

ESTUDO DA RECRISTALIZAÇÃO DA LIGA Al-Zn-Mg-Cu COM E SEM ADIÇÃO DE CROMO

Mário CILENSE*
Waldir GÁRLIPP**
Carlos Roberto Sobreira BEATRICE*
Antonio Tallarico ADORNO*

- RESUMO: As energias de ativação de nucleação e crescimento de grão nas ligas Al-5,03%Zn-1,67%Mg-0,23%Cu e Al-4,98%Zn-1,65%Mg-0,24%Cu-0,14%Cr foram obtidas por meio de medidas de dureza e metalografia ótica. Os resultados indicaram que a adição do cromo, além de produzir um refino de grão da liga, altera de forma pronunciada a energia de ativação de movimento dos contornos.
- PALAVRAS-CHAVE: Recristalização; crescimento de grãos; energia de ativação; ligas de alumínio.

Introdução

As ligas de alumínio-zinco-magnésio vêm sendo estudadas durante algumas décadas, por sua grande importância prática na fabricação de estruturas leves para autoveículos, aeronaves e navios. Cordier et al.^{5,4} realizaram um estudo com o objetivo de obter uma liga que apresentasse alta resistência mecânica, que fosse soldável e resistente à corrosão e à corrosão sob tensão. Eles mostraram que a proporção ótima deve ser três partes de zinco (4,9% a 5,2%) para uma de magnésio (1,6% a 1,8%), e o total não deve exceder a 7% da composição da liga.

A liga com composição básica citada acima e adições dos elementos Cu, Cr ou Zr,^{1,13,15} visa à formação de complexos que controlem a densidade de defeitos de vacâncias. Assim, o Cu forma o complexo Cu-Mg-vacância,¹⁰ importante na elevação da resistência à corrosão sob tensão; o Cr eleva mais acentuadamente a resistência à corrosão sob tensão que o Cu, pela formação de complexos insolúveis, como por exemplo $Al_{18}Cr_2Mg_3$,¹⁵ com diâmetros médios de até 200Å. Estes complexos possuem

* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

** Departamento de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - 13560-250 - São Carlos - SP - Brasil.

a propriedade de refer vacâncias, liberando-as em determinadas temperaturas durante o tratamento térmico de envelhecimento^{8,9,12,13} e evitando a precipitação seletiva da fase η ($MgZn_2$) nos contornos de grão, que passa a se distribuir no seu interior. Promovem, ainda, alta taxa de nucleação, formação de sub-contornos¹⁴ e refino drástico da liga Al-Zn-Mg ou Al-Zn-Mg-Cu.⁹

Segundo Bampton et al.³ a taxa de aquecimento durante o processo de recristalização é de suma importância na obtenção da estrutura final.

Doherty et al.⁷ estudaram a recristalização de metais deformados a frio e concluíram que: a) algum entendimento de nucleação e recristalização deve estar baseado no completo conhecimento do estado deformado, incluindo o tamanho do subgrão, a desorientação típica dos sub-contornos, bem como o conhecimento das curvaturas da rede, tais como aquelas associadas às bandas de transição; b) a mobilidade dos contornos de grão de baixo ângulo (0° a 15°) deve ser conhecida antes que seja possível interpretar algum mecanismo de nucleação; c) a migração do contorno induzido por deformação (MCID) é mais complexa do que foi previamente suposta, e o processo de coalescência de sub-grãos nos contornos pode ser um precursor necessário da MCID; d) durante a deformação do alumínio, os ângulos entre os contornos que se encontram nas arestas dos grãos (ponto triplo) são distorcidos e o restabelecimento do equilíbrio no recozimento pode promover a nucleação.

Medidas diretas e medidas independentes das taxas de nucleação e de crescimento de grão são extremamente difíceis. Normalmente a cinética de recristalização isotérmica é expressa pela equação de Johnson-Mehl,

$$Y = A \cdot \exp(-kt)^n \quad (1)$$

sendo Y a fração recristalizada no tempo t de recozimento e n e k, constantes. Os valores de n dependem da natureza da liga, da taxa de deformação e da temperatura de recozimento. Valores de n como função de variáveis experimentais têm sido usados nos modelos de recristalização.

Considerando que as ligas com base no alumínio são tão importantes quanto o aço, com aplicações nos mais diferentes setores da indústria,¹¹ no presente trabalho foi desenvolvido um estudo de nucleação e crescimento de grão nas ligas de Al-Zn-Mg-Cu e Al-Zn-Mg-Cu-Cr com 90% de taxa de deformação a frio, para determinar as energias de ativação de nucleação e crescimento de grão.

Procedimento experimental

Obtenção das ligas e preparo dos corpos de prova utilizados neste trabalho

As ligas de alumínio foram preparadas nos laboratórios de pesquisas da Aluminum Company of Canada (ALCAN), cuja análise química encontra-se na Tabela 1

Tabela 1 - Composição química das ligas estudadas

Elem.	Liga			
	H	Zn	Mg	Cr
H	5,03	1,67	0,23	-
L	4,89	0,24	0,24	0,14

Os lingotes obtidos, com massa aproximada de 5 kg, foram desbastados em aproximadamente 0,5 cm, submetidos a um tratamento térmico de homogeneização na temperatura de 500°C durante 4 horas; a seguir, foram laminados a quente com redução da espessura até 1,0 cm e laminados a frio até 0,1 cm. Destas lâminas foram obtidos os corpos de prova com dimensões de $2 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$, que foram lixados até a lixa 600.

Obtenção dos dados para o cálculo das energias de ativação de nucleação

Os corpos de prova foram polidos e submetidos a tratamentos isotérmicos de recozimento nas temperaturas de 280°C , 290°C , 300°C e 310°C , em banho de sal fundido. A taxa de nucleação foi obtida por meio de medidas de variação da microdureza em função do tempo, em cada temperatura de recozimento. A medida que a nucleação progride, a dureza diminui até um valor constante, quando não mais existe nucleação de novos grãos.

Obtenção dos dados para o cálculo das energias de ativação de crescimento de grão

Os corpos de prova foram submetidos ao tratamento isotérmico de recozimento nas temperaturas de 377°C , 410°C , 440°C e 480°C . A seguir, estas amostras foram lixadas até lixa 1.200, polidas eletroliticamente em solução de ácido perclórico em etanol (20% em volume) nas condições de -20°C , 38 V, 200 mA/cm² durante 60 s, utilizando-se cátodo de alumínio, e posteriormente anodizadas, utilizando-se o reativo de Barker.2

As medidas do tamanho de grão foram realizadas pelo método do intercepto, utilizando-se um microscópio Neophot 30 Carl Zeiss-Jena, equipado com luz polarizada.

Resultados

A Tabela 2 mostra os valores das constantes k e n da equação de Johnson-Mehl, obtidas a partir das curvas da microdureza Vickers em função do logaritmo do tempo, para cada temperatura de recozimento. A Figura 1 mostra os gráficos para as ligas H e L obtidos a 290°C .

Temp. (°C)	H		L	
	k	n	k	n
280	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,5	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,5
290	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,5	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,5
300	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,6	$8,2 \cdot 10^{-2}$	0,8
310	$2,2 \cdot 10^{-1}$	1,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	1,0

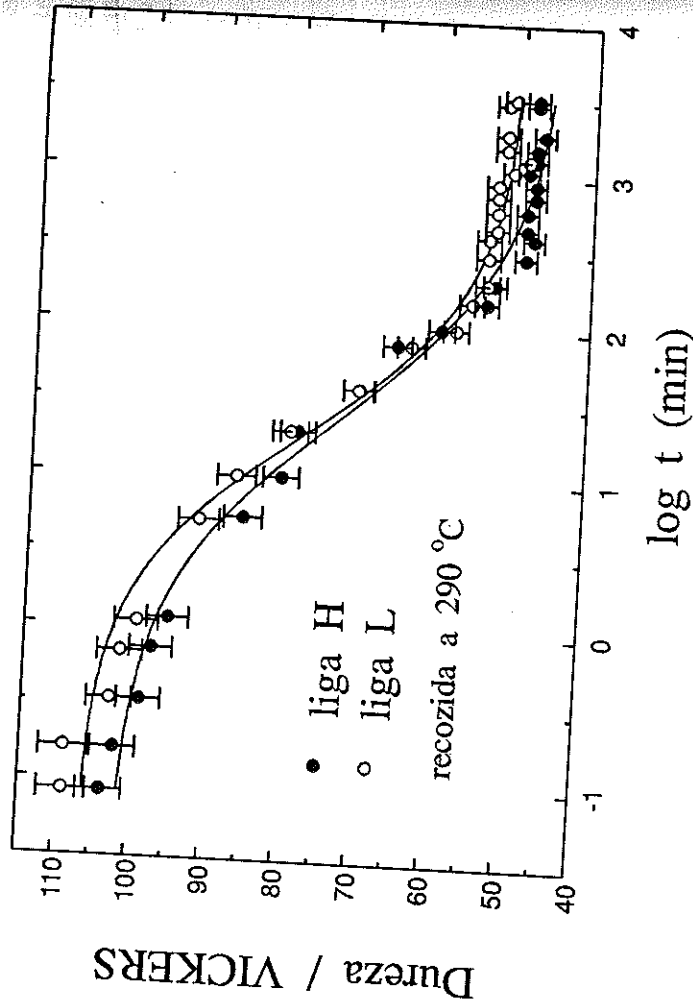


FIGURA 1 - Dureza VICKERS em função do logaritmo do tempo para as ligas H e L obtidas a 290°C.

Medidas do tamanho médio dos grãos, obtidas em diferentes tempos e temperaturas de recozimento, foram utilizadas para a construção das Figuras 2 e 3, nas quais cada ponto representa a média de 60 medidas realizadas sobre cada amostra.

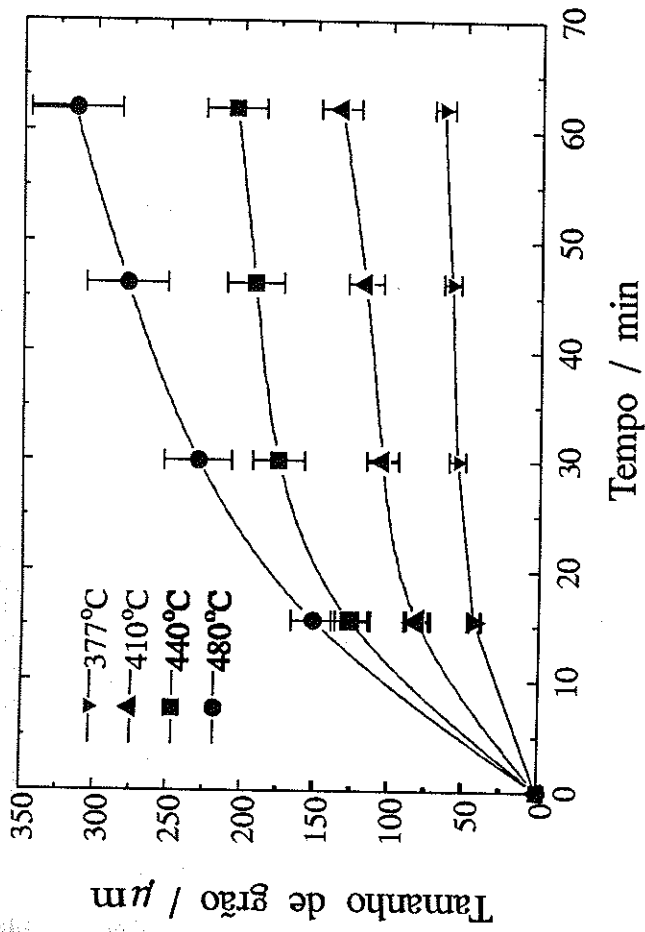


FIGURA 2 - Tamanho de grão em função do tempo nas diferentes temperaturas de recozimento para a liga H.

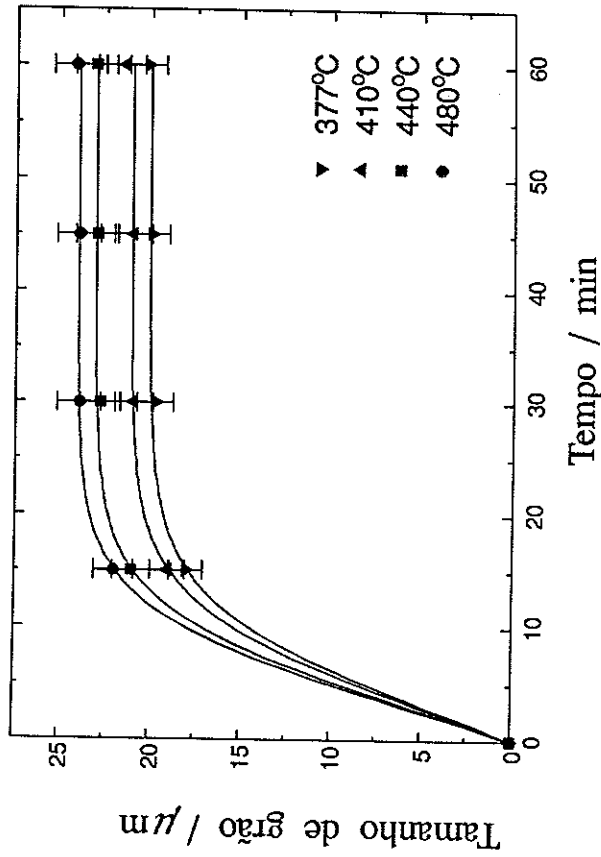


FIGURA 3 - Tamanho de grão em função do tempo nas diferentes temperaturas de recozimento para a liga L.

Resultado e discussão

A Figura 4, construída a partir do inverso dos valores da constante k e do inverso da temperatura absoluta (Tabela 1), permitiu calcular a energia de ativação de nucleação de novos grãos.

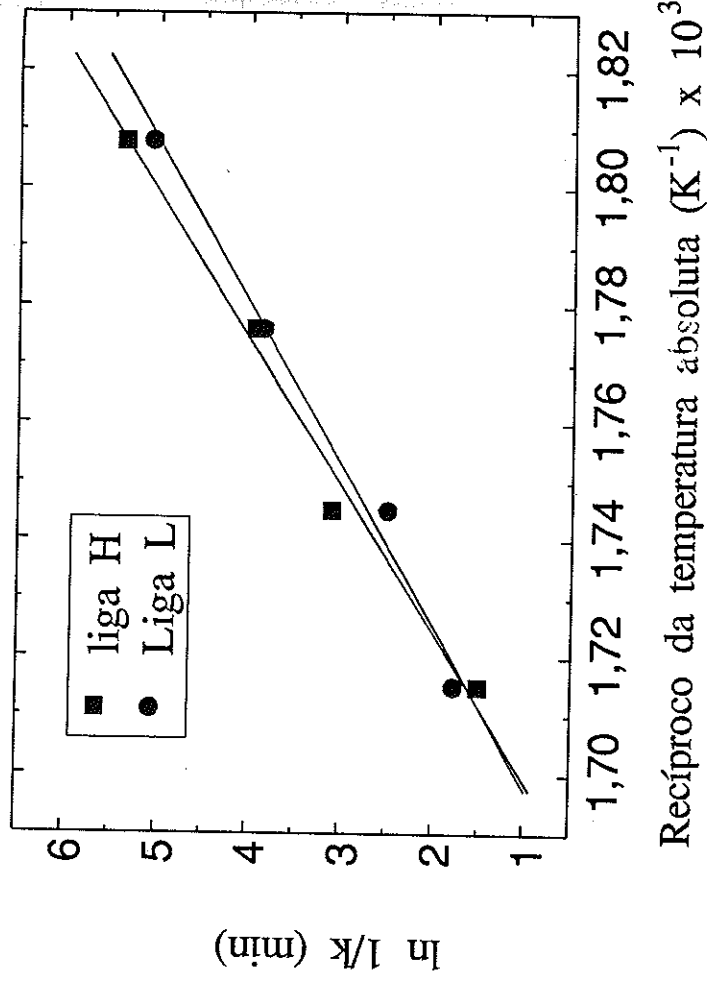


FIGURA 4 - Logaritmo natural do inverso da constante k em função do recíproco da temperatura absoluta.

Com base nos coeficientes angulares, obtidos da Figura 4, foi possível calcular a energia de ativação de nucleação nas ligas estudadas.

Aplicando-se o conceito da fração transformada Y no sentido de crescimento granular, nota-se que, das relações lineares correspondentes às ligas H e L no intervalo de 15 a 60 minutos, a taxa dy/dt é igual aos coeficientes da variável t para cada temperatura.

Portanto:

$$\left\{ \frac{dy}{dt} \right\}_T = k_T \quad (2)$$

onde k_T é a taxa de reação específica na temperatura T .
Da relação empírica preconizada por Arrhenius,

$$k_T = A \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\} \quad (3)$$

sendo A o fator frequência, e Q a energia de ativação efetiva condicional.

A equação 3 nos permitiu calcular as energias de ativação de crescimento de grão das ligas H e L, como mostra a Figura 5.

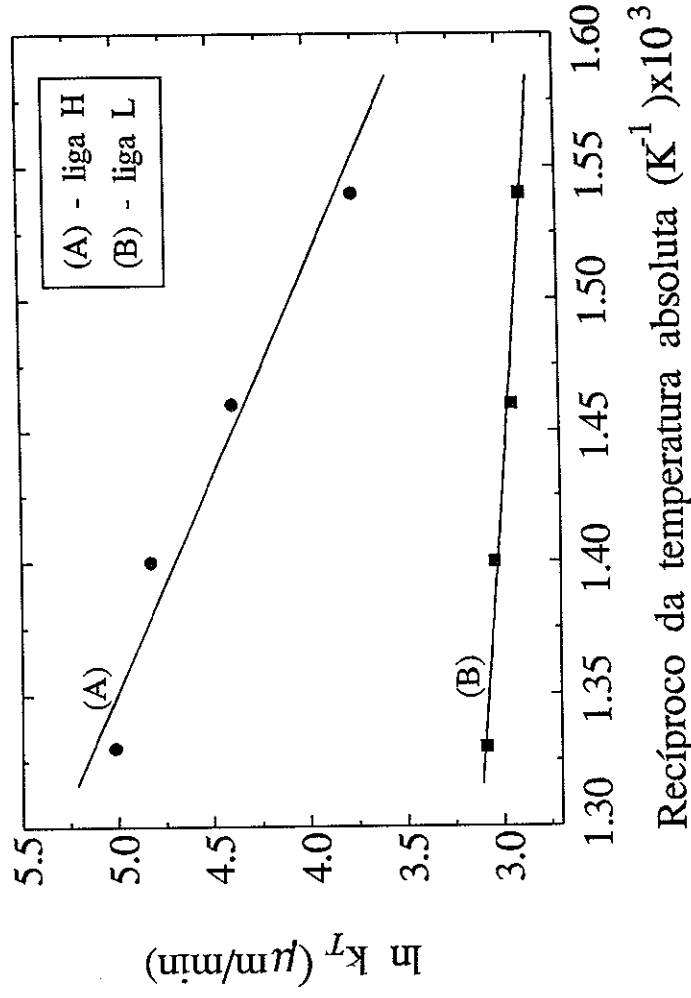


FIGURA 5 - Logaritmo natural de k_T em função do inverso da temperatura absoluta, para as ligas H e L.

Liga	E_a nucleação/kJoule/mol	E_a cresc. de grão/kJoule/mol
H	337 ± 17	83 ± 4
L	298 ± 14	9,6 ± 0,5

Nota-se que a adição de cromo na liga Al-Zn-Mg-Cu reduz drasticamente a energia de ativação de crescimento de grão, porém não altera significativamente a energia de ativação de nucleação. A existência de complexos com aproximadamente 200Å provoca intensa nucleação, mas anula praticamente a mobilidade dos contornos, reduzindo acentuadamente o tamanho de grão. A energia de movimento dos contornos de grãos, nas ligas contendo cromo, é bem menor que nas ligas sem cromo, provavelmente porque os complexos de cromo liberam as vacâncias num tempo muito curto durante o tratamento de recozimento, promovendo intensa nucleação, que favorece o refino de grão, e também barrando a movimentação do contorno de grão e a formação de uma recristalização secundária, pelo impedimento de movimento das discordâncias.

O efeito das impurezas na migração dos contornos depende de suas características, como tipo, mobilidade na matriz, potencial químico de migração e de fatores externos, como a temperatura do processo e o grau de encruamento.

Conclusão

Devido ao alto grau de deformação a frio, 90% de redução na espessura, as amostras apresentaram recristalização total.

A adição do cromo na liga produz um refino de grão, diminuindo o seu tamanho da ordem de uma potência de dez.

As energias de ativação de recristalização obtidas estão de acordo com as energias citadas na literatura.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP por bolsa de pesquisador e suporte financeiro.

CILENSE, M. et al. Recrystallization study of the Al-Zn-Mg-Cu alloy with and without Cr addition. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.20, p.79-88, 1995.

■ **ABSTRACT:** The nucleation activation energy and the grain growth energy in the Al-5.05%Zn-1.67%Mg-0.23%Cu and Al-4.98%Zn-1.65%Mg-0.24%Cu-0.14%Cr were obtained by micro hardness measurements and optical metallography. The results indicate that the Cr addition, besides the refinement of the alloy grains, introduce a well-marked change on the grain movement activation energy.

■ **KEYWORDS:** Recrystallization; grain growth; activation energy; Al-based alloys.

Referências bibliográficas

- BABA, Y. Quench-sensitivity and age-hardening of Al-Zn-Mg alloys containing trace elements. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, v.9, p.352-60, 1968.
- BARKER, L. J. Revealing the grain structure of common aluminium alloy metallographic specimens. *Trans. A. S. M.*, v.42, p.347-56, 1950.
- BAMPTON, C. C., WERT, J. A., MAHONEY, M. W. *Metall. Tran. A*, v.13A, p.193-8, 1982.
- CORDIER, H., DUMONT, C., GRUHL, W. Effect of composition and fabrication on mechanical and stress corrosion properties of high-strength Al-Zn-Mg alloys. *Metall.*, v.34, p.515-19, 1980.
- _____. The influence of structure development and stress corrosion susceptibility of the alloy Al-Zn 5.5-Mg 1.5. *Aluminium*, v.55, p.777-82, 1979.
- _____. Influence of the companion elements Cr, Mn and Cu on the strength and stress corrosion cracking behavior of the weldable alloy Al-zn5-Mg1.7. *Metall.*, v.36, p.33-40, 1982.
- DOHERTY, R. D., CAHN, R. W. Nucleation of new grains recrystallization of cold-worked metals. *J. Less-Common Metals*, v.28, p.279-96, 1972.
- DOIG, P., FLEWITT, P. E. J. Segregation of chromium to prior austenite boundaries during quenching of 2 1/4% chromium and 1% molibdenium steel. *Acta Metall.*, v.29, p.1983, 1981.
- GÄRLIPP, W., SAIMOTO, S., SANTOS, H. M. Método de medida do grau de resistência à corrosão sob tensão nas ligas de Al-Zn-Mg por meio de ensaios de tração. In: SEMINÁRIO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 1987, Belo Horizonte, p.33-4.
- LIVAK, R., PAPAZIAN, J. M. Effect of copper on precipitation and quench sensitivity of Al-Zn-Mg alloys. *Scr. Metall.*, v.18, p.483-8, 1984.
- NETO, H. L. Novos materiais metálicos. *INF. I. N. T.*, v.19, p.5-7, 1987.
- RAGHAVAN, M., KOO, D.Y. High resolution microstructural and microanalytical characterizations. *Norelco Reporter*, v.28, n.2, p.6-13, 1981.
- SMITH, W. F., GRANT, N. J. Effects of chromium and copper additions on precipitation in Al-Zn-Mg alloys. *Metall. Trans.*, v.2, p.1333-40, 1971.

- 14 THOMAS, G., NUTTING, J. The ageing characteristics of aluminium alloys: electron-microscope studies of alloys based on the aluminium system. *J. Inst. Met.*, v. 88, p. 81-90, 1959.
- 15 YOSCHIDA, H., BABA, Y. The role of zirconium to improve strength and stress-corrosion resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, v. 23, p. 620-30, 1982.

Recebido em 17.2.1995.

Aceito em 29.3.1995.