

PUCRS

FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUIZ ALBERTO SILVA DA PIEDADE

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA DA FASE  
QUASICRISTALINA NA LIGA  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$  COM BAIXO TEOR DE Fe SOLIDIFICADA FORA  
DO EQUILÍBRIO**

Porto Alegre  
2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA  
DA FASE QUASICRISTALINA NA LIGA  $Al_{65}Cu_{35-x}Fe_x$  COM BAIXO  
TEOR DE Fe SOLIDIFICADA FORA DO EQUILÍBRIO**

**LUIZ ALBERTO SILVA DA PIEDADE**

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**SETEMBRO, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA  
DA FASE QUASICRISTALINA NA LIGA  $Al_{65}Cu_{35-x}Fe_x$  COM BAIXO  
TEOR DE Fe SOLIDIFICADA FORA DO EQUILÍBRIO**

**LUIZ ALBERTO SILVA DA PIEDADE**

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Berenice Anina Dedavid.

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Thaís Russomano.

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto: Solidificação, tratamentos térmicos e caracterização de ligas avançadas, superligas e materiais semicondutores. CNPq / CAPES/ Nº 06/2011 – CASADINHO/PROCAD -Processo Nº: 552415/2011-1*

**Porto Alegre  
Setembro, 2017**

P613i Piedade, Luiz Alberto Silva da  
Influência da Taxa de Resfriamento na Microestrutura da Fase  
Quasicristalina Al<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub>-xFe com Baixo Teor de Fe Solidificada Fora do  
Equilíbrio / Luiz Alberto Silva da Piedade. – 2017.  
111 f.  
Tese (Doutorado) - PUCRS, Programa de Pós- Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais. 2017.  
Orientação: Profa Dra. Berenice Anina Dedavid.  
Coorientação: Profa Dra. Thaís Russomano.  
1. Quasicristais. 2. Al-Cu-Fe. 3. Fase icosaédrica. 4. CACCTA. 5.  
Solidificação rápida. I. Dedavid, Berenice Anina, orient. II. Russomano,  
Thaís, coorient. III. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha esposa, Ana Luisa Piedade, minha filha Alessandra Piedade. Ao meu pai, Alberto Piedade e ao meu tio, Milton Galdino, que do oriente eterno me deram forças para sempre ir além.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família por compreender minha falta de tempo para com eles.

A minha orientadora Dra. Berenice Anina Dedavid que me mostrou o caminho e teve paciência com meus questionamentos.

A minha co-orientadora, Dra. Thaís Russomano que foi a primeira pessoa a acreditar em mim na carreira acadêmica, me acolhendo no mestrado, sempre com seu ponto de vista positivo e otimista de ver as coisas.

Ao Sérgio Alegre que sempre tem uma solução e uma contribuição para operacionalizar os trabalhos no laboratório NUCLEMAT.

Ao André Vargas e Maria Eduarda, que me ajudaram no caminho.

A PUCRS e ao PGETEMA, pela acolhida e oportunidade de desenvolvimento.

A presente tese foi alcançada em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).

This thesis was achieved in cooperation with Hewlett-Packard Brasil Ltda. using incentives of Brazilian Informatics Law (Law nº 8.2.48 of 1991)

A Capes – CNPQ pela bolsa de doutorado.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE QUADROS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	18
ABSTRACT.....	19
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivos Específicos.....	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Estrutura Quasicristalina.....	27
3.2. Quasicristais.....	29
3.3. Métodos de Obtenção de Ligas Quasicristalinas.....	30
3.3.1. Solidificação em Lingote Escalonado.....	30
3.3.2. Solidificação por <i>Melt-Spinning</i> .....	34

3.3.3. Moagem por Alta Energia (MAE) .....	35
3.3.4. Atomização a Gás.....	36
3.4. Ligas Icosaédricas Quasicristalinas (IQC) Al-Cu-Fe.....	36
3.4.1. Propriedades das Ligas Icosaédricas Quasicristalinas Al-Cu-Fe.....	41
3.5. Análise Térmica.....	47
3.5.1. Princípios da Análise da Curva de Resfriamento.....	48
3.5.2. Diagrama de Fases Ligas do Sistema Al-Cu-Fe .....	51
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>56</b>
4.1. Obtenção da Liga.....	57
4.1.1. Materiais Utilizados.....	57
4.1.2. Composição Química da Liga e Obtenção dos Lingotes Brutos de Fusão.....	57
4.2. Coquilha para Solidificação em Estado de Equilíbrio.....	58
4.3. Elaboração de um Molde Escalonado (ME) e Bacia de Vazamento.....	59
4.4. Análise Térmica.....	62
4.4.1. Instrumentação para Análise Térmica.....	62
4.4.2. Aquisição de Dados para Análise Térmica.....	62
4.5. Obtenção das Amostras para Caracterização.....	63
4.6. Microscopia Óptica (MO).....	64

4.7. Análise Micrográfica por MEV/EDS.....	65
4.8. Microdureza Vickers.....	67
4.9. Difração de Raios X (DRX).....	68
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>69</b>
5.1. Curvas e Taxas de Resfriamento.....	69
5.1.1. Análise Térmica da Curva de resfriamento em estado de equilíbrio...69	
5.1.2. Curvas de Resfriamento Lingote Escalonado 1 (LE 1).....	71
5.1.3. Curvas de Resfriamento Lingote Escalonado 2 (LE 2).....	74
5.2. Microscopia Óptica (MO).....	78
5.2.1. Microscopia Óptica Lingote Escalonado 1 (LE 1) .....	80
5.2.2. Microscopia Óptica Lingote Escalonado 2 (LE 2) .....	86
5.3. Análise Micrográfica por MEV/EDS .....	92
5.3.1. MEV/EDS Lingote Escalonado 1 (LE 1) .....	93
5.3.2. MEV/EDS Lingote Escalonado 2 (LE 2) .....	99
5.4. Microdureza Vickers.....	106
5.5. Difração de Raios X (DRX).....	108
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>110</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>112</b>

<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>113</b>
---	------------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Dados estatísticos de estruturas quasicristalinas (Macia; Dubois, 2001) .....	29
Figura 3.2. Amostra Al-Si-Cu obtida por solidificação rápida em um molde de cobre em forma de cunha (Trivenõ <i>et al.</i> , 2002) .....	31
Figura 3.3. Molde escalonado de aço acoplado a base refrigerada a água (Lee <i>et al.</i> , 2001).....	32
Figura 3.4. (a) Microestrutura da cavidade com maior taxa de resfriamento (b) microestrutura da cavidade com menor taxa de resfriamento (Lee <i>et al.</i> , 2001).....	32
Figura 3.5. Microestrutura em transição de morfologia plana para dendrítica – fase $\lambda$ (Lee <i>et al.</i> , 2001).....	33
Figura 3.6. Microestrutura (a) facetas e (b) tipo flor com simetria de cinco lados (Pereira, 2008).....	33
Figura 3.7. Equipamento modelo MB II, Universidade Federal da Paraíba, para obtenção de fitas melt-spinning (Feitosa,2009).....	34
Figura 3.8. Moinho de bolas planetário (Catálogo Fritsch, 2016) .....	35
Figura 3.9. Processo de formação de uma liga (deposição) em <i>spray forming</i> (Institut Fuer werkstofftechnik,2013).....	36
Figura 3.10. Difratoograma liga Al-Cu-Fe (Matsuo <i>et al.</i> ,1989).....	37
Figura 3.11. Difratoograma para liga $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}$ (Lee <i>et al.</i> , 2001).....	38

Figura 3.12. Exemplo de uma estrutura icosaedral quasicristalina na liga $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$ (Passos, 2006).....	38
Figura 3.13. Formato pentagonal icosaédrico (Boncina; Zupanic, 2016). .....	39
Figura 3.14. Microestrutura pentagonal para fase IQC ( $\psi$ ) Al-Cu-Fe (Gayle <i>et al.</i> , 1992) .....	39
Figura 3.15. Diagrama esquemático de rearranjo da formação estrutural de quasicristal.	
(a) Átomo de Cu na posição 6, (b) átomos de Al e Cu se deslocando em relação ao átomo de Fe, (c) parte superior ao icosaedro ao redor do átomo de Fe e (d) formação do dodecaédro ao redor do átomo de Cu. O asterisco significa uma vacância no local do Cu (Menushenkov; Rakshun; Ya, 2007).....	41
Figura 3.16. Calor latente de solidificação (Garcia, 2001).....	48
Figura 3.17. Liga de solução sólida (Ibarra, 1999).....	49
Figura 3.18. Diagrama de fase Al-Cu (Mondolfo, 1972).....	51
Figura 3.19. Diagramas ternários (temperatura ambiente) para o sistema Al-Cu-Fe indicando a região da fase IQC e outras (Dubois, 2000; Symko <i>et al.</i> , 2004).....	52
Figura 3.20. Diagrama pseudo-binário $Al_{62,5}Cu_{35-x}Fe_x$ (Guo; Tsai, 2001).....	52
Figura 3.21. Diagrama de fases para a liga, $Al_{65}Cu_{35-x}Fe_x$ , onde x varia de 0 a 20% atômico (Yokoyama <i>et al.</i> , 2000).....	55
Figura 4.1. Fluxograma da fase experimental. ....	57
Figura 4.2. Desenho molde cilíndrico.....	58
Figura 4.3. Desenho e dimensões do molde escalonado.....	59

Figura 4.4. Molde escalonado fechado. Detalhe (a) Furos para colocação dos termopares, detalhe (b) Parafusos de fechamento. ....	60
Figura 4.5. Molde escalonado aberto.....	60
Figura 4.6. Desenhos e dimensões da bacia de vazamento.....	61
Figura 4.7. Bacia de vazamento.....	61
Figura 4.8. Sistema de aquisição de dados Temperatura x tempo.....	62
Figura 4.9. Disposição dos termopares no molde.....	63
Figura 4.10. Esquema de obtenção das amostras cortadas transversalmente.....	64
Figura 4.11. “A” região central “B” região periférica. ....	65
Figura 4.12. Sequência de preparo para análise por DRX.....	68
Figura 5.1. (a) Curva de resfriamento da liga quasicristalina $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ em estado de equilíbrio, (b) fases presentes.....	69
Figura 5.2. Curva de resfriamento lento da liga $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ e sua derivada (dT/dt)....	70
Figura 5.3. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 6.....	71
Figura 5.4. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 5.....	71
Figura 5.5. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 4.....	72
Figura 5.6. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 3.....	72
Figura 5.7. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 2.....	73
Figura 5.8. LE 1, Curva de resfriamento cavidade 1.....	73
Figura 5.9. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 6.....	74

Figura 5.10. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 5.....	75
Figura 5.11. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 4.....	75
Figura 5.12. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 3.....	76
Figura 5.13. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 2.....	76
Figura 5.14. LE 2, Curva de resfriamento cavidade 1.....	77
Figura 5.15. LE 1, Amostra cavidade 6, região central.....	80
Figura 5.16. LE 1, Amostra cavidade 6, região periférica.....	80
Figura 5.17. LE 1, Amostra cavidade 5, região central.....	81
Figura 5.18. LE 1, Amostra cavidade 5, região periférica.....	81
Figura 5.19. LE 1, Amostra cavidade 4, região central.....	82
Figura 5.20. LE 1, Amostra cavidade 4, região periférica.....	82
Figura 5.21. LE 1, Amostra cavidade 3, região central.....	83
Figura 5.22. LE 1, Amostra cavidade 3, região periférica.....	83
Figura 5.23. LE 1, Amostra cavidade 2, região central.....	84
Figura 5.24. LE 1, Amostra cavidade 2, região periférica.....	84
Figura 5.25. LE 1, Amostra cavidade 1, região Central.....	85
Figura 5.26. LE 1, Amostra cavidade 1, região periférica.....	85
Figura 5.27. LE 2, Amostra cavidade 6, região central.....	86

Figura 5.28. LE 2, Amostra cavidade 6, região periférica.....	86
Figura 5.29. LE 2, Amostra cavidade 5, região central.....	87
Figura 5.30. LE 2, Amostra cavidade 5, região periférica.....	87
Figura 5.31. LE 2, Amostra cavidade 4, região central.....	88
Figura 5.32. LE 2, Amostra cavidade 4, região periférica.....	88
Figura 5.33. LE 2, Amostra cavidade 3, região central.....	89
Figura 5.34. LE 2, Amostra cavidade 3, região periférica.....	89
Figura 5.35. LE 2, Amostra cavidade 2, região central.....	90
Figura 5.36. LE 2, Amostra cavidade 2, região periférica.....	90
Figura 5.37. LE 2, Amostra cavidade 1, região central.....	91
Figura 5.38. LE 2, Amostra cavidade 1, região periférica.....	91
Figura 5.39. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região central.....	93
Figura 5.40. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região periférica.....	93
Figura 5.41. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região central.....	94
Figura 5.42. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região periférica.....	94
Figura 5.43. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região central.....	95
Figura 5.44. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região periférica.....	95
Figura 5.45. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região central.....	96

Figura 5.46. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região periférica.....	96
Figura 5.47. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região central.....	97
Figura 5.48. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região periférica.....	97
Figura 5.49. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região central.....	98
Figura 5.50. LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região periférica.....	98
Figura 5.51. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região central.....	99
Figura 5.52. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região periférica.....	100
Figura 5.53. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região central.....	100
Figura 5.54. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região periférica.....	101
Figura 5.55. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região central.....	101
Figura 5.56. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região periférica.....	102
Figura 5.57. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região central.....	102
Figura 5.58. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região periférica.....	103
Figura 5.59. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região central.....	103
Figura 5.60. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região periférica.....	104
Figura 5.61. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região central.....	104
Figura 5.62. LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região periférica.....	105

Figura 5.63. Dureza em função das taxas de resfriamento de LE1 (a) região central e (b) região periférica.....	107
Figura 5.64. Dureza em função das taxas de resfriamento de LE2 (a) região central e (b) região periférica.....	108
Figura 5.65. Difratoograma da amostra LE 1.....	109
Figura 5.66. Difratoograma da amostra LE 2.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas e outros materiais (Jenks; Thiel, 1998; rudiger; Koster, 1999).....	42
Tabela 3.2. Condutividade térmica de algumas ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais (Shaitura; Enaleeva, 2007).....	43
Tabela 3.3. Fases que constituem o sistema Al-Cu-Fe (Huttunen-Saarivirta, 2004)...	53
Tabela 4.1. Composição aproximada dos lingotes, obtida por Espectroscopia de Emissão Óptica.....	58
Tabela 5.1. Dados da curva de resfriamento em estado de equilíbrio.....	70
Tabela 5.2. Taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE1....	74
Tabela 5.3. Taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE2....	77
Tabela 5.4. Fases encontradas em LE1.....	99
Tabela 5.5. Fases encontradas em LE2.....	105
Tabela 5.6. Dureza dos segmentos de LE1.....	107
Tabela 5.7. Dureza dos segmentos de LE2.....	107

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Exemplos de ligas quasicristalinas, nas estruturas icosaédricas, octogonais, decagonais e dodecagonais (Huttunen-Saarivirta, 2004)....	28
--	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

CMM	Compósito de matriz metálica
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
i	Fase icosaédrica
QC	Quasicristalina
IQC	Icosaédrica quasicristalina
SR	Solidificação rápida
$\eta$	AlCu – Ortorrômbica
T	AlCu(Fe)
$\Theta$	Al <sub>2</sub> Cu – Tetragonal
$\lambda$	Al <sub>7</sub> Fe <sub>2</sub> – Ortorrômbica
$\lambda_1\lambda_2$	Al <sub>3</sub> Fe – Quantidades diferentes de Cu dissolvido
$\mu$	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> – Monoclínica
$\beta_1$	AlFe <sub>3</sub> - Cúbica de corpo centrado (CCC)
$\beta$	Al <sub>5</sub> (Cu,Fe) <sub>5</sub> , AlFe(Cu) – cúbica (Tipo CsCl)
$\phi$	Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe – tipo Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
$x$	Al <sub>18</sub> Cu <sub>10</sub> Fe
$\Psi$	Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Fe – Icosaedral
$\omega$	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe – Tetragonal
CACC - TA	<i>Computer Aided Cooling Curve Thermal Analysis</i>
AIISI	American Iron and Steel Institute
ME	Molde escalonado
MAE	Moagem de alta energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectrometria por energia dispersiva

BSE	Elétrons retroespalhados
DRX	Difração de raios X
LE 1	Lingote escalonado 1
LE 2	Lingote escalonado 2
IUCr	<i>International Union of Crystallography</i>
MO	Microscopia óptica
EBS	Difração de elétrons retroespalhados
V	Volume da amostra
$\rho$	Densidade do metal
$c_p$	Calor específico da amostra
T	Temperatura da amostra
$T_0$	Temperatura do ambiente
t	Tempo
h	Coeficiente de transferência de calor
A	Área superficial
$dT/dt$	Derivada da temperatura em relação ao tempo
DSC	Calorímetro diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
TGA	Análise termogravimétrica

## RESUMO

PIEDADE, Luiz. **Influência da taxa de resfriamento na microestrutura da fase quasicristalina na liga  $Al_{65}Cu_{35-x}Fe_x$  com baixo teor de Fe solidificada fora do equilíbrio.** Porto Alegre, 2017. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os quasicristais são materiais que apresentam características incomuns, pois não podem ser descritos como cristalinos, por não apresentarem ordem de longo alcance, nem como amorfos, apresentam estrutura de médio alcance. Algumas ligas da família Al-Cu-Fe apresentam fases quasicristalinas quando rapidamente solidificadas. Para obter-se esta liga, foram fundidos lingotes da família  $Al_{65}Cu_{35-x}Fe_x$  com  $x=6$  (atômico), inicialmente em um molde padrão com solidificação em estado de equilíbrio. Para proporcionar amostras com taxas de resfriamento variadas, a liga foi vazada em um molde escalonado, contendo seis cavidades diferentes, resultando em amostras solidificadas fora do estado de equilíbrio (solidificação rápida). Para análise das curvas de resfriamento utilizou-se a técnica CACC-TA, com taxas de resfriamento variando entre 170 e 540°C/s, que foram obtidas por meio de  $dT/dt$ . Análises por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), mostram microestrutura com dendritas facetadas, formações interdendríticas lamelares e precipitados pentagonais (IQC). A microdureza Vickers variou entre 417 HV e 736 HV (4,09 e 7,22 GPa) e a difração de raios X (DRX) comprovou por meio de difratogramas característicos a formação de fase quasicristalina icosaédrica.

Palavras-Chave: Quasicristais, solidificação rápida, Al-Cu-Fe, análise térmica, (CACC-TA), análise micrográfica, fase icosaédrica quasicristalina.

## ABSTRACT

Piedade, Luiz. **Cooling rate influence on microstructure of quasicrystalline phase in the  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$  alloy, with low iron content solidified out of equilibrium state.** PORTO ALEGRE.2016. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

Quasicrystals are materials that have unusual characteristics, they can not be described as crystalline, for not having long-range order, or as amorphous, have medium-range structure. Some Al-Cu-Fe family alloys presents quasicrystalline phases when have rapidly solidification. In order to obtain this alloy, ingots of the  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$  family were casted with  $x=6$  (atomic), initially in a standard mold with solidification equilibrium. To provide samples with different cooling rates, the alloy was cast in a stepped mold, containing six different steps, resulting in samples out of equilibrium state (rapidly solidification). For the analysis of the cooling curves, the CACC-TA technique was used, with cooling rates varying from 170 to 540°C / s, which were obtained by  $dT/dt$ . Analyzes by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectrometry (EDS), show microstructure with faceted dendrites, lamellar interdendritic formations and pentagonal precipitates (IQC). The Vickers microhardness ranged from 4.09 to 7.22 GPa and the X-ray diffraction (XRD) proved by characteristic diffractograms the icosahedral quasicrystalline phase formation.

Keywords: Quasicrystal, rapidly solidification, Al-Cu-Fe, thermal analysis (CACC-TA), micrographic analysis, icosahedral quasicrystalline phase.

## 1. INTRODUÇÃO

A descoberta de novos materiais com propriedades específicas constitui-se a base do desenvolvimento tecnológico e da inovação. Porém, a aplicação tecnológica de um novo material não acontece de imediato, depende de muitos fatores, entre eles o completo entendimento de suas características (Di Giulio, 2007). O papel dos pesquisadores, neste contexto, é compreender o comportamento dos novos materiais frente às possíveis aplicações e encontrar técnicas adequadas, seguras e de custo reduzido para sua produção.

Dentre os materiais inovadores descobertos nas últimas décadas, encontram-se as ligas da família Al-Cu-Fe que formam fases icosaédricas quasicristalinas (IQC) formadas por quasicristais (Heiney, 1985). O termo quasicristais refere-se à existência de uma estrutura atômica perfeitamente ordenada, típica dos materiais metálicos. Ao contrário dos cristais convencionais, os quasicristais não mostram periodicidade cristalográfica, isto é, a estrutura atômica não é periódica nos três planos espaciais (Janssen, 2007). Além disso, exibem simetrias rotacionais proibidas, incompatíveis com a ordem translacional conhecida “na época”, isto é, cinco, oito, dez e doze eixos rotacionais. O termo icosaédrico refere-se à forma a qual os cristais se agrupam na rede do material, no caso a disposição em padrões pentagonais e/ou múltiplos de cinco formam icosaedros (Suárez *et al.*, 2011). Descobertos por Schechtman (1984), prêmio Nobel em 2011, os quasicristais são arranjos de rede que se encontram entre os cristais e os amorfos.

As propriedades físicas dos materiais cristalinos convencionais são geralmente descritas em termos de parâmetros ligados à periodicidade da rede cristalina (Kittel, 2007). Portanto, buscar entendimento do comportamento de fases icosaédricas quasicristalinas na solidificação fora do equilíbrio, é pelo menos intrigante e desafiador (Srivastava *et al.*, 2014).

A quase cristalinidade da fase icosaédrica nas ligas Al-Cu-Fe induz características distintas das encontradas nas ligas alumínio-cobre comerciais, tais como alta dureza, baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão, a oxidação e baixo coeficiente de fricção (Gogebakan; Avar; Tarakci, 2011). As propriedades incomuns relacionadas com a fase IQC das ligas Al-Cu-Fe torna estes materiais atraentes para várias aplicações industriais, entre as quais o armazenamento de hidrogênio, energia solar, isolamento térmico, catalisadores, compósitos metálicos e poliméricos (Takasaki; Kelton, 2006; Balbyshev *et al.*, 2003; Agostinho *et al.*, 2013; Avar; Gogebakan; Yimaz, 2008; Gellman *et al.*, 2005; Bloom *et al.*, 2000, Landauro; Solbrig., 2000; Jazbec, 2009; Jamshid *et al.*, 2014).

Autores como Huttunen- Saarivirta (2004), Dubois (2000) e colaboradores ao compararem várias propriedades e aplicações dos mais de 100 diferentes sistemas e ligas que formam fases IQC, consideraram o sistema Al-Cu-Fe como o mais importante e promissor dos sistemas conhecidos, até 2004. A baixa toxicidade, custo favorável, disponibilidade dos componentes químicos, aliados à baixa pressão de vapor e a estabilidade química e térmica tornaram as ligas Al-Cu-Fe as mais cotadas para várias aplicações (Takasaki; Kelton, 2006; Balbyshev *et al.*, 2003; Agostinho *et al.*, 2013; Avar; Gogebakan; Yimaz, 2008; Gellman *et al.*, 2005, Bloom *et al.*, 2000, Landauro Solbrig, 2000; Jazbec, 2009; Jamshid *et al.*, 2014).

Tsai e colaboradores (1987) observaram pela primeira vez a existência da fase IQC estável em ligas Al-Cu-Fe na composição aproximada de 20-28 % atômica de cobre, 10-15 % atômica de ferro e o restante alumínio. Nessa região o diagrama ternário Al-Cu-Fe possui a composição dada por  $Al_{65}Cu_{22(20)}Fe_{13(15)}$  (fórmula estequiométrica) ou  $\Psi-Al_6CuFe$  (fórmula química), a qual se apresenta estável na temperatura ambiente (Suárez *et al.*, 2011).

A formação da fase icosaédrica depende da composição química da liga e da taxa de resfriamento presente durante a solidificação (Rosas; Reyes-Gasga; Pérez, 2007). Levando em consideração que a maioria das fases IQC conhecidas só são obtidas por técnicas de solidificação rápida, a existência da fase IQC estável do sistema Al-Cu-Fe ocorre por uma reação peritética entre as fases líquida e  $\beta-AlFe$  e /

ou  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> (Janot, 1996). No resfriamento lento a moderado, para taxas entre 1 °C/s a 100 °C/s, ocorre a formação de outras fases cristalinas como  $\lambda$ -[(Al, Cu)<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>],  $\beta$ -(AlFe (Cu)),  $\omega$ -(Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe) e  $\theta$ -(Al<sub>2</sub>Cu) (Holland-Moritz *et al.*, 1997; Suárez *et al.*, 2011; Gogebakan; Avar; Tarakci, 2011). Neste caso, é necessário um tratamento térmico adicional para obter uma única fase icosaédrica no domínio estável, que existe apenas dentro de uma faixa de temperatura restrita entre 750 e 850°C em uma composição aproximada de Al<sub>65</sub>Cu<sub>35-x</sub>Fe<sub>x</sub> (Rosas; Reyes-Gasga; Pérez, 2007). Para altas taxas de resfriamento ( $\sim 10^3$  a  $10^6$  °C/s), a fase icosaédrica é formada diretamente do líquido sem a formação de fases cristalinas intermediárias, portanto sem a necessidade de tratamentos térmicos adicionais (Holland-Moritz *et al.*, 1997; Huttunen-Saarivirta, 2004; Dubois, 2000).

Embora existam vários artigos sobre a formação, morfologia da microestrutura e propriedades mecânicas em ligas Al-Cu-Fe com altos teores de ferro (12 a 15% at.), as ligas com baixos teores de ferro foram pouco exploradas (Zhao *et al.*, 2003; Boncina; Zupanic, 2016).

A formação da fase IQC em ligas Al-Cu-Fe, com ferro entre 5% a 10% atômico, solidificadas fora do equilíbrio e com taxas diferenciadas de resfriamento não foram discutidas em detalhes. Em trabalhos anteriores onde se forma fase IQC, as taxas de resfriamento raramente são citadas, além disso, a literatura não é unânime quanto à morfologia da microestrutura das ligas Al<sub>65</sub>Cu<sub>22(20)</sub>Fe<sub>13(15)</sub> (Boncina; Zupanic, 2016). Por outro lado, a maioria das amostras onde as taxas são citadas, os experimentos foram realizados com taxas de resfriamento constante em equipamentos como o calorímetro diferencial de varredura (DSC), por análise térmica diferencial (DTA) ou por análise termogravimétrica (TGA). Apesar da versatilidade e alta significância das análises destes métodos, eles não reproduzem as taxas de resfriamento envolvidas em um molde.

O objetivo do presente trabalho é investigar a formação da microestrutura quasicristalina durante a solidificação rápida da liga Al-Cu-Fe com baixo teor de ferro frente a taxas variadas de resfriamento ( $1,7 \times 10^2$  a  $5,4 \times 10^2$ ) em amostras solidificadas fora do equilíbrio. E, assim contribuir para o esclarecimento sobre a

morfologia microestrutural das fases formadas para cada taxa de resfriamento utilizada.

A formação dos quasicristais pode ser produzida por processos convencionais, que utilizam procedimentos de fusão e solidificação (Huttunen-Saarivirta, 2004). Dentre as técnicas encontradas na literatura para a obtenção dos quasicristais pode-se destacar a solidificação rápida, como por exemplo com técnica de “melt-spinning” (Avar; Gogebakan; Ylmaz, 2008), a moagem de alta energia (Yin *et al.*, 2008; Yong; Chang; Jones, 2005), a deposição (Srinivas; Dunlap, 1995), a técnica de plasma “spray” que já vem sendo usada com sucesso (Zhou; Harris, 2006) e a solidificação rápida comum por vazamento em molde (Gogebakan; Avar; Tarakci, 2011).

Como os materiais cristalinos, os quasicristais têm suas propriedades fortemente relacionadas com sua composição. Assim, um simples ajuste ou substituição de um elemento na composição da liga pode levar a alterações importantes de suas propriedades. Por exemplo, para as ligas do tipo i-Al-Cu-Fe, quando ocorre a substituição de Al (menos que 7%) por boro (B) se produz materiais quasicristalinos, cuja dureza aumenta de 700 para 800 HV (Dubois, 2000). Além disso, a adição do boro diminui o coeficiente de atrito (Kenzari *et al.*, 2011).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar a influência das taxas de resfriamento na microestrutura e formação da fase icosaédrica quasicristalina (IQC) da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$ , ( $x=6$ ) com baixos teores de ferro, solidificada fora do equilíbrio.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Utilizar a análise térmica CACC-TA (*Computer Aided Cooling Curve Thermal Analysis*) para o entendimento sobre a formação das fases cristalinas e da fase IQC para as taxas de resfriamento  $10^2\text{C/s}$  durante a solidificação da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$ , utilizando um molde escalonado para obtenção de diferentes taxas de resfriamento.
- Relacionar a microestrutura observada nas amostras utilizando microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), dureza Vickers (HV) e difração de raios X (DRX).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Estrutura Quasicristalina

Os quasicristais são materiais incomuns por diversos fatores, principalmente devido à peculiaridade da sua estrutura. Formam uma classe intermediária entre os materiais amorfos e os cristalinos, quanto ao grau e característica de ordenamento (ordenação de médio alcance). Um quasicristal pode ser relacionado como constituído de aglomerados de átomos, todos orientados da mesma forma, e separados por quantidades variáveis de materiais desordenados. (Tilley, 2006; Shaitura; Enaleeva, 2007).

A descoberta dos quasicristais se deu por Schechtman em 1984 quando analisava a amostra de uma liga contendo alumínio-manganês, por microscopia eletrônica de transmissão (Tilley, 2006; Shechtman *et al.*, 1984; Dubois, 2000). Após descobrir a existência dos quasicristais e publicar sua pesquisa em uma revista especializada em física, "*Physical Review Letters*, 53, p. 2477 de 24 de dezembro de 1984", Shechtman recebeu duras críticas da comunidade científica. O químico norte-americano Linus Pauling escreveu uma carta à revista "*Nature*" uma das principais publicações científicas do mundo, em 1985, dizendo não acreditar nos resultados de Shechtman. Na época, o físico israelense era apenas um professor-assistente, batendo de frente com um cientista que já havia recebido dois prêmios Nobel em vida. Após a morte de Pauling (1994), os pesquisadores levaram mais em conta os feitos de Shechtman e, aos poucos, os quasicristais foram sendo reconhecidos.

Na década de 1990, grupos foram criados para estudar os quasicristais em todo o mundo. O que Linus Pauling questionou foi que os quasicristais apresentam um ordenamento rotacional, mas não translacional como é estabelecido pela cristalografia clássica para a identificação de um material cristalino. Essas ordens de simetria podem

ser denominadas como falsas simetrias, pois não resultam em figuras simétricas, como nos sistemas de Bravais, pois as operações de translação num espaço tridimensional não poderão ser aplicadas nos materiais quasicristalinos.

A comunidade científica foi levada a repensar a até então aceita definição de cristais, desta forma, no ano de 1992 a União Internacional de Cristalografia, IUCr (*International Union of Crystallography*), sediada em Chester, na Inglaterra, alterou a definição tradicional de cristal, de "arranjo tridimensional periódico de moléculas", para "sólido que apresente diagrama de difração discreto" (*Acta Crystallographica*, Section A, 1992).

Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icosaédrica (20 faces), octogonal (8 faces), decagonal (10 faces) ou dodecagonal (12 faces) ao invés de células unitárias comuns aos cristais (Huttunen-Saarivirta, 2004).

O Quadro 3.1, apresenta alguns exemplos de ligas quasicristalinas, nas estruturas icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal (Huttunen-Saarivirta, 2004).

Quadro 3.1 - Exemplos de ligas quasicristalinas, nas estruturas icosaédrica, octogonais, decagonais e dodecagonais, (Huttunen-Saarivirta, 2004).

<b>Estrutura do quasicristal</b>	<b>Ligas</b>
<b>Icosaédrica</b>	Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Mn-Cu, Al-Mn-Zn, Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Pd-Mg, Al-Li-Cu, Al-Mg-Zn, Al-Rh-Si, Ti-Fe-Si, Ti-Zr-Ni, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Ho, Cd-Mg-Tb.
<b>Octogonal</b>	Ni-Cr-Si, Ni-V-Si, Mn-Si
<b>Decagonal</b>	Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Os, Al-Os, Al-Co-Ni, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe-Co, Al-Cu-Co-Si, Al-Co-Fe-Cr-O, Al-Cr-Si, Al-Ni-Fe, Al-Ni-Rh, Al-Cu-Rh, Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Sm, Zn-Mg-Ho
<b>Dodecagonal</b>	Ni-Cr, Ni-V, NiV-Si, Ta-Te, Co-Cu, Al-Co-Fe-Cr

### 3.2. Quasicristais

O interesse pelos quasicristais advém, principalmente, das suas propriedades físico-químicas paradoxais para os sistemas metálicos, e de suas propriedades eletrônicas, além, evidentemente, de suas características microestruturais ímpares (Greer, 1994).

A partir dos anos 90, mais do que cem diferentes ligas quasicristalinas baseadas, por exemplo, em alumínio, magnésio, zinco, zircônio, cádmio e titânio têm sido investigadas (Jenks; Thiel, 1998; Dubois, 2000). A Figura 3.1 demonstra estatisticamente que cerca de 82% de estruturas quasicristalinas conhecidas são icosaédricas (Macia e Dubois, 2001).

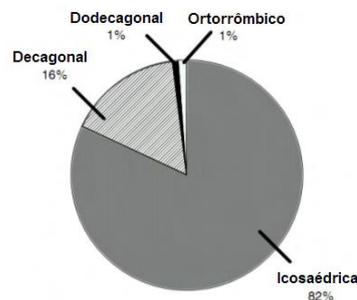


Figura 3.1– Dados estatísticos de estruturas quasicristalinas (Macia e Dubois, 2001).

Os quasicristais possuem propriedades que são de grande interesse para aplicações industriais e comerciais. Estas propriedades incluem um baixo coeficiente de atrito, alta dureza, resistência ao desgaste e corrosão, baixa condutividade térmica e elétrica (Shaitura; Enaleeva, 2007).

Segundo Rudiger e Koster (1999), as ligas quasicristalinas mostram comportamentos fundamentalmente diferentes comparados às ligas metálicas cristalinas, com composições muito próximas. Como reportado, os quasicristais ricos em alumínio, por exemplo, tem condutividade elétrica muito baixa, quando comparada

com ligas de base alumínio cristalinas ou amorfas a baixas temperaturas (Jenks; Thiel, 1998; Rudiger; Koster, 1999).

Os quasicristais possuem várias aplicações, podem ser utilizados como aditivos e em revestimentos devido às suas propriedades de alta dureza que significativamente aumentam a resistência ao desgaste, durabilidade quanto à corrosão, e a resistência mecânica de sua superfície (Greer, 1994).

A aplicação de quasicristais ainda é limitada pela sua alta fragilidade e baixa deformação a temperatura ambiente, por este motivo, são utilizados na forma de materiais compostos ou como revestimentos. Quasicristais existem, na maioria, na forma de ligas ternárias de base alumínio como Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru e outras (Greer, 1994).

Várias possibilidades de aplicação dos quasicristais estão sendo estudadas: materiais para absorção e armazenamento de hidrogênio, utensílios cirúrgicos (Janot; Dubois, 1998) e catalisadores (Agostinho *et al.*, 2013).

Em entrevista a Belisário (2003), Daniel Schechtman, declara que como os quasicristais são resistentes a fricção e ao desgaste, são excelentes substitutos ao teflon pois não furam facilmente e são resistentes ao risco pois raspados por utensílios de cozinha, o revestimento não se solta (Belisário, 2003).

### **3.3. Métodos de Obtenção de Ligas Quasicristalinas**

Os métodos mais comuns para a obtenção de ligas quasicristalinas estáveis em laboratório são os processos que utilizam procedimentos de fusão e solidificação dos quais podem se destacar:

#### **3.3.1. Solidificação em Lingote Escalonado**

O método consiste na fusão dos elementos da liga e posterior vazamento em lingotes escalonados. No processamento de solidificação, as diferentes taxas de

resfriamento da liga permitem a obtenção de materiais com microestruturas diferenciadas (Mondolfo, 1976).

Trivenõ *et al.*, publicou em 2002, o artigo “Solidificação rápida de ligas do sistema Al-Si-Cu” no qual obteve amostra de uma liga Al-Si-Cu por solidificação rápida usando um molde de cobre refrigerado a água em forma de cunha com dimensões de 5 mm x 10 mm de seção e 50 mm de altura, com um ângulo de  $5^\circ$ , conforme a amostra obtida na Figura 3.2 (Trivenõ *et al.*, 2002).

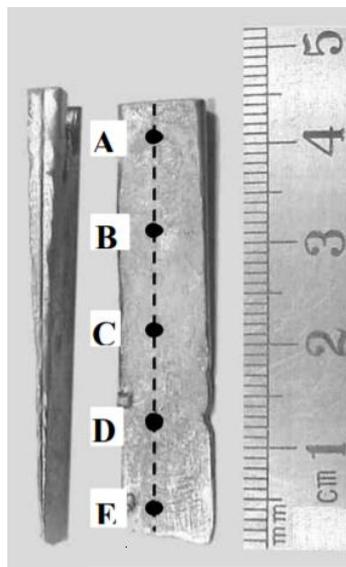


Figura 3.2. Amostra Al-Si-Cu obtida por solidificação rápida em um molde de cobre em forma de cunha (Trivenõ *et al.*, 2002).

O molde foi adaptado a um equipamento de *melt – spinning* para vazamento da liga, usando atmosfera de proteção de argônio, foram usados termopares tipo K para medir a temperatura em intervalos de 10 mm, as taxas de resfriamento obtidas foram na faixa de  $2,5 \times 10^2$  a  $4,0 \times 10^4$  °C/s, foram observadas microestruturas com formações aciculares e fase rica em cobre sobre as facetas (Trivenõ *et al.*, 2002).

Lee *et al.*, (2001) prepararam duas ligas:  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  e  $Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12}$  pelo método de solidificação rápida, utilizando para vazamento da liga um molde escalonado de quatro degraus confeccionado em aço, acoplado a uma base de cobre refrigerado a água, conforme Figura 3.3.

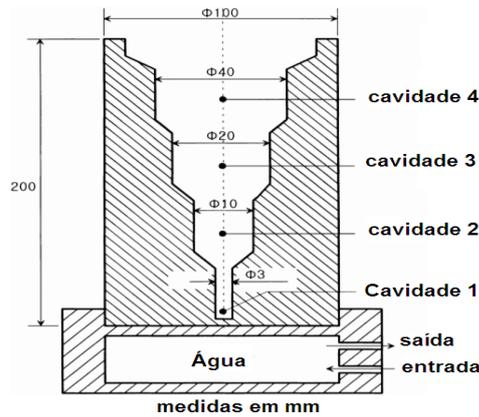


Figura 3.3 - Molde escalonado de aço acoplado a base refrigerada a água (Lee *et al.*, 2001).

As temperaturas foram medidas por termopares e diferentes taxas de resfriamento foram obtidas, variando de  $1^{\circ}\text{C/s}$  (cavidade 4) para  $10^2^{\circ}\text{C/s}$  (cavidade 1), a análise térmica foi realizada pelo método DTA. A Figura 3.4 mostra a microestrutura observada por Lee *et al.* (2001), por meio de microscopia óptica (a) na cavidade 1 onde a maior taxa de resfriamento foi obtida, foram observadas uma área escura malhada, uma área cinza claro e uma área mais clara. Com o objetivo de identificar as fases, uma análise por meio de EDX foi realizada nestas mesmas estruturas, e foi identificada a presença de quatro diferentes fases:  $\beta$ ,  $\lambda$ , na área escura malhada e  $\tau$ ,  $\text{I}$  ( $\Psi$ ) na área clara e cinza claro, e (b) cavidade 4 onde ocorreu a menor taxa de resfriamento. Conforme a taxa de resfriamento diminui a microestrutura tende a ser menos refinada e a quantidade de fase icosaédrica diminui, por isso pode-se afirmar que uma mudança na taxa de resfriamento causa uma diferença significativa na evolução das microestruturas durante o processo de solidificação (Lee *et al.*, 2001).

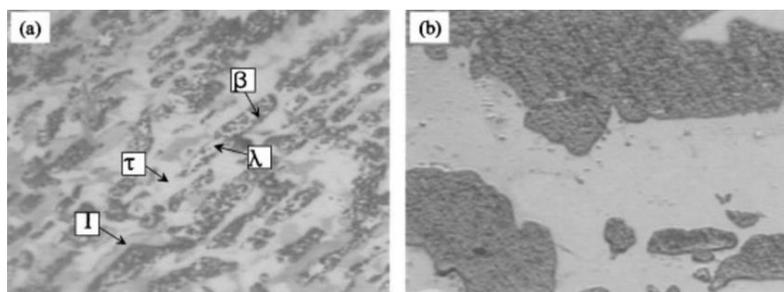


Figura 3.4 (a) Microestrutura da cavidade com maior taxa de resfriamento (b) microestrutura da cavidade com menor taxa de resfriamento (Lee *et al.*, 2001).

A Figura 3.5 apresenta uma região onde as taxas de resfriamento resultaram em uma microestrutura em transição de morfologia plana para morfologia dendrítica compatível com a fase  $\lambda$  (Lee *et al.*, 2001).

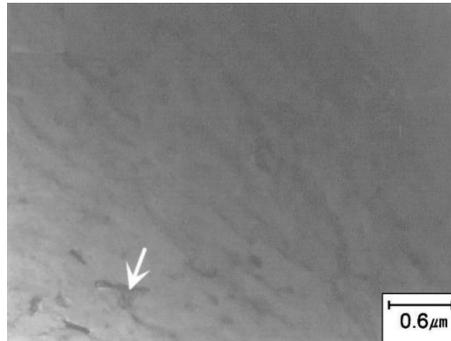


Figura 3.5 Microestrutura em transição de morfologia plana para morfologia dendrítica – fase  $\lambda$  (Lee *et al.*, 2001).

Um estudo da liga  $Al_{93}Fe_3Mn_2Ti_2$  realizado por Pereira (2008), em um molde escalonado de cobre, com taxas de resfriamento de  $10^2$  a  $10^5$  K/s, observou por meio de micrografia, microestruturas com morfologia do tipo facetado (detalhe g) e tipo flor (detalhes h, i e j) com simetria de cinco lados para fase quasicristalina, Figura 3.6 (Pereira, 2008).

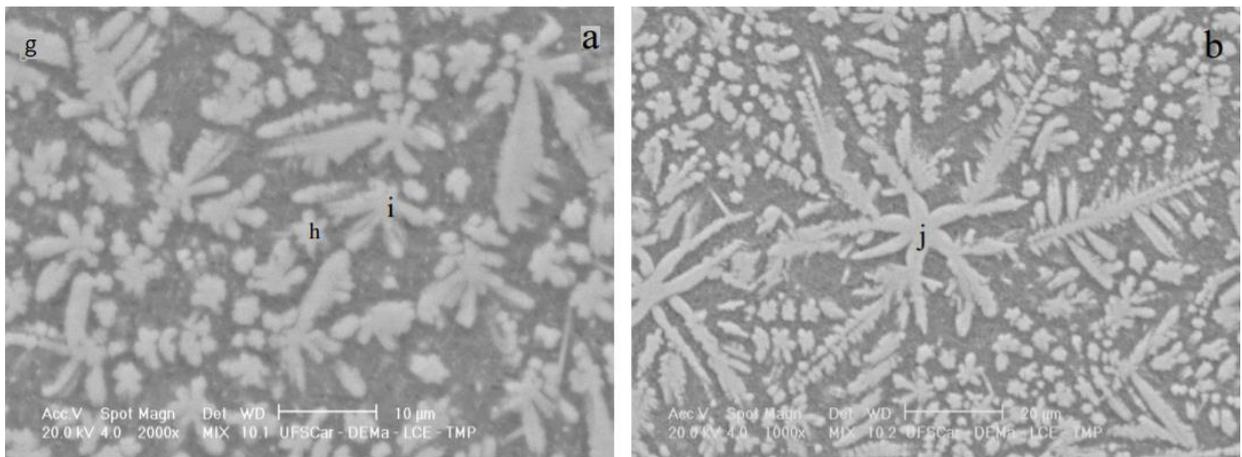


Figura 3.6 Microestrutura (a) facetado e (b) tipo flor com simetria de cinco lados (Pereira, 2008).

### 3.3.2. Solidificação por *Melt-spinning*

Na solidificação rápida por melt-spinning, o metal líquido é ejetado e incide sobre a superfície externa de um disco rotativo, a fundição destina-se a produzir uma fita contínua. Taxas típicas de solidificação obtidas neste método são da ordem de  $10^4$  a  $10^7$ °C/s, por imprimir altas taxas de solidificação, este método é um dos principais meios para obtenção de ligas com estrutura quasicristalina, sendo o primeiro método utilizado na produção desses materiais (Tsai; Inoue; Masumoto, 2007).

Segundo Feitosa (2009), foram obtidas amostras em melt-spinning, as quais não formaram fitas contínuas e sim fragmentos de fita, devido a alta fragilidade do material, a partir da liga  $Al_{60-x}Cu_{25}Fe_{15}B_x$ , com x variado de 0 a 3 atômico, em um equipamento modelo MB II desenvolvido na Universidade Federal da Paraíba no Laboratório de Solidificação Rápida, mostrado na Figura 3.7 (Feitosa, 2009).

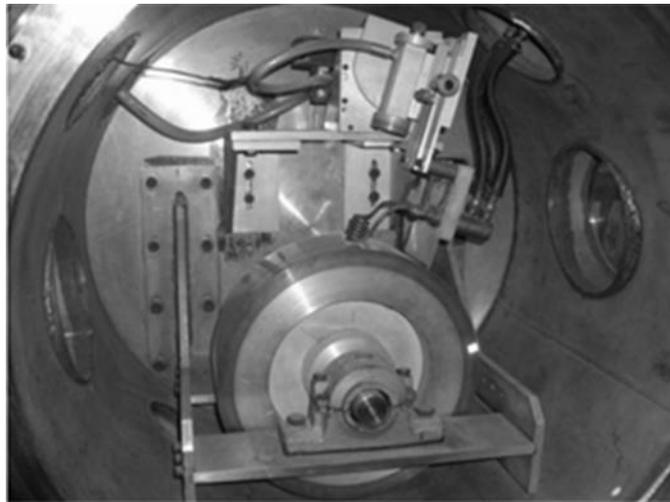


Figura 3.7 - Equipamento modelo MB II, Universidade Federal da Paraíba, para obtenção de fitas de *melt-spinning* (Feitosa, 2009).

### 3.3.3. Moagem por Alta Energia (MAE)

É uma técnica de mecanossíntese onde a liga se forma a partir da mistura dos pós dos seus elementos constituintes, utilizando a energia proveniente de colisões entre as esferas e as paredes do moinho de alta energia e o pó entre elas. A Figura 3.8, mostra o moinho de bolas planetário (Catálogo Fritsch, 2016).

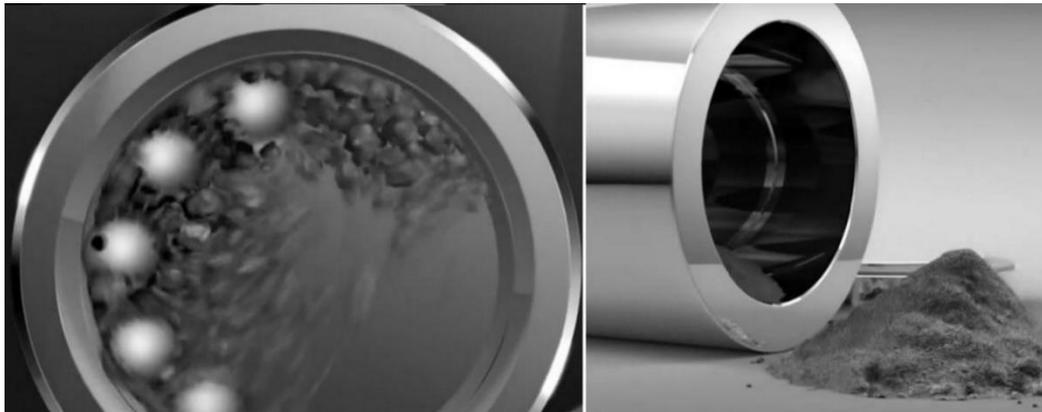


Figura 3.8. - Moinho de bolas planetário (Catálogo Fritsch, 2016).

Durante a moagem os pós são submetidos repetidamente a um processo de fratura e de soldagem pela ação das colisões das esferas com as partículas dentro do recipiente, até formar as fases finais da liga (Murty; Ranganathan, 1998).

A moagem de alta energia é utilizada para prolongar a solubilidade dos elementos de base da liga. Como consequência, materiais quasicristalinos metastáveis podem ser preparados por moagem de alta energia (Ji; Kallio; Tiainen, 2000).

Nos últimos anos, o processo de moagem de alta energia (MAE), uma técnica da metalurgia do pó desenvolvida nos anos 60 (Benjamin, 1970), foi estabelecido como um método viável de processamento no estado sólido para a produção de várias fases quasicristalinas (QC) estáveis (Huttunen-Saarivirta, 2004).

### 3.3.4. Atomização a Gás

Pode ser descrita simplesmente como transformação de um metal fundido em gotas finas (tipicamente menores que  $150\mu\text{m}$ ). Aumentando o superaquecimento do spray de fusão é gerado um particulado mais fino (Klar; Fesko,1984). Muitos dos pós quasicristalinos comerciais disponíveis são produzidos por atomização à gás devido sua capacidade de gerar pós com partículas de forma esférica e de boa fluidez.

A forma esférica das partículas de pó produzidas no spray, facilita a utilização no processo de pulverização térmica e compactação (Srivastava *et al.*, 2008 e 2014). A Figura 3.9 descreve o processo de formação de uma liga (deposição) no sistema *spray forming SK-2* (Institut Fuer Werkstofftechnik, 2013).

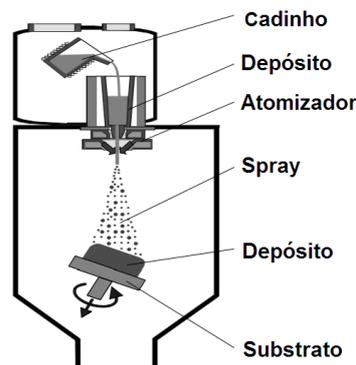


Figura 3.9 - Processo de formação de uma liga (deposição) em *spray forming* (Institut Fuer Werkstofftechnik, 2013).

### 3.4. Ligas Icosaédricas Quasicristalinas (IQC) Al-Cu-Fe

Nos dias atuais, muitas ligas quasicristalinas são conhecidas, sendo a maioria de base alumínio. Entre essas, as mais estudadas são as Al-Cu-Fe. O sucesso destas ligas pode ser justificado pelo seu baixo custo, estabilidade química, pela facilidade de obtenção, pela ausência de toxicidade e suas propriedades (Dubois, 2000; Isaev; Vekilov, 2007).

Tem sido relatado que a fase quasicristalina formada na liga Al-Cu-Fe é termodinamicamente estável e não sofre bruscas transformações de fase até ao ponto fusão de 1135 K (Gogebakan; Avar; Tarakci, 2011).

As ligas Al-Cu-Fe, formam quasicristais na morfologia icosaedral, que pode ser confirmada por difração de raios X, com difratogramas característicos (Barua; Murty; Srinivas, 2001), apresentam fortes picos de difração em torno de 23.7°, 26.0°, 27.4°, 30°- 37 °, 42.8°, 45.1°, 65.1°, 77.0°, 85°, 88° e 105° os quais tem sido relatado como característicos de fase quasicristalina icosaédrica (Yin *et al.*,2008; Srivastava *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2001; Matsuo *et al*, 1989). A Figura 3.10 apresenta o difratograma (Matsuo *et al.*, 1989) que serve como base para o banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*), pdf-2 #41-0999 referência para este estudo.

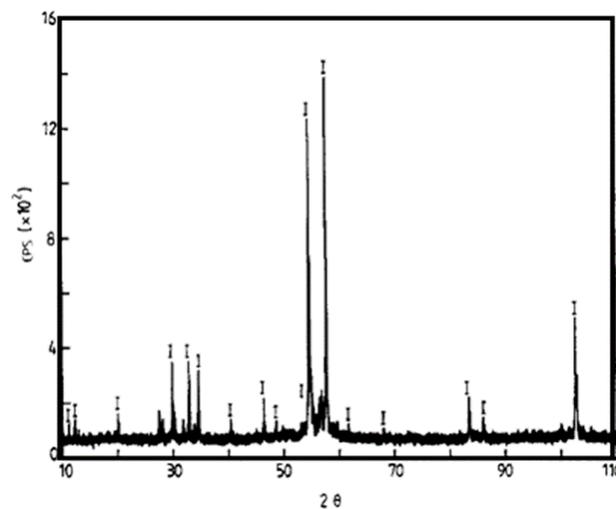


Figura 3.10 Difratograma liga Al-Cu-Fe (Matsuo et al., 1989), pdf-2 #41-0999 (ICDD).

A Figura 3.11 apresenta o difratograma obtido por Lee et. al, (2001) para a liga  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12}$ .

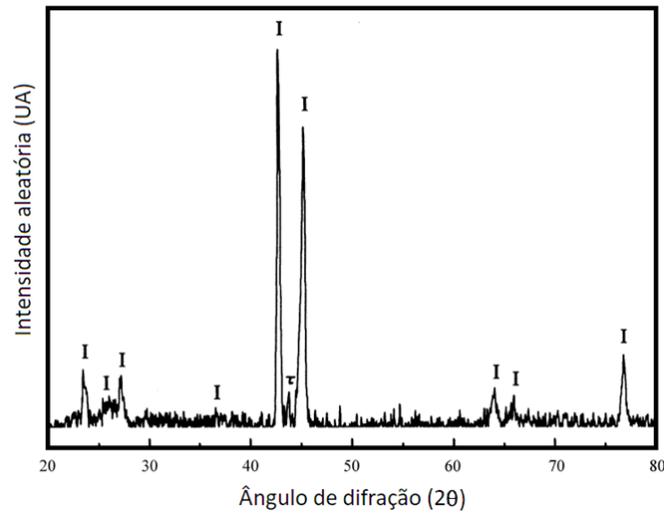


Figura 3.11 Difratograma para a liga  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12}$  (Lee *et al.*, 2001).

A Figura 3.12 apresenta um exemplo de uma estrutura icosaedral quasicristalina na liga  $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}$ , obtida por extrusão à quente (Passos, 2006).

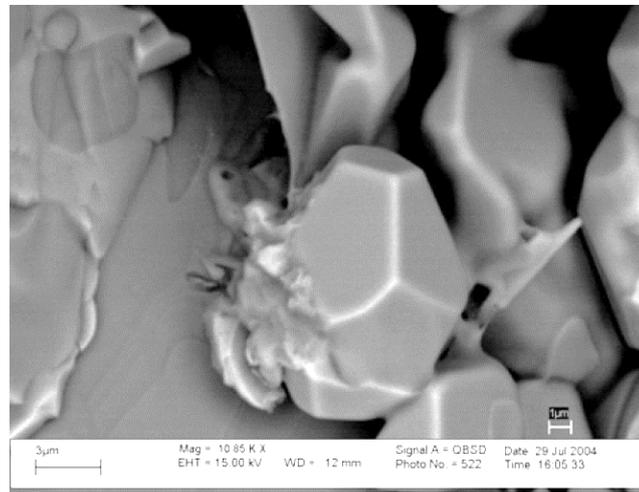


Figura 3.12 - Exemplo de uma estrutura icosaedral quasicristalina na liga  $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}$  (Passos, 2006).

Na microestrutura da liga Al-Cu-Fe observou-se a formação de dendritas e grânulos e, onde a solidificação rápida permite altas taxas de resfriamento na liga há formação com aparente simetria de cinco lados (Rosas; Reyes-Gasga; Pérez, 2007).

No sistema Al-Cu-Fe, o formato de equilíbrio dos quasicristais sugerido, foi o dodecaedro pentagonal (face) e a morfologia icosaédrica (Boncina *et al.*, 2007).

O pentágono (ou pentágono truncado) é a orientação obtida na direção de um ponto de cinco eixos convergentes, mas pode aparecer na intersecção de qualquer outra forma, conforme mostra a Figura 3.13 formato pentagonal icosaédrico (Boncina; Zupanic, 2016).

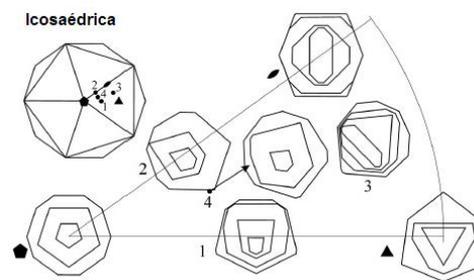


Figura 3.13 – Formato pentagonal icosaédrico (Boncina; Zupanic, 2016).

A Figura 3.14, obtida por MEV, mostra microestrutura pentagonal, para fase quasicristalina ( $\Psi$ ) da liga Al-Cu-Fe, solidificada em cadinho de cobre refrigerado a água (Gayle *et al.*, 1992).

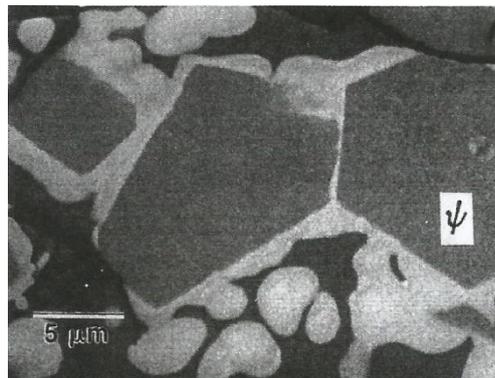


Figura 3.14 Microestrutura pentagonal para fase IQC ( $\Psi$ ) liga Al-Cu-Fe (Gayle *et al.*, 1992).

Menushenkov; Rakshun; Ya (2007), analisando a liga quasicristalina  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ , por espectroscopia, sugeriu o seguinte mecanismo de ordenamento:

Durante a transição de cristal para quasicristal, a distância aumenta entre o átomo de cobre central e os átomos de cobre localizados na posição 3. Contudo é muito maior o aumento na distância para os átomos de cobre nas posições 6 (Figura 3.9 a). Com a conservação da simetria dos átomos de cobre ao redor da estrutura local, a mudança descrita nas distâncias pode ser causada pela rotação dos quadrados compostos de átomos de cobre (com simultâneo aumento dos lados do quadrado) em direção aos átomos de alumínio mais próximos. Os átomos de alumínio ao redor do cobre deslocam-se, seguindo os átomos de cobre, em relação ao ferro para formar um agrupamento icosaédrico de simetria pentagonal com um átomo de ferro no centro (Figura 3.15 b, c). Na Figura 3.15 é apresentado o diagrama esquemático de rearranjo da formação estrutural de quasicristal: rotação do subsistema cobre (ao longo do eixo c):

- a- Deslocamento dos átomos de alumínio, para a formação de um icosaedro ao redor dos átomos de ferro;
- b- A parte de cima do icosaedro ao redor do ferro;
- c- Formação de um dodecaedro ao redor do cobre.
- d- Formação do dodecaedro ao redor do átomo de Cu.

\* O asterisco indica a vacância no local do cobre (Menushenkov; Rakshun; Ya,2007).

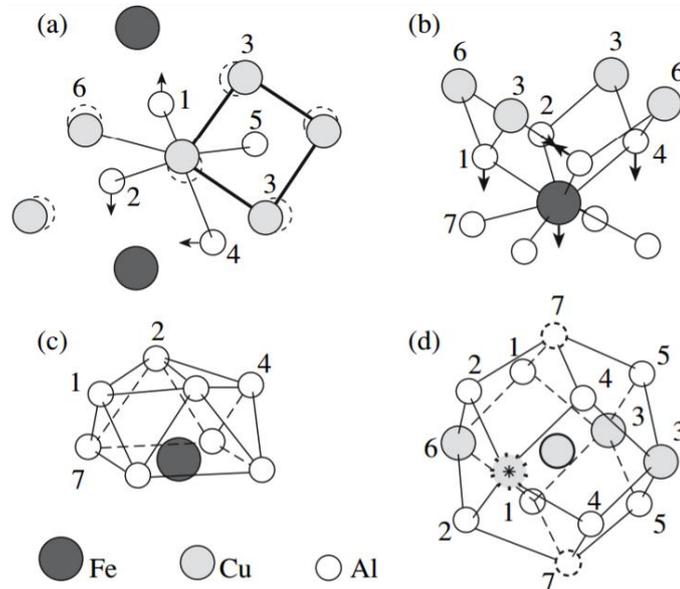


Figura 3.15 - Diagrama esquemático de rearranjo da formação estrutural de quasicristal.

(a) Átomo de Cu na posição 6, (b) átomos de Al e Cu se deslocando em relação ao átomo de Fe, (c) Parte superior ao icosaedro ao redor do átomo de Fe e (d) formação do dodecaedro ao redor do átomo de Cu. (\*) O asterisco significa uma vacância no local do Cu (Menushenkov; Rakshun; Ya, 2007).

### 3.4.1. Propriedades das Ligas Icosaédricas Quasicristalinas Al-Cu-Fe

As ligas icosaedrais quasicristalinas (IQC) Al-Cu-Fe são de grande interesse comercial por apresentarem baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e boa resistência a temperatura ambiente (Greer,1994). Essas ligas apresentam, ainda, baixo coeficiente de expansão térmica (Tcherdyntsev *et al.*,2005). Em baixas temperaturas, as ligas quasicristalinas Al-Cu-Fe têm propriedade térmica semelhante à de alguns óxidos, tais como os de zircônia, que são considerados excelentes isolantes térmicos. Possuem boa resistência à corrosão e à oxidação (Jenks; Thiel,1998; Rudiger; Koster,1999).

Algumas das propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais, são mostradas na Tabela 3.1, propriedades físicas e mecânicas médias de ligas quasicristalinas e outros materiais (Jenks; Thiel,1998; Rudiger; Koster,1999).

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e mecânicas médias de ligas quasicristalinas e outros materiais (Jenks; Thiel, 1998; Rudiger; Koster, 1999).

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Material</b>
Dureza (HV)	6000-10000	Diamante
	750-1200	Sílica
	800-1000	Al-Cu-Fe (q)
	700-800	Al-Pd-Mn (q)
	70-200	Aço de baixo carbono
	40-105	Cobre
	25-45	Alumínio
Coeficiente de atrito com diamante, não lubrificado (adimensional)	0,42	Cobre
	0,37	Ligas de alumínio
	0,32	Aço de baixo carbono
	0,05-0,2	Al-Cu-Fe (q)
Tenacidade na fratura (Mpa.m) <sup>1/2</sup>	4	Alumina
	1,5	Sílica
	1	Al-Cu-Fe (q)
	0,3	Al-Pd-Mn (q)
Módulo de Young (GPa)	214	Aço inox
	200	Al-Pd-Mn (q)
	131	Cobre
	68	Alumínio
	27,6	Al-Cu-Fe (q)

A condutividade térmica das ligas quasicristalinas é menor do que a condutividade térmica do cobre por um fator de duzentas vezes, o qual é várias vezes menor do que condutividade térmica do aço inoxidável, e é comparável com a condutividade térmica da sílica fundida, um resumo destas propriedades é mostrado na Tabela 3.2, condutividade térmica de algumas ligas quasicristalinas comparada com outros materiais (Shaitura;Enaleeva, 2007).

Tabela 3.2 - Condutividade térmica de algumas ligas quasicristalinas comparada com outros materiais (Shaitura; Enaleeva, 2007).

<b>Materiais</b>	<b>Condutividade térmica (<math>Wm^{-1}K^{-1}</math>)</b>
Cobre	400
Ligas de Alumínio	92-220
Aço inoxidável	14-88
$Al_{65}Cu_{15}Fe_{20}$ (q)	2
Al-Mg-Pd (q)	1,6
Al-Pd-Re (q)	0,8
Sílica fundida	1,36

Quanto a condutividade elétrica, as ligas quasicristalinas estão categorizadas no mesmo intervalo dos semicondutores. A estrutura dos materiais parece estar fortemente relacionada com suas propriedades eletrônicas (Huttunen-Saarivirta, 2004).

Nos materiais com alta condutividade elétrica, os elétrons não se encontram fortemente ligados em seus lugares e podem mover-se livremente, conduzindo eletricidade, enquanto nos materiais isolantes, os elétrons encontram-se fortemente ligados aos seus lugares e não conduzem eletricidade. Nas ligas quasicristalinas, assim como nos materiais semicondutores, existe uma lacuna na densidade dos elétrons significando que existe algum tipo de condução (Landauro; Solbrig, 2000).

Para a maioria dos materiais quasicristalinos a condutividade óptica permanece pequena na maior faixa de frequência do espectro, especialmente para valores de baixa energia, uma ressonância aparece na região correspondendo a radiação infravermelha (Janot, 1996). Esta propriedade pode ser usada em aplicação de absorção seletiva, filmes finos de liga  $Al_{62}Cu_{25}Fe_{12}$  entre camadas de óxidos,  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$ , com espessura variando de 10 a 13 nm, tem sido produzido na obtenção de camadas antirreflexo (Eisenhammer, 1995). Estas superfícies apresentam alta absorção de luz solar (até 90%) e baixa emissividade térmica. Uma aplicação direta envolve o

revestimento de painéis solares, células fotoelétricas, vidro para janelas e sensores de infravermelho (Huttunen-Saarivirta, 2004).

Quanto ao magnetismo, uma característica curiosa se apresenta no quasicristal Al-Cu-Fe, a estequiometria deste quasicristal é diamagnética, não sendo atraído pelo campo magnético (Jazbec, 2009).

Outras propriedades são menos compreendidas, mas interessantes e úteis, especialmente quando aplicadas em combinação:

Molhabilidade reduzida, baixo coeficiente de atrito, alta dureza, elevada resistência à corrosão e uma transição para ductibilidade acima de 600 °C.

A dureza elevada é realmente um dos pontos fortes do quasicristal, a razão para a alta dureza é a estrutura não periódica. Em metais periódicos clássicos, os planos ou camadas atômicas deslizam de um ponto para outro quando sob tensão (movimento de deslocamento), mas nas estruturas não periódicas não há planos atômicos, então este deslizamento não é possível, resultando em elevada dureza (Jazbec, 2009).

Foram medidos valores até 10 GPa (1020 HV), comparados favoravelmente com níveis de dureza para os chamados aços rápidos (ligas Cr, Mo, Co, V), usados para rolamentos de esferas e brocas, brochas e fresas (Kang; Dubois, 1992). Valores de microdureza Vickers em ligas quasicristalinas Al- Cu- Fe, atingiram em média 10,5 GPa (1070,7 HV) com 50g de carga (Srivastava *et al.*, 2008), valores nesta ordem foram observados por Fleury *et al.*, (2004) para ligas Al- Cu-Fe. Gogebakan, Avar e Tarakci (2011) obtiveram valores de 7,97 GPa (713,8 HV) para o mesmo sistema de ligas. Suárez e colaboradores (2011), obtiveram valores menores de microdureza para fase quasicristalina, de 5,75 GPa (586 HV) a 6,23 GPa (635 HV), de acordo com suas conclusões os valores de dureza variam conforme o teor de ferro nas ligas e o método de solidificação utilizado, pois estes fatores ocasionam mudanças na microestrutura e alteração nas propriedades mecânicas (Suárez *et al.*, 2011).

O comportamento de molhabilidade reduzida está na origem de duas propriedades muito importantes, a saber, a não aderência (Kang; Dubois; Von Stebut, 1993) e baixo coeficiente de atrito (Von Stebut; Strobel; Dubois, 1995).

Quanto à resistência à corrosão, os quasicristais se comparam muito bem ao aço inoxidável, (Chang *et al.*, 1995).

Um aspecto especial, e altamente interessante, dos quasicristais Al-Cu-Fe, é a sua biocompatibilidade. As análises de amostras implantadas em animais vivos demonstram a ausência de reações químicas e imunológicas, ou seja, não apresentaram rejeição (Janot, 1996).

A maioria destas propriedades combinam-se eficazmente para dar aplicações tecnologicamente interessantes que foram protegidas recentemente por várias patentes (Nature, 2009). Por exemplo, a combinação de não aderência, dureza, resistência à corrosão e baixa condutividade térmica permite um material quase ideal para o revestimento de frigideiras ou outros utensílios de cozinha: alimentos cozidos não grudam na panela com revestimento quasicristalino e, que pode ser limpa vigorosamente sem danos; o alimento não é degradado por reações químicas e a camada de calefação líquida não se forma, assim, melhora muito o cozimento. Os revestimentos quasicristalinos, geralmente de 10  $\mu\text{m}$  a 1 mm de espessura, são feitos por pós de pulverização a plasma produzidos por atomização de gás de uma massa fundida, são atualmente fabricados sob o nome comercial Cybernox para revestir utensílios de cozinha (Jazbec, 2009; Huttunen-Saarivirta, 2004).

Como um segundo exemplo, combinar o baixo coeficiente de atrito e a elevada dureza e resistência à corrosão é muito eficiente na redução de danos à superfície e dissipação de energia no contato móvel entre dois sólidos. Os revestimentos de cilindros quasicristalinos e revestimentos de pistão em motores de automóveis resultariam, sem dúvida, em redução da poluição do ar e aumento da vida útil do motor. O mesmo conjunto de propriedades associadas (dureza, baixo atrito, resistência corrosiva) combinado com a biocompatibilidade também é muito promissor para a

introdução de quasicristais em aplicações cirúrgicas como um revestimento em peças metálicas usadas para reparo ósseo e próteses. (Jazbec, 2009).

A baixa condutividade térmica e resistência à corrosão tornam-se especialmente úteis a altas temperaturas quando os revestimentos quasicristalinos são dúcteis. Eles constituem barreiras térmicas que podem facilmente acomodar restrições térmicas e a expansão térmica do material protegido, características que não podem ser realizadas com os melhores isoladores de hoje, como o zircônio. Os motores de foguetes e turbinas de aviões se beneficiariam dessa tecnologia (Dubois, 1997).

O esgotamento das reservas mundiais de petróleo e o aumento do impacto ambiental dos automóveis convencionais acionados por motores de combustão estão levando a um renovado interesse em materiais de armazenamento de hidrogênio. O hidrogênio contém três vezes a energia dos combustíveis convencionais de hidrocarbonetos, e como o subproduto da combustão do hidrogênio com o oxigênio é a água, o impacto ambiental é grandemente reduzido. O armazenamento de hidrogênio é uma questão-chave que impede o desenvolvimento de automóveis movidos à hidrogênio.

Os átomos de hidrogênio podem ser absorvidos em sítios intersticiais ou em superfícies de materiais. A recuperação do hidrogênio, requer tipicamente o aquecimento do material a altas temperaturas, também acima de 400°C, o que limita severamente a aplicação tecnológica destes materiais. Nos anos 90, os quasicristais foram testados e demonstraram armazenar mais hidrogênio do que os cristais. Os numerosos sítios intersticiais tetraédricos em quasicristais icosaédricos, locais que são estruturalmente favoráveis à absorção de hidrogênio, conferem uma importância tecnológica potencial. A recuperação do hidrogênio é controlada com regulação de temperatura, o aumento de temperatura faz com que as moléculas de hidrogênio saiam da rede quasicristalina. Como um benefício adicional, os materiais constituintes são de baixo custo (Kelton, 1999; Majzoub *et al.*, 2000; WU, Lab. Mat. Physics, 2001).

O uso de quasicristais como catalisadores para reações catalíticas, devido aos transportes difusivos de sítios ativos existentes na superfície e que em contato com reagentes (metanol) formam produtos de interesse comercial como formaldeído, éter dimetílico e ácido metanoico, tem sido explorado (Agostinho, 2009).

Jamshid *et al.* (2014), examinou a atividade e estabilidade do catalisador de liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  para a reforma do vapor de metanol, o qual mostrou desempenho suficiente em comparação aos demais catalisadores, com elevada atividade catalítica e excelente estabilidade térmica. As espécies de ferro e cobre altamente dispersas na camada homogênea do catalisador quasicristal aumentaram a atividade catalítica e suprimiram a agregação de partículas de cobre (Jamshid *et al.*, 2014).

### 3.5. Análise Térmica

O uso de curvas de resfriamento é uma ferramenta valiosa em operações de fundição. O princípio de toda a análise térmica é fundamentado em que as reações químicas, e quase todas as transformações de fase que ocorrem durante a fusão ou solidificação, envolvem a liberação ou consumo de energia térmica (Shin; Lee, 2004). Estes fenômenos deixam um registro térmico que é associado às transformações que ocorrem no metal. Foram desenvolvidos vários métodos de análise para o estudo das curvas de resfriamento. Este tipo de análise é normalmente conhecido como “análise térmica assistida por computador (CACC-TA) ”.

A solidificação das ligas comerciais é complexa, assim o CACC-TA foi desenvolvido como um método quantitativo em linha de controle de processo (Emadi *et al.*, 2005).

A curva de resfriamento reflete a liberação de calor latente de solidificação. Esta liberação de calor latente em ligas multicomponentes altera a inclinação da curva de resfriamento, que é então utilizada para detectar as características de transformações e reações de fase durante a solidificação (Farahani *et al.*, 2013).

### 3.5.1. Princípios da Análise da Curva de Resfriamento

Princípios da análise de curvas de resfriamento inicia-se a partir de uma amostra de metal fundido que é vazado em uma coquilha, onde se encontra um ou mais termopares (dependendo do método de análise empregado) que obtêm o registro da variação de temperatura na amostra em função do tempo, dando origem a uma curva de temperatura versus tempo, denominada curva de resfriamento (Mackay, 1996).

Após a aquisição, os dados podem ser tratados matematicamente, por software, para que possam ser analisados (*American Society For Metals Handbook: Casting*, 1987).

Durante o resfriamento o metal líquido perde calor para o meio, estabelecendo-se uma taxa de resfriamento quando se inicia a solidificação, a taxa é alterada pela liberação de calor latente. Desta forma a declividade da curva de solidificação altera-se, podendo identificar-se a ocorrência de um fenômeno térmico associado a transformações de estado ou de fase (*American Society For Metals Handbook: Casting*, 1987).

Considerando os casos mais simples como um metal puro o processo de solidificação irá ocorrer a uma temperatura constante, levando apenas a um fenômeno térmico, caracterizado por um patamar na curva de resfriamento.

Assim o calor latente de solidificação iguala a taxa de perda de calor da amostra, mantendo uma temperatura constante durante a solidificação (patamar), desta forma, o calor latente de solidificação, iguala-se a taxa de perda de calor da amostra conforme a Figura 3.16 (Garcia, 2001).

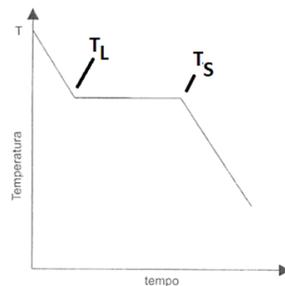


Figura 3.16 – Calor latente de solidificação (Garcia, 2001).

Em uma liga de solução sólida (metal puro com elemento de liga), a solidificação ocorre durante uma gama de temperaturas, o que é detectado por uma inclinação na curva, no início e fim da curva na solidificação, conforme Figura 3.17 Liga de solução sólida (Ibarra,1999).

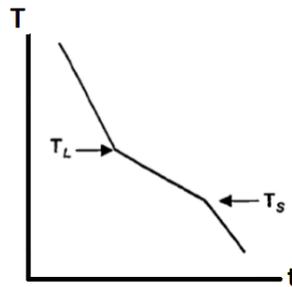


Figura 3.17 - Liga de solução sólida (Ibarra,1999).

A partir das curvas de resfriamento, pode-se prever a formação de fases na liga por meio das diferentes inclinações que se formam à medida que esta resfria. Da mesma maneira, é possível adquirir dados quantitativos a respeito do processo (Di'oszeg; Svensson, 2005).

Ao longo do tempo, alguns métodos têm sido desenvolvidos, para o estudo de curvas de resfriamento, sendo de grande importância o Newtoniano e o de Fourier.

As principais diferenças entre a análise Newtoniana e a de Fourier são os pressupostos assumidos para a forma como o sistema perde calor (Reis, 2014).

A análise Newtoniana necessita de apenas um termopar e, assume que os gradientes térmicos da amostra são nulos e que a transferência de calor ocorre de forma Newtoniana, isto é, por convecção, podendo-se assim definir uma taxa de transferência de calor (Arango, 2009).

A análise de Fourier assume a existência de gradientes térmicos, sendo necessário no mínimo dois termopares, neste modelo é considerado que o fluxo de calor é radial e que se estabelece apenas por condução, partindo do princípio de que a condutividade térmica é constante (Arango, 2009).

No presente estudo o método Newtoniano foi utilizado para determinar as curvas de resfriamento e a primeira derivada destas curvas são usadas para determinar as taxas de resfriamento.

A curva de resfriamento representa a diferença entre o calor perdido pela amostra e a evolução do calor latente, assumindo o resfriamento pelo método Newtoniano, onde calor perdido pela amostra é igual ao calor transferido ao ambiente, Equação 3.1 (Poirier; Geiger,1994).

Eq. 3.1

$$- V_p C_p \frac{dT}{dt} = hA (T - T_o)$$

Sendo a Equação 3.2, a taxa de calor perdido pela amostra, como sendo a derivada da temperatura pelo tempo, ou seja, a taxa de resfriamento (Ibarra, 1999).

Eq. 3.2

$$\frac{dT}{dt} = - hA (T - T_o) / V_p C_p$$

Onde:

V <sub>p</sub> = volume da amostra	m <sup>3</sup>
ρ = densidade do metal	kg/m <sup>3</sup>
C <sub>p</sub> = calor específico do metal	J/kgK
T = temperatura da amostra	°C
T <sub>o</sub> = temperatura do ambiente	°C
t = tempo	s
h = coeficiente de transferência de calor	W/m <sup>2</sup> K
A = área superficial	m <sup>2</sup>
dT/dt = taxa de resfriamento da amostra	°C/s

O uso da primeira derivada (dT/dt) da curva de resfriamento, que é a taxa de resfriamento, melhora a precisão da determinação das características da curva de resfriamento (Barlow; Stefanescu,1997). Para o traçado da primeira derivada foi utilizado o software *Origin* versão 8. Segundo Shabestari e Malekan (2010), o processo de análise térmica inclui o traçado da primeira derivada (dT/dt), determinando

parâmetros da solidificação tal como a taxa de resfriamento (Shabestari; Malekan, 2010).

### 3.5.2. Diagrama de Fases Ligas do Sistema Al-Cu-Fe

Ligas do sistema Al-Cu-Fe com 20-35% atômico de cobre e 10-15 % atômico de ferro formam uma fase IQC ( $\Psi$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe), além de outras, quando solidificadas com taxas de 1° C/s (Tsai *et al.*, 1987; Suárez *et al.*, 2011). Essas ligas apresentam grandes quantidades de cobre (quase 1/3 em porcentagem atômica) e, por isso é importante analisar o diagrama binário Al-Cu (Figura 3.18) entre 20-35% atômico de cobre.

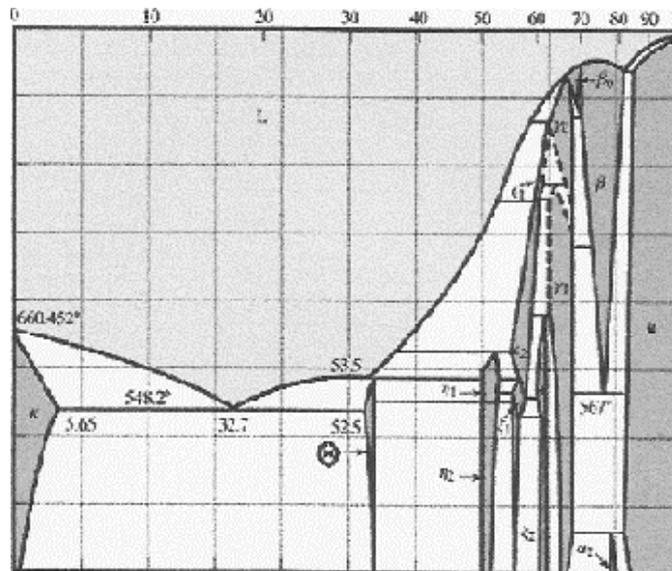


Figura 3.18. - Diagrama de fase Al-Cu: fonte (Mondolfo, 1972).

Observa-se neste caso que a microestrutura na temperatura ambiente apresentará uma grande quantidade de fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, sendo  $\eta$ -AlCu e  $\epsilon$ -Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, outras fases de interesse nesta composição (Gayle *et al.*, 1992).

Para o diagrama ternário Al-Cu-Fe (Figura 3.19) na região de interesse deste trabalho (6% atômico de ferro) observa-se a presença das seguintes fases:  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, IQC  $\Psi$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,  $\chi$ -Al<sub>18</sub>Cu<sub>10</sub>Fe e  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe os quais se apresentam estáveis na temperatura ambiente, resfriamento em estado de equilíbrio (Gayle *et al.*, 1992).

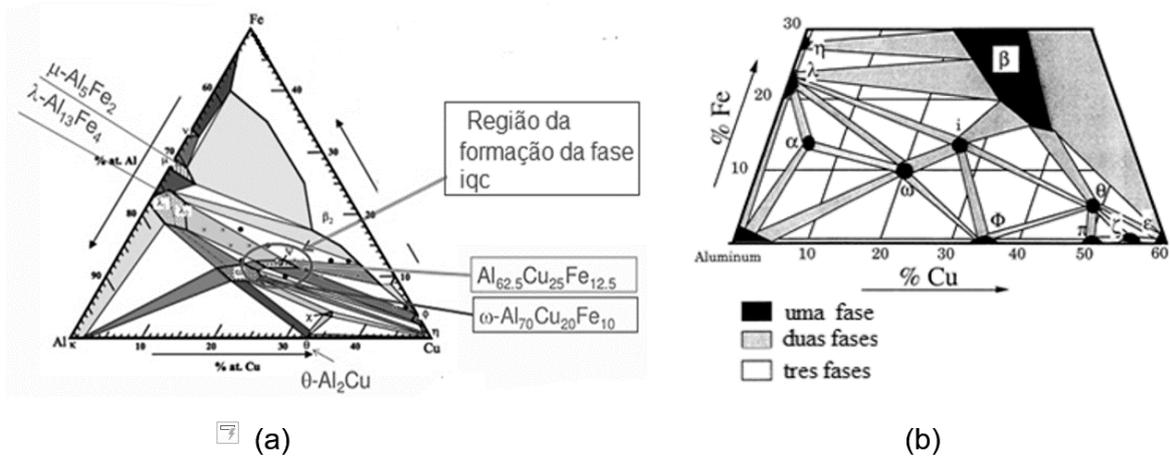


Figura 3.19. - Diagramas ternários (temperatura ambiente) para o sistema Al-Cu-Fe indicando a região da fase IQC e outras. (a) fonte: (Dubois, 2000). (b) fonte: (Symko *et al.*, 2004).

Por facilidade de entendimento alguns autores utilizam diagramas pseudo-binários para as ligas  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$  como mostra a Figura 3.20 (Dubois, 2000; Guo;Tsai, 2001) .

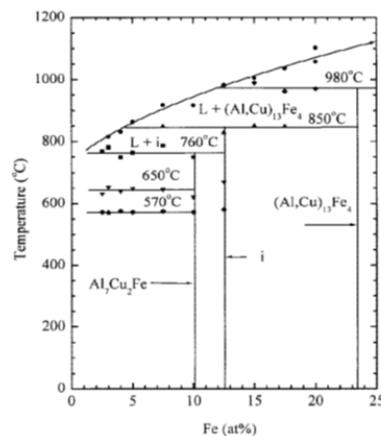


Figura 3.20. - Diagrama pseudo-binário  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$ . Fonte: (Guo;Tsai, 2001).

Para 5% atômico de ferro, a temperatura da linha líquidos é 870 °C, e a sólidos 760 °C, sendo o intervalo de solidificação de aproximadamente 110 °C.

Durante a solidificação a fase  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  cristaliza a partir do banho como uma fase primária e, reage com o líquido remanescente a partir de 850°C formando a fase

IQC. Entre 760°C e 650°C tem-se a formação da fase  $\omega$ - Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, entre 570° C até a ambiente tem-se a formação da fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu,  $x$ -Al<sub>18</sub>Cu<sub>10</sub>Fe,  $\eta$ - Al<sub>3</sub>AlCu e  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe dependendo taxa de resfriamento (Suárez *et al.*, 2011).

Segundo alguns autores a fase  $\omega$ - Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe está relacionada com a fase  $\psi$ - Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (Sviridova *et al.*, 2014; Jamshidi *et al.*, 2016).

O crescimento de diferentes fases na liga Al-Cu-Fe depende das taxas de resfriamento e da composição química da liga, de acordo com Holland-Moritz *et al.* (1987), que obteve taxas de resfriamento consideradas altas (10<sup>2</sup>°C/s), algumas fases cristalinas foram suprimidas durante o processo de solidificação, devido sua dificuldade de nucleação durante a solidificação rápida.

As fases que constituem o sistema Al-Cu-Fe estão representados na Tabela 3.3, nela estão indicadas as fases, fórmulas e as estruturas de cada uma das fases (Huttunen-Saarivirta, 2004).

Tabela 3.3 - Fases que constituem o sistema Al-Cu-Fe (Huttunen-Saarivirta, 2004).

Fase	Fórmula	Estrutura, composição
$\eta$	AlCu	Ortorrômbico
$\tau$	AlCu (Fe)	--
$\theta$	Al <sub>2</sub> Cu	Tetragonal
$\lambda$	Al <sub>7</sub> Fe <sub>2</sub>	Ortorrômbico
$\lambda_1, \lambda_2$	Al <sub>3</sub> Fe	Diferentes quantidades de Cu dissolvido
$\lambda$	Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	Monoclínico
$\mu$	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Monoclínico
$\beta_1$	AlFe <sub>3</sub>	CCC
$\beta$	Al <sub>5</sub> (Cu,Fe) <sub>5</sub> , AlFe (Cu)	Cúbico
$\phi$	Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	Tipo Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
$x$	Al <sub>18</sub> Cu <sub>10</sub> Fe	Relacionada com tipo $\phi$
$\psi$	Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Icosaédrico
$\omega$	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Tetragonal

Para Gui et al., (2001) a composição das fases influencia as diferentes propriedades, foi estabelecido que o volume de fração da fase quasicristalina icosaédrica é um fator importante na dureza, quanto maior a fração maior a dureza.

Conforme Jamshidi et al. (2016), para a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , as fases presentes na transformação ocorrem devido à forte presença de elétrons de condução do ferro e do cobre, que são protegidos por uma fina camada de alumínio, o que possibilita a reação peritética entre as fases  $\lambda$ -AlFe e o líquido, formando fase quasicristalina. A reação peritética de fases cristalinas e intermetálicas, que surgem em altas temperaturas, ocorre quando uma fase sólida se transforma em uma fase líquida com precipitados sólidos e reage com a fase líquida restante (Jamshidi *et al.*, 2016).

Yokoyama et al. (2000), construiu um diagrama de fases para a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$ , em altas temperaturas como mostrado na Figura 3.21, a formação de fase quasicristalina ocorre por reação peritética.

Abaixo da temperatura da reação, a área da fase icosaédrica estável se estende por toda seção vertical,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$ , onde  $x = 0$  a 20 atômico (%).

As fases cristalinas presentes neste diagrama são  $\eta$  fase (AlCu),  $\theta$  fase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) e  $x$ - fase ( $\text{Al}_{13}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ ).

O processo de formação da fase icosaédrica acontece em  $\lambda_2 + L = I$ , sendo equivalente ao resultado obtido por Dong *et al.* (2001).

O cristal primário a partir da fusão é a fase  $\lambda_2$  e ocorre na região onde  $x = 0$  a 12 atômico (%).

A diferença de temperatura do processo de transformação da fase  $\lambda_2$  para formação da fase icosaédrica é muito amplo quando  $x$  é mais elevado, no entanto, a diferença de temperatura diminui com a diminuição de  $x$  (Yokoyama *et al.*, 2000).

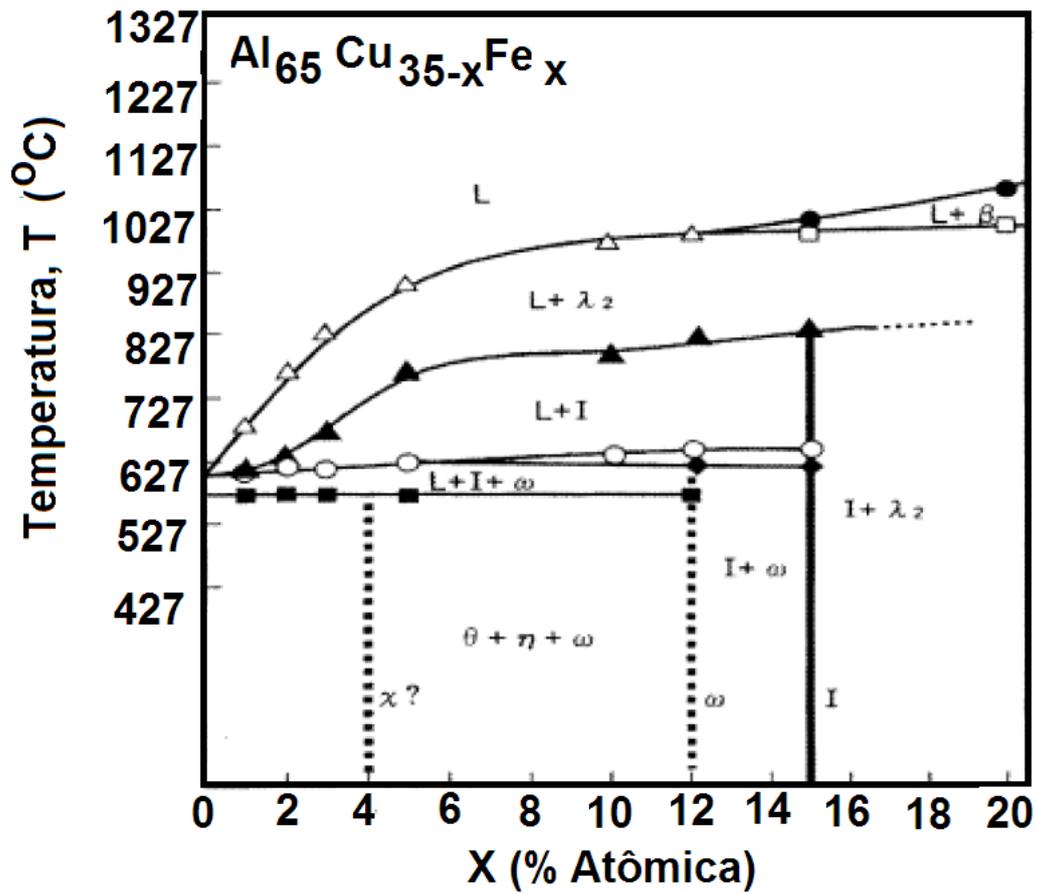


Figura 3.21. - Diagrama de fases para a liga,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$ , onde  $x$  varia de 0 a 20% atômico

(Yokoyama *et al.*, 2000).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar este trabalho foi elaborada uma liga do tipo Al-Cu-Fe com a composição aproximada de  $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ , originando dois lingotes escalonados (LE1 e LE2).

Uma parte da liga foi vazada em uma coquilha de aço carbono provida de um termopar tipo “K” em seu centro para obter a solidificação em estado de equilíbrio.

Foi fabricado um molde escalonado (Figura 4.4) com seis cavidades de diferentes diâmetros a fim de gerar diferentes taxas de resfriamento na liga obtida no lingote escalonado, sendo a cavidade inferior a de menor diâmetro (01) e a cavidade superior a de maior diâmetro (06).

Para o vazamento da liga no molde escalonado foi manufaturada uma bacia de vazamento (Figura 4.6), com a finalidade de direcionar o fluxo da liga fundida, de forma que o preenchimento do molde escalonado ocorra da cavidade 01 para a cavidade 06 do ME, ou seja, da cavidade inferior para a cavidade superior, outro aspecto do uso da bacia de vazamento é evitar o risco de transbordamento e promover segurança ao operador.

Após o vazamento da liga e a coleta de dados de temperatura em função do tempo com o objetivo de traçar as curvas de resfriamento e calcular as taxas de resfriamento das seções do molde escalonado, os lingotes escalonados foram cortados transversalmente e assim foram obtidas seis amostras, para cada lingote, que foram analisadas e caracterizadas por micrografias, MEV, EDS, dureza Vickers (HV) e difração de raios X (DRX).

O fluxograma mostrado na Figura 4.1, descreve a parte experimental deste trabalho, que se divide em três etapas principais: obtenção da liga, obtenção das amostras e a caracterização das amostras.

Todas as etapas do processo terão suas dinâmicas explicadas na sequência.

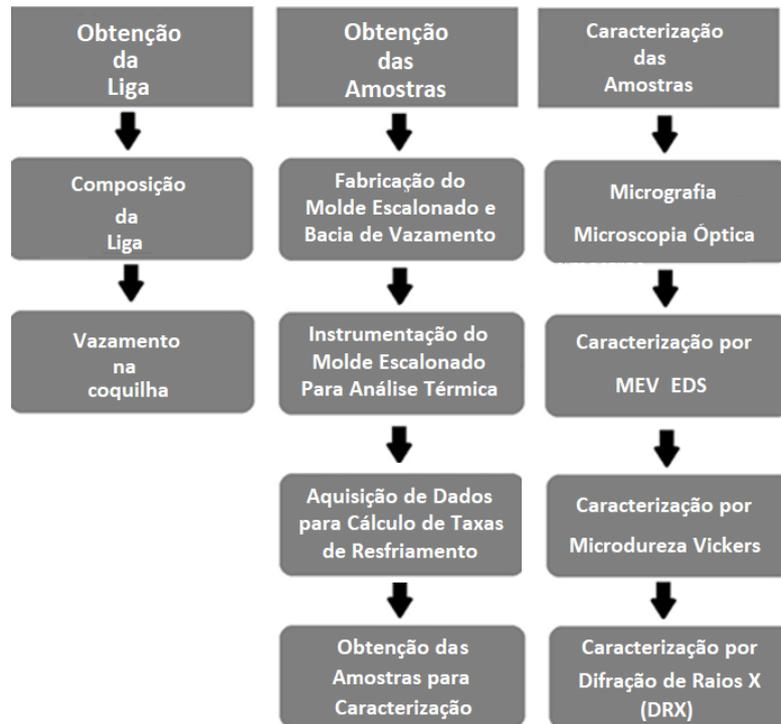


Figura 4.1 - Fluxograma da fase experimental.

## 4.1. Obtenção da Liga

### 4.1.1. Materiais Utilizados

Foram usados alumínio comercialmente puro obtido de um tarugo da liga AA 1099, cobre eletrolítico proveniente de fios elétricos e ferro comercialmente puro, com teor de carbono de 0,006%. Foi utilizado um forno resistivo tipo “poço”, com potência nominal de 4,3 kW, que atinge a temperatura máxima de 1000°C.

### 4.1.2. Composição Química da Liga e Obtenção dos Lingotes Brutos de Fusão

Para obter a liga resultante dos lingotes, foram calculadas as massas aproximadas dos metais para a estequiometria apresentada da liga (Tabela 4.1), durante a fusão da liga, uma amostra do fundido foi analisado por meio de

espectroscopia de emissão óptica, com a finalidade de obter a liga dentro das faixas de composição química dos elementos que a compõe, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição aproximada dos lingotes, obtida por Espectrometria de Emissão Óptica

Liga	Elementos de liga	% atômica	% em massa
Al <sub>65</sub> Cu <sub>29</sub> Fe <sub>6</sub>	Al	65,04	45,77
	Cu	28,99	47,20
	Fe	5,97	7,03

Para obtenção dos lingotes brutos utilizados, a liga foi fundida e mantida na temperatura de 960°C e agitada para solubilização dos elementos, após foi vazada com resfriamento ao ar (temperatura ambiente).

#### 4.2. Coquilha para Solidificação em Estado de Equilíbrio

Para obtenção de dados da liga em estado de equilíbrio foi realizado um vazamento em coquilha metálica de aço carbono, cilíndrica, com dimensões de diâmetro interno 43 mm, espessura de parede de 5 mm e altura de 47 mm com um termopar, tipo K, com diâmetro de 0,26 mm de seus filamentos, posicionado no centro térmico do lingote, conforme desenho da Figura 4.2.

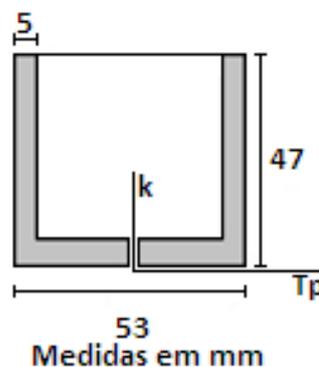


Figura 4.2. Desenho do molde cilíndrico, medidas em mm.

### 4.3. Elaboração de um Molde Escalonado (ME) e Bacia de Vazamento

A fim de promover taxas de resfriamento variáveis, foi confeccionado um molde escalonado (ME), conforme desenho abaixo (Figura 4.3).

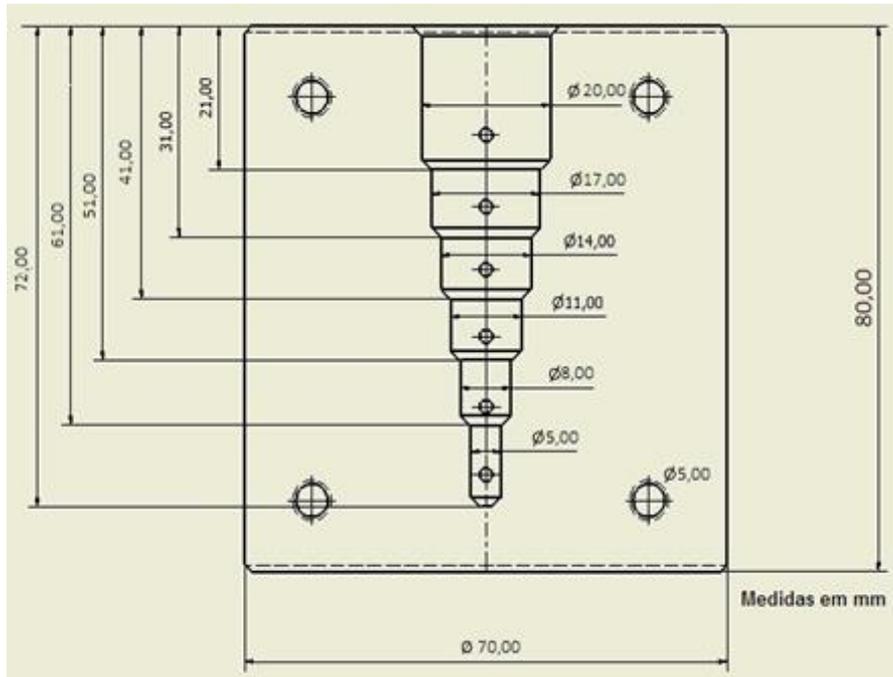


Figura 4.3 - Desenho e dimensões do molde escalonado.

A manufatura do molde foi obtida por meio da usinagem de um cilindro de aço inoxidável AISI 304, onde foram feitas seis cavidades, com furos escalonados, de diâmetros variáveis, a cavidade inicial com 20 mm e cada cavidade subsequente com comprimento de 10 mm (conforme mostrado na Figura 4.3). Em cada cavidade foi feito um furo transversal de 2 mm (detalhe "a" da Figura 4.4), para colocação dos termopares.

Após a usinagem das cavidades o molde foi bipartido (para extração fácil do lingote escalonado) e suas partes fixadas através de quatro parafusos de cabeça redonda com sextavado interno, (detalhe "b" da Figura 4.4).

A Figura 4.4 apresenta o ME, usinado, acabado e fechado pelos seus quatro parafusos e os respectivos furos para inserção dos termopares.



Figura 4.4 - Molde escalonado fechado.

Detalhe (a) Furos para colocação dos termopares, detalhe (b) Parafusos de fechamento.

Examinando a Figura 4.5, pode ser visualizado o ME aberto, onde se observa a configuração do molde escalonado e o local de inserção dos termopares nas cavidades que deram origem posteriormente as amostras. O vazamento da liga foi feito com o molde a temperatura ambiente.



Figura 4.5 – Molde Escalonado Aberto.

Para facilitar o vazamento da liga no molde, foi confeccionada uma bacia de vazamento para ser adaptada ao molde escalonado (ME), conforme Figura 4.6 desenho e dimensões da bacia de vazamento.

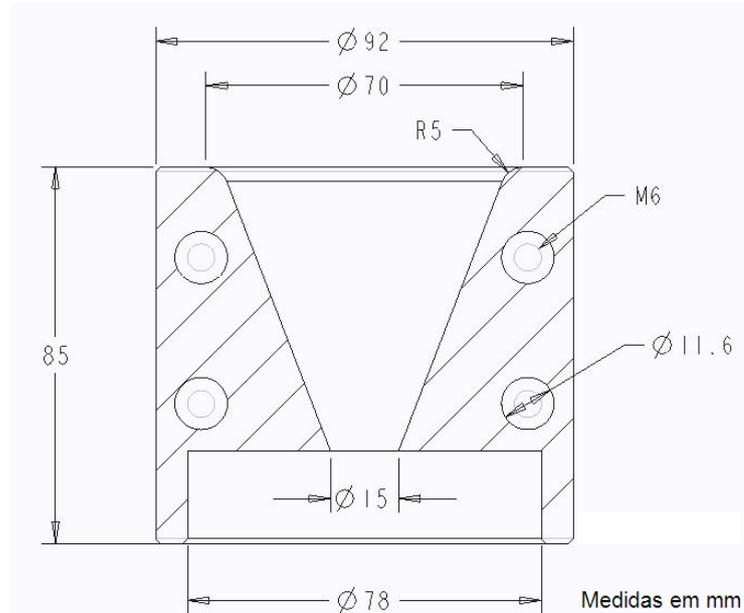


Figura 4.6 - Desenho e dimensões da bacia de vazamento.

Esta bacia foi também usinada em um cilindro de aço AISI 304, o dispositivo foi revestido com uma camada de um composto a base de nitreto de boro, a fim de reduzir a perda de calor (detalhe "A" da Figura 4.7). Na parte inferior da estrutura, foi feito um rebaixo (vista inferior da Figura 4.7) para que se encaixe no molde escalonado, com o propósito de segurança do operador. A bacia de vazamento, assim como o molde são usados a temperatura ambiente.

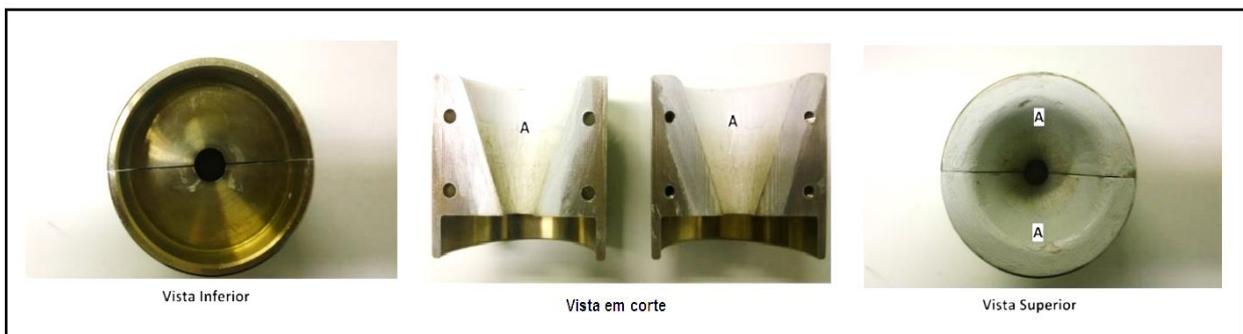


Figura 4.7 - Bacia de vazamento.

## 4.4. Análise Térmica

### 4.4.1. Instrumentação para Análise Térmica

Para a obtenção das curvas temperatura x tempo para análise térmica foram utilizados termopares tipo “K”, constituído de cromel (+) e alumel (-), com diâmetro nominal de 1,50 mm (bulbo) e com compensação de junta fria. Os filamentos de cromel e alumel, tem diâmetro de 0,2 mm. Este tipo de termopar foi escolhido, pois, seu intervalo de utilização é de  $-250^{\circ}\text{C}$  até  $1250^{\circ}\text{C}$ .

### 4.4.2. Aquisição de Dados para Análise Térmica

O Sistema de aquisição de dados para análise térmica é constituído de um modulo da *National Instruments*® com bloco de terminais NI SCXI-1303, dotado de um conversor analógico-digital (A/D), onde são ligados todos os termopares. Este bloco por sua vez, é integrado ao chassi modelo NI SCXI-1000 que envia os sinais, já de forma digital, via conexão *universal serial bus* (USB) a um computador onde o software *lab view* versão 5.0 processa os dados. O sistema de aquisição de dados para análise térmica é mostrado na Figura 4.8.

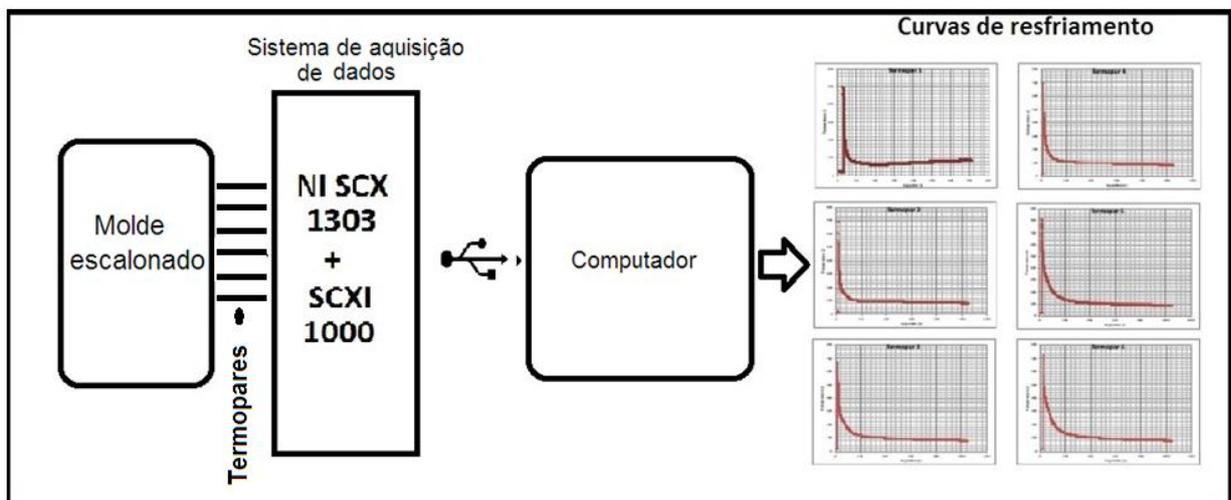


Figura 4.8 - Sistema de aquisição de dados Temperatura x tempo.

Para análise térmica dos dados obtidos, foi utilizado o software *OriginPro*, versão 8.0. A Figura 4.9 indica a sequência de colocação dos termopares, foi convenção iniciar a numeração dos termopares na cavidade menor (cavidade 1) seguindo até a cavidade maior (cavidade 6).



Figura 4.9 - Disposição dos termopares no molde.

A taxa de resfriamento foi calculada por meio da primeira derivada da temperatura pelo tempo ( $dT/dt$ ) a partir da curva de resfriamento (Ibarra,1999).

#### 4.5. Obtenção das Amostras para Caracterização

Foram obtidos dois lingotes escalonados (LE1 e LE2) a partir do molde escalonado, que serão cortados transversalmente com o objetivo de obter as caracterizações por micrografia, MEV, EDS e DRX, como mostra o esquema da Figura 4.10. As amostras obtidas dos dois lingotes escalonados foram seccionadas por disco refrigerado a água e a seguir foram embutidas a frio (resina acrílica) em uma única peça, com o objetivo de assegurar homogeneidade nas operações subsequentes de acabamento que iniciam por lixamento passando pelas granulometrias 220, 320, 400, 600,1200 e finalmente polimento com alumina usando particulado de  $1\mu\text{m}$  e  $0,30\mu\text{m}$ . As amostras foram limpas por banho em água destilada usando cuba ultrassônica por

dois ciclos de 5 minutos, após a finalização de cada etapa do polimento, após foram atacadas com ácido fluorídrico à 5% (Coutinho,1980) por quinze segundos, lavadas e secas.

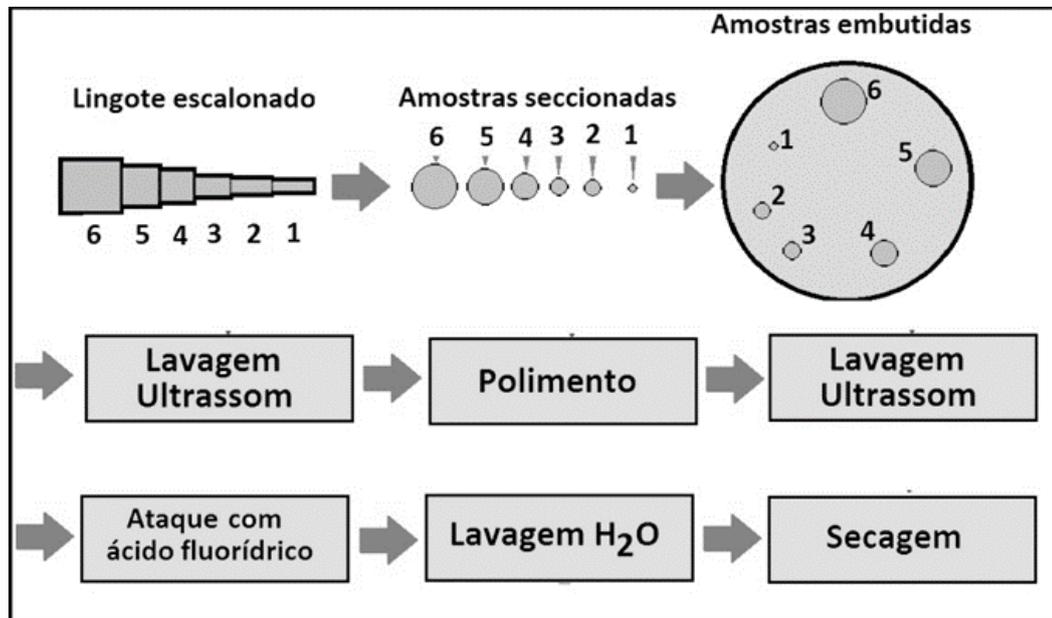


Figura 4.10 - Esquema de obtenção das amostras cortadas transversalmente.

#### 4.6. Microscopia Óptica (MO)

O objetivo de usar esta técnica é observar a liga, suas possíveis porosidades e microestruturas.

Uma das limitações do microscópio óptico é o limite de detecção como o aumento máximo de 2000 vezes, estabelecido pelos efeitos de difração da luz (Dedavid; Gomes; Machado, 2007), mas tem a vantagem de a imagem ser colorida e maior disponibilidade do equipamento.

Para observação e captura das imagens foi utilizado o microscópio óptico Olympus, modelo PGM 3 (com aumento máximo de 1000 x).

A observação direta da amostra é efetuada por meio da lente objetiva e a captura da imagem é obtida por um sistema de digitalização.

Foram analisados os cortes transversais na região central (próxima ao centro da amostra) e na região periférica (mais próxima a parede do molde), com o objetivo de localizar mais facilmente estas regiões ao microscópio (e nas outras análises que envolvem imagem), colocou-se um ponto na região central e outro na região periférica da amostra (conforme mostra a Figura 4.11), gerando-se o nome das duas regiões usadas nas análises: Região central (A) e região periférica (B). O aumento escolhido, foi de 500 x.

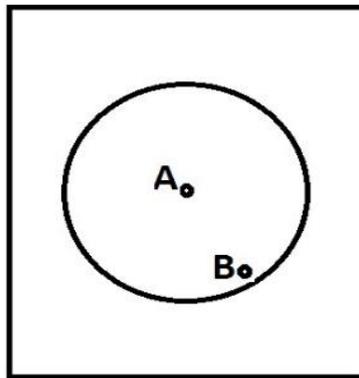


Figura 4.11 - "A" região central "B" região periférica.

#### 4.7. Análise Micrográfica por MEV/EDS

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando técnica de elétrons retroespalhados ou "*backscattering electron*" (BSE), o tipo de imagem gerada por esse feixe de elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que as imagens apresentam, além de uma imagem topográfica, também se obtém uma imagem de composição, contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

As composições químicas foram obtidas por EDS, esse método, tem seu princípio baseado no de um detector de raios X, que identifica os raios X característicos emitidos pelas substâncias químicas da amostra e as compara com uma biblioteca integrada ao software, identificando o elemento em questão.

O resultado fornecido de interesse para esta análise é o peso percentual e o percentual atômico.

Para obter uma uniformização das imagens das diferentes seções, foi adotada a seguinte sistemática:

- As amostras foram mantidas em vácuo por quarenta e oito horas antes das análises para assegurar a retirada de umidade e evitar oxidação.
- Imagens foram obtidas em aumentos de 5000 x.
- Foram efetuadas análises por EDS de cada amostra na região do centro e na região periférica (conforme Figura 4.11).

#### 4.8. Microdureza Vickers

Com base na literatura, foi utilizada a microdureza Vickers por este método ser o indicado para amostras de pequeno porte e o material ser quasicristalino (Fazio, *et al.*, 2001).

Em estudos anteriores, Srivastava *et al.* (2014), observou que a dureza da liga Al-Cu-Fe, diminui com cargas acima de 50 g, segundo o autor, este fato ocorre devido à recuperação elástica dos materiais quasicristalinos e a formação de fissuras de indentação em cargas mais elevadas (Srivastava *et al.*, 2014).

Para obter as medidas de dureza, as amostras de LE1 e LE2 foram efetuadas todas as fases de acabamento (conforme descrito no tópico 4.4), desmoldadas as amostras e analisadas individualmente.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro Vickers, Shimadzu, série HMV-G, este equipamento proporciona selecionar a carga usada no penetrador (que varia de 10 g até 2 kg).

O resultado da dureza é obtido através de leitura do valor obtido por meio do software do próprio equipamento.

A carga utilizada foi de 50g e as medidas foram tomadas de acordo com a norma ASTM (E 384). As indentações foram realizadas na parte central e periférica das amostras, de maneira que todas as fases encontradas em um perímetro concêntrico as regiões centrais e periféricas foram medidas e efetuada uma média aritmética dos valores encontrados.

#### 4.9. Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para estudar os efeitos do processo de solidificação rápida na formação de fase quasicristalina icosaédrica na liga  $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ .

O equipamento utilizado para esta análise foi um difratômetro de raios X, modelo XRD-7000, da marca Shimadzu®, os parâmetros usados foram:

- Tubo com alvo de cobre
- Radiação característica:  $K\alpha$  0,15418 nm
- Potência do tubo de raios X: 3 kW
- Colimador de quartzo
- Varredura do goniômetro: Theta – theta
- Passo: 0,02°
- Velocidade de varredura: 2°min<sup>-1</sup>
- Tensão aplicada: 40 kV
- Corrente aplicada: 30 mA
- Monocromador de monocristal de grafite

Para proceder esta análise as amostras foram trituradas individualmente, utilizando um almofariz de porcelana, após trituração cada amostra o equipamento foi lavado e seco a fim de evitar contaminação, logo em seguida o pó resultante de cada amostra foi encapsulado em embalagens do tipo *ependorf* identificadas e encaminhadas para análise, obtendo-se o difratograma, conforme a sequência de preparo para análise por DRX, mostrada na Figura 4.12.

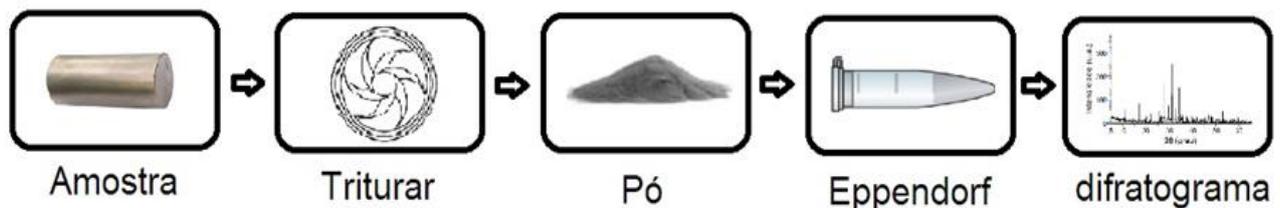


Figura 4.12 – Sequência de preparo para análise por DRX

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Curvas e Taxas de Resfriamento

#### 5.1.1. Análise Térmica da Curva de Resfriamento da Liga Quasicristalina $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$ em Estado de Equilíbrio

A Figura 5.1 (a) mostra a curva de resfriamento experimental da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$ , em estado de equilíbrio (b) o tempo de início da solidificação ( $t_{is}$ ), 16,5 s, o tempo final de solidificação ( $t_{fs}$ ), 537,5 s e ( $t_s = t_{fs} - t_{is}$ ) o tempo de solidificação total, 521 s e as fases presentes de acordo com o diagrama de fases previsto por Yokoyama et al. (2000),  $\lambda_2 - \text{Al}_3\text{Fe}$  que cristaliza como fase primária aproximadamente a 898°C, ocorre reação peritética com o líquido formando a fase (IQC)  $\Psi - \text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  próximo a 825°C, entre 700°C e 650°C forma-se a fase  $\omega - \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  e a partir de 525°C as fases  $\theta - \text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\eta - \text{AlCu}$  e  $\chi - \text{Al}_{18}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ .

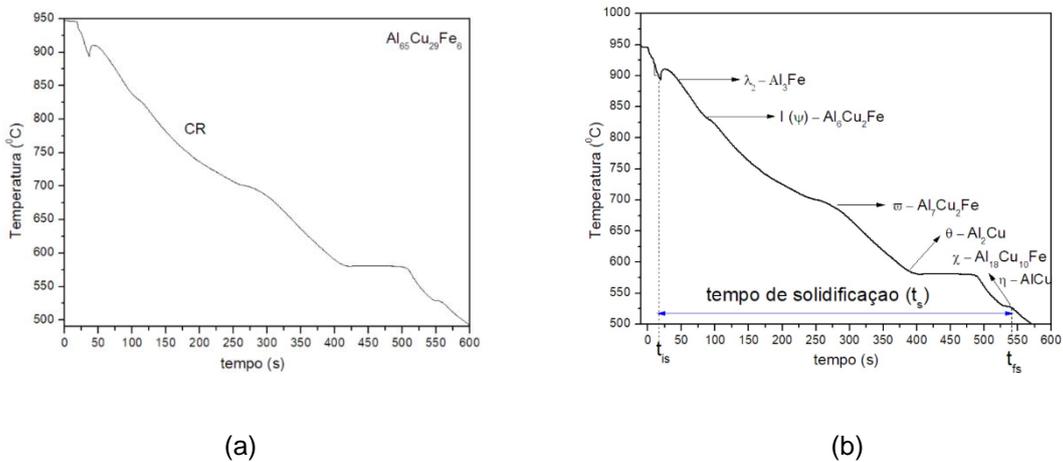


Figura 5.1. - (a) Curva de resfriamento da liga quasicristalina  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$  em estado de equilíbrio, (b) fases presentes de acordo com diagrama de fases previsto por Yokoyama et al. (2000).

A Figura 5.2 mostra a curva de resfriamento em equilíbrio da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$  com a primeira derivada da temperatura em função do tempo ( $dT/dt$ ) que é a taxa de resfriamento:  $3^\circ\text{C/s}$ .

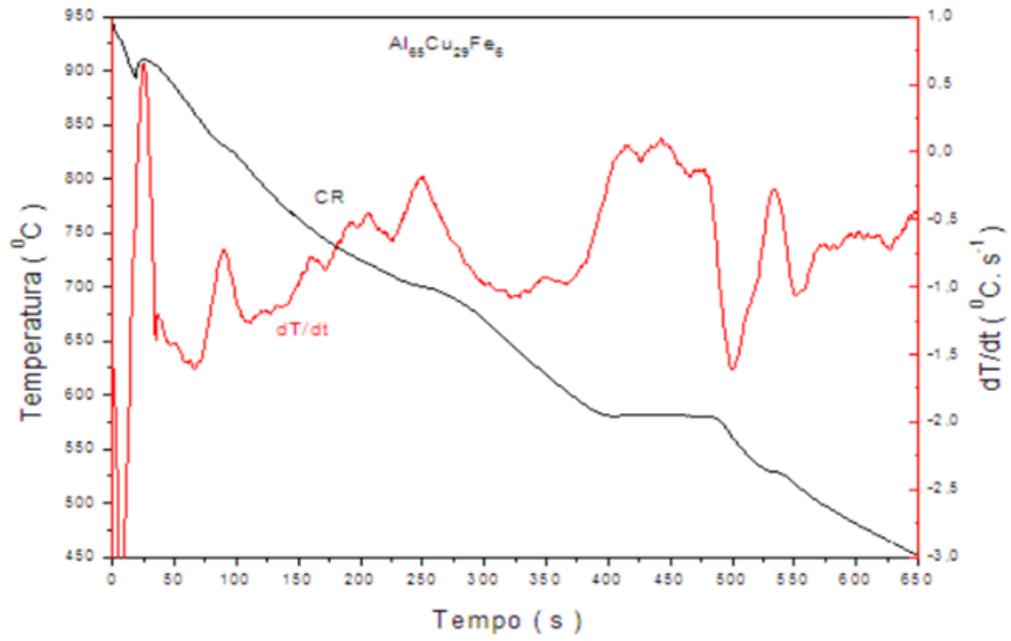


Figura 5.2. - Curva de resfriamento lento da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$  e sua derivada temperatura em função do tempo – taxa de resfriamento ( $dT/dt$ ).

Para a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_6$ , são observados na Tabela 5.1 os dados da curva de resfriamento da solidificação em estado de equilíbrio.

Tabela 5.1 – Dados da curva de resfriamento em estado de equilíbrio

Tempo inicial de solidificação	$t_{is}$	16,5 s
Tempo final de solidificação	$t_{fs}$	537,5 s
Tempo total de solidificação	$t_s = t_{fs} - t_{is}$	521 s
Temperatura de solidificação	$T_s$	$528,5^\circ\text{C}$

### 5.1.2. Curvas de Resfriamento Lingote Escalonado 1 (LE1)

As Figuras de 5.3 a 5.8 mostram as seis curvas de resfriamento, a primeira derivada ( $dT/dt$ ), indica a taxa de resfriamento da respectiva curva.

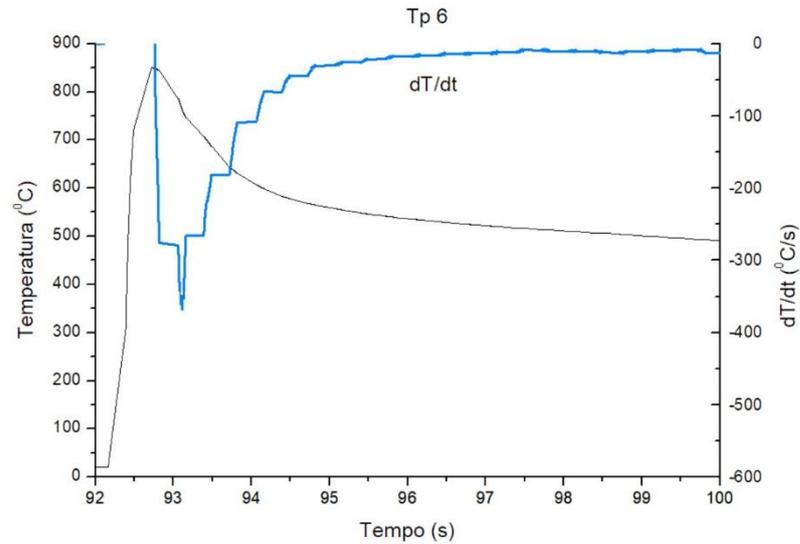


Figura 5.3. – LE1, Curva e taxa de resfriamento cavidade 6.

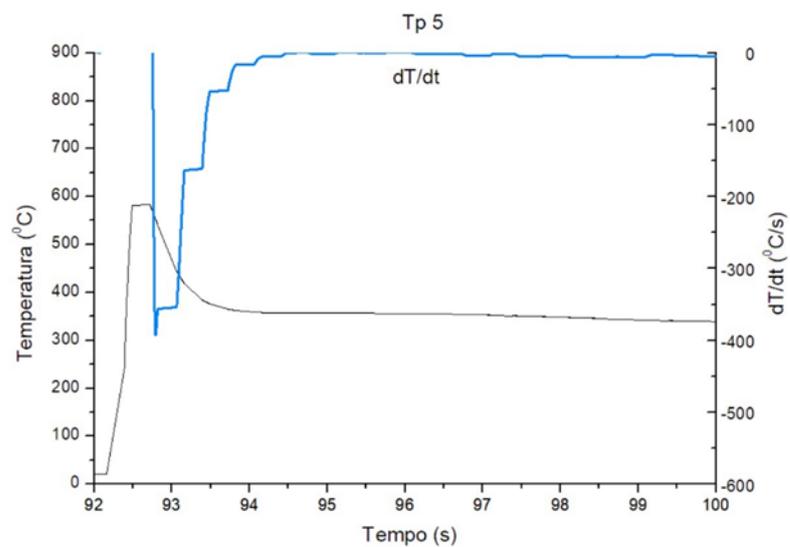


Figura 5.4. - LE1, Curva de resfriamento cavidade 5.

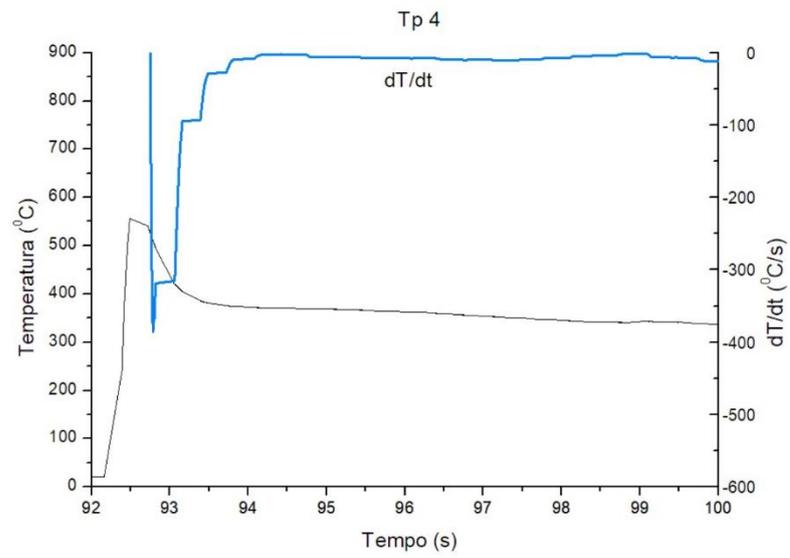


Figura 5.5 - LE1, Curva de resfriamento cavidade 4.

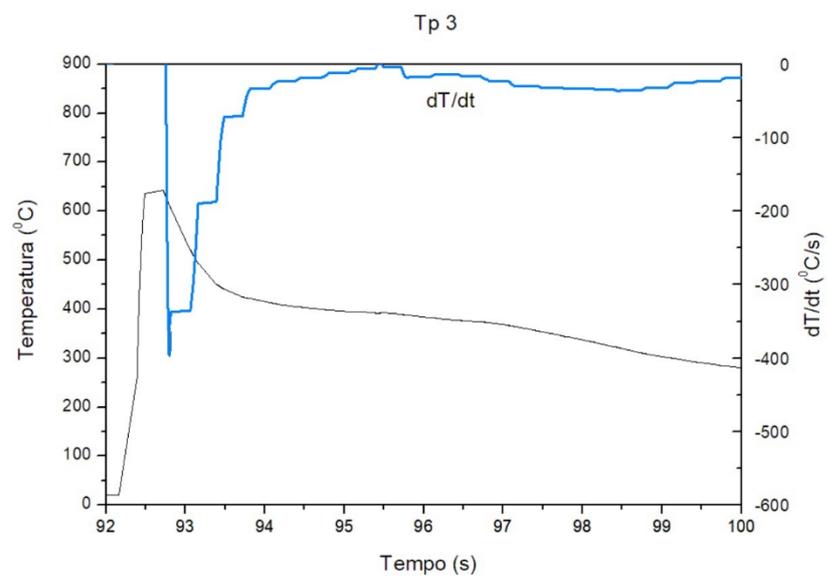


Figura 5.6 - LE1, Curva de resfriamento cavidade 3.

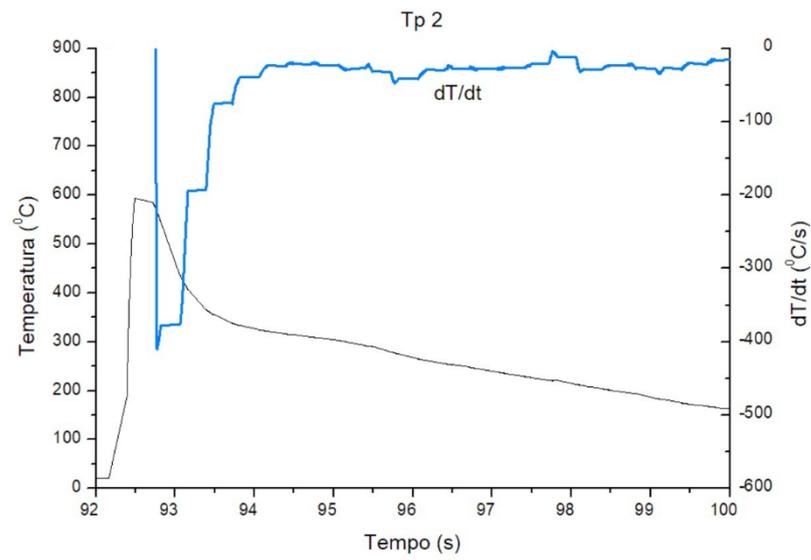


Figura 5.7 - LE1, Curva de resfriamento cavidade 2.

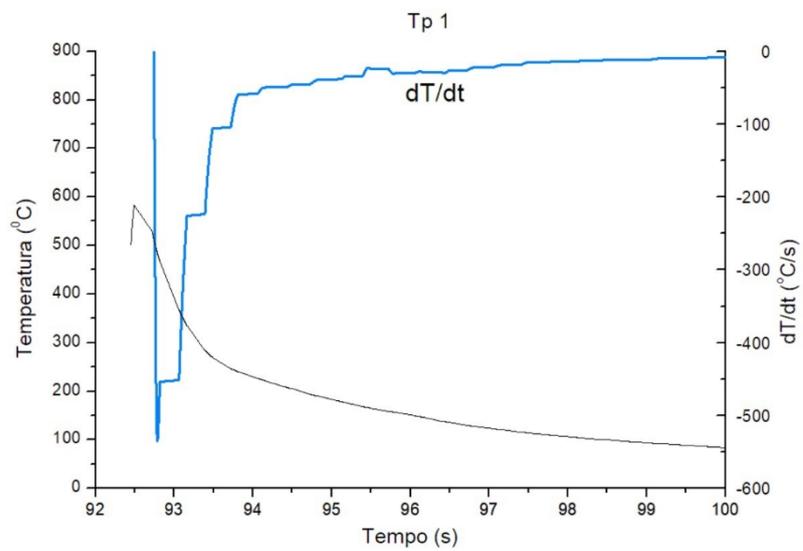


Figura 5.8 - LE1, Curva de resfriamento cavidade 1.

A Tabela 5.2, mostra as taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE1.

Tabela 5.2 - Taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE1.

Segmento de LE1	Taxa de resfriamento (°C/s)
06	370
05	390
04	395
03	400
02	410
01	540

### 5.1.3. Curvas de Resfriamento Lingote Escalonado 2 (LE2)

As Figuras de 5.9 a 5.14 mostram as seis curvas de resfriamento, a primeira derivada ( $dT/dt$ ) indica a taxa de resfriamento da respectiva curva.

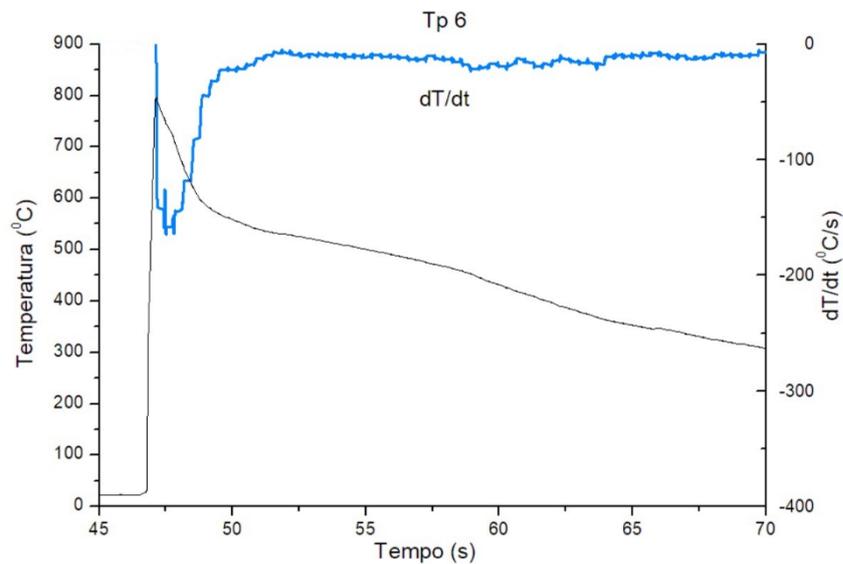


Figura 5.9 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 6.

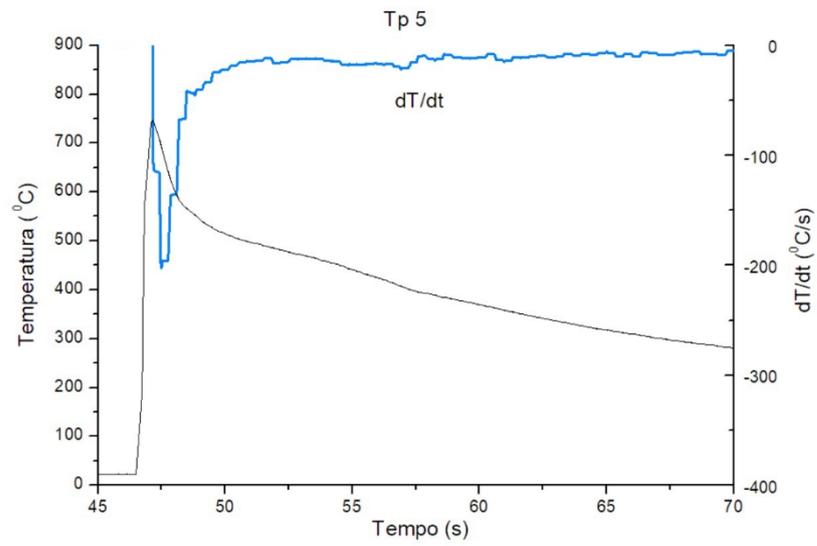


Figura 5.10 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 5.

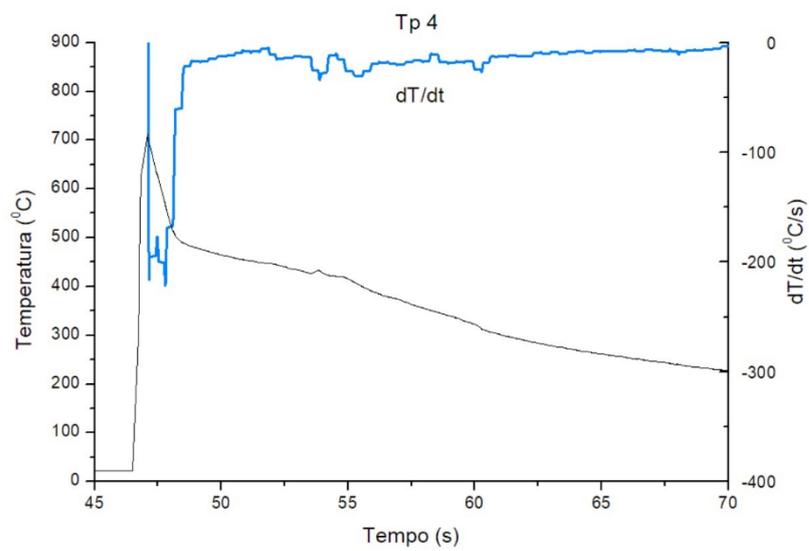


Figura 5.11 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 4.

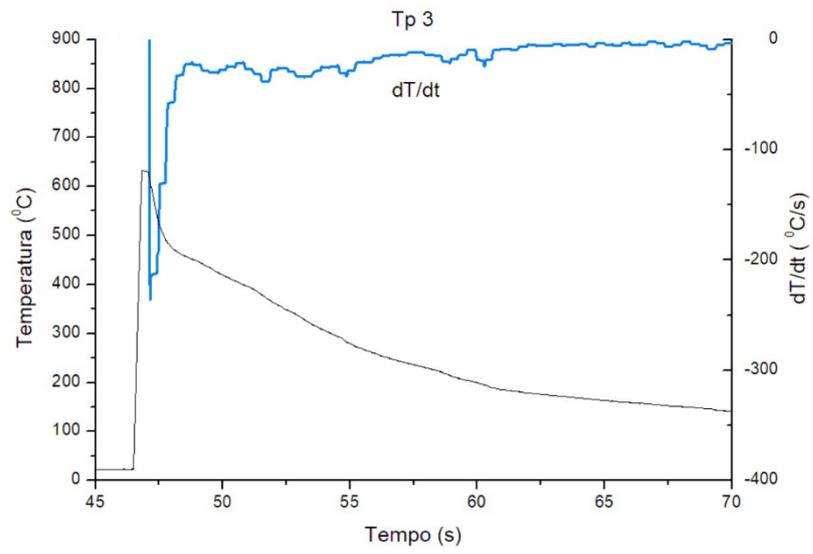


Figura 5.12 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 3.

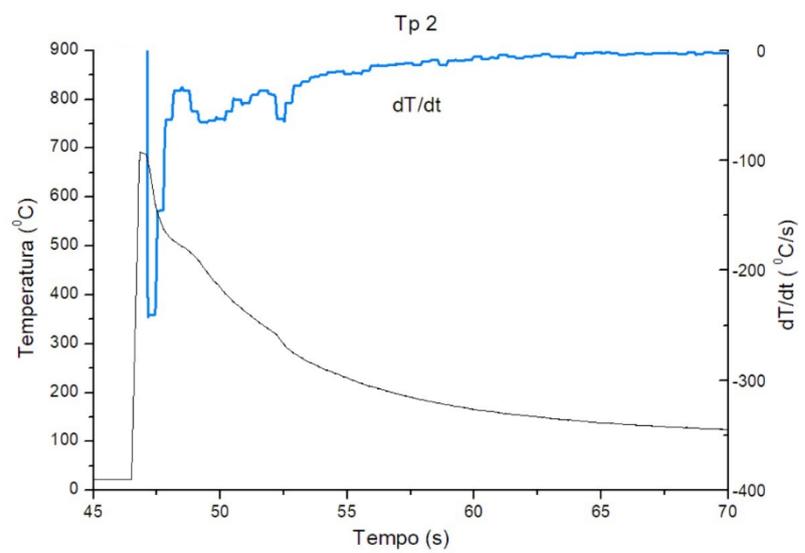


Figura 5.13 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 2.

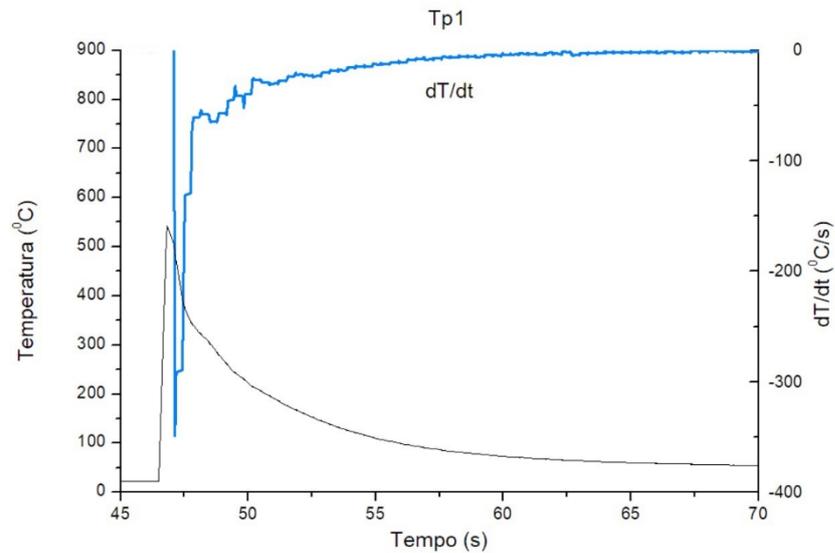


Figura 5.14 – LE2, Curva e taxa de resfriamento cavidade 1.

A Tabela 5.3 mostra as taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE2.

Tabela 5.3 - Taxas de resfriamento de cada segmento do lingote escalonado LE2.

Segmento LE2	Taxa resfriamento (°C/s)
06	170
05	200
04	225
03	230
02	242
01	350

Analisando as Tabelas 5.2 e 5.3, verificou-se que o molde escalonado foi efetivo em proporcionar taxas de resfriamento que variaram de 170 a 540°C/s, permanecendo dentro da faixa de  $10^2$  a  $10^6$ °C/s, conforme descrito na literatura (Holland-Moritz *et al.*, 1997), compatíveis com a formação de fase quasicristalina icosaédrica.

Observa-se que as taxas de resfriamento, neste presente estudo, decrescem do segmento 1 para o segmento 6 do molde escalonado como é esperado, conforme

resultados anteriores obtidos por Trivenõ et al. (2002) que obteve taxas que variaram de  $10^2$  a  $10^4$ °C/s, utilizando molde escalonado.

Taxas de resfriamento de  $10^2$ °C/s, são semelhantes às encontradas em estudos prévios realizados por Lee et al. (2001) e Suárez et al. (2011) para formação de fase quasicristalina icosaédrica em ligas Al- Cu- Fe.

A formação das fases na liga durante a solidificação depende das condições do processo. A solidificação lenta em estado de equilíbrio permite a formação das fases cristalinas ( $\lambda, \omega, \theta, \eta$  e  $x$ ) que coexistem com a fase  $\psi$  (IQC), enquanto que na solidificação rápida com taxas de resfriamento altas (a partir de  $10^2$ °C/s), algumas fases cristalinas são suprimidas, de acordo com Holland-Moritz et al. (1997), devido à dificuldade de nucleação destas fases durante a solidificação rápida.

Portanto, a identificação das fases foi realizada na curva de resfriamento em estado de equilíbrio da liga, pois devido ao processo lento de solidificação a sequência de formação de fases pode ser observada.

## 5.2. Microscopia Óptica (MO)

A seguir são mostradas as Figuras de 5.14 a 5.25 que apresentam as microestruturas do lingote escalonado LE1 e as Figuras de 5.26 a 5.37 mostram as microestruturas pertencentes ao lingote escalonado LE2.

As amostras foram solidificadas nas cavidades de 1 a 6 do ME e preparadas de acordo com o esquema da Figura 4.9, sendo analisadas de acordo com o descrito no tópico 4.5, lembrando que a temperatura de vazamento é de 960°C com a bacia de vazamento e o molde a temperatura ambiente, o ataque é feito com ácido fluorídrico à 5% (Coutinho, 1980) e o aumento utilizado é de 500x. As eventuais diferenças de brilho

e contraste entre as imagens, são devidas a própria característica do resfriamento e também da forma como as amostras foram atacadas pelo reagente químico.

As amostras solidificadas nas cavidades 5 e 6 de LE1 e nas cavidades 4, 5 e 6 de LE2 não apresentam a formação de estruturas pentagonais (observadas por esta técnica), provavelmente devido ao fato de que nestas cavidades, onde há uma menor taxa de resfriamento, há menor quantidade de fase IQC (Lee *et al.*, 2001) e o aumento utilizado nesta técnica não permite a visualização destas estruturas.

As amostras solidificadas a partir cavidades 4, 3, 2 e 1 de LE1 e cavidades 3, 2 e 1 de LE2, começam a apresentar as estruturas pentagonais, relacionadas a um aumento nas taxas de resfriamento, e ao aumento da fase IQC, foi relatado que estruturas pentagonais são típicas de fase IQC (Gayle *et al.*, 1992; Boncina; Zupanic, 2016).

Foi observado que todas as amostras apresentam microestrutura facetada retangular coerente com resultados de estudos anteriores (Pereira, 2006; Trivenõ *et al.*, 2002) correspondente a seções transversais de dendritas facetada, a formação interdendrítica é de forma lamelar. Nas regiões de maior taxa de resfriamento, aparecem precipitados pentagonais e estruturas aciculares (Trivenõ *et al.*, 2002), isso indica que estes precipitados são formados nas taxas de resfriamento mais elevadas. As regiões interdendríticas diminuem a medida que as taxas de resfriamento aumentam. A Figura 5.17 mostra microestrutura bastante similar a observada por Lee *et al.*, (2001) onde há uma transição da morfologia plana para a lamelar, conforme o autor esta estrutura corresponde a fase  $\lambda$ .

Observa-se que há diferentes aspectos microestruturais da cavidade 6 para a cavidade 1, tanto em LE1 como em LE2, à medida que a taxa de resfriamento aumenta, mais refinados são os grãos (Lee *et al.*, 2001; Trivenõ *et al.*, 2002; Pereira, 2008), há também maior formação de estruturas pentagonais (Rosas; Reyes-Gasga; Pérez, 2007) que na literatura correspondem a fase IQC (Gayle *et al.*, 1997; Passos, 2006).

As fases identificadas nas micrografias ópticas correspondem as fases citadas em estudos anteriores (Suarez *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2001), sendo estas identificações feitas por similaridade.

### 5.2.1. Microscopia Óptica Lingote Escalonado 1 (LE 1)

Figuras de 5.15 a 5.26.

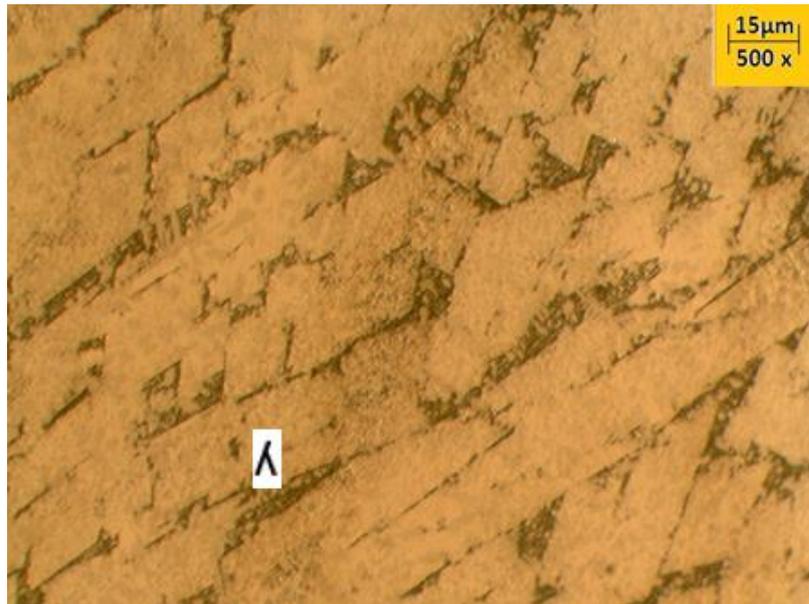


Figura 5.15 – LE1, Amostra cavidade 6, região central.

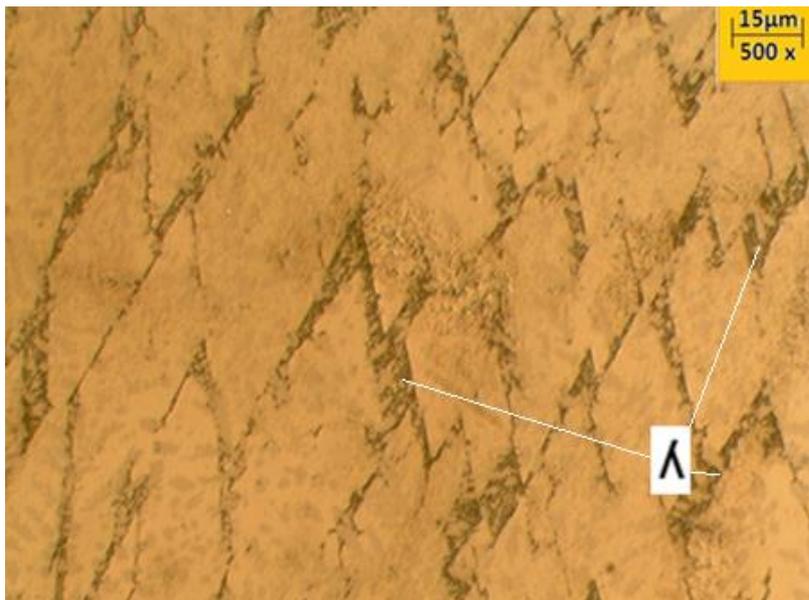


Figura 5.16– LE1, Amostra cavidade 6, região periférica

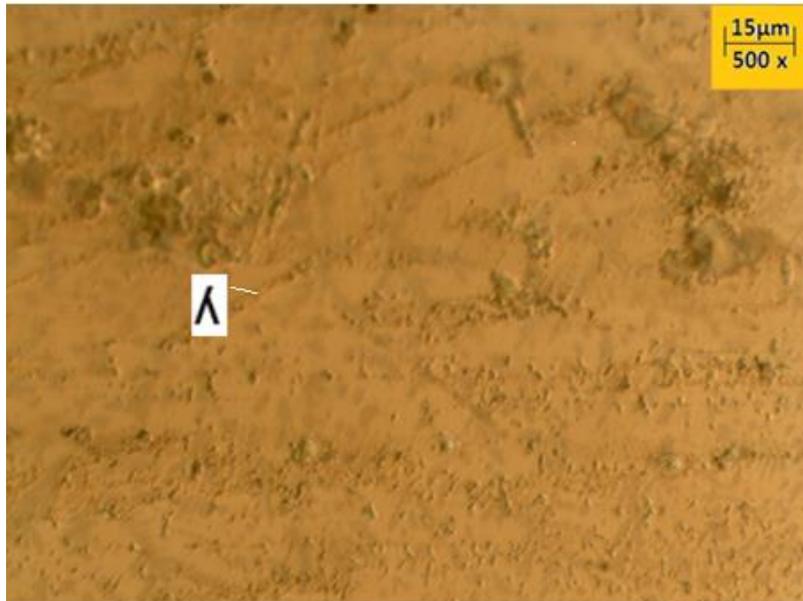


Figura 5.17 – LE 1, Amostra cavidade 5, região central.

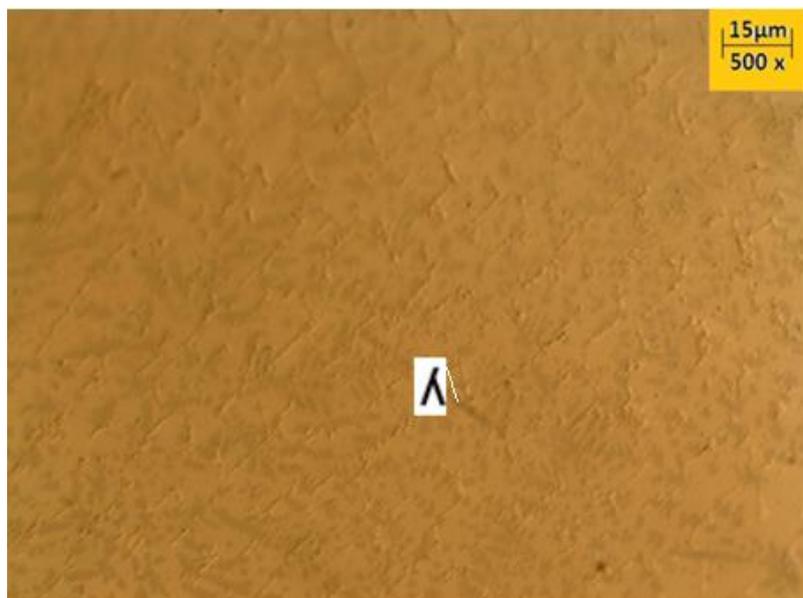


Figura 5.18 - LE 1, Amostra cavidade 5, região periférica.

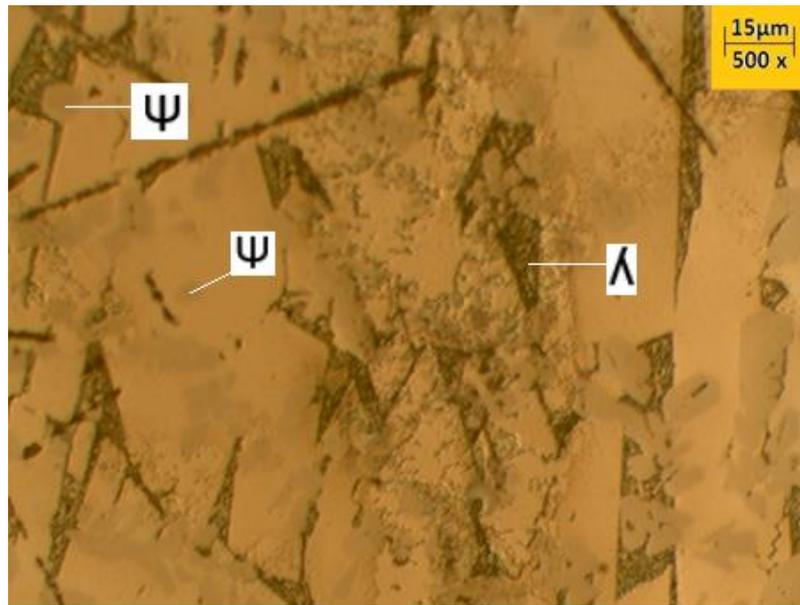


Figura - 5.19 - LE 1, Amostra cavidade 4, região central.

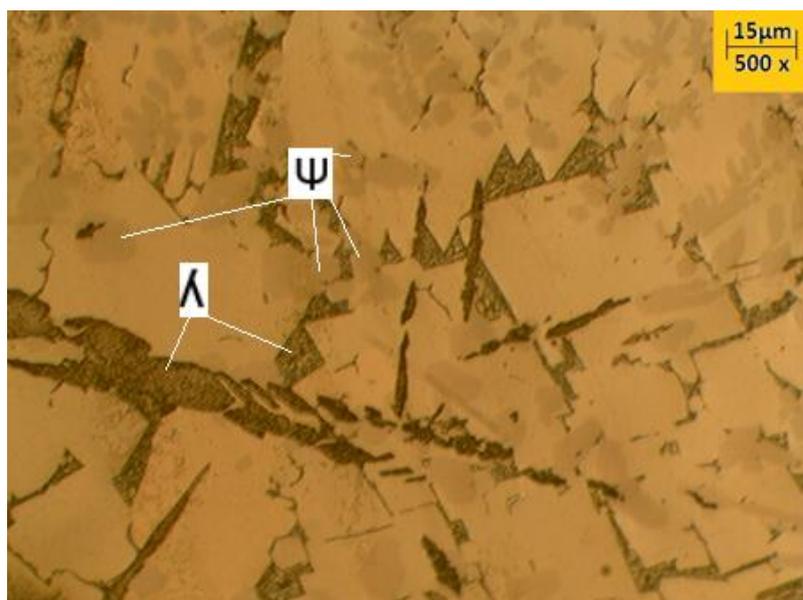


Figura 5.20. – LE 1, Amostra cavidade 4, região periférica.

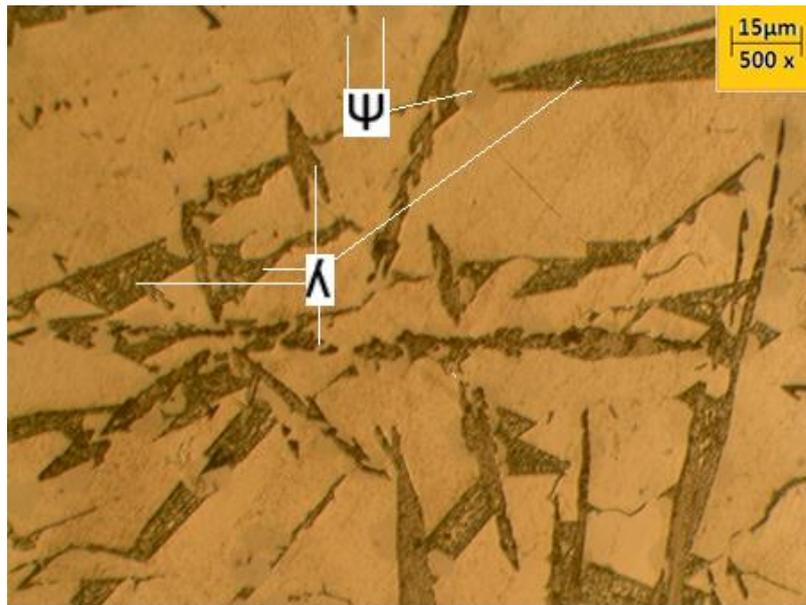


Figura 5.21 – LE 1, Amostra cavidade 3, região central.

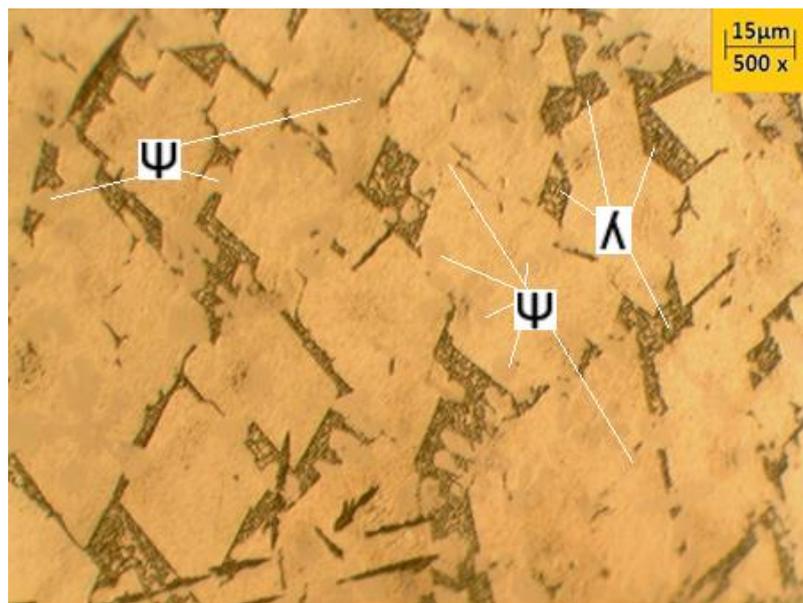


Figura 5.22 – LE 1, Amostra cavidade 3, região periférica.

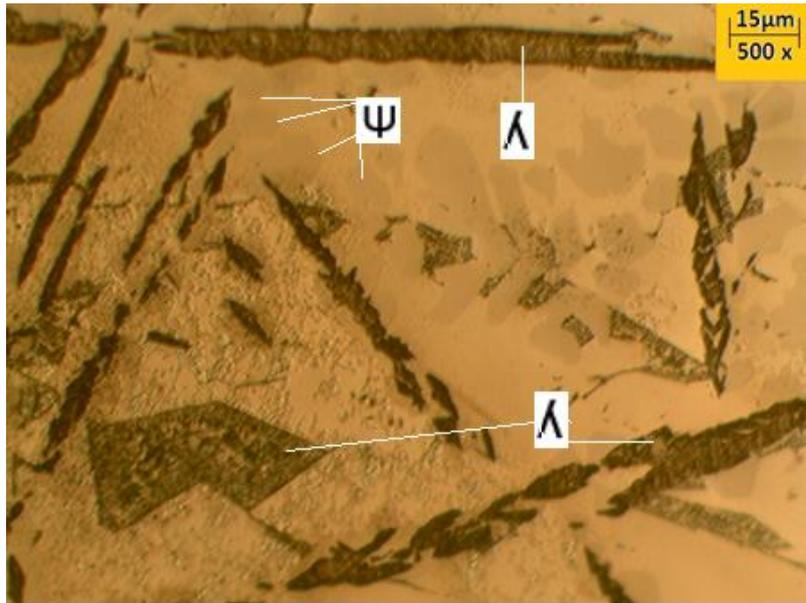


Figura 5.23 – LE 1, Amostra cavidade 2, região central.

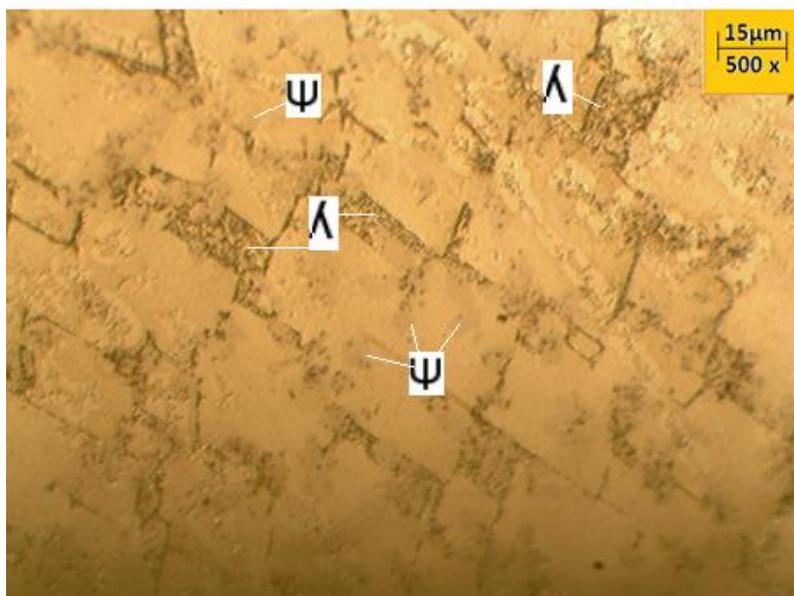


Figura 5.24 – LE 1, Amostra cavidade 2, região periférica.

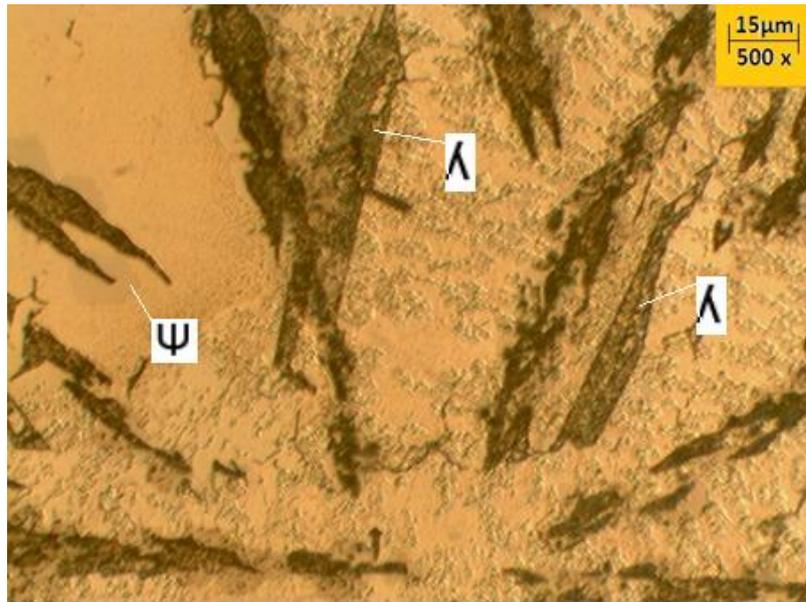


Figura 5.25– LE 1, Amostra cavidade 1, região central.

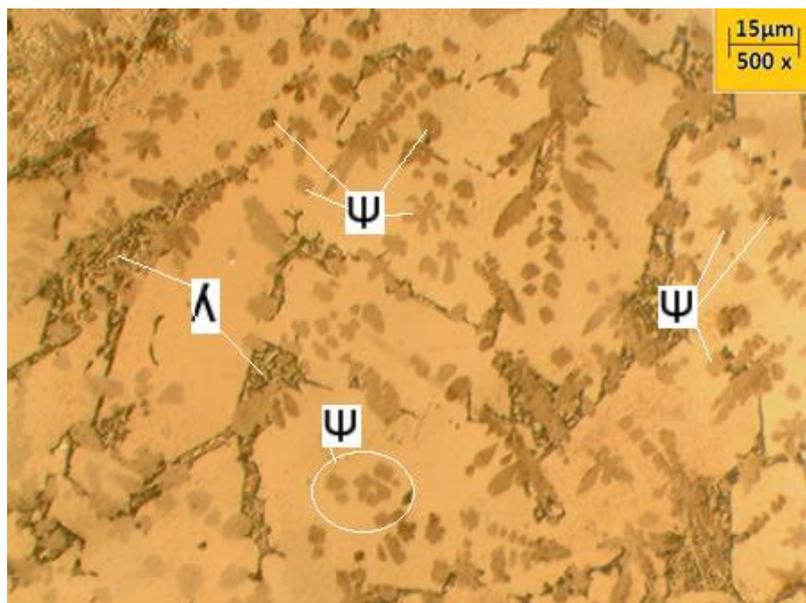


Figura 5.26 – LE 1, Amostra cavidade 1, região periférica.

### 5.2.2. Microscopia Óptica Lingote Escalonado 2 (LE 2)

Figuras de 5.27a 5.38.

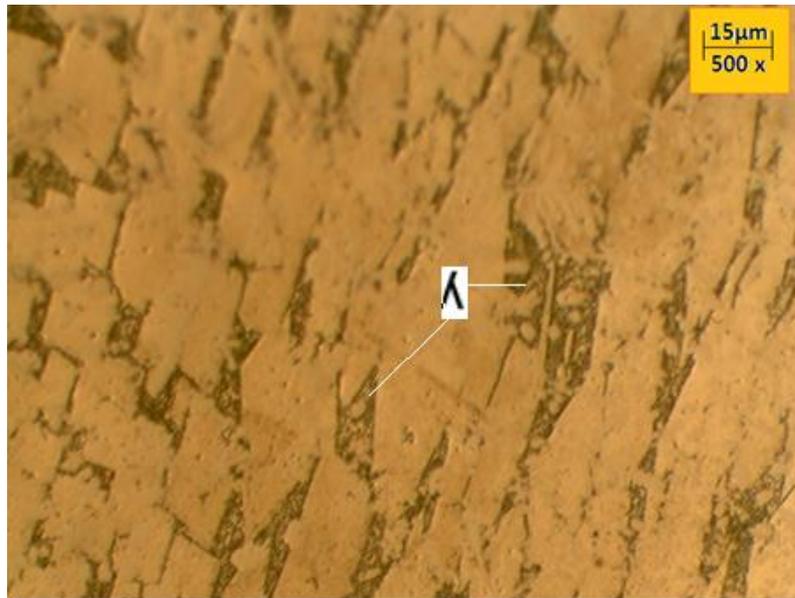


Figura 5.27 – LE 2, Amostra cavidade 6, região central.

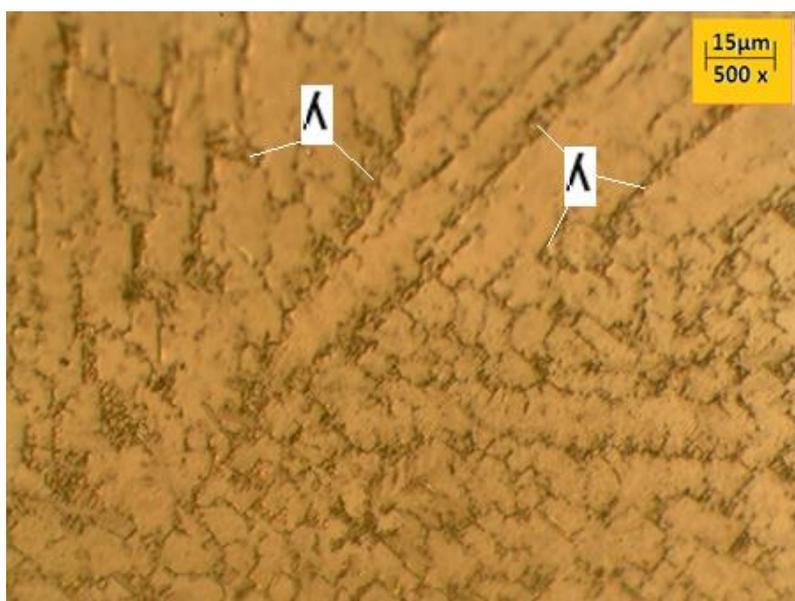


Figura 5.28 – LE 2, Amostra cavidade 6, região periférica.

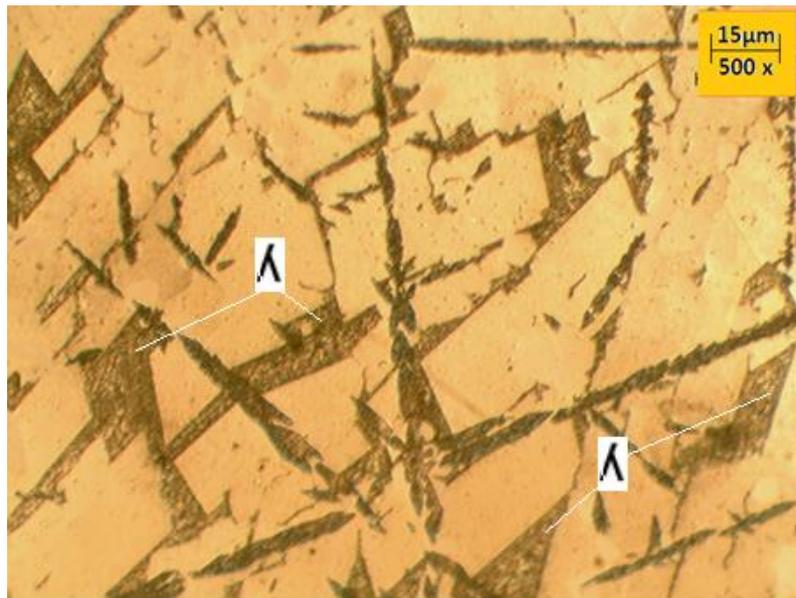


Figura 5.29 – LE 2, Amostra cavidade 5, região central.

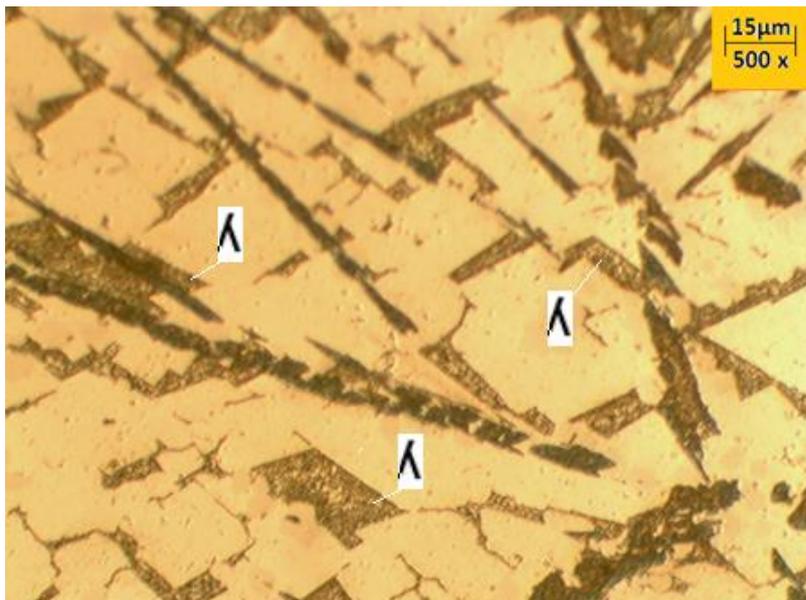


Figura 5.30. – LE 2, Amostra cavidade 5, região periférica.

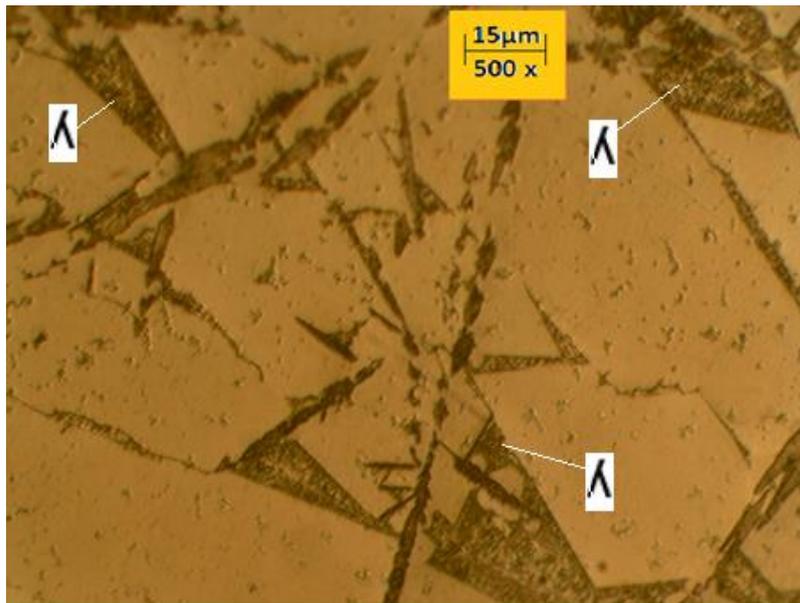


Figura 5.31 – LE 2, Amostra cavidade 4, região central.

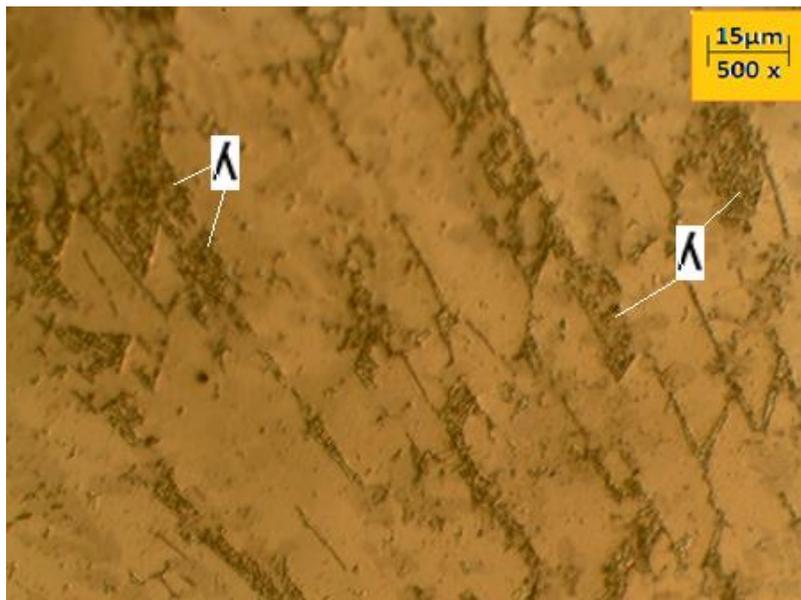


Figura 5.32 – LE 2, Amostra cavidade 4, região periférica.

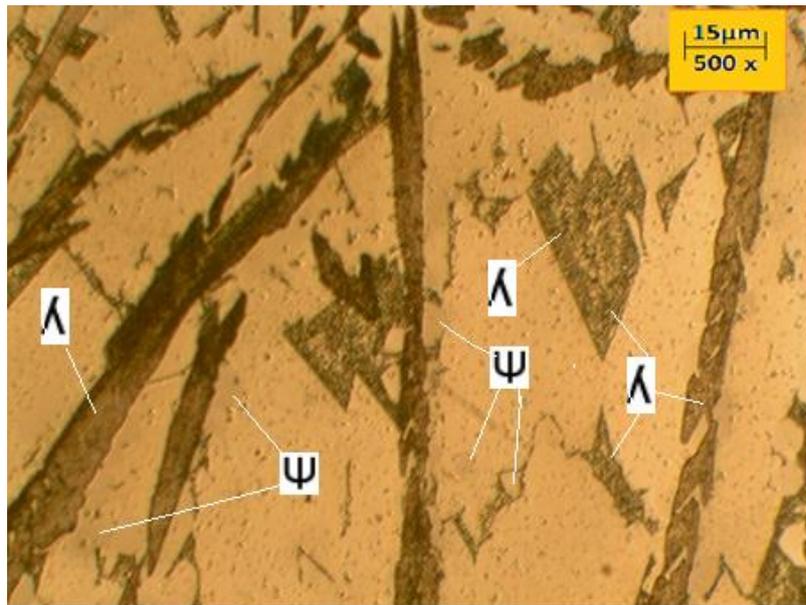


Figura 5.33 – LE 2, Amostra cavidade 3, região central.

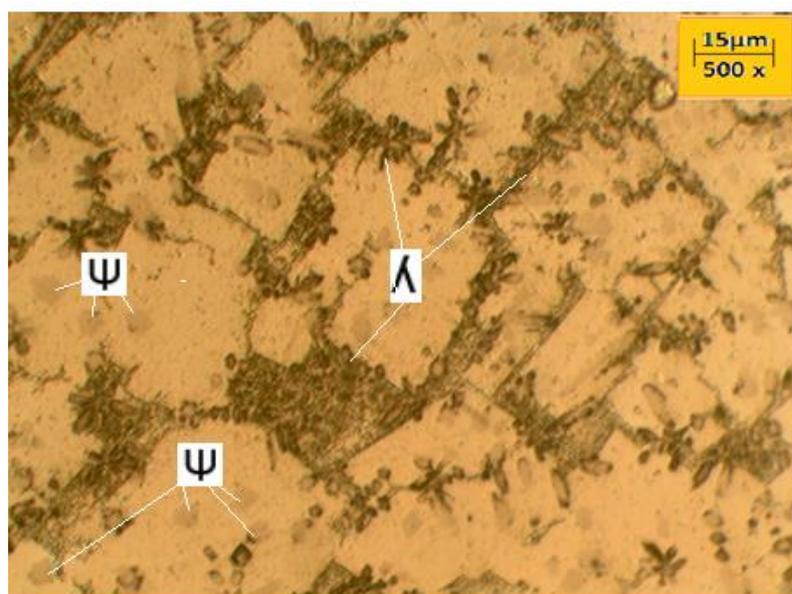


Figura 5.34 – LE 2, Amostra cavidade 3, região periférica.

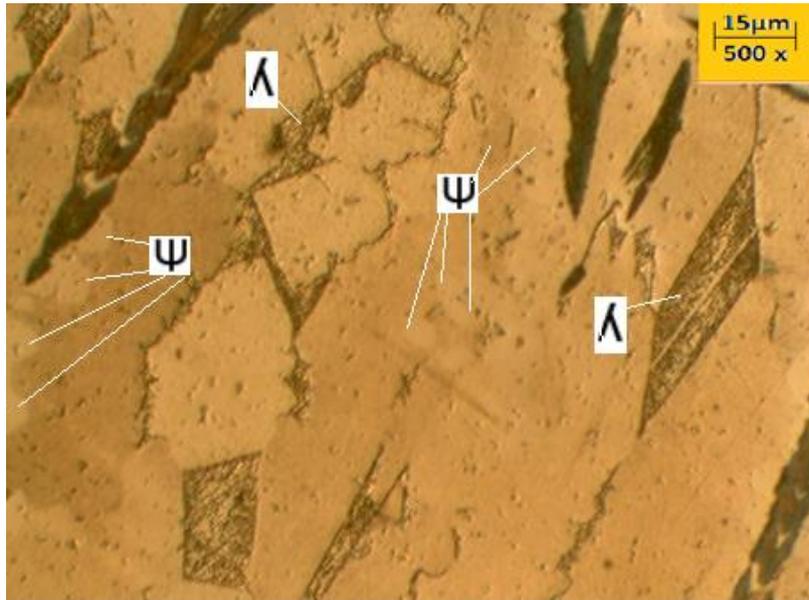


Figura 5.35 – LE 2, Amostra cavidade 2, região central.

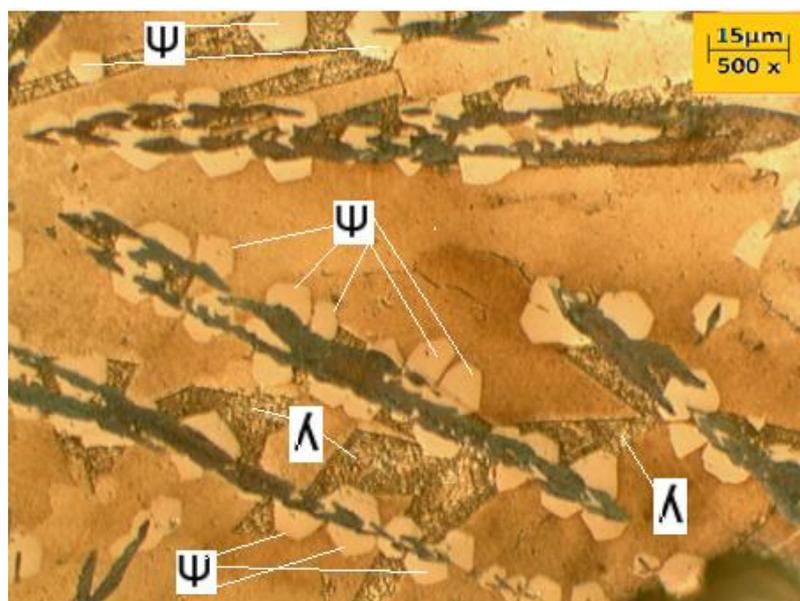


Figura 5.36 – LE 2, Amostra cavidade 2, região periférica.

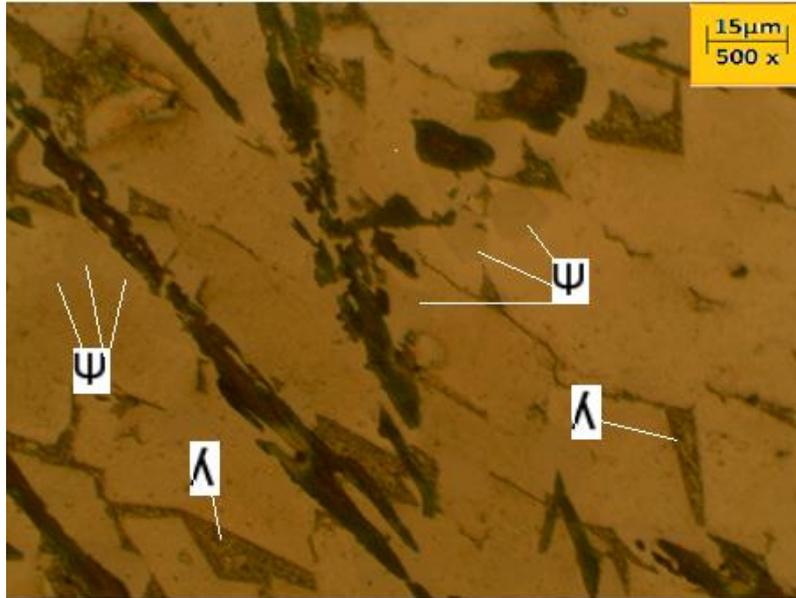


Figura 5.37 – LE 2, Amostra cavidade 1, região central.

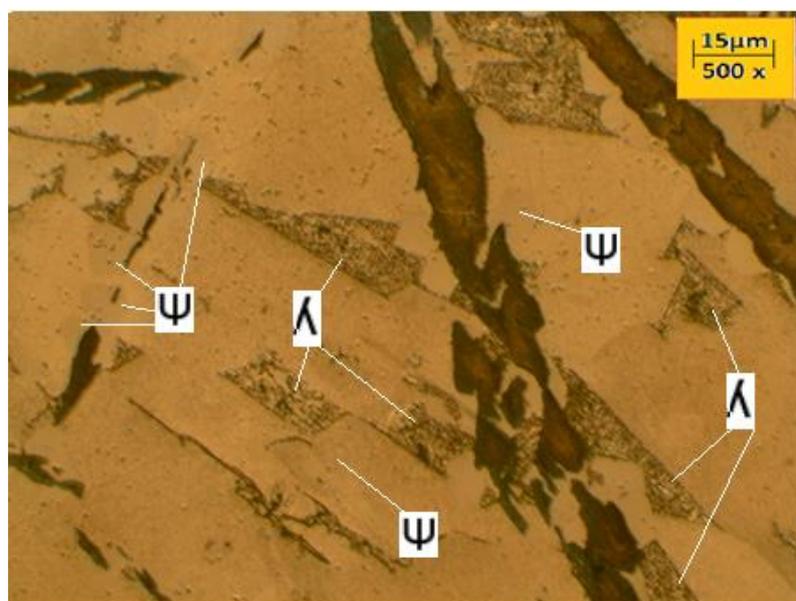


Figura 5.38 – LE 2, Amostra cavidade 1, região periférica.

### 5.3. Análise Micrográfica por MEV/EDS

No presente trabalho, conforme a metodologia abordada em 4.5., por meio da técnica de elétrons retroespalhados ou “*backscattering electron*” (BSE), usando um aumento de 5000x e analisando-se por meio de EDS as imagens, foram observados alguns pontos de interesse.

As imagens adquiridas nas amostras são mostradas nas Figuras de 5.39 a 5.50 que apresentam as imagens do lingote escalonado (LE) 1 e nas Figuras de 5.51 a 5.62 que apresentam as imagens pertencentes ao lingote escalonado (LE) 2. Além disso, são apresentadas as composições químicas dos pontos (*spots*) enumerados nas imagens, na forma de Tabelas, por análise de EDS.

Observando as imagens do MEV foram encontradas, nas cavidades com menor taxa de resfriamento, regiões com facetas retangulares, em LE1 nas Figuras: 5.40, 5.41, 5.42, 5.43 e 5.44., em LE2 nas Figuras: 5.51, 5.52, 5.53 e 5.55 conforme previsto em estudos anteriores (Pereira, 2008; Trivenõ *et al.*, 2002).

Com o acréscimo da taxa de resfriamento, além de facetas e agulhas (Trivenõ *et al.*, 2002) há a presença de precipitados pentagonais conforme Figuras LE1: 5.45, 5.46, 5.47, 5.49 e nas Figuras do LE2 5.57, 5.58, 5.59, 5.60 e 5.61, característicos de fase quasicristalina icosaédrica (Gayle *et al.*, 1992).

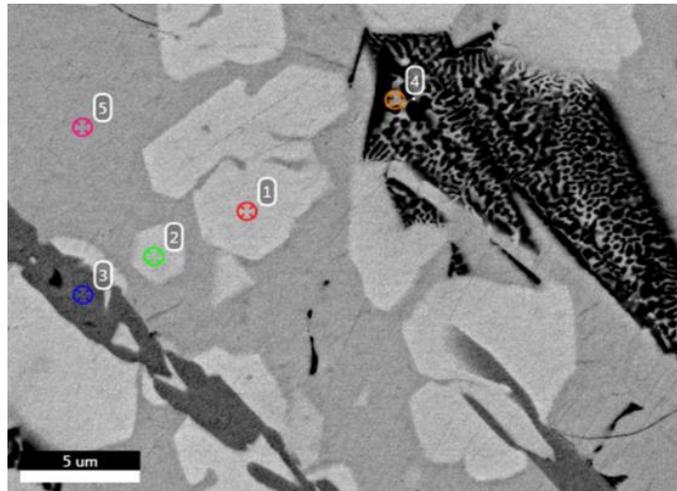
Com base nas análises de EDS, pode-se chegar à conclusão que as áreas interdendríticas tem composição mais rica em alumínio. As regiões das facetas retangulares são uma mescla de ferro, cobre e alumínio, predominando o cobre (Trivenõ *et al.*, 2002).

A região dos precipitados pentagonais e as agulhas (região acicular) são mais ricas em ferro em sua formação (Suárez *et al.*, 2011). Os achados são coerentes com

os descritos anteriormente na literatura (Rosas; Reyes-Gasga; Pérez, 2007; Pereira, 2008; Lee *et al.*, 2001; Jamishidi *et al.*, 2016).

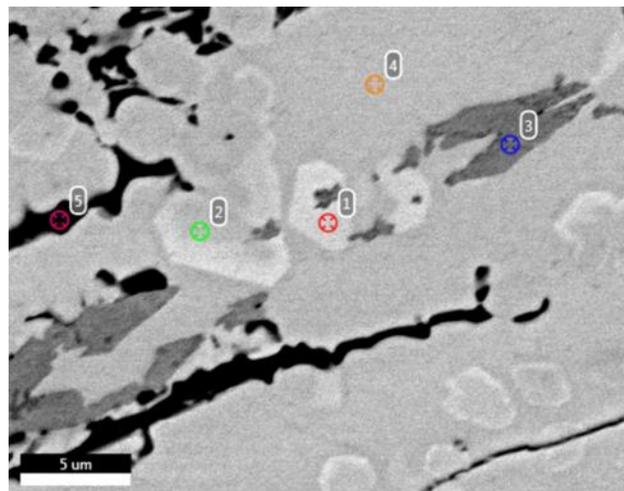
### 5.3.1 – MEV/EDS Lingote Escalonado 1 (LE1)

Figuras de 5.39 a 5.50



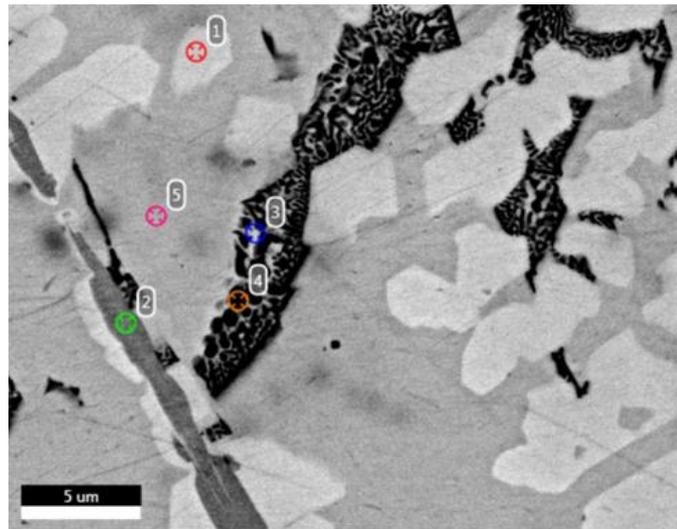
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Pesc	% Atm	% Peso	% Atm						
Al	44.52	64.67	47.31	67.59	57.98	74.68	64.31	80.87	48.09	68.51
Fe	12.99	9.11	5.22	3.61	31.08	19.34	1.06	0.64	0.98	0.68
Cu	42.49	26.21	47.47	28.80	10.94	5.98	34.64	18.49	50.92	30.81

Figura 5.39 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região central.



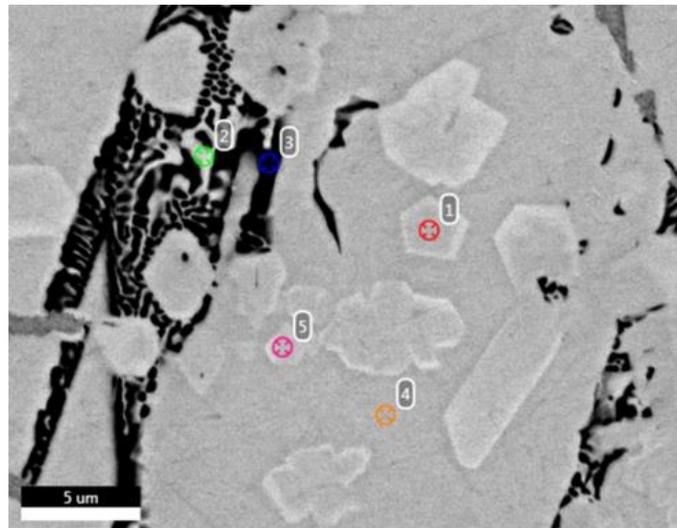
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Pesc	% Atm	% Peso	% Atm						
Al	46.83	66.72	46.06	66.52	48.79	69.06	47.88	68.34	47.60	68.10
Fe	13.33	9.17	13.74	9.58	1.94	1.33	0.81	0.56	0.83	0.58
Cu	39.84	24.10	2.02	0.48	49.26	29.61	51.31	31.10	51.56	31.32

Figura 5.40 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região periférica.



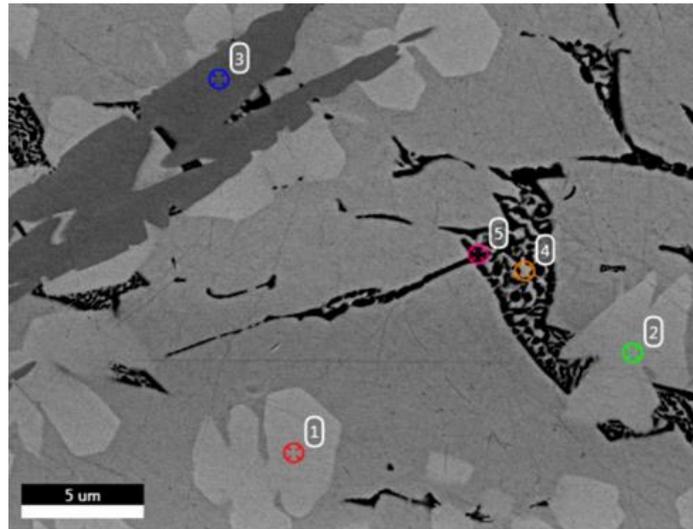
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		Spot 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm
Al	45.53	65.69	57.64	74.72	66.15	82.12	68.73	83.74	47.81	68.29
Fe	11.07	7.71	25.78	16.15	0.50	0.30	1.23	0.73	0.73	0.51
Cu	43.41	26.59	16.58	9.13	33.34	17.57	30.03	15.54	51.46	31.21

Figura 5.41 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região central.



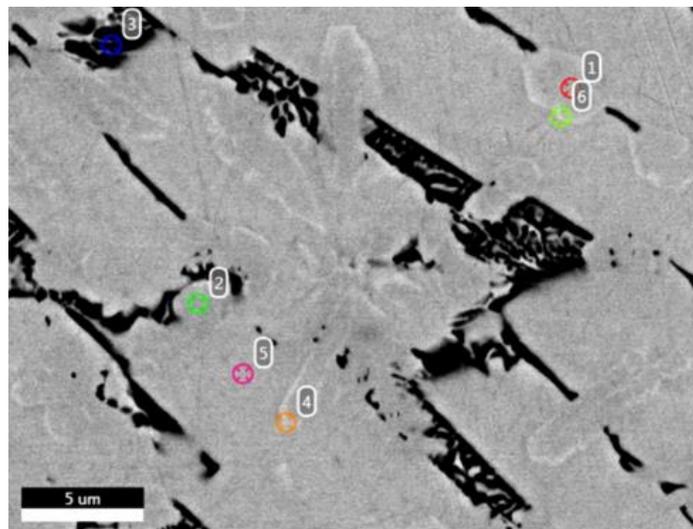
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	48.62	68.05	57.47	76.06	72.73	86.23	47.77	68.24	48.30	68.01
Fe	17.24	11.66	0.49	0.31	0.58	0.33	0.86	0.60	13.10	8.91
Cu	34.15	20.29	42.04	23.63	26.69	13.44	51.37	31.16	38.60	23.08

Figura 5.42 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região periférica.



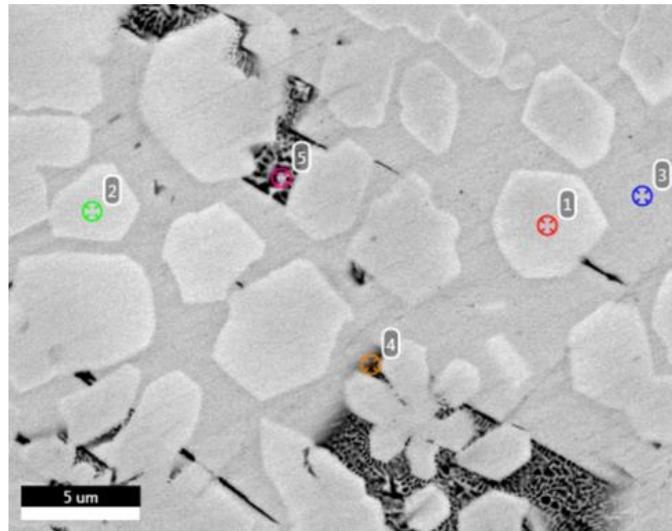
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	64.28	80.33	67.86	82.85	72.12	84.63	81.04	90.91	79.10	89.84
Fe	9.77	5.90	6.85	4.04	21.49	12.18	0.86	0.46	1.27	0.70
Cu	25.95	13.77	25.29	13.11	6.39	3.18	18.10	8.62	19.63	9.47

Figura 5.43 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região central.



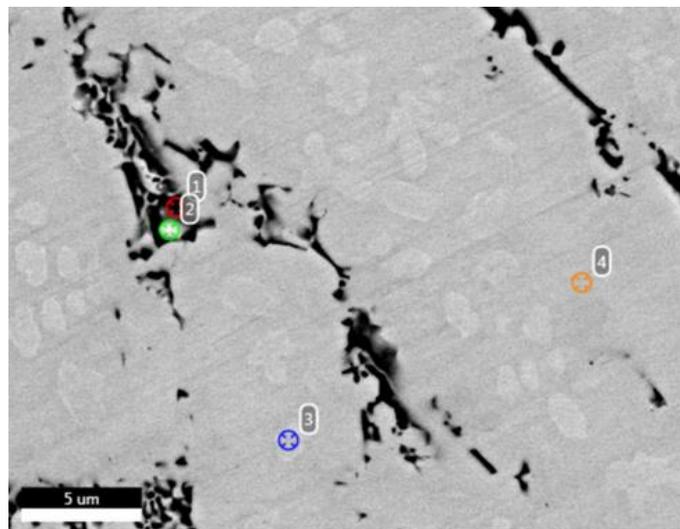
	ponto 01		ponto 02		Spot 03		ponto 04		ponto 05		ponto 06	
Elemento	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm
Al	47.05	66.64	47.90	67.31	68.00	83.19	44.93	65.70	46.16	66.78	45.79	66.49
Fe	18.27	12.50	19.44	13.20	2.51	1.48	1.11	0.78	1.75	1.22	0.94	0.66
Cu	34.68	20.86	32.66	19.49	29.50	15.32	53.96	33.51	52.08	31.99	53.27	32.85

Figura 5.44 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região periférica.



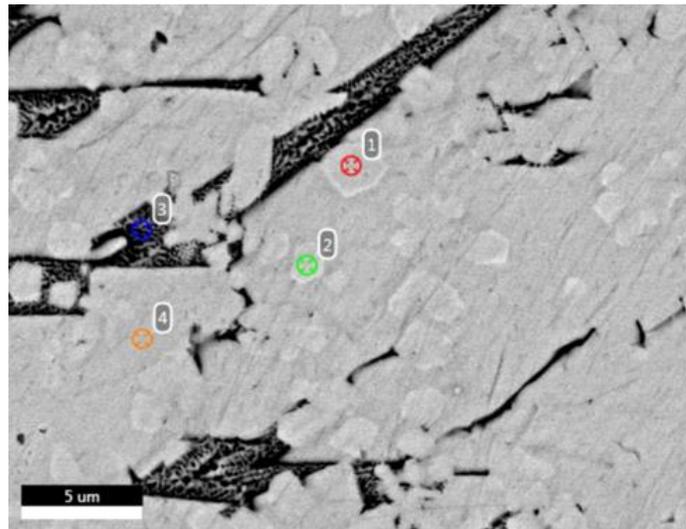
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	44.37	64.28	42.67	62.79	45.24	66.00	55.29	73.73	62.62	79.65
Fe	17.74	12.41	16.12	11.46	0.82	0.58	12.12	7.81	2.14	1.32
Cu	37.89	23.31	41.21	25.75	53.94	33.42	32.59	18.46	35.23	19.03

Figura 5.45 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região central



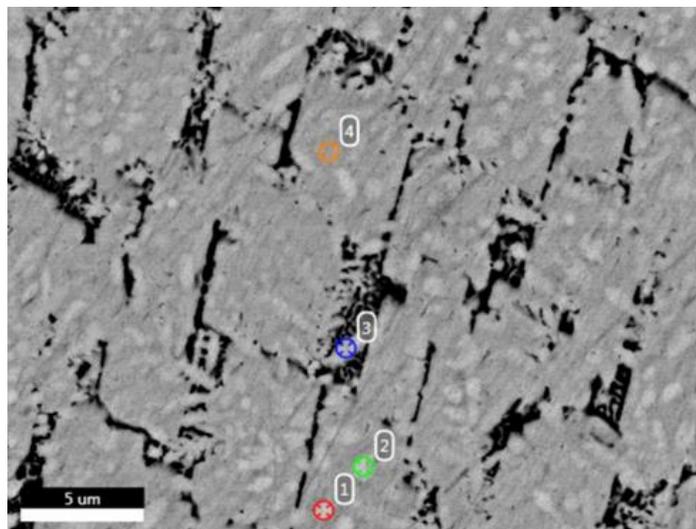
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04	
Elemento	% Peso	% Atm						
Al	65.89	81.94	57.46	75.88	45.31	65.26	46.44	66.48
Fe	0.67	0.40	3.35	2.14	15.41	10.72	11.61	8.03
Cu	33.44	17.66	39.19	21.98	39.28	24.02	41.95	25.50

Figura 5.46– LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região periférica.



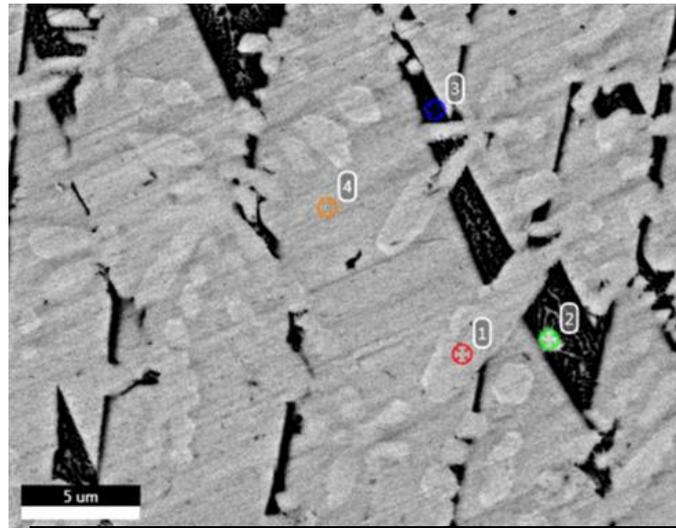
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04	
Elemento	% Peso	% Atm						
Al	49.64	68.95	50.00	69.55	67.58	83.02	49.78	69.40
Fe	16.67	11.49	11.37	7.64	1.03	0.61	10.67	7.19
Cu	33.68	19.87	38.63	22.81	31.39	16.37	39.55	23.41

Figura 5.47 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região central.



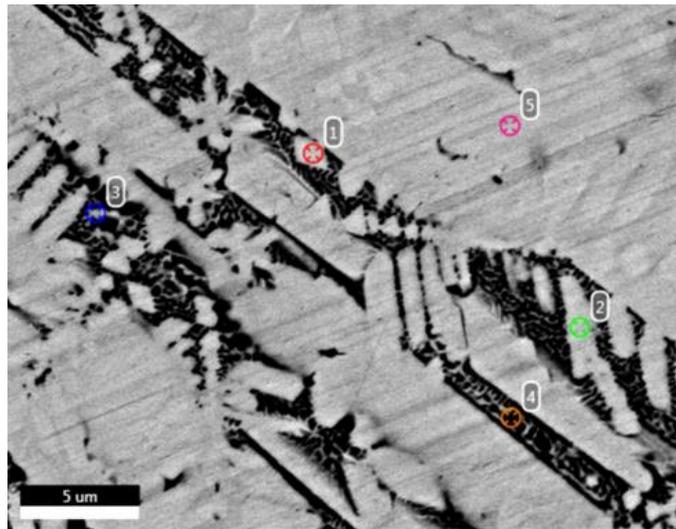
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04	
Elemento	% Peso	% Atm						
Al	49.35	69.28	49.24	68.99	60.54	78.00	48.91	68.91
Fe	6.40	4.34	9.97	6.75	5.46	3.40	6.46	4.40
Cu	44.25	26.38	40.79	24.26	34.01	18.61	44.62	26.69

Figura 5.48 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região periférica.



	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04	
Elemento	% Peso	% Atm						
Al	49.46	68.78	50.07	70.05	49.77	69.91	55.73	74.47
Fe	16.86	11.33	3.50	2.37	1.56	1.06	5.18	3.34
Cu	33.68	19,89	46.42	27.58	48.66	29.03	39.09	22.18

Figura 5.49 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região central.



	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	53.23	72.00	53.72	72.90	63.74	80.38	53.70	73.16	48.96	69.27
Fe	14.31	9.35	5.33	3.49	2.73	1.66	0.69	0.45	0.88	0.60
Cu	32.46	18.65	40.95	23.60	33.53	17.96	45.61	26.38	50.16	30.13

Figura 5.50 – LE 1, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região periférica.

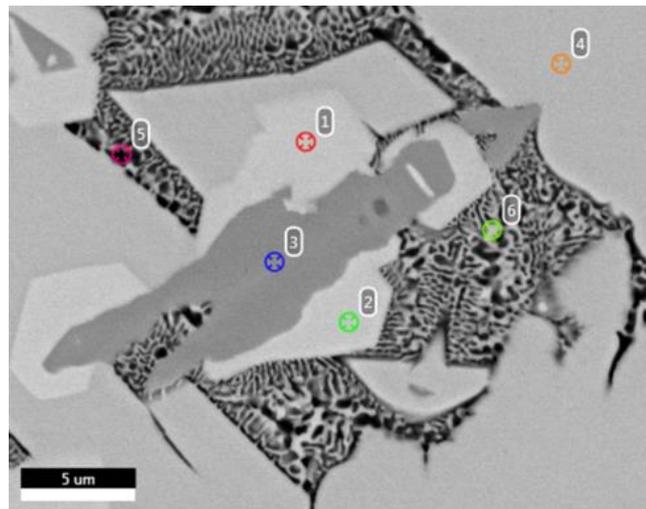
Observando-se as amostras do LE1, por meio da análise de EDS, relacionou-se as fases de interesse encontradas, em cada cavidade no ponto indicado, conforme mostrado na Tabela 5.4, fases encontradas em LE1.

Tabela 5.4 – Fases encontradas em LE1

Figura	Cavidade	Ponto	Fase
5.39	6	1	$\omega$
5.39	6	3	$\lambda$
5.40	6	1	$\omega$
5.41	5	2	$\lambda$
5.42	5	1	$\Psi$
5.42	5	5	$\omega$
5.44	4	1 e 2	$\Psi$
5.45	3	1 e 2	$\Psi$
5.46	3	3	$\Psi$
5.46	3	4	$\omega$
5.47	2	1	$\Psi$
5.47	2	2	$\omega$
5.49	1	1	$\Psi$

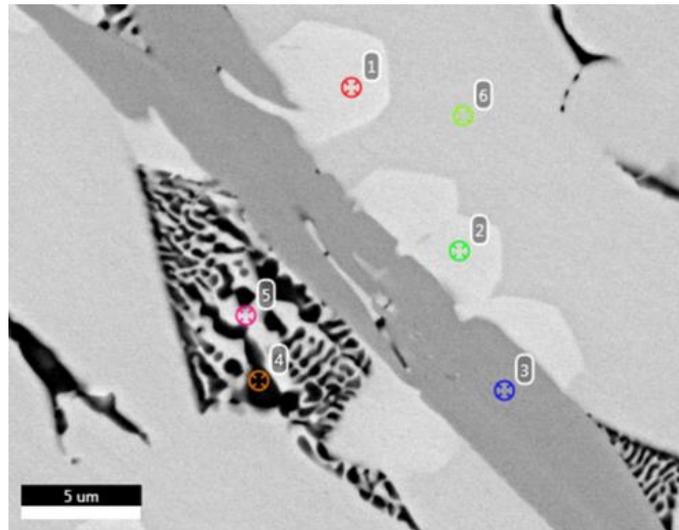
### 5.3.2. MEV/EDS Lingote Escalonado 2 (LE 2)

Figuras 5.51 a 5.62.



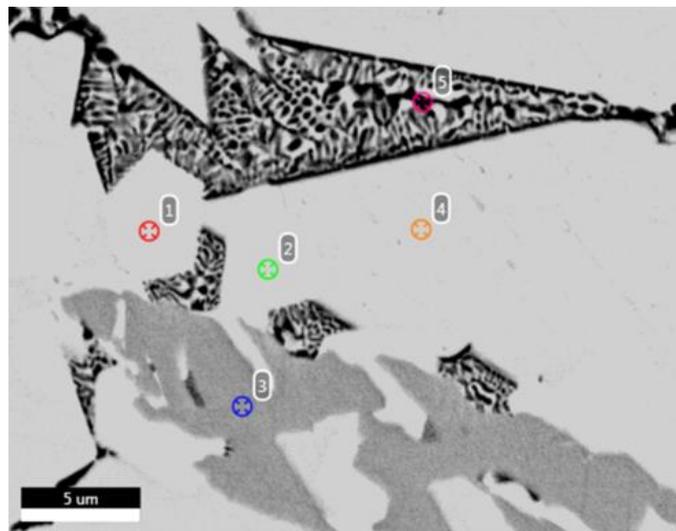
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05		ponto 06	
Elemento	% Peso	% Atm										
Al	46.68	66.58	47.16	67.02	59.17	75.55	49.51	69.76	83.10	92.01	64.81	81.21
Fe	13.55	9.33	13.27	9.11	30.92	19.07	0.44	0.30	0.64	0.34	0.92	0.56
Cu	39.77	24.09	39.56	23.87	9.91	5.37	50.05	29.94	16.26	7.65	34.26	18.23

Figura 5.51 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região central.



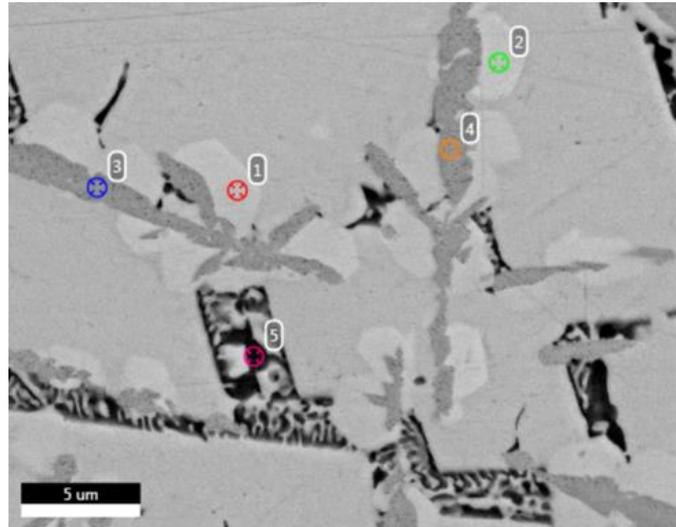
Elemento	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05		ponto 06	
	% Peso	% Atm										
Al	46.90	66.76	47.42	67.21	58.30	74.93	86.58	93.75	58.98	77.17	49.82	70.00
Fe	13.61	9.36	13.75	9.41	30.70	19.07	1.27	0.67	0.59	0.37	0.83	0.56
Cu	39.50	23.88	38.83	23.37	11.00	6.00	12.15	5.59	40.43	22.46	49.35	29.44

Figura 5.52 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 6, região periférica.



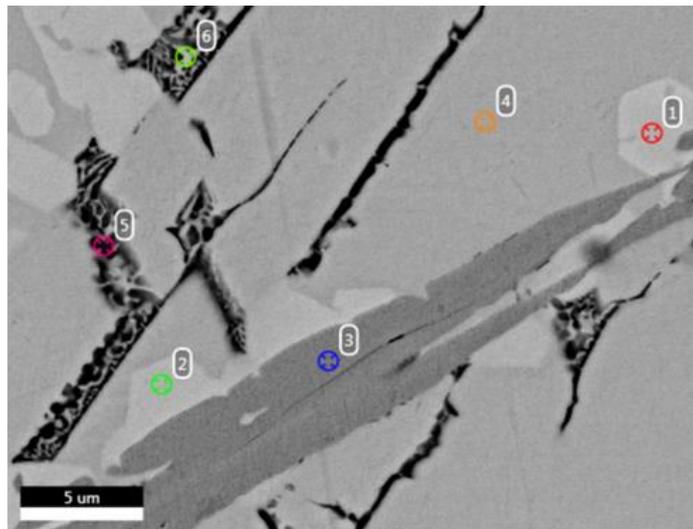
Elemento	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
	% Peso	% Atm								
Al	41.31	61.55	43.60	63.75	53.90	71.39	44.91	65.70	63.77	80.53
Fe	15.09	10.86	14.32	10.12	34.65	22.17	0.81	0.57	0.65	0.40
Cu	43.61	27.59	42.08	26.13	11.45	6.44	54.28	33.72	35.58	19.08

Figura 5.53 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região central.



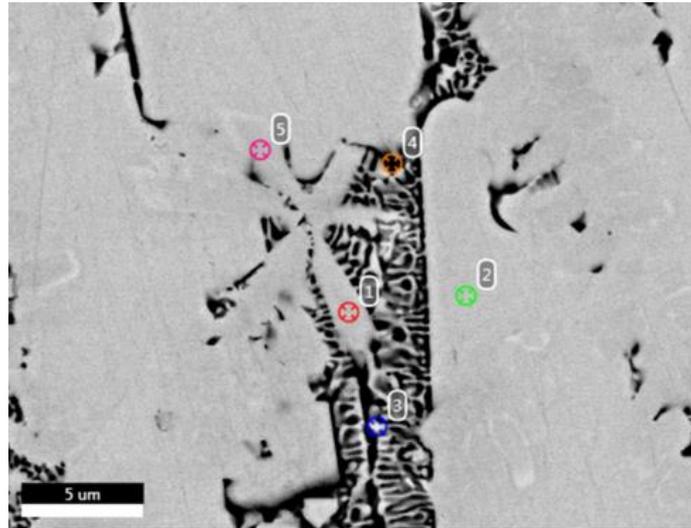
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	42.49	62.69	42.27	62.47	48.22	67.08	51.29	69.93	72.57	86.13
Fe	14.82	10.57	15.02	10.73	28.75	19.32	23.48	15.46	0.72	0.41
Cu	42.69	26.75	42.71	26.80	23.03	13.60	25.24	14.61	26.71	13.46

Figura 5.54 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 5, região periférica.



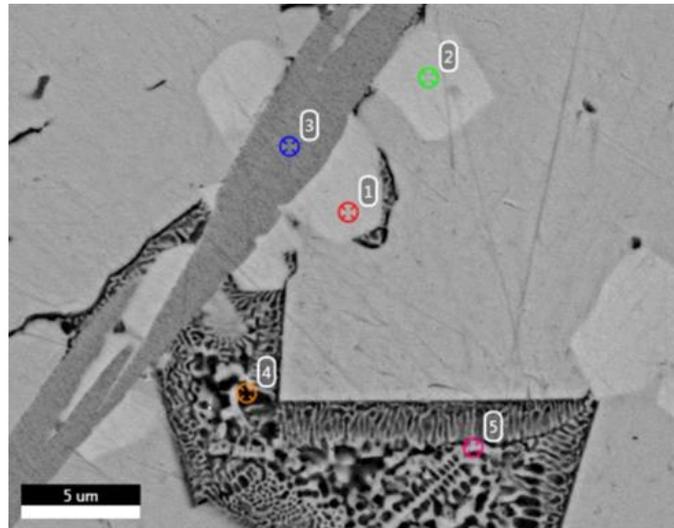
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05		ponto 06	
Elemento	% Peso	% Atm										
Al	44.35	64.48	44.80	64.92	57.51	74.30	47.75	68.24	76.56	88.45	65.99	81.99
Fe	13.84	9.72	13.24	9.27	31.60	19.72	0.56	0.39	0.66	0.37	0.96	0.57
Cu	41.81	25.81	41.96	25.82	10.89	5.97	51.69	31.37	22.78	11.18	33.05	17.44

Figura 5.55 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região central.



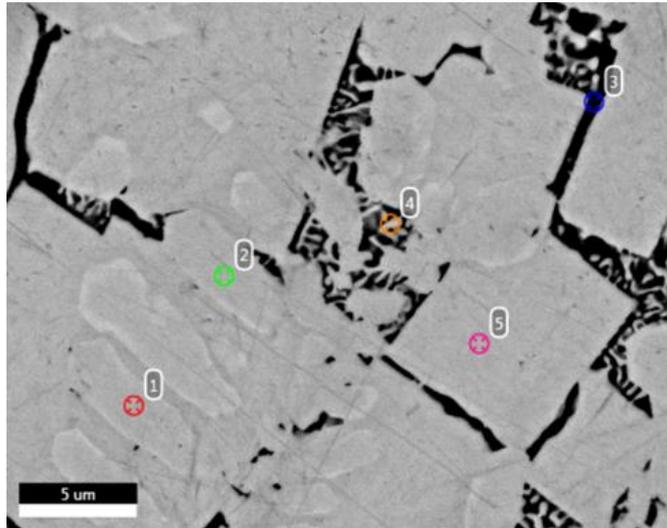
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	54.31	72.73	47.56	68.08	61.79	79.16	78.80	89.68	51.44	70.40
Fe	16.39	10.60	0.66	0.46	0.67	0.41	1.17	0.64	17.17	11.36
Cu	29.31	16.67	51.77	31.46	37.54	20.42	20.03	9.68	31.39	18.24

Figura 5.56 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 4, região periférica.



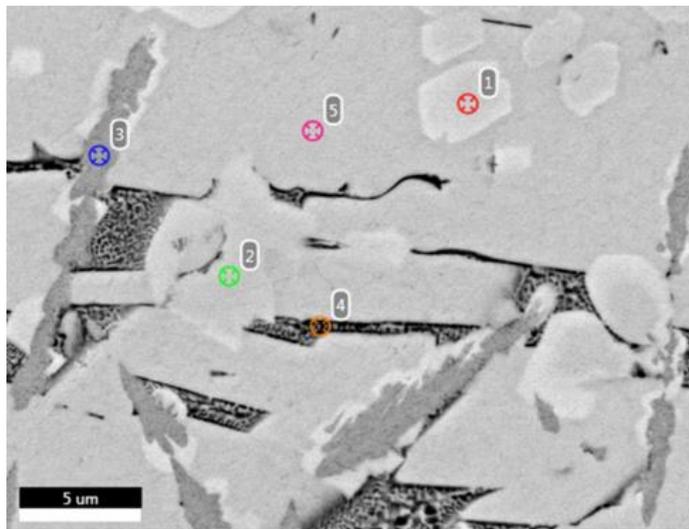
	ponto 01		ponto 02		ponto 3		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm	% Peso	% Atm
Al	47.59	67.42	46.85	66.76	58.10	74.84	70.34	84.76	66.98	82.62
Fe	12.71	8.70	13.06	8.99	29.76	18.52	0.90	0.52	1.12	0.67
Cu	39.70	23.88	40.08	24.25	12.13	6.64	28.76	14.71	31.90	16.71

Figura 5.57 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região central.



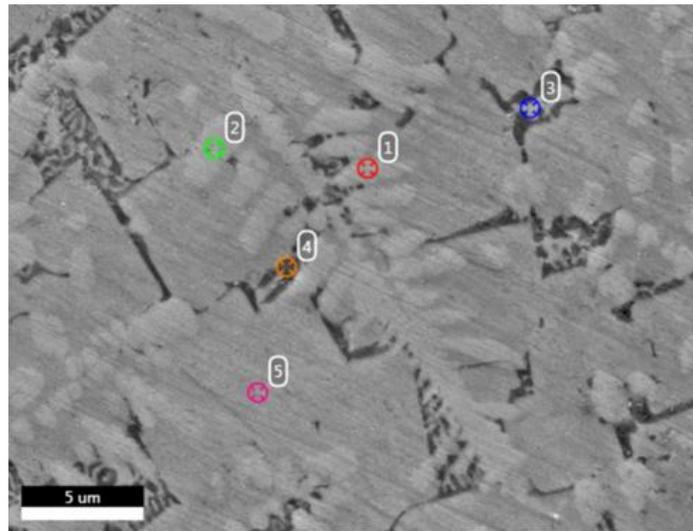
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	51.29	70.22	51.08	70.06	75.60	87.87	66.44	82.06	49.47	69.70
Fe	18.26	12.08	17.97	11.91	1.24	0.70	4.68	2.79	0.80	0.54
Cu	30.45	17.70	30.95	18.03	23.15	11.43	28.89	15.15	49.74	29.76

Figura 5.58 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 3, região periférica.



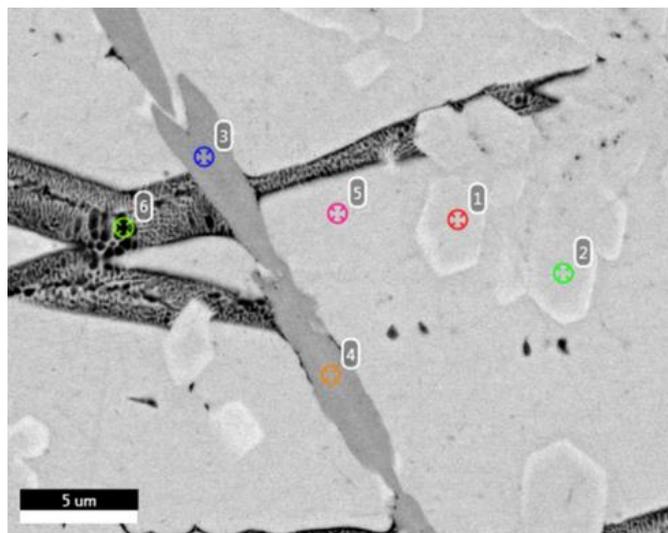
	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
Elemento	% Peso	% Atm								
Al	45.04	64.90	46.52	66.14	51.74	70.47	51.21	71.16	46.43	67.07
Fe	17.43	12.13	18.84	12.94	20.30	13.36	0.57	0.38	0.79	0.55
Cu	37.53	22.96	34.64	20.91	27.97	16.17	48.22	28.46	52.78	32.38

Figura 5.59 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região central.



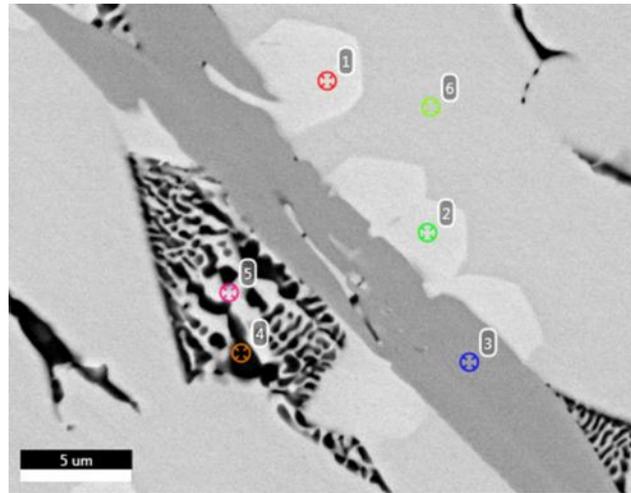
Elemento	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05	
	% Peso	% Atm								
Al	47.78	67.29	44.70	64.50	64.97	81.27	73.79	86.79	45.43	66.17
Fe	17.97	12.23	19.14	13.34	1.65	1.00	1.76	1.00	0.86	0.61
Cu	34.24	20.48	36.17	22.16	33.39	17.74	24.46	12.21	53.71	33.22

Figura 5.60 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 2, região periférica.



Elemento	ponto 01		ponto 02		ponto 03		ponto 04		ponto 05		ponto 06	
	% Peso	% Atm										
Al	49.16	68.41	49.27	68.52	56.61	73.87	55.58	73.07	66.56	82.35	55.20	74.33
Fe	18.89	12.70	18.72	12.58	27.45	17.30	27.74	17.62	1.15	0.69	0.73	0.47
Cu	31.95	18.88	32.01	18.90	15.94	8.83	16.68	9.31	32.29	16.96	44.07	25.20

Figura 5.61 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região central.



	Spot 01		Spot 02		Spot 03		Spot 04		Spot 05		Spot 06	
Elemento	% Peso	% Atm										
Al	46.90	66.76	47.42	67.21	58.30	74.93	86.58	93.75	58.98	77.17	49.82	70.00
Fe	13.61	9.36	13.75	9.41	30.70	19.07	1.27	0.67	0.59	0.37	0.83	0.56
Cu	39.50	23.88	38.83	23.37	11.00	6.00	12.15	5.59	40.43	22.46	49.35	29.44

Figura 5.62 – LE 2, MEV/EDS - Amostra cavidade 1, região periférica.

Observando-se as amostras do LE2, por meio da análise de EDS, relacionou-se as fases de interesse encontradas, em cada cavidade no ponto indicado, conforme mostrado na Tabela 5.5, fases encontradas em LE2.

Tabela 5.5. - Fases encontradas em LE2.

Figura	Cavidade	Ponto	Fase
5.51	6	1 e 2	$\omega$
5.51	6	3	$\lambda$
5.52	6	1	$\psi$
5.52	6	2	$\omega$
5.52	6	3	$\lambda$
5.53	5	1	$\psi$
5.53	5	3	$\lambda$
5.54	5	1	$\psi$
5.55	4	1 e 2	$\psi$
5.55	4	3	$\lambda$
5.57	3	1	$\omega$
5.57	3	3	$\lambda$
5.58	3	1 e 2	$\psi$
5.59	2	1,2 e 3	$\psi$
5.60	2	1 e 2	$\psi$
5.61	1	1 e 2	$\psi$
5.61	1	3 e 4	$\lambda$
5.62	1	2	$\omega$
5.62	1	3	$\lambda$

No presente estudo, foram encontradas as fases: fase  $\lambda$ , primeira fase a se formar, considerada por Suárez et al., (2011) como uma fase independente a mudanças na estequiometria da liga Al-Cu-Fe, podendo coexistir com a fase icosaédrica; a fase  $\omega$ , formação de fase entre 760° e 650° C, que segundo alguns autores está relacionada a fase icosaédrica (Jamshidi *et al.*, 2016; Sviridova *et al.*, 2014) e a fase  $\Psi$ , como sendo a fase IQC.

Na solidificação de ligas Al-Cu-Fe, com teor de Fe variando de 10 a 15 % (atm.) foi relatada a presença das fases  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $T$ ,  $\theta$  e  $\psi$  (Suárez *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2001). No presente trabalho, com teor de Fe 6% (atm.), formaram-se as fases  $\lambda$ ,  $\omega$  e  $\psi$ . Considera-se que a composição química, bem como as taxas de resfriamento impostas na solidificação, levam a variações na formação de fases (Holland-Moritz *et al.*, 1997).

#### 5.4. Microdureza Vickers (HV)

As diferentes taxas de resfriamento promovem variações na microestrutura nas diferentes cavidades do molde escalonado, este fato faz com que ocorram alterações nas propriedades mecânicas, portanto há variação no valor da dureza em função das fases encontradas nas amostras, quanto maior a taxa de resfriamento maior a quantidade de fase IQC e quanto maior for a fração de fase quasicristalina icosaédrica maior o valor da dureza (Gui *et al.*, 2001).

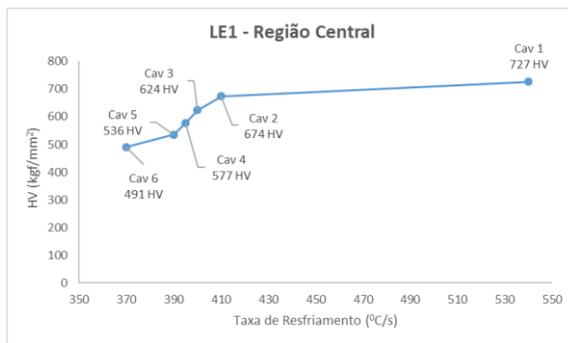
O baixo teor de ferro na liga  $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ , assim como o método de obtenção da liga (solidificação rápida, ao ar com o uso de molde escalonado) explica os valores menores do que os encontrados por Srivastava et al. (2008) que utilizou atomização a gás para produzir fase IQC na liga Al-Cu-Fe com alto teor de ferro. O baixo teor de ferro na liga, promove uma menor quantidade de fase IQC, porém quando na solidificação há alteração da microestrutura com a dissolução de Fe, a fase mais rica em ferro ( $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$ ) diminui, proporcionando um aumento na fase IQC, o que eleva o valor da dureza (Suárez et al., 2011).

As medidas de dureza das amostras analisadas, neste estudo, para ligas Al-Cu-Fe são compatíveis com as encontradas em estudos anteriores (Gogebabakan; Avar; Tarakci, 2011; Suárez *et al.*, 2011).

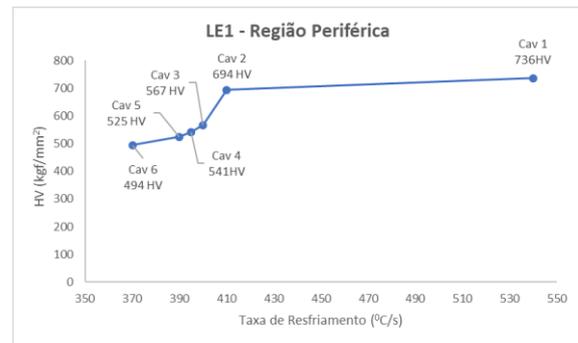
A dureza HV média encontrada nas amostras na região central e periférica, são mostradas na Tabela 5.6, para as cavidades de LE1 e Tabela 5.7, para as cavidades de LE2. Os gráficos de dureza em função das taxas de resfriamento são mostrados na Figura 5.63 (a) para região central e (b) periférica de LE1 e Figura 5.64 (a) para região central e (b) periférica de LE2. A dureza Vickers (HV) para cada cavidade dos lingotes escalonados LE1 e LE2 é uma média de todas as fases encontradas nas áreas central e periférica.

Tabela 5.6 - Dureza das cavidades de LE1.

LE1 Cavidade molde	Região Central			Região Periférica		
	HV $\bar{A}$ kgf/mm <sup>2</sup>	$\sigma$ Desv. Pad.	HV $\bar{A}$ GPa	HV $\bar{A}$ kgf/mm <sup>2</sup>	$\sigma$ Desv. Pad.	HV $\bar{A}$ GPa
1	727	12	7,13	736	13	7,22
2	674	8	6,61	694	10	6,80
3	624	9	6,12	567	9	5,15
4	577	11	5,66	541	8	5,56
5	536	7	5,25	525	11	5,30
6	491	5	4,81	494	8	4,84



(a)



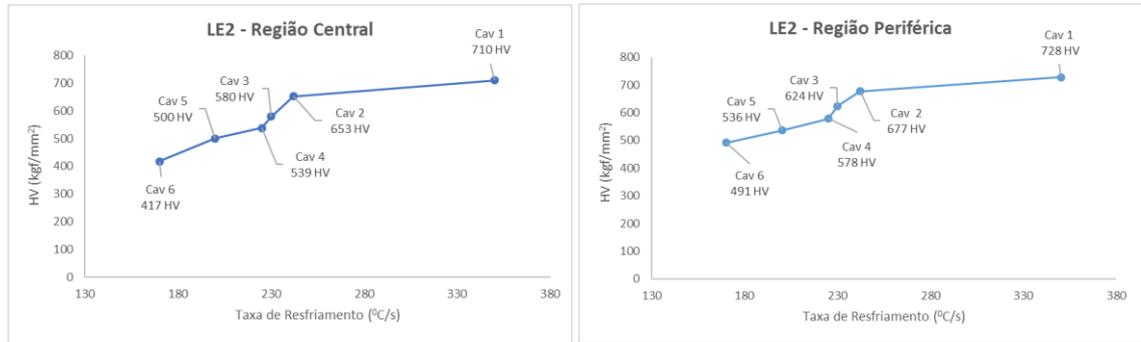
(b)

Figura 5.63 - Dureza em função das taxas de resfriamento de LE1

(a) Região central e (b) região periférica.

Tabela 5.7. - Dureza das cavidades de LE2

LE 2 cavidade molde	Região Central			Região Periférica		
	HV $\bar{A}$ kgf/mm <sup>2</sup>	$\sigma$ Desv. Pad.	HV $\bar{A}$ GPa	HV $\bar{A}$ kgf/mm <sup>2</sup>	$\sigma$ Desv. Pad.	HV $\bar{A}$ GPa
1	710	13	6,96	728	15	7,14
2	653	12	6,40	677	12	6,64
3	580	14	5,69	624	13	6,12
4	539	10	5,28	578	10	5,67
5	500	8	4,90	536	9	5,26
6	417	15	4,09	491	6	4,82



(a)

(b)

Figura 5.64 - Dureza em função das taxas de resfriamento de LE2

(a) Região central e (b) região periférica.

Os valores de dureza onde houve maior taxa de resfriamento são maiores e decrescem conforme decrescem as taxas de resfriamento, segundo Trivenõ et al. (2002), em estudo anterior, os valores mais elevados de dureza em taxas de resfriamento mais elevadas podem ser explicados pelo fato da microestrutura nestes segmentos apresentarem grãos mais finos e menores espaçamentos interdendríticos (Trivenõ *et al.*, 2002). Isso, também está de acordo com o observado por Lee et al. (2001) que relaciona o refinamento da estrutura e menor espaçamento interdendrítico à mudança da microestrutura em função da maior taxa de resfriamento que resulta em maior formação de fase IQC.

## 5.5. Difração de Raios X

Foram analisadas as amostras pertencentes as cavidades um, três e seis, dos lingotes escalonados (LE 1 e LE 2), obtendo-se os respectivos difratogramas, que foram analisados com base no banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*), pdf-2 #41-0999, onde se identificam as fases quasicristalinas icosaédricas (IQC), representadas pela letra “I”, nos gráficos das Figura 5.65 e 5.66.

Picos de fase quasicristalina icosaédrica foram observados em torno de 23°, 26°, 36°, 42°, 46°, 65° e 77°, resultados compatíveis com observados em outros estudos (Lee *et al.*, 2001; Matsuo *et al.*, 1989).

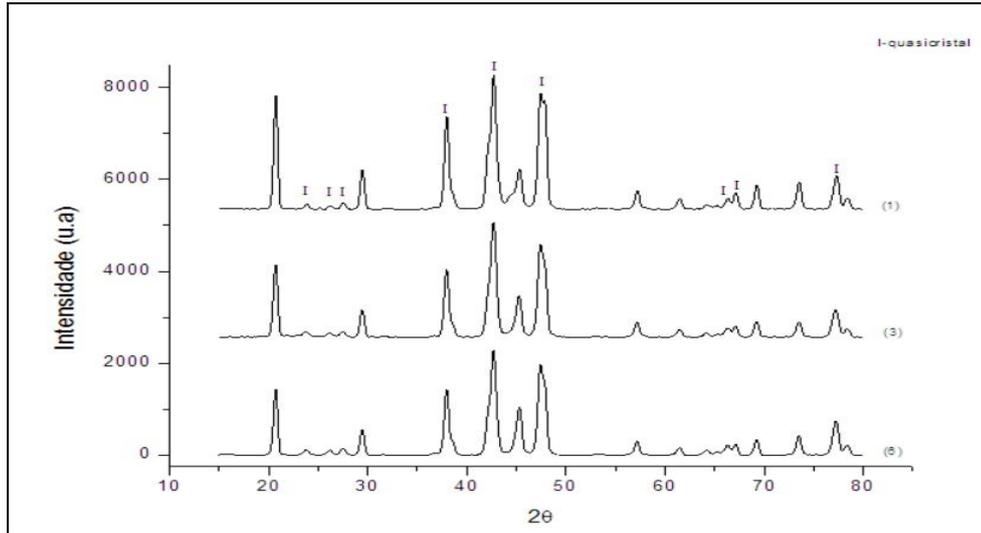


Figura 5.65.- Difratoograma da amostra LE 1.

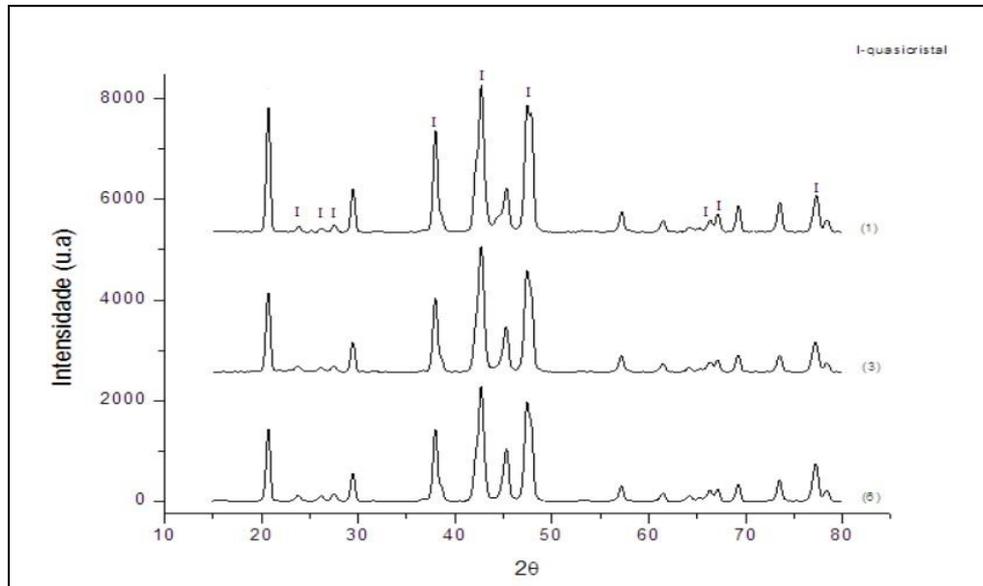


Figura 5.66.- Difratoograma da amostra LE 2.

## 6. CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho, os objetivos estabelecidos foram atingidos, através do estudo da liga  $Al_{65}Cu_{29}Fe_6$ , vazada no molde escalonado dando origem as amostras estudadas.

- O molde escalonado foi eficaz na obtenção de diferentes taxas de resfriamento que variaram entre  $170^{\circ}C/s$  e  $540^{\circ}C/s$ , em relação as cavidades nas quais foram obtidas.
- As variações das taxas de resfriamento geraram microestruturas como facetas retangulares correspondentes a seções transversais de dentritas facetadas, formação interdendrítica de forma lamelar que tende a diminuir com o aumento da taxa de resfriamento (MEV e Micrografia).
- Presença de fases pentagonais (IQC) para taxas de resfriamento mais elevadas, bem como a presença de estruturas aciculares (MEV).
- Por meio de EDS chegou-se à conclusão que as áreas interdendríticas tem composição mais rica em alumínio formando uma matriz.
- As regiões das facetas retangulares são uma mescla de ferro, cobre e alumínio, com predominância do cobre (EDS).
- A região dos precipitados pentagonais (IQC) e aciculares são mais ricas em ferro em sua formação (EDS).
- Ao proceder estudos de DRX foi possível observar a formação de picos compatíveis com de fase quasicristalina icosaédrica (IQC), conforme literatura (Matsuo *et al.*, 1989; Lee *et al.*, 2001).

- No intervalo das taxas de resfriamento estudadas entre 170°C/s e 540 °C/s, há formação da fase quasicristalina (IQC).
- O valor de microdureza é maior onde há maior taxa de resfriamento, conforme esperado e indicado nas Tabelas do item 5.4.
- A microestrutura sofre influência da taxa de resfriamento, altas taxas formam estruturas de grãos mais finos com menor espaço interdendrítico e maior dureza, enquanto que com o decréscimo da taxa há menor refinamento dos grãos e o espaçamento interdendrítico torna-se maior, conforme pode ser constatado nas micrografias, usando-se a escala da Figura como parâmetro de medida.
- Ligas Al-Cu-Fe, com baixo teor de Fe (6% atm.), quando solidificadas fora do estado de equilíbrio, são capazes de formar fase quasicristalina icosaédrica (IQC).

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta tese, as seguintes propostas são sugeridas para trabalhos futuros, refazendo os passos deste estudo:

- Utilizar o método de *Differential Thermal Analysis* (DTA), e comparar os valores de temperaturas obtidos com os resultados do método Newtoniano empregado no presente trabalho.
- Utilizar técnica de análise cristalográfica por difração por elétrons retroespalhados (EBSD) com o objetivo comparar resultados com as análises de DRX efetuadas neste trabalho.
- Fazer uma análise dos mecanismos de perda de calor do molde sob o ponto de vista termodinâmico, envolvendo os mecanismos de radiação, convecção natural e condução comparar os resultados obtidos pelo método Newtoniano que analisa o fluxo de temperatura somente por meio de convecção.
- Estudar as ligas  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{35-x}\text{Fe}_x$  com quantidade de ferro, variando entre 5-8% atômico, e repetir as análises estudadas neste trabalho para efeitos de comparação.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, Section A, v. 48, p. 928-929, 1992. Disponível em: <http://journals.iucr.org/aissues/1992/06/00es0177/es077.pdf>. Acesso em dezembro 2016.

AGOSTINHO, L.C.L.; Barbosa, C.M.B.M.; Nascimento, L.; Rodbari, J.R. Catalytic Dehydration of Methanol Dimethyl Ether (DME) Using The  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  Quasicrystalline Alloy. **Journal Chemical Engineering & Process Technology**, v. 4, p. 2-8, 2013.

AGOSTINHO, L. C. L. **Estudo da Aplicabilidade dos Quasicristais Al-Cu-Fe em Reações Catalíticas na Oxidação do Metanol**. João Pessoa. 2009. 97p. Dissertação de Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

ARANGO, J. M.R. **Análise Térmica de Ligas Al-Si com Adição de Inoculante**. São Paulo. 2009. 101 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, Brasil.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Internacional Handbook Committee. ASM Handbook Volume 15: Casting**, ASM International Publisher, 1987.

AVAR, B.; Gogebakan, M.; Yilmaz, F. Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Cu-Fe alloys. **Z. Kristallographia**, v. 223, p. 731-734, 2008.

BALBYSHEV, V.N.; Khramov, A.N.; King, D.J.; Phillips, B.S.; Kasten, L.S.; Donley, M.S. Investigation of nanostructured Al-based quasicrystal thin films for corrosion

protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, p. 357-364, 2003.

BARLOW, J.O.; Stefanescu, D.M. Computer – Aided Cooling Curve Analysis Revisited. **AFS (American Foundry Society) Transactions**, v.97, p. 349-354, 1997.

BARUA, P.; Murty, B.S.; Srinivas, V. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 304-306, p. 863-866, 2001.

BELISÁRIO, R. Quase-cristais: do descrédito à Tecnologia. **Ciência e Cultura**, v.55, São Paulo, 2003.

BENJAMIN, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2943-51, 1970.

BLOOM, P.D.; Barikerikar, K.G.; Otaigbe, J.U.; Sheares, W. development of novel polymer/quasicrystal composite materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 294-296, p. 156-159, 2000.

BONCINA, T.; Markoli, B.; Anzel, I.; Zupanic, F. Phases in a quasicrystalline alloys  $Al_{64,4}Cu_{23,5}Fe_{13,1}$ . **Materiali in Tehnologije**, v. 41, p. 271-277, 2007.

BONCINA, T.; Zupanic, F. Determination of shapes and preferred growth directions of icosahedral quasicrystals from the 2D – sections. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 681, p. 532-540, 2016.

CATÁLOGO FRITSCH. Moinho de bolas- Fritsch GMBH Company, Idar-Oberstein, Germany, 2016.

CHANG, S.L.; Chin, W.B.; Zhang, C.M.; Jenks, C.J.; Thiel, P.A. Oxygen adsorption on a single-grain, quasicrystal surface. **Surface Science** – Elsevier, v. 337, p. 135, 1995.

COUTINHO, T.A. **Metalografia de Não-Ferrosos**, Editora Blucher Ltda., São Paulo, Brasil, 1980.

DEDAVID, B. A.; Gomes, C.I.; Machado, G. **Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e Preparação de Amostras**. Editora PUCRS, p.9-13, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

DI GIULIO, G. Pesquisas garantem novos materiais para as mais variadas aplicações. *Inovação Uniemp*, vol.3, n.3, p. 40-47, 2007.

DI'OSZEG, A.; Svensson, I. L. On the Problems of Thermal Analysis of Solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, p. 474-479, 2005.

DONG, C.; Wu, J.; Zhang, L.; Dubois, J.M.; Brunet, P.; Zhou, Q.; Wang, D.; Zhang, H. Phase Transitions in Quasicrystals Induced by Friction and Wear. **Materials Research Society**, v. 643, K7.5, p. 1-11, 2001.

DUBOIS, J. M. New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications. **World Scientific**, Singapore, 1997.

DUBOIS, J. M. New Prospects from potential Applications of Quasicrystalline Materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 294-296, p. 4-9, 2000.

EISENHAMMER, T. Quasicrystal films: numerical optimization as a solar absorber. **International Conference on Metallurgical coatings and thin films, ICMTF 95**, n. 22, San Diego, CA, USA, 1995.

EMADI, D.; Whiting, L. V.; Nafisi, S.; Ghomashchi, R. Applications of Thermal Analysis in Quality Control of Solidification Process. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 235-242, 2005.

FARAHANY, S.; Ourdjini, A.; Idris, M. H.; Shabestari, S. G. Computer-Aided cooling curve thermal analysis of near eutectic, Al-Si-Cu-Fe alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.114 (2), p.705-717, 2013.

FAZIO, DE L.; Syngellakis, S.; Wood, R.J.K.; Fugiuiele, F.M.; Sciume, G. Nanoindentation of CVD Diamond: comparison of an Fe model with analytical and experimental data. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 765-769, 2001.

FEITOSA, F. **Obtenção e Evolução da Fase Icosaedra Quasicristalina em Ligas AlCuFe e AlCuFeB por Melt-Spinning**. João Pessoa. 2009. 57p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

FLEURY, E.; Kim, Y.C.; Kim, D.H.; Kim, W.T. The toughening of Al-Cu-Fe(B) quasicrystals by Sn particles. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 334-335, p. 449-452, 2004.

GAYLE, F. Shapiro, A.; Biancaniello, F.; Boettinger, W. The Al-Cu-Fe Phase Diagram: 0 to 25 at. Pct. Fe and 50 to 75 at. Pct. Al – Equilibria Involving the Icosahedral Phase. **Metallurgical Transactions A**, v. 23 A, p. 2409-2417, 1992.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 2001.

GELLMAN, A.J.; Brunell, I.F.; Mancinelli, C.M.; Rampulla, D.M. Oxidative and Tribological Properties of Amorphous and Quasicrystalline Approximant Al-Cu-Fe Thin Films, *Langmuir*, v. 2, p. 4547-4553, 2005.

GOGEBAKAN, M.; Avar, B.; Tarakci, M. Microstructures and Mechanical Properties of Conventionally Solidified Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509S, p.316-319, 2011.

GREER, A. L. Nanostructure by nucleation. **Nature**, v. 368, p. 688-689, 1994.

GUI, J.; Wang, J. Wang, R.; Liu, J.; Chen, F. On some discrepancies in the literature about the formation of icosahedral quasicrystal in Al-Cu-Fe alloys. **Journal Materials Research**, v. 16, p. 1037-1046, 2001.

GUO, J.Q.; Tsai, A.P. Single-grystal growth of the Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal from the ternary melt. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 11, p. 3038-3041, 2001.

HEINEY, P.A. Quasi-crystals: Respectable icosahedral symmetry. **Nature**, v.315, p. 178, 1985. Em <http://www.nature.com/naturematerials>. Acessado em 20 de agosto de 2015.

HOLLAND-MORITZ, D.; Schroers, J.; Grushko, B.; Herlach, D. M.; Urban, K. Dependence of phase selection and microstructure of quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloys on the processing and solidification conditions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 226-228, p. 976-980, 1997.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. Microstructure, Fabrication and Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys: A Review. **Journal of Alloys and Compounds**, v.363, p.150 -174, 2004.

IBARRA, D.G. **Control of Grain Refinement of Al-Si alloys by Thermal Analysis**. Montreal. 1999. 123p.Thesis of Doctor. Faculty of Graduate Studies and Research. Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University, Canada.

INSTITUT FUER WEKSTOFFTECHNIK UNIVERSITY. Sistema de *spray forming*, SK-2, Bremen, Deutschland, 2013.

ISAEV, E.I.; Vekilov, Y. K. Quasicrystals: Structure and Properties. **Kristallografiya**, v.52, p. 966-972, 2007.

JAMSHIDI, L.C.L.A.; Nascimento, L.; Rodbari, R.J.; Barbosa, C.M.B. Formação de Fases Quasicristalinas No Sistema  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ . **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 37, n. 1, p. 99-106, janeiro/junho, 2016.

JAMSHIDI, A.L.C.L.; Nascimento, L.; Rodbari, R.J.; Barbosa, J.F.; Machado, F.L.A. Use Alloy Quasicrystalline  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  for Steam Reforming of Methanol: Olefins Produce Methanol. **Journal Chemical Engineering & Technology**, v.5, p. 187, 2014.

JANOT, C. The properties and applications of quasicrystals, **Europhysics News**, v. 27, p. 60-64, 1996.

JANOT, C.; Dubois, J.M. **Les Quasicristaux: Matière a Paradoxes**. EDP Sciences, Les Ulis, France, 1998.

JANSSEN, T. Quasicrystals: comparative dynamics. **Nature**, v.6, p. 925-26, 2007. Disponível em: <http://www.nature.com/nature materials>. Acessado em 2 de agosto de 2016.

JAZBEC, S. **The Properties and Applications of Quasicrystals**. Ljubljana. 2009.17p. Seminar II. Faculty of Mathematics and Physics, University of Ljubljana, Slovenia.

JENKS, C.J.; Thiel, P. A. Physical Properties of Quasicrystals. **Physica Review Letters**, 1998.

JENKS, C, J.; Thiel, P. A. Quasicrystals: A Short Review: from a Surface Science Perspective, **Chemistry Publications**, Langmuir, v. 14, p. 1392-1397, 1998.

JI, Y.; Kallio, M.; Tiainen, T. Microstructural evolution of an Al<sub>92</sub>Mn<sub>6</sub>Ce<sub>2</sub> alloy during mechanical alloying hot extrusion and heat-treatment. **Scripta Materialia**, v. 42, p. 1017-1023, 2000.

KANG, S.S.; Dubois, J.M. Pressure-Induced Phase Transitions in Quasi-Crystals and Related Compounds. **Europhysics Letters**, v. 18, n. 1, p. 46, 1992.

KANG, S.S.; Dubois, J.M.; Von Stebut, J. Tribological Properties of Quasicrystalline Coatings. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 10, p. 2471, 1993.

KELTON, K.F. Ti/Zi – Based Quasicrystals – Formation and Hydrogen Storage Properties. **Materials Research Society**, v. 553, p. 471-484, 1999.

KENZARI, S.; Bonina, D.; Dubois, J.M.; Fournée, V. Quasicrystal-Polymer Composites for Selective Laser Sintering Technology. **Materials and Design**, v. 35, p. 691-695, 2011.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8<sup>a</sup> ed., Willey India Pvt. Limited, 2007, 688 p.

KLAR, E.; Fesko, J.W. **Metals Handbook, Powder Metallurgy**. ASM, p. 897, Ohio, 1984.

LANDAURO, C. V.; Solbrig, H. Temperature dependence of the electronic transport in Al-Cu-Fe phases. **Materials Science and Engineering A**, v. 294-296, p. 600, 2000.

LEE, S.M.; Jeon, H.J.; Kim, B. H.; Kim, W.T.; Kim, D.H. Solidification Sequence of the Icosahedral Quasicrystal Forming Al-Cu-Fe alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 304, p. 871-878, 2001.

MACIA, E.; Dubois, J. M. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, Verlag, Germany, 2001.

MACKAY, R. **Quantification of Iron in Al-Si Foundry Alloys via Thermal Analysis**. Quebec. 1996. 98p. Master Thesis in Engineering. Department of Mining & Metallurgical Engineering, McGill University Montreal, Canada.

MAJZOUB, E.H.; Kim, J.Y.; Hennig, R.G.; Kelton, K.F.; Gibbons, P.G.; Yelon, W.B. Cluster Structure and Hydrogen – in Ti-Zr-Ni Quasicrystals and Approximants. **Materials Science and Engineering A**, v. 294-296, p. 108-111, 2000.

MATSUO, S.; Nakano, H.; Ishimasa, T.; Fukano, Y. Magnetic properties and the electronic structure of a stable Al-Cu-Fe icosahedral phase. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p. 6893-6899, 1989.

MENUSHENKOV, A. P.; Rakshun, Ya., V. EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine

Structure) Spectroscopy of Quasicrystals. **Crystallography Reports**, v. 52, p. 1006-1013, 2007.

MONDOLFO, L.F. **Aluminum Alloys: Structure and Properties**. Butterworth's Publishing, University of Michigan, Boston, MA, USA, 1976.

MURTY, B.S.; Ranganathan, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling. **International Materials Reviews**, v. 43, p. 101-141, 1998.

NATURE, Patentes aplicação quasicristais. **Nature Journal**, v. 461, n. 7266, Tab. 461892a, 05/12/2009.

OCHIN, P.; Quivy, A.; Dezellus, A.; Peynot, S.; Guibert, J.P. Optimum quenching conditions for the formation of the icosahedral phase in Al-Cu-Fe alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 25, p. 1821-1826, 1991.

PASSOS, T.A. **Estudo da Viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio Quasicristal por Extrusão à Quente**. João Pessoa. 2006. 85p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – PPGEM, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

PEREIRA, H. **Processamento, Caracterização Microestrutural e Avaliação das Propriedades Mecânicas da Liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$** . São Carlos. 2008. 67p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, Brasil.

POIRIER, D.R.; Geiger, G.H. **Transport Phenomena in Materials Processing**. TMS Publication, Warrendale, PA, USA, p. 288-289, 1994.

REIS, R.P.S. **Utilização da Análise Térmica para Comparação do Comportamento de Solidificação de uma Liga de Alumínio-Silício**. Porto. 2014. 83p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

ROSAS, G.; Reyes-Gasga, J.; Pérez, R. Morphological Characteristics of the Rapidly

and Conventionally Solidified Alloys of the AlCuFe System. **Materials Characterization**, v. 58, p. 765-770, 2007.

RUDIGER, A.; Koster, V. Corrosion behavior of Al-Cu-Fe Quasicrystals. **Materials Science and Engineering A**, v. 294-296, p. 890-893, 1999.

SCHECHTMAN, D.; Blech, I.; Gratias, D.; Cahn, J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. **Physical Review Letters**, v. 53, p.2477, 1984.

SHABESTARI, S.G.; Malekan, M. Assessment of the effect of grain refinement on the solidification characteristics of 319 aluminum alloy using thermal analysis. **Journal Alloys and Compounds**, v. 492, p. 134-142, 2010.

SHAITURA, D. S.; Enaleeva, A. A Frabrication of Quasicrystalline Coatings: A Review. **Cristallography Reports**, v. 52, p. 945-952, 2007.

SHIN, J.S.; Lee, Z.H. Computer-aided Cooling Curve Analysis of A356, Aluminum Alloy. **Metals and Materials International**, v.10 (1), p.89-96, 2004.

SRINIVAS, V.; Dunlap, R.A. Production of Thermodynamically Stable Quasicrystalline Tubes by The Suction Extraction Method. **Materials Research Bulletin**, v.30, p. 581-583, 1995.

SRIVASTAVA, V. C.; Uhlenwinkel, V.; Schulz, A.; Zoch, H-W.; Mukhopadhyay, N. K.; Chowdhury, S. Synthesis of single phase i-Al-Cu-Fe bulk quasicrystals by spray-forming. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 223, p. 711-715, 2008.

SRIVASTAVA, V.C.; Huttunen-Saarivirta, E.; Cui, C.; Uhlenwinkel, V.; Schulz, A.; Mukhopadhyay, N.K. Bulk synthesis by spray forming of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Fe-Sn alloys containing a quasicrystalline phase. **Journal of Alloys and Compounds** and, v. 597, p. 258-268, 2014.

SUÁREZ, M.A.; Esquivel, R.; Alcántara, J.; Dorantes, H.; Chávez, J.F. Effect of chemical composition on the microstructure and hardness of Al-Cu-Fe alloy. **Materials Characterization**, v. 62, p. 917-923, 2011.

SVIRIDOVA, T.A.; Shevchukov, A.P.; Shelekhov, E.V.; Diakonov, D.L.; Gorshenkov, M.V.; Kaloshkin, S.D.; Tcherdyntsev, V.V.; Li, Z.; Fan, G. Nanoquasicrystalline Phase in Mechanically Alloyed and Heat-treated Al<sub>73</sub>Cu<sub>11</sub>Cr<sub>16</sub>. **Acta Physica Polonica A**, v. 126, p. 599-602, 2014.

SYMKO, O.G.; Abdel-Rahman, E.; Park, W.; Klein, T.; Kieda, D. Formation and applications of AlCuFe quasicrystalline thin films. University of Utah Research Foundation. Patente nº US6712915B2, 2004.

TAKASAKI, A.; Kelton, K.F. Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 183-190, 2006.

TCHERDYNTSEV, V.V.; Kaloshkin, S.D.; Shelekhov, E.V.; Principi, G. Quasicrystalline Phase Formation in the Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe System. **Intermetallics**, v.13, p.841-847, 2005.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2006.

TRIVENÕ, C.R.; Penna, R.S.; Botta F., W.J.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C. Solidificação Rápida de Ligas do Sistema Al-Si-Cu. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, novembro, Natal, Brasil, 2002.

TSAI, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T. Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, p. 1403-5, 1987.

TSAI, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T. Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal

$\text{Al}_{(64,4)}\text{Cu}_{(23,5)}\text{Fe}_{(13,1)}$ . **Material Technology**, v.41, p. 271-277, 2007.

VON STEBUT, J.; Strobel, C.; Dubois, J.M. Friction response and brittleness of polycrystalline AlCuFe icosahedral quasicrystals. **Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals, World Scientific**, Avignon, France, 1995.

WASHINGTON UNIVERSITY. Laboratory Materials Physics. Hydrogen Storage in Ti/Zr/Hf Quasicrystals. St. Louis, Missouri, USA, 2001.

YIN, S.; Li, C.; Blan; Q.; Lu, M. Effect of Composition on the Formability of Quasicrystalline Phase in Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe Powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 496, p.362-365, 2008.

YOKOYAMA, Y.; Fukaura, K.; Sunada, H.; Note, R.; Hiraga, K.; Oune, A. Production of single  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  icosahedral quasicrystal with the Czochralski method. **Materials Science and Engineering: A**, v.294-296, p. 68-73, 2000.

YONG, X.; Chang, I.T.; Jones, I.P. Formation of a quasicrystalline phase in mechanically alloyed  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v.387, p. 128-133, 2005.

ZHAO, D.; Wang, R.; Jianbo Wang, J.; Qu, W.; Shen, N.; Gui, J. The role of the  $\theta$  phase in the solidification process of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystals. **Materials Letters**, v. 57, p. 4493-4500, 2003.

ZHOU, Z.; Harris, K.D.M. Design of a Molecular Quasicrystal. **ChemPhysChem**, v.7, p.1649-1653, 2006.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria Acadêmica  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3ª andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [proacad@pucrs.br](mailto:proacad@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br/proacad](http://www.pucrs.br/proacad)