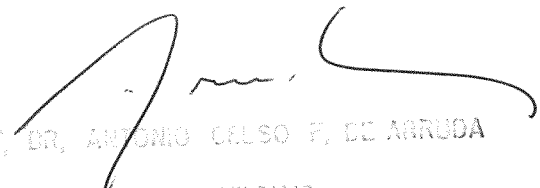


Este exemplar corresponde a
edição final da tese de finalidade por
ter sido aprovada pela comissão julgadora
em 15/05/85


PROF. DR. ANTONIO CELSO F. DE ARRUDA
DEM FFO UNICAMP

Prof. Dr. Celso F. de Arruda

INTERAÇÃO ENTRE PRECIPITAÇÃO E RECRISTALI-

ZAÇÃO EM UMA LIGA DE ALUMÍNIO DA SÉRIE 3000

057/85

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

INTERAÇÃO ENTRE PRECIPITAÇÃO E RECRISTALI-
ZAÇÃO EM UMA LIGA DE ALUMÍNIO DA SÉRIE 3000

Fernando Cerqueira Pimenta Jr.

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO CELSO FONSECA DE ARRUDA

Trabalho apresentado à comissão de pós-
graduação da Faculdade de Engenharia de
Campinas, como parte dos requisitos pa-
ra a obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA.

- 1985 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Rosângela

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Aos professores, Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda e Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação e incentivo que tornaram este trabalho possível.

Ao Dr. Ronald Lesley Plaut pelo estímulo e facilidades dispensadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A.

Ao Dr. Paulo Iris Ferreira pela permissão na utilização dos laboratórios do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela decisiva colaboração nos trabalhos de microscopia eletrônica de transmissão.

A colega Rejane Aparecida Nogueira pelo empenho nos trabalhos de microsonda eletrônica.

A colega Egle Conforto pela atenção e interesse nos serviços de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos, Eider Alberto Simielli e José Luiz Atanásio Filho pelo constante interesse, entusiasmo e colaboração.

Ao Dr. Hêlio Goldstein pela permissão na utilização dos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP.

À Sra. Rita Helena Buso Jacón pelo auxílio prestado nos trabalhos de metalografia.

À Srta. Maria Cecília Candeias pelo cuidado na organização - e no levantamento das referências bibliográficas.

Aos Srs. Reginaldo Mariano, Francisco Wada e Sra. Luzinete - Pereira Barbosa pela presteza no encaminhamento dos serviços fotográficos.

Ao amigo Newton V. Cassiolato pela paciente revisão ortográfica do texto.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Mecânica da FEIS / UNESP, pela ajuda dispensada a este trabalho.

E ã todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Interação entre precipitação e recristalização em uma liga de alumínio da série 3000

Fernando Cerqueira Pimenta Jr.

Resumo

A liga de alumínio 3003 (Al-Mn-Fe-Si) é uma liga endurecível por dispersão de precipitados rígidos e incoerentes. A caracterização das fases presentes foi feita com o auxílio de várias técnicas complementares. A fração volumétrica e tamanho dos precipitados, assim como o tamanho de grão da fase matriz foram determinados por metalografia quantitativa. A estrutura cristalina das fases presentes foi estudada por difração de raios X na superfície polida (no caso da matriz) e no resíduo extraído (no caso dos precipitados). A composição das fases foi estudada com auxílio de análise de raios X por comprimento de onda em uma microsonda eletrônica. Foram identificadas três fases: a matriz, precipitados de $Al_6(Mn,Fe)$ e precipitados de $\alpha-Al-Fe-Mn-Si$.

Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos iniciais: solubilização parcial a $630^{\circ}C$ por duas horas com resfriamento rápido em água e estabilização a $370^{\circ}C$ por dez horas com resfriamento ao ar. A fração volumétrica de precipitados era, $3,5 \pm 1,4\%$ no tratamento de solubilização a $630^{\circ}C$ e $3,9 \pm 1,1\%$ no tratamento de estabilização a $370^{\circ}C$. Após os tratamentos prévios todas as amostras foram deformadas por laminação com graus de redução que variaram de 0,1

a 0,7. As amostras encruadas sofreram então vários tratamentos térmicos para a ocorrência de recuperação e/ou recristalização. A ocorrência de recristalização foi acompanhada à nível de microscopia ótica utilizando-se a técnica de luz polarizada. A evolução da sub-estrutura de discordâncias foi acompanhada por microscopia eletrônica de transmissão. Em todas as amostras foram feitas medidas de microdureza Vickers.

As amostras previamente tratadas a 630°C apresentaram encruamento mais acentuado que as amostras previamente estabilizadas a 370°C para todos os graus de redução. As amostras tratadas a 630°C e encruadas apresentaram uma distribuição de discordâncias mais uniforme, com células menos definidas e alguns anéis, comparadas com as amostras estabilizadas. Acredita-se que o maior encruamento apresentado pelas amostras previamente solubilizadas se deva a duas causas: i) anéis de discordância imóveis formados durante o resfriamento e ii) supersaturação de soluto causando endurecimento por solução sólida.

As amostras previamente solubilizadas embora apresentassem um encruamento maior tiveram a recristalização sensivelmente atrasada em comparação com as amostras estabilizadas. Dois efeitos podem explicar este comportamento: i) a distribuição de discordâncias das amostras previamente solubilizadas era pior do ponto de vista de nucleação de novos grãos e ii) a reprecipitação durante o recozimento dificultou o rearranjo dos sub-grãos e sua evolução em interfaces de alto ângulo e alta mobilidade.

O tamanho de grão recristalizado das amostras previamente solubilizadas é mais fino que o das amostras estabilizadas. Partículas finas reprecipitadas dificultando a migração de frentes de recristalização poderiam ser responsáveis por este efeito.

Foi mostrado que por meio da seleção de tratamentos mecanotérmicos adequados, a liga 3003 pode ter sua faixa de aplicação ampliada, em termos de resistência mecânica e estabilidade de estrutura encruada com a temperatura.

Interaction between precipitation and recrystallization on a aluminium alloy with dispersed particles

Fernando Cerqueira Pimenta Jr

Summary

The aluminium alloy series number 3003 (Al-Mn-Fe-Si) is an alloy dispersion hardened through incoherent and rigid precipitates. The identification of the phases present in the alloy has been carried out with the help of several complementary techniques. The volume fraction, the precipitates size and the grain size of the matrix have been assessed through quantitative metallography.

The crystalline structure of the phases has been studied with X-ray diffraction on the polished surface (phase matrix) and in the eletrochemically isolated residues (in the precipitates). The comparison of the phases has been studied with help of wave lenght X-ray analisis in a eletronic microprobe. Three phases have been identified: matrix, precipitates of $Al_6(Mn,Fe)$ and $\alpha-Al-Fe-Mn-Si$.

Partial solubilization at $630^{\circ}C$ for two hours followed by water quenching and stabilization at $370^{\circ}C$ for ten hours followed by air cooling have been carried out as initial thermal treatments.

The volume fraction of precipitates has been of: $3,5 \pm 1,4$ percent at $630^{\circ}C$ and $3,9 \pm 1,1$ percent at $370^{\circ}C$,

for the above mentioned thermal treatments.

These samples were deformed with truth deformation (rolling) varying between 0,1 to 0,7, following they have been submitted to different thermal treatments in order to study the occurrence of recovery and recrystallization. The later has been observed through polarized light optical microscopy. The evolution of dislocation substructure has been observed through transmission electron microscopy. Vickers microhardness has been assessed in all samples.

The samples treated at 630°C showed higher hardness values than those treated at 370°C for all levels of strain. The samples treated at 630°C and rolled showed a more uniform dislocation distribution, associated with worse defined cells and some loops of dislocation, when compared with the samples treated at 370°C . It is suggested that the higher hardness associated with the solubilized samples is due to two main reasons: i) sessile loops formed during quenching, ii) hardening through solid solution.

The samples previously solubilized although showing higher hardness, presented a significantly retarded recrystallization when compared with stabilized samples. Such behaviour could be explained through: i) The dislocation distribution on the solubilized samples was poor regards to the nucleation of new grains and ii) the reprecipitation during annealing hindered the subgrain distribution ant its evolution to high angle and high mobility interfaces.

The recrystallized grain sizes of the solubilized samples is smaller than on the stabilized ones. It is

suggested that such effect could be associated with small reprecipitation particles wich could hinder the migration at the recrystallization front.

It has been shown that through a selected Thermo-Mechanical-Treatment, the 3003 alloy could have its application enhanced with regards the strenght and structure stability to higher the temperature.

ÍNDICE

	Pag.
CAPÍTULO I	01
INTRODUÇÃO	01
1.1. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS PUROS	01
1.1.1. Recuperação.....	02
1.1.2. Recristalização descontínua	03
1.1.2.1. Nucleação	03
1.1.2.2. Crescimento	07
1.2. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS..	07
1.2.1. Forças atuantes na frente de reação.	08
1.2.2. Recristalização contínua ou recupera ção controlada pelo coalescimento da dispersão	15
1.2.3. Recristalização de ligas com disper são de precipitados	17
1.2.4. Ordem de ocorrência de precipitação e recristalização	18
1.3. INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO NA RECRISTALIZAÇÃO.	20
1.3.1. Ancoramento de discordâncias, sub- grãos e contornos de grão por partí- culas	21
1.3.2. Influência do tamanho de partícula na densidade de discordâncias e sub-	

	Pag.
estrutura de deformação.....	22
1.3.3. Influência do espaçamento interpartí- culas	23
1.3.4. Influência do tamanho da partícula, es- paçamento interpartículas e densidade de discordâncias na recristalização..	25
CAPÍTULO II	28
OBJETIVOS DO TRABALHO	28
CAPÍTULO III.....	30
MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. MATERIAL	30
3.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	30
3.2.1. Tratamentos térmicos	30
3.2.2. Deformação	31
3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL	32
3.3.1. Preparação metalográfica	32
3.3.2. Microscopia ótica	33
3.3.2.1. Iluminação convencional	33
3.3.2.2. Iluminação com luz polariza- ção	34
3.3.2.3. Metalografia quantitativa ..	36
3.3.2.3.1. Medidas de tama- nho de grão.....	36
3.3.2.3.2. Medida da fração	

	volumétrica de precipitados.....	36
	3.3.2.3.3. Medida do diâmetro médio de precipitados	37
	3.3.2.4. Medidas de microdureza	37
	3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão	38
	3.3.3.1. Preparação de amostras.....	38
	3.3.3.2. Observação das amostras.....	39
	3.3.4. Difração de Raios X	39
	3.3.5. Microsonda eletrônica	40
	CAPÍTULO IV	42
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
	4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES	42
	4.1.1. Quantidade das fases presentes	43
	4.1.2. Tamanho das fases presentes	44
	4.1.3. Estrutura cristalina das fases	48
	4.1.3.1. Fase matriz	48
	4.1.3.2. Precipitados	49
	4.1.4. Composição dos precipitados	51
	4.2. RECRISTALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO.....	53
	4.2.1. Tratamentos térmicos iniciais	53
	4.2.2. Conformação mecânica	53
	4.2.3. O estado encruado	54
	4.2.3.1. Endurecimento por solução sólida	54

	Pag.
lida.....	55
4.2.3.2. Endurecimento por partículas	56
4.2.3.3. Efeito do resfriamento rápido.....	59
4.2.3.4. Tamanho de grão	64
4.2.4. Tratamentos térmicos das amostras encruadas	66
4.2.4.1. Efeito do tempo na recristalização	75
4.2.5. Efeito da temperatura na recristalização.....	78
4.2.5.1. Medidas de tamanho de grão..	81
4.2.6. Consequências de interesse tecnológico.....	83
CAPÍTULO V	84
CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Este trabalho aborda a interação entre recristalização e precipitação em uma liga de alumínio contendo partículas de segunda fase.

Inicialmente conceitua-se recristalização descontinua como um fenômeno de nucleação e crescimento. A recristalização neste caso se dá por meio do movimento de contornos de alto ângulo, independente do fato deste contorno pré-existir ou se formar durante o recozimento. Em seguida discute-se tanto as forças que atuam sobre estes contornos facilitando seu movimento (potencial termodinâmico), como as forças retardadoras. Posteriormente aborda-se a recristalização contínua ou recuperação controlada pelo coalescimento de partículas dispersas. Finalmente é discutida a influência do tamanho e espaçamento das partículas no estado encruado e na recristalização.

1.1. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS PUROS

A deformação de um metal altera a maioria de suas

propriedades. Após a deformação o metal apresenta-se no estado chamado encruado. Este estado se caracteriza por uma densidade de defeitos microestruturais alta em comparação com a densidade de defeitos do material recozido.

O rearranjo e a eliminação de defeitos durante o recozimento conduzindo à formação de novos cristais de orientação diferente daquela da matriz da qual eles se originaram, chama-se recristalização descontínua.

A evolução do estado encruado ao estado recristalizado é marcada por várias etapas frequentemente simultâneas: recuperação, nucleação e crescimento.

1.1.1. Recuperação

O recozimento de um metal encruado pode levá-lo a um estado onde ocorre recuperação parcial das propriedades, por exemplo: diminuição da dureza, modificação da resistividade elétrica.

No processo de recuperação pode-se ter diminuição da energia interna por meio de: recombinação de intersticiais e lacunas, pequenos rearranjos de discordâncias reduzindo seus campos de tensões elásticas, aniquilamento de discordâncias de sinais opostos e arranjos de discordâncias formando subcontornos.

1.1.2. Recristalização descontínua

A recristalização descontínua é definida como a eliminação de defeitos através da migração de contornos de alto ângulo. A recristalização descontínua se dá por nucleação e crescimento de novos grãos livres de deformação.

Isto permite entender recristalização como o processo no qual alguns grãos de uma dada fase são substituídos por grãos de mesma fase com maior perfeição e menor energia.

1.1.2.1. Nucleação

A formação de um núcleo de recristalização é termodinamicamente possível, uma vez que o aumento de energia devido à criação da interface núcleo/matriz é compensado pelo abaixamento da energia devido à eliminação de defeitos. Os locais preferenciais de nucleação dos novos grãos se situam sobre as zonas de grande deformação. Vários modelos de nucleação podem ser encontrados na literatura^(1,2).

- Nucleação por crescimento de sub-grão

Este modelo foi proposto independentemente por Cahn⁽³⁾ e Beck⁽⁴⁾, sendo sintetizado por Cottrell⁽⁵⁾.

Neste modelo o aparecimento do núcleo de recristalização se dá pelo crescimento de sub-grãos. Este crescimento de sub-grão leva a um aumento da desorientação (ou ener-

gia) com conseqüente aparecimento de contornos de alto ângulo, os quais apresentam alta mobilidade.

Este modelo é também conhecido por modelo de poligonização, uma vez que se propõe que a formação dos sub-contornos se dê por poligonização. (vide fig. 1)

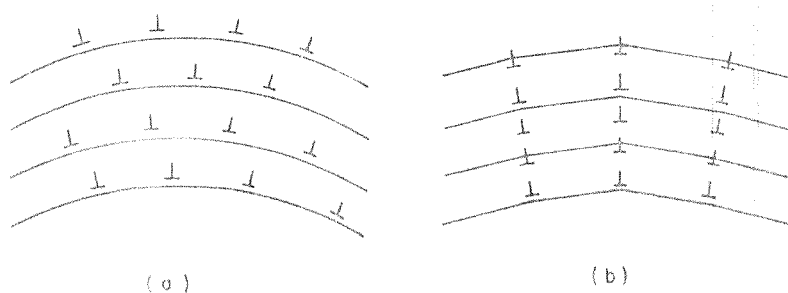


Figura 1 - Representação esquemática do processo de poligonização⁽³⁾: a) arranjo ao acaso de discordâncias em cunha no cristal encruado e b) alinhamento de discordâncias dando origem a sub-contornos.

- Nucleação por coalescimento do sub-grão

O coalescimento de dois ou mais sub-grãos foi observado por Fujita⁽⁶⁾. Os mecanismos deste coalescimento foram estudados por Hu⁽⁷⁾ e Li^(8,9). Eles observaram que pode haver coalescimento de dois sub-grãos vizinhos pela rotação de um deles (vide fig. 2). Esta rotação torna suas redes cristalinas paralelas entre si, eliminando o sub-contorno.

Há transferência de discordâncias do sub-contorno que está desaparecendo para os sub-contornos vizinhos. Este novo sub-grão é maior que os anteriores e alguns de seus contornos podem atingir altas desorientações e portanto al-

ta mobilidade. (vide fig. 3)

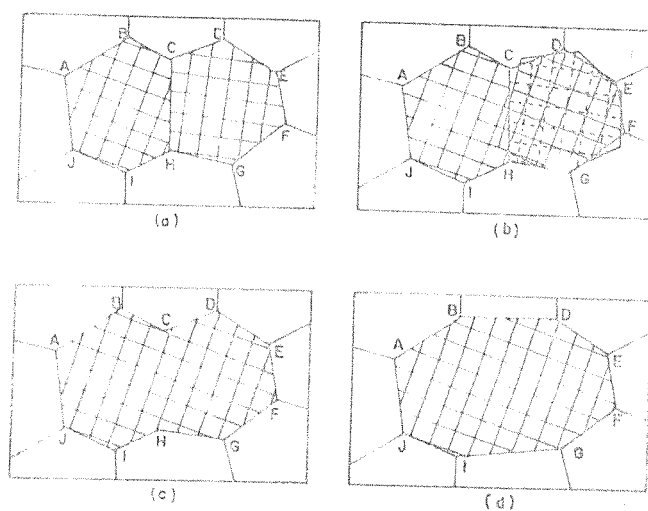


Figura 2 - Representação esquemática de nucleação por coalescimento do sub-grão⁽⁸⁾: a) subestrutura antes do coalescimento, b) um dos sub-grãos sofre rotação, c) a estrutura de sub-grão logo após o coalescimento e d) a estrutura de sub-grão final após a migração de sub-contornos.

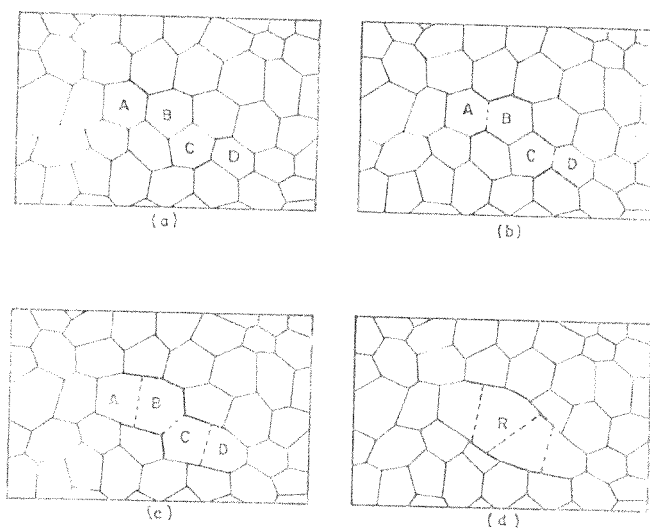


Figura 3 - Representação esquemática da formação de um núcleo de recristalização por coalescimento do sub-grão⁽⁷⁾: a) estrutura de sub-grão antes da nucleação, b) coalescimento dos sub-grãos A com B, e C com D, c) coalescimento de B com C e d) formação de um núcleo com contornos de alto ângulo.

- Nucleação novos grãos por migração de contorno pré-existente induzida por deformação

Este mecanismo foi observado inicialmente em microscopia ótica por Beck e Sperry⁽¹⁰⁾, e posteriormente em microscopia eletrônica por Bailey e Hirsch^(11,12,13) que formularam matematicamente o modelo.

Regiões de um contorno migram, projetando-se do grão menos deformado para o grão mais deformado. Isto leva a uma redução na energia interna, que é equivalente à diferença entre a energia liberada na região varrida pelo contorno e a energia referente ao aumento de superfície do contorno. O potencial termodinâmico para esta migração é, no caso mais simples, a diferença entre os valores de energia armazenada. (vide fig. 4)

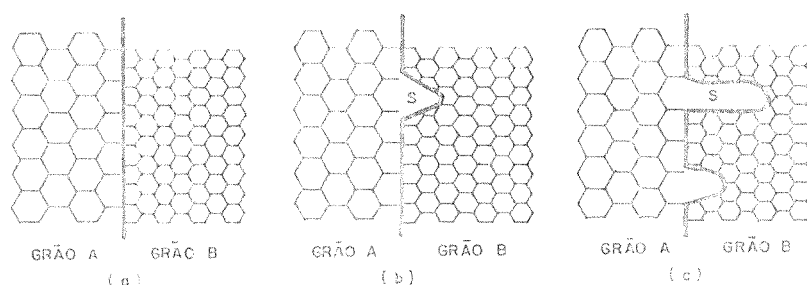


Figura 4 - Representação esquemática do aparecimento de núcleos de recristalização por migração induzida por deformação.⁽¹⁰⁾

1.1.2.2. Crescimento

Nas condições de recozimento isotérmico, a recristalização primária apresenta um tempo de incubação devido ao crescimento de embriões até o tamanho crítico de estabilidade.

O crescimento das regiões livres de deformação se dá pela migração de contornos de alto ângulo eliminando defeitos ou, em outras palavras, pelo movimento de átomos da região deformada junto à interface, para a região recristalizada.

1.2. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS

As adições de impurezas levam a três tipos de ligas do ponto de vista de recristalização: a) as impurezas ou elementos de liga encontram-se em solução sólida; b) os elementos de liga ou impurezas encontram-se na forma de precipitados de segunda fase; c) os elementos de liga encontram-se na forma de uma segunda fase e a fração volumétrica desta segunda fase é alta.

A separação entre b) e c) em dois tipos deve-se ao fato de que no tipo b) se estuda recristalização da fase matriz, geralmente mais dútil, considerando-se o precipitado indeformável. É o caso das ligas Al-Cu superenvelhecidas, Al-Fe-Si, Al-Mn-Fe-Si.

Nas ligas tipo c) considera-se que as duas fases deformam-se, geralmente de maneira diferente e recristalizam-se obedecendo a cinéticas diferentes: é o caso dos latões α - β , por exemplo.

Em seguida discutiremos as forças que agem em um contorno de grão móvel e seu efeito no potencial termodinâmico para a recristalização.

1.2.1. Forças atuantes na frente de reação

Durante a recristalização um contorno de grão está sujeito a uma somatória de forças " ΣF " que, combinada com a mobilidade " m " do contorno, determina a velocidade de crescimento " v " da frente de recristalização.

$$V = m \cdot \Sigma F \quad (1)$$

A mobilidade do contorno depende fortemente da temperatura, da orientação relativa dos dois grãos e da estrutura do contorno de grão, sendo afetada também por impurezas segregadas neste contorno.

Para que a interação entre recristalização e precipitação possa ser mais facilmente entendida, é conveniente separar cada uma das forças que atuam no contorno. Por outro lado estas forças podem ser divididas em dois grupos: forças que favorecem o movimento do contorno e forças que dificultam o movimento do contorno.

A figura 5 mostra esquematicamente os processos que podem levar a uma redução na energia livre em ligas supersaturadas e deformadas por meio da migração de um contorno de grão. (14)

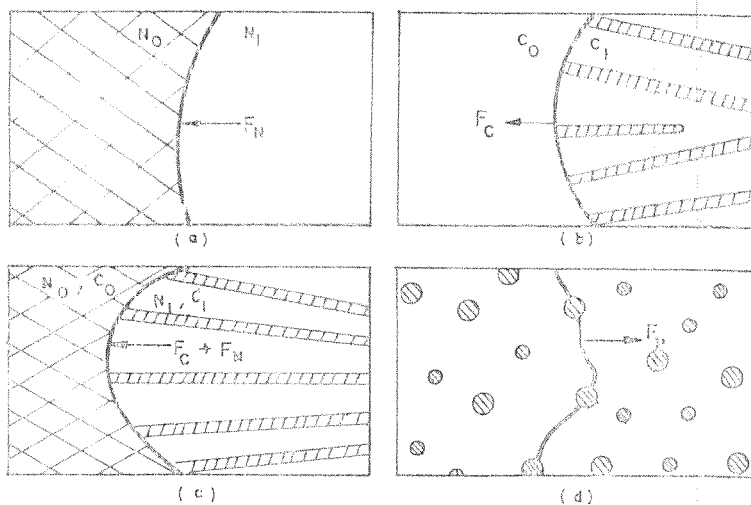


Figura 5 - Representação esquemática das forças que agem na frente de reação (14): a) recristalização descontínua: um contorno de grão serve como frente de reação e reduz a densidade de discordâncias de N_0 para N_1 ; b) precipitação descontínua: um contorno de grão serve como frente de reação e reduz a supersaturação de C_0 para C_1 ; c) precipitação descontínua combinada com recristalização: ambas, a densidade de discordâncias N_0 e a concentração C_0 são reduzidas para N_1 e C_1 , respectivamente; d) partículas dispersas exercendo uma força retardadora na migração do contorno.

- Potencial termodinâmico " F_N " devido à eliminação de defeitos

Quando um contorno de grão varre uma região deformada, como uma frente de recristalização, deixa atrás de si uma região com densidade de discordâncias muito mais baixa.

O ganho em energia livre por unidade de volume varrido pelo contorno de grão, isto é, o potencial termodinâmico é dado por:

$$F_N = G b^2 (N_O - N_L) \quad (2)$$

onde " G " é o módulo de cisalhamento, " b " é o vetor de Burgers, e " N_O " e " N_L " são, respectivamente, as densidades de discordâncias nas regiões deformada e recristalizada. Para metais altamente deformados " F_N " é da ordem de 10^7 N.m^{-2} . Se o material apresentar uma microestrutura recuperada, isto é, com sub-grãos bem definidos, " F_N " é da ordem de 10^6 N.m^{-2} .

- Potencial termodinâmico " F_C " devido à precipitação descontínua

Neste caso um potencial termodinâmico adicional aparece devido à decomposição descontínua na solução supersaturada na frente de recristalização ou devido à transformação de partículas metaestáveis em partículas estáveis pela passagem do contorno. O potencial termodinâmico pode ser

calculado tomando-se a diferença de energia livre entre o cristal supersaturado onde a decomposição ocorreu, Δg_C , e a energia interfacial consumida pelas partículas Δg_O . Assim:

$$F_C = \frac{1}{v} \Delta g_C - \frac{1}{v} \Delta g_O \quad (3)$$

onde
$$\frac{\Delta g_O}{v} = 2f \frac{\sigma}{\lambda} \quad (4)$$

v é o volume molar, f a fração volumétrica dos precipitados lamelares, λ é o espaçamento interlamelar e σ a energia interfacial.

Para concentrações C_O pequenas e solubilidade desprezível à T_A , Δg_C pode ser dado pela seguinte equação:

$$\Delta g_C \approx R(T_A - T_1) C_O \ln C_O \quad (5)$$

com C_O = concentração antes da passagem da frente de reação,

T_1 = temperatura de solubilização para a concentração de soluto C_O

T_A = temperatura de recozimento.

A decomposição completa até a concentração de equilíbrio C_1 , só é aproximada em baixas velocidades de reação. Geralmente a decomposição dá-se para C_1^* de modo que $C_1 < C_1^* < C_O$.

Se um contorno de grão migra sob a ação de apenas uma força " F_C ", o processo é dito precipitação descontínua.

Se se adotar que " F_N " e " F_C " são de mesmo sinal, é possível a ocorrência da reação descontínua em uma solução sólida supersaturada e deformada, onde as discordâncias se aniquila-
rão e, simultaneamente, a supersaturação se reduzirá.

- Efeito retardador da segregação

Uma força retardadora " F_S " devido à segregação no contorno de átomos de soluto presentes na solução sólida pode ser expressa por⁽¹⁵⁾:

$$F_S = N_a \mu_o C_{eff}(V) \quad (6)$$

onde N_a = número de átomos por unidade de volume,
 μ_o = energia de vínculo (binding) entre o contor-
no de grão e átomos de soluto,
 $C_{eff}(V)$ = concentração efetiva no contorno de grão que
se move a velocidade " V ".

Em altas velocidades, C_{eff} é pequeno, pois a se-
gregação de equilíbrio não é alcançada. Portanto, a força
de arraste é mais efetiva em velocidades mais baixas, nas
quais os átomos podem se mover atrás do contorno que migra
e, desse modo, exercer sua força retardadora.

- Efeito retardador de partículas precipitadas

Partículas de segunda fase precipitadas previamen-
te (vide item 1.2.4.) exercem uma força retardadora ao movi

mento do contorno de grão.

Segundo Zener⁽¹⁶⁾, a força que um precipitado esférico exerce num contorno dificultando seu movimento, pode ser deduzida utilizando-se a figura 6.

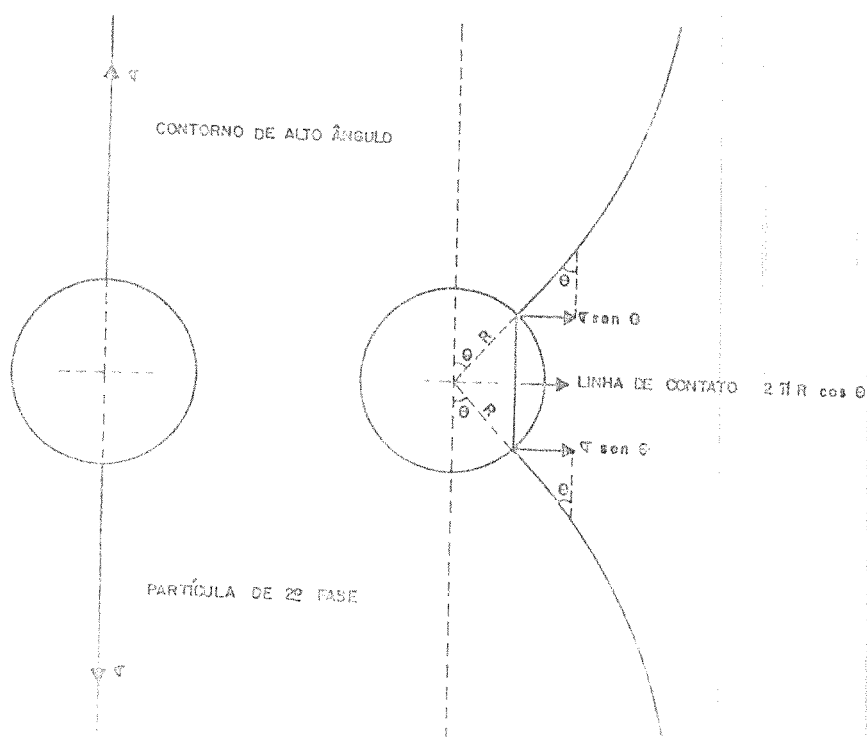


Figura 6 - Interação de contorno de alto ângulo em partícula de 2a. fase⁽¹⁶⁾.

Esta força é igual a $2\pi r \sigma \cos \theta \cdot \sin \theta$, onde σ é a energia de superfície do contorno. Esta força é máxima para $\theta = 45^\circ$, portanto $F_p \text{ max} = \pi r \sigma$.

Se f é a fração em volume da fase dispersa (supondo partículas esféricas e uniformes de raio r), 1 cm^2 de contorno intercepta $3f/2\pi r^2$ partículas.

Desse modo a força resistente total máxima por unidade de área de contorno é:

$$F_p = 3\sigma f/2r$$

(7)

A resistência ao movimento de contorno exercida pelas partículas, é proporcional ao fator f/r , isto é, tanto maior quanto mais fina for a dispersão.

Os trabalhos recentes sobre a interação entre contorno de alto ângulo e partículas de segunda fase (17,18) mostram que o tratamento original feito por Zener dá um valor inferior para a resistência imposta por partículas à migração dos contornos.

Além disto, a equação de Zener assume uma distribuição uniforme de partículas. Se as partículas estiverem preferencialmente nos contornos de grão a equação não é válida, sendo a força retardadora maior que a calculada.

A condição necessária para a ocorrência de recristalização descontínua, isto é, para a migração de uma frente de recristalização é:

$$F_N + F_C > F_P + F_S$$

(8)

Deve-se enfatizar que é irrelevante qual combinação de forças é responsável pela migração dos contornos de alto ângulo. O essencial é que se a somatória de forças não superar um determinado valor crítico o contorno não se moverá.

1.2.2. Recristalização contínua ou recuperação controlada pelo coalescimento da dispersão

Conforme foi visto, para que haja recristalização descontínua, é necessário que o potencial termodinâmico para a recristalização suplante os efeitos retardadores dos precipitados e segregação, além da disponibilidade de um contorno de alto ângulo, isto é, de alta mobilidade. Esta frente de reação pode ser um contorno de grão já existente antes da deformação ou um contorno resultante do rearranjo de discordâncias durante o recozimento. Para metais puros, a energia de ativação para o rearranjo de discordâncias por escalagem ("climb") é da ordem de grandeza da energia de ativação para a auto-difusão. Contudo, quando ocorre segregação de átomos de impurezas ou precipitação preferencial de partículas em discordâncias, pode haver um aumento de mais de uma ordem de grandeza na energia de ativação para o rearranjo de discordâncias.

Na ausência de contornos de grão móveis, ou caso estejam fixos por precipitação preferencial, não haverá recristalização pela formação e migração de uma frente de reação.

Neste caso a eliminação de defeitos (discordâncias, sub-contornos) será controlada exclusivamente pela precipitação e coalescimento das partículas.

A precipitação de partículas reduz a segregação nas discordâncias e assim facilita seu rearranjo. Estudos de microscopia eletrônica mostram que o rearranjo posterior

de discordâncias é controlado pelo coalescimento das partículas grandes e a dissolução das pequenas liberando discordâncias e sub-contornos, conforme ilustra a figura 7.

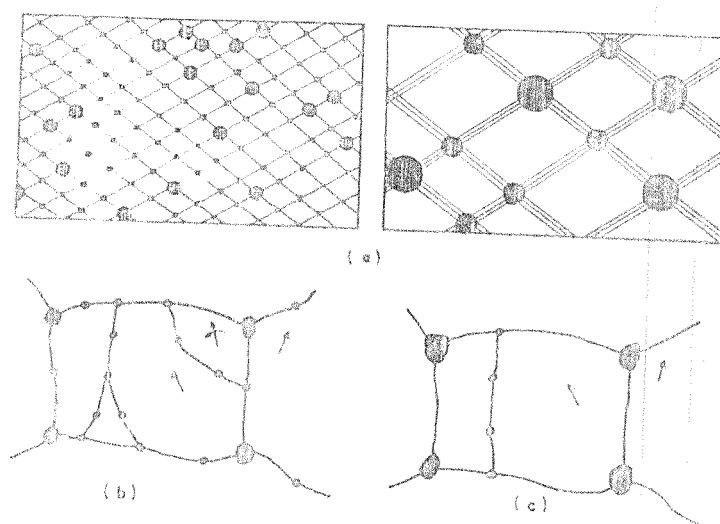


Figura 7 - Esquema da recristalização contínua⁽¹⁴⁾: a) nenhum contorno de grão é capaz de mover-se como frente de recristalização. Aniquilação e rearranjo das discordâncias são controladas pelo crescimento das partículas. Formam-se os sub-grãos e seu tamanho e diferença de orientação aumentam (indicado pela espessura das linhas); b) contornos de sub-grão são ancorados pelas partículas; c) depois da dissolução das partículas menores, um sub-grão pode soltar-se pela movimentação do ponto triplo (esquerda) ou por rotação do sub-grão (direita) indicado pelas flechas.

A dissolução de uma partícula em um nó torna possível o movimento das discordâncias neste nó, enquanto as demais ainda permanecem ancoradas pelas partículas. Este processo continua à medida em que as partículas vão se dissolvendo e liberando os contornos de sub-grão. O ta-

manho dos sub-grãos e a desorientação entre eles aumentam. O crescimento pode prosseguir enquanto as condições para a ocorrência de recristalização descontínua ainda não tiverem sido satisfeitas. Tal processo conduz, sem nenhuma migração de frentes de recristalização, a uma estrutura que difere da estrutura descontinuamente recristalizada apenas na distribuição de tamanhos de grão, partículas e na textura⁽¹⁹⁾.

1.2.3. Recristalização de ligas com dispersão de precipitados

Neste tipo de ligas, segundo a literatura, existem casos em que a presença de dispersão de precipitados atrasou a recristalização^(20,21,22,23), e casos onde esta foi acelerada^(24,25), em relação à solução matriz isenta de precipitados.

Doherty e Martin^(26,27,28,29) em trabalhos com ligas Al-Cu com várias porcentagens de cobre e várias dispersões de precipitados, em monocristais e policristais, mostraram que: a) Em uma matriz contendo dispersão grosseira de precipitados, a recristalização dava-se mais rapidamente do que no caso de solução sólida; b) Com dispersões finas de precipitados, a recristalização era cada vez mais retardada até se tornar mais lenta que a recristalização da solução sólida; c) Um decréscimo de quatro vezes na distância livre média entre precipitados aumentava o tamanho de grão final de 10^3 vezes.

É interessante discutir a ordem de ocorrência da recristalização de soluções sólidas supersaturadas e a precipitação de partículas destas soluções, uma vez que as partículas precipitam na mesma faixa de temperatura em que a recristalização pode ocorrer. Havendo, portanto, influência mútua, a precipitação de partículas dificulta o rearranjo das discordâncias, a formação de frentes de recristalização e sua subsequente migração. Existem muitos trabalhos recentes sobre este assunto. (30-33)

1.2.4. Ordem de ocorrência de precipitação e recristalização

Para se obter um quadro geral das condições nas quais existe a influência mútua entre precipitação e recristalização, considerar-se-ão suas interdependências com a temperatura.

O início da recristalização (núcleos de recristalização de tamanho constante) segue a equação:

$$t_R = t_{R_0}(N) \exp \frac{Q_R(N)}{RT} \quad (9)$$

onde t_{R_0} → fator contendo o potencial termodinâmico para a reação, um termo de entropia e fatores geométricos, $Q_R(N)$ → energia de ativação para a formação de uma frente de recristalização, decrescendo razoavelmente com o aumento da densidade de discordâncias (N).

O tempo de incubação para precipitação (apenas

uma fase estável) é dado por:

$$t_p = t_{p_0}(N) \exp \frac{Q_p(T,N) + Q_D}{RT} \quad (10)$$

com: t_{p_0} + fator contendo um termo de entropia e fatores geométricos; $Q_p(T,N)$ + energia de ativação para nucleação da segunda fase, dependendo fortemente do superesfriamento abaixo da temperatura de equilíbrio e dos defeitos da estrutura na matriz supersaturada⁽³⁴⁾, Q_D + energia de ativação para difusão.

As curvas TTT (tempo-temperatura de transformação) para precipitação e para recristalização são apresentadas na figura 8.

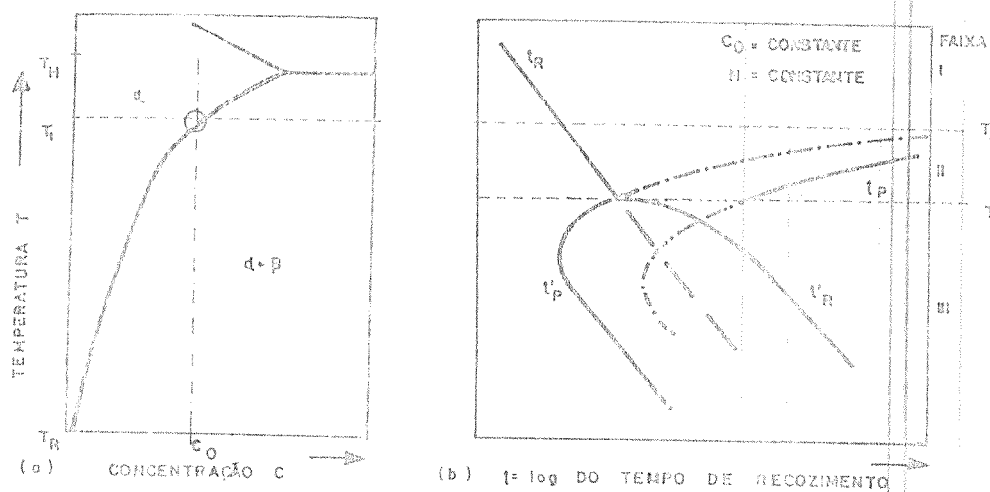


Figura 8 - Ocorrência de precipitação e recristalização⁽³⁵⁾: a) Diagrama de fase esquemático: uma liga de concentração C_0 é homogeneizada à " T_H ", resfriada rápido até " T_R " e deformada plasticamente no estado supersaturado; b) Dependência da temperatura de início de precipitação e recristalização: t_p - início de precipitação em uma liga não deformada; t'_p - início de precipitação em uma liga previamente encruada; t_R - início de recristalização na solução sólida; t'_R - início de recristalização influenciada pela precipitação de partículas.

Pode-se, com base nesta figura, distinguir três faixas de temperatura de recozimento:

Faixa I - $T > T_1$ - Recristalização influenciada apenas pela segregação: não ocorre precipitação

Faixa II - $T_1 > T > T_2$ - Recristalização influenciada apenas pela segregação: a precipitação ocorre após a recristalização ter se completado

Faixa III - $T < T_2$ - A precipitação influencia tanto o rearranjo de discordâncias para formar as frentes de recristalização como sua subsequente migração.

As curvas de recristalização e precipitação da figura 8b podem deslocar-se em função do grau de deformação. Isto implica em que a temperatura " T_2 " não seja estritamente definida, uma vez que a deformação não é homogênea em toda a amostra, existindo regiões com densidades de discordâncias e curvatura local do reticulado muito maiores que outras.

1.3. INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO NA RECRISTALIZAÇÃO

Neste ponto discute-se a recristalização de ligas com dispersão de partículas em uma matriz termodinamicamente estável antes da introdução de defeitos. Durante a defor

mação desta liga, há três possibilidades para o comportamento das partículas, dependendo do seu tamanho, forma, propriedades mecânicas e relações de orientação com a matriz:

a) As discordâncias podem atravessar as partículas cisalhando-as. Este comportamento pode conduzir à dissolução mecânica de partículas. As soluções sólidas supersaturadas desse modo geradas devem ser tratadas conforme 1.2.4.

Nos casos em que as partículas não são estáveis durante a deformação plástica, geralmente ocorrem heterogeneidades microscópicas (concentrações de deformação em planos ou bandas) principalmente para pequenos e médios graus de encruamento. (36)

b) Pequenas partículas que são fortes o suficiente para permanecerem intactas durante a deformação, causam homogeneidade microscópica de deformação. (37)

c) Partículas grandes e incoerentes causam heterogeneidades locais pois são capazes de gerar discordâncias em suas interfaces e introduzir altos graus de curvatura no reticulado por deformação plástica de seus arredores. (38)

1.3.1. Ancoramento de discordâncias, sub-grãos e contornos de grão por partículas

Conforme mencionado anteriormente, partículas podem ancorar discordâncias ou grupos de discordâncias dificultando seu rearranjo, transformação em sub-grãos e em contornos de alto ângulo.

A interação partícula/defeito depende fortemente da fração volumétrica e do espaçamento interpartículas. De acordo com o modelo de Zener, as partículas exercem uma força retardadora " F_p " em um contorno de grão. Para grandes deformações e partículas grandes o efeito desta força deve ser desprezível. Por exemplo, em uma dispersão com fração volumétrica $f = 0,04$, diâmetro de partícula $d_p = 2\mu\text{m}$, e com energia de contorno de grão $\sigma_b = 0,5 \text{ J.m}^{-2}$, a força retardadora é de $3.10^{+4} \text{ N.m}^{-2}$. Esta força é muito pequena se comparada com o potencial termodinâmico devido à densidade de discordâncias " F_N " que é da ordem de 10^6 a 10^7 N.m^{-2} . Apenas para pequenas deformações ou ligas com partículas de diâmetro pequeno e espaçamento interpartículas também pequeno, esta força retardadora tem efeito considerável.

1.3.2. Influência do tamanho de partícula na densidade de discordâncias e sub-estrutura de deformação

Quando uma liga contendo partículas não cisalháveis é deformada plasticamente, a densidade de discordâncias e portanto o potencial termodinâmico " F_N " para recristalização será maior em relação a uma liga sem partículas.

Partículas de segunda fase não aumentam apenas a densidade de discordâncias, elas também alteram a sub-estrutura de deformação.

Quando partículas dispersas são grandes e muito espaçadas, elas geram distorções localizadas no reticulado,

propiciando locais de nucleação para a recristalização. Isto leva ao aumento da taxa de nucleação na matriz perto das partículas.

1.3.3. Influência do espaçamento interpartículas

Doherty e Martin⁽²⁶⁾ investigaram o comportamento da recristalização de ligas Al + Al₂Cu laminadas a frio com espaçamento interpartículas na faixa de 0,6 a 3 μ m. Eles mostraram que o espaçamento interpartículas é bem mais importante que o tamanho das partículas (as quais eram sempre maiores que 0,05 μ m) na determinação do comportamento da recristalização e que a nucleação é o estágio cinético determinante da recristalização destas ligas (figura 9).

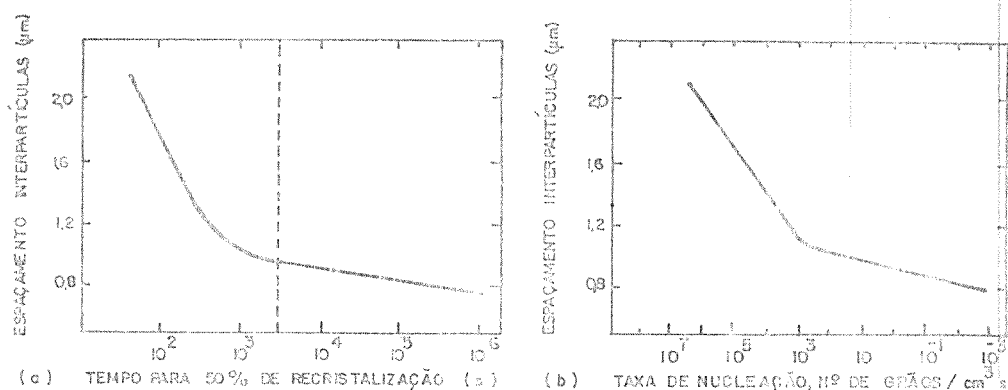


Figura 9 - Influência de partículas dispersas na recristalização em ligas Al + Al₂Cu⁽²⁹⁾: a) Variação do espaçamento interpartículas com o tempo para 50% de recristalização. O tempo para 50% de recristalização em uma liga monofásica é ilustrado pela linha vertical tracejada; variação na taxa aparente de nucleação (número de grãos por unidade de volume pelo tempo para recristalização completa: nº/cm³.s) em função do espaçamento interpartículas.

Dispersões com grandes espaçamentos interpartículas, cujos tamanhos sejam suficientes para provocar aumento na curvatura do reticulado durante a deformação plástica, causam aceleração da recristalização como resultado de uma taxa de nucleação mais alta. A nucleação ocorre na região de alta curvatura no reticulado adjacente às partículas e se tornará mais freqüente à medida que o teor de partículas na liga aumente (ou seja, conforme o espaçamento interpartículas decresça). Esta tendência pode continuar desde que as partículas estejam suficientemente espaçadas para permitir que a nucleação ocorra simultânea e independentemente em cada partícula. Durante o crescimento do sub-grão, o grau de desorientação dos contornos de sub-grão aumenta, até se formarem contornos de alto ângulo móveis. Se o espaçamento interpartículas for muito pequeno, os sub-contornos serão bloqueados pelas partículas vizinhas antes de atingir a desorientação e mobilidade necessárias. Conseqüentemente, os núcleos não se formarão e a taxa de nucleação decrescerá.

Se os contornos de sub-grão forem ancorados por partículas antes que um contorno de grão móvel tenha se formado, os sub-grãos adjacentes poderão crescer até um tamanho similar, reduzindo assim o potencial termodinâmico para crescimento posterior. Qualquer crescimento posterior dos sub-grãos é então dependente do coalescimento das partículas, como no caso de recuperação controlada por crescimento de partícula, descrito anteriormente.

A nucleação será, desse modo, retardada em comparação com o comportamento da matriz sem partículas. Portan-

to, em ligas com dispersão grosseira, a taxa de nucleação é acelerada em comparação com ligas sem partículas. Entretanto, abaixo de um valor crítico ($\sim 0,8 \mu\text{m}$) de espaçamento interpartículas, a taxa de nucleação diminui muito rapidamente.

1.3.4. Influência do tamanho da partícula, espaçamento interpartículas e densidade de discordâncias na recristalização

O comportamento da recristalização deve ser considerado como sendo influenciado pelos seguintes fatores (vide fig. 10).

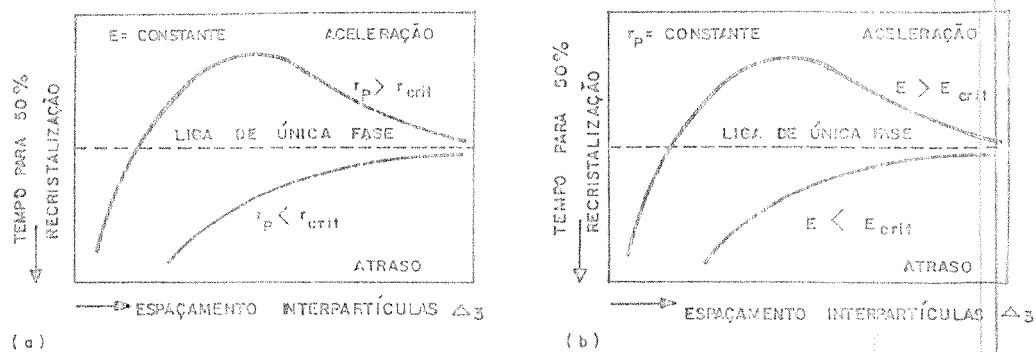


Figura 10 - Influência de partículas dispersas na recristalização⁽³⁵⁾: a) Aceleração de recristalização ocorre apenas, se o tamanho da partícula for grande o suficiente para causar aumento na curvatura local do reticulado ($r_p > r_{crit.}$); b) Para um dado tamanho de partícula, é necessária uma deformação crítica (E_c) a partir da qual as partículas começam a acelerar a nucleação.

O espaçamento interpartículas (μm) é dado por:

$$\Lambda_3 = 0,554 \, r_p \left(\frac{4\pi}{3f} \right)^{1/3} \quad (11)$$

com $r_p \rightarrow$ raio da partícula
 $f \rightarrow$ fração volumétrica das partículas.

A presença de partículas indeformáveis de segunda fase aumenta a densidade de discordância e o potencial termodinâmico para recristalização em comparação com uma liga isenta de partículas. A sub-estrutura de discordâncias na matriz adjacente a cada partícula aumenta em complexidade com o aumento do tamanho da partícula ou com o grau de deformação. Partículas grandes provocam aumento local na curvatura do reticulado e, se a deformação exceder um certo valor crítico (o qual depende do tamanho da partícula), a nucleação será estimulada. Pequenas partículas, contudo, levam a uma distribuição de discordâncias mais homogênea, dificultando assim a nucleação. Espaçamentos interpartículas pequenos dificultam o rearranjo de discordâncias ou sua transformação em configurações que levem a contornos de grão móveis. Além disto, para dispersões finas a força retardadora " F_p " é maior que para dispersões grosseiras, para a mesma fração volumétrica (vide equação de Zener).

Devido a uma densidade de discordâncias mais alta e ao favorecimento na formação de locais de nucleação, a recristalização de dispersões grosseiras (partículas grandes e grandes espaçamentos interpartículas) é acelerada se comparada com a matriz sem partículas. A redução no diâmetro

das partículas (e portanto também na distância entre partículas) leva a uma densidade de discordâncias maior. Entretanto, devido a maior homogeneidade na distribuição destas discordâncias e à migração mais difícil de contornos de grão, a velocidade de recristalização é consideravelmente reduzida.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS DO TRABALHO

Fenômenos como encruamento, precipitação, recuperação e recristalização são importantes tanto no processamento mecânico durante a fabricação quanto nos tratamentos térmicos, termomecânicos e mecanotérmicos utilizados para melhorar as propriedades dos metais e ligas. Durante o processamento mecânico e/ou tratamentos posteriores estes fenômenos ocorrem, não raro, simultaneamente e exercem influência mútua. O objetivo principal deste trabalho é estudar a interação entre precipitação e recristalização. A influência dos precipitados na sub-estrutura de discordâncias do material encruado e nos processos de recuperação também será, em menor extensão, investigada. Para realização do trabalho foi escolhida a liga de alumínio 3003, contendo essencialmente Al, Mn, Fe e Si. Esta liga não é endurecível por precipitação coerente. As partículas de segunda fase presentes são grandes, incoerentes, não cisalháveis e causam um relativo endurecimento por dispersão. O endurecimento por deformação (encruamento) é uma alternativa de endurecimento relevante nesta classe de ligas. Neste aspecto procedimentos que dificultem a recristalização, mantendo-se as

propriedades do material encruado, se revestem de importância. Estas ligas também praticamente não apresentam crescimento de grão após a recristalização, devido à resistência imposta pelos precipitados à migração dos contornos. Desta maneira o conhecimento da cinética de recristalização e, particularmente das variáveis que influem no tamanho de grão recristalizado, se tornam importantes como meio de ser controle.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

A liga utilizada tem a seguinte composição química em peso: Al; 0,90%Mn; 0,63%Fe; 0,19%Si; 0,14%Cu; 0,014%Ti e outros elementos em teores menores que 0,01%. As amostras encontravam-se na forma de chapas, obtidas por laminação a quente, com espessura de 6mm.

O processamento deste material até a laminação a quente consiste de lingotamento semi-contínuo de placas com espessura de 250 mm, seguido de homogeneização e redução por laminação a quente.

3.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.2.1. Tratamentos térmicos

As amostras foram divididas em duas séries que

sofreram os seguintes tratamentos térmicos: Série A - Recozimento a 370°C por 10 horas, seguido de resfriamento ao ar; Série B - Recozimento a 630°C por 2 horas, seguido de resfriamento em água.

Estas amostras tratadas termicamente foram posteriormente deformadas por laminação a temperatura ambiente.

Após a deformação foram realizados os tratamentos térmicos de recristalização pelo tempo de 1 hora, a temperaturas que variaram de 240°C a 530°C, seguidos de resfriamento ao ar.

Todos os tratamentos térmicos foram efetuados em banho de sal, com temperatura controlada por termopar junto às amostras. O sal utilizado foi o nitrato de sódio.

3.2.2. Deformação

As amostras foram deformadas a temperatura ambiente em um laminador duo-reversível utilizando cilindros de diâmetro de 130 mm. A direção de laminação foi transversal àquela utilizada pelo fabricante das chapas. Utilizou-se reduções padronizadas em todos os passes de laminação. A deformação real foi calculada pela fórmula:

$$E = \ln \frac{e_i}{e_f} \quad (12)$$

com: E = deformação real

e_i = espessura inicial no passe (mm)

e_f = espessura final no passe (mm).

Utilizou-se, em cada passe, incrementos de deformação real de 0,1. Foram obtidas séries de sete amostras, com deformações que variavam de 0,1 a 0,7.

3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A microestrutura foi pesquisada utilizando-se numerosas técnicas complementares. A morfologia, quantidade, tamanho e distribuição das fases presentes foram estudadas utilizando-se microscopia ótica com iluminação convencional. A composição das fases foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com auxílio de análise de energia dispersiva e uma microsonda eletrônica (análise por comprimentos de onda). A estrutura cristalina das fases foi estudada por difratometria de raio X e em menor extensão por difração de elétrons no microscópio de transmissão. As microestruturas provenientes do encruamento, da recuperação e da recristalização foram estudadas por microscopia ótica com luz polarizada e por microscopia eletrônica de transmissão. Em todas as amostras foram feitas medidas de microdureza.

3.3.1. Preparação metalográfica

As amostras foram polidas mecanicamente até a lixa 600 e depois polidas eletroliticamente em um aparelho D.

sa-Electropol. As condições de polimento foram:

catodo : aço inoxidável

eletrólito : 700 ml de álcool etílico

120 ml de água destilada

100 ml de butil glicol

68 ml de ácido perclórico (70%)

densidade de corrente : $\sim 1,3 \text{ A/cm}^2$

voltagem : 14 volts

tempo : 20 segundos.

Após o polimento as amostras foram anodizadas para se verificar a estrutura de recristalização sob luz polarizada.

A anodização para revelar a estrutura dos grãos deformados e recristalizados sob luz polarizada foi efetuada também no aparelho Disa-Electropol nas seguintes condições:

catodo : aço inoxidável

eletrólito⁽³⁹⁾ : 200 ml de água destilada

4,5 ml de ácido flúcbórico

densidade de corrente : $\sim 0,20 \text{ A/cm}^2$

voltagem : 20 volts

tempo : 60 segundos

3.3.2. Microscopia Ótica

3.3.2.1. Iluminação convencional

Foi utilizado um microscópio ótico, marca Zeiss,

modelo Ultraphot II, para a observação da distribuição e morfologia das partículas de segunda fase. Foi feita também a avaliação da distribuição dos diâmetros médios e da fração volumétrica dos precipitados de segunda fase.

3.3.2.2. Iluminação com luz polarizada

Com relação ao comportamento sob luz polarizada, as superfícies de corpos de prova podem ser divididas em dois tipos: isotrópicas e anisotrópicas.

Quando um corpo de prova policristalino de material opticamente anisotrópico é analisado sob luz polarizada, cada grão do material aparece com uma cor determinada, para uma dada posição da platina rotativa do microscópio, conforme ilustra a figura 11.

A razão deste comportamento é que as propriedades óticas de uma superfície opticamente anisotrópica variam com as direções cristalográficas⁽⁴⁰⁾.

Após a deformação, mesmo dentro de um único grão, não há uma cor homogênea como ocorre nas regiões recristalizadas, uma vez que, devido à deformação, os grãos apresentam regiões que sofreram rotação em relação à vizinhança, apresentando grandes regiões com coloração heterogênea, conforme ilustra a fig. 12. Este efeito possibilita a identificação de regiões recristalizadas e não recristalizadas.

Os metais anisotrópicos opticamente são, geralmente, os não cúbicos. As superfícies dos metais cúbicos, sendo opticamente isotrópicas, podem tornar-se ativas sob luz polarizada de duas maneiras⁽⁴¹⁾: através de ataque da super

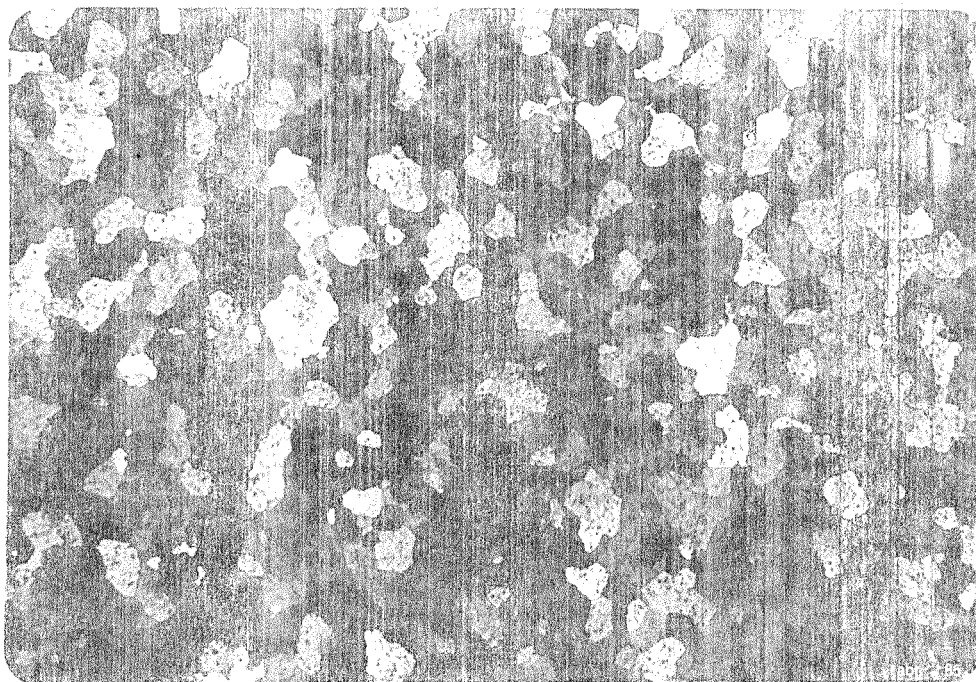


Figura 11 - Micrografia do material recristalizado (48 x)

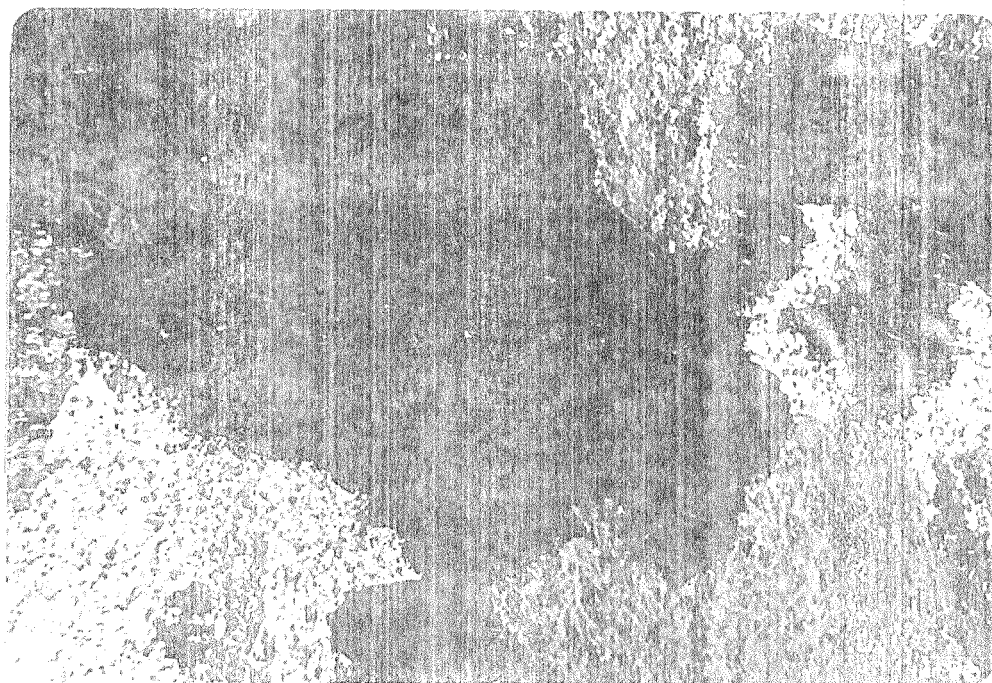


Figura 12 - Micrografia do material encruado ($E = 0,7$) (48 x)

fície dos grãos ou através da deposição de uma película epitaxial na superfície do material, a qual passa a se comportar anisotropicamente. Esta película apresenta ainda uma relação de orientação definida com o metal base, possibilitando seu estudo sob luz polarizada a exemplo dos metais não cúbicos. No caso de ligas de alumínio, a camada epitaxial é produzida por anodização.

3.3.2.3. Metalografia Quantitativa

3.3.2.3.1. Medidas de tamanho de grão

Utilizou-se o método do intercepto (42,43) que consiste na superposição de um círculo de diâmetro conhecido sobre a microestrutura na qual se deseja medir o tamanho do grão. Deve-se contar o número de intersecções do círculo com os contornos de grão da microestrutura. O tamanho de grão pode ser calculado pela fórmula

$$\bar{L} = \frac{L}{M \cdot N} \quad (13)$$

onde: $\bar{L}$ = diâmetro médio dos grãos
 L = perímetro do círculo superposto
 N = número de intersecções
 M = aumento utilizado no microscópio

3.3.2.3.2. Medida da fração volumétrica de precipitados

Utilizou-se o método de contagem por pontos (44).

Este método consiste na aplicação de um reticulado sobre a imagem com a dispersão dos precipitados. Deve-se contar o número de nós do reticulado que recaem sobre os precipitados de segunda fase. A fração volumétrica é definida como:

$$V_v = \frac{P_i}{P_t} \times 100 \quad (14)$$

onde: V_v = fração volumétrica (%)

P_i = número de nós do reticulado incidentes nos precipitados

P_t = número total de nós do reticulado

3.3.2.3.3. Medida do diâmetro médio dos precipitados

Para a determinação do diâmetro médio dos precipitados utilizou-se a seguinte fórmula:

$$D_m = \frac{C + \ell}{2} \quad (15)$$

onde: D_m = diâmetro médio dos precipitados

C = dimensão maior dos precipitados

ℓ = dimensão menor dos precipitados

3.3.2.4. Medidas de Microdureza

As determinações de microdureza Vickers foram realizadas em um banco metalográfico Zeiss, modelo Neophot 21, após polimento eletrolítico das amostras. A carga utilizada

foi de 0,1 kg.

As impressões foram feitas suficientemente espaçadas de modo a não interferirem mutuamente. Foram feitas, sempre, não menos que 7 impressões em cada amostra, medindo-se as duas diagonais da base da pirâmide impressa.

A microdureza Vickers é definida como:

$$HV = 1,8544 \frac{Q}{\bar{D}^2} \quad (16)$$

onde: HV = microdureza Vickers (kg/mm²)

Q = carga aplicada (Kg)

$\bar{D}$ = média aritmética das duas diagonais da impressão (mm).

3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão

3.3.3.1. Preparação de amostras

As amostras foram desbastadas até a espessura de 0,5 mm por eletroerosão, depois estampadas para a obtenção dos discos com diâmetros de 3 mm. Posteriormente foi feito polimento eletrolítico em um aparelho Tenupol-Struers, obtendo-se a folha fina para a observação.

O eletrólito usado foi:

700 ml de álcool etílico

120 ml de água destilada

100 ml de butil-glicol

68 ml de ácido perclórico (70%)

Voltagem: 50 v

Amperagem: ~0,9A

O aparelho é dotado de uma célula fotoelétrica que interrompe o polimento quando os primeiros raios de luz provenientes de uma fonte que se encontra no lado oposto da célula, com relação a amostra, atravessarem-na.

3.3.3.2. Observação das amostras

Para as observações em microscopia eletrônica de transmissão utilizou-se um microscópio marca Jeol, modelo JEM-200c, com voltagem de aceleração do feixe eletrônico de 200 KV.

Como a resolução do microscópio pode chegar a 5 Angstroms⁽⁴⁵⁾, é possível e bastante eficaz a observação de detalhes da microestrutura, cujos conhecimentos são fundamentais para o entendimento do seu comportamento.

Esta técnica foi utilizada para a observação da subestrutura de discordâncias, com a caracterização do estado encruado e posterior acompanhamento da evolução desta subestrutura em função dos tratamentos térmicos realizados.

3.3.4. Difração de Raios X

A identificação de fases por difração de raios X pode ser classificada, do ponto de vista experimental, em duas classes:

a) fases grandes ($> 10 \mu\text{m}$) e frações volumétricas altas ($> 5\%$).

Neste caso a identificação pode ser na superfície polida do corpo de prova, utilizando-se um difratômetro.

b) Precipitados finos ($< 10 \mu\text{m}$) e/ou baixas frações volumétricas ($< 5\%$).

Neste caso a análise com difratômetro, provavelmente só detectará a fase matriz. Para estas microestruturas a dissolução da matriz, química ou eletroliticamente, com posterior filtragem do resíduo sólido é de extrema ajuda. (46)

Para a determinação do parâmetro de rede da matriz utilizou-se um difratômetro com radiação Cu K_α . A superfície da amostra foi previamente polida eletroliticamente.

Dois métodos foram utilizados na dissolução da matriz:

- método químico utilizando uma solução de iodo e metanol (48).

- método eletrolítico utilizando o mesmo eletrólito e as mesmas condições empregadas no polimento eletrolítico para microscopia ótica. Nos dois casos o resíduo foi filtrado em filtro de membrana com tamanho de poro de $0,2 \mu\text{m}$ e secado a vácuo. Para a difração de raios X do resíduo extraído de precipitados, utilizou-se também um difratômetro, com radiação Cu K_α .

3.3.5. Microsonda eletrônica

Para estudo da composição das fases foi utilizada uma microsonda eletrônica (análise por comprimento de on-

da) Cambridge M-5, com voltagem de aceleração do feixe eletrônico de 50 Kv. As amostras foram preparadas para análise por meio de polimento eletrolítico de sua superfície.

Com esta técnica foi possível o estudo semi-quantitativo da composição química dos precipitados de segunda fase encontrados na liga, o qual forneceu subsídios para identificação das fases por meio de difração de raios X. (47)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES

A liga 3003 ou 3S apresenta em sua composição química, manganês, ferro e silício como elementos de liga principais. Esta liga é uma das mais antigas e mais utilizadas dentre as ligas de alumínio trabalháveis. Do ponto de vista de resistência mecânica ela situa-se entre o alumínio comercialmente puro e as ligas de alta resistência.

A liga 3003 é endurecível por dispersão de partículas incoerentes e indeformáveis. Estas partículas de segunda fase, segundo Sperry⁽⁴⁸⁾, são basicamente $Al_6(Mn,Fe)_3Si$ e silício.

A fase matriz é basicamente uma solução sólida de manganês, ferro e silício em alumínio com solubilidade sólida destes elementos muito baixa.

Nos sistemas binários com o alumínio a solubilidade do ferro é praticamente desprezível, enquanto a do silício diminui de 1,65% a 577°C para 0,05% a 250°C e a do manganês diminui de 1,82% a 658°C para 0,36% a 500°C⁽⁴⁹⁾. Além

dito a solubilidade do manganês é diminuída pela presença de ferro⁽⁵⁰⁾. Será mostrado mais adiante que o parâmetro de rede encontrado para a matriz é muito próximo ao do alumínio puro, o que concorda com o exposto acima sobre solubilidade.

As amostras foram divididas em duas séries que antes da deformação sofreram tratamentos térmicos distintos. A primeira série foi estabilizada a 370°C por 10 horas em banho de sal, com resfriamento ao ar. A segunda foi solubilizada a 630°C por 2 horas em banho de sal, com resfriamento rápido em água.

Estes tratamentos térmicos pouco alteraram a distribuição e o tamanho médio das partículas de segunda fase.

Foram utilizadas várias técnicas de análise para a caracterização das fases presentes. Apresentam-se a seguir os resultados do estudo de caracterização dos constituintes da liga em questão.

4.1.1. Quantidade das fases presentes

Foi determinada, com auxílio de microscopia ótica, a medida da fração volumétrica dos precipitados de segunda fase, nas amostras solubilizadas e nas amostras estabilizadas. Partículas menores que 0,5 µm não foram consideradas uma vez que o limite de resolução do microscópio ótico é desta ordem.⁽⁵¹⁾

Os valores de fração volumétrica (V_v) representam

a média de dez determinações.

AMOSTRA	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PRECIPITADOS	
	$\bar{V}_v$ (%)	s (%)
Estado como recebida	4,9	1,2
Série A - Estabilizada 370°C por 10 horas	3,9	1,1
Série B - Solubilizada 630°C por 2 horas	3,5	1,4

Tabela I - Fração volumétrica ($\bar{V}_v$) e desvio padrão (s) de precipitados de segunda fase em amostras estabilizadas, solubilizadas e no estado como recebido

Pode-se verificar pelos resultados da tabela I que os tratamentos térmicos iniciais alteraram muito pouco a quantidade de precipitados.

4.1.2. Tamanho das fases presentes

Após os tratamentos térmicos de solubilização em uma série de amostras e estabilização na outra série foram medidos os tamanhos de grão das respectivas matrizes cujo resultado encontra-se na tabela II.

AMOSTRA	TAMANHO DE GRÃO (μm)
Série A - Estabilizada a 370°C por 10 horas	$83,0 \pm 11,3$
Série B - Solubilizada a 630°C por 2 horas	$81,9 \pm 13,3$

Tabela II - Tamanhos de grão das amostras que sofreram solubilização e das amostras que sofreram estabilização.

Pelos resultados da tabela II pode-se verificar que os tratamentos térmicos de solubilização ou estabilização não produzem alterações significativas nos tamanhos de grão obtidos. As micrografias das figuras 24 e 25, que encontram-se no item 4.2.3.4, ilustram este fato.

Foram realizadas determinações do tamanho médio de precipitados. Estes resultados encontram-se nas figuras 13 e 14. A micrografia da figura 15 mostra uma dispersão típica dos precipitados de segunda fase observados. A menor dimensão medida foi de $1 \mu\text{m}$ e foram medidos aproximadamente 800 precipitados em cada série de tratamentos.

Da observação dos resultados das figuras 13 e 14 pode-se notar que o tamanho dos precipitados permaneceu praticamente inalterado pelos tratamentos térmicos. A maioria dos precipitados de segunda fase apresentam tamanho médio entre 2 e $5 \mu\text{m}$. Por microscopia ótica (vide figura 15)

TAMANHO MÉDIO (μm)	DISPERSÃO (%)
Dm < 2	31,62
2 ≤ Dm < 3	33,29
3 ≤ Dm < 4	14,78
4 ≤ Dm < 5	10,53
5 ≤ Dm < 6	3,98
6 ≤ Dm < 7	3,59
Dm ≥ 7	2,21

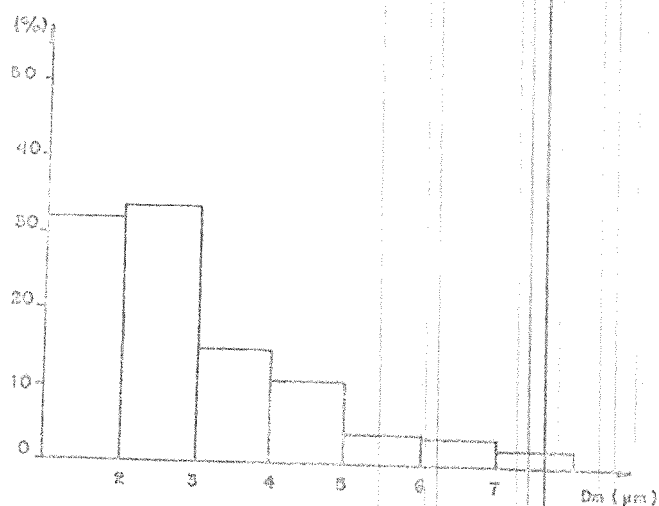


Figura 13 - Distribuição do tamanho médio de precipitados da amostra solubilizada a 630 °C por 2 horas.

TAMANHO MÉDIO (μm)	DISPERSÃO (%)
Dm < 2	40,71
2 ≤ Dm < 3	41,30
3 ≤ Dm < 4	12,31
4 ≤ Dm < 5	4,02
Dm ≥ 5	1,66

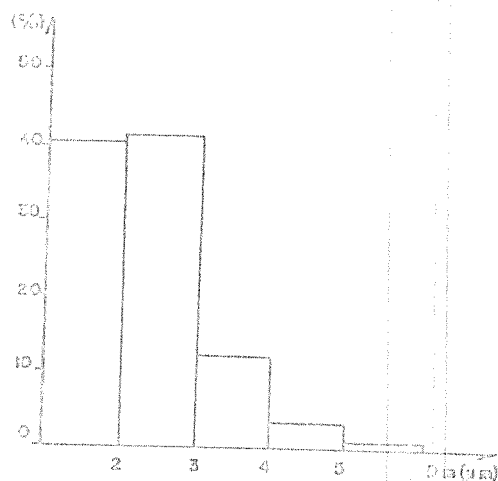


Figura 14 - Distribuição do tamanho médio de precipitados da amostra estabilizada a 370 °C por 10 horas

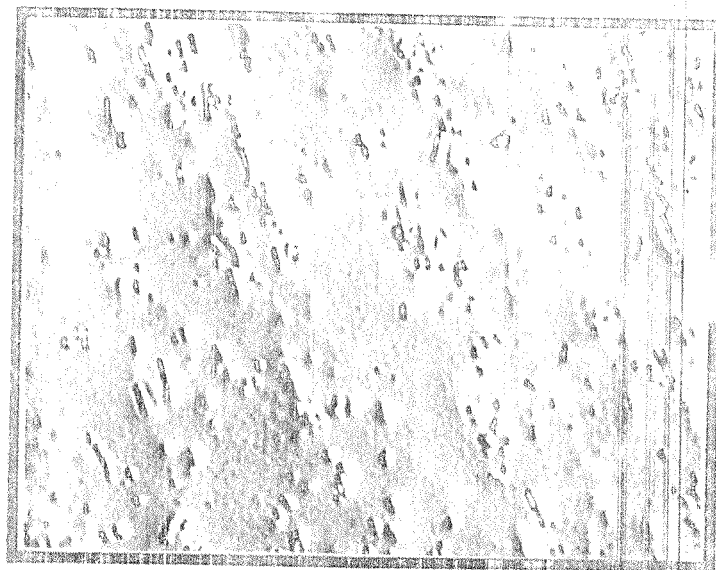


Figura 15 - Micrografia de uma dispersão típica de precipitados - amostra solubilizada a 630°C por 2 horas (550 x)

tem-se a impressão de haver um só tipo de partículas presente ; de coloração acinzentada e morfologia alongada lembrando bastonetes.

O fato de não ter ocorrido crescimento de grão durante os tratamentos térmicos pode ser explicado pelo balanço de forças atuando no contorno. Assumindo-se uma fração volumétrica de 4%, partículas com raio médio de $2\text{ }\mu\text{m}$ e energia de contorno de $0,5\text{ J/m}^2$ obtem-se pela fórmula de Zener uma força F_p de $3 \cdot 10^4\text{ N/m}^2$. Esta força que dificulta o movimento dos contornos é maior que o dobro da energia total dos contornos de grão ($1,25 \times 10^4\text{ N/m}^2$) para um material com $80\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro médio de grão, que é o potencial termodi-

nâmico para o movimento dos contornos.

4.1.3. Estrutura cristalina das fases

4.1.3.1. Fase matriz

Obteve-se o espectro de difração de uma amostra polida eletroliticamente, utilizando-se um difratômetro com radiação Cu K_α . O espectro revelou além dos máximos de difração referentes a matriz, picos muito pequenos, quase coincidentes com a radiação de fundo. Utilizando-se os máximos de difração da matriz, determinou-se seu parâmetro de rede (vide tabela III).

a_0 (Å)	Referência	Observação
4,05	este trabalho	liga 3003
4,0494	(52)	alumínio puro
4,0497	(53)	alumínio puro

Tabela III - Parâmetros de rede do alumínio (a_0)

A coincidência de valores de parâmetro de rede entre a liga em estudo e o alumínio puro confirma o exposto anteriormente sobre as baixas solubilidades sólidas de Mn, Si e Fe no alumínio.

4.1.3.2. Precipitações

Conforme mencionado no item anterior os picos de difração dos precipitados eram pouco intensos para possibilitar sua identificação inequívoca por difratometria em superfície polida. Esta baixa intensidade relativa é esperada, pois a fração volumétrica dos precipitados é baixa. Para isolar os precipitados da matriz utilizou-se dois métodos. Um método químico, sugerido por Sperry⁽⁴⁸⁾, utilizando uma solução de iodo em metanol, atacava sensivelmente os precipitados e foi abandonada. Por outro lado observou-se durante a preparação metalográfica que o polimento eletrolítico utilizado não atacava as partículas (vide figura 15). Este fato sugeriu que a matriz poderia ser dissolvida eletroliticamente com este eletrólito, nas condições de polimento, e os precipitados isolados. Esta hipótese foi comprovada experimentalmente e o método apresentou excelentes resultados.

O resíduo extraído eletroliticamente foi analisado por difração de raios X em um difratômetro com radiação $K\alpha$ do cobre. Estes resultados foram sumarizados na tabela IV.

Os resultados da tabela mostram a presença de duas fases no resíduo. A fase $Al_6(Mn,Fe)$ encontrada coincidiu bem com o padrão da substância ortorrômbica Al_6Mn ⁽⁵⁴⁾. Por sua vez a fase $\alpha-AlFeMnSi$ coincidiu razoavelmente com o padrão da substância hexagonal $\alpha-AlFeSi$ ⁽⁵⁵⁾. Deve-se todavia destacar que vários autores^(56,57) concordam que a fase quaternária $\alpha-AlFeMnSi$ tem estrutura cristalina cúbica.

2 θ	d (Å)	Intensidade*	Identificação Proposta
17,94	4,94	m	Al ₆ (Mn,Fe)(110)
22,05	4,03	m	α-AlFeMnSi(121)
23,50	3,79	fa	Al ₆ (Mn,Fe)(020)
26,20	3,40	fa	α-AlFeMnSi(124)
27,05	3,30	fa	Al ₆ (Mn,Fe)(112)
28,00	3,19	fa	α-AlFeMnSi(125)
34,20	2,62	mfa	Al ₆ (Mn,Fe)(202)
35,40	2,54	mfa	Al ₆ (Mn,Fe)(113)
38,30	2,95	fa	Al ₆ (Mn,Fe)(130)
38,90	2,315	fa	α-AlFeMnSi(141)
39,80	2,265	fo	Al ₆ (Mn,Fe)(131)
41,50	2,18	mfo	α-AlFeMnSi(047)
42,00	2,15	mfo	α-AlFeMnSi(051)
			Al ₆ (Mn,Fe)(222)
42,70	2,12	m	α-AlFeMnSi(052)
43,00	2,10	mfo	Al ₆ (Mn,Fe)(310)
44,00	2,06	mfo	α-AlFeMnSi(331)
44,70	2,03	fo	Al ₆ (MnFe)(311)
			α-AlFeMnSi(240)
48,22	1,89	fa	Al ₆ (MnFe)(040)
			α-AlFeMnSi(---)
48,80	1,87	mfa	α-AlFeMnSi(---)

*intensidades avaliadas visualmente

Índices de intensidade fa=fraca; fo=forte; m=média; mfo=muito forte
mfa=muito fraca

Tabela IV: Máximos de difração do resíduo extraído eletroliticamente da
liga 3003. Difractometria de raios X, radiação Cu K_α

4.1.4. Composição dos precipitados

O resíduo isolado após a dissolução da matriz foi analisado quimicamente por fluorescência de raios X e acusou a presença de Al, Mn, Fe e Si.

Com o objetivo de estudar a partição dos elementos de liga nas três fases presentes utilizou-se a análise por comprimento de onda em uma microsonda eletrônica. A figura 16 ilustra a partição dos elementos nas fases.

A observação da figura 16 e as determinações semi-quantitativas realizadas permitem afirmar que:

- o Mn, Fe e Si estão concentrados principalmente nas partículas,

- todas partículas contêm Mn e Fe,
- nem todas partículas contêm Si.

Estes resultados estão de acordo com a afirmação da literatura⁽⁵⁸⁾ de que nestas ligas podem ocorrer duas fases precipitadas distintas: uma que dissolve silício (α -Al Mn Fe Si) e outra que não o dissolve (Al₆ Fe Mn).

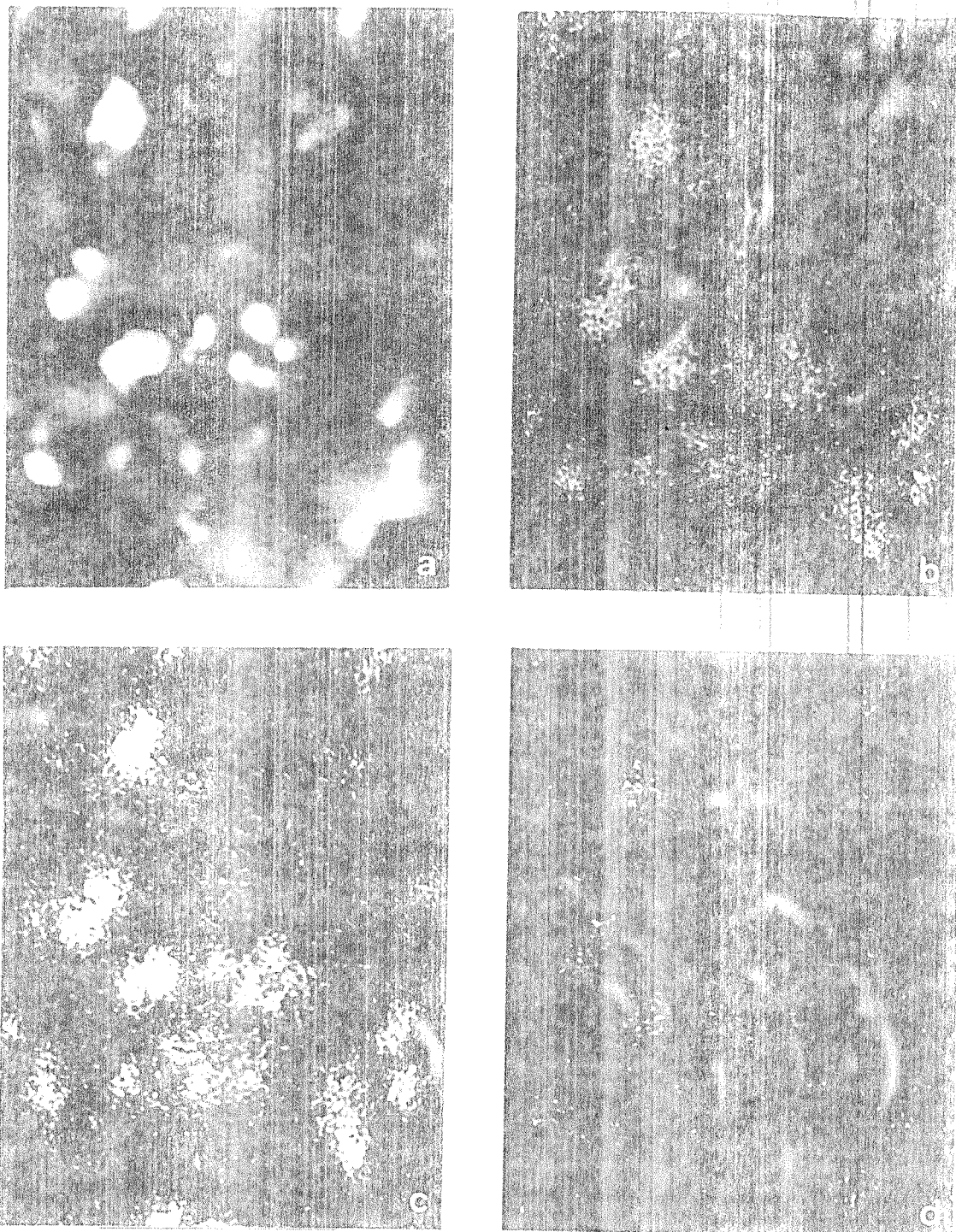


Figura 16 - Imagens dos precipitados obtidos com a microsonda, aumento 1500x. a) elétrons secundários, b) raios X de Mn, c) raios X de Fe, d) raios X de Si.

4.2. RECRISTALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO

4.2.1. Tratamentos térmicos iniciais

As amostras foram divididas em duas séries. Uma primeira série de amostras (série A) foi tratada a 370°C por 10 horas em banho de sal e posteriormente resfriada ao ar. Este tratamento teve como objetivo a estabilização da microestrutura, evitando-se a ocorrência de precipitação durante o recozimento subsequente nesta temperatura das amostras encruadas. A outra série de amostra (série B) foi tratada a 630°C por duas horas em banho de sal e posteriormente resfriada em água. Este tratamento teve como objetivo a solubilização parcial dos precipitados.

De acordo com os resultados apresentados na primeira parte deste capítulo, não foi possível a observação de diferenças a nível de microscopia ótica, na fração volumétrica, distribuição, tamanho e morfologia dos precipitados entre as duas séries de amostras. Os tamanhos de grão das duas séries de amostras, após os tratamentos térmicos, também eram equivalentes.

4.2.2. Conformação mecânica

As duas séries de amostras foram em seguida deformadas a temperatura ambiente por laminação. Para cada série

de amostras obteve-se 7 graus de deformação entre 0,1 e 0,7 de deformação real com incrementos de 0,1.

4.2.3. O estado encruado

Os resultados de dureza Vickers em função do grau de encruamento para os dois grupos de amostras são apresentados na tabela V e figura 17.

E	Série A: Estabilizado a 370°C por 10 horas e encruado HV (Kg/mm ²)	Série B: Solubilizado a 630°C por 2 horas e encruado HV (Kg/mm ²)
0	29,32 ± 0,70	33,82 ± 0,40
0,1	39,88 ± 1,38	42,59 ± 1,60
0,2	40,85 ± 1,62	45,68 ± 1,24
0,3	43,04 ± 1,50	48,00 ± 2,54
0,4	44,99 ± 2,47	48,35 ± 1,05
0,5	45,40 ± 0,84	51,09 ± 1,71
0,6	46,62 ± 1,47	53,75 ± 1,48
0,7	48,98 ± 2,12	53,12 ± 1,49

Tabela V - Resultados de microdureza Vickers em função do grau de deformação para as duas séries de amostras.

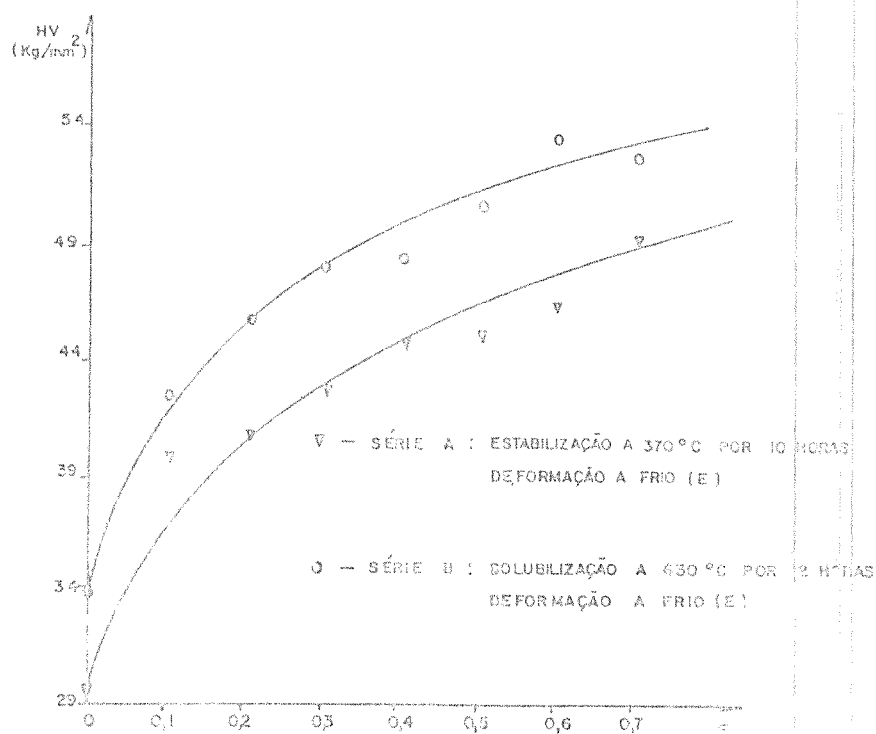


Figura 17 - Variação da microdureza Vickers em função do grau de deformação real das duas séries de amostras.

Como se pode observar na tabela V e na figura 17 as duas séries de amostras apresentaram comportamento distinto, isto é, as amostras previamente solubilizadas apresentaram sempre dureza maior que as amostras estabilizadas. Em seguida estas diferenças serão discutidas à luz dos mecanismos de endurecimento: endurecimento por solução sólida, endurecimento por partículas, endurecimento por resfriamento rápido e endurecimento por contornos de grão.

4.2.3.1. Endurecimento por solução sólida

As diferenças no encruamento das duas séries de amostras observadas na tabela V e figura 17, podem ser devi-

das à entrada de uma quantidade maior de átomos de soluto em solução sólida nas amostras solubilizadas a 630°C por 2 horas.

A introdução de átomos de soluto em solução sólida provoca modificações nas interações entre estes átomos e a rede de discordâncias, provocando endurecimento.

O endurecimento pode ser devido à interação direta entre os átomos estranhos e as discordâncias, fazendo com que estas fiquem ancoradas, necessitando de uma tensão extra para sua liberação e, conseqüentemente para que a deformação ocorra.

A introdução de átomos estranhos em solução sólida cria campos elásticos de tensão devido a diferença de tamanho e de distribuição eletrônica em relação aos átomos da matriz. Estes campos de tensão interagem com os campos de tensão das discordâncias, provocando o endurecimento; este efeito é função da quantidade, tamanho e distribuição dos átomos de soluto presentes.

4.2.3.2. Endurecimento por partículas

A presença de precipitados endurece grandemente uma liga. O aumento na tensão de escoamento depende principalmente da resistência, estrutura, espaçamento, tamanho, forma e distribuição das partículas precipitadas, além das suas relações de orientação com a matriz.

Uma discordância movendo-se em um plano de escorregamento, contendo partículas, pode atravessá-las, evitá-las, desviando-se para outro plano de escorregamento ou ain

da encurvar-se entre partículas. Nos três casos a presença de precipitados exige uma força adicional para que o movimento das discordâncias ocorra. A natureza do precipitado tem importância significativa no endurecimento.

O endurecimento provocado por partículas coerentes é um dos mecanismos mais eficientes que existem e, para que uma discordância liberte-se de uma partícula é necessário que haja cisalhamento da mesma (modelo de Kelly). O cisalhamento ocorre pelo rompimento das ligações interatômicas das partículas, as quais são pequenas e coerentes com a matriz e normalmente com diâmetro menor que $0,1 \mu\text{m}$.

No caso de partículas indeformáveis e incoerentes, denominado endurecimento por dispersão (modelo de Orwan), as discordâncias podem evitar as partículas por escalagem ("climb") ou escorregamento com desvio ("cross-slip"), ou mesmo curvar-se entre partículas, podendo provocar a formação de anéis de discordâncias ao redor das partículas. O endurecimento neste caso é em geral menor que no caso de partículas coerentes e cisalháveis.

Embora o endurecimento por partículas coerentes seja mais efetivo que o endurecimento por dispersão de partículas incoerentes, o mesmo não pode ser dito do encruamento. As partículas coerentes fornecem um encruamento fraco pois sofrem cisalhamento pela passagem das discordâncias, pouco alterando a trajetória e configuração destas, se comparadas com partículas maiores e incoerentes.

Por outro lado, ligas que apresentam partículas grandes, incoerentes e indeformáveis exibem grau de encrua-

mento maior pois as discordâncias não conseguem cisalhar as partículas, tendo que curvar-se entre elas, gerando subsequentemente anéis de discordâncias ao seu redor, o que interfere com a distribuição e densidade de discordâncias.

Nas observações feitas em microscopia eletrônica de transmissão não se verificou a presença de partículas cisalhadas, e as partículas eram incoerentes, podendo-se supor que o endurecimento seja causado por partículas rígidas e incoerentes (mecanismo de Orowan), o que é reforçado pela observação de anéis de discordância ao redor das partículas (vide figuras 18, 20 e 21).

Embora existam anéis de discordância ao redor de partículas indicando que o endurecimento seja relevante nestas ligas, é difícil afirmar que a contribuição das partículas seja decisiva para a explicação da diferença de comportamento observada entre as duas séries de amostras da figura 17.

Inicialmente porque, a nível de microscopia ótica, não foram constatadas diferenças na fração volumétrica e tamanho médio dos precipitados nas duas séries de amostras, conforme mostrado na primeira parte deste capítulo.

Caso as partículas fossem as maiores responsáveis pelo efeito observado, o efeito deveria ter se manifestado de maneira oposta, ou seja, a dureza maior deveria pertencer à série de amostras onde foi feito tratamento prévio de estabilização a 370°C por 10 horas (série A) e não à série solubilizada a 630°C por 2 horas (série B). Nas amostras solubilizadas, devido a eventual dissolução de partículas, o

espaçamento entre elas seria maior e portanto seu efeito en durecedor menor.

4.2.3.3. Efeito do resfriamento rápido

As ligas de alumínio, em geral, apresentam baixa solubilidade sólida a temperatura ambiente para a maioria dos solutos. Para que estes solutos sejam mantidos em solução sólida, é necessário que se faça um resfriamento rápido a partir da temperatura onde esteja ocorrendo a solubilização.

A quantidade de defeitos puntiformes, principalmente lacunas, em equilíbrio numa liga aumenta com a temperatura. Quando é feito um resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas, há supersaturação destes defeitos. Estes defeitos aglomeram-se na forma de discos, que se tiverem tamanho suficiente transformar-se-ão em anéis de discordâncias⁽⁵⁹⁾.

Quando um agregado policristalino é deformado, vários sistemas de escorregamento são ativados. As discordâncias tendem a concentrar-se segundo determinadas direções, dando origem às paredes de célula de deformação.

Como as ligas resfriadas rapidamente apresentam grande quantidade de anéis, estes irão interagir com as discordâncias durante a deformação, interferindo no processo de formação de célula.

Vandervoort e Washburn⁽⁶⁰⁾ mostraram que a deformação necessária para a formação da estrutura celular é maior em um material resfriado rapidamente que em um res-

friado lentamente, pois as discordâncias interagem com os anéis de discordâncias gerados devido ao resfriamento rápido para formar degraus ("jogs"), o que diminui sua mobilidade e sua distância de escorregamento. As evidências obtidas em microscopia eletrônica de transmissão apontam nesta direção.

A figura 18 mostra uma micrografia de uma amostra estabilizada a 370°C por 10 horas e deformada de 0,7; pode-se verificar a presença de alguns anéis de discordância próximos às paredes de uma célula de deformação bem definida ou seja, as paredes têm alta densidade de discordâncias e o interior é praticamente livre delas.

As figuras 19 e 20 mostram outras regiões da mesma amostra; pode-se observar várias paredes de célula de deformação com o interior das células praticamente isento de discordâncias.

A figura 21 mostra uma micrografia de uma amostra solubilizada a 630°C por 2 horas e resfriada rapidamente. Vê-se as interações de discordâncias com anéis de discordância. As células de deformação são menos definidas, com a rede de discordâncias distribuída mais homogeneamente.

As figuras 22 e 23 mostram interações entre discordâncias e anéis no interior das células de deformação na mesma amostra da figura 21, com aumentos diferentes.

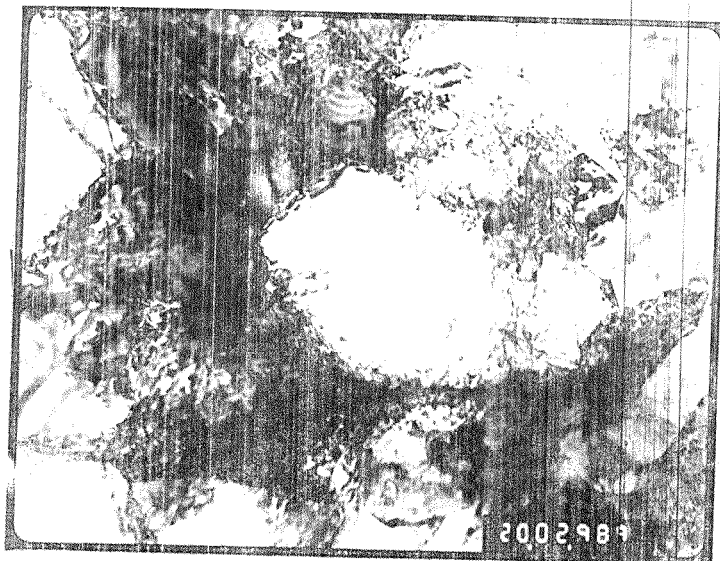


Figura 18 - Micrografia eletrônica de transmissão do material estabilizado previamente e deformado com $E = 0,7$ (20.000 x)

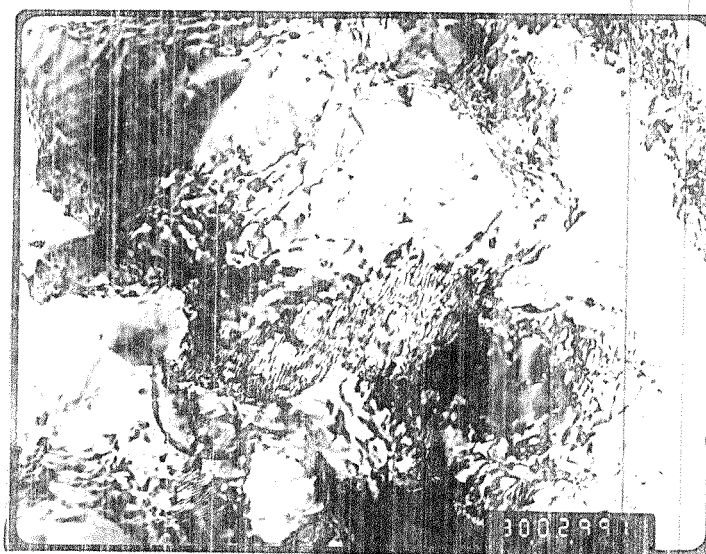


Figura 19 - Micrografia eletrônica de transmissão do material estabilizado previamente e deformado com $E = 0,7$. (30.000 x)



Figura 20 - Micrografia eletrônica de transmissão do material estabilizado previamente e deformado com $E = 0,7$. (15.000 x)

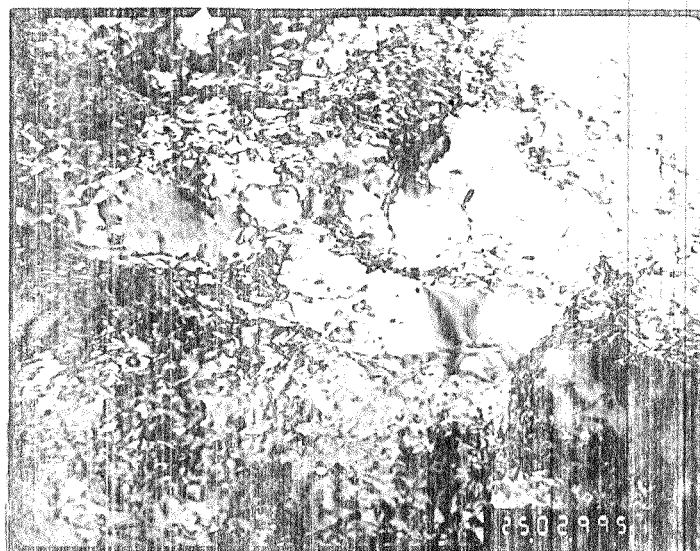


Figura 21 - Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado previamente e deformado com $E = 0,7$. (25.000 x)

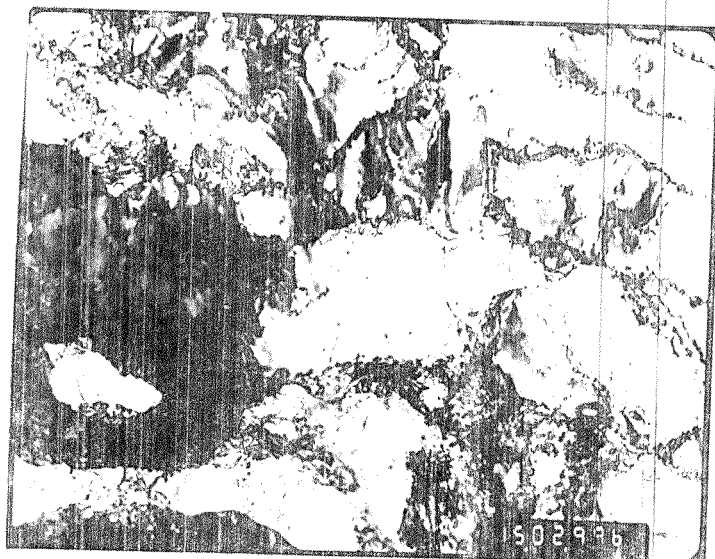


Figura 22 - Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado previamente e deformado com $E = 0,7$. (15.000 x)



Figura 23 - Micrografia eletrônica de transmissão do material solubilizado previamente e deformado com $E = 0,7$. (30.000 x)

4.2.3.4. Tamanho de grão

A relação empírica de Hall-Petch^(61,62) mostra que o limite de escoamento é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho médio dos grãos.

Nas observações feitas em microscopia eletrônica de transmissão verificou-se diferenças na formação das células de deformação. Porém este efeito não pode ser correlacionado com o tamanho de grão pois, tanto o material estabilizado a 370°C por 10 horas como o solubilizado a 630°C por 2 horas, apresentavam tamanhos de grão equivalentes como pode ser observado nas figuras 24 e 25.

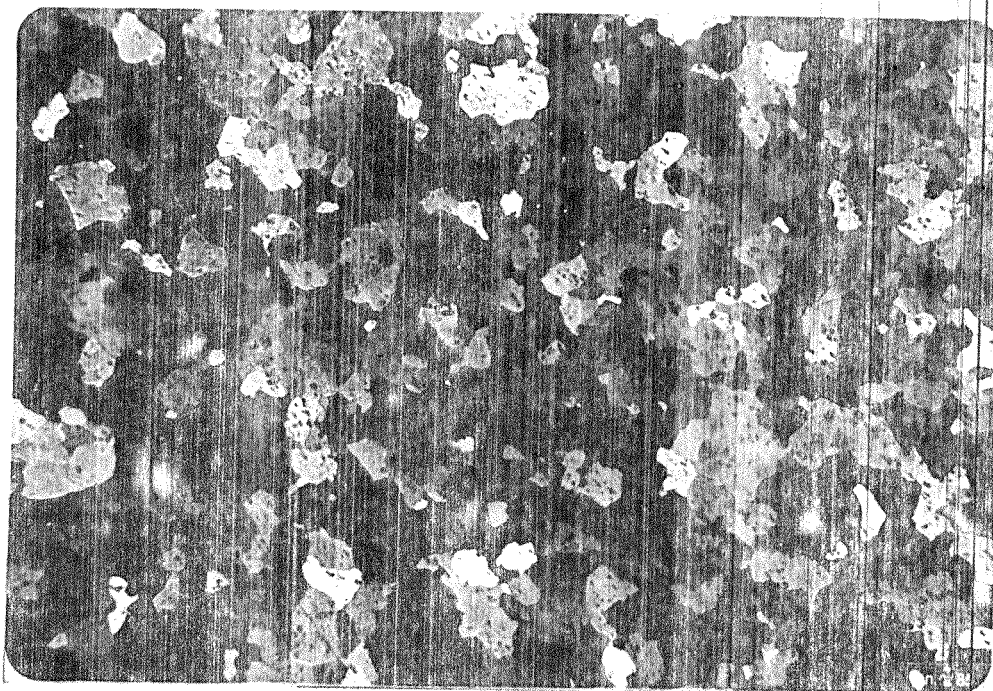


Figura 24 - Micrografia do material estabilizado a 370°C por 10 horas e resfriado ao ar. (48 x)

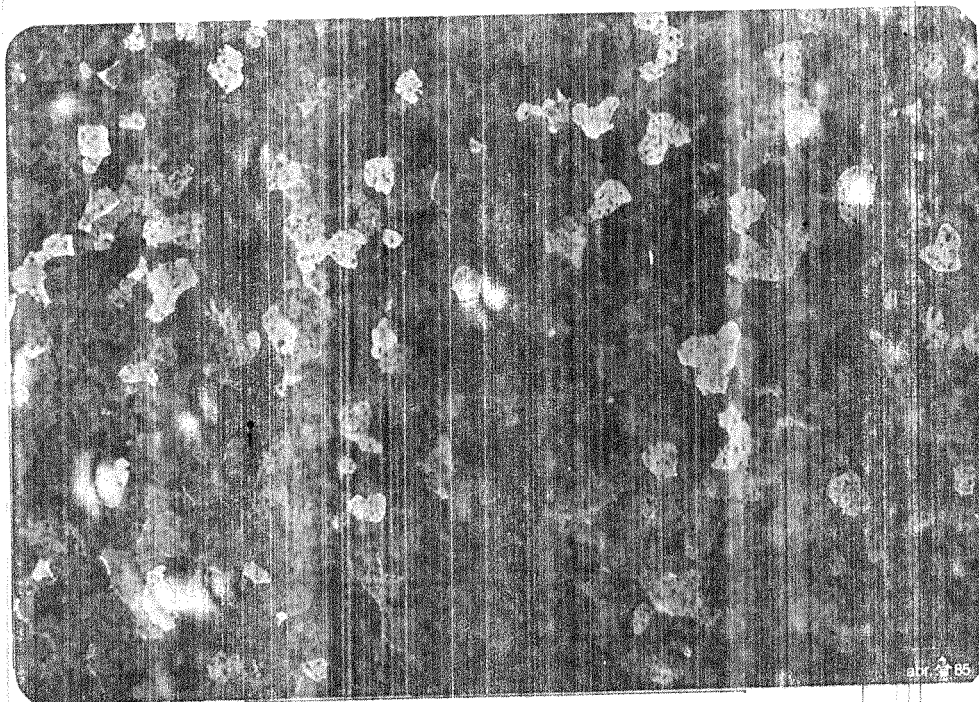


Figura 25 - Micrografia do material solubilizado a 630°C
por 2 horas e resfriado em água (48 x)

Pode-se sumarizar a discussão anterior afirmando que os mecanismos possíveis para explicar as diferenças de comportamento no encruamento das duas séries de amostras tratadas termicamente são: endurecimento por solução sólida, endurecimento por partículas, diferenças no tamanho de grão inicial ou devido a diferenças na velocidade de resfriamento.

Todavia o endurecimento por partículas e por contornos de grão não podem explicar a diferença de comportamento das duas séries pois as dispersões apresentavam praticamente a mesma fração volumétrica, mesma distribuição de tamanho e mesmo tamanho de grão.

Os efeitos principais no encruamento das duas séries de amostras devem-se ao endurecimento por solução sólida

da, o que não pode ser comprovado de maneira direta, e a supersaturação de defeitos criados por resfriamento rápido, a qual causou modificações na sub-estrutura de discordâncias verificada por microscopia eletrônica de transmissão.

4.2.4. Tratamentos térmicos das amostras encruadas

Após a conformação mecânica, as duas séries de amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 370°C por 1 hora seguido de resfriamento ao ar, que chamaremos de recozimento complementar. Este tratamento completa os ciclos mecanotérmicos das duas séries de amostras.

Os resultados destes tratamentos estão expressos na tabela VI.

E	Série A: Estabilizada a 370°C por 10 horas, deformada e recozida	Série B: Solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada e recozida
0,0	30,85 ± 0,55	34,85 ± 1,14
0,1	35,30 ± 0,47	39,89 ± 1,69
0,2	37,70 ± 1,19	43,47 ± 2,39
0,3	39,81 ± 1,38	43,31 ± 1,46
0,4	37,08 ± 2,24	46,06 ± 1,21
0,5	34,08 ± 1,70	46,32 ± 0,88
0,6	34,72 ± 1,80	48,48 ± 2,44
0,7	30,22 ± 1,02	47,94 ± 1,33

Tabela VI - Efeito do tratamento térmico a 370 °C por 1 hora na microdureza Vickers (Kg/mm²) nas duas séries de amostras.

Série A: Sofreu estabilização a 370°C por 10 horas com resfriamento ao ar, deformação a frio e recozimento complementar a 370°C por 1 hora.

Série B: Sofreu solubilização a 630°C por 2 horas com resfriamento rápido em água, deformação a frio e recozimento complementar a 370°C por 1 hora.

Os resultados contidos na tabela VI estão representados na figura 26.

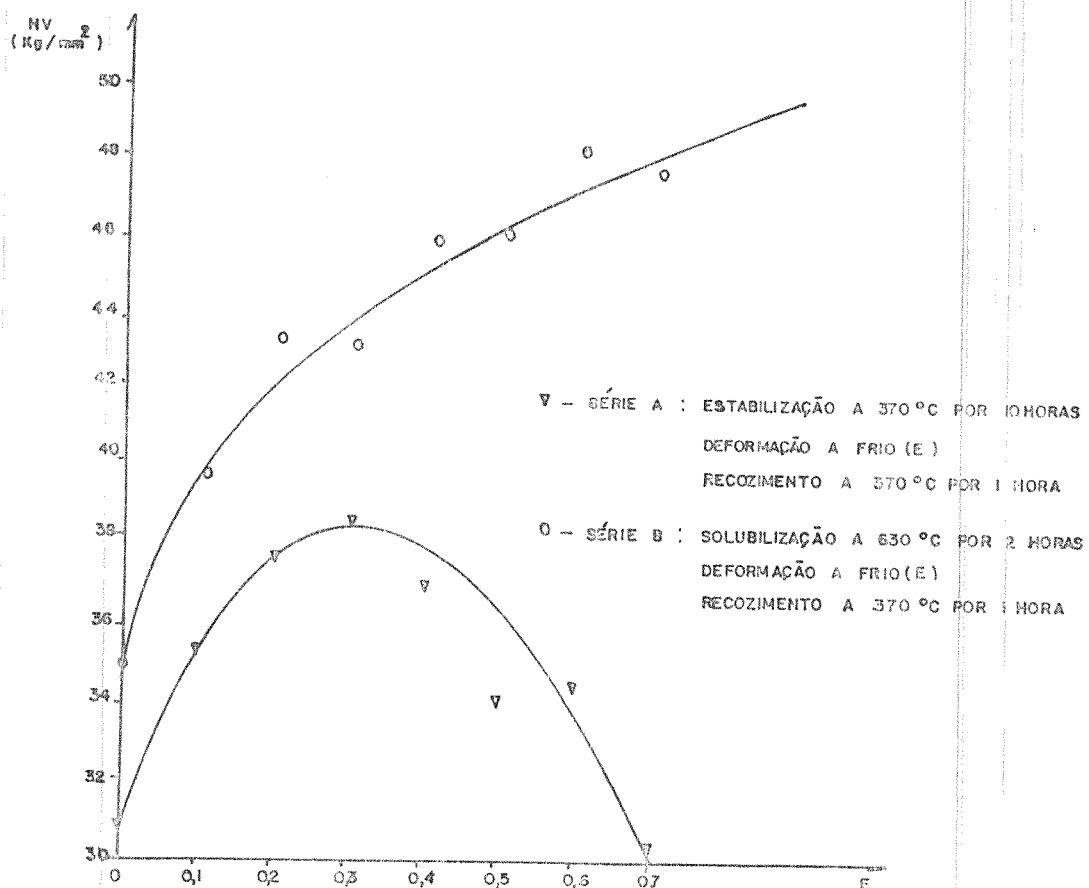


Figura 26 - Variação da microdureza Vickers (Kg/mm²) em função do grau de deformação das duas séries de amostras.

Da observação da tabela VI e figura 26 verifica-se nítida diferença de comportamento das duas séries de amostras. Para a série na qual as amostras sofreram tratamento térmico prévio de estabilização a 370°C por 10 horas, existe um amolecimento discreto, em relação ao estado encruado (compare a figura 26 com a figura 17) até a deformação de 0,3 (30%). Na medida em que o grau de deformação vai aumentando o amolecimento vai se tornando mais pronunciado até a situação (E=0,7) onde temos a mesma dureza da amostra

sem deformação, isto é, recristalizada.

Este amolecimento gradativo demonstra a ocorrência de recristalização, com frações recristalizadas crescentes com a deformação.

Na série de amostras onde o tratamento térmico prévio foi de solubilização a 630°C por 2 horas, não se nota amolecimento com o aumento do grau de deformação após o recozimento complementar a 370°C por 1 hora. A dureza observada nesta série é sistematicamente maior que a dureza das amostras que foram previamente estabilizadas a 370°C por 10 horas.

Poder-se-ia supor com base apenas na observação dos resultados das duas séries de amostras da figura 17, que a série que sofreu solubilização, a 630°C por 2 horas estaria mais apta à recristalização, uma vez que sua dureza foi, após encruamento, sempre mais alta. Esta dureza mais alta sugere potencial termodinâmico para recristalização mais alto. Entretanto, a figura 26 mostra que surpreendentemente, as amostras da série mais encruada não se recristalizam.

As micrografias das figuras 27, 28 e 29, 30 (*) ilustram o exposto para o grau de deformação de 0,7 (70%).

(*) A preparação de amostras para a microscopia ótica através de anodização, ocorre pela deposição de uma camada epitaxial que reage opticamente à luz polarizada de acordo com a orientação cristalográfica do metal. O material recristalizado apresenta uma única tonalidade dentro de cada grão, o que não ocorre com o material recuperado ou encruado onde os contornos de grão não ficam bem definidos. Esta técnica é, portanto, indicada para diferenciar regiões recristalizadas de regiões não recristalizadas.

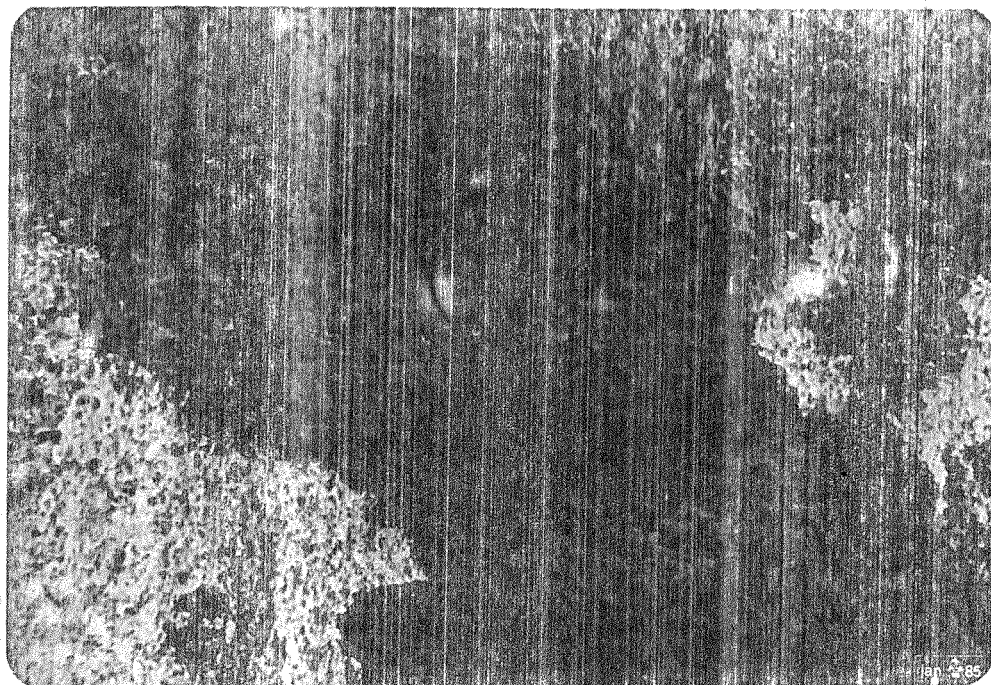


Figura 27 - Micrografia do material estabilizado a 370°C
por 10 horas e deformado a frio de 0,7 (48 x)

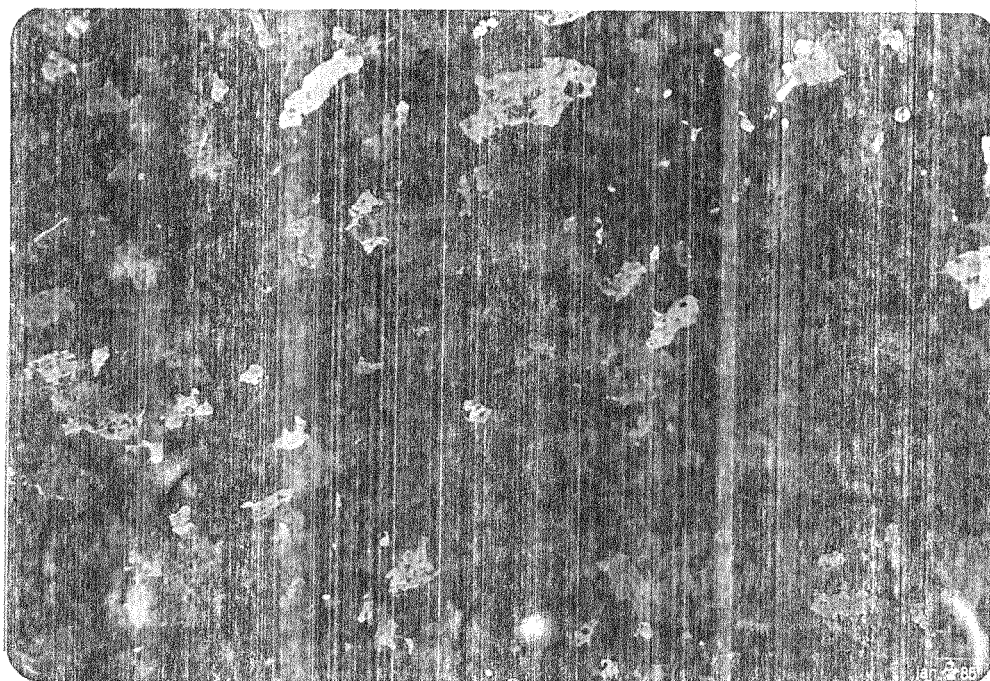


Figura 28 - Micrografia do material estabilizado a 370°C
por 10 horas, deformado a frio de 0,7 e recozido a 370°C por 1 hora. Observa-se a recristalização praticamente completa da amostra (48 x)

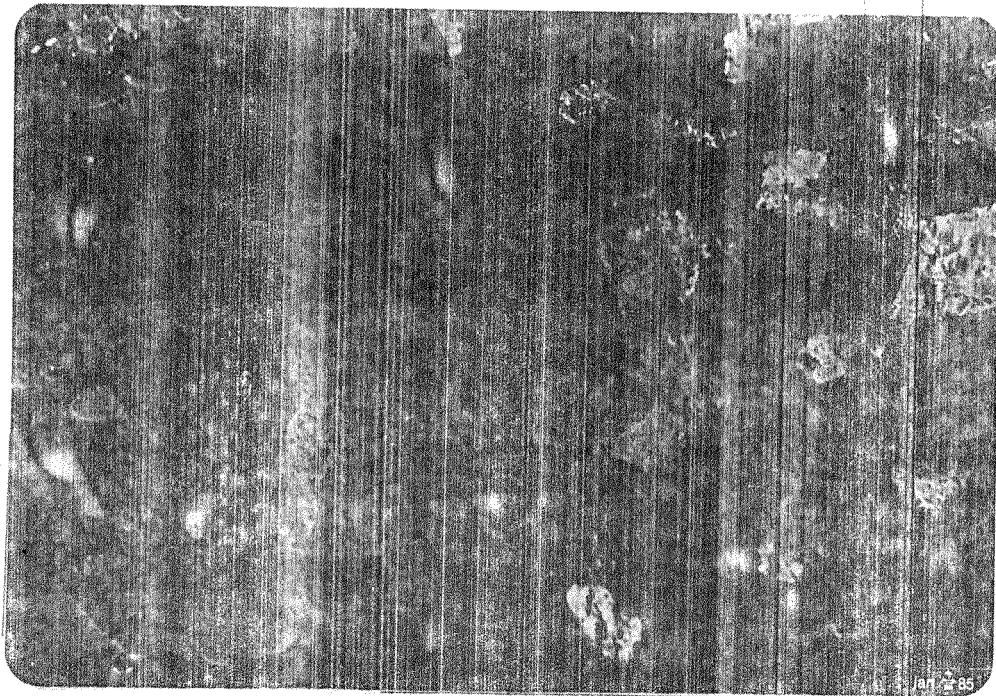


Figura 29 - Micrografia do material solubilizado a 630°C
por 2 horas e deformado a frio de 0,7 (70%)
(48 x)

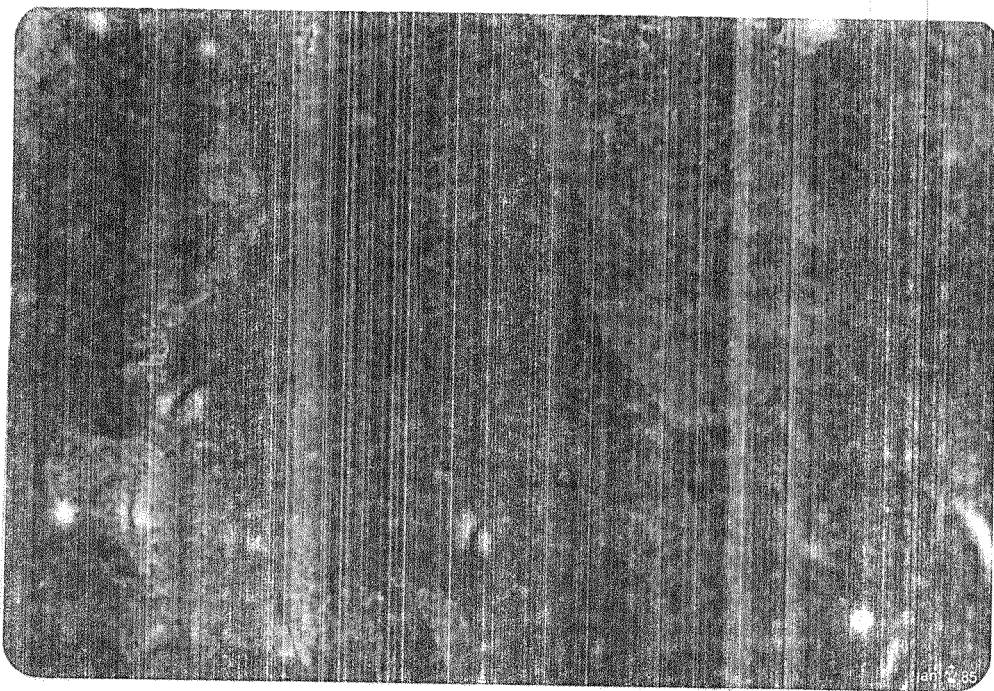


Figura 30 - Micrografia do material solubilizado a 630°C
por 2 horas, deformado a frio de 0,7 e recozido
a 370°C por 1 hora. Neste caso não ocorreu recristaliza-
ção.
(48 x)

Em seguida discute-se os fatores que poderiam explicar o atraso na recristalização observado na série de amostras que sistematicamente apresentou dureza maior no estado encruado.

Em primeiro lugar, conforme mencionado na discussão sobre o estado encruado, foi possível observar que a formação de células de deformação é prejudicada pela presença de um grande número de anéis de discordâncias. Estes anéis são provenientes do excesso de lacunas em equilíbrio a alta temperatura que ficaram retidos pelo resfriamento rápido. Os anéis interagem com as discordâncias durante a deformação, dificultando-as de se aglomerarem para formarem as paredes de célula de deformação. Portanto a série de amostras que foi previamente solubilizada a 630°C por 2 horas e resfriada rapidamente apresenta uma distribuição mais homogênea de discordâncias (compare as micrografias 18, 19, 20 com as micrografias 21, 22, 23).

As duas séries de amostras são portanto, diferentes do ponto de vista de cinética de recristalização. A série previamente estabilizada a 370°C por 10 horas apresenta uma estrutura celular melhor definida com os interiores das células com pequena quantidade de discordâncias. Este tipo de estrutura apresenta grande número de locais capazes de gerar núcleos de recristalização. Já a série de amostras solubilizada a 630°C por 2 horas e resfriada rapidamente não apresenta células tão bem definidas como a série estabilizada.

Uma outra explicação para justificar as diferen-

ças observadas é a dissolução parcial de partículas nas amostras tratadas a 630°C . Embora a fração volumétrica de precipitados das duas séries, a nível de microscopia ótica, tenha sido praticamente a mesma (vide item 4.1.1), observou-se a precipitação de partículas finas durante o recozimento das amostras da série previamente solubilizada. Estas partículas finas (vide figuras 31, 32, 33, 34) dificultam o rearranjo das discordâncias e o crescimento de subgrãos durante o recozimento, dificultando a formação de núcleos de recristalização.

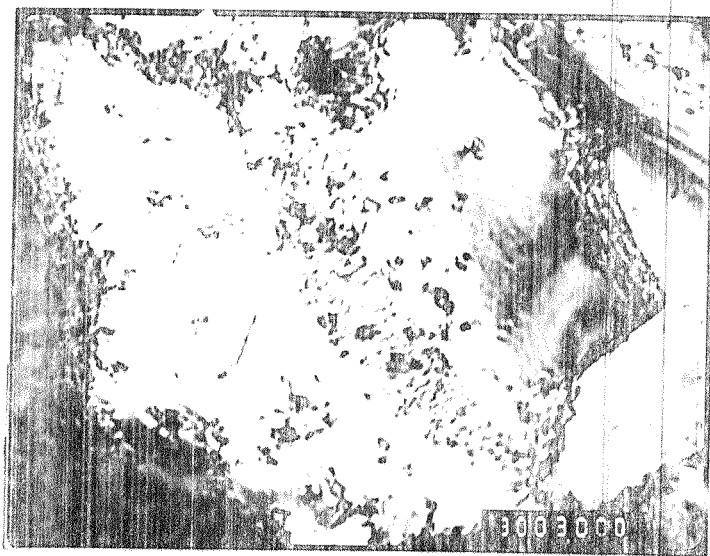


Figura 31 - Micrografia eletrônica de transmissão de amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E = 0,7$ e recozida a 370°C por 1 hora.

(30.000 x)

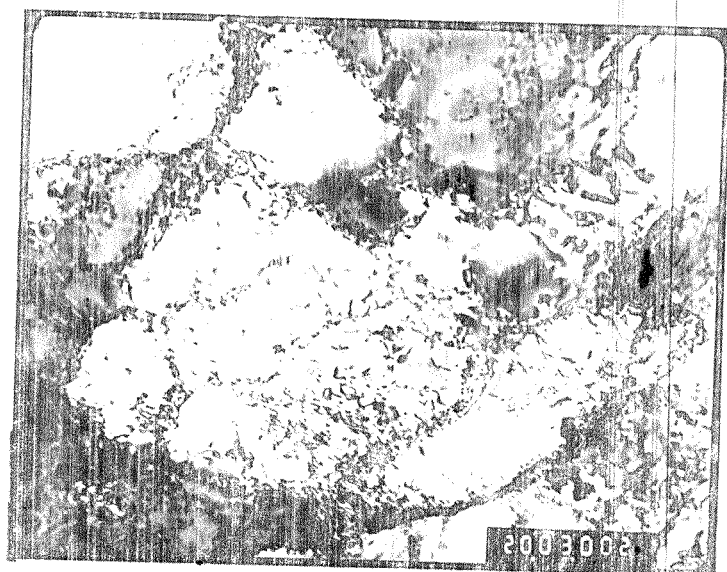


Figura 32 - Micrografia eletrônica de transmissão de amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E = 0,7$ e recozida a 370°C por 1 hora. (20.000 x)



Figura 33 - Micrografia eletrônica de transmissão de amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E=0,7$ e recozida a 370°C por 1 hora. (30.000 x)



Figura 34 - Micrografia eletrônica de transmissão de amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E=0,7$ e recozida a 370°C por 1 hora. (15.000 x)

4.2.4.1. Efeito do tempo na recristalização

Conforme foi observado, as amostras que sofreram tratamento térmico prévio de solubilização a 630°C por 2 horas, com resfriamento rápido, não apresentaram recristalização, mesmo com encruamento de 0,7.

Com o objetivo de verificar se a recristalização também não ocorria para tempos longos de recozimento, tratou-se uma amostra previamente solubilizada e encruada 70% a 370°C por 11 horas. Esta amostra recozida 11 horas apresentou um valor de dureza Vickers de $49,09 \pm 0,62$ em comparação com $47,94 \pm 1,33$ apresentada pela amostra recozida 1

hora. Este resultado ilustra a estabilidade do estado en-
cruado das amostras da série previamente estabilizada.

A amostra recozida por 11 horas foi observada em
microscopia eletrônica de transmissão (vide figuras 35, 36,
37 e 38.)



Figura 35 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra solubiliza-
da a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E=0,7$ e recozi-
mento complementar a 370°C por 11 horas. (40.000 x)



Figura 36 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra solubiliza-
da a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E = 0,7$ e reco-
zimento complementar a 370°C por 11 horas. (25.000 x)

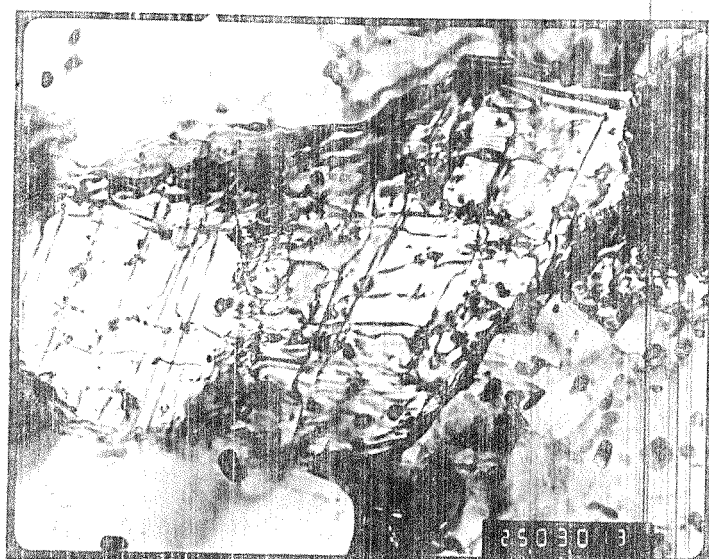


Figura 37 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E = 0,7$ e recozimento complementar a 370°C por 11 horas. (25.000 x)

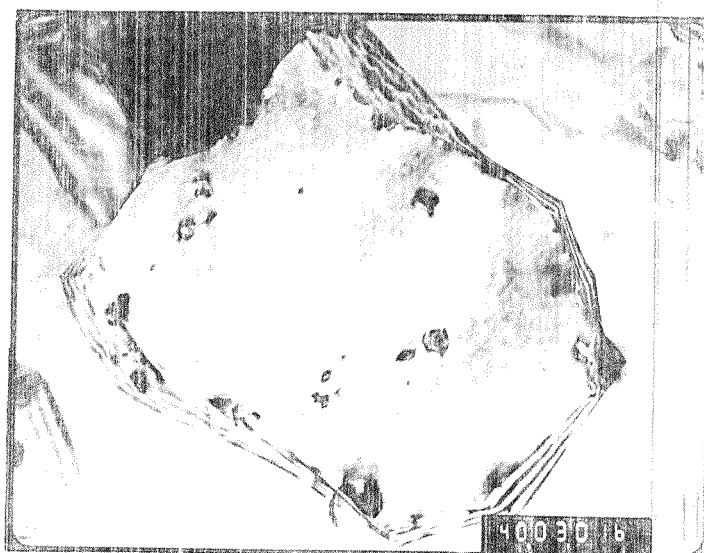


Figura 38 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra solubilizada a 630°C por 2 horas, deformada a frio com $E=0,7$ e recozimento complementar a 370°C por 11 horas. (40.000 x)

Através da observação das micrografias pode-se verificar que a estrutura encontra-se em estágio mais avançado de recuperação do que na amostra recozida por apenas 1 hora.

Outro aspecto importante que se pode notar é a ocorrência de fixação dos subcontornos por partículas, mais evidente nesta série de micrografias devido a menor densidade de discordâncias e ao coalescimento mais acentuado das partículas que na amostra recozida por 1 hora.

4.2.5. Efeito da temperatura na recristalização

Discutiu-se até o momento, o atraso provocado na recristalização pelos tratamentos prévios de estabilização e solubilização.

Com o objetivo de verificar o efeito da temperatura de recozimento sobre a estabilidade do estado encruado, foram tomadas, novamente, duas séries de amostras. Uma delas solubilizadas a 630°C por 2 horas e a outra estabilizada a 370°C por 10 horas. Para cada uma destas séries estudou-se dois graus de encruamento a 0,3 e 0,7.

Estes quatro grupos de amostras foram recozidos por 1 hora em temperatura na faixa de 240 a 530°C .

As medidas de microdureza Vickers destas amostras são apresentadas na tabela VII.

TRATAMENTO PRÉVIO		SOLUBILIZAÇÃO A 630°C POR 2 HORAS		ESTABILIZAÇÃO A 370°C POR 10 HORAS	
GRAU DE ENCRUAMENTO (E)		0,3	0,7	0,3	0,7
Temperatura de recozimento complementar por 1 hora (°C)	25	48,00 ± 2,54	53,12 ± 1,49	43,04 ± 1,50	48,98 ± 2,12
	240	-	-	-	48,41 ± 1,67
	280	-	-	-	44,13 ± 3,12
	320	-	-	-	32,70 ± 0,84
	370	43,31 ± 1,46	47,94 ± 1,33	39,81 ± 1,38	30,22 ± 1,02
	400	-	41,11 ± 1,61	35,62 ± 2,78	31,75 ± 0,89
	430	43,53 ± 0,99	36,97 ± 0,95	33,98 ± 2,37	-
	470	33,62 ± 0,80	-	-	-
	500	33,54 ± 0,73	34,49 ± 1,26	31,11 ± 0,80	-
	530	32,17 ± 1,12	31,70 ± 0,92	32,87 ± 0,84	31,68 ± 1,06

Tabela VII - Resultados de microdureza Vickers (kg/mm^2) em função da temperatura de

recozimento nas séries de amostras previamente solubilizadas a 630°C por

2 horas ou estabilizadas a 370°C por 10 horas, para dois graus de encruamento (0,3 e 0,7).

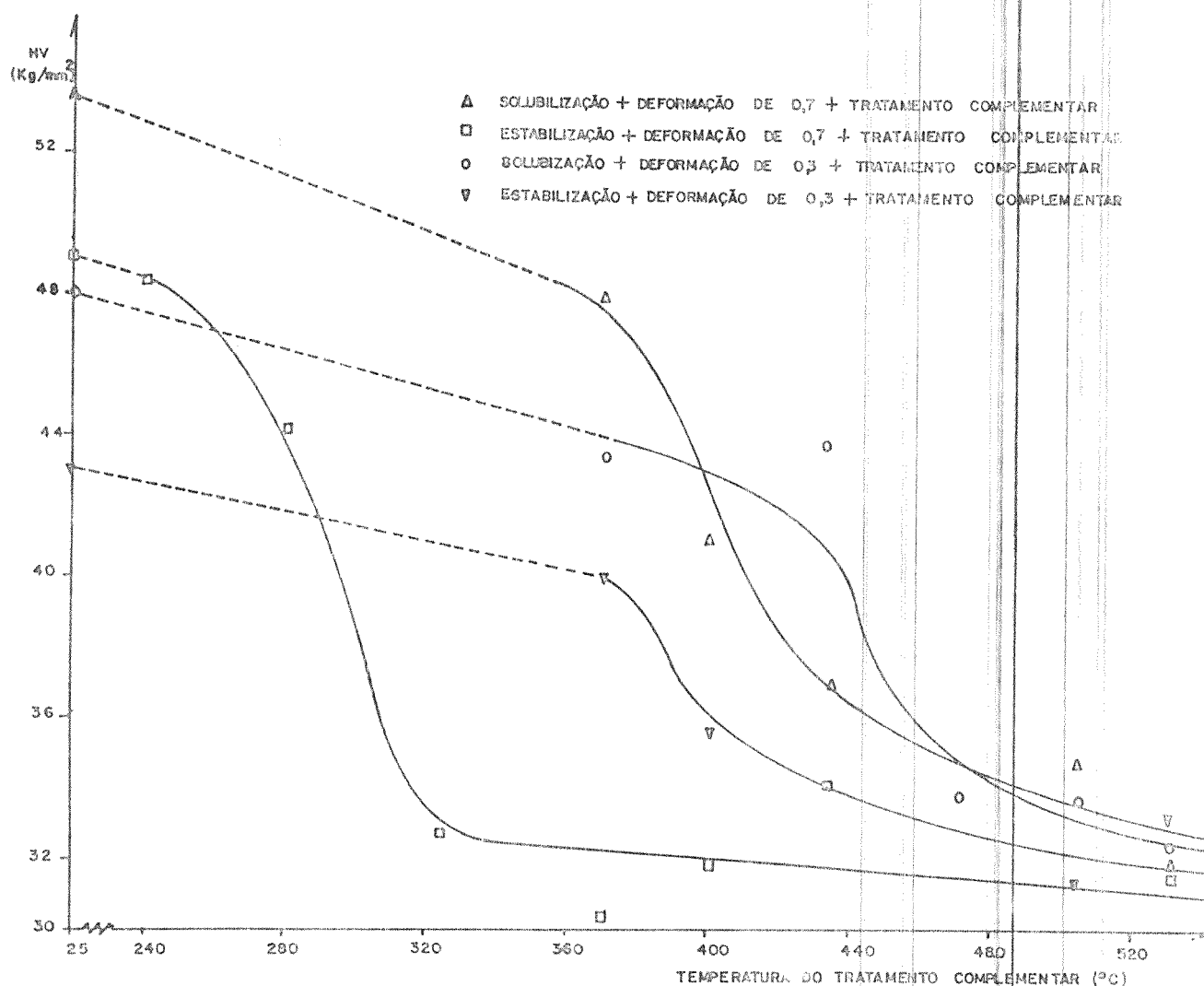


Figura 39 - Variação da microdureza Vickers em função da temperatura de recozimento para os quatro grupos de amostras.

Através da análise das curvas apresentadas na figura 39, pode-se verificar que à medida em que a deformação aumenta, a recristalização ocorre a temperaturas mais baixas, o que é compatível com o maior potencial termodinâmico para a recristalização das amostras mais encruadas.

Pode-se verificar ainda que as amostras que foram solubilizadas previamente apresentam maior resistência à re-

cristalização que as amostras estabilizadas, para os dois graus de deformação. Este atraso na recristalização das amostras previamente solubilizadas foi discutido no item 4.2.4.

Deve-se destacar ainda, que as amostras que sofreram solubilização prévia apresentam um retardamento na recristalização em relação às amostras estabilizadas, tão marcante que se recristalizam mais lentamente, mesmo para graus de encruamento muito maiores. Por exemplo, as amostras solubilizadas previamente e encruadas a 0,7, recristalizam-se em uma faixa de temperatura superior às amostras estabilizadas previamente e encruadas de apenas 0,3.

4.2.5.1. Medidas de tamanho de grão

Com o objetivo de avaliar o efeito dos tratamentos térmicos prévios no tamanho de grão após a recristalização foram determinados os tamanhos de grão de amostras solubilizadas e de amostras estabilizadas para dois graus de deformação. A temperatura e o tempo de recristalização foram mantidos constantes (530°C - 1 hora). Estes resultados são apresentados na tabela VIII.

O tamanho de grão após a recristalização pode ser entendido em termos da relação $\dot{N}/G$, onde $\dot{N}$ é a velocidade de nucleação e G a velocidade de crescimento. Tamanho de grão fino significa $\dot{N}/G$ alto. As amostras solubilizadas apresentam, para os dois graus de deformação, tamanho de grão mais fino que as amostras estabilizadas. Como já foi extensivamente discutido neste trabalho, a nucleação de regiões

AMOSTRA	Tamanho de grão (μm)
1) Solubilizada a 630°C por 2 horas, encruada de 0,7 e recozida a 530°C por 1 hora	$39,3 \pm 6,7$
2) Estabilizada a 370°C por 10 horas, encruada de 0,7 e recozida a 530°C por 1 hora	$43,6 \pm 5,4$
3) Solubilizada a 630°C por 2 horas, encruada de 0,3 e recozida a 530°C por 1 hora	$61,3 \pm 2,9$
4) Estabilizada a 370°C por 10 horas, encruada de 0,3 e recozida a 530°C por 1 hora	$94,4 \pm 12,4$

Tabela VIII - Tamanhos de grão de amostras recozidas a 530°C por 1 hora para quatro tratamentos prévios diferentes.

recristalizadas nas amostras solubilizadas é sensivelmente mais difícil que nas amostras estabilizadas. Portanto somos forçados a concluir que o tamanho de grão nas amostras solubilizadas é mais fino porque a velocidade de migração de frentes de recristalização nestas amostras é muito mais baixa, de modo a compensar a baixa velocidade de nucleação. Mais uma vez a presença de partículas finas reprecipitadas durante o recozimento poderia ser responsável por isto.

4.2.6. Consequências de interesse tecnológico

Vimos que através da seleção de tratamentos mecanotérmicos adequados, podemos obter uma combinação mais ampla de propriedades.

As amostras que sofreram solubilização prévia a 630°C por 2 horas apresentaram encruamento maior que as amostras estabilizadas a 370°C por 10 horas (figura 17), o que amplia a faixa de utilização desta liga para níveis de requisitos de resistência mais elevados.

Outra característica importante das amostras que sofreram solubilização prévia é a manutenção do estado encruado, mesmo em temperaturas homólogas elevadas e em tempos longos. Isto possibilita a utilização desta liga no estado encruado numa faixa mais ampla de temperaturas.

Ainda nestas amostras previamente solubilizadas, quando ocorre a recristalização, ela leva a tamanhos de grão mais finos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Baseado nas experiências realizadas, podem ser tiradas as seguintes conclusões sobre a interação entre precipitação e recristalização nesta liga de alumínio contendo dispersão de precipitados incoerentes e indeformáveis:

1. O resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas provoca supersaturação de defeitos puntiformes, principalmente lacunas, que originam anéis de discordâncias. Estes anéis interagem com as discordâncias que se movem durante a deformação, provocando maior encruamento.
2. Os anéis de discordância gerados pelo resfriamento rápido dificultam as discordâncias de se aglomerarem em direções e locais preferenciais, dificultando a formação de uma estrutura celular.
3. O atraso na recristalização pode ser relacionado com o resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas. Os anéis de discordância gerados interagem com a rede de discordâncias durante a deformação, fazendo com que esta fique mais homogeneamente distribuída, dificultando a nucleação da recristalização.

4. A recristalização é afetada pela solubilização parcial de partículas. A reprecipitação no recozimento após a deformação dificulta o rearranjo de sub-grãos e sua evolução em interfaces de alto ângulo e alta mobilidade.
5. O efeito do tratamento de solubilização prévio a 630°C por 2 horas com resfriamento em água é muito pronunciado. Estas amostras, encruadas de 0,7, recristalizam-se em temperaturas mais elevadas que as amostras encruadas de 0,3, que sofreram previamente estabilização a 370°C por 10 horas e resfriamento ao ar.
6. O tamanho de grão recristalizado das amostras previamente solubilizadas é mais fino que o das amostras estabilizadas. Partículas finas reprecipitadas dificultando a migração de frentes de recristalização poderiam ser responsáveis por este efeito.
7. Através da seleção de tratamentos mecanotérmicos adequados, a liga 3003 pode ter sua faixa de aplicação, em termos de resistência mecânica e temperaturas de utilização ampliada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAHN, R.W. Recrystallization mechanisms. In: MARGOLIN, H., ed. Recrystallization, grain growth and textures. Metals Park, American Society for Metals, 1966. p. 99-109.
2. DOHERTY, R.D. Nucleation. In: HAESSNER, F., ed. Recrystallization of metallic materials. Stuttgart, Dr. Rieder Verlag, 1978. p.23-61.
3. CAHN, R.W. A new theory of recrystallization nuclei. Proceedings of Physical Society, 63A: 323-36, 1950.
4. BECK, P.A. The formation of recrystallization nuclei. Journal of Applied Physics, 20: 633-4, 1949.
5. COTTRELL, A.H. Theory of dislocations. In: CHALMERS, B., ed. Progress in metal physics. London, Pergamon Press, 1953, 4 V. p. 205-64.
6. FUJITA, N. Direct observation of subgrain-growth of cold-worked aluminium by means of electron microscopy. Journal of Physical Society of Japan, 16: 397-406, 1961.
7. HU, H. Recrystallization by subgrain coalescence. In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strenght of crystals. New York, Interscience Publishers, 1963. p. 564-73.

8. LI, J.C.M. Possibility of subgrain rotation during recrystallization. Journal of Applied Physics 33: 2958-65, 1962.
9. LI, J.C.M. Recovery processes in metals. In: MARCOLIN, H. ed. Recrystallization grain growth and textures. Metals Park, American Society for Metals, 1966. p. 45-97.
10. BECK, P.A. & SPERRY, P.R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminium. Journal of Applied Physics, 21: 150-2. 1950.
11. BAILEY, J.E. & HIRSCH, P.B. The recrystallization processes in some polycrystalline metals. Proceedings of Royal Society, 267A: 11-30, 1962.
12. BAILEY, J.E. Electron microscope observations on recovery and recrystallization processes in cold worked metals. In: THOMAS, G. & WASHBURN, J., ed. Electron microscopy and strenght of crystals. New York, Interscience Publishers, 1963. p. 535-64.
13. BAILEY, J.E. & HIRSCH, P.B. The dislocations, flow stress and stored energy in cold-worked polycrystalline silver. Philosophical Magazine, 5:485-97, 1960.
14. HORNBOGEN, E. Electron microscopical investigation of the recrystallization of alloys in which precipitation can occur. Praktische Metallography, 7:349-60, 1970.
15. LÜCKE, K. & STÜWE, H.P. On the theory of impurity controlled grain boundary motion. Acta Metallurgica, 19:1087-99, 1971.
16. SMITH, C.S. Grain phases and interfaces: an interpretation of microstructure. Transactions of Metallurgical

Society of AIME, 175:15-51, 1948.

17. ASHBY, M.F. & LEWIS, J.F. On interaction of inclusion with migrating grain boundaries. In: Surfaces and Interfaces II. Syracuse, Syracuse University Press, 1968. p. 395-415.
18. GLADMAN, T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. Proceedings of Royal Society A , 294:298-309, 1966.
19. AHLBORN, H. et alii. Recrystallization mechanism and annealing in aluminium copper alloys. Journal of Material Science, 4:944-50. 1969.
20. WESTERMAN, E.J. & LENEL, F.V. Recrystallization of cold-drawn sintered aluminium powder. Transactions of Metallurgical Society of AIME, 218:1010-4, 1960.
21. GREGORY, E. & SMITH, G.C. The effects of internal oxidation on the tensile properties of some silver alloys at room and elevated temperature. Journal of the Institute of Metals, 85: 81-7, 1956-7.
22. ADASHI, M. & GRANT, N.J. The effects of stored energy and recrystallization on the creep rupture properties of internally oxidized copper-alumina and copper-silica alloys. Transactions of Metallurgical Society of AIME, 218:881-7, 1960.
23. PRESTON, O. & GRANT, N.J. Dispersion strengthening of copper by internal oxidation. Transactions of Metallurgical Society of AIME, 221:164-73, 1961.
24. RICHARDS, T.L. & PUGH, S.E. The influence of prior heat-treatment on recrystallization of commercial aluminium. Journal of the Institute of Metals, 88: 141-3, 1959-60.

25. WILLIAMS, W.M. & EBORALL, R. Critical strain effects in cold-worked wrought aluminium and its alloys. Journal of the Institute of Metals, 81:501-12, 1952-3.
26. DOHERTY, R.D. & MARTIN, J.W. The effect of dispersed second phase on recrystallization of Al-Cu alloys. Journal of the Institute of Metals, 91:332-8, 1962-3.
27. DOHERTY, R.D. & MARTIN, J.W. The effect of dispersed second phase on recrystallization of Al-Cu alloys. Journal of the Institute of Metals, 92:124-5, 1963. (Discussion).
28. DOHERTY, R.D. & MARTIN, J.W. Recrystallization in two phase aluminium - copper alloys. In: EUROPEAN REGIONAL CONFERENCE ON ELECTRON MICROSCOPE PRACTIQUE, 3., 1964. p. 141-64.
29. DOHERTY, R.D. & MARTIN, J.W. Recrystallization in two phase aluminium - copper alloys. Transaction Quarterly of American Society for Metals, 57:874-84, 1964.
30. CAHN, R.W. Retardation of boundaries by fine disperse phase. In: MARGOLIN, H. ed. Recrystallization, grain growth and textures. Metals Park, American Society for Metals, 1966. p. 109-16.
31. KÖSTER, U. Recrystallization involving a second phase. Metal Science, 8:151-60, 1974.
32. HANSEN, N. Recrystallisation accélérée et retardée dans les produits renforcées par des dispersions. Memôires Scientifiques de revue de metallurgie, 72:189-203, 1975.
33. COTTERIL, P. & MOULD, P.R. Recrystallization and grain growth of metals. London, Surrey University Press, 1976. cap. 7 p. 180-249.

34. HORNBOGEN, E. Nucleation of precipitates in defects solid solutions. In: ZETTLEMOYER, A.C., ed. Nucleation. New York, Marcel Decker, 1969. p. 309-78.
35. HORNBOGEN, E. & KÖSTER, U. Recrystallization of two phase alloys. In: HAESSNER, F., ed. Recrystallization of Metallic Materials. Stuttgart, Dr. Rieder Verlag, 1978. p. 159-94.
36. HORNBOGEN, E. & ZUMGAHR, K.H. Distribution of plastic strain in alloys containing small particles. Metallography, 8:181-202, 1975.
37. BRIMBALL, J.L. et alii. Influence of a finely dispersed second phase on recrystallization. Acta Metallurgica, 14:459-66, 1966.
38. BROWN, L.M. & STOBBS, W.M. The work hardening of silica. Philosophical Magazine, 23: 1201-33, 1971.
39. BARKER, L.J. Revealing the grain structure of common aluminium alloy metallographic specimens. Transactions of American Society for Metals, 42:347-56, 1950.
40. SMALLMAN, R.E. & ASHBEE, K.H.G. Modern Metallography. London, Pergamon Press, 1969. cap. 4 p. 53-61.
41. REED-HILL, R.E. et alii. The examination of f.c.c. metals with polarized light. Transactions of Metallurgical Society of AIME, 230:1019-24, 1964.
42. HILLIARD, J.E. Estimating grain size by the intercept method. Metal Progress: 99-102, 1964.
43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) 1982. Determining average grain size; E 112-82. Philadelphia part 11, p. 121-55.

44. UNDERWOOD, E.E. Quantitative Stereology. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing, 1970. cap. 2. p. 23-45.
45. THOMAS, G. Transmission electron microscopy of metals. New York, John Wiley & Sons, 1962. cap. 2. p. 51-78.
46. PADILHA, A.F. Utilização de extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 38., São Paulo, 1983. Anais. p. 299-312.
47. REED, S.J.B. Electron microprobe analysis. Cambridge, Cambridge University Press, 1975, cap. 2. p. 12-21.
48. SPERRY, P.R. Metallographic study of equilibrium relationships in 3S aluminium alloys. Transactions of Metallurgical Society of AIME:145-51, 1955.
49. SCHUMANN, H. Metallographie. 10 ed. Leipzig, VEB Deutscher Verlag, s.d.p. p. 549-70.
50. THÉLER, J.J. & FURRER, P. The influence of the iron in the course of the precipitation in Aluminium-Manganese alloys. Aluminium, 50:467-72, 1974.
51. PADILHA, A.F. & AMBRÓSIO FILHO, F. Identificação de constituintes microestruturais. In: CBECIMAT, 6., Rio de Janeiro, 1984. Anais. p. 76-80.
52. Powder diffraction file NR-4-0787 (Alumínio), Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
53. CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. 2 ed. New York, Addison Wesley P., 1978. p. 506.
54. Powder diffraction file NR-6-0665 (Al_6Mn), Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

55. Powder diffraction file NR-20-30 (α -AlFeSi), Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
56. MUNSON, D. A clarification of the phase occurring in Aluminium-rich Al-Fe-Si alloys, with particular reference to the ternary phase α -AlFeSi. Journal of the Institute of Metals, 95: 217-9, 1967.
57. MATHEW, E.V. et alii. Homozeneization of commercial Al-Mn alloys. Journal of Material Science letters, 3:605-10, 1984.
58. LLOYD, D.J. Recrystallization of unhomogeneized aluminium manganese alloys. Metal Science, 16: 304-8, 1982.
59. HULL, D. Introduction to dislocations. 2 ed. Oxford, Pergamon Press, 1975. cap. 3. p.59-84.
60. VANDEERVOORT, R. & WASHBURN, J. On the stability of the dislocation substructure in quenched-aluminium. Philosophical Magazine, 5:24-9, 1960.
61. SILWESTOWICZ, W. & HALL, E.O. The deformation and ageing of mild steel. Proceedings of Physical Society B., 64: 495-502, 1951.
62. PETCH, N.J. The cleavage strenght of polycrystals. Journal of the Iron and Steel Institute, 174:25-8, 1953.