

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

MECANISMO DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Mn-Ce RICAS  
EM Al SOB DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO

Francisco Gil Coury

São Carlos  
Julho/2015

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

MECANISMO DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Mn-Ce RICAS  
EM Al SOB DIFERENTES TAXAS DE RESFRIAMENTO

Francisco Gil Coury

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

Orientador: Prof. Dr. Claudio S. Kiminami  
Coorientador: Prof. Dr. Michael J. Kaufman  
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos  
Julho/2015

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

C866ms Cury, Francisco Gil.  
Mecanismo de solidificação de ligas do sistema Al-Mn-Ce  
ricas em Al sob diferentes taxas de resfriamento / Francisco  
Gil Cury. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
186 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

1. Alumínio. 2. Microscopia eletrônica. 3. Quasicristais. I.  
Título.

CDD: 669.722 (20ª)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

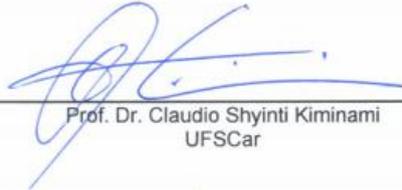
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Francisco Gil Coury, realizada em 07/07/2015:



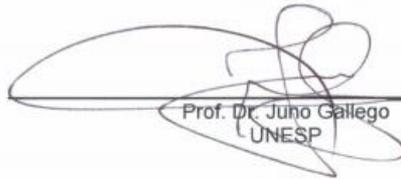
---

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami  
UFSCar



---

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar



---

Prof. Dr. Juho Gallego  
UNESP

## **DEDICATÓRIA**

*À minha família: pais, irmã e esposa Aline, com amor*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2013)

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Claudio Kiminami pela orientação, amizade, conselhos e imprescindível ajuda nos momentos difíceis, sendo de valiosa contribuição para minha formação.

Ao professor Michael Kaufman pela coorientação, diversos ensinamentos e valiosas lições de engenharia de materiais.

Ao amigo Witor Wolf pelo companheirismo, pelas longas discussões sobre resultados e ajuda, nunca negada.

Aos técnicos (e amigos) Walter Mariano, Edson Roberto D'Almeida e José Luiz de Almeida pelo auxílio na parte experimental.

Aos funcionários do LCE: Vitor, Renato e Diego pelo auxílio nas análises de microscopia e pelas discussões da hora do café.

Ao professor Andre Luiz da Costa e Silva pela ajuda com o entendimento e uso do software THERMOCALC.

Ao IPT pela atomização dos pós utilizados na produção do recobrimento.

À empresa OGRAMAC pelo uso do equipamento de aspersão térmica.

À todos os alunos de pós graduação e iniciação científica do DEMa pelo espírito de trabalho em equipe, pelo trabalho sempre com respeito e bom humor.

Ao PPGCEM e ao DEMa pelo suporte necessário para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

À toda minha família, José, Helenice, Carmem, Aline, avós, avôs, tios, tias, primas e primo pelo grandioso exemplo de vida e inabalável união.

## RESUMO

Nos últimos anos, a demanda da indústria aeronáutica por peças de menor densidade, com o objetivo de aumentar a eficiência energética de combustíveis, se focou na busca de novos sistemas de ligas com alta resistência mecânica e com a capacidade de produzir recobrimentos de baixa densidade. O objetivo deste trabalho foi selecionar um sistema promissor para a fabricação de peças de alta resistência mecânica, capaz de formar amostras de alta dureza, para diferentes composições. O sistema escolhido foi mapeado de acordo com as microestruturas formadas para diferentes taxas de resfriamento, determinando, desta forma, a região de formação de cada fase presente neste sistema em função da taxa de resfriamento necessária para a sua produção. As composições ricas em Al do sistema Al-Mn-Ce foram escolhidas e sua solidificação foi estudada sob diversas taxas de resfriamento, englobando tanto altas taxas quanto baixas. Para altas taxas de resfriamento, observou-se a formação da fase cristalina  $Al_{20}Mn_2Ce$ , uma fase metaestável que se forma em composições ricas em Al para altas taxas de resfriamento. Os resultados aqui apresentados possibilitam uma reinterpretação dos dados presentes na literatura sobre as fases presentes nos outros trabalhos. Em todos os casos, é possível perceber que a fase presente é a  $Al_{20}Mn_2Ce$ , que pode até coexistir com uma fase quasicristalina, a binária Al-Mn. Entretanto, não há efeitos benéficos ao se adicionar Ce para a formação de quasicristais. Esta se mantém presente em amostras solidificadas na forma de cilindros maciços, cujo limite de escoamento pode exceder 800MPa. Esta fase é relativamente estável termicamente por conta de uma camada da fase  $Al_6Mn$  que se forma na sua decomposição na forma de uma capa protetora. A solidificação sobre baixas taxas de resfriamento também foi estudada. Esta parte do estudo possibilitou a elaboração de uma nova fração do diagrama de fases deste sistema.

## ABSTRACT

The aircraft industry search for light weight materials to produce lower density parts for increased energy efficiency of fuels was focused in recent years in searching new alloy systems with high mechanical strength and with the ability of producing low-density coatings. The objective of this work was to select a promising system for manufacturing alloys with high mechanical strength but also capable of forming high hardness samples, for different compositions. The chosen system was mapped in a matter of microstructures formed under different cooling rates, thereby determining the formation region of each phase depending on the cooling rate required for their production. The Al-rich compositions in Al-Mn-Ce system were chosen and their solidification was studied under various cooling rates, from high to low. For high cooling rates, the formation of the crystalline phase  $Al_{20}Mn_2Ce$  was observed, this is a metastable phase that forms in these Al-rich samples under high cooling rates. The results presented here allow a reinterpretation of the literature data about the phases present in other studies, it is clear that in all cases, the phase present is  $Al_{20}Mn_2Ce$ , this phase may even coexist with a quasicrystalline phase, the binary Al-Mn quasicrystal, however there is no beneficial effect by adding Ce to the formation of quasicrystals. This phase can also form in copper mold cast samples, in this work produced in the form of cylinders with different diameters, whose yield strength can exceed 800MPa. This phase is relatively thermal stable due to a layer of the  $Al_6Mn$  phase formed on decomposition of the ternary phase that constitutes a protective cover. Solidification of samples produced under lower cooling rates were also studied. This part of the study enabled the development of a new fraction of the phase diagram of this system.

## PUBLICAÇÕES

### TRABALHOS COMPLETOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO:

1. **COURY, F.G.** ; BOTTA, W. J. ; BOLFARINI, C. ; KIMINAMI, C. S. ; KAUFMAN, M. J. Reassessment of the Effects of Ce on Quasicrystal Formation and Microstructural Evolution in Rapidly Solidified Al-Mn Alloys. Aceito para publicação em Acta Materialia em 2015.

### TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO:

1. **COURY, F.G.**; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; KAUFMAN, M. J. Efeito da Adição de Elementos de Liga na Microestrutura de Ligas Quasicristalinas do Sistema Al-Mn. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais - CBECIMAT, 2014, Cuiabá. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais, 2014.
2. **COURY, F.G.**; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; KAUFMAN, M. J. FURTHER DEVELOPMENTS IN RAPIDLY SOLIDIFIED AL-MN-CE ALLOYS. In: International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials - PTM, 2015, Whistler, Canada. Proceedings from the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, 2015.

## Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	7
3.1.Ligas Leves à base de Al para Recobrimento Resistente ao Desgaste .....	7
3.1.1.Fundamentos de Resistência ao Desgaste .....	7
3.1.2.Recobrimentos Duros para Ligas de Al .....	10
3.1.3.Quasicristais .....	12
3.2.Produção de Recobrimentos por Aspersão Térmica .....	33
3.3.Simulação Termodinâmica pelo Método CALPHAD.....	37
3.3.1.Modelo de Composto Estequiométrico .....	39
3.3.2.Modelo de Fases com Solução Sólida Completa .....	40
3.3.3.Modelo de Fases com Solução Sólida Parcial - Subredes .....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
4.1.Materiais.....	47
4.2.Métodos.....	50
4.2.1.Produção de Lingotes e Amostras.....	53
4.2.2.Produção de Recobrimento por Aspersão Térmica.....	57
4.2.3.Tratamentos Térmicos.....	59
4.3.Caracterização das Amostras.....	60
4.3.1.Microestrutural.....	60
4.3.2.Análises Térmicas .....	61
4.3.3.Ensaio Mecânicos.....	62

4.4.Cálculos para confecção de novo diagrama ternário Al-Mn-Ce usando software “Termocalc” e inclusão da fase $\tau$ - $\text{Al}_{(10-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{Ce}$ ( $0 < x < 2$ ) .....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1.Solidificação Rápida.....	65
5.1.1.Fitas do sistema Al-Mn e Al-Mn-Ti .....	65
5.1.2Fitas do sistema Al-Mn-Ce – Resfriamento Rápido .....	67
5.1.3.Processamento de Amostras com Recobrimento por Aspersão Térmica	77
5.2.Solidificação Intermediária e Estabilidade Térmica.....	87
5.2.1.Amostras na forma de cilindros escalonados do sistema Al-Mn-Ce – Resfriamento Intermediário .....	87
5.2.2.Amostras com Misch Metal ao invés de Ce .....	100
5.2.3.Estabilidade térmica das Microestruturas Formadas .....	104
5.3.Solidificação Lenta .....	126
5.3.1.Lingotes das composições na região rica em Al .....	126
5.3.2.Lingotes da região da fase $\tau$ - $\text{Al}_{10-x}\text{Mn}_{2+x}\text{Ce}$ .....	133
5.3.3.Simulação do canto rico em Al do diagrama Ternário Al-Mn-Ce.....	150
6. CONCLUSÕES .....	163
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	167
8. APÊNDICE .....	169
8.1.Cálculo das Curvas de Energia Livre da Fase $\tau$ - $\text{Al}_{10-x}\text{Mn}_{2+x}\text{Ce}$ .....	169
8.1.1.Cálculo da curva de Energia Livre do <i>endpoint</i> $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ .....	170
8.1.2.Cálculo da curva de Energia Livre do <i>endpoint</i> $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$ .....	172
8.1.3.Termo de Energia Livre de Mistura de Excesso.....	175
9. REFERÊNCIAS.....	177

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ilustração do contato entre superfícies aparente (a) e real (b,c) [5]	8
Figura 2 Operação de rotação permitida pela cristalografia clássica [43].	13
Figura 3 Representação da estrutura de um quasicristal por meio do modelo de clusters [24].	14
Figura 4 Padrões de difração característicos de quasicristais (a) [44] e cristais (b) [45].	15
Figura 5 Padrão de difração de elétrons da fase cristalina $\mu$ -Al <sub>4</sub> Mn (esquerda) e sua semelhança com o padrão do quasicristal (direita) [48]	17
Figura 6 Curvas tensão-deformação do quasicristal do sistema AlCuFe em diferentes temperaturas [55]	19
Figura 7 Mapa das propriedades condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de ligas quasicristalinas em comparação com materiais tradicionais [57]	21
Figura 8 Tabela da eletronegatividade de diversos elementos na escala de Pauling	22
Figura 9 Tabela com o raio atômico de diversos elementos <sup>1</sup>	23
Figura 10 (a) Ilustração de contornos da Zona de Brillouin de um cristal CFC com a superfície de Fermi em sua condição mais estável, (b) curva de energias permitidas para elétrons em um cristal em função do número de onda do elétron, (c) curvas da densidade de estados de energia em função da energia dos elétrons para dois cristais diferentes, (d) desenho esquemático de curvas de energia livre em função da densidade eletrônica para duas fases $\alpha$ e $\beta$ [61].	24
Figura 11 Diagrama de fases binário Al-Mn [64]	27
Figura 12 Micrografias da liga Al-3Mn-7Be solidificada sob diferentes taxas de resfriamento: (a) 0,025 K/s; (b) 0,125 K/s; (c) 1,5 K/s; (d) 2,5 K/s; (e) 5,0 K/s e 25 K/s [50].	30
Figura 13 Mapa de composições ilustrando as diferentes fases formadas em diferentes composições do Al-Mn-Ce sob diferentes taxas de resfriamento [11]	31

Figura 14 Microestrutura da liga Al-6Mn-2Ce observada por Schurack (a) e os limites de escoamento e resistência à compressão das diferentes ligas testadas	32
Figura 15 Diagrama esquemático alocando os diferentes processos de aspersão em função das velocidades das partículas e da temperatura do gás [87]	35
Figura 16 Esquematisação da microestrutura resultante de um processo de aspersão térmica [87]	36
Figura 17 Modelos de extrapolação da energia livre de excesso de mistura de (a) Muggianu, (b) Kohler e (c) Topp [89]	43
Figura 18 Porção do corte isotérmico a 500°C do diagrama ternário do sistema Al-Mn-Ce com as composições produzidas para o estudo da solidificação estão marcadas com triângulos [90], as composições marcadas com círculos foram utilizadas para o estudo da fase $\tau$	48
Figura 19 Fluxograma apresentando a estratégia experimental seguida para as ligas do sistema Al-Mn-Ce no desenvolvimento do presente trabalho	51
Figura 20 Desenho esquemático da coquilha escolhida para a confecção das amostras solidificadas por coquilhamento em molde de cobre	56
Figura 21 Micrografia de MET de campo claro da matriz de Al com quasicristais dispersos com o padrão de difração de elétrons 3-fold (a) e padrão de DRX mostrando a presença das fases Al, Al <sub>4</sub> Mn e QCI (b)	65
Figura 22 Termograma de DSC do lingote da liga binária Al-Mn	66
Figura 23 Micrografia de MEV da fita com Ti (a) e seu respectivo padrão de difração de raios-X (b)	66
Figura 24 Micrografia de MEV da liga Al-6Mn-4Ce com padrão de difração do eixo 5-fold da fase quasicristalina (a) e difratogramas das fitas produzidas do sistema Al-Mn-Ce	68
Figura 25 Micrografias de campo claro (a,c,d,e) e campo claro STEM (b) das ligas: Al-6Mn-2Ce (a), Al-6Mn-4Ce (b), Al-12Mn-2Ce (c), Al-8Mn-4Ce (d) e Al-10Mn-5Ce (e)	69
Figura 26 Padrões de difração da fase maclada tirados da liga de composição Al-6Mn-2Ce nos eixos de zona [001], [101] e [111]	70

Figura 27 Difratoograma da liga Al-8Mn-4Ce com os principais picos indexados	71
Figura 28 Comparação dos difratogramas das amostras na forma de fita das ligas Al-12Mn-2Ce (a) e Al-6Mn-2Ce (b), reportadas por Schurack [10] (1) com as produzidas neste trabalho (2)	72
Figura 29 Comparações entre os resultados obtidos por Inoue [12] e neste trabalho quanto aos (a) Padrões de difração de raios X da liga Al-6Mn-2Ce e (b) o padrão de difração de elétrons policristalino, no qual o deste trabalho é o da esquerda	73
Figura 30 Resultados da análise de MET na fita de composição nominal Al-12Mn-2Ce quanto a (a) imagem de campo claro obtida por STEM, (b) padrão de difração de elétrons da fase identificada por 1 na imagem, (c) padrão de difração de elétrons da fase identificada por 2 na imagem, (d) espectro de EDS da fase 1 e (e) espectro de EDS da fase 2	75
Figura 31 Diagrama Ternário com as composições das ligas produzidas, com as fases formadas em cada composição e o respectivo valor de dureza Vickers (HV0,005) medido. Na composição Al-10Mn-5Ce não foi detectado nenhum teor de Al na análise de MET mas um pequeno pico está presente no difratograma de DRX (Figura 24) motivo pelo qual Al está entre parênteses	76
Figura 32 Curvas de porcentagem mássica e porcentagem mássica acumulada para cada faixa granulométrica	78
Figura 33 Micrografias de MEV de elétrons secundários (SE) do pó atomizado em diferentes frações granulométricas separadas por peneiramento	79
Figura 34 Difratoogramas de DRX das diferentes frações granulométricas do pó atomizado e peneirado em comparação com o difratograma da fita produzida por melt-spinning (a indexação destes difratogramas pode ser consultada em comparação com o da fita –Figura 24b)	80
Figura 35 Micrografias de MEV dos recobrimentos fino (esquerda) e espesso (direita) produzidos por aspensão térmica por chama	81
Figura 36 Imagem produzida por mapeado de EDS em recobrimento produzido por aspensão térmica mostrando a presença de partículas de óxido rico em Ce	82

- Figura 37 Micrografia de MEV com SE do recobrimento mais grosso produzido por aspersão térmica por chama mostrando a porosidade 83
- Figura 38 Difratoformas de DRX do recobrimento na região do topo e base (região de interface com substrato) em comparação com o difratograma do pó utilizado na sua fabricação, para indexação, comparar com Figura 24b 85
- Figura 39 Micrografia de MEV de um splat do recobrimento produzido por aspersão térmica sob uma magnificação maior 86
- Figura 40 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-6Mn-4Ce 88
- Figura 41 Posição da liga Al-6Mn-4Ce (triângulo) nos triângulos de compatibilidade contendo a fase CFC, microconstituente eutético Al-Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> com a fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce (A) e  $\tau$  (B) 90
- Figura 42 Resultados da análise de MET em amostra cilíndrica de 4mm de diâmetro de composição nominal Al-6Mn-4Ce contendo uma imagem de campo claro e duas difrações de elétrons comprovando a natureza das fases Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce como a fase esférica e Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> como a fase do eutético (juntamente com a fase CFC). 91
- Figura 43 Difratoformas de Raios X das amostras da liga de composição nominal Al-6Mn-4Ce que foram produzidas neste trabalho – os outros picos não indexados são das mesmas 4 fases, não foram indexados para facilitar a visualização da substituição da fase formada em função da taxa de resfriamento 92
- Figura 44 Micrografias ópticas das indentações Vickers feitas nas amostras na forma de cilindros de composição nominal Al-6Mn-4Ce em região composta exclusivamente por fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce em matriz eutética (esquerda) e fase  $\tau$  em matriz eutética com fase CFC isolada (direita) 93
- Figura 45 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-12Mn-2Ce 94
- Figura 46 Padrões de Difração de Raios X das diferentes amostras das ligas Al-12Mn-2Ce com a seguinte escala de cores: Preto- ternária meta, amarelo- ternária estável, vermelho QC, azul - alumínio 96

Figura 47 Micrografia de STEM-BF de cilindro de composição Al-12Mn-2Ce mostrando que a fase presente não é um quasicristal	96
Figura 48 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-6Mn-2Ce com 2mm de diâmetro (a, b) e 8mm (c, d)	97
Figura 49 Micrografia da amostra com 8mm de espessura mostrando os diferentes graus de refino da microestrutura para regiões do cilindro	98
Figura 50 Valores de dureza médios medidos para as amostras da liga Al-6Mn-2Ce de diferentes diâmetros a 0,5mm da superfície	99
Figura 51 Valores do perfil de dureza medidos na secção transversal de uma amostra da liga Al-6Mn-2Ce de 8mm de diâmetro	99
Figura 52 Micrografias de MEV comparando as amostras produzidas com Ce (esquerda) e Misch Metal (direita)	102
Figura 53 Lingotes produzidos no forno arc-melter das composições com Ce (esquerda) e Misch Metal (direita)	103
Figura 54 Termograma de DSC da liga Al-6Mn-4Mm	103
Figura 55 Curvas de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas temperaturas de 300 e 350°C	105
Figura 56 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0 a 48h a 350°C	106
Figura 57 Difractogramas de DRX das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0, 12 e 48h a 350°C	107
Figura 58 Curvas de dureza reportadas por Gordillo et al. [86] para a liga Al-5Mn-2Ce mostrando a evolução da fração de cada fase presente em suas amostras em função do tempo em tratamentos térmicos a 350°C (esquerda) e curvas de dureza em amostras desta composição para diferentes temperaturas de tratamento térmico (direita)	108
Figura 59 Imagens de STEM-BF (direita) e DF (esquerda) das amostras de composição Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por 0h (1ª coluna), 12h (2ª coluna) e 48h (3ª coluna).	110

- Figura 60 Imagens de STEM-BF da matriz da amostra da liga Al-6Mn-2Ce tratada termicamente a 350°C por 0h (a), 12h (b), 48h (c) e padrão de difração de um dos precipitados, fase Al<sub>6</sub>Mn no eixo de zona [112] 112
- Figura 61 Imagens de campo claro (BF) da camada de Al<sub>6</sub>Mn que se forma ao redor da fase ternária nas amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por 12h (esquerda) e 48h (direita) 114
- Figura 62 Imagem de STEM-BF da amostra tratada termicamente a 350°C por 48h com padrões de difração de 4 diferentes regiões, resumindo as fases presentes nesta amostra 115
- Figura 63 SADP de um precipitado e da matriz CFC (a) onde o índice m corresponde a “matriz” e p a “precipitado”, a reflexão 001 do precipitado está presente por difração dupla. Imagem de campo escuro (DF) usando a reflexão 002 do precipitado mostrando diversos outros com a mesma orientação (b) 117
- Figura 64 Imagens de BF e DF da matriz ao redor de um precipitado de Al<sub>6</sub>Mn mostrando a existência e localização de discordâncias ao redor do precipitado 118
- Figura 65 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por um tempo de 172h a 300°C 118
- Figura 66 Curvas de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-12Mn-2Ce na temperatura de 350°C 119
- Figura 67 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-12Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0 a 48h a 350°C 120
- Figura 68 Curva de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-6Mn-4Ce nas temperatura de 350°C 121
- Figura 69 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-12Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0 (esquerda) e 48h (direita) a 350°C 122
- Figura 70 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas condições as cast e nas condições de tratamento térmico que confere maior dureza a 300 e 350°C 123
- Figura 71 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-4Ce nas condições as cast e nas condições de tratamento térmico que confere maior dureza a 300 e 350°C 124

Figura 72 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas condição de tratamento térmico que confere maior dureza a 350°C, mostrando o alto desvio padrão nas medidas	125
Figura 73 Termogramas das diferentes ligas produzidas para o sistema Al-Mn-Ce na forma de lingote	127
Figura 74 Difrátogramas da secção transversal das amostras na forma de lingotes das ligas Al-Mn-Ce	128
Figura 75 Micrografias de MEV dos lingotes das ligas (a) Al-12Mn-2Ce, (b,c) Al-6Mn-2Ce e (d) Al-6Mn-4Ce	129
Figura 76 Ampliação na região do termograma das amostras de algumas ligas onde as reações de solidificação ocorrem	131
Figura 77 Termograma da amostra da liga Al-30,77Mn-7,69Ce na condição as-cast	134
Figura 78 Termogramas das amostras da liga Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente por 48h a 500, 600 e 700°C	134
Figura 79 Termogramas das amostras da liga Al-22,08Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente por 48h a 600 e 700°C	135
Figura 80 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-30,77Mn-7,69Ce	136
Figura 81 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente a 500, 600 e 700°C	138
Figura 82 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-23,08Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente a 500, 600 e 700°C	141
Figura 83 Difrátogramas de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente	142
Figura 84 Ampliação da faixa de Ângulos de Bragg de 35 a 45° nos difratogramas de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente mostrando o deslocamento dos picos para as diferentes condições	143

Figura 85 Difratoograma de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-30,77Mn-7,69Ce na condição as-cast	144
Figura 86 Difratoogramas de Raios-X das amostras das liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce, Al-22,08Mn-7,69Ce e Al-30,77Mn-7,69Ce nas condições tratada termicamente por 48hs a 700°C e as-cast, respectivamente	144
Figura 87 Projeção das células unitárias das fases de grupo espacial P4/nmm (esquerda) e I4/mmm (direita) em relação às direções [001] de ambas.	145
Figura 88 Padrões de difração de elétrons do eixo de zona [001] da fase $\tau$ nas ligas Al-30,77Mn-7,69Ce (direita) e Al-15,38-7,69Ce (esquerda), nas condições as-cast e tratada termicamente a 700°C por 48h, respectivamente.	147
Figura 89 Padrões de difração de elétrons do eixo de zona [001] (esquerda) e [112] (direita) da fase $\tau$ na liga Al-22,08Mn-7,69Ce (direita) na condição tratada termicamente a 700°C por 48h	148
Figura 90 Imagens de campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) tiradas na condição de dois feixes (two-beam) próximas à condição de Bragg para o feixe 220 da fase $\tau$	148
Figura 91 Extrapolação das posições atômicas dos átomos de Mn a partir da tabela 10 para diferentes valores de x na fase $\tau$	150
Figura 92 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507	152
Figura 93 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507	152
Figura 94 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507 juntamente com informações do trabalho de Tang et al. [108]	153
Figura 95 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 500°C	154
Figura 96 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 800°C	155
Figura 97 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 1100°C	155

- Figura 98 Diagrama de fases ternário calculado para a projeção da linha liquidus na faixa de 0-50% de Mn e 0-50%Ce 156
- Figura 99 Diagrama de fases ternário calculado para a projeção da linha liquidus na faixa de 0-10% de Mn e 0-10%Ce com os campos de solidificação primária das diferentes fases indicadas 156
- Figura 100 Comparação entre a solidificação no equilíbrio prevista pela simulação do software Thermocalc e a curva de DSC da amostra da liga Al-6Mn-4Ce 157
- Figura 101 Comparação entre a solidificação no equilíbrio prevista pela simulação do software Thermocalc e a curva de DSC da amostra da liga Al-12Mn-2Ce 159

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Desenvolvimento da sequência aperiódica com $a=1$ e $\tau$ como razão de ouro.....	16
Tabela 2 Valência estimada por Raynor para os metais de transição [62] .....	25
Tabela 3 Diferentes quasicristais a base de Al classificados quanto a sua simetria, concentração eletrônica e estabilidade [60].....	26
Tabela 4 Ligas selecionadas utilizadas na confecção dos lingotes por fundição em forno arc-melter.....	47
Tabela 5 Elementos utilizados na confecção de amostras deste trabalho com suas respectivas purezas.....	54
Tabela 6 Composições utilizadas na confecção de fitas e suas respectivas temperaturas de vazamento durante sua produção em melt-spinning.....	55
Tabela 7 Composições da fase ternária neste trabalho medida por EDS em comparação com a de outros trabalhos da literatura que reportaram esta fase como um quasicristal e em comparação com a estequiometria da fase $Al_{20}Mn_2Ce$ (em %at) .....	74
Tabela 16 Composição medida por EDS de diferentes regiões do recobrimento produzido por aspersão térmica (em %at) .....	84
Tabela 11 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de cilindro da liga Al-6Mn-4Ce (em %at).....	89
Tabela 12 Composição medida por EDS de diferentes regiões em amostra na forma de cilindro da liga Al-12Mn-2Ce (em %at).....	94
Tabela 13 Valores de composição medidos do Misch Metal utilizado medidos por FRX (em %at) .....	101
Tabela 14 Medidas de EDS do teor de Mn na matriz das amostras tratadas termicamente a 350°C por diferentes tempos (em %at) .....	113
Tabela 15 Composição medida por EDS de diferentes regiões em amostra da liga Al-6Mn-2Ce tratada termicamente por 48h a 350°C .....	114
Tabela 8 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de lingote da liga Al-6Mn-2Ce (em %at) .....	130
Tabela 9 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de lingote da liga Al-15,38Mn-7,69Ce (em %at).....	139

Tabela 10 Posições atômicas reportadas na literatura [106] de fases isomórficas à $\tau$ no sistema YbMnAl em diferentes composições .....	149
Tabela 17 Comparação entre as temperaturas Liquidus medidas e calculadas com os respectivos erros.....	160
Tabela 18 Frações e elementos que podem ocupar cada fração na descrição utilizada para a fase $\tau$ pelo modelo de subredes .....	169
Tabela 19 Posições atômicas com os respectivos átomos que podem ocupar para a estrutura cristalina de grupo espacial P4/nmm utilizada para modelar a fase $\tau$ [92] .....	170

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O interesse cada vez maior das indústrias automotiva e principalmente aeronáutica em desenvolver ligas leves para substituir componentes feitos de aço se justifica pela maior eficiência energética dos combustíveis usados. Isto gera tanto uma redução de custos para a empresa operadora dos voos, quanto um menor grau de poluição por distância percorrida pela aeronave [1], [2]. Ainda existem diversos componentes da aeronave que são feitos de aço, em especial componentes que demandam resistência ao desgaste. Neste contexto, uma classe de ligas que vem ganhando muita atenção recentemente são ligas leves, incluindo àquelas à base de Al, com boa resistência mecânica e principalmente ao desgaste. Além disso, algumas aplicações envolvem variações de temperatura, portanto é desejável que estas ligas possuam também boa estabilidade térmica, já que isto amplia seu campo de aplicações.

A maior parte das ligas de alumínio disponíveis comercialmente é imprópria para este tipo de aplicação [1], [3]. As principais ligas disponíveis [4] são as endurecíveis por trabalho a frio que, apesar de serem mais duras do que o material no estado recozido, não apresentam resistência ao desgaste superior. As ligas endurecíveis por solução sólida apresentam baixa resistência ao desgaste, isso porque esta técnica possibilita um nível de endurecimento limitado [5]. As ligas endurecíveis por precipitação possuem uma fase de reforço formada via precipitação de uma matriz supersaturada e, em geral, possuem tamanho e fração volumétrica pequenos. Apesar de serem mais promissoras para este tipo de aplicação, por ocasionar aumentos mais significativos de dureza, estas são ligas muito instáveis. Assim, para essa classe de ligas de Al, qualquer variação na temperatura leva a um crescimento dos precipitados e a perda do seu efeito endurecedor.

Além das três classes de ligas a base de alumínio, tem-se a dos compósitos de matriz metálica (CMMs) [6]. Aqui o termo “compósito” não está sendo utilizado de acordo com o conceito tradicional, como a união de dois materiais dissimilares (como um metal e uma cerâmica). Este termo é aqui entendido como a união de uma fase dúctil com outra(s) dura(s), com fração volumétrica consideravelmente grande, tipicamente maior que 20%, dispersas

em uma matriz CFC rica em alumínio. Na literatura geralmente é utilizado o termo “in-situ” para estes “compósitos” formados durante a solidificação ou alguma transformação no estado sólido. Essa classe possui boas perspectivas no que diz respeito a inovações em peças da indústria aeronáutica, atendendo os requisitos de alta resistência ao desgaste, alta estabilidade térmica e baixa densidade.

Um exemplo para aplicações, que está sendo tratado acima, são os componentes internos das aeronaves, como trilhos de flap, tubos de torque e ferragens. As peças internas, como painéis e soleiras de portas, são tipicamente feitas de aço inoxidável enquanto que os trilhos onde os roletes metálicos utilizados para acionar os *flaps* se movimentam (trilhos de flap) são, em geral, feitos de aço inoxidável recoberto com carbetos ou ligas de Ti. Estas duas peças não necessitariam de uma grande resistência mecânica global, mas necessitam de uma camada superficial dura para resistir à abrasão e poderiam ser substituídas por peças de alumínio recobertas com liga dura, de preferência também de Al. Já para aplicações como tubos de torque, tubo cuja função é transmitir torque para o acionamento de leme e profundores, ferragens, componentes estruturais com a função de suportar outros componentes, que também são tipicamente feitos de aços, também há grande interesse na substituição destes por ligas de menor densidade. Entretanto, um recobrimento não bastaria, a peça deve possuir uma boa combinação de resistência mecânica, densidade (resistência mecânica específica) e também ductilidade<sup>1</sup>.

Para tanto, é importante a identificação de sistemas a base de Al para a produção de recobrimentos e de ligas de alta resistência específica e ao desgaste. Considerando que os processos de revestimento mais usados para ligas de Al, majoritariamente aspensão térmica, envolvem taxas de resfriamento relativamente altas, essas ligas a base de Al devem formar, sob essas condições de solidificação, microestruturas que gerem propriedades de alta resistência ao desgaste e estabilidade térmica.

Uma das possibilidades de atendimento aos requisitos acima são as composições capazes de formar quasicristais, que em geral geram

---

<sup>1</sup> Comunicação pessoal com Engenheiros da Indústria Aeronáutica

microestruturas refinadas com excelentes propriedades de resistência ao desgaste. Como, por exemplo, as relatadas pela literatura como formadoras de fases quasicristalinas: ligas do sistema Mg-Zn-Y [7], Al-Cu-Fe [8] e Al-Mn-Ce [9]. A liga Al-Cu-Fe [8] foi testada na fabricação de próteses que, com uma microestrutura formada por uma fração volumétrica de 30% de fase quasicristalina, resultou em uma resistência ao desgaste 2,3 vezes melhor do que uma prótese reforçada com alumina. A liga Al-Mn-Ce [9] apresentou uma resistência ao desgaste que superou em cerca de três vezes a da liga A355, uma das ligas de maior resistência mecânica e ao desgaste, utilizadas na área de fundição de alumínio [2].

Dentre as citadas acima, destaca-se as ligas do sistema Al-Mn-Ce, por também serem capazes de gerar amostras de altíssima resistência mecânica, superando valores de 1GPa sob condições de solidificação rápida [10], [11]. Apesar dessa singular característica, a revisão da literatura realizada indica um número limitado de estudos sobre o processo de solidificação de ligas desse sistema. Dentre as publicações existentes, poucos trabalhos tratam da formação de fases quasicristalinas e amorfas sob altas taxas de resfriamento [9], [10], [12], [13] e da formação de uma fase com características magnéticas interessantes sob baixas taxas de resfriamento[14].



## **2. OBJETIVOS**

O objetivo do trabalho desenvolvido foi a seleção de composições do sistema Al-Mn-Ce, que possuam potencial para serem usadas na fabricação de recobrimentos e peças maciças que exijam alta resistência ao desgaste e boa estabilidade térmica. Esta seleção foi feita através do estudo do processo de solidificação destas ligas sob diferentes taxas de resfriamento.



### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Ligas Leves à base de Al para Recobrimento Resistente ao Desgaste

##### 3.1.1. Fundamentos de Resistência ao Desgaste

Ao se atritar dois materiais, certa energia é dissipada na interface. Essa energia dissipada na interface por tempo ( $W$ ) é, aproximadamente [15]:

$$W = \mu(N \cdot v) \quad 1$$

Em que  $\mu$  é o coeficiente de atrito entre os dois materiais,  $N$  a força normal aplicada e  $v$  a velocidade relativa entre as duas peças atritadas; esta energia pode ser dissipada de algumas maneiras como fratura, deformação plástica, elástica e gerando calor.

Estudar algum tipo de processo de desgaste é, portanto, analisar e procurar soluções que amenizem a fratura e a deformação plástica ou, ao menos, permitir que esta ocorra somente de forma controlada. Para isso, pode-se trabalhar com os dois lados da equação mostrada acima. Ao se trabalhar com a forma de dissipação da energia, buscam-se meios de tentar mudar o material e a geometria das superfícies para que as tensões não atinjam a tensão de escoamento ou fratura. Por outro lado, como não se pode mudar  $N$ , pois depende do sistema utilizado, e  $v$  depende do processo, deve-se trabalhar para diminuir  $\mu$ . Isto também depende tanto de fatores intrínsecos ao material usado, como extrínsecos, relativos ao projeto, como lubrificação do sistema, por exemplo.

O comportamento de desgaste de determinada peça irá depender fortemente das propriedades de sua superfície e será pouco dependente das propriedades do resto do corpo. Como as superfícies de ambas as peças tendem a apresentar certa rugosidade, isto é, asperezas que fazem com que a superfície das peças não seja totalmente plana, ao tocar duas peças, a área de contato real é consideravelmente inferior à área de contato aparente, conforme ilustrado na Figura 1.

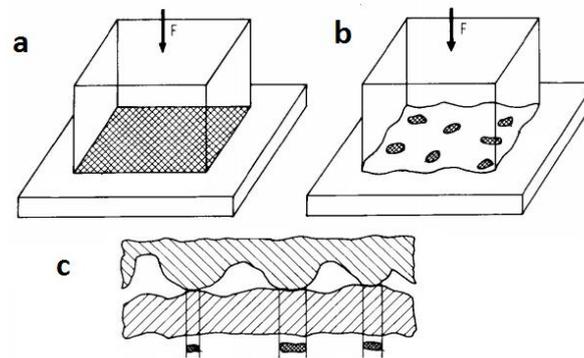


Figura 1 Ilustração do contato entre superfícies aparente (a) e real (b,c) [5]

A principal consequência disto é que localmente a tensão em cada aspereza é muito superior à tensão nominal aplicada e, portanto, por mais baixa que seja a carga aplicada entre os dois corpos, existe pelo menos alguma aspereza onde a tensão é muito alta, superior ao seu limite de escoamento.

Utilizando esta idéia, Hertz montou um modelo matemático para calcular o perfil de tensão no contato entre peças de diferentes geometrias, com este modelo era possível prever qual a tensão necessária para que o contato passasse de elástico para plástico. Apesar de ser um modelo simples, o modelo de Hertz mostra duas características do contato que são de suma importância: o máximo valor da tensão gerada por conta do contato entre os dois corpos não está necessariamente na interface entre ambos. No caso de um contato esfera-placa, o máximo da tensão na placa está a uma profundidade de  $0,47a$ , em que “ $a$ ” é o raio da área de contato. Outra consequência importante mostrada por Hertz é que apesar de a situação ser de compressão entre as duas peças, existem regiões nas quais há um esforço de tração; portanto, a tenacidade dos materiais também possui certa importância no comportamento de desgaste.

Greenwood e Williamson [16] usaram as equações de Hertz para um caso de múltiplos contatos esféricos com uma distribuição de alturas gaussianas de desvio padrão  $\sigma$ , simulando uma superfície com sua rugosidade. Estes definem o índice de plasticidade  $\psi$  de tal forma que se  $\psi < 1$  o contato é elástico e se  $\psi > 1$  o contato é plástico. A equação de  $\psi$  é:

$$\psi = \frac{E^*}{H} \sqrt{\frac{\sigma}{r}} \quad 2$$

Em que  $r$  é o raio médio das asperezas e  $H$  a dureza Brinell,  $E^*$  é o módulo complexo do substrato e contra-corpo. A equação acima expressa de maneira

sintética o que a superfície de um material precisa ter para garantir que o contato que ocorra durante o uso desta peça seja elástico. A equação pode ser dividida em duas partes, a razão  $E^*/H$  depende exclusivamente dos materiais usados. Já a razão  $\sigma/r$  é característico do projeto da estrutura: depende do sistema mecânico, em que cuidado deve ser tomado quanto ao acabamento da superfície.

Na equação acima, pode-se perceber uma vantagem de se trabalhar com ligas de Al para resistência ao desgaste. Estas ligas tipicamente possuem baixo módulo elástico o que diminui a razão  $E^*/H$ .

A dureza é utilizada por ser uma propriedade mecânica geralmente tomada como proporcional ao limite de escoamento [5] e fácil de ser medida na superfície. A principal equação utilizada para desgaste é a equação de Archard:

$$Q = K \frac{W}{H} \quad 3$$

Em que Q é a taxa de desgaste, H é novamente a dureza do material, W a carga total e K é a taxa de desgaste. O maior problema encontrado ao se aplicar a equação de Archard é que esta supõe que o meio que será desgastado é homogêneo. Isto pode muitas vezes não ser verdade, especialmente em materiais compósitos ou em situações de desgaste a três corpos, na qual existe um terceiro corpo, por exemplo, areia. A influência da microestrutura do material na resistência ao desgaste é algo complexo, já que variações no formato e distribuição das fases podem alterar completamente o comportamento esperado de uma peça.

Geralmente a microestrutura da superfície de peças que devem resistir ao desgaste é composta por uma matriz metálica (que garante um pouco de tenacidade) com partículas duras utilizadas como reforço (que aumentam a dureza). Trata-se, portanto, na maioria dos casos de um compósito metal-cerâmica ou metal-intermetálico. Em situações de desgaste abrasivo a três corpos, Colaço e Vilar [17] discutem que se as partículas de reforço são muito menores do que o abrasivo e/ou a dureza da fase dispersa é menor do que a da matriz, o meio se comporta como homogêneo e o compósito seguiria Archard; a perda de material seria inversamente proporcional à dureza. Portanto, de uma maneira geral, o refinamento da microestrutura e a presença de grãos esféricos

tende a deixar a resposta do material sob desgaste mais similar à condição de material homogêneo e, assim, menos problemas de descolamento e quebra da fase de reforço tendem a ocorrer.

### **3.1.2. Recobrimentos Duros para Ligas de Al**

Ligas de Alumínio são muito utilizadas por diversas razões: seus óxidos são extremamente abundantes na superfície terrestre e o Al é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, perdendo apenas para o Si e O [1]. Ligas de Al possuem baixa densidade aliada à uma razoável resistência mecânica, conferindo à diversas ligas altos valores de resistência mecânica específica. Além disso, Al metálico e suas ligas tendem a possuir alta condutividade térmica e elétrica, excelente resistência à corrosão (o que o confere também uma aparência boa) e boa usinabilidade.

Pode-se notar que as ligas de Al possuem um nicho de aplicações muito grande. Entretanto, estas não são utilizadas com frequência em aplicações que necessitam boa resistência ao desgaste, pois a dureza destas tende a ser mais baixa do que aços e ligas de outros metais de transição. Este fato tende a gerar uma menor resistência ao desgaste, segundo a equação de Archard. Entretanto, como estas ligas não possuem a baixa densidade das ligas de Al, existem diversas aplicações nas quais as ligas leves se encaixam muito bem, principalmente nas indústrias aeronáutica e automotiva, que estão sempre na busca por materiais mais leves para consequentemente aumentar na eficiência energética dos combustíveis.

Ligas metálicas em geral têm sua resistência mecânica aumentada por algum dos métodos tradicionais [4]: (1) Solução Sólida, (2) Encruamento, (3) Precipitação. Existem ligas de Al que podem ser endurecidas pelos métodos acima, algumas até mesmo pelos três. Entretanto, nenhum destes métodos é particularmente eficiente [1], [3]. Para elevar a resistência ao desgaste destas ligas, o uso de solução sólida endurece um pouco a liga, mas sua eficiência é limitada. O encruamento, por sua vez, não serve para elevar a resistência ao desgaste, uma vez que o processo de desgaste prevê a deformação da superfície e, portanto, usar uma superfície já deformada não traz benefícios

adicionais [5]. Por fim, o processo de precipitação é o mais eficiente dentre todos os citados, entretanto, devido ao baixo ponto de fusão das ligas de Al, os precipitados tendem a ser termicamente instáveis e, como o processo de desgaste tende a gerar calor, ligas endurecidas por este método correm o risco de perder suas propriedades durante o uso.

Neste cenário, o uso de ligas de Al reforçadas com partículas duras [6] – os compósitos de matriz metálica (CMM) - tende a se sobressair. Estas partículas de reforço, que geralmente não são tão eficientes para aumentar a resistência mecânica quanto o método de endurecimento por precipitação, são extremamente interessantes para aumentar a dureza destas ligas. Neste nicho de aplicações, podem ser utilizadas diversas fases de reforço como óxidos [18], carbetos [19], [20] e grafite [21] (utilizado por seu efeito como lubrificante). Estes compósitos são em geral fabricados por fundição com mistura de fase líquida com o material de reforço em pó ou por metalurgia do pó, o que limita a aplicação destes materiais a peças maiores (não pode ser utilizado para fabricar recobrimentos). Um problema que pode ser encontrado no uso destes materiais diz respeito ao modo como a fase de reforço é adicionada de forma artificial. Neste caso, a interface e a distribuição destas partículas dificilmente é tão boa quanto no caso em que as partículas são formadas naturalmente durante a solidificação.

Assim, também existe um grande interesse no desenvolvimento destas ligas em que a fase de reforço se forma durante a solidificação. Estas ligas podem ter propriedades melhores, serem mais baratas e mais versáteis. Este tipo de material é muitas vezes chamado na literatura de “CMM *in-situ*”, entretanto, a estrutura observada é advinda da solidificação, portanto, esta nomenclatura deve ser utilizada com cuidado. Nesta categoria, encontram-se ligas utilizadas a dezenas de anos na indústria automotiva como as ligas Al-Si eutéticas e hiper-eutéticas [22], [23].

Neste trabalho, realizou-se uma busca na literatura por uma liga que gerasse uma microestrutura interessante do ponto de vista de desgaste, conforme será explicado na seção 4.1. Para a busca deste sistema, partiu-se de

ligas capazes de formar fases quasicristalinas que, conforme será apresentado a seguir, apresentam características interessantes para este tipo de aplicação.

### 3.1.3. Quasicristais

#### 3.1.3.1. Estrutura dos Quasicristais

Quasicristais (QCs) são sólidos que possuem simetria rotacional e translacional quasiperiódica [24]. Este novo tipo de sólido foi descoberto na década de 80 [25] e, apesar de inicialmente levantar certas suspeitas e recusa, acabou rendendo, em 2011, o prêmio Nobel de Química ao seu descobridor, Dan Shechtman. Muito esforço tem sido despendido na busca de novas ligas capazes de formar fases quasicristalinas, além da primeira liga Al-Mn. Até agora, fases quasicristalinas foram observadas em mais de 100 sistemas de ligas metálicas diferentes; por exemplo, a formação de fases quasicristalinas foi relatada em ligas a base de alumínio [26], cobre [27], gálio [26], magnésio [28], [29], níquel [30], tântalo [31]–[33], titânio [26], [34], [35], zinco [36]–[38] e zircônio [26], [39]–[41].

Estruturalmente esta nova classe de materiais é muito diferente dos outros descobertos até então, justificando o prêmio para Shechtman. Como a estrutura cristalina dos quasicristais é diferente da estrutura dos cristais, a cristalografia teve que ser readaptada para incorporar este novo tipo de sólido.

Em cristalografia [42], definem-se dois tipos de simetria presentes em qualquer cristal: a simetria rotacional e a translacional. A simetria rotacional invoca a invariância translacional, que pode ser matematicamente expressa a partir de um conjunto de vetores não colineares (**a**, **b** e **c** em negrito significam vetores), que representam uma distância no espaço. Ao multiplicar estes vetores por números inteiros  $n_1$ ,  $n_2$ , e  $n_3$  e somar a uma posição inicial  $(x_0, y_0, z_0)$ , tem-se como resultado uma posição  $(x, y, z)$  igual à posição inicial.

$$(x, y, z) = (x_0, y_0, z_0) + (n_1 \mathbf{a}, n_2 \mathbf{b}, n_3 \mathbf{c}) = (x_0, y_0, z_0) \quad 4$$

Os vetores **a**, **b** e **c** geralmente usados para os cristais são os menores possíveis, sendo, portanto, os parâmetros de rede.

A simetria rotacional já considera a invariância de um objeto ou conjunto de objetos sob alguma operação de simetria. Esta operação pode ser de

diferentes naturezas como: uma rotação própria ou imprópria, uma operação de espelhamento, uma inversão ou uma rotação aliada a uma translação. Para exemplificar o caso das rotações, a Figura 2 abaixo pode ser usada. Pela figura, pode-se notar que ao rotacionar os esquemas em  $2\pi/n$  (em que  $n = 2, 3, 4$  ou  $6$  - demarcado na figura), com relação ao eixo que sai do papel exatamente no lugar em que os símbolos pretos estão, faz com que a figura permaneça inalterada.

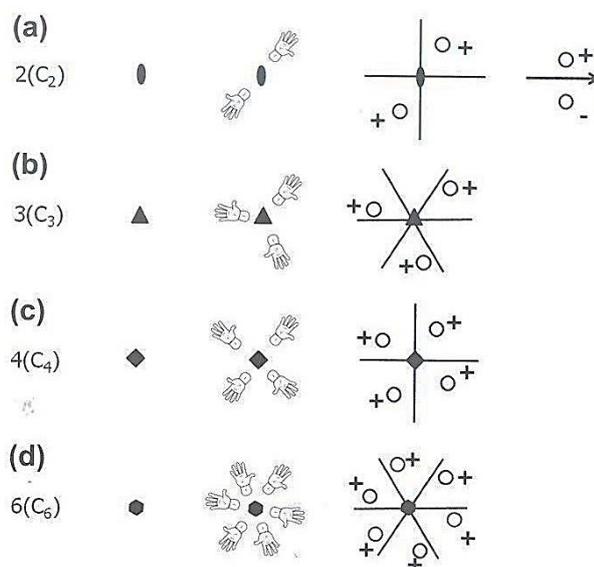
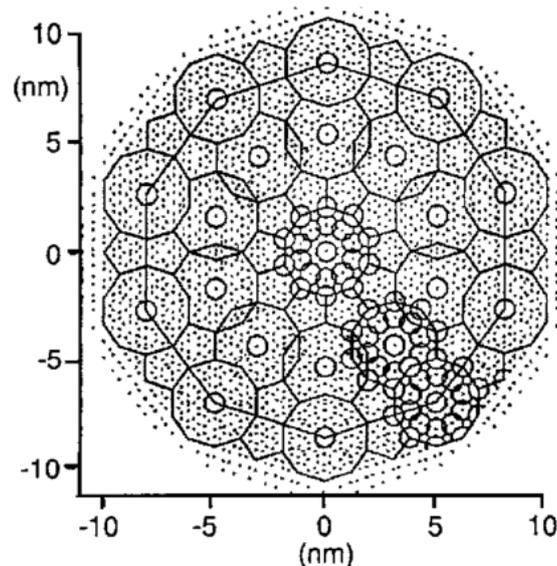


Figura 2 Operação de rotação permitida pela cristalografia clássica [43].

Na cristalografia clássica, somente os eixos de rotação de 2, 3, 4 e 6 dobras são permitidos; inclusive, é possível provar matematicamente que para que uma determinada estrutura de repetição (no caso dos cristais, a célula unitária) se repita infinitamente no espaço, somente estes eixos podem estar presentes [43].

Entretanto, enquanto os cristais possuem tanto simetria translacional quanto rotacional, os quasicristais possuem apenas a simetria rotacional. Portanto, os quasicristais não podem ser visualizados por meio de células unitárias, uma vez que estes não possuem este tipo de estrutura de repetição. Ao invés disso, estes são frequentemente representados na forma de empilhamentos de clusters, que fundamentalmente são estruturas atômicas com simetria rotacional, mas sem qualquer tipo de simetria translacional. Para ter uma visualização mais simples da estrutura de um quasicristal, pode-se pensar em uma rede de clusters que cresce infinitamente: um cluster inicial de átomos é

colocado nas posições definidas pelo próprio cluster (em uma dimensão maior), este cluster de clusters é então colocado nas posições atômicas de um cluster maior ainda e, assim, cresce infinitamente. Esta representação de átomos pode ser vista na Figura 3; desta forma, a estrutura formada (o quasicristal) possui a simetria rotacional do cluster, mas não possui simetria translacional periódica.



*Figura 3 Representação da estrutura de um quasicristal por meio do modelo de clusters [24].*

Apesar de não ser periódica, a simetria translacional dos quasicristais não é totalmente ausente de periodicidade. Ao analisar os padrões de difração dos quasicristais, como o mostrado na Figura 4a abaixo, pode-se notar que os padrões, assim como nos cristais, possuem simetria rotacional. Além disso, apesar de não estarem igualmente espaçados como o padrão de difração de um cristal (Figura 4b), as reflexões dos quasicristais se encontram em posições muito bem definidas.

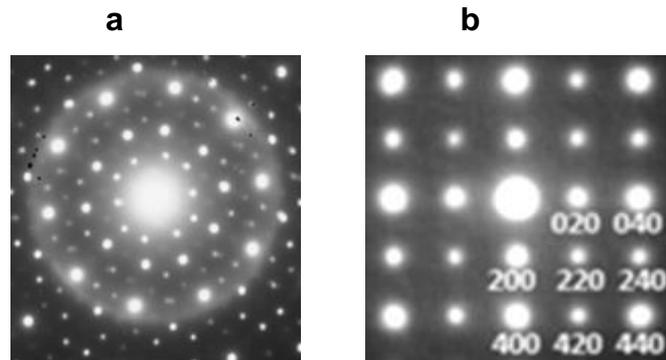


Figura 4 Padrões de difração característicos de quasicristais (a) [44] e cristais (b) [45].

Como os padrões de difração dos quasicristais apresentam reflexões bem definidas, em posições específicas, estes devem possuir algum tipo de ordem de longo alcance, uma ordem de longo alcance “quasiperiódica”. Como estas reflexões se encontram em posições muito bem definidas, elas podem ser indexadas; isto é fundamental para se caracterizar um novo tipo de quasicristal e identificar e comparar os quasicristais existentes. Entretanto, para indexar uma reflexão é necessário ter um conjunto de índices que consiga representar aquela reflexão sem qualquer tipo de ambiguidade [46].

Como os cristais convencionais são periódicos em 3 dimensões, 3 índices bastam para indexar as reflexões de cristais. Com relação aos quasicristais, como visto, estes não são periódicos em 3 dimensões e, portanto, 3 índices não bastam. Um artifício matemático que pode ser usado para ultrapassar esta dificuldade é o uso de dimensões extras, muito conveniente também porque serve para melhor compreender o que é a quasiperiodicidade. A equação 4 utiliza 3 vetores para definir a periodicidade de um certo cristal, pois nosso espaço possui 3 dimensões. Assim, esta equação utiliza um par de um vetor ( $\mathbf{a}$ ) e um número inteiro ( $n_1$ ) para cada dimensão do espaço. Se o cristal for aperiódico ele precisa de pelo menos dois pares de vetor/número inteiro para cada dimensão aperiódica. Assim, serão necessários mais que 3 índices para indexar qualquer reflexão de uma estrutura aperiódica. Até o momento, não foi descoberta nenhuma estrutura que necessitasse mais do que dois índices por dimensão, portanto, o máximo de índices que atualmente são usados para indexar algum tipo de fase ordenada são 6 (para os quasicristais icosaedrais) [47].

A necessidade de múltiplos índices para caracterizar uma dimensão aperiódica pode ser entendida ao se avaliar uma sequência aperiódica como a apresentada na equação abaixo.

$$X_n = a(n + \left(\frac{1}{\tau}\right) \left[\frac{n}{\tau}\right]) \quad 5$$

Na equação acima,  $\tau$  pode ser tanto a razão de ouro ( $\tau = 1.6180\dots$ ) quanto qualquer outro número irracional, o símbolo  $[x]$  representa a função chão do número  $x$ , isto é, o inteiro mais baixo e mais próximo a  $x$ . Ao se escolher um valor arbitrário para “ $a$ ” (por exemplo igual a 1) e adotar a razão de ouro para  $\tau$ , podemos ver que a sequência se desenvolve da forma mostrada na Tabela 1, apresentada a seguir.

*Tabela 1 Desenvolvimento da sequência aperiódica com  $a=1$  e  $\tau$  como razão de ouro*

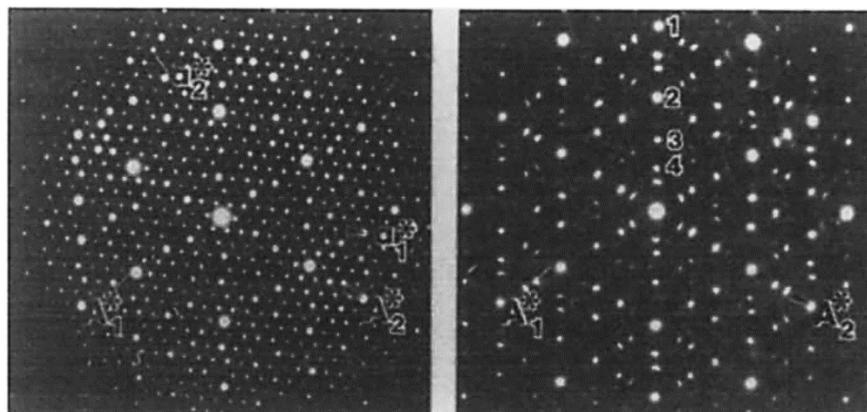
<b>n</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b><math>X_n</math></b>	1,618	3,236	4,236	5,854	7,472	8,472	10,090	11,090	12,708
<b><math>X_n - X_{n-1}</math></b>	-	1,618	1	1,618	1,618	1	1,618	1	1,618

A Tabela 1 mostra que os valores gerados pela série estão sempre espaçados em 1 ou em  $\tau$ , ou seja, os pontos estão sempre espaçados em uma distância maior ( $M$ ) ou menor ( $m$ ). Como estas distâncias estão relacionadas por um número irracional ( $M=m.\tau$ ), é impossível permutá-las e a sequência é verdadeiramente aperiódica. De fato, ao analisar novamente o padrão de difração apresentado na Figura 4a, pode-se notar que as reflexões que estão em uma mesma direção sempre estão espaçadas por uma distância grande ou pequena. Deste modo, nota-se que só existem duas distâncias de espaçamento, diferentemente do que acontece na estrutura cristalina (fig 3b), na qual só existe uma distância de espaçamento. A sequência aperiódica pode ser reescrita de uma forma mais geral, englobando outras sequências aperiódicas na forma:

$$X_{n,m} = n + \tau m$$

Com o uso de dois índices ( $n$  e  $m$ ) para uma dimensão, ao invés de apenas um, como é feito para dimensões periódicas, é possível encompassar o problema de os pontos não serem igualmente espaçados. Assim, conforme mencionado, define-se uma estrutura periódica em uma dimensão superior para explicar a quasiperiodicidade em 3-D. Existem algumas fases cristalinas

intimamente ligadas aos quasicristais denominadas aproximantes. Estas fases possuem átomos em posições atômicas similares às da fase quasicristalina, dadas por sequência de pontos de rede descritos por uma série, como a mostrada acima, mas com  $\tau$  sendo aproximado por alguma razão racional; as razões encontradas são as da série de Fibonacci (1,1,2,3,5,8,13,...):  $1/1, 2/1, 3/2, 5/3, \dots$ . Estas são as razões encontradas, pois ao se tomar o limite desta razão (com os termos da sequência de Fibonacci tendendo ao infinito) a razão resulta no número de ouro. Como o número que multiplica  $m$  na equação acima é racional, a fase é, portanto, cristalina, mas continua a possuir uma estrutura atômica muito próxima a do quasicristal, o que inclusive pode ser visto no padrão de difração destas fases (Figura 4). Este fato confere à fase o nome de aproximante e esta é identificada pela razão utilizada para converter a estrutura quasiperiódica em uma periódica.



*Figura 5 Padrão de difração de elétrons da fase cristalina  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  (esquerda) e sua semelhança com o padrão do quasicristal (direita) [48]*

Existe também uma forma de visualizar a estrutura em dimensão superior e, como esta pode ser relacionada com a estrutura de dimensão inferior, esta metodologia também é útil para compreender as semelhanças estruturais entre os QCs e seus aproximantes. Este modo de visualização é denominado corte e projeção. Apesar de sua relevância, a explicação deste tópico não será aqui apresentada por não possuir um papel central nas discussões presentes neste trabalho. Para mais informações, a leitura dos capítulos publicados por Mandal [46] e Dubois [24] é encorajada, isto porque estes oferecem uma explicação adequada e clara deste tópico.

Assim, os quasicristais são estruturas cuja periodicidade ocorre em dimensões de ordem maior do que 3. Existem duas classes de quasicristais quanto a sua ordem: os quasicristais icosaedrais e os outros (octaedrais, decagonais e dodecagonais). Os quasicristais icosaedrais são aperiódicos nas suas três dimensões e, portanto, necessitam de 6 índices para serem indexados. Por uma questão de conveniência, estas 6 dimensões são divididas em 3 dimensões do espaço paralelo (o nosso espaço físico) e 3 dimensões do espaço perpendicular. Estes quasicristais foram inicialmente descobertos por Shechtman, eles possuem eixos de rotação de 2, 3 e 5 dobras, mas não são os únicos que existem. Outra classe de quasicristais existentes quanto à ordem são os aperiódicos em 2 dimensões, mas periódicos na terceira. Estes quasicristais necessitam, portanto, de 5 índices para serem indexados; esta classe engloba todos os outros quasicristais existentes como o octaedral, decagonal e dodecaedral que possuem eixos de rotação de 8, 10 e 12 dobras, respectivamente.

### **3.1.3.2. Propriedades dos Quasicristais**

A quasiperiodicidade confere aos QCs propriedades mecânicas, físicas e de superfície consideravelmente diferentes dos materiais cristalinos convencionais. Isto fez com que, na última década, a pesquisa envolvendo os QCs tivesse seu foco alterado de um estudo mais fundamental para estudos visando a sua aplicação [12], [49], [50]. Esta mudança de foco se deve principalmente às excelentes propriedades mecânicas que são possíveis de atingir com compósitos de matriz metálica reforçada com quasicristais [11]. O principal foco da pesquisa de ligas com fase de reforço quasicristalina é em sistemas nos quais a matriz não possui alta resistência como nos sistemas a base de Al [10], [51] e Mg [52].

Quasicristais são fases duras por natureza. O mais interessante sobre suas propriedades mecânicas é que, assim como no caso dos materiais cristalinos, são as suas discordâncias que ditam seu comportamento mecânico: sua ductilidade, sua resistência mecânica e o seu encruamento. Diferentemente das discordâncias presentes nos cristais, as discordâncias dos QCs possuem

um vetor de burgers 6-D com as suas componentes paralelas, gerando um campo de deformação elástica e com uma componente perpendicular que gera uma deformação de fasons (“*phasons*”). Um fason de uma maneira bem simples é uma configuração atômica permitida por um quasicristal. A consequência prática disto é que ao haver movimento de uma linha de discordância, a deformação de fasons faz com que o arranjo atômico local mude, gerando um defeito planar por onde a discordância passa [53].

Estas características únicas das discordâncias nos quasicristais modelam todo o seu comportamento mecânico. Como o movimento das linhas de discordância gera estas falhas de fasons que possuem alta energia, as discordâncias são imóveis em temperaturas baixas [54]. Em altas temperaturas, as discordâncias se tornam móveis e os QCs passam a exibir um comportamento dúctil [55], assim um QC possui uma temperatura de transformação frágil-ductil [56]. A Figura 6 ilustra curvas de tensão deformação do quasicristal Al-Cu-Fe em diferentes temperaturas.

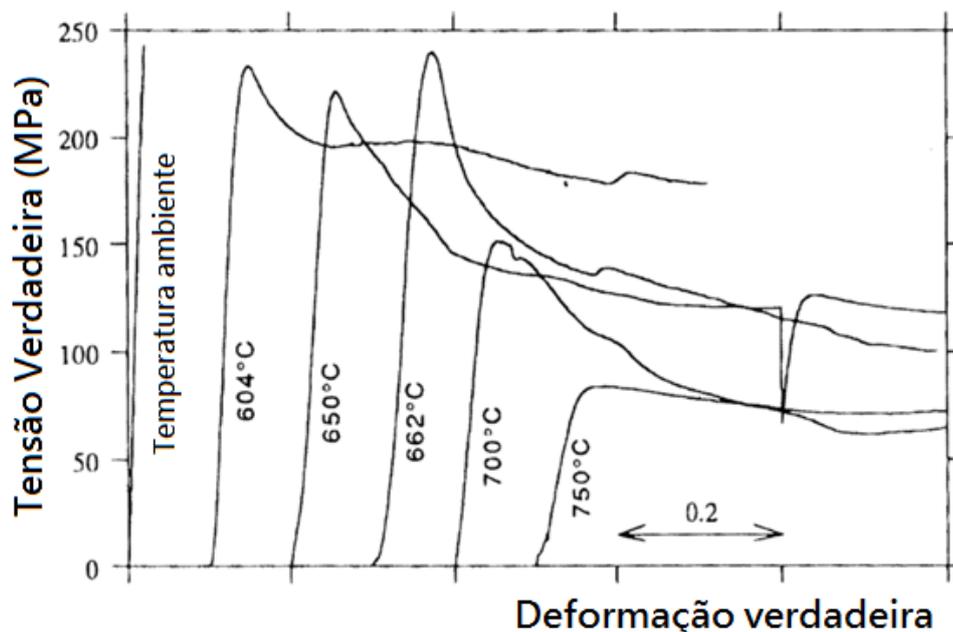


Figura 6 Curvas tensão-deformação do quasicristal do sistema AlCuFe em diferentes temperaturas [55]

Como a discordância altera permanentemente a região por onde ela passa, o movimento de cada uma das discordâncias tende a ir destruindo a estrutura do QC. O efeito desta destruição da rede é que os QCs não encruam,

muito pelo contrário, sua resistência cai com a deformação plástica (sofrem “*strain softening*”), a Figura 6 indica de maneira clara este comportamento.

Quanto às propriedades físicas dos QCs, estas tendem a variar muito para cada composição [53]. Entretanto, no geral [24] estes possuem alta resistividade tanto elétrica, quanto magnética (alta dureza magnética). As propriedades elétricas dos QCs estão fortemente associados à sua estabilidade, como será discutido na próxima seção. De maneira geral, quanto mais estável e ausente de defeitos, maiores são as resistividades da fase quasicristalina. A condutividade térmica das fases QCs tende a ser muito baixa quando comparada às fases cristalinas, já o coeficiente de expansão térmica varia muito. Esta combinação de propriedades faz com que recobrimentos com fase QC, que atuem como barreiras térmicas, venham sendo desenvolvidos, isto é possível através da seleção cuidadosa de ligas diferentes com coeficientes de expansão similares [57]. Na Figura 7 é mostrado um mapa das propriedades de condutividade térmica  $K$  e do coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  de algumas ligas quasicristalinas em comparação com materiais convencionais. Pode-se notar pela figura que alguns quasicristais possuem o coeficiente de expansão muito similar ao do aço, mas com condutividades térmicas muito inferiores. Eles são alternativas ao material usado atualmente, a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), pois geram uma fadiga térmica menor (sem diferença no  $\alpha$ ).

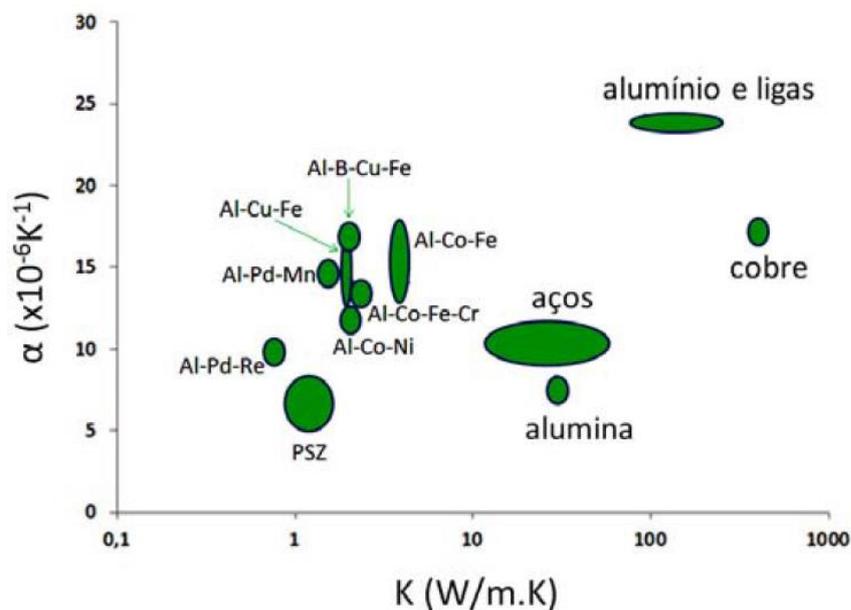


Figura 7 Mapa das propriedades condutividade térmica e coeficiente de expansão térmico de ligas quasicristalinas em comparação com materiais tradicionais [57]

A energia de interface dos quasicristais tende a ser muito baixa. Os melhores quasicristais possuem energias de superfície somente 20 a 30% superiores ao polímero Politetrafluoretileno (PTFE – Teflon<sup>®</sup>), conhecido por sua característica antiaderente. Esta baixa energia de interface confere aos QCs um baixo coeficiente de atrito o que é de extrema importância para aplicações que visam diminuir o desgaste, como será visto na seção de desgaste.

Esta alta resistência mecânica em baixas temperaturas aliada ao baixo coeficiente de atrito das partículas icosaedrais fazem com que composto de QCs em matrizes dúcteis seja interessante para aumentar a resistência ao desgaste de ligas de metais leves [9]. Mais sobre este assunto será explorado na seção de desgaste.

Apesar de serem materiais relativamente novos, já existem algumas aplicações de ligas com fases quasicristalinas: no revestimento de frigideiras com material quasicristalino do sistema Al-Cu-Fe-Cr, disponível comercialmente, em materiais cirúrgicos e laminas de navalha disponíveis no mercado japonês. Outro exemplo, porém, especulativo, concerne ao uso dos quasicristais como meio de armazenamento reversível de hidrogênio [58], [59].

### 3.1.3.3. Condições para a Formação de Quasicristais a base de Al e sua Estabilidade

Apesar de sua estrutura atômica única, o comportamento termodinâmico dos quasicristais é igual ao de qualquer outra fase cristalina ou amorfa. Pode-se calcular uma curva de energia livre, que é função de temperatura e da composição para a fase quasicristalina, indicando que quanto menor (mais negativo) for o valor da energia livre para determinada temperatura e composição, mais estável será a fase naquelas condições. Sabe-se que a energia interna (U) de uma fase tem papel fundamental na sua energia livre ( $G=U+PV-ST$ ). Os principais fatores que influenciam a energia interna são diferenças de eletronegatividade entre os átomos presentes, diferenças de tamanho e a estrutura das bandas eletrônicas [60].

A maioria dos QCs a base de alumínio se formam com a mistura de pelo menos um metal de transição (MT). A Figura 8 abaixo mostra a eletronegatividade de vários elementos na escala de Pauling.

**Eletronegatividade na escala de Pauling**

1																	18																																																								
H 2.1	2											13	14	15	16	17	He --																																																								
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne --																																																								
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar --																																																								
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0																																																								
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6																																																								
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn --																																																								
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf --	Db --	Sg --	Bh --	Hs --	Mt --	Uun --	Uuu --	Uub --	113 --	Uuq --	115 --	116 --	117 --	118 --																																																								
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>1.1</td><td>1.1</td><td>1.1</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.1</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>1.3</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>1.3</td><td>1.5</td><td>1.7</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.3</td><td>1.5</td><td>--</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	1.3	1.5	1.7	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	--
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																												
1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3																																																												
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																												
1.3	1.5	1.7	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	--																																																												

Figura 8 Tabela da eletronegatividade de diversos elementos na escala de Pauling<sup>2</sup>

Já foram encontrados quasicristais de alumínio com os metais de transição V, Cr, Mn, Fe e Co [24]. Ao se comparar as diferenças de

<sup>2</sup> Retirado do software Synergy Creations: <http://www.synergycreations.com/>

eletronegatividade entre esses elementos, é possível notar que este valor é claramente pequeno. Também ao se comparar a diferença de tamanho entre esses átomos usando a tabela apresentada na Figura 9, é possível notar que a diferença de tamanho também tende a ser pequena.

**Raios Atômicos (pm)**

H 1																	He 2																																																								
Li 37	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																																																								
152	112											85	77	75	73	72	71																																																								
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																																																								
186	160											143	118	110	103	100	98																																																								
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																																																								
227	197	162	147	134	128	127	126	125	124	128	134	135	122	120	119	114	112																																																								
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																																																								
248	215	180	160	146	139	136	134	134	137	144	151	167	140	140	142	133	131																																																								
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 58	Ta 59	W 60	Re 61	Os 62	Ir 63	Pt 64	Au 65	Hg 66	Tl 67	Pb 68	Bi 69	Po 70	At 71	Rn 72																																																								
265	222	187	159	146	139	137	135	136	138	144	151	170	146	150	168	140	140																																																								
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 90	Db 91	Sg 92	Bh 93	Hs 94	Mt 95	Uun 96	Uuu 97	Uub 98	113	Uuq 99	115	116	117	118																																																								
270	220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																																								
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																												
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																																												
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																												
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																																												

Figura 9 Tabela com o raio atômico de diversos elementos<sup>1</sup>

Assim, como tanto a eletronegatividade quanto os raios atômicos dos elementos envolvidos nestas fases são parecidos, a estrutura das bandas eletrônicas passa a ter um papel fundamental na estabilidade destas fases. A condição de estabilidade dos QCs é muito próxima à situação das fases de Hume-Rothery, nas quais a estabilidade das fases de sistemas como Cu-Zn pode ser estimada ao se comparar como a superfície de Fermi e a Zona de Brillouin interagem [61]. Na Figura 10a pode ser vista a primeira Zona de Brillouin de um cristal CFC com a superfície de Fermi um pouco maior do que o necessário para tocar o contorno da Zona de Brillouin. As zonas de Brillouin são uma visualização tridimensional da estrutura das bandas eletrônicas, geralmente representadas em uma dimensão como na Figura 10b.

Neste tipo de fase, também denominada “fase eletrônica” a razão elétron/átomo é a responsável por expandir e contrair a superfície de Fermi. A condição mais estável de uma fase de Hume-Rothery é logo após tocar o contorno de uma Zona de Brillouin - caso ilustrado na Figura 10a. Nesta condição, haverá o maior número possível de elétrons em uma situação de baixa energia, pois esta condição representa o pico numa curva de energia dos

elétrons por número de estados eletrônicos disponíveis - Figura 10c. Ao se traduzir esta curva de estados eletrônicos em uma curva de energia livre, é possível montar diagramas de energia livre nas ordenadas por concentração de elétrons ( $e/a$ ) ao invés de composição química no eixo das abscissas - Figura 10d. Esta curva permite o cálculo de porcentagem de fases pela regra da alavanca e também montar o diagrama de fases.

Cabe notar que uma importante consequência de tudo isso é que as fases eletrônicas tendem a formar concentrações  $e/a$  de valores muito bem definidos, conforme a curva de energia livre da Figura 10d ilustra.

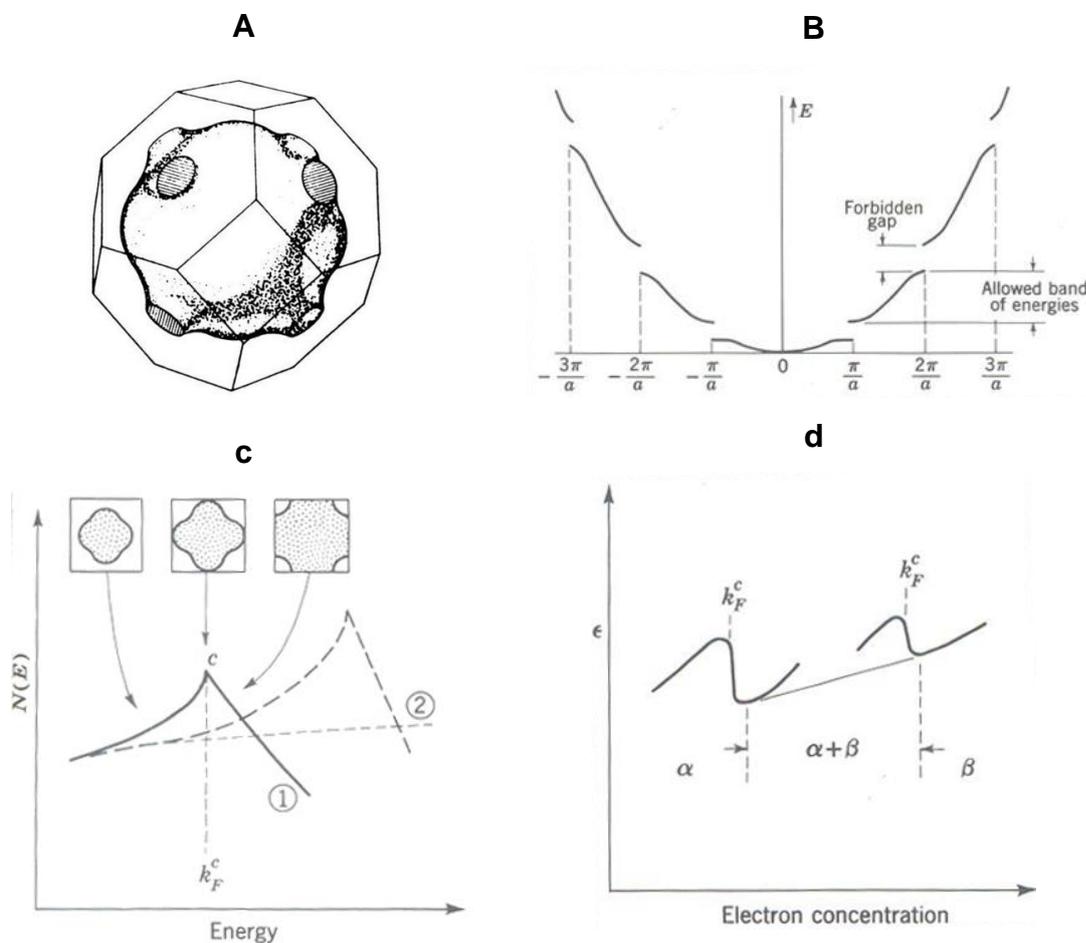


Figura 10 (a) Ilustração de contornos da Zona de Brillouin de um cristal CFC com a superfície de Fermi em sua condição mais estável, (b) curva de energias permitidas para elétrons em um cristal em função do número de onda do elétron, (c) curvas da densidade de estados de energia em função da energia dos elétrons para dois cristais diferentes, (d) desenho esquemático de curvas de energia livre em função da densidade eletrônica para duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  [61].

Os compostos de Hume-Rothery clássicos são formados com algum metal nobre como Cu ou Au e elementos com os orbitais sp incompletos, portanto não englobam os metais de transição. A primeira tentativa de se incluir os metais de transição nesta teoria foi feita por Raynor [62] e depois foi aperfeiçoada [63] e aplicada aos quasicristais [60]. Por terem orbitais d incompletos, os metais de transição “roubam” elétrons da nuvem eletrônica, exibindo assim uma densidade eletrônica negativa. A Tabela 2 mostra os valores de  $e/a$  estimados por Raynor para os metais de transição.

*Tabela 2 Valência estimada por Raynor para os metais de transição [62]*

<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
-4,66	-3,66	-2,66	-1,66	-0,66

Os QCs a base de Al são divididos em dois grandes grupos relativos ao tipo de cluster de que a sua estrutura é composta. Quando não há a adição de nenhum metal de transição, os sistemas formadores de QCs tendem a formar clusters do tipo Frank-Kasper e a razão  $e/a$  encontrada nestes QCs varia entre 2,0 e 2,2. Estes quasicristais são chamados de sp uma vez que somente orbitais s e p estão contribuindo com elétrons para a densidade eletrônica do composto. Já quando há a adição de metais de transição, ocorre a formação dos QCs em densidades eletrônicas de 1,7 a 1,9; são os quasicristais spd que formam clusters do tipo Mackay [60]. Isto vale tanto para quasicristais icosaedrais quanto para os aperiódicos em 2-D (os mais comuns são os decagonais).

Assim, os QCs não possuem nada de “único” em relação à sua estabilidade, para seu estudo são aplicadas as mesmas regras que já eram aplicadas para materiais cristalinos. Assim como estes, existem alguns QCs estáveis termodinamicamente e outros metaestáveis. A Tabela 3 abaixo lista alguns QCs a base de Al classificando-os quanto ao seu tipo, sua simetria e sua estabilidade.

*Tabela 3 Diferentes quasicristais a base de Al classificados quanto a sua simetria, concentração eletrônica e estabilidade [60]*

	QCs sp – e/a ≈ 2,0 a 2,2	QCs spd – e/a ≈ 1,7 a 1,9
Metaestável	<i>Icosaedrais</i> Al-Mg-Zn Al-Mg-(Cu,Ag) Al-Li-(Au,Zn)	<i>Icosaedrais</i> Al-MT (MT=V,Cr,Mn,...) Al-(Mn,Cr)-(Si,Ge)
		<i>Decagonais</i> Al-MT (MT=Mn,Fe,Co,Pd) Al-(Cu,Ni,Pd)-MT
Estável	<i>Icosaedrais</i> Al-Li-Cu	<i>Icosaedrais</i> Al-Cu-MT (MT=Fe,Ru,Os) Al-Pd-MT (MT=Mn,Re)

Na tabela acima, pode ser visto que o Mn é comumente encontrado nos QCs a base de Al. Por ter sido o primeiro a ser reportado na literatura, há uma maior disponibilidade de dados descrevendo sua solidificação se comparado com os outros metais de transição. Por isso, foi escolhido como base o sistema Al-Mn para um levantamento bibliográfico mais profundo, buscando selecionar um sistema e composições promissoras para o estudo apresentado nesta dissertação.

#### **3.1.3.4. Sistemas Formadores de QCs derivados do Al-Mn**

O sistema de ligas Al-Mn é de interesse comercial restrito por conta de seu diagrama de fases, que está sendo apresentado na Figura 11. Ligas comerciais não utilizam mais do que 1%at de Mn, altos teores de Mn leva à formação de diversas fases intermetálicas, como pode ser visto abaixo.

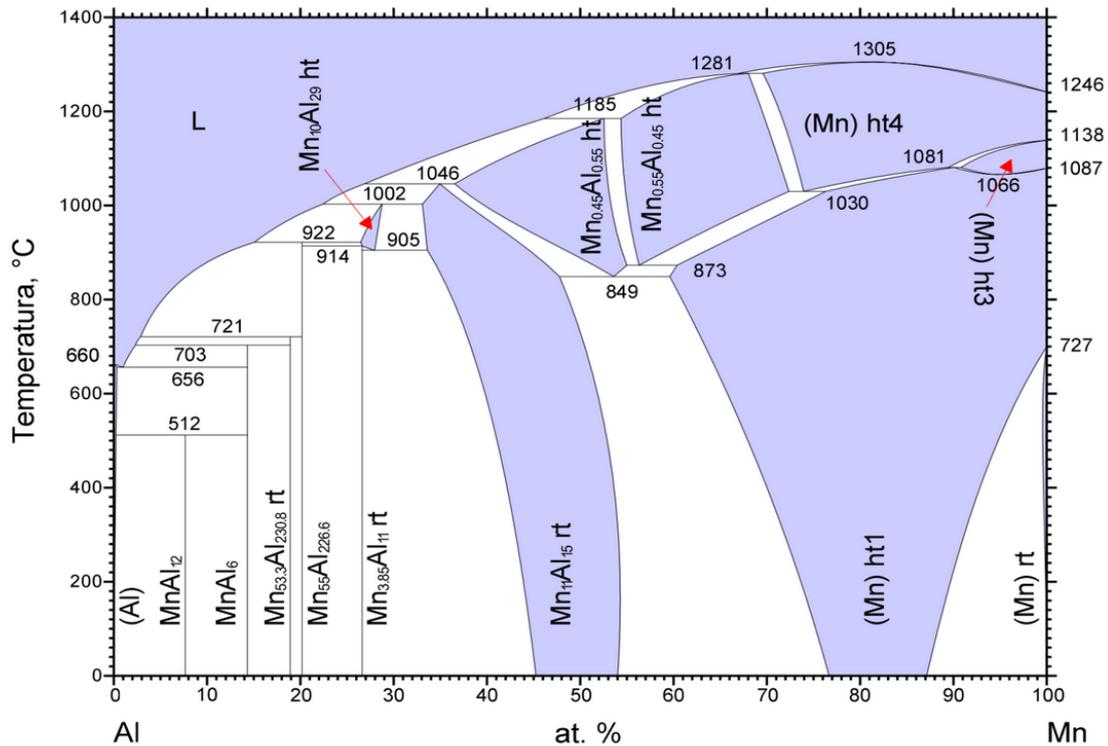


Figura 11 Diagrama de fases binário Al-Mn [64]

As ligas de Al de interesse comercial para aplicações estruturais se dividem em duas principais classes:

1 - Ligas de fundição [4]: Estas ligas são em geral utilizadas na composição eutética ou próxima a ela, o endurecimento do Al advém da microestrutura eutética. Geralmente este tipo de liga é mais dura do que as ligas de endurecimento por precipitação, mas são mais frágeis. Exemplos deste tipo de sistema são Al-Si e Al-Cu. O sistema Al-Mn não é um bom sistema para fundição, isso porque a composição do eutético é muito próxima à do Al. Por ser tão próxima à composição de Al puro, raramente uma microestrutura eutética é vista, somente em taxas de resfriamento baixas, da ordem de até 5K/s [65]. Em geral, a solidificação termina com a formação de Al um pouco supersaturado em Mn [66]. Outro problema para fundir este sistema está no grande intervalo de solidificação das composições hipereutéticas, isto além de gerar muitos defeitos de fundição dificulta muito a mistura de Al e Mn. Isso acontece devido ao fato de que a liga pode parecer fundida, mas podem ainda estar presentes alguns intermetálicos.

2 – Ligas para Trabalho Mecânico: As ligas utilizadas para trabalho mecânico necessitam possuir ductilidades maiores. Elas geralmente envolvem teores menores de elementos de liga e podem ou não ser endurecíveis por precipitação. Nesta classe de ligas, as composições Al-Mn encontram uma aplicabilidade restrita: a série de ligas 3000 tem como principal elemento de liga o Mn, o teor máximo encontrado nestas ligas é 1,5% em peso, o que equivale a cerca de 0,75% atômico, ou seja, o teor de Mn é muito baixo. Estas ligas são utilizadas por possuírem resistência à corrosão tão boa quanto o alumínio da série 1000, mas com uma resistência à tração cerca de 20% maior, como estas ligas não podem ser endurecidas por precipitação já que não há solubilidade de Mn em Al, estas são endurecidas por trabalho a frio [67].

Assim, as ligas Al-Mn com teores de Mn superiores a 0,75% (at.) tinham muito pouco interesse comercial até a descoberta dos quasicristais. Após a sua descoberta [25], muitos pesquisadores começaram a estudar o comportamento de solidificação rápida destas ligas [68]–[72]. Sem nenhuma adição de outros elementos de liga, ocorre a formação da fase QC icosaedral (a descoberta por Schechtman) em ligas com teor de Mn de no mínimo 6-8%at [69] até cerca de 22% [73], a fase icosaedral tem aproximadamente 14-16%at de Mn.

Para teores de Mn acima de 16%at a fase icosaedral (ico) é rapidamente substituída por outra fase quasicristalina, uma fase decagonal (deca) que possui cerca de 22%at de Mn. Esta fase é mais estável que a ico, mas tem cinética de nucleação lenta. Entretanto, a fase ico age como nucleante para a fase deca, assim para teores de 18-22%at Mn a fase deca é predominante sob resfriamento rápido [74]. O que é interessante sobre as ligas deste sistema é que os QCs sempre se formam em matriz de alumínio. Às vezes alguma terceira fase pode estar presente dependendo da taxa de resfriamento, mas a microestrutura resultante costuma conter um teor significativo de Al, o que confere uma tenacidade ao material.

Entretanto, o maior relativo à formação de QCs no sistema Al-Mn são as altas taxas de resfriamento necessárias para que este tipo de estrutura se forme. Como somente taxas acima de  $10^5$ - $10^6$  K/s são suficientes [75] para formar QCs, sua aplicação comercial é muito restrita. Dessa forma, existem

muitos esforços no sentido de adicionar neste sistema elementos de liga que favoreçam a formação de fases QCs a taxas de resfriamento menores.

Por exemplo, para a composição Al-7,4Mn, Schaefer e colaboradores [66] observaram que para altíssimas taxas de resfriamento ocorre a formação de uma solução sólida na qual todo o Mn entra em solução sólida (supersaturada) na matriz CFC. Ao reduzir a taxa de resfriamento um pouco, há a formação de QCs em matriz de Al, e depois para taxas mais baixas a formação da fase Al<sub>6</sub>Mn em matriz de solução sólida CFC um pouco supersaturada.

A adição de diversos elementos de liga foi testada para facilitar a formação de QCs no sistema Al-Mn [10], [11], [76]–[80]. Dentre os elementos de liga testados, alguns tiveram pouco ou nenhum efeito sobre a formação de QCs como o Fe e o Mg [10], [79], outros como o Sr até mesmo dificultaram a formação dos QCs [80]. Entretanto, elementos como o Si, Ce e Be facilitaram a formação dos QCs possibilitando a sua formação até mesmo em processos de fundição em molde de cobre [10], [81]. Em todos estes sistemas a fase quasicristalina formada é metaestável. O sistema Al-Mn que possui uma fase quasicristalina estável é o Al-Mn-Pd que se forma na composição, esta liga provavelmente encontrará poucas aplicações possíveis dado o alto custo do Pd e sua alta concentração na fase quasicristalina.

O sistema Al-Mn-Si é comumente utilizado para estudos de cristalografia dos quasicristais e sua relação com aproximantes, pois nestas ligas o QC se decompõe ao ser tratado termicamente, formando um aproximante cúbico. Entretanto, a taxa de resfriamento necessária para obter QCs em ligas deste sistema também é relativamente alta, não sendo possível observar sua formação nem mesmo em fundição em molde de cobre [82].

Assim, dentre as ligas derivadas do Al-Mn, as ligas com Be e Ce parecem ser as mais promissoras para aplicações comerciais, já que são as únicas que aparentam formar QCs com relativa facilidade.

#### **3.1.3.5. Sistema Al-Mn-Be**

A formação de quasicristais neste sistema foi observada por diversos pesquisadores [11], [50], [77], [81], [82]. Apesar de a fase quasicristalina continuar sendo metaestável, a taxa de resfriamento necessária para a formação

de quasicristais é muito mais baixa, esta cai dos  $10^5$ - $10^6$  K/s mencionados anteriormente para cerca de 2,5K/s [50]. A Figura 12 abaixo mostra diferentes microestruturas da liga Al-3Mn-7Be solidificadas unidirecionalmente sob taxas de resfriamento diferentes.

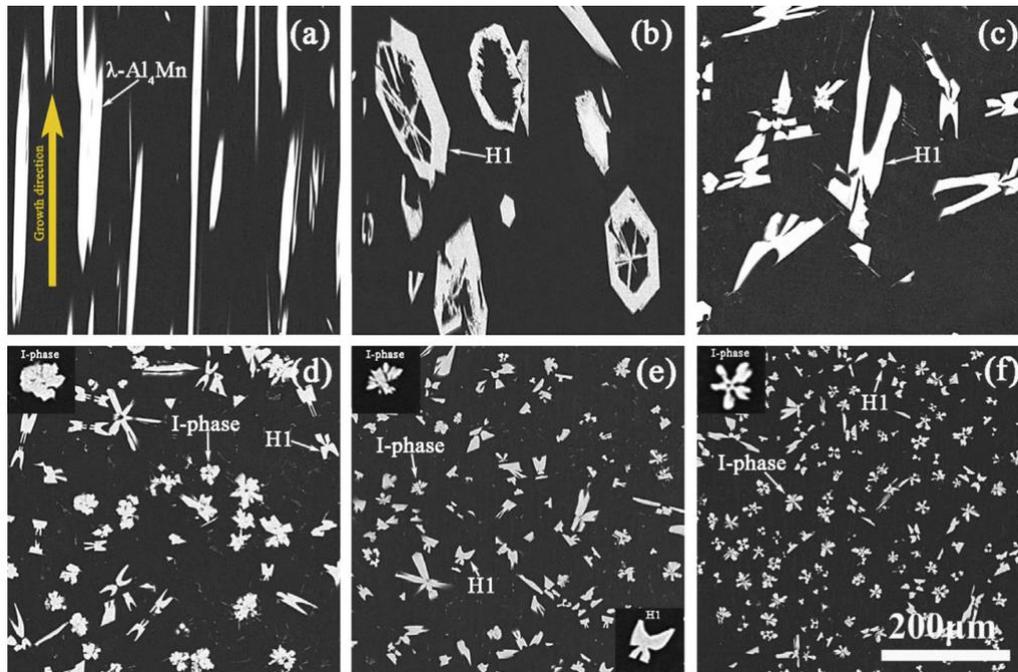


Figura 12 Micrografias da liga Al-3Mn-7Be solidificada sob diferentes taxas de resfriamento: (a) 0,025 K/s; (b) 0,125 K/s; (c) 1,5 K/s; (d) 2,5 K/s; (e) 5,0 K/s e 25 K/s [50].

Conforme a figura ilustra, começa a aparecer a fase I (icosaedral) quando a taxa de resfriamento ultrapassa 2,5K/s, o que pode ser conseguido comercialmente de maneira fácil, onde as taxas de resfriamento geralmente se encontram na faixa de 0,1 a 20 K/s [83].

Neste sistema, o Be substitui o Al na composição do QC, a composição da fase reportada é  $Be_{35}Mn_{15}Al_{50}$ . Ao se comparar as estruturas dos QCs com e sem Be, encontrou-se que estas são muito parecidas e a mesma razão  $e/a$  é encontrada – cerca de 1,7 [81]. O Be apesar de não possuir nenhum grau de solubilidade no Al no diagrama binário, substitui as posições atômicas do Al no QC. Como os QCs são compostos de Hume-Rothery, a valência dos elementos é importante, assim como o tamanho atômico. O Be possui a mesma valência do Al e do Mn (cerca de 1,5 na escala de Pauling), mas é consideravelmente menor que ambos (112pm contra 143pm do Al e 127 do Mn). A constatação da

mesma eletronegatividade dos três elementos levantou a questão de qual seria o efeito de se adicionar outro elemento com a mesma valência no sistema Al-Mn, como, por exemplo, Ti que também possui a mesma valência e raio atômico similar ao do Al (147pm). Nenhum estudo com este elemento foi encontrado na literatura.

### 3.1.3.6. Sistema Al-Mn-Ce

O sistema ternário Al-Mn-Ce foi inicialmente estudado por Inoue e colaboradores [11], sua idéia era misturar um sistema formador de ligas amorfas, o Al-Ce com um sistema formador de QCs, o Al-Mn. Devido à forte interação entre o Ce e Al, o líquido tende a ficar viscoso e com isso há um refino na microestrutura formada uma vez que a difusão é dificultada. Com estas ligas, este grupo conseguiu atingir valores de resistência mecânica superiores a 1GPa [75], [84]. O grupo de pesquisa de Inoue chegou a montar um mapa de composições ilustrando as composições nas quais ocorre a formação de QC, fase amorfa e fase  $\alpha$  (solução sólida CFC rica em alumínio) para composições resfriadas rapidamente (em *melt-spinning*), este mapa pode ser visto na Figura 13 abaixo.

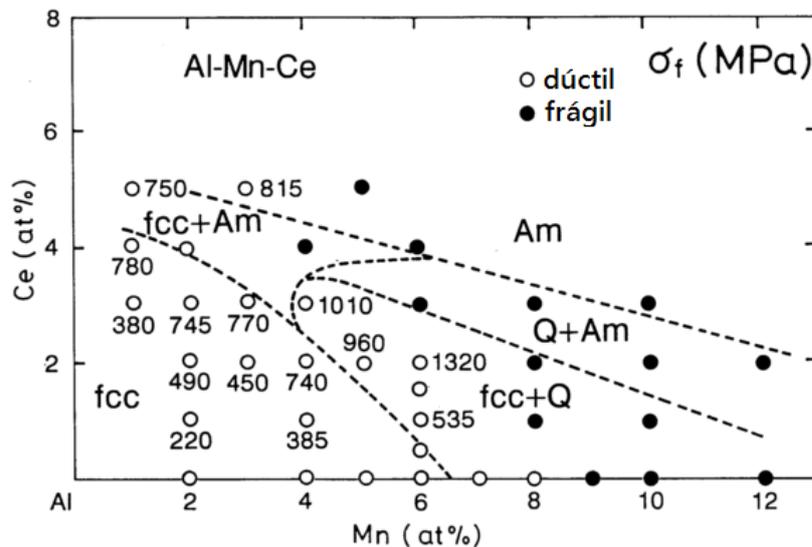


Figura 13 Mapa de composições ilustrando as diferentes fases formadas em diferentes composições do Al-Mn-Ce sob diferentes taxas de resfriamento [11]

Os trabalhos publicados por este grupo confirmaram a presença dos QCs por meio de difração de raios X e difração de elétrons em policristais, nenhum padrão monocristalino foi apresentado.

Schurack *et al.* [10], [51] também estudou este sistema. Este segundo grupo, além de fitas de melt-spinning, também preparou cilindros de 3mm de espessura por fundição em coquilha de cobre. A microestrutura destas amostras pode ser vista na Figura 14a. Pode-se notar que esta além de ser bem homogênea é refinada.

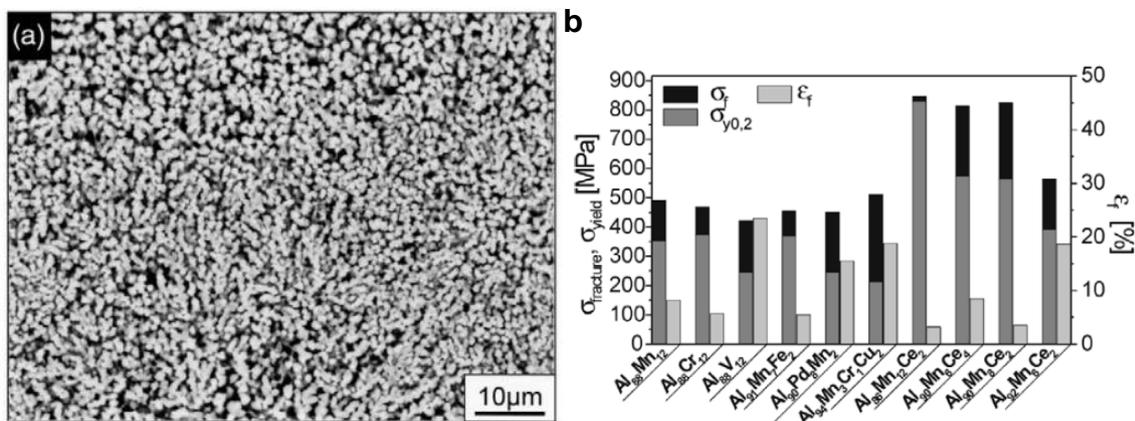


Figura 14 Microestrutura da liga Al-6Mn-2Ce observada por Schurack (a) e os limites de escoamento e resistência à compressão das diferentes ligas testadas

O grau de refino da microestrutura gerou altos valores de resistência mecânica para os cilindros quando testados em compressão (Figura 13b). Este grupo (de Schurack), diferentemente do anterior (de Inoue), não observou a formação de fase amorfa em nenhuma composição, nem mesmo nas amostras produzidas na forma de fita. Ao variar a composição, o valor do limite de escoamento variou muito, o teor de Ce e Mn aumentou, a ductilidade caiu e o limite de resistência à compressão se manteve relativamente constante, a não ser na amostra Al-6Mn-2Ce cujo valor foi inferior.

Outro estudo [85] tentou substituir o Ce destas ligas por Mischmetal, Mm - uma mistura de Ce-La, que tem custo significativamente inferior, e também observou a formação de fases QCs. A microestrutura observada foi muito similar à apresentada na Figura 14a. O sucesso desta substituição é de fundamental importância para a aplicação comercial destas ligas uma vez que o custo das

matérias primas é significativamente reduzido. O limite de resistência das amostras com Mm foi mantido alto, por volta de 800MPa para a liga Al-6Mn-4Mm. Neste estudo, somente difração de raios X foi utilizada para caracterizar as fases formadas.

Dois estudos posteriores aos mencionados, o estudo desenvolvido por Gordillo e colaboradores [86] e por Mula et al. [13] não observaram a formação de quasicristais nas ligas Al-5Mn-2Ce e Al-6Mn-2Ce, respectivamente. A explicação dada por estes autores é que suas composições estavam muito próximas ao limite do campo fase CFC e CFC+QC no mapa de Inoue (Figura 12). Apesar disso, os autores observaram a formação de outras fases e não de somente fase CFC.

Além disso, baseando-se nos princípios de resistência ao desgaste apresentados na seção 3.1.1, as microestruturas observadas para as ligas Al-Mn-Ce atendem às características de interesse para ligas resistentes ao desgaste: grãos submicrométricos em formato esférico se formam em uma matriz dúctil, de fase CFC. Portanto, esta liga além de possuir este tipo de microestrutura ideal para várias situações de desgaste, ainda possui alta resistência mecânica e alguma ductilidade. Estas características fazem das ligas deste sistema excelentes candidatas para recobrimentos resistentes ao desgaste.

### **3.2. Produção de Recobrimentos por Aspersão Térmica**

Esta análise deixa claro que para um material ser resistente ao desgaste este deve possuir alta resistência em sua superfície. Assim, considerando os três principais tipos de processos de fabricação de recobrimentos: laser, soldagem e aspersão térmica, baseado no trabalho de conclusão de curso realizado pelo aluno [15], acredita-se que o melhor processo para a produção de recobrimentos deste tipo seja algum dos processos de aspersão térmica, pelas seguintes razões:

1. A taxa de deposição dos métodos de aspersão térmica é em geral alta, se comparada às taxas dos outros dois. O uso deste tipo de técnica não restringe as dimensões da peça;

2. O custo de instalação e manutenção não é tão alto quanto o processo por laser;
3. A taxa de resfriamento tende a ser bem alta. Como as ligas que serão usadas para se fabricar o recobrimento não precisam de altíssimas taxas de resfriamento, provavelmente a taxa de resfriamento de qualquer um dos processos de aspersão será suficiente;
4. Os processos de aspersão não envolvem fusão do substrato e o aporte de calor tende a ser baixo. Isto é muito importante, pois as fases que estão sendo formadas são metaestáveis e, portanto, decompõe-se em altas temperaturas. Se o processo de fabricação tiver um alto aporte de calor, pode haver decomposição da fase na região termicamente afetada dependendo da temperatura que esta região chegar;
5. Nos processos de aspersão geralmente o material se mantém por menos tempo fundido do que no processo de soldagem. Isto é importante para ligas como a AlMnCe dado a alta tendência de oxidação do Ce;
6. É muito mais comum se encontrar equipamentos de aspersão disponíveis na indústria do que equipamentos de produção de recobrimentos por laser.

Assim, para a produção de uma amostra recoberta deste sistema, o processo escolhido foi o processo de aspersão térmica. Este processo de produção de recobrimentos será brevemente explicado.

Aspersão térmica é um processo utilizado para fabricação de recobrimentos que utiliza uma fonte de calor para aquecer um material na forma de pó ou fio, fundindo-o ou amolecendo-o. Este material é então acelerado até velocidades da ordem de 50 a 1000m/s até um substrato, no qual aquele adere por deformação, solidificação ou uma combinação de ambas.

O processo de aspersão térmica é dividido em algumas categorias. A divisão convencional é feita com base na fonte de aquecimento. Existem três principais classes de fonte de aquecimento: o plasma, o arco elétrico e a chama. Em todos os casos haverá sempre um gás que acelera o material aquecido em direção a um substrato. Este material deve atingir o substrato na forma de partículas pequenas, sólidas ou líquidas, dependendo do processo, e o resultado

deve ser uma estrutura lamelar advinda da deformação destas pequenas partículas. Se as partículas estavam líquidas devem sofrer altíssimas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^6\text{K/s}$ , porém se estiverem sólidas, devem sofrer grandes deformações a altas taxas. No substrato, estas partículas geralmente possuem dimensões da ordem de 1 a 20  $\mu\text{m}$  e os grãos dentro de cada gota solidificada usualmente atingem dimensões da ordem de 250 a 500nm. A Figura 15 apresentada abaixo aloca os principais processos de aspersão térmica levando em consideração o valor destas duas principais variáveis de processamento que cada processo consegue atingir.

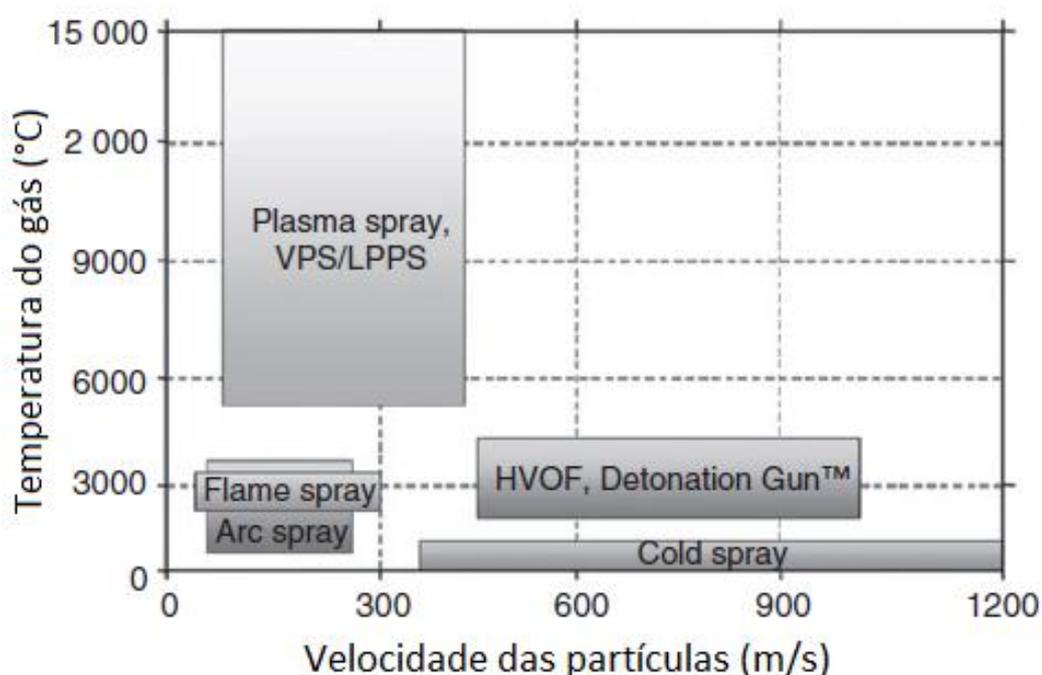


Figura 15 Diagrama esquemático alocando os diferentes processos de aspersão em função das velocidades das partículas e da temperatura do gás [87]

A microestrutura dos recobrimentos produzidos por aspersão térmica é constituída por quatro elementos: *splats*, poros, partículas de óxido e partículas não fundidas. Geralmente, o constituinte mais desejado são as gotas que chegaram líquidas e se espalharam pelo substrato solidificando a altas taxas de resfriamento, denominados *splats*. Algumas partículas podem solidificar ainda no ar, durante o seu percurso antes de atingir o substrato, ou ainda, podem não fundir se forem grandes ou se houver uma distribuição de aquecimento muito heterogênea. Estas partículas chegarão ao substrato no formato esférico e se deformarão um pouco. Além de seu formato, essas partículas podem gerar

porosidade devido à sua baixa capacidade de deformar. Portanto, sempre haverá porosidade nos recobrimentos de aspersão térmica, sendo que sua porcentagem varia entre 0 e 10% dependendo do processo escolhido. Por fim, dificilmente não haverá a formação de óxidos uma vez que as partículas a altas temperaturas estão quase sempre em contato com os gases atmosféricos, o que quase sempre resulta na ocorrência de um teor de inclusões no recobrimento. A forma e o teor de cada um destes constituintes irão variar de processo para processo, a Figura 16 abaixo representa esquematicamente um processo genérico de aspersão térmica.

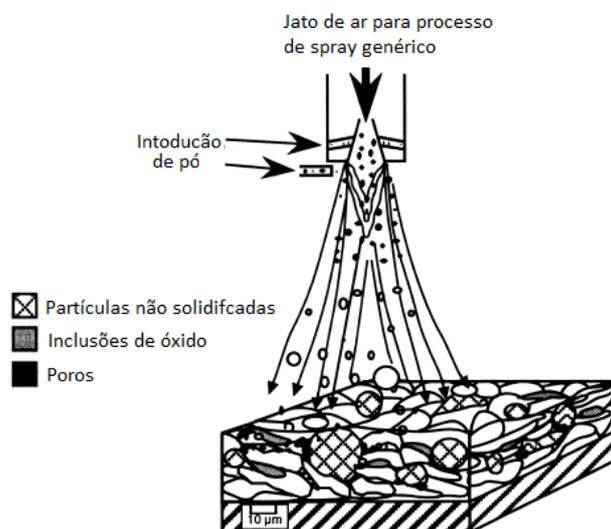


Figura 16 Esquematização da microestrutura resultante de um processo de aspersão térmica [87]

Assim, considerando as opções de processos de aspersão térmica disponíveis, descarta-se o processo de aspersão por plasma porque, além de não ser necessário o aquecimento do material até temperaturas tão altas, isto pode até não ser desejável por conta da tendência de oxidação do Ce (se não for feito em atmosfera controlada o que seria muito caro) e a alta pressão de vapor do Mn em altas temperaturas podendo levar a volatilização e perda deste elemento.

O processo de aspersão por arco voltaico também é desencorajado por necessitar de arames e não de pó para realizar a aspersão. Isto é um complicador para o processo uma vez que uma etapa de extrusão a quente seria

necessária com os pós produzidos, levando a uma alteração na microestrutura e nas fases presentes [86]. Além disso, geraria um arame não muito dúctil, o que seria um problema na hora de transportar e bobinar este material.

Assim, os processos indicados para a produção deste recobrimento são aspersão térmica por chama e HVOF. Entre esses dois o HVOF tende a gerar melhores resultados uma vez que a alta velocidade das partículas produz recobrimentos menos porosos, com menor grau de oxidação e com microestruturas mais refinadas, por conta de sua maior taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento do processo de aspersão por chama também é alta (da ordem de milhares de graus por segundo) e o custo deste último processo é menor.

### **3.3. Simulação Termodinâmica pelo Método CALPHAD**

Os diagramas de fases são ferramentas essenciais para os Engenheiros de Materiais: no estudo de qualquer processamento de um material, ou seja, ao submetê-lo a alguma condição de temperatura e estado de tensão, sempre se deseja ou que ocorra algum processo de transformação de fase ou que não haja nenhuma. Em ambos os casos é essencial conhecer quais as condições de temperatura, pressão e/ou composição que levaria o material a mudar de fase, seja para que esta ocorra ou não!

Em geral, para a determinação experimental de um diagrama de fases binário, o número de experimentos necessário é da ordem de dezenas a centenas de experimentos, dependendo da complexidade do sistema. Ao adicionar três ou mais elementos é fácil perceber como o número de experimentos aumenta exponencialmente. Assim, a determinação experimental de diagramas de fases torna-se inviável para sistemas multicomponentes. Neste cenário, na década de 1960, Larry Kaufman desenvolveu o método CALPHAD (Computer CALculation of PHase Diagrams), este método permite associar de maneira simples a cada fase presente em um sistema uma equação de energia livre. Um computador então calcula para todas as fases possíveis de serem formadas pelos elementos presentes, qual é a combinação de fases e suas

frações cuja mistura gere o menor valor de energia livre, ou seja, minimizando a energia livre global.

Embora a relação conceitual entre diagramas de fases e curvas de energia livre seja conhecida a mais de um século, até a criação do método CALPHAD elas eram dificilmente empregadas quantitativamente no cálculo de diagramas de fases. Assim, este método permitiu não só reduzir o número de experimentos para se determinar um diagrama de fases, mas permitiu também incluir fases metaestáveis nos cálculos e conseqüentemente diagramas de equilíbrio (ou no caso “metaequilíbrio”). O método CALPHAD se aproveita de uma consequência da segunda lei da Termodinâmica: na medida em que mais elementos são adicionados ao sistema, a entropia configuracional faz com que seja menos provável a formação de novos compostos – justificando o fato de fases metálicas compostas por quatro ou mais elementos serem muito raras; assim, as interações mais fortes entre os constituintes de um sistema são as binárias ou no máximo ternárias.

Por uma questão de espaço, nesta revisão não será incluído uma revisão detalhada sobre termodinâmica clássica, uma das bases do CALPHAD. Dessa forma, somente serão lembrados pontos-chaves para o desenvolvimento dos modelos de compostos que serão tratados a seguir e usados no decorrer do trabalho. Estes pontos serão introduzidos juntamente com os modelos de fases apresentados a seguir.

Antes de apresentar os modelos é importante lembrar que, assim como acontece com o resultado de qualquer processo de simulação a base de dados, neste caso, as equações introduzidas são tão importantes quanto o método de cálculo. Se as equações representarem a realidade de uma forma muito imprecisa, o método apresentará um resultado mesmo assim, uma vez que o método não faz nada além de calcular o que lhe for designado.

Neste trabalho, todos os cálculos foram feitos com o software Thermocalc<sup>®</sup>. Os potenciais termodinâmicos que serão aqui tratados são somente temperatura e potenciais químicos, outros, como pressão, não serão tratados, apesar de o método também poder englobá-los. A revisão sobre os

modelos da representação termodinâmica de compostos metálicos a seguir foi feita com base nos textos de dois autores sobre o método CALPHAD [88], [89].

### 3.3.1. Modelo de Composto Estequiométrico

Um composto estequiométrico é aquele que só existe em uma composição química específica. Assim, só está definido um valor para este tipo de composto para cada temperatura, sempre em sua exata composição estequiométrica.

Portanto, para este tipo de composto, a equação é simples, dependendo apenas temperatura. Usualmente a representação de um composto estequiométrico  $\alpha$  qualquer é feita através de uma equação com a forma abaixo:

$$G(T) - H_{SER} = a + b * T + c * T * \ln(T) + \sum_2^n d_n T^n \quad 6$$

podendo ter quantos coeficientes quanto se queira. De uma maneira geral, os compostos intermetálicos não usam mais que três coeficientes, isto costuma ser suficiente para representar sua curva de energia livre. O termo  $H_{SER}$  representa uma normalização da energia livre pela entalpia ponderada das fases de referência dos elementos puros. Isto é necessário para se livrar do problema de se definir um zero para as funções termodinâmicas – SER é um acrônimo para *Standard Element Reference* ou Estado de Referência do Elemento. O  $H_{SER}$  nada mais é do que a média ponderada da entalpia de uma fase de referência de cada constituinte, no caso do Al, por exemplo, esta fase geralmente é a fase A1 (CFC).

Algumas bases de dados estão normalizadas pela energia livre e não pela entalpia, neste caso, as definições acima são iguais, mas a entalpia é substituída por G. O termo de referência é chamado de  $G_{SER}$  ou  $GH_{SER}$  e representa a média ponderada da energia livre das fases de referência. A base de dados também pode ter como referência o  $C_p$  das fases de referência, mas este caso é raramente visto.

Das relações termodinâmicas básicas que relacionam suas funções de estado, pode-se chegar a partir das equações acima nas equações de outras

funções de estado e propriedades termodinâmicas como H, S e  $C_p$ . Esta correlação pode ser vista abaixo, as equações também estão em relação ao SER.

$$S = -b - c - c \ln(T) - \sum_2^n n * d_n * T^{n-1} \quad 7$$

$$H = a - cT - c \ln(T) - \sum_2^n (n - 1) * d_n * T^n \quad 8$$

$$C_p = -c - \sum_2^n n * (n - 1) * d_n * T^{n-1} \quad 9$$

### 3.3.2. Modelo de Fases com Solução Sólida Completa

Ao se considerar que determinada fase pode possuir solubilidade de outro elemento isso significa que é possível que esta fase exista para qualquer composição. Fases que sempre adotam esse modelo são a fase líquida e diversas fases simples como fases A1, A2(CCC), A3(HCP). Geralmente essas fases são definidas para todos os elementos metálicos puros, mesmo para os que estas não são estáveis em nenhuma temperatura. Isto reforça o conceito importante discutido anteriormente sobre a força do método CALPHAD: não é porque uma fase está definida para certa composição e temperatura (i.e. existe um valor de energia livre para ela) que necessariamente esta tenha que ser estável ou ao menos que seja possível fabricá-la experimentalmente.

Assim, para incluir a possibilidade de solução sólida na equação de uma fase no Thermocalc, deve-se considerar a influência que esta mudança composicional causa na curva de energia livre. Para facilitar o raciocínio, a discussão será feita para um sistema binário, mas a ideia é a mesma para sistemas com mais componentes. Num sistema deste tipo, pode-se pensar nos dois extremos composicionais como dois compostos estequiométricos (dois elementos puros), cada qual com sua equação de composto estequiométrico, conforme descrito na seção anterior. Valores intermediários são influenciados por ambos os extremos e, portanto, podem ser estimados pela média ponderada pela fração daquele elemento de ambas as curvas isoladas. Este termo é

denominado Energia Livre de Referência, pois “normaliza” a equação de acordo com o valor de seus extremos, sua fórmula é bem simples:

$$G_{REF} = \sum_i x_i G_i^o \quad 10$$

Em que  $x_i$  é a fração atômica do elemento  $i$  e  $G_i^o$  é a curva de energia livre da fase puramente composta por  $i$ .

Este termo não considera as interações que ocorrem ao misturar dois elementos diferentes numa fase: esta adição aumenta o número de microestados possíveis para aquela fase (i.e. a quantidade diferente de maneiras como esta pode se estruturar) até atingir um máximo na mistura de 50% de cada elemento, (novamente pensando num sistema binário) e depois volta a cair. Este aumento no número de microestados estabiliza a mistura, aumentando a sua entropia, é chamado de entropia configuracional, pois altera as possíveis configurações do sistema. Este aumento na estabilidade é traduzido como a soma de um termo junto à equação da energia livre da fase denominado de energia livre de mistura ideal:

$$G_{mis}^{ideal} = -T * S_{mis}^{ideal} = RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad 11$$

A equação da entropia ideal de mistura pode ser demonstrada através da termodinâmica estatística.

Também deve ser considerado, ao misturar átomos de diferentes elementos, se estes interagem de forma diferente da qual interagem com átomos similares a si próprios. Esta interação é de natureza entrópica: ao interagirem de uma forma diferente com os átomos diferentes isso resulta em atração preferencial entre átomos diferentes (entalpia de mistura negativa) ou repulsiva (entalpia de mistura positiva). Esta contribuição entrópica para o termo de mistura é colocado num terceiro e último termo para a energia total da fase, denominado energia livre de excesso de mistura,  $G_{mis}^{xs}$ . Este termo não é tão bem definido quanto os anteriores, existem alguns modelos para calculá-lo, como os modelos de solução regular e sub-regular, ao invés de apresenta-los de maneira

isolada. É mais interessante apresentar a equação de Redlich-Kister que engloba ambos os modelos:

$$G_{mis}^{xs} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v \Omega_{ij}^v (x_i - x_j)^v \quad 12$$

Em que  $i$  e  $j$  são elementos que compõe o sistema e  $v$  é a ordem do polinômio de Redlich-Kister. O termo de ordem zero é referente à solução regular e o de ordem um referente ao modelo sub-regular. Os termos  $\Omega_{ij}^v$  podem ser dependentes da temperatura uma vez que a força das ligações químicas também podem ser dependentes de  $T$ , podendo ser, portanto, um polinômio dependente da temperatura.

Assim, pode-se notar que o termo da energia livre de excesso de mistura pode possuir muitos coeficientes, entretanto, um menor número de coeficientes é preferível. Em geral, convencionou-se que o polinômio de Redlich-Kister não deve possuir  $v > 1$ , muitos termos para o coeficiente  $\Omega$  também são indesejáveis. O termo da energia livre de excesso de mistura pode englobar outros fatores além do componente entálpico, termos como entropia de excesso, proveniente, por exemplo, da diferença de tamanho dos átomos. Como estes termos em geral não são calculados a parte, estes entram de forma empírica no termo  $G_{mis}^{xs}$ .

É interessante notar que apesar de poder haver muitos componentes no sistema, a equação apresentada acima sempre considera as interações dois a dois. Esta é uma simplificação matemática no método que a segunda lei da Termodinâmica possibilita (conforme havia sido descrito no início deste subcapítulo). Para calcular este termo em condições com mais de dois elementos, o método CALPHAD considera que a interação ternária pode ser extrapolada das binárias. Para fazer esta extrapolação existem três principais modelos, os quais serão apresentados somente através do método gráfico, Figura 17.

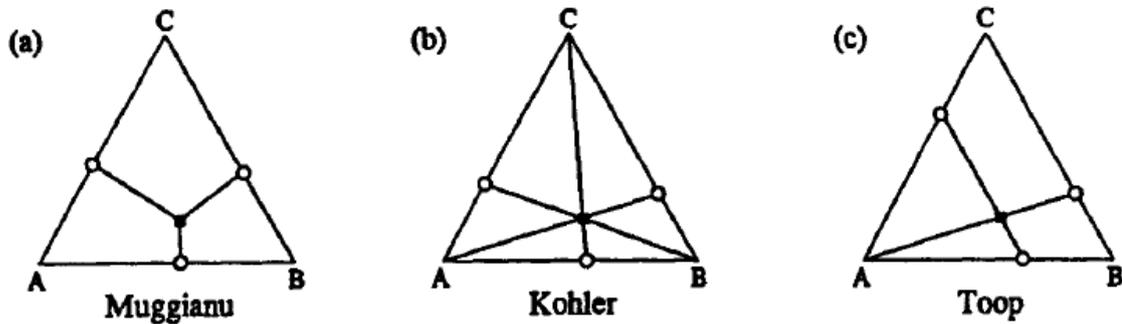


Figura 17 Modelos de extrapolação da energia livre de excesso de mistura de (a) Muggianu, (b) Kohler e (c) Toop [89]

A ilustração acima mostra claramente o princípio de cada um dos três métodos, ou seja, como cada um utiliza as energias de mistura dos binários para calcular a dos ternários. O modelo de Muggianu é o mais utilizado por ser o que representa melhor a realidade na maioria dos casos. Já o modelo de Kohler é preferível para alguns casos específicos nos quais o comportamento de soluções diluídas é muito particular (como Cr-Ni). O modelo de Toop, por sua vez, é assimétrico por considerar a influência de dois binários de uma forma distinta do terceiro. Este último modelo somente é usado quando dois diagramas são similares entre si e um terceiro é muito diferente. Este modelo geralmente não é usado para metais, encontrando mais aplicações nas cerâmicas.

Desta forma, temos que para compostos com solução sólida total a seguinte equação geral (para a extrapolação de Muggianu):

$$G_m = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v \Omega_{ij}^v (x_i - x_j)^v \quad 13$$

### 3.3.3. Modelo de Fases com Solução Sólida Parcial - Subredes

O modelo de subredes é muito similar ao modelo de solução sólida completa, a sua única diferença é considerar que a solução sólida não se estende por toda a composição da fase. A ideia de como o modelo é desenvolvido é muito similar ao caso anterior, a equação da energia livre da fase é dividida em três termos. O primeiro é o termo de referência, que normaliza a energia livre da fase pelas equações das composições nos extremos; o segundo

termo trata da energia livre ideal de mistura, proveniente da entropia configuracional e o terceiro termo de excesso, que engloba principalmente o termo entálpico da mistura. Aqui só será apresentado o resultado de como é a expressão para a energia livre de compostos deste tipo:

$$G_m = \sum_{I0} P_{I0}(Y) G_{I0}^o + RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) L_{IZ} \quad 14$$

Como pode ser visto, o formato da equação é similar, mas os termos são diferentes. Na equação acima,  $i$  representa o número de elementos no sistema e  $s$  representa o número total de subredes diferentes. Dentro de uma subrede, o termo  $y_i^s$  é a fração de ocupação do elemento  $i$  especificamente na subrede  $s$ .

O termo  $I$ , diferentemente dos anteriores, não é necessariamente um número, ele serve para selecionar uma combinação de um elemento de cada subrede. Para entender como encontrar o coeficiente  $P_{I0}(Y)$  é necessário apresentar a matriz  $Y$ , das frações de todos os  $c$  elementos em todas as  $l$  subredes:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \cdot & \cdot & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & & & y_c^2 \\ y_1^3 & y_2^3 & y_3^3 & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ y_1^l & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & y_c^l \end{bmatrix}$$

Nesta matriz, cada linha representa uma subrede e cada coluna um componente. Portanto, para este caso existirão no máximo  $c * l$  valores de  $I$ . Podem haver menos termos, uma vez que alguns componentes podem não entrar em certas subredes, mas não mais do que isso. Assim, o termo  $P_{I0}(Y)$  representa o produto das frações de cada componente de  $I$  em sua respectiva subrede.

Um exemplo facilita o entendimento do uso do coeficiente  $P_{I0}(Y)$ , utilizando uma fase composta por duas subredes (A,B)<sub>1</sub>(C,D)<sub>1</sub>. Sendo assim, a matriz  $Y$  e o termo de referência da equação desta fase ficam:

$$Y = \begin{bmatrix} y_A^1 & y_B^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & y_C^2 & y_D^2 \end{bmatrix}$$

$$G_{ref} = \sum_{I0} P_{I0}(Y) G_{I0}^o = y_A^1 y_C^2 G_{AC}^o + y_A^1 y_D^2 G_{AD}^o + y_B^1 y_D^2 G_{BD}^o + y_B^1 y_C^2 G_{BC}^o \quad 15$$

É possível perceber que o termo acima nada mais é do que uma média ponderada das energias livres da fase nos extremos de composição, que são quatro para este caso.

No segundo termo, o da energia livre ideal de mistura, todos os termos são bem autoexplicativos, a não ser o  $N^s$ , que representa o número total de sítios na subrede s.

O último termo, referente ao termo de excesso inclui a letra Z, que tem que ser maior que 0. Este considera novamente o termo da energia livre de excesso, e o valor de Z é a quantidade de elementos fora da subrede que interage com esta. Para o nosso exemplo da subrede citada anteriormente, o termo Z=1 ficaria:

$$G_{mis}^{xs} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C}^0 + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D}^0 + y_C^2 y_D^2 y_A^1 L_{C,D:A}^0 + y_C^2 y_D^2 y_B^1 L_{C,D:B}^0 \quad 16$$

Mas, novamente, o termo L também pode ser expandido para mais coeficientes. É interessante, considerando as fases que serão tratadas neste trabalho, mostrar o caso aplicado deste modelo de subredes para um composto linear (*line compound*), que possui a forma (A,B,C,...)<sub>u</sub>(Z)<sub>v</sub>. Este tipo de fase é constante em relação a um elemento e varia sua concentração em relação aos demais. Para este caso, a equação de energia livre é simplificada conforme pode ser visto abaixo:

$$G_m = \sum_i y_i^1 * G_{i:z}^o + RTu \sum_i y_i^1 \ln(y_i^1) + \sum_i \sum_{j>i} y_i^1 y_j^1 \sum_v L_{ij}^v (y_i^1 - y_j^1)^v \quad 17$$

Assim, para uma função deste tipo, deve-se somente determinar a equação de cada *endpoint*, ou seja, a energia livre do composto quando cada elemento ocupa totalmente a rede 1 e também para cada par de elementos que interagem, o(s) coeficiente(s) do termo da energia livre de excesso.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Dentre os dois sistemas considerados, Al-Mn-Ce e Al-Mn-Be, o primeiro foi escolhido para o presente trabalho por conta da toxicidade do Be presente no segundo sistema. Apesar de promissor, o sistema Al-Mn-Be possui este grande complicador que com certeza irá impor resistência à sua aplicação em escala industrial. Por outro lado, a possibilidade de uso de "Mischmetal" <sup>3</sup> em substituição ao elemento Ce no sistema Al-Mn-Ce abre uma perspectiva interessante de redução de custo em sua aplicação em escala industrial. A seleção das composições de estudo foi concentrada na porção rica em Al do diagrama ternário, limitado na faixa de composições de até 8% de Ce e até 30% de Mn (em %at).

Foram selecionadas oito composições no sistema Al-Mn-Ce, uma composição no sistema Al-Mn e uma no sistema Al-Mn-Ti. As composições que foram selecionadas estão apresentadas abaixo na Tabela 4.

*Tabela 4 Ligas selecionadas utilizadas na confecção dos lingotes por fundição em forno arc-melter*

<b>Composição (%at)</b>	<b>Composição (%at)</b>	<b>Composição (%at)</b>
<b>Al-Mn-Ce</b>	<b>τ-Al-Mn-Ce</b>	<b>Outros sistemas</b>
<b>Al-6Mn-2Ce</b>	<b>Al-30,77Mn-7,69Ce</b>	<b>Al-10Mn</b>
<b>Al-8Mn-4Ce</b>	<b>Al-23,08Mn-7,69Ce</b>	<b>Al-10Mn-4Ti</b>
<b>Al-6Mn-4Ce*</b>	<b>Al-15,38Mn-7,69Ce</b>	
<b>Al-10Mn-5Ce</b>		
<b>Al-12Mn-2Ce</b>		

A composição marcada com um asterisco (\*) na tabela acima também foi produzida com mischmetal ao invés de Ce.

As composições do sistema Al-Mn-Ce da primeira coluna da Tabela 4 foram selecionadas com o objetivo de entender a soldificação rápida e lenta de toda a região rica em Al do sistema Al-Mn-Ce. Essas cinco composições estão

<sup>3</sup>Mm, uma mistura de elementos de transição interna (família dos elementos Lantanídeos ou Lantanóides na tabela periódica), normalmente composta por Ce (Cério), associado a La (Lantânio), Nd (Neodímio), Pr (Praseodímio) e outros, nas proporções em que ocorrem naturalmente nos minérios.

indicadas no corte isotérmico do diagrama ternário [90] a 500°C na Figura 18 abaixo marcadas com triângulos.

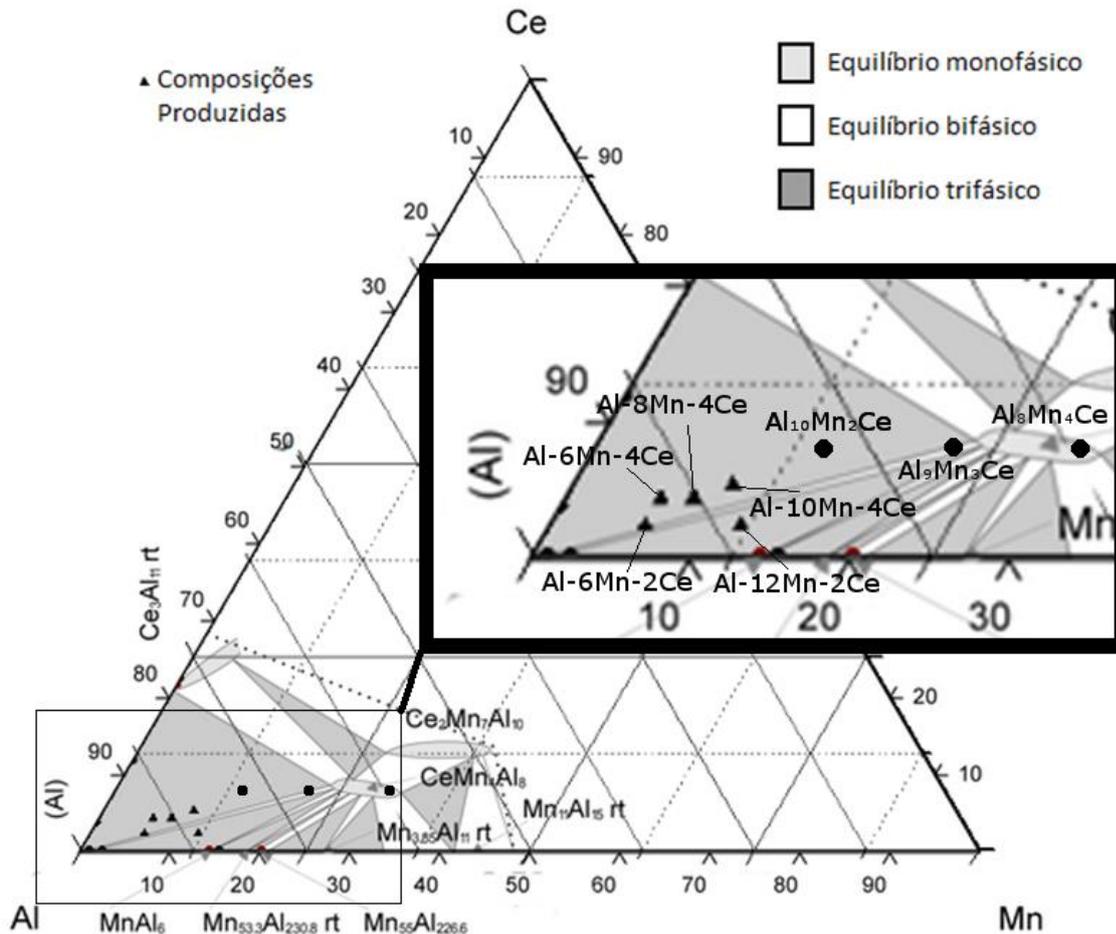


Figura 18 Porção do corte isotérmico a 500°C do diagrama ternário do sistema Al-Mn-Ce com as composições produzidas para o estudo da solidificação estão marcadas com triângulos [90], as composições marcadas com círculos foram utilizadas para o estudo da fase  $\tau$

Como pode ser visto na Figura 18 acima, as ligas escolhidas para o estudo da solidificação deste sistema (marcadas com um triângulo) cobrem boa parte da região rica em Al do sistema ternário. A maioria das composições se encontra na região de equilíbrio entre as fases Al,  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$  ( $\tau$ ) e  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ , uma na região de equilíbrio entre Al,  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$  e  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , e uma composição na região de equilíbrio binário entre a fase ternária e Al.

O diagrama de fases ilustrado acima foi produzido no ano de 1963 [91] de forma totalmente experimental. Este considera a fase  $\tau$  como possuindo solubilidade tanto de Al e Mn quanto de Ce o que não seria muito comum devido

à grande diferença entre tamanho e eletronegatividade entre Al e Ce. O mais esperado, e reportado em trabalhos mais recentes em fases isomórficas a esta em outros sistemas [92], é que esta fase seja um composto de linha, sem nenhuma solubilidade de Ce. Outro fator que questiona a precisão do diagrama mostrado acima é o fato de já ter sido reportado experimentalmente a formação da fase  $Al_{10}Mn_2Ce$ [14], que, conforme será discutido mais para frente neste trabalho, pode ser considerada também como a fase  $\tau$ . Portanto, o campo de solução sólida da fase  $\tau$  ilustrado no diagrama acima é muito pequeno e deveria se estender para maiores teores de Al. Por essa razão, para o estudo com comportamento da fase  $\tau$  foram selecionadas para o presente estudo as composições da segunda coluna; estas composições foram escolhidas para a produção de amostras contendo o maior teor possível da fase  $\tau$  com as composições  $Al_8Mn_4Ce$ ,  $Al_9Mn_3Ce$  e  $Al_{10}Mn_2Ce$ , respectivamente. Cabe ressaltar que a notação usada para estas ligas foi diferente, pois estas representam composições que devem gerar estruturas monofásicas, justificando o uso da notação de subscritos, pois se tratam de fases com estas composições. Essas composições estão indicadas na Figura 18.b por círculos.

A liga Al-10Mn-4Ti, indicada na terceira coluna na Tabela 4, teve a sua composição escolhida com base na razão  $e/a$  ( $e$ =eletronegatividade;  $a$ =diâmetro atômico), de acordo com a relação dos quasicristais serem compostos de Hume-Rothery, discutida na seção de revisão bibliográfica. Como a valência do Ti (seu  $e/a$ ) em compostos metálicos é 4 [93], a composição foi escolhida para estar em uma região próxima à de fase quasicristalina um pouco mais perto da região rica em Al. O Ti foi escolhido em especial, pois sua eletronegatividade é similar à do Be, que ajuda muito na formação de QCs. Além disso, sua entalpia de mistura com o Al é muito negativa, assim como o Ce, fazendo com que o líquido fique muito mais viscoso. Com a escolha deste elemento, a intenção era refinar o máximo possível a microestrutura, assim como acontece com as ligas com Ce.

A liga binária Al-Mn, indicada na terceira coluna na Tabela 4, teve a sua composição escolhida para validar os procedimentos de processamento usados no presente estudo, ou seja, a fim de comparar os resultados do presente estudo para essa liga binária com os resultados reportados pela literatura.

## 4.2. Métodos

O fluxograma apresentado na Figura 19 apresenta a estratégia experimental seguida para as ligas do sistema Al-Mn-Ce no desenvolvimento do presente trabalho.

Todas as amostras produzidas neste trabalho, com exceção do material utilizado para fabricar o recobrimento, foram obtidas a partir do processamento de lingotes produzidos no forno a arco. Por isso, o fluxograma da Figura 19 tem o seu início pela etapa de produção de lingotes por arco elétrico. Outra forma de apresentar a estratégia do estudo realizado é com base nos processos de fabricação e com a respectiva taxa de resfriamento associada. Nesse caso, haverá três faixas de taxas de resfriamento: Altas, Baixas e Intermediárias.



- **Estudo da Solidificação sob Altas Taxas de Resfriamento** – Esta parte do estudo compreendeu as amostras produzidas na forma de fitas e um recobrimento produzido por aspersão térmica. Nesta parte do estudo, o principal objetivo foi identificar as fases formadas sob altas taxas de resfriamento para diferentes composições de Al-Mn-Ce. Portanto, esta etapa teve como principal ferramenta o uso do microscópio eletrônico de transmissão (MET).
- **Estudo da Solidificação sob Baixas Taxas de Resfriamento** – Esta parte do estudo compreendeu principalmente os lingotes produzidos das ligas ricas em Al do sistema Al-Mn-Ce, tanto na condição bruta de solidificação (*as-cast*) quanto na condição tratada termicamente. Tinha-se como objetivo a identificação do comportamento de solidificação sob taxas de resfriamento lenta deste sistema: identificação das fases formadas e suas características, as reações ternárias que ocorrem durante a solidificação e quais as suas temperaturas e a elaboração de um diagrama de fases pelo Método CALPHAD, a partir destas informações. A relevância desta etapa reside no fato de que, como será discutido adiante, o único diagrama de fases disponível na literatura é impreciso e limitado para uma temperatura. As principais ferramentas utilizadas foram as análises de calorimetria diferencial de varredura e o software Thermocalc.
- **Estudo da Solidificação sob Taxas Intermediárias de Resfriamento** – Esta parte do estudo compreendeu as amostras solidificadas em coquilha de cobre na forma de cilindros, tanto na condição *as-cast* (como fundidas) quanto na condição tratada termicamente. O principal objetivo desta etapa foi a identificação de como ocorre a transição entre as estruturas de alta e baixa taxa de resfriamento, Além disso, objetivou-se identificar composições que formam microestruturas interessantes para a confecção tanto para ligas de alta resistência mecânica quanto para recobrimentos. Foi contemplado também o estudo da estabilidade térmica das microestruturas metaestáveis formadas, estudo esse importante para ter uma primeira

avaliação sobre as perspectivas de aplicação destas ligas na produção de peças que exigem essa qualidade. Aqui, as principais ferramentas de análise foram as caracterizações por MEV e DRX bem como os ensaios mecânicos de dureza e compressão.

Considerando que o estudo com a liga binária Al-Mn foi realizado para validar os procedimentos de processamento usados no presente estudo, comparando os resultados deste para essa liga binária com os resultados reportados pela literatura, fitas dessa liga foram produzidas e caracterizadas. O estudo das fitas Al-Mn-Ti foi feito para se testar uma nova composição quanto à sua capacidade de formar quasicristais, por isso, uma composição na região em que seria possível a formação de QCs foi produzida e caracterizada.

Além disso, este estudo também incluiu a análise explorativa da influência do uso de Mischmetal (Mm) em substituição ao Ce em ligas Al-Mn-Ce na microestrutura de amostras fundidas em coquilhas na forma de cilindros e em lingotes bruta de fusão em arco elétrico. Esse estudo teve como objetivo avaliar as perspectivas do uso de Mm em substituição ao Ce na produção de pós atomizados, que foi a matéria prima para a produção de revestimento.

#### **4.2.1. Produção de Lingotes e Amostras**

As ligas selecionadas foram preparadas a partir de matérias primas de alta pureza conforme mostrado na Tabela 5. Em uma primeira etapa, as amostras foram fundidas na forma de lingotes em forno a arco elétrico.

O forno é da marca Edmund Bühler, modelo AM, com eletrodo não consumível de tungstênio e base de cobre com refrigeração por água. A disposição dos elementos dentro do forno foi feita de modo a evitar ao máximo a perda de massa. Após a correta vedação do sistema, iniciou-se o processo de lavagem, efetuado no mínimo três vezes com vácuo igual a  $8 \times 10^{-3}$  mbar e injeção de argônio (600 mbar). Na última lavagem, injetou-se argônio na câmara até se obter uma pressão de (800 mbar) e, então, o lingote foi preparado e fundido três vezes com o intuito de homogeneizar a composição do mesmo.

Tabela 5 Elementos utilizados na confecção de amostras deste trabalho com suas respectivas purezas

Elemento	Marca	Pureza
Manganês	Alfa Aesar	99,9%
Cério	Alfa Aesar	99%
Alumínio	Alfa Aesar	99,999%
Misch Metal	Alfa Aesar	99,2% <sup>4</sup>
Titânio	Alfa Aesar	99,99

A perda de massa em todos os casos foi inferior a 0,5%. Particularmente, no caso dos lingotes utilizados para o estudo da fase  $\tau$ , devido aos elevados teores elevado de Ce e Mn, a fragilidade da liga dificultou muito a fusão. Esta fragilidade é decorrente do choque térmico causado pelo aquecimento rápido dos lingotes, o que fazia com que pedaços da liga se desprendessem com relativa facilidade. Nestes lingotes, a perda de massa foi maior, mas sempre inferior a 2%. Como este desprendimento sempre ocorreu nas refusões, quando já havia uma considerável fração de elementos misturados (o que fragilizou a liga devido à formação de intermetálicos), a variação de composição global foi pequena, como pôde ser visto nos resultados. Lingotes de cerca de 5 a 7g destas ligas foram produzidos.

Para a produção de fitas solidificadas rapidamente pelo processo de "melt-spinning", a temperatura *liquidus* de cada liga foi determinada por análise térmica de uma amostra do lingote utilizando a calorimetria diferencial de varredura. Baseado nessas informações, a temperatura de vazamento de cada uma das ligas utilizadas para a produção de fitas foi estabelecida como da ordem de 100°C acima da temperatura *liquidus*, e estão apresentados na Tabela 6.

<sup>4</sup> Corresponde ao teor de Lantanídeos, Ce, La, Pr e Nd

Tabela 6 Composições utilizadas na confecção de fitas e suas respectivas temperaturas de vazamento durante sua produção em melt-spinning

<b>Composição (%at)</b>	Temperatura de vazamento (°C)	<b>Composição (%at)</b>	Temperatura de vazamento (°C)
<b>Al-Mn-Ce</b>		<b>Outros sistemas</b>	
<b>Al-6Mn-2Ce</b>	1030	<b>Al-10Mn</b>	1050
<b>Al-8Mn-4Ce</b>	1080	<b>Al-10Mn-4Ti</b>	1030
<b>Al-6Mn-4Ce*</b>	1050		
<b>Al-10Mn-5Ce</b>	1100		
<b>Al-12Mn-2Ce</b>	1100		

Fitas de todas as composições foram preparadas por fundição por indução em cadinhos de vidro de sílica recobertos com nitreto de boro e vazadas por injeção sobre a superfície de uma roda de cobre maciça, formando assim uma fita solidificada rapidamente. Esse processo é conhecido como a técnica de "melt-spinning" e foi utilizado o equipamento fabricado pela empresa Edmund Bühler. Para esta última etapa, foram utilizados uma roda de 20cm de diâmetro, uma frequência de 60Hz e uma pressão de injeção de 200mbar. A temperatura de vazamento das ligas foi sempre cerca de 100°C acima da sua temperatura *liquidus*. Esta temperatura foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em ensaios a aquecimento constante a 10°C/min em fragmentos de 5mg do lingote em equipamento da *Netzsch* modelo 404. As temperaturas de vazamento também podem ser vistas na Tabela 4. Através desse processo foram produzidas fitas com cerca de 5 mm de largura e 20 - 30 micra de espessura. Foram utilizadas cargas de aproximadamente 4g para a produção de fitas.

Amostras maciças na forma de cilindros escalonados de 2, 4, 6, 8 e 10mm de espessura foram produzidas de algumas das composições para estudo da solidificação sob taxas de resfriamento mais baixas, a geometria do molde usado pode ser vista no desenho esquemático da Figura 20. Apesar de o molde possuir também um cilindro de 12mm de espessura, ele não foi preenchida até esta altura do molde. Foram utilizadas cargas de cerca de 6 a 8g na produção dos cilindros escalonados.

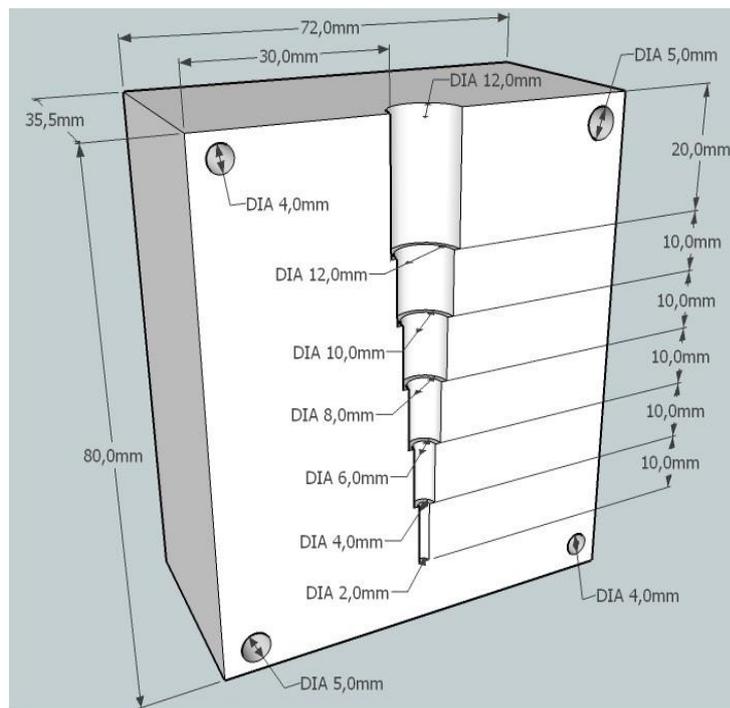


Figura 20 Desenho esquemático da coquilha escolhida para a confecção das amostras solidificadas por coquilhamento em molde de cobre

Estas amostras foram produzidas por fundição em forno de fusão por plasma e vazamento por sucção, modelo *Discovery* da marca EDG. Neste equipamento, o metal é fundido por arco elétrico – plasma e succionado para dentro de molde metálico de cobre. A pressão de sucção é resultado da diferença de pressão entre a câmara de fusão (que é alta por haver injeção de Argônio) e a câmara que contém o molde metálico que é mantida em uma pressão muito inferior durante a fusão, através de uma bomba mecânica de vácuo. O nome desse sistema de funcionamento é o empurra-puxa (*push-pull*) e em geral resulta em um bom preenchimento da coquilha.

Esta última técnica também foi utilizada para a confecção de amostras para outros dois estudos feitos neste trabalho. O primeiro visava garantir que a microestrutura das amostras com misch metal (Mm) seria similar às produzidas com Ce. Para este estudo foi utilizado o mesmo molde e o comportamento de solidificação de ligas com Mm e Ce de mesma composição foram estudados.

Também foi analisada a estabilidade térmica das microestruturas formadas. Para isto, foram utilizadas amostras solidificadas em moldes

cilíndricos de 3mm de espessura, produzidas no forno Discovery, o procedimento experimental do tratamento térmico será descrito mais adiante.

#### **4.2.2. Produção de Recobrimento por Aspersão Térmica**

A produção de amostras com recobrimento por aspersão térmica foi incluída no trabalho como um estudo preliminar de viabilidade de processamento de um revestimento com a liga selecionada e cujo processo de solidificação foi extensivamente estudado.

Para a produção do recobrimento por aspersão térmica foi selecionada apenas uma liga dentre as estudadas. A composição escolhida foi a Al-6Mn-4Ce tendo sido produzida com Mm em substituição ao Ce, portanto, a composição produzida foi Al-6Mn-4Mm. O MischMetal utilizado foi caracterizado por fluorescência de Raios X (FRX) para se conhecer a fração do total de Ce, foi considerado que o restante era La, as razões fornecidas pela análise de FRX foram utilizadas no cálculo de conversão da composição acima para porcentagem em peso da seguinte forma: a fração medida de Ce foi 71,8% e de LA de 24,9%, considerou-se que somente havia estes dois elementos presentes no Mm mas a razão entre ambos foi mantida, resultando em teores de 74% de Ce e 26% de La. Esta foi a composição do Mm utilizada no cálculo da porcentagem em peso.

A produção do lingote da liga Al-6Mn-4Mm foi feita em duas etapas. Esse procedimento foi feito devido ao fato da fusão de uma mistura de altos teores de Mn com Al ser dificultada pelas ocorrências de diversas reações peritéticas previstas pelo diagrama de equilíbrio nas composições ricas em Al. Essas reações fazem com que a temperatura *liquidus* aumente muito rápido quando se inicia a fusão dos elementos Mn e Al, o que dificulta a mistura dos elementos. Assim foi preparado primeiramente uma pré-liga de composição Al-12Mn. Esta pré-liga foi fundida em forno de indução ao ar e vazado, em um molde de grafite de formato retangular com dimensões de 3,5 x 3,0 de lado e 50 cm de comprimento. Em uma segunda etapa, este lingote foi cortado e com adição de Al em quantidade adequada, foi refundido em forno de indução a vácuo (VIM). Quando esta liga binária estava no estado líquido, a esta foi adicionado o

Mischmetal, Mm, em quantidade adequada. A liga Al-6Mn-4Mm, assim preparada foi vazada no mesmo molde de grafite. Toda esta segunda etapa foi feita no vácuo para evitar a oxidação do Mm que é muito reativo com oxigênio. O lingote produzido tinha cerca de 2,5 kg.

O lingote foi então cortado e usado para a produção de pó por atomização a vácuo. Este processo foi feito com cadinho de grafite, bico de atomização de nitreto de boro com 2,5mm de diâmetro, gás de atomização argônio, pressão na câmara de fusão de 0,25bar, pressão de atomização de 25bar e temperatura de atomização 950°C. O equipamento utilizado foi o Hermiga da marca PSI, a carga foi de 1,5 kg.

Os pós produzidos foram peneirados nas seguintes faixas granulométricas: < 20 $\mu$ m; 20-53 $\mu$ m; 53-106 $\mu$ m; 106-250 $\mu$ m e >250 $\mu$ m. Estes foram caracterizados segundo a sua morfologia por MEV e estrutura por DRX.

Para a produção do recobrimento com os pós produzidos foram confeccionados substratos com chapas comercial de alumínio da série 5000 (liga Al-Mg), especificamente Al 5052 (composição nominal Al-2,5%Mg-0,25Cr em peso). Dois substratos foram cortados na forma de quadrados de 10cmx10cm e espessura de 4mm. Esta liga possui a melhor combinação de resistência mecânica, resistência à corrosão e ductilidade, possuindo propriedades mecânicas intermediárias entre as das ligas da série 3XXX (Al-Mn) e as ligas endurecíveis por precipitação (Al-Cu, Al-Mg-Si e Al-Zn-Mg, séries 2XXX, 6XXX e 7XXX respectivamente). As superfícies dos substratos foram jateados com areia e a rugosidade superficial foi medida.

Com uma mistura de pós na faixa granulométrica de 53-106 micra foi feita a deposição do pó pela técnica de aspensão por chama (também chamado de Flame Spray ou LVOF – Low Velocity Oxygen Fuel) sobre os substratos preparados. O processamento foi realizado na empresa OGRAMAC- Engenharia de Superfície, cuja fábrica está localizada em Santo Antonio de Posse, SP. O recobrimento foi feito a uma distância de 100mm com uma razão acetileno/oxigênio de 2,14.

Foram produzidos duas amostras, uma com recobrimento fino, da ordem de 200 micra de espessura e outra com recobrimento mais espesso, da ordem de 2mm de espessura.

Esta foi a técnica de produção de recobrimentos escolhida por ser mais barata que a HVOF e por se acreditar que a taxa de resfriamento imposta por este processo será mais que suficiente para se produzir a microestrutura desejada.

### 4.2.3. Tratamentos Térmicos

Conforme foi apresentado no fluxograma da Figura 18, foram feitos tratamentos térmicos em dois casos: (1) para avaliar a estabilidade térmica das ligas com microestruturas de interesse para aplicações, como ligas de alta resistência ao desgaste. Estes tratamentos térmicos foram feitos nas temperaturas de 300 e 350°C; (2) nas amostras das ligas de composições  $Al_{(10-x)}Mn_{(2+x)}Ce$  com  $x=0, 1$  e  $2$ , composições que deveriam ser, segundo o diagrama de equilíbrio, monofásicas se apresentaram multi-fases (como será mostrado no Capítulo Resultados), certamente devido ocorrência da partição de soluto durante a solidificação. Assim, foram feitos tratamentos térmicos nessas amostras com o intuito de chegar o mais próximo possível do equilíbrio termodinâmico; os tratamentos feitos foram nas temperaturas de 500, 600 e 700°C. No caso das amostras tratadas termicamente a 700°C, foram utilizadas as amostras tratadas a 600°C como ponto de partida uma vez que estas amostras já não continham nenhuma fase que se funde a temperaturas inferiores a 700°C (verificado por análise térmica em DSC) evitando assim a formação de fase líquida nos tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos foram feitos em fornos tipo mufla, com câmara de dimensões cilíndricas de cerca de 30 cm de diâmetro por 30cm de altura com aquecimento por resistência elétrica ao ar. Em todos os casos o forno foi aquecido previamente até a temperatura especificada e só então as amostras foram colocadas dentro do forno. As amostras tratadas em temperaturas superiores a 500°C ficaram suspensas na camara do forno sendo presas por um fio de aço carbono; a região de contato entre o aço e as amostras foram, após

tratamento térmico, lixadas, bem como a camada de óxido superficial formada durante o processo. As amostras tratadas em temperaturas inferiores a 350°C foram enroladas em papel alumínio; nenhum efeito de oxidação pode ser notado nestas amostras tratadas em temperaturas mais baixas.

### **4.3. Caracterização das Amostras**

#### **4.3.1. Microestrutural**

As amostras na forma de fita e maciças foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX).

As amostras analisadas por MEV tiveram seu preparo metalográfico realizado por embutimento a frio em resina de poliéster, corte perpendicular ao eixo longitudinal das amostras maciças e paralelo no caso das fitas, seguido de lixamento e polimento com alumina de granulometria de 1 µm em politriz rotativa. Foi feito o caminho de contato entre as amostras e o porta amostra com tinta de prata coloidal. As amostras também foram recobertas com ouro para evitar carregamento da resina. A maioria das imagens foram tiradas com 15 a 25kV de voltagem em microscópios eletrônicos de varredura do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) do DEMa – UFSCar. Os microscópios utilizados neste trabalho foram o Philips XL30 e FEI Magellan, ambos com canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun – FEG*) equipado com um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As amostras analisadas por MET foram preparadas por eletropolimento utilizando uma solução de 20% HNO<sub>3</sub> em metanol a -20°C com uma tensão de 20V. No caso das amostras maciças, houve anteriormente uma etapa de corte e lixamento até a espessura de 100µm em lixa 600mesh. A análise das amostras foi feita em microscópios do LCE, no Philips CM-120, que opera em uma tensão de 120kV e no FEI Tecnai que opera a 200kV e é equipado com detector de EDS, filtro de energia (*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy - EFTEM*), modo varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM*) e espectrômetro de energia perdida pelos elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS*). As medições de composição feitas por EDS foram, na

maioria dos casos, executadas em três diferentes regiões da amostra e o valor apresentado aqui é uma média das três medidas, de modo que quando foi feita esta média o valor do desvio padrão é apresentado na sequência.

As análises de difração de raios X foram também feitas no LCE em um equipamento da Siemens que opera com energia de Cu-K $\alpha$ . Na maioria dos casos a análise foi feita para os ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) de 10 a 70°. A indexação dos padrões de Raios X foi feita através do uso do software “X'Pert HighScore Plus” com o uso de bases de dados construídas a partir de arquivos *cif* – *crystallography information files*, obtidos de fichas da base de dados ICSD<sup>5</sup>. Como ainda não existem arquivos *cif* para quasicristais, a indexação de quasicristais por difração foi feita basicamente por comparação com padrões de difração, tanto de elétrons quanto de raios-X, publicados na literatura.

Para as análises de imagem executadas neste trabalho, foram tiradas no caso de microscopia ótica um total de 10 fotos da região de interesse, e 5 fotos no caso de microscopia eletrônica. A análise de imagens propriamente dita foi feita utilizando o software Image J, os valores em % em área foram medidos de todas as fotos tiradas e os valores da média e desvio padrão são apresentados no trabalho.

#### **4.3.2. Análises Térmicas**

Os lingotes das composições estudadas foram analisados termicamente em um calorímetro diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). Uma fatia de cada lingote foi cortada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal e com um alicate e uma lixa as amostras foram adaptadas ao tamanho do cadinho – quando possível na forma de discos de 4mm de diâmetro – para melhorar ao máximo a área de contato entre o cadinho e a amostra. As análises foram feitas sob fluxo constante de Argônio em taxas de aquecimento de 10°C/min até 1300°C. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo 404 em cadinhos de alumina com taxas de aquecimento de 10°C/min.

---

<sup>5</sup> Serviço disponível via portal da CAPES, endereço eletrônico da base de dados é [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icسد\\_web.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icسد_web.html)

### 4.3.3. Ensaios Mecânicos

Medidas de Microdureza Vickers foram feitas em todas as amostras analisadas. As condições, entretanto, não foram as mesmas para todas as amostras. Para as fitas foram utilizadas cargas muito baixas de 5g, devido à pequena espessura das amostras, enquanto que para as amostras de maior volume foi utilizada a carga de 500g, para aumentar a precisão da medida. As medidas de microdureza das fitas foram feitas na condição “*as-spun*” para evitar reduzir ainda mais a espessura por conta de remoção de material durante o lixamento e polimento. Nas amostras maciças, os valores de microdureza Vickers foram medidos em amostras embutidas em resina de poliéster, estas foram então lixadas e polidas em alumina de granulometria de 1 micron. Todas as medidas (a não ser que indicado o contrário) foram feitas a uma profundidade de 0,5mm da superfície em direção ao centro das amostras.

Em amostras selecionadas foram feitos ensaios de compressão. Estes ensaios foram feitos em amostras na forma de cilindros de 3mm de espessura por  $6 \pm 0,2$ mm de altura. O diâmetro das amostras não variou, já que a espessura do molde de cobre foi utilizada em sua confecção. Todos os ensaios foram feitos a temperatura ambiente com uma taxa de deformação de 1mm/min, deformadas até a fratura. Os ensaios foram feitos em máquinas INSTRON.

### 4.4. Cálculos para confecção de novo diagrama ternário Al-Mn-Ce usando software “Termocalc” e inclusão da fase $\tau$ - $\text{Al}_{(10-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{Ce}$ ( $0 < x < 2$ )

Para melhor interpretar os resultados da solidificação das ligas estudadas neste trabalho, as informações do canto rico em Al do diagrama ternário Al-Mn-Ce foram necessárias. Entretanto, na literatura temos somente um único diagrama disponível, feito experimentalmente para a temperatura de 500°C, baseado em um trabalho de 1991 [90]. Assim, foi incluído no presente trabalho um estudo para a elaboração de um diagrama de equilíbrio Al-Mn-Ce que contemplasse a inclusão da fase  $\text{Al}_{(10-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{Ce}$  (será aqui chamada de  $\tau$ ), bem como acertasse os parâmetros da fase líquida para incluir a interação entre Mn

e Ce uma vez que a base de dados utilizada continha somente os parâmetros de interação com Al, a base de dados aberta COST507[94].

A parte de inclusão dos parâmetros de interação entre Mn e Ce foi feito utilizando trabalhos da literatura que avaliaram o binário Mn-Ce, de forma que os parâmetros obtidos nestes estudos foram incluídos na base de dados COST507 e o binário Mn-Ce foi simulado. Como se atestou que o diagrama era consistente com o diagrama de fases e as informações experimentais contidas nos binários da literatura, esta parte do trabalho não necessitou nenhuma comprovação experimental.

Para incluir a fase  $\tau$ , foi necessário incluir uma parte experimental em conjunto com cálculos termodinâmicos, cujos princípios foram descritos no Capítulo 3.3 anterior. Os cálculos para o caso específico deste trabalho, utilizando os resultados experimentais, podem ser encontrados no apêndice. A parte experimental envolveu a confecção em forno a arco elétrico (mesmo procedimento utilizado para a confecção dos lingotes das outras ligas) de dois lingotes com as ligas de composição Al-15,38Mn-7,69Ce e Al-30,77Mn-7,69Ce (%at). Estas composições foram projetadas para serem compostas exclusivamente das fases  $Al_{10}Mn_2Ce$  e  $Al_8Mn_4Ce$ , os extremos de composição nos quais a fase  $\tau$  deve existir. Apesar da composição intermediária, Al-23,08Mn-7,69Ce, ter sido produzida, esta foi utilizada apenas no estudo experimental da fase  $\tau$  e não no cálculo de sua equação de energia livre, por conta da perda de Ce que houve durante a sua fabricação, como será discutido mais adiante (no Capítulo 5.5).

Estes lingotes foram analisados por DRX, MEV, MET e DSC. Entretanto, como se observou a presença de outras fases juntamente com a fase  $\tau$  na composição com mais Al (como será visto na seção de resultados), foram feitos tratamentos térmicos – descritos no sub-capítulo 4.4 anterior - nesta liga para chegar na microestrutura monofásica desejada inicialmente. Os lingotes das amostras monofásicas foram então analisados por DSC sob aquecimento constante de 10°C/min para determinar a temperatura *liquidus*, *solidus* e entalpia de fusão, parâmetros utilizados no cálculo das curvas de energia livre da fase  $\tau$ .

O procedimento utilizado para o cálculo da curva de energia livre está descrito com detalhes no apêndice, de forma que aqui este será descrito o procedimento de uma forma bem sucinta.

A curva de energia livre da fase  $\tau$  foi calculada a partir da determinação das equações de energia livre dos dois endpoints, ou seja, da equação da energia livre de Gibbs da fase  $\tau$  com as composições  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$  e  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ . Para as composições intermediárias utilizou-se somente um modelo de solução regular com um coeficiente independente da temperatura. A equação dos endpoints e do modelo de entropia de mistura de excesso só levou em consideração medidas experimentais, mas contou com algumas aproximações, todas descritas no apêndice.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Solidificação Rápida

#### 5.1.1. Fitas do sistema Al-Mn e Al-Mn-Ti

As micrografias de MET de campo claro da liga binária Al-10Mn está mostrada na Figura 21a. Nela podem ser vistas fases esféricas em uma matriz de Al. A natureza da matriz e das fases dispersas foram confirmadas por difração de elétrons. Um padrão de difração da fase dispersa (3-fold ou [110-100]) está sendo mostrado junto com a Figura 21a, confirmando a natureza quasicristalina das fases dispersas. O padrão de DRX (Figura 21b) mostra que, além das fases Al- CFC e quasicristalina icosaedral (QCI), a fase  $Al_4Mn$  também está presente.

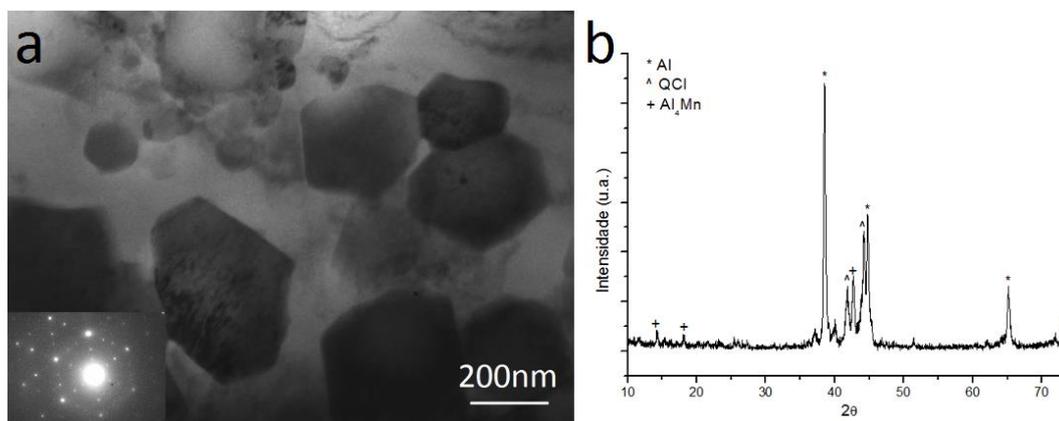


Figura 21 Micrografia de MET de campo claro da matriz de Al com quasicristais dispersos com o padrão de difração de elétrons 3-fold (a) e padrão de DRX mostrando a presença das fases Al,  $Al_4Mn$  e QCI (b)

Esta microestrutura e fases presentes estão de acordo com o esperado na literatura [74]. Esta liga foi produzida com o intuito de compará-la com a liga Al-Mn-Ti e se certificar que as condições experimentais nas quais esta e as outras ligas seriam produzidas estavam adequadas.

O termograma do lingote usado para fabricar a fita está apresentado na Figura 22 abaixo. Nele podem ser observadas as temperaturas características de transformação das fases cristalinas estáveis. Os dois picos que podem ser observados na figura são das reações exotérmicas peritética ( $L + Al_4Mn \rightarrow Al_6Mn$ ) em  $721,5^\circ C$  e eutética ( $L \rightarrow Al + Al_4Mn$ ) em  $658,8^\circ C$ . Estas temperaturas estão de acordo com as previstas no diagrama de fases binário Al-Mn (Figura 11):  $656^\circ C$  para a reação eutética e  $721^\circ C$  para a peritética.

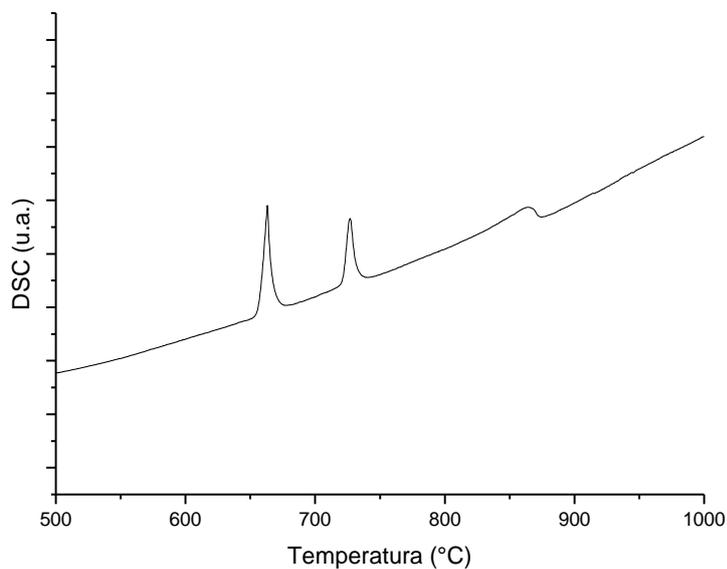


Figura 22 Termograma de DSC do lingote da liga binária Al-Mn

A fita solidificada rapidamente da liga Al-10Mn-4Ti foi também analisada por MET, não sendo detectada a formação da fase quasicristalina icosaedra. Na Figura 23 está apresentada uma micrografia de MEV da secção transversal da fita juntamente com os difratogramas de raios-X. No difratograma da fita puderam ser identificados picos relativos às fases Al, Al<sub>3</sub>Ti e Al<sub>6</sub>Mn; outros picos estão presentes, mas não puderam ser indexados de forma consistente.

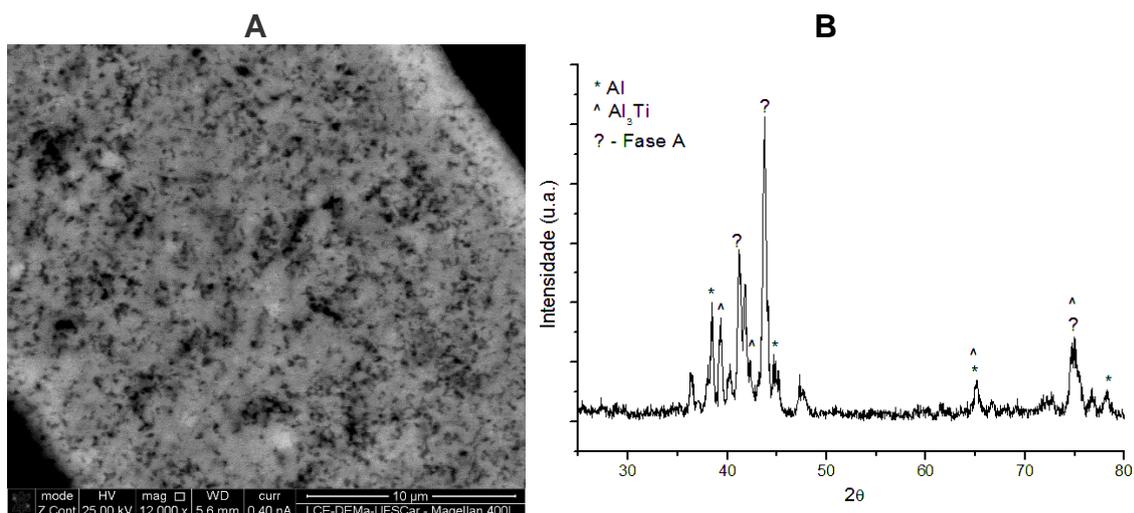


Figura 23 Micrografia de MEV da fita com Ti (a) e seu respectivo padrão de difração de raios-X (b)

A fase identificada com um ponto de interrogação no padrão de difração de raios X (Figura 23b) tem a posição e intensidade de seus picos de difração de raios-X muito perto dos picos da fase quasicristalina do sistema Al-Mn [75]. Como não foi encontrado nenhum quasicristal na análise de MET (não mostrado aqui), é muito provável que estes picos venham de alguma fase aproximante (denominada aqui “fase A”) do quasicristal. Assim, aparentemente a formação desta fase é favorecida em relação à formação do quasicristal ao se adicionar Ti.

### **5.1.2. Fitas do sistema Al-Mn-Ce – Resfriamento Rápido**

As diferentes ligas com adição de Ce exibiram padrões de difração similares aos reportados na literatura. Assim, inicialmente se imaginou que todas as ligas apresentaram quasicristais. Algumas das fitas foram analisadas no MEV e as microestruturas se mostraram muito similares, de forma que o que variou na maioria dos casos foi o teor de Al, que na micrografia apresentada na Figura 24a pode ser identificada como a fase escura. Na Figura 24b estão apresentados os difratogramas de DRX de todas as ligas produzidas com Ce. Nos padrões de difração da Figura 24b, todos os picos não indexados também foram encontrados nos trabalhos de Inoue e Eckert [10], [11] e foi por eles indexado como sendo oriundos da fase quasicristalina; estes não foram indexados na figura abaixo para facilitar a visualização dos difratogramas.

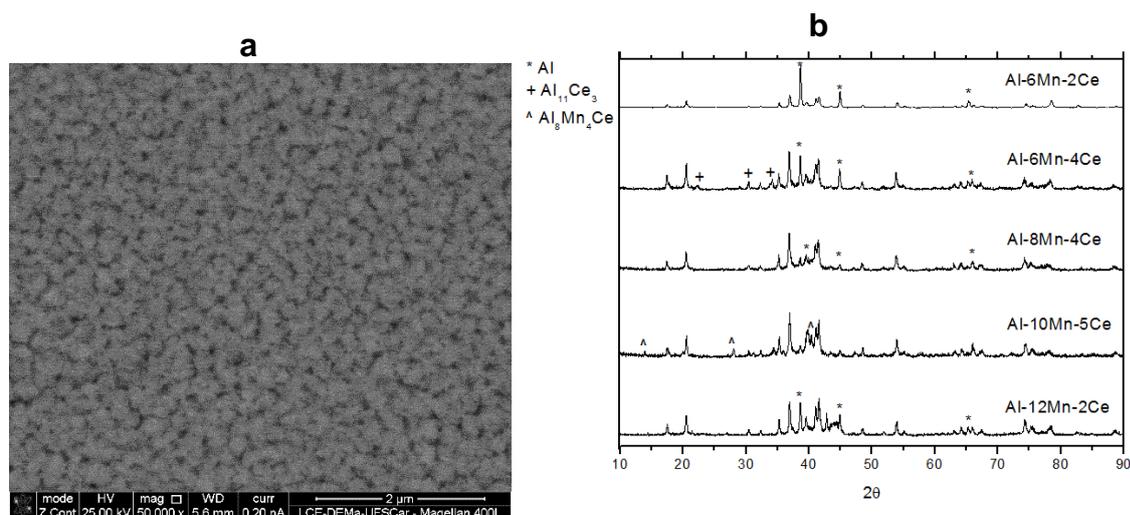


Figura 24 Micrografia de MEV da liga Al-6Mn-4Ce com padrão de difração do eixo 5-fold da fase quasicristalina (a) e difratogramas das fitas produzidas do sistema Al-Mn-Ce

Entretanto, ao se analisar as fitas por MET, constatou-se que na maioria dos casos a fase presente que estava em equilíbrio com Al não era uma fase quasicristalina, mas uma fase cristalina ternária. Na Figura 25 estão micrografias de todas as fitas produzidas. Todas as imagens são de campo claro (CC), exceto a 25b que é de campo claro de STEM. Como pode ser visto nos difratogramas da Figura 24b, todas as composições têm padrões de difração de raios-X muito parecidos. A razão de Al e a fase que inicialmente pensou-se ser quasicristalina mudam muito de liga para liga e, conforme esperado, para maiores teores de Ce e Mn. O teor de fase Al (com pouca ou nenhuma solução sólida de Mn e Ce) caiu muito, chegando até praticamente a desaparecer na liga Al-10Mn-5Ce. Nesta liga e também na Al-6Mn-4Ce houve a formação de outras fases, além das duas mencionadas anteriormente. No caso da primeira liga houve também a formação da fase estável Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce, enquanto que na segunda houve a formação da fase binária Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>.

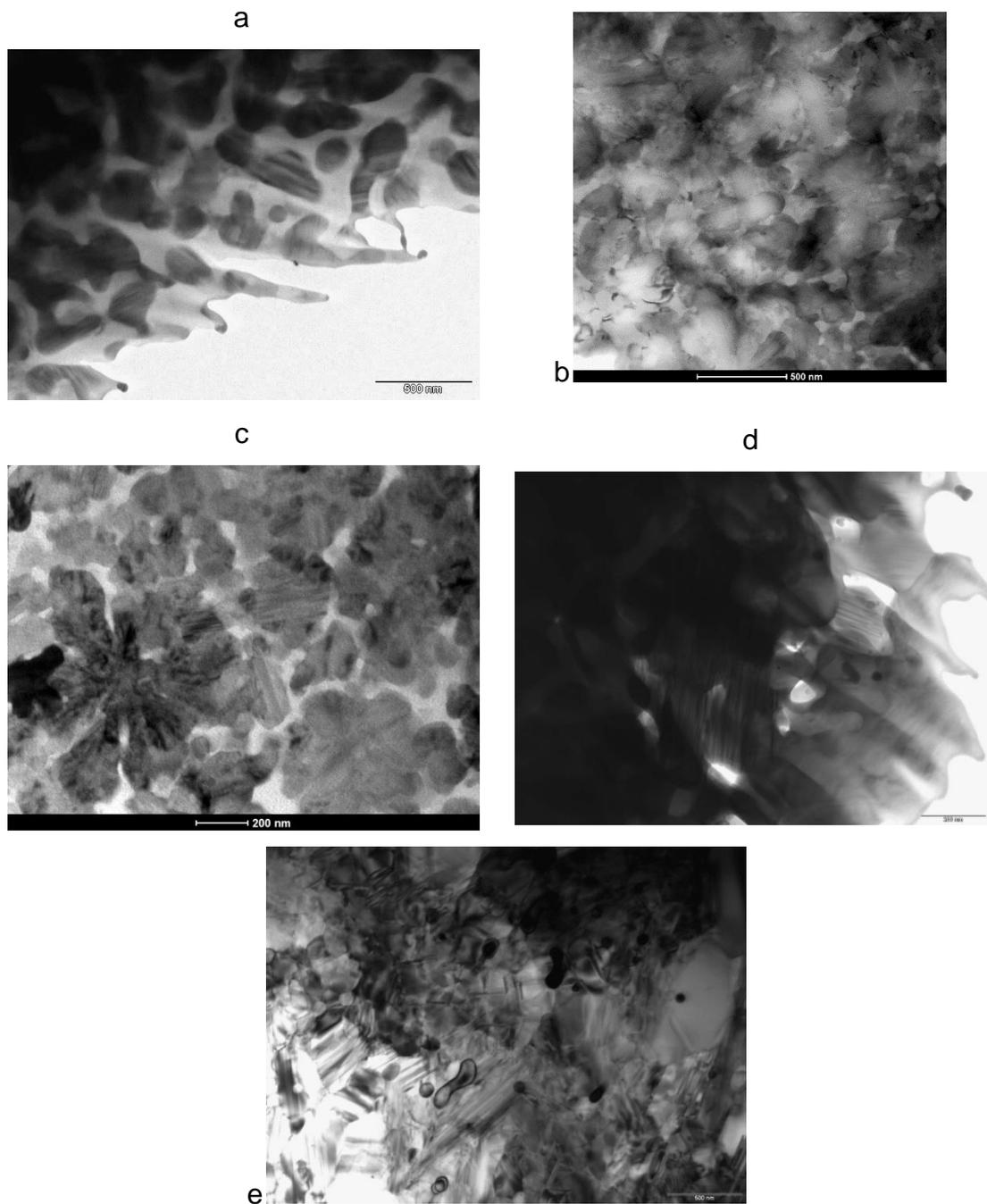


Figura 25 Micrografias de campo claro (a,c,d,e) e campo claro STEM (b) das ligas: Al-6Mn-2Ce (a), Al-6Mn-4Ce (b), Al-12Mn-2Ce (c), Al-8Mn-4Ce (d) e Al-10Mn-5Ce (e)

Nas figuras acima, pode-se ver que há a presença de uma fase maclada em todas as amostras. No caso das ligas apresentadas nas figuras 25a e 25d, somente esta fase maclada e Al foram encontrados, nas outras ligas outra fase estava em equilíbrio com estas duas. Nas amostras apresentadas nas figuras 25b e 25e, a fase encontrada estava de acordo com a fase indexada pela

difração de raios-X, ou seja, as fases encontradas foram  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ , respectivamente. Já na outra amostra,  $\text{Al-12Mn-2Ce}$  (Figura 25c), encontrou-se também quasicristais, como será discutido mais adiante.

A fase maclada que inicialmente pensou-se ser quasicristal, pode ser indexada como sendo uma fase comumente encontrada em ligas Al-MT-TR, em que MT representa algum metal de transição e TR, algum terra rara. Entretanto, esta fase somente foi reportada para o sistema Al-Mn-Ce em um trabalho publicado recentemente na literatura [86]. Esta fase é metaestável neste sistema, é cúbica (grupo espacial  $\text{Fd-3m}$ ,  $a=14,49\text{\AA}$ ) e tem composição  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ . Os padrões de difração de elétrons mostrados abaixo foram tirados desta fase na liga Al-6Mn-2Ce.

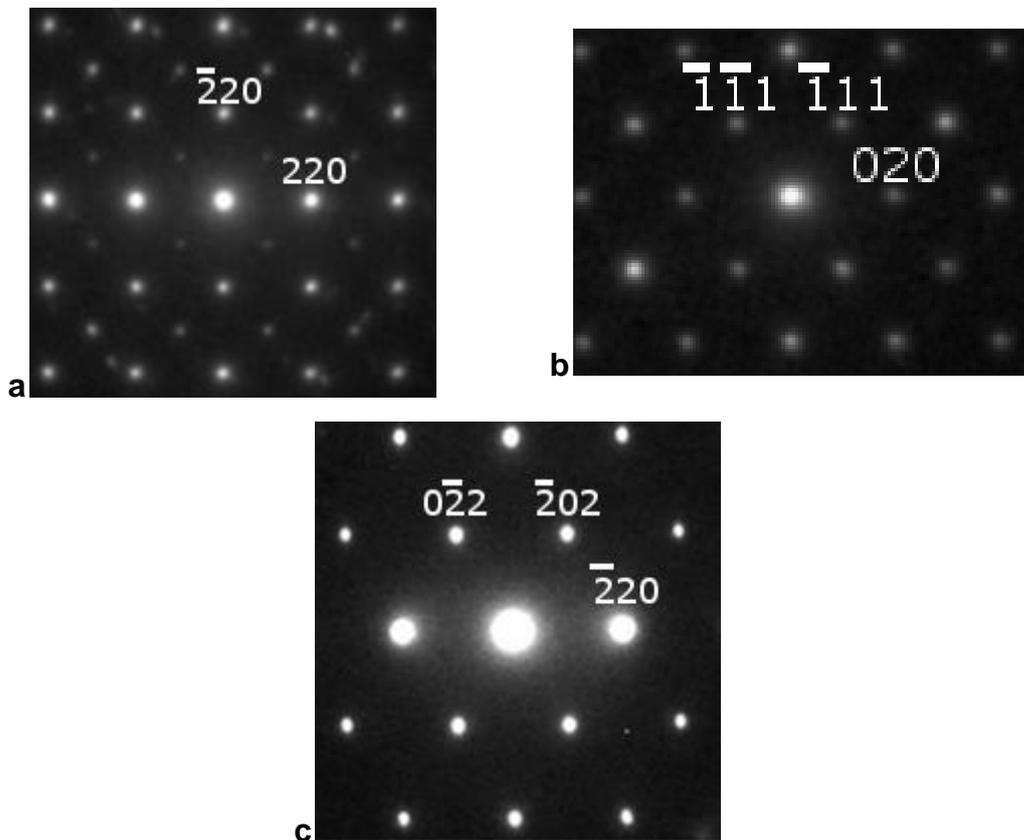


Figura 26 Padrões de difração da fase maclada tirados da liga de composição Al-6Mn-2Ce nos eixos de zona  $[001]$ ,  $[101]$  e  $[111]$

Nos padrões de difração mostrados acima, as reflexões 200 presentes nos padrões  $\{001\}$  e  $\{101\}$  estão presentes por difração dupla. No caso do padrão  $\{001\}$ , trata-se provavelmente de um efeito da zona de Laue de primeira ordem

(First Order Laue Zone – FOLZ) uma vez que as reflexões da ordem zero (Zero Order Laue Zone – ZOLZ) não fornecem caminho para que esta reflexão esteja presente, mas a FOLZ sim, explicando a baixa intensidade destas reflexões. Este efeito de difração dupla da FOLZ já foi reportada em outros sistemas [95]. É improvável que o grupo espacial desta fase esteja errado uma vez que existem centenas de fases isomorfas a esta, algumas destas muito bem estudadas na literatura. Além disso, o padrão de difração destas ligas bate de forma muito precisa com o padrão que pode ser calculado ao utilizar esta estrutura cristalina, como pode ser visto na Figura 27 abaixo, no difratograma da liga Al-8Mn-4Ce.

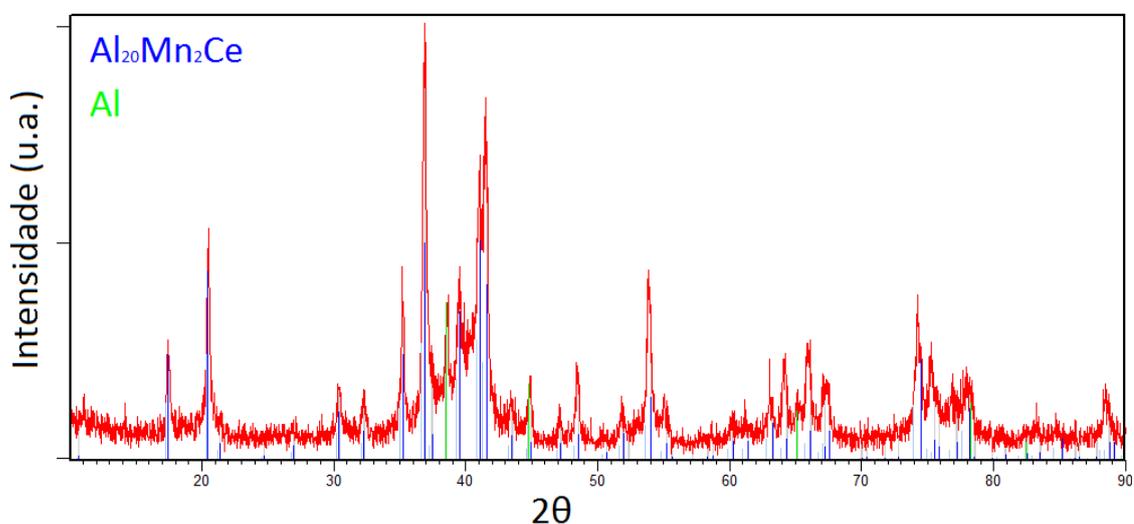


Figura 27 Difratograma da liga Al-8Mn-4Ce com os principais picos indexados

Ao comparar os padrões de difração obtidos neste trabalho com os obtidos por Schurack [10] e Inoue [12], pode-se observar que os padrões de difração de raios-X são muito semelhantes, como pode ser visto nas figuras 28 e 29 abaixo, respectivamente.

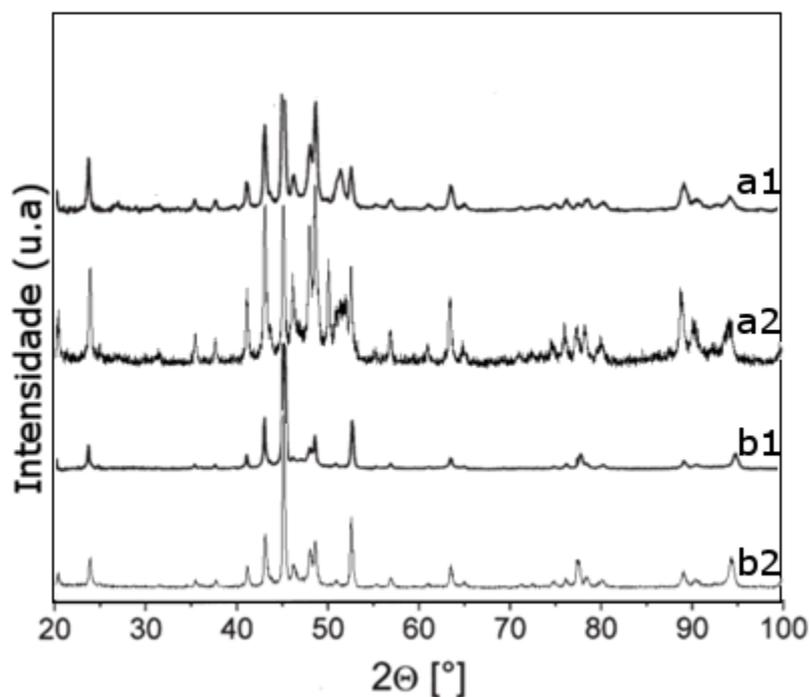


Figura 28 Comparação dos difratogramas das amostras na forma de fita das ligas Al-12Mn-2Ce (a) e Al-6Mn-2Ce (b), reportadas por Schurack [10] (1) com as produzidas neste trabalho (2)

Na Figura 28 acima, estão apresentados os resultados das ligas Al-12Mn-2Ce (marcado com a letra a) e Al-6Mn-2Ce (marcado com a letra b), comparando os difratogramas apresentados por Schurack [10] (marcado com o número 1) e os obtidos neste trabalho (marcados com o número 2). Como pode ser visto, os difratogramas são muito semelhantes, o que é um forte indício de que as fases presentes em ambos os casos sejam as mesmas. Os difratogramas obtidos neste trabalho tiveram sua escala convertido de Cu-Kα para Co-Kα para que a comparação da Figura 28 pudesse ser realizada.

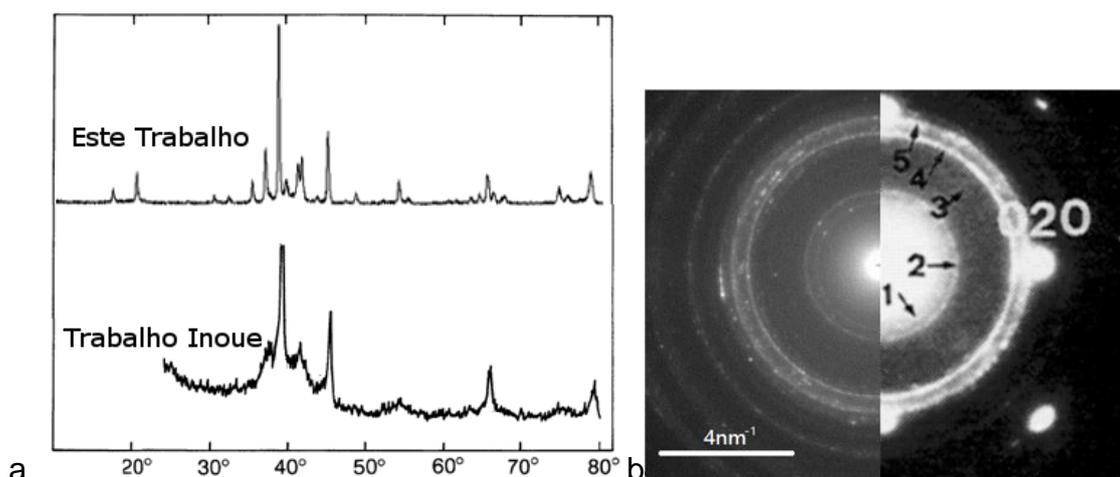


Figura 29 Comparações entre os resultados obtidos por Inoue [12] e neste trabalho quanto aos (a) Padrões de difração de raios X da liga Al-6Mn-2Ce e (b) o padrão de difração de elétrons policristalino, no qual o deste trabalho é o da esquerda

Na Figura 29 acima, pode-se ver a comparação entre o difratograma apresentado por Inoue [12] e o obtido neste trabalho (desta vez ambos na escala de radiação Cu-K $\alpha$ ). Pode-se ver que novamente a maioria dos picos são coincidentes. Os dois picos próximos a 20° não podem ser vistos no difratograma apresentado por Inoue et al., entretanto, neste mesmo trabalho publicado por eles também foi apresentado o padrão de difração de elétrons de uma região policristalina. Indexando este padrão é possível ver os dois anéis referentes a estes dois picos (marcados com os números 1 e 2), sendo novamente um indício de que as fases presentes nesta amostra e nas caracterizadas neste trabalho são as mesmas. Assim, apesar do gráfico reportado por eles ser interrompido logo antes do pico a 20°, o padrão de difração de elétrons desta liga acusa a presença destes picos.

Outro resultado apresentado nestes dois trabalhos que reforça esta ideia de que a fase formada é uma fase cristalina, a Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce, e não uma fase quasicristalina são as análises de EDS. Na Tabela 7, apresentada abaixo, está a medida das composições químicas da fase ternária através de EDS nos dois trabalhos da literatura, do valor encontrado neste trabalho e o valor teórico para a fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce.

*Tabela 7 Composições da fase ternária neste trabalho medida por EDS em comparação com a de outros trabalhos da literatura que reportaram esta fase como um quasicristal e em comparação com a estequiometria da fase  $Al_{20}Mn_2Ce$  (em %at)*

	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Ce</b>
<b>Este Trabalho</b>	87,2	8,3	4,6
<b>Schurack</b>	87,7	7,94	4,36
<b>Inoue</b>	87,8	7,9	4,3
<b><math>Al_{20}Mn_2Ce</math></b>	86,96	8,69	4,35

Como pode ser visto na tabela acima, as composições das fases reportadas em ambos os artigos e neste trabalho possuem composições muito próximas à da fase ternária  $Al_{20}Mn_2Ce$ . Além disso, esta composição leva a uma razão e/a de 2,5 para ambos os casos (considerando a valência do Ce como 4 [96] e a do Mn como -3,66 [60], [77]), este valor está muito longe do 1,7 característicos dos quasicristais spd do tipo Mackay, típicos dos sistemas que contém metais de transição [60].

Nos difratogramas da Figura 24b, pode-se notar um pico de difração próximo a  $50^\circ$  que não está presente com a mesma intensidade relativa nem nos difratogramas da liga Al-6Mn-2Ce (Figura 24b) e nem em nenhuma outra amostra produzida neste trabalho (Figura 24 – pico em  $44^\circ$  na escala de radiação Cu-K $\alpha$ ). A presença desta reflexão “extra” pode ser vista tanto no padrão publicado por Schurack et al. [10] quanto no caracterizado neste trabalho. Este pico está em uma posição próxima ao das fases quasicristalinas icosaedrais de vários sistemas, como o Al-Mn, Al-Mn-Fe e Al-Mn-Be [10]. Estas amostras, conforme mencionado anteriormente, foram as únicas que apresentaram também quasicristais quando analisadas por microscopia eletrônica de transição. Na Figura 30c abaixo, a microestrutura desta amostra pode ser vista. As fases no formato de flores são os quasicristais enquanto que as mais esféricas são a fase ternária metaestável.

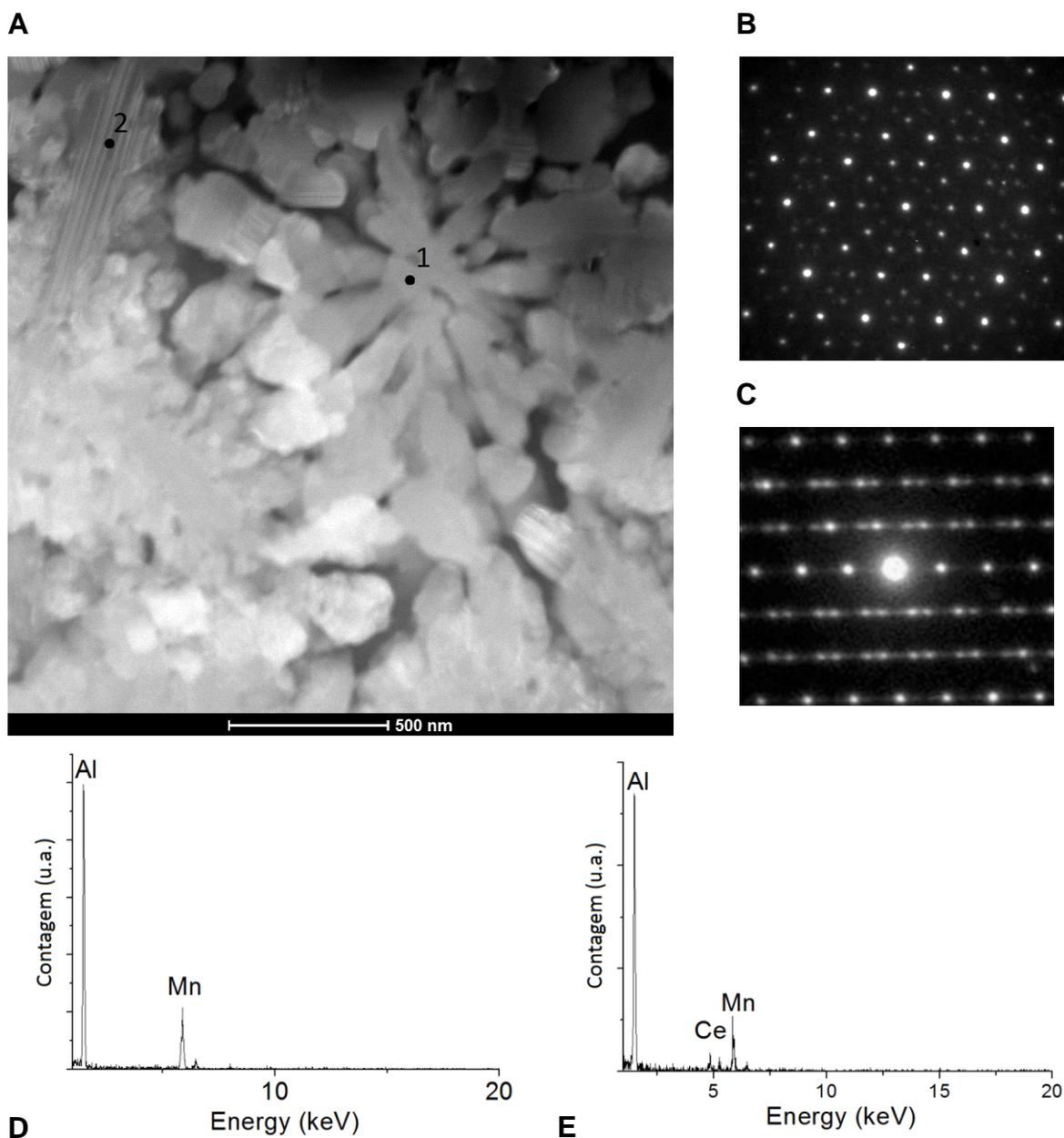


Figura 30 Resultados da análise de MET na fita de composição nominal Al-12Mn-2Ce quanto a (a) imagem de campo claro obtida por STEM, (b) padrão de difração de elétrons da fase identificada por 1 na imagem, (c) padrão de difração de elétrons da fase identificada por 2 na imagem, (d) espectro de EDS da fase 1 e (e) espectro de EDS da fase 2

Na Figura 30, também estão apresentados os espectros de EDS da fase ternária (4e) e quasicristalina (4f). Como pode ser visto, na fase quasicristalina não pode ser detectado nenhum teor de Ce, todo o Ce está concentrado na fase ternária. Isto é uma clara evidência de que o Ce não possui nenhum efeito facilitador na formação da fase quasicristalina como havia sido proposto na literatura. Diferentemente, os resultados do presente estudo comprova que o seu

papel é o de formar uma fase ternária metaestável, sob altas taxas de resfriamento.

Foi medida a dureza Vickers de todas as fitas produzidas. As composições e cada respectivo valor de dureza Vickers foram plotadas em um diagrama ternário; este diagrama pode ser visto na Figura 31 apresentada abaixo.

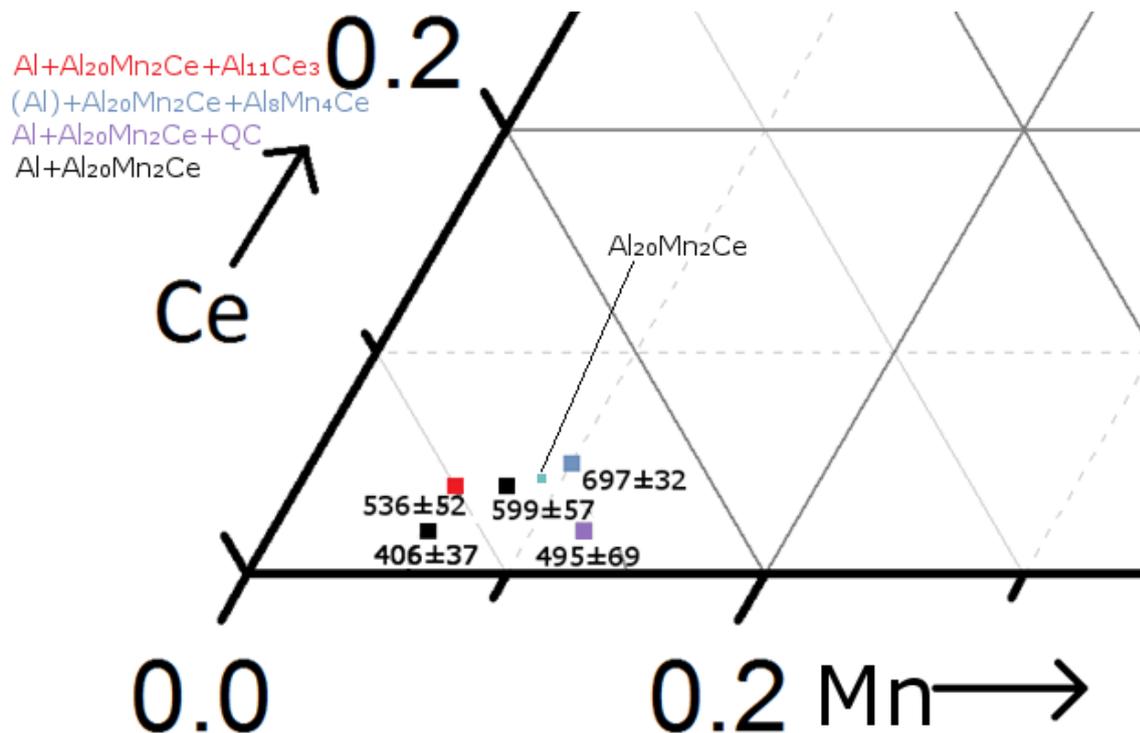


Figura 31 Diagrama Ternário com as composições das ligas produzidas, com as fases formadas em cada composição e o respectivo valor de dureza Vickers (HV0,005) medido. Na composição Al-10Mn-5Ce não foi detectado nenhum teor de Al na análise de MET mas um pequeno pico está presente no difratograma de DRX (Figura 24) motivo pelo qual Al está entre parênteses

As medidas de dureza apresentaram altos desvios-padrão, provavelmente por conta da baixa carga necessária para gerar indentações pequenas (5gf), uma vez que a espessura das amostras foi da ordem de 20 a 30 micra (vide Figura 23), aumentar a carga levaria a erros de medida. Pela figura, pode-se observar que ao aumentar o teor de Ce e Mn, a dureza das amostras aumenta e, além disso, aumentar ambos também aumenta significativamente a dureza das amostras. Como foi mostrado na Figura 31, a amostra de maior dureza não possuía teores significativos da fase Al, explicando assim sua alta dureza. Ambas as amostras com maiores teores de Ce e Mn (Al-8Mn-4Ce e Al-10Mn-5Ce) se mostraram excessivamente frágeis. Estas quebraram-se

facilmente na manipulação, chegando até mesmo a quebrar quando uma força de 20gf foi aplicada no durômetro. Entretanto, as outras três, em especial a com menor teor de Al e Ce puderam ser manipuladas facilmente. Isto fornece um indício da tenacidade destas amostras, as duas amostras mais frágeis dificilmente poderão ser aplicadas tanto para a produção de amostras bulk quanto para revestimentos por conta desta enorme fragilidade.

Na Figura 31, também pode ser visto como a fase ternária  $Al_{20}Mn_2Ce$  domina a região rica em Al uma vez que foi encontrada em todas as amostras produzidas. As outras fases presentes dependem da composição: ao aumentar o teor de Mn, a fase quasicristalina aparece, ao aumentar o teor de Ce, a fase  $Al_{11}Ce_3$  começa a aparecer e ao aumentar o teor de ambos, a fase ternária estável  $\tau$  aparece.

### **5.1.3. Processamento de Amostras com Recobrimento por Aspersão Térmica**

Este subcapítulo apresenta os resultados da caracterização do pó e do recobrimento produzidos a partir da liga Al-6Mn-4Mm. Essa etapa foi incluída no trabalho como um estudo preliminar de viabilidade de processamento de um revestimento com a liga selecionada e cujo processo de solidificação foi extensivamente estudado. A substituição de Ce por Mm foi testada e é apresentada mais adiante na seção 5.2.3.

#### **5.1.3.1. Caracterização dos Pós Produzidos por Atomização**

A distribuição de fração granulométrica de cada faixa por porcentagem em massa de cada faixa obtida para o pó produzido pode ser visto na Figura 84 abaixo. Na figura, também está incluso o  $d_{50}$ , diâmetro mássico médio, que para a distribuição de tamanho de partículas do pó produzido vale 143,3 micra.

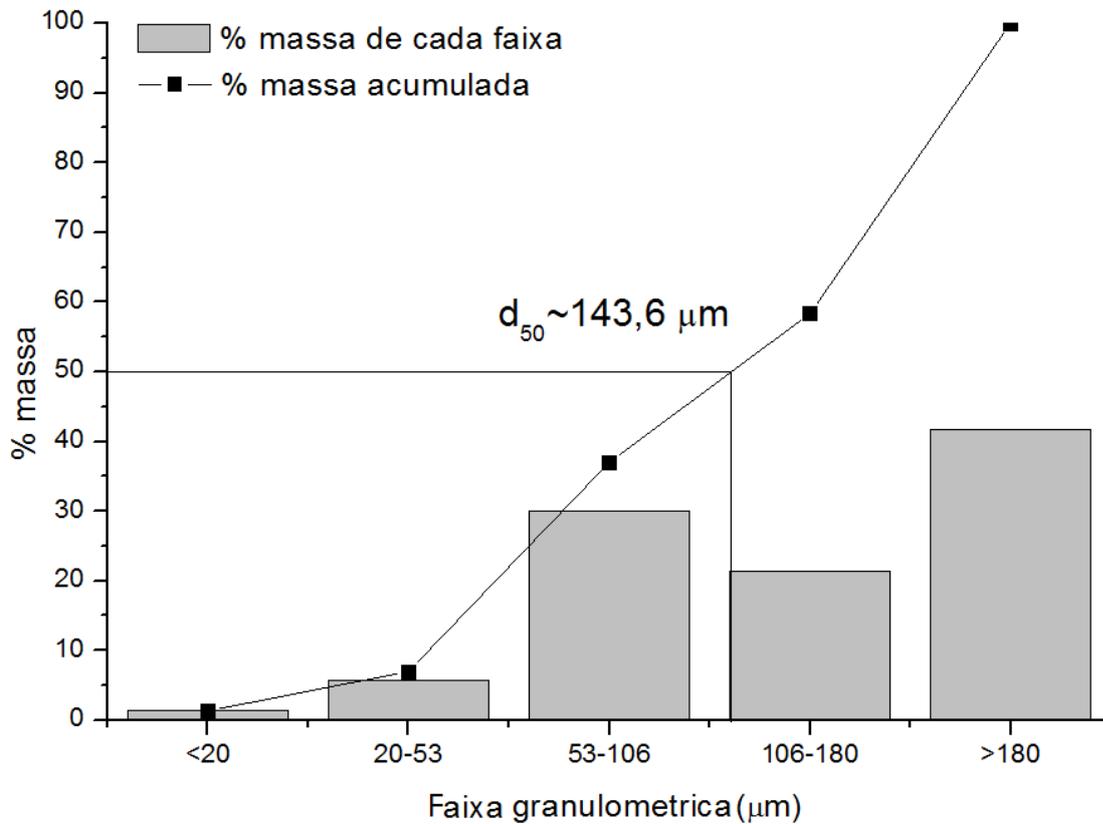


Figura 32 Curvas de porcentagem mássica e porcentagem mássica acumulada para cada faixa granulométrica

Os pós produzidos por Atomização foram separados em peneira ultrassônica e as diferentes granulometrias foram caracterizadas por MEV e DRX. A Figura 85 abaixo ilustra as diferentes faixas granulométricas observadas por MEV.

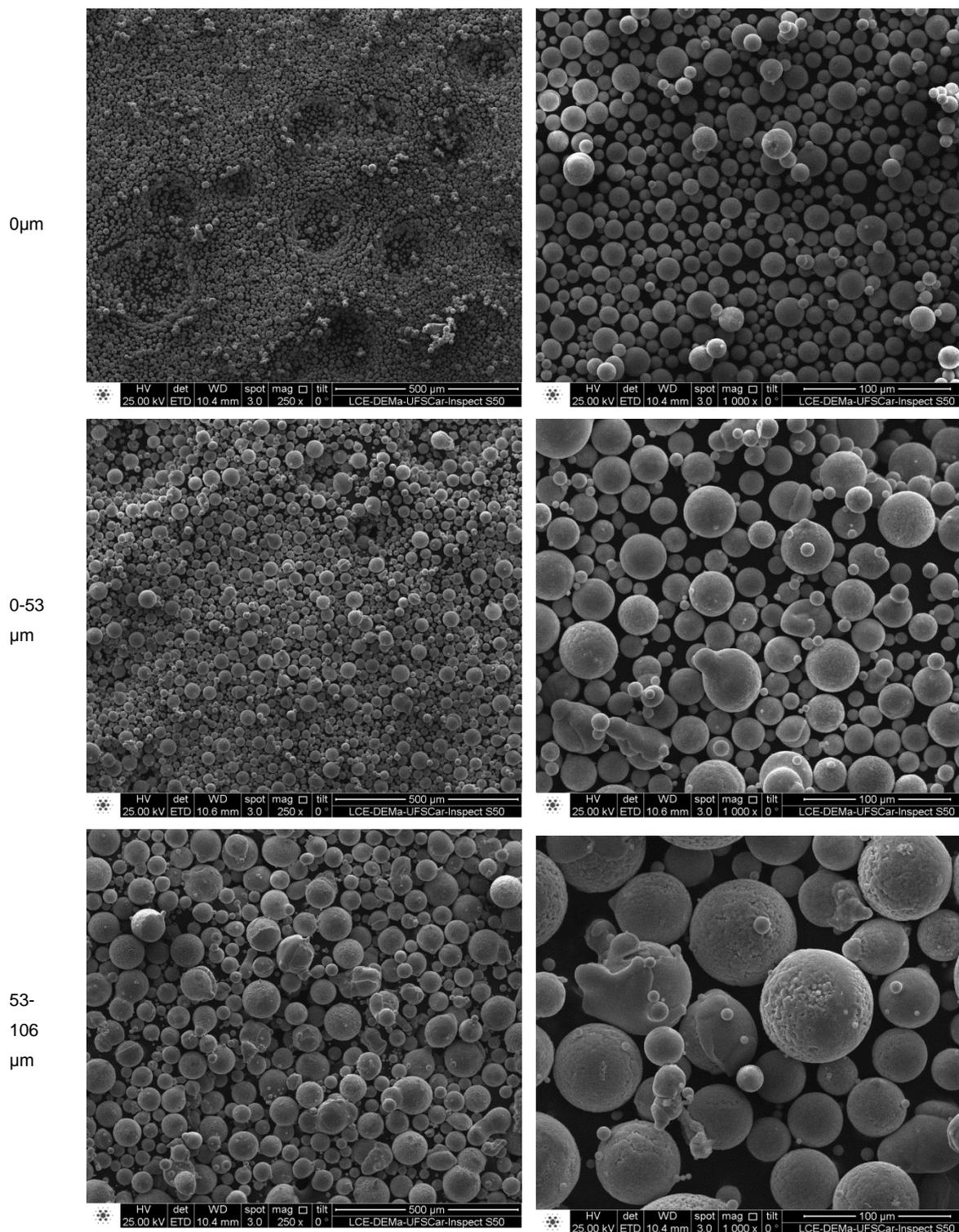
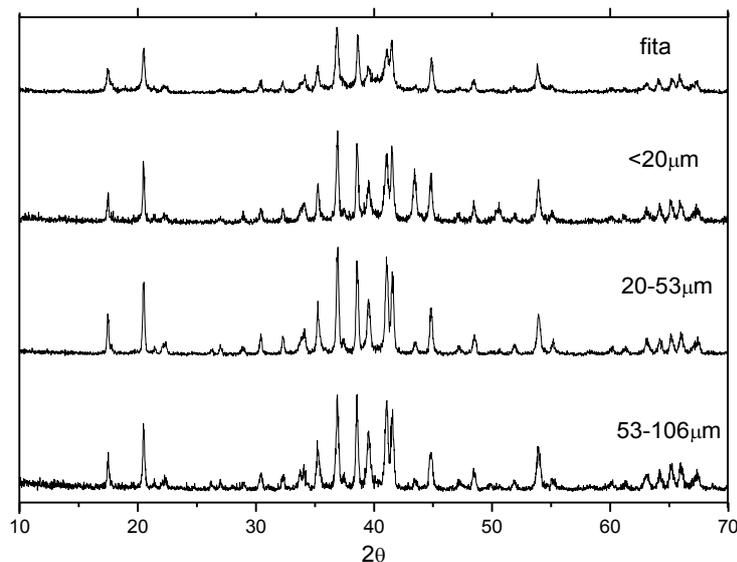


Figura 33 Micrografias de MEV de elétrons secundários (SE) do pó atomizado em diferentes frações granulométricas separadas por peneiramento

A caracterização dos pós foi restrita as faixas de  $<20\ \mu\text{m}$ ,  $20-53\ \mu\text{m}$  e  $53-106\ \mu\text{m}$  por ser esse intervalo de granulometria que foi usado no processamento do recobrimento. Como pode ser visto pela figura acima, a morfologia do pó é

esférica, o que é típico de pós atomizados a gás e adequado como matéria prima para o processamento por aspersão térmica pela sua boa escoabilidade. Para a faixa granulométrica maior, um maior número de "satélites" (pequenas partículas "agregadas" na superfície de partículas maiores) pode ser observado, mas em número reduzido. A Figura 86 abaixo compara difratogramas de raios-X de diferentes faixas granulométricas com o da fita produzida por *Melt Spinning*.



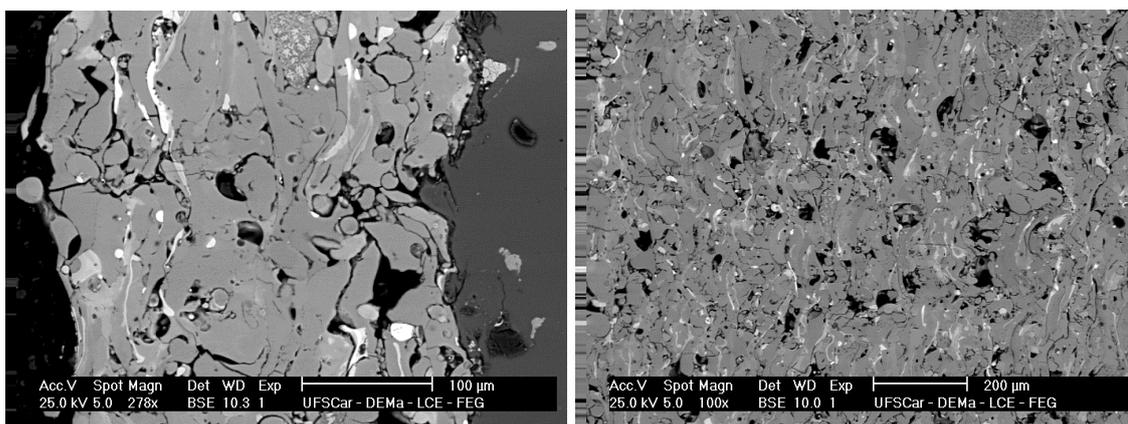
*Figura 34 Difratogramas de DRX das diferentes frações granulométricas do pó atomizado e peneirado em comparação com o difratograma da fita produzida por melt-spinning (a indexação destes difratogramas pode ser consultada em comparação com o da fita – Figura 24b)*

Como pode ser visto pela figura acima, os pós atomizados apresentaram as mesmas fases da fita, as fases Al,  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ , conforme esperado, em todas as faixas granulométricas.

### **5.1.3.2. Caracterização das Amostras com Recobrimento Produzido por Aspersão Térmica – Aspersão por Chama**

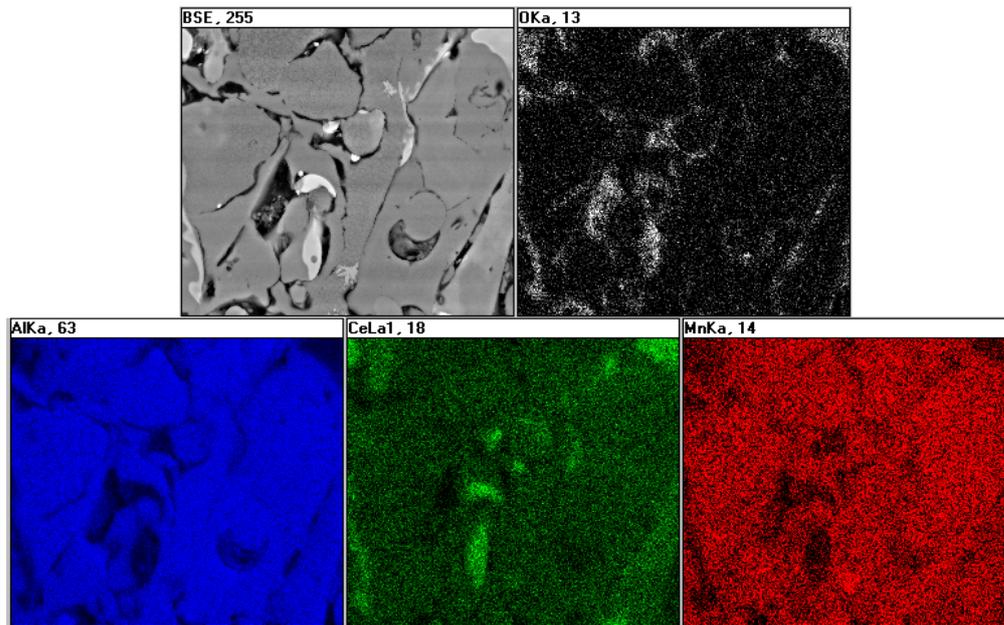
Foram produzidas uma amostra com recobrimento fino, da ordem de 200 micra de espessura e outra amostra com recobrimento mais espesso, de 2mm de espessura. A microestrutura de ambas está apresentada na Figura 87. Como os dois recobrimentos, tanto o fino quanto o espesso, foram feitos por passes sequenciais de depósito de material, as características do ambos são praticamente iguais. A diferença entre os dois aparecerá provavelmente se forem

testados quanto à sua resistência ao desgaste, o mais grosso obviamente terá mais material resistente ao desgaste, além disso, provavelmente será mais frágil e se descolará mais facilmente [97]. Por causa disso, as medidas de porosidade e teor de óxido foram feitos somente no mais espesso por possuir uma área maior.



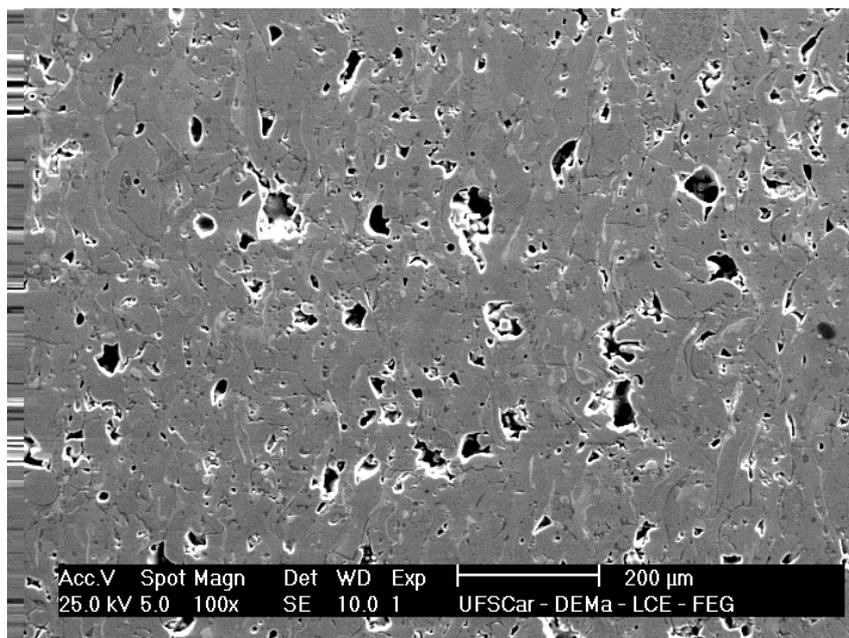
*Figura 35 Micrografias de MEV dos recobrimentos fino (esquerda) e espesso (direita) produzidos por aspersão térmica por chama*

A microestrutura dos recobrimentos foi bem mais heterogênea do que as amostras produzidas por fundição em molde de cobre e por melt-spinning. Esta apresenta características típicas de recobrimentos produzidos por aspersão térmica, como porosidade e inclusões de óxido. A Figura 88 abaixo ilustra um mapeamento de EDS da microestrutura do recobrimento. Nesta figura, é possível ver como as regiões mais claras são de fato inclusões de óxido rico em Ce, os outros elementos terra raras foram considerados juntamente com o Ce.



*Figura 36 Imagem produzida por mapeado de EDS em recobrimento produzido por aspersão térmica mostrando a presença de partículas de óxido rico em Ce*

As figuras abaixo foram obtidas por microscopia óptica para melhor apresentar a porosidade das amostras. A porosidade total medida foi de 12% (para ambos os recobrimentos), valor dentro do considerado normal para o processo de aspersão por chama [1]. Utilizando as imagens feitas com elétrons retroespalhados também foi calculada a fração em área de óxidos no recobrimento, o valor medido para a fração de óxidos foi de  $6,4 \pm 0,8\%$ .



*Figura 37 Micrografia de MEV com SE do recobrimento mais grosso produzido por aspersão térmica por chama mostrando a porosidade*

A dureza do recobrimento foi medida de duas formas. Primeiro foram feitas medidas dentro de um “splat” utilizando uma carga baixa (50g). Estas indentações ficaram totalmente contidas dentro de um splat e tiveram uma dureza de  $381,8 \pm 26,3$ . Estas medidas foram feitas tanto no recobrimento mais espesso quanto no mais fino. No recobrimento mais espesso foram feitas também medidas usando cargas maiores. Para estas medidas, evitou-se o contato em regiões de poros grandes, mas poros pequenos foram amostrados junto com o material do recobrimento, para estas indentações o valor médio da dureza medida foi de  $289,9 \pm 32,8$ .

A composição química média do material metálico do recobrimento e das inclusões de óxido foram medidas e comparada com a composição média do pó utilizado para a confecção do recobrimento, a média e desvio padrão dos valores medidos em três regiões distintas podem ser vistos na Tabela 16. O oxigênio somente foi quantificado nas inclusões de óxido, pois somente foi possível ver um pico de energia deste elemento nesta fase e, por isso, ele foi removido da quantificação das fases metálicas.

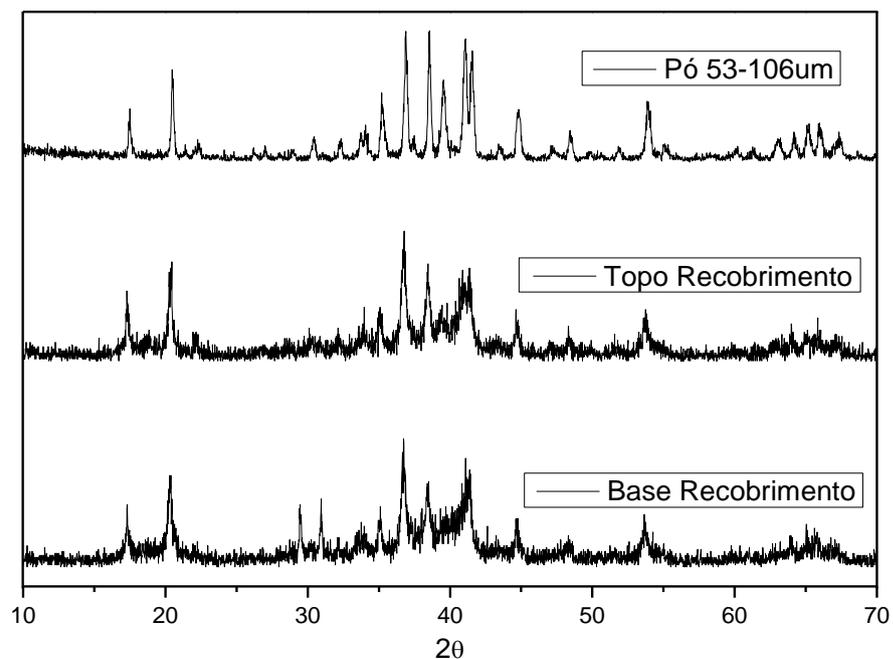
*Tabela 8 Composição medida por EDS de diferentes regiões do recobrimento produzido por aspersão térmica (em %at)*

	Al	Mn	Ce	O
Pó	88,7±0,5	9,2±0,4	2,2±0,1	-
Metal do Recobrimento	90,0±0,4	7,8±0,5	2,2±0,2	-
Óxido	38,7±2,2	0,1±0,1	5,3±0,8	56,0±2,8

É importante ressaltar que foi medido apenas o teor de Ce, mas nestes recobrimentos o metal terra rara utilizado foi Misch Metal, que contém outros metais terra rara. Utilizando a fração de Ce medida por FRX, pode-se estimar que o teor total de terras raras no pó e no metal de recobrimento é da ordem de 3,2, um valor muito mais próximo aos 4% adicionados. É possível perceber pela tabela acima que os óxidos, apesar de serem mais ricos em Ce do que o metal do recobrimento, ainda são mais ricos em alumínio do que em Ce. Isso explica não ter havido um decréscimo significativo de Ce na composição do pó para o metal do recobrimento. A maior diferença entre a composição medida antes e depois da produção do recobrimento está no teor de Mn que decaiu significativamente. É possível que esta queda seja explicada pela alta tendência à volatilização do Mn. Nesse sentido, como a tocha da aspersão por chama chega a temperaturas da ordem de 3000°C [87], parte do Mn pode ter se volatilizado. A composição medida tanto para o pó quanto para o recobrimento é muito mais rica em Mn do que esperado (foi colocado 6%), esta diferença entre valor medido e adicionado pode ser devido ao fato do Mn ser o elemento com menor tendência à oxidação e, portanto, foi o mais “protegido” durante a fabricação do lingote e a atomização. Além disso, a diferença pode ser também devido ao fato do EDS ser uma análise semiquantitativa. Como não foi utilizado nenhum padrão de Al, Mn e Ce, o resultado medido não é totalmente preciso.

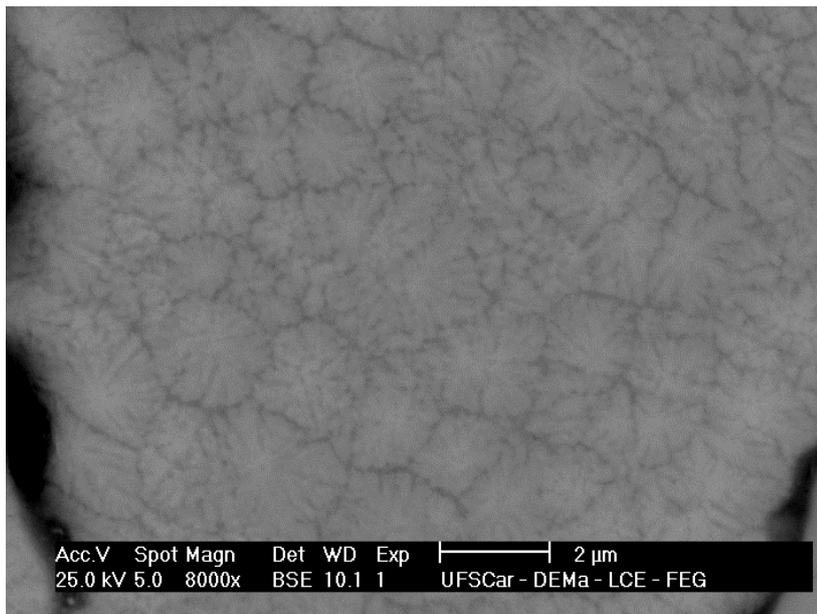
Foram feitas difrações de raios-X para caracterizar as fases formadas no recobrimento, pela figura abaixo (90), que compara os difratogramas do pó utilizado para produzir o recobrimento com os difratogramas da base do recobrimento e do topo. É possível perceber que ambos são muito similares, o que era esperado, uma vez que cada passe de aspersão não deve introduzir uma quantidade grande de calor ao substrato não havendo assim razões para

que haja alteração nas fases formadas ao comparar as últimas camadas a se formarem com as primeiras. Além disso, é possível perceber que as fases são muito similares às formadas no pó utilizado para a sua fabricação, o que também era esperado, uma vez que as análises da seção anterior mostraram que, para esta composição, desde amostras solidificadas muito rapidamente até amostras solidificadas em taxas intermediárias (em molde de cobre) levam à formação de uma microestrutura composta de  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e Al (CFC). Como as taxas de resfriamento tanto do processo de atomização quanto do processo de aspersão geralmente se encontram nessa faixa, era esperado que a mesma microestrutura se formasse.



*Figura 38 Difratomogramas de DRX do recobrimento na região do topo e base (região de interface com substrato) em comparação com o difratograma do pó utilizado na sua fabricação, para indexação, comparar com Figura 24b*

A Figura 39 abaixo ilustra a microestrutura dentro de um splat solidificado por aspersão por chama.



*Figura 39 Micrografia de MEV de um splat do revestimento produzido por aspersão térmica sob uma magnificação maior*

Pode-se perceber, pela micrografia acima, a semelhança da microestrutura de um splat com a microestrutura da fita de mesma composição (Figura 24). Assim, fica claro que a taxa de resfriamento imposta pelo processo de Aspersão por Chama é mais que suficiente para a formação da microestrutura composta majoritariamente de fase metaestável.

O revestimento produzido por aspersão por chama ficou com uma porosidade relativamente alta e com uma quantidade de inclusões de óxido considerável ( $6,4 \pm 0,8\%$ ). Esta combinação de porosidade alta com inclusões de óxido foi responsável por diminuir a dureza global do revestimento em cerca de 100HV em comparação com a dureza da fase metaestável. Desta forma, o revestimento ficou constituído de uma matriz metálica dura com concentradores de tensão e vazios. Assim, o revestimento produzido, se testado em desgaste provavelmente teria um desempenho razoável, mas ainda há muito espaço para melhoras. O uso de uma técnica que reduza a quantidade de porosidade (como HVOF) e/ou mudanças nos parâmetros de processo, como alteração na razão gás/combustível da tocha para criar uma atmosfera mais redutora (consequentemente reduzindo a oxidação), com certeza melhoraria ainda mais a microestrutura do revestimento. Como o principal escopo deste trabalho não é estudar a influência do processamento nestes revestimentos, as informações

tiradas dos resultados das análises feitas no recobrimento de aspensão por chama bastam para as principais análises desejadas a priori:

- A taxa de resfriamento imposta por processos de Aspensão Térmica foi suficiente para a formação da fase metaestável e sua microestrutura ficou extremamente refinada, similar à observada na fita produzida por melt-spinning;
- Assim, se o recobrimento desejado necessitar certa ductilidade, é necessário aumentar ainda mais o teor de Al para favorecer uma formação de um maior teor de fase CFC;
- Se o recobrimento puder ser bem fino, aumentar o teor de Mn e/ou Ce é uma alternativa viável para aumentar a dureza do recobrimento conforme visto pelo diagrama de dureza das fitas (Figura. 31), sendo que aumentar o teor de Ce é mais eficiente, mas mais caro e provavelmente aumentará a quantidade de óxido nas amostras.

## **5.2. Solidificação Intermediária e Estabilidade Térmica**

### **5.2.1. Amostras na forma de cilindros escalonados do sistema Al-Mn-Ce – Resfriamento Intermediário**

Algumas das composições que foram preparadas na forma de fita foram selecionadas para preparar amostras na forma de cilindros escalonados, com o intuito de estudar da influência da taxa de resfriamento nas microestruturas formadas. As composições escolhidas para este estudo foram as Al-6Mn-2Ce, Al-6Mn-4Ce e Al-12Mn-2Ce. O principal motivo de se ter escolhido as duas primeiras composições é por serem as mais promissoras para serem usadas como composições com boa resistência mecânica por conta de suas altas durezas, sem serem aparentemente muito frágeis. Já o principal motivo para se escolher a composição Al-12Mn-2Ce foi investigar se a fase icosaedral também se formaria em uma amostra produzida com uma taxa de resfriamento inferior.

A microestrutura da liga Al-6Mn-4Ce era composta de basicamente duas regiões em todos os cilindros (de qualquer espessura). A região mais comumente encontrada nas bordas das amostras e em maior quantidade nas amostras mais finas era composta por uma fina dispersão de fases de morfologia

próxima à equiaxial com uma matriz eutética. Esta microestrutura está caracterizada na Figura 51. A fase equiaxial se trata da fase  $Al_{20}Mn_2Ce$ , o que foi confirmado posteriormente por análise de MET, como será mostrado mais adiante. Já a matriz se trata de um eutético Al com  $Al_{11}Ce_3$  como também será mostrado através da análise de MET.

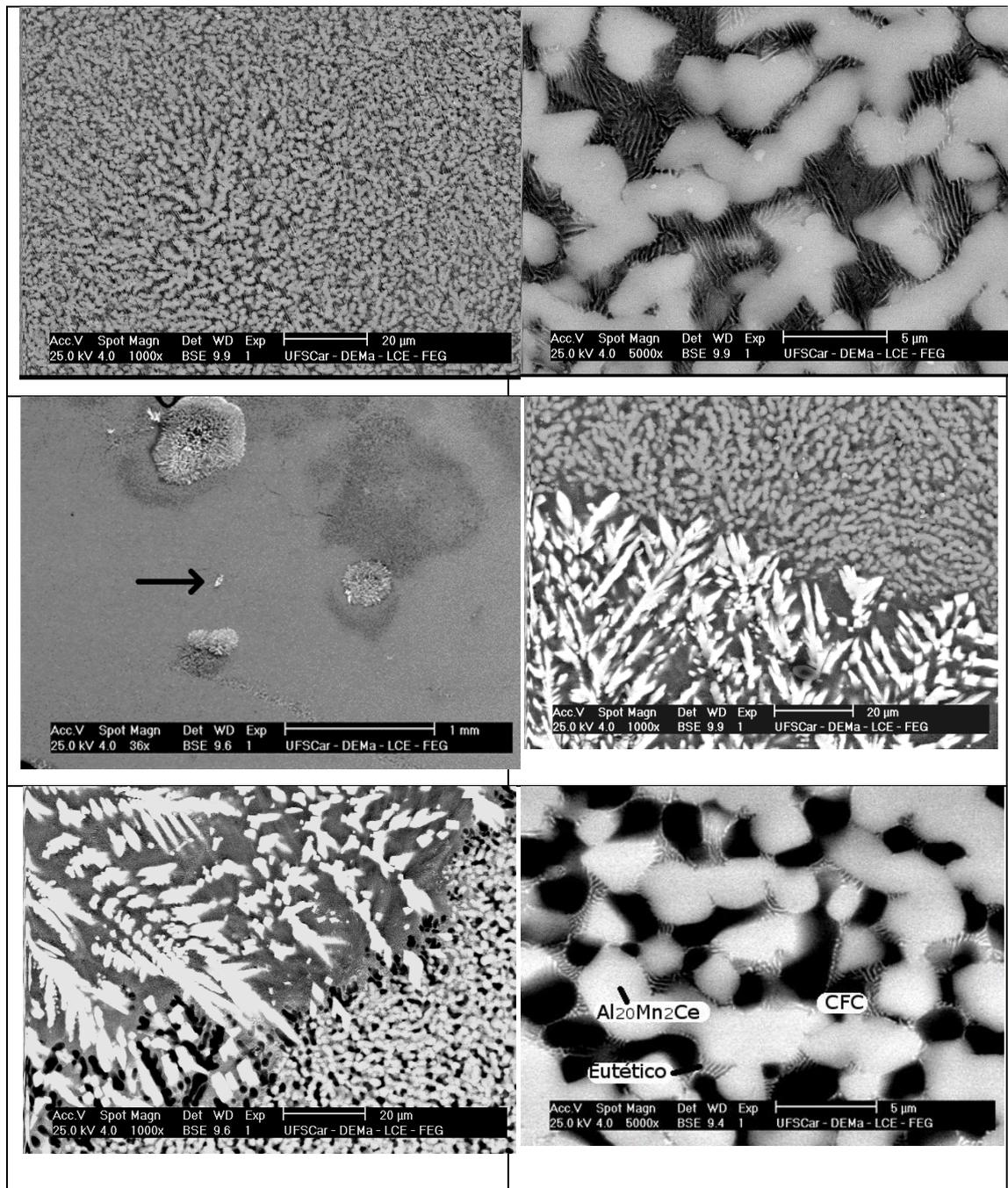


Figura 40 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-6Mn-4Ce

Regiões mais centrais dos cilindros apresentaram grandes dendritas, cujo tamanho aumenta com a espessura do cilindro escalonado analisado. A região interdendrítica era composta majoritariamente por uma matriz eutética e fase CFC isolada. Ao redor da dendrita pode ser vista uma região em que a fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  volta a aparecer, mas agora em conjunto com CFC e com o microconstituente eutético.

As dendritas grandes se tratam da fase  $\tau$  que aparece sob taxas de resfriamento inferiores, já que o teor desta fase aumentou com a espessura das amostras e a proximidade com o centro dos cilindros. Assim, conforme será observado na seção de resfriamento lento, a fase  $\tau$  que é a estável vai dominando a microestrutura conforme a taxa de resfriamento do sistema vai abaixando. A formação de fase CFC isolada pode ser explicada ao visualizar a posição desta liga em relação aos triângulos de compatibilidade com as fases  $\tau$  e  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ . Para isto, a composição de ambas as fases foram medidas por EDS, estes valores estão apresentados na Tabela 11.

*Tabela 9 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de cilindro da liga Al-6Mn-4Ce (em %at)*

	Al	Mn	Ce
Fase dendrítica	77,2	15,2	7,6
Fase metaestável	87,2	8,3	4,6

A composição medida e apresentada na tabela acima é condizente com as composições estequiométricas  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  e  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$  (composição limite da fase  $\tau$ ). Ao colocar estas composições em conjunto com a da liga Al-6Mn-4Ce em um diagrama ternário, e ao traçar o triângulo de compatibilidade entre as fases CFC,  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  ou  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$  e com o eutético do Al-Ce, vemos o que está apresentado na Figura 41.

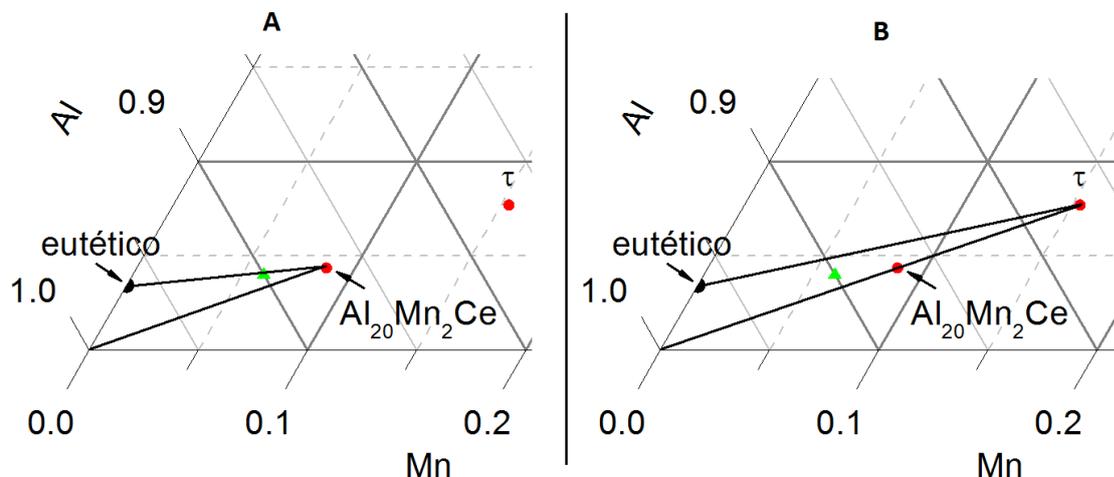


Figura 41 Posição da liga Al-6Mn-4Ce (triângulo) nos triângulos de compatibilidade contendo a fase CFC, microconstituente eutético Al-Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> com a fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce (A) e  $\tau$  (B)

Conforme visto na Figura 41A, a liga Al-6Mn-4Ce se encontra exatamente na linha entre a fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce e o microconstituente eutético, para esta liga, praticamente só estes dois componentes poderão ser vistos. Entretanto, se a fase ternária presente for a fase  $\tau$ , conforme pode ser visto na Figura 41B, a liga Al-6Mn-4Ce se encontra no meio do triângulo de compatibilidade e, com isso, é esperada a formação tanto do microconstituente quanto de fase CFC, conforme visto nas micrografias da Figura 51.

Outro fato importante de se ressaltado é que algumas dendritas não apresentaram regiões adjacentes com enriquecimento significativo de Al, como pode ser visto na Figura 51. A região adjacente à dendrita apresenta a microestrutura de fase metaestável em matriz eutética, sem Al isolado. Este tipo de microestrutura apareceu ao redor de dendritas pequenas (vide dendrita menor de ~50 micra identificada na figura), nas quais a partição de Al não foi muito grande em termos absolutos, não havendo muito enriquecimento de Al nos arredores para alterar a microestrutura. Nestes casos, provavelmente o eutético do arredor “absorveu” este excesso de Al, o que poderia ocorrer por conta da taxa de resfriamento possibilitar alguma flexibilidade de formação do eutético.

É interessante comparar a morfologia de ambas as fases ternárias: enquanto que a fase  $\tau$  cresce na forma de dendritas extremamente ramificadas, isso não acontece com a fase Al<sub>20</sub>Mn<sub>2</sub>Ce. Esta última cresce de forma facetada. Isto é extremamente relevante para analisar o quão fácil a fase pode crescer:

Fases facetadas têm taxas de crescimento extremamente baixas em comparação com fases de crescimento dendrítico [4]. A fase metaestável por outro lado, possui uma alta taxa de nucleação, o que evidentemente a fase estável não possui, dada a heterogeneidade na formação das dendritas. Portanto, dificilmente a microestrutura de uma amostra contendo a fase estável será tão boa para propriedades mecânicas quanto a da fase metaestável.

A amostra solidificada em cilindro de 4mm de espessura foi analisada por MET para confirmar a natureza das fases formadas. A região na qual a amostra apresentou área fina não coincidiu com a nenhuma região que continha dendritas. Dessa forma, apenas a natureza da fase metaestável e do eutético puderam ser confirmados. A Figura 42 ilustra a microestrutura visualizada por MET e os padrões de difração da fase metaestável e de uma lamela de eutético da fase  $Al_{11}Ce_3$ .

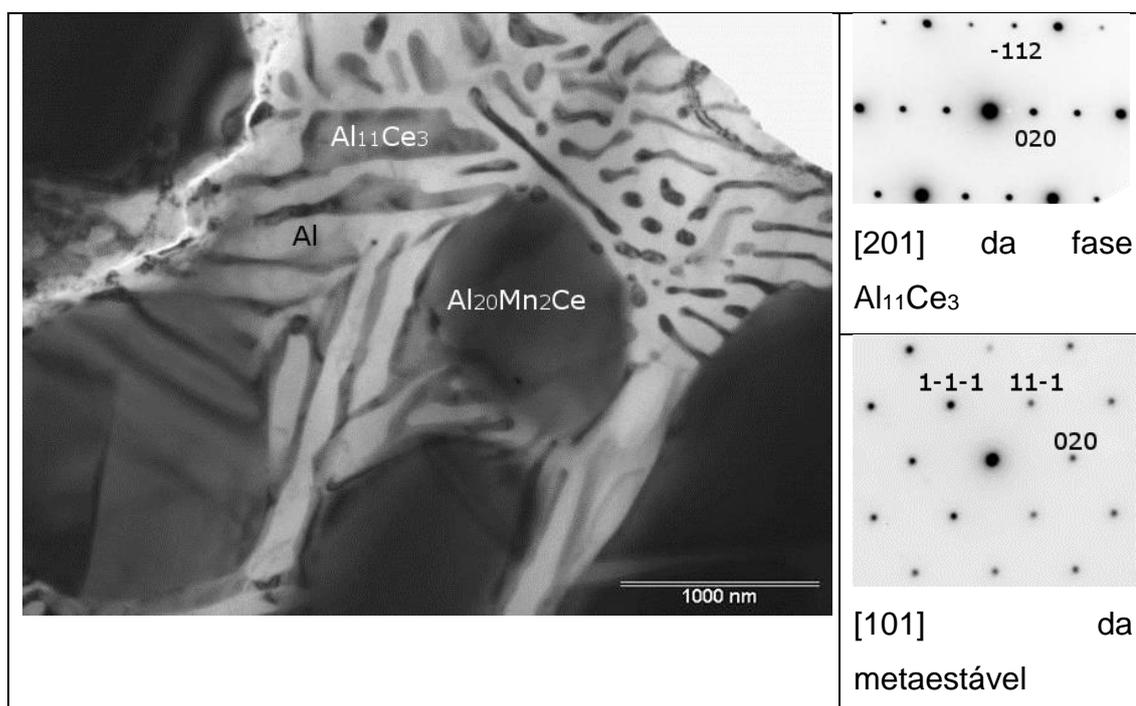
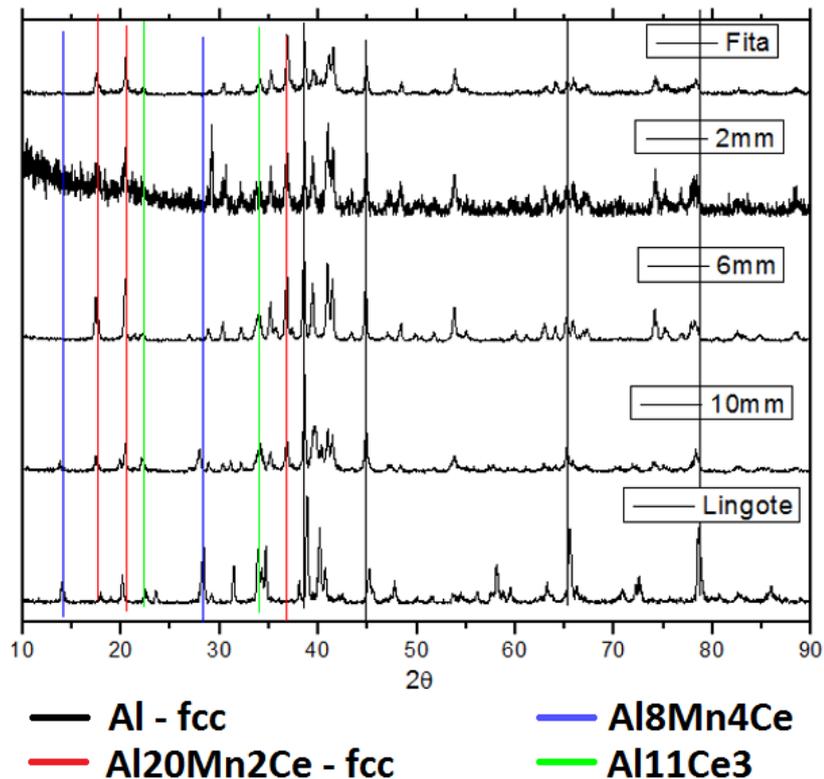


Figura 42 Resultados da análise de MET em amostra cilíndrica de 4mm de diâmetro de composição nominal Al-6Mn-4Ce contendo uma imagem de campo claro e duas difrações de elétrons comprovando a natureza das fases  $Al_{20}Mn_2Ce$  como a fase esférica e  $Al_{11}Ce_3$  como a fase do eutético (juntamente com a fase CFC).

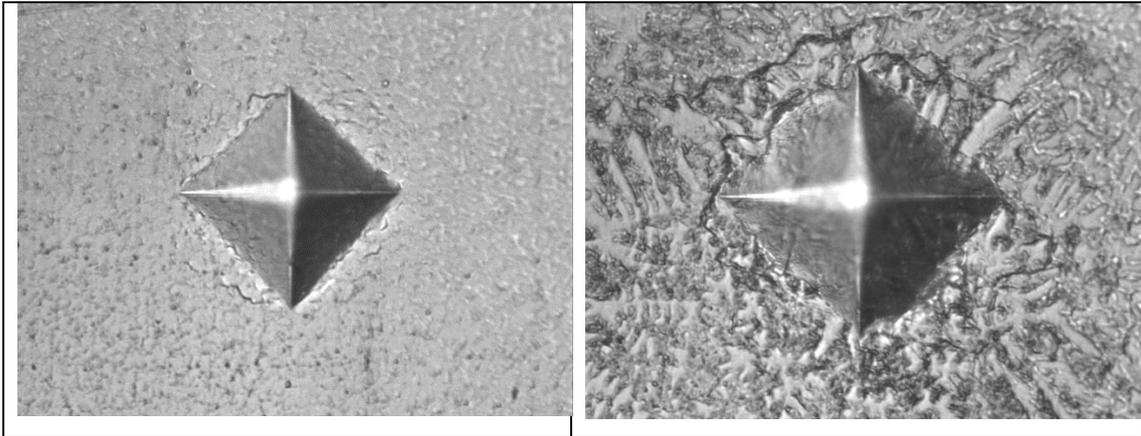
Ao avaliar estas amostras por DRX e comparar com os resultados da fita e do lingote (cuja microestrutura será descrita em detalhes na seção 5.3), conforme pode ser visto na Figura 42, fica claro que ao aumentar a taxa de

resfriamento, a formação da fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  é favorecida em relação à formação da fase  $\tau$ . Tanto o Al como a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  se formam sob qualquer taxa de resfriamento estudada. As linhas coloridas da Figura 42 foram incluídas como para facilitar a visualização da formação das fases mencionadas. Este resultado confirma o que foi visualizado nas análises de microscopia.



*Figura 43 Difratogramas de Raios X das amostras da liga de composição nominal Al-6Mn-4Ce que foram produzidas neste trabalho – os outros picos não indexados são das mesmas 4 fases, não foram indexados para facilitar a visualização da substituição da fase formada em função da taxa de resfriamento*

A dureza desta liga foi medida tanto nas regiões adjacentes às dendritas quanto na região composta de fase ternária metaestável e eutético. Como é possível visualizar pela marca das indentações em ambas as regiões (Figura 55) com a mesma carga. A região adjacente à dendrita é não só menos dura (indentação maior) como mais frágil, o que pode ser visto pelas trincas que se formam atravessando os braços da dendrita. Os resultados de dureza dessa liga serão apresentados na seção de tratamentos térmicos.



*Figura 44 Micrografias ópticas das indentações Vickers feitas nas amostras na forma de cilindros de composição nominal Al-6Mn-4Ce em região composta exclusivamente por fase  $Al_{20}Mn_2Ce$  em matriz eutética (esquerda) e fase  $\tau$  em matriz eutética com fase CFC isolada (direita)*

As microestruturas das amostras de composição Al-12Mn-2Ce apresentaram efeito similar de aumentar a fração da fase estável em prol da metaestável ao se reduzir a taxa de resfriamento. Entretanto, as microestruturas e outras fases presentes foram diferentes. Ao invés de uma matriz eutética, as regiões resfriadas rapidamente continham uma mistura de Al e fase intermetálica do sistema binário Al-Mn. A fase presente variou com a taxa de resfriamento (espessura e posição em relação ao centro do cilindro). Na Figura 45, podem ser vistas diferentes microestruturas encontradas nos cilindros desta liga.

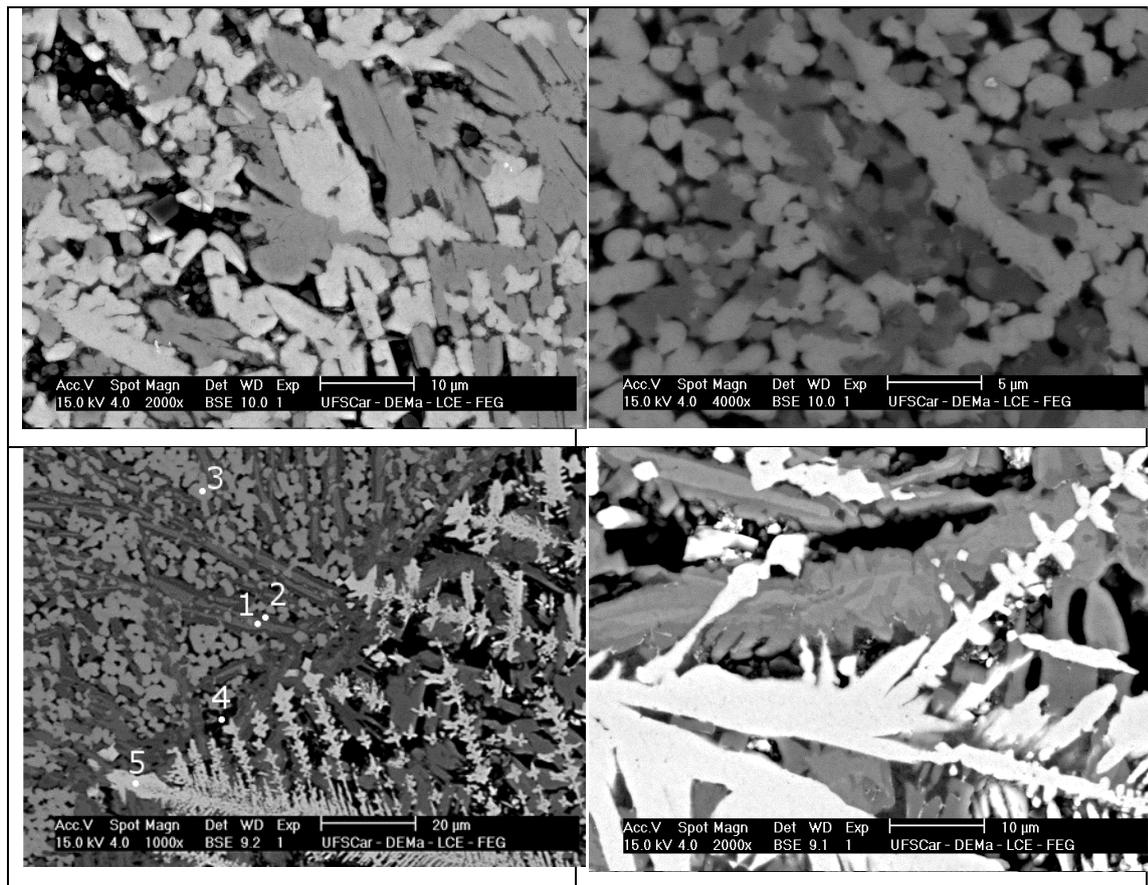


Figura 45 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-12Mn-2Ce

A análise de EDS feita nas diferentes fases conforme identificado na Figura 45 pode ser vista na Tabela 12 abaixo.

Tabela 10 Composição medida por EDS de diferentes regiões em amostra na forma de cilindro da liga Al-12Mn-2Ce (em %at)

Região	Al	Mn	Ce
1	81,1	18,5	0,4
2	89,4	10,4	0,3
3	86,2	9,3	4,6
4	96,5	2,3	1,2
5	79,5	15,3	5,2

Conforme pode ser visto pela análise de MEV, a fase com Ce que se forma sob altas taxas de resfriamento continua a ser a fase metaestável  $Al_{20}Mn_2Ce$ , enquanto que ao reduzir a taxa de resfriamento, grandes dendritas da fase estável  $Al_{10}Mn_2Ce$  começam a dominar. A fase que se forma junto com

Al e com alguma das fases ternárias muito provavelmente é do binário Al-Mn, já que, como pode ser visto na análise de EDS, o teor de Ce nestas fases é muito baixo. Tanto pela imagem quanto pela análise de EDS, é possível perceber que existem duas fases presentes ricas em Mn, uma envolvendo a outra, a fase exterior é mais pobre em Mn que a interior. Este tipo de microestrutura é muito característico de reação peritética, o sistema Al-Mn apresenta várias reações peritéticas entre as quais, esta provavelmente se trata da formação da fase  $Al_6Mn$  em prol da  $Al_4Mn$ , conforme discutido na seção anterior. As análises de EDS confirmam que esta é a reação ocorrendo, isso porque a composição medida da fase interior, que se formou primeiro é próxima à da fase  $Al_4Mn$  que se forma em temperaturas mais altas. A fase  $Al_6Mn$  se forma consumindo esta primeira, formando a microestrutura que pode ser vista nas figuras acima. A composição medida é um pouco mais rica em Al do que a composição estequiométrica prevê, provavelmente por conta da fina espessura da lamela levar a imprecisões na medida quantitativa. Entretanto, a comparação qualitativa aliada aos resultados apresentados na seção anterior fornecem fortes indícios de que esta é a reação que está a ocorrer.

Os padrões de difração de raios X ilustrados na Figura 46 confirmam novamente a formação da fase ternária estável em detrimento da metaestável na medida em que a taxa de resfriamento diminui.

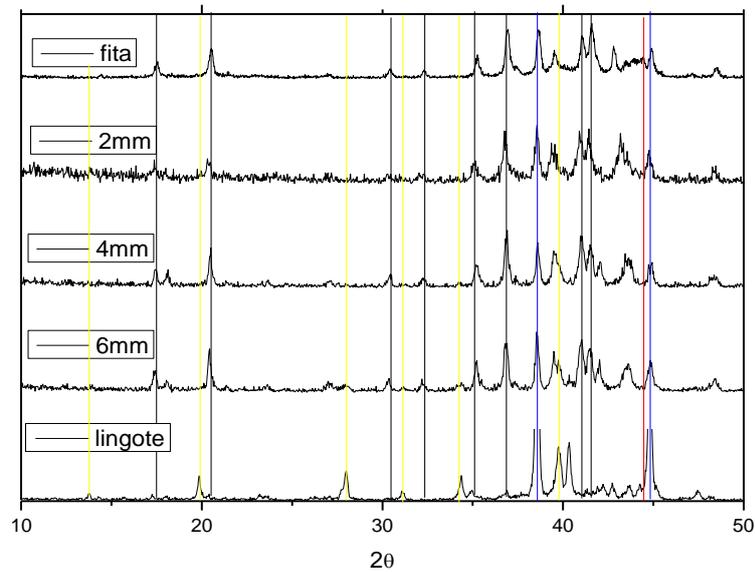


Figura 46 Padrões de Difração de Raios X das diferentes amostras das ligas Al-12Mn-2Ce com a seguinte escala de cores: Preto- ternária meta, amarelo- ternária estável, vermelho QC, azul - alumínio

Foi feita uma análise de MET no cilindro de 4mm de espessura para confirmar que a fase binária Al-Mn presente nestas amostras não era um quasicristal. Como pode ser visto pela Figura 47 abaixo, o padrão de difração de elétrons dessa fase não é aperiódico, trata-se da fase  $\text{Al}_4\text{Mn}$ .

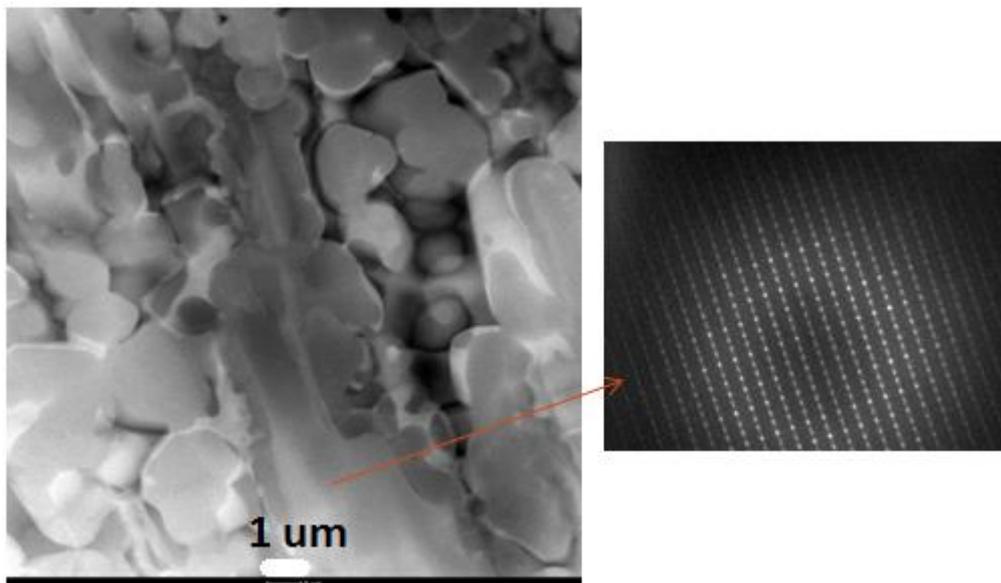


Figura 47 Micrografia de STEM-BF de cilindro de composição Al-12Mn-2Ce mostrando que a fase presente não é um quasicristal

As microestruturas das amostras de composição Al-6Mn-2Ce podem ser vistas através das micrografias de MEV ilustradas na Figura 48 abaixo.

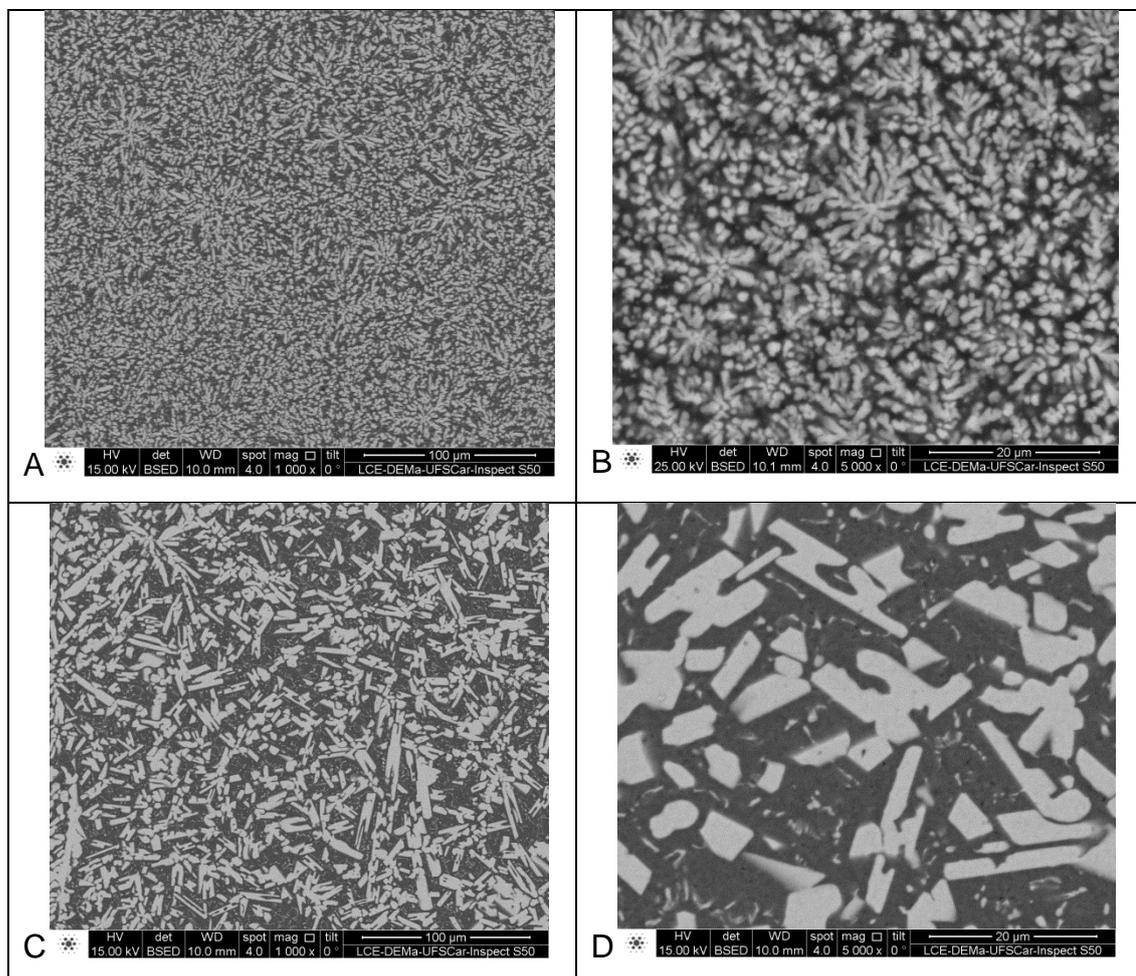


Figura 48 Micrografias de MEV das amostras na forma de cilindros produzidas com a liga de composição nominal Al-6Mn-2Ce com 2mm de diâmetro (a, b) e 8mm (c, d)

Como pode ser visto pela Figura 48 acima, todos os cilindros analisados (até 8mm de espessura) eram compostos por uma fase ternária dispersa em uma matriz de alumínio. Não pode ser encontrada nenhuma dendrita da fase estável em nenhuma das amostras. O principal efeito que pode ser visto ao analisar cilindros mais espessos foi o de menor refino da microestrutura para menores taxas de resfriamento, como pode ser visto ao se comparar as microestruturas apresentadas nas figuras 48b e 489d, ambas nas regiões centrais dos cilindros. Em um mesmo cilindro, pode ser observada a presença de diferentes graus de refino da microestrutura para diferentes distâncias em relação ao centro da amostra, como ilustrado através da micrografia geral da

amostra de 8mm, na Figura 49. Nas figuras acima, fica clara a natureza facetada da fase  $Al_{20}Mn_2Ce$ .

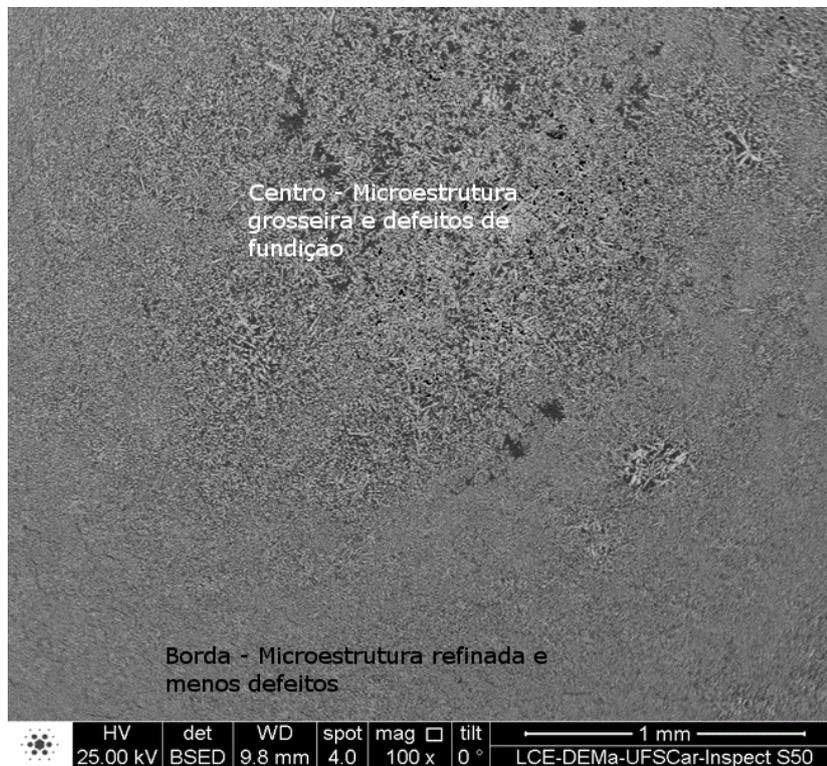


Figura 49 Micrografia da amostra com 8mm de espessura mostrando os diferentes graus de refino da microestrutura para regiões do cilindro

Como pode ser visto, não há a presença de nenhuma dendrita da fase ternária estável (estaria muito mais clara devido ao maior peso atômico médio), mas as fases na região central estão em tamanhos muito menores do que nas bordas.

Para verificar o efeito da taxa de resfriamento (e conseqüentemente o grau de refino dos intermetálicos) na dureza, foram feitas análises comparativas entre as amostras de diversos diâmetros e uma análise do perfil de dureza na amostra de 8mm de diâmetro. Para a comparação das amostras de diferentes diâmetros, as indentações foram todas feitas a uma distância de 0,5mm da borda, com carga aplicada de 500g por 15s. A Figura 50 ilustra graficamente os valores de dureza das amostras em função do diâmetro.

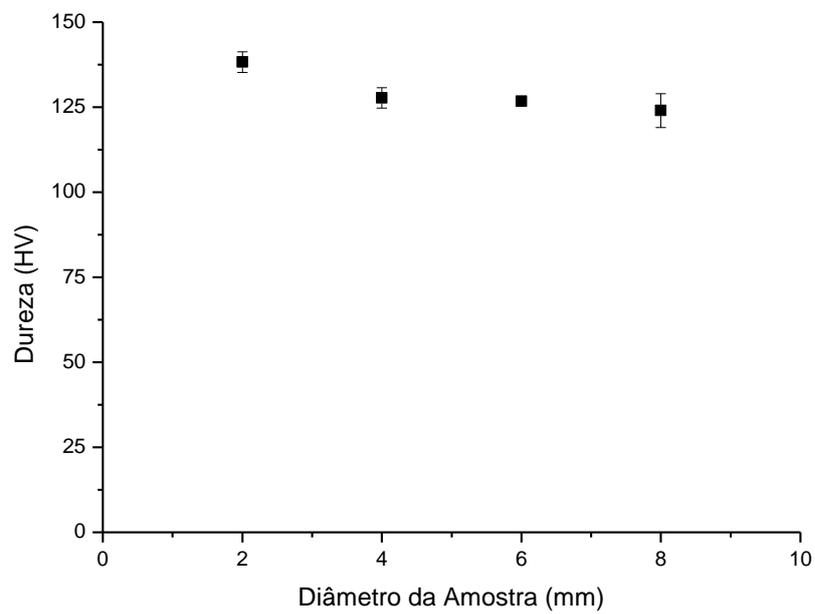


Figura 50 Valores de dureza médios medidos para as amostras da liga Al-6Mn-2Ce de diferentes diâmetros a 0,5mm da superfície

A Figura 51 ilustra graficamente o perfil de dureza da amostra de 8mm.

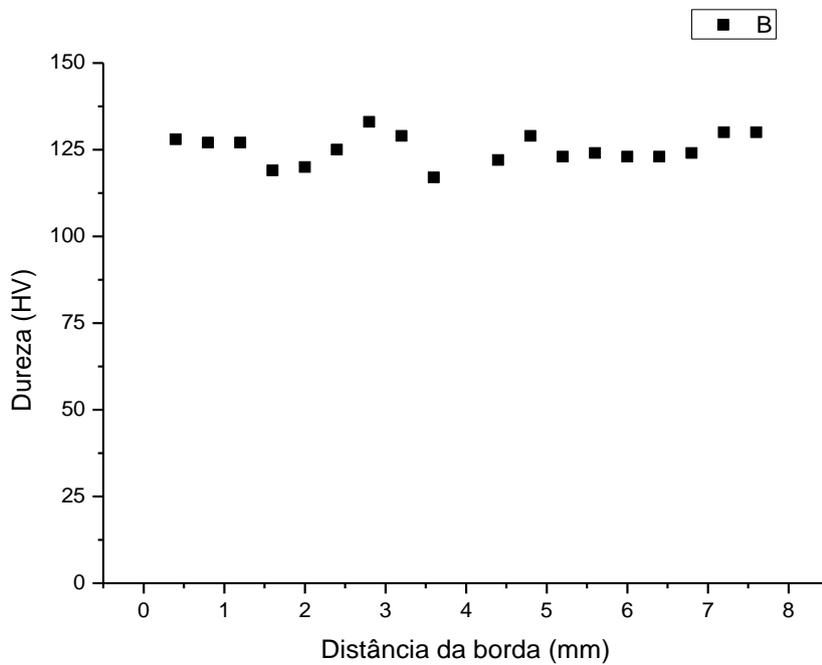


Figura 51 Valores do perfil de dureza medidos na secção transversal de uma amostra da liga Al-6Mn-2Ce de 8mm de diâmetro

Pelas figuras apresentadas acima fica claro que a taxa de resfriamento tem pouco efeito na dureza das amostras. Apesar do gráfico apresentado na Figura 50 apresentar uma leve tendência de diminuição da dureza conforme a espessura das amostras diminui, pode-se notar que este efeito é muito pequeno e que até mesmo as barras de erro das medidas chegam a se interceptar. O perfil de dureza medido na secção transversal da amostra de 8mm também mostra que o desvio padrão das medidas é maior do que as variações por conta de refino da microestrutura. Este perfil de dureza também mostra como os valores variam mais no centro do que nas bordas, exatamente onde existe uma grande quantidade de defeitos de solidificação, como pode ser visto na Figura 49.

Ao comparar as três amostras analisadas aqui, observou-se que as mais promissoras para a produção de amostras com boa resistência mecânica são as de composição nominal Al-6Mn-2Ce e Al-6Mn-4Ce. A liga Al-12Mn-2Ce apresentou uma fração de fase CFC muito pequena o que faz com que esta liga seja extremamente frágil, quebrando-se facilmente ao ser manuseada. Em todos os casos, observou-se a formação da fase ternária  $Al_{20}Mn_2Ce$  em maiores taxas de resfriamento e esta foi sendo gradualmente substituída pela fase  $Al_8Mn_4Ce$ , na medida em que a taxa de resfriamento é reduzida. A liga Al-6Mn-2Ce se mostrou a menos sensível à variação da taxa de resfriamento, no cilindro de 8mm de espessura não pode ser encontrado nenhuma dendrita da fase estável. Assim, esta liga é provavelmente a mais fácil de ser conformada sem o aparecimento da fase estável que, conforme mostrado pelas indentações é indesejável, pois além de reduzir a dureza da amostra, também aumenta sua fragilidade.

### **5.2.2. Amostras com Misch Metal ao invés de Ce**

Para que estas ligas possuam alguma perspectiva de serem aplicadas comercialmente, alternativas mais baratas comparado ao uso de Ce devem ser investigadas dado o alto preço desta matéria prima. Conforme explicado, Misch Metal (Mm) é uma mistura de terras raras, em especial Ce e La que possui custo significativamente inferior ao do Ce puro. Esta mistura é comumente utilizada em

processos de aciaria de desoxidação e, portanto, possui uma rede de fornecimento global muito bem estabelecida. Como o Ce e La são metais com propriedades muito similares e esta mistura já foi utilizada por Jun *et al.* em um trabalho anterior [85], gerando uma microestrutura similar à reportada na seção anterior para a liga Al-6Mn-4Ce, foi testada a conformação de cilindros escalonados com Misch Metal na composição Al-6Mn-4Ce e as microestruturas e temperaturas de transformação de fases foram comparadas.

Foi feita uma análise de fluorescência de raios-X (FRX) para estimar a composição do Misch-Metal usado. O resultado pode ser visto na Tabela 13 abaixo.

*Tabela 11 Valores de composição medidos do Misch Metal utilizado medidos por FRX (em %at)*

	Ce	La	Si	Nd	Pr	Outros	Total
Medida FRX	71,83	24,87	0,53	-	-	2,79	100

Os valores medidos apontam que o Misch Metal usado é relativamente puro e rico em Ce. Para os cálculos de conversão de % atômica em peso para a preparação dos lingotes, foi utilizada a proporção 74% Ce com 26% de La (medidas foram normalizadas pelo teor de Ce e La).

Na Figura 52 abaixo, estão comparadas as microestruturas formadas nos cilindros de 2mm e 4mm de espessura das amostras com Ce e Mm.

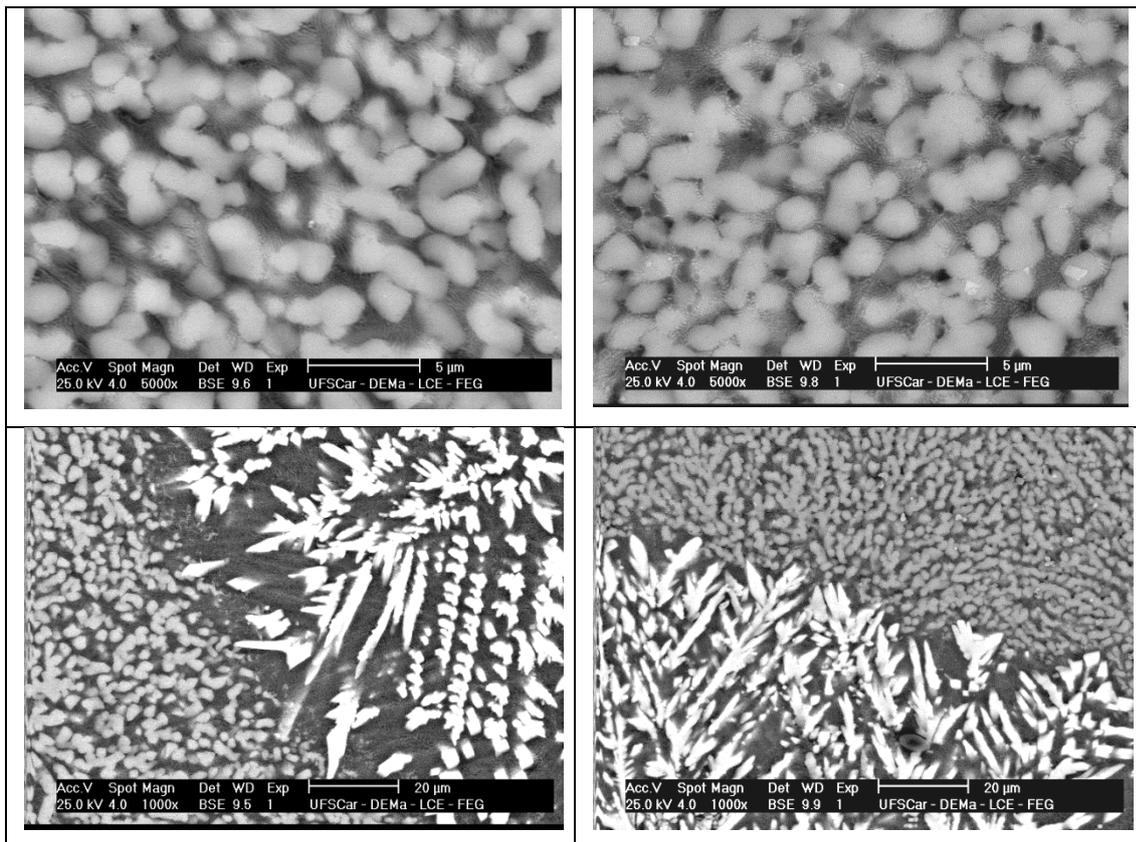


Figura 52 Micrografias de MEV comparando as amostras produzidas com Ce (esquerda) e Misch Metal (direita)

Conforme pode ser visto nas micrografias acima, as microestruturas formadas foram muito similares. Em ambos os casos, algumas regiões compostas por fase ternária metaestável em matriz eutética foram encontrados, dendritas da fase estável também puderam ser encontradas nas regiões de menor taxa de resfriamento. A microestrutura dos lingotes também foi similar, de forma que em ambos os casos, dendritas de fase ternária puderam ser vistas em matriz eutética e um pouco de fase CFC, como pode ser visto na Figura 53 abaixo. Os resultados completos da caracterização dos lingotes desta liga com Ce serão apresentados na seção 5.3.1.

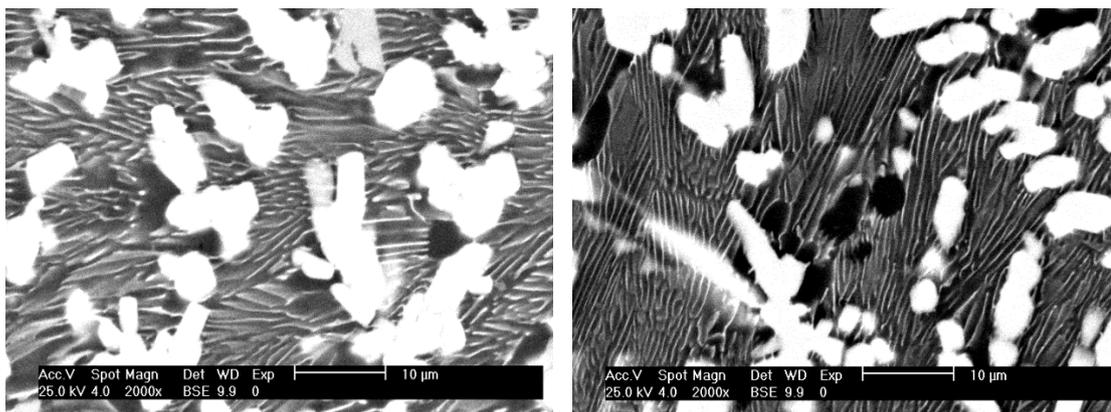


Figura 53 Lingotes produzidos no forno arc-melter das composições com Ce (esquerda) e Misch Metal (direita)

O termograma da liga produzida com Misch Metal pode ser visto na Figura 54 abaixo. O difratograma é muito similar ao da liga com Ce (seção 5.3.1), a temperatura da reação invariante desta liga ( $L + \tau > Al + Al_{11}Ce_3$ ) é de  $438^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $2^\circ\text{C}$  inferior ao medido da liga com Ce. Já a temperatura *liquidus* aparentemente se manteve a mesma ( $915^\circ\text{C}$ ) em ambas as amostras. Considerando a proximidade das temperaturas medidas, é possível afirmar que estes são muito similares.

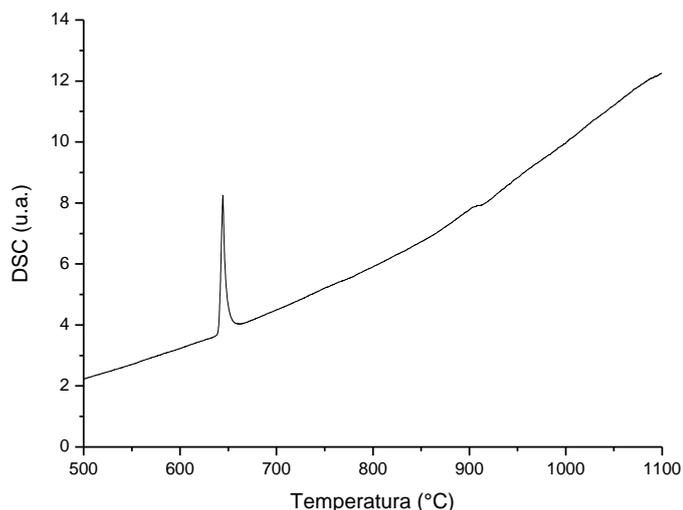


Figura 54 Termograma de DSC da liga Al-6Mn-4Mm

Todos os resultados aqui apresentados forneceram indícios de que a substituição de Ce por Mm não tem praticamente nenhuma influência no comportamento de solidificação de ligas com a composição Al-6Mn-4Ce e que o

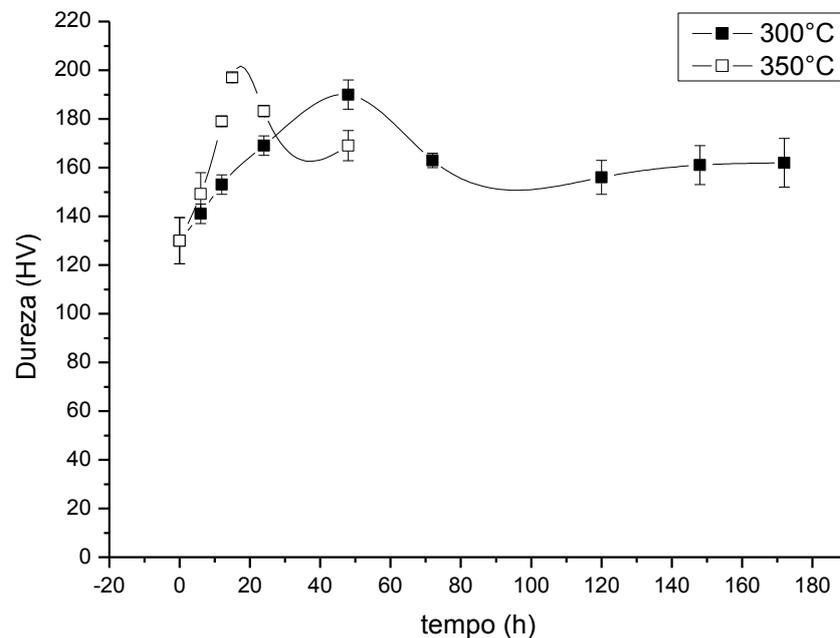
Mn pode ser usado como alternativa economicamente mais viável para a produção desta liga. Justificando o uso de Mn na produção do recobrimento apresentado na seção 5.1.3.

### **5.2.3. Estabilidade térmica das Microestruturas Formadas**

#### **5.2.3.1. Curvas de Dureza e Características Microestruturais Decorrentes da Decomposição da Microestrutura de Solidificação**

As ligas de composição nominal Al-6Mn-2Ce, Al-6Mn-4Ce e Al-12Mn-2Ce foram também estudadas quanto a estabilidade térmica das microestruturas formadas. A temperatura utilizada para o estudo foi 350°C, baseado no estudo feito por Gordillo *et al.* [86], no qual uma liga de composição similar à primeira, Al-5Mn-2Ce, foi produzida por extrusão a quente de um pó atomizado, a liga Al-6Mn-2Ce também teve sua estabilidade térmica estudada na temperatura de 300°C. Conforme mencionado anteriormente, as amostras produzidas neste trabalho para estudo da estabilidade térmica foram produzidas por coquilhamento em molde de cobre em barras cilíndricas de 3mm de diâmetro.

A dureza das amostras da composição Al-6Mn-2Ce foi medida em função do tempo de tratamento térmico, a curva ilustrada na Figura 55 abaixo revela a variação da dureza com o tempo de tratamento nas temperaturas de 300 e 350°C.



*Figura 55 Curvas de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas temperaturas de 300 e 350°C*

As curvas de dureza da liga Al-6Mn-2Ce revelam um aumento de dureza nas primeiras horas de tratamento térmico e, depois de um máximo, em aproximadamente 15hs para as amostras tratadas a 350°C, a dureza começa a cair. Neste ponto de máximo, a liga tem a dureza aumentada em aproximadamente 50HV, 33% da dureza inicial da amostra, um valor consideravelmente alto para ligas de alumínio. Este comportamento foi diferente do resultado obtido por Gordillo e colaboradores [86] para seus diferentes tratamentos térmicos, no qual a dureza subiu monotonicamente com o tempo de tratamento térmico. A curva obtida neste trabalho é muito similar a curvas de amostras que sofrem endurecimento por precipitação, as análises de microscopia foram feitas para explicar este comportamento encontrado.

As micrografias das amostras da liga de composição nominal Al-6Mn-2Ce tratadas a 350°C podem ser vistas na Figura 56 para todos os tempos utilizados no tratamento térmico.

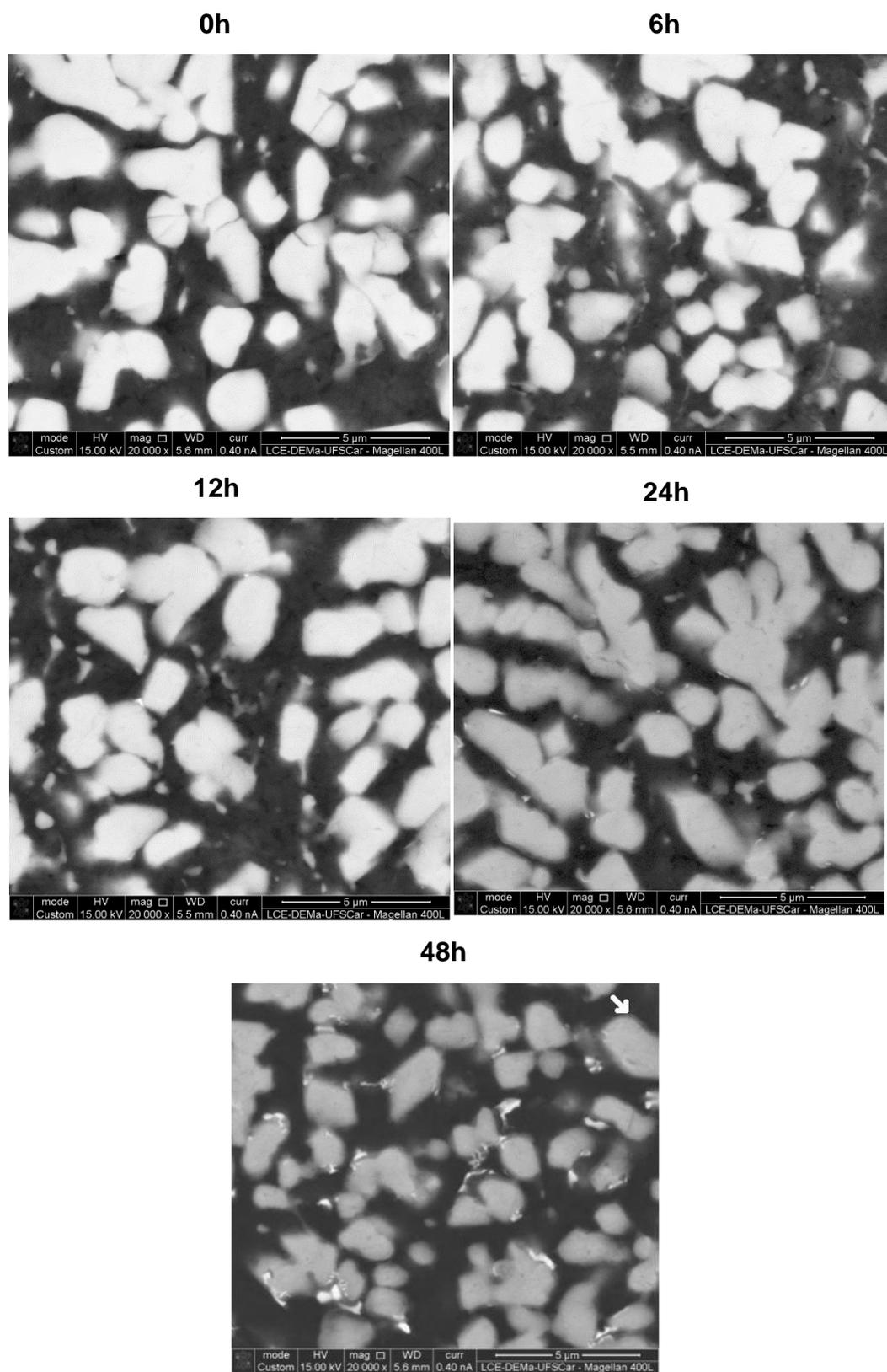


Figura 56 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0 a 48h a 350°C

Conforme pode ser visto na figura acima, a microestrutura das amostras desta composição aparentemente pouco sofreu com a temperatura. Uma fase de maior peso atômico (mais clara) foi surgindo ao redor da fase ternária metaestável, mas mesmo após 48hs a 350°C sua fração volumétrica continuou a ser relativamente baixa. Ao redor dos grãos da fase metaestável começa a aparecer uma fina camada de peso atômico intermediário, como pode ser visto na região indicada pelas setas na micrografia da amostra tratada por 48hs. Na tentativa de se caracterizar a fase formada e sua fração volumétrica, análises de DRX foram feitas nestas amostras para os tempos de 0, 12 e 48hs, conforme pode ser visualizado na Figura 57 abaixo.

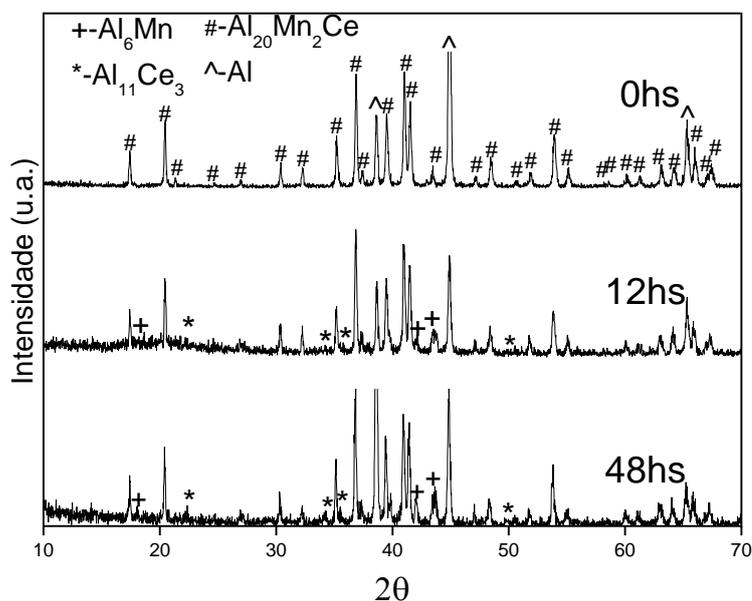


Figura 57 Difratogramas de DRX das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0, 12 e 48h a 350°C

Os três padrões são muito similares, entretanto, reflexões com intensidades relativas baixas começam a aparecer na posição das reflexões referentes à fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , conforme pode ser visto na figura. As reflexões das fases inicialmente presentes, a fase ternária metaestável  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  e a fase Al-alfa, continuam presentes nas amostras tratadas até 48hs, seus picos não foram indexados somente na amostra sem tratamento térmico para destacar a presença das fases que apareceram com o tratamento térmico.

Diferentemente do caso da liga estudada por Gordillo *et al.* [86], a fase ternária metaestável se manteve presente nas amostras após várias horas de tratamento térmico a 350°C. A composição das ligas deste trabalho e da literatura não é muito diferente, consequentemente isto não deve ser a causa da diferença de resultados encontrados. Este trabalho de Gordillo envolveu uma etapa de processamento termomecânico, que é a extrusão do pó a 310°C com uma quantidade considerável de deformação (foi utilizada uma razão de 12:1). Uma vez que no presente trabalho foram produzidas amostras por solidificação, não houve nenhum passo de deformação. Assim, as amostras eram inicialmente diferentes, enquanto que nas ligas produzidas neste trabalho apenas as duas fases mencionadas estavam presentes nas amostras. No caso do estudo de Gordillo, nas amostras, as fases  $Al_6Mn$ ,  $Al_{12}Mn$  e  $Al_{11}Ce_3$  também estavam presentes e a microestrutura e dispersão destas fases também era diferente. No trabalho deste grupo, foram publicadas as duas curvas apresentadas na Figura 58 abaixo.

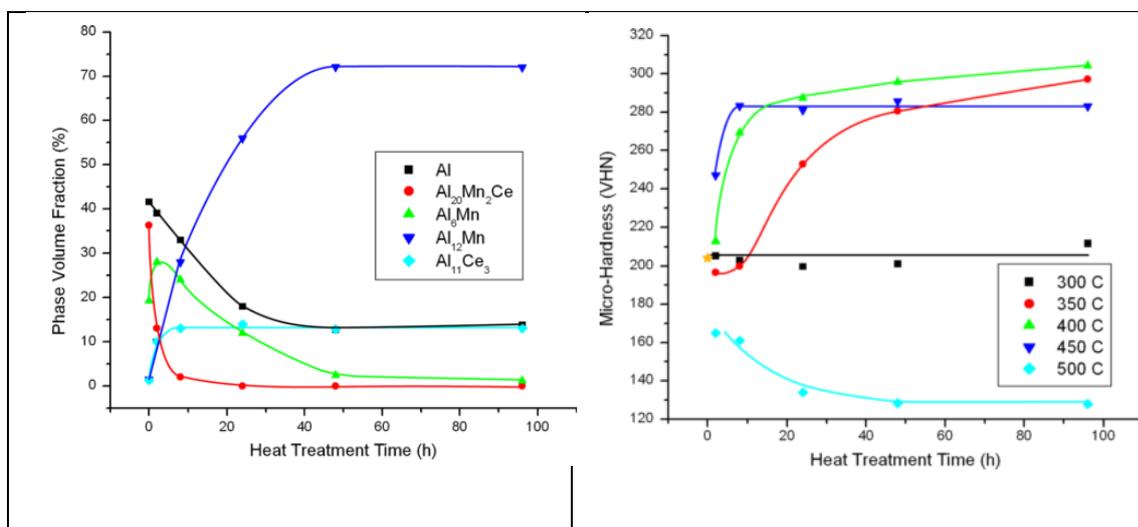


Figura 58 Curvas de dureza reportadas por Gordillo *et al.* [86] para a liga Al-5Mn-2Ce mostrando a evolução da fração de cada fase presente em suas amostras em função do tempo em tratamentos térmicos a 350°C (esquerda) e curvas de dureza em amostras desta composição para diferentes temperaturas de tratamento térmico (direita)

Como pode ser visto nas curvas acima, a fração da fase  $Al_{12}Mn$  subiu muito com o tempo e após 40 horas de tratamento térmico, dominava a amostra. Esta mudança microestrutural gerou uma grande variação na dureza, como pode ser visto na Figura 58b. Os resultados sugerem que na condição de equilíbrio, a

350°C, as fases que estariam em equilíbrio são a  $\text{Al}_{12}\text{Mn}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e Al. Estas três fases formam um triângulo de compatibilidade no qual a composição Al-6Mn-2Ce também está incluída, ou seja, para ambas as ligas as fases em equilíbrio devem ser as mesmas para esta temperatura. Entretanto, como os resultados deste trabalho mostraram, o desenvolvimento microestrutural para as amostras coquilhadas foi completamente diferente. Para esclarecer todas estas diferenças encontradas entre os dois trabalhos, foram feitas análises no MET das amostras tratadas por 12 e 48hs a 350°C, além da amostra sem tratamento térmico. A Figura 59 ilustra as micrografias gerais de STEM campo claro e escuro (detector anelar) das amostras nas três condições.

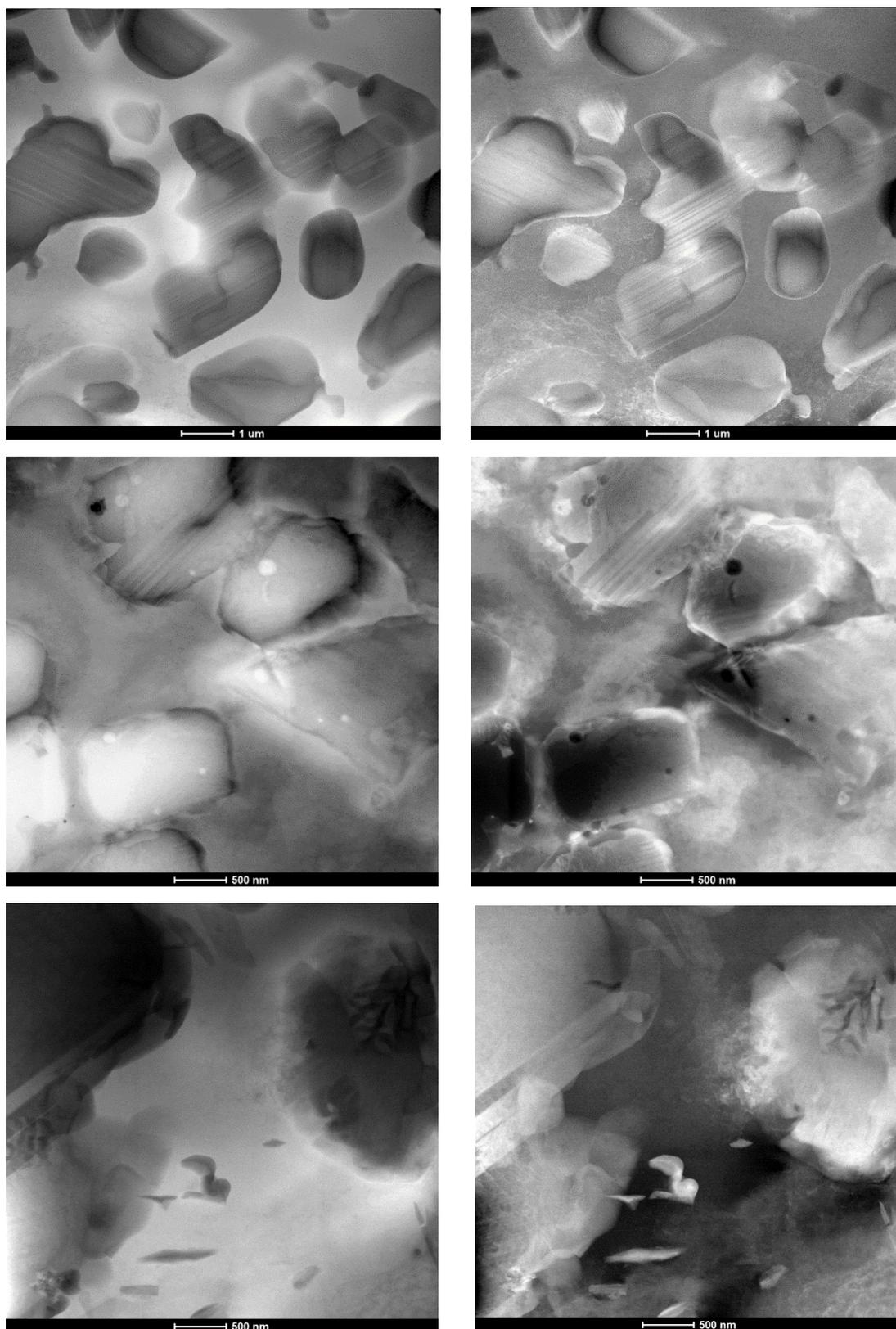


Figura 59 Imagens de STEM-BF (direita) e DF (esquerda) das amostras de composição Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por 0h (1ª coluna), 12h (2ª coluna) e 48h (3ª coluna).

Pela figura acima, pode-se ver que a amostra inicialmente é composta somente pela fase ternária metaestável e uma matriz de Al. A natureza de ambas as fases foi confirmada por difração de elétrons e EDS (não mostrado aqui). Diferente do visualizado em MEV, as amostras tratadas por 12 e 48 horas exibiram microestruturas muito diferentes sob as maiores magnificações do MET. As matrizes apresentam fases nanométricas precipitadas, além disso, nestas amostras também podem ser vistos grãos da fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ , e dentro deles a fase de maior peso atômico, presente nas micrografias de MEV, seu tamanho e formato muda consideravelmente da amostra tratada por 12 e 48hs. Na Figura 60, as matrizes das três amostras podem ser vistas sob uma maior magnificação. Um padrão de nanodifração indexado como o eixo de zona [112] da fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$  tirado de um dos precipitados da amostra tratada por 48hs também pode ser visto.

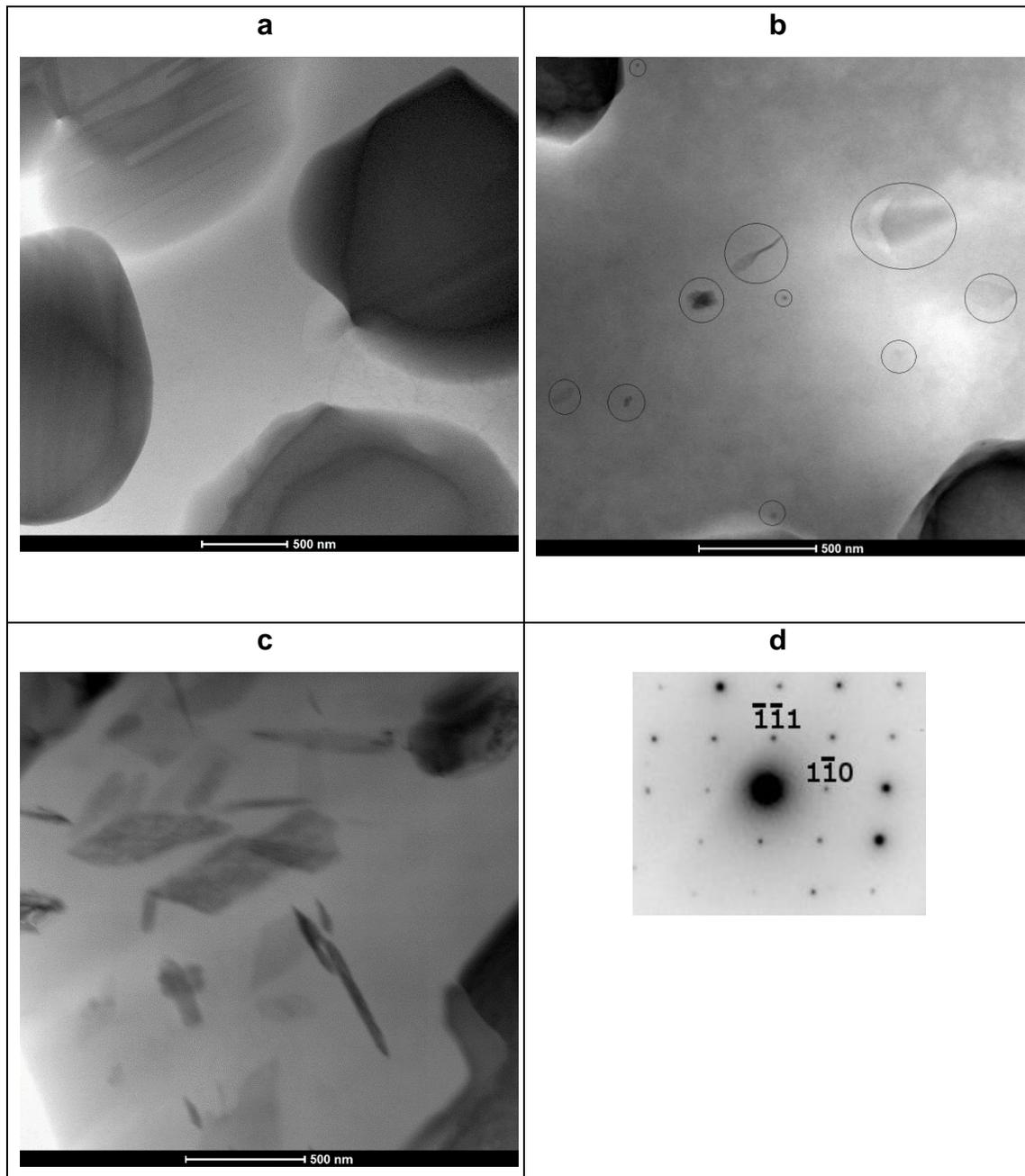


Figura 60 Imagens de STEM-BF da matriz da amostra da liga Al-6Mn-2Ce tratada termicamente a 350°C por 0h (a), 12h (b), 48h (c) e padrão de difração de um dos precipitados, fase  $Al_6Mn$  no eixo de zona [112]

Conforme a imagem revela, diversos grãos da fase  $Al_6Mn$  estão presentes na matriz de Al. Na amostra tratada por 12hs eles estão em tamanho muito menor, mas estão presentes em grande quantidade, conforme pode ser visto nas regiões indicadas. Esta fase se apresenta na morfologia de placas com diferentes orientações e suas dimensões são relativamente grandes na amostra

tratada por 48. A quantidade de Mn foi medida na matriz das três condições por EDS, o resultado da quantificação está apresentado na Tabela 14.

*Tabela 12 Medidas de EDS do teor de Mn na matriz das amostras tratadas termicamente a 350°C por diferentes tempos (em %at)*

Amostra	0hs	12hs	48hs
Teor de Mn na Matriz(%at)	1,6	0,9	0,0

A presença desta fase na matriz de Al explica a curva de dureza mostrada no início desta seção (Figura 66). O que está havendo é o endurecimento das amostras por precipitação da fase intermetálica  $Al_6Mn$ . Inicialmente existe uma quantidade de Mn retido em solução sólida metaestável na fase CFC, na condição de 12hs de tratamento térmico uma certa quantidade de Mn já formou precipitados nanométricos de  $Al_6Mn$ , mas ainda existe uma quantidade de Mn detectável na matriz. Na amostra tratada por 48hs, os precipitados já estão grandes, uma vez que como a curva de dureza revela, as amostras já estão em uma condição superenvelhecida e não pode ser detectado nenhum teor residual de Mn na matriz. O Mn fica retido metaestavelmente na fase por conta da relativamente alta taxa de resfriamento imposta durante a solidificação, e com o tratamento térmico ocorre a precipitação da fase intermetálica endurecendo a amostra nas primeiras horas de tratamento térmico. Enquanto os precipitados estão finos, na medida em que vão crescendo, sua eficiência como agente endurecedor cai e a dureza da amostra volta a cair.

Ao examinar sob uma maior magnificação a interface entre a fase metaestável e a matriz de Al com os precipitados, pode-se perceber que existe uma camada de outra fase as separando. Nas micrografias de campo claro apresentadas na Figura 61 isto fica claro. No canto direito superior pode ser visto o padrão de difração indexado correspondente ao eixo de zona [311] da fase  $Al_6Mn$ .

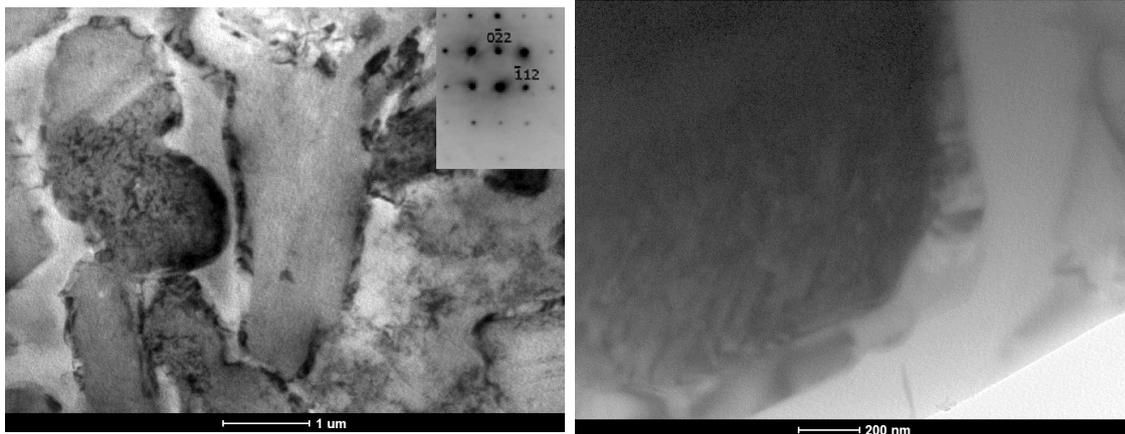


Figura 61 Imagens de campo claro (BF) da camada de  $Al_6Mn$  que se forma ao redor da fase ternária nas amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por 12h (esquerda) e 48h (direita)

Ao comparar a espessura da fase  $Al_6Mn$  nas duas amostras, pode-se ver que a espessura na amostra tratada por 12hs é cerca de 100 micra enquanto que na amostra tratada por 48hs a espessura é da ordem de 150 micra. Esta medida serve de indício para mostrar que rapidamente é formada uma “capa” da fase  $Al_6Mn$  envolvendo a fase  $Al_{20}Mn_2Ce$ . Depois de formada, sua espessura não sofre uma grande variação com o tempo por necessitar que difusão de Al e Mn ocorra através desta. Portanto, a fase metaestável provavelmente irá continuar presente na amostra mesmo em amostras tratados por tempos muito mais longos a  $350^{\circ}C$ .

Na tabela abaixo estão apresentados os valores da quantificação dos espectros de EDS das fases analisadas na amostra tratada por 48hs.

Tabela 13 Composição medida por EDS de diferentes regiões em amostra da liga Al-6Mn-2Ce tratada termicamente por 48h a  $350^{\circ}C$  (em %at)

	Matriz	Fase “Borda”	Precipitados	Fase de Maior Peso Atômico
Al	100	88,11	91,60	77,46
Mn	-	11,88	8,40	3,89
Ce	-	-	-	18,63

A fase de maior peso atômico vista nas micrografias de MEV (Figura 56), cuja composição química aproximada foi apresentada na tabela como fase “Enrugada” por conta de sua morfologia, também foi caracterizada por difração

de elétrons. Com esta análise, confirmou-se a sua natureza como sendo a fase  $Al_{11}Ce_3$ , fase que também estava presente no difratograma de raios-X desta amostra. A Figura 62 abaixo mostra um “resumo” de todas as fases identificadas nesta amostra, além da matriz de Al, com respectivos padrões de difração de cada uma delas.

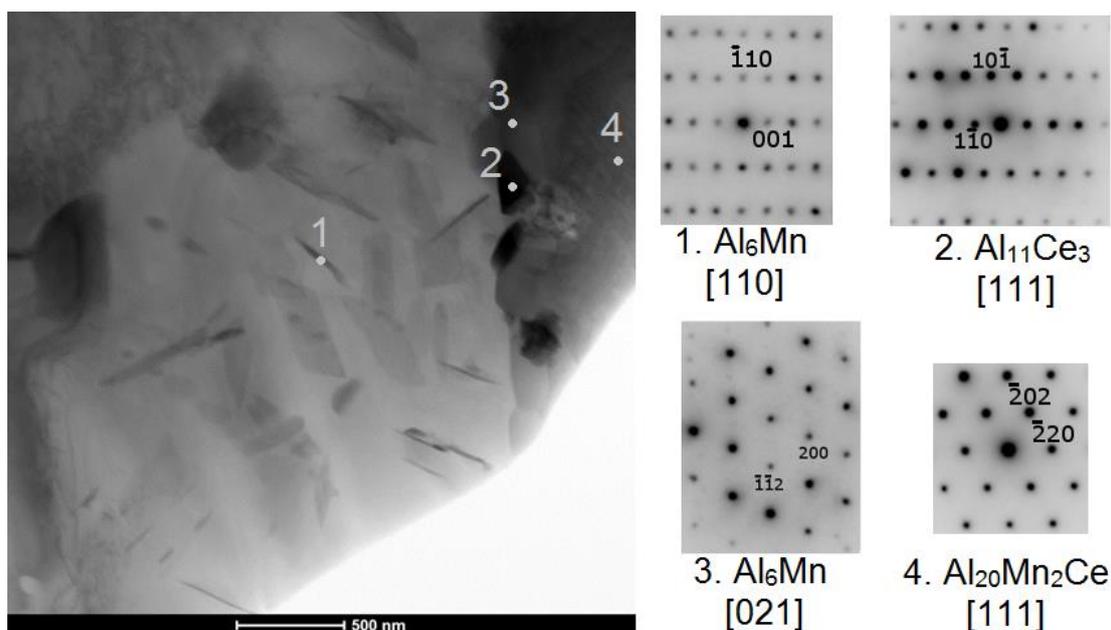
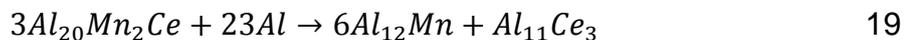


Figura 62 Imagem de STEM-BF da amostra tratada termicamente a 350°C por 48h com padrões de difração de 4 diferentes regiões, resumindo as fases presentes nesta amostra

Assim, a reação que ocorre nestas ligas para a decomposição da fase metaestável é:



Enquanto que a reação proposta no trabalho de Gordillo e colaboradores [86] foi:



Ao comparar as duas equações, a principal diferença é a fase binária Al-Mn formada. Enquanto que neste trabalho a fase  $Al_6Mn$  se formou, no trabalho da literatura houve a formação da fase  $Al_{12}Mn$ . Termodinamicamente, a formação da fase  $Al_{12}Mn$  deve ser esperada uma vez que no diagrama binário esta é a fase estável abaixo de 511°C [98]. Como não há nenhum teor de Ce detectável nem na matriz de Al e nem nas fases binárias Al-Mn, a sua presença não deve interferir a estabilidade das fases  $Al_6Mn$  e  $Al_{12}Mn$ . Entretanto, conforme

reportado por Schaefer et al. [99], a formação da fase  $Al_{12}Mn$  é muito difícil a partir da reação peritetóide envolvendo Al e  $Al_6Mn$ ; a  $400^\circ C$  a reação entre estas duas fases demorou mais de 24 horas para começar e mais de 1000 horas para se completar no binário Al-Mn.

A etapa de processamento termomecânico a  $310^\circ C$  realizada por Gordillo levou a formação de grãos da fase  $Al_{12}Mn$ . Assim, esta fase apareceu nestas amostras quando aquecidas a uma temperatura relativamente baixa (comparada aos  $350-400^\circ C$  usados neste trabalho e no de Schaefer), mas que contou com uma etapa de deformação mecânica. Pelas micrografias publicadas por Gordillo esta fase se apresentou em uma forma muito refinada (grãos de 50nm). Dado que esta fase não se formou neste trabalho mesmo após 48hs a  $350^\circ C$ , acredita-se que a formação desta fase no trabalho de Gordillo só foi possível, pois houve uma etapa de deformação a quente. Esta etapa, por nuclear finos grãos da fase estável, “quebrou” a barreira de nucleação da fase  $Al_{12}Mn$  acelerando muito a transformação peritetóide e conseqüentemente aumentou o teor da fase  $Al_{12}Mn$  em tempos muito menores. No trabalho publicado por eles não há nenhum indício de que a fase  $Al_{12}Mn$  se forme lacrando a fase ternária metaestável, o que foi o motivo encontrado neste trabalho para reter a fase ternária metaestável por tanto tempo.

Neste trabalho, inicialmente não havia nenhuma fase binária presente nas amostras. As fases  $Al_6Mn$  e  $Al_{11}Ce_3$  apareceram após algumas horas de tratamento térmico; A  $Al_6Mn$  apareceu em duas morfologias diferentes: na forma de precipitados na fase Al-alfa e na interface entre a fase ternária e o Al-alfa. Em ambos os casos, essa fase se formou ao invés da  $Al_{12}Mn$ , provavelmente por uma questão cinética, por esta fase ser de mais fácil formação.

A natureza dos precipitados finos de  $Al_6Mn$  na matriz de Al foi investigada mais a fundo por MET. Nenhuma relação de orientação simples foi encontrada entre os precipitados e a matriz. Entretanto, fica claro pela Figura 63a que o eixo de zona [110] de um precipitado  $Al_6Mn$  é quase paralelo ao eixo de zona  $\langle 211 \rangle$  da matriz de Al, isto é, ele está a aproximadamente  $3.5^\circ$  de diferença, próximo ao eixo de zona [7 6 12]. Como pode ser visto, os planos 111 do Al CFC são praticamente paralelos aos planos 001 do precipitado  $Al_6Mn$ . O plano de hábito

dos precipitados foi determinado como sendo o  $\{111\}$  da matriz CFC. A imagem de campo escuro mostrada na Figura 63b foi obtida utilizando a reflexão 002 do precipitado e confirma que um grupo de precipitados compartilham a mesma relação de orientação com a matriz.

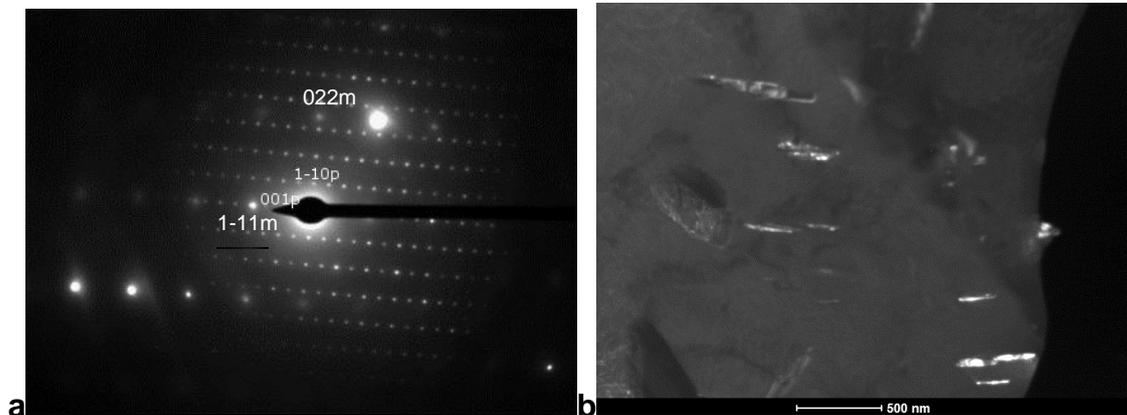


Figura 63 SADP de um precipitado e da matriz CFC (a) onde o índice m corresponde a “matriz” e p a “precipitado”, a reflexão 001 do precipitado está presente por difração dupla. Imagem de campo escuro (DF) usando a reflexão 002 do precipitado mostrando diversos outros com a mesma orientação (b)

Esta relação de orientação entre os precipitados de  $\text{Al}_6\text{Mn}$  e a matriz de Al foi estudada por diversos outros pesquisadores [100]–[102] e aparentemente há muita controvérsia em suas publicações. Todos eles tratam da precipitação deste intermetálico na matriz de Al, entretanto, as ligas que cada um estuda é diferente uma das outras e da produzida neste trabalho. A relação de orientação mostrada na figura acima não pode ser explicada por nenhuma das publicadas anteriormente na literatura e uma análise mais aprofundada sobre a cristalografia da precipitação nestas ligas é necessária para esclarecer esta discrepância. Por outro lado, o plano de hábito identificado nestes estudos anteriores está de acordo com o identificado neste estudo [100].

A matriz ao redor dos precipitados também foi analisada e observou-se uma concentração significativa de discordâncias próximas aos vértices das placas dos precipitados, exatamente na região onde se espera encontrar maiores tensões em precipitados deste formato (Figura 64).

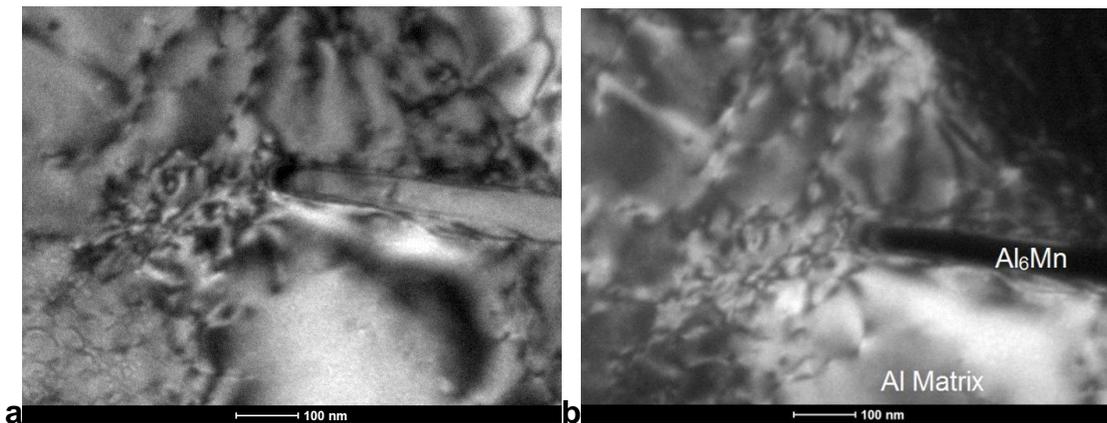


Figura 64 Imagens de BF e DF da matriz ao redor de um precipitado de  $Al_6Mn$  mostrando a existência e localização de discordâncias ao redor do precipitado

As amostras tratadas termicamente a  $300^\circ C$  também foram caracterizadas, mas somente por MEV, já que o principal intuito de sua produção era a fabricação de amostras na forma de cilindros para os ensaios de compressão, que serão apresentados na próxima seção. Assim, aqui só será apresentada a micrografia da amostra tratada por 172 horas a  $300^\circ C$ , na Figura 65 abaixo.

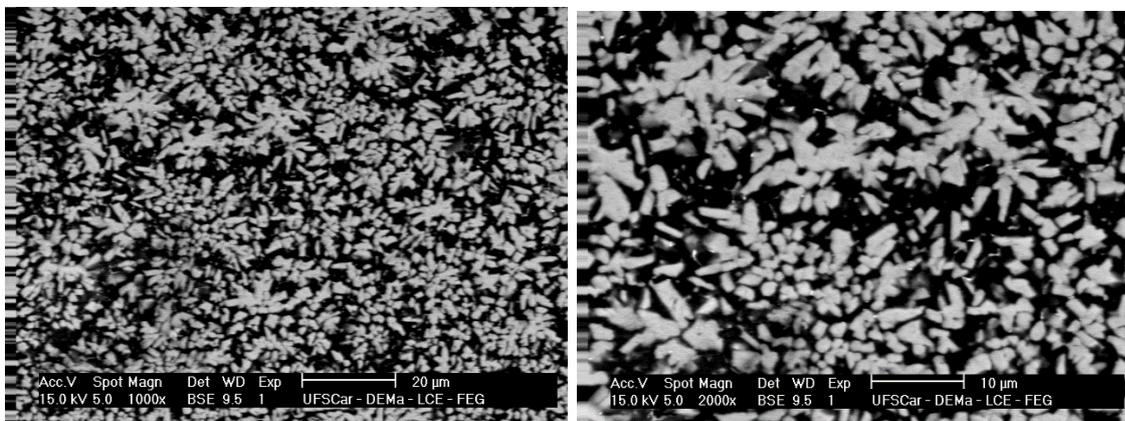
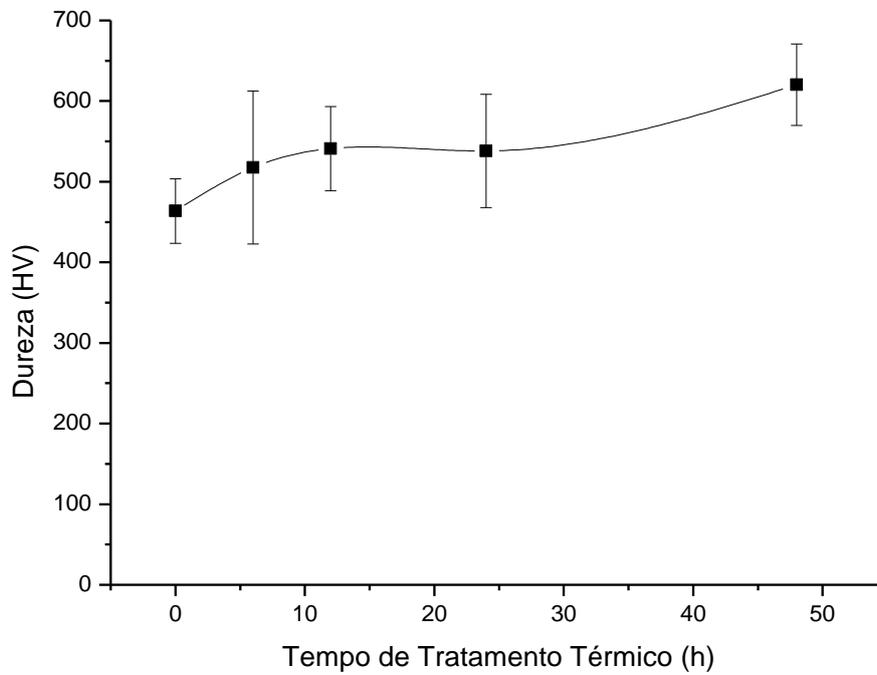


Figura 65 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-6Mn-2Ce tratadas termicamente por um tempo de 172h a  $300^\circ C$

Na figura acima, pode-se perceber a quantidade bem pequena de pontos claros, da fase  $Al_{11}Ce_3$ , presentes na microestrutura desta amostra, sugerindo que muito pouco da fase  $Al_{20}Mn_2Ce$  se decompôs.

O estudo da estabilidade térmica das outras duas composições foi menos detalhado. Começando pela liga de composição nominal Al-12Mn-2Ce: amostras desta liga, como mostrado na seção sobre as amostras coquilhadas, são consideravelmente mais heterogêneas do que as outras duas. A curva de dureza

destas amostras apresentada na Figura 66 expressa bem esta heterogeneidade por meio do alto desvio padrão das medidas.



*Figura 66 Curvas de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-12Mn-2Ce na temperatura de 350°C*

O alto desvio padrão impossibilita a determinação exata da curva de dureza, somente deixa a impressão de que a dureza aumenta com o tempo de tratamento térmico. As amostras desta composição possuem altos valores de dureza, comparáveis a aços temperados e revenidos. Entretanto, as amostras desta liga são extremamente frágeis, as amostras facilmente se quebram com manuseio e corte. Isto ocorre, pois as amostras desta composição possuem teores muito baixos de Al, que confere ductilidade à liga; as micrografias de MEV das amostras apresentadas na Figura 67 ilustram o quanto este teor de Al (fase preta) é baixo.

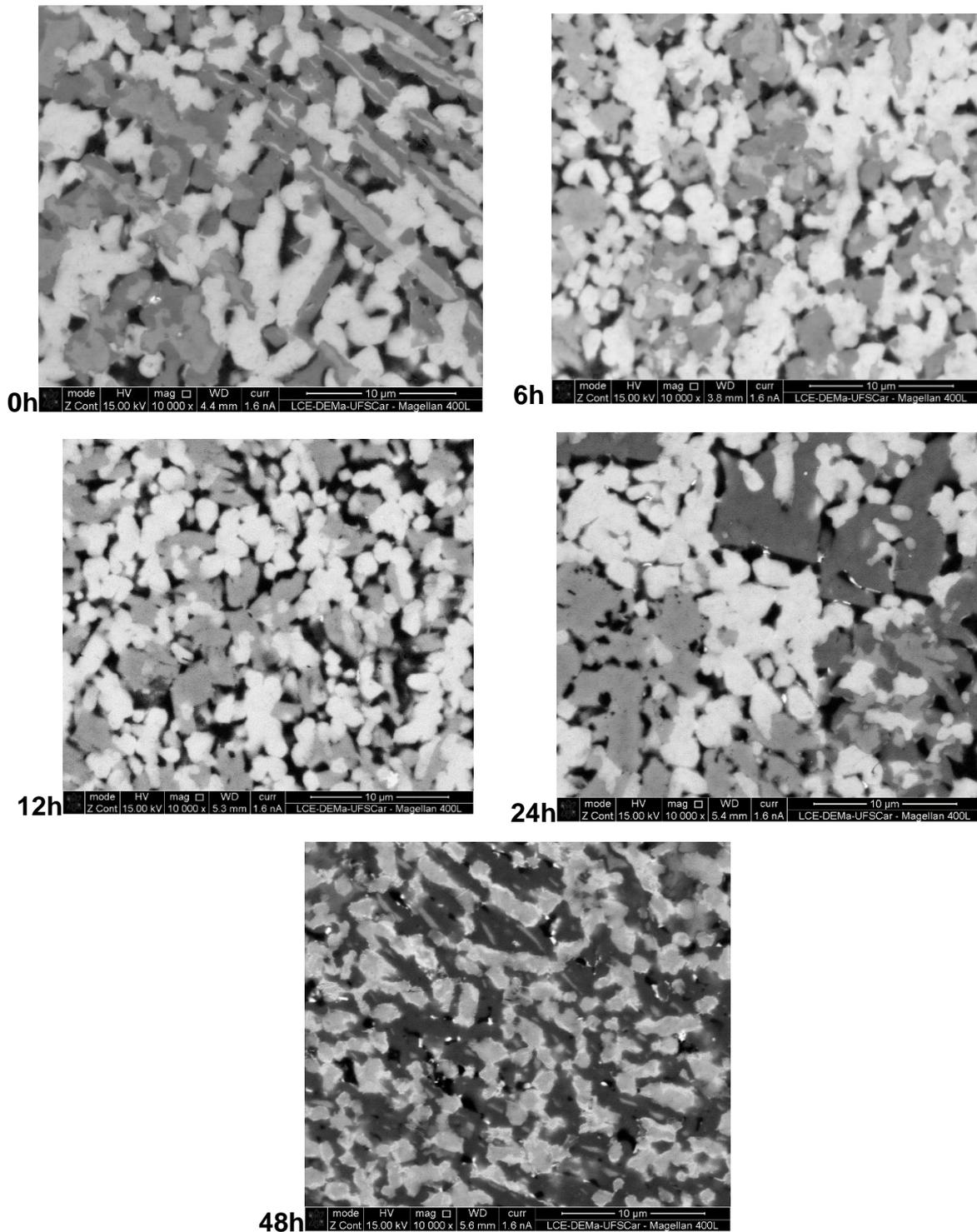


Figura 67 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-12Mn-2Ce tratadas termicamente por tempos de 0 a 48h a 350°C

Nas imagens acima, pode ser visto que o desenvolvimento da microestrutura é similar ao ocorrido nas amostras da composição Al-6Mn-2Ce, a fase ternária metaestável vai sendo gradualmente consumida com o tratamento

térmico. Ocorre a formação de uma fase de alto peso atômico, provavelmente a  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  novamente.

Por fim, a composição Al-6Mn-4Ce também teve sua estabilidade térmica estudada. Diferentemente do caso anterior, esta liga conta com uma quantidade significativamente grande de Al CFC, principalmente compondo a sua matriz eutética. Nestas ligas, o comportamento mecânico de dureza em função do tempo de tratamento térmico pode ser visto na Figura 68 abaixo.

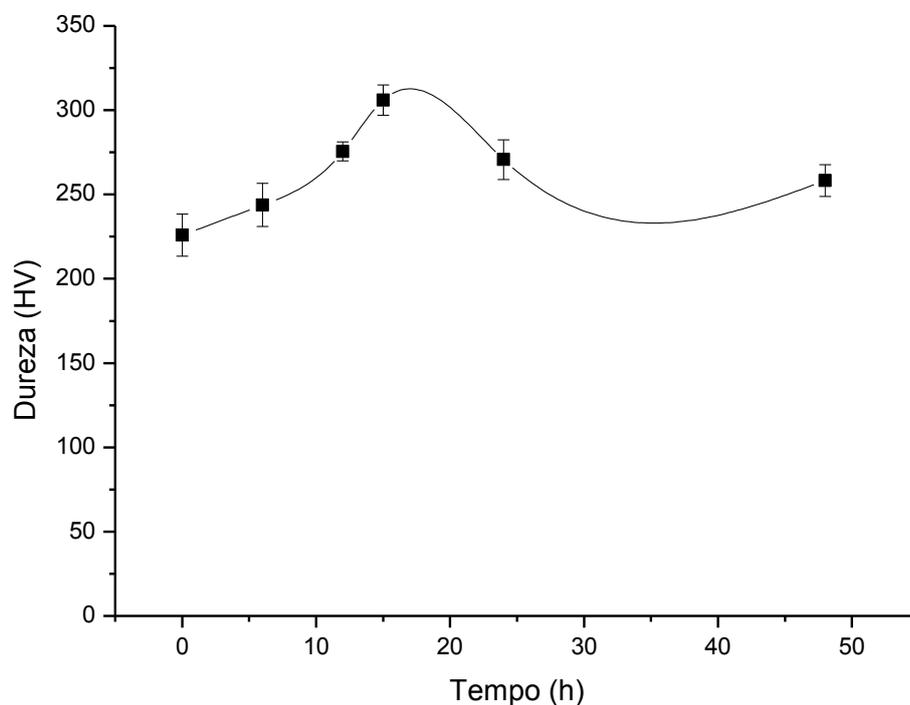
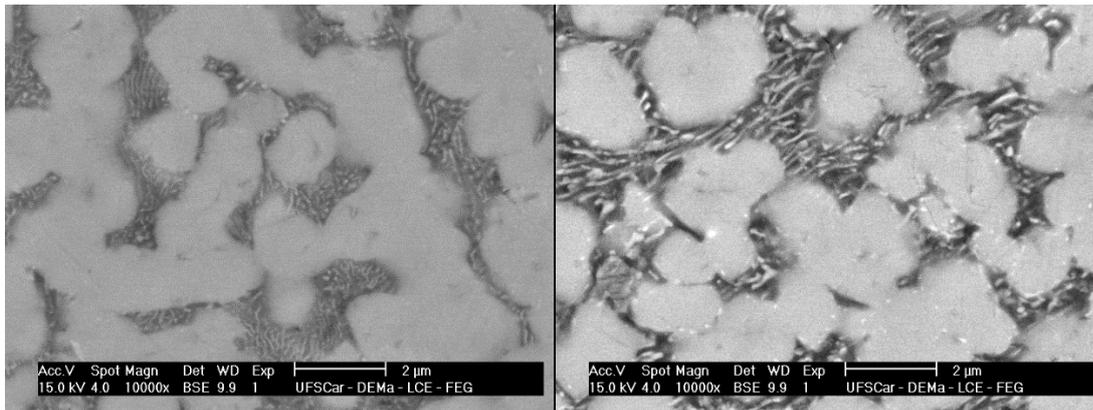


Figura 68 Curva de dureza em função de tempo de tratamento térmico nas amostras da liga Al-6Mn-4Ce nas temperatura de 350°C

Conforme pode ser visto na curva acima, as amostras desta liga apresentaram um comportamento similar ao da liga Al-6Mn-2Ce, com um endurecimento até um máximo de 15h e depois uma perda na dureza, lembrando também uma curva de endurecimento por precipitação. As micrografias de MEV destas amostras revelaram um comportamento muito similar ao das duas ligas anteriores: a decomposição da fase ternária é relativamente lenta na temperatura de 350°C, esta fase continua a ser predominante mesmo após 48h

nesta temperatura. O formato da curva mostrada acima sugere que nesta liga também há endurecimento por precipitação, o que é possível uma vez que esta liga apresenta fase CFC como matriz e, assim como para a liga Al-6Mn-2Ce, também pode se formar supersaturada em Mn. A Figura 69 abaixo mostra a microestrutura das amostras desta liga após 12 e 48h nesta temperatura.

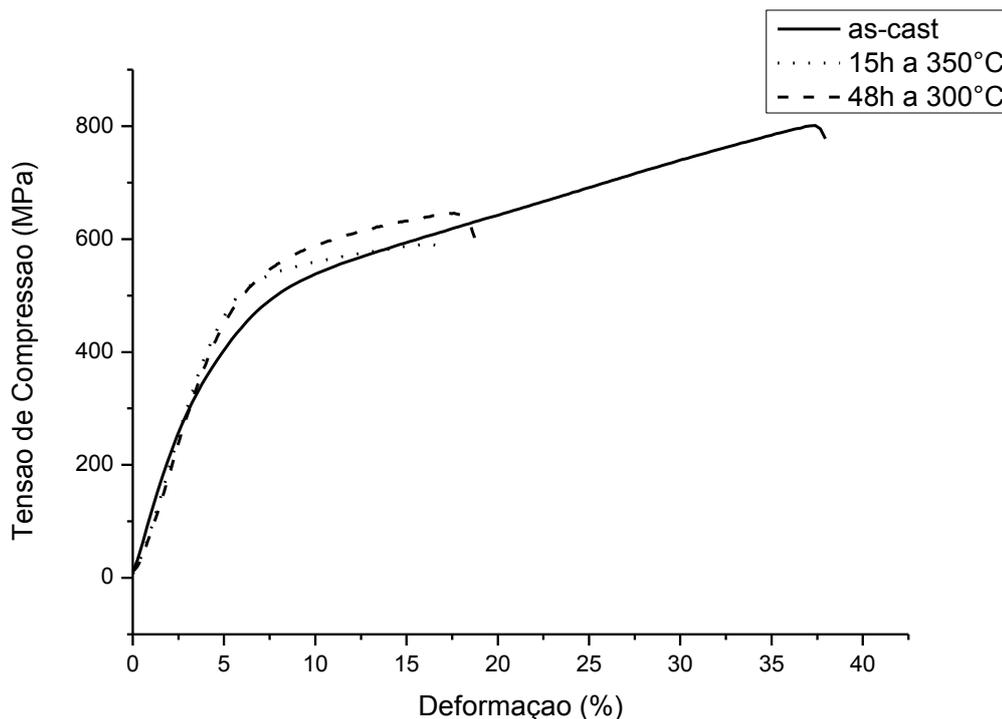


*Figura 69 Micrografias de MEV das amostras da liga Al-12Mn-2Ce tratadas termicamente por \_\_\_\_\_ tempos de 0 (esquerda) e 48h (direita) a 350°C*

É interessante notar que esta liga, mesmo com uma quantidade significativa de fase Al CFC em sua microestrutura, consegue atingir uma dureza superior a 300HV. Isto motiva a fabricação de cilindros desta composição, bem como da composição Al-6Mn-2Ce para ensaios de compressão, que serão apresentados na próxima seção.

### **5.2.3.2. Ensaios de Compressão nas Amostras Tratadas Termicamente**

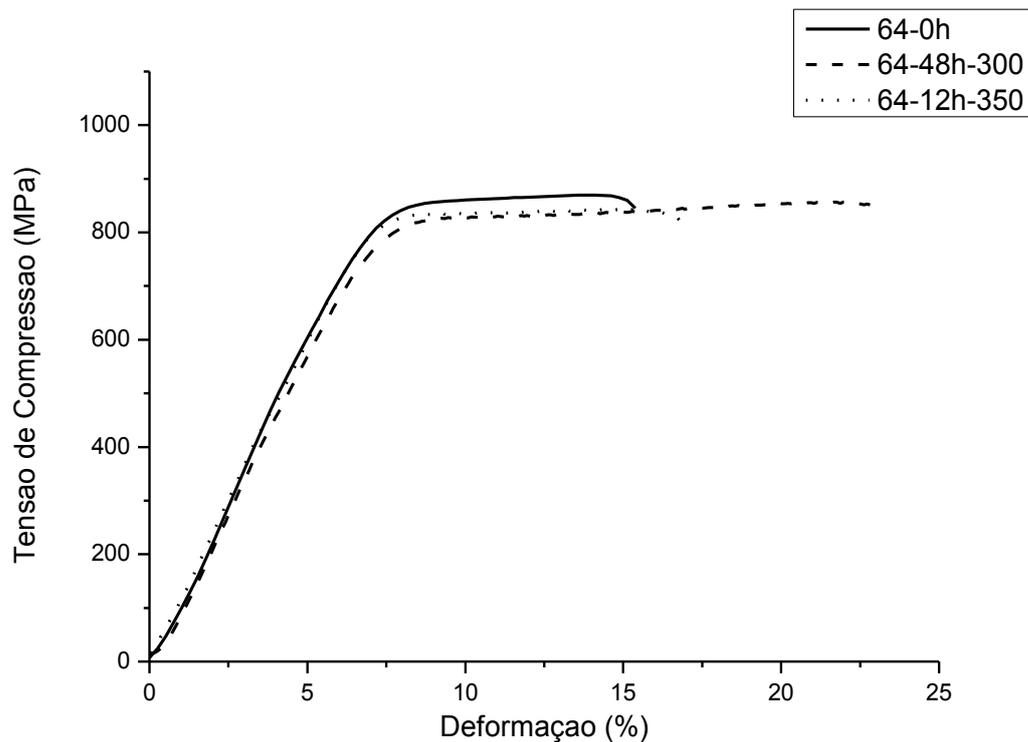
Foram feitos ensaios de compressão nas amostras de composição nominal Al-6Mn-2Ce e Al-6Mn-4Ce. De 3 a 5 amostras de cada liga em cada condição foram produzidas e testadas. Verificou-se que os resultados apresentaram um alto desvio padrão, especialmente as amostras da liga Al-6Mn-4, isto será analisado mais adiante. Na Figura 70, podem ser vistos exemplos de curvas típicas de tensão-deformação para cada uma das três condições nas quais as amostras da liga Al-6Mn-2Ce foram submetidas.



*Figura 70 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas condições as cast e nas condições de tratamento térmico que confere maior dureza a 300 e 350°C*

Como pode ser visto nas curvas acima, o tratamento térmico de precipitação foi efetivo nestas ligas para aumentar o limite de escoamento das mesmas. O valor do limite de escoamento subiu de cerca de 350Mpa, para as amostras não tratadas, para cerca de 480Mpa, para as amostras tratadas (limite de escoamento a 0,5%). A diferença entre as duas amostras tratadas termicamente é pequena, ambas possuem praticamente o mesmo limite de escoamento. Entretanto, fica claro pela figura acima que as amostras tratadas termicamente se fraturam em elongações muito menores. Há uma perda significativa de ductilidade ao se realizar o tratamento térmico de precipitação. A liga sem tratamento térmico chega a um valor de limite de resistência à compressão de quase 800Mpa, enquanto que as tratadas termicamente não chegam nem a 700MPa.

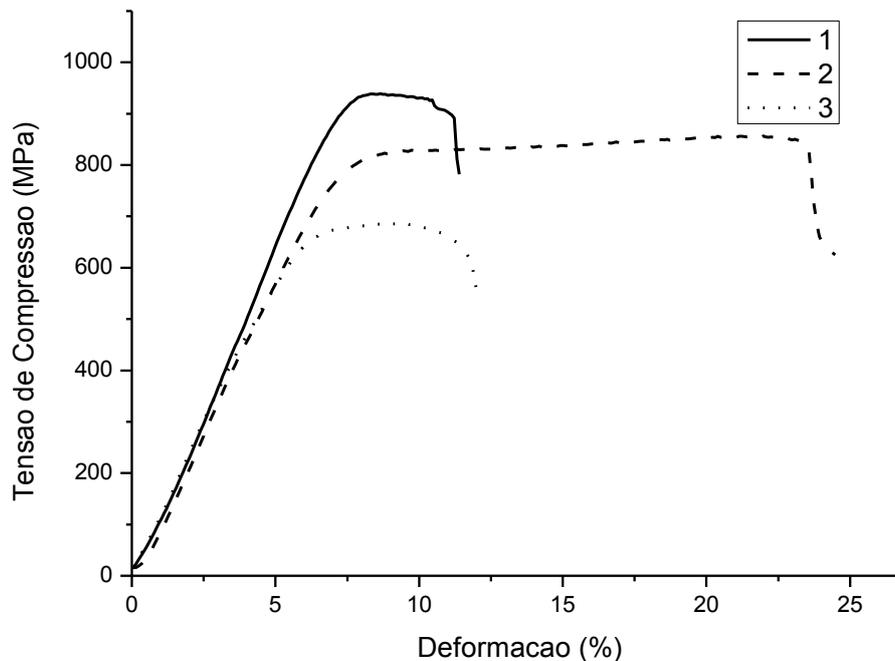
Curvas típicas de tensão deformação das amostras da liga Al-6Mn-4Ce podem ser vistas na Figura 71.



*Figura 71 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-4Ce nas condições as cast e nas condições de tratamento térmico que confere maior dureza a 300 e 350°C*

As curvas de tensão deformação da liga Al-6Mn-4Ce mostram que esta liga possui um limite de resistência bem superior à da liga Al-6Mn-2Ce. Este aumento no limite de escoamento pode ser explicado pela matriz eutética, que conferia uma dureza maior a estas ligas, como foi visto na seção passada. Diferentemente do caso anterior, os tratamentos térmicos aparentemente não elevaram o limite de escoamento, seu valor se manteve constante ou até mesmo diminuiu um pouco. O tratamento térmico também não possuiu nenhum efeito muito grande na ductilidade destas amostras, apesar de parecer que uma amostra (a tratada termicamente a 350°C) foi muito mais dúctil que as outras, este efeito deixa de ser notado ao se analisar todas as amostras, e não só uma de cada condição como feito acima. Isto ocorre, pois, como mencionado anteriormente, amostras desta liga apresentaram um altíssimo desvio padrão.

As curvas de tensão-deformação das três amostras desta liga tratada termicamente a 300°C estão apresentadas na Figura 72 a seguir.



*Figura 72 Curvas de Tensão de Compressão x Deformação em amostras da liga Al-6Mn-2Ce nas condição de tratamento térmico que confere maior dureza a 350°C, mostrando o alto desvio padrão nas medidas*

As três amostras produzidas desta liga nesta condição de tratamento térmico tiveram respostas diferentes. Esta liga nesta condição foi a que apresentou a maior dispersão dentre todas as analisadas e, por isso, está sendo mostrada aqui. Acredita-se que a principal razão de haver uma dispersão tão grande nos resultados está na grande quantidade de defeitos de solidificação que se formaram no interior destas amostras. Por vezes, ao se preparar as amostras para os ensaio de microscopia, era possível encontrar defeitos (em geral poros) de até 1mm de diâmetro. Em algumas das amostras fraturadas (a amostra marcada com o número 3 na Figura 72 por exemplo), os defeitos eram visíveis a olho nu, após a fratura. Os defeitos de solidificação provavelmente poderiam ser minimizados através de uma melhor confecção do molde de cobre

utilizado. Durante a confecção das amostras, notou-se a formação de grandes defeitos sempre nas mesmas regiões do molde. Apesar destas regiões terem sido descartadas, outras regiões poderiam contar com a formação de defeitos internos, difíceis de serem detectados sem nenhuma análise própria.

Este alto desvio padrão no resultado dos ensaios nas amostras da liga Al-6Mn-4Ce não permitiu tirar muitas conclusões sobre o comportamento mecânico destas amostras, a não ser que se tratam de ligas de altíssima resistência mecânica, com limites de escoamento próximos a 800MPa. Entretanto, uma noção mais precisa da ductilidade destas amostras na ausência de defeitos, bem como o efeito do tratamento térmico nestas ligas não pôde ser feita de forma estatisticamente precisa. Entretanto, com base no observado, ficou claro que:

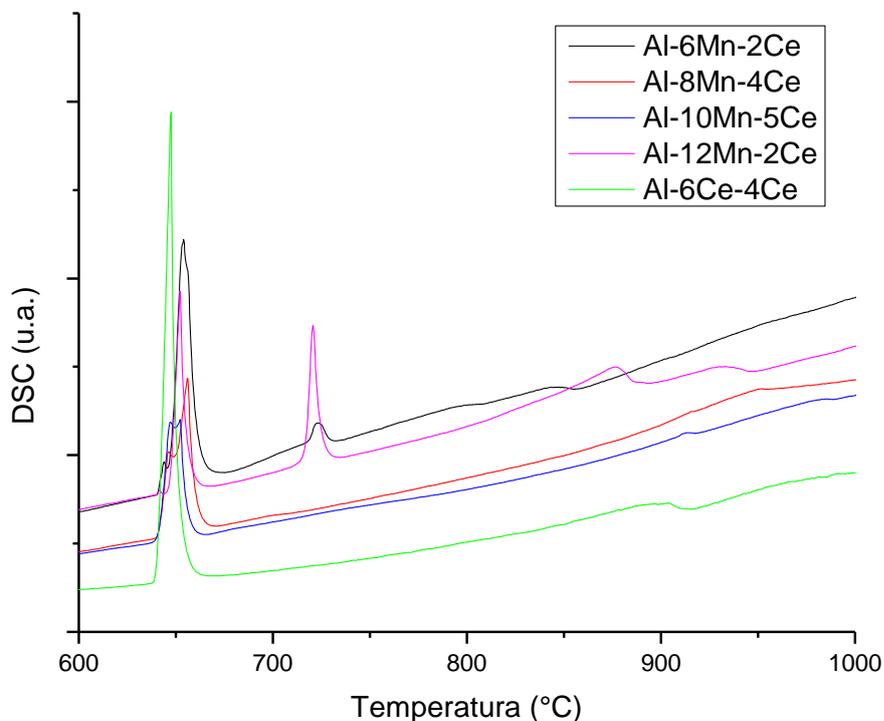
- O tratamento térmico serviu para aumentar o limite de escoamento das amostras da liga Al-6Mn-2Ce, a custo de sua ductilidade;
- As amostras de ambas as ligas apresentaram, de uma maneira geral, altos limites de escoamento, chegando a valores da ordem de 450Mpa para as amostras da liga Al-6Mn-2Ce e 800Mpa para as amostras da liga Al-6Mn-4Ce;
- O processo de produção destas amostras levou a uma alta concentração de defeitos de solidificação, que deve ser otimizado através de uma melhor seleção de parâmetros de processamento/geometria do molde.

### **5.3. Solidificação Lenta**

#### **5.3.1. Lingotes das composições na região rica em Al**

Este tipo de amostra foi escolhido para o estudo de taxas mais lentas de resfriamento, apesar de não possuir uma taxa tão baixa de resfriamento como vários processos comerciais, como solidificação em molde de areia. O motivo desta escolha foi devido ao grande intervalo de solidificação destas ligas tender a gerar altos graus de macrosegregação para amostras solidificadas sob taxas de resfriamento muito baixas. Para os fins de entendimento da solidificação do sistema Al-Mn-Ce, a taxa de resfriamento imposta a estas amostras foi suficientemente baixa uma vez que gerou apenas fases estáveis.

Os termogramas de DSC dos lingotes das composições preparadas estão apresentados na Figura 73 abaixo.



*Figura 73 Termogramas das diferentes ligas produzidas para o sistema Al-Mn-Ce na forma de lingote*

Para melhor interpretar os termogramas mostrados acima, foram feitas análises microestruturais para correlacionar as fases formadas com os picos vistos acima.

Os lingotes das composições Al-6Mn-2Ce, Al-6Mn-4Ce, Al-10Mn-5Ce e Al-12Mn-2Ce foram analisados por DRX. Os difratogramas indexados podem ser vistos na Figura 74 abaixo.

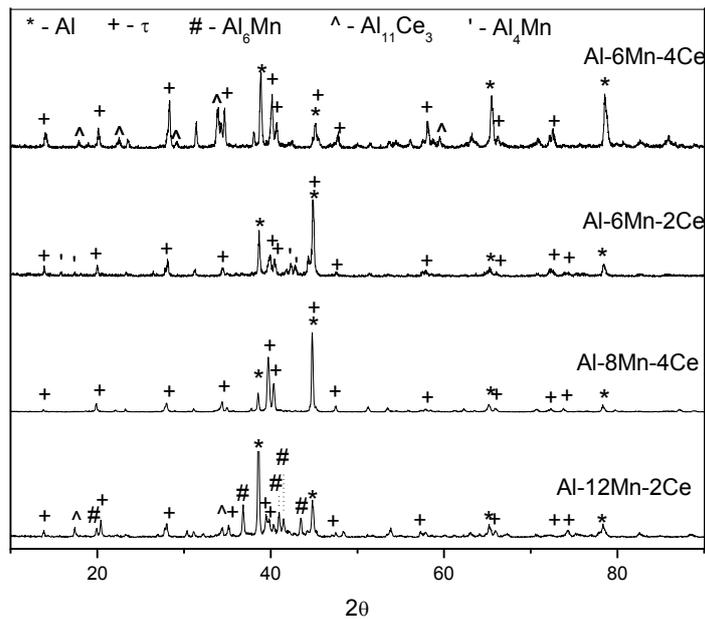


Figura 74 Difratogramas da secção transversal das amostras na forma de lingotes das ligas Al-Mn-Ce

Como pode ser visto acima, a fase ternária que apareceu em todas as amostras resfriadas rapidamente ( $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ ) não apareceu em nenhum dos lingotes analisados por DRX, ao invés desta, a fase ternária estável  $\tau\text{-Al}_{10-x}\text{Mn}_{2+x}\text{Ce}$  apareceu em todas as amostras. As outras fases que apareceram dependeram da composição: a liga mais rica em Ce apresentou a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  enquanto que a rica em Mn uma mistura das fases  $\text{Al}_6\text{Mn}$  e  $\text{Al}_4\text{Mn}$ . A liga rica em ambos os elementos não apresentou picos de difração intensos de nenhuma outra fase a não ser Al e  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$ . Isto comprova a natureza metaestável da fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  que só se forma sob altas taxas de resfriamento. Como foi mostrado, existe uma taxa de resfriamento necessária para a formação desta fase que varia com a composição da liga.

Os lingotes das composições Al-6Mn-2Ce, Al-6Mn-4Ce e Al-12Mn-2Ce foram analisadas por MEV para analisar a estrutura bruta de fusão. Estas composições foram escolhidas baseadas nos termogramas que foram apresentados na Figura 73. As micrografias de MEV das regiões centrais dos lingotes destas três composições podem ser vistas na Figura 75 abaixo.

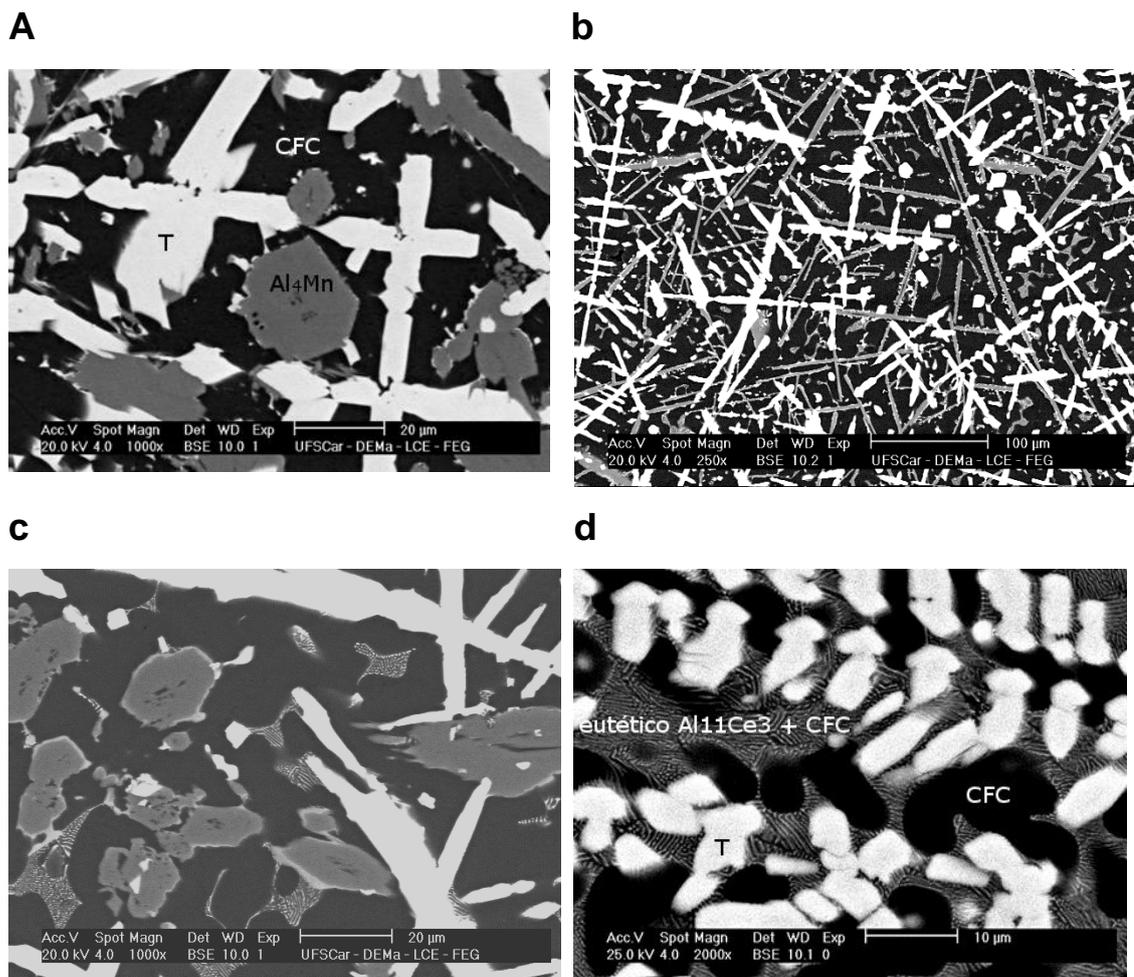


Figura 75 Micrografias de MEV dos lingotes das ligas (a) Al-12Mn-2Ce, (b,c) Al-6Mn-2Ce e (d) Al-6Mn-4Ce

É possível distinguir claramente nas amostras acima a presença de pelo menos cinco diferentes fases. Da escura para a mais clara, estas fases são: matriz rica em Al (preta), fase  $Al_4Mn$  no formato hexagonal, fase  $Al_6Mn$  no formato de bastões na composição Al-6Mn-2Ce,  $Al_{11}Ce_3$  no microconstituente eutético presente apenas na liga Al-6Mn-2Ce e Al-6Mn-4Ce (Figura 75.b e c) e fase  $\tau$  no formato dendrítico.

Existem duas fases comumente chamadas de  $Al_4Mn$ , a fase  $\mu$  ( $Al_{4,12}Mn$ ) e a fase  $\lambda$  ( $Al_{4,354}Mn_{1,006}$ ). Apesar de estequiometricamente diferentes, ambas as fases são estruturalmente muito similares. Ambas são fases aproximantes do quasicristal do sistema Al-Mn binário [48], no diagrama binário Al-Mn pode ser visto que, para uma liga mais rica em Al do que a composição de ambas as fases, a fase  $\lambda$  se forma abaixo de  $703^\circ C$ , o que é muito próximo à temperatura

na qual a reação peritética  $\text{Al}_4\text{Mn}(\lambda) + \text{L} \rightarrow \text{Al}_6\text{Mn}$  ocorre, estes fatores fizeram com que ambas as fases fossem consideradas uma só por muitos anos. Assim, como a fase  $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$  aparece somente em uma temperatura muito próxima à sua decomposição durante a solidificação de ligas com menos que 20% de Mn e como estas fases não aceitam solubilidade de Ce, não há motivos para acreditar que a fase lambda seja a fase que surja durante os primeiros estágios da solidificação. Assim, a temperatura das reações identificadas a seguir devem se tratar da temperatura de decomposição da fase  $\mu$ .

Na amostra Al-6Mn-2Ce a microestrutura era principalmente constituída pelas fases na forma de bastões, entretanto em algumas regiões os grãos hexagonais podiam ser vistos (Figura 75C). No lingote da composição Al-6Mn-4Ce, a matriz era praticamente toda composta pelo microconstituente eutético, com algumas dendritas de fase CFC (região escura). Já nas amostras de Al-12Mn-2Ce, somente as fases hexagonais foram encontradas com as dendritas da fase ternária e matriz de Al. Um pouco de microconstituente eutético foi encontrado em algumas regiões isoladas da amostra (não mostrado aqui). Estas regiões ligeiramente diferentes encontradas nos lingotes provavelmente são consequência da solidificação não ser controlada levando a taxas de resfriamento diferentes em pontos diferentes e, conseqüentemente, a diferentes graus de partição de soluto em diferentes regiões.

As fases mencionadas acima eram esperadas pela análise de DRX e foram confirmadas através de análise de EDS, conforme mostrado na Tabela 8 abaixo. Não foi incluída a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  na tabela devido ao grau de refino das lamelas impossibilitar a análise na fase isolada. Entretanto, acredita-se que esta fase seja de fato a  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  devido à similaridade microestrutural com a fase presente nas ligas solidificadas em coquilha de cobre que será apresentado na próxima seção, cuja natureza foi confirmada por difração de elétrons (em MET).

*Tabela 14 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de lingote da liga Al-6Mn-2Ce (em %at)*

	Al	Mn	Ce

Escura (hexagonal)	78,5	21,4	0,1
Clara (dendrita)	72,0	19,1	8,9
Preta (matriz)	98,6	1,2	0,2

Pela análise de EDS, pode-se notar que não há nenhuma solubilidade detectável de Ce no intermetálico  $Al_4Mn$ , todo o Ce se concentra nas dendritas de fase  $\tau$ .

Ao analisar mais cuidadosamente os termogramas das composições Al-6Mn-2Ce, Al-12Mn-2Ce e Al-6Mn-4Ce (reapresentados na Figura 76 abaixo), pode-se notar que ambas as composições com 2% de Ce apresentam um pico endotérmico em aproximadamente 714°C referente à reação peritética  $L + Al_4Mn \rightarrow Al_6Mn + \tau$ . A fase ternária foi incluída entre parêntesis pois teoricamente deve estar presente (uma vez que existe um teor de Ce na liga), mas como a temperatura da reação é muito próxima à do binário (721°C – Figura 11), o ponto referente a esta reação no diagrama ternário deve ser muito próximo ao binário, consequentemente o teor desta fase envolvido na reação provavelmente é muito pequeno.

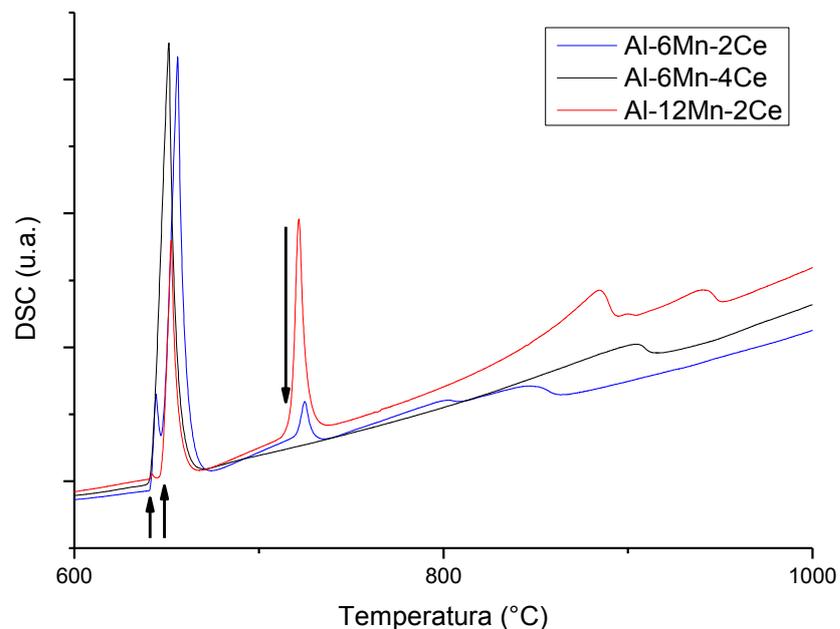


Figura 76 Ampliação na região do termograma das amostras de algumas ligas onde as reações de solidificação ocorrem

Além da reação peritética mencionada, pode-se também visualizar nos termogramas dois outros picos, praticamente superpostos para a liga Al-6Mn-2Ce, um em 646°C, mais intenso, e outro a 640°C, menos intenso, ambos endotérmicos. Ao se consultar os diagramas binários Al-Mn e Al-Ce (Figura 11 e [103]), estas temperaturas estão entre as temperaturas do eutético Al-Mn e do Al-Ce. Isto significa que provavelmente se tratam de reações ternárias de natureza peritética, com a linha de equilíbrio univariante do diagrama ternário decaindo monotonicamente a partir do Al-Mn até o Al-Ce. Como o único diagrama ternário publicado prevê equilíbrio entre Al, Al<sub>6</sub>Mn e τ em uma região e Al, Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> e Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce em outra, os campos de cristalização primária destas fases devem interceptar. Assim, a reação de maior temperatura deve representar o ponto de equilíbrio invariante entre líquido, Al, Al<sub>6</sub>Mn e τ enquanto que o de menor temperatura entre Al, Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> e τ novamente, pois o eutético Al-Ce tem temperatura inferior.

Assim, o pico nos termogramas em 646°C provavelmente está associado à reação:



Enquanto que o primeiro pico, em temperatura inferior (640°C), provavelmente está associado à reação:



Novamente, como a temperatura está próxima à das reações binárias, provavelmente o ponto do equilíbrio invariante está também muito próximo às dos binários, levando a microestruturas próximas às formadas no binário (ex. microconstituente eutético Al-Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>). Um dado importante que comprova que estas reações são de fato ternárias e não puramente binárias é comparar estas temperaturas aqui discutidas com as apresentadas na Figura 11 para o binário Al-Mn. Nesta, podemos ver que ambas as temperaturas, tanto a reação de formação do Al quanto a reação de formação da fase Al<sub>4</sub>Mn ocorrem em 657 e 721°C, respectivamente; temperaturas significativamente superiores às encontradas aqui, com adições de Ce (646 e 714 °C, respectivamente).

Estes resultados da solidificação lenta destas amostras serão reanalisados mais adiante, após a confecção de um novo diagrama de equilíbrio de fases incluindo a fase  $\tau$ .

### 5.3.2. Lingotes da região da fase $\tau$ -Al<sub>10-x</sub>Mn<sub>2+x</sub>Ce

Foram feitas análises de MEV, DRX, DSC e MET nos lingotes nas condições: (1) as-cast do forno a arco e após tratamento térmico de 48h nas temperaturas de (2) 500°C, (3) 600°C e (4) 700°C. As amostras tratadas a 700°C foram as mesmas tratadas a 600°C, pois desejou-se evitar o aparecimento de fase líquida nestas amostras e o tratamento térmico a 600°C eliminou todas as fases de ponto de fusão inferior a 700°C, conforme será mostrado. Os tratamentos térmicos somente foram feitos nas ligas mais ricas em Al, uma vez que na mais rica em Mn, praticamente só a fase Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce pode ser indentificada nas análises de MEV, DRX e MET.

Após o corte das amostras para análise pelas diferentes técnicas mencionadas acima, identificou-se que a amostra da liga Al<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Ce continha em seu interior um pedaço de Ce não misturado, provavelmente fruto da baixa corrente utilizada para minimizar a perda de material. A análise destes lingotes foi feita, entretanto, isto gerou alguns problemas, pois a composição deixou de estar no campo de formação exclusivamente da fase  $\tau$ , mas ainda assim gerou resultados interessantes (principalmente na seção de MET). Assim, os seus resultados não foram utilizados na confecção do diagrama de fases mas serão apresentados aqui por se tratar de uma amostra rica na fase  $\tau$  com uma composição intermediária à ambos endpoints.

Na Figura 77 está apresentada a curva de DSC da amostra de composição Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce.

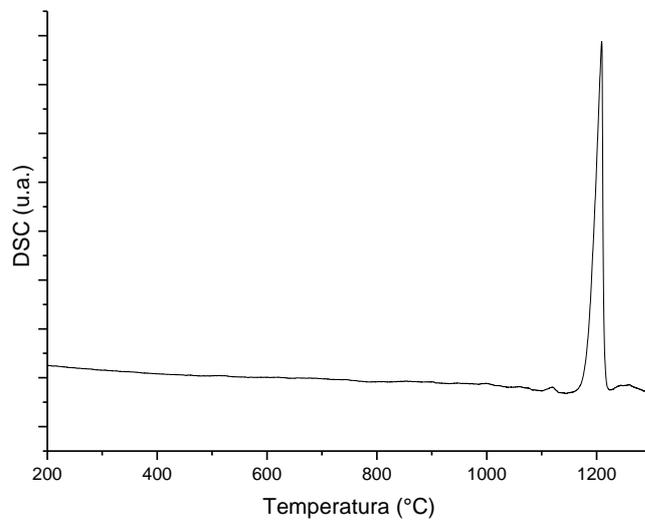


Figura 77 Termograma da amostra da liga Al-30,77Mn-7,69Ce na condição as-cast

Como pode ser visto pela curva de DSC apresentada acima, a amostra aparentemente é por uma fase, que se funde congruente (devido à pequena largura do pico de fusão) a uma temperatura por volta de 1174°C. Um pequeno pico pode ser visto por volta de 1100°C e deve se tratar de outra fase que surge no final da solidificação. Nas figuras 78 e 79 a seguir são apresentados os termogramas das outras duas amostras.

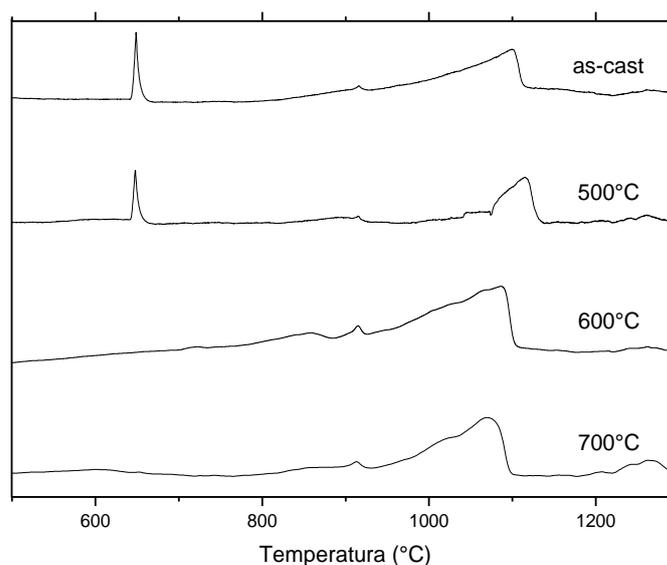


Figura 78 Termogramas das amostras da liga Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente por 48h a 500, 600 e 700°C

Os termogramas mostrados na Figura 78 mostram que a microestrutura inicial da amostra da liga Al-15,38Mn-7,69Ce na condição *as-cast* apresenta claramente uma reação exotérmica em baixas temperaturas, exatamente a 640°C. Esta temperatura foi identificada como sendo a da reação eutética entre as fases CFC e Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>, portanto, essa amostra deve conter este microconstituente eutético. Este pico some nos tratamentos térmicos realizado na temperatura de 600°C, esta foi a razão de se utilizar esta amostra no tratamento térmico de 700°C, para evitar a formação de fase líquida. O outro pico exotérmico, que é mais acentuado na amostra tratada termicamente a 600°C, em cerca de 900°C, é provavelmente referente à fase binária Al-Mn que se forma no tratamento térmico, conforme será mostrado mais adiante. Este pico, apesar de menos intenso, também pode ser visto na amostra tratada termicamente a 700°C, pois um pouco desta fase ainda estava presente nesta amostra. Nesta última amostra, o termograma é, dentre todos, o mais próximo ao esperado para uma amostra monofásica que funde incongruente (um pico largo e assimétrico de fusão).

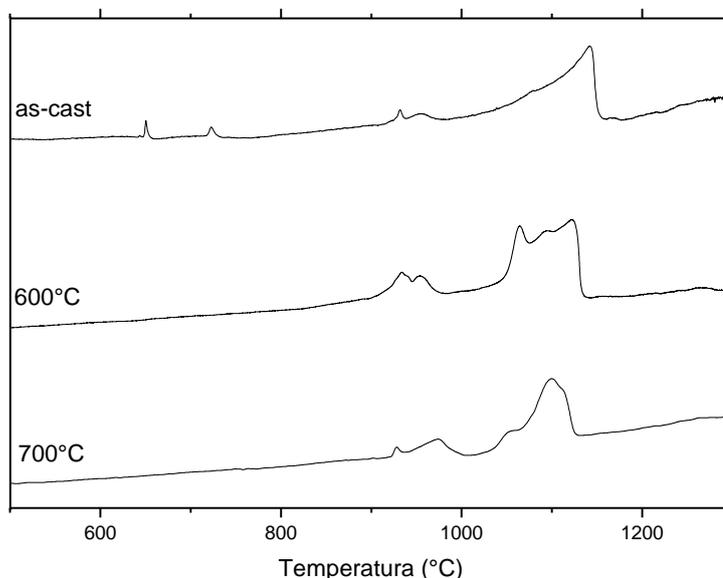


Figura 79 Termogramas das amostras da liga Al-22,08Mn-7,69Ce nas condições *as-cast* e tratada termicamente por 48h a 600 e 700°C

No termograma acima, é possível perceber que nenhum termograma aparenta ser de uma amostra monofásica. De fato, como esta amostra teve um problema durante seu processamento e perdeu Ce que deveria estar em sua composição, nunca chegaria a ser monofásica. Entretanto, este termograma é mostrado, pois nesta amostra a fase majoritária é a  $\tau$ , e sua composição, como será mostrado, é intermediária entre as outras duas produzidas. A temperatura *liquidus* desta amostra é intermediária às duas outras mostradas acima: sua temperatura *liquidus* é claramente maior do que a da liga com 15,38% de Mn e menor do que a da liga com 30,77% de Mn. Este é mais um argumento que ajuda a comprovar que a fase formada nesta liga possui composição intermediária de Al e Mn em relação às outras duas.

Na Figura 80 estão apresentadas as micrografias de MEV da amostra Al-30.77Mn-7.69Ce em sua condição as cast.

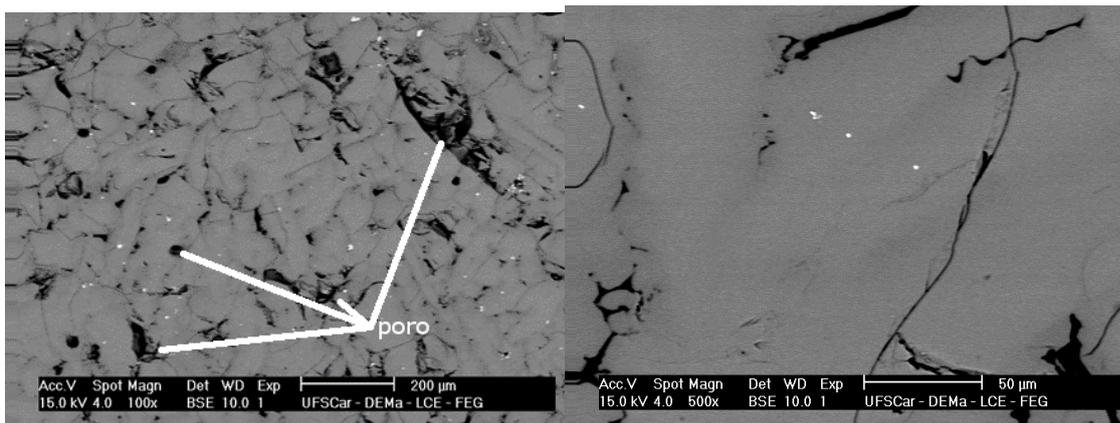
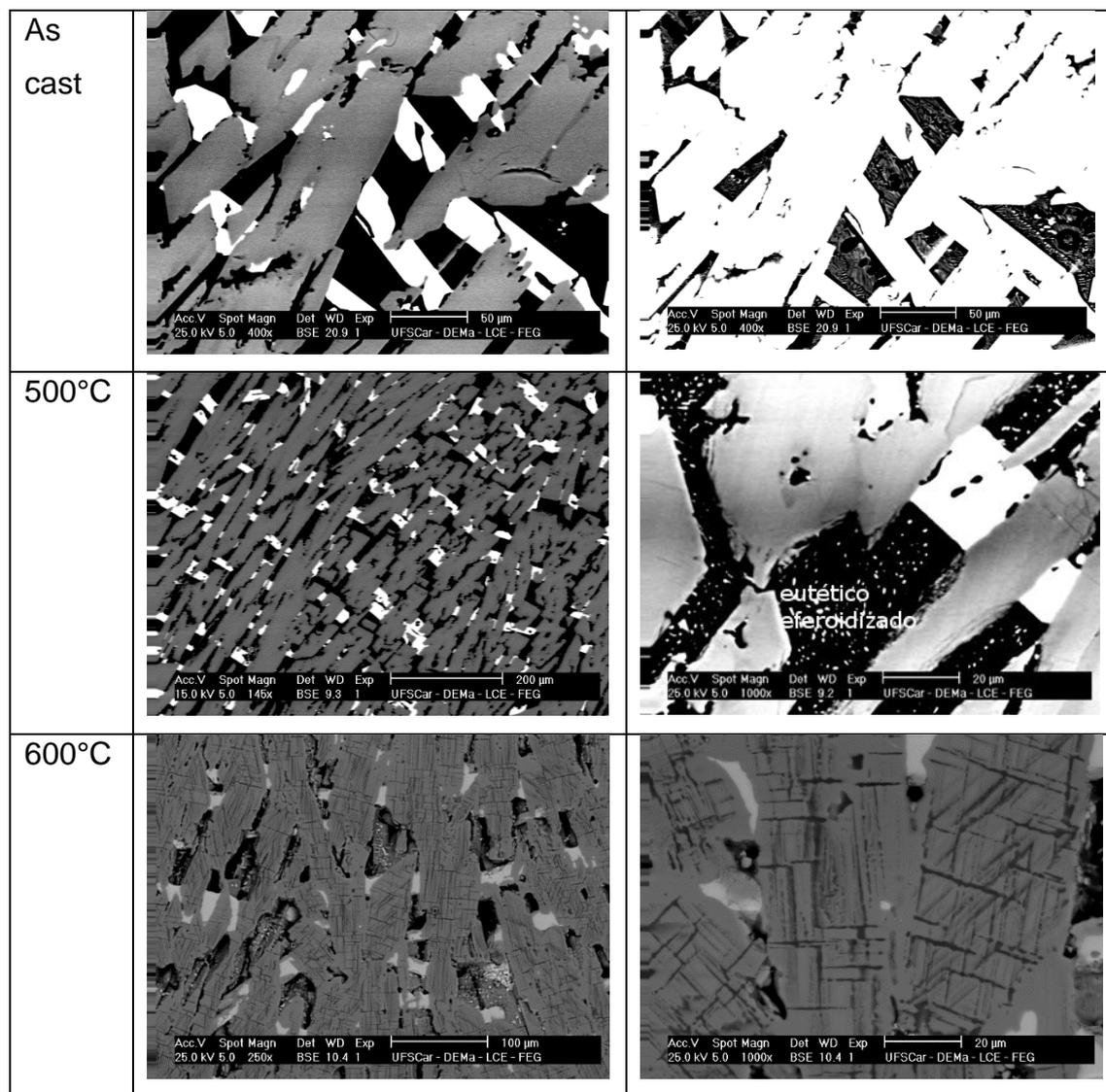


Figura 80 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-30,77Mn-7,69Ce

As imagens mostradas acima são condizentes com o termograma de DSC apresentado anteriormente. É possível ver, além de poros, uma microestrutura composta principalmente por dendritas de uma fase, além de traços de duas outras fases, uma de maior peso atômico e outra de menor peso atômico na região interdendrítica, esta última provavelmente se trata de uma fase binária Al-Mn. Além disso, é possível notar que a própria fase  $\tau$  apresenta uma diferença de contraste de seu centro para sua borda. Como esta fase é um composto linear de alto teor de Mn, que funde congruente, até um teor mais baixo, que possui temperatura *liquidus* bem menor, é esperado que esta fase, ao se formar segregue Al, e ao acontecer isso, o centro da dendrita deve se formar com um

teor maior de Mn e este teor deve cair até o final da dendrita. Lembrando que quanto mais clara estiver a região, maior é o peso atômico médio dos átomos ali presentes. Assim sendo, é possível explicar a diferença de contraste observada na fase  $\tau$ , com centros mais ricos em Mn (mais claros e de maior peso atômico médio) e bordas mais ricas em Al (o contrário). Apesar de este fenômeno ser atípico em compostos que fundem congruentes, a aparição das fases de menor peso atômico na região interdendrítica sugere que houve um pouco de partição de soluto, provavelmente advinda da perda de material, que provavelmente foi maior de Mn do que dos outros elementos, dada a sua maior fragilidade.

Na Figura 81 a seguir estão apresentadas as micrografias de MEV da liga  $Al_{10}Mn_2Ce$  nas condições as cast e tratada termicamente.



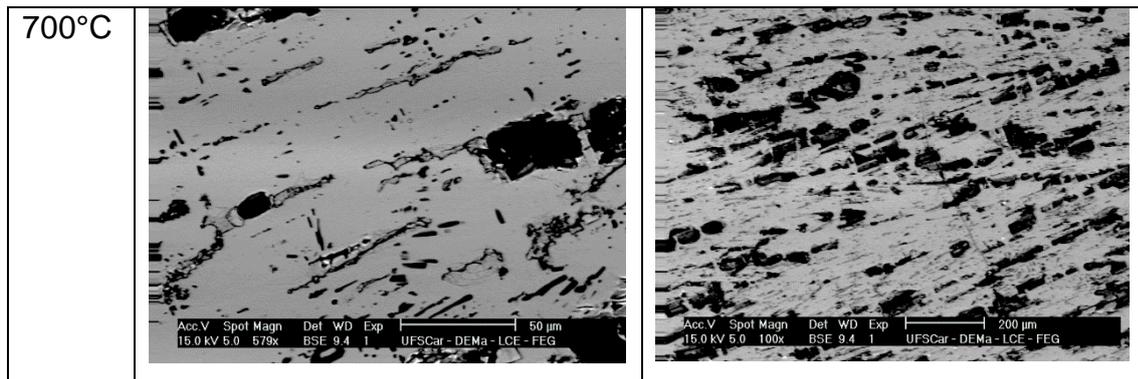


Figura 81 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente a 500, 600 e 700°C

A amostra na condição *as-cast* mostra a formação de diversas fases nesta amostra, o que está de acordo com a grande quantidade de picos observados no termograma desta liga. Esta microestrutura é basicamente composta por dendritas da fase  $\tau$  coexistindo com dendritas da fase  $Al_{11}Ce_3$  (identificada por EDS). E na região interdendrítica, pode-se observar a formação de uma microestrutura eutética das fases CFC e  $Al_{11}Ce_3$ . A composição química das dendritas da fase  $\tau$  foram medidas por EDS em diferentes regiões, a composição média foi de  $(67,4 \pm 1,9)Al - (23,6 \pm 1,8)Mn - (9,0 \pm 0,3)Ce$  (%at).

Neste ponto, é importante fazer uma consideração sobre a composição das fases. A presença de uma matriz com Al e da fase  $Al_{11}Ce_3$  fazem com que fora da fase  $\tau$  exista um excesso de Al e Ce (balanço de composição). Como não há nenhuma fase rica em Mn fora da fase  $\tau$ , todo o excesso de Mn gerado pela existência destas outras fases está em solução sólida dentro das dendritas de  $\tau$ . Como pode ser visto, o teor de Mn nesta fase é muito alto, bem acima dos 15,38% que estariam presentes se a microestrutura fosse monofásica, o que novamente, deve estar distribuído heterogeneamente dentro da dendrita: o centro mais rico em Mn e as bordas em Al. Assim, como espera-se que no equilíbrio a fase  $\tau$  seja a única presente nesta amostra, uma grande quantidade de Mn vai ter que difundir pela fase  $\tau$  para reagir com as fases CFC e  $Al_{11}Ce_3$ .

O tratamento térmico a 500°C aparenta engrossar as dendritas da fase  $\tau$  o que sugere que esta fase é estável nesta temperatura e, além disso, este tratamento térmico tem muito pouco efeito na microestrutura. Ele também modifica o formato do microconstituente eutético cujas placas de  $Al_{11}Ce_3$  passam

a possuir uma morfologia esférica (vide Figura 81). Assim, claramente muito mais tempo teria que ser dado para estas amostras, nesta temperatura, para que elas atinjam o equilíbrio.

O tratamento térmico a 600°C, diferentemente do anterior, modifica a microestrutura consideravelmente. Nestas amostras, há o aparecimento de precipitados dentro da fase  $\tau$ , além disso, toda a fase CFC desaparece e a microestrutura final contém somente as seguintes três fases: o precipitado de baixo peso atômico, a fase  $\tau$  e uma fase de maior peso atômico no contorno de grão. As composições destas fases foram identificadas por EDS, estes resultados estão apresentados na tabela abaixo.

*Tabela 15 Composição medida por EDS de diferentes fases em amostra na forma de lingote da liga Al-15,38Mn-7,69Ce (em %at)*

	$\tau$	Fase Branca	Precipitado	Geral
Al	73,6±0,6	74,4±0,2	75,8±1,6	74,7±0,2
Mn	17,8±0,9	1,3±1,8	17,0±2,7	16,7±0,1
Ce	8,6±0,4	24,4±1,7	7,13±1,4	8,5±0,1

A tabela acima revela que o teor de Mn na fase  $\tau$  diminuiu consideravelmente do valor inicial (23,6%), isto era esperado uma vez que sua fração está aumentando. Além disso, fica claro que a fase clara continua sendo a fase  $Al_{11}Ce_3$ , que se formou inicialmente. É difícil determinar de qual fase se trata o precipitado somente pela análise de EDS, uma vez que este precipitado é nanométrico em pelo menos uma de suas dimensões, fazendo com que a contribuição da matriz seja muito maior do que a do próprio precipitado, praticamente inutilizando a medida. Entretanto, pelo seu contraste é possível afirmar que se trata de uma fase binária do sistema Al-Mn pelas seguintes razões: (1) a presença da fase  $Al_{11}Ce_3$  gera um excesso de Ce no sistema, que tem que ser balanceado pela formação de fases com Al e Mn, (2) o precipitado possui menor peso atômico do que a matriz, como qualquer fase com Ce aumentaria o peso atômico em relação ao da matriz e não existe nenhuma outra fase ternária entre a fase  $\tau$  e o binário Al-Mn, esta fase tem que ser binária.

Para a análise que está sendo feita, importa que a fase que se forma no interior da  $\tau$  é do binário Al-Mn. A razão é que esta microestrutura vista nesta

amostra claramente é uma microestrutura de transição entre a microestrutura de solidificação, que conta com os diversos constituintes descritos anteriormente, e a estável, que é composta 100% pela fase  $\tau$  de composição  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$ . Esta microestrutura é de transição, pois como pode ser observado na imagem de MEV, os precipitados nunca estão em contato direto com a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}$ , sempre existe uma região de fase  $\tau$  entre eles. Isto é decorrente de não haver equilíbrio entre estas fases, se houvesse elas poderiam estar em contato, pois o potencial químico dos diferentes elementos nas três fases teria que ser o mesmo. A formação de uma camada de fase  $\tau$  sugere que está havendo difusão e, portanto, diferença de potencial químico. Houve a precipitação da fase binária dentro da fase  $\tau$ , pois esta estava supersaturada em Mn, conforme mais tempo for dado a esta amostra nesta temperatura a reação deveria se completar eliminando ambos os precipitados e a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ .

Esta previsão é o que ocorre na amostra tratada termicamente a  $700^\circ\text{C}$ : pode-se visualizar pelas micrografias que os precipitados praticamente desaparecem, bem como a fase  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  e a microestrutura final da amostra é praticamente monofásica (a maioria das regiões escuras é porosidade). Foi feita novamente uma análise de EDS na fase  $\tau$  e sua composição química, após este tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}$ , é de  $(74,6 \pm 0,2)\text{Al}-(16,8 \pm 0,1)\text{Mn}(8,6 \pm 0,1)\text{Ce}$ . O teor de Mn ainda é superior ao esperado para este *endpoint*, deveria ser da ordem de 15,4, esta diferença provavelmente ocorreu por perdas de Ce por conta de oxidação (alguns precipitados Al-Mn podem ser vistos na Figura 81 - faltou um pouco de Ce para reagir com eles) uma vez que este elemento oxida facilmente e estes tratamentos térmicos foram feitos ao ar.

Na Figura 82 a seguir estão apresentadas as micrografias de MEV da liga  $\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Ce}$  nas condições as cast e tratada termicamente.

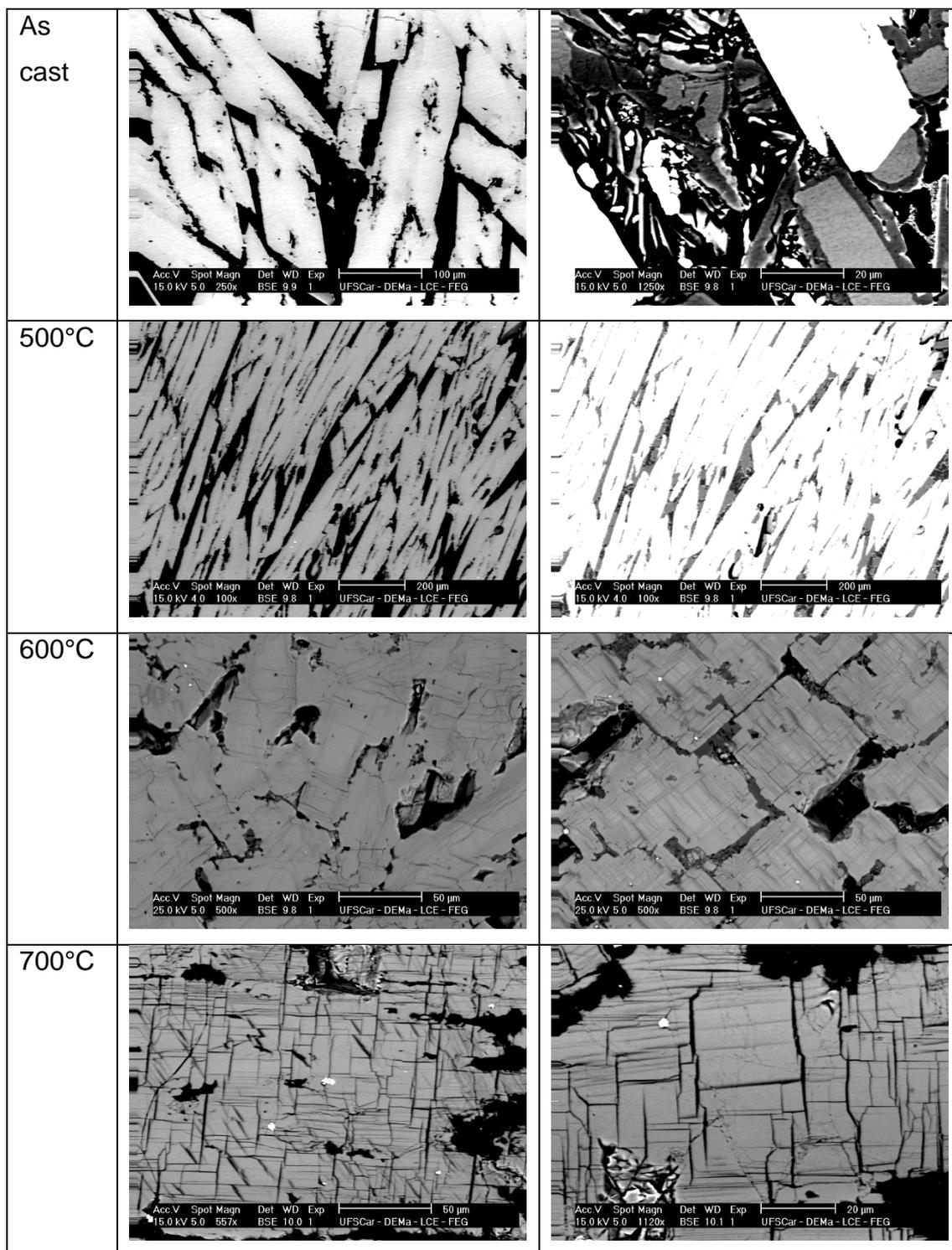


Figura 82 Imagens de MEV-BSE da amostra da liga de composição nominal Al-23,08Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente a 500, 600 e 700°C

A interpretação da evolução microestrutural destas amostras pode ser feita de forma similar às das amostras da liga anterior. Entretanto, como neste caso havia muito Ce a menos, por conta da perda durante a fusão explicada anteriormente, muitos precipitados Al-Mn ficaram sem reagir na microestrutura final.

A seguir serão apresentados os difratogramas de DRX das três amostras da fase  $\tau$  produzidas para este estudo. Os difratogramas de todas as amostras tratadas de composição Al-15,38Mn-7,69Ce podem ser vistos na Figura 83 abaixo.

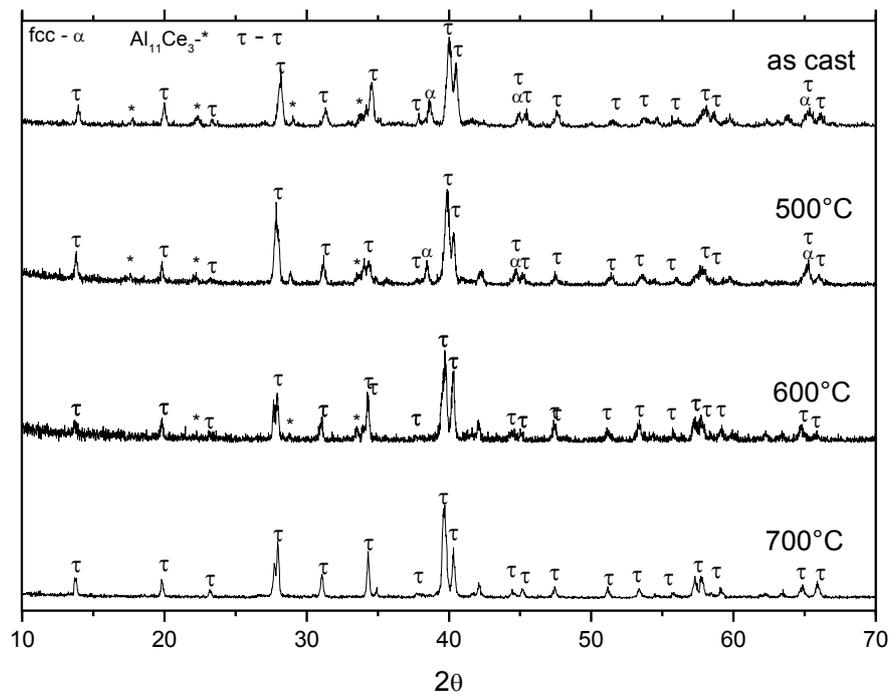
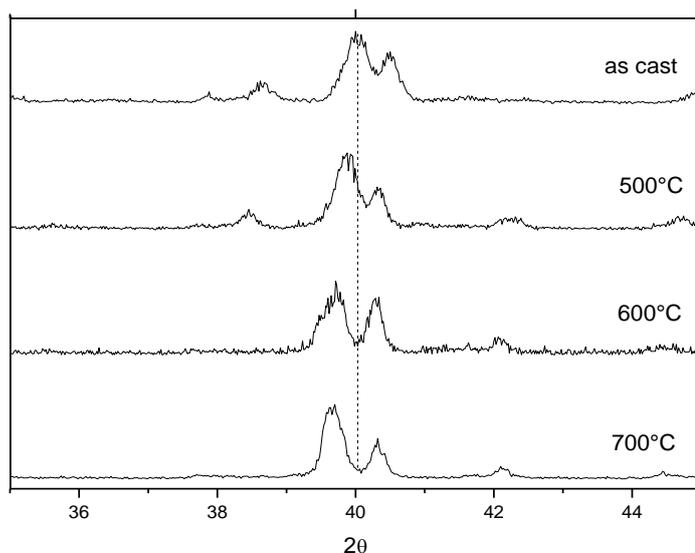


Figura 83 Difratogramas de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente

Pela figura acima, fica claro que os picos não provenientes da fase  $\tau$  vão desaparecendo na medida em que a temperatura do tratamento térmico aumenta. Na última amostra, praticamente somente os picos referentes à fase  $\tau$  podem ser vistos. Na medida em que a temperatura de tratamento térmico aumenta, também é possível perceber uma mudança no parâmetro de rede da

fase  $\tau$ , este fenômeno pode ser visto abaixo na Figura 84. Esta observação confirma a teoria elaborada acima de que com o tratamento térmico o teor de Mn na fase  $\tau$  vai mudando: como o Mn é menor do que o Al na medida em que o tratamento térmico retira Mn da fase, seu parâmetro de rede aumenta, deslocando os picos de DRX para menores valores de  $2\theta$ .



*Figura 84 Ampliação da faixa de Ângulos de Bragg de 35 a 45° nos difratogramas de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce nas condições as-cast e tratada termicamente mostrando o deslocamento dos picos para as diferentes condições*

Na Figura 85 abaixo está apresentado o difratograma da amostra Al-30,77Mn-7,69Ce, os picos identificados no difratograma apresentado abaixo correspondem todos aos esperados para a fase  $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Ce}$  de grupo espacial  $I4/mmm$ .

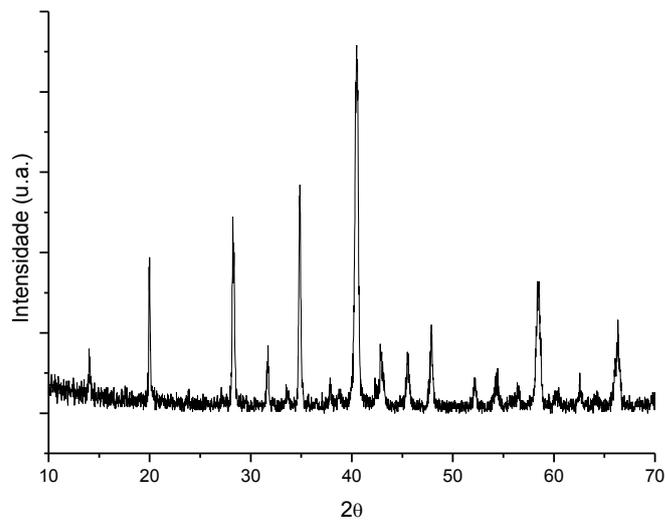


Figura 85 Difratoograma de Raios-X das amostras da liga de composição nominal Al-30,77Mn-7,69Ce na condição as-cast

Ao comparar os difratogramas das três ligas, pode-se observar o mesmo efeito reportado anteriormente de deslocar os picos para menores  $2\theta$ , na medida em que o teor de Al aumenta na composição da liga. Este efeito pode ser observado na Figura 86 abaixo.

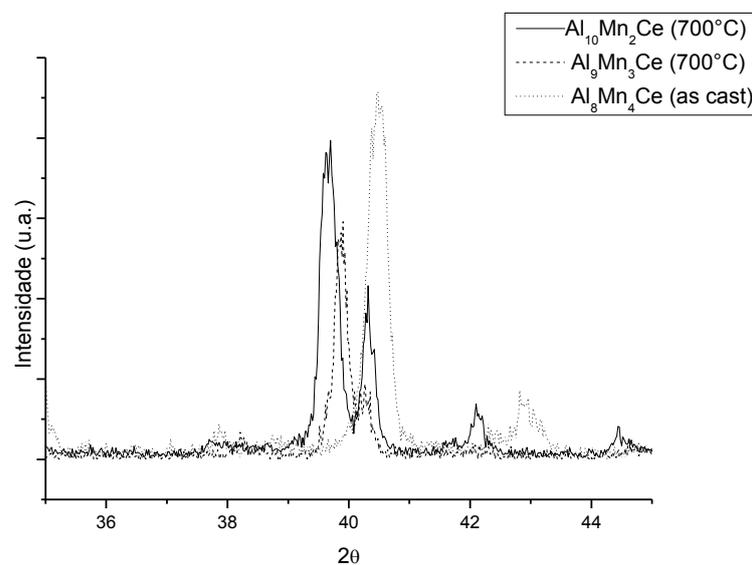


Figura 86 Difratoogramas de Raios-X das amostras das liga de composição nominal Al-15,38Mn-7,69Ce, Al-22,08Mn-7,69Ce e Al-30,77Mn-7,69Ce nas condições tratada termicamente por 48hs a 700°C e as-cast, respectivamente

Conforme explicado anteriormente, existe certa abiguidade na literatura quanto ao grupo espacial desta fase, alguns trabalhos publicados consideram que os dois *endpoints* dessa fase são fases distintas [104], ambas tetragonais, uma de grupo espacial I4/mmm (Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce) e a outra P4/nmm (Al<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub>Ce). Entretanto, outros trabalhos reportam ambas como uma fase só, como por exemplo, pode ser visto no diagrama de fases publicado anteriormente [91], [105], este caráter monofásico também pode ser percebido nos resultados apresentado até aqui, pelo menos em um nível microscópico não há nenhuma evidência de que existam duas fases τ. Além destes resultados, outros trabalhos que analisam com composições intermediárias, entre as duas, reportam a formação de solução sólida, mas às vezes com um grupo espacial e às vezes com outro [14], [95].

Ambas as fases I4/mmm e P4/nmm são muito parecidas, ambas são derivadas da estrutura cristalina Th<sub>13</sub>Mn, suas células unitárias projetadas na direção [001], podem ser vistas na Figura 87 abaixo.

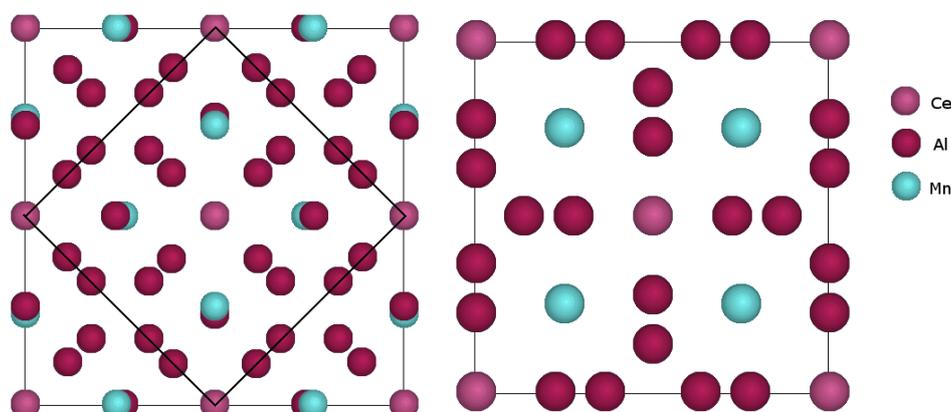


Figura 87 Projeção das células unitárias das fases de grupo espacial P4/nmm (esquerda) e I4/mmm (direita) em relação às direções [001] de ambas.

É possível perceber pelas retas pretas traçadas sobre a estrutura da fase P4/nmm como ambas as células unitárias estão relacionadas: por uma rotação de 45° de forma que o parâmetro de rede “c” de ambas as estruturas é o mesmo, mas os parâmetros “a” e “b” são diferentes por um fator de  $\sqrt{2}$  (a estrutura I4/mmm é menor). Além desta mudança de seleção de eixos, o que por si só não geraria nenhuma alteração nos padrões de difração de ambas as fases (e nem de grupo espacial), existe um pequeno deslocamento de átomos, enquanto que

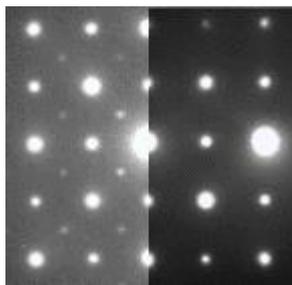
na estrutura da fase I4/mmm os dois átomos indicados como sendo de Mn estão perfeitamente alinhados, na outra estrutura eles deixam de estar alinhados.

Na figura acima, a fase I4/mmm está sendo representada pela composição  $Al_8Mn_4Ce$ , enquanto que a fase P4/nmm está sendo representada pela composição  $Al_{10}Mn_2Ce$ , mas pela disposição dos átomos fica fácil perceber quais átomos teriam que ser trocados para fazer a fase P4/nmm com a composição  $Al_8Mn_4Ce$ . O contrário, entretanto, não é possível, ao se substituir a metade dos átomos de estrutura  $Al_8Mn_4Ce$  da posição necessária (8i), todos teriam que ser substituídos, a não ser que a substituição seja feita de forma aleatória (2 átomos ocupando a mesma posição de Wyckoff com um fator de ocupação de 0,5).

Ambos os grupos espaciais possuem reflexões muito similares, entretanto, como a fase P4/nmm pode ser vista como uma superestrutura da I4/mmm, ela apresenta algumas reflexões extras. No difratograma de raios-X, estas reflexões extras são de intensidade muito baixas e se misturam ao ruído da análise. Mas por difração de elétrons a sua presença ou ausência pode ser identificada com uma facilidade maior.

Foi feita análise do grupo espacial da fase, por difração de elétrons, no microscópio eletrônico de transmissão dos lingotes das três ligas, na condição tratada termicamente a 600°C. A análise busca determinar se a fase é contínua ou não, ou seja, se o que era observado na literatura como uma fase era de fato uma mistura de ambas as fases, com grupos espaciais distintos. Estas amostras foram preparadas através de moagem e a fração fina do pó foi colocada em uma grade de cobre com um filme nanométrico de carbono amorfo, pois estas amostras eram além de muito frágeis, porosas. Nesta etapa, também se analisou um lingote da liga Al-6Mn-2Ce para verificar a composição química e grupo espacial desta fase que se formou nestes lingotes mais ricos em Al.

A análise de difração de elétrons nas amostras de extremos de composição mostrou que a fase do extremo rico em Al parece possuir o grupo espacial P4/nmm, enquanto que a fase do extremo rico em Mn parece ter o outro grupo espacial, I4/mmm. Os padrões de difração de elétrons de ambas as ligas no eixo de zona [001] pode ser visto na Figura 88 abaixo.



*Figura 88 Padrões de difração de elétrons do eixo de zona [001] da fase  $\tau$  nas ligas Al-30,77Mn-7,69Ce (direita) e Al-15,38-7,69Ce (esquerda), nas condições as-cast e tratada termicamente a 700°C por 48h, respectivamente.*

Como é possível ver pelos padrões de ambas as ligas alinhados acima, a fase no extremo rico em Al apresenta a reflexão extra na metade da distância do espaçamento  $(200)_{I4/mmm}$ , que corresponde à reflexão  $(110)_{P4/nmm}$ . Esta reflexão claramente não está presente no extremo rico em Mn, o que é esperado para uma fase com grupo espacial  $I4/mmm$ . Em ambos os casos acima, a fase era claramente contínua, ou seja, as dendritas eram monofásicas, não possuindo em seu interior nenhuma outra fase. Além disso, estas não possuíam nenhum tipo de contorno de anti-fase, o que poderia se esperar se houvesse uma transformação de um grupo desses grupos espaciais para o outro (transformação em que há mudança de grupo espacial mas não de grupo pontual [43]).

Assim, fica claro que o resultado da amostra de teor de Mn intermediário é crucial para o resultado da análise, apesar desta amostra ter um teor menor de Ce do que deveria, a fase  $\tau$  se formou com um teor intermediário de Al e Mn, que é o que nos interessa.

O padrão de difração de elétrons da fase  $\tau$  presente nesta amostra de teor de Al intermediário tratada termicamente a 600°C no eixo de zona [001] e [112] podem ser vistos na Figura 89.

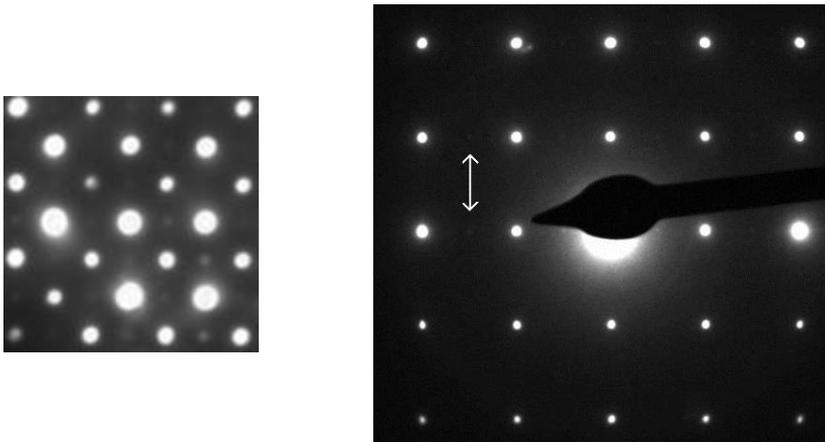


Figura 89 Padrões de difração de elétrons do eixo de zona [001] (esquerda) e [112] (direita) da fase  $\tau$  na liga Al-22,08Mn-7,69Ce (direita) na condição tratada termicamente a 700°C por 48h

Em ambas as figuras mostradas acima, é possível notar que existe a reflexão, mas a sua intensidade é muito pequena, muito menor em relação às outras do que no caso da fase com composição  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ce}$ . Neste caso, novamente os grãos dessa fase se mostraram contínuos, como pode ser visto na imagem de campo claro e escuro abaixo, tirado com a reflexão 220, nas quais apenas discordâncias podem ser vistas.

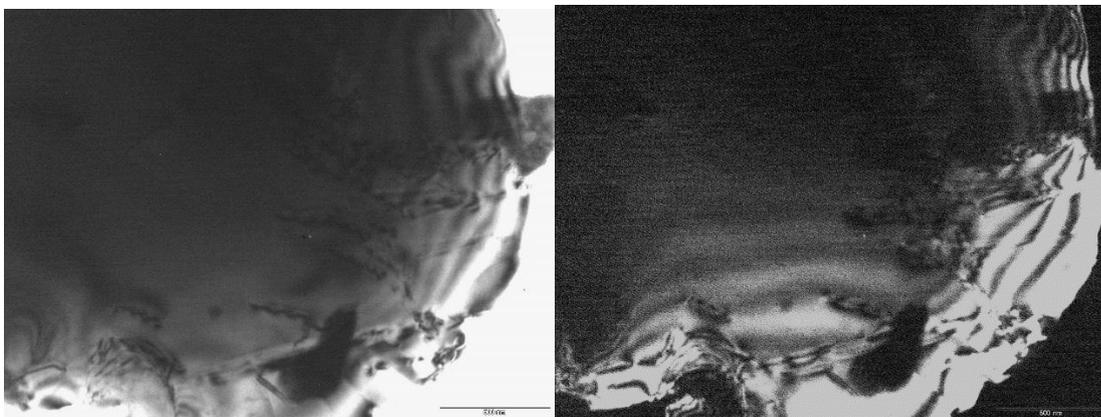


Figura 90 Imagens de campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) tiradas na condição de dois feixes (two-beam) próximas à condição de Bragg para o feixe 220 da fase  $\tau$

Os resultados acima apontam que, apesar de pertencer ainda ao grupo espacial P4/nmm, a intensidade mais fraca da reflexão indica que a estrutura está mais próxima à da outra fase. Ao analisar os trabalhos publicados na literatura nos quais a posição dos átomos na fase P4/nmm foi medida em função da composição química nos sistemas YbMnAl e GdMnAl [92], [106], observou-

se que a magnitude do deslocamento mencionado dos átomos diminui a medida em que o teor de Mn aumenta nestas fases, a tabela abaixo é um exemplo.

*Tabela 16 Posições atômicas reportadas na literatura [106] de fases isomórficas à  $\tau$  no sistema YbMnAl em diferentes composições*

	Posição de Wyckoff	x	y	z
<b>YbMn<sub>2,06(4)</sub>Al<sub>9,94(4)</sub></b>				
Yb <sub>1</sub>	2c	1/4	1/4	0.52604(9)
Yb <sub>2</sub>	2a	3/4	1/4	0
Mn <sub>1</sub>	8i	1/4	0.508016(6)	0.25335(12)
Al <sub>1</sub>	8j	0.07552(13)	x	0.4835(3)
Al <sub>2</sub>	8j	0.14321(12)	x	0.0353(3)
Al <sub>3</sub>	8i(3(3)%Mn+97(3)%Al)	1/4	0.01048(13)	0.7498(2)
Al <sub>4</sub>	8h	0.36233(12)	-x	1/2
Al <sub>5</sub>	8g	0.42478(13)	-x	0
<b>YbMn<sub>2,10(4)</sub>Al<sub>9,90(4)</sub></b>				
Yb <sub>1</sub>	2c	1/4	1/4	0.52504(8)
Yb <sub>2</sub>	2a	3/4	1/4	0
Mn <sub>1</sub>	8i	1/4	0.50789(5)	0.25308(11)
Al <sub>1</sub>	8j	0.07571(10)	x	0.4838(2)
Al <sub>2</sub>	8j	0.14293(9)	x	0.0343(3)
M <sub>1</sub>	8i (5(1)%Mn+95(1)%Al)	1/4	0.00998(10)	0.7500(2)
Al <sub>4</sub>	8h	0.36200(9)	-x	1/2
Al <sub>5</sub>	8g	0.42480(10)	-x	0
<b>YbMn<sub>2,17(4)</sub>Al<sub>9,83(4)</sub></b>				
Yb <sub>1</sub>	2c	1/4	1/4	0.52390(7)
Yb <sub>2</sub>	2a	3/4	1/4	0
Mn <sub>1</sub>	8i	1/4	0.50780(6)	0.25266(11)
Al <sub>1</sub>	8j	0.07575(10)	x	0.4842(2)
Al <sub>2</sub>	8j	0.14301(10)	x	0.0327(2)
M <sub>1</sub>	8i (9(1)%Mn+91(1)%Al)	1/4	0.00956(11)	0.7493(2)
Al <sub>4</sub>	8h	0.36203(10)	-x	1/2
Al <sub>5</sub>	8g	0.42448(10)	-x	0
<b>YbMn<sub>2,27(4)</sub>Al<sub>9,73(4)</sub></b>				
Yb <sub>1</sub>	2c	1/4	1/4	0.52133(8)
Yb <sub>2</sub>	2a	3/4	1/4	0
Mn <sub>1</sub>	8i	1/4	0.50724(6)	0.25203(19)
Al <sub>1</sub>	8j	0.07621(12)	x	0.4844(2)
Al <sub>2</sub>	8j	0.14255(11)	x	0.0297(3)
M <sub>1</sub>	8i (14(1)%Mn+86(1)%Al)	1/4	0.00853(11)	0.7487(3)
Al <sub>4</sub>	8h	0.36151(11)	-x	1/2
Al <sub>5</sub>	8g	0.42398(12)	-x	0

Pode-se perceber pela tabela acima, prestando atenção especialmente na posição do Mn, que na medida em que o teor de Al diminui a sua posição se aproxima gradualmente da posição esperada para a outra fase, a de grupo espacial I4/mmm. Os dados da posição y e z dos átomos de Mn nesta liga podem ser extrapolados através de um ajuste linear para se chegar em qual seria sua posição para a fase YbMn<sub>2+x</sub>Al<sub>10-x</sub> com x=2. A Figura 91 abaixo mostra esta extrapolação.

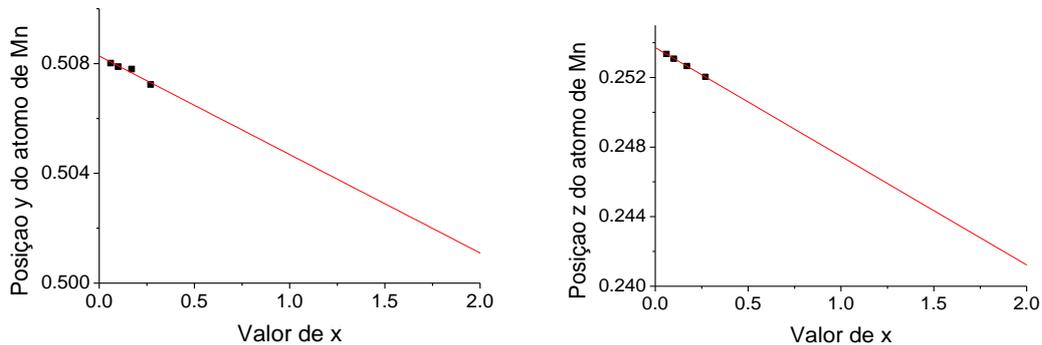


Figura 91 Extrapolação das posições atômicas dos átomos de Mn a partir da tabela 10 para diferentes valores de  $x$  na fase  $\tau$

Nos ajustes lineares mostrados acima, o primeiro converge para perto de 0,5 (valor dos átomos sobrepostos) e o segundo converge para um valor menor, este segundo possui um erro associado maior. Em ambos os casos, o valor do deslocamento varia na direção da posição em que os átomos estariam alinhados, correspondendo ao grupo espacial  $I4/mmm$ .

Os resultados obtidos neste trabalho e esta interpretação dada a outros trabalhos da literatura sugerem que a fase  $\tau$  é contínua, sua composição química varia continuamente entre seus dois endpoints. O deslocamento entre os átomos vai aumentando conforme o teor de Al aumenta em sua composição. Provavelmente o que acontece é similar ao fenômeno que ocorre com as martensitas do aço: a martensita tem sua tetragonalidade aumentada conforme o teor de carbono aumenta, se este teor fosse extrapolado para zero levaria à fase CCC, cuja “tetragonalidade” é zero. Assim, neste trabalho a fase  $\tau$  será tratada e simulada como monofásica (única).

### 5.3.3. Simulação do canto rico em Al do diagrama Ternário Al-Mn-Ce

#### 5.3.3.1. Diagramas de Fases Calculados

Conforme descrito no apêndice e na seção de procedimento experimental, foram incluídas na base de dados COST507 [107] os parâmetros de interação na fase líquida de Mn e Ce [108] bem como calculada experimentalmente uma equação para a fase  $\tau$  ( $Al_{(10-x)}Mn_{(2+x)}Ce$ ,  $0 < x < 2$ ). Todas as equações

apresentadas aqui estão descritas em relação à energia livre das fases de referência para cada um dos elementos puros (GHSEs), a fase A1 (CFC) é a fase de referência para Al e Ce e a fase A12 é a de referência para o Mn.

O parâmetro de interação Mn-Ce introduzido na fase líquida, bem como em outras fases binárias (usadas para o cálculo do binário Mn-Ce) utilizados no cálculo em conjunto com a base de dados COST507 estão apresentados abaixo. A fase  $\delta$  corresponde à fase A2 (CCC), a fase  $\gamma$  corresponde à fase A1 (CFC) e a fase  $\beta$  corresponde à fase A13, que não é uma fase existente para Ce puro, portanto, para esta fase também foi necessário definir este endpoint.

$${}^0L_{Mn,Ce}^{Liquido} = -15584,7 - 5,30258.T \quad \mathbf{22}$$

$${}^1L_{Mn,Ce}^{Liquido} = -2736,1 \quad \mathbf{23}$$

$${}^2L_{Mn,Ce}^{Liquido} = -1532,3 \quad \mathbf{24}$$

$${}^0L_{Mn,Ce}^{\delta} = 23607,2 \quad \mathbf{25}$$

$${}^1L_{Mn,Ce}^{\delta} = -2250,0 \quad \mathbf{26}$$

$${}^0L_{Mn,Ce}^{\gamma} = 29193,0 \quad \mathbf{27}$$

$${}^1L_{Mn,Ce}^{\gamma} = 2006,6 \quad \mathbf{28}$$

$$G_{\beta Ce} = 2500 \quad \mathbf{29}$$

$${}^0L_{Mn,Ce}^{\beta} = 13261,4 + 13,54757.T \quad \mathbf{30}$$

Antes de apresentar a equação da fase  $\tau$  e os diagramas ternários, os binários calculados para os três sistemas são apresentados abaixo nas figuras 92 a 94. A intenção de apresentar os binários é também de evitar colocar as fases binárias no diagrama ternário para não sobrecarregar a imagem devido à grande quantidade de fases binárias presentes.

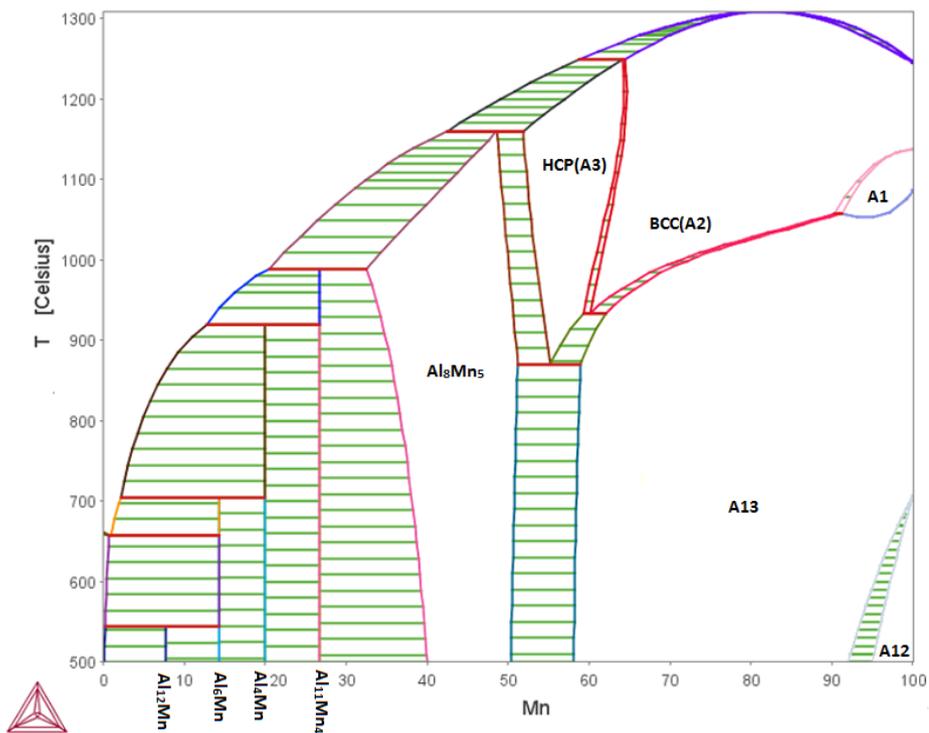


Figura 92 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507

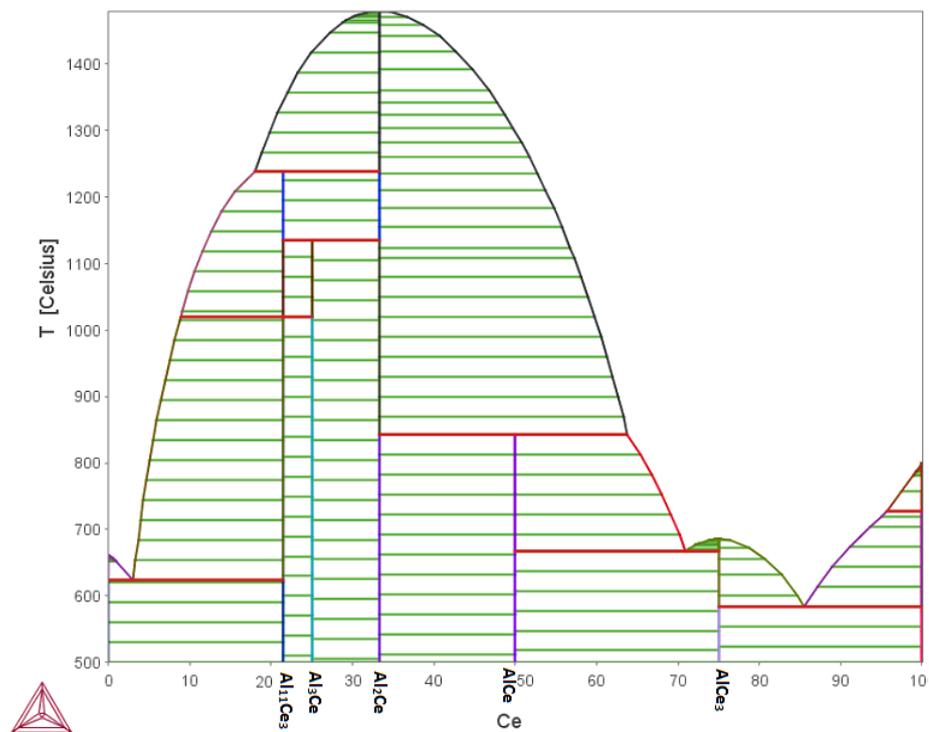


Figura 93 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507

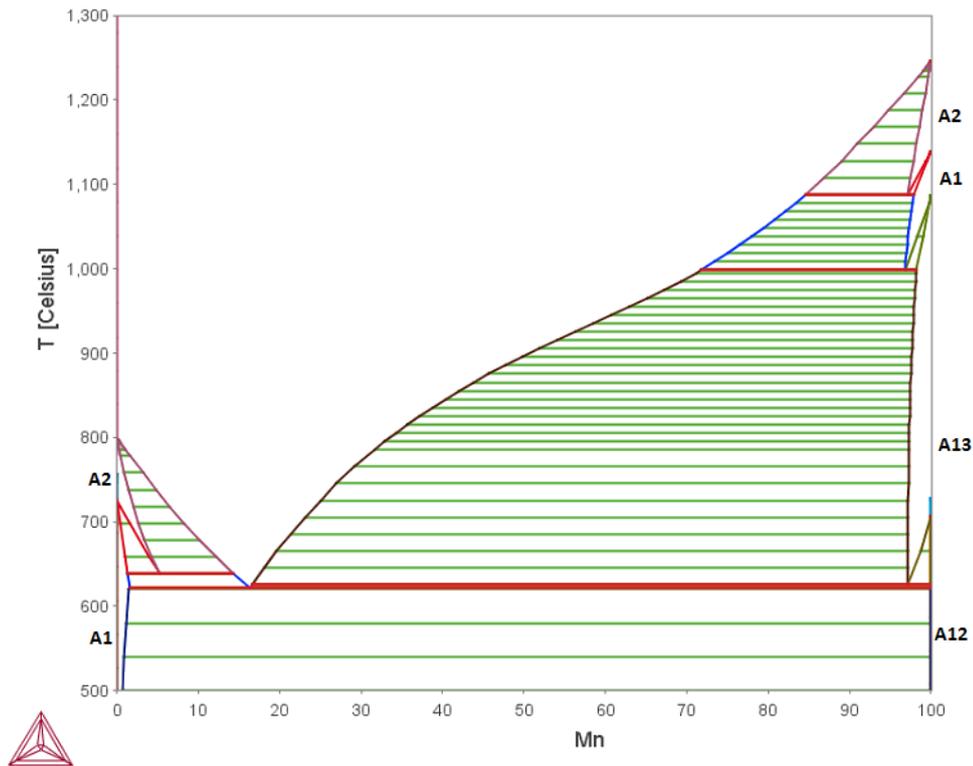


Figura 94 Diagrama de fases binário Al-Mn calculado utilizando os dados da base de dados COST-507 juntamente com informações do trabalho de Tang et al. [108]

Convém observar que no binário Al-Mn, a base de dados utilizada não faz distinção entre as duas fases comumente chamadas de  $Al_4Mn$ , as fases  $\mu$  ( $Al_{4,12}Mn$ ) e  $\lambda$  ( $Al_{4,354}Mn_{1,006}$ ). Conforme explicado anteriormente, estas fases são estruturalmente muito parecidas e possuem praticamente a mesma composição (a composição  $Al_4Mn$  é uma aproximação). Como nos resultados de solidificação obtidos neste trabalho para os lingotes não foi feito nenhum esforço específico no sentido de diferenciar ambas as fases, aqui também se manteve a descrição simplificada, de ambas as fases como sendo uma só.

O diagrama Al-Ce reporta a temperatura da reação eutética  $L \rightarrow Al_{11}Ce_3 + Al$  como sendo  $620^\circ C$ . Entretanto, na literatura em diversos diagramas de fases reportados, esta temperatura é de  $640^\circ C$  [103], [109], [110]. Este erro é provavelmente decorrente do *assessment* do sistema feito por Kang (que não envolveu nenhuma parte experimental) et al. em 2008 [111], que descreveu equações de energia livre para as fases do Al-Ce e em seu trabalho, contrariando os anteriores, colocou a temperatura do eutético em  $620^\circ$ . Este erro de  $20^\circ C$

gera uma diferença na temperatura do eutético ternário como será discutido mais adiante, entretanto, preferiu-se não alterar a base de dados neste primeiro trabalho de incluir a fase  $\tau$ .

As equações calculadas a partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho para a fase  $\tau$  são as apresentadas abaixo. Esta fase é a de maior importância para as estruturas de solidificação deste trabalho que se formam em taxas de resfriamento mais lenta.

$$G_{Al_8Mn_4Ce} = -42175,6 + 100,4.T - 12,0.T.\ln(T) \quad 31$$

$$G_{Al_{10}Mn_2Ce} = -36083,0 + 19,93.T - 0,97.T.\ln(T) \quad 32$$

$$L_{Mn,Al}^0 = 272 \quad 33$$

A seguir, nas Figuras 95 a 97 podem ser vistas secções isotérmicas do diagrama ternário nas temperaturas de 500, 800 e 1100°C. É importante lembrar que existem outras fases no sistema ternário Al-Mn-Ce, neste trabalho somente a fase  $\tau$  foi incluída, esta fase é a fase ternária mais rica em Al e, portanto, os diagramas apresentados abaixo, apesar de ilustrarem que a totalidade de composições do ternário não é válida para composições superiores à da fase  $\tau$ , ou seja, teores da ordem de 35% at de Mn e 8% at de Ce.

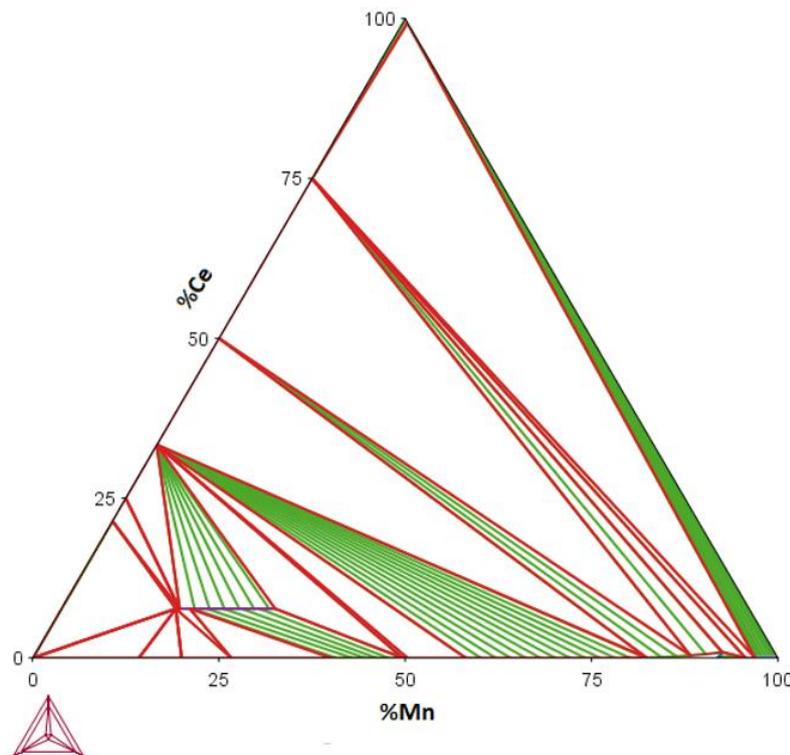


Figura 95 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 500°C

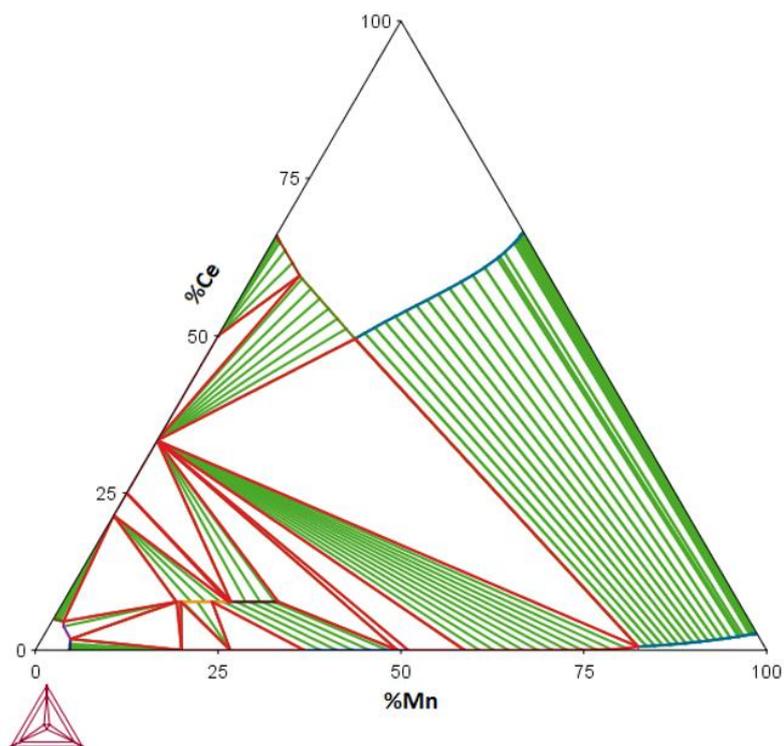


Figura 96 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 800°C

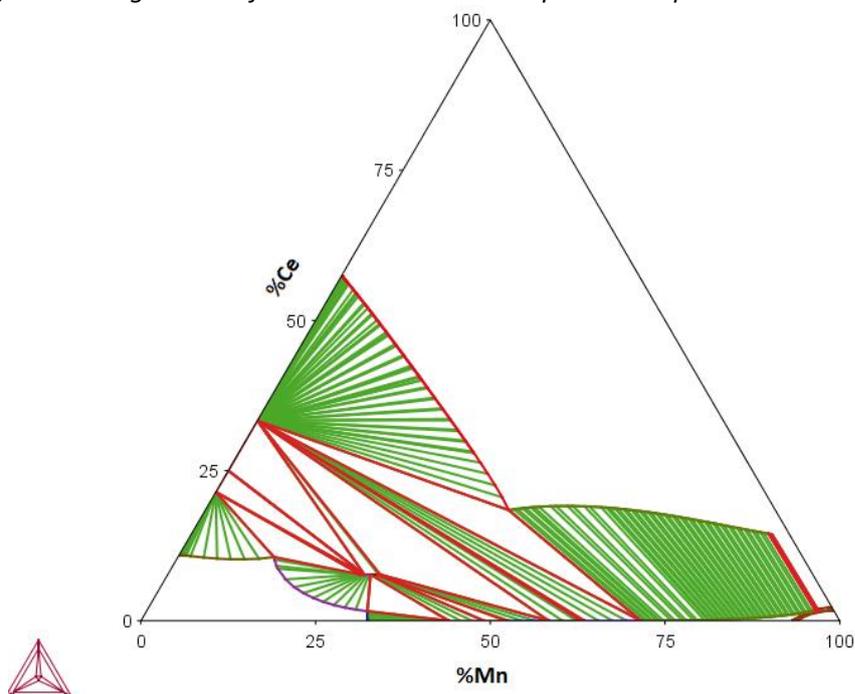


Figura 97 Diagrama de fases ternário calculado para a temperatura de 1100°C

O diagrama de fases da projeção da linha *liquidus* também foi calculado e está sendo mostrado nas Figuras 98 e 99 abaixo.

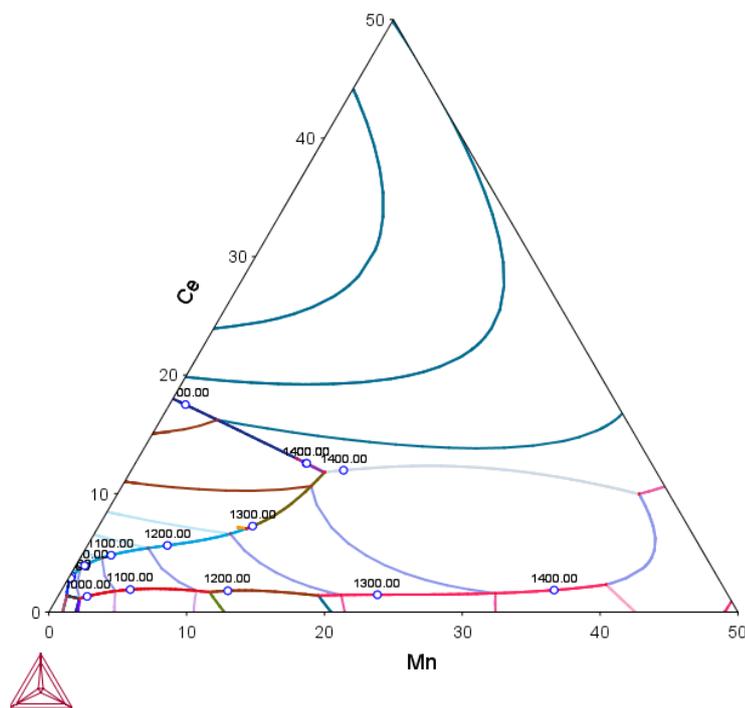


Figura 98 Diagrama de fases ternário calculado para a projeção da linha liquidus na faixa de 0-50% de Mn e 0-50%Ce

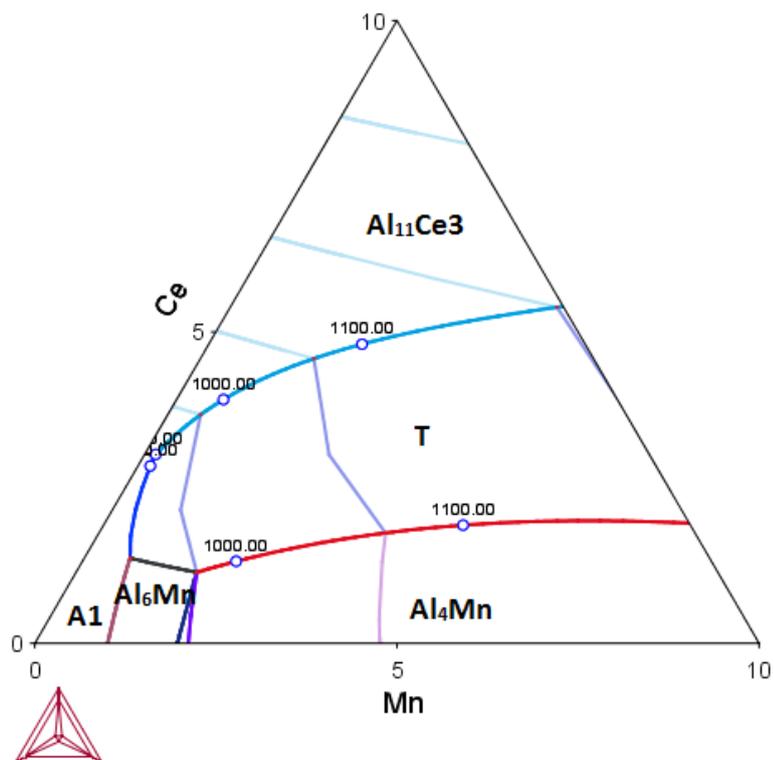


Figura 99 Diagrama de fases ternário calculado para a projeção da linha liquidus na faixa de 0-10% de Mn e 0-10%Ce com os campos de solidificação primária das diferentes fases indicadas

### 5.3.3.2. Comparação do Diagrama de Fases Calculado com os Resultados Experimentais dos Outros Lingotes

O diagrama ternário calculado neste trabalho pode ser testado ao reanalisar os resultados da solidificação dos lingotes (apresentados na seção 3.1.3). Lá foi apresentado o comportamento de solidificação dos lingotes ternários ricos em Al, e, portanto, exatamente da região que o diagrama construído pretende cobrir. O programa Thermocalc permite o cálculo das fases formadas durante o resfriamento, esta curva pode ser comparada com o termograma de DSC. Nas curvas e análises a seguir a fase  $Al_{12}Mn$  foi desabilitada dos cálculos. Conforme explicado, esta fase se forma através de uma reação peritética que demora muitas horas e como esta parte trata de um estudo de solidificação, e não de tratamento térmico, esta fase foi eliminada, pois não aparece nos termogramas de DSC (por ser uma reação que não chega a acontecer nas taxas de resfriamento utilizadas aqui). Na Figura 100 abaixo podemos ver como a curva de DSC da liga Al-6Mn-4Ce se compara com o termograma de DSC.

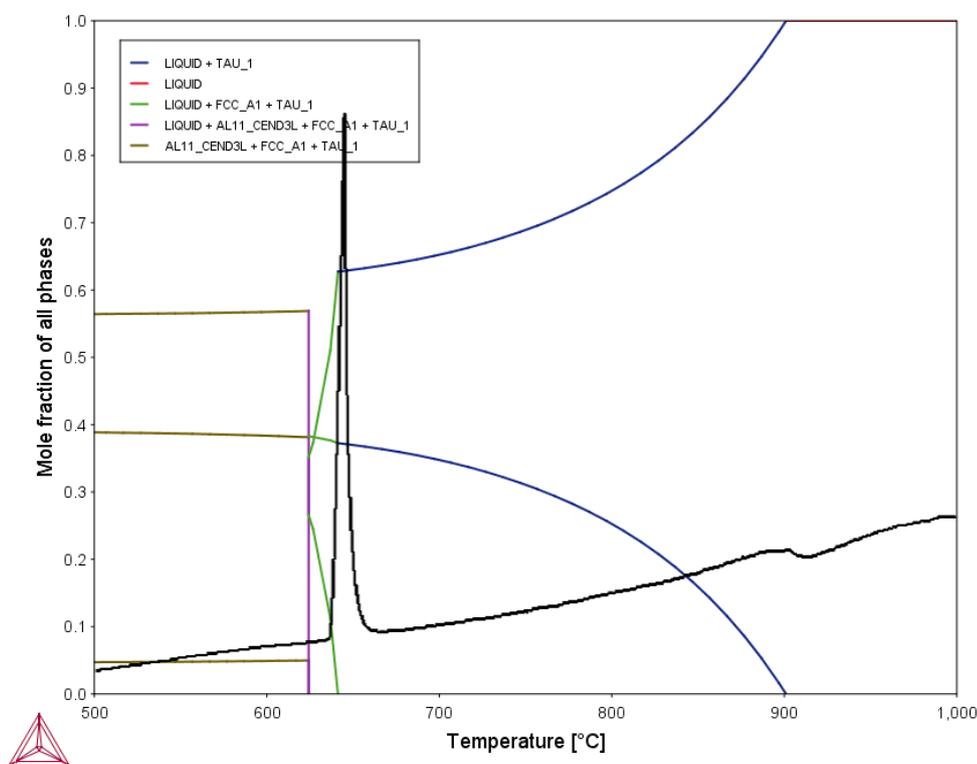


Figura 100 Comparação entre a solidificação no equilíbrio prevista pela simulação do software Thermocalc e a curva de DSC da amostra da liga Al-6Mn-4Ce

Como pode ser visto, a solidificação calculada pelo Thermocalc prevê a formação de  $\tau$  primário, no final da solidificação deve aparecer um pouco de Al primário e a solidificação deve terminar no eutético. Esta foi exatamente a descrição da solidificação feita: a microestrutura final era composta por  $\tau$  primário com um pouco de Al e eutético Al-Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>.

Pela curva, é possível perceber que a temperatura do eutético medida e a calculada diferem em cerca de 20°C, esta diferença entre as temperaturas é decorrente de um erro na base de dados, provavelmente proveniente do trabalho de Kang [111], mencionado anteriormente, o valor medido do eutético em todas as ligas deste trabalho foi 640°C, exatamente a temperatura esperada para o eutético binário entre as fases binárias Al-Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub>. O erro decorrente desta diferença é da ordem de 2%, considerando a temperatura em Kelvin. Pelo diagrama da projeção das linhas *liquidus*, pode ser visto que o eutético ternário está praticamente na mesma posição do que o binário, o eutético ternário existe no diagrama calculado, mas na prática é muito equivalente o fim da solidificação ocorrer no eutético binário, conforme também havia sido especulado na seção anterior.

O mesmo procedimento pode ser feito para se entender a solidificação de todas as outras ligas. A comparação entre a solidificação calculada e determinada experimentalmente para a liga Al-12Mn-2Ce pode ser vista abaixo na Figura 101.

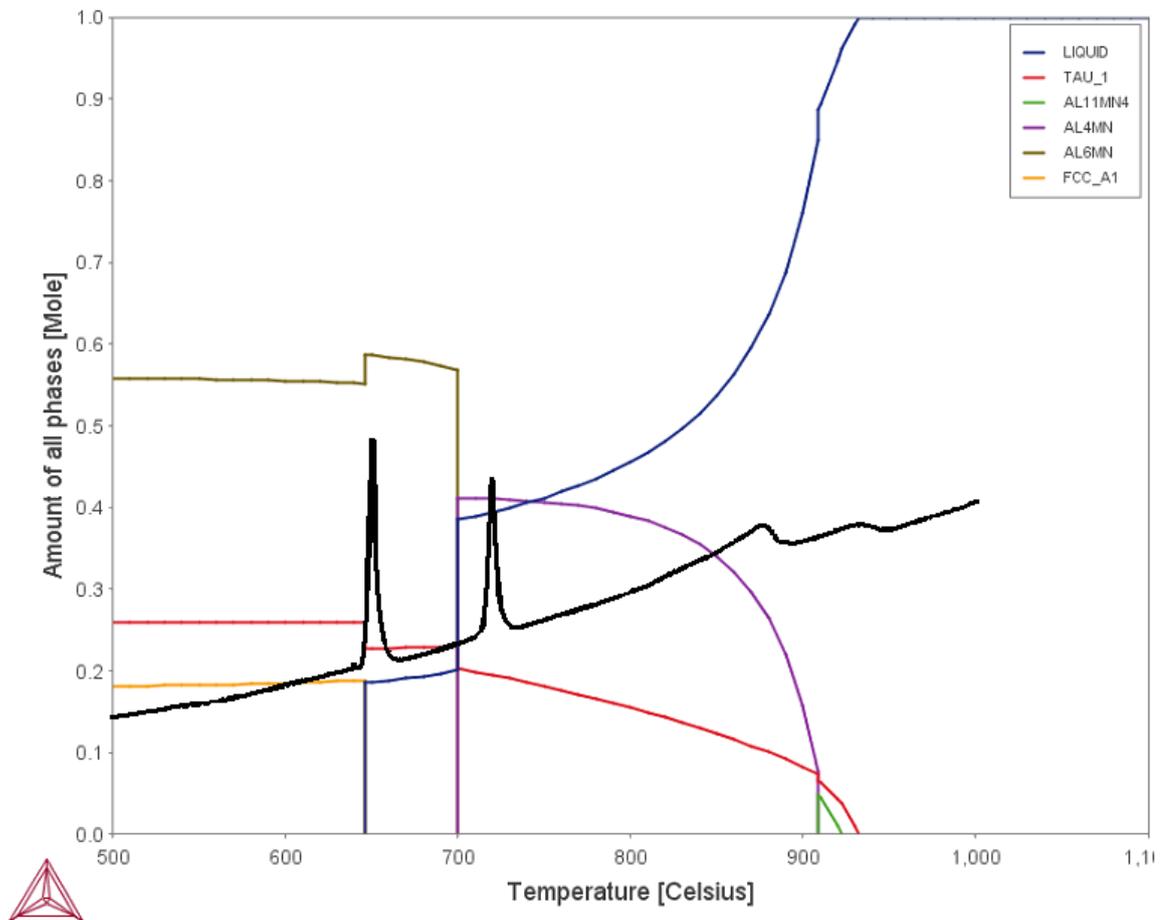


Figura 101 Comparação entre a solidificação no equilíbrio prevista pela simulação do software Thermocalc e a curva de DSC da amostra da liga Al-12Mn-2Ce

Para esta liga, pode-se ver que a solidificação calculada prevê a formação de  $\tau$  primário seguido quase que imediatamente pela formação de um pouco de  $Al_{11}Mn_4$ , esta fase, poucos graus abaixo de começar a se formar, já é rapidamente substituída pela fase  $Al_4Mn$ . A solidificação prossegue com a formação conjunta de  $\tau$  e  $Al_4Mn$ . A 699°C ocorre a reação peritética  $Al_4Mn + \text{Líquido} > Al_6Mn + \tau$  e a solidificação termina na reação  $Al_6Mn + \text{Líquido} > Al$  (CFC) +  $\tau$  (pode ser visto pela redução do teor de  $Al_6Mn$  e aumento de  $\tau$ ). O comportamento de solidificação descrito na seção anterior para o lingote dessa composição é muito semelhante, os passos da solidificação descritos haviam sido praticamente os mesmos. A não ser as pequenas diferenças nas temperaturas medidas, que são sempre menores que 2%, duas diferenças podem ser notadas. A primeira diz respeito à formação de  $Al_{11}Mn_4$  como fase secundária nos primeiros estágios de solidificação; é difícil saber se na amostra

produzida experimentalmente essa reação ocorre ou não, claramente dá para notar um pico exotérmico a cerca de 885°C. Pode ser que, pela intensidade deste pico, este seja referente à reação peritética que decompõe a fase  $Al_{11}Mn_4$ . Mais experimentos teriam que ser feitos para determinar com exatidão se esta reação está ou não ocorrendo nesta amostra, pois como se trata de uma pequena quantidade desta fase rica em Mn em uma temperatura muito alta, é bem provável que a reação venha a se completar, ou pelo menos chegar muito perto disso. A segunda diferença que pode ser notada é o pequeno pico à esquerda do pico de formação da fase Al CFC, este pico corresponde ao eutético, que leva à formação da fase  $Al_{11}Ce_3$ . Esta reação não deveria acontecer nesta amostra, entretanto, como ocorrem pelo menos duas reações peritéticas durante a solidificação, reações que dificilmente se completam totalmente (como foi observado nas micrografias da seção referente a estas amostras), é razoável esperar que sempre haja um pouco de líquido que termine sua solidificação no eutético.

Esta análise pode ser feita para a solidificação das outras ligas produzidas neste trabalho, mas não será feita aqui por uma questão de espaço. As duas ligas aqui apresentadas são os dois extremos de composição: mais rica em Mn e pobre em Ce e o contrário. Ao invés disso, é interessante comparar para as cinco ligas produzidas neste campo rico em Al as temperaturas *liquidus* medidas experimentalmente com os valores calculados para estas composições. O resultado está apresentado na Tabela 17 abaixo.

*Tabela 17 Comparação entre as temperaturas Liquidus medidas e calculadas com os respectivos erros*

Composição da Liga	T Liquidus Medida (°C)	T Liquidus Calculada (°C)	Erro (%)
Al-6Mn-2Ce	853	850	0,3
Al-6Mn-4Ce	910	901	0,8
Al-12Mn-2Ce	954	932	1,8
Al-8Mn-4Ce	956	931	2,1
Al-10Mn-5Ce	987	976	0,9

Como pode ser visto na tabela acima, os valores medidos e calculados são muito próximos para todas as composições. Pode-se notar que os valores medido e calculado se aproximam para as composições mais ricas em Al, o maior erro é o da liga Al-8Mn-4Ce que é de 2,1%.

Os resultados apresentados acima sugerem que as curvas de energia livre calculadas neste trabalho geram previsões bastante realísticas da solidificação das ligas do sistema Al-Mn-Ce no canto rico em Al, com as curvas de energia livre apresentadas acima. A maior diferença entre as temperaturas de reação calculadas e medidas foi de 2,1%. Talvez uma descrição um pouco mais detalhada do termo de energia livre de excesso de mistura melhore ainda mais os resultados obtidos.



## 6. CONCLUSÕES

O sistema Al-Mn-Ce é um sistema muito promissor para a confecção de ligas tanto de alta resistência mecânica específica quanto para a produção de recobrimentos de alta dureza e baixa densidade e estabilidade térmica. Neste trabalho, a solidificação de ligas deste sistema de composições ricas em Al foram estudadas sob taxas de resfriamento altas, intermediárias e baixas.

Sobre as ligas solidificadas sob as taxas de resfriamento mais altas, pode-se concluir:

- As informações sobre a solidificação rápida das fitas permitiu uma reinterpretação dos resultados disponíveis na literatura. A fase que se forma com maior facilidade em ligas deste sistema sob altas taxas de resfriamento não é uma fase quasicristalina, e sim a fase  $Al_{20}Mn_2Ce$ , uma fase cristalina metaestável;
- A fase quasicristalina pode se formar em ligas com baixo teor de Ce e altos teores de Mn, é a fase Al-Mn binária quasicristalina;
- O efeito primário da adição de Ce em ligas binária Al-Mn é possibilitar a formação desta fase cristalina metaestável e não da fase quasicristalina, conforme havia sido reportado por diversos autores;
- A microestrutura das fitas pode ser reproduzida de forma bastante similar em recobrimentos produzidos por aspersion por chama;
- Os recobrimentos podem ter sua composição ajustada de acordo com a aplicação de interesse: altos teores de Mn e Ce são preferíveis em situações que um recobrimento mais duro é desejável, mesmo que seja mais frágil;

Sobre as ligas solidificadas sob taxas de resfriamento intermediárias, pode-se concluir:

- A fase cristalina metaestável  $Al_{20}Mn_2Ce$  se forma com relativa facilidade em ligas deste sistema em amostras coquilhadas;
- Esta fase apresenta um crescimento facetado, o que diminui a sua velocidade de crescimento;

- Conforme a taxa de resfriamento destas ligas é reduzida, a fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  vai sendo gradualmente substituída pela fase ternária estável  $\tau$  de composição  $\text{Al}_{10-x}\text{Mn}_{2+x}\text{Ce}$  ( $0 < x < 2$ );
- O aparecimento da fase  $\tau$  ocorre mais facilmente (em taxas de resfriamento maiores) quanto maior o teor tanto de Mn quanto de Ce;
- A fase  $\tau$  possui um crescimento dendritico muito rápido e taxa de nucleação baixa. Assim, dendritas desta fase tendem a chegar a dimensões de centenas de microns com relativa facilidade;

Sobre a estabilidade térmica das ligas produzidas com altos teores de Al, pode-se concluir:

- A fase  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$  é relativamente estável termicamente, sendo capaz de suportar diversas horas em temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$  sem se decompor totalmente;
- A decomposição desta fase gera uma camada protetora de fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$  que diminui a taxa de reação entre a fase ternária e a matriz com Al;
- A liga de composição Al-6Mn-2Ce consegue aumentar significativamente sua dureza e limite de escoamento através de endurecimento por precipitação.

Sobre as ligas solidificadas sob taxas de resfriamento mais baixas, pode-se concluir:

- A fase  $\tau$  se forma de maneira contínua por toda a faixa de composições  $\text{Al}_{10-x}\text{Mn}_{2+x}\text{Ce}$  ( $0 < x < 2$ ), não havendo nenhuma reação de ordenamento ou de transição de grupo espacial detectada;
- Foi proposto que para esta fase deste sistema, o grupo espacial da fase seja considerado como  $P4/nmm$ , independente da composição;
- As temperaturas das reações invariantes ternárias deste sistema foram determinadas;
- Tanto o modelo da fase  $\tau$  quanto as temperaturas invariantes ternárias foram utilizadas para a confecção de um diagrama ternário através da descrição inédita da fase  $\tau$  pelo método CALPHAD;

- O diagrama ternário produzido descreve bem a solidificação de todas as ligas produzidas neste trabalho tanto na questão microestrutural quanto em seu comportamento térmico.

Assim, as análises feitas neste trabalho deram uma contribuição no sentido de aplicar o sistema Al-Mn-Ce em ligas comerciais, mostrando a sua versatilidade, capaz de formar ligas para aplicações estruturais (resistentes e tenazes) ou ideais para recobrimentos (duras). Mostrou-se também que estas microestruturas são estáveis termicamente. A solidificação de composições ricas em Al foi mais bem compreendida tanto a baixas taxas de resfriamento quanto a taxas altas.

Assim, através das conclusões acima, a presente dissertação traz contribuição identificando composições do sistema Al-Mn-Ce, com potencial para ser usado na fabricação de recobrimentos e peças maciças que exijam alta resistência ao desgaste e a estabilidade térmica. Também a solidificação destas ligas selecionadas foram caracterizadas sob condições de altas, intermediárias e baixas taxas de resfriamento, que se constituem conhecimentos fundamentais e necessários para dar suporte às suas possíveis aplicações futuras. Também uma avaliação das propriedades mecânicas dessas composições indicam boas perspectivas na sua aplicação para revestimentos e peças maciças. Particularmente, com pós atomizados da composição Al-6Mn-4Ce, o estudo preliminar realizado indica a viabilidade do processamento de revestimento com as características procuradas.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho presente deixa algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar um *assessment* do canto rico em Al do ternário Al-Mn-Ce incluindo a distinção entre as fases  $Al_4Mn$   $\mu$  e  $\lambda$ , bem como uma descrição mais detalhada do termo de energia de mistura de excesso da fase  $\tau$ ;
- Inclusão de mais fases ternárias além da  $\tau$  no diagrama ternário Al-Mn-Ce;
- Estudar o comportamento de precipitação da liga Al-6Mn-2Ce para selecionar a melhor a condição de temperatura e tempo, visando otimizar a resistência mecânica destas ligas;
- Estudar a adição de outros metais de transição em substituição do Mn para os quais a fase  $Al_{20}MT_2Ce$  (MT – metal de transição) seja estável como V e Cr;
- Otimizar o processamento destas ligas, seja por melhorar a geometria dos moldes de Cu, otimizando os parâmetros de processamento, ou até mesmo selecionar outra rota de processamento para diminuir a quantidade de defeitos de solidificação nas amostras.



## 8. APÊNDICE

### 8.1. Cálculo das Curvas de Energia Livre da Fase $\tau$ -Al<sub>10</sub>-xMn<sub>2+x</sub>Ce

O cálculo das curvas de energia livre da fase  $\tau$  foi feito em diferentes etapas e se baseou totalmente em dados experimentais, estes resultados estão apresentados na seção de resultados. Conforme discutido na seção de resultados, que apresentou as análises e discussão sobre a fase  $\tau$ , espera-se que esta fase exista entre as composições Al<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub>Ce e Al<sub>8</sub>Mn<sub>4</sub>Ce (advindo das ligas Al-15,38Mn-7,69Ce e Al-30,77Mn-7,69Ce, respectivamente). Ou seja, ela admite uma certa solubilidade limitada de Al e Mn e, portanto, deve ser modelada como um composto linear. Para isto, como a solubilidade é limitada o modelo ideal é o de subredes. A fase  $\tau$ , portanto, foi modelada como constituída de 4 subredes, apresentadas na Tabela 18 abaixo.

*Tabela 18 Frações e elementos que podem ocupar cada fração na descrição utilizada para a fase  $\tau$  pelo modelo de subredes*

u (fração que a subrede ocupa)	Elementos que podem ocupar esta subrede
0,6155	Al
0,1538	Mn
0,0769	Ce
0,1538	Al, Mn

Estes valores de fração de ocupação se justificam pelas posições de Wyckoff do Al e Mn na fase  $\tau$  [14], conforme discutido. A fase possui o grupo espacial P4/nmm com as posições de Wyckoff ocupadas conforme descrito na Tabela 19.

Tabela 19 Posições atômicas com os respectivos átomos que podem ocupar para a estrutura cristalina de grupo espacial  $P4/nmm$  utilizada para modelar a fase  $\tau$  [92]

Posição de Wyckoff	Átomo que a ocupa
2c	Ce
2a	Ce
8i	Mn
8i	Mn,Al
8j	Al
8j	Al
8h	Al
8g	Al

Assim, pode-se notar que somente uma posição de Wyckoff é compartilhada, que corresponde a um total de 8 átomos por célula unitária que possui um total de 52 átomos. Portanto, a subrede que aceita solução sólida é de 15,38% do total de átomos. Apesar de haver mais átomos de Ce e Al em mais de uma posição de Wyckoff, não há necessidade de atribuir mais que uma subrede a estes elementos, uma vez que estas posições estão ocupadas exclusivamente por estes elementos.

Para modelar esta fase como um composto linear, a primeira etapa consistiu em encontrar a curva do *endpoint*  $Al_8Mn_4Ce$ , que apresenta fusão congruente. A segunda etapa foi determinar a equação do segundo *endpoint*, de composição  $Al_{10}Mn_2Ce$ , que funde incongruente. A terceira e última etapa constituiu-se em calcular um coeficiente para o termo de energia livre de mistura de excesso.

### 8.1.1. Cálculo da curva de Energia Livre do *endpoint* $Al_8Mn_4Ce$

Para este primeiro cálculo foi utilizado as seguintes informações experimentais: (1) ponto de fusão da fase desta composição e (2) entalpia de fusão. Como se observou que esta função estava gerando uma fase que deixava de ser estável em baixas temperaturas, acrescentou-se mais uma condição, uma vez que a fase foi observada como sendo estável a 500°C (ou pelo menos não

apresentou sinais de decomposição após 48h nesta temperatura), esta condição também foi escolhida: (3) esta fase tem que ser estável a 500°C (773K). As informações (1) e (2) foram retiradas do termograma que foi apresentado na Figura 36. O valor medido para a temperatura de fusão desta liga foi 1174°C (1457K) e da entalpia de fusão foi 16,31 kJ/mol. Estas informações bem como a (3) foram utilizadas para se encontrar uma curva de energia livre do tipo  $G(T) = A + BT + cT \ln(T)$ , em relação ao estado padrão dos elementos puros. Como existem 3 informações experimentais e 3 incógnitas, uma solução única pode ser encontrada para os coeficientes A, B e C.

Assim, a informação (1) pode ser reescrita da forma:

$$G_{\tau}(1457) = A + 1457.B + 1457.\ln(1457).C + GHSER_{Al_8Mn_4Ce}^{1457} \quad \mathbf{34}$$

$$G_{liq}(1457) = -104754 \quad \mathbf{35}$$

$$GHSER_{Al_8Mn_4Ce}^{1457} = \frac{8}{13}GHSER_{Al}^{1457} + \frac{4}{13}GHSER_{Mn}^{1457} + \frac{1}{13}GHSER_{Ce}^{1457} = -81225 \quad \mathbf{36}$$

Onde o valor das GHSER e do  $G_{liq}(1457)$  foram calculados utilizando as equações da base de dados COST507. Portanto, juntando as equações acima, temos que:

$$A + 1457.B + 10612.C = -23529 \quad \mathbf{37}$$

A informação (2) foi traduzida em equação de uma forma um pouco diferente. A entalpia da fase  $\tau$  a 1457K deve ser 12,747kJ/mol, já que a entalpia calculada da fase líquida nesta temperatura é 29,057kJ/mol e o  $\Delta H_{fusão}=16,31$ kJ/mol. Apesar de, conforme explicado na revisão bibliográfica, haver uma forma direta de converter a curva de energia livre em curva de entalpia,  $H = A - CT$ , como as contas envolvem transformar o termo das GHSER, ao utilizar o valor da entalpia “absoluta”, estas equações se tornam complicadas dado o tamanho das equações GHSER. Assim a forma mais rápida de completar essa equação é simular curvas de uma fase estequiométrica de composição  $Al_8Mn_4Ce$  com uma curva do tipo  $G=a+GHSEs$  e encontrar (por tentativa e erro) o A que faz com que esta fase, a 1457K tenha uma entalpia de 12,747kJ/mol. Este valor deve então ser igualado ao termo A-C.T. O valor encontrado para a foi -24725 kJ/mol. Assim, a segunda equação determinada experimentalmente foi:

$$A - 1457C = -24725 \quad 38$$

A terceira informação experimental não pode ser utilizada para gerar uma igualdade. Como esta informação é apenas de que a fase  $\tau$  é estável a 773K, pode-se somente afirmar que sua energia livre é menor que certo valor. Esta inequação foi utilizada como se fosse uma igualdade e observou-se que isso foi suficiente para fazer com que a fase fosse estável em baixas temperaturas. Utilizando a simulação termodinâmica do sistema sem a fase  $\tau$  na composição deste *endpoint*, encontrou-se que o sistema em equilíbrio possui uma energia livre de -54662kJ/mol. Como a fase  $\tau$  é estável nessa temperatura, então a energia livre desta fase tem que ser menor que esse valor nesta temperatura.

$$G_{\tau}(773) = A + 773.B + 773.\ln(773).C + GHSE_{Al_8Mn_4Ce}^{773} < 54662 \quad 39$$

$$GHSE_{Al_8Mn_4Ce}^{773} = -31790 \quad 40$$

Assim,

$$A + 773.B + 5140.C < -26132 \quad 41$$

Com isso, chega-se no seguinte sistema linear:

$$\begin{cases} A + 1457.B + 10612.C = -23529 \\ A + 773.B + 5140.C < -26132 \\ A - 1457C = -24725 \end{cases} \quad 42$$

O que, considerando a inequação como uma equação pode ser resolvida para os seguintes valores de A, B e C;

$$\begin{cases} A = -42175,6 \\ B = 100,4 \\ C = 12,0 \end{cases} \quad 43$$

### 8.1.2. Cálculo da curva de Energia Livre do *endpoint* $Al_{10}Mn_2Ce$

Para realizar o cálculo da energia livre do segundo *endpoint* da fase  $\tau$ , o de composição  $Al_{10}Mn_2Ce$ , que não apresenta fusão congruente, foram também utilizadas três informações experimentais: (1) a temperatura *solidus* desta liga – obtido da Figura 37 e (2 e 3) a temperatura medida das reações peritéticas  $Al_4Mn + L \rightarrow \tau + Al_6Mn$  e  $Al_6Mn + L \rightarrow \tau + Al(fcc)$ , respectivamente. Assim, novamente três coeficientes foram determinados com base nestas informações.

A informação (1) novamente gera uma inequação, uma vez que como não há como saber qual é a composição da fase líquida em equilíbrio com o sólido nesta composição, não há como determinar o valor exato da energia livre desta fase nesta temperatura. Ao invés disso, é possível determinar um valor máximo para a energia livre, que é o valor da energia livre da fase líquida nesta composição e temperatura (1253K), isso porque a fase líquida seria a estável nestas condições na ausência da fase  $\tau$ . Assim, esta condição nos gera as seguintes equações e inequações.

$$G_{liq}(1253) = -83760 \quad \mathbf{44}$$

$$-83760 > A + B.1253 + C.1253.ln(1253) + GHSE_{Al_{10}Mn_2Ce}^{1253} \quad \mathbf{45}$$

$$GHSE_{Al_{10}Mn_2Ce}^{1253} = -63975 \quad \mathbf{46}$$

$$A + 1253.B + 8938.C < -19785 \quad \mathbf{47}$$

Utilizando a informação (2) foi possível estabelecer uma igualdade. Como na temperatura de 714°C (987K) se sabe que a reação  $Al_4Mn + L \rightarrow \tau + Al_6Mn$  ocorre, é possível calcular o valor da energia livre da fase  $\tau$  nesta temperatura utilizando o potencial químico das outras três fases em equilíbrio. Para isto é necessário conhecer o potencial químico das três fases para uma composição global na qual as três estejam em equilíbrio a 987K. O problema é que, ao simular um campo onde somente estas três fases estão presentes, é possível verificar que não há equilíbrio entre elas para nenhuma composição nesta temperatura. O problema é provavelmente experimental: conforme explicado na seção de resultados e discussão, a fase  $Al_4Mn$  na verdade são duas, a  $\mu$  e a  $\lambda$ . Na base de dados utilizada, ambas são consideradas como uma só, mas ao avaliar o binário calculado para o Al-Mn (Figura 91), verifica-se que esta fase se forma na temperatura em que a fase  $\lambda$  se forma, enquanto que a temperatura medida neste trabalho é da ordem da temperatura em que a fase  $\mu$  se forma. Isto pode inclusive ser verificado na curva de DSC de aquecimento da liga binária Al-Mn (Figura 91), esta fase inicia sua decomposição a 720°C, a temperatura de decomposição da fase  $\mu$ . Assim, para não alterar a base de dados, o que foi feito foi, conforme observado experimentalmente, reduzir a temperatura da reação peritética ternária em 6°C em relação à reação peritética binária, assim, considerou-se que esta reação ocorre a 699°C (972K) ao invés de 714°C. Nesta

nova temperatura, foi possível encontrar uma faixa de composições na qual as fases  $Al_4Mn$ , líquido e  $Al_6Mn$  estão em equilíbrio. Neste campo, temos os seguintes potenciais químicos para os três elementos do sistema:

$$\begin{cases} \bar{G}_{Al}(972) = -40973 \\ \bar{G}_{Mn}(972) = -113160 \\ \bar{G}_{Ce}(972) = -238070 \end{cases} \quad \mathbf{48}$$

Assim, como a fase  $\tau$  está em equilíbrio com as outras nesta temperatura, o valor de sua energia livre pode ser calculada nesta temperatura utilizando os potenciais químicos acima, considerando que nesta reação a fase  $\tau$  que entra na reação tenha a composição  $Al_{10}Mn_2Ce$ , o que é razoável uma vez que a composição desta reação peritética é pobre em Mn e, portanto (como mostrado nos resultados), o equilíbrio entre as três outras fases deve ocorrer com a composição mais pobre em Mn da fase  $\tau$ , ou pelo menos com alguma outra muito próxima a ela. Desta forma,

$$G_{Al_{10}Mn_2Ce}(972) = \frac{10}{13} \cdot (-40973) + \frac{2}{13} \cdot (-113160) + \frac{1}{13} \cdot (-238070) = -67240 \quad \mathbf{49}$$

$$A + B \cdot 972 + C \cdot 972 \cdot \ln(972) + GHSER_{Al_{10}Mn_2Ce}^{972} = -67240 \quad \mathbf{51}$$

$$GHSER_{Al_{10}Mn_2Ce}^{972} = -44179 \quad \mathbf{52}$$

$$A + 979 \cdot B + 6686,7 \cdot C = -23061 \quad \mathbf{53}$$

A informação (3) foi utilizada de forma similar à (2). Entretanto, desta vez não houve o problema ocorrido anteriormente de não haver equilíbrio entre as fases na temperatura medida, uma vez que a fase  $Al_6Mn$  não apresenta os complicadores da fase  $Al_4Mn$  descritos. Assim, a  $646^\circ C$  (919K), temos os seguintes potenciais químicos para as três fases A1,  $Al_6Mn$  e líquido em equilíbrio:

$$\begin{cases} \bar{G}_{Al}(919) = -37043 \\ \bar{G}_{Mn}(919) = -116768 \\ \bar{G}_{Ce}(919) = -235664 \end{cases} \quad \mathbf{54}$$

$$G_{Al_{10}Mn_2Ce}(919) = \frac{10}{13} \cdot (-37043) + \frac{2}{13} \cdot (-116768) + \frac{1}{13} \cdot (-235664) = -63795 \quad \mathbf{55}$$

$$A + B \cdot 919 + C \cdot 919 \cdot \ln(919) + GHSER_{Al_{10}Mn_2Ce}^{919} = -63795 \quad \mathbf{56}$$

$$GHSER_{Al_{10}Mn_2Ce}^{919} = -40734 \quad \mathbf{57}$$

$$A + 919.B + 6270,6.C = -23853 \quad 58$$

Com estas três sentenças, é possível montar o seguinte sistema linear:

$$\begin{cases} A + 1253.B + 8938.C < -19785 \\ A + 979.B + 6686,7.C = -23061 \\ A + 919B + 6270,6.C = -23853 \end{cases} \quad 59$$

Que pode ser resolvido para os seguintes coeficientes:

$$\begin{cases} A = -36083 \\ B = 19,93 \\ C = -0,97 \end{cases} \quad 60$$

### 8.1.3. Termo de Energia Livre de Mistura de Excesso

Para acertar o coeficiente de energia livre de mistura de excesso, adicionou-se somente um novo coeficiente. Este coeficiente veio da determinação experimental da temperatura *liquidus* da liga  $Al_{10}Mn_2Ce$ , pela Figura 36 é por volta de  $1075^{\circ}C$ . Assim, utilizou-se a aproximação de que na isopleta de 7,69% de Ce (o teor de Ce nesta fase) tanto a linha *liquidus* quanto a *solidus* são retas no intervalo de existência da fase  $\tau$ . Isto foi necessário somente para estimar uma composição da fase  $\tau$  que estaria em equilíbrio com o líquido nesta temperatura. Usando esta aproximação, a composição é de cerca de 3,01% de Mn. Assim, para esta temperatura é possível saber a energia livre da fase  $\tau$  com composição  $Al_{8,99}Mn_{3,01}Ce$  via cálculo de potencial químico (obtidos da fase líquida):

$$\begin{cases} \bar{G}_{Al}(1348) = -37043 \\ \bar{G}_{Mn}(1348) = -116768 \\ \bar{G}_{Ce}(1348) = -235664 \end{cases} \quad 61$$

$$G_{Al_{8,99}Mn_{3,01}Ce}(1348) = -94002 \quad 62$$

Mas, conforme visto na seção de revisão bibliográfica,

$$G_{\tau}(T) = G_{ref}(T) + G_{ideal}(T) + G_{xs}(T) \quad 63$$

$$G_{ref}(T) = y_{Al}^A \cdot G_{Al_{10}Mn_2Ce}(T) + y_{Mn}^A \cdot G_{Al_8Mn_4Ce}(T) \quad 64$$

$$G_{ideal}(T) = R \cdot T \cdot u. [y_{Al}^A \ln(y_{Al}^A) + y_{Mn}^A \ln(y_{Mn}^A)] \quad 65$$

$$G_{xs}(T) = y_{Al}^A \cdot y_{Mn}^A \cdot L_{Mn,Al}^0 \quad 66$$

$$L_{Mn,Al}^0 = K \quad 67$$

Onde  $y_{Mn}^A$  e  $y_{Al}^A$  são os valores da fração de ocupação de Al e Mn na subrede A, a única existente e  $u$  é a fração atômica que a subrede A ocupa do total, o que corresponde a 0,1538. Como somente dispõe-se de uma informação experimental, somente um coeficiente foi calculado, por isso o coeficiente mais simples foi escolhido: um termo constante (K) do polinômio de Redlich-Kiester de ordem zero. Desta forma, temos:

$$G_{ref}(T) = 0,5 * (-89819) + 0,5(-95914) = -92867 \quad \mathbf{68}$$

$$G_{ideal}(T) = 8,31 * 1348 * 0,1538 * [2 * 0,5 \ln(0,5)] = -1194 \quad \mathbf{69}$$

$$G_{xs}(T) = 0,5 * 0,5 * K = 0,25 * K \quad \mathbf{70}$$

Então, como

$$G_{xs}(T) = G_{\tau}(T) - G_{ref}(T) - G_{ideal} \quad \mathbf{71}$$

$$0,25 * K = -94002 + 92867 + 1194 = 68 \quad \mathbf{72}$$

$$K = 272. \quad \mathbf{73}$$

## 9. REFERÊNCIAS

- [1] H. Dong, "Wear properties of aluminium-based alloys," in *Surface engineering of light alloys*, 2010, pp. 40–57.
- [2] J. Gilbert Kaufman, *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*, 1st ed. Columbus: ASM International, 2000.
- [3] H. . Man, S. Zhang, F. . Cheng, and T. . Yue, "In situ synthesis of TiC reinforced surface MMC on Al6061 by laser surface alloying," *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 3, pp. 229–234, Feb. 2002.
- [4] R. Abbaschian, L. Abbaschian, and R. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, 4th ed. India: Cengage Learning, 2010.
- [5] K. H. Zum Gahr, *MICROSTRUCTURE AND WEAR OF MATERIALS*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [6] M. B. Karamış, a. Alper Cerit, B. Selçuk, and F. Nair, "The effects of different ceramics size and volume fraction on wear behavior of Al matrix composites (for automobile cam material)," *Wear*, vol. 289, pp. 73–81, Jun. 2012.
- [7] Y. Zhang, S. Yu, Y. Luo, and H. Hu, "Friction and wear behavior of as-cast Mg-Zn-Y quasicrystal materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 472, no. 1–2, pp. 59–65, 2008.
- [8] B. C. Anderson, P. D. Bloom, K. G. Baikerikar, V. V. Sheares, and S. K. Mallapragada, "Al-Cu-Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics," *Biomaterials*, vol. 23, no. 8, pp. 1761–1768, 2002.
- [9] J. C. Li, M. Zhao, and Q. Jiang, "Wear behavior of Al90Mn8Ce2 alloy prepared by powder metallurgy," *Mater. Des.*, vol. 25, no. 6, pp. 495–498, Sep. 2004.
- [10] F. Schurack, J. Eckert, and L. Schultz, "Synthesis and Mechanical Properties of Cast Quasicrystal-Reinforced Al-Alloys," *Acta Mater.*, vol. 49, pp. 1351–1361, 2001.
- [11] A. Inoue, M. Watanabe, H. Kimura, F. Takahashi, A. Nagata, and T. Masumoto, "High Mechanical Strength of Quasicrystalline Phase Surrounded by fcc-Al Phase in Rapidly Solidified Al-Mn-Ce Alloys," *Mater. Trans. JIM*, vol. 33, no. 8, pp. 723–729, 1992.

- [12] A. Inoue and H. Kimura, "High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 286, no. 1, pp. 1–10, Jun. 2000.
- [13] S. Mula, S. Ghosh, and S. K. Pabi, "On the formation of phases by mechanical alloying and their thermal stability in Al–Mn–Ce system," *Powder Technol.*, vol. 191, no. 1–2, pp. 176–181, Apr. 2009.
- [14] V. M. T. T, W. Jeitschko, A. Institut, U. Münster, and S. Preparation, "Ternary Intermetallic Compounds  $\text{LnMn}_2\text{Al}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Dy}$ ) and  $\text{LnRe}_2\text{Al}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ) with  $\text{CaCr}_2\text{Al}_{10}$ -Type Structure," *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 53b, pp. 673–678, 1998.
- [15] F. G. Coury and C. S. Kiminami, "Estado da Arte de Processos de Produção de Recobrimentos Metálicos para Resistência ao Desgaste," Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [16] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson, "Contact of Nominally Flat Surfaces," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 295, no. 1442, pp. 300–319, Dec. 1966.
- [17] R. Colaço and R. Vilar, "A model for the abrasive wear of metallic matrix particle-reinforced materials," *Wear*, vol. 254, no. 7–8, pp. 625–634, Apr. 2003.
- [18] H. C. Yuen, B. Ralph, and W. B. Lee, "A Novel Preparation Technique for an Aluminum-Alumina MMC by a Roll Bonding Process," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 29, pp. 695–700, 1993.
- [19] A. R. Kennedy and S. M. Wyatt, "The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminium / TiC MMCs," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, pp. 307–314, 2000.
- [20] B. Vijaya Ramnath, C. Elanchezian, M. Jaivignesh, S. Rajesh, C. Parswajinan, and a. Siddique Ahmed Ghias, "Evaluation of mechanical properties of aluminium alloy–alumina–boron carbide metal matrix composites," *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 332–338, 2014.
- [21] S. Rajesh, a. G. Krishna, P. R. M. Raju, and M. Duraiselvam, "Statistical Analysis of Dry Sliding Wear Behavior of Graphite Reinforced Aluminum MMCs," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1c, pp. 1110–1120, 2014.
- [22] V. Abouei, H. Saghafian, S. G. Shabestari, and M. Zarghami, "Effect of Fe-rich intermetallics on the wear behavior of eutectic Al–Si piston alloy (LM13)," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 7, pp. 3518–3524, 2010.
- [23] a. R. a Al-Samarai, Haftirman, K. R. Ahmad, and Y. Al-Douri, "Effect of roughness of hypo-and hyper-eutectic Al–Si piston alloy on wear

- characteristics under lubrication,” *Procedia Eng.*, vol. 53, pp. 616–623, 2013.
- [24] J.-M. Dubois, *USEFUL QUASICRYSTALS*, 1st ed. Singapore: World Scientific, 2005.
- [25] D. Shechtman and I. Blech, “Metallic Phase with Long-Range Orientational Translational Symmetry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 20, pp. 1951–1954, 1984.
- [26] C. J. Jenks and P. A. Thiel, “Comments on quasicrystals and their potential use as catalysts,” *J. Mol. Catal. A*, vol. 131, no. October 1997, pp. 301–306, 1998.
- [27] Z. F. Li and B. X. Liu, “Irradiation-induced amorphization and growth of dodecagonal phase in an immiscible Co–Cu system,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 178, no. 1–4, pp. 224–228, May 2001.
- [28] B. B. Bokhonov, E. Y. Ivanov, B. P. Tolochko, and M. P. Sharaphutdinov, “In situ study of structural transformations of Mg<sub>44</sub>Al<sub>15</sub>Zn<sub>41</sub> quasicrystals under heating,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 278, pp. 236–241, 2000.
- [29] S. Yi, E. S. Park, J. B. Ok, W. T. Kim, and D. H. Kim, “(Icosahedral phase +  $\alpha$ -Mg) two phase microstructures in the Mg – Zn – Y ternary system,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 300, pp. 312–315, 2001.
- [30] B. Rubinstein and S. I. Ben-abraham, “The ‘random’ square – triangle tiling : simulation of growth,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 294–296, pp. 418–420, 2000.
- [31] F. Krumeich, C. Reich, M. Conrad, and B. Harbrecht, “Periodic and aperiodic arrangements of dodecagonal (Ta, V)<sub>151</sub>Te<sub>74</sub> clusters studied by transmission electron microscopy The method’ s merits and limitations,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 296, pp. 152–155, 2000.
- [32] M. Uchida and S. Horiuchi, “Twelve-fold quasicrystal and its approximant of Ta<sub>62</sub>Te<sub>38</sub> interpreted as modulated crystals,” *Micron*, vol. 31, pp. 493–497, 2000.
- [33] M. Conrad, F. Krumeich, C. Reich, and B. Harbrecht, “Hexagonal approximants of a dodecagonal tantalum telluride — the crystal structure of Ta<sub>21</sub>Te<sub>13</sub>,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 296, pp. 37–40, 2000.
- [34] M. A. Shaz, R. K. Mandal, and O. N. Srivastava, “On the formation of nano-sized quasicrystals in Ti<sub>53</sub>Zr<sub>27</sub>Ni<sub>20</sub> alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 306, pp. 860–862, 2001.

- [35] J. Lee, K. Kim, J. Lee, D. H. Kim, and W. T. Kim, "Formation of nano-sized Ti<sub>68</sub>Fe<sub>26</sub>Si<sub>6</sub> icosahedral quasicrystalline phase by rapid quenching and mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 306, pp. 849–854, 2001.
- [36] I. Fisher, M. Kramer, and A. Goldman, "Recent advances in the study of quasicrystals," *Micron*, vol. 31, no. 5, pp. 469–473, Oct. 2000.
- [37] S. Kashimoto, H. Nakano, Y. Arichika, T. Ishimasa, and S. Matsuo, "Dependence of electrical resistivity and magnetoresistance on long-range (F-type) ordering in Zn–Mg–Ho icosahedral quasicrystals," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 294–296, pp. 588–591, Dec. 2000.
- [38] T. J. Sato, E. Abe, and A. Pang, "Decagonal quasicrystals in the Zn–Mg–R alloys (R = rare-earth and Y)," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 306, pp. 867–870, 2001.
- [39] C. Li, J. Saida, and A. Inoue, "Formation of Quasicrystal in Zr<sub>70</sub>Ni<sub>10</sub>Mn<sub>20</sub> Alloy During Rapid Solidification," *Scr. Mater.*, vol. 42, pp. 1077–1081, 2000.
- [40] B. . Murty and K. Hono, "Nanoquasicrystallization of Zr-based metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 312, no. 1–2, pp. 253–261, Aug. 2001.
- [41] C. Fan and A. Inoue, "Formation of nanoscale icosahedral quasicrystals and glass-forming ability in Zr–Nb–Ni–Cu–Al metallic glasses," *Scr. Mater.*, vol. 45, no. 1, pp. 115–120, Jul. 2001.
- [42] D. E. Sands, *Introduction to Crystallography*, 1st ed. New York: Dover Publications, 1993.
- [43] G. Burns and M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, 3rd ed. China: Academic Press, 2013.
- [44] J. Zhang, H. Du, W. Liang, C. Xu, and B. Lu, "Effect of Mn on the formation of Mg-based spherical icosahedral quasicrystal phase," *J. Alloys Compd.*, vol. 427, no. 1–2, pp. 244–250, Jan. 2007.
- [45] F. G. Coury, W. J. Botta, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and M. J. Kaufman, "The role of yttrium and oxygen on the crystallization behavior of a Cu–Zr–Al metallic glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 406, pp. 79–87, Dec. 2014.
- [46] R. K. Mandal, "Indexing of Electron Diffraction Patterns of Icosahedral and Decagonal Phases," in *The Transmission Electron Microscope*, 2012, pp. 27–50.

- [47] V. Elser, "Indexing problems in quasicrystal diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 8, pp. 4892–4898, 1985.
- [48] L. A. Bendersky, R. J. Schaefer, F. S. Biancaniello, W. J. Boettinger, M. J. Kaufman, and D. Shechtman, "Icosahedral Al-Mn and Related Phases: Resemblance in Structure," *Scripta Metall.*, vol. 19, pp. 909–914, 1985.
- [49] D. K. Xu and E. H. Han, "Effects of icosahedral phase formation on the microstructure and mechanical improvement of Mg alloys: A review," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 5, pp. 364–385, Oct. 2012.
- [50] H. Kang, X. Li, T. Wang, D. Liu, Y. Su, Z. Hu, J. Guo, and H. Fu, "Crystal–quasicrystal transition depending on cooling rates in directionally solidified Al–3Mn–7Be (at.%) alloy," *Intermetallics*, vol. 44, pp. 101–105, Jan. 2014.
- [51] F. Schurack, J. Eckert, and L. Schultz, "High Strength Al-Alloys with Nano-Quasicrystalline Phase as Main Component," *Nanostructured Mater.*, vol. 12, pp. 107–110, 1999.
- [52] T. Rajasekharan, D. Akhtar, R. Gopalan, and K. Muraleedharan, "The quasi-crystalline phase in the Mg-Al-Zn system," *Nature*, vol. 322, pp. 528–530, 1986.
- [53] E. Huttunen-Saarivirta, "Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 150–174, Jan. 2004.
- [54] R. Tamura, S. Takeuchi, and K. Edagawa, "Dislocation and shear strength of model quasiperiodic lattice," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 309–310, pp. 552–556, Jul. 2001.
- [55] L. Bresson and D. Gratias, "Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 154, pp. 468–472, 1993.
- [56] H. Liebertz and W. Liu, "Plastic deformation of quasi-crystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 182, pp. 777–780, 1994.
- [57] W. Wolf and C. R. M. Afonso, "Ligas metálicas quasicristalinas e processos de aspersão térmica para revestimentos como barreira térmica," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 9, pp. 1–9, 2014.
- [58] a Takasaki and K. Kelton, "Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 183–190, Feb. 2006.
- [59] A. Takasaki, a Żywczak, Ł. Gondek, and H. Figiel, "Hydrogen storage characteristics of Ti<sub>45</sub>Zr<sub>38</sub>Ni<sub>17-x</sub>Cox (x=4, 8) alloy and quasicrystal

- powders produced by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. S216–S218, Dec. 2013.
- [60] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, "Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 679–788, Aug. 2005.
- [61] C. S. Barrett, *Structure of Metals*, 1st ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1943.
- [62] G. I. L. Raynor, "Progress in the Theory of Alloys," *Prog. Met. Phys.*, vol. 1, pp. 1–76, 1949.
- [63] J. Friedel, "ON SOME ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF METALLIC SOLID SOLUTIONS," *Can. J. Phys.*, vol. 34, pp. 1190–1211, 1956.
- [64] A. Shukla and A. D. Pelton, "Thermodynamic Assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 1, pp. 28–39, 2009.
- [65] J. A. Juarez-Islas and H. Jones, "Conditions for Growth of Extended Al-rich Al-Mn Alloy Solid Solutions and Al-Al<sub>6</sub>Mn Eutectic during Rapid Solidification," *Acta Metall.*, vol. 35, no. 2, pp. 499–507, 1987.
- [66] R. J. Schaefer, F. S. Biancianiello, and J. W. Cahn, "Formation and Stability Range of the G Phase in the Al-Mn System," *Scripta Metall.*, vol. 20, pp. 1439–1444, 1986.
- [67] J. D. and M. Ashby, *Engineering Materials Volume 2: An introduction to microstructures, processing and design*, 2nd ed. 1998.
- [68] J. Bigot and M. Harmelin, "Influence of the Quenching Conditions on the Formation of the Icosahedral Phase in Al-Mn Alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 99, pp. 453–456, 1988.
- [69] M. Harmelin, A. Quivy, Y. Calvayrac, J. Bigot, and R. Portier, "Thermal Stability of the Icosahedral Phase in Al-Mn (Mn = 4-15 at.%) Alloys Prepared by Planar Flow Casting," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 99, pp. 385–388, 1988.
- [70] W. Steurer and J. Mayer, "Single-crystal X-ray study of the decagonal phase of the system Al-Mn," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 45, pp. 355–359, Aug. 1989.

- [71] G. V. S. Sastry and C. Suryanarayana, "A COMPARISON OF THE DECAGONAL PHASE IN RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Mn AND Al-Pd ALLOYS," *Scr. Metall.*, vol. 20, pp. 1359–1360, 1986.
- [72] L. A. Bendersky, "Quasicrystals and Quasicrystal-related Phases in the Al-Mn System," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 99, pp. 331–334, 1988.
- [73] a. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. K. Shakhpazov, N. a. Arutyunyan, and S. F. Dunaev, "The conditions of formation and stability of quasi-crystalline phases in aluminum-manganese alloys," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 6, pp. 869–877, Jun. 2006.
- [74] a. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. K. Shakhpazov, N. a. Arutyunyan, and S. F. Dunaev, "The conditions of formation and stability of quasi-crystalline phases in aluminum-manganese alloys," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 6, pp. 869–877, Jun. 2006.
- [75] A. Inoue and H. Kimura, "Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system," *J. Light Met.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–41, Feb. 2001.
- [76] a. P. Tsai, a. Inoue, Y. Bizen, and T. Masumoto, "Kinetics of the amorphous to icosahedral structure transition in Al-Cu-V and Al-Mn-Si alloys," *Acta Metall.*, vol. 37, no. 5, pp. 1443–1449, May 1989.
- [77] F. Zupanič, T. Bončina, A. Križman, W. Grogger, C. Gspan, B. Markoli, and S. Spaić, "Quasicrystalline phase in melt-spun Al-Mn-Be ribbons," *J. Alloys Compd.*, vol. 452, no. 2, pp. 343–347, Mar. 2008.
- [78] K. Stan, L. Lityńska-Dobrzyńska, J. L. Lábár, and A. Góral, "Effect of Mo on stability of quasicrystalline phase in Al-Mn-Fe alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. S395–S399, Feb. 2014.
- [79] R. Zeng, Y. Chiu, and I. P. Jones, "Characterisation of nano-sized Al-Mn-(Mg) particles in AZ91 and their effect on Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> precipitation," *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 34–38, Dec. 2013.
- [80] D. Vojtěch, K. Saksl, J. Verner, and B. Bártová, "Structural evolution of rapidly solidified Al-Mn and Al-Mn-Sr alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 428, no. 1–2, pp. 188–195, Jul. 2006.
- [81] G. S. Song, E. Fleury, S. H. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim, "Enhancement of the quasicrystal-forming ability in Al-based alloys by Be-addition," *J. Alloys Compd.*, vol. 342, pp. 251–255, 2002.
- [82] H. J. Chang, E. Fleury, G. S. Song, M. H. Lee, W. T. Kim, and D. H. Kim, "Microstructure modification and quasicrystalline phase formation in Al-

- Mn–Si–Be cast alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 992–997, Jul. 2004.
- [83] a. R. Valizadeh, a. R. Kiani-Rashid, M. H. Avazkonandeh-Gharavol, and E. Z. Karimi, “The Influence of Cooling Rate on the Microstructure and Microsegregation in Al–30Sn Binary Alloy,” *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 2, no. 2, pp. 107–112, Mar. 2013.
- [84] A. Inoue, “Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 365–520, Dec. 1998.
- [85] J.-H. Jun, J.-M. Kim, K.-T. Kim, and W.-J. Jung, “Fabrication and mechanical properties of quasicrystal-reinforced AlMnMm alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449–451, pp. 979–982, Mar. 2007.
- [86] M. a. Gordillo, I. Cernatescu, T. T. Aindow, T. J. Watson, and M. Aindow, “Phase stability in a powder-processed Al–Mn–Ce alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 10, pp. 3742–3754, Feb. 2014.
- [87] J. Davis, *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2004.
- [88] B. S. Hans Lukas, Suzana G. Fries, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*, 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [89] N. Saunders and a P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide: A Comprehensive Guide*, vol. 1. 1998.
- [90] Q. Ran, “Aluminum-Cerium-Manganese Ternary Alloy Phase Diagram (based on 1991 Ran Q.),” *ASM Phase Diagrams*, 2007.
- [91] O. S. Zarechnyuk, “AN INVESTIGATION OF ALUMINIUM-RICH ALLOYS OF THE Al-Ce-Mn TERNARY SYSTEM,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 8, pp. 868–870, 1963.
- [92] B. W. Fulfer, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, and J. Y. Chan, “Crystal growth and magnetic properties of Ln-Mn-Al (Ln=Gd, Yb) compounds of the CaCr<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> and ThMn<sub>12</sub> structure types,” *J. Solid State Chem.*, vol. 194, pp. 143–150, 2012.
- [93] S. Schmid and R. L. Withers, *Aperiodic Crystals*. Springer, 2013.
- [94] I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand, *COST 507 - Thermochemical Database for Light Metal Alloys Volumes 1-3*. Luxembourg, EC, 1998.

- [95] M. J. Kangas, D. C. Schmitt, A. Sakai, S. Nakatsuji, and J. Y. Chan, "Structure and physical properties of single crystal  $\text{PrCr}_2\text{Al}_{20}$  and  $\text{CeM}_2\text{Al}_{20}$  ( $M=\text{V, Cr}$ ): A comparison of compounds adopting the  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  structure type," *J. Solid State Chem.*, vol. 196, pp. 274–281, Dec. 2012.
- [96] X. Zhang, D. Kevorkov, and M. Pekguleryuz, "Stoichiometry study on the binary compounds in the Mg–Ce system—Part I," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 361–367, May 2009.
- [97] J. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, 1st ed. New York: ASM International, 2004.
- [98] A. Shukla and A. D. Pelton, "Thermodynamic Assessment of the Al–Mn and Mg–Al–Mn Systems," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 1, pp. 28–39, Nov. 2008.
- [99] R. J. Schaefer, F. S. Biancaniello, and J. W. Cahn, "Formation and Stability Range of the G Phase in the Al–Mn System," *Scr. Metall.*, vol. 20, pp. 1439–1444, 1986.
- [100] Y. J. Li, W. Z. Zhang, and K. Marthinsen, "Precipitation crystallography of plate-shaped  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  dispersoids in AA5182 alloy," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 17, pp. 5963–5974, Oct. 2012.
- [101] B. O. Kong and S. W. Nam, "Investigation of growth mechanism and orientation relationship of Mn-dispersoid in an Al–Zn–Mg–Mn alloy," *Mater. Lett.*, vol. 28, no. October, pp. 385–391, 1996.
- [102] P. Yang, O. Engler, and H.-J. Klär, "Mn precipitates and the Al matrix during continuous recrystallization in Al–1.3%Mn," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, pp. 1105–1118, 1999.
- [103] K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood, "The Al–Ce (Aluminum–Cerium) System," *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 9, no. 6, pp. 669–672, 1988.
- [104] S. Niemann and W. Jeitschko, "Ternary Aluminides  $\text{AT}_2\text{Al}_{20}$  ( $A=\text{Rare Earth Elements and Uranium}$ ;  $T=\text{Ti, Nb, Ta, Mo, and W}$ ) with  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ -Type Structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 114, pp. 337–341, 1995.
- [105] Q. Ran, "Aluminium–Cerium–Manganese," in *Ternary Alloys Volume 4: Al–Cd–Ce to Al–Dy–Zr*, G. Petzow and G. Effenberg, Eds. 1991, pp. 78–79.
- [106] A. Sefat, B. Li, S. Bud'ko, and P. Canfield, "Magnetic behavior of  $\text{RMn}_2+x\text{Al}_{10-x}$  ( $R=\text{La, Gd}$ ) crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 1–12, 2007.

- [107] I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand, *COST 507 - Thermochemical Database for Light Metal Alloys Volumes 1-3*. Luxembourg, EC, 1998.
- [108] C. Tang, Y. Du, L. Zhang, H. Xu, and Z. Zhu, "Thermodynamic assessment of the Ce-Mn system," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 102–106, 2007.
- [109] K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood, "The Al-RE ( Aluminum-Rare Earth ) Systems," *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 9, no. 6, pp. 658–668, 1988.
- [110] H. Okamoto, "Al-Ce (Aluminum-Cerium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 19, no. 4, pp. 395–396, 1998.
- [111] Y. B. Kang, A. D. Pelton, P. Chartrand, and C. D. Fuerst, "Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Al-Ce, Al-Y, Al-Sc and Mg-Sc binary systems," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, pp. 413–422, 2008.