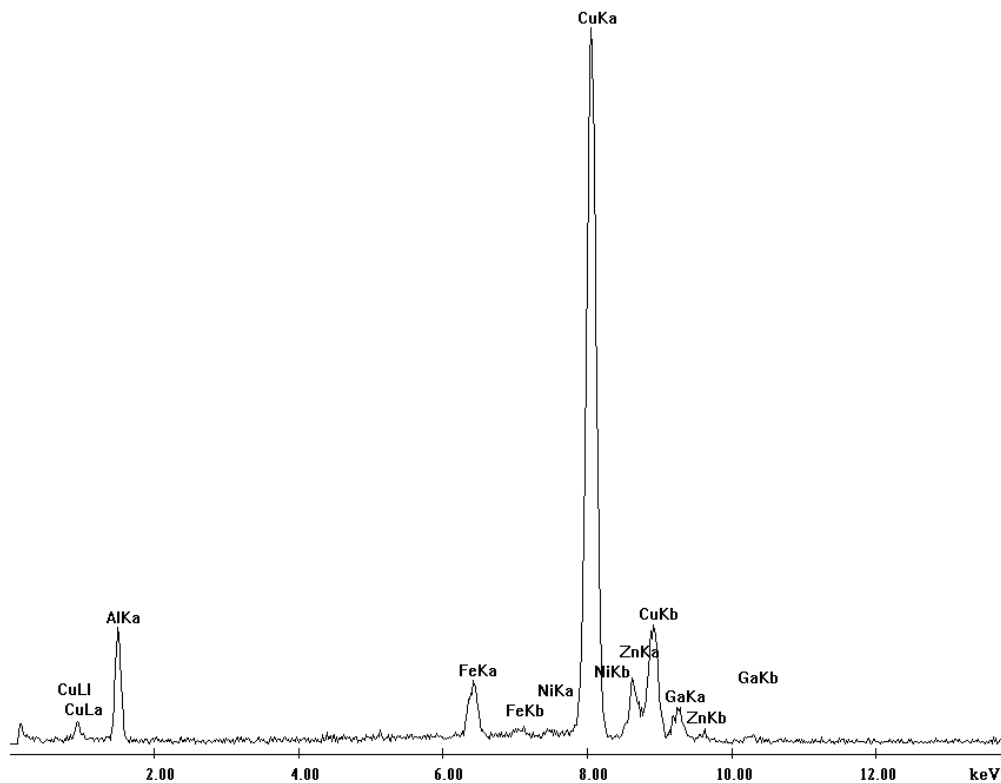
anteriormente, as micrografias para a amostra bruta de HPT evidenciam de que a deformação cisalhante foi efetivamente imposta na matriz Al 7050 durante o processamento por HPT com várias revoluções, de modo que um refinamento significativo de grãos foi alcançado, com um tamanho de grão médio variando entre 50-200nm. Já para a amostra do disco solubilizado a 470°C observa-se que o tamanho de grão médio é maior do que 2µm, somando-se ao fato de que a amostra é caracterizada pela presença de grãos equiaxiais que se formaram a partir dos grãos deformados, o que corrobora o fato de ter acontecido a recristalização. Como mencionado por ABBASCHIAN e REED-HILL, (2009), a força motriz da recristalização vem da energia armazenada do trabalho a frio. Além disso, também fica claro pela Figura 5.14 (a) e (b) que com a solubilização a 470°C também induziu a recuperação na matriz de liga AA7050, através da aniquilação e reorganização de deslocamentos.

Também é notório que as segundas fases remanescentes no processo de solubilização se localizam principalmente no contorno de grão, mas também com alguma presença em seu interior. Geralmente, a presença destas fases é indesejável para metais envelhecidos pois há um esgotamento de solutos quando estas são formadas, impedindo que a nucleação homogênea e refinada dos precipitados endurecedores aconteça posteriormente. A Figura 5.15 mostra o difratograma EDS feita por MET para a fase localizada no contorno de grão, numerada como precipitado nº “2” na Figura 5.14 (b). Os demais precipitados obtiveram padrão similar ao precipitado “2”. Através do difratograma identificou-se que a fase presente nos contornos de grão é a fase de maior dimensão rica em Fe, o intermetálico  $Al_7Cu_2Fe$ , que não se solubilizou durante a homogeneização.

A presença dos átomos de Gálio (Ga) no difratograma se deve à etapa de preparação da amostra, anterior à análise por MET, que é o desbaste da lamela através do bombardeamento de íons de Gálio pelo FIB. Já a forte presença dos átomos de Cu é explicada pelo suporte da lamela desbastada, que é feita de cobre.



**Figura 5.14** - Micrografias feitas por MET mostrando a microestrutura da matriz do composto Al 7050-10% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubilizado a 470°C por 30 min.



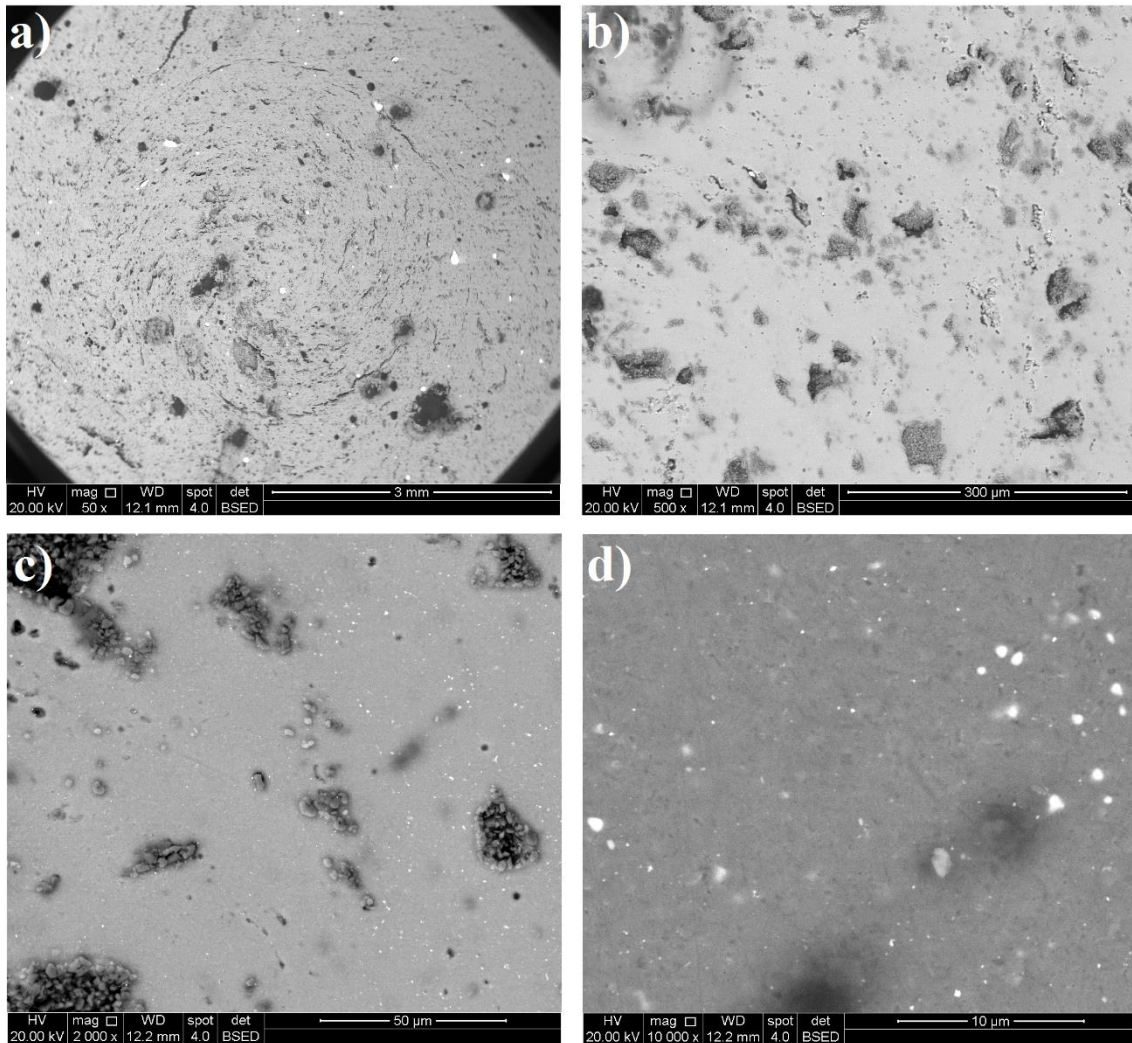
**Figura 5.15** - EDS feito para o precipitado localizado no contorno de grão da amostra solubilizada.

### 5.2.2. Caracterização Microestrutural do CMM envelhecido

A Figura 5.16 (a) - (d) apresenta as imagens obtidas por MEV com sinal BSE para o disco consolidado por HPT, solubilizado a 470°C e envelhecido a 120°C por 24 horas, sem ataque químico e superfície lixada e polida, para as ampliações de 50x, 500x, 2.000x, 10.000x, respectivamente. As características microestruturais vistas pelo MEV da amostra envelhecida são muito semelhantes às vistas na amostra somente solubilizada. Logo, técnicas de microscopia mais avançadas, como o MET, foram utilizadas para caracterizar mais detalhadamente os precipitados da matriz do compósito envelhecido. De um modo geral, o aspecto da microestrutura da amostra envelhecida é visto na Figura 5.16. As imagens 5.16 (c) e (d) evidenciam a presença de pequenos particulados brancos de aspecto arredondado, similares aos vistos nas imagens de MEV para a amostra solubilizada. É também possível observar uma precipitação mais fina das fases, que foram originadas no tratamento térmico de envelhecimento.

O resultado quantitativo da análise de EDS para os particulados maiores é mostrado na Figura 5.17. Fica evidente que pela presença de Fe que se trata da fase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe.



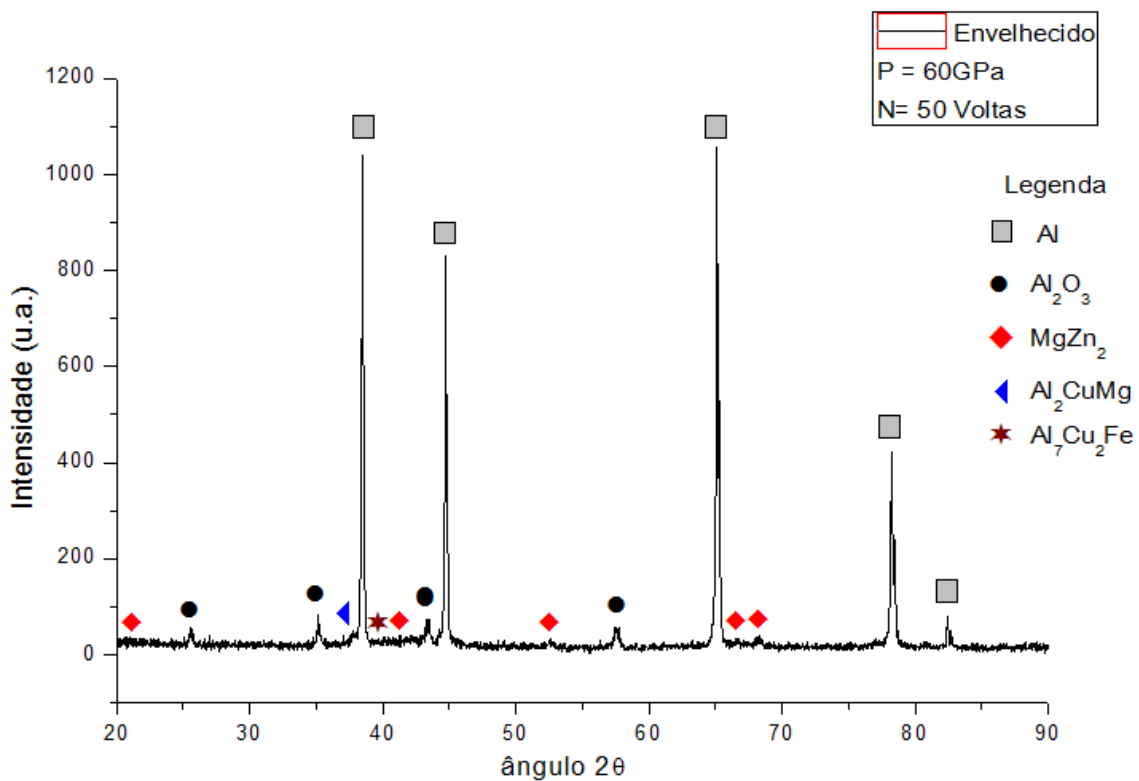


**Figura 5.16** - Imagens obtidas por MEV da amostra solubilizada e posteriormente envelhecida a 120°C por 24 horas para as magnificações de (a) 50x (b) 500x (c) 2.000x (d) 10.000x.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)					
Element Normalized					
SEC Table : Default					
Element	Wt %	At %	Z	A	F
MgK	2.29	2.83	1.0465	0.5567	1.0214
AlK	79.32	88.28	1.0156	0.6664	1.0000
FeK	3.88	2.09	0.9260	0.9882	1.0345
CuK	10.45	4.94	0.8951	0.9965	1.0000
ZnK	4.05	1.86	0.8953	0.9991	1.0000
Total	100.00	100.00			

**Figura 5.17** - Resultado quantitativo do EDS feito nas pequenas partículas brancas arredondadas, mostrando as porcentagens atômicas e em peso dos elementos presentes, para a amostra envelhecida.

A Figura 5.18 apresenta os difratogramas de DRX para a amostra envelhecida a 120°C por 24 horas. Observa-se a presença das fases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{MgZn}_2$  (fase de equilíbrio  $\eta$ ), similarmente ao disco somente solubilizado. Quanto à fase de equilíbrio  $\eta$ , pode-se ver que a intensidade do sinal e o número de picos cresce na condição envelhecida a 120°C por 24 horas. Isso explica um aumento da fração volumétrica dessa fase na matriz do compósito.



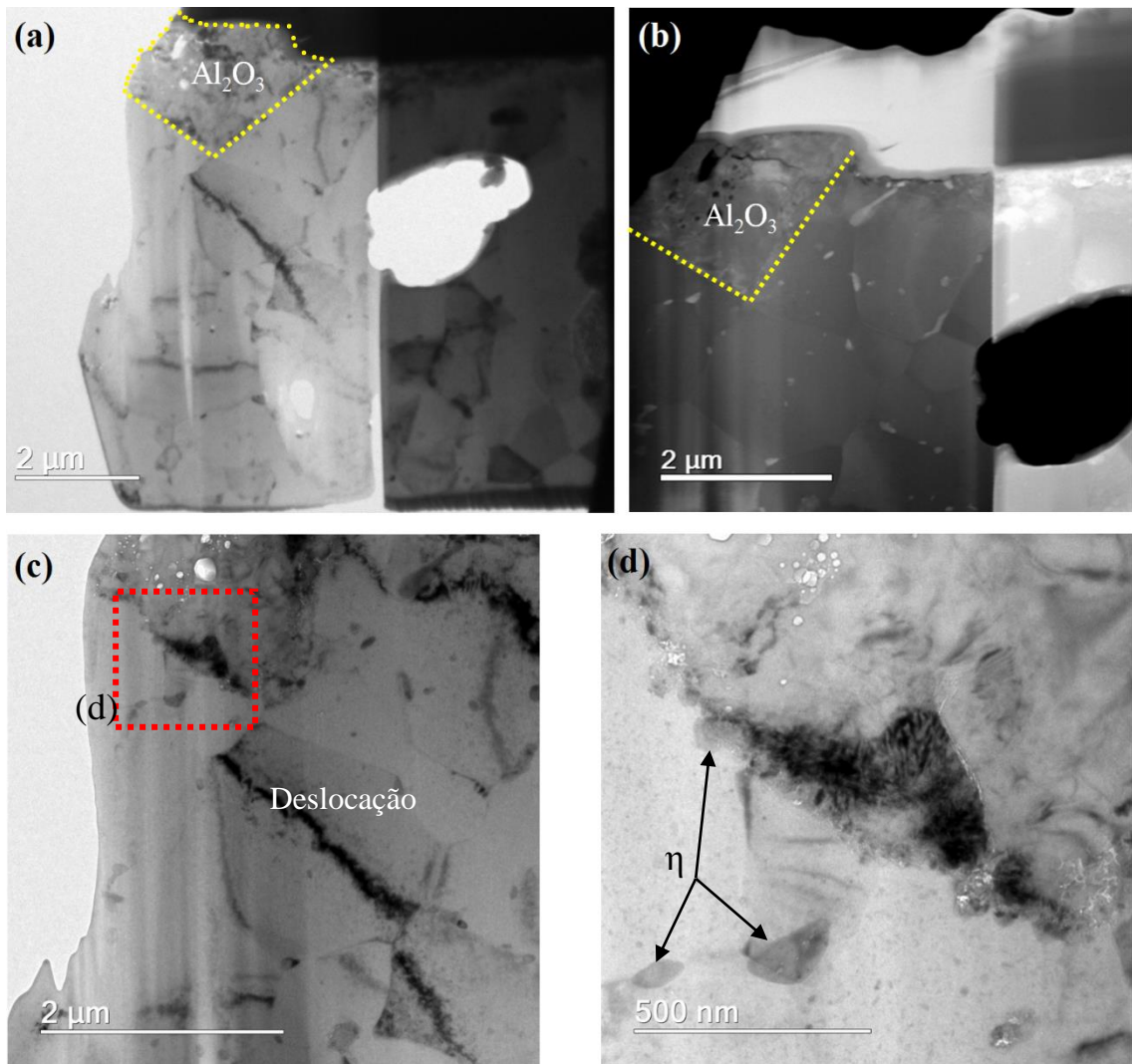
**Figura 5.18** - Perfil de difração de raios X da amostra do compósito Al 7050-10% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  envelhecido a 120°C por 30 min.

A Figura 5.19 (a) - (d) mostra uma imagem geral da microestrutura da amostra envelhecida a 120°C por 24 horas, em uma região que houve recristalização dos grãos deformados por HPT. É vista uma estrutura de grãos pequenos equiaxiais, com tamanho médio variando de 500 nm a 2  $\mu\text{m}$ , com acúmulo de deslocamentos em certas regiões, pois não foram totalmente aniquiladas no tratamento de solubilização. Para melhor análise da sequência de precipitação na matriz da liga AA7050 foi escolhido porção da amostra que contivesse uma partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como pode ser visto na imagem 5.19 (a). É

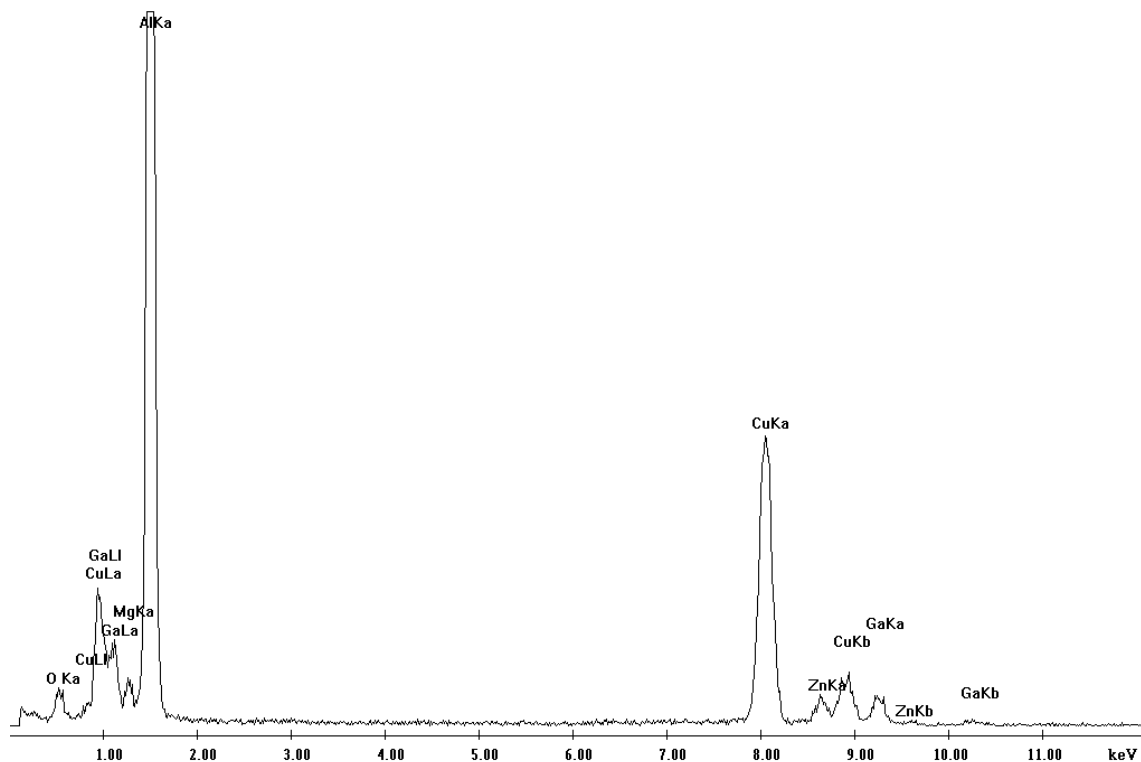
também perceptível pelas imagens 5.19 (a) e (b) que há um furo no meio da amostra, oriundo do processo de desbaste da lamela pelo FIB.

É interessante observar na imagem 5.19 (a) e (b) que na matriz do compósito envelhecido houve precipitação de fases maiores nos contornos de grão e precipitados mais finos no seu interior. Possivelmente, os precipitados localizados no contorno de grão foram responsáveis por ancorá-los, dificultando o crescimento dos mesmos. A precipitação nanométrica no interior dos grãos na matriz é melhor vista nas Figuras 5.19 (c) e (d), onde é possível notar a presença de finos precipitados no interior dos grãos, com morfologia predominantemente esférica, correspondentes predominantemente às zonas GP e a fase metaestável  $\eta'$  em formato de placas, conforme morfologia, tamanho e coerência estrutural com a matriz relatados em MA *et al.*, (2014) e HU *et al.*, (2013). A presença das pequenas zonas GP esféricas distribuídas aleatoriamente na liga da matriz após o envelhecimento sugere que elas são predominantemente formadas por nucleação homogênea a partir de uma solução sólida altamente supersaturada. Na Figura 5.19 (c) observa-se um acúmulo de deslocamentos que não foi totalmente aniquilado após tratamento de solubilização. É notório que em sua vizinhança há presença de precipitados maiores em formato de placas, sendo eles referentes a fase  $\eta'$  metaestável.

Já os precipitados no contorno de grão são de maior dimensão, referentes à fase de equilíbrio  $\eta$ , podendo chegar à aproximadamente 200 nm. A diferença na dimensão ocorre devido à atuação da nucleação heterogênea causada pelo contorno de grão e outros defeitos cristalinos, que facilitam a formação das fases precipitadas de equilíbrio. HU *et al.*, (2013) reportou que um grande número de precipitado  $\eta$  é formado nos contornos de grão em ligas AA7075 com grãos ultrafinos após envelhecimento. Ademais, de acordo com Hu *et al.*, (2013) este tipo de precipitado pode ser identificado como  $Mg(Zn, Cu, Al)_2$ , uma vez que os átomos de Zn no  $MgZn_2$  podem ser substituídos pelos átomos de Cu e Al. No sistema quaternário Al-Zn-Mg-Cu, as fases  $MgZn_2$  e  $AlMgCu$  formam uma série isomórfica com átomos de soluto Al e Cu substituindo Zn em  $MgZn_2$ . Isso leva a região ao redor do  $MgZn_2$  a se tornar  $Mg(Zn, Cu, Al)_2$ . A análise por EDS dos precipitados no contorno de grão para a amostra envelhecida é mostrada na Figura 5.20, e seu resultado mostra a presença elevada de átomos de Mg, Al, Cu e Zn, o que corrobora a existência da fase  $Mg(Zn, Cu, Al)_2$  nessa região.



**Figura 5.19** - Micrografias de MET em campo claro (a) mostrando grãos refinados e imagem (b) revelando os precipitados (claros) no contorno de grão nos spots referentes à fase  $\eta$ , imagem (c) destacando a interface da matriz da liga AA7050 com partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (d) imagem mostrando detalhe das zonas GPs e precipitados  $\eta'$  metaestável e  $\eta$  de equilíbrio.



**Figura 5.20** - EDS feito para o precipitado  $\eta$ -Mg(Zn, Cu, Al)<sub>2</sub> localizado no contorno de grão da amostra envelhecida.

WU *et al.*, (2017), estudou a morfologia dos precipitados de um CMM a base de liga de Al 7xxx reforçados com material cerâmico, enfatizando a morfologia dos precipitados nas regiões de interface entre matriz metálica e partícula de reforço cerâmico, visto que há uma significativa diferença entre os coeficientes de expansão térmica desses materiais. Para melhor distinguir essa região da interface matriz/reforço, a mesma será identificada como "zona plástica da matriz" ou simplesmente "MPZ", assim como feito por WU *et al.*, (2017).

A Figura 5.21 mostra imagens feitas por MET para (a) e (c) campo claro (b) e (d) e campo escuro para diferentes magnificações, evidenciando a região de interface em matriz/reforço, a MPZ. Comparado à matriz, podem se observar duas diferenças críticas em relação à MPZ: (1) a densidade de deslocações é maior na MPZ e (2) vários precipitados mais grosseiros são detectados nas proximidades da partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Figura 5.21 (c) e (d) mostra uma alta densidade numérica de precipitados  $\eta$  uniformemente distribuídos em forma de placa (~20 nm de diâmetro) e plaquetas (~25 nm de comprimento e ~4 nm de espessura). Além disso, há também a presença de zonas

GPs como pequenos aglomerados esféricos brancos, também bem homogeneamente distribuídos. Comparando as imagens Fig. 5.19 (d) e Fig. 5.21 (c) e é evidente que a densidade numérica das zonas GP na MPZ é menor do que na matriz, enquanto que o tamanho dos precipitados na MPZ é um pouco mais grosseiro. A explicação para esse fenômeno está atrelada à diferença entre o coeficiente de expansão térmico da matriz de liga de Al e as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apesar das deslocações serem aniquiladas durante o tratamento de solubilização, a têmpera em água fria faz com que as deslocações reapareçam na interface matriz/reforço devido essa incompatibilidade entre o coeficiente de expansão térmico da matriz e reforço. Ou seja, como já dito anteriormente, a densidade de deslocações é maior na MPZ do que na matriz.

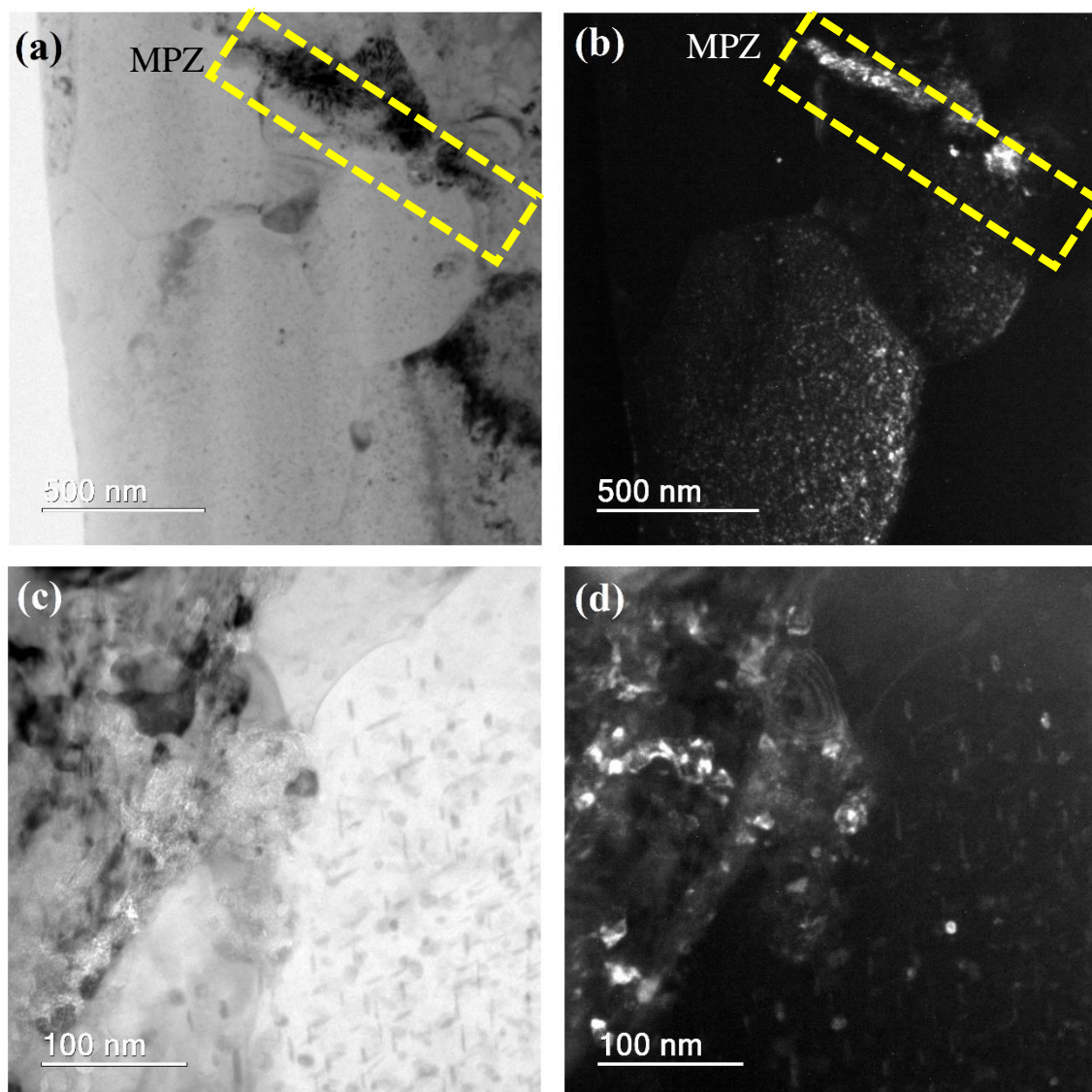
Foi demonstrado por SONG *et al.*, (2007) que a relação da energia de ativação entre nucleação homogênea no interior da matriz e nucleação heterogênea ao longo das deslocações pode ser expressa por:

$$\frac{\Delta G_{dis}}{\Delta G_{hom}} = f(\alpha) = 1 - \alpha^{0,58}$$

onde  $\alpha = 2\phi\Delta G_{\alpha\beta}/\pi\gamma$ , com  $\phi = Gb/(4\pi(1-\nu))$  para deslocação aresta e  $\phi = Gb/4\pi$  para deslocação parafuso. G é o módulo de cisalhamento (G = 26,95 MPa para AA7050),  $\gamma$  é a energia livre interfacial e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson ( $\nu = 0,33$  para AA7050) e b é o vetor de Burgers (0.286 nm para metais CFC).

Com base em análises qualitativas a energia de ativação da nucleação heterogênea ao longo das deslocações é menor que a da nucleação homogênea dentro da matriz, ou seja, as deslocações são sabidamente sítios preferenciais para precipitação da fase metaestável  $\eta'$ . Como visto na Figura 5.21, vários precipitados  $\eta'$  em forma de placas e plaquetas foram encontrados na vizinhança da partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Similarmente, às observações de WU *et al.*, (2017), as fases  $\eta'$  em forma de plaquetas finas foram predominantemente vistas na MPZ. Segundo WU *et al.*, (2017) a fase  $\eta'$  em forma de finas plaquetas é uma fase intermediária formada nos primeiros estágios do envelhecimento e que antecede a formação da fase  $\eta'$  em forma de placas.

Os precipitados  $\eta'$  em forma de placas estão normalmente distribuídos próximos às estruturas de deslocação, e são encontradas tanto na matriz, próximo às deslocações não aniquiladas, quanto na MPZ, região de alta densidade de deslocações.



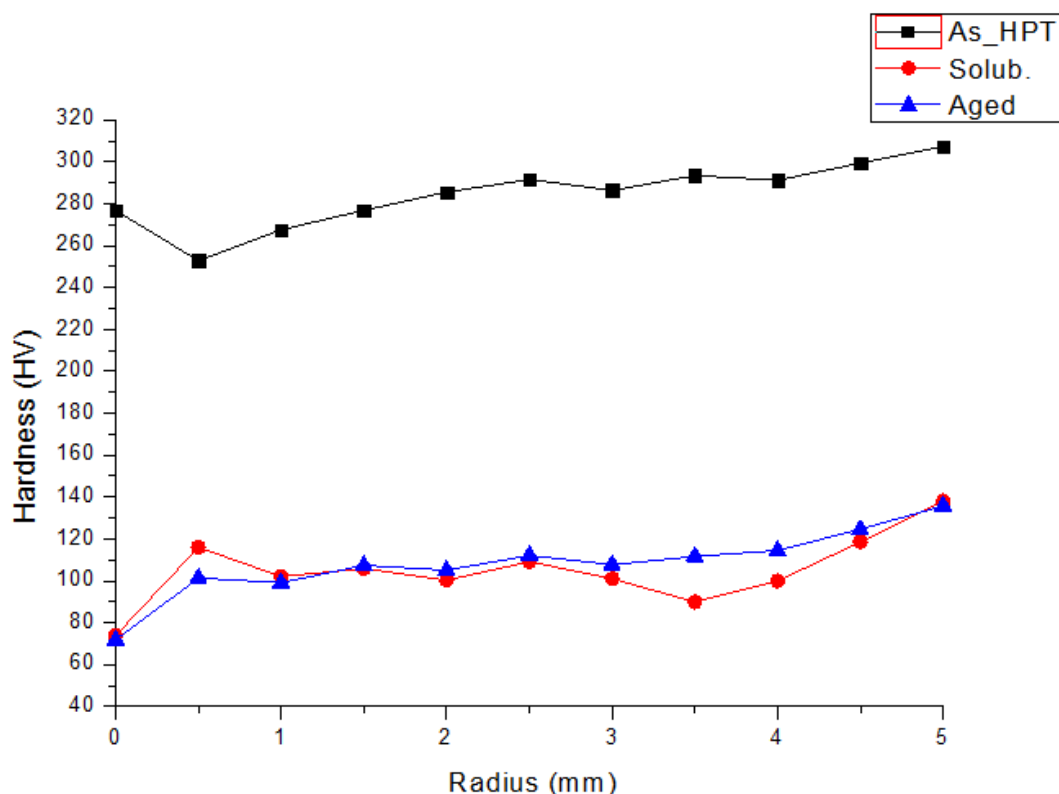
**Figura 5.21** - Imagens evidenciando a MPZ e a matriz feitas por MET em (a) campo claro e (b) campo escuro e imagens destacando a morfologia dos precipitados na MPZ feitas por MET em (c) campo claro e (d) campo escuro.

### 5.2.3. *Propriedades mecânicas dos CMMs solubilizado e envelhecido*

Os perfis de dureza médio obtidos para todas as condições de processamento dos discos (bruto de HPT, solubilizado e envelhecido) estão apresentados na Figura 5.22. As medições de dureza foram feitas do centro dos discos até suas extremidades. É nítida a discrepância dos valores de dureza do disco bruto de HPT (entre 253 a 307 Hv) em relação aos discos solubilizados (entre 74 a 138Hv) e envelhecidos (entre 71 a 135Hv). Isso porque ambas amostras tratadas termicamente foram solubilizadas a 470°C por 30 minutos. Comparando a Figura 5.8 (micrografias feitas por MET da amostra bruta de HPT) com a Figura 5.14 (micrografias feitas por MET da amostra solubilizada), vê-se

que após o tratamento de solubilização, os grãos antes ultra finos e severamente deformados pelo processamento por HPT são recristalizados e exibem um formato equiaxial. Logo, foi suprimido grande parte do incremento de dureza atribuível ao refinamento de grãos gerado pela deformação severa imposta pelas 50 voltas de HPT.

Como já antes mencionado a principal força motriz para ocorrer a recristalização é a energia armazenada durante a deformação sob a forma de defeitos cristalinos. Além disso, o aumento da magnitude da deformação aumentará a energia armazenada e o número de núcleos potenciais para recristalização. Como resultado, a temperatura de recristalização diminuirá. Portanto é possível afirmar que a houve recuperação seguido de recristalização da matriz de AA7050, promovendo o amaciamento da amostra, visto que uma alta temperatura de solubilização foi imposta (acima da temperatura de recristalização) e o material se encontrava severamente deformado. (ABBASCHIAN e REED-HILL, 2009)

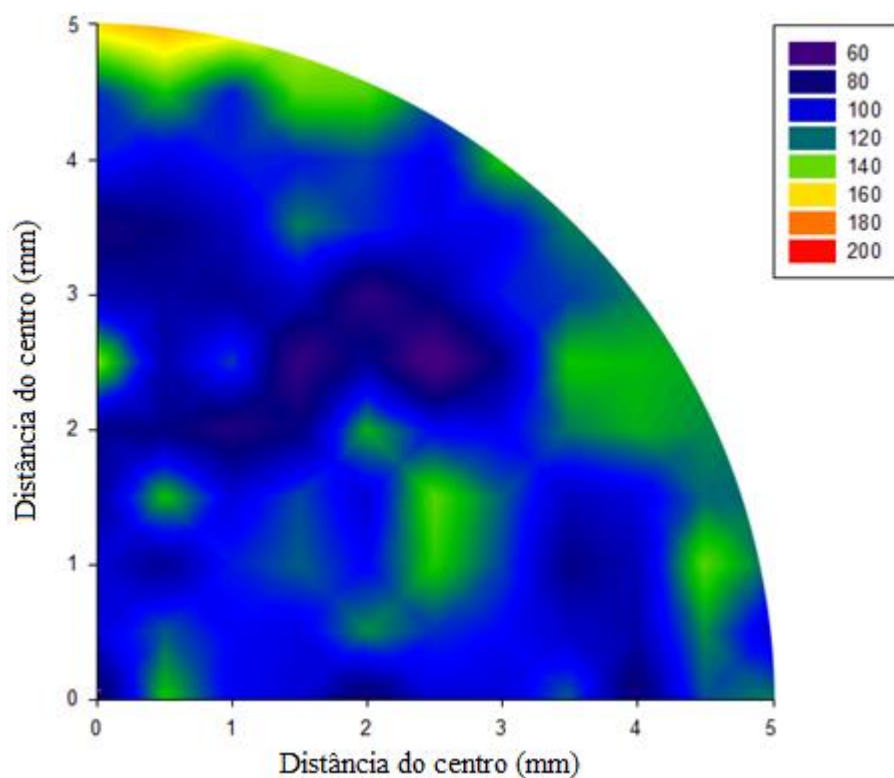


**Figura 5.22** - Perfil de dureza dos discos nas condições: bruta de HPT, solubilizado e envelhecido, com medidas tiradas do centro até a borda dos discos.

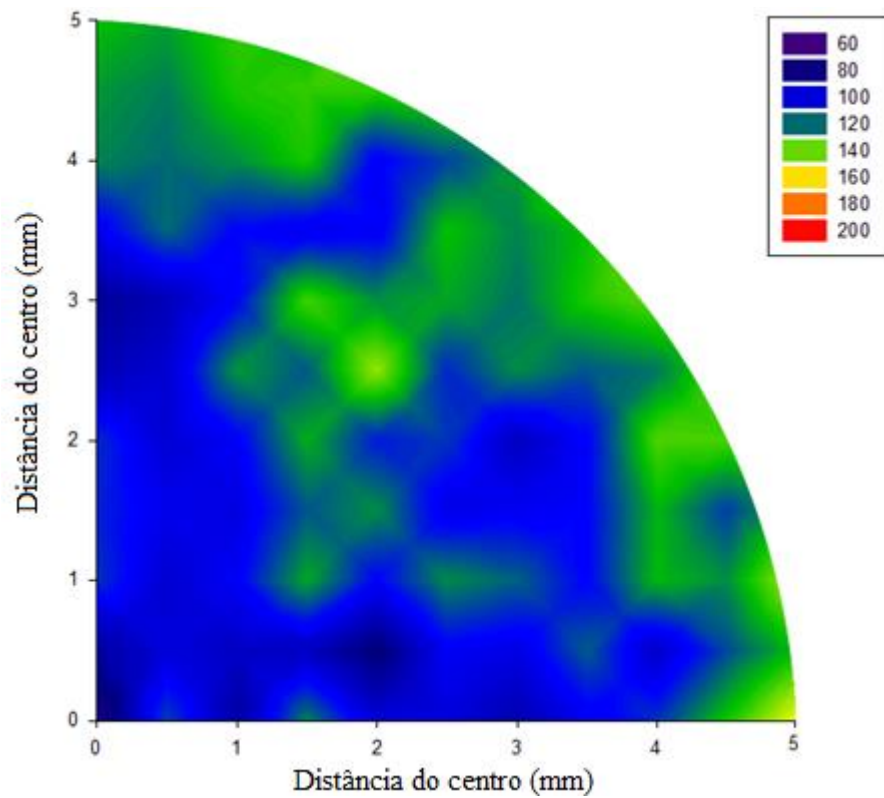


As Figuras 5.23 e 5.24 mostram os mapas de dureza dos discos solubilizado e envelhecido, respectivamente. Avaliando-se cautelosamente as figuras abaixo, vê-se que de forma geral a dureza do disco envelhecido ligeiramente maior do que do disco solubilizado. Esse comportamento já era esperado, visto que ocorreu a precipitação de novas fases finamente dispersas no interior dos grãos da matriz do compósito envelhecido. Como já previamente discutido, as zonas GPs foram majoritariamente encontradas no interior dos grãos, as fases metaestáveis endurecedoras  $\eta'$  foram encontradas em grande parte próximas às deslocações não aniquiladas no interior dos grãos e na MPZ. Já os precipitados de equilíbrio  $\eta$  é predominantemente encontrado nos contornos de grão da matriz.

É interessante notar que o incremento de dureza provocado pelo endurecimento por precipitação (envelhecimento) é substancialmente menor do que o incremento de dureza produzido pelo refinamento de grãos após processamento por HPT, o que comprova a capacidade das técnicas de deformação plástica severa quando se deseja obter valores de dureza excepcionais.



**Figura 5.23** - Mapa de dureza da amostra solubilizada à 470°C por 30 minutos, evidenciando a distribuição de dureza Vickers na superfície do disco.



**Figura 5.24** - Mapa de dureza da amostra solubilizada e envelhecida a 120°C por 24h, evidenciando a distribuição de dureza na superfície do disco.

## 6. CONCLUSÕES

- Um compósito da liga de Al AA7050-10% vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi produzido com sucesso pela consolidação dos pós atomizados a gás da liga AA 7050 com partículas de alumina através do método de HPT, à temperatura ambiente e sem aquecimento ou sinterização adicionais.
- O tamanho de grãos médios na matriz da liga AA 7050 após 50 voltas de HPT está na faixa de ~50 a ~200 nm. É evidenciado através das observações que as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aglomeram-se em grupos durante o processamento e esses grupos são maiores na área central do disco e mais finos na borda.
- Foi obtido uma elevada dureza de ~300 Hv para o compósito bruto de HPT (50 voltas) sendo esse valor atribuído ao refinamento de grãos. A presença de partículas cerâmicas (fases dispersas) também contribuiu para o aumento da deformação imposta durante o HPT.
- Foi identificado a presença de fases intermetálicas para a amostra consolidada por HPT e somente solubilizadas no CMM - AA7050-10vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Essas fases são:  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  e  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , e se encontraram sobretudo nos contornos de grão. A baixa intensidade dos picos de difração indica uma baixa densidade volumétrica destas fases no compósito.
- Para a amostra envelhecida, foi notado a presença marcante de zonas GP finamente dispersas no interior dos grãos da matriz do CMM. A fase metaestável  $\eta'$  é encontrada em forma de placas e plaquetas, sobretudo nas regiões próximas às deslocações não aniquiladas e nas vizinhanças das MPZs, regiões com alta densidade de deslocações. Já os precipitados de equilíbrio  $\eta$  [ $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$ ] de maior dimensão, são predominantemente encontrados no contorno de grão e minoritariamente na interface matriz/reforço, com tamanho de aproximadamente 200 nm. Essa diferença no tamanho ocorre devido à atuação da nucleação heterogênea, causada pelo contorno de grão e outros defeitos cristalinos, o que facilita a formação das fases estáveis de precipitação.
- Após o tratamento de solubilização à 470°C, os grãos antes ultra finos e severamente deformados pelo processamento por HPT são recristalizados e exibem um formato equiaxial. O incremento de dureza devido ao refinamento de

grãos gerado pelo HPT foi suprimido devido a recuperação e recristalização. Os valores de dureza do disco bruto de HPT está entre 253 a 307 Hv; dos discos solubilizados está entre 74 a 138Hv; dos envelhecidos está entre 71 a 135Hv.

- O aumento de dureza provocado pela precipitação após envelhecimento é consideravelmente menor do que o aumento de dureza obtido pelo refinamento de grãos por HPT.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L., REED-HILL, R.E., *Physical Metallurgy Principles*, 4.ed. Cengage Learning, 2009, 750p.
- Abe, M. et al. Influence of the precipitate-free zone width on the tensile properties of an Al-6 Wt pct Zn-1.2 Wt pct Mg alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.4, n.6, p1499-p1505, Jun. 1973.
- ALUMINUM 7050-T7451 (7050-T73651). ASM - Aerospace specification metals Inc., n. Acesso em 29 de Dezembro de 2018, Disponível em: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA7050T745>
- Asgharzadeh, H. et al. Consolidation of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites by High-Pressure Torsion, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.45, n.9, p4129-p4137, Ago. 2014.
- Ashida, M., et al. Production of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites through consolidation by high-pressure torsion, *Materials Transactions*, v.53, n.1, p.13-p.16, Jan 2012.
- Ashida, M., Horita, Z. Effects of ball milling and high-pressure torsion for improving mechanical properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, *Journal of Materials Science*, v.47, n.22, p7821-p7827, Jun. 2012.
- Berg, L. K. et al. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging, *Acta Materialia*, v.49, n.17, p3443-p3451, Out. 2001.
- Castro, M. M., et al. Development of a magnesium-alumina composite through cold consolidation of machining chips by high-pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, v.780, p422-p427, Abr. 2019.
- Castro, M.M., et al. Inverse Hall-Petch behaviour in an AZ91 alloy and in an AZ91-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite consolidated by high-pressure torsion. *Advanced Engineering Materials*, Out. 2019.
- CHAWLA K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*, 3.ed. Springer-Verlag, 2012, 542p.
- Chawla, N., Shen, Y. L. Mechanical Behavior of Particle Reinforced Metal Matrix Composites, *Advanced Engineering Materials*, v.3, n.6, p357-p370, Jun. 2001.
- Christman, T., Suresh, S. Microstructural development in an aluminum alloy-SiC whisker composite, *Acta Metallurgica*, v.36, n.7, p1691-p1704, Jul. 1988.

- CHUNG, D. D. L., *Composite Materials - Science and Applications*, 2.ed. Springer-Verlag, 2010, 349p.
- CLYNE T. W., WITHERS P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*, 1.ed. Cambridge University Press, 1993, 509p.
- COURTNEY T. H. *Mechanical Behavior of Materials*, 2.ed. Waveland Press Inc., 2000, 733p.
- Cubero-Sesin, J. M., Horita, Z. Powder consolidation of Al-10wt% Fe alloy by High-Pressure Torsion. *Materials Science and Engineering A*, v.558, p462-p471, Dez. 2012.
- DAVIS J. R. *Aluminum and aluminum alloys*. 1.ed. ASM International, 1993. 784p.
- DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3.e.d. McGraw-Hill Education, 1986, 751p.
- Dutta, I., Bourell, D.L. Influence of dislocation density and distribution on the aging behavior of 6061 Al-SiC<sub>w</sub> composites, *Acta Metallurgica et Materialia*, v.38, n.11, p2041-p2049, Nov. 1990.
- Edalati K., Horita, Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, *Materials Science and Engineering: A*, v.652, n.35, p.325-p.352, Jan. 2016.
- Embury, J. D., Nicholson, R.B. The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg, *Acta Metallurgica*, v.13, n.4, p403-p417, Abr. 1965.
- Eskandarzade, M. et al. A new designed incremental high-pressure torsion process for producing long nanostructured rod samples, *Journal of Alloys and Compounds*, v.695, n.192, p1539-p1546, Out. 2016.
- Fleck, N.A. et al. Strain gradient plasticity: Theory and experiment. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.42, n.2, p475-p487, Fev. 1994.
- FOGAGNOLO, J. B. *Estudo do Processo de Fabricação de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metalurgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusão*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 220p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).
- Furuhashi, T., Maki, T. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation, *Materials Science and Engineering A*, v.312, n.1-2, p145-p154, Ago. 2001.
- Ghosh, K. S. et al. Characterisation of high pressure torsion processed 7150 Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Materials Science and Engineering A*, v.552, p164-p171, Ago. 2012.

- Han, N.M. et al. Effect of solution treatment on the strength and fracture toughness of aluminum alloy 7050, *Journal of Alloys and Compounds*, v.509, n.10, p4138-p4145, Mar. 2011.
- Harai, Y., Ito Y., Horita Z. High-pressure torsion using ring specimens, *Scripta Materialia*, v.58, n.6, p469-p472, Mar. 2008.
- Harrigan Jr, W. C. Commercial Processing of Metal Matrix Composites, *Materials Science and Engineering A*, v. 244, n.1, p75-p79, Mar. 1998.
- Hirosawa, S. et al. Methods for Designing Concurrently Strengthened Severely Deformed Age-Hardenable Aluminum Alloys by Ultrafine-Grained and Precipitation Hardenings, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.44, n.8, p3921-p3933, Ago. 2013.
- Hu T. et al. Precipitation phenomena in an ultrafine-grained Al alloy, *Acta Materialia*, v.61, n.6, p2163-p2178, Abr. 2013.
- Kaczmar, J.W. et al. The production and application of metal matrix composite materials, *Journal of Materials Processing Technology*, v.106, n.1-3, p58-p67, Out. 2000.
- Kawasaki, Megumi et al. The development of hardness homogeneity in pure aluminum and aluminum alloy disks processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, v.529, p.345-351, Nov. 2011.
- Kim, H. S. Finite element analysis of high-pressure torsion processing, *Journal of Materials Processing Technology*, v.113, n.1-3, p617-p621, Jun. 2001.
- Kulagin, R. et al. Modelling of High Pressure Torsion using FEM, *Procedia Engineering*, v.207, p1445-p1450, Set. 2017.
- Lee, S. et al. Age-hardening of an Al-Li-Cu-Mg alloy (2091) processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, v.546, p82-p89, Jun. 2012.
- Li, X. Z. et al. HREM study and structure modeling of the  $\eta'$  phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys, *Acta Materialia*, v.47, n.9, p2651-p2659, Jul. 1999.
- Li, Y. Y. et al. High-resolution characterization of the precipitation behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Philosophical Magazine Letters*, v.92, n.4, p166-p178, Abr. 2012.

- Liu, B. et al. Microstructure and mechanical properties of high product of strength and elongation Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys fabricated by spray deposition, *Materials and Design*, v.96, p217-p223, Abr. 2016.
- Liu S. D. et al. Influence of Cooling Rate After Homogenization on Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloy 7050, *Metals and Materials International*, v.18, n.4, p679-p683, Ago. 2012.
- Lloyd, D. J., Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites, *International Materials Reviews*, v. 39, n.1, p1-p23, 1994.
- Löffler, H. et al. Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys, *Journal of Material Science*, v.18, n.8, p2215-p2240, Aug. 1983
- Ma, K. et al. Coupling of dislocations and precipitates: Impact on the mechanical behavior of ultrafine grained Al-Zn-Mg alloys, *Acta Materialia*, v.103, n.15, p153-p164, Jan. 2016.
- Ma K. et al. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Materialia*, v.62, p141-p155, Jan. 2014.
- Masuda, T. et al. Experimental and Computational Studies of Competitive Precipitation Behavior Observed in an Al-Mg-Si Alloy with High Dislocation Density and Ultrafine-Grained Microstructures, *Journal of the Japan Institute of Metals*, v.75, n.5, p283-p290, Mai. 2011.
- MAZZER, E. M. *Caracterização Microestrutural e Mecânica da Liga de Al AA7050 Reciclada por Conformação por Spray e Extrusão*. São Carlos: Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da UFSCar, 2013. 105p. (Dissertação, Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais).
- Mohamed, I. F. et al. Aging Behavior of Al 6061 Alloy Processed by High-Pressure Torsion and Subsequent Aging, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.46A, n.6, p2664-p2673, Mar. 2015.
- Mohamed, I. F. et al. Strengthening of A2024 alloy by high-pressure torsion and subsequent aging, *Materials Science and Engineering: A*, v.704, p112-p118, Set. 2017.



- Özyürek, D. et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount on microstructure and wear properties of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites prepared using mechanical alloying method, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 49, n.5-6, p50-p57, Nov. 2010.
- Pippan, R. et al. Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation, *Annual Review of Materials Research*, v.40, n.1, p319-p343, Jul. 2010.
- Prasad, S. Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.11, n.3, p245-p251, Mai./Jun. 2000.
- Rahimian, M. et al. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, made by powder metallurgy, *Journal of Materials Processing Technology*, v.209, n.14, p5387-p5393, Jul. 2009.
- Rahimian, M. et al. The effect of sintering temperature and the amount of reinforcement on the properties of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, *Materials & Design*, v.30, n.8, p3333-p3337, Nov. 2008.
- Rezaei, M. R. et al. Effects of ARB and ageing processes on mechanical properties and microstructure of 6061 aluminum alloy, *Journal of Materials Processing Technology* v.211, n.6, p1184-p1190, Jun. 2011.
- Rometsch, P. A. et al. Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys - Some recent developments, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.24, n.7, p2003-p2017, Jul. 2014.
- Sabbaghianrad, S., Langdon, T. G. Developing superplasticity in an aluminum matrix composite processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, v.655, n.5, p36-p43, Fev. 2016.
- Sakai, G. et al. Developing high-pressure torsion for use with bulk samples, *Materials Science and Engineering: A*, v.406, n.1-2, p268-p273, Out. 2005.
- Salvo, L., Suéry, M. Effect of reinforcement on age hardening of cast 6061 Al–SiC and 6061 Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites, *Materials Science and Engineering A*, v.177, n.3, p19-p28, Abr. 1994.
- Sha, G., Cerezo, A. Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050), *Acta Materialia*, v.52, n.15, p4503-p4516, Set. 2004.
- Shorowordi, K.M. et al. Microstructure and interface characteristics of B<sub>4</sub>C, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al matrix composites: a comparative study, *Journal of Materials Processing Technology*, v.142, n.3, p738-p743, Dez. 2003.

- Song, M. et al. Modeling the Age-Hardening Behavior of SiC/Al Metal Matrix Composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.38, n.3, p638-p648, Mar. 2007.
- Srivatsan, T. S. et al. Processing techniques for particulate-reinforced metal aluminium matrix composites, *Journal of Materials Science*, v.26, n.22, p5965-p5978, Nov. 1991.
- Staley, J. T. Aging Kinetics of Aluminum Alloy 7050, *Metallurgical Transactions*, v.5, n.4, p929-p932, Abr. 1974.
- Su, H. et al. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle reinforced aluminum matrix composites, *Materials & Design*, v.36, p590-p596, Abr. 2012.
- Sun, W. T. et al. Altered ageing behaviour of a nanostructured Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr alloy processed by high pressure torsion, *Acta Materialia*, In press.
- Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities, *Sadhana*, v. 28, n.1-2, p319-p334, Fev. 2003.
- Surappa, M. K., Rohatgi, P. K. Preparation and properties of cast aluminium–ceramic particle composites, *Journal of Materials Science*, v.16, n.4, p983-p993, Abr. 1981.
- Tayeh, T. et al. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB<sub>2</sub> elaborated by mechanosynthesis, *Materials Science and Engineering A*, Pessac, v.591, n.1, p1-p8, Jan. 2014.
- TESSIER J. *Multivariate Statistical Analysis of Hall-Héroult Reduction Cells. Investigation and monitoring of factors affecting performance*. Québec, Département de Génie Chimique, Faculté des Sciences et Génie, Université Laval 2010, 172p. (Tese, Ph.D. em Engenharia Química).
- Tokunaga, T. et al. Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, v.490, n.1-2, p300-p304, Ago. 2008.
- Torralba, J. M. et al. P/M aluminum matrix composites: an overview, *Journal of Materials Processing Technology*, v.133, n.1-2, p203-p206, Feb. 2003.

- Torres, B. et al. Mechanical properties of some PM aluminide and silicide reinforced 2124 aluminium matrix composites, *Scripta Materialia*, v.47, n.1, p45-p49, Jul. 2002.
- Vafaei, R., Toroghinejad M.R., Pippin R. Evaluation of mechanical behavior of nano-grained 2024 Al alloy during high pressure torsion (HPT) process at various temperatures, *Materials Science and Engineering: A*, v.536, p.73-p.81, Feb. 2012.
- Valiev, R.Z. et al. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress in Materials Science*, v.45, n.2, p103-p189, Mar. 2000.
- VANDER VOORT G. F., *Metallography and Microstructures*, 1.e.d. ASM International, Volume 9, 2004, 1140p.
- Varol, T., Canakci, A. Effect of particle size and ratio of B<sub>4</sub>C reinforcement on properties and morphology of nanocrystalline Al<sub>2024</sub>-B<sub>4</sub>C composite powders, *Powder Technology*, v.246, n.52, p462-p472, Set. 2013.
- VASUDEVAN A. K., DOHERTY R., *Aluminum Alloys - Contemporary Research and Applications*, 1.ed. Academic Press, 1989, 728p.
- Waterloo, G. et al. Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al-Zn-Mg-(Cu,Zr) alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.303, n.1-2, p226-p233, Mai. 2001.
- Wu, C. et al. Precipitation phenomena in Al-Zn-Mg alloy matrix composites reinforced with B<sub>4</sub>C particles, *Nature Publishing Group*, Wuhan, v.7, n.9589, Ago. 2017.
- Zhang, Y. et al. Dynamic precipitation, segregation and strengthening of an Al-Zn-Mg-Cu alloy (AA7075) processed by high-pressure torsion, *Acta Materialia*, v.162, p19-p32, Jan. 2019.
- Zhao, L., et al. Microstructure and Mechanical Properties of Al/Graphene Composite Produced by High-Pressure Torsion, *Advanced Engineering Materials*, v.17, n.7, p976-p981, Nov. 2014
- Zhilyaev, A. P. et al. Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, v.410-411, p277-p280, Nov. 2005.

- Zhilyaev, A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications, *Progress in Materials Science*, v.53, n.6, p893-p979, Mar. 2008.