

## Estudo térmico de ligas multicomponentes de alumínio.

### Thermal study of multicomponent aluminium alloys.

#### RESUMO

Desde a descoberta das chamadas Ligas de Alta Entropia-HEA muitos pesquisadores buscam compreender os novos materiais e as propriedades de fases multicomponentes. Paralelamente ao rigor imposto pelo conceito de liga de alta entropia (HEA), o presente trabalho avaliou termicamente a decomposição de fases cristalinas do tipo as ligas de composição complexa (CCA) obtidas a partir de ligas não convencionais de alumínio Al-Si-Fe-Mn-Cr-Cu. Ligas com elevada concentração multicomponentes foram obtidas pelo princípio metalúrgico da fusão zonal sob controle de fluxo de calor. Uma liga de partida Al-Si foi fundida em forno elétrico a indução e transferida para um sistema com resfriamento controlado tipo *outward*. Foi possível crescer uma camada rica em intermetálicos sobre a matriz rotacional e o líquido remanescente foi removido e lingotado. Com esta solidificação controlada pode-se obter uma camada concentrada em intermetálicos complexos. Ao longo das etapas de preparação e fusão das ligas realizou-se o monitoramento químico por espectrometria de emissão ótica. A liga da camada solidificada foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microanálise e as fases determinadas por difração de raios-x (DRX). Amostras foram retiradas e tratadas termicamente num STA (análise térmica simultânea) sob atmosfera de argônio onde foram avaliadas as temperaturas ( $T_i$ ) de transformação de fases e suas energias, constatou-se que o composto obtido continha 54,3% (peso) de  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  e a energia determinada pelas frações sólidas da fase alfa e a fase rica em alumínio foram respectivamente de 261,8 J/g e 135,9 J/g.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ligas complexas, Liga de Alumínio, Solidificação controlada.

#### ABSTRACT

Since the discovery of so-called High Entropy Alloys-HEA, many researchers have sought to understand the new materials and properties of multi-component phases. In parallel to the rigor imposed by the concept of high entropy alloy (HEA), the present work thermally evaluated the decomposition of CCA-complex concentrated alloys obtained from unconventional aluminum alloys Al-Si-Fe-Mn-Cr-Cu. High concentration multicomponent alloys were obtained by the metallurgical principle of zonal fusion under heat flow control. An Al-Si starter alloy was cast in an induction electric furnace and transferred to an outward controlled cooling system. It was possible to grow an intermetallic rich layer on the rotational matrix and the remaining liquid was removed and cast. With this controlled solidification a concentrated layer of complex intermetals can be obtained. Throughout the preparation and melting of the alloys, chemical monitoring by optical emission spectrometry was performed. The solidified layer alloy was analyzed by SEM and microanalysis and the phases determined by DRX. Samples were taken and heat treated in a STA (simultaneous thermal analysis) under argon atmosphere where the phase transformation temperatures ( $T_i$ ) and their energies were evaluated, it was found that the composite obtained contained 54,3% (wt)  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  and the energy determined by the solid fraction of alpha phase and aluminium rich phase were respectively 261,8 J/g and 135,9 J/g.

**KEYWORDS:** Complex Concentrated Alloy, Aluminum alloys, Controlled solidification.

Victor Henrique Gonçalves Vivi  
[vhvivi@gmail.com](mailto:vhvivi@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Ivanir Luiz de Oliveira  
[ivanir@utfpr.edu.br](mailto:ivanir@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Ligas com mais de dois elementos químicos principais, ou seja, que apresentam quantidades equivalentes de diferentes elementos químicos, tem atraído a atenção de pesquisadores teóricos e experimentais. Tais ligas incluem a classe das ligas de elevada entropia (HEA) e as ligas de composição complexa (CCA) (IKEDA, 2019).

O sistema binário Al-Si é um sistema eutético com aproximadamente 12% de Silício, a composição para esse sistema em 577°C. É dito eutético em uma liga de Al-Si comercial quando contém entre 11% a 13% de Si em sua composição do peso da liga (ONYA, 2013).

A adição de cobre e magnésio às ligas Al-Si, as tornam aptas a tratamento térmico de endurecimento por precipitação, resultando um aumento da resistência mecânica (ZAMANI, 2015).

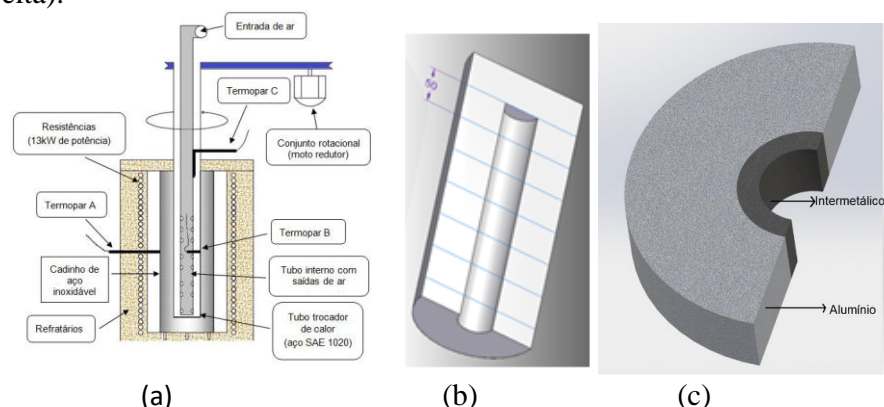
O presente trabalho estudou o comportamento térmico na fusão e solidificação de um composto rico em  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  produzido a partir de uma liga multicomponente de alumínio por solidificação controlada tipo “outward”. A solidificação da liga de partida é interrompida após a formação de uma camada espessa de composto. O novo equilíbrio termodinâmico desta camada é o principal objetivo deste estudo.

## MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente foi construído um aparato para realização da solidificação controlada do tipo “outward” com base na patente BR102015013352-9. A seguir foram preparadas ligas de alumínio, com base na liga A380, com o objetivo de maximizar a formação da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ .

A figura 1 mostra um esboço do equipamento. Um tubo rotacional de aço Fe-C de 40mm foi utilizado como substrato para o crescimento da camada do composto metálico. O interior do tubo foi resfriado sob fluxo de ar atmosférico.

Figura 1 - Esquema (a) do equipamento utilizado na solidificação controlada (esquerda), corte (b) do lingote aderido na matriz e região do intermetálico (direita).



Fonte: Autoria própria (2019).

Para elaboração das ligas de alumínio preparou-se a liga de partida num forno à indução utilizando-se de ligas Al-Si e incluindo os demais elementos. A composição química da liga obtida encontra-se na tabela 1. As análises foram realizadas em espectrômetro de emissão atômica PDA7000 Shimadzu.

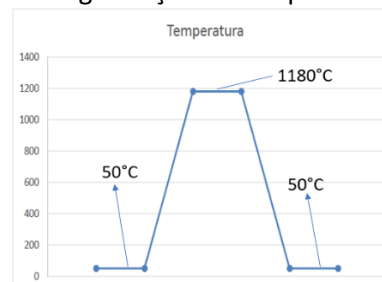
Tabela 1 - Liga de partida preparada com sucatas de alumínio e obtida no equipamento de solidificação.

Elem.	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr	Sn	Pb	V	P	Ca	Al(int)
Liga de partida	1,5	8,15	0,63	0,13	1,31	0,05	1,21	0,02	0,17	<0,001	0,01	0	0	<0,001	86,82

Fonte: Autoria própria (2019).

Na preparação e caracterização das amostras as amostras foram fresadas e lixadas. As amostras contendo o compósito com  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura no microscópio modelo EVO MA 15, microanálise por dispersão de energia (EDS) e DRX (modelo XRD-700, Shimadzu) para estabelecer a composição química das fases formadas e demais constituintes. E para as análises térmicas a liga do compósito foi analisada termicamente utilizando-se de um sistema térmico simultâneo (STA) num equipamento SETARAM modelo EvoSYS, sob um fluxo de 20 ml/min de argônio a uma taxa de 10°C/min no aquecimento e no resfriamento até uma temperatura de 1180°C onde a fusão completa do material foi garantida e utilizando 30,9 mg de amostra. Determinaram-se as temperaturas de transformação das fases presentes bem como a energia envolvida nestes processos. A programação encontra-se na figura 2.

Figura 2 - Programação de temperatura no DSC.



Fonte: Autoria própria (2019).

As isotermas foram programadas para estabilização de temperatura no equipamento sendo ambas de 5 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra o produto obtido da solidificação controlada com a camada interna-A do compósito  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ /Alumínio.

Figura 3. (a) Liga solidificada após resfriamento controlado; e (b) remoção da camada do compósito após planificação da superfície e polimento.



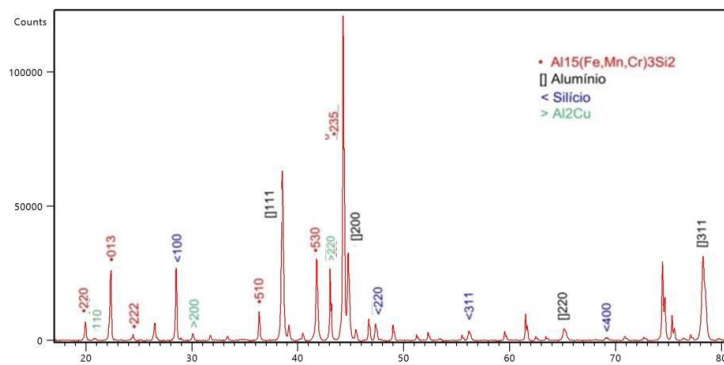
(a)

(b)

Fonte: Autoria própria (2019).

**Determinação das fases presentes no compósito.** A determinação das fases presentes foi realizada por difratometria de raios-x, onde foi realmente comprovado que a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$  está presente com o pico mais elevado e também outros elementos como alumínio e silício puros e ainda uma fase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . A figura 4 mostra o resultado.

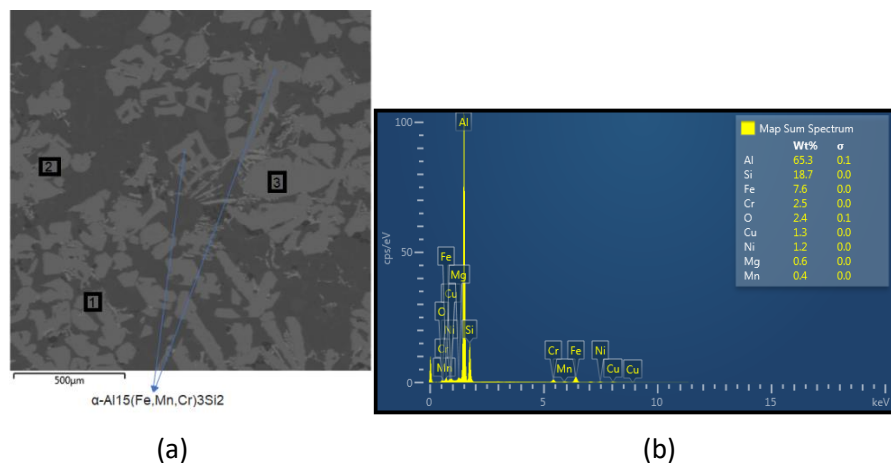
Figura 4 - Difratoograma de raios-x do compósito.



Fonte: Autoria própria (2019).

**Caracterização microestrutural.** A figura 5 mostra a micrografia por MEV (Elétrons retroespalhados BSE) da do compósito e na figura 6 sua composição química.

Figura 5 - Imagem por BSE-MEV do compósito e microanálise da região.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para identificar as fases presentes com os resultados de DRX tomou-se pontos para microanálises. A região clara da figura 5 (a) foi identificada como sendo a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$ . A tabela 2 mostra as composições químicas analisadas em percentual atômico. Os resultados obtidos são compatíveis com a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$ .

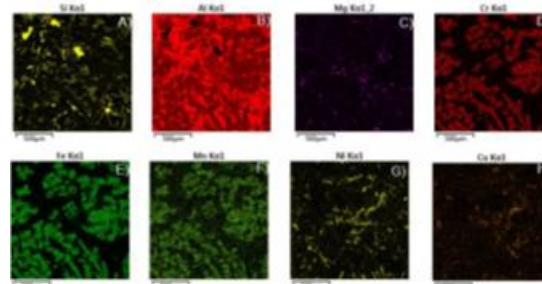
Tabela 2 - Composição química da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$  presente no compósito.

Região	%Al	%Fe	%Si	%Cr	%Mn
Região 1	61.4	21.1	9.1	7.1	1.3
Região 2	60.8	21.3	9.5	7.1	1.3
Região 3	60.4	21.1	9.5	7.1	1.9
Média	60.9	21.2	9.3	7.1	1.5

Fonte: Autoria própria (2019).

A identificação das outras fases presentes pode ser acompanhada pelas microanálises da figura 6.

Figura 6 - Distribuição das fases e composição no sendo os mapeamentos, a) Si; b) Al; c) Mg; d) Cr; e) Fe; f) o Mn; g) Ni; h) Cu.



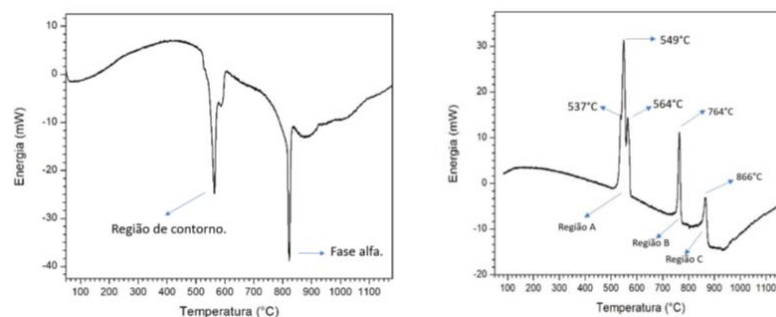
Fonte: Autoria própria (2019).

Pode-se notar também a presença de fase rica em Ni constituindo uma estrutura eutética com o alumínio. Tais formações em conjunto com o Cu constituem componentes complexos que explicam os picos iniciais no aquecimento do compósito próximo a 588°C da figura 7.

**Análises térmicas.** Para verificar o comportamento térmico do compósito o mesmo foi aquecido até sua completa fusão e observadas as temperaturas e energias envolvidas nas transformações. É possível observar na figura 7(a) a presença de 3 picos endotérmicos que podem ser associados à formação líquida. Nota-se que o início da fusão de formação de fase líquida ocorreu próximo a 539°C, com transformações próximas a 564°C, 588°C e um pico intenso próximo a 822°C e observa-se também absorção de energia ao redor de 900°C.

Atribui-se os picos entre 539°C a 588°C à fusão dos componentes dos contornos de grãos do intermetálico- $\alpha$  e o pico próximo a 822°C é atribuído a fusão da fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn,Cr)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

Figura 7 - Gráfico da energia envolvida na fusão(a) e (b) solidificação do compósito.



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria (2019).

A elevação da temperatura até 1180°C levou a fusão completa do compósito. A figura 7(b) mostra os picos de energia das novas fases formadas no resfriamento.

**Comentários finais.** A percentagem da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  da região da figura 5 em relação aos outros componentes do compósito foi determinada em 46,8% vol. por contagem de pontos. Convertendo de volume para peso e utilizando a densidade de 3,640 g/cm<sup>3</sup> (SIMENSEN, 2017) para alfa e 2,7 para o alumínio chega-se a 54,3%(peso) para a fase alfa e 45,7%(peso) para o restante das fases.

No aquecimento, figura 7(a), e com base nas massas relativas das fases, calculou-se a energia despendida para a fusão da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  como sendo 261,8 J/g. Já as fases do contorno a energia despendida foi de 135,9 J/g.

Na solidificação, figura 7(b), surgem novas fases, nota-se que a temperatura final de solidificação desta nova liga chegou a 549°C contra 588° no aquecimento. As energias envolvidas calculadas pela área dos picos relativos às regiões A, B e C foram de: 152,7 J/g, 42,1 J/g e 26,9 J/g respectivamente.

### CONCLUSÃO

Determinou-se os seguintes aspectos quando se analisou o comportamento térmico do compósito  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ /Alumínio:

- a) O compósito obtido continha 54,3% (peso) de  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ ;
- b) Apesar da liga utilizada na partida ter múltiplos componentes: Al, Cu, Si, Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Ti, Cr, houve uma clara segregação dos elementos após o resfriamento. No compósito o Fe, Mn, Cr migraram inteiramente para a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  não sendo encontrados esses elementos nos contornos de grãos desta fase, ou em nenhuma outra fase;
- c) O Ni formou em conjunto com Al e Cu eutéticos entre braços dendríticos da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$ ;
- d) Houve formação de placas de silício distribuídas no contorno de grão;
- e) Quanto aos aspectos térmicos, ocorreu nítida separação dos picos de fusão entre o contorno e a fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  em temperaturas próximas a 564°C (contorno) e 822°C (intermetálico);
- f) A energia determinada pelas frações sólidas da fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  e fase rica em alumínio foram respectivamente de 261,8 J/g e 135,9 J/g;
- g) A nova liga gerada pela fusão completa do compósito mostrou no resfriamento a formação de 5 componentes nas temperaturas de 866°C, 764°C, 564°C, 549°C, 537°C.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr Ivanir por todo apoio necessário para o desenvolvimento do trabalho, a UTFPR, aos alunos Matheus Padilha e Matheus Zanardini e ao Eriel pelo apoio com as microanálises.

### REFERÊNCIAS

YUJI IKEDA; BLAZEJ GRABOWSKI; FRITZ KORMANN. Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high



entropy alloys and compositionally complex alloys. *Materials Characterization*. Volume 147,2019, p. 464-511.

ONYIA, C. W.; OKORIE, B. A.; NEIFE, S. I.; OBAYI, C. S. Structural Modification of Sand Cast Eutectic Al-Si Alloys with Sulfur/Sodium and its Effect on Mechanical Properties. **World Journal of Engineering and Technology**. Vol. 1, 2013.

ZAMANI, M. Al-SiCastAlloys – Microstructure and Mechanical Properties at Ambient and Elevated Temperature. [s.l.] School of Engineering, JönköpingUniversity, 2015.

SIMENSEN, C.J., BJØRNEKLETT, A. A Model for alpha–Al (Mn,Fe)Si Crystals. **Light Metals 2017, The Minerals, Metals & Materials Series**. P.197-203, 2017.