

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA PRELIMINAR DAS FASES TERNÁRIAS RICAS EM AL NO SISTEMA Al-Mn-Ce*

*Francisco Gil Coury¹
Walter Jose Botta²
Claudemiro Bolfarin²
Claudio Shyinti Kiminam²
Michael J. Kaufman³
André Luiz da Costa e Silva⁴*

Resumo

Ligas Al-Mn-Ce são de grande interesse por formarem fases e microestruturas de aplicação promissora, como quasicristais, fase amorfa e ligas cristalinas de alta resistência. Entretanto, pouca atenção foi dada à determinação do diagrama de fase desse sistema. Este trabalho apresenta uma avaliação termodinâmica preliminar das fases ternárias Al_8Mn_4Ce e $Al_{10}Mn_7Ce_2$, compostos da região de maior interesse deste sistema: as composições ricas em Al. A avaliação termodinâmica foi feita considerando os dois compostos como fases estequiométricas. A energia livre destas fases foi estimada a partir de dados experimentais obtidos por análise de calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica e difração de raios X e as seções isotermas existentes na literatura, empregando ligas obtidas por fusão a arco. Os resultados indicam que foi possível produzir as fases de interesse pela metodologia proposta, e que os parâmetros estimados para a energia livre de ambas as fases permitem reproduzir adequadamente seções isotermas do diagrama ternário em diferentes temperaturas.

Palavras-chave: Ligas de Al; Diagrama de fase; CALPHAD; Thermocalc.

PRELIMINARY ASSESSMENT OF TERNARY PHASES IN THE AL RICH REGION OF THE Al-Mn-Ce SYSTEM

Abstract

Alloys in the Al-Mn-Ce system have drawn considerable attention recently, as they are reported to form promising phases and microstructures such as quasicrystals, metallic glasses and high strength crystalline composites. However, limited attention has been paid to the determination of the system ternary phase diagram. In this work, two phases were described thermodynamically, namely the Al_8Mn_4Ce and $Al_{10}Mn_7Ce_2$, both in the Al rich region of the system. Both phases were described as stoichiometric compounds and their free energy were assessed based on results of differential scanning calorimetry, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy using samples obtained via arc melting. The results show that it is possible to produce the desired phases with the proposed method and that the assessed thermodynamic values result in an adequate ternary sections of the system phase diagram.

Keywords: Al Alloys; Phase diagram; CALPHAD; Thermocalc.

- ¹ *Aluno de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil*
- ² *Professor, Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil*
- ³ *Professor, Doutor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA*
- ⁴ *Professor, Doutor, EEIMVR-UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Ligas do sistema Al-Mn-Ce são extremamente promissoras: sob taxas de resfriamento intermediárias, estas ligas tendem a gerar microestruturas altamente refinadas [1] devido a (a) os valores significativos das energias livres de mistura entre o Al e os metais terras-raras e (b) a baixa mobilidade destes elementos nas ligas em função, principalmente, do tamanho destes átomos. O aumento da taxa de resfriamento em ligas deste sistema, leva a formação de diversas microestruturas. Em algumas composições, a baixa mobilidade atômica é responsável pela formação de fase amorfa [2], em outras, tem sido reportada a formação de compostos de matriz metálica (CMMs) de alta dureza, alta resistência mecânica (superior a 1GPa) e razoável tenacidade [3-5] enquanto outros autores relatam a formação de fases quasicristalinas [6-9]. Há relatos de ligas ricas em Al, neste sistema, com limite de resistência superior a 800MPa em compressão [7]. Sua baixa densidade as tornam muito promissoras para aplicações aeronáuticas [10].

Apesar de estas ligas muitas vezes envolverem a formação de compostos metaestáveis, o conhecimento dos diagramas de equilíbrio aplicáveis é de fundamental importância no desenvolvimento do seu processamento. Há poucas informações sobre este sistema na literatura. Zarechnyuk [11] apresentou uma seção isotérmica do diagrama ternário a 500°C, determinada experimentalmente, em 1963, este diagrama está apresentado na figura 1.

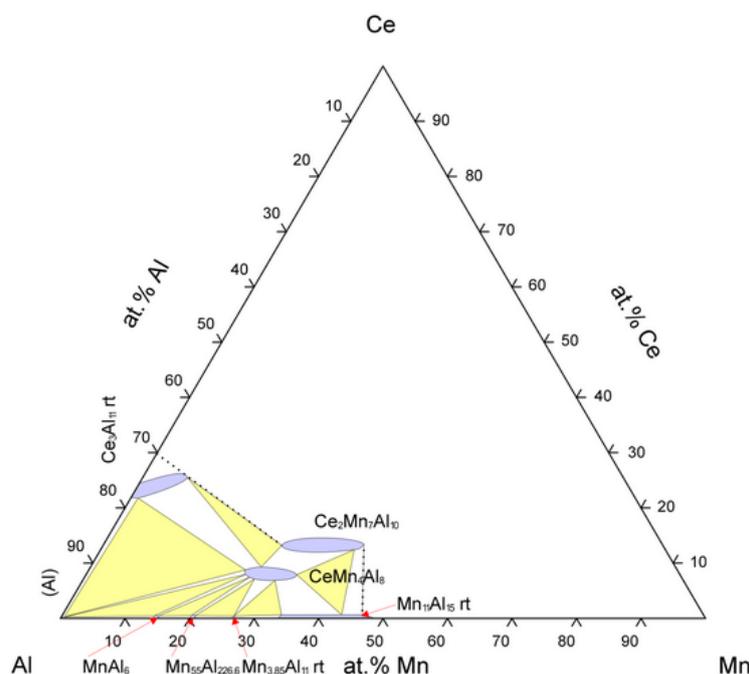


Figura 1 Seção isotérmica a 500°C do diagrama ternário de fases AlMnCe [11]

Posteriormente este trabalho foi traduzido por Ran [12]. No banco de dados TCAL3 [13] não são descritas fases ternárias neste sistema. No banco de dados TTherm, do software FACT, as fases Al_8Mn_4Ce , $AlMn_3Ce_2$, $Al_{10}Mn_7Ce_2$ são descritas de forma simplificada, mas a descrição termodinâmica não é disponível na literatura [14]. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma descrição termodinâmica simples, como compostos estequiométricos, dos dois principais compostos ternários da região rica em Al do sistema, o Al_8Mn_4Ce (T1) e $Al_{10}Mn_7Ce_2$ (T2) viabilizando o estudo mais preciso das transformações que ocorrem no sistema. O modelamento como

compostos estequiométricos é uma aproximação, pois ambos compostos apresentam certa solubilidade de Al [15-18]. A incorporação das descrições termodinâmicas destas fases foi feita à base de dados COST507 [19], base de dados aberta e própria para metais leves.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Lingotes de ligas ternárias Al-Mn-Ce foram produzidos utilizando matérias primas de alta pureza, Al-99,999%, Mn-99,99% e Ce-99,9% por fusão em forno a arco em atmosfera inerte de argônio ultra puro. Foram utilizados *getters* de Ti para purificação do Ar, levando à redução do teor de oxigênio da atmosfera do forno. Embora estas ligas se oxidem facilmente, não tendem a apresentar problemas associados a oxigênio em solução intersticial. As ligas foram refundidas 5 vezes, para homogeneização, e a perda de peso, ao final do processo foi inferior a 1%, razoável para ligas contendo Al e Mn. As ligas assim produzidas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera inerte com taxa de aquecimento constante de 10°C/min, empregando-se fragmentos dos lingotes com 5mg. O cadinho usado foi de alumina. As composições preparadas foram escolhidas em função dos dois compostos intermetálicos de interesse, Al_8Mn_4Ce e $Al_{10}Mn_7Ce_2$. Estas composições correspondem às frações atômicas Al-30,77Mn-7,69Ce e Al-36,84Mn-10,53Ce, respectivamente. Em estudos anteriores determinou-se a temperatura aproximada de fusão destas ligas. Como a curva do DSC apresentou o formato esperado, com um único pico estreito de fusão em temperaturas próximas ao esperado com base nos estudos anteriores, foi realizado apenas um ensaio DSC por liga.

Os lingotes também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). A análise por MEV foi feita em 25kV em microscópio Philips-FEG. Os difratogramas de Raios-X foram obtidos com radiação Cu-K α variando o ângulo de Bragg (2θ) de 10 a 70°. O principal objetivo destes ensaios foi identificar as fases formadas e sua morfologia e confirmar se realmente ocorreu a formação apenas da fase intermetálica de interesse. Foi realizada medida da fração volumétrica das fases de interesse em ambas amostras empregando cerca de 5 imagens obtidas em MEV com elétrons retroespalhados (BSE), por lingote. A análise de imagens foi feita utilizando o software Image J.

Neste trabalho, a inclusão das fases na base de dados COST507 foi feita adotando a hipótese simplificadora de que estas fases sejam compostos estequiométricos. Adotou-se também um modelo simplificado para a energia livre das fases, considerando que a variação da energia livre de formação das fases pode ser expressa por $A+BT$ (isto, é considerou-se a variação de C_p na formação do composto ou fase como desprezível). Assim, para cada fase, foi adotado, para a energia livre, o modelo da Equação 1. Isto resulta em apenas dois coeficientes a ajustar, para cada fase:

$$G^{\phi} - (X_{Mn}GHSERMn + X_{Al}GHSERAl + X_{Ce}GHSERCe) = A + BT \quad 1$$

Em vista da quantidade limitada de dados, não foi realizada uma otimização dos parâmetros em questão, mas sim sua determinação direta a partir dos dados experimentais, como descrito a seguir. As medidas de DSC fornecem T_f e ΔH_f^{ϕ} para cada liga. O valor de T_f foi obtido diretamente da curva pelo onset do pico de fusão na curva de aquecimento. O valor de ΔH_f^{ϕ} foi obtido a partir da área sob o pico de fusão desta mesma curva.

Se as ligas apresentam fusão congruente, na temperatura de fusão:

$$G_{Tf}^{\varphi} = G_{Tf}^{Liquido} \quad (2)$$

Assumiu-se que o valor de $G_{Tf}^{Liquido}$ previsto pelo modelo de Muggianu a partir dos três sistemas binários do banco de dados COST507 é correto, uma vez que a introdução de parâmetros de interação ternária, no líquido, precisaria ter motivos físicos bastante bem justificados.

Por outro lado, $G_{Tf}^{Liquido} - G_{Tf}^{\varphi} = \Delta G_f^{\varphi} = \Delta H_f^{\varphi} - T_f \Delta S_f^{\varphi}$

Logo

$$\Delta H_f^{\varphi} = T_f \Delta S_f^{\varphi}$$

Estas equações permitem, a partir dos valores medidos, determinar o valor de G_{Tf}^{φ} e, também, de ΔS_f^{φ} . Com os valores de G_{Tf}^{φ} e de ΔH_f^{φ} para cada fase e os valores de GHSERMn, GHSERAL e GHSERCe do banco de dados COST507, é possível determinar os coeficientes A e B para cada uma das fases.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Lingotes

A Figura 2 apresenta os difratogramas de Raios X (DRX) das duas amostras. É possível observar que, no caso do lingote da liga $Al_{10}Mn_7Ce$ somente os picos desta fase estão presentes. No caso do lingote da liga Al_8Mn_4Ce é possível observar, além dos picos desta fase, alguns picos da fase Al_8Mn_5 , em baixa intensidade, marcados com um asterisco.

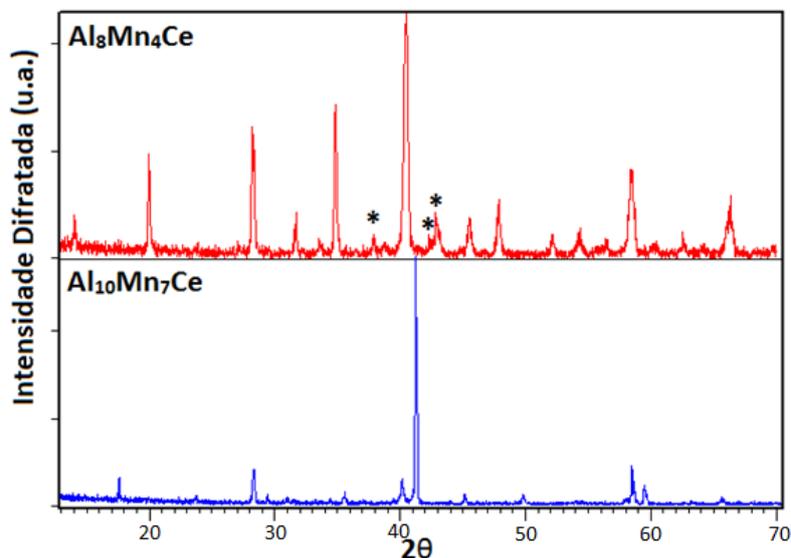


Figura 2 Difratogramas das ligas produzidas com os picos de difração das fases desejáveis. No padrão de difração da liga Al_8Mn_4Ce também estão indexados com um asterisco os picos da fase Al_8Mn_5 com um asterisco

A Figura 3 apresenta a microestrutura típica do lingote da liga Al_8Mn_4Ce . A microestrutura é composta majoritariamente por esta fase. Nota-se a presença de uma outra fase de baixo peso atômico (regiões escuras) na amostra, provavelmente formada, no final da solidificação (aparentemente se localiza em região

interdendrítica). Existe também uma pequena fração volumétrica de uma fase de maior peso atômico (regiões claras). A análise por EDS confirma que esta região é mais rica em Ce do que a matriz, como mostra a Tabela 1. Os valores mostrados na Tabela 1 são valores médios de medidas em três regiões. Assim, embora a amostra possua 3 fases, uma é majoritária, com cerca de $94\pm 2\%$ da fração volumétrica medida. (Figura 3).

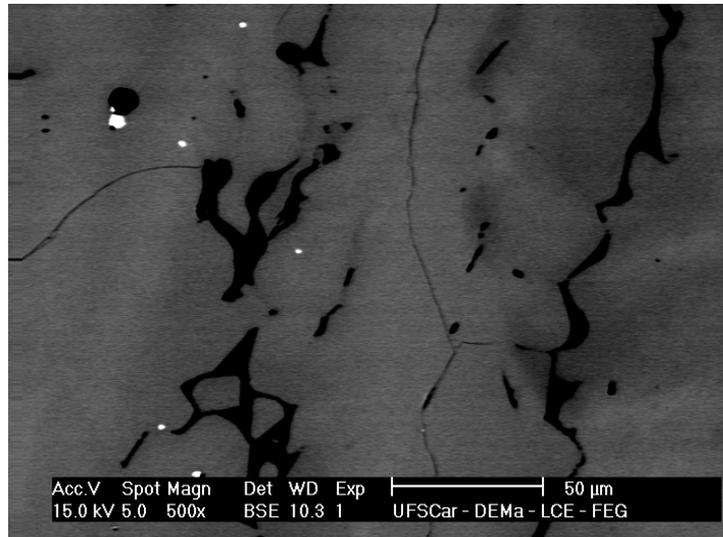


Figura 3 Micrografia do lingote da amostra de composição Al_8Mn_4Ce

Embora a Figura 3 indique a presença de 3 fases na amostra, com as composições indicadas na Tabela 1, considerando-se as dificuldades da fusão a arco de ligas envolvendo Al (baixo ponto de fusão), Mn (elevada pressão de vapor) e Ce (alto peso atômico), o processo foi razoavelmente bem sucedido, como indicam a combinação dos resultados de DRX e do termograma.

Tabela 1 Composição medida (% peso) por EDS das fases presentes no lingote da liga Al_8Mn_4Ce (figura 3)

	Al	Mn	Ce
Geral	57,2±0,3	33,8±0,2	9,0±0,1
Região Cinza	55,2±0,5	35,8±0,3	9,0±0,2
Região Clara	51,5±1,1	36,3±2,2	12,2±1,8
Região Escura	52,6±0,4	47,2±0,5	0,2±0,1

A análise de EDS confirma que a fase escura é Al_8Mn_5 , que tem uma variação significativa de composição em torno desta estequiometria, no sistema binário Al-Mn. A fase clara provavelmente é $Al_{10}Mn_7Ce_2$, que possui um teor de Ce superior à liga Al_8Mn_4Ce . As dimensões desta fase, na amostra, impediram uma caracterização mais precisa. O maior desvio padrão das medidas nesta fase confirma esta observação.

A Figura 4 apresenta a microestrutura do lingote de composição $Al_{10}Mn_7Ce_2$.

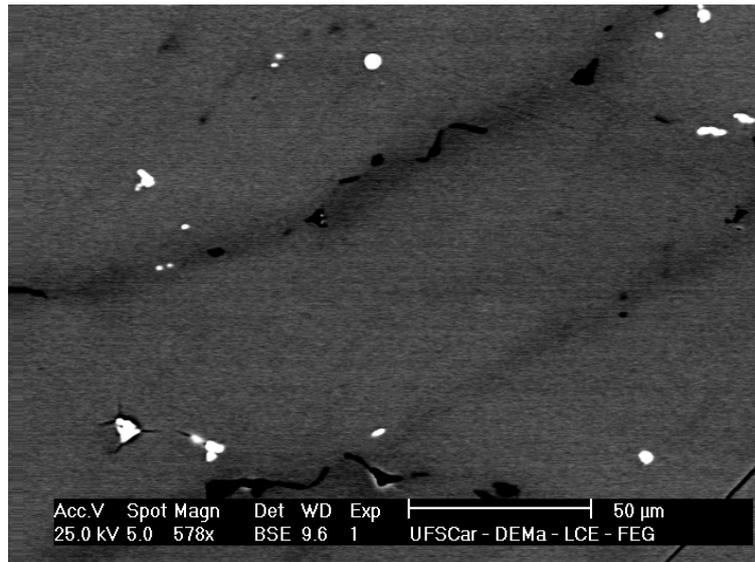


Figura 4 Micrografia do lingote da amostra de composição $Al_{10}Mn_7Ce_2$

A microestrutura é muito similar à observada na outra liga (Figura 3), ou seja, composta por três fases, uma de maior peso atômico e outra de maior peso atômico. A fração volumétrica da fase de menor peso atômico é menor do que na outra liga. Nesta liga a composição medida (%peso) da fase predominante foi de $44,8 \pm 0,2$ de Al, $42,9 \pm 0,1$ de Mn e $12,4 \pm 0,1$ de Ce, valores próximos aos esperados, considerando o caráter semiquantitativo da análise por EDS. Nesta liga a fração volumétrica da fase predominante foi da ordem de $97 \pm 2\%$. Assim, neste caso, como no caso da liga anterior, a amostra é composta quase exclusivamente pela fase de interesse.

A Figura 5 apresenta os resultados das medidas de DSC dos dois lingotes produzidos.

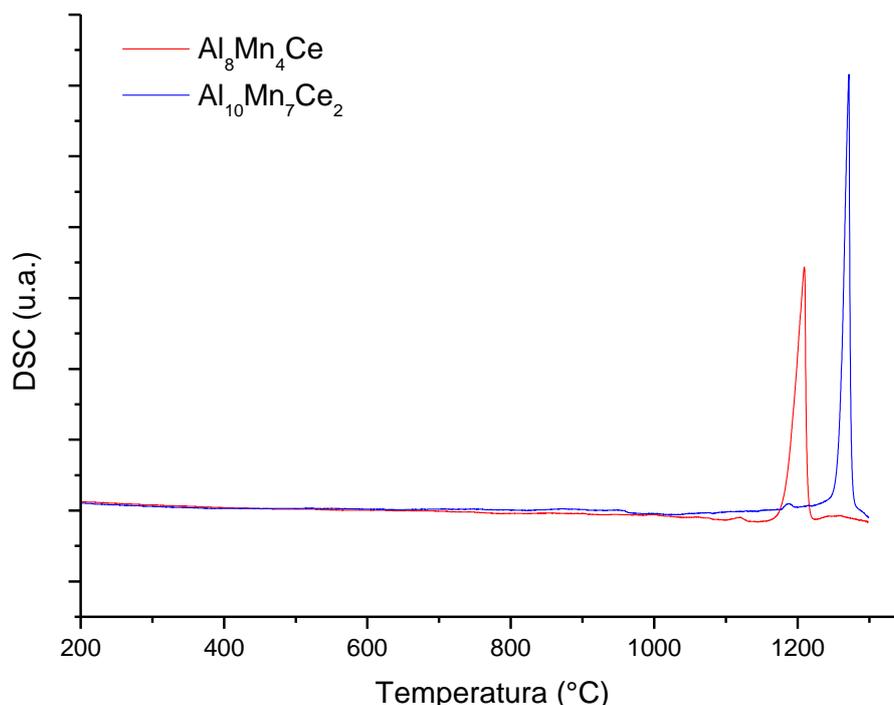


Figura 5 Termogramas das ligas produzidas mostrando a fusão congruente das fases

Os termogramas de DSC da Figura 5 praticamente não apresentam efeitos da presença das fases minoritárias. Confirmam, também, que a fusão das duas fases é congruente (caracterizada pelo pico intenso e estreito) em temperaturas próximas a 1300°C, como inicialmente especulado na discussão do método de cálculo dos parâmetros termodinâmicos. Apesar de ser possível visualizar picos de baixa intensidade a temperaturas inferiores ao pico principal de fusão, provenientes das outras fases visualizadas anteriormente, pode-se perceber que sua intensidade é muito pequena e, portanto, a sua influência foi desconsiderada neste estudo preliminar.

A partir dos termogramas apresentados na Figura 5 foi possível obter a temperatura de fusão congruente e o valor da entalpia de fusão das duas fases. Estes valores estão apresentados na Tabela 2 e foram utilizados para o cálculo da energia livre das fases como descrito acima, aceitando a aproximação de que as amostras sejam monofásicas.

Tabela 2 Valores da temperatura de fusão e entalpia de fusão das fases ternárias medidas a partir dos termogramas apresentados na figura 1

	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Entalpia de Fusão (kJ/mol)
Al_8Mn_4Ce	1184°C	368,3 J/g	16,31
$Al_{10}Mn_7Ce_2$	1258°C	377,3 J/g	18,56

3.2 Estimativa dos Parâmetros para a Energia Livre das Fases

Utilizando os dados experimentais da Tabela 2, os coeficientes A e B de ambas as fases foram calculados utilizando o procedimento descrito na seção anterior. Os coeficientes determinados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Coeficientes A e B calculados para ambas as fases com o valor da entalpia H das fases em suas respectivas temperaturas de fusão

Fase	A	B	H (J/mol)
T1	-24724,7	0,82	12755
T2	-27708,6	1,44	13115

A Tabela 4 apresenta um sumário dos valores calculados para entalpia e energia livre de ambas as fases em função dos dados experimentais e da energia livre do líquido, bem como o valor das funções GSER dos três elementos a 1184°C (para a fase T1) e 1258°C (para a fase T2).

Tabela 1 Valores de energia livre e entalpia utilizados e calculados para as fases envolvidas no cálculo da curva de energia livre da fase T1 a 1184°C e T2 a 1258°C

	Líquido (J/mol)	Delta (J/mol)	Fase T1 (J/mol)	Fase T2 (J/mol)	Al (GSERAL) (J/mol)	Ce (GSERCE) (J/mol)	Mn(GSERMN) (J/mol)	T (K)
G	-104754	0	-104754	-	-73309	-136941	-83131	1457
H	29057	16310	12747	-				1457
G	-115378	0	-	-115378	-78867	-146022	-89557	1531
H	31684	18560	-	13124				1531

3.3 Isotermas Calculadas

Com a descrição das fases T1 e T2 inseridas na base de dados COST507 [19], foram calculadas algumas isotermas, como mostrado nas Figuras 6, 7 e 8.

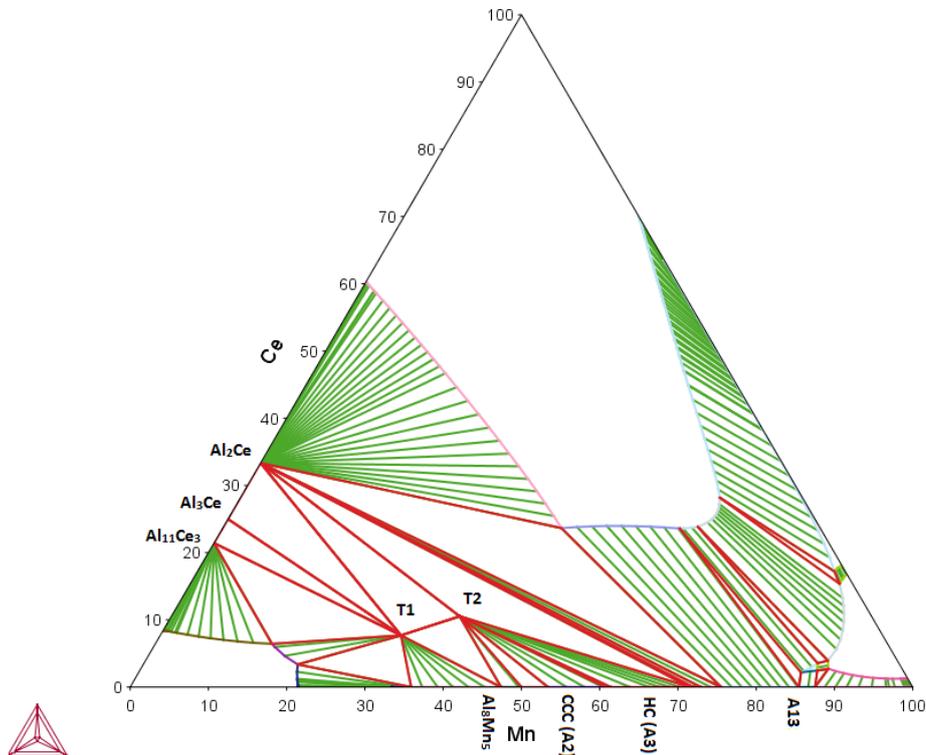


Figura 2 Diagrama Isotérmico Al-Mn-Ce calculado a 1000°C

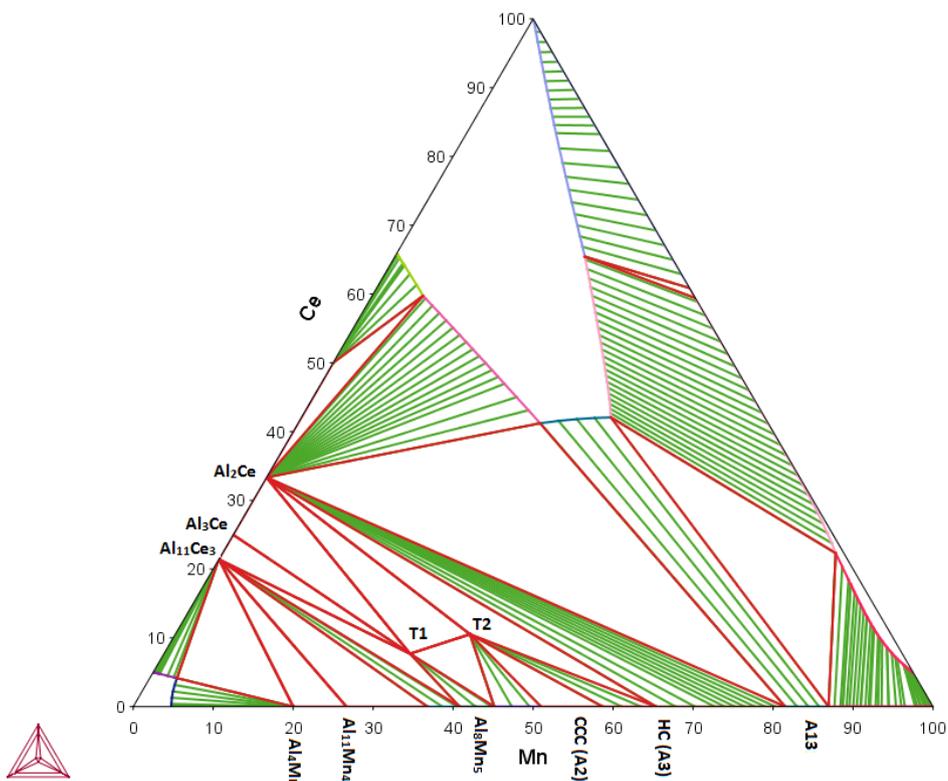


Figura 3 Diagrama Isotérmico Al-Mn-Ce calculado a 800°C

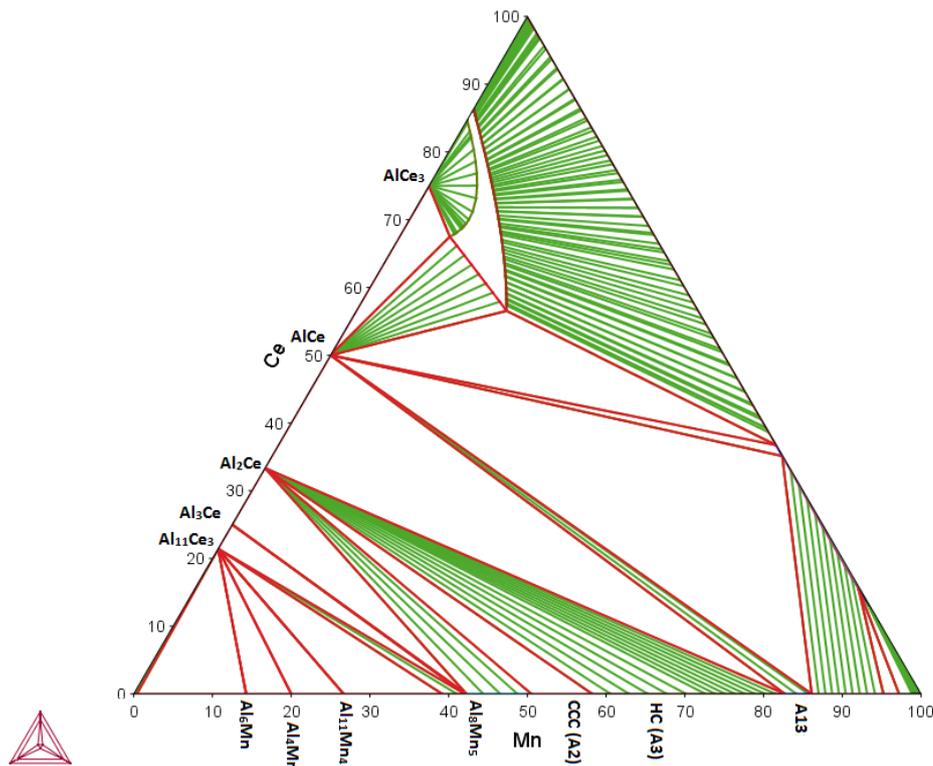


Figura 4 Diagrama Isotérmico Al-Mn-Ce calculado a 600°C

Apesar dos diagramas acima terem sido calculados para todas as composições do sistema, eles não representam bem composições acima de 50% de Mn e 20% de Ce (em % atômica), uma vez que os outros intermetálicos ternários não foram incluídos neste estudo. Isto se deve ao objetivo deste trabalho ser estudar, apenas, a porção rica em Al do diagrama ternário.

É possível perceber pelos diagramas que a 600°C as fases T1 e T2 não estão mais presentes no diagrama. Esta instabilidade, aparentemente, também é observada nos cálculos empregando o banco de dados FTLite [20]. Isto pode ser devido a, efetivamente, estas fases não serem estáveis nestas temperaturas (e o diagrama de Zarechnyuk não representar, efetivamente, o equilíbrio a 500C, pela cinética de decomposição das fases T1 e T2) ou a erros na descrição termodinâmica simplificada. É necessário um estudo da estabilidade destas fases em baixas temperaturas para afirmar qual é a real situação, neste caso. Adicionalmente, um próximo e importante passo é adicionar solubilidade de Al nestas fases como indicado ser possível por alguns trabalhos na literatura.

4 CONCLUSÕES

Foi possível produzir lingotes compostos constituídos principalmente pelas fases Al_8Mn_4Ce e $Al_{10}Mn_7Ce_2$ através da fusão a arco. Estas fases foram caracterizadas experimentalmente e apresentam fusão congruente, tendo sido determinados seus pontos de fusão: 1184°C e 1258°C, respectivamente. Foram ajustadas descrições termodinâmicas preliminares para estes compostos, considerando-os com composições estequiométricas. Estes dados foram incorporados ao banco de dados COST507 e isoterma foram calculadas. Como reportado por outros autores, as fases não parecem ser estáveis a baixa temperatura, como a isoterma experimental publicada a 500C indica. Esta discrepância está sendo investigada. O diagrama

calculado permitirá avaliar melhor o processamento de ligas ricas em Al no sistema Al-Mn-Ce.

REFERÊNCIAS

- 1 Belov N a., Khvan a. V. The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner. *Acta Mater* [Internet]. 2007 Sep [cited 2014 Nov 28];55(16):5473–82. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407004090>
- 2 Inoue A, Kimura H, Sasamori K, Masumoto T. High Mechanical Strength of Al-(V,Cr,Mn)-(Fe,Co,Ni) Quasicrystalline Alloys Prepared by Rapid Solidification. *Mater Trans JIM*. 1996;37:1287–92.
- 3 Inoue A, Watanabe M, Kimura H, Takahashi F, Nagata A, Masumoto T. High Mechanical Strength of Quasicrystalline Phase Surrounded by fcc-Al Phase in Rapidly Solidified Al-Mn-Ce Alloys. *Mater Trans JIM*. 1992;33(8):723–9.
- 4 Schurack F, Eckert J, Schultz L. High Strength Al-Alloys with Nano-Quasicrystalline Phase as Main Component. *Nanostructured Mater*. 1999;12:107–10.
- 5 Z F, B T, R N, M B. Quasicrystal-strengthened cast Al-alloys *Aluminijeve livne zlitine , utrijene s kvazikristali*. 2011;58(1):1–14.
- 6 Manaila R, Macovei D, Popescu R, Devenyi A, Jianu A, Vasile E, et al. Nano-icosahedral Al–Mn–Ce phases: structure and local configuration. *Mater Sci Eng A*. 2000;296:294–6.
- 7 Schurack F, Eckert J, Schultz L. Synthesis and Mechanical Properties of Cast Quasicrystal-Reinforced Al-Alloys. *Acta Mater*. 2001;49:1351–61.
- 8 Inoue A, Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2000 Jun;286(1):1–10. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509300006560>
- 9 Jun J-H, Kim J-M, Kim K-T, Jung W-J. Fabrication and mechanical properties of quasicrystal-reinforced AlMnMm alloys. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2007 Mar [cited 2014 May 6];449-451:979–82. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306013487>
- 10 Gordillo M a., Cernatescu I, Aindow TT, Watson TJ, Aindow M. Phase stability in a powder-processed Al–Mn–Ce alloy. *J Mater Sci* [Internet]. 2014 Feb 15 [cited 2014 Jul 7];49(10):3742–54. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8086-6>
- 11 Zarechnyuk OS. AN INVESTIGATION OF ALUMINIUM-RICH ALLOYS OF THE Al-Ce-Mn TERNARY SYSTEM. *Russ J Inorg Chem*. 1963;8:868–70.
- 12 Ran Q. Aluminium-Cerium-Manganese. In: Petzow G, Effenberg G, editors. *Ternary Alloys Volume 4: Al-Cd-Ce to Al-Dy-Zr*. 1991. p. 78–9.
- 13 TCAL3 Database, TCAB Stockholm, 2014
- 14 S Degerov, E. Polytechnique de Montreal, comunicação particular aos autores, 2015
- 15 Fulfer BW, Haldolaarachchige N, Young DP, Chan JY. Crystal growth and magnetic properties of Ln-Mn-Al (Ln=Gd, Yb) compounds of the CaCr₂Al₁₀ and ThMn₁₂ structure types. *J Solid State Chem* [Internet]. Elsevier; 2012;194:143–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.002>
- 16 Kanatzidis MG, Pöttgen R, Jeitschko W. The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angew Chemie - Int Ed*. 2005;44:6996–7023.
- 17 Sefat A, Li B, Bud'ko S, Canfield P. Magnetic behavior of RMn₂+xAl₁₀-x (R=La,Gd) crystals. *Phys Rev B*. 2007;76:1–12.
- 18 T VMT, Jeitschko W, Institut A, Münster U, Preparation S. Ternary Intermetallic Compounds LnMn₂Al₁₀ (Ln = Y, La-Nd, Sm, Gd-Dy) and LnRe₂Al₁₀ (Ln = Ce, Pr, Sm) with CaCr₂Al₁₀-Type Structure. 1998;53b:673–8.
- 19 I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, COST 507, Thermochemical database for light metal alloys, Luxembourg, EC, Volumes 1 to 3, July 1998
- 20 R. Schmid-Fetzer. U Clausthal, comunicação privada aos autores, 2015