

INFLUÊNCIA DE RESIDUAIS EM UMA LIGA DE ALUMÍNIO-LÍTIO ELABORADA POR FUNDIÇÃO DE PRECISÃO¹

André Itman Filho²
Estéfano Aparecido Vieira²
Claudemiro Bolfarini³
Claudio Shyinti Kiminami³

Resumo

A indústria aeronáutica é a grande responsável pelo desenvolvimento das ligas de alumínio-lítio, pois é importante reduzir o peso das aeronaves. O lítio é o elemento metálico mais leve e a adição de 1% ao alumínio proporciona a redução de 3% na densidade com um aumento de quase 5% no módulo de elasticidade. Na indústria aeronáutica, devido à complexidade e as perdas por usinagem, os componentes fabricados são obtidos com rendimentos muitas vezes menores que 20%. Isto gerou uma preocupação em desenvolver processos que proporcionem melhor aproveitamento do material inicial. Dentro deste contexto o objetivo deste trabalho foi a fabricação de uma liga Al-Li-Cu-Mg por meio do processo de fundição de precisão em um forno de indução com atmosfera controlada. Amostras da liga fundida foram solubilizadas a 540°C durante 24 horas e envelhecidas a 170°C. A composição química foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma. As microestruturas e quantidades das fases segregadas antes e após tratamentos térmicos foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que as partículas são provenientes dos residuais da matéria prima e mesmo com um prolongado tempo de solubilização, permanecem dispersas na matriz e no interior da região eutética.

Palavras-chave: Ligas alumínio-lítio; Fundição de precisão; Materiais aeronáuticos.

INFLUENCE OF TRACE ELEMENTS AN ALUMINUM ALLOY CONTAINING LITHIUM DEVELOPED BY INVESTMENT CASTING

Abstract

The airline industry is largely responsible for the development of aluminum containing lithium alloys, because it is important to reduce the aircraft weight. Lithium is the lightest metallic element and each 1% of lithium added to aluminum reduces the density by about 3% with an increase of almost 5% in the Young modulus. In the aircraft industry, due to the complexity and losses by machining, the components manufactured are often obtained with efficiency below 20%. This created a concern in developing processes that provide better utilization of the raw material. By this context, the objective was to manufacture an Al-Li-Cu-Mg alloy through the investment casting process in an induction furnace with controlled atmosphere. Cast alloy samples were annealed at 540°C for 24 hours and aged at 170°C. The chemical composition was determined by atomic emission plasma spectroscopy. The microstructures and quantities of second phases before and after heat treatments were evaluated by scanning electron microscopy. The results show that the particles come from the waste of raw materials and even with a prolonged annealed remain dispersed in the matrix and in the eutectic region.

Key words: Aluminum alloy containing lithium; Investment casting; Aircraft materials.

¹ Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP.

² Professor Doutor do Departamento de Metalurgia do IFES / Vitória – ES.

³ Professor Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais UFSCar/São Carlos – SP.

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira guerra mundial a indústria aeronáutica é a grande responsável pelo desenvolvimento das ligas de alumínio.⁽¹⁾ O desenvolvimento tecnológico com o objetivo de reduzir o peso das aeronaves e estruturas aeroespaciais deu origem a novas ligas tendo o lítio como elemento principal. O lítio é o elemento metálico mais leve e a adição de 1% ao alumínio proporciona a redução de 3% na densidade com um aumento de quase 5% no módulo de elasticidade.⁽²⁾ A densidade de uma liga de alumínio é dada pela seguinte equação, sendo os elementos representados pelas massas percentuais.⁽³⁾

$$\text{Densidade} = 2,71 + 0,024\text{Cu} + 0,018\text{Zn} + 0,022\text{Mn} - 0,079\text{Li} - 0,01\text{Mg} - 0,004\text{Si} \text{ g/cm}^3$$

A resistência mecânica do alumínio puro é muito baixa, mas pode ser alterada por meio de quatro mecanismos: o endurecimento da matriz via solução sólida, endurecimento por deformação, endurecimento por precipitação e endurecimento por refino de grão.⁽⁴⁾ As ligas endurecíveis após solubilização têm o envelhecimento acelerado pelo aquecimento na faixa de temperatura entre 95°C a 260°C.⁽⁵⁾ Com o aquecimento, a supersaturação no alumínio é alterada, pois ocorre a difusão dos átomos de soluto dos sítios de alta energia para o interior da rede. Este processo provoca a formação de novas fases que deformam o reticulado cristalino da matriz com o aumento das tensões de escoamento e de ruptura, sem perda significativa da ductilidade. No caso da adição de lítio no alumínio pode ocorrer a formação de uma zona livre de precipitados ao longo dos contornos de grão na condição de endurecimento máximo. Esta zona é mais facilmente deformada e fragiliza localmente a matriz.⁽⁶⁾ Para diminuir a fragilidade da liga é necessária a adição de elementos, tais como cobre e magnésio, que favorecem a precipitação de outras fases além de δ' (Al₃Li). Nas ligas alumínio-lítio-cobre-magnésio são formadas as fases θ' (Al₂Cu), S(Al₂CuMg) e T₁(Al₂CuLi) durante o envelhecimento artificial. Os sítios de nucleação das fases S e T₁ são preferencialmente as discordâncias e os defeitos pontuais introduzidos pela deformação mecânica durante os processos de forjamento e laminação. A fase T₁ nucleia heterogeneamente nas discordâncias e contornos de subgrãos nos primeiros estágios do envelhecimento e inibem a formação de θ (Al₂Cu), como resultado da competição pelo cobre disponível.⁽⁷⁾ Teores de até 2,5% de lítio favorecem a precipitação da fase T₁ e δ' . Valores maiores não são recomendados, pois favorecem a formação dos precipitados grosseiros T₂(Al₆CuLi₃) nos contornos de grão.⁽⁸⁾ O cobre, normalmente utilizado em aplicações onde resistência mecânica é a especificação mais importante, é o responsável pela formação durante tratamento térmico das fases Al₂CuMg e Al₂CuLi, que atuam no endurecimento da matriz. Adições acima de 2% devem ser evitadas, pois o cobre aumenta a densidade da liga e prolonga o tempo necessário para solubilizá-la.⁽⁹⁾ Quanto ao magnésio, é necessário controlar o teor do mesmo para evitar a formação de Al₂MgLi e Al₃Mg₂ que precipitam nos sítios intergranulares com prejuízo das propriedades mecânicas. A adição de até 1% de magnésio aumenta a resistência mecânica da liga tanto pela influência do elemento em solução sólida como na forma de precipitados formados durante o envelhecimento do material.⁽¹⁰⁾ Adições acima desse valor dão origem a precipitados grosseiros nos contornos de grão e porosidade no material que prejudicam as propriedades mecânicas. Os precipitados Al₂CuMg são favorecidos por elevadas taxas de deformação antes do tratamento térmico e a dureza da liga dependerá do tamanho, distribuição e grau de coerência das fases com a matriz. Outro elemento importante é o titânio que refina os grãos e



favorece as propriedades mecânicas da liga. A presença dos residuais, ferro, sódio, potássio e cálcio, existentes na matéria prima ou proveniente dos refratários durante a fusão da liga mãe de alumínio-lítio metalúrgico, prejudica as propriedades mecânicas. Em vários casos, a fratura intergranular e a redução da ductilidade da liga podem estar associadas à formação da zona livre de precipitados após envelhecimento e aos residuais segregados nos contornos de grão. Nas ligas utilizadas em aplicações criogênicas, teores acima de 10ppm de sódio, potássio e céσιο reduzem drasticamente a tenacidade, pois os precipitados alojam-se nos contornos de grão e permanecem líquidos em temperaturas próximas do ternário Na-K-Cs de -78°C .⁽¹¹⁾ No caso das aplicações aeronáuticas, uma das principais ligas de alumínio lítio é a 8090. Esta liga normalmente é processada via laminação e tem o lítio como elemento principal.⁽¹²⁾ Os outros componentes são o cobre, magnésio, titânio e zircônio. Na indústria aeronáutica, devido à complexidade das peças e as perdas por usinagem, os componentes são obtidos com rendimentos muitas vezes menores que 20%. Isto gera um aumento do custo e dificuldades com a reciclagem das ligas de alumínio-lítio, fatores que influenciaram o desenvolvimento de novas tecnologias para tornar a liga economicamente viável.⁽¹³⁾ Neste sentido, a fabricação de componentes por meio da fundição de precisão eliminará as etapas de conformação mecânica e usinagem, com redução dos custos de processo e da reciclagem posterior do material. Neste trabalho a composição base da liga 8090 foi tomada como referência para o processo de fundição de precisão. As temperaturas de homogeneização e envelhecimento para formação das fases responsáveis pelo endurecimento da liga foram estabelecidas conforme os estudos de Flower e Gregson.⁽⁸⁾ A faixa de 157°C a 190°C é responsável pela nucleação intensa das fases endurecedoras da matriz, enquanto que nas temperaturas acima de 190°C , haveria a formação da fase $T_2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$ que é prejudicial às propriedades mecânicas das ligas. A dificuldade de elaboração e a complexidade das diversas fases formadas durante o processamento despertam um grande interesse na caracterização microestrutural das ligas de alumínio-lítio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para elaboração da liga, a câmara do forno de indução foi mantida em uma atmosfera de 2 Pascal durante 12 horas para eliminar os gases provenientes da matéria prima. Inicialmente foi feita a fusão da liga alumínio-lítio metalúrgica com alumínio e cobre, em um cadinho refratário de carbetto de silício sob atmosfera de argônio. Em seguida foram adicionados ao metal líquido o magnésio e o inoculante comercial Tiboral ($\text{Al}_5\text{Ti}_1\text{B}$) através de uma câmara apropriada com abertura próxima à boca do cadinho. Após 4 minutos para homogeneização dos elementos adicionados, o metal líquido foi vazado na faixa de 720°C a 750°C de forma lenta e contínua em um molde de areia previamente aquecido a 300°C . A desmoldagem e a separação das peças fundidas foram realizadas com serra manual. Para evitar a perda de lítio na superfície durante o tratamento térmico, as amostras foram colocadas em uma mistura de cloreto de lítio e cloreto de potássio no interior de um cadinho de aço inoxidável. A homogeneização durante 24 horas a 540°C e o envelhecimento de 18 horas na temperatura de 170°C foram realizados em um forno com resistência elétrica. Para determinar a composição química da liga alumínio-lítio metalúrgica e da liga 8090 fundida foram feitas análises em várias regiões das amostras por meio de um espectrômetro de emissão atômica por plasma. A porcentagem das fases segregadas na condição bruta de fusão e solubilizada, bem

como a caracterização microestrutural e identificação dos precipitados foram feitas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS).

3 RESULTADOS

A composição química média obtida em 3 amostras fundidas é mostrada na Tabela 1 e os teores dos principais elementos atendem a especificação da liga 8090.⁽¹⁴⁾

Tabela 1. Percentual em peso da liga de alumínio-lítio fundida

Li (%)	Cu (%)	Mg (%)	Ti (%)	Fe (%)	Na+Ca+Ba
2,20±0,03	1,60±0,05	0,90±0,05	0,03±0,01	0,08±0,01	600±5 ppm

Na Tabela 2 estão apresentados os percentuais médios das fases segregadas obtidos em 3 amostras fundidas da liga elaborada.

Tabela 2. Porcentagem de fases segregadas na amostra bruta de fusão (BF) e solubilizada (SOL)

	BF(%)	SOL(%)
Liga Al-Li	6,8 ± 0,4	4,1 ± 0,3

Nas Figuras 1 a 3 são mostradas as distribuições dos precipitados em diferentes regiões das amostras antes e após os tratamentos térmicos. Ao lado destas figuras estão apresentados os espectros das partículas dispersas na matriz e no interior do eutético de cobre e alumínio obtidos pela microanálise por EDS.

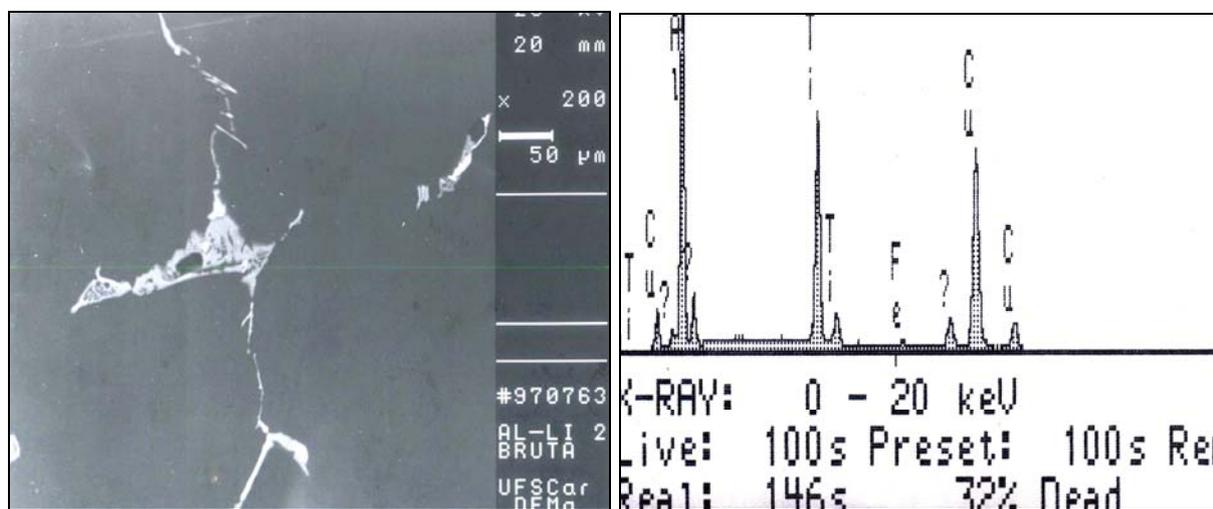


Figura 1. (a) e (b) amostra bruta de fusão. Podem ser vistas partículas dispersas de titânio na matriz e no interior da região eutética. No gráfico é mostrado um pico elevado de titânio na partícula associado ao alumínio e cobre da matriz.

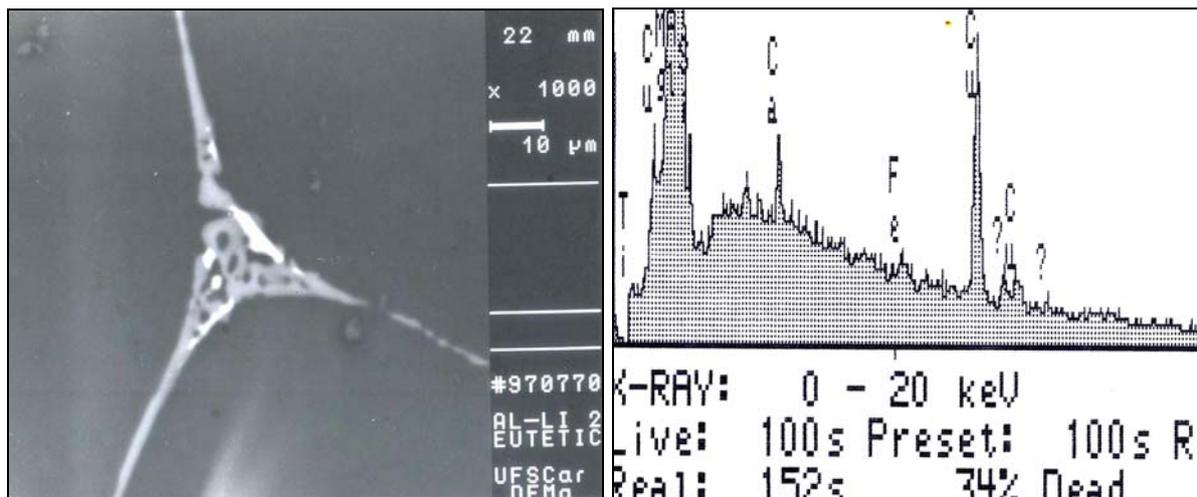


Figura 2. (a) e (b) partículas de cálcio permanecem no interior da região eutética mesmo após solubilização a 540°C durante 24 horas. No gráfico é mostrado um pico de cálcio na partícula associado ao alumínio e cobre da matriz.

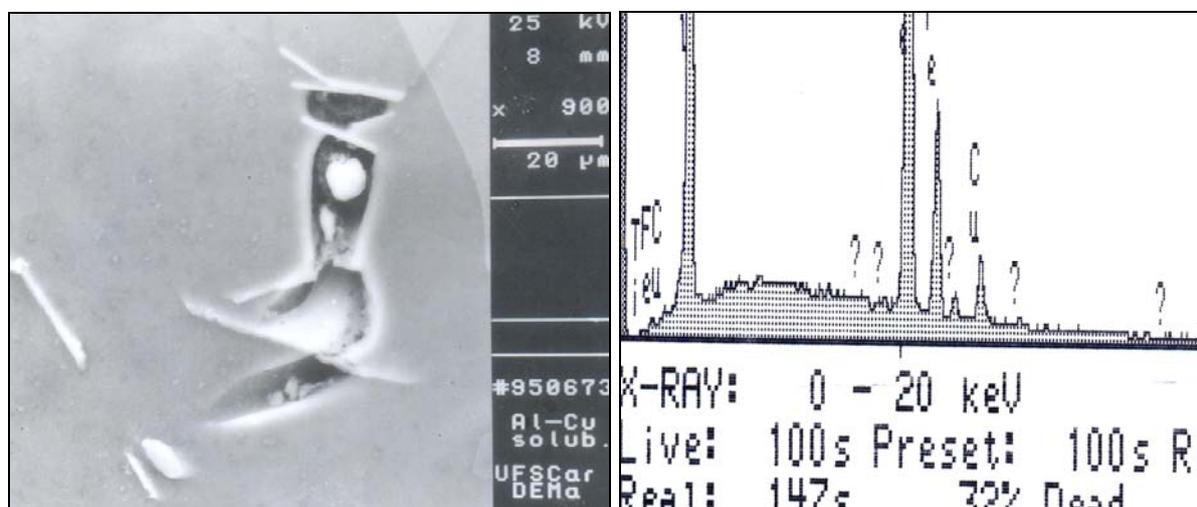


Figura 3. (a) e (b) no detalhe placas de ferro dispersas na região eutética após solubilização a 540°C durante 24 horas. No gráfico é mostrado um pico elevado de ferro da placa associado ao alumínio e cobre da matriz.

4 DISCUSSÃO

A composição química da liga de alumínio na Tabela 1 apresentou um considerável teor de elementos residuais. O pico de titânio observado na Figura 1b está relacionado à presença deste elemento no inoculante adicionado durante a fusão para refino do grão. É de conhecimento que existe um tempo ideal para homogeneização das partículas TiB_2 e $TiAl_3$ após adição do Tiboral no metal líquido.⁽¹⁵⁾ Após este tempo há o coalescimento das partículas no metal líquido pela interação da energia de superfície com a formação de precipitados (Figura 1a). Após o vazamento do metal líquido no molde ocorre a formação de dendritas da fase α rica em alumínio na solidificação em torno de 650°C. Os residuais de ferro, provenientes do alumínio comercial utilizado na elaboração das ligas, favorecem a formação da fase Al_3Fe a 600°C.⁽¹⁶⁾ Estas placas (Figura 3a), permanecem insolúveis mesmo com prolongados períodos de tratamento térmico em temperaturas elevadas. A microanálise via EDS nestas placas revelou a presença de cobre e alumínio associados ao ferro (Figura 3b). Estes resultados, e os trabalhos

encontrados na literatura, indicam que os intermetálicos correspondem às fases Al_7Cu_2Fe e Al_3Fe .⁽¹⁷⁾ Quanto ao teor de sódio, cálcio e bário, o valor apresentado na Tabela 1 está relacionado aos elevados teores dos residuais do minério e desgaste do refratário do forno para obtenção da liga-mãe de alumínio-lítio. Uma análise química posterior revelou teores de sódio, cálcio e bário, 1.500 ppm, 400 ppm e 100 ppm respectivamente, no alumínio-lítio utilizado na fusão. Estas partículas (Figura 2a) permanecem distribuídas no interior da região eutética após o tratamento térmico. O sódio associado aos metais alcalinos potássio e cério em teores acima de 10 ppm aloja-se nos contornos de grão e provoca a redução da tenacidade.⁽¹⁸⁾ Com relação às fases segregadas antes e após a homogeneização (Tabela 2), os valores podem ser creditados às baixas velocidades de resfriamento, pois a liga foi vazada em molde de areia. Após homogeneização houve uma redução da quantidade das fases embora a microestrutura da liga solubilizada continue similar à bruta de fusão. Tempos de homogeneização, superiores aos utilizado neste trabalho, poderiam provocar a oxidação do lítio na superfície das peças com diminuição da dureza e das propriedades mecânicas das ligas. No caso da temperatura de solubilização, um aumento causaria a fusão das fases que novamente seriam formadas por meio da segregação dos elementos químicos durante o resfriamento.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- o lítio metalúrgico contribui pelo elevado teor de residuais alcalinos na liga elaborada;
- as partículas de titânio são provenientes da homogeneização inadequada do inoculante no metal líquido;
- o tratamento térmico a 540°C por 24 horas reduz a quantidade de fases segregadas, porém, não é suficiente para solubilizar os intermetálicos e as partículas com residuais de metais alcalinos; e
- a microestrutura da liga bruta de fusão com a presença de partículas associadas ao eutético é similar à tratada termicamente.

REFERÊNCIAS

- 1 FIELDING, P. S. and WOLF, G. J. Aluminum-Lithium for aerospace. *Advanced Materials & Processes*, Vol. 150(4), p.21-23, October 1996.
- 2 JAMES, R. S. Aluminum-lithium alloys. *ASM/Metals Handbook V2 (Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials)*. Cap. 3, p. 178-190, Ohio :Metals Park, 1990.
- 3 SMITH, A. F. The metallurgical aspects of aluminum-lithium alloys in various products forms for helicopter structural applications. In: 4th International Aluminum Lithium Conference. Paris, France, June 1987. p. 49-59.
- 4 LUO, A. and Youdelis, W. V. Microstructure and mechanical behavior of Al-Li-Cu-Mg alloy 8090 microalloyed with V and Be. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 24(A), p. 95-103, Jan. 1993.
- 5 BUCHEIT, T. E. and WERT, J. A. Microstructure property relationships in low density Al-Li-Mg alloys. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 24(A), p. 853-863, April 1993.
- 6 WILKES, D. J. M.; LI, Y. and JONES, H. The aging characteristics of rapidly solidified high lithium Al-Li-Mg alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol.179(A), p. 681-687, Mar.1994.



- 7 LUMLEY, R. N.; POLMEAR, I. J. MORTON, A. J. Interrupted aging and secondary precipitation in aluminium alloys. *Materials Science and Technology*, Vol. 19(11), pp. 1483-1490, Nov. 2003.
- 8 GREGSON, P. J. and FLOWER, H. M. Microstructural control of toughness in aluminium-lithium alloys. *Acta Metallurgical*, V 33(3), p. 527-537, Mar. 1985.
- 9 CHEN, Z. and ZHENG, Z. Microstructural evolution and ageing behaviour of the low Cu:Mg ratio Al-Cu-Mg alloys containing scandium and lithium. *Scripta Materialia*. Vol. 50, Issue 7, p.1067-1071, Fev. 2004.
- 10 SONG, G.S.; STAIGER, M.; KRAL, M. Some new characteristics of the strengthening phase in β -phase magnesium-lithium alloys containing aluminum and beryllium. *Materials Science and Engineering A*. Vol.371, p.371-376, June. 2004.
- 11 BLANKENSHIP, C. P. and STARKE, E. A. Fracture behavior of aluminum-lithium-X alloys. In: 6th International Aluminium Lithium Conference. Garmisch-Germany, June 1991, p.49-59,
- 12 SINGH, V.; PRASAD, K. S. and GOKHALE, A. A. Effect of minor Sc additions on structure, age hardening and tensile properties of aluminium alloy AA8090 plate. *Scripta Materialia*. Vol. 50, Issue 6, p.903-908, June 2004.
- 13 BELOV, N. A.; ESKIN, D. G. Applications for commercial aluminum alloys. cap. 1 Great Britain: Elsevier, p. 2-35, 2005.
- 14 GRIMES, R. Current status of Al-Li based alloys. *Metals and Materials*, p. 436-437, August 1992.
- 15 MURTY, B. S.; KORI, S. A.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *International Materials Reviews*, Vol. 47, Number 1, p. 3-29, Jan.2002.
- 16 CHAKRABORTY, C. R. and CHAKRABORTY, M. C. Melting and casting characteristics of Al-Li alloys. *Cast Metals*, Vol.2(4), Apr.1990.
- 17 LIU, Y. L.; HU, Z.Q.; ZHANG, Y.; SHI, C.X. The solidification behavior of 8090 Al-Li alloy. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 24(B), p.857-865, October 1993.
- 18 WEBSTER, D. Aluminum-Lithium: The Next Generation. *Advanced Materials & Processes*. Vol.5, p. 18-24, May 1994.