

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECANICAS DA LIGA  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$**

Hudson Henrique Pereira

São Carlos  
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECANICAS DA LIGA  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$**

Hudson Henrique Pereira

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P436pc

Pereira, Hudson Henrique.

Processamento, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  / Hudson Henrique Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
68 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Ligas de alumínio. 2. Propriedades mecânicas. 3. Fases quasicristalinas. 4. Liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ . 5. Nanoestruturas. I. Título.

CDD: 620.112 (20<sup>a</sup>)

**CURRICULUM VITAE**

Engenheiro de Materiais pela Unileste-MG (2005)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE  
HUDSON HENRIQUE PEREIRA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM (DATA: 08 de setembro de 2008)

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO  
Orientador  
PPG-CEM

---

Prof. Dr. ALBERTO MOREIRA JORGE JUNIOR  
PPG-CEM

---

Profa. Dra. KÁTIA REGINA CARDOSO  
UNIVAP



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares, amigos e pessoas que me ajudaram a concluir esta etapa.

Ao meu orientador Dr. Walter Botta Filho, pelo incentivo e suporte dado durante todo o curso de mestrado.

Ao Dr. Carlos Triveño Rios, colega de laboratório e pessoa que contribuiu com informações importantes que serviram como fundamentos para o desenvolvimento da pesquisa durante o curso.

Ao CNPq e CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao programa de pós-graduação PPG-CEM pelo suporte em geral.

Aos colegas e técnicos do laboratório de materiais nanocristalinos, fundição e solidificação por todo suporte recebido.





## RESUMO

Ligas de alumínio (Al) contendo dispersão de partículas em escala nanométrica que apresentam valores elevados de resistência mecânica em temperaturas ambientes e em altas temperaturas já são estudadas há algum tempo. Estas ligas são conhecidas por apresentar partículas icosaedrais embebidas numa matriz de Al- $\alpha$  e são chamadas de ligas nano-quasicristalinas, tendo como característica marcante grande estabilidade térmica. O presente trabalho visou avaliar as propriedades mecânicas e a possibilidade de formação de fases quasicristalinas de uma liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  solidificada rapidamente através da produção de corpos de prova de grande volume. A caracterização da liga foi feita via microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de compressão em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas e através de testes de micro-dureza. Os resultados mostraram microestrutura refinada e possibilidade de presença de quasicristais. Os valores de resistência mecânica apresentados pela liga foram elevados inclusive em temperaturas de 300°C, associados com alta plasticidade em compressão.



**PROCESSING, MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND  
MECHANICAL PROPERTIES EVALUATION OF THE  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$   
ALLOY**

**ABSTRACT**

Aluminum alloys having a particle dispersion in nanometric scale, which present elevated values of mechanical strength at both ambient and high temperatures have been studied for some time. These alloys are known for presenting icosahedral particles embedded in an  $\alpha$ -Al matrix and they are called nanoquasicrystalline alloys, having large thermal stability as their major characteristic. The present work aims to evaluate the mechanical properties and the possibility of formation of quasicrystalline phases in an  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  rapidly solidified to produce bulk samples. The alloy was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX) and differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical properties were evaluated by compression tests at ambient and high temperatures and also by micro-hardness tests. The results showed refined microstructure and possibility of presence of quasicrystalline phase. Elevated mechanical strength was observed for the alloy even in temperatures up to 300°C, always associated with good plasticity in compression.



## PUBLICAÇÕES

Pereira, H. P., Triveño Rios, C., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., and Botta, W. J. **Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Rapidly Quenched  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  Alloys.** International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – presented at ISMANAM 2008, julho 2008, Buenos Aires, Argentina and submitted to Journal of Alloys and Compounds.



## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| BANCA EXAMINADORA .....   | i    |
| AGRADECIMENTOS .....  | iii  |
| RESUMO .....  | v    |
| ABSTRACT .....  | vii  |
| PUBLICAÇÕES.....  | ix   |
| SUMÁRIO .....   | xi   |
| ÍNDICE DE TABELAS.....  | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | xv   |
| 1 INTRODUÇÃO.....   | 1    |
| 2 OBJETIVOS.....  | 3    |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA.....  | 5    |
| 3.1 Ligas Nano-Estruturadas .....                                       | 6    |
| 3.2 Ligas Nano-Quasicristalinas .....                                   | 11   |
| 3.2.1 Propriedades Mecânicas de Ligas Nano-Quasicristalinas.....        | 16   |
| 3.2.2 Deformação e Endurecimento em Ligas Nano-Quasicristalinas.....    | 19   |
| 3.2.3 Estabilidade de Ligas Nano-Quasicristalinas.....                  | 21   |
| 3.3 Informações Sobre o Sistema Al-Fe-Cr-Mn.....                        | 23   |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....  | 25   |
| 4.1 Preparação das Ligas.....   | 25   |
| 4.2 Processamento em Forno a Arco .....                                 | 25   |
| 4.3 Vazamento em Molde de Cobre .....                                   | 26   |
| 4.4 Produção de Fitas por <i>Melt-Spinning</i> .....                    | 27   |
| 4.5 Caracterização da Liga.....   | 28   |
| 4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                    | 28   |
| 4.5.2 Difração de Raios-X.....  | 29   |
| 4.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura.....                        | 29   |
| 4.5.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas.....                    | 30   |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 31   |
| 5.1 Amostras Obtidas por Solidificação Rápida .....                     | 31   |
| 5.1.1 Análise Microestrutural das Amostras Retangulares, FMR e IMR..... | 32   |
| 5.1.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX) das Amostras FMR e IMR.....  | 37   |
| 5.1.3 Análise de DSC das Amostras FMR e IMR .....                       | 38   |
| 5.2 Amostras Obtidas por Fundição em Molde Escalonado (IME).....        | 39   |



|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.2.1 | Análise Microestrutural de Amostras IME .....                  | 40 |
| 5.2.2 | Difração de Raios-X (DRX) das Amostras IME .....               | 45 |
| 5.2.3 | Análise de DSC das Amostras Escalonadas, IME .....             | 46 |
| 5.3   | Análise da Fita Obtida por Melt-Spinning .....                 | 47 |
| 5.3.1 | Análise Microestrutural da Fita Obtida por Melt-Spinning ..... | 48 |
| 5.3.2 | Difração de Raios-X da Fita de Melt-Spinning. ....             | 50 |
| 5.3.3 | Análise de DSC da Fita de Melt-Spinning .....                  | 51 |
| 5.4   | Caracterização das Propriedades Mecânicas .....                | 51 |
| 5.4.1 | Ensaio de Compressão das Amostras IMR e FMR .....              | 52 |
| 5.4.2 | Ensaio de Compressão das Amostras IME .....                    | 54 |
| 6     | CONCLUSÕES .....   | 61 |
| 7     | REFERÊNCIAS .....  | 63 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1 - Técnicas de produção de materiais nano-estruturados. Modificado de [15]. .....   | 8  |
| Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas, em temperatura ambiente, de ligas nano-estruturadas. ....  | 19 |
| Tabela 4.1 – Pureza dos elementos e processo de decapagem.....  | 25 |
| Tabela 5.1 – Tipos de processos, moldes e denominação das amostras.....   | 31 |
| Tabela 5.2 – Composição média da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ após fundição em coquilha.....  | 34 |
| Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ processada por fundição em coquilha de cobre de diversas dimensões..... | 58 |
| Tabela 5.4 - Propriedades mecânicas da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ em elevadas temperaturas. ....  | 58 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.1 - Modelo bi-dimensional de um material nano-estruturado. Átomos nos centros dos cristais em preto e nos contornos em branco [14].                            | 7  |
| Figura 3.2 - Microestrutura e resistência mecânica de ligas à base de Al. Modificado de [13].   | 10 |
| Figura 3.3 - Padrão de difração ideal de um quasicristal icosaedral. Simetrias de 5 (a) e 3 (b) lados [36].   | 13 |
| Figura 3.4 – Imagem de MEV da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ [9]  | 14 |
| Figura 3.5 – Padrão de difração de raios-X de amostras processadas por fundição centrifugada [37].  | 15 |
| Figura 3.6 – Imagens de MEV de partículas de pó mostrando diferentes morfologias [38].  | 16 |
| Figura 3.7 – Curvas de DSC de ligas com base em Al-Fe-Cr e imagem de microscopia eletrônica de transmissão da liga Al-Fe-Cr-Nb [44].                                    | 22 |
| Figura 3.8 – Padrão de DRX obtido de radiação síncroton da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ [45].   | 22 |
| Figura 3.9 – Padrões de difração de raios-X da liga Al-Cu-Fe processada por MA e MM respectivamente [46].   | 23 |
| Figura 4.1 – Imagem do forno a arco voltaico e esquema de vazamento.  | 26 |
| Figura 4.2 – Imagem do equipamento de <i>melt-spinning</i> (a) com esquema de vazamento em molde de cobre(b) e fotos dos moldes de secção retangular e escalonada(c,d). | 27 |
| Figura 4.3 – Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).   | 29 |
| Figura 4.4 – Imagem do dispositivo utilizado para compressão a quente.  | 30 |
| Figura 5.1 – (a) Lingote obtido da fusão em forno a arco (b) amostra FMR.   | 32 |
| Figura 5.2 – Esquema da região analisada por MEV.   | 33 |
| Figura 5.3 - Microestruturas observadas na liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ obtidas das amostras FMR.   | 33 |
| Figura 5.4 – (a) e (b) microestruturas da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ das amostras FMR e (c) aumento mostrando morfologia tipo flor.                                     | 35 |
| Figura 5.5 – Microestrutura das amostras IMR.   | 36 |
| Figura 5.6 – Padrão de difração de raios-X das amostras FMR e IMR.  | 38 |
| Figura 5.7 – Curvas de DSC de amostras IMR e FMR.   | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.8 – Amostra obtida por fundição em molde escalonado.....   | 40 |
| Figura 5.9 – Microestrutura das amostras IME.6.....   | 41 |
| Figura 5.10 – Microestruturas das amostras IME.4.....   | 43 |
| Figura 5.11 – Microestrutura das amostras IME.2.....  | 45 |
| Figura 5.12 – Padrão de difração de raios-X das amostras IME.2 e IME.4.....                                   | 46 |
| Figura 5.13 - Curvas de DSC das amostras IME.2 e IME.4.....   | 47 |
| Figura 5.14 – Microestrutura da fita obtida em <i>Melt-Spinning</i> .....                                     | 49 |
| Figura 5.15 - Padrão de difração de raios-X da fita de <i>Melt-Spinning</i> .....                             | 50 |
| Figura 5.16 – Curva de DSC da fita de melt-spinning.....  | 51 |
| Figura 5.17 – Curvas de Tensão x Deformação de amostras IMR e FMR.....  | 53 |
| Figura 5.18 – Curva Tensão x Deformação de uma amostra IMR.....   | 54 |
| Figura 5.19 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura ambiente de amostras IME..... | 55 |
| Figura 5.20 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura 200°C de amostras IME.....    | 57 |
| Figura 5.21 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura 300°C de amostras IME.....    | 57 |

## 1 INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio (Al) contendo uma dispersão de partículas em escala nanométrica (com fração volumétrica de 10 a 30%) têm apresentado valores de resistência mecânica da ordem de 30% superiores aos das ligas totalmente amorfas e cerca de 150% superiores aos das ligas convencionais de alta resistência. De particular interesse dentre as ligas nano-estruturadas são as ligas quasicristalinas com microestrutura contendo partículas icosaedrais de tamanho nanométrico embebidas em matriz de Al. Essas ligas têm como característica especial grande estabilidade térmica e propriedades mecânicas em altas temperaturas muito superiores às das ligas comerciais.

Estas ligas com presença de partículas icosaedrais podem ser obtidas através de processos de solidificação rápida pela fusão de certas quantidades de material em equipamento de *melt-spinning*, muito utilizado para a obtenção de ligas metálicas com estrutura fora da condição de equilíbrio. Nos últimos anos algumas pesquisas têm sido voltadas para o estudo das características de ligas de Al nano-estruturadas obtidas por solidificação rápida, levando a um aumento exponencial no número de trabalhos publicados e informações sobre diversos sistemas a base de Al.

Contudo, a obtenção de nano-estruturas com presença de fases icosaedrais em ligas de Al de grande volume, ou seja, com possibilidade de aplicações como materiais estruturais, tem sido um objetivo de difícil alcance. Isso em função das altas taxas de resfriamento exigidas para a formação desta estrutura. Em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa em materiais nanocristalinos do LabNano – DEMa foi estudada uma liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ , de mesma composição nominal daquela apresentada no presente trabalho, e os resultados para propriedades mecânicas em temperatura ambiente se mostraram bastante satisfatórios.

Durante o desenvolvimento deste trabalho o objetivo foi observar a possibilidade de formação de fases quasicristalinas e a resistência mecânica da liga de composição  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  quando submetida a ensaios de resistência mecânica em temperaturas elevadas, como forma de complementar os resultados antes observados. A liga de Al formadora de nano-estruturas foi

obtida através de fundição em molde de cobre e caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram avaliadas através de testes de compressão em temperaturas de 200°C e 300°C e em temperatura ambiente, além de ensaios de micro-dureza.

## 2 OBJETIVOS

Processamento através de técnicas de solidificação rápida da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ , caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas, em temperatura ambiente e elevadas temperaturas, de amostras de grande volume.

Observação da possibilidade de formação de fases quasicristalinas através da utilização do processo de fundição em molde de cobre para obtenção de amostras de grande volume.





### 3 REVISÃO DE LITERATURA

Ultimamente um intenso trabalho de desenvolvimento de novas ligas metálicas vem ocorrendo, na consciência de que a redução de peso em determinados componentes de grande volume, mantendo elevada resistência reflete em aumento da eficiência do produto [1]. Um exemplo disso é a introdução de ligas leves e resistentes em componentes de automóveis, aeronaves, etc. Desta forma novas ligas contendo alta resistência mecânica e baixo peso tem sido estudadas.

Nas ultimas décadas parte das pesquisas nesta área têm sido direcionadas ao estudo das ligas nanocristalinas a base de Al, ou seja, estruturas contendo uma dispersão de partículas de tamanho nanométrico (<100nm) embebidas numa matriz de Al. Ligas que apresentam este tipo de estrutura já são conhecidas há mais de uma década e chegam a apresentar valores de resistência à tração da ordem de 1500 MPa [2-4]. Para que se possa ter uma noção da importância de valores dessa magnitude, devemos indicar que as ligas de Al com microestrutura constituída por 100% de fase amorfa apresentam resistência à tração da ordem de 1200 MPa [5] enquanto que as melhores ligas de Al convencionais, como por exemplo, a liga 7075-T6, apresenta resistência à tração em torno de 700MPa [6].

Dentre as ligas nanocristalinas as de grande destaque são aquelas que apresentam em sua microestrutura fases quasicristalinas. O desenvolvimento de ligas nano-quasicristalinas se deu a partir da década de 80, quando foi proposta [7,8] a possibilidade de fabricação de compósitos metálicos à base de Al com partículas finamente dispersas numa matriz de Al através de técnicas de solidificação rápida.

Tais ligas nano-quasicristalinas apresentam frações de partículas icosaedrais embebidas em matriz de Al- $\alpha$ . Algumas apresentam características distintas como resistência à tração acima dos valores obtidos para as ligas convencionais, bem como resistência mecânica em elevadas temperaturas e ductilidade acima das observadas para ligas convencionais cristalinas e amorfas a base de Al. Podemos citar para estas ligas nano-quasicristalinas aquelas obtidas em sistemas quaternários Al-Fe-Cr-M (M=metais de transição).

A obtenção de estruturas quasicristalinas, nanocristalinas ou amorfas em ligas de Al depende de taxas de resfriamento elevadas, da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  K/s [9,10], o que pode ser atingido, por exemplo, na produção de fitas utilizando equipamento de *melt-spinning*, ou através de processamento de pós atomizados por extrusão a quente. No entanto as ligas nanocristalinas também podem ser obtidas através da utilização de outros processos, como moagem de alta energia e fundição [11].

O grande desafio para a exploração industrial das propriedades mecânicas das ligas nano-quasicristalinas se encontra em conseguir uma microestrutura com presença de fases quasicristalinas em componentes com dimensões de grande volume, apropriados para fabricação de peças para uso estrutural.

A possibilidade de obtenção de materiais de grande volume (grande volume se refere a dimensões tipicamente superiores as obtidas nas fitas processadas por *melt-spinning*, ou seja, maiores que 1 mm) foi evidenciada por Inoue *et al* [12,13], onde as propriedades mecânicas apresentadas se mostraram bastante satisfatórias como, por exemplo, o módulo de elasticidade apresentado foi igual a 200GPa em temperatura ambiente e resistência à compressão de 650 MPa em temperaturas de 1000K para uma liga Al-Pd-Mn.

### 3.1 Ligas Nano-Estruturadas

Os estudos baseados nos processos de solidificação rápida em ligas à base de Al começaram tendo como objetivos principais a modificação da morfologia de fases, a supressão de formação de fases de equilíbrio e a formação de nano-estruturas a partir da fase amorfa [14]. Processos como consolidação de pós, introdução de defeitos por deformação e cristalização de fases amorfas se encontram dentro dos métodos para obtenção de estruturas nanocristalinas e conduziram ao desenvolvimento de novas ligas nanocristalinas.

Os materiais nanocristalinos apresentam tamanhos de grão tipicamente menores do que 100nm, por causa disso, estes materiais apresentam elevada fração volumétrica de contornos de grão que tem influência direta em suas

propriedades físicas e mecânicas, diferenciando-os quando comparados aos materiais policristalinos de grãos mais grosseiros. Durante os últimos anos tem sido visto que ligas nanocristalinas, nano-quasicristalinas e amorfas possuem propriedades consideravelmente superiores às apresentadas por algumas ligas convencionais [8], o que tem levado à expansão dos estudos para melhoria tecnológica de metais de engenharia e obtenção de novas estruturas.

A figura 3.1 mostra um esquema de arranjo atômico para materiais nano-estruturados revelando que estes apresentam microestrutura constituída por fases arranjadas de forma heterogênea, que está composta por regiões de pequenos grãos cristalinos e regiões de contornos de grão. A heterogeneidade estrutural dos materiais nanocristalinos garante a eles propriedades bem diferentes de outros como os convencionais cristalinos ou os amorfos, e em muitos casos o desempenho dos materiais nanocristalinos chega a ser bastante superior, dependendo de sua aplicação [14].

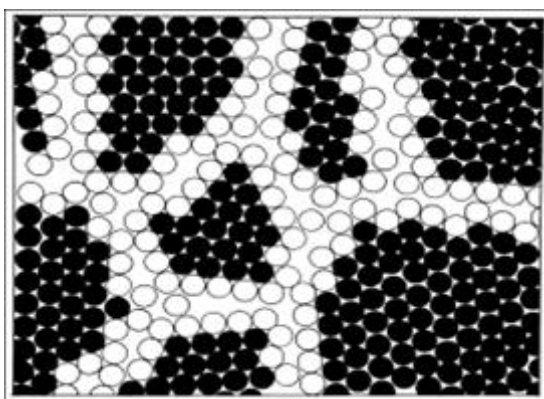


Figura 3.1 - Modelo bi-dimensional de um material nano-estruturado. Átomos nos centros dos cristais em preto e nos contornos em branco [14].

O desenvolvimento de várias técnicas de preparação de materiais nanocristalinos tem sua base nos princípios de consolidação de pequenas partículas ou no fracionamento de um material em dimensões menores [15]. A partir destes princípios outras técnicas de produção de materiais nanocristalinos partindo do estado sólido, líquido e vapor foram desenvolvidas, levando ao desenvolvimento de ligas nanocristalinas de diversas composições.

A tabela 3.1 mostra algumas técnicas que têm sido utilizadas na produção de ligas nanocristalinas.

Tabela 3.1 - Técnicas de produção de materiais nano-estruturados. Modificado de [15].

| Fase de Partida | Técnica                       |
|-----------------|-------------------------------|
| Vapor           | Condensação de gás inerte     |
|                 | Deposição física de vapor     |
|                 | Processamento a plasma        |
|                 | Condensação de vapor químico  |
|                 | Reações químicas              |
| Líquido         | Solidificação rápida          |
|                 | Eletrodeposição               |
|                 | Reações químicas              |
| Sólido          | Moagem de alta energia        |
|                 | Devitrificação de fase amorfa |
|                 | Eletro-erosão                 |
|                 | Desgaste por deslizamento     |

Em 1988 uma nova família de vidros metálicos composta por ligas ternárias com composição rica em Al foi apresentada [16], onde as ligas amorfas demonstraram excelentes propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica; K. Lu [17] explica de forma mais detalhada as características, estrutura e propriedades da cristalização de sólidos amorfos. Desde essa época, foi identificada a família Al-TM-RE (onde TM=metal de transição e RE=terra rara) como sendo uma das mais importantes para a formação de vidros metálicos e também de estruturas nanocristalinas.

Até o presente, as ligas amorfas ou nano-estruturadas de grande volume de Al têm sido obtidas através de métodos de consolidação de pós resultantes de processos como moagem de alta energia ou atomização [18,19]. Alguns trabalhos reportados na literatura [11,20,21] têm mostrado a obtenção de estruturas nanocristalinas através de deformação com introdução de bandas de cisalhamento em sólidos amorfos. Partículas nanocristalinas são formadas nas proximidades das regiões plasticamente deformadas, principalmente nas bandas de cisalhamento, tal comportamento foi atribuído a altos níveis de deformação nas bandas de cisalhamento que causam instabilidade no arranjo atômico.

Além das ligas constituídas por sistemas com base em Al vários outros sistemas de elementos podem ser propícios à formação de nanocristais, estes também são sistemas cuja formação de metais amorfos é mais fácil de ser obtida. Os mais reportados na última década do século passado foram sistemas com base em Zr, Ti, Pd, Fe e Co, dentre outros. Muitas ligas nanocristalinas também estão sendo pesquisadas para aplicações magnéticas por causa de suas características para utilização como magnetos moles [22]. Estas ligas geralmente têm como elemento base o Fe e podem ser do tipo Fe-Cu, Fe-Pt dentre outras.

Um número importante de trabalhos tem sido publicado nos últimos anos sobre ligas metálicas com dispersão de partículas em escala nanométrica, e novas microestruturas, propriedades, aplicações e rotas de processamento foram desenvolvidas. As ligas constituídas de sistemas com base em Al estão inseridas neste contexto e têm apresentado resultados favoráveis à aplicação como materiais estruturais, quando produzidas em dimensões de grande volume.

As características micro-estruturais das ligas nanocristalinas e sua influência sobre as propriedades mecânicas apresentadas têm sido amplamente avaliadas. A figura 3.2 mostra esta relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de Al amorfas, nanocristalinas e nano-quasicristalinas desenvolvidas por Inoue *et al* [13]. As propriedades mecânicas reportadas como resultado da análise de fitas de *melt-spinning* são relativamente altas e demonstram que a microestrutura obtida contribui de forma positiva para o aumento da resistência mecânica.

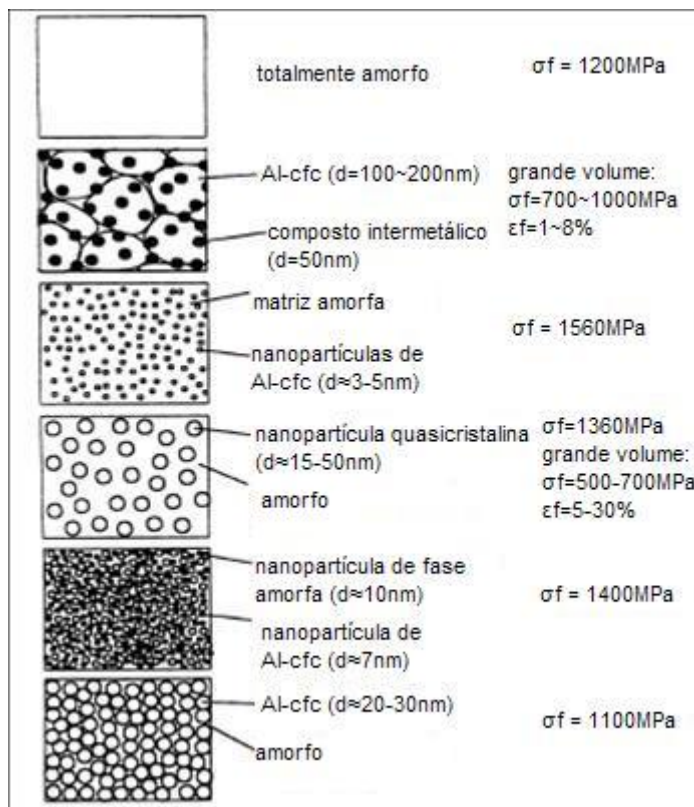


Figura 3.2 - Microestrutura e resistência mecânica de ligas à base de Al. Modificado de [13].

Características importantes na formação de grãos nanocristalinos e de soluções sólidas supersaturadas de Al foram observadas utilizando processos de consolidação de pós [23]. Ligas amorfas e nanocristalinas do sistema Al-Fe têm sido estudadas ultimamente através de processos de solidificação rápida. A fabricação de ligas híbridas [24] que mistura pós atomizados de dois sistemas a base em Al através de compactação também tem sido um método para a obtenção de peças com altíssima resistência mecânica. Nestes casos a adição de uma fina dispersão de partículas em escala nanométrica contribui para o aumento da resistência de peças produzidas em temperaturas elevadas de processamento.

A nanocristalização também tem sido muito utilizada para melhoria de propriedades de superfícies de certos metais, onde se iniciam as falhas na maioria das vezes [25]. As resistências ao desgaste e fadiga aumentam muito na superfície devido à formação de uma estrutura de grãos muito finos. Alguns processos como *shot-peening* tem sido utilizados para produzir microestruturas

mais refinadas na superfície de metais, este processo chega a garantir a obtenção de tamanhos de grãos entre 10 e 20 nm [26].

Em ligas Al-Fe, como a solubilidade de Fe em Al é baixa, entre 1,7 a 2,2%, e os processos convencionais de tratamentos térmicos no estado sólido não promovem endurecimento por dispersão pode-se utilizar técnicas de solidificação rápida para garantir uma estrutura fora do equilíbrio. Além da solidificação rápida, a deformação plástica severa é um processo que pode refinar a microestrutura para uma escala sub-micrométrica ou nanométrica, resultando em propriedades mecânicas elevadas [27], como vem sendo utilizada para obtenção destas estruturas em diversas ligas.

### **3.2 Ligas Nano-Quasicristalinas**

Um quasicristal é assim conhecido por ser similar ao cristal convencional, porém com uma diferença fundamental; ao contrário da ordenação periódica que apresentam os cristais comuns, os quasicristais não são constituídos por simples células unitárias que se repetem de maneira periódica; eles possuem ordenação, mas se caracterizam por ocupar uma posição intermediária entre a estrutura cristalina periódica e a estrutura amorfa.

Em sistemas a base de Al, que têm sido bastante estudados com relação à formação de quasicristais principalmente em sistemas Al – Metais de Transição, os quasicristais podem ser formados tanto com simetria icosaedral tri-dimensional quase-periódica como com simetria decagonal bi-dimensional quase-periódica [28].

Desde a descoberta das ligas nano-quasicristalinas no fim do século passado, inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos objetivando explicar o comportamento, as propriedades e a estrutura destas ligas. A fase icosaedral foi em princípio descoberta no sistema binário Al-Mn [3] quando os parâmetros de ordem de translação distinta foram apresentados, a partir de então este sistema, assim como os binários Al-Fe e Al-Cr, tornou-se bastante importante para obtenção de fases quasicristalinas.

Como já apresentado anteriormente em alguns trabalhos [29,30], a alta resistência apresentada pelas ligas nano-quasicristalinas a base de Al têm



levado a busca do entendimento dos mecanismos de formação das microestruturas e dos mecanismos de endurecimento e aumento de resistência mecânica. As ligas nano-quasicristalinas têm como característica especial alta estabilidade térmica e propriedades mecânicas em temperaturas elevadas muito superiores que as das ligas convencionais. Vários sistemas podem apresentar partículas quasicristalinas icosaedrais com morfologia esferoidal rodeadas por uma fase alumínio-cfc, como por exemplo, Al-Fe-Cr-Ti e Al-M-TM-Ln (M = V, Cr, Mn; TM= Ti, Fe, Co, Ni, Cu; e Ln = metais lantanídeos) [31,32]. As ligas que se enquadram nestes sistemas geralmente contêm concentrações de Al na faixa de 92 a 95 (% at.). A microestrutura mista que é observada nestas ligas é formada numa única etapa de solidificação sendo que a fase icosaedral se precipita como a fase primária a partir do líquido, seguida por precipitação do alumínio, a partir do líquido remanescente [33].

À temperatura ambiente ou intermediária, os quasicristais geralmente são duros e extremamente frágeis [33]. Entretanto, em temperaturas de aproximadamente 60% da temperatura de fusão da liga, os quasicristais tornam-se dúcteis, apresentando grandes deformações plásticas. Neste regime a curva tensão-deformação é caracterizada por uma queda de carga após aproximadamente 1% de deformação plástica e o comportamento pode ser explicado em associação aos movimentos de linhas de discordâncias [34]

A alta resistência em ligas contendo fases icosaedrais tem sido associada aos seguintes fatores [33,35]: i) dispersão homogênea de nano partículas da fase icosaedral menor que 100nm, ii) introdução de uma alta densidade de defeitos dentro da fase icosaedral conduzindo a uma configuração atômica de curto alcance, semelhante à estrutura amorfa, iii) desvio da composição da fase icosaedral para o lado rico em Al, e iv) formação de uma matriz de Al sem contornos de grão.

As figuras 3.3 (a) e (b) mostram padrões de difração de um quasicristal apresentando eixos de simetria de ordem 5 e de ordem 3, respectivamente. Ao redor destes eixos, através de rotação de um dado ângulo, a estrutura se repete um determinado número de vezes.

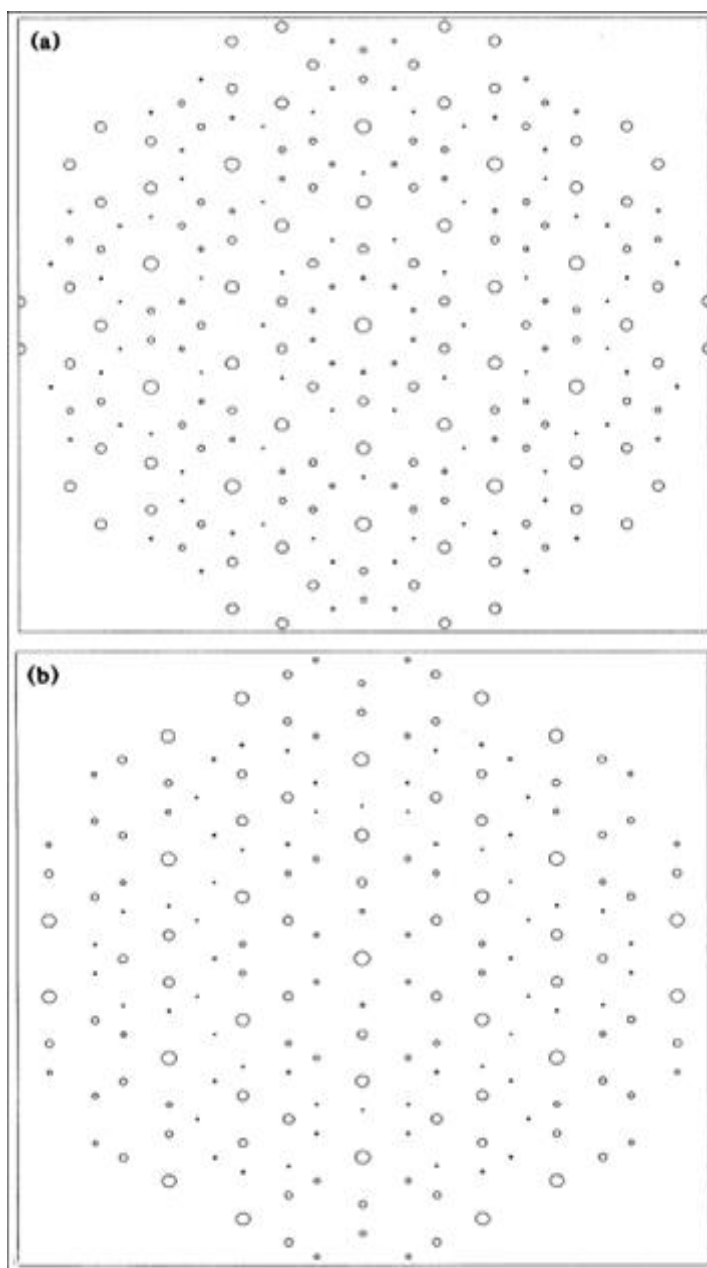


Figura 3.3 - Padrão de difração ideal de um quasicristal icosaedral. Simetrias de 5 (a) e 3 (b) lados [36].

Um estudo das ligas  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{B}_1$ ,  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$ ,  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  e  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$  foi desenvolvido por Triveño [9] para verificar a possibilidade de formação de fases quasicristalinas em escala nanométrica e caracterizar as propriedades mecânicas e estabilidade térmica das ligas. Uma imagem de MEV da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  obtida através do processo de fundição por centrifugação em coquilha pode ser visualizada na figura 3.4.

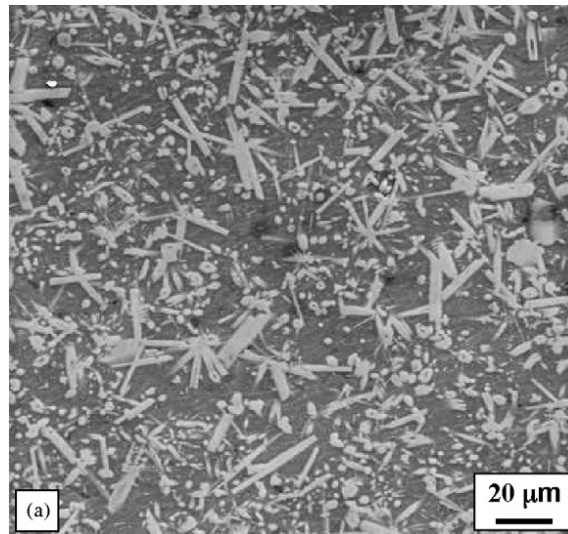


Figura 3.4 – Imagem de MEV da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  [9]

Os estudos mostraram que durante a solidificação rápida da liga são formadas várias morfologias, onde se destacam as fases intermetálicas que variam desde formas esferoidais até formas alongadas, e sua distribuição não é completamente homogênea. A obtenção de fases quasicristalinas através do processo de fundição em coquilha refrigerada tem se mostrado de alta dificuldade, isso em função das altas taxas de resfriamento que são necessárias para formação destas fases em sistemas quaternários, e que nem sempre são alcançadas através deste processo.

Através de análises de DRX Triveño [9] observou a presença de fases icosaedrais e apresentou algumas características de picos de fases quasicristalinas na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  solidificada rapidamente em equipamento de *melt-spinning*. Além da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  outras ligas,  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$ ,  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{B}$  e  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$  foram estudadas [37].

Análises por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram fases com composições próximas às fases quasicristalinas icosaedrais que foram localizadas no centro de aglomerações de fases; foi sugerido assim, um crescimento radial de fases intermetálicas metaestáveis as quais foram associadas à degradação de fases quasicristalinas. De acordo com a interpretação apresentada [9] a variação morfológica dessas aglomerações foi função da adição de elementos de liga e

a presença dessas fases foi mais acentuada na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$ , seguida das ligas  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{B}_1$  e  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$ , e por último pela liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ .

A figura 3.5 exibe padrões de DRX de amostras processadas por centrifugação [37], com taxa de resfriamento maior do que a atingida no processo de fundição em forno a arco, mas inferior à alcançada no processo de produção de fitas por *melt-spinning*. Concluiu-se que maiores taxas de resfriamento proporcionam aumento na metaestabilidade das fases.

Segundo Triveño [37] os picos observados nos padrões de difração correspondem a fases em solução sólida, intermetálicas e quasicristalinas, porém, quando analisadas por EDS/MEV essas fases encontram-se em condição metaestável correspondendo às composições:  $\text{Al}_{15,8}\text{Ti}_2\text{Cr}_{1,2}\text{Fe}_1$ ,  $\text{Al}_{18}\text{Ti}_{2,7}\text{Cr}(\text{Fe})$ , e variações de  $\text{Al}_{11,8}\text{Fe}_{1,5}\text{Cr}(\text{Ti})$  até  $\text{Al}_{16,9}\text{Fe}_{1,4}\text{Cr}(\text{Ti})$  na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$ , e composições de  $\text{Al}_{19,9}\text{Fe}_{2,8}\text{Cr}(\text{Ti})$  e variações de  $\text{Al}_7\text{Fe}_1\text{Cr}_1(\text{Ti})$  até  $\text{Al}_{10,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Cr}(\text{Ti})$  na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{B}_1$ .

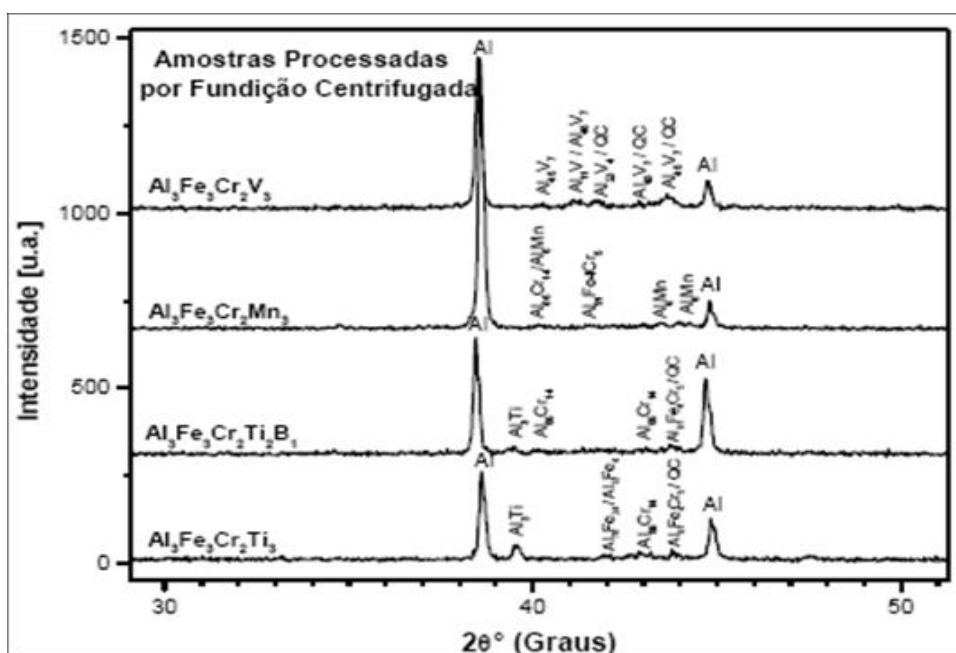


Figura 3.5 – Padrão de difração de raios-X de amostras processadas por fundição centrifugada [37].

Em outro trabalho [38] foi estudado o comportamento após extrusão de pós atomizados de uma liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  identificando fases quasicristalinas com auxílio de radiação síncrotron, e partículas com morfologia tipo flor em dimensões aproximadas de  $1,2 \mu\text{m}$  com braços de aproximadamente  $350\text{nm}$ .

Sugeriu-se que estas fases assumem a forma icosaedral de fases quasicristalinas. As imagens de MEV podem ser visualizadas na figura 3.6 [38].

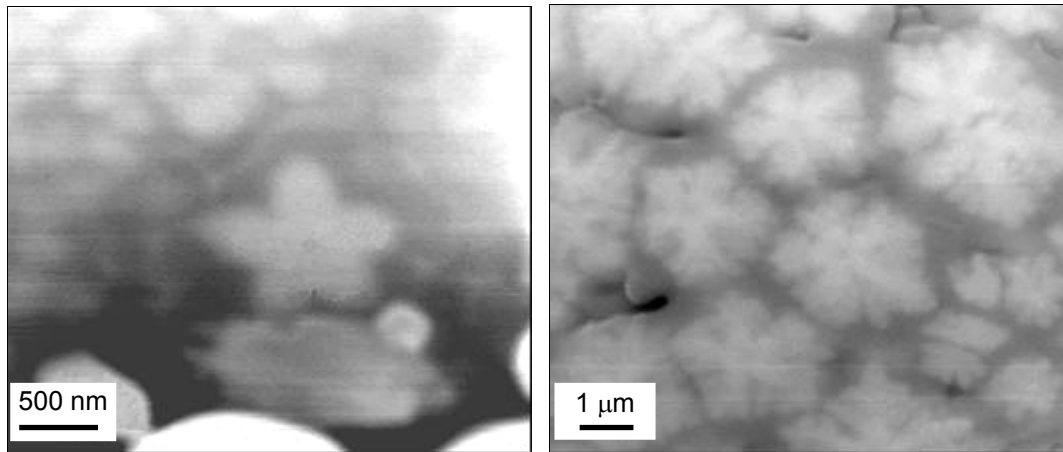


Figura 3.6 – Imagens de MEV de partículas de pó mostrando diferentes morfologias [38].

Pelos estudos de EDS/MEV foi identificado que a fase com morfologia tipo flor apresenta composição  $\text{Al}_{78}\text{Cr}_{5,8}\text{Mn}_{8,0}\text{Fe}_{8,2}$ , essa composição foi apresentada como sendo diferente de outras composições reportadas na literatura, desta forma foi sugerido que a fase quasicristalina não é um composto estequiométrico e que existe sob várias composições distintas. Também foram identificadas fases intermetálicas com morfologia do tipo plaquetas hexagonais [38].

Não foram observadas mudanças na microestrutura após extrusão, as partículas de fase quasicristalina com formas esféricas menores que 500nm e as fases intermetálicas permaneceram inalteradas concluindo que as fases quasicristalinas e os compostos intermetálicos são estáveis durante a extrusão.

### 3.2.1 Propriedades Mecânicas de Ligas Nano-Quasicristalinas

A necessidade de obtenção de altas taxas de resfriamento a partir do estado líquido para a obtenção de fases quasicristalinas requer o processamento de pequenos volumes de material, como por exemplo, fitas de *melt-spinning*. Isto dificulta a realização de determinados testes de resistência mecânica como os ensaios de tração e compressão, comumente aplicados

para ligas metálicas, inclusive ligas de Al com presença de fases quasicristalinas.

A liga  $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$  (%at) obtida em amostras de grande volume por conformação por spray e fundição em coquilha em forma de cunha foi estudada por Bonavina [39]. Os resultados de DRX mostraram ser possível a formação de fases quasicristalinas na região mais fina da cunha e os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a presença destas fases.

De acordo com o autor [39] os resultados de DRX para o pó do “*overspray*” mostraram indícios de fase quasicristalina em partículas com tamanho até 15 microm e as micrografias mostraram que poderia haver fases quasicristalinas para as partículas de pó com até 30 microm de tamanho. As micrografias do depósito da conformação por spray mostraram que a região periférica, onde a taxa de resfriamento é maior em função do menor atrito e menor aglomeração de partículas, poderia apresentar fases quasicristalinas com tamanho próximo a 800 nm, o que foi confirmado pela análise de DRX. A maior medida de dureza e também o maior valor de tensão de compressão foi encontrado na região periférica do depósito da conformação por spray, 147,12 Kgf e 793 MPa respectivamente. Este valor de tensão está acima do valor apresentado pela liga comercial Al 7075T6 [8].

As ligas de Al quasicristalinas em sistemas Al-Fe-Cr-MT (MT= Metais de Transição) foram classificadas em três categorias [13]: ligas de alta resistência, ligas de alta ductilidade e ligas de alta resistência em altas temperaturas. Estas categorias resultaram de diversos trabalhos que tiveram como objetivo a avaliação das propriedades mecânicas. Estas propriedades de ligas de Al processadas por fundição em coquilha de cobre já foram avaliadas anteriormente [9,39] apresentando valores bastante elevados quando testadas em temperatura ambiente.

As propriedades mecânicas de ligas de diferentes composições já estudadas no LabNano são comparadas na tabela 3.2, que apresenta valores de limite de escoamento, tensão máxima de resistência e deformação a fratura.

Quando comparados com outros resultados da literatura os valores apresentados na tabela são bastante satisfatórios. A liga do sistema Al-Fe-Cr-Ti, por exemplo, apresentou resistência máxima á compressão de 527 MPa quando processada por fundição em molde escalonado que equivale ao valor de aproximadamente 520 MPa obtido para a liga  $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$  na literatura [10]. Outra liga no mesmo sistema processada via conformação por spray tendo a região periférica do depósito como região analisada, apresentou resistência á compressão de aproximadamente 790 MPa contra aproximadamente 600 MPa da liga da literatura extrudada a partir de pós atomizados [10].

Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas, em temperatura ambiente, de ligas nano-estruturadas.

| Amostra   | Processo            | Microdureza                       | Propriedades de Compressão         |                                    |                                  |
|---|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|   |                     | HV                                | YS                                 | UTS                                | $\epsilon$                       |
|   |                     | Kgf/mm <sup>2</sup>               | (MPa)                              | (MPa)                              | (%)                              |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub></b>              |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Pós (20-106 <math>\mu</math>m)</b>   | <b>Extrusão</b>     | <b>136,1 <math>\pm</math> 5,7</b> | <b>291,1<math>\pm</math>24,9</b>   | <b>351,8<math>\pm</math>8,5</b>    | <b>6,0<math>\pm</math>0,8</b>    |
| <b>Periferia Depósito</b>   | <b>C.S.</b>         | <b>141,2 <math>\pm</math> 13</b>  | <b>506,3 <math>\pm</math> 15,1</b> | <b>708,7 <math>\pm</math> 17,3</b> | <b>32,6 <math>\pm</math> 2,6</b> |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>125,9<math>\pm</math>5,1</b>   | <b>362,4 <math>\pm</math> 20,7</b> | <b>430 <math>\pm</math> 19</b>     | <b>20,2 <math>\pm</math> 1,8</b> |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>E=97,1<math>\pm</math>2,6</b>  | <b>371,4 <math>\pm</math> 18,7</b> | <b>542,2 <math>\pm</math> 19</b>   | <b>24,2 <math>\pm</math> 1,9</b> |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub></b>              |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Periferia Depósito</b>   | <b>C.S.</b>         | <b>147,1</b>                      | <b>500.3<math>\pm</math>12</b>     | <b>793 <math>\pm</math> 16</b>     | <b>27.8<math>\pm</math>5.2</b>   |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>103,4<math>\pm</math>5,3</b>   | <b>276,9 <math>\pm</math> 19,1</b> | <b>480 <math>\pm</math> 4</b>      | <b>38,1 <math>\pm</math> 1,3</b> |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>E=96,7<math>\pm</math>1,5</b>  | <b>242,8 <math>\pm</math> 19,1</b> | <b>526,9 <math>\pm</math> 27</b>   | <b>36,1 <math>\pm</math> 1,6</b> |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>B<sub>1</sub></b> |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>96,8<math>\pm</math>6,9</b>    | <b>232,6 <math>\pm</math> 24,8</b> | <b>480,7<math>\pm</math>11,0</b>   | <b>35,2 <math>\pm</math> 1,6</b> |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>V<sub>3</sub></b>               |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>142,7<math>\pm</math>9,7</b>   | <b>391,7 <math>\pm</math> 26,2</b> | <b>453 <math>\pm</math> 25</b>     | <b>8,4 <math>\pm</math> 1,84</b> |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>E=101,4<math>\pm</math>1,5</b> | <b>394,2 <math>\pm</math> 21,2</b> | <b>465,6 <math>\pm</math> 18</b>   | <b>9,2 <math>\pm</math> 1,8</b>  |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ce<sub>3</sub></b>              |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>--</b>                         | <b>375,7</b>                       | <b>454,4</b>                       | <b>9,92</b>                      |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>--</b>                         | <b>371,4</b>                       | <b>458,7</b>                       | <b>7,81</b>                      |
| <b>Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub></b>              |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Lingote</b>  | <b>Centrifugaç.</b> | <b>--</b>                         | <b>192,7</b>                       | <b>378,1</b>                       | <b>34,53</b>                     |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>--</b>                         | <b>162,8</b>                       | <b>368,08</b>                      | <b>32,9</b>                      |
| <b>Al<sub>91</sub>Fe<sub>5</sub>Cr<sub>4</sub></b>                            |                     |                                   |                                    |                                    |                                  |
| <b>Lingote</b>  | <b>Escalonado</b>   | <b>E=103,9<math>\pm</math>2,8</b> | <b>518,4 <math>\pm</math>16</b>    | <b>577,0 <math>\pm</math>16</b>    | <b>9,2 <math>\pm</math> 1,4</b>  |
| <b>Lingote: liga de Al, A380</b>  | <b>centrifugada</b> | <b>--</b>                         | <b>322<math>\pm</math>22</b>       | <b>652</b>                         | <b>19 a 39</b>                   |

### 3.2.2 Deformação e Endurecimento em Ligas Nano-Quasicristalinas

Os mecanismos de deformação dos quasicristais têm sido explicados com base no fato de que existe movimento de discordâncias em quasicristais



icosaedrais. Em temperaturas suficientemente elevadas os quasicristais icosaedrais podem se deformar até acima de 50% [33], elevados valores de deformação à temperatura ambiente de ligas a base de Al que apresentam fases quasicristalinas também podem ser encontrados [39], mas, no entanto os quasicristais são caracterizados por serem duros e frágeis em temperatura ambiente.

Para estudar a questão da deformação plástica nos quasicristais a princípio foram desenvolvidos experimentos com *single quasicrystals* [40] com o objetivo de observar a criação e movimento das discordâncias. Na maioria dos casos o consenso é de que a ativação térmica é essencial para a deformação plástica de quasicristais e que as discordâncias atuam como mecanismo de deformação plástica de quasicristais em temperaturas elevadas.

Estudando uma liga Al-Pd-Mn foi mostrado que um quasicristal pode sofrer deformação em altas temperaturas segundo três estágios: um primeiro em que há um endurecimento inicial; um segundo onde há amolecimento por deformação, com redução de dureza em altas deformações verdadeiras; e um terceiro em que há novamente endurecimento, no entanto por deformação [41]. O comportamento apresentado pelo segundo estágio foi atribuído como sendo resultado de múltiplo deslizamento.

Fases quasicristalinas contendo discordâncias, cujo movimento é dificultado em temperaturas mais baixas devido à destruição da rede quasi-periódica, pode ser usada como meio de endurecimento em uma matriz de Al-cfc de alta ductilidade [8].

Para ligas nanocristalinas que não apresentam necessariamente fases quasicristalinas os elevados valores de limite de escoamento podem ser resultantes de diversos fatores. Um primeiro que leva em consideração o endurecimento por tamanho de grão. Um segundo que leva em consideração a concentração de discordâncias e a multiplicação das mesmas, onde a alta densidade de discordâncias favorece o endurecimento. E também um terceiro onde a solução sólida e precipitação podem favorecer o endurecimento [42].

Alguns trabalhos evidenciaram os mecanismos de movimento de discordâncias em quasicristais e a dimensão do efeito de tal fenômeno no

aumento de resistência das ligas nano-quasicristalinas em baixas temperaturas e sua boa ductilidade em altas temperaturas [43]. Foi mostrado que a densidade de discordâncias aumenta significativamente com a deformação e que o deslizamento delas tem influência significativa na deformação dos quasicristais.

### 3.2.3 Estabilidade de Ligas Nano-Quasicristalinas

As ligas quasicristalinas têm características marcantes e melhoradas em relação a outras ligas nanocristalinas ou convencionais, principalmente em relação à estabilidade em temperaturas elevadas. A decomposição da fase metaestável para uma fase cristalina estável ocorre tardiamente e de maneira lenta, até em temperaturas na faixa de 550°C. Tal comportamento garante que a resistência mecânica seja mantida até temperaturas mais elevadas, o que não ocorre em diversas ligas cristalinas, amorfas e inclusive nanocristalinas.

A elevada estabilidade térmica dos quasicristais está relacionada com a baixa difusividade na matriz de Al- $\alpha$  dos elementos de liga de alto ponto de fusão. Estudando ligas quaternárias Al-Fe-Cr-MT (MT=V, Nb, Ti, Ta) Audebert *et al* [44] observaram a formação de quasicristais e o comportamento em relação à decomposição dos mesmos. Foi detectada a presença de fase icosaedral em todas as ligas estudadas e a faixa de temperatura para provável decomposição da fase de acordo com os resultados das análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi de 480-550°C. A figura 3.7 mostra as curvas de DSC e também uma imagem de MET das partículas icosaedrais na liga Al-Fe-Cr-Nb [44].

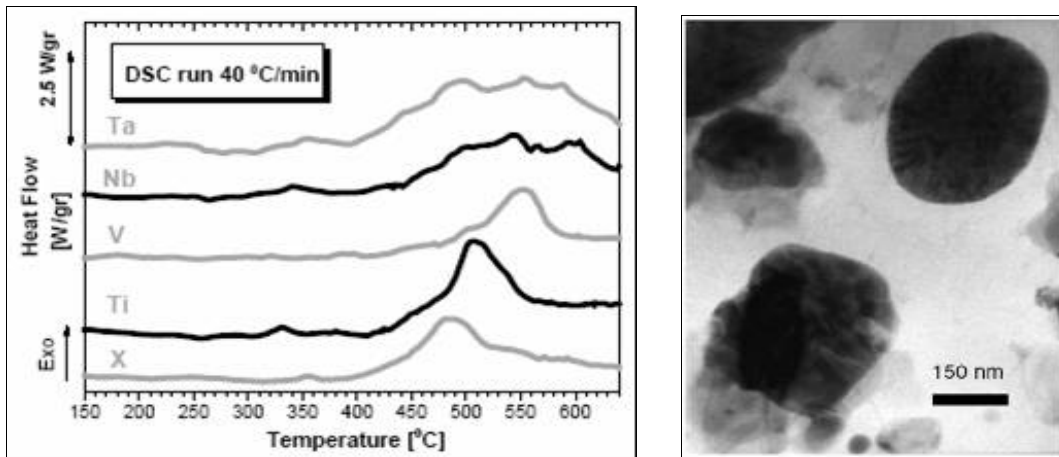


Figura 3.7 – Curvas de DSC de ligas com base em Al-Fe-Cr e imagem de microscopia eletrônica de transmissão da liga Al-Fe-Cr-Nb [44].

Triveño [45] também estudou a estabilidade de ligas nano-quasicristalinas através da utilização de radiação síncrotron da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ , os padrões de difração obtidos são mostrados na figura 3.8 a seguir.

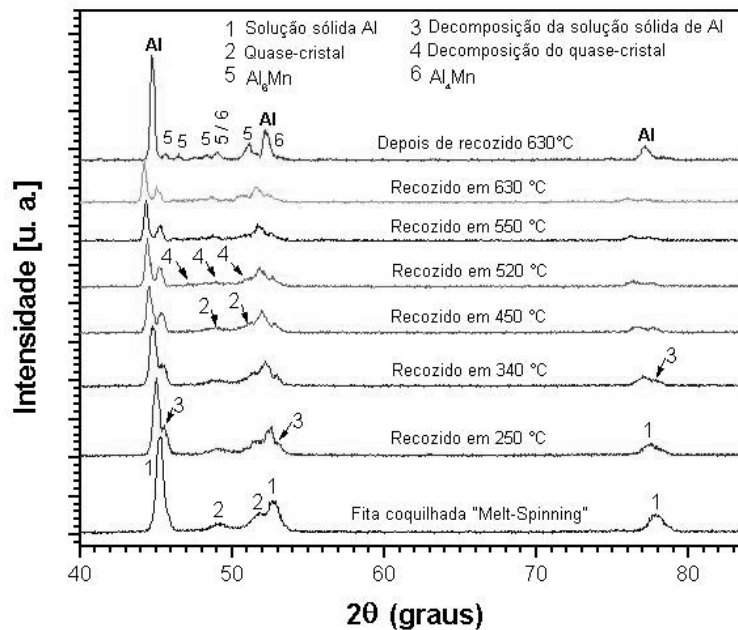


Figura 3.8 – Padrão de DRX obtido de radiação síncrotron da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  [45].

O autor [45] verificou que a fase quasicristalina permanece estável até aproximadamente  $450^\circ\text{C}$  e que em temperaturas em torno de  $550^\circ\text{C}$  os picos

da fase quasicristalina se convertem em picos de fase cristalina que se tornam mais acentuados em temperaturas mais elevadas. Uma análise posterior por DSC confirmou a estabilidade da fase quasicristalina até a temperatura de 520°C.

A estabilidade da fase quasicristalina durante o processamento por moagem de alta energia e moagem mecânica foi também estudada em ligas Al-Cu-Fe [46]. Análises de DRX (figura 3.9) indicaram que a moagem de alta energia (MA) até 40h e a moagem mecânica (MM) até 30h das amostras resultou em decomposição da fase icosaedral para uma fase  $\beta$  estável, que permanecia estável por horas posteriores de moagem de alta energia e por moagem mecânica. Também foi observado que tal comportamento ocorria quando o tamanho do cristalito decrescia até 20nm.

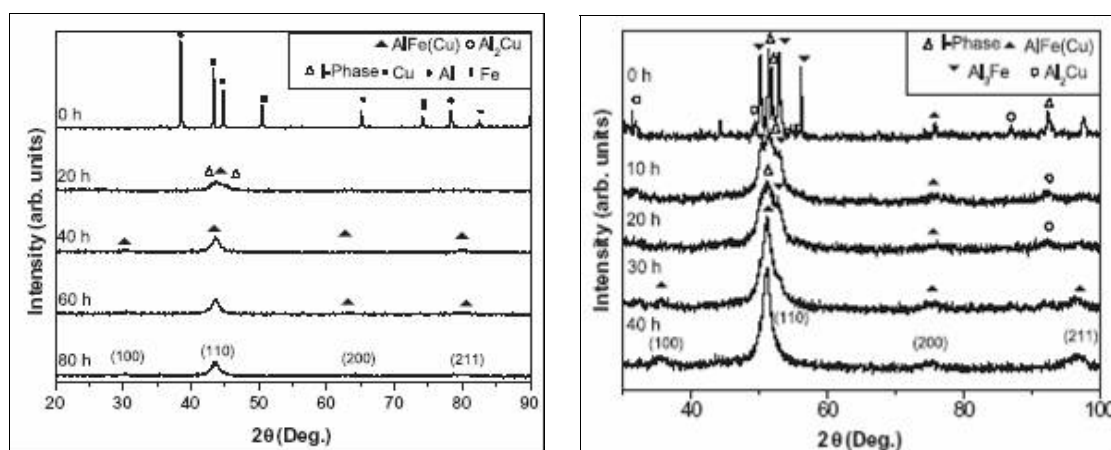


Figura 3.9 – Padrões de difração de raios-X da liga Al-Cu-Fe processada por MA e MM respectivamente [46].

### 3.3 Informações Sobre o Sistema Al-Fe-Cr-Mn

A liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  foi anteriormente estudada por Triveño [9] que a caracterizou em relação às propriedades mecânicas a temperatura ambiente. Foram observadas fases cristalinas e quasicristalinas nas amostras obtidas por fundição por centrifugação e na região mais espessa da coquilha em forma de cunha. Foi sugerida uma taxa de resfriamento na faixa de  $10^2$ - $10^3$ K/s para o processo de fundição por centrifugação e observou-se que picos de fases

intermetálicas cristalinas substituem os picos de fases quasicristalinas observados em amostras em que a taxa de resfriamento é mais elevada.

Nas fitas obtidas por *melt-spinning* e na região mais fina da cunha foram apresentadas apenas fases quasicristalinas e Al- $\alpha$ . Foi mostrado que na região mais fina da cunha ( $\sim 120\mu\text{m}$ ) a taxa de resfriamento obtida está entre  $10^4$ - $10^5\text{K/s}$ . Esta taxa cai quando a espessura da amostra é elevada para a faixa de  $800\mu\text{m}$ , ficando em  $10^3\text{K/s}$ . Em espessuras ainda maiores, em torno de  $3,5\text{mm}$ , a taxa de resfriamento chega a ser menor do que  $10^2\text{K/s}$ .

Os resultados observados [9] indicaram que para taxas de resfriamento elevadas entre  $10^4$ - $10^5\text{K/s}$  grãos com aparente fase quasicristalina com morfologia do tipo flor são formados. Por outro lado taxas de resfriamento mais baixas da ordem de  $10^3\text{K/s}$  proporcionam formação de uma microestrutura formada por braços dendríticos aleatoriamente orientados, em alguns casos preservando as morfologias com simetria icosaedral de 5 lados.

A resistência mecânica da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  testada à temperatura ambiente foi apresentada na tabela 3.2 mostrando resultados coerentes em relação à microestrutura apresentada pelo autor [9]. A resistência à compressão apresentada pelas amostras obtidas pelos processos de fundição por centrifugação e fundição em molde escalonado atingiu valores elevados, bem como os valores de deformação. De acordo com este estudo, surgiu a necessidade de avaliar os resultados de propriedades mecânicas desta liga em altas temperaturas, que ainda não haviam sido apresentados e que serão discutidos nos resultados da presente dissertação.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparação das Ligas

A preparação da liga de composição  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  foi iniciada através da fusão dos elementos em forno a arco. O grau de pureza dos elementos utilizados é mostrado na tabela 4.1. A decapagem dos elementos foi feita segundo os métodos indicados na tabela 4.1, visando ao máximo a remoção de óxidos antes da fusão e preparação da liga.

Tabela 4.1 – Pureza dos elementos e processo de decapagem.

| Elemento | Pureza | Método de decapagem                        |
|----------|--------|--|
| Al       | 99.9%  | 2% de HF em H <sub>2</sub> O               |
| Fe       | 99.98% | 10% de HCl em H <sub>2</sub> O             |
| Cr       | 99.97% | Não houve necessidade                      |
| Mn       | 99.9%  | 5% de HNO <sub>3</sub> em H <sub>2</sub> O |

Considerando que alterações de composição em poucas porcentagens atômicas podem alterar a formação das fases de interesse, grande cuidado foi tomado durante a pesagem e manipulação dos elementos para garantir a composição correta da liga.

### 4.2 Processamento em Forno a Arco

Lingotes de 12g de composição nominal da liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  foram preparados em forno a arco voltaico em alto vácuo e com injeção de argônio de alta pureza. Utilizou-se um cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo positivo de tungstênio. Uma foto do equipamento é mostrada na figura 4.1.

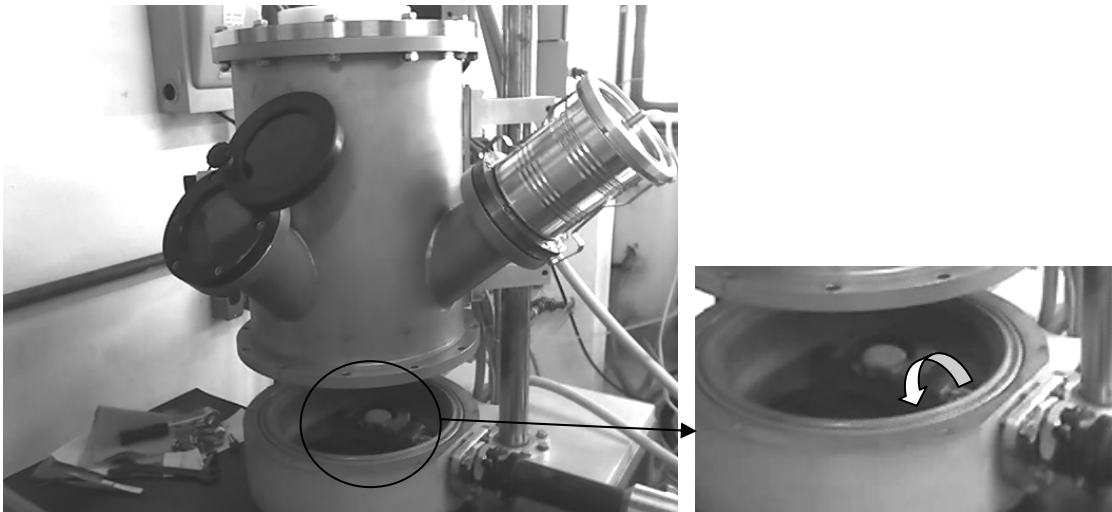


Figura 4.1 – Imagem do forno a arco voltaico e esquema de vazamento.

### 4.3 Vazamento em Molde de Cobre

Os lingotes produzidos no forno a arco foram refundidos através de três processos: dois utilizando um molde de cobre de secção transversal retangular de dimensões 6mmx30mmx70mm e um terceiro utilizando molde de cobre escalonado com cavidades cilíndricas de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro.

As amostras foram produzidas em dois equipamentos; em um equipamento *melt-spinning* da marca Buhler e no próprio forno a arco. Para obtenção da coquilha no equipamento de *melt-spinning* foi feita adaptação do molde de cobre dentro da câmara do equipamento e a liga foi fundida por indução em um cadinho de quartzo. Para o vazamento utilizou-se alto vácuo para limpeza da câmara, em seguida atmosfera de argônio e para vazamento uma diferença de pressão em torno de 300mbar entre o topo do cadinho de quartzo e a câmara. A temperatura de vazamento foi de 980°C para todas as amostras preparadas, medida através de um pirômetro ótico.

As amostras de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro do molde escalonado foram também produzidas através de vazamento dentro da câmara do *melt-spinning* utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. Fotos dos moldes e do equipamento de *melt-spinning* são mostradas na figura 4.2.

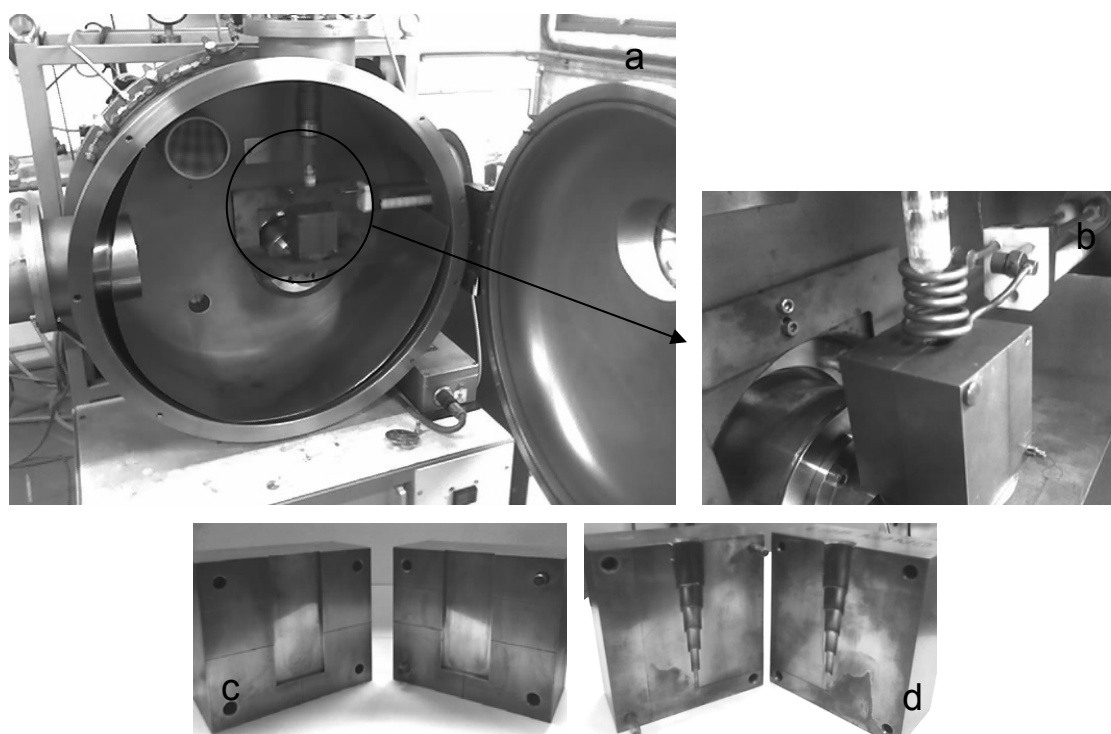


Figura 4.2 – Imagem do equipamento de *melt-spinning* (a) com esquema de vazamento em molde de cobre(b) e fotos dos moldes de secção retangular e escalonada(c,d).

Para produção de amostras no forno a arco o molde foi colocado dentro da câmara do equipamento através de uma adaptação, a liga foi fundida por arco voltaico dentro de um cadinho de cobre refrigerado, com posterior vazamento por movimento basculante para dentro da cavidade do molde. O procedimento foi realizado utilizando alto vácuo e atmosfera de argônio.

#### 4.4 Produção de Fitas por *Melt-Spinning*

Taxas de resfriamento mais elevadas que as obtidas na fundição em coquilha, como por exemplo, as atingidas na produção de fitas utilizando a técnica de *melt-spinning* favorecem o desenvolvimento de fases metaestáveis como as quasicristalinas. No presente trabalho, foram também produzidas fitas utilizando o equipamento de *melt-spinning* utilizando uma roda de cobre de 42 mm de largura, e 20 cm de diâmetro, com rotação de 70 hertz, o que corresponde a velocidade tangencial de aproximadamente 45 m/s. Os



vazamentos foram realizados sob atmosfera de argônio a partir de uma temperatura de 950°C.

#### **4.5 Caracterização da Liga**

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas de maneira rotineira para a análise das amostras da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ .

##### **4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterização microestrutural das amostras, especificamente para análise da morfologia e fases presentes. Foram preparadas amostras da coquilha de secção retangular obtida em forno a arco e na câmara do *melt-spinning*; as amostras tiveram suas superfícies lixadas com lixas de granas 400, 600, 1200, 1500 e 2000 e posteriormente receberam polimento com alumina 1 micron.

As amostras obtidas da coquilha escalonada foram cortadas nas secções de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro que receberam o mesmo tratamento metalográfico citado anteriormente.

As amostras da coquilha escalonada foram embutidas em resina para facilitar os procedimentos de preparação. Após o polimento as amostras foram analisadas em microscópio ótico (M.O) a fim de verificar a existência de defeitos superficiais e também como forma de ter uma idéia prévia da microestrutura.

O MEV utilizado para as análises de microestrutura foi um Philips XL30 FEG (*Field Emission Gun*) (ver figura 4.3). A análise de composição foi feita por Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS). Foi utilizado um padrão de níquel para calibração do equipamento e todas as análises foram repetidas para maior representatividade dos dados quantitativos.

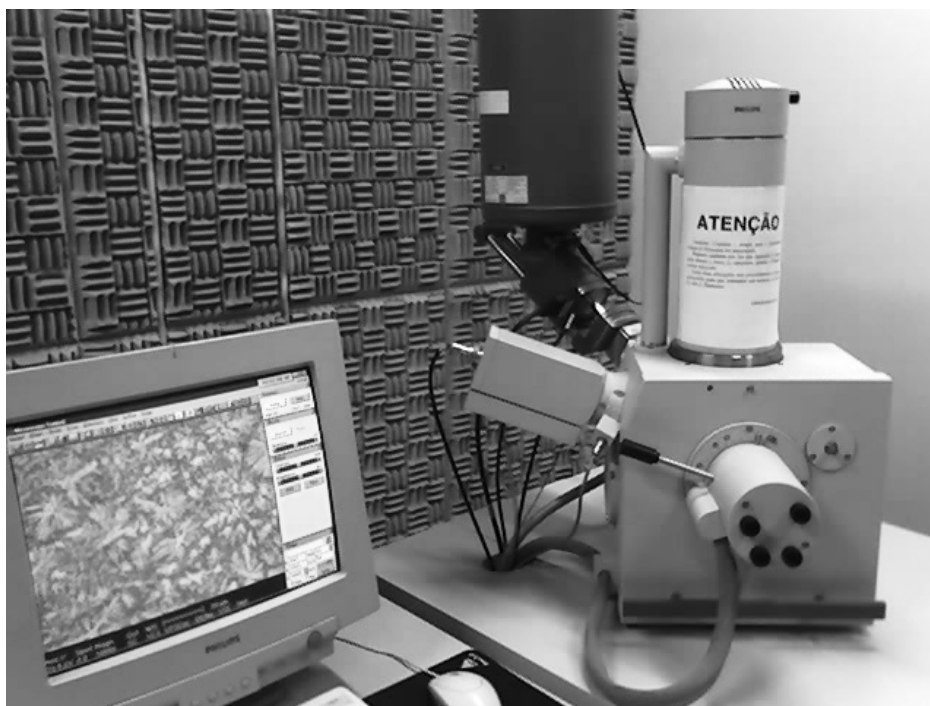


Figura 4.3 – Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

#### 4.5.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases presentes no material. O equipamento utilizado foi um Siemens D5005 utilizando radiação Cu-K $\alpha$  e varredura  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ .

#### 4.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite identificar as variações de entalpia decorrentes de reações químicas, transformações de fase ou mudanças de estrutura cristalina em função da temperatura. DSC foi também utilizado para determinação da temperatura *liquidus* da liga, observada em torno de  $870^\circ\text{C}$  e principalmente para o acompanhamento das transformações de decomposição de fases quasicristalinas. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch modelo DSC 404 e a taxa de aquecimento foi de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $40^\circ\text{C}$  e posteriormente  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  utilizando cadinho de alumina.

#### 4.5.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de compressão tanto em elevadas temperaturas quanto na temperatura ambiente e também por testes de micro dureza. Os corpos de prova preparados a partir do molde de cobre de secção retangular foram cortados em dimensões de 6mmx6mmx12mm e os corpos de prova do molde escalonado foram cortados em dimensões de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro por 4mm, 8mm e 10mm de altura respectivamente. Foi elaborado um dispositivo de aço inox AISI 304 para os ensaios de compressão a quente, que foram realizados na forma de ensaios de compressão sob movimento de tração; as imagens que o ilustram são mostradas na figura 4.4.

O equipamento utilizado para os ensaios de compressão foi uma prensa Instron 5500R com célula de carga de 25.000Kg. Os ensaios de compressão em temperatura ambiente foram realizados segundo normas ASTM E9-77. Os testes em alta temperatura foram realizados em 200°C e 300°C para as amostras do molde escalonado, e 300°C para as amostras de molde de secção retangular.

Os testes de microdureza foram realizados segundo normas ASTM E384-89 utilizando equipamento da marca Stiefelmayer equipado com lâmina A.03 para dureza Vickers e carga de 0,2Kgf indicada para ligas de Al, e indentador de diamante. Manteve-se a carga por 15 segundos.



Figura 4.4 – Imagem do dispositivo utilizado para compressão a quente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Amostras Obtidas por Solidificação Rápida

Os lingotes da liga de composição nominal  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  obtidos da fusão dos elementos em forno a arco foram cortados em partes de aproximadamente 4g cada e refundidos fazendo-se vazamento nas coquilhas e na roda de cobre para produção de amostras de grande volume e de fitas de *melt-spinning*, respectivamente. A tabela 5.1 apresenta os tipos de processos, moldes e a denominação das amostras analisadas durante o trabalho.

Neste caso o processo de injeção caracteriza-se pela fusão da liga em cadinho de quartzo pela indução da bobina do *melt-spinning* e injeção direta em molde de cobre (ver figura 4.2). O processo de fundição é caracterizado pela fusão da liga em cadinho de cobre refrigerado fazendo-se vazamento em molde de cobre através de movimento basculante (ver figura 4.1).

Tabela 5.1 – Tipos de processos, moldes e denominação das amostras

| Processo de Fundição | Equipamento utilizado | Tipo de molde              | Tipo de amostra  | Denominação das amostras |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|--------------------------|
| Injeção              | Melt-Spinning         | Cobre de secção retangular | Barra retangular | IMR                      |
|                      |                       | Cobre de secção escalonada | Barra cilíndrica | IME (2,4,6)              |
| Injeção              | Melt-Spinning         | Roda de cobre              | Fita             | Fita                     |
| Fundição             | Forno a Arco          | Cobre de secção retangular | Barra retangular | FMR                      |

As figuras 5.1 (a) e (b) mostram, respectivamente, imagens do lingote obtido da fusão dos elementos em forno a arco voltaico e de uma das amostras obtidas após fundição em coquilha de cobre.

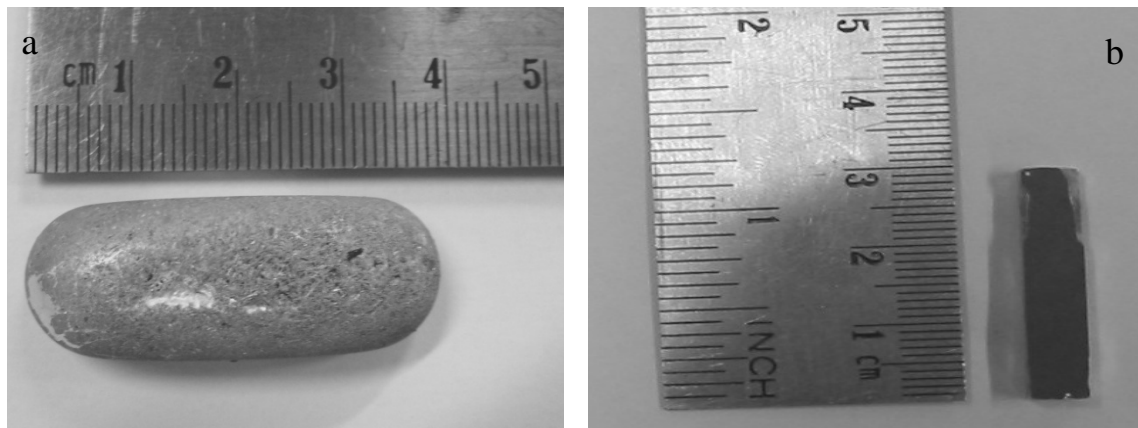


Figura 5.1 – (a) Lingote obtido da fusão em forno a arco (b) amostra FMR.

### 5.1.1 Análise Microestrutural das Amostras Retangulares, FMR e IMR

A figura 5.3 mostra imagens de MEV típicas da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  produzida por fundição em molde retangular no forno a arco. Estas imagens são referentes à análise da face inferior da amostra que se solidifica na região do fundo do molde. A figura 5.2 mostra a região da amostra onde foram feitas as análises de MEV.

É possível notar diferentes morfologias em diferentes regiões da amostra. A microestrutura mostrada na figura 5.3 (a) apresenta formações que caracterizam um aglomerado de fases difundindo-se a partir de um centro, estas aglomerações estão rodeadas por outras fases com morfologia do tipo agulhas dispersas numa matriz cinzenta.

As imagens 5.3 (b), (c) e (d) mostram fases com morfologia um pouco mais arredondada do tipo hexagonal, algumas fases com morfologia tipo espinha de peixe e algumas plaquetas. A análise de composição média da liga foi feita por EDS e os resultados estão apresentados na tabela 5.2.

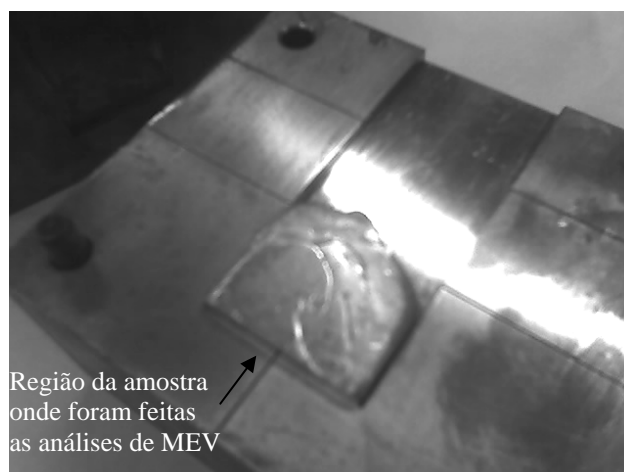


Figura 5.2 – Esquema da região analisada por MEV.

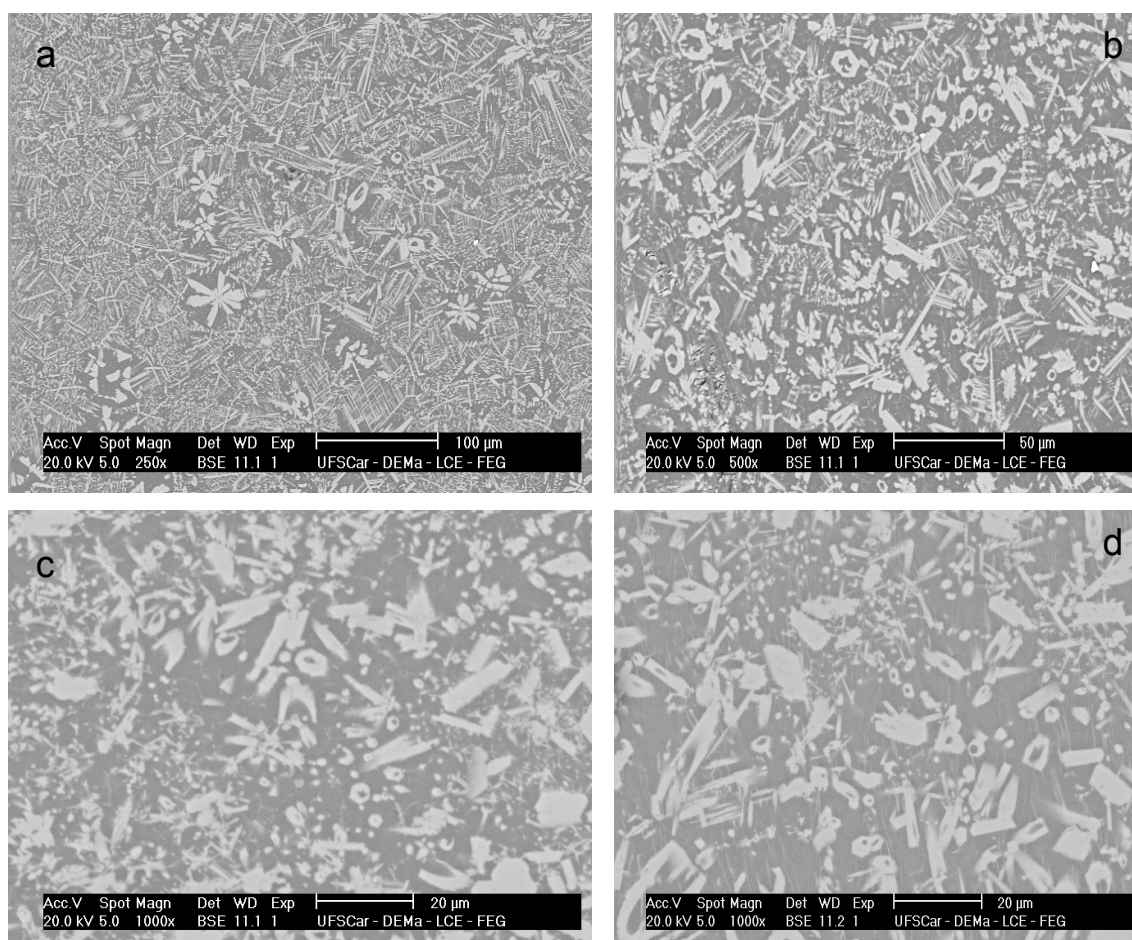


Figura 5.3 - Microestruturas observadas na liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  obtidas das amostras FMR.

Tabela 5.2 – Composição média da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  após fundição em coquilha.

| $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ | Elementos |      |      |      |
|---|-----------|------|------|------|
| Composição (%at.)                                 | Al        | Fe   | Cr   | Mn   |
|   | 91,11     | 3,85 | 2,01 | 3,04 |

As imagens obtidas por MEV e mostradas nas figuras 5.4 (a) e (b) também correspondem a amostras FMR. Neste caso a morfologia das fases se apresenta na forma de dendritas com cinco ou seis braços radiais partindo de uma região central que caracteriza um aglomerado de fases. Esse aglomerado de fases com tamanho médio de  $5\ \mu\text{m}$  (ver figura 5.4(c)) na maioria das vezes é constituído por fases sub-micrométricas de morfologia esferoidal formando geralmente figuras pentagonais de cinco lados tal como observado nas figuras 5.4(b)-(c). Este tipo de morfologia tipicamente caracteriza fases em decomposição a partir de um centro catalítico, como ocorre no caso de fases quasicristalinas.

A análise química por EDS em uma das partículas com morfologia tipo flor indicado pela figura 5.4 (c) revelou composição  $\text{Al}_{87,63}\text{Fe}_{4,54}\text{Cr}_{3,29}\text{Mn}_{4,55}$  (% atômica). Tal composição está distante daquela encontrada por [9] ( $\text{Al}_{78,1}\text{Cr}_{6,8}\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}_{7,4}$ ) na análise de aglomerações de fases para uma liga inicialmente com mesma composição nominal, porém preparada por fundição por centrifugação, onde se sugere a presença de fases quasicristalinas como sítios catalíticos para formação de outras fases metaestáveis.

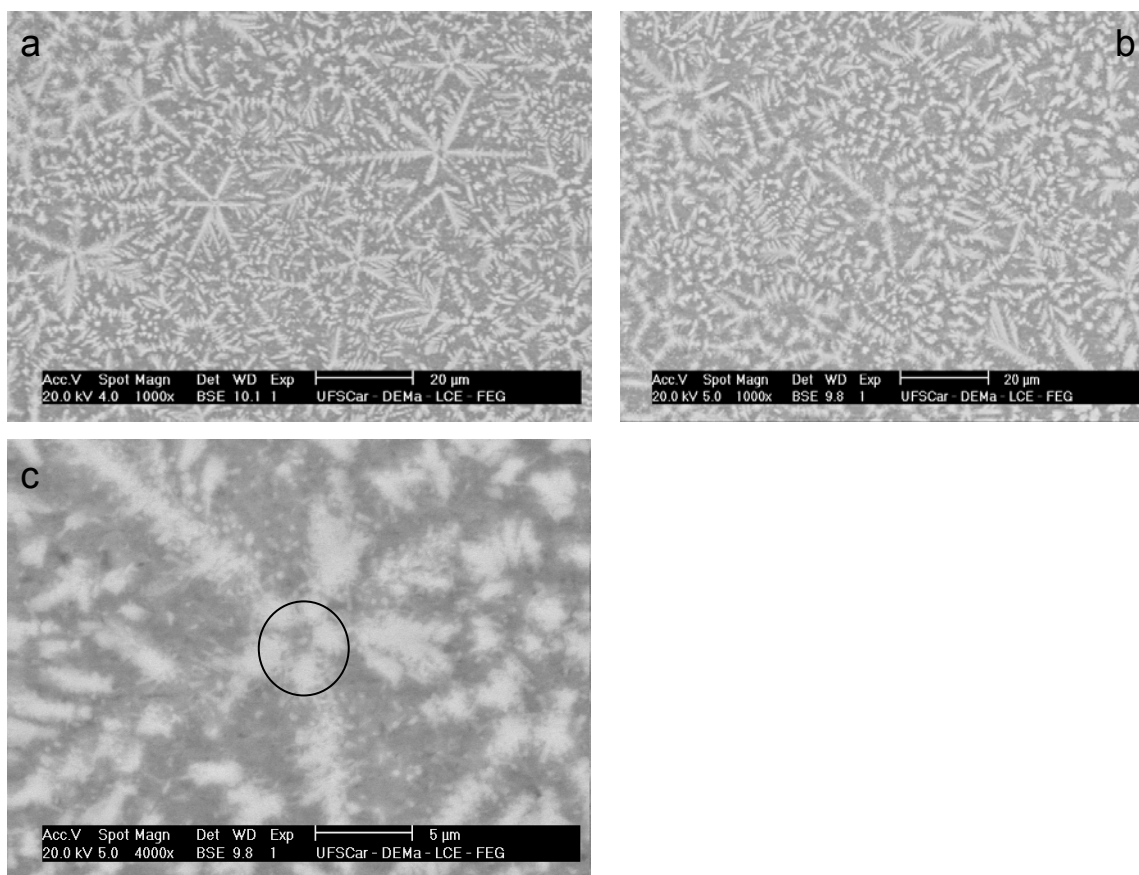


Figura 5.4 – (a) e (b) microestruturas da liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  das amostras FMR e (c) aumento mostrando morfologia tipo flor.

As imagens mostradas na figura 5.5 são referentes às amostras IMR e apresentaram fases com morfologias que diferem em alguns detalhes daquelas apresentadas pelas amostras FMR (figura 5.4). Em determinadas regiões as fases se apresentam com morfologia um pouco mais arredondada, há uma grande presença de fases com morfologia hexagonal e de plaquetas retangulares que, pela observação da morfologia, podem ser correspondentes a fases intermetálicas [9]. A análise de composição média dos braços retangulares representada ponto “a”, na região central da amostra, resultou em  $\text{Al}_{83,63}\text{Fe}_{5,29}\text{Cr}_{4,41}\text{Mn}_{6,67}$  (%at.).

Na região solidificada nas proximidades da parede do molde é possível notar a presença de fases com morfologia do tipo estrela de cinco pontas, figura 5.5 (b). Estas fases com tamanho aproximado de  $5\mu\text{m}$  são formadas por



um aglomerado de fases menores com aproximadamente  $3\mu\text{m}$  que apresentam eixos de simetria de 3 lados.

Além disso, outras fases com morfologia arredondada caracterizando agregados de partículas sub-micrométricas podem ser vistas dispersas na matriz, como observado na figura 5.5 (b). Este tipo de morfologia foi observado em uma região pequena das amostras IMR; medidas de composição média através de EDS em uma região apresentando este tipo de morfologia, indicadas pelo ponto “b” da figura 5.5 (b), apresentou composição de  $\text{Al}_{89,04}\text{Fe}_{4,52}\text{Cr}_{2,27}\text{Mn}_{4,17}$ . Esta composição está próxima daquelas apresentadas para fases que preservam morfologia icosaedral observadas em amostras IME.2.

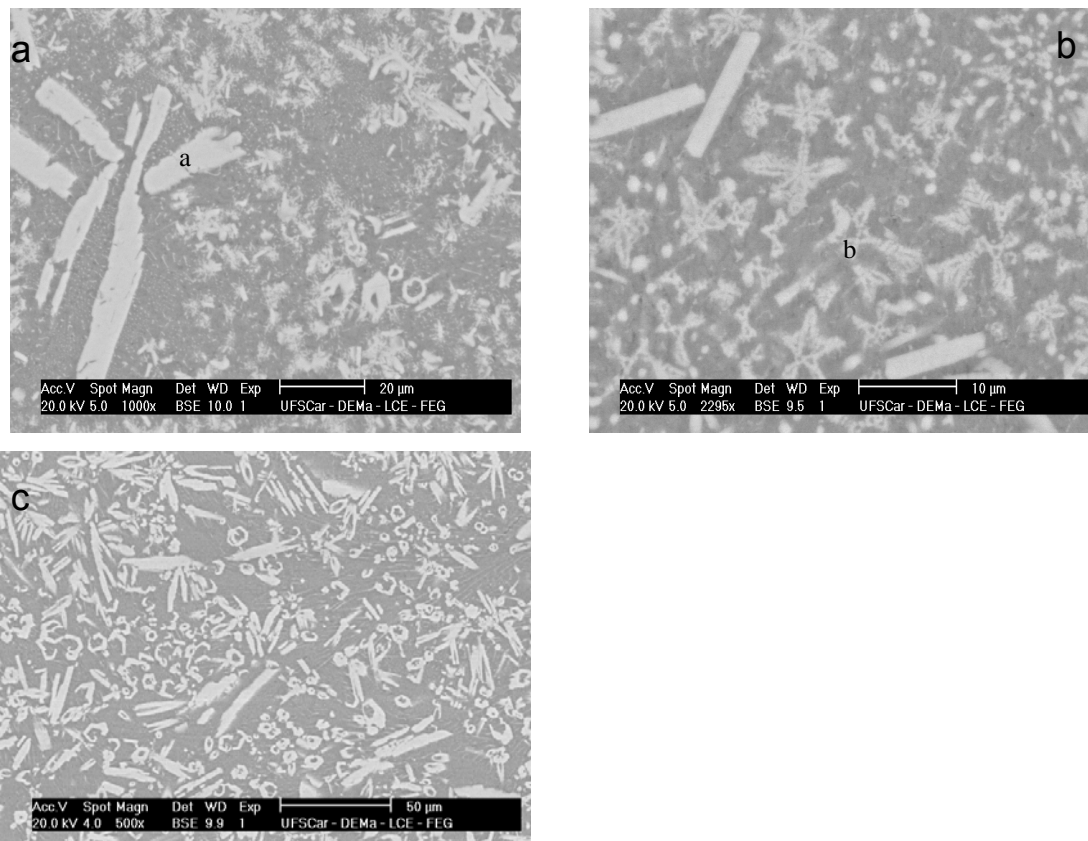


Figura 5.5 – Microestrutura das amostras IMR.

### 5.1.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX) das Amostras FMR e IMR

As análises de difração de raios-X foram feitas com o objetivo de verificar quais fases estão presentes em cada amostra, além de servir como suporte para as análises de EDS/MEV. As fases identificadas nos padrões de difração das amostras correspondem às fases presentes no banco de dados JCPDS.

A figura 5.6 mostra os padrões de difração das amostras FMR e das amostras IMR correspondentes às microestruturas mostradas nas figuras 5.4 e 5.5. Os resultados da difração de raios-X para estas amostras mostraram a presença das fases  $\text{Al}_4\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$  e  $\text{Al}_{91}\text{Fe}_4\text{Cr}_5$  além da fase  $\text{Al-}\alpha$  que corresponde à matriz.

Em trabalhos na literatura [9,47] foi citada a transformação da fase icosaedral  $\text{Al}_6\text{Mn}$  para uma fase estável cristalina  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , sugerindo que a fase quasicristalina pode servir como centro catalítico para o desenvolvimento de novas fases metaestáveis. Desta forma é possível sugerir que a fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$  identificada no padrão de difração das amostras do forno a arco e do *melt-spinning* pode caracterizar uma fase intermetálica proveniente da decomposição de uma fase quasicristalina.

Outra característica observada nos padrões de DRX destas amostras foi o deslocamento dos picos em relação à posição indicada pelo banco de dados JCPDS, indicando a formação de solução sólida supersaturada, devido a altas taxas de resfriamento. Os resultados das análises de DRX apresentados anteriormente não comprovam ou sugerem a presença de fases quasicristalinas nas amostras IMR e FMR estudadas.

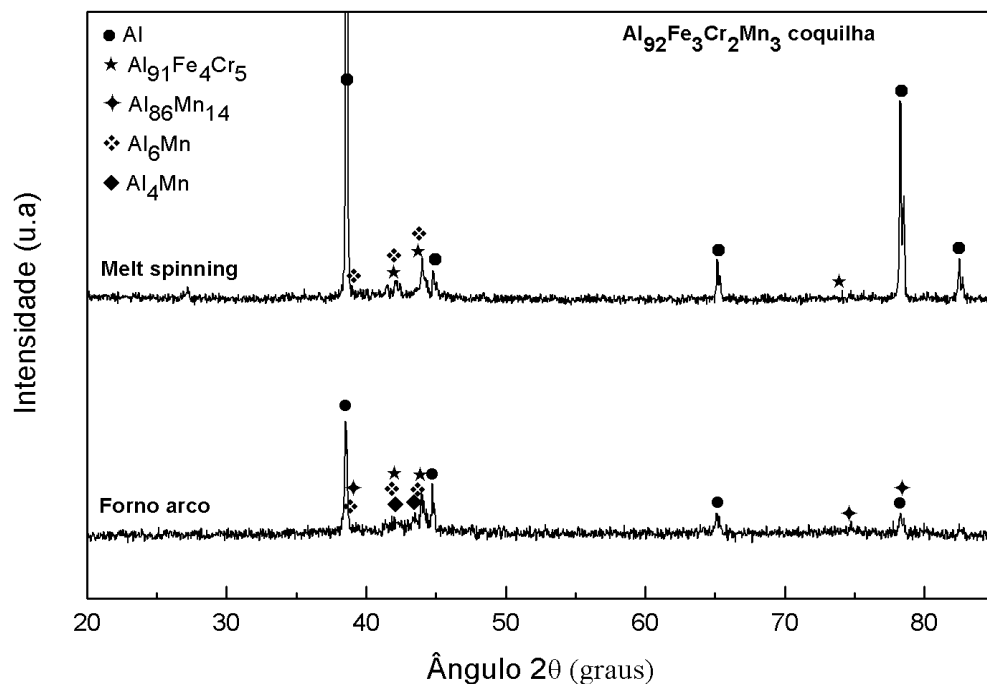


Figura 5.6 – Padrão de difração de raios-X das amostras FMR e IMR.

### 5.1.3 Análise de DSC das Amostras FMR e IMR

As curvas de DSC mostradas na figura 5.7 correspondem às amostras FMR e às amostras IMR. De acordo com dados reportados anteriormente [44] as fases quasicristalinas são estáveis até temperaturas na faixa de 500°C para ligas no sistema Al-Fe-Cr-(Ti, Nb, V, etc.) e 540°C para a liga de composição  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  [45]. Como mencionado anteriormente esta estabilidade térmica pode garantir alta resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas para as ligas com presença de fases quasicristalinas.

Os resultados obtidos para a liga no presente trabalho mostram um pequeno pico exotérmico na faixa de 470°C para uma das amostras IMR, sugerindo assim a presença de fases metaestáveis que se decompõe a partir desta temperatura. Outros pequenos picos podem ser observados em temperaturas abaixo de 400°C, o que também pode ser característico da transformação de fases metaestáveis. Para a amostra FMR nenhuma variação pôde ser identificada na curva de DSC, o que é inesperado de acordo com a

microestrutura mostrada na figura 5.4 que apresenta fases com morfologias que sugerem a presença de fases icosaedrais.

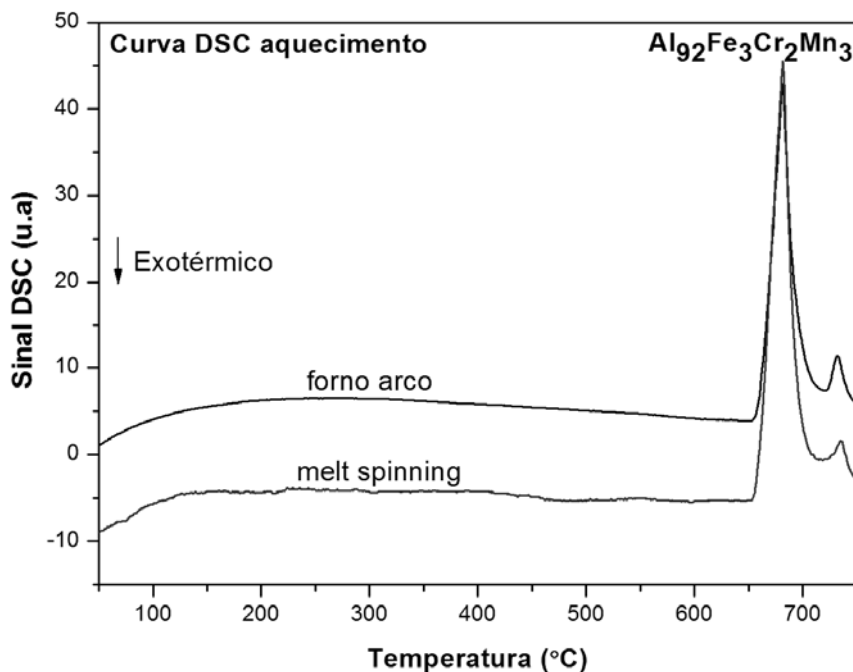


Figura 5.7 – Curvas de DSC de amostras IMR e FMR.

## 5.2 Amostras Obtidas por Fundição em Molde Escalonado (IME)

Como já mencionado amostras produzidas em molde escalonado de cobre com dimensões de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro foram analisadas no presente trabalho e de acordo com a notação apresentada na tabela 5.1 estas amostras serão chamadas de IME.2, IME.4 e IME.6 para aquelas com 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro, respectivamente. O aumento nas taxas de resfriamento pode levar, à obtenção de amostras com microestrutura mais refinada, o que se espera com a redução no diâmetro da amostra e conseqüente aumento na espessura da parede do molde.

Uma imagem de uma amostra completa do molde escalonado pode ser vista na figura 5.8.

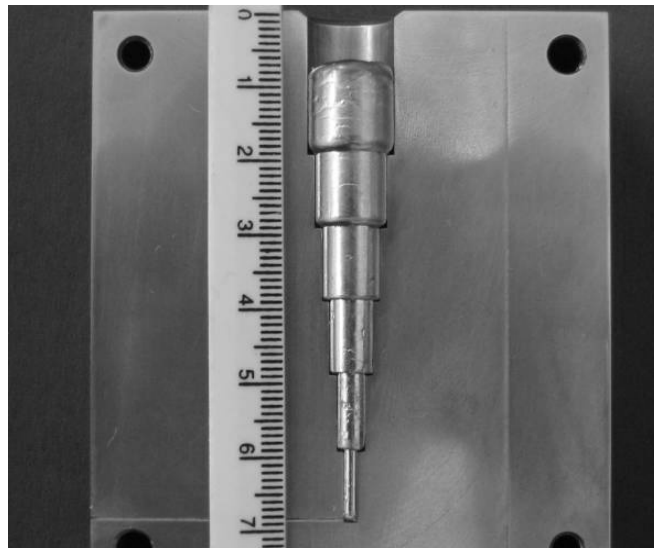


Figura 5.8 – Amostra obtida por fundição em molde escalonado.

### 5.2.1 Análise Microestrutural de Amostras IME

As figuras 5.9 (a), (b) e (c) mostram imagens de MEV das amostras IME.6, a morfologia das fases se apresenta quase que totalmente na forma hexagonal e de algumas plaquetas, que na verdade parecem ser fases hexagonais cortadas num sentido longitudinal, já que não se observam diferenças de contraste nas imagens obtidas por elétrons retro-espalhados (BSE). O tamanho médio das fases observadas para estas amostras é de 20  $\mu\text{m}$ . Numa região um pouco mais próxima da parede do molde, figura 5.9 (c), é possível identificar fases formadas por um aglomerado de partículas de tamanho médio de 5 $\mu\text{m}$  embebidas numa matriz cinzenta de Al- $\alpha$ .

As análises de composição por EDS mostraram os seguintes valores:  $\text{Al}_{82,12}\text{Fe}_{7,05}\text{Cr}_{5,44}\text{Mn}_{5,39}$  (ponto a),  $\text{Al}_{87}\text{Fe}_{5,87}\text{Cr}_{2,82}\text{Mn}_{4,31}$  (ponto b) e  $\text{Al}_{89,24}\text{Fe}_{5,02}\text{Cr}_{2,27}\text{Mn}_{3,47}$  (ponto c) na figura 5.9 (b). A composição média da liga foi  $\text{Al}_{91,40}\text{Fe}_{3,80}\text{Cr}_{1,99}\text{Mn}_{2,81}$  (% atômica). Em amostras de mesma composição nominal produzidas através de fundição por centrifugação [9] foi identificada a composição  $\text{Al}_{75,7}\text{Cr}_{8,2}\text{Mn}_{8,4}\text{Fe}_{7,7}$  para uma fase com morfologia hexagonal caracterizada como metaestável, valor este que está um pouco distante do encontrado para a fase representada pelo ponto “a” na figura 5.9 (b).

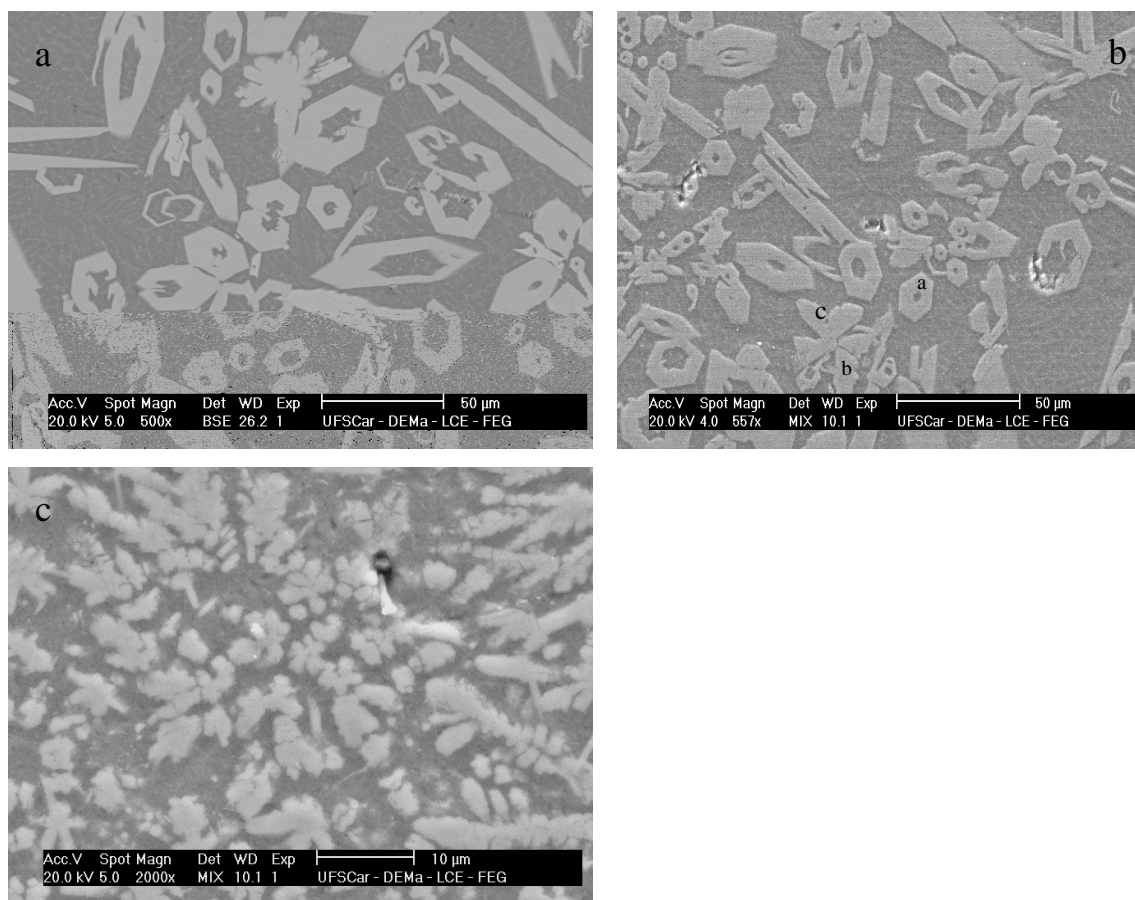


Figura 5.9 – Microestrutura das amostras IME.6.

A figura 5.10 apresenta as imagens de MEV das amostras IME.4. Estas imagens apresentam fases com morfologia bem semelhante às das amostras IME.6, com presença de fases hexagonais e algumas plaquetas. Pode-se supor que o mesmo mecanismo de formação de fases está presente tanto para as amostras IME.6 quanto para aquelas IME.4.

No presente trabalho a composição da fase com morfologia hexagonal na amostra IME.4 (ponto d) foi identificada como  $Al_{83,57}Fe_{6,71}Cr_{4,11}Mn_{5,6}$ ; a composição média desta fase é bem próxima daquela encontrada para a fase hexagonal em amostras IME.6, com pequenas variações que podem estar relacionadas com as diferenças nas taxas de resfriamento obtidas nas diferentes regiões.

Também foram identificadas na amostra IME.4 fases com morfologia do tipo plaquetas retangulares e fases com morfologias que se assemelham a um aglomerado de braços partindo de uma região central.

A análise feita com auxílio da técnica de EDS nas plaquetas retangulares revelou a composição de  $\text{Al}_{81,61}\text{Fe}_{11,13}\text{Cr}_{2,61}\text{Mn}_{4,65}$  no ponto “e” e  $\text{Al}_{80,92}\text{Fe}_{7,92}\text{Cr}_{5,58}\text{Mn}_{5,59}$  no ponto “f”. Na região central do aglomerado de braços (ponto g), como mostra figura 5.10 (e), a análise por EDS revelou a composição  $\text{Al}_{80,87}\text{Fe}_{7,81}\text{Cr}_{5,81}\text{Mn}_{5,52}$  que é quase idêntica àquela observada no ponto “f”; o que sugere que as fases podem ser as mesmas vistas sob cortes diferentes.

Através da análise das microestruturas das amostras IME.4 e comparando resultados anteriores [9] é possível prever uma taxa de resfriamento da ordem de  $10^2 - 10^3$  K/s, onde se sugere uma grande quantidade de fases intermetálicas e algumas aglomerações de fases ao redor de uma região central.

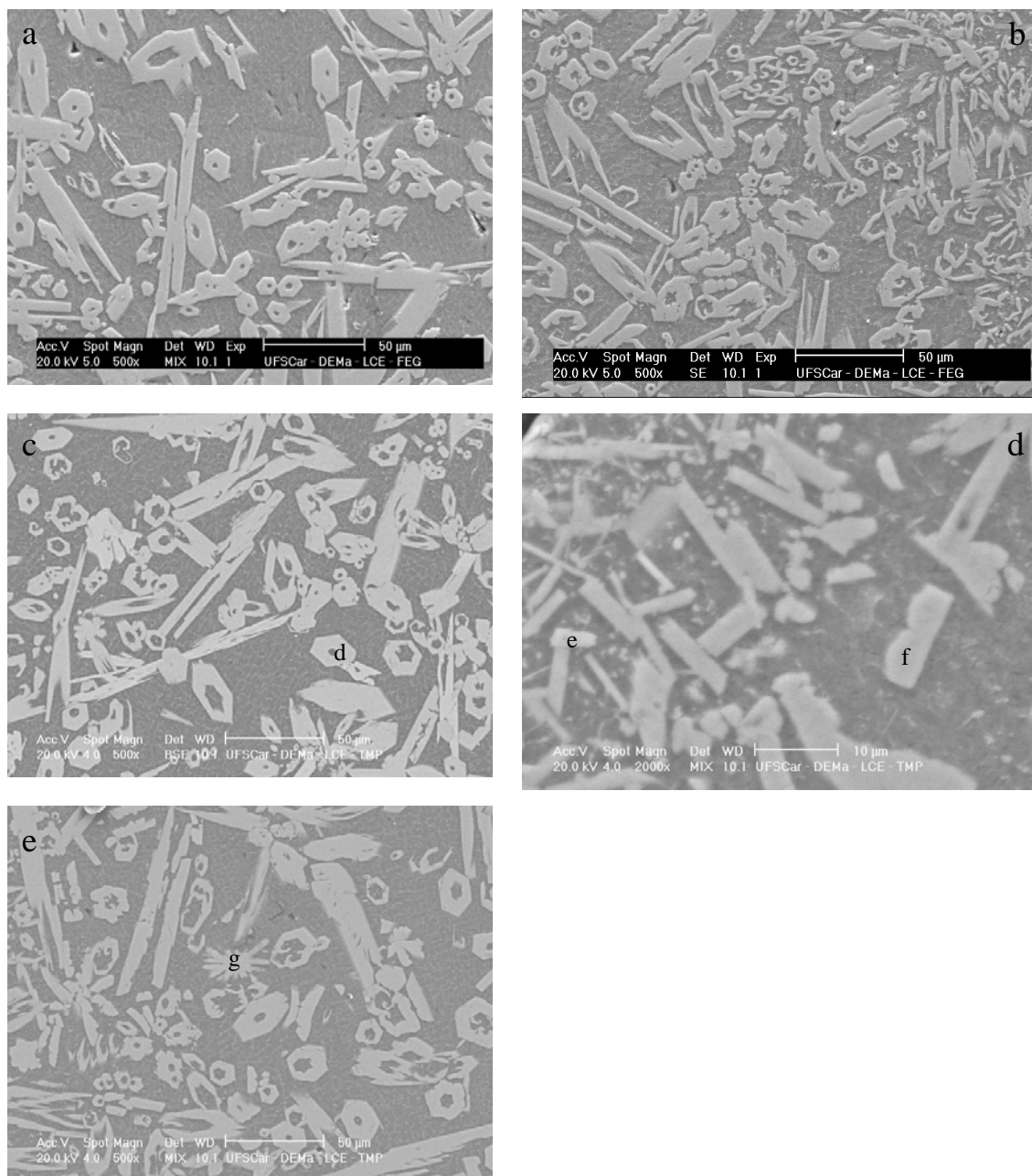


Figura 5.10 – Microestruturas das amostras IME.4.

As imagens observadas na figura 5.11 são referentes às microfotografias das amostras IME.2. A microestrutura se apresenta de forma mais refinada com presença de fases com tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$  e morfologias do tipo flor com cinco ou seis braços partindo de uma região central, além da presença de pequenas plaquetas retangulares e algumas formações dendríticas.



A microestrutura destas amostras parece apresentar maior quantidade de sítios catalíticos e menor quantidade de fases intermetálicas do tipo plaquetas retangular quando comparadas às amostras IME.6 e IME.4. As análises de EDS revelaram as seguintes composições para as fases observadas;  $\text{Al}_{88,03}\text{Fe}_{4,97}\text{Cr}_{2,92}\text{Mn}_{4,08}$  (ponto h), que caracteriza uma formação com morfologia tipo flor com seis braços radiais partindo de um centro. Na mesma região da amostra foi identificada uma formação bastante semelhante de composição  $\text{Al}_{84,53}\text{Fe}_{6,96}\text{Cr}_{4,1}\text{Mn}_{4,4}$  (ponto i). O ponto (j) identifica uma fase com composição  $\text{Al}_{79,69}\text{Fe}_{7,71}\text{Cr}_{6,49}\text{Mn}_{6,12}$ ; esta última está mais próxima da observada para a fase icosaedral contendo titânio em uma liga  $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Mn}_2\text{Ti}_2$  [10].

As micrografias observadas nas figuras 5.11 (c) e (d) foram obtidas de uma região mais próxima da parede do molde; é possível notar uma presença um pouco maior de fases com morfologias do tipo plaquetas e uma distribuição de partículas finas dispersas na matriz de Al- $\alpha$ , fases com simetria de cinco e seis lados também são observadas. A análise por EDS no ponto “k” revelou a composição  $\text{Al}_{87,25}\text{Fe}_{3,5}\text{Cr}_{4,26}\text{Mn}_{4,98}$ , tal composição está próxima daquela encontrada por Galano *et al* [48] quando estudou os efeitos da adição de Nb numa liga ternária do tipo Al-Fe-Cr através da análise de fitas de *melt-spinning*.

O ponto “l” apresenta composição  $\text{Al}_{85,9}\text{Fe}_{4,22}\text{Cr}_{4,03}\text{Mn}_{5,78}$  e o ponto “m” apresenta composição  $\text{Al}_{84,14}\text{Fe}_{4,51}\text{Cr}_{4,81}\text{Mn}_{6,54}$ . Os pontos “l” e “m” apresentam composição ligeiramente próxima àquela observada para a fase icosaedral com dissolução de Ti [10]. Todas as fases onde foram feitas as análises de EDS podem ser vistas na figura 5.11.

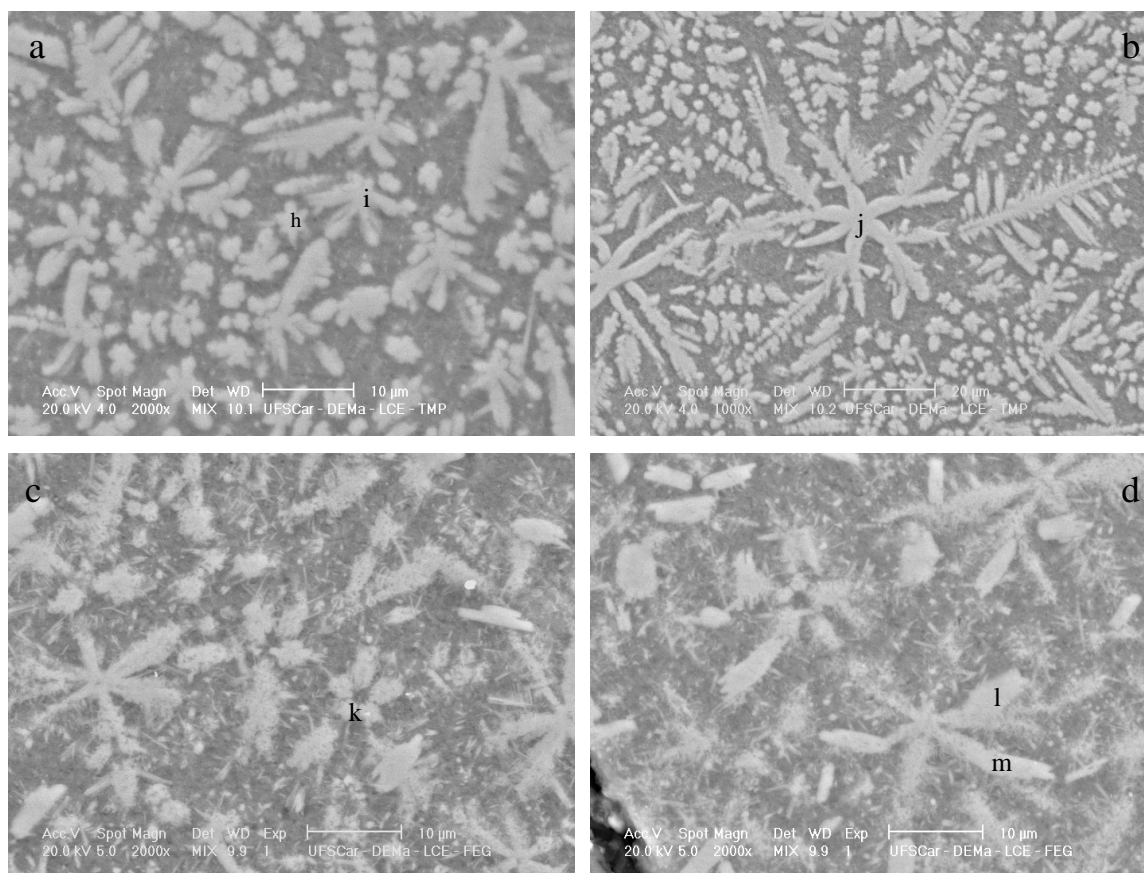


Figura 5.11 – Microestrutura das amostras IME.2.

### 5.2.2 Difração de Raios-X (DRX) das Amostras IME

A figura 5.12 mostra os padrões de DRX das amostras IME.2 e IME.4 obtidas por fundição em molde escalonado. Como dito anteriormente, a microestrutura das amostras IME.6 é bastante similar à apresentada pelas amostras IME.4, desta forma as análises de DRX foram concentradas nas amostras IME.2 e IME.4.

O resultado da DRX nas amostras IME.4 revelou a presença das fases  $Al_{91}Fe_4Cr_5$  e da matriz  $Al-\alpha$ , além de picos de outras fases cristalinas. Um pequeno pico não identificado aparece em  $2\theta$  aproximadamente  $43^\circ$ , que são próximos dos picos reportados para fase icosaedral [31,39]; por outro lado a microestrutura apresentada pelas amostras IME.4 não sugere a presença de fases quasicristalinas.

Para as amostras IME.2 os resultados de DRX mostraram a presença da fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , da matriz de  $\text{Al}-\alpha$  e também picos que sugerem a presença de fase quasicristalina, que são identificados na faixa de  $2\theta$  aproximadamente  $42^\circ$ ;  $44^\circ$  e  $75^\circ$ , e que fazem vizinhança com picos de fases intermetálicas. Como mencionado anteriormente estes picos se apresentam em ângulos que correspondem à fase icosaedral como visto em resultados na literatura [31,39].

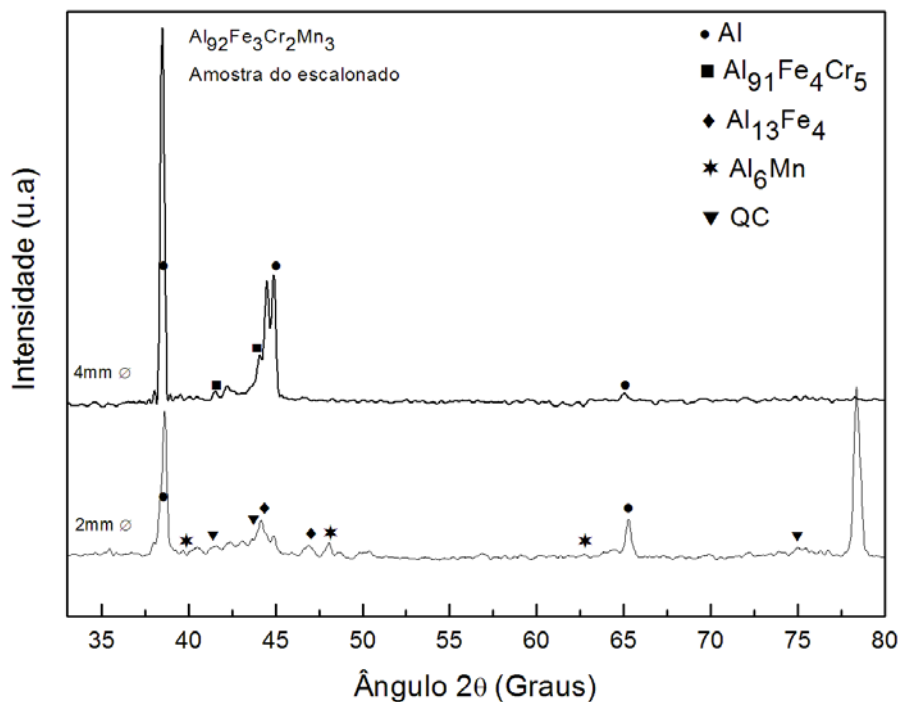


Figura 5.12 – Padrão de difração de raios-X das amostras IME.2 e IME.4.

### 5.2.3 Análise de DSC das Amostras Escalonadas, IME

A figura 5.13 mostra as curvas de DSC para amostras IME.2 e IME.4. Pela observação da curva para a amostra IME.2 é possível perceber um pico exotérmico na temperatura de aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ . Como já dito a decomposição de fases quasicristalinas foi observada anteriormente por ocorrer em altas temperaturas; a aproximadamente  $545^\circ\text{C}$  em uma liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  [45],  $560^\circ\text{C}$  em uma liga  $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_2$  [44] e  $577^\circ\text{C}$  em uma liga  $\text{Al}_{84,2}\text{Fe}_7\text{Cr}_{6,3}\text{Ti}_{2,5}$  [33], todas produzidas por *melt-spinning*.

Outras alterações na curva de DSC da amostra IME.2 também podem ser observadas em temperaturas de aproximadamente 400°C e 280°C, o que sugere transformações de fases metaestáveis como citado anteriormente.

Ao contrário do que se observa na curva de DSC da amostra IME.2, a curva referente à amostra IME.4 não sugere alguma transformação de fase metaestável e também não apresenta picos que indicam a presença de fases quasicristalinas. Este comportamento está em concordância com a microestrutura observada para as amostras IME.4 (ver figura 5.10).

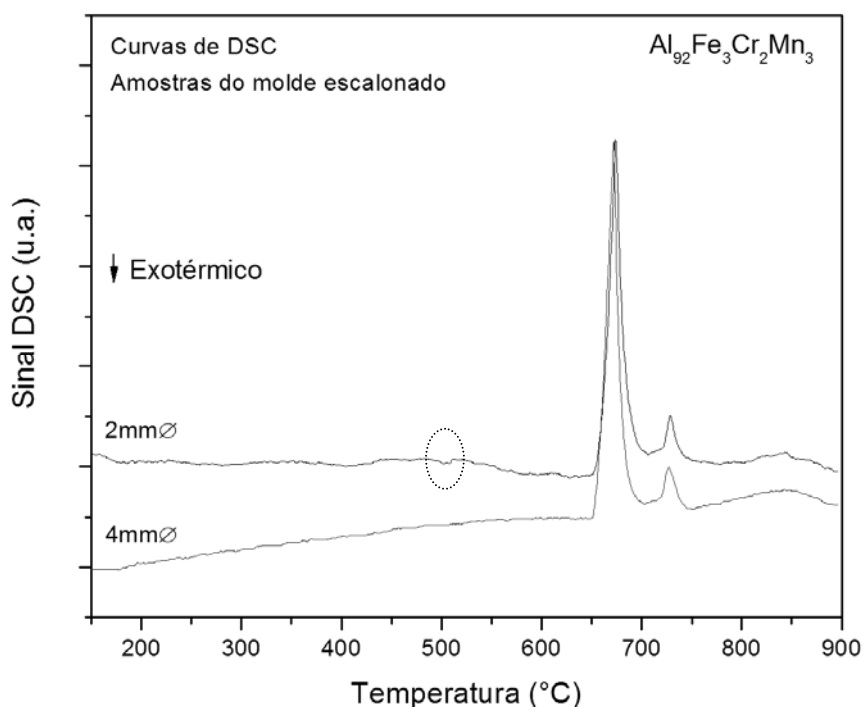


Figura 5.13 - Curvas de DSC das amostras IME.2 e IME.4.

A interpretação da curva de DSC juntamente com os resultados de DRX sugere que a formação de pequena fração volumétrica de fases quasicristalinas pode ter ocorrido nas amostras IME.2.

### 5.3 Análise da Fita Obtida por Melt-Spinning

Como forma de verificar a influência da taxa de resfriamento na microestrutura a liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  foi também processada na forma de fita

utilizando a técnica de *melt-spinning*. Neste processo a taxa de resfriamento é bem mais alta que no processo de coquilhamento e chega a alcançar valores de  $10^6\text{K/s}$ , favorecendo assim, a formação de fases metaestáveis e quasicristalinas.

### 5.3.1 Análise Microestrutural da Fita Obtida por Melt-Spinning

A figura 5.14 mostra as características micro-estruturais da fita de  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  produzida através da técnica de *melt-spinning*, a microestrutura das amostras da fita se apresenta de forma ainda mais refinada como esperado em função das taxas de resfriamento.

As fases observadas apresentam, em sua maioria, morfologia de grãos arredondados com tamanho médio de  $2\ \mu\text{m}$  e que aparentam ser aglomerados de partículas sub-micrométricas (ver figura 5.14 (a)-(b)). Quando observados com maior aumento (figura 5.14 (c)) estes grãos têm morfologia do tipo flor com cinco braços partindo de uma região central aparentemente livre de partículas. Este tipo de morfologia já foi apresentado anteriormente como sendo característico de fases icosaedrais, e a presença desta fase em amostras de fita de *melt-spinning* foi confirmada por Triveño *et al* [9].

Em determinadas regiões das amostras as fases se apresentam com morfologia do tipo plaquetas com tamanho aproximado de  $2\ \mu\text{m}$  rodeadas de uma fina dispersão de partículas aparentemente em escala nanométrica. Também é possível observar formações esféricas com dimensões aproximadas de  $500\text{nm}$  dispersas na matriz, como pode ser observado nas figuras 5.14 (d)-(e). A análise de composição média por EDS da fase tipo plaqueta resultou em  $\text{Al}_{90,78}\text{Fe}_{3,14}\text{Cr}_{2,30}\text{Mn}_{3,78}$  e a composição média da fase com morfologia tipo esfera foi observada como  $\text{Al}_{91,4}\text{Fe}_{3,17}\text{Cr}_{2,21}\text{Mn}_{3,20}$ .

A fase icosaedral com morfologia esferoidal foi também observada em outros trabalhos e apresentou composição  $\text{Al}_{84,6}\text{Fe}_{4,5}\text{Cr}_{8,2}\text{Ti}_{2,7}$  para uma liga  $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$  [10] e  $\text{Al}_{86,5}\text{Fe}_{4,7}\text{Cr}_{5,3}\text{Nb}_{3,5}$  para uma liga  $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Nb}_2$  [48]. Esta fase apresenta como característica composição de Al na faixa de 84-88% com diversas variações nas porcentagens dos elementos metais de transição; esta porcentagem de Al é ligeiramente distante da observada para a fase esferoidal

no presente trabalho, o que não exclui as possibilidades da presença de fases quasicristalinas na fita de  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ , visto que a fase quasicristalina não é um composto estequiométrico e que as composições observadas por EDS não correspondem exatamente às observadas por DRX que serão apresentadas a seguir.

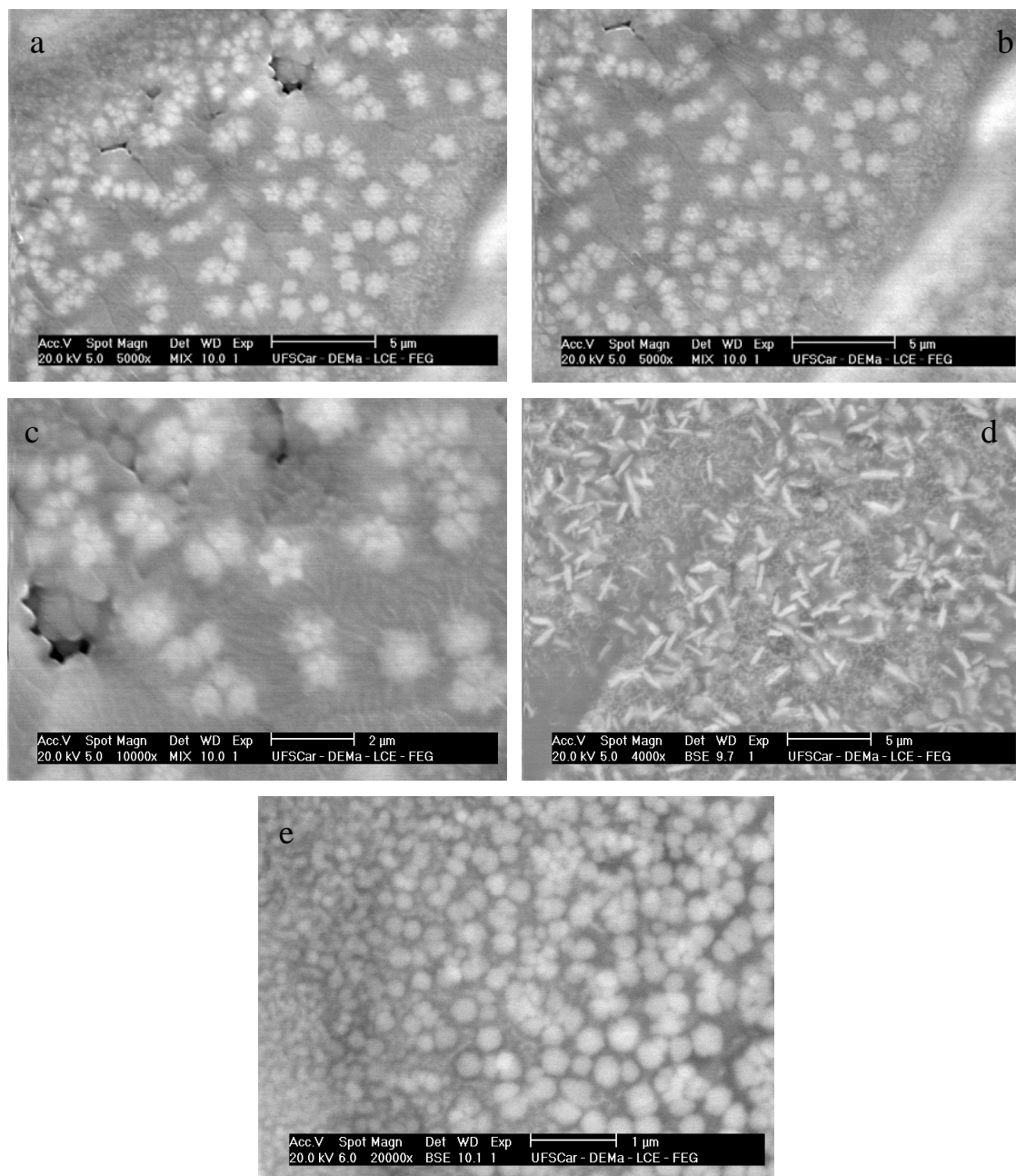


Figura 5.14 – Microestrutura da fita obtida em *Melt-Spinning*.

### 5.3.2 Difração de Raios-X da Fita de Melt-Spinning.

A figura 5.15 mostra um padrão de difração de raios-X da fita obtida por *melt-spinning*. É possível verificar picos mais intensos para a fase Al- $\alpha$ , e outros picos menos intensos referentes à fase cristalina  $\text{Al}_{95}\text{Fe}_4\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$  e possivelmente fases quasicristalinas.

Os picos indicados como fases quasicristalinas aparecem em ângulos  $2\theta$  aproximadamente  $42^\circ$  e  $44^\circ$ , e às vezes acompanhados de picos de fase  $\text{Al}_{95}\text{Fe}_4\text{Cr}$ , mostrando que a formação de outras fases metaestáveis não foi impedida durante o processo de solidificação, evidenciando a possível decomposição da fase quasicristalina como já dito anteriormente.

Triveño *et al* [9] demonstraram características de picos de fases quasicristalinas em ligas Al-Fe-Cr-Mn que se apresentam nos padrões de difração de raios-X como picos de baixa intensidade e bases largas que se tornam mais estreitos à medida que se diminui a taxa de resfriamento. Foi sugerido que estes picos representam a difração de várias fases icosaedrais numa determinada faixa de ângulos  $2\theta$  em  $41,5^\circ \pm 0,5^\circ$  e  $43,6^\circ \pm 0,5^\circ$ , já que a fase quasicristalina não é um composto estequiométrico.

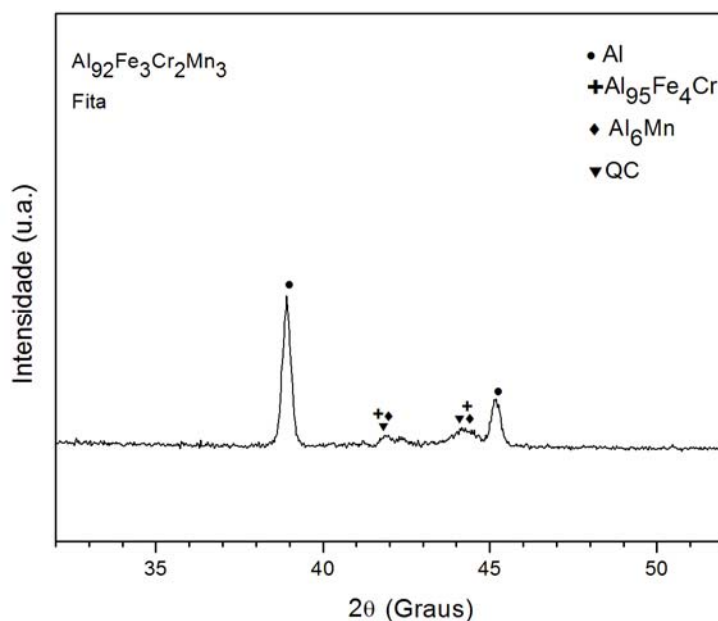


Figura 5.15 - Padrão de difração de raios-X da fita de *Melt-Spinning*.

### 5.3.3 Análise de DSC da Fita de Melt-Spinning

A curva de DSC apresentada na figura 5.16 a seguir é referente a uma das amostras da fita de *melt-spinning*, é possível observar um pico exotérmico na temperatura de aproximadamente 500°C, sugerindo a decomposição de fases metaestáveis, provavelmente quasicristalinas, a partir desta temperatura. Esta estabilidade térmica representada pela curva de DSC está em concordância com os resultados apresentados para a estabilidade da fase icosaedral [44,45] que se encontram pouco acima de 500°C e abaixo de 600°C, como demonstrado anteriormente.

A curva de DSC da fita de *melt-spinning* também está em concordância, e comprova os resultados de DRX da fita, que sugerem a presença da fase quasicristalina juntamente com outras fases metaestáveis na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ .

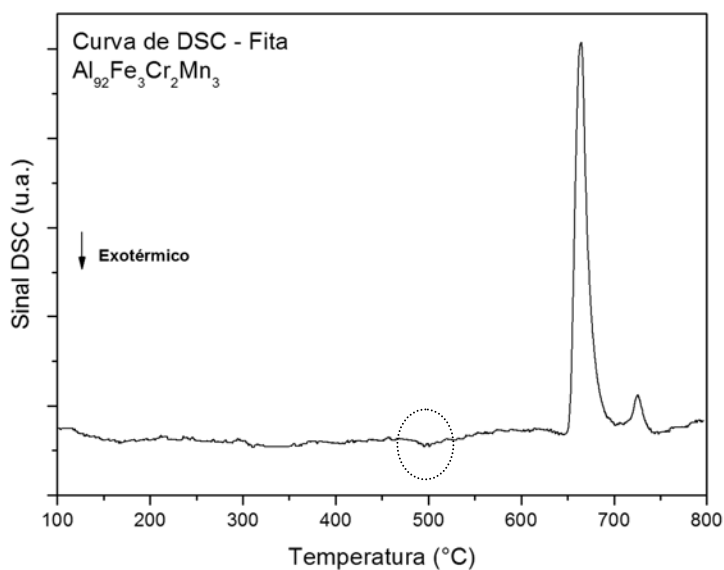


Figura 5.16 – Curva de DSC da fita de melt-spinning.

## 5.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas

As amostras FMR e IMR juntamente com as amostras IME foram submetidas a ensaios de resistência mecânica em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas. Além dos ensaios de compressão também foram feitas análises de micro dureza Vickers.



#### 5.4.1 Ensaios de Compressão das Amostras IMR e FMR

A figura 5.17 apresenta as curvas de tensão x deformação obtidas das amostras IMR e FMR da liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ . A tensão máxima de resistência à compressão alcançada para as amostras IMR é de aproximadamente 370 MPa e o limite de escoamento está em torno de 320 MPa. Para as amostras FMR a tensão máxima de resistência à compressão é ainda menor, aproximadamente 327 MPa e o limite de escoamento está na faixa de 300 MPa.

É possível observar que o limite de resistência e o limite de escoamento para estas amostras são relativamente baixos quando comparados com os valores observados para as amostras IME, que serão apresentados adiante, e outras ligas reportadas na literatura que apresentam fases quasicristalinas [39,13]. A resistência à compressão das amostras IMR e FMR é, na maioria dos casos, inferior à apresentada pelas ligas de diversas composições também estudadas pelo grupo de Metais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa UFSCar (ver tabela 3.2).

As taxas de resfriamento no processo de fundição em coquilha de cobre são menores que em outros processos, como o *melt-spinning* por exemplo, o que conseqüentemente gera uma microestrutura um pouco mais grosseira como visto nas figuras 5.3 e 5.5, e não garante alta resistência mecânica às ligas de uma maneira em geral. Tal comportamento está em concordância com os resultados apresentados pelas amostras FMR e IMR mostrados na figura 5.17.

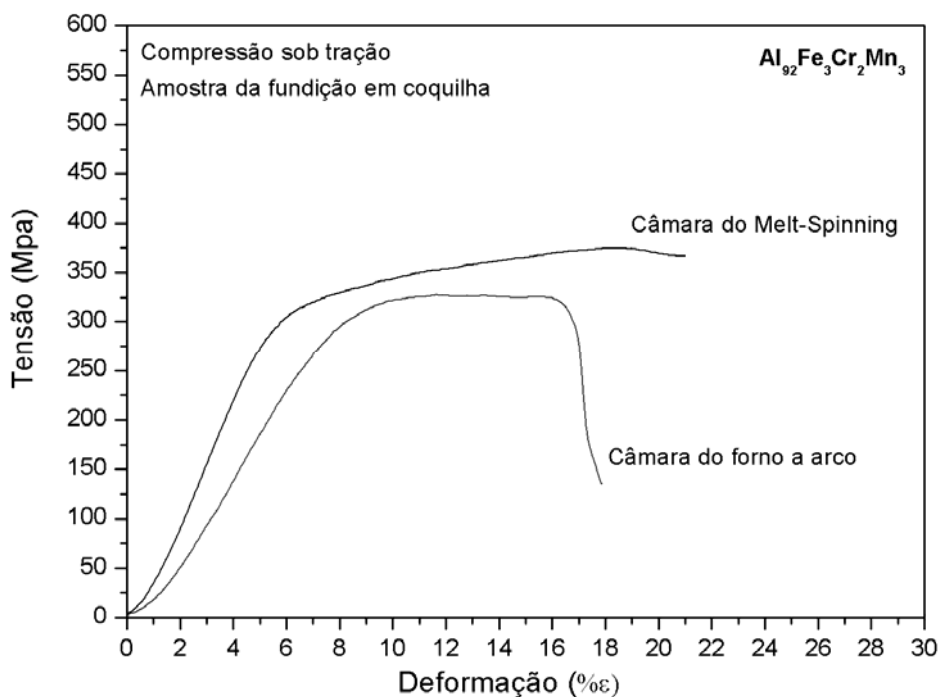


Figura 5.17 – Curvas de Tensão x Deformação de amostras IMR e FMR.

A figura 5.18 mostra uma curva tensão x deformação de uma amostra IMR que foi testada em temperatura de 300°C. Como observado na curva de DSC destas amostras (ver figura 5.7), há presença de um pequeno pico exotérmico acima de 400°C, comportamento este não apresentado pela curva de DSC das amostras FMR; motivo pelo qual a resistência mecânica das amostras IMR em elevada temperatura foi avaliada.

Quando se trabalha em temperaturas mais elevadas o comportamento esperado é um aumento na ductilidade e conseqüente redução da resistência mecânica, no entanto já foi mostrado que ligas de Al que apresentam dispersão de fases icosaedrais mantêm seus altos valores de resistência mecânica até temperaturas mais elevadas [12]. O resultado apresentado pelas amostras IMR mostra uma tensão máxima relativamente baixa quando trabalhando em altas temperaturas, em torno de 200 MPa. Este valor está muito distante daqueles mostrados na literatura [6] para ligas quaternárias com presença de quasicristais, que são de aproximadamente 350 MPa.

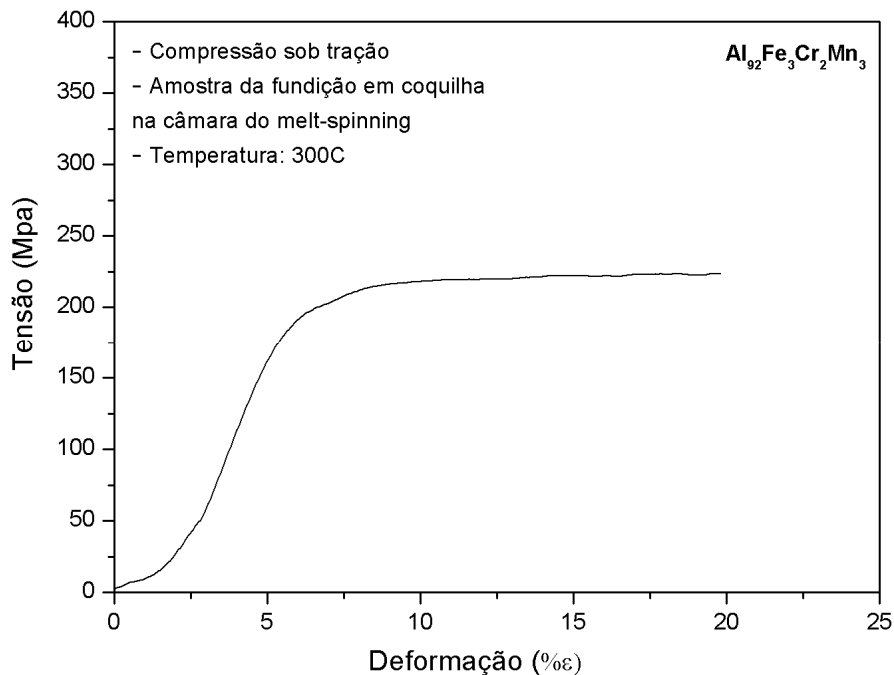


Figura 5.18 – Curva Tensão x Deformação de uma amostra IMR.

#### 5.4.2 Ensaios de Compressão das Amostras IME

As amostras de 2mm, 4mm e 6mm de diâmetro produzidas por fundição em molde escalonado foram submetidas a ensaios de compressão em temperatura ambiente e em temperaturas de 200°C e 300°C, afim de avaliar suas propriedades mecânicas e a influência da temperatura nestas propriedades. A figura 5.19 mostra as curvas de tensão x deformação resultantes dos ensaios de compressão em temperatura ambiente das amostras IME. Pode-se observar que as amostras IME.6 apresentaram menor resistência à compressão do que as amostras IME.4 e IME.2, o valor máximo de tensão de compressão suportado pelas amostras IME.6 foi em torno de 350 MPa. Isto está em concordância com a microestrutura um pouco mais grosseira apresentada por estas amostras como visto na figura 5.8.

As amostras IME.2 apresentaram maior resistência a compressão em temperatura ambiente alcançando o valor de tensão máxima de compressão de 484MPa, limite de escoamento na faixa de 420MPa e deformação na tensão máxima ( $\epsilon$ ) de 22%; como pode ser visto na figura 5.19. Os valores de limite de escoamento apresentados pelas amostras IME.2 chegam a ser 20% superiores

àqueles apresentados pelas amostras IME.4 e IME.6 que são de aproximadamente 340MPa. As deformações apresentadas para todas as amostras têm valores muito próximos, isto indica que de maneira comparativa o desempenho da amostra IME.2 é superior em termos de resistência mecânica. Os resultados aqui apresentados são compatíveis e satisfatórios quando comparados com outros reportados na literatura [32,39].

Como forma de obter dados comparativos uma liga de alumínio de fundição A380, que apresenta limite de resistência nominal de 324 MPa, foi testada por compressão em temperatura ambiente e em 300°C, os resultados são apresentados juntamente com as curvas de compressão das amostras IME nas figuras 5.19 e 5.21.

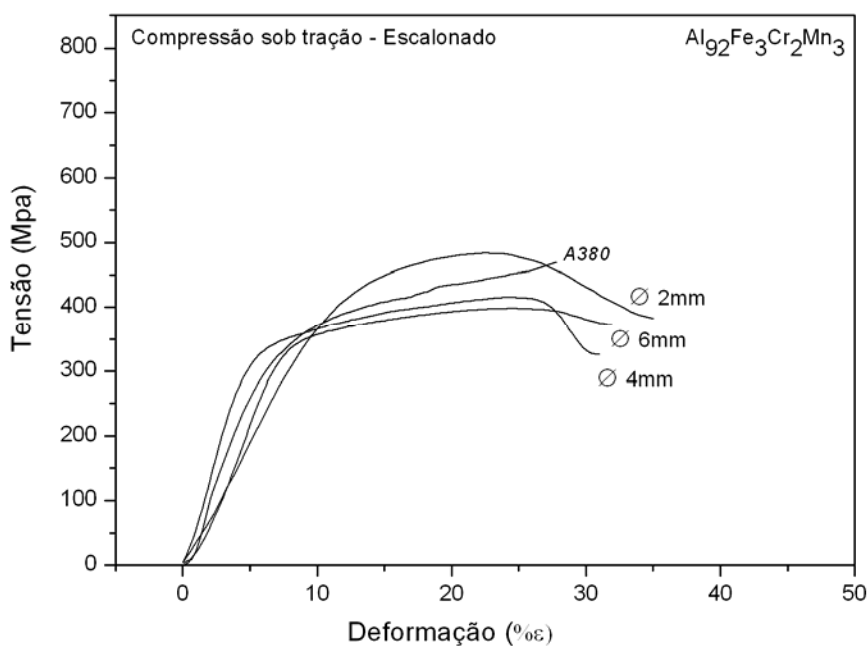


Figura 5.19 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura ambiente de amostras IME.

Quando testadas em temperaturas de 200°C e 300°C, figuras 5.20 e 5.21, a resistência das amostras IME cai substancialmente, apresentando pouca diferença entre o comportamento em temperatura de 200°C e o comportamento em temperatura de 300°C. Ainda assim as amostras IME.2 apresentam maior resistência chegando aos valores de tensão máxima de

aproximadamente 450 MPa para as temperaturas de 200°C e 300°C, porém apresentando limite de escoamento na faixa de 315 MPa para a temperatura de 200°C e 310 MPa na temperatura de 300°C; que chegam a ser 25% inferiores aos valores obtidos quando trabalhando em temperatura ambiente.

Os resultados apresentados no presente trabalho para os ensaios de compressão também são compatíveis com outros reportados na literatura, como por exemplo, 330 MPa de limite de escoamento em 300°C de um lingote extrudado da liga  $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$  [6] e 455 MPa de tensão máxima para barras fundidas com 3mmØ da liga  $Al_{91}Mn_7Fe_2$  ensaiadas em temperatura ambiente [30]. Da mesma forma os resultados dos ensaios com as amostras IME.2 são satisfatórios quando comparados com aqueles obtidos por trabalhos anteriores do grupo (ver tabela 3.2) para amostras de ligas  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ ,  $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ ,  $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$  e  $Al_{92}Fe_3Cr_2Ce_3$ .

As amostras da liga A380 apresentaram resistência a compressão em temperatura ambiente de aproximadamente 450 MPa (ver figura 5.19) e deformação pouco abaixo de 30%; em temperatura de 300°C seu limite de escoamento ficou em 230 MPa (ver figura 5.21) e o limite de resistência em 270 MPa. Estes valores ainda estão bem abaixo daqueles apresentados pelas amostras IME.2. Quanto à porcentagem de deformação todas as amostras quando ensaiadas em temperaturas de 200°C e 300°C apresentaram valores que excedem 40%.

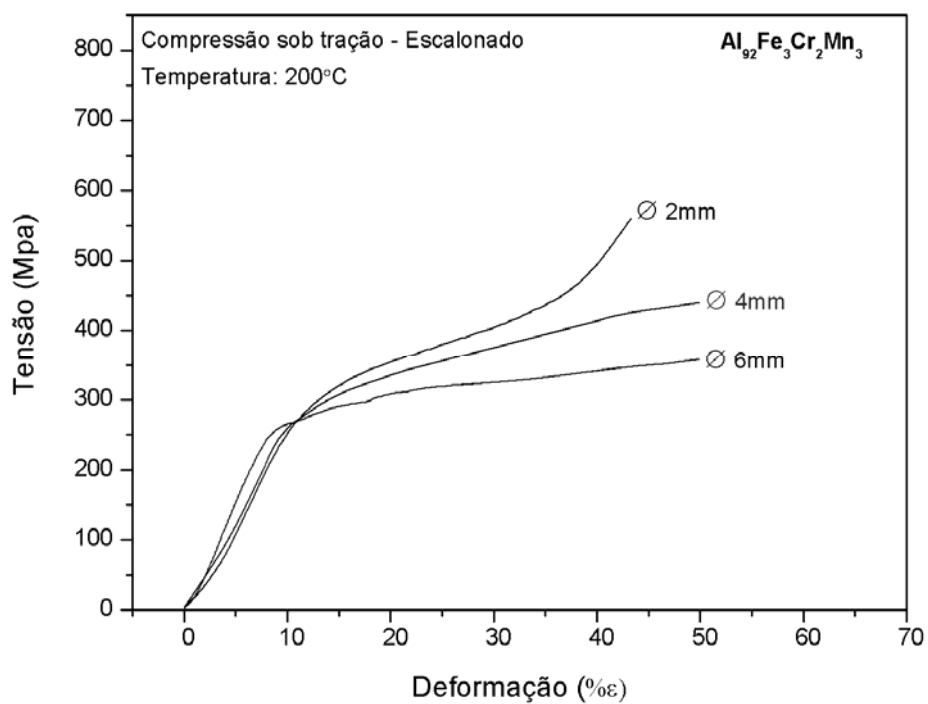


Figura 5.20 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura 200°C de amostras IME.

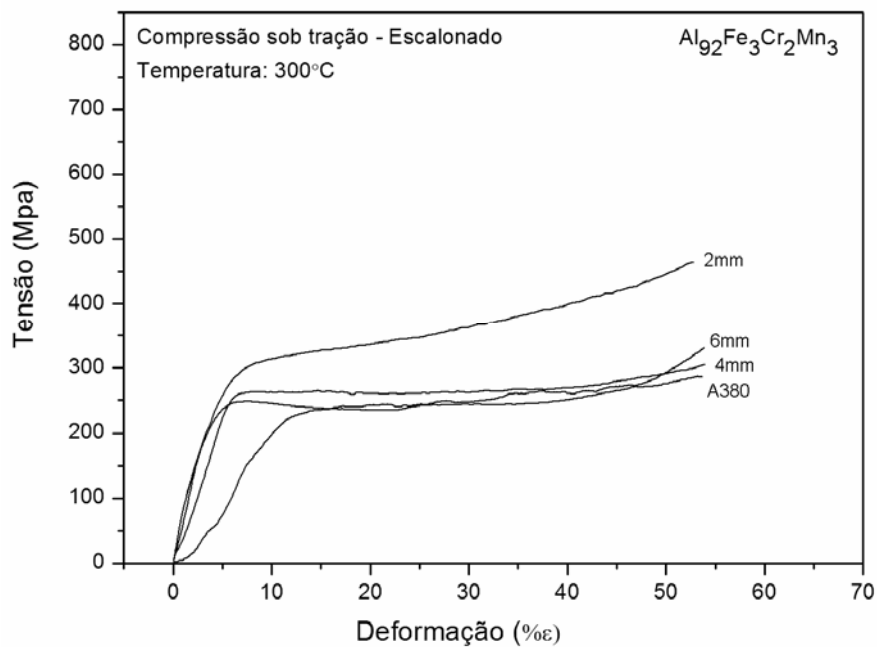


Figura 5.21 - Curvas Tensão x Deformação do ensaio de compressão em temperatura 300°C de amostras IME.

A tabela 5.3 apresenta os valores de micro dureza e de propriedades mecânicas da liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  estudada em temperatura ambiente. Os valores de micro dureza já foram apresentados anteriormente [39] para ligas  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  e  $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$  e os resultados aqui descritos são compatíveis com aqueles reportados na literatura.

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas da liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  processada por fundição em coquilha de cobre de diversas dimensões.

| Processo de fundição                                     | Micro dureza (Kgf/mm <sup>2</sup> ) |              | Propriedades de Compressão |           |       |
|--|-------------------------------------|--------------|----------------------------|-----------|-------|
|  |                                     |              | YS (MPa)                   | UTS (MPa) | ε (%) |
| Coquilha de secção retangular na câmara do forno arco    | -                                   | 132,6 ± 5,1  | 312                        | 327,3     | 16    |
| Coquilha de secção retangular na câmara do melt-spinning | -                                   | 105,3 ± 4,0  | 326,9                      | 374,8     | 20    |
| Molde escalonado   | 2mmØ                                | 146,6 ± 6,1  | 420                        | 484       | 33,8  |
|  | 4mmØ                                | 112,08 ± 4,5 | 348,8                      | 415,2     | 26,8  |
|  | 6mmØ                                | -            | 317,4                      | 404,4     | 32,4  |

A tabela 5.4 apresenta os valores de resistência mecânica da liga trabalhando em altas temperaturas. Como já foi citado anteriormente as amostras com 2mm de diâmetro apresentaram elevados valores de resistência à compressão e também de micro dureza. De acordo com os resultados das análises de MEV e DRX além dos testes de resistência mecânica pode-se sugerir a presença de fases quasicristalinas nas amostras IME.2.

Tabela 5.4 - Propriedades mecânicas da liga  $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$  em elevadas temperaturas.

| Processo de fundição                                     | Propriedades de Compressão |          |       |           |       |       |       |
|--|----------------------------|----------|-------|-----------|-------|-------|-------|
|  |                            | YS (MPa) |       | UTS (MPa) |       | ε (%) |       |
|  |                            | 200°C    | 300°C | 200°C     | 300°C | 200°C | 300°C |
| Coquilha de secção retangular na câmara do melt-spinning | -                          | -        | 183,9 | -         | 223,6 | -     | 19,8  |
| Molde escalonado   | 2mmØ                       | 310,9    | 305   | 460       | 465,2 | 43,2  | 52,8  |
|  | 4mmØ                       | 290,4    | 262,6 | 439,8     | 305   | 48    | 53,9  |
|  | 6mmØ                       | 266      | 247,3 | 358       | 280   | 49,9  | 53,7  |

Levando em consideração todo o trabalho desenvolvido com a liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$  foi possível verificar que as propriedades mecânicas apresentadas são satisfatórias. A microestrutura apresentada pelas amostras FMR e IMR quando comparadas com a literatura [9] mostram que a taxa de resfriamento para estes processos pode estar na faixa de  $10^2 - 10^3\text{K/s}$ , embora em regiões mais externas em contato direto com a parede do molde a taxa possa ter chegado a  $10^3 - 10^4\text{K/s}$  não excluindo a possibilidade das fases cristalinas observadas serem provenientes da decomposição de fases quasicristalinas. Os resultados apresentados pelas amostras IME demonstram possibilidades de presença de fases quasicristalinas, em baixa fração volumétrica. As análises da fita de *melt-spinning* quando comparadas com a literatura [9,39] sugerem a presença de fase quasicristalina na liga  $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ .





## 6 CONCLUSÕES

Microestruturas com dispersão de partículas de tamanho sub-micrométrico que proporcionam aumento de resistência mecânica foram observadas nas amostras de grande volume e na fita de *melt-spinning*. Morfologias do tipo flor que preservam características de fases quasicristalinas, com simetria icosaedral de 5 lados, foram observadas para as amostras IME.2 obtidas do molde escalonado e nas regiões periféricas das amostras FMR e IMR mostrando que a taxa de resfriamento nestes casos pode ter atingido a faixa de  $10^3 - 10^4$  K/s.

A microestrutura refinada com presença de fases metaestáveis e possivelmente fases quasicristalinas garantiu às amostras IME.2 resistência à compressão tão alta quanto 484 MPa em temperatura ambiente e 465,2 MPa em 300°C, valores que superam aqueles apresentados pela liga de Al de fundição convencional A380 que foram de 450 MPa em temperatura ambiente e 270 MPa em 300°C. A deformação em compressão atingiu valores acima de 25% para as amostras obtidas por fundição em molde escalonado.

Os resultados mostram que o processo de fundição em molde escalonado tem condições de gerar uma estrutura com presença de fases metaestáveis e quasicristalinas, entretanto a fração desta última é baixa o que inviabiliza a produção de amostras de grande volume através deste processo.



## 7 REFERÊNCIAS

- [1] INOUE, A., KIMURA, H.M., SASAMORI, K., MASUMOTO, T. *Synthesis and high mechanical strength of Al-based alloys consisting mainly of nanogranular amorphous particles*. Materials Science and Engineering, A217, p.401-406, 1996.
- [2] GREER, A.L. *Nanostructure by nucleation*. Nature, v.368, p.688-689, 1994.
- [3] KIM, Y.H ; INOUE, A. ; MASUMOTO, T. *Ultra-high tensile strengths of Al<sub>88</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>M<sub>1</sub> (M = Mn or Fe) amorphous alloys containing finely dispersed fcc-Al particles*. Materials transactions – JIM., vol. 31, no8, p. 747-749, 1990.
- [4] KIM, Y.H; INOUE, A.; MASUMOTO, T. *Ultra-high mechanical strengths of Al<sub>88</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>[10-x]</sub>M<sub>[x]</sub> (M = Mn, Fe or Co) amorphous alloys containing nanoscale fcc-Al particles*. Materials transactions – JIM., vol. 32, no7, p. 599-608, 1991.
- [5] GOGEBAKAN, M. UZUN, O. *Thermal stability and mechanical properties of Al-based amorphous alloys*. Journal of Materials Processing Technology, v.153-154, p.829-832, 2004.
- [6] INOUE, A.; KIMURA, H.M. *High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles*. Materials Science and Engineering, 286, p.1-10, 2000.
- [7] LEVINE, D.; STEINHARDT, P.J. *Quasicrystals: definition and structure*. Physical review, v. 34, n°2, 1986.
- [8] SHECHTMAN, D., BLECH, I. *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*. Physical review, v.53, n°20, 1984.
- [9] TRIVEÑO RIOS, C., BOLFARINI, C., BOTTA F. W. J., KIMINAMI, C. S. *Rapidly solidified Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> alloy*. Materials Science and Engineering, A449-451. P.1057-1061. 2007.

[10] KIMURA, H.M., SASAMORI, K., INOUE, A. *Formation, microstructure and mechanical properties of Al-Fe base quasicrystalline alloys*. Materials Science and Engineering, v.294-296, p.168-172, 2000.

[11] BOTTA FILHO, W.J. *Novas ligas de alumínio de elevada resistência*. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.1, n.2, p.38-42, 2004.

[12] INOUE, A.; KIMURA, H.M.; ZHANG, T. *High-strength aluminum- and zirconium-based alloys containing nanoquasicrystalline particles*. Materials Science and Engineering, v.294-296, p. 727-735, 2000.

[13] INOUE, A., KIMURA, H. *Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system*. Journal of Light Metals, v.1, p.31-41, 2001.

[14] GLEITER, H. *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, v.48, p. 1-29, 2000.

[15] SURYANARAYANA, C.; KOCH, C.C. *Nanocrystalline materials*. Hyperfine Interactions, p. 5-44, 2000.

[16] Y. HE , S. J. POON , AND G. J. SHIFLET. *Mechanical properties of a new class of metallic glasses based on aluminum*. J. Appl. Phys., v. 64, p. 6863 – 6865, 1988.

[17] LU, K. *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties*. Materials Science and Engineering, p. 161-221, 1996.

[18] INOUE, A. *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based system*. Progress in Materials Science, v. 43, p. 365, 1998.

[19] ESCORIAL, A.G.; CARDOSO, K.R.; LIEBLICH, M.; BOTTA FILHO, W.J. *Extrusion of nanocomposite Al<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> powders and characterization of the consolidated material*. Materials Science and Engineering, A344, p. 57-63, 2003.

- [20] ATZMON, M.; JIANG, W.H.; PINKERTON, F.E. *Deformation-induced nanocrystallization in an Al-based amorphous alloy at a subambient temperature*. Scripta Materialia, v. 48, p. 1195-1200, 2003.
- [21] LEE, J.C.; KIM, Y.C.; AHN, J.P.; KIM, H.S.; LEE, S.H. AND LEE, B.J. *Deformation-induced nanocrystallization and its influence on work hardening in a bulk amorphous matrix composite*. Acta Materialia, v. 52, p. 1525-1533, 2004.
- [22] YOSHIZAWA, Y., FUJII, S., PING, D.H., OHNUMA, M. AND HONO, K. *Magnetic properties of nanocrystalline FeMCuNbSiB alloys (M: Co, Ni)*. Scripta Materialia, v.48, p.863-868, 2003.
- [23] SHAW, L., ZAWRAH, M. *Microstructure and hardness of nanostructured Al-Fe-Cr-Ti alloys through mechanical alloying*. Materials Science and Engineering, A355, p.37-49, 2003.
- [24] KIM, M.S., NOH, S.J., JUNG, T.K. AND LEE, D.S. *Microstructure and compressive behavior of Al-base amorphous/nanocrystalline alloys fabricated by powder forging*. Materials Science and Engineering, A449-451, p.799-803, 2007.
- [25] MURTHY, G.V.S., RAY, A.K., MINZ, R.K., MUKHOPADHYAY, N.K. *Microhardness and fracture toughness studies of decagonal quasicrystal in Al-Cu-Co system*. Journal of materials science letters, v.18, p.255-258, 1999.
- [26] Lu, K., Tao, N.R., Sui, M.L., Lu, J. *Surface Nanocrystallization Of Iron Induced By Ultrasonic Shot Peening*. NanoStructured Materials, Vol. 11, No. 4, pp. 433–440, 1999.
- [27] SAM FROES, F.H., SENKOV, O.N., BABURAJ, E.G. *Synthesis of nanocrystalline materials - an overview*. Materials Science and Engineering, A301, p.44-53, 2001.
- [28] LEI, Y., CALVO-DAHLBORG, M., DUBOIS, J.M., HEI, Z., WEISBECKER, P., DONG, C. *Structure and morphology of [icosahedral*

*Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub>100-x [decagonal Al<sub>70</sub>Co<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>]<sub>x</sub> alloys, for  $x = 10^*(0\sim 3$  and  $5\sim 10)$ . Journal of Non-Crystalline Solids, v.330, p. 39-49, 2003.*

[29] KAWAMURA, Y., MANO, H., INOUE, A. *Nanocrystalline aluminum bulk alloys with a high strength of 1420 MPa produced by the consolidation of amorphous powders*. Scripta Materialia, v.44, p.1599-1604, 2001.

[30] SCHURACK, F., ECKERT, J. and SCHULTZ, L. *Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys*. Acta materialia, v.49, p.1351-1361, 2001.

[31] KIM, K.B., XU, W., TOMUT, M., STOICA, M., CALIN, M., YI, S., LEE, W.H. AND ECKERT, J. *Formation of icosahedral phase in an Al<sub>93</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> bulk alloy*. Journal of Alloys and Compounds, v.436, p.L1-L4, 2007.

[32] SCHURACK, F., ECKERT, J., SCHULTZ, L. *Quasicrystalline Al-alloys with high strength and good ductility*. Materials Science and Engineering, v.294-296, p.164-167, 2000.

[33] INOUE, A., KIMURA, H. *High Elevated-Temperature Strength Of Al-Based Nanoquasicrystalline Alloys*. NanoStructured Materials, v.11, p.221-231, 1999.

[34] HAAS, V., CHO, M.I., ISHI, H. AND INOUE, A. *Behavior of quasicrystal-reinforced Al<sub>94</sub>Cr<sub>1</sub>Mn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> under fatigue conditions*. NanoStructund Materials, v.12, p.829-834, 1999.

[35] INOUE, A., KIMURA, H. *High-strength Al-based nanostructure alloys*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v.2, p.305-310, 1997.

[36] LEVINE, D., STEINHARDT, P.J. *Quasicrystals: a new class of ordered structures*. Physical review letters, v.53, n°26, 1984.

[37] TRIVEÑO RIOS, C., BONAVINA, L. F., BOLFARINI,C., BOTTA F., W. J. E C., KIMINAMI, C. S. *Microestrutura de ligas do sistema Al-Fe-Cr-M (M = Ti, TiB, Mn E V) solidificadas rapidamente*. Anais CBECIMAT, 2004.

- [38] TRIVEÑO RIOS, C., BRANQUINHO, A. M., BOLFARINI, C., BOTTA F, W.J., KIMINAMI, C. S. *Caracterização microestrutural da liga Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> atomizada e extrudada*. CBECIMAT, Anais, 2006.
- [39] BONAVINA, L.F. *Processamento e caracterização da liga Al<sub>93</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> solidificada rapidamente*. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 2005.
- [40] SAITO, K., ARAKAKI, Y., SUGAWARA, S., SHINDO, R., GUO, J.Q., TSAI, A.P. *TEM observations of Al<sub>72</sub>Ni<sub>12</sub>Co<sub>16</sub> decagonal quasicrystal subjected to high-temperature indentation*. Materials Science and Engineering, A403, p.241-248, 2005.
- [41] TAKEUCHI, S., EDAGAWA, K., TAMURA, R. *Deformation mechanism of quasicrystals*. Materials Science and Engineering, A319-321, p.93-96, 2001.
- [42] HAN, B.Q., MOHAMED, F.A., LAVERNIA, E.J. *Tensile behavior of bulk nanostructured and ultrafine grained aluminum alloys*. Journal of materials science, v.38, p.3319-3324, 2003.
- [43] EDAGAWA, K. *Dislocations in quasicrystals*. Materials Science and Engineering, A309-310, p.528-538, 2001.
- [44] AUDEBERT, F., GALANO, M., CANTOR, B., STONE, I. *Structural characterisation and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys*. Materials Science and Engineering, A375-377, p.1206-1211, 2004.
- [45] TRIVEÑO RIOS, C., BOLFARINI, C., BOTTA FILHO, W.J., KIMINAMI, C.S. *Caracterização da liga quase-cristalina Al<sub>92</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub> e sua decomposição em fases cristalinas*. VI Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 2005.
- [46] MURTY, B.S., KOTESWARA RAO, R.V., MUKHOPADHYAY, N.K. *Stability of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co and Al-Pd-Mn systems by high energy ball milling*. Journal of Non-Crystalline Solids, v.334-335, p.48-51, 2004.



[47] KAREL, S., VOJTECH, D., FRANZ, H. *Quasicrystal–crystal structural transformation in Al–5 wt.% Mn alloy*. Journal of Materials Science, 2007.

[48] GALANO, M., AUDEBERT, F., STONE, I., CANTOR, B. *Effect of Nb on nanoquasicrystalline Al-based alloys*. Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters, 2007.