

## Propriedade Microestrutural do Refinamento da Liga Amorfa $Al_{54}Nb_{45}B_7$

Luciano Nascimento<sup>a\*</sup>, Anastasiia Melnyk<sup>b</sup>, Lourdes Cristina L. A. Jamshidi<sup>a</sup>, Reza Jamshidi Rodbari<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. Av. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil.

<sup>b</sup>Programa de Pós-Graduação em Letras-PPGL, Centro de Ciências, Letras e Artes-CLA/UFPB. Castelo Branco, Cidade Universitária-Campus I, CEP: 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

<sup>c</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais –PGMtr-CCEN/UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil.

Article history: Received: 31 October 2015; revised: 06 June 2016; accepted: 22 June 2016. Available online: 30 June 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i3.808>

**Abstract:** The presence of niobium in the alloy creates regions of intermetallic phases contained in  $Al_{54}Nb_{45}B_7$  amorphous alloy which becomes a potent heterogeneous nucleation on the substrate for nucleation with dendritic presence of aluminum oxides due to diffusive processes on the surface of the amorphous alloy  $Al_{54}Nb_{45}B_7$ . This alloy is extremely low cost, but with applications in many sectors of the chemical and petrochemical industry in emphasis because its mechanical deformation is high due to the presence of (Nb or B) in the aluminum acting mainly as grain refiners to improve their mechanical and thermal properties by using the mechanical alloying. The combined use of Niobium and Boron (intermetallic phases are formed by adding powder of Al and Nb), instead of Niobium or Boron, individually, is a highly effective way to refine the grain size of alloy Al Nb-B in their microstructure without causing inconvenience in your network for unwanted deformations. To that end the present study compared the effect of grain refining promoted by the addition of niobium and the addition of Boron in  $Al_{54}Nb_{45}B_5$  obtained by high energy mill under argon atmosphere and analyzed by diffraction of X rays (XRD), scanning electron microscopy and Energy Dispersive (SEM / EDS).

**Keywords:** amorphous Alloy  $Al_{54}Nb_{45}B_7$ ; microstructural refinement; mechanical milling

### 1. INTRODUÇÃO

O alumínio e as suas ligas são amplamente utilizadas em muitos campos da indústria: siderúrgica, metalúrgica, petroquímica, automobilística e etc. [1].

As ligas de alumínio são amplamente utilizadas devido à baixa densidade, alta condutividade térmica, alta resistência à corrosão. Apresentando, boas propriedades eletromagnéticas, que são atraentes para as indústrias automóvel e aeroespacial, peças de computador e outras aplicações no campo da engenharia. O alumínio, sendo inerentemente um metal ativo, deve a sua estabilidade a uma película de óxido de proteção, que é uma camada apassivadora. Um problema importante com a corrosão de alumínio é a ruptura localizada do filme passivo de óxido de alumínio, o que leva à iniciação e crescimento de cavidades de corrosão em ambientes

que contêm cloreto, além disso, a película de óxido de alumínio é estável apenas num pH dentro de uma estreita faixa cerca de  $pH = 7$  e dissolve-se rapidamente em ambientes de pH baixo e elevado [2].

Ligas amorfas à base de Al têm sido extensamente estudadas devido às propriedades superiores quando comparadas as suas equivalentes cristalinas, podem ser citadas: elevada resistência mecânica, alta ductilidade e baixa densidade. No entanto, para formação de uma liga metálica no estado amorfo, ou seja, sem ordenamento atômico a longo alcance, algumas condições são necessárias [3]

As ligas de Al tenham sido desenvolvidas através dos seguintes mecanismos de produção: (1) solução sólida, (2) precipitação, (3) refinamento do tamanho de grão, (4) dispersão de reforços, (5) endurecimento e (6) reforço de fibras. O uso desses

\*Corresponding author. E-mail: [luciano.ufpe@gmail.com](mailto:luciano.ufpe@gmail.com)

sistemas de reforço convencional conduz a um limite de resistência à tração de 500 a 600 MPa em temperatura ambiente [4].

Ligas amorfas base de alumínio, estão sendo investigadas intensivamente devido às suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. A maior parte das ligas de alumínio são polifásicas, isto é, formadas de uma matriz (solução sólida) e de fases precipitadas. A quantidade, tamanho, forma e distribuição destes precipitados dependem da composição química, do processo e técnica de fundição e dos tratamentos térmicos adotados [5]. Geralmente, ligas amorfas ricas em Al são submetidas a um processo de cristalização em duas fases mediante aquecimento ou tratamento térmico. A primeira transformação envolve cristalização primária de fases Al-fcc dentro da matriz amorfa. A segunda transformação envolve desvitrificação residual da matriz amorfa em vários compostos intermetálicos. Observou-se que a cristalização preliminar da fase Al-fcc ocorre em resfriamento rápido em ligas de Al-Ni-Ce (-Cu) e em vidros metálicos do tipo Al-Ni-La levando particionamento do soluto [6]. O sistema Al-Ln-TM possui cerca de 85% de Al que exibem transição vítrea ( $T_g$ ), seguida por uma região de líquido superresfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) na faixa de temperatura muito abaixo da temperatura de cristalização ( $T_x$ ), embora  $\Delta T_x$  seja bastante estreito e inferior a 30K [7]. Diversos estudos mostram que, dependendo da taxa de resfriamento, podem ser obtidas estruturas mistas em escala manométrica composto por partículas de Al-fcc e por uma matriz amorfa. O tamanho e a variação da fração volumétrica das nanopartículas de Al-fcc também são influenciados pela taxa de resfriamento.

Geralmente, em teoria, a região de líquido super-resfriado, o material comporta-se como fluxo viscoso, com baixa resistência à deformação plástica e permitindo a conformação deste tipo de material finamente acabado e para processo de laminação [8]. Em geral, ligas amorfas ricas em Al cristalizam pela precipitação de Al-fcc seguido pela decomposição da matriz amorfa para compostos intermetálicos. Os compostos intermetálicos amorfos formados a partir da reação sólida do Nióbio (Nb) presente no refinador do grão e do Al da liga Al-Nb-B, formam soluções supersólidas com várias fases que são de interesse em nível termodinâmicos e em processos catalíticos, sendo pouco estudados vários investigadores. Ligas de Al-Nb-B tipicamente apresentam um comportamento, o qual é conhecido como segregação inversa, pois as morfologias macro e microestruturais

apresentam forte influência na resistência à corrosão e também de microestruturas de ligas de alumínio [9-10].

Alguns elementos de liga desempenham papel primordial no refino de grão das ligas Al-Si, podendo-se citar o boro e o titânio, mesmo assim o titânio seja o elemento adotado mundialmente como refinador padrão na fundição de ligas de alumínio, mais recentemente verificou-se que o Boro, individualmente, é um refinador muito mais eficiente do que o titânio no refino de ligas Al-Si [11].

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os pós dos elementos Alumínio, Nióbio e Boro, conforme a sua granulometria (peneira de 100 mechas), tendo uma pureza de 99,9% cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical, foram pesados nas proporções adequadas à composição ( $Al_{54}Nb_{45}B_7$ ). Os pós foram pesados em uma balança analítica, com resolução de  $10^{-4}g$ , para obter a respectiva composição nominal da liga de  $Al_{54}Nb_{45}B_7$ . O processo de moagem de alta energia foi realizado a seco em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio, usando esferas (19 mm de diâmetro) e vaso (225 mL) de aço inoxidável, velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. Este procedimento foi realizado por 3 h. Diante da ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva durante o processo de moagem de alta energia de partículas dúcteis sobre as superfícies do vaso e das esferas, optou-se pela continuação da moagem em meio líquido ( $C_3H_7OH$ ) por mais 1 h, para a recuperação dos pós previamente soldados.

Para a identificação das fases da liga a amorfa ( $Al_{54}Nb_{45}B_7$ ), foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de  $CuK\alpha$  com comprimento de onda ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). As medidas foram tomadas para uma ampla gama de ângulos de difração ( $2\theta$ ) que variam de  $20^\circ$  a  $120^\circ$  com passo angular de  $0,05^\circ$  e com tempo de contagem por ponto igual a 2,4 s. A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi obtida utilizando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 500 com tensão de 30 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro, em seguida foi realizada a análise química foi realizada através por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

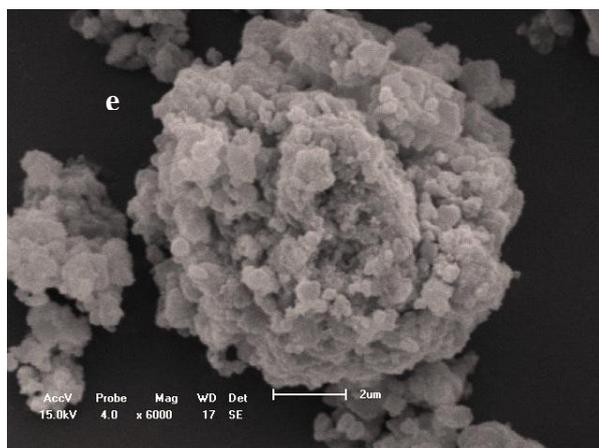
A evolução microestrutural do pó durante a

moagem foi investigada via Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A difração de raios x foi utilizada para identificar as fases presentes dos pós-obtidos por moagem de alta energia com e sem tratamento térmico. Além disso, não houve tratamento térmico para não possibilitar precipitação de fases indesejáveis.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Morfologia da Partícula

Na Figura 1, ilustra a morfologia das partículas que, foi investigada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), num tempo de moagem de 5 h, sendo possível verificar que um aglomerado de grãos com formatos irregulares com tamanho de 2  $\mu\text{m}$ .



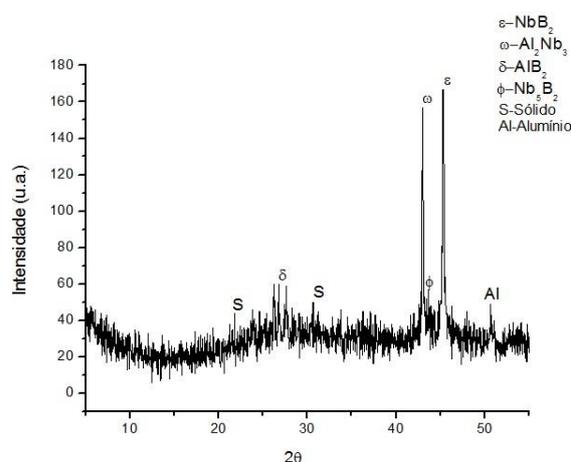
**Figura 1.** Morfologia das partículas do pó da liga de  $\text{Al}_{54}\text{Nb}_{45}\text{B}_7$  em 5h.

Essa variação no tamanho das partículas é inerente à moagem que decorre entre o processo de deformação a frio, seguido de soldagem que quebra em grãos muitos pequenos. É observado um empilhamento, em camadas, de partículas que foram deformadas e soldadas uma sobre outra no processo da moagem de alta energia para melhor refinamento do grão e da sua microestrutura. É observado que aumentando o tempo de moagem ocorre um refinamento das partículas do pó, refinamento esse, que é evidenciado no fim da moagem, i. e., na amostra com 5 h conforme a moagem, mostrada na Figura 1.

#### 3.2 Evolução Microestrutural

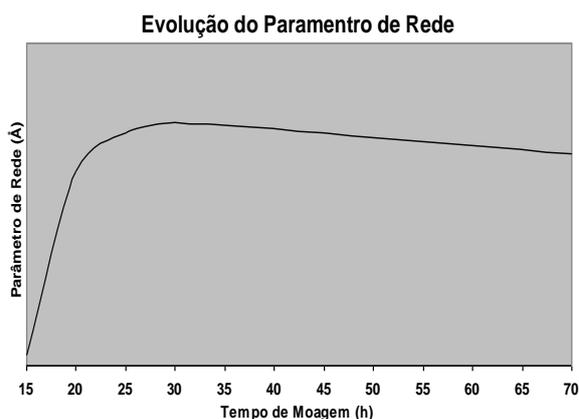
O difratograma de raios-X na Figura 2 apresenta as fases em soluções sólidas S e com complexos metálicos de alumínio (Al) (nas posições

$2\theta$  de  $43^\circ$  e  $67^\circ$  de estrutura tetragonal),  $\epsilon\text{-NbB}_2$  (nas posições  $2\theta$  de  $32^\circ$  e  $42^\circ$  de estrutura hexagonal) do binário  $\phi\text{-Nb}_5\text{B}_2$ . E do binário  $\omega\text{-Al}_2\text{Nb}_3$  a fase existente é o  $\delta\text{-AlB}_2$  de estrutura hexagonal na posição  $2\theta$  de  $45^\circ$  sobreposto ao pico do Al. As fases presentes são na sua maioria intermetálicos dos binários Nb-B e Al-B, e a solução sólida do alumínio no nióbio. Com o tratamento térmico as fases da solução sólida e do alumínio puro tendem a se transformar em fases intermetálicas estáveis, com a evolução do tempo de moagem. O processo de difusão com que os átomos de Boro, amorfiza a estrutura para elétrons que migre com maior facilidade para as redes cristalinas do nióbio e do alumínio deformando a rede e formando as fases intermetálicas dos binários AlB e NbB, pois o aumento do tempo de moagem refina a microestrutura da liga  $\text{Al}_{54}\text{Nb}_{45}\text{B}_7$ .



**Figura 2.** Difratograma de Raios X da evolução da liga amorfa  $\text{Al}_{54}\text{Nb}_{45}\text{B}_7$ .

Essa solução sólida do Alumínio no Nióbio é comprovada pelo aumento do parâmetro de rede do nióbio. Na Figura 3 pode-se observar a variação do parâmetro de rede do Nb com o tempo de moagem.



**Figura 3.** Evolução do parâmetro de rede do Al e Nb da liga  $\text{Al}_{54}\text{Nb}_{45}\text{B}_7$ .

Os átomos de alumínio são introduzidos na rede cristalina do Nióbio alongando seu parâmetro de rede até um determinado tempo, que ainda permanece cúbica, e em seguida tem uma leve diminuída pela continuação do processo da moagem, conforme a Figura 3. A formação de uma solução sólida indica que a liga está atingindo um maior grau de homogeneização.

O EDS da Figura 4 mostra uma região amostra rica em Al e Nb com presença do B amorfizando a liga  $Al_{54}Nb_{45}B_7$  de maiores concentrações de

Alumínio, e Nióbio se complexando com Oxigênio e B onde existem regiões ricas em Nióbio com presença de intermetálicos. A presença da fase amorfa na amostra devido à pequena porcentagem de fase amorfa presente, sendo que a intensidade dos picos de Al-fcc e Nb-fcc são muito superiores quando comparados aos correspondentes à fase amorfa, isto por que a composição da fase amorfa é induzida pelo O e B que amorfiza o sistema e forma intermetálicos junto com o Nb, alterando a difusão de Al da fase amorfa para a fase cristalina na  $Al_{54}Nb_{45}B_7$  pelas maiores concentrações vista no EDS.

Liga:  $Al_{54}Nb_{45}B_7$

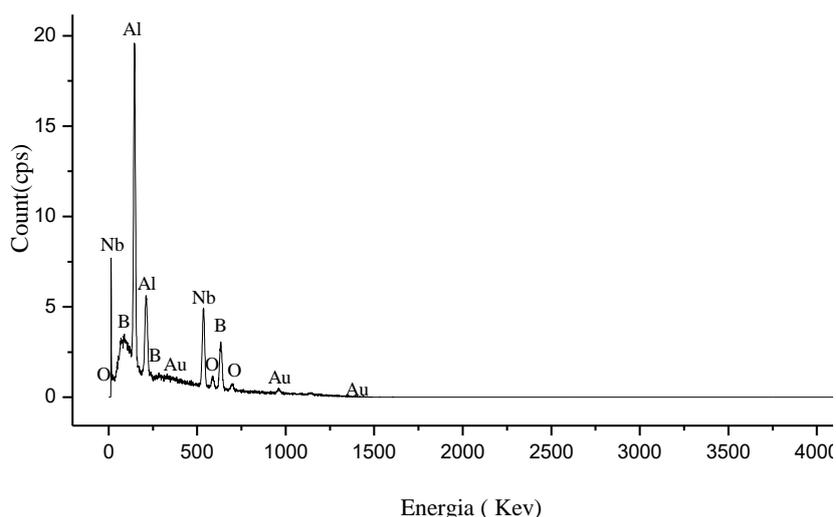


Figura 4. EDS da amostra rica em Al e Nb com presença do B amorfizando a liga  $Al_{54}Nb_{45}B_7$ .

#### 4. CONCLUSÕES

O processo por moinho de alta energia com os parâmetros utilizados mostrou-se eficiente para a microestrutura de refinamento do grão durante 5 horas. Neste período de tempo foi realizado uma análise de difratograma de raios-X com fases intermetálicas presentes na amostra seguido de regiões de baixa amorfização presentes em forma de solutos no estado sólido. A partir de 5 h de moagem há formação de uma fase desconhecida rica em Nióbio aglomerado com Alumínio ou com Boro se complexando com Oxigênio com tipos de estruturas a se formar (Al-Nb, Al-B, NbO,  $Al_2O_3$ , Nb-B e BO) numa supersaturada. A estrutura cúbica original do Nióbio, porém com seu parâmetro de rede alongado pela introdução do Alumínio na rede, pois o Boro amorfiza e estica a rede.

A moagem proporcionou, além da formação

de liga, uma morfologia com partículas refinadas com formatos irregulares. Esse refino é observado não apenas em proporções macro, mas também microestrutural, indicando uma distribuição homogênea de partículas de segunda fase que permitiram um refinamento nos grãos de alumínio. O processamento de refinamento e parâmetros utilizados é suficientemente bom para fabricar a liga Al-Nb-B, porque o Nióbio é completamente dissolvido (solução de fases termodinâmicas), juntamente com o Boro que amorfiza as regiões junto com o Alumínio, criando regiões de fases intermetálicas e amorfas. Como a soldagem é o mecanismo dominante no processo, a morfologia das partículas é alterada para aglomerados de partículas achatadas e fragmentadas. O tempo de moagem 5 h tem grande efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados.

A imagem de MEV da liga amorfa  $Al_{54}Nb_{45}B_7$

na Figura permite visualizar os efeitos do processamento de moagem de alta energia, como a alteração de morfologia das partículas e o seu refinamento e de sua microestrutura, além da formação de aglomerados irregulares.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Laboratório Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos-MMM do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, e ao CETENE.

## 6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Burokas, V.; Martusiene, A.; Girciene, O. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *202*, 239. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Metikos-Hukonic, M.; Grubac, Z.; Babic, R.; Radic, N. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 352. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Nascimento, L. Estudo das Ligas Amorfas na Reação de Oxidação com Aplicabilidade na síntese do Metanol e Produção de Olefinas. Projeto de Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.
- [4] Inoue, A.; Kimura, H. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *286*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Rossi, V. L. Influência da composição química e dos parâmetros de processo sobre a resistência à corrosão em peças fundidas usando as ligas de alumínio 356 e A356. Dissertação (Mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2004, Joinville.
- [6] Roy, A.; Sahoo, K. L.; Chatoraj, I. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2486. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Sobu, S.; Kimura, H.; Louzguine, V.D.; Inoue, A. *Mater. Trans* **2004**, *45*, 1204. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Bolzoni, L.; Nowak, M.; Babu, N.H. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *628*, 230. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Jia, M.T.; Zhang, D.L.; Gabbitas, B.; Liang, J.M.; Kong, C. *Scr. Mater.* **2015**, *107*, 10. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Cai, B.; Zheng, Z. Q.; He, D. Q.; Li, S. C.; Li, H. P. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 19. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Ban, B.; Li, J.; Bai, X.; He, Q.; Chen, J.; Dai, S. *J. Alloys Compd.* **2016**, *672*, 489. [\[CrossRef\]](#)