

O ENVELHECIMENTO DOS METAIS E AS LIGAS DE ALUMÍNIO

Metalurgista Industrial

junho 2019

www.metalurgistaindustrial.com.br

O fenômeno de transformação física dos metais ao longo do tempo é denominado envelhecimento (*ageing*), que se sucede por meio de dois mecanismos distintos:

(i) interação como o meio ambiente, que provoca alterações de textura e cor em suas superfícies, como a oxidação, ou

(ii) tratamento a temperaturas elevadas (envelhecimento artificial) de modo a acelerar mudanças em suas propriedades físicas, pois estas alteram-se muito vagarosamente à temperatura ambiente (envelhecimento natural). Esse último mecanismo de envelhecimento é o objeto desta Resenha Técnica, pois associado ao fenômeno de endurecimento por precipitação (*precipitation hardening*), antes abordado na Resenha Técnica Tornando os Metais Mais Resistentes.

Em 1906 um metalurgista alemão de nome A. Wilm pesquisava uma maneira de criar ligas de alumínio que fossem tão resistentes como os aços. O alumínio é um metal por natureza muito dúctil comparativamente ao ferro, tal condição devendo-se à sua estrutura cristalina CFC mais compacta, enquanto que a do ferro à temperatura ambiente é CCC.

A. Wilm descobriu que uma liga Al-Cu-Mg submetida a um resfriamento rápido a partir de uma temperatura elevada (têmpera) tinha sua dureza aumentada se deixada à temperatura ambiente. A liga endurecia à medida que envelhecia, daí a designação *ageing*. Foi a revolucionária descoberta do duralumínio, uma liga Al-Cu, assim chamado devido à cidade de Düren onde ocorreu a descoberta.

Só posteriormente foram estabelecidos os fundamentos desse processo, um dos mais relevantes para o aumento da resistência dos metais. A solubilidade do cobre no alumínio diminui com o decréscimo da temperatura, e o aumento da dureza após têmpera deve-se à precipitação de átomos de cobre da solução supersaturada. A matriz de alumínio após a têmpera contém mais do que a concentração de equilíbrio de átomos solutos. O aumento da dureza é devido a átomos de cobre distribuídos em uma gama aleatória de minúsculos aglomerados que interferem com o movimento dos planos de deslizamento quando os grãos são submetidos à deformação. Esses aglomerados são denominados zonas GP (Guinier-Preston *zones*).

A taxa e o grau de aumento da dureza aumentam se a liga é envelhecida a temperaturas elevadas de até 200° C (envelhecimento artificial), por razões cinéticas.

O pré-requisito básico para uma liga de alumínio sofrer esse fenômeno de aumento da resistência por tratamento térmico é a completa solubilidade dos solutos à temperatura elevada e apenas solubilidade limitada à temperatura ambiente.

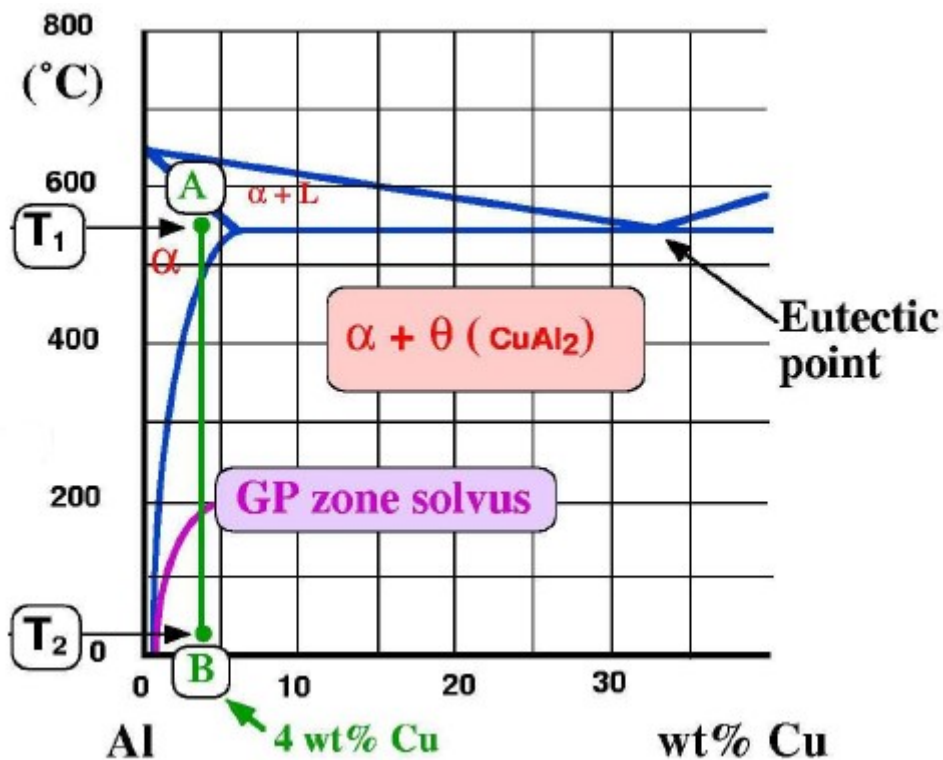
Diagrama de equilíbrio Al-Cu

O diagrama de equilíbrio da pioneira liga Al-Cu particularizado para a região rica em Al é mostrado a seguir, ilustrando o processo de envelhecimento para uma liga com 4% de Cu em peso. A uma temperatura de 550°C (ponto A no diagrama) o equilíbrio microestrutural é completo. Essa fase é denominada β (alfa). Devido a essa elevada temperatura dessa fase alfa (T_1 no diagrama), a concentração de vacâncias é alta, o que favorece a mobilidade dos átomos de cobre.

A concentração de vacâncias, o principal mecanismo da difusão atômica, é dependente da temperatura, pois esta induz maiores amplitudes de vibrações atômicas.

Em caso de um resfriamento muito lento até à temperatura ambiente, a microestrutura consiste em uma concentração diluída de cobre na fase δ juntamente com partículas grossas da segunda fase CuAl_2 em equilíbrio, que é formada predominantemente a temperaturas elevadas (entre $\sim 450^\circ\text{C}$ e 300°C no resfriamento). A concentração de vacâncias é comparativamente baixa.

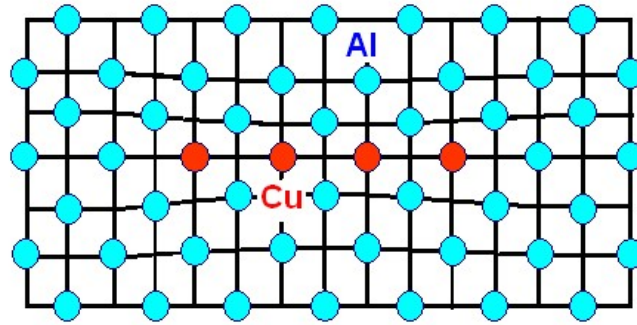
Essa estrutura à temperatura ambiente não tem o menor interesse, mas é radicalmente mudada se a liga for rapidamente resfriada (como por exemplo imersa em água) de 550°C até à temperatura ambiente T_2 .



Um resfriamento rápido de A para B provoca um congelamento da solução sólida que existia a 550°C . Essa não é uma situação de equilíbrio, e a liga temperada é dita em estado metaestável de solução sólida supersaturada.

A microestrutura formada tende então em direção a um equilíbrio estável. A matriz de alumínio encontra-se supersaturada em vacâncias e átomos de cobre, os quais então encontram caminho para sua difusão.

Quanto mais elevada a temperatura, maior a difusão e o processo de endurecimento da liga é acelerado. Os átomos de cobre aglomeram-se para formar as zonas GP. Esse processo é a precipitação, os aglomerados (as zonas GP) de átomos de cobre precipitam-se da solução sólida.



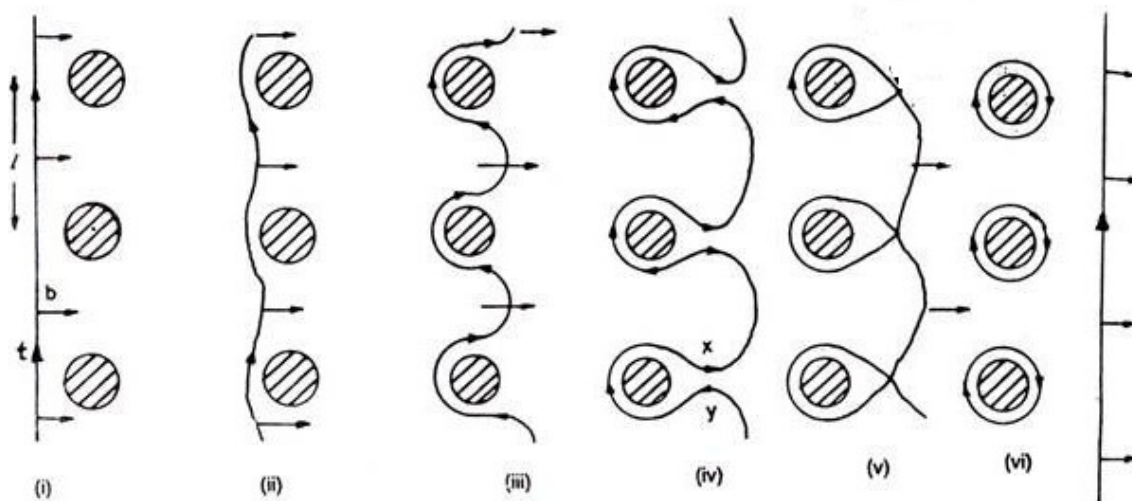
Aumento do tamanho (*coarsening*) dos aglomerados de solutos (*Ostwald ripening*)

Na medida que aumenta o tempo de exposição a uma dada temperatura, o processo de envelhecimento, a concentração total de solutos na matriz reduz-se por difusão. Mais zonas GP são nucleadas e a densidade dos precipitados aumenta. Com o tempo, os precipitados maiores crescem e os de menores dimensões dissolvem-se de novo. Esse processo é devido à redução das energias de superfície, maiores tamanhos correspondem a superfícies menores. As zonas GP provocam obstáculos aos planos de deslizamento. Os deslizamentos de planos atômicos se tornam progressivamente mais difíceis e a liga aumenta sua dureza e resistência.

Perda de resistência (*Orowan mechanism*)

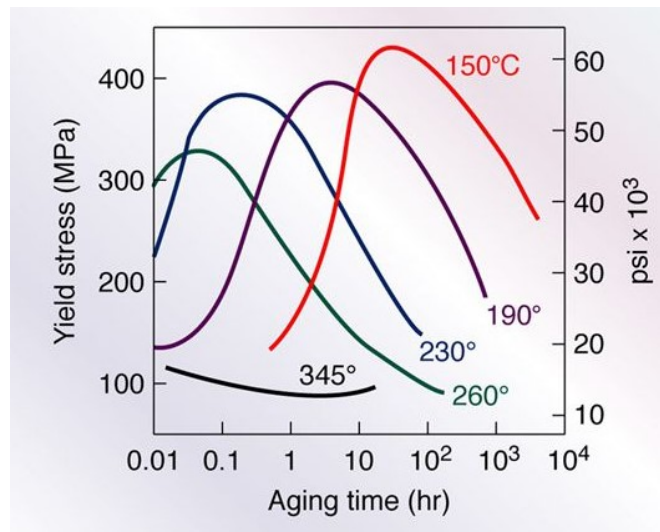
Para períodos ainda maiores de envelhecimento (*overageing*), ocorre um maior aumento do tamanho dos precipitados. A tensão necessária para uma discordância ultrapassar um obstáculo aumenta com o tamanho deste. Mas nesse ponto intervém um novo fenômeno, as distâncias entre obstáculos também crescem. Os deslizamentos são então facilitados por essas maiores distâncias, e as discordâncias conseguem simplesmente circundar esses obstáculos deixando atrás um *loop* de discordâncias. Esse é o denominado mecanismo Orowan.

A figura abaixo ilustra uma discordância (posição (i)) atravessando obstáculos de precipitados e deixando para trás *loops* de discordâncias (posição (vi)):



A liga sofre então redução da sua resistência, ou seja, há um parâmetro de dispersão ideal para os obstáculos de precipitados (tamanho vs. distância). A dureza mede essencialmente o quanto difícil é mover discordâncias.

A seguir, curvas de resistência versus tempo de envelhecimento para uma liga 2014 – T4 (AlCu4SiMg). Para cada temperatura há um tempo ótimo de envelhecimento para uma máxima resistência.



Ligas de alumínio

Os elementos adicionados ao alumínio no estado líquido para a formação de suas ligas comerciais incluem, além do cobre, ferro, silício, magnésio, manganês e zinco, em níveis que combinados consistem em até 15% em peso da liga resultante.

As ligas de alumínio são classificadas por séries como a seguir mostrado com suas respectivas aplicações principais. Os elementos de adição e impurezas como o ferro concorrem para aumento de resistência por solução sólida, como é o caso do magnésio, a formação de ligas termicamente tratáveis como o caso do zinco e inibição do crescimento de grãos como o cromo. Algumas das ligas de alumínio são suscetíveis a corrosão sob tensão (*stress corrosion cracking*) e não são soldáveis por fusão.

Ligas submetidas a trabalho mecânico (extrusão, laminação, forjamento)

Série	Composição Química	Aplicações principais
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas. Painéis
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas. Pistões forjados de motores
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos. Componentes automotivos
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe...)	Várias

Ligas para a produção de peças fundidas

Série	Composição Química	Aplicações principais
1XXX.X	Al comercialmente puro	Contatos elétricos
2XXX.X	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX.X	Al-Si-Mg e Al-Si-Cu	Várias
4XXX.X	Al-Si	Pistões fundidos de motores
5XXX.X	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX.X	Não existe este sistema	Não especificado por não existir este sistema
7XXX.X	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX.X	Al-Sn	Várias, para ligas com baixo ponto de fusão