

LIGAS AL-SI CONFORMADAS POR “SPRAY” – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X ¹

H. O. Santos ²
L. G. Martinez ³
M. T. D. Orlando ⁴
I. Costa ⁵
J. L. Rossi ⁶

Resumo

As ligas de alumínio com alto teor de silício têm sido amplamente utilizadas nas indústrias automotiva, elétrica e aeroespacial. Isto tem ocorrido devido à elevada razão resistência-peso, ao baixo coeficiente de expansão térmica e à boa resistência ao desgaste. O uso da metalurgia convencional para fabricação destas ligas acarreta a formação e presença de partículas de silício grosseiras, como consequência das baixas velocidades de solidificação associadas ao processo. O uso do processo de conformação por “spray” supera este obstáculo pela formação de uma estrutura homogênea entre a matriz e as partículas de silício primário. Neste estudo é analisada uma liga experimental (liga 1) nas condições como recebida, laminada a quente e laminada a frio. Também foram analisadas três outras ligas retiradas de camisas de cilindro de uso comercial (ligas 2, 3 e 4). As ligas foram analisadas quanto à formação de fases que foram identificadas e quantificadas. Os resultados experimentais comprovaram a existência da matriz de alumínio, do silício primário e de intermetálico, de importância em termos metalúrgicos para a obtenção de produtos que possam ser mecanicamente conformados.

Palavras-chave: Conformação por spray; Liga hipereutética Al-Si; Difração de raios X.

SPRAY FORMED Al-Si ALLOYS – X-RAY DIFFRACTION CHARACTERIZATION

Abstract

Aluminium-silicon hypereutectic alloys have a wide acceptance in the automobile, electric and aerospace industries. This is due to the high strength to weight ratio, the low coefficient of thermal expansion and good resistance to wear and tear. A narrow range of possible compositions limits the use of conventional ingot metallurgy for the obtention of these alloys. This can be attributed to the formation and presence of coarse silicon particles, because of the low cooling rates associated to ingot metallurgy. The use of spray forming can overcome this hindrance. The present work is a microstructural X-ray diffraction study of four spray formed aluminium-silicon alloys, one experimental and the other three already in commercial use. The experimental results have showed the presence of the aluminium matrix, the fine primary silicon particles and intermetallics in the analysed alloys. It is noticed the importance of these phases in the obtention of mechanically worked products.

Key words: Spray forming; Al-Si hypereutectic alloy; X-ray diffraction.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Física, Doutora pelo IPEN/USP*

³ *Físico, Doutor e pesquisador do IPEN/CNEN-SP*

⁴ *Físico, Doutor, Prof. Adjunto UFES e pós doutorando IPEN/USP*

⁵ *Eng. Química, Doutora e pesquisadora do IPEN/CNEN-SP*

⁶ *Eng. de Materiais, Doutor, membro ABM, Gerente Adjunto CCTM- IPEN*

INTRODUÇÃO

As indústrias automobilística e aeronáutica desenvolveram numerosas ligas de alumínio, com valores bem elevados de resistência à tração e resistência ao desgaste, mas normalmente, com baixa resistência à corrosão e baixa eletrocondutibilidade. O silício como elemento de liga aumenta a fluidez do alumínio líquido, propicia a redução da contração durante o resfriamento, reduz a porosidade nas peças fundidas, reduz o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade. O silício combinado ao magnésio torna a liga tratável termicamente. O magnésio também melhora a resistência à corrosão. A adição de cobre a estas ligas aumenta a resistência mecânica e do ponto de vista de fundição, favorece a diminuição da contração interna durante o resfriamento, melhorando a usinabilidade das peças fundidas. Aplicações das ligas de alumínio de alto teor de silício na indústria automotiva incluem blocos de motor e partes de motores. As vantagens principais do uso destas ligas são: redução da massa do veículo, diminuição da emissão de gases e redução do consumo de combustível.⁽¹⁾

Ligas de alumínio e silício de estrutura hipereutética podem ser produzidas por metalurgia convencional ou por processos de solidificação rápida, tais como *melt spinning*, atomização ou conformação por *spray*.⁽²⁻⁴⁾ O uso da metalurgia convencional para fabricação destas ligas é limitado pela faixa de composições possíveis. Isto pode ser atribuído à formação e presença de fases eutéticas e fases primárias de silício grosseiro, em consequência das baixas velocidades de solidificação associado à metalurgia convencional. A presença de uma distribuição de particulados grosseiros de silício na liga matriz é responsável pelas características de baixa ductilidade e trabalhabilidade limitada das ligas Al-Si hipereutéticas produzidas por metalurgia convencional. Muitos dos problemas associados com o processamento por metalurgia convencional podem ser superados pelo uso de solidificação rápida via conformação por *spray*.

O uso de alumínio na confecção de camisas de cilindro tornou-se viável a partir do desenvolvimento das ligas Al-Si hipereutéticas conformadas por *spray*.⁽⁵⁾ Estas ligas apresentam alta dureza, resistência em altas temperaturas, baixo coeficiente de expansão térmica, excelente resistência ao desgaste e baixo peso. A influência de impurezas no alumínio, bem como as transformações de fase por processos de corrosão a altas temperaturas são estudos que ajudam a compreender o comportamento das ligas de alumínio. Sano et al.⁽⁶⁾ relataram que o sucesso da comercialização do processo ocorreu com o uso de pré-formados de alumínio alto silício produzido por conformação por *spray*. Estes pré-formados foram usados num componente do compressor à hélice para o ciclo do motor Miller, modelo EUNOS 800 da Mazda, e que esteve à venda no Japão em 1992.

Entre as ligas Al-Si, as ligas Al-Si-Cu têm sido escolhidas como material para peças de motores em substituição ao ferro fundido cinzento. Outras vantagens do uso destas ligas em motores, em comparação com o ferro fundido cinzento, são: redução em peso, ótima transferência de calor, redução de temperaturas que promovem desgaste nas superfícies de contato, superfícies de contato mais lisas, expansão térmica similar entre peças dos motores, o que resulta em redução de ruído do conjunto, eliminação da usinagem de materiais dissimilares alumínio / ferro fundido, e propriedades ótimas de reciclagem.⁽⁷⁾

Os estudos de caracterização das ligas Al-Si têm se concentrado nas propriedades de resistência ao desgaste, comportamento de tenacidade à fratura, microestrutura e distribuição de porosidade e mais recentemente, a corrosão.⁽⁸⁻¹¹⁾

Portanto, as vantagens metalúrgicas das ligas produzidas por conformação por *spray* têm sido documentadas e trabalhos específicos sobre a caracterização microestrutural destas ligas quando aplicadas aos fins a que se destinam ainda são necessários.

EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados neste estudo foram quatro ligas hipereutéticas Al-Si, sendo três obtidas pelo método de conformação por *spray* e uma por metalurgia convencional. Uma das ligas estudada e obtida por conformação por *spray* foi produzida em laboratório, na empresa OSPREY - RU, enquanto as demais, foram retiradas de camisas de cilindro, em uso comercial. A liga experimental fabricada em laboratório (foi denominada como liga 1). A liga denominada como liga 2, também conformada por *spray*, foi retirada de uma camisa de cilindro de um veículo automotor da Hyundai. As ligas denominadas como 3 e 4 foram retiradas de camisas de cilindro do Mercedes Classe A; a primeira do modelo A190 (último modelo no mercado) e a última do modelo A160 (primeiro modelo no mercado); ambos não são mais comercializados no Brasil. A liga 3 foi produzida por conformação por *spray* e a liga 4 por metalurgia convencional.

As Figuras 1 (a) e (b) apresentam, respectivamente, o material experimental produzido em laboratório (liga 1) e uma das camisas de cilindro comerciais usadas neste estudo (liga 3). A composição química das quatro ligas usadas foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria (para determinação do teor de Si), e é apresentada na Tabela 1.

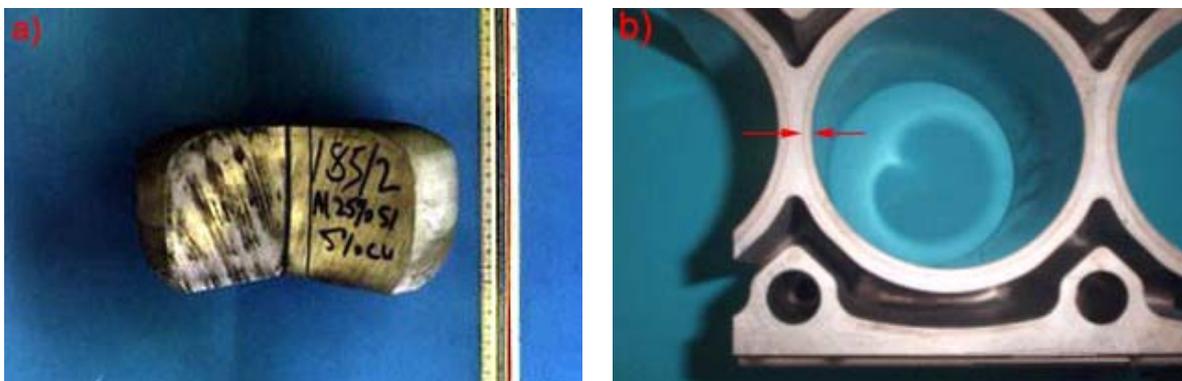


Figura 1. (a) Macrografia do tarugo experimental produzido por conformação por “*spray*”. (b) Macrografia da camisa de cilindro do Mercedes Classe A, modelo A190 (liga 3). As setas em vermelho indicam a espessura da camisa de cilindro.

Tabela 1: Composição química (% em massa) obtida por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria (Si) para as quatro ligas hipereutéticas de Al-Si usadas neste trabalho.

Material	Al	Si	Mg	Ni	Cu	Fe
Liga 1	balanço	26,64	0,02	0,006	5,20	0,19
Liga 2	balanço	23,19	1,00	0,960	2,70	0,19
Liga 3	balanço	20,76	1,10	0,010	4,00	0,21
Liga 4	balanço	16,13	0,64	0,040	5,00	0,49

Da liga 1 foram retiradas seções no sentido da deposição do *spray* com cerca de $6 \times 6 \times 35 \text{ mm}^3$, para laminação a frio e a quente. A laminação tanto a frio como a quente foi realizada num laminador de ourives, com passe de laminação de 0,246

mm. Para a laminação a quente utilizou-se um forno tipo mufla com a temperatura oscilando na faixa de 465 °C a 497 °C, controlado por termopar. A liga 1 foi laminada com a intenção de diminuir a porosidade natural advinda do processo de conformação por “spray”, uma vez que quando esta liga foi lixada e polida, observou-se porosidades. O tarugo, inicialmente, tinha as seguintes dimensões: 5,9 x 6,1 x 40,9 mm³, ou seja, área de 1499 mm³. Após cada redução, o tarugo voltava para o forno e lá ficava encharcando por 40 minutos. Após atingir as dimensões desejadas, o tarugo foi solubilizado por uma hora à temperatura em torno de 465 - 497 °C, para alívio das tensões causadas pela laminação. As dimensões finais foram: 1,5 x 8,8 x 122 mm³, ou seja, 1662, mm³, o que proporcionou uma redução de área de seção transversal de praticamente 63%. Na laminação a frio, o material não resistiu e trincou logo nos primeiros passes no laminador.

Todas as ligas foram cortadas em amostras com no máximo 4 mm³ de área, embutidas em resina de cura a frio ou em baquelite. O alumínio e algumas de suas ligas podem ser incluídos entre os materiais mais difíceis de preparação para observação metalográfica. Isto se deve à baixa dureza e tenacidade do alumínio que o torna susceptível à deformação durante a preparação metalográfica. Neste estudo, porém, tem-se ainda uma complicação adicional, qual seja, a presença do silício como componente de liga em maior quantidade, que não deforma, numa matriz de alumínio, altamente deformável. A preparação da superfície das ligas para observação microscópica foi realizada por lixamento manual, utilizando-se a seqüência de lixas de carbetto de silício de granulometria na seqüência 400, 600, 1000, 1500 e 2000, e seguido por polimento final utilizando-se pasta de diamante na seqüência 6 µm e 1 µm e sílica coloidal especial para alumínio com tamanho de partícula mediana de 0,25 µm, por 15 min e em alguns casos, por quatro horas. Amostras das quatro ligas utilizadas neste estudo foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após preparação metalográfica.

Os parâmetros e condições utilizados nos ensaios por difração de raios X foram os seguintes: tubo de Cu, radiação K α e energia de 40 kW / 20 mA. A avaliação dos perfis de difração foi feita por comparação entre os ângulos de difração obtidos (medidos), com os de padrões existentes (medidos ou calculados). Para auxiliar no tratamento e análise dos dados, foram utilizados softwares específicos os quais serão mencionados mais adiante. Os difratogramas de raios X de amostras de todas as ligas estudadas foram obtidos pelo método do pó, utilizando-se tubo de Cu sem, contudo, pulverizar nenhuma das amostras. Estes difratogramas foram analisados com o objetivo de verificar diferenças significativas entre os materiais estudados, principalmente comparar aqueles produzidos por conformação por *spray* com aquele produzido por lingotamento convencional. A análise foi feita de forma simultânea em sessão única, o que minimiza a possibilidade de erros na aquisição e interpretação dos dados.

Os resultados das análises foram comparados com padrões do banco de dados *Powder Diffraction File* PDF2 – ICDD⁽¹²⁾ disponíveis, os quais foram selecionados baseados no que a literatura aponta como sendo as fases mais prováveis de estarem presentes neste tipo de material. As fases e respectivos padrões escolhidos são apresentados nas Tabelas 2 e 3. A análise foi focada nos picos de maior intensidade dos espectros, sendo que a comparação com os padrões foi feita através do parâmetro 2theta (2 θ), que nada mais é do que o ângulo de difração. A avaliação dos perfis de difração de raios X foi feita com o auxílio de softwares específicos,⁽¹³⁻¹⁷⁾ com base nos valores de 2theta encontrados em cada caso, os quais foram comparados com os de padrões existentes. Os softwares

permitiram que os trabalhos de comparação fossem facilitados, na medida em que foi possível a sobreposição direta de espectros para verificação da concordância ou não com determinado padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a composição química das liga Al-Si hipereutética utilizadas neste estudo. É importante destacar a enorme quantidade de silício que só foi possível em razão desta liga ter sido conformada por *spray*. O Cu e o Ni são outros elementos de liga em grande quantidade e que podem ser agentes de mudanças no comportamento do material quando comparado a outros em uso comercial.

Materiais semelhantes aos aqui estudado já se encontram em uso comercial como, por exemplo, camisas de cilindro na indústria automotiva. As Figuras 2 e 3 apresentam a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) das ligas 1, 2, 3 e 4 em estudo. Observa-se que esse processo de fabricação produz um material com microestrutura fina e homogênea.

O alumínio é um material altamente deformável, diferentemente do silício metálico que não deforma. Para entender melhor a relação entre o Al e o Si dentro do material estudado, retirou-se amostras do tarugo inicial e laminou-se tanto a frio como a quente. As Figuras 2b e 2c apresentam micrografias obtidas em MEV da liga laminada a frio e a quente, respectivamente. Verifica-se que na condição como recebida, a liga apresenta pites, os quais surgiram durante o tratamento metalográfico, o que não se verifica após a laminação. A liga laminada a frio (Figura 2b) apresentou mais defeitos do que aquela laminada a quente (Figura 2c).

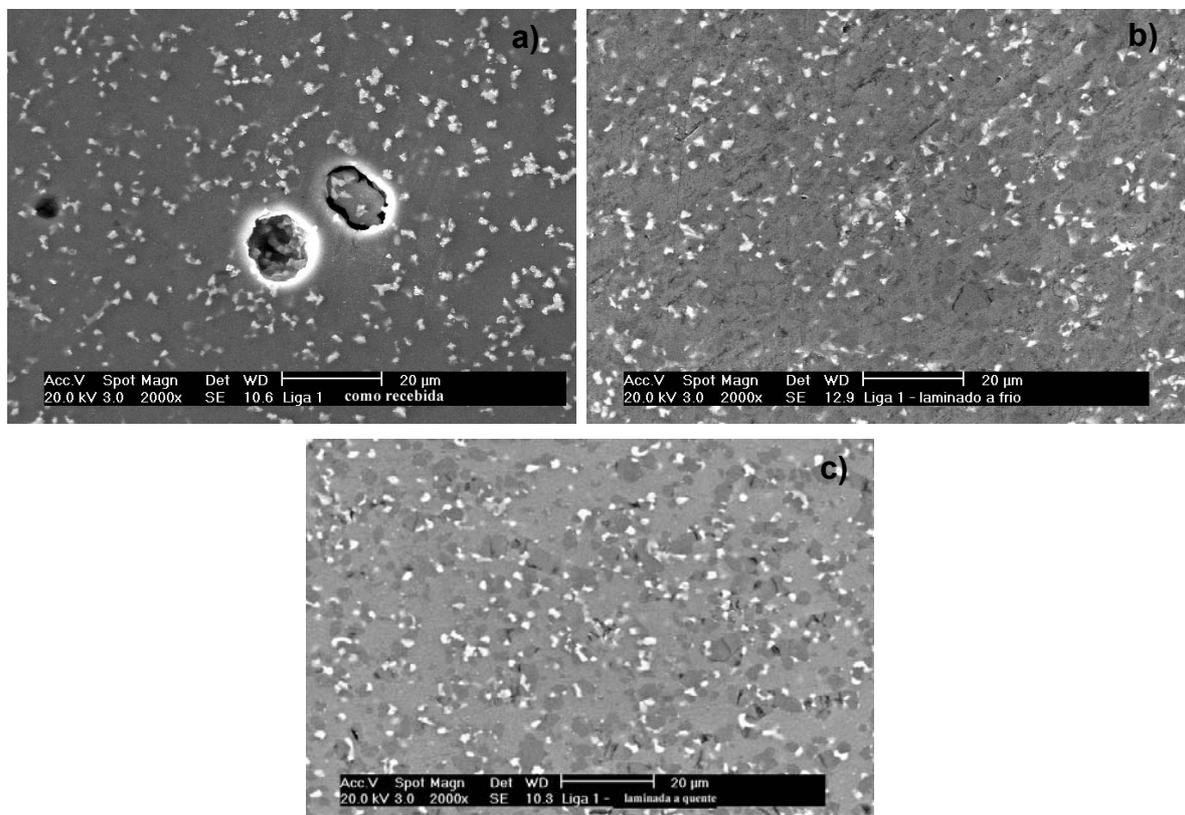


Figura 2. Micrografias obtidas em MEV de liga 1 experimental, produzida por conformação por *spray* (a) como recebida, (b) laminada a frio e (c) laminada a quente.

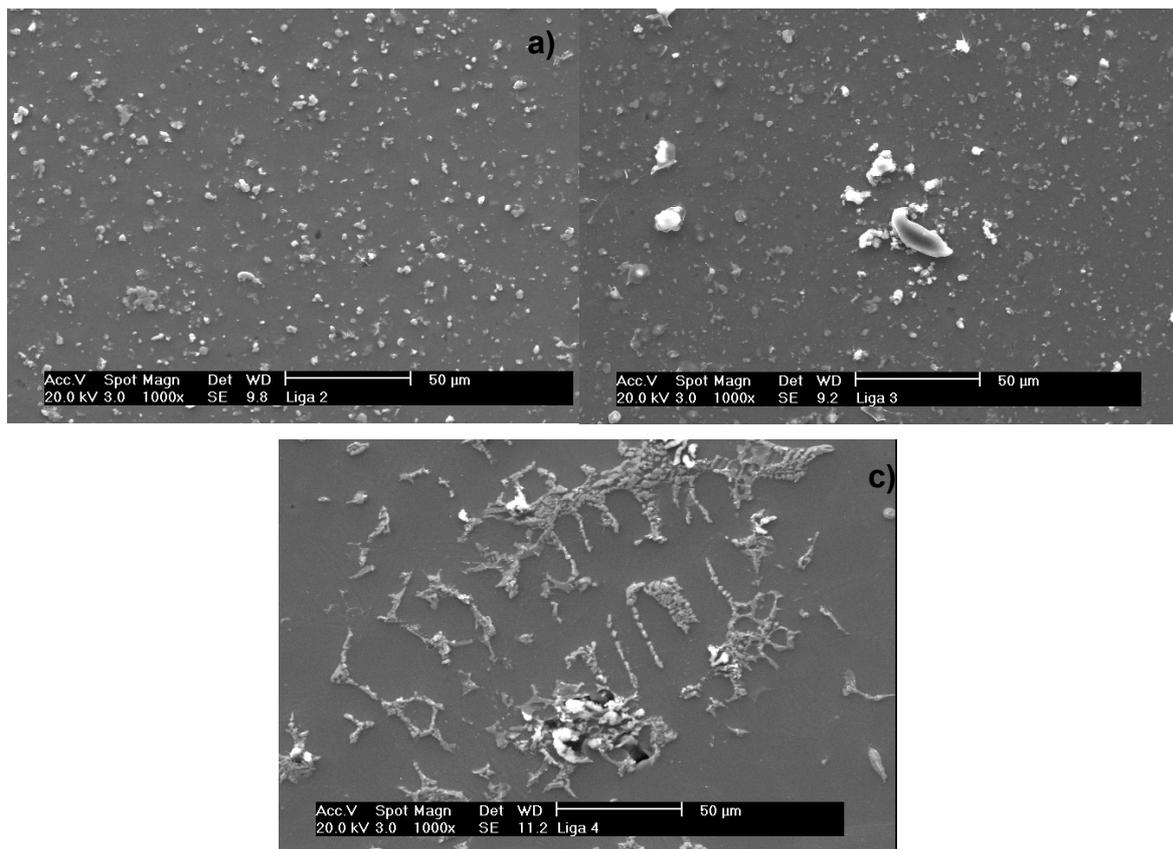


Figura 3. Micrografias obtidas em MEV das ligas produzida por conformação por *spray* (a) liga 2, (b) liga 3 e (c) liga 4.

As Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas obtidos, de duas das quatro ligas estudadas. Devido a semelhança, não se apresentou os difratogramas para as ligas 3 e 4. Para a liga 1, apresentou-se somente o difratograma como recebida, sendo que após laminação a quente e a frio não houve mudança no aspecto do espectro. Entretanto, as intensidades relativas variam, mas os picos encontrados se repetem para as quatro ligas, com exceção das ligas 2 e 3 nas quais aparecem além do alumínio, do silício e da fase Khatyrkite (CuAl_2), aparece também a fase $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ como será melhor discutido adiante.

Analisando os difratogramas, observam-se duas fases distintas: o Al e o Si, que podem ser identificados com a ficha JCPDS n.º 41-1222, isto de acordo com as micrografias das ligas produzidas por conformação por *spray*, onde têm-se ilhas de silício primário dispersos na matriz de alumínio, e não um composto Al-Si. Outras fases podem ser observadas, picos que se identificam com o com o composto CuAl_2 (ficha JCPDS 25-0012). Mas como o tamanho destes compostos é muito pequeno, não é possível ainda afirmar o que de fato ocorre com os outros elementos de liga, tanto pela metalurgia convencional como por conformação por *spray*.

A preparação metalográfica da liga 1 apresentou dificuldades durante o polimento. Ao observar-se ao microscópio, era possível visualizar “buracos”, o que a princípio foram acreditados a ataque localizado, havendo formação de pites, ou poderia ser arrancamento de partículas de silício em razão da diferença de dureza entre o alumínio e o silício. Havia, também a possibilidade de ser porosidade, comum ao processo de conformação por *spray*, já que a liga 1 não sofreu outros processos mecânicos após sua fabricação. Para dirimir as dúvidas, optou-se por laminar a liga 1 até conseguir-se uma redução em área de 63%. Com essa redução poderia-se eliminar parte da porosidade. Seguiu-se um procedimento

experimental que sabe-se não ser o ideal e nem tampouco o usado nas indústrias, mas para os nossos objetivos foi o suficiente. A análise metalográfica da liga 1 laminada a quente, após lixamento e polimento, mostrou que o que tinha-se anteriormente não passava de poros, que foram eliminados após a laminação.

Não se percebe mudanças significativas no espectro de difração para a liga 1 nos estados como recebida, como laminada a quente e a frio, a não ser as intensidades e deslocamentos dos picos de Al e Si. Pode-se inferir deste resultado que a grande quantidade de defeitos introduzida no material pela laminação ocasiona o deslocamento dos picos já existentes, contudo não há formação de novas fases.

Nas Tabelas 2 e 3, apresenta-se uma síntese dos resultados das análises por difração de raios X (fração volumétrica em porcentagem e parâmetro de rede) para todas as ligas estudadas. Pode-se observar que no caso da liga 1, a laminação a quente não altera a fração volumétrica das fases ou induz a formação de outras fases, indicando uma estabilidade térmica muito boa do material. A laminação a frio induz uma pequena variação nas frações volumétrica de alumínio e silício, entretanto isto pode ser acreditado ao encruamento do material.

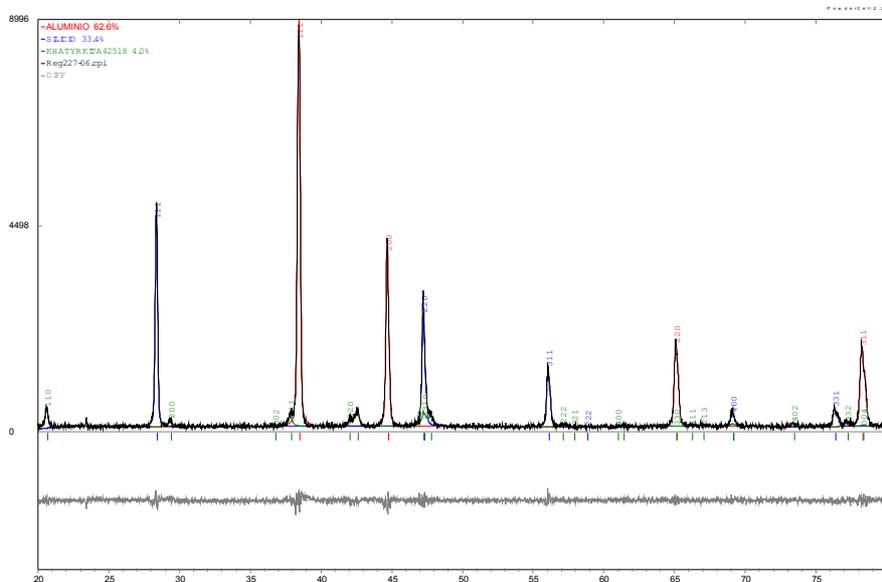


Figura 4. Espectro referente à análise por difração de raio X na liga 1 na condição como recebida.

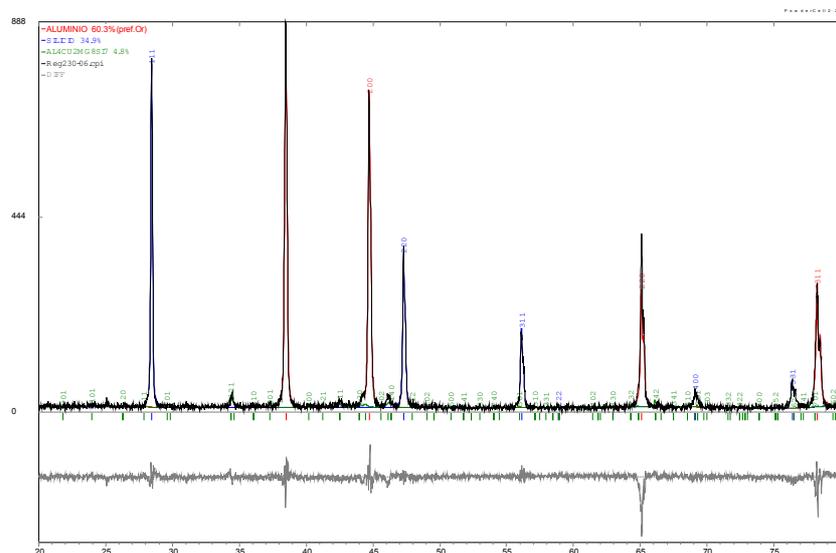


Figura 5. Espectro referente à análise por difração de raio X na liga 2 na condição como fabricada.

Tabela 2. Síntese dos resultados das análises por difração de raios X (fração volumétrica em porcentagem e parâmetro de rede) para a liga 1.

	Fração vol. %	Par. rede (Å)
Como recebida	-	-
Al	62,6	4,0485
Si	33,4	5,4335
Khatyrkite	4,0	6,0624 – 4,8827
Laminada a quente	-	-
Al	62,0	4,0483
Si	34,1	5,4293
Khatyrkite	3,9	6,0657 – 4,8663
Laminada a frio	-	-
Al	66,7	4,0483
Si	30,2	5,4292
Khatyrkite	3,0	6,0662 – 4,8664

Tabela 3. Síntese dos resultados das análises por difração de raios X (fração volumétrica em porcentagem e parâmetro de rede) para as ligas 2, 3 e 4.

	Fração vol. %	Par. rede (Å)
Liga 2	-	-
Al	60,3	4,0499
Si	34,9	5,4321
Khatyrkite	...	-
$Al_4Cu_2Mg_8Si_7$	4,8	10,3930 – 4,0781
Liga 3	-	-
Al	60,7	4,0533
Si	32,5	5,4367
Khatyrkite	2,5	6,0780 - 4,8752
$Al_4Cu_2Mg_8Si_7$	4,2	10,3930 – 4,0781
Liga 4	-	-
Al	71,8	4,0481
Si	23,1	5,4294
Khatyrkite	5,2	6,0631 – 4,8754

A Tabela 4 indica uma diminuição da fração volumétrica do silício, com conseqüente aumento da do alumínio, variação esta, de acordo com as composições químicas mostradas na Tabela 1. Esta tabela também indica que para a liga 2, não se detectou a presença do intermetálico $CuAl_2$, somente a presença da fase $Al_4Cu_2Mg_8Si_7$ indicando possíveis variações no processamento. A liga 4, de longe a mais diferente tanto no processamento (convencional contra conformação por *spray*) quanto na microestrutura (típica de uma estrutura hipereutética de Al-Si), apresentou algumas das fases observadas, por difração de raios X, nas outras amostras.

CONCLUSÕES

A liga de Al-Si tanto conformada por *spray* como por lingotamento convencional apresentou pouca variação nas fase presentes, isto de acordo com o método de análise usado. A difração de raios X associada a programas que

permitem a identificação e a quantificação da fração volumétrica de fases, pode ser muito útil no desenvolvimento de ligas hipereutéticas conformadas por *spray*.

Os resultados experimentais comprovaram a existência da matriz de alumínio, do silício primário e de intermetálicos, de importância em termos metalúrgicos para a obtenção de produtos que possam ser mecanicamente conformados.

REFERÊNCIAS

- 1 Lavernia, E. J.; Grant, N. J. Spray deposition of metals: a review. Materials Science Engineering, No. 98, 1988. p. 381-94.
- 2 Jacobson, D. M. Spray-formed silicon-aluminum. Advanced Materials & Process, v.157, n. 3, March 2000, p. 36-9.
- 3 Leatham; A. G.; Ogilvy, A.; Chesney, P.; Wood, J. V. Osprey Process - production flexibility in materials manufacture. Metals and Materials, March, 1989. p. 140-3.
- 4 Leatham, A. G.; Elias, L.; Yaman, M.; Itami, T.; Kawashima, Y.; Brooks, P. J. S.; Hummert, K.; Tyler, D. E.; Cheskis, P.; Dalal, R. P.; Prichard, P. D. Spray forming - commercialisation and applications. Proc. of P/M World Congress, San Francisco, USA, June 23-24, 1992. p. 66-76.
- 5 Leatham; A. G.; Ogilvy; A.; Elias, L. The Osprey process current status and future possibilities. P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications Conf., San Diego, Feb. 7-10 - 1993. p. 165-75.
- 6 Sano, H.; Tokizane, N.; Ohkubo, Y.; Sibue, K. Spray formed aluminum - alloy components for automotive applications. Powder Metallurgy, 36:4 (1993) 250-1.
- 7 G. Crivellone, A. Fuganti, C. Mus, D. Salinas. SAE Special Publication SP-1610 Powdered Metal Performance Applications (2001), p. 77-83.
- 8 Leatham, A. G.; Elias, L.; Yaman, M.; Itami, T.; Kawashima, Y.; Brooks, P. J. S.; Hummert, K.; Tyler, D. E.; Cheskis, P.; Dalal, R. P.; Prichard, P. D. Spray forming - commercialisation and applications. Proc. of P/M World Congress, San Francisco, USA, June 23-24, 1992. p. 66-76.
- 9 Ervknimovitch, V.; Baram, J. Critical study of the spray and co-deposition process for the production of metal - matrix composites. Powder Metallurgy World Congress. Paris 6-9 July 1994. Vol. III. p. 1889-93.
- 10 Leatham, A. G.; Coombs, J. S.; Forrest, J. B.; Ahn, S. The Osprey process: "an overview of the commercial developments for spray forming round billets in advanced ferrous and non-ferrous alloys". 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Adv. Materials and Processing, Kyongju, Korea, June 18-22, 1995.
- 11 Oliveira, W. F.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion of spray formed hypereutectic Al-Si-X alloys in alcoholic fuel. SAE Technical Papers Series 2002-01-3377, São Paulo, 2002.
- 12 PC-PDFWIN, version 2.1, JCPDS-ICDD. Licensed.
- 13 POWDERX (software), Author: Prof. Cheng Dong, National Lab. for Superconductivity (NLSC), Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 603, Beijing 100080 China. www.iucr.ac.uk. Licensed.
- 14 PowderCell 2.3 for Windows (software), Authors: W. Kraus & G. Nolze, Federal Institute for Materials Research and Testing, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Germany. www.iucr.ac.uk. Freeware.
- 15 ICSD/Retrieve 2.01 (software), Michael Berndt. Licensed.
- 16 Powder Diffraction File – PDF (data bank), JCPDS-ICDD, Set. 1 – 45, 1995. Licensed.
- 17 International Crystallographic Structure Database – ICSD (data bank), FIZ Karlsruhe Germany, 1997. Licensed.