

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

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA
 $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ SOLIDIFICADA RAPIDAMENTE**

Luiz Fernando Bonavina

**SÃO CARLOS
2005**

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

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA
 $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ SOLIDIFICADA RAPIDAMENTE**

Luiz Fernando Bonavina

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

Orientador: Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Co-orientador: Dr. Carlos Triveño Rios

Agência Financiadora: FAPESP

**SÃO CARLOS
2005**

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

B699pc

Bonavina, Luiz Fernando.

Processamento e caracterização da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ solidificada rapidamente / Luiz Fernando Bonavina. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

73 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Metais. 2. Solidificação rápida. 3. Conformação por spray. 4. Fases quasicristalinas. 5. Fases intermetálicas. 6. Ligas de alumínio. I. Título.

CDD: 620.16 (20^a)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais José Antonio e Maria do Carmo pelo apoio e incentivo.

À Cíntia, pelo carinho e compreensão.

CURRICULUM VITAE

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2002)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LUIZ FERNANDO BONAVINA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM (DATA: 07 de março de 2005)

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

Orientador

PPG-CEM

Prof. Dr. CLAUDEMIRO BOLFARINI

PPG-CEM

Dr. JOÃO BATISTA FOGAGNOLO

Pesquisador FAPESP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Claudio Shyinti Kiminami, por seu apoio, compreensão e incentivo em todos os sentidos.

Ao meu co-orientador, Doutor Carlos Triveño Rios, por estar sempre presente, e por me auxiliar nos momentos em que mais precisei.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores Dr. Claudemiro Bolfarini e Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior pelos importantes conselhos e sugestões ao trabalho, durante o exame de qualificação.

Aos colegas e técnicos dos laboratórios de solidificação, metais amorfos e nanocristalinos, e de fundição pelo apoio recebido.

RESUMO

A necessidade de materiais com baixa densidade, alta resistência mecânica e facilidade de processamento têm levado ao desenvolvimento de novos materiais e novas técnicas de processamento. Recente literatura reporta o sucesso na fabricação de materiais de grande volume do tipo compósito Al + Quasicristal + $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$ através de extrusão de pós atomizados contendo fases quasicristalinas icosaedra, onde a fase quasicristalina comporta-se como reforço numa matriz de alumínio. O objetivo da dissertação foi avaliar a perspectiva de produção de amostras de grande volume, com dimensões de centímetros, de compósitos constituídos de matriz de alumínio envolvendo fases quasicristalinas Al-Fe-Cr-Ti e fases intermetálicas através do método de conformação por spray. A liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ (% at.) foi conformada por spray usando nitrogênio como gás de atomização e um substrato de cobre. Para fins de entendimento da variação microestrutural da liga com variação da taxa de resfriamento, a liga foi fundida em coquilha na forma de cunha e as taxas de resfriamento estimadas pela simulação MAGMASOFT[®]. As amostras foram caracterizadas usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), medidas de microdureza Vickers e teste de compressão à temperatura ambiente. A microestrutura desejada de partículas quasicristalinas embebidas em matriz de Al- α exige uma alta taxa de resfriamento, tendo sido formada: i) na região da cunha com espessura de 90 μm onde a taxa de resfriamento estimado foi de 10^5K/s ; ii) na região fina (10 mm) periférica do depósito correspondente à região periférica do cone de atomização onde a deposição processou com alta fração volumétrica de partículas já totalmente solidificadas. O processo de conformação por spray é um promissor candidato para a obtenção de amostras de grande volume com fases quasicristalinas em matriz de Al- α . No entanto, para utilizar este potencial é necessária uma razão gás-metal superior à utilizada.

**PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF RAPIDLY SOLIDIFIED
Al₉₃Fe₃Cr₂Ti₂ ALLOY**

ABSTRACT

The necessity to use materials presenting low density, high tensile strength and easy processing ability have led to the development of new materials and new processing techniques. More recently we can find in the literature, successful reports concerning the developing of bulk nanocrystalline composite alloys presenting a microstructure composed of Al + Quasicrystal + Al₂₃Ti₉ phases, obtained by extrusion of atomized powder. The goal of our work was to evaluate the perspective in obtaining bulk quasicrystalline composite, in centimeters scale, by spray deposition process. The Al₉₃Fe₃Cr₂Ti₂ alloy was processed by spray forming using nitrogen as atomizer gas onto a copper substrate. To understand the influence of the cooling rate on the microstructure, the alloy was cast into an edge shaped copper mould and the cooling rate has been estimated by using MAGMASOFT software. The samples were then characterized by the use of scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness measurements and also compressive tests at room temperature. The desired microstructure composed of quasicrystalline particles embedded in Al matrix has been formed only under the higher cooling rate: i) in 90µm thick region of the edge mould sample, where a cooling rate of 10⁵ K/s has been estimated; ii) in the thinner (10mm) region of the spray formed deposit corresponding the peripheral area of the atomization cone. The results indicate that the spray forming is a promising process to produce bulk quasicrystalline composite alloys. However, to fully explore this potential the gas-metal ratio must be higher than that used in the present work, to maintain all the deposit at the same condition as observed at the peripheral region of the atomization cone.

PUBLICAÇÕES

- TRIVEÑO RIOS, C., BONAVIDA, L. F., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C. S., E BOTTA F., W. J. Microestrutura de Ligas do Sistema Al-Fe-Cr-M (M = Ti, Tib, Mn E V) Solidificadas Rapidamente. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS – CBECIMAT 2004, Porto Alegre, RS. Anais 2004.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA _____	i
AGRADECIMENTOS _____	iii
RESUMO _____	iv
ABSTRACT _____	vii
PUBLICAÇÕES _____	ix
SUMÁRIO _____	xi
ÍNDICE DE TABELAS _____	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS _____	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS _____	xix
1 INTRODUÇÃO _____	1
2 REVISÃO DA LITERATURA _____	5
2.1 Ligas de Alumínio Solidificadas Rapidamente _____	5
2.2 Ligas Quasicristalinas _____	8
2.3 Sistema Al-Fe-Cr-Ti _____	11
2.4 Conformação por Spray, CS _____	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS _____	21
3.1 Processamento em Forno a Arco _____	21
3.2 Fundição em Coquilha em Forma de Cunha _____	22
3.3 Conformação por Spray – Obtenção do Depósito _____	24
3.4 Caracterização Microestrutural _____	27
3.4.1 Prepação Metalográfica _____	27
3.4.2 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) _____	27
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) _____	28
3.4.4 Difração de Raios-X (DRX) _____	29
3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) _____	29
3.5 Caracterização Mecânica _____	30
3.5.1 Microdureza Vickers _____	30
3.5.2 Ensaio de Compressão _____	31

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	Determinação da temperatura de fusão da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$	33
4.2	Amostras do lingote em forma de cunha	35
4.2.1	Simulação da solidificação da cunha no processo de fundição em coquilha refrigerada	35
4.2.2	Microestruturas de amostras obtidas em Fundição em Coquilha em Forma de Cunha – Solidificação Rápida	38
4.2.3	Difração de Raios-X (DRX)	40
4.2.4	Análise Térmica (DSC)	42
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
4.3	Pó do “overspray”	44
4.3.1	Distribuição granulométrica	44
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	45
4.3.3	Microestrutura das partículas	46
4.4	Depósito da Conformação por Spray	50
4.4.1	Microestruturas	52
4.4.2	Difração de Raios-X (DRX)	54
4.4.3	Porosidade do depósito	56
4.5	Caracterização Mecânica	57
4.5.1	Microdureza	57
4.5.2	Compressão	59
5	CONCLUSÕES	63
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1. Características e propriedades mecânicas de ligas com fases quasicristalinas, produzidas por metalurgia de pó. [27] _____	10
Tabela 3.1. Parâmetros utilizados durante o processamento da liga por Conformação por Spray _____	26
Tabela 4.1. Análise da composição química por EDS (MEV) das fases presentes na liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ (% at.) _____	35
Tabela 4.2. Propriedades mecânicas de dureza e de compressão de amostras do depósito e do forno a arco da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ _____	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Pag.

Figura 2.1. Microestruturas esquemáticas contendo fases amorfas, nanoquasicristalinas e nanocristalinas. As propriedades mecânicas apresentadas são para fitas com espessuras em torno de 25-75 μ m solidificadas rapidamente pelo processo “melt-spinning” [14]	7
Figura 2.2. Diagrama de fase do sistema binário Al-Cr [39]	14
Figura 2.3. Diagrama de fase do sistema binário Al-Fe [39]	14
Figura 2.4. Diagrama de fase do sistema binário Al-Ti [39]	15
Figura 3.1. (a) Forno a arco para elaboração de ligas e (b) e (c) cadinho de cobre com botões liga recém fundidos	22
Figura 3.2. Desenho esquemático: a) molde de cobre com cavidade em forma de cunha, b) dimensões da cunha	23
Figura 3.3. Adaptação do sistema de Fundição em Coquilha de cobre em forma de cunha em equipamento de “Melt-Spinning”	24
Figura 3.4. (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray, e (b) foto do equipamento de Conformação por Spray	26
Figura 4.1. Microestruturas típicas correspondentes a amostras brutas de fusão obtidas em forno a arco	34

- Figura 4.2. Desenho esquemático da malha da cunha construído com um milhão de pontos _____ 36
- Figura 4.3. Desenhos mostrando valores simulados da (a) taxa de resfriamento e (b) do tempo de solidificação da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ no processo de fundição em coquilha na forma de cunha _____ 37
- Figura 4.4. Desenho esquemático da secção transversal da cunha mostrando as posições onde foram simulados dados térmicos de resfriamento (distâncias em mm) _____ 37
- Figura 4.5. Simulação de curvas de resfriamento mostrando a temperatura em função do tempo em diferentes espessuras da cunha (figura 4.4) _____ 38
- Figura 4.6. Microestruturas da cunha: a) Região 4, b) Região 2, e c) Região 1 _____ 39
- Figura 4.7. Difrátograma da ponta da cunha, região 1 (figura 4.4) _____ 41
- Figura 4.8. Padrões de DRX de amostras de diferentes regiões 2, 3, 4, e 5 (figura 4.4) da cunha _____ 41
- Figura 4.9. Termogramas das regiões 1, 2, 3, 4 e 5 (Fig. 4.4) da amostra em forma de cunha _____ 42
- Figura 4.10. (a) Imagem de campo claro - MET, (b) padrão de difração de área selecionada mostrando uma simetria de eixo duplo _____ 43
- Figura 4.11. Distribuição Granulométrica e Porcentagem cumulativa do pó do “overspray” _____ 45

Figura 4.12. Padrão de difração de partículas do “overspray” com distribuição de tamanho de $-106\mu\text{m}$, $-75\mu\text{m}$, $-45\mu\text{m}$, $-30\mu\text{m}$, $-15\mu\text{m}$ _____ 46

Figura 4.13. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanho de partículas inferior a $30\mu\text{m}$, (b) ampliação da partícula A, e (c) ampliação da partícula B _____ 47

Figura 4.14. (a) Partícula representativa de pós que correspondem à faixa de tamanho de partículas de $+45$ a $-75\mu\text{m}$, e (b) ampliação mostrando grãos esféricos e fase intermetálica _____ 48

Figura 4.15. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanhos entre; $+75$ e $-106\mu\text{m}$, e (b) ampliação mostrando agregado de fases na forma esferoidal _____ 49

Figura 4.16. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanhos superior a $+106\mu\text{m}$, e (b) ampliação mostrando contorno de 2 partículas de diâmetro menor embebidas por outra de maior diâmetro _____ 50

Figura 4.17. Foto do depósito após deposição por Conformação por Spray _ 51

Figura 4.18. Desenho esquemático da seção transversal do depósito, indicando as posições de análises de dureza e de porosidade _____ 51

Figura 4.19 Microestruturas típicas observadas no depósito de conformação por spray; (a) região central, e (b-d) região periférica _____ 53

Figura 4.20. Micrografia mostrando a superfície no interior de um poro corresponde à região 1 (figura 4.18) _____ 54

Figura 4.21. Padrões de difração de raios-X das regiões 1, 2, 3 e 4 do depósito do processo de conformação por spray _____ 55

Figura 4.22. Porcentagem de porosidade nas seis regiões analisadas do depósito obtido do processo de conformação por spray _____ 56

Figura 4.23. Microestrutura da região 4 do depósito mostrando tanto porosidade irregular como também porosidade esférica _____ 57

Figura 4.24. Variação da microdureza em função da distância da ponta da cunha _____ 58

Figura 4.25. Variação da microdureza Vickers em diferentes regiões do depósito obtido por Conformação por Spray _____ 59

Figura 4.26. Ensaio de compressão para as regiões 1, 4, e 6 (figura 4.18) do depósito obtido da conformação por spray _____ 60

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Al- α	Fase Primária de Alumínio Cristalino (cfc)
CMM	Compósito de Matriz Metálica
CS	Conformação por Spray
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	“Energy Dispersive Spectrometry” (Espectrometria por Dispersão de Energia)
EDX	Espectroscopia por Difração de Raios-X
G/M	Razão gás-metal
G	Fluxo de massa do gás (kg/h)
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HV	unidade de microdureza (kgf/mm ²)
JCPDS	“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
l/s	litros por segundo
M	Fluxo de massa do metal fundido (kg/h)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MP	Metalurgia do Pó
MS	“Melt-Spinning”
Q	Fase Quasicristalina
SEM	Scanning eletron microscopy
T	Temperatura
TEM	Transmission eletron microscopy
T _{início}	“Temperatura de início de fusão”
T _f	“Temperatura final de fusão”
T _{liquidus}	Temperatura de fusão
T _{solidus}	Temperatura de Solidificação
%at.	Porcentagem Atômica
α_F	Resistência à Fratura

XX

ϵ_F Deformação
XRD X-ray diffraction

1 INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de materiais de baixa densidade, de relativa alta resistência mecânica, de alta resistência à corrosão e facilidade de processamento, principalmente na indústria aeroespacial e automotiva têm conduzido ao desenvolvimento de novos materiais e à utilização de novas técnicas de processamento que exploram condições de processamento “fora-do-equilíbrio”, ou seja, microestruturas formadas por fases metaestáveis e/ou morfologias não convencionais. Atualmente existe um grande interesse no desenvolvimento de novas ligas com base em Al que apresentem propriedades superiores às das ligas comerciais já existentes.

Entre os novos materiais metálicos produzidos pela solidificação rápida estão os que apresentam em sua microestrutura as fases quasicristalinas (QC), que se destacam por exibirem propriedades mecânicas semelhantes às dos compostos intermetálicos e materiais cerâmicos. Essas ligas caracterizam-se por serem extremamente frágeis em temperatura ambiente, porém, dúcteis em altas temperaturas. Devido a suas exclusivas características, tais como propriedades superficiais com baixa aderência, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste e baixa condutividade térmica, apresentam-se como candidatos potenciais para serem aplicados industrialmente.

As propriedades únicas dos quasicristais certamente os colocam como promissores para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações industriais, nas áreas de: i) revestimento superficial, ii) compósitos reforçados com nanopartículas quasicristalinas, e, iii) armazenagem de hidrogênio. Exemplos mais importantes dessas aplicações são observados no revestimento de frigideiras com material quasicristalino do sistema Al-Cu-Fe-Cr, disponível comercialmente [1], em compósitos de grande volume (bulk) onde precipitados nanométricos de quasicristais do tipo icosaedral reforçam a matriz Al- α (sistema Al-Mn-Ce), em materiais cirúrgicos e lâminas de navalha disponíveis no mercado japonês [2]. Outro exemplo, porém ainda especulativo, concerne ao uso dos quasicristais como médio de armazenamento reversível

de hidrogênio, sendo os mais promissores os quasicristais à base de zircônio [3].

Recentemente vários estudos referentes a ligas de alumínio que apresentam, em sua microestrutura, partículas nanométricas de fases quasicristalinas embebidas em uma matriz de Al- α têm sido desenvolvidos.

Galano [4] reporta a produção de fitas de algumas dezenas de microns de espessura pelo processo de “melt-spinning” para a liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Z_2$ (at %) (com Z= Ti, V, Nb, Ta) e para a liga ternária $Al_{93}(Fe_3Cr_2)_7$, onde ambas as ligas apresentaram uma microestrutura consistindo de partículas esféricas icosaedrais embebidas em uma matriz de Al- α . Ao quarto elemento da liga (Z= Ti, V, Nb, Ta) é atribuído o significativo refinamento no tamanho das partículas icosaedrais e também o aumento da estabilidade térmica da liga. Essa estabilidade, ou seja, a fase icosaedral, sofrendo decomposições para partículas cristalinas, a temperaturas mais altas.

Pós da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ foram obtidos por atomização a gás [5] e extrudados para a obtenção de compósitos de grande volume. Tal compósito constituído pelas fases Al + fase icosaedral + $Al_{23}Ti_9$, apresentou elevada resistência, sendo, 650MPa em temperatura ambiente, 510MPa em 200°C e 360MPa em 300°C [5]. Esses valores excedem as metas requeridas na indústria aeroespacial, que são de 400MPa em 200°C e de 350MPa em 300°C, para ligas à base de alumínio, do tipo 7075 T6, obtido de forma convencional.

Conformação por spray é um processo moderno que, apesar de não apresentar taxas de resfriamento tão elevadas ($10^{-1} - 10^3$ K/s) como as de processos tradicionais de solidificação rápida como “melt-spinning” ($10^5 - 10^6$ K/s), tem a vantagem de produzir depósitos volumosos, com dimensões de centímetros, superiores aos dos processos convencionais de solidificação rápida. Esse processo consiste na atomização de um fluxo de metal líquido por gás inerte ejetado a alta velocidade, o que produz um “spray” de gotas de ampla distribuição granulométrica, que são impulsionadas a altas velocidades de encontro a um substrato, gerando um depósito quase totalmente denso.

Considerando esses fatos, o objetivo do projeto foi avaliar a perspectiva de produção de amostras de grande volume (dimensões de

centímetros) de compósitos constituídos de matriz de alumínio envolvendo fases quasicristalinas Al-Fe-Cr-Ti e fases intermetálicas, através do método de conformação por spray para obtenção de depósitos densos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ligas de Alumínio Solidificadas Rapidamente

A partir dos anos 70, um grande número de estudos foi desenvolvido na aplicação da solidificação rápida em ligas à base de alumínio. Os processos utilizados foram o coquilhamento por impacto (“gun technique”) e o “melt-spinning”, em que as ligas fundidas são resfriadas em taxas de resfriamento superiores a 10^7 K/s e de 10^5 - 10^6 K/s, respectivamente. Além das alterações morfológicas e de supressão de formação de fases de equilíbrio observadas como resultantes das taxas altíssimas impostas ao metal fundido, as de maior impacto foram às relativas à formação de fase amorfa e de reforços nanocristalinos em matriz de alumínio.

A relação entre microestrutura e propriedade mecânica é observada de forma esquemática na figura 2.1. A primeira possibilidade é a formação de uma microestrutura monofásica de fase amorfa. Nesse caso, os átomos da liga estão, à temperatura ambiente, com a configuração do estado fundido “congelado”, não apresentando nenhuma ordenação atômica de longo alcance. As três outras possibilidades de microestruturas são alcançadas pela cristalização controlada da estrutura amorfa através de tratamento térmico.

A segunda possibilidade de microestrutura, mostrada na figura 2.1, é uma matriz amorfa com cerca de 20 – 40% fração volumétrica de cristais de Al- α em tamanhos nanométricos (3-50 nm) denominados de “nanocristalinos”. A formação dos cristais é conseguida por meio de um cuidadoso tratamento térmico de precipitação realizado na liga com estrutura totalmente amorfa. As partículas nanométricas de Al funcionam como barreiras para as bandas de cisalhamento, fazendo que a resistência mecânica aumente, por exemplo, de 1.100 MPa (100% amorfo) para 1.560 MPa (amorfo e nanocristais) em liga Al-Ni-Ce-Fe. As primeiras ligas estudadas com possibilidade de formar fases amorfas junto a fases cristalinas corresponderam aos sistemas Al-Si, Al-Ge, Al-Cu, Al-Ni, Al-Cr e Al-Pd [6] por solidificação rápida através da técnica de coquilhamento por impacto. No início da década de 80, foram produzidas fitas totalmente amorfas nos sistemas Al-Fe-B [7], Al-Co-B [7], Al-Fe-Si [8], Al-Fe-Ge

[8] e Al-Mn-Si [9], porém extremamente frágeis quando dobradas em 180°. Na mesma década, foram produzidas fitas amorfas numa ampla faixa de composições nos sistemas Al-Si-X (X = Cr, Mn, Fe, Co ou Ni) e Al-Ge-Y (Y = Mn, Fe, Co ou Ni), algumas apresentando uma boa ductilidade quando dobradas em 180° [6]. Baseados nessas pesquisas, outros sistemas também foram estudados; Al-Y-M e Al-La-M (M = Fe, Co, Ni ou Cu) [10], Al-Ce-M (M = Nb, Fe, Co, Ni ou Cu) [11], Al-Cu-M (M = Zr, Hf, V ou Mo), apresentando boa ductilidade ao dobramento e resistência à tração superior a $\sigma_f = 980$ Mpa. Adições de outros elementos (Zr, V, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) nos sistemas Al-Ni-Y e Al-Ni-Ce foram realizadas com a finalidade de procurar maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas [12]. As ligas amorfas normalmente se tornam extremamente frágeis quando cristalizadas. Essa perda da ductilidade é uma grande desvantagem das ligas amorfas à base de Al quando se considera a aplicabilidade desses materiais [13]

A terceira possibilidade, mostrada na figura 2.1, é uma microestrutura constituída por reforços de partículas icosaedrais de tamanho nanométrico embebidas em matriz de Al, denominadas de “nanoquasicristalinas”. Essas novas ligas apresentam resistência mecânica que diminui lentamente com aumento da temperatura, mantendo, porém, valores altos em relação às ligas comerciais. As fases icosaedrais são denominadas de quasicristalinas que, apresentando eixo de simetria rotacional de cinco lados, não revelam simetria translacional. As altas resistências mecânicas e alta ductilidade dessas ligas têm sido atribuídas à alta densidade de defeitos dentro da fase icosaedral, o que conduz a uma configuração atômica de curto alcance semelhante à estrutura amorfa.

A quarta possibilidade de microestrutura, mostrada na figura 2.1, é formada por compostos intermetálicos em dimensões em torno de 50 nm distribuídos numa matriz de Al- α em tamanhos nanométricos (100 – 200 nm) resultantes de tratamento térmico de cristalização de uma estrutura amorfa.

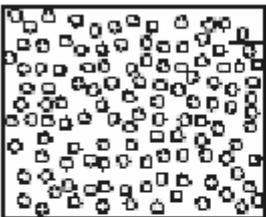
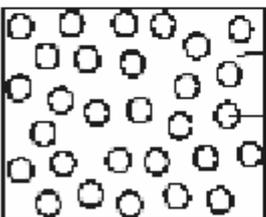
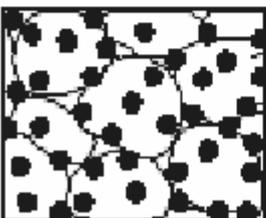
	Amorfo
	Matriz Amorfa Nanopartículas α-Al (d=3-50nm)
	α-Al Nanopartículas Quasicristalinas (d= 15-50nm)
	α-Al Composto intermetálico (d=100-200nm)

Figura 2.1. Microestruturas esquemáticas contendo fases amorfas, nanoquasicristalinas e nanocristalinas. As propriedades mecânicas apresentadas são para fitas com espessuras em torno de 25-75 μ m solidificadas rapidamente pelo processo “melt-spinning” [14].

Ligas apresentando microestruturas com reforços nanocristalinos em matriz de alumínio, que podem ser conseguidos, através de solidificação rápida e moagem de alta energia, são chamadas de nanoestruturadas. Esses materiais caracterizam-se por apresentar uma microestrutura bastante afastada do equilíbrio termodinâmico, podendo assim ser classificados como materiais com estrutura fora do equilíbrio. Os materiais nanocristalinos podem conter fases cristalinas, quasicristalinas ou mesmo amorfas [15].

A partir do final do século XX, tem sido dada muita atenção a estruturas não periódicas tais como amorfos e fases icosaedrais. Resultados experimentais mostraram que a resistência à tração de ligas a base de alumínio pode chegar a 1200 MPa [12, 16] para partículas nanocristalinas dentro de uma matriz amorfa. Além disso, é observado que altas resistências mecânicas excedendo 1000MPa são conseguidas pela formação de uma fase amorfa na microestrutura [17] de fitas produzidas por “melt-spinning”. No entanto, para aplicações práticas foram desenvolvidas outras ligas à base de alumínio com alta resistência na forma de amostras de grande volume. Nesse sentido, foram produzidas ligas nanocristalinas de grande volume com mistura de fases intermetálicas, embebidas em matriz de alumínio, através da cristalização de fases amorfas à base de alumínio [18]. Essas ligas exibiram alta resistência mecânica entre 700-1000 MPa e têm sido comercializadas com o nome comercial GIGAS [19].

2.2 Ligas Quasicristalinas

Os materiais quasicristalinos foram descobertos em 1984 [20]. O nome “quasi” refere-se ao fato de que os quasicristais em muitos aspectos se parecem aos cristais convencionais, porém diferenciam-se em um único aspecto importante. Eles não são constituídos por uma simples célula unitária que se repete periodicamente no espaço; são reconhecidos como sólidos bem-ordenados com propriedades simétricas incomuns e se apresentam de forma a ocupar um lugar intermediário entre as fases cristalinas periódicas e as fases não-cristalinas (amorfas). Geralmente os quasicristais apresentam eixos de simetria rotacional de cinco, oito, dez e doze lados, ou na forma de fases do tipo: *icosaedral*, *octagonal*, *decagonal* e *dodecagonal*, diferentes dos cristais [21].

Os quasicristais podem ser classificados como estáveis e metaestáveis. Os metaestáveis sofrem transformação irreversível para cristais regulares sob aquecimento. Já os estáveis pertencem a um diagrama de fase de equilíbrio e podem ser crescidos desde o estado líquido através de técnicas de

solidificação convencional, e interessam especialmente por apresentarem equilíbrio termodinâmico e serem reversíveis sob suas condições de formação. Isso implica que eles podem ser preparados por técnicas de metalurgia convencional, daí seu baixo custo de processamento [22, 23].

Ligas como; Al-Li-Cu-Mg [9], e ligas dos sistemas Al-M-TM-Ln (M = V, Cr, Mn; TM= Ti, Fe, Co, Ni, Cu; e Ln = metais lantanídeos) [17, 24, 8], contendo concentrações de Al na faixa de 92 a 95 (% at.), produzem uma única nanoestrutura que consiste em partículas quasicristalinas icosaedrais com morfologia esferoidal, rodeadas por uma fase Al- α . O tamanho da fase icosaedral foi observado na faixa de 50 a 200nm com uma fração de volume de aproximadamente 60%. A microestrutura mista é formada numa única etapa de solidificação. Neste caso, a fase icosaedral forma como a fase primária desde a fase líquida, seguida, pela formação da fase Al- α , a partir do líquido remanescente. Os primeiros quasicristais de tamanho nanométrico, homoganeamente distribuídos, usados como reforço na matriz de alumínio foram obtidos na liga Al-Li-Cu-Mg [25]. Outros intentos em fortalecer ligas à base de alumínio com fases nanoquasicristalinas foram reportados em 1992, em fitas da liga Al-Mn-Ce produzidas por "melt-spinning" [26] com resistências à tração superior a 1GPa. Amostras de grande volume contendo nanopartículas de fases quasicristalinas em matriz de alumínio foram obtidas no sistema Al-M-TM-Ln, através de métodos de metalurgia do pó, em que os pós são sintetizados por atomização e compactados usando pressão e extrusão a quente [27, 28]. São identificados três tipos, tal como observado na tabela 2.1. Essas ligas exibiram boa combinação de alta resistência à tração, alta deformação, alta resistência à fadiga e alta resistência em elevadas temperaturas [29].

De acordo com Grimm [30], as primeiras amostras quasicristalinas foram encontradas em solidificação rápida de ligas binárias, com fases icosaedral e decagonal em sistemas Al-Mn e Ni-Cr e caracterizaram-se por serem metaestáveis. No entanto, um importante avanço foi dado em 1987, quando Tsai et al. [31] pesquisaram quasicristais estáveis do sistema Al-Cu-Fe até sua temperatura de fusão. Isso permitiu o processamento por técnicas

convencionais, tal como fundição por gravidade. Os primeiros quasicristais termodinamicamente estáveis foram encontrados em ligas a base de alumínio, compondo sistemas ternários e quaternários: Al-Cu-Li, Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, e Al-Mn-Cr-Cu, que apresentaram fases quasicristalinas do tipo icosaedral altamente ordenados e com diferentes graus de perfeição [30].

Tabela 2.1. Características e propriedades mecânicas de ligas com fases quasicristalinas, produzidas por metalurgia de pó. [27].

Tipo	Sistema	Microestrutura	Resistência á fratura (σ_f)	Deformação (ϵ_f)
Ligas de alta resistência	Al-Cr-Ce-M, Al-Mn-Ce	Al+quasicristal	600-800 MPa	5-10 %
Ligas de alta ductilidade	Al-Mn-Cu-M Al-Cr-Cu-M	Al+quasicristal	500-600 MPa	12-30%
Ligas resistentes em altas temperaturas	Al-Fe-Cr-Ti	Al+quasicristal +Al ₂₃ Ti ₉	350 MPa (em 300 °C)	--

Os primeiros quasicristais termodinamicamente estáveis foram encontrados em ligas a base de alumínio, compondo sistemas ternários e quaternários: Al-Cu-Li, Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, e Al-Mn-Cr-Cu, que apresentaram fases quasicristalinas do tipo icosaedral altamente ordenados e com diferentes graus de perfeição [30].

Em temperatura ambiente ou intermediária, os quasicristais geralmente são duros e extremamente frágeis. Em temperaturas superiores - aproximadamente 60% de sua temperatura de fusão - tornam-se dúcteis [30]. Nesse regime, a curva de tensão-deformação é caracterizada por uma queda do escoamento em aproximadamente 1% de deformação plástica [32]. Foi observada, também, deformação superior de até 20%, em que os quasicristais aparentemente mostram perda de resistência melhor que endurecimento por trabalho [32]. Uma explicação para tal comportamento é a movimentação de discordâncias, observada no sistema Al-Pd-Mn [33, 17].

Segundo Shechtman [26], as fases quasicristalinas do tipo icosaedral podem conter discordâncias, porém o movimento das linhas de discordância na rede cristalográfica, sem ordem de longo alcance é muito difícil em temperatura ambiente devido a que conduziria à destruição de rede quasiperiódica. Conseqüentemente, as ligas icosaédricas têm sido reportadas por exibir alta dureza, elevado módulo de Young e baixo coeficiente de expansão térmica [32] em temperatura ambiente e elevadas temperaturas, e nenhuma apreciável deformação plástica é reconhecida em temperatura ambiente e temperaturas moderadas [34].

Recentemente, ligas à base de alumínio preparadas por extrusão de pós-atomizados: $\text{Al}_{93}\text{Mn}_5\text{Ce}_1\text{Co}_1$, $\text{Al}_{93,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ e $\text{Al}_{93}\text{Mn}_5\text{Co}_2$ contendo fase icosaedral como a principal fase constituinte [18] têm sido reportadas por exibirem alta resistência à tração e grande deformação plástica de: 830 Mpa e 6%, 770 MPa e 5,2% e 720 MPa e 6.4%, respectivamente. De acordo com Inoue [29], tal comportamento se deve à dispersão homogênea de nanopartículas de fase icosaedral embebidas dentro de uma matriz de alumínio, livre de contornos de grão. Além disso, é sugerido que a partícula icosaedral exibe alta densidade de defeito “phason” linear [35] induzida pelo resfriamento rápido. Conseqüentemente, a obtenção de alta resistência e alta ductilidade em ligas com base icosaedral tem sido sugerida como resultado da combinação dos seguintes fatores: i) dispersão homogênea de nanopartículas da fase icosaedral menor que 100nm, ii) introdução de uma alta densidade de defeitos dentro da fase icosaedral conduzindo a uma configuração atômica de curto alcance, semelhante à estrutura amorfa, iii) desvio da composição da fase icosaedral para o lado rico em Al, e iv) formação de uma matriz de Al sem contornos de grão.

2.3 Sistema Al-Fe-Cr-Ti

Atualmente, pesquisas de novos materiais promissores para aplicações estruturais foram desenvolvidas por Inoue e Kimura [34], no sistema quaternário Al-Fe-Cr-Ti, através de métodos convencionais, mais

especificamente por extrusão de pós. A escolha do sistema foi baseada na baixa difusividade atômica dos elementos Fe, Cr e Ti em Al. Estes elementos de liga apresentam baixa solubilidade em Al, o que é observado nos diagramas de fase binário dos sistemas Al-Cr (figura 2.2), Al-Fe (figura 2.3), e Al-Ti (figura 2.4). Inicialmente, o sistema Al-Fe-Cr-Ti, na composição estequiométrica $\text{Al}_{84,2}\text{Fe}_{7,0}\text{Cr}_{6,3}\text{Ti}_{2,5}$ (%at.), foi processado por “melt-spinning” e apresentou uma fase quasicristalina tipo icosaedral rica em alumínio. Essa fase quasicristalina apresentou uma morfologia esferoidalequiaxial com tamanhos que variaram de 50 até 250 nm e revelaram alta densidade de defeitos. Tal fase caracterizou-se por ser metaestável termodinamicamente e decompõe-se para as fases cristalinas: Al + $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ + $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$ + $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ na faixa de temperatura de 577 a 647 °C por aquecimento contínuo em taxa de 40 °C/min [34]. No entanto, quando comparada às ligas quasicristalinas: $\text{Al}_{85,7}\text{Mn}_{14,3}$ [26], $\text{Al}_{85,5}\text{Cr}_{14,5}$ [36] e $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ [37], que apresentaram decomposição icosaedral para fases cristalinas em: 427, 407 e 447°C, respectivamente, a liga quasicristalina de composição $\text{Al}_{84,2}\text{Fe}_{7,0}\text{Cr}_{6,3}\text{Ti}_{2,5}$ (%at.) apresentou-se termicamente estável para altas temperaturas. É sugerido que a maior estabilidade térmica se deve à baixa difusividade dos elementos Ti, Fe e Cr no Al [38] e a suas altas temperaturas de fusão. Tal comportamento mostrou a possibilidade de usar novas composições visando à formação da fase icosaedral como reforço numa matriz de alumínio.

Por outro lado, Inoue e Kimura [34] baseados na liga binária quasicristalina do sistema Al-Cr desenvolveram outra liga de composição $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$, na qual a fase icosaedral é formada com 6 a 16 (% at.) de cromo [36]. Sugerem que a base icosaedral Al-Cr contém “cluster” de titânio no líquido super-resfriado devido à baixíssima difusividade atômica do titânio no líquido, em ligas à base de alumínio. A nova liga, $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$, que contém a fase quasicristalina, $\text{Al}_{84,2}\text{Fe}_{7,0}\text{Cr}_{6,3}\text{Ti}_{2,5}$, foi confirmada por padrões de difração e por espectroscopia por difração de raios-X (EDX) [10]. De acordo com Inoue e Kimura [34], a dissolução simultânea dos elementos de Fe, Cr e Ti dentro da fase icosaedral e da fase Al- α suprime o crescimento de grãos das duas fases, quando submetida a longos tempos de recozimento. Da mesma forma, em

amostras obtidas por extrusão da liga Al-Fe-Cr-Ti, o composto $Al_{23}Ti_9$ na forma de precipitados com tamanhos de 10 a 60 nm, foi encontrado disperso homogeneamente na matriz de alumínio e, também, pode atuar como meio efetivo contra o crescimento dos grãos da fase icosaedral e da matriz de alumínio. Essas características fazem da nova liga, promissora para materiais resistentes a elevadas temperaturas, atribuíveis a uma combinação de supressão de crescimento da fase icosaedral e à dificuldade de deformação plástica da fase Al.

A obtenção de compósitos de grande volume [10, 34], por rota convencional (extrusão), permitiu processar pós obtidos por atomização a gás da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$. A microestrutura dos pós foi constituída pelas fases Al + fase icosaedral. E indica, também, que, à medida que aumenta o tamanho do pó, gradativamente aumenta o composto $Al_{23}Ti_9$ e diminui a formação da fase icosaedral. Levando-se em consideração tais observações, foram extrudados pós na fração de 26 μm em temperatura de 400°C a uma razão de extrusão de 10, produzindo-se lingotes de 8mm de diâmetro, constituídos das fases: Al + fase icosaedral + $Al_{23}Ti_9$. O tamanho das partículas e a fração de volume da fase icosaedral foram de 300nm e 45%, respectivamente. A fase icosaedral manteve seu tamanho médio de 300nm. O compósito de grande volume obtido por extrusão à base da fase icosaedral exibiu elevada resistência em altas temperaturas, sendo 510 MPa em 200°C, 360 MPa em 300°C, e 650 MPa em temperatura ambiente. A resistência em elevada temperatura excede os níveis exigidos na indústria aeroespacial, que é de 400 MPa em 200°C e de 350 MPa em 300°C, para ligas à base de alumínio (7075-T6). A resistência a elevadas temperaturas e a resistência ao desgaste permaneceram quase inalteráveis, mesmo após recozimento em 300°C por 1000 horas. Esses resultados encorajam a realização de novas rotas de processamento, tais como a conformação por spray.

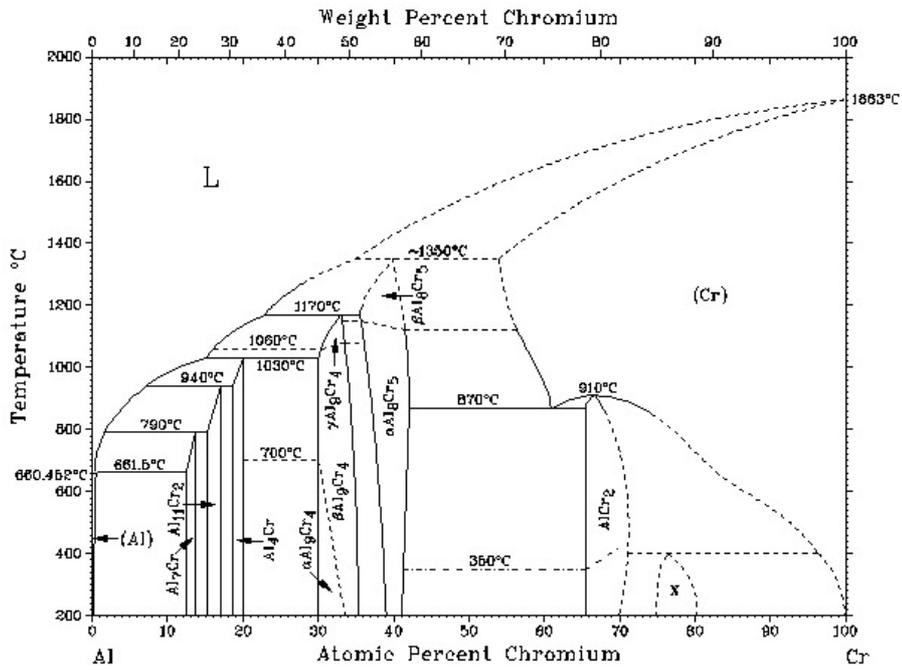


Figura 2.2. Diagrama de fase do sistema binário Al-Cr [39].

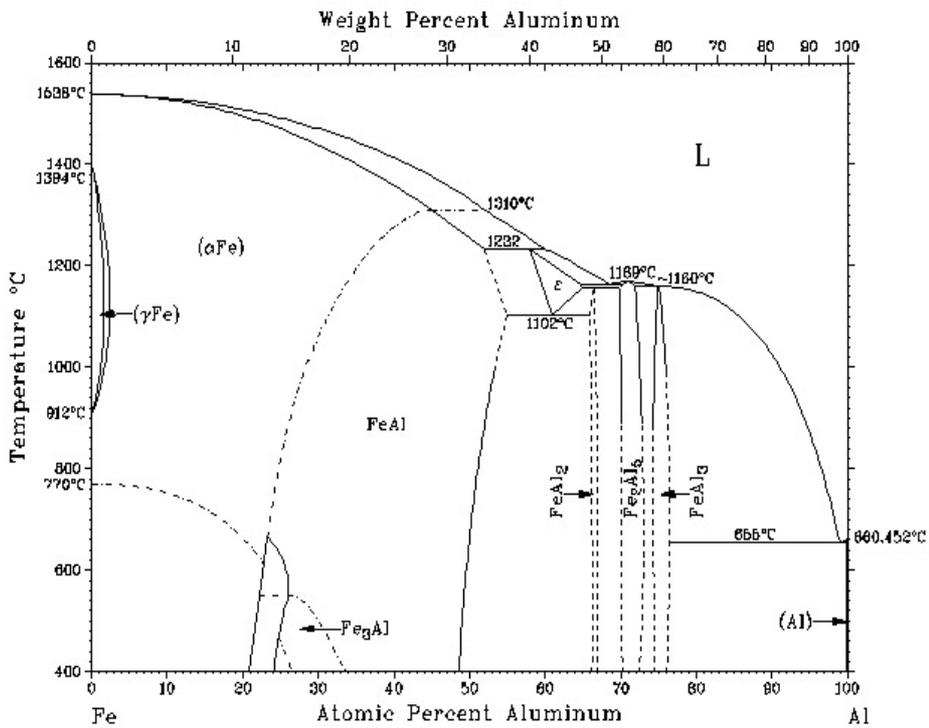


Figura 2.3. Diagrama de fase do sistema binário Al-Fe [39].

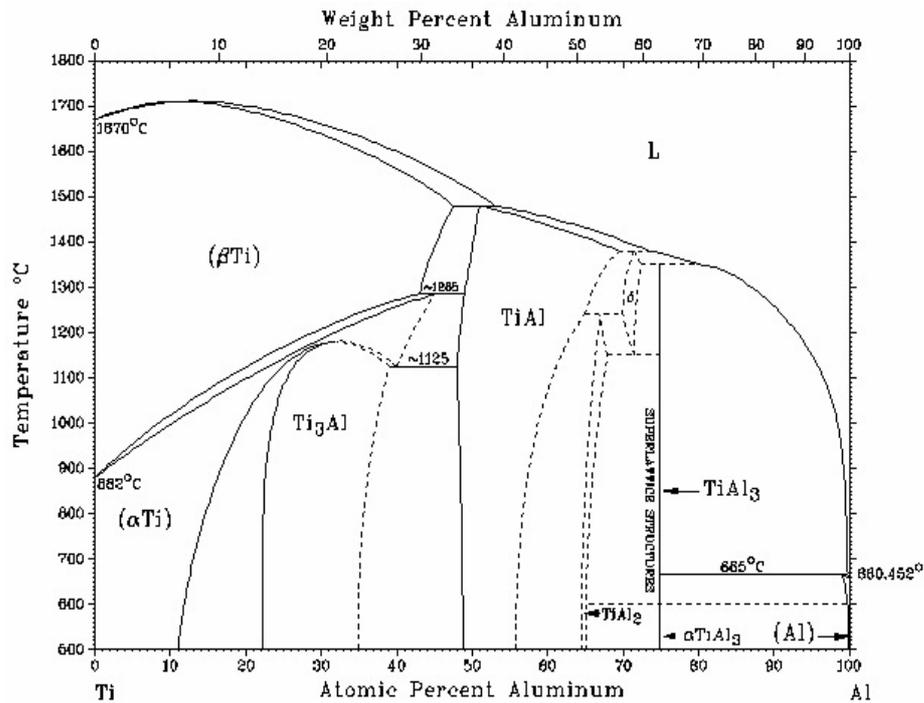


Figura 2.4. Diagrama de fase do sistema binário Al-Ti [39]

2.4 Conformação por Spray, CS

A conformação por spray (CS) é um processo inovador de fundição e apresenta características de solidificação rápida ou semi-rápida de um líquido metálico; através do qual se podem obter materiais com microestrutura “fora-do-equilíbrio”. Esse processo, também denominado de fundição por spray, é a atomização de um fluxo de metal líquido através da injeção de um gás inerte, que gera uma variada gama de tamanhos de gotas denominadas spray. Elas são impelidas velozmente de encontro a um substrato metálico ou cerâmico, gerando um depósito [38, 40]. As gotas líquidas, ao serem submetidas a altas taxas de resfriamento, solidificam-se gradativamente, relativa ao seu tamanho. Desta maneira, passam a coexistir no spray gotas líquidas, parcialmente solidificadas e partículas sólidas. Com a presença do substrato, a trajetória do spray é interrompida, gerando um depósito coerente e quase que totalmente denso [36, 38]. Pelo movimento contínuo do substrato em relação ao atomizador enquanto a atomização prossegue, podem ser geradas pré-formas,

tubos ou fitas dependendo da movimentação imposta ao substrato. As taxas de resfriamento no processo são da ordem de 10^3 - 10^5 K/s [40].

Conforme se diminui o tamanho de partícula, há um aumento da sua área superficial, conseqüentemente, uma maior troca de calor com o gás de atomização. Logo, quanto menor o tamanho de partícula, maior será a taxa de resfriamento à qual ela será submetida durante a etapa de atomização.

Enquanto que na etapa de atomização estima-se que a taxa de resfriamento varia de 10^3 - 10^5 K/s, na etapa de formação do depósito há uma diminuição brusca da taxa de resfriamento para cerca de 1 K/s [41]. Isso ocorre porque a transferência de calor na etapa de atomização é muito maior, devido à grande quantidade de gás em relação à quantidade de metal existente no spray de atomização. Já no depósito em formação, a troca de calor é um pouco maior com o substrato apenas nos instantes iniciais da deposição, pois, conforme a temperatura do substrato aumenta igualando a temperatura do depósito em formação, a troca de calor é ditada pelo depósito como um todo com o ambiente externo.

O processo envolve estágios seqüenciais de atomização da liga e deposição em um substrato (metálico ou cerâmico). A liga metálica é fundida em um forno a indução, localizado no topo da câmara de deposição e escoada através de um bocal de vazamento na base do cadinho, posicionado verticalmente. Na zona de atomização, o jato de metal líquido encontra o gás de atomização em alta velocidade lançado de uma série de orifícios concêntricos localizados no bocal do atomizador, onde é transformado em um “spray” de finas gotículas.

Esse processo apresenta como vantagens as seguintes características:

(i) Microestrutura refinada. A microestrutura característica de um depósito tipicamente consiste em grãos equiaxiais refinados (10 - $100\mu\text{m}$), geralmente com baixo nível de segregação de soluto, dispersóides de intermetálicos bastante finos (0.5 - $15\mu\text{m}$), precipitados secundários e constituintes eutéticos [40]. Dependendo da liga, são observadas a formação de soluções sólidas supersaturadas e fases metaestáveis. Em alguns casos, a microestrutura formada, que consiste em grãos finos e com baixa segregação,

possibilita a realização de tratamentos térmicos de homogeneização com tempos menores ou mesmo desnecessários, e permite processamentos termomecânicos que seriam impossíveis com fundidos convencionais.

(ii) Possibilidade de obter peças volumosas de geometria simples. O processo CS reduz as numerosas operações envolvidas na metalurgia do pó, MP, que são, produção do pó, peneiramento, encapsulamento, desgaseificação e consolidação. No CS, o processamento ocorre em uma única etapa enquanto a microestrutura é similar àquela da MP. Os problemas associados à manipulação dos pós da MP, tais como combustão ou contaminação por oxidação superficial, a qual inibe a ligação das partículas durante a consolidação, são também evitados.

(iii) Possibilidade de obter compósitos de matriz metálica, CMM. A introdução de partículas de material cerâmico no fluxo de gás durante a atomização produz um depósito CMM com as partículas homogeneamente distribuídas na matriz metálica.

(iv) Flexibilidade. O processo CS permite a manufatura de um largo espectro de materiais, alguns de difícil processamento por outros métodos convencionais, incluindo ligas de Al, Pb, Cu, Mg, Ni, Ti, Co e aços.

As principais desvantagens do processo CS são [38, 40]: (i) Porosidade (os depósitos sempre contêm porosidade, sendo, usualmente, consolidados por extrusão, laminação a frio ou a quente ou por prensagem isostática a quente); (ii) “overspray” (a eficiência de deposição - metal atomizado/metal depositado - fica na faixa de 60-80%). O material do “overspray” é formado por partículas que não atingem o depósito e que, devido ao seu tamanho reduzido, afastam-se radialmente do centro do spray em direção à periferia; e também por partículas sólidas, que atingem o substrato e ricocheteiam, saindo dele. Esse material pode ser usado como matéria-prima para o processo tradicional metalurgia do pó.

Diversos são os parâmetros de processo que devem ser controlados: temperatura de vazamento, distância do bocal de atomização e substrato, tipo de bocal de atomização, pressão do gás e vazão do metal líquido. Um parâmetro muito importante é o G/M (razão gás-metal), pois este está

diretamente ligado ao mecanismo de resfriamento e ao diâmetro resultante das gotas depositadas. O diâmetro mássico médio das gotas é inversamente proporcional à velocidade do gás e à raiz quadrada da G/M , em que G é o fluxo de massa do gás (kg/h) e M o fluxo de massa do metal fundido (kg/h) [42]. A razão G/M também controla o jogo de trocas térmicas entre o fundido e os extratores de calor, que são o gás atomizante e o substrato. Quanto maior for a G/M , maior será a velocidade das gotas e, portanto, maior será a perda de calor por convecção para o gás de atomização. Durante a solidificação do depósito, a condução de calor pelo substrato é uma função da temperatura do substrato e também o fator predominante nos estágios iniciais, enquanto que o resfriamento pelo gás permanece relativamente constante durante o processo. A morfologia esférica que as gotas assumem durante o vôo deve-se à tensão superficial do líquido. Um desvio do formato esférico pode ocorrer devido à formação de óxido na superfície, ocasionada pela inibição parcial da tensão superficial [38, 42].

Para altos valores da relação G/M , grande fração volumétrica das partículas sólidas choca-se com o substrato, pois a temperatura do depositado é baixa e insuficiente para refundir e espalhar o metal líquido por entre as partículas esféricas já depositadas, resultando em uma má compactação, gerando porosidade de formato irregular. Com a diminuição excessiva dessa relação G/M , reduz-se muito a taxa de solidificação, resultando numa grande fração de partículas líquidas durante o vôo, que, ao chocar-se com o substrato, refundirão parte do depósito já solidificado permitindo, entre outras conseqüências, o aprisionamento (“entrappment”) do gás no depositado, criando poros esféricos [41]. Os menores níveis de porosidade são obtidos para relações G/M entre estes dois extremos.

Uma revisão atual da literatura mostra que parcela significativa das pesquisas apresenta um elevado interesse no desenvolvimento de novos materiais do tipo compósito matriz metálica (CMM), reforçado por nanopartículas quasicristalinas, devido aos resultados promissores que têm sido apresentados por certas composições formando depósitos de alta resistência mecânica [34, 25]. Neste caso, o processo CS, por envolver altas taxas de

resfriamento e ter como produto depósitos volumosos (da ordem de quilogramas de liga), abre interessantes perspectivas para processamento de ligas metaestáveis, quasi-cristalinas e amorfas.

Dentro de todas as referências estudadas, não há nenhum registro da obtenção de depósito denso de uma liga de alumínio com microestrutura que apresenta fases quasicristalina obtido através do processo de conformação por spray. Portanto, torna-se importante um estudo mais detalhado da formação ou não de fases quasicristalinas em uma matriz de alumínio cristalino através do processo de conformação por spray, para a obtenção de amostras de grande volume, com dimensões de centímetros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga estudada corresponde ao sistema Al-Fe-Cr-Ti, mais especificamente à liga de composição $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ em porcentagem atômica.

Na preparação da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ foram utilizados elementos metálicos de elevada pureza, Al-99,7%, Fe-99,9%, Cr-99,997%, Ti-99,99%. A adição dos elementos de liga Fe, Cr e Ti se deve à baixa solubilidade sólida desses elementos em Al, e a seus elevados pontos de fusão.

3.1 Processamento em Forno a Arco

Para a preparação da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$, foram utilizados os elementos metálicos de elevada pureza, como mencionados anteriormente. Inicialmente, esses metais puros foram decapados com soluções químicas a fim de remover óxidos superficiais. Para decapar Fe, foi utilizado HCl (10% em volume em água); para Cr, Ti e para Al, foi utilizado HF (2% volume em água). Uma vez secados, os metais puros foram pesados em balança analítica com 03 casas decimais.

Para a preparação da liga, foi utilizado um forno a arco voltaico (Arc-Melter, Hechingen D72329) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio; atmosfera inerte controlada por vácuo, capaz de atingir 10^{-5} bar; injeção de argônio de alta pureza; e cadinho de cobre refrigerado por água. Antes da fusão, foram realizadas quatro lavagens com argônio. Além da lavagem do câmara do forno a arco, foi ainda utilizado um “getter” de Ti, por possuir alto ponto de fusão, e grande potencial de oxidação a fim de eliminar o máximo possível, o oxigênio remanescente da câmara de fusão. O “getter” era fundido antes da fusão da liga.

Cada lingote foi refundido quatro vezes para garantir uma completa homogeneização dos elementos da liga. A perda de massa de cada lingote de 12g foi em média 0,2-0,3% em massa. O forno a arco utilizado na preparação da liga é mostrado na figura 3.1a e botões de liga recém fundidos são mostrados nas figuras 3.1b e 3.1c.

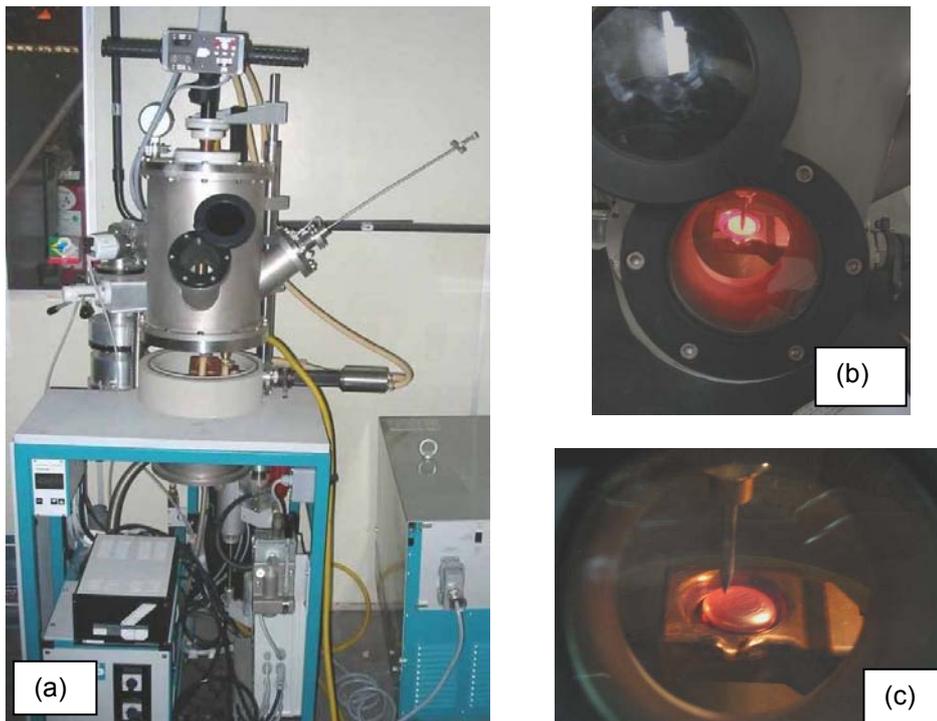


Figura 3.1. (a) Forno a arco para elaboração de ligas e (b) e (c) cadinho de cobre com botões liga recém fundidos.

3.2 Fundição em Coquilha em Forma de Cunha

A fundição em coquilha na forma de cunha é uma técnica de conformação bastante importante referente à obtenção de diferentes taxas de resfriamento em diferentes espessuras que são relacionadas à evolução microestrutural de uma liga. Técnica que servirá como ferramenta de apoio no processo de conformação por spray da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$.

O molde para a obtenção dos corpos de prova em forma de cunha é realizado em material de cobre com formato de paralelepípedo. Ele apresenta uma cavidade em forma de cunha para ser preenchida com metal líquido e possui um sistema de circulação de água. O molde de coquilha de cobre refrigerado a água com fluxo de aproximadamente 19,3 l/min é adaptado no interior da câmara do equipamento de “melt-spinning” utilizado para coquilhamento de fitas metálicas. A fixação do sistema se dá na parte lateral da câmara, e a abertura do molde de coquilha para preenchimento com metal

líquido coincide com o bico do cadinho de quartzo. As dimensões da cavidade são observadas na figura 3.2.

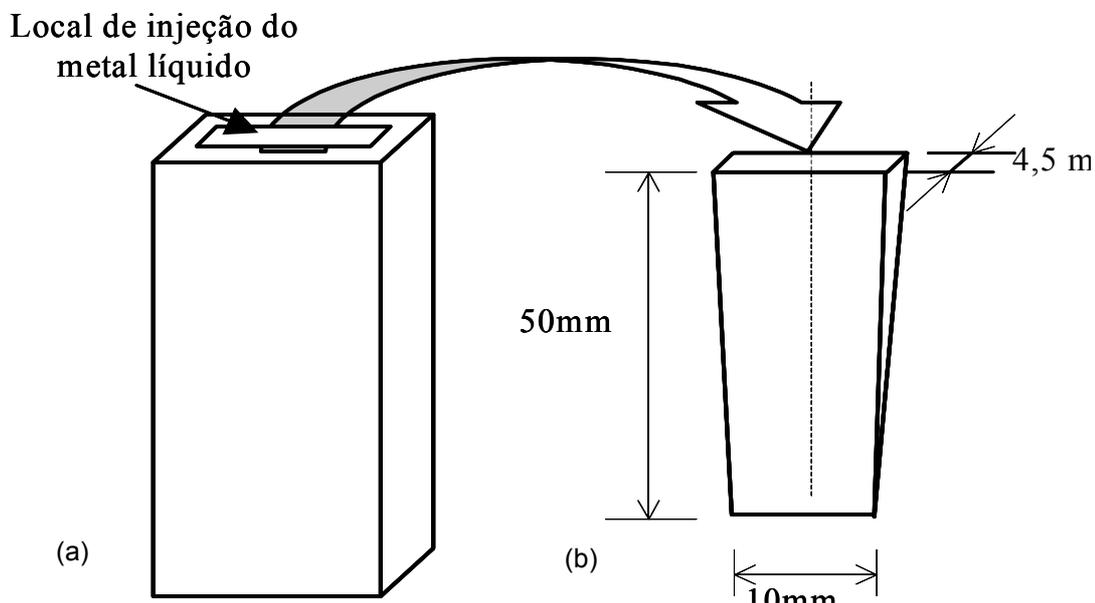


Figura 3.2. Desenho esquemático: a) molde de cobre com cavidade em forma de cunha, b) dimensões da cunha.

Para a obtenção de amostras de cunha solidificadas rapidamente em coquilha de cobre, foram retiradas entre 3,0 a 4,0 gramas dos lingotes obtidos em forno a arco. As amostras do lingote, após limpas, foram colocadas no interior do cadinho de quartzo, e este foi colocado no sistema de deslocamento vertical. Depois de conseguida a pressão desejada, as ligas são rapidamente fundidas por indução no cadinho e ejetadas rapidamente para preencher a cavidade do molde. A pressão de ejeção utilizada foi de 200 mbar, utilizando-se uma pressão de 200 mbar no interior da câmara e uma pressão de 400 mbar na extremidade superior do cadinho. A abertura na ponta dos cadinhos foi de aproximadamente 1,5 mm. O controle da temperatura é realizado através de um pirômetro ótico digital pertencente ao próprio equipamento de "melt-spinning". Esse controle não é muito fácil, pois a temperatura sobe muito rapidamente. Antes da fusão e ejeção da liga foram realizadas três purgas, alternando vácuo turbomolecular até uma pressão final na câmara de aproximadamente 10^{-4} mbar e o preenchimento com argônio ultrapuro

(99,998%). A temperatura de vazamento da liga foi de 1250°C, com um superaquecimento do metal de 300°C. A temperatura de vazamento foi realizada com um maior superaquecimento do metal neste processo do que no processo de conformação por spray, pelo fato da dificuldade em controlar precisamente a temperatura neste processo.

A figura 3.3 mostra o equipamento de “Melt-Spinning” com a adaptação do molde em coquilha de cobre refrigerada com água.

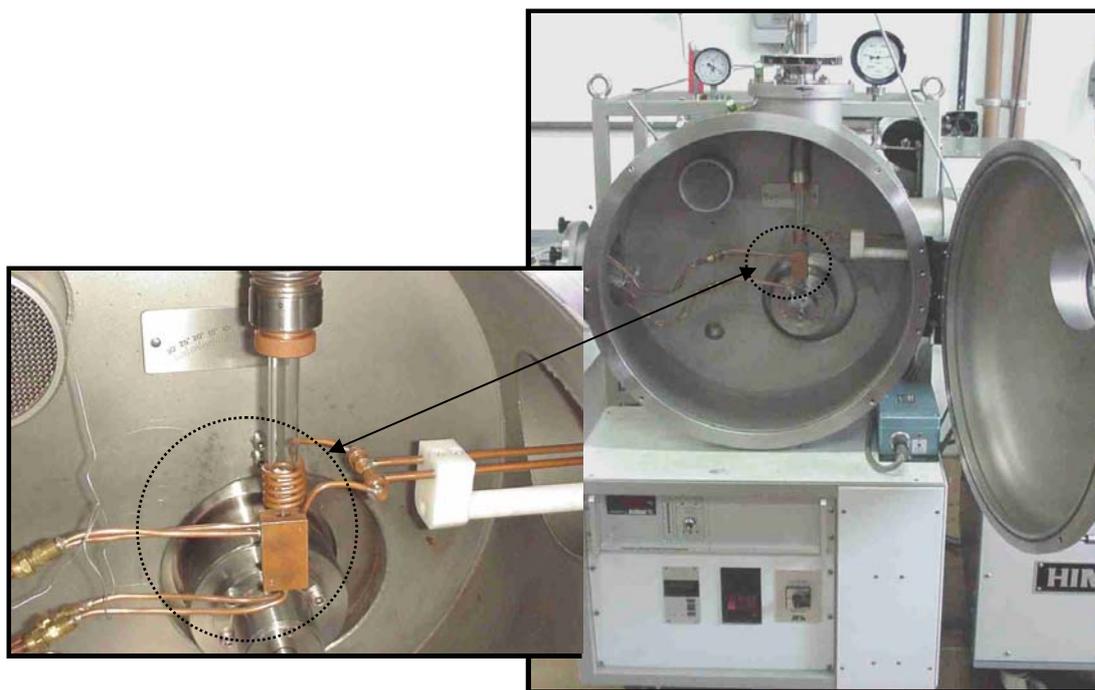


Figura 3.3. Adaptação do sistema de fundição em coquilha de cobre em forma de cunha em equipamento de “Melt-Spinning”.

3.3 Conformação por Spray – Obtenção do Depósito

A pré-liga foi fundida por aquecimento indutivo em cadinho de grafite disposto em um forno de fabricação Inductotherm, modelo VIP Power-Trach, com uma fonte de energia de 50 kVA de potência e frequência de 3,2 kHz, alojado ao lado da câmara de atomização do equipamento de Conformação por Spray existente no Laboratório de Fundição do Departamento de Engenharia de Materiais (figura 3.4b), que incorpora, além desta câmara, o “tundish” com bocal de vazamento, o bocal atomizador, dispositivo de fixação e movimento do

substrato, ciclone coletor de pós e equipamento pneumático para suprimento e controle de gás (figura 3.4a).

O primeiro elemento fundido foi o alumínio, previamente decapado. Quando este atingiu a fusão completa, foram adicionados os botões da pré-liga $Al_{85}Fe_{6,4}Cr_{4,3}Ti_{4,3}$ (74,48Al-11,64Fe-7,22Cr-6,66Ti, % em peso) preparados em forno a arco e depois, completado a carga, de novo, com alumínio, para obter a composição; $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ (% at.).

Após a fusão da liga, retirou-se a escória e monitorou-se a temperatura do banho antes do vazamento através de um pirômetro, que permite a leitura numa faixa de temperatura de 200-1800°C. A temperatura de fusão da liga situou-se em torno de 950°C e foi superaquecida a 1150°C, no momento em que foi vazada para o cadinho de grafite (“tundish”) disposto no topo da câmara, e, por último, vazada a 1115°C, através do bocal atomizador. Antes do vazamento, o “tundish” foi pré-aquecido próximo a 1000°C por meio de uma chama de gás butano para evitar queda de temperatura no metal líquido a ser atomizado.

O vazamento do metal fundido do “tundish” para a câmara de atomização deu-se através do bocal vazamento de quartzo, com 6mm de diâmetro, localizado na base do “tundish”. A sua função é a formação de um fluxo cilíndrico constante de metal líquido. Nesta etapa, o fluxo de metal proveniente do “tundish” foi desintegrado em um spray cônico de pequenas gotas, pelo gás nitrogênio (N_2), à pressão de 1,0 MPa. O bocal atomizador que foi utilizado neste trabalho possui 10 furos de 2mm de diâmetro dispostos em um círculo, formando um ângulo de 20° com o fluxo de metal líquido; é do tipo convergente-divergente, capaz de gerar velocidades de gás supersônicas. A combinação entre o bocal de atomização com a pressão utilizada gerou uma taxa de fluxo mássico de gás de 0,7 kg/s. Os parâmetros utilizados para o processamento de CS da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ encontram-se na tabela 3.1. O suprimento de gás para a atomização e o seu controle foram feitos por um equipamento pneumático abastecido por quatro cilindros de alta pressão, que possui uma válvula redutora de pressão de entrada de 20 MPa para 1,5 MPa

(pressão máxima de projeto suportada pelo equipamento), permitindo uma vazão de até 30 m³/min.

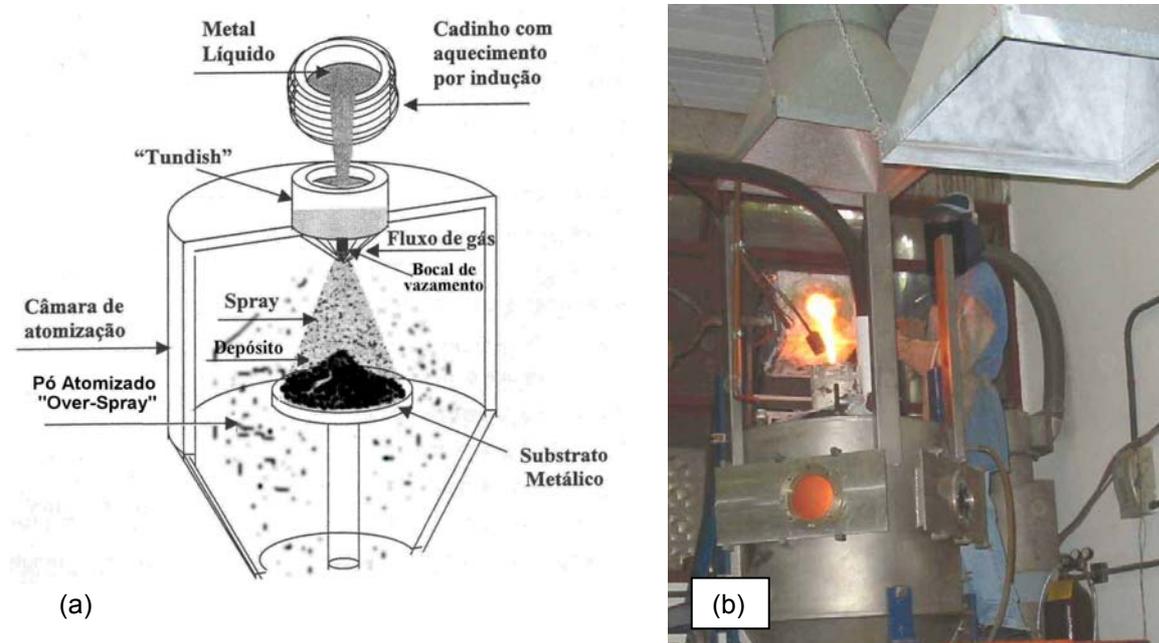


Figura 3.4. (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray, e (b) foto do equipamento de Conformação por Spray.

Tabela 3.1. Parâmetros utilizados durante o processamento da liga por conformação por spray.

Parâmetros do Processo	$Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$
Taxa de Fluxo de Gás - N ₂ (kg/s)	0,7
Taxa de Fluxo de Metal (kg/s)	0.025
Razão Gás Metal - G/M	28
Distância de Vôo (mm)	500
Carga Atomizada (kg)	2,0
Temperatura de Vazamento (°C)	1115

Com a finalidade de aumentar a taxa de resfriamento do depósito, a distância do bocal de atomização ao substrato foi aumentada de 350mm

para 500mm. O eixo do apoio do substrato foi deslocado em 6cm do centro do eixo do bocal de atomização para gerar um depósito com a forma não-gaussiana. Além disso, foi utilizado gás nitrogênio para aumentar a taxa de resfriamento no spray.

3.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1 Preparação Metalográfica

A caracterização microestrutural foi realizada em amostras no estado bruto de fusão, em amostras obtidas por fusão a arco, solidificadas rapidamente (fundição em coquilha) e em amostras do depósito, obtido por conformação por spray. As amostras foram seccionadas em cortadeira Isomet de alta velocidade, com disco de corte diamantado e água como refrigeração. Posteriormente, elas foram submetidas à microscopia óptica, eletrônica de varredura, microanálise por EDS e difração de Raios-X. A caracterização microestrutural envolveu técnicas adequadas de metalografia para preparação das amostras, seguindo estes passos:

- a) Embutimento das amostras em resina de cura a frio;
- b) Lixamento mecânico das amostras na seqüência de granas de 180, 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000;
- c) Polimento com pasta de diamante de 6,0 μm , 1,0 e 0,25 μm ;
- d) Ataque químico com solução composta de 0.5 ml de HF e 99.5 ml de água destilada, para observação em microscopia óptica.

3.4.2 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia óptica é de utilização simples, rápida, e permite a análise de grandes áreas. Durante a análise das amostras empregou-se o microscópio óptico de luz refletida. Neste caso, a penetração da luz é muito pequena. Por meio desses microscópios, podem-se observar: contornos de grão e de

subgrão, superfície anisotrópica que varia em relação às orientações cristalográficas de cada grão.

No presente trabalho, empregou-se um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60M com aumento de 50 a 1000X e com luz refletida. Acoplado a ele, existe um sistema de tratamento de imagens (Image-Pro Plus), através do qual foi possível a identificação da fração de porosidade do depósito obtido do processo de conformação por spray e a aquisição de imagens. As análises por MO não revelaram informação substancial no estudo das fases da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies regulares e irregulares, como superfícies de fratura. O seu princípio é baseado nas possíveis interações que ocorrem entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um desses eventos produz informação sobre a amostra. A detecção dos raios-X gerados pela amostra no microscópio é utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes. Para esse caso utilizou-se um microscópio Zeiss, modelo DSM 940-A, equipado com microanálise por dispersão de raios-X, EDX (Link Analytical NA 10/55S). A identificação de fases para a liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ foi realizada por elétrons secundários misturada com elétrons retroespalhados.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a preparação das amostras foi utilizado um polidor iônico Bal-Tec RES 010. Amostras foram lixadas até se atingir uma espessura de 50 μm . Posteriormente são cortados discos com 3mm de diâmetro e levados ao afinador iônico, até se obter uma amostra com área fina o suficiente para que o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão atravesse a amostra.

O estado estrutural das amostras obtidas em forma de cunha no processo de fundição em coquilha e das amostras retiradas do depósito obtido do processo de conformação por spray foi investigado utilizando-se um

microscópio eletrônico de transmissão CM120 Philips. A voltagem de aceleração utilizada na operação do equipamento foi de 120kV. O porta-amostra utilizado foi do tipo inclinação biaxial (“double-tilt holders”).

3.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

No presente trabalho, para a análise por difração foi usado material policristalino polido até grana 1,0 μm . A finalidade da análise foi a de identificar as fases presentes na liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$. Foi utilizado um difratômetro da marca Siemens, modelo D5005 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e varredura de $2\theta/\text{min}$, de 20° a 90° .

Fases cristalinas, presentes nas amostras, foram identificadas utilizando-se fichas cristalográficas do banco de dados “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS). Algumas identificações também foram feitas por comparação dos difratogramas obtidos com dados apresentados na literatura. As amostras do processo de fundição em coquilha na forma de cunha, do processo de solidificação rápida, conformação por spray, tanto do depósito como também do pó do “overspray” foram analisadas seguindo os mesmos parâmetros de difração.

3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é um método de análise térmica que registra qualquer mudança de entalpia ou de calor exotérmico ou endotérmico causada pelas mudanças químicas, estruturais ou por transformações de fase ocorridas em uma substância em função da temperatura. Neste caso, os sinais registrados são proporcionais a medidas de taxas de fluxos de calor.

No presente trabalho, a amostra da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ com formato cilíndrico e peso de aproximadamente 60 mg, foi colocada em cadinho de alumina. O material de referência e a amostra foram acondicionados na

câmara de aquecimento do analisador térmico de forma simétrica com respeito ao forno. O equipamento usado é da Netzsch, modelo DSC 404. As taxas de aquecimento e de resfriamento foram ambas de 20°C/min, sob atmosfera de argônio ultrapuro com fluxo de 150 ml/min.

Além da caracterização microestrutural do depósito e do lingote em forma de cunha, também foram caracterizadas as partículas de pó “overspray”. Para isso, foi realizado a coleta do overspray e posterior peneiramento das partículas de pós, para obtenção da distribuição das partículas em função da faixa de tamanho delas. O pó do “overspray” foi peneirado e classificado em faixas de tamanho diferentes, sendo utilizado o peneirador ATM Sonic Sifter com peneiras inoxidáveis com aberturas de 15 a 45µm e um equipamento de ultra-som com peneiras de 45 a 250µm.

3.5 Caracterização Mecânica

3.5.1 Microdureza Vickers

A medida de microdureza ou dureza fornece informação sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. Medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas menores que 1kgf, e as impressões são microscópicas. Para realizar as medidas de microdureza, é empregado um penetrador de diamante que é praticamente indeformável.

As medidas de microdureza foram realizadas na temperatura ambiente, com a ajuda de um microscópio óptico usado para a análise microscópica, utilizando-se uma carga de 0,200kgf. Essas medidas foram realizadas em um durômetro Stiefelmayer, equipado com cargas que vão de 0,50 até 10,0kgf. Foram realizadas segundo a norma ASTM E 384-89, porém com tempo de impressão de 20 segundos. A microdureza Vickers (HV) foi determinada utilizando a equação:

$$HV = \frac{1.854,4Q}{a^2} = \text{kgf/mm}^2$$

sendo, Q a carga em gramas-força, e “a” o comprimento das diagonais em μm .

3.5.2 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão a frio foi realizado seguindo a norma ASTM, E 9-77, em amostras obtidas de conformação por spray. Esse teste tem por finalidade determinar algumas propriedades do material, tais como: limite de resistência, limite de escoamento, tensão de ruptura, tensão máxima etc. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R, com capacidade de carga de 25000kg. As amostras foram retiradas de diferentes regiões com aparentemente diferentes taxas de resfriamento, ou seja, da região periférica do depósito, da região central e de uma região situada entre essas duas. As amostras foram preparadas em formato de paralelepípedos, com base quadrada de 4mm e comprimento de 8mm, seguindo a norma. O formato de cilindros também é sugerido nessa norma utilizada, porém, por questões de facilidade o formato de paralelepípedo foi o escolhido. A aplicação da força de compressão foi realizada ao longo secção com 8mm. A velocidade de deformação no ensaio foi de 1mm/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da temperatura de fusão da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$

As amostras da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ obtidas em forno a arco foram submetidas inicialmente a um ensaio de DSC para verificar a temperatura de fusão da liga. A partir dessa temperatura, determina-se a mínima temperatura a que a liga deve ser submetida para que todas as fases cristalinas presentes sejam fundidas.

Esta etapa é de grande importância, pois determina a que temperatura a liga deve ser superaquecida no processo de conformação por spray como também no processo de fundição em coquilha na forma de cunha. Os parâmetros de processamento dos dois processos devem ser cuidadosamente selecionados de modo a garantir que não existam fases cristalinas não-dissolvidas em meio ao material líquido, pois a presença delas atuaria como sítios heterogêneos de nucleação. A temperatura de fusão da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ é de 965°C .

Para o processo de fundição em coquilha na forma de cunha e para o processo de conformação por spray, a temperatura de aquecimento a que se deveria submeter a liga durante a fusão em ambos os processos foi determinada como sendo um valor de superaquecimento de 150°C acima da T_{liquidus} liga, o que garante que todas as fases cristalinas serão fundidas.

As amostras obtidas em forno a arco (no estado bruto de fusão) solidificam sem nenhum controle de resfriamento, ou seja, a solidificação ocorre em condições de não equilíbrio e de forma isotrópica e aleatória, não existindo direção de crescimento preferencial sob a microestrutura da liga.

A figura 4.1 mostra microestruturas típicas de amostras do estado bruto de fusão do forno a arco. Várias fases com diferentes morfologias são vistas na microestrutura. As fases com tonalidade cinza apresentam morfologia dendrítica e fases arredondadas tipo esferoidal. A composição estequiométrica dessas fases é próxima de $\text{Al}_{2,5}\text{Ti}(\text{Cr})$ (morfologia dendrítica, Fig. 4.1c) e $\text{Al}_{12,2}\text{Cr}_{1,7}\text{Fe}(\text{Ti})$ ou $\text{Al}_{7,3}\text{Cr}(\text{Fe},\text{Ti})$ (morfologia tipo esferoidal, Figs, 4.1a-b), respectivamente. Tais fases corresponderiam às fases em equilíbrio Al_3Ti e

Al_7Cr , que correspondem a reações peritéticas: $\text{L} + \text{Al}_2\text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ (no diagrama de fases binário Al-Ti) e $\text{L} + \text{Al}_{11}\text{Cr}_2 \rightarrow \text{Al}_7\text{Cr}$ (no diagrama Al-Cr). Outra fase que apresenta tonalidade cinza claro é observada com morfologia hexagonal, e no corte transversal apresenta-se em forma de plaqueta retangular. Ela revela uma composição estequiométrica próxima a $\text{Al}_{8,1}\text{Fe}_{1,4}\text{Cr}(\text{Ti})$ ou $\text{Al}_{5,7}\text{Fe}_1(\text{Cr},\text{Ti})_1$, e na condição de equilíbrio corresponderia à fase congruente Al_5Fe_2 (Al \rightarrow Al_5Fe_2 , no diagrama de fases binário Al-Fe). Por último a fase clara com forma alongada do tipo plaqueta corresponde à composição estequiométrica $\text{Al}_{2,8}\text{Fe}(\text{Cr})$, que corresponde à fase Al_3Fe na condição de equilíbrio.

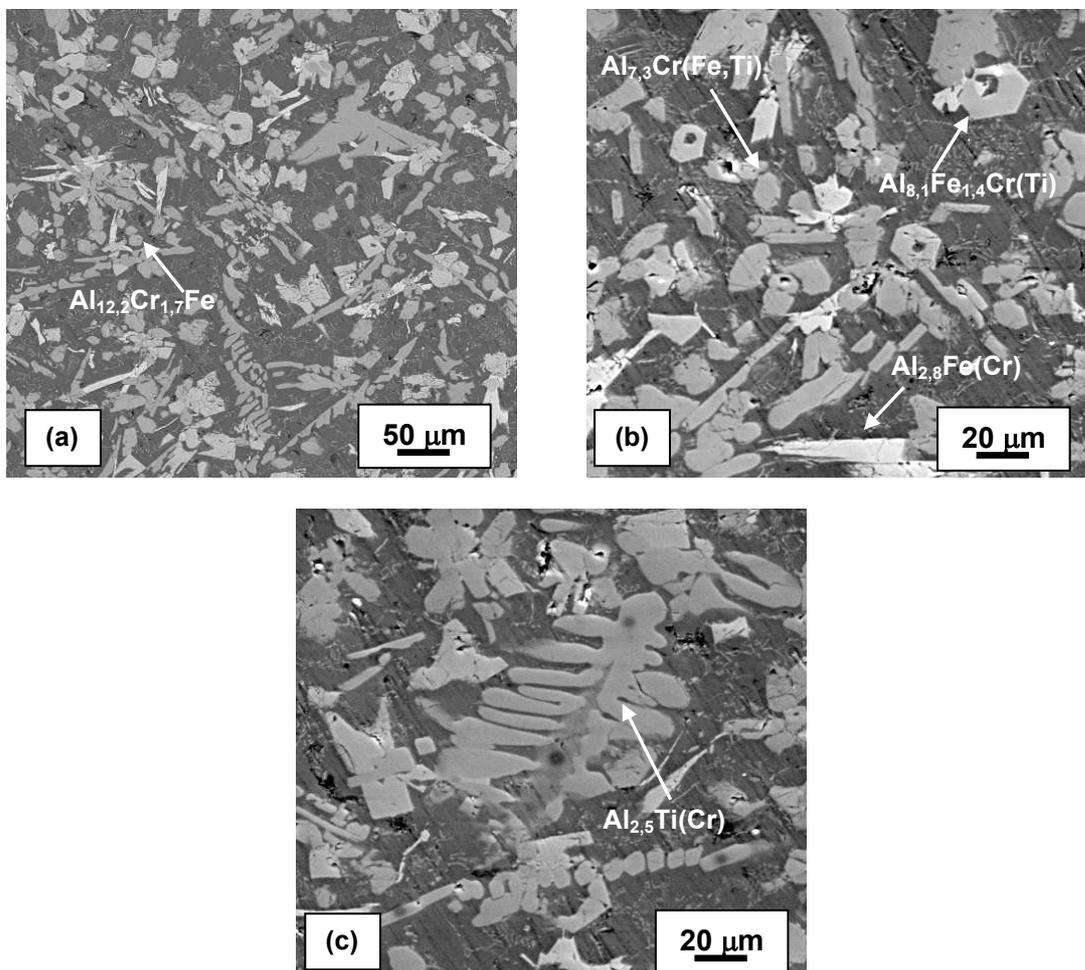


Figura 4.1. Microestruturas típicas correspondentes a amostras brutas de fusão obtidas em forno a arco.

As composições químicas das fases obtidas por meio de análises de EDX são observadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Análise da composição química por EDX (MEV) das fases presentes na liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ (% at.).

Elemento	Cinza Esferic. $Al_{12,2}Cr_{1,7}F$	Cinza dendrita $Al_{2,5}Ti(Cr)$ ~Eq = Al_3Ti	Cinza Hexagon. $Al_{8,1}Fe_{1,4}Cr(Ti)$ ~Eq = Al_5Fe_2	Clara $Al_{2,8}Fe(Cr)$ ~Eq = Al_3Fe	Matriz
	% at.	% at.	% at.	% at.	
Al K	81,07	65,95	76,54	69,39	96,54
Ti K	1,12	30,51	0,72	2,35	1,57
Cr K	11,16	2,98	9,47	3,57	0,97
Fe K	6,65	0,55	13,28	24,69	0,92
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

4.2 Amostras do lingote em forma de cunha

4.2.1 Simulação da solidificação da cunha no processo de fundição em coquilha refrigerada

Para um estudo mais detalhado do comportamento da liga sob diversas condições de resfriamento, como as que ocorrem no processo de fundição em coquilha na forma de cunha, foi realizado pela equipe de simulação do nosso grupo de pesquisa, uma simulação do processo de solidificação da liga utilizando-se MAGMASOFT^{®1}, MAGMA GmbH, Aachen, Alemanha.

A simulação foi realizada usando parâmetros da liga, como $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$, e um coeficiente de interface (H) que mais se aproximava das taxas de resfriamentos já alcançadas nesse processo de solidificação rápida, ou seja, um valor que dá a dimensão da troca de calor entre as paredes do molde e o metal fundido. Primeiramente foi construído (desenhado) um molde com cavidade na forma de cunha, com dimensões extrapoladas que simulam as condições de um molde de cobre refrigerado a água. A cunha propriamente

¹ <http://www.magma-soft.de>

dita é formada por uma malha de um milhão de pontos, para melhor aproximação das dimensões reais da cunha, como mostra a figura 4.1. Essa simulação fornece a taxa de resfriamento e o tempo de solidificação ao longo de todo o lingote em forma de cunha, figura 4.3. Nota-se que a taxa de resfriamento alcançada na ponta do lingote em forma de cunha (região mais fina) é da ordem de 10^5 °C/s, taxa essa, que é próxima às atingidas em fitas coquilhadas por “melt-spinning”, necessária para a formação de fase quasicristalina na amostra solidificada rapidamente. A figura 4.4 mostra um gráfico da temperatura versus tempo gerado a partir de determinadas posições ao longo da cunha (figura 4.5), no processo de solidificação, ou seja, a taxa de resfriamento que ocorre nessas posições predeterminadas.

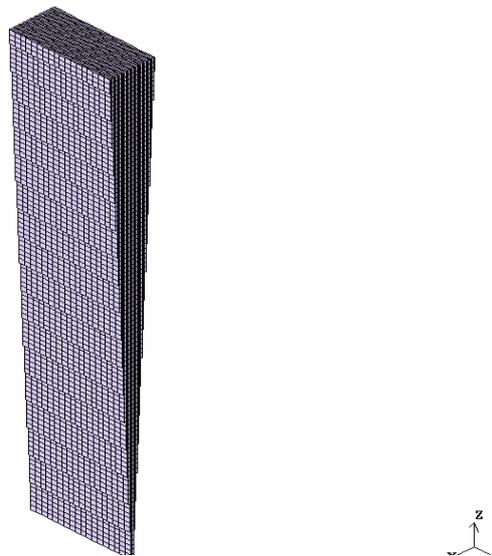


Figura 4.2 Desenho esquemático da malha da cunha construído com um milhão de pontos.

Note-se que, na espessura mais fina do lingote em forma de cunha, o tempo para solidificação é próximo a 0,02 segundos, e conseqüentemente a taxa de resfriamento alcança valores da ordem de 10^5 °C/s, que dão maior chance para que ocorra a formação de fases quasicristalinas no processo de solidificação da liga.

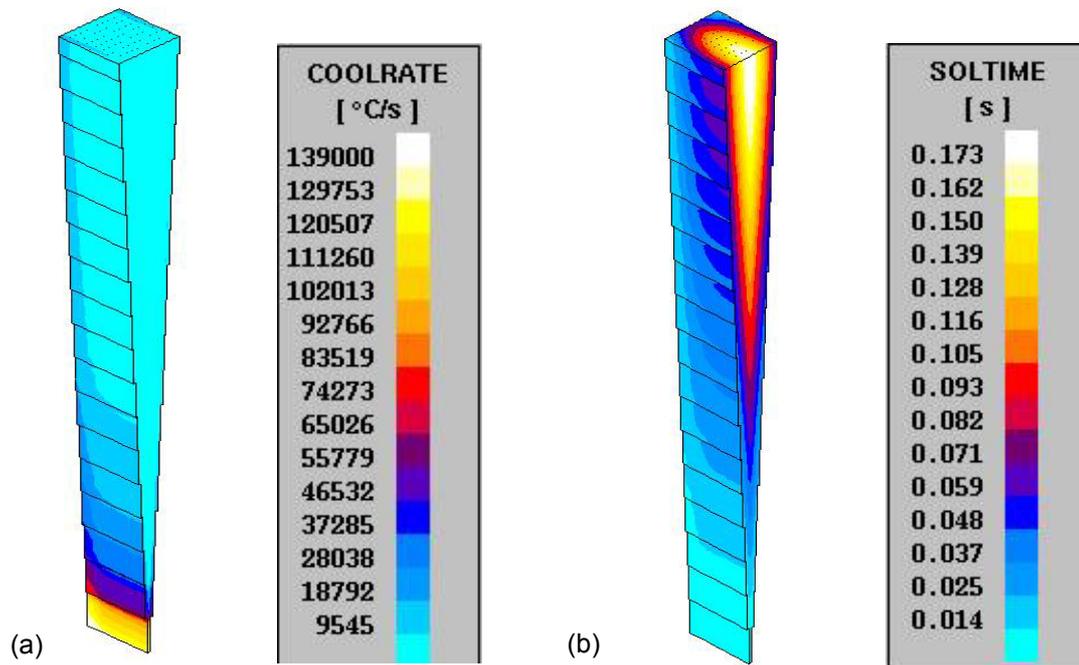


Figura 4.3. Desenhos mostrando valores simulados da (a) taxa de resfriamento e (b) do tempo de solidificação da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ no processo de fundição em coquilha na forma de cunha.

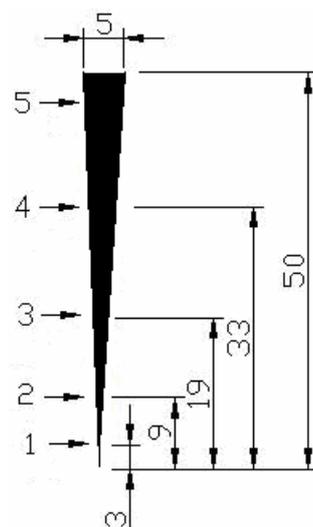


Figura 4.4. Desenho esquemático da secção transversal da cunha mostrando as posições onde foram simulados dados térmicos de resfriamento (distâncias em mm).

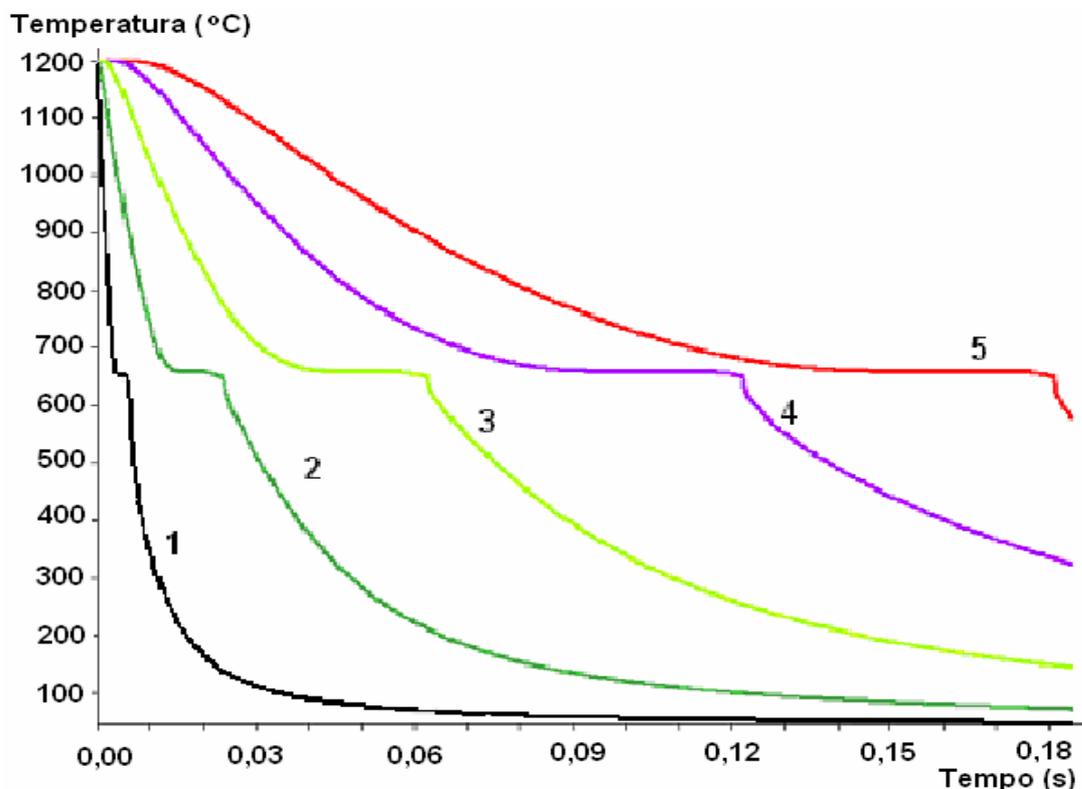


Figura 4.5. Simulação de curvas de resfriamento mostrando a temperatura em função do tempo em diferentes espessuras da cunha (figura 4.4).

4.2.2 Microestruturas de amostras obtidas em Fundição em Coquilha em Forma de Cunha – Solidificação Rápida

Nas figuras 4.6a, 4.6b, 4.6c, são observadas diferentes micrografias que ocorrem nas regiões 4, 2 e 1 da cunha da figura 4.5, respectivamente. Foi observada, na região 1, espessura mais fina da cunha (aproximadamente $90\mu\text{m}$), uma microestrutura muito refinada. As fases do tipo esferoidal presente nesta região apresentam tamanhos inferiores a $0,5\mu\text{m}$ (500 nm), ou seja, na ordem de submícrons, como observado na figura 4.6c. Com aumento da espessura da cunha (região 2), para aproximadamente $400\mu\text{m}$, observa-se uma microestrutura com morfologia quase semelhante à da região 1, porém as fases apresentam morfologia tipo esferoidal e exibem tamanhos maiores que $1\mu\text{m}$ (figura 4.6b). Aumentando ainda mais a espessura da cunha, tal como na

região 4 (figura 4.6a) a microestrutura torna-se, também, mais grosseira desaparecendo, assim, as fases do tipo esferoidal e aparecendo em seu lugar outras fases com diferentes morfologias que correspondem a fases intermetálicas, inclusive com presença de estruturas eutéticas. O tamanho das fases intermetálicas é superior a $4\mu\text{m}$. A diferença no tamanho microestrutural basicamente se deve as diferenças na taxa de resfriamento. Quando comparado essas regiões com as taxas de resfriamento simuladas, correspondem a aproximadamente $3,4 \times 10^3$ K/s na região 4, $2,3 \times 10^4$ K/s na região 2, e 1×10^5 K/s na região 1. Indicando, que à medida que aumenta a espessura ao longo do comprimento da cunha, a microestrutura torna-se mais grosseira, e contrariamente, a taxa de resfriamento diminui com aumento da espessura da cunha.

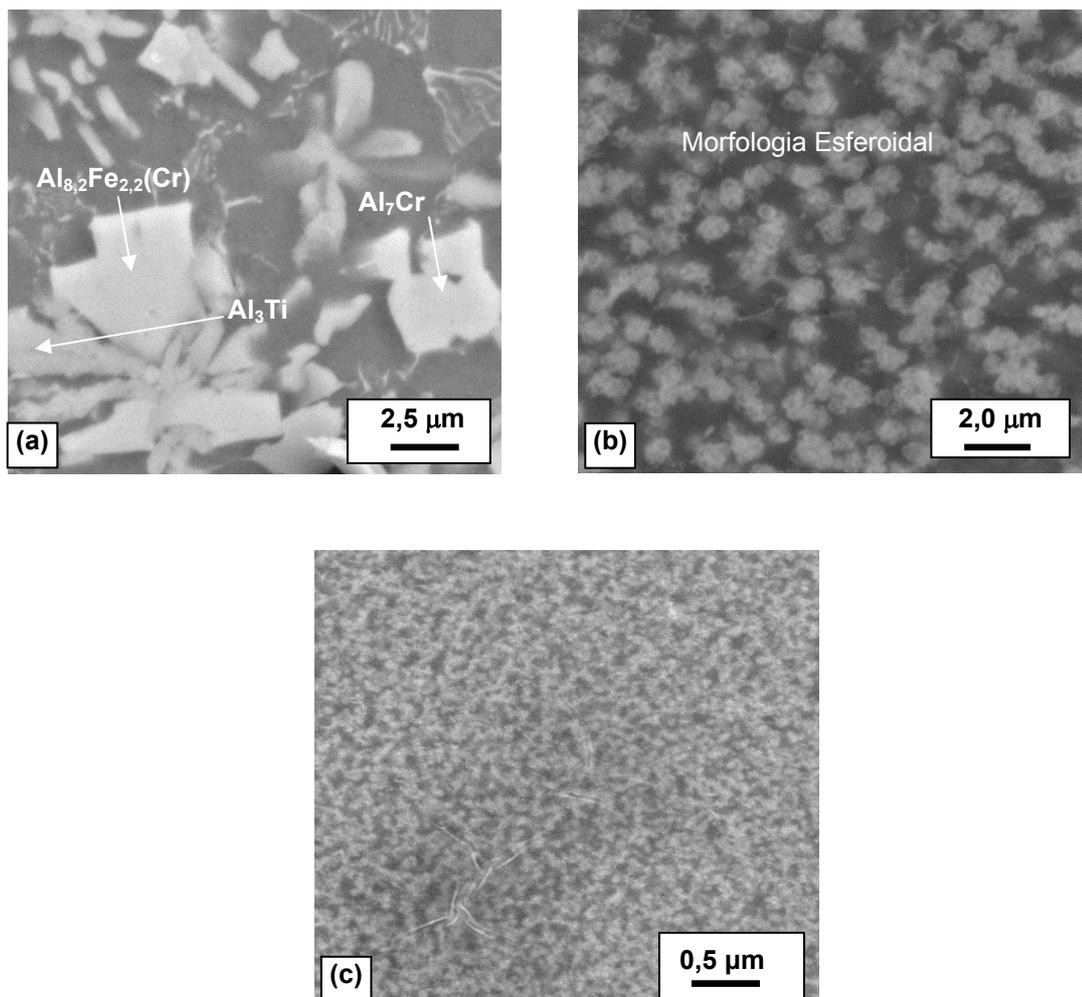


Figura 4.6. Microestruturas da cunha: a) Região 4, b) Região 2, e c) Região 1.

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A seguir, são apresentados diferentes padrões de difração de amostras de diferentes regiões do lingote em forma de cunha, processadas por fundição em coquilha. Observa-se que os picos mais intensos correspondem à matriz de Al- α , os quais foram identificados. Já os picos menos intensos correspondem às fases cristalinas intermetálicas e quasicristalinas indicando a presença de uma menor fração de volume destas fases na liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$.

Análises de DRX foram realizadas em diferentes regiões da cunha (figura 4.6) e são mostrados nas figuras 4.7 e 4.8.

Na figura 4.7, o padrão de DRX da região mais fina (região 1, figura 4.5) da cunha mostra a presença de picos denominados por Q, e que possivelmente correspondam a fases quasicristalinas. Esses picos nos respectivos ângulos 2θ , quando comparados com a literatura [4] correspondem a fases quasicristalinas que estão acompanhadas com presença da fase intermetálica Al_3Ti . Os picos que correspondem às fases quasicristalinas desaparecem à medida que a espessura da cunha aumenta, tal como é mostrado nos padrões de DRX da figura 4.8. Em substituição a eles, em amostras de maior espessura da cunha aparecem outras fases intermediárias que correspondem a fases intermetálicas, cujos ângulos e planos correspondem às fases Al_3Ti , $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, $\text{Al}_{86}\text{Cr}_{14}$ do banco de dados JCPDS.

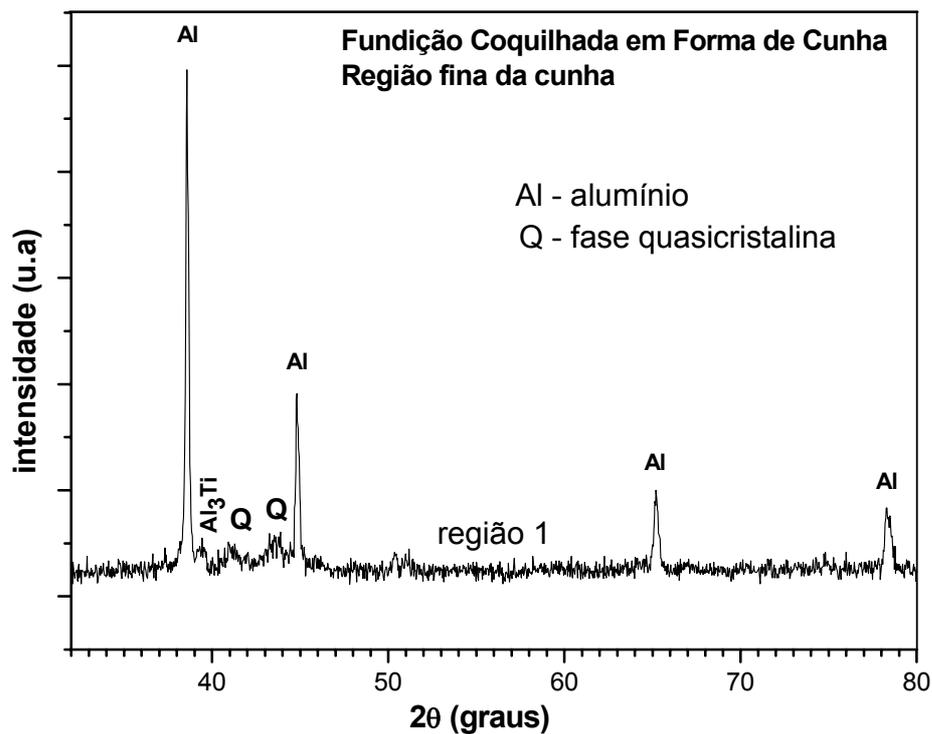


Figura 4.7. Difratoograma da ponta da cunha, região 1 (figura 4.4)

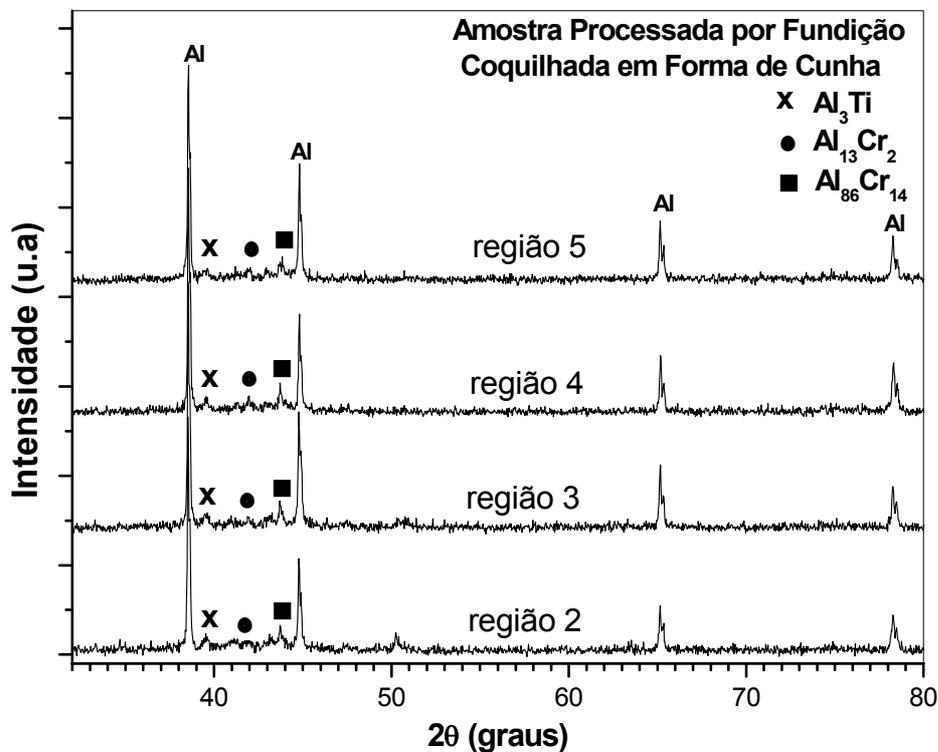


Figura 4.8. Padrões de DRX de amostras de diferentes regiões 2, 3, 4, e 5 (figura 4.4) da cunha.

4.2.4 Análise Térmica (DSC)

A figura 4.9 mostra curvas de aquecimento de DSC com taxa de 20 K/min, realizadas para as posições 1, 2, 3, 4 e 5, indicadas na figura 4.4. Nessas curvas, observa-se que o início da transformação de sólido para líquido ocorre em temperatura próxima a 650°C. As transformações seguintes possivelmente correspondam a transformações peritéticas de fases intermetálicas, tais como da fase Al_3Ti . A presença dessas reações está de acordo com o que é apresentado por Inoue e Kimura [34], indicando que a faixa de decomposição da fase icosaédrica para fases cristalinas $\text{Al} + \text{Al}_{13}\text{Cr}_2 + \text{Al}_{23}\text{Ti}_9 + \text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ocorre entre 577 e 647°C para o processamento da liga $\text{Al}_{84.2}\text{Fe}_{7.0}\text{Cr}_{6.3}\text{Ti}_{2.5}$ por melt-spinning. No entanto, em um outro trabalho [50], na liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$, primeiramente ocorre a precipitação da fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ desde a matriz Al que se encontra em solução sólida supersaturada na temperatura de 430°C, e seguidamente, ocorre a decomposição da fase quasicristalina em cristalina, por volta de 500°C.

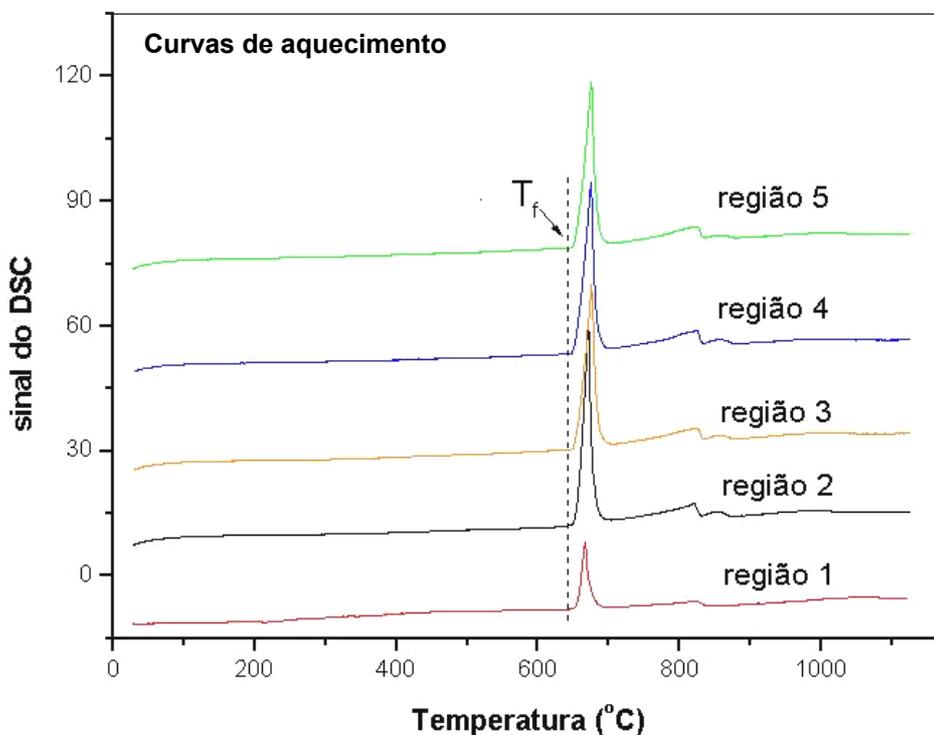


Figura 4.9. Termogramas das regiões 1, 2, 3, 4 e 5 (Fig. 4.4) da amostra em forma de cunha.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Diante da possibilidade da existência de fases quasicristalinas embebidas em matriz de Al- α , a análise de caracterização estrutural utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em amostras obtidas das regiões mais finas da cunha, ou seja na região 1 da figura 4.4.

A figura 4.10a mostra uma imagem de campo claro, onde são observados agregados de fases quasicristalinas, com dimensões menores que 200nm, que envolvem um centro escuro e se dispersam na matriz de Al- α . O padrão de difração da área selecionada é mostrado pela figura 4.10b, confirmando a presença da fase quasicristalina. Esse padrão de difração é visto de um ângulo em que se observa um eixo de simetria duplo, confirmando a presença de fases quasicristalinas. Outras pesquisas também mostram o mesmo padrão de área selecionada [51] com eixo de simetria dupla em fase quasicristalina icosaedra. Sugerindo a formação de fases quasi-cristalinas na região mais fina da cunha (espessura 90 μm), em taxa de resfriamento próximo a 1×10^5 K/s que é próximo às obtidas em fitas coquilhadas processadas em “melt-spinning” onde são alcançadas taxas superiores a 10^6 K/s.

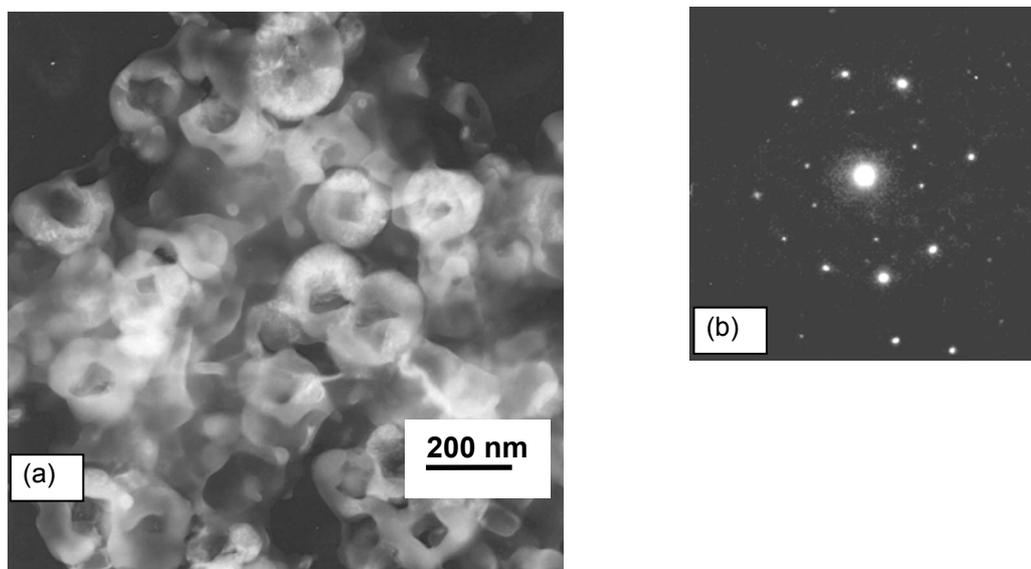


Figura 4.10. (a) Imagem de campo claro - MET, (b) padrão de difração de área selecionada mostrando uma simetria de eixo duplo.

Uma síntese dos resultados obtidos do processo de fundição em coquilha em forma de cunha revela que a diferença na taxa de resfriamento ao longo da cunha mostra uma evolução da microestrutura à medida que se diminui a espessura da cunha e conseqüentemente aumenta-se a taxa de resfriamento. Na região 1, com taxa de resfriamento de 1×10^5 K/s se têm uma microestrutura muito refinada, com fases do tipo esferoidal com tamanhos inferiores a $0,5 \mu\text{m}$, Na região 2, com taxa de resfriamento de $2,3 \times 10^4$ K/s se têm uma microestrutura com morfologia tipo esferoidal e exibem tamanhos maiores que $1 \mu\text{m}$. Na região 4, com taxa de resfriamento de $3,4 \times 10^3$ K/s a microestrutura é mais grosseira com fases intermetálicas com tamanho superior a $4 \mu\text{m}$.

4.3 Pó do “overspray”

4.3.1 Distribuição granulométrica

A maior concentração de partículas com tamanho menor é associada à decorrência da força de arraste (impulso) exercida pelo gás de atomização sobre essas partículas, fazendo com que elas se concentrem preferencialmente na periferia do cone de atomização.

As partículas do pó “overspray” ao final de conformação por spray foram coletadas e seguidamente peneiradas em diferentes faixas de malhas. Sendo que a maior concentração de partículas foi na faixa $+45$ a $-75 \mu\text{m}$, e possivelmente tenha sido influenciada pela pressão máxima permissível utilizada no equipamento de conformação por spray, o que induziu a obter uma máxima razão mássica gás-metal (G/M) para o presente experimento. Altos valores G/M conduzem à formação de partículas com tamanhos menores [42]. A distribuição do tamanho de partículas (DTP) foi medida através das %massa das respectivas faixas granulométricas obtidas, e podem ser vistas na figura 4.11.

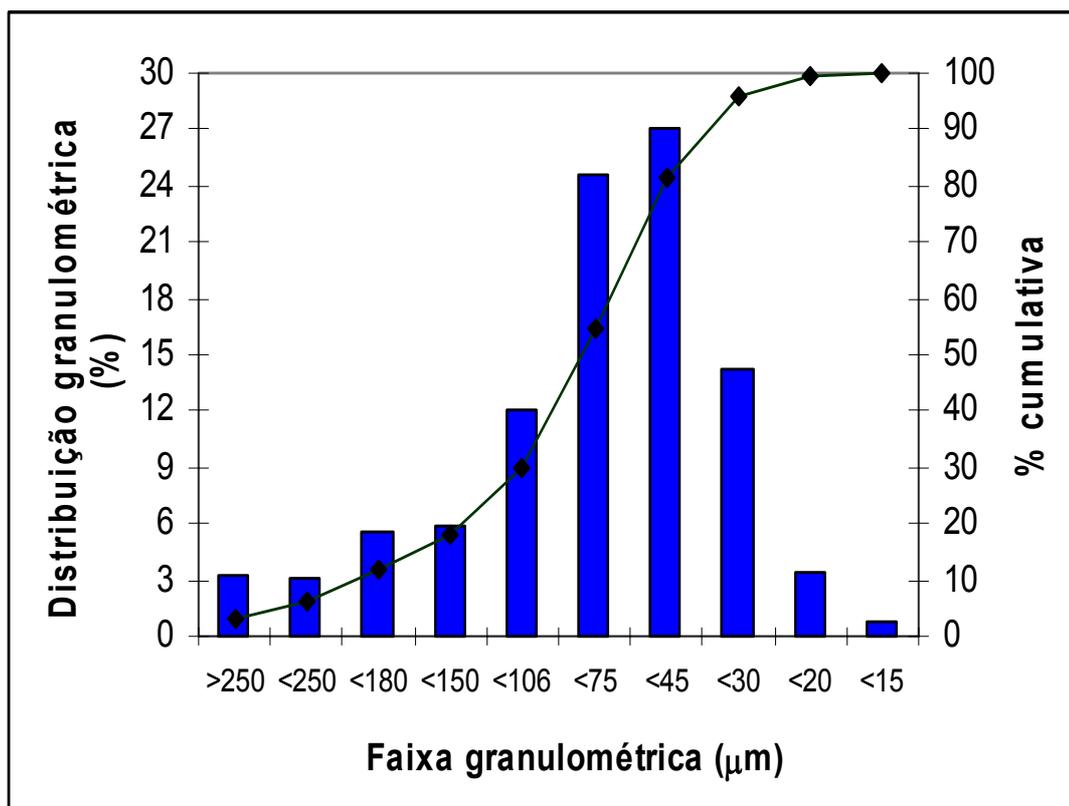


Figura 4.11. Distribuição Granulométrica e Porcentagem cumulativa do pó do “overspray”.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As partículas de pó com diferentes distribuições granulométricas foram submetidas a análises de difração de raios-X, e os padrões de difração são observados na figura 4.12. Observa-se na faixa de $-15\mu\text{m}$ a maior concentração de partículas aparentemente quasicristalinas junto à fase Al. A partir de partículas de pós com tamanhos superiores a $30\mu\text{m}$, a presença de fases intermetálicas foi acentuada, onde partículas de pó com tamanhos inferiores a $30\mu\text{m}$ solidificaram com altas taxas de resfriamento, suficientes para inibir o crescimento de fases quasicristalinas. Partículas com tamanhos superiores a $30\mu\text{m}$ solidificaram com baixas taxas de resfriamento, permitindo a formação de fases intermetálicas. A presença de fases quasicristalinas, porém, não foram confirmados por microscopia eletrônica de transmissão por não fazer

parte do objetivo principal do projeto e principalmente porque vários trabalhos reportados na literatura já confirmam a presença de fases quasicristalinas nos pós, obtidos através de atomização. Os picos mais intensos nas partículas com tamanhos de $-75\mu\text{m}$ e nas partículas de $-106\mu\text{m}$ serão discutidos no subitem 4.3.3 e correspondem à maior fração de partículas na forma de plaquetas que são formadas por fases intermetálicas.

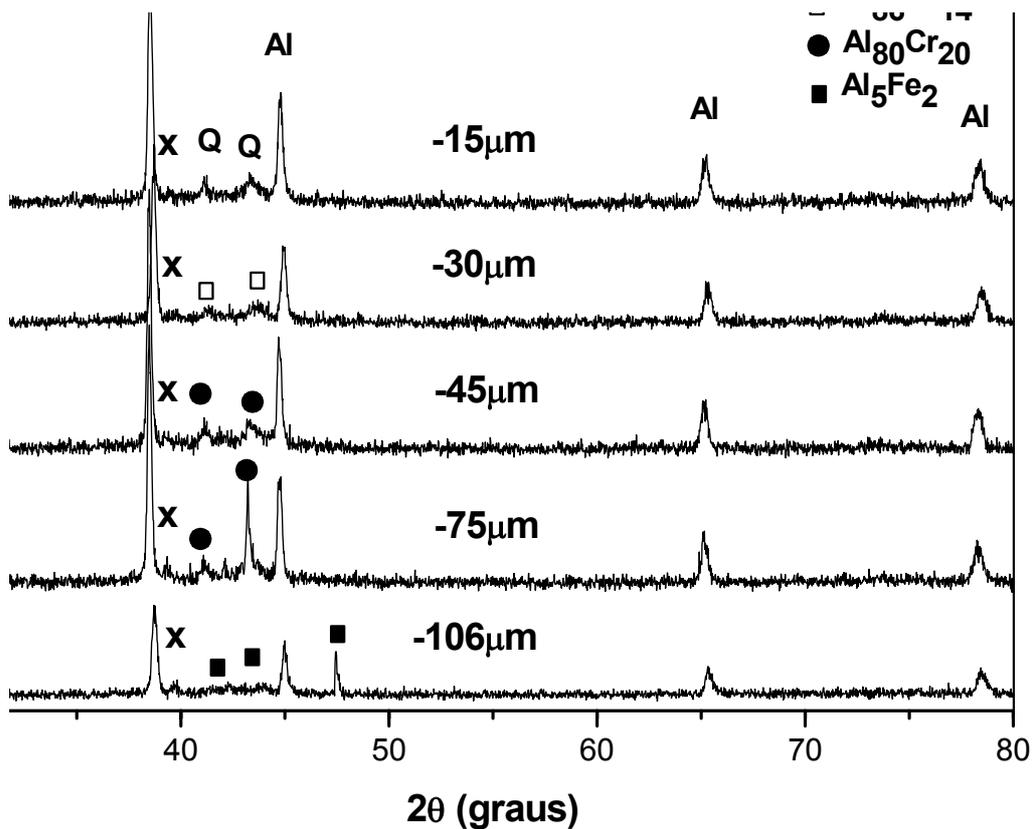


Figura 4.12. Padrão de difração de partículas do “overspray” com distribuição de tamanho de $-106\mu\text{m}$, $-75\mu\text{m}$, $-45\mu\text{m}$, $-30\mu\text{m}$, $-15\mu\text{m}$.

4.3.3 Microestrutura das partículas

Uma análise da morfologia das partículas do “overspray” e da microestrutura apresentada por essas partículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Philips FEG modelo XL 30.

Na figura 4.13a é observada partículas de pós que correspondem à faixa granulométrica inferior a $30\mu\text{m}$. Nessa figura são observados dois tipos de morfologia, uma mostrando grãos quasicristalinos com tamanhos inferiores a

0,5 μm (partícula A e ampliada na figura 4.13b) e a outra mostrando agregados quasicristalinos com tamanhos próximos 1 μm (partícula B e ampliada na figura 4.13c), indicando que partículas da mesma faixa granulométrica, e portanto submetidas a taxas de resfriamento similares, tiveram diferentes processos de solidificação (super-resfriamento térmico, nucleação, taxas de crescimento diferentes). A presença de fases quasicristalinas foi confirmada (figura 4.12) por DRX.

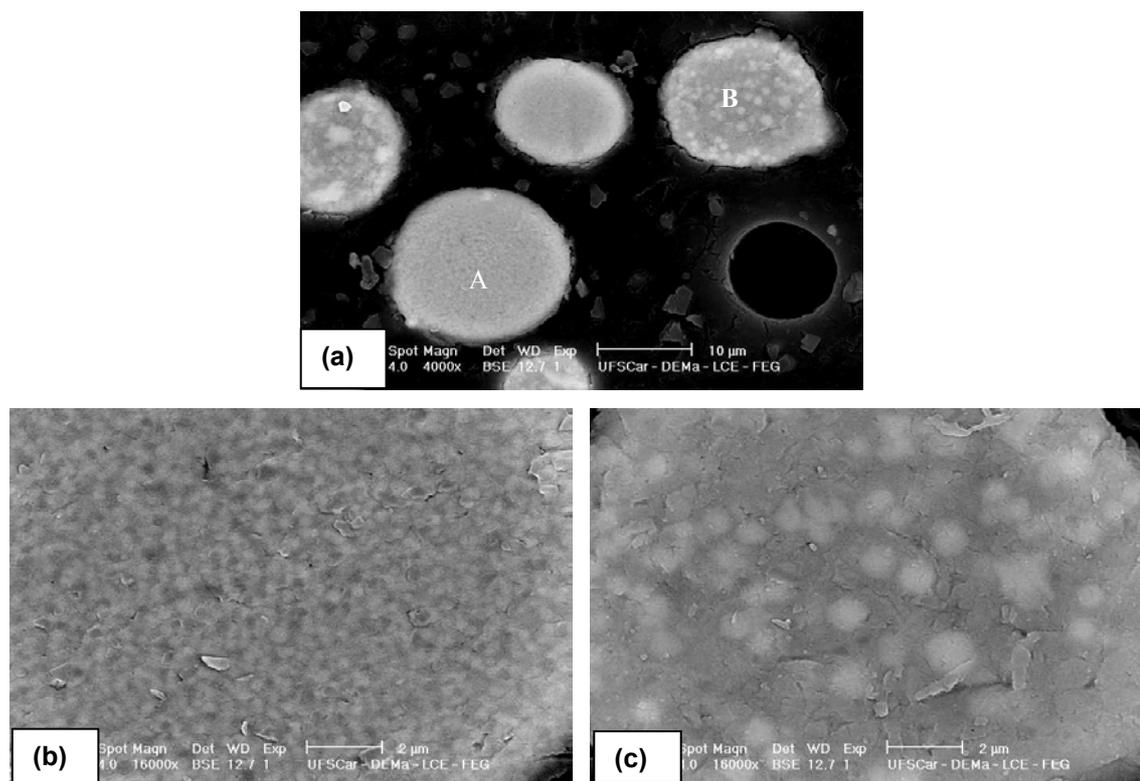


Figura 4.13. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanho de partículas inferior a 30 μm , (b) ampliação da partícula A, e (c) ampliação da partícula B.

A figura 4.14 mostra uma partícula de pó que corresponde à faixa granulométrica de +45 a -75 μm . Nessa micrografia é observado que as fases com morfologia tipo esferoidal apresentam um tamanho de aproximadamente 2,5 μm , superior às observadas na figura 4.13c. Também, é observada presença de fase intermetálica, Al_3Fe , isolada na forma de plaqueta. A presença desta fase e o engrossamento da microestrutura, possivelmente

sejam relacionados à diminuição da taxa de resfriamento em relação às partículas de menor tamanho como as observadas na figura 4.14.

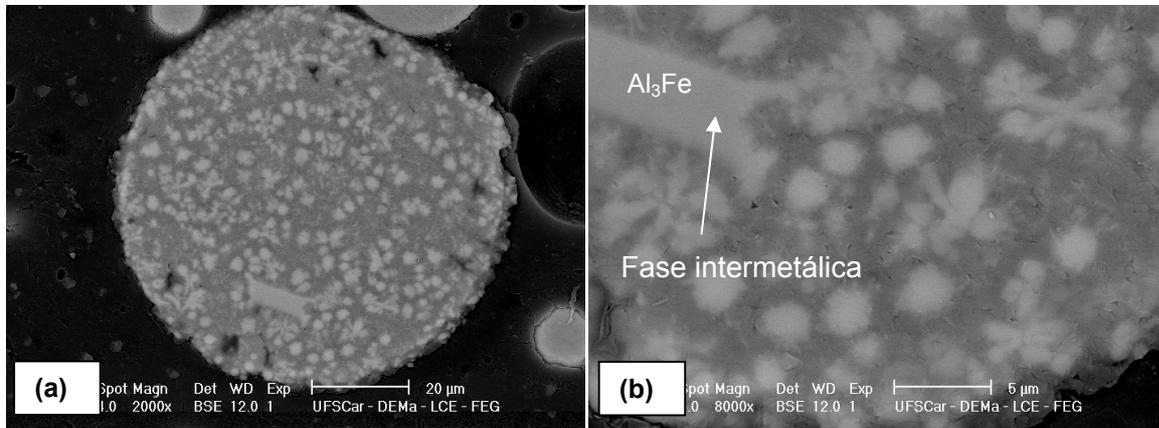


Figura 4.14. (a) Partícula representativa de pós que correspondem à faixa de tamanho de partículas de +45 a -75 µm, e (b) ampliação mostrando grãos esféricos e fase intermetálica.

Na figura 4.15 são observadas partículas de pós que correspondem à faixa de tamanhos entre +75 e -106 µm. Na ampliação da figura 4.15a, as fases claras com morfologia esferoidal apresentam tamanhos próximos a 5µm e são superiores às partículas observadas nas figuras 4.13 e 4.14. Esse engrossamento microestrutural, também, indica que estas partículas solidificaram com menores taxas de resfriamento que anteriores partículas de menor tamanho. Por outro lado, na figura 4.15a, a morfologia esferoidal das fases claras mostra claramente que houve uma aparente aglomeração de fases de menor tamanho em torno de um centro. Segundo a literatura, tal centro pode corresponder a fases quasicristalinas que por sua vez atuam como núcleos ou sítios catalíticos de fases metaestáveis na tendência de formar fases intermetálicas cristalinas. A presença de partículas com formato de plaquetas corresponde à fase Al_3Ti , formada à partir do líquido e que adquire esta forma pelo impacto das gotas líquidas com a parede da câmara do equipamento de conformação por spray. No peneiramento essas partículas acabam passando pela peneira mesmo estando em tamanhos superiores devido ao seu formato.

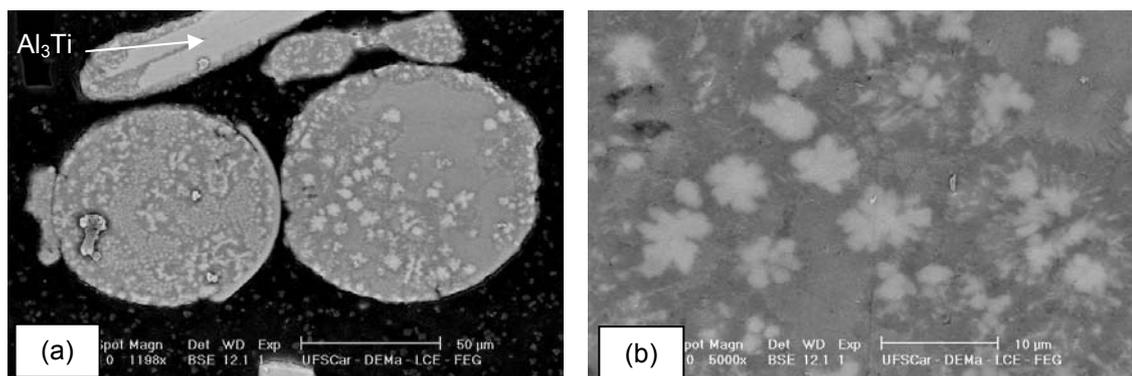


Figura 4.15. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanhos entre; +75 e $-106 \mu\text{m}$, e (b) ampliação mostrando agregado de fases na forma esferoidal.

A figura 4.16 mostra partículas de pós que correspondem à faixa de tamanhos superior a $+106 \mu\text{m}$. Observam-se nesta figura, assim como nas partículas com tamanhos inferiores a $106 \mu\text{m}$, partículas de pós com formato tipo plaquetas diferentes das esféricas. Porém estas partículas não esféricas geralmente são constituídas por uma fase intermetálica alongada com aparência de morfologia dendrítica de Al_3Ti , que corresponde ao pico no ângulo 2θ entre 47° e 48° . Na ampliação da figura 4.16a, também são observadas fases claras diferente das esferoidais no contorno da interface de 2 partículas embebidas dentro de uma partícula maior, indicando a aparente formação de fases metaestáveis intermetálicas. Por outro lado, a presença de partículas menores embebidas em partículas grandes, pode ser associada, ao impacto de gotas solidificadas (de menor diâmetro) em gotas de maior tamanho que apresentam maior fração líquida, ou, à existência de grandes turbulências durante os estágios de atomização da liga. Não entanto, o calor fornecido pela partícula de maior diâmetro para as de menor diâmetro, não foi suficiente para alterar a microestrutura refinada das partículas menores.

De forma geral pode-se dizer que à medida que aumenta o tamanho das partículas de pó, a fração de volume da fase quasicristalinas é reduzida gradativamente, aumentando a quantidade de fases intermetálicas. Comportamento que é associado ao modo de como as partículas solidificam durante a atomização. Gotas com diâmetros menores geralmente são as

primeiras a solidificar. Pois durante a atomização as gotas mais finas no cone do spray são facilmente arrastadas pelo fluxo de gás para a periferia, o que induz a ter um maior contato com o meio atomizador e refrigerante que é o gás. Isso induz a um resfriamento muito rápido das gotas finas quando comparadas às gotas grossas que solidificam com baixas taxas de resfriamento. Neste caso, é sugerido que altas taxas de resfriamento favorecem a formação de fases quasicristalinas, o que é obtido em partículas com diâmetro menor.

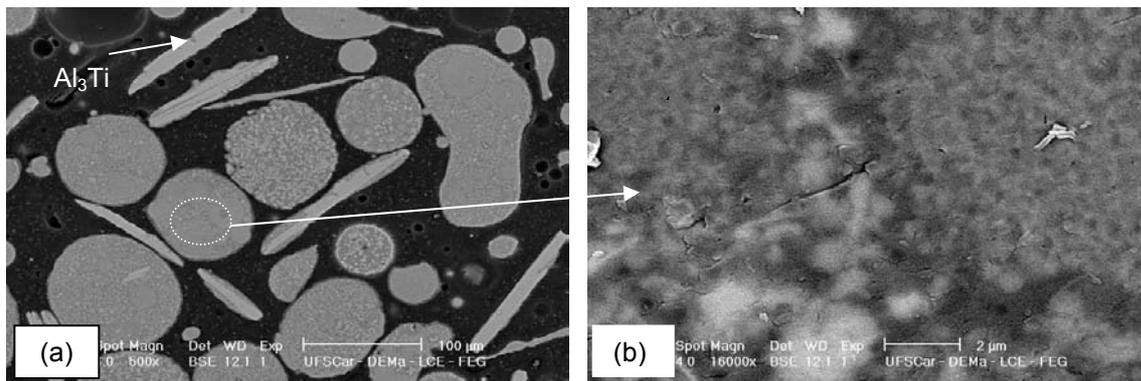


Figura 4.16. (a) Partículas representativas de pós que correspondem à faixa de tamanhos superior a +106 μm , e (b) ampliação mostrando contorno de 2 partículas de diâmetro menor embebidas por outra de maior diâmetro.

4.4 Depósito da Conformação por Spray

O depósito obtido é mostrado na figura 4.17. O formato do material depositado, após processamento por conformação por “spray” foi devido a que o eixo central entre o bocal atomizador e o substrato receptor foi deslocado em 6 cm, o que sugere que outras modificações junto com a movimentação do substrato durante o processamento podem levar à formação de ampla variedade de formas geométricas, visando a redução de formação de “overspray” e de não aderência de partículas à superfície de deposição. A



Figura 4.17. Foto do depósito após deposição por Conformação por Spray.

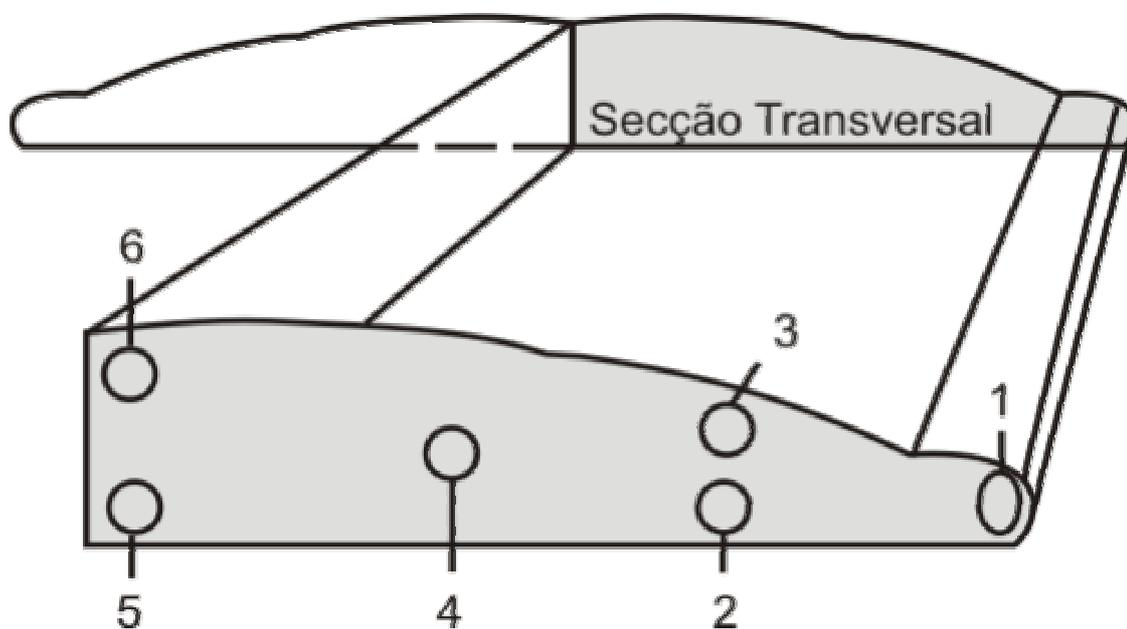


Figura 4.18. Desenho esquemático da secção transversal do depósito, indicando as posições de análises de dureza e de porosidade.

4.4.1 Microestruturas

A figura 4.19a mostra a microestrutura típica observada na região central do depósito, posição 4 da figura 4.18. A microestrutura consiste em fases Al_6Fe e Al_3Fe embebidas numa matriz de $Al-\alpha$ junto a fases que possivelmente correspondam a precursores quasicristalinos em decomposição para fases cristalinas. A formação dessas fases possivelmente esteja relacionada com um resfriamento mais lento que da periferia do depósito. As figuras 4.19b-d, posição 1 da figura 4.18, mostram diferentes morfologias da região periférica do depósito e consistem em uma microestrutura altamente refinada com fases embebidas em uma matriz de $Al-\alpha$. Esta região da periferia exibe uma menor compactação, maior fração de porosidade de aproximadamente 19,1%, superior à região central (posição 4) com 13,16% de porosidade. A porosidade está relacionada com o mais rápido resfriamento e com a maior fração de partículas sólidas que são depositadas na periferia do depósito. Neste caso, o resfriamento rápido da periferia do depósito, espessura de aproximadamente 10mm, é devido à extração térmica através; do gás de atomização, do substrato e do próprio depósito. A presença de tamanhos de fases na ordem de 800 nm (figura 4.19d) sugere que estas fases sejam agregados quasicristalinos embebidos em uma matriz de $Al-\alpha$. Porém, as fases com tamanho médio de 800 nm (Fig. 4.19d), com aparente morfologia esférica estão rodeadas de pequenas partículas com tamanho inferior a 100nm. A presença delas possivelmente seja devida à precipitação de fases intermetálicas desde a solução sólida da matriz de $Al-\alpha$ resultado da troca térmica entre o “spray” que chega à superfície depositada e o próprio material já depositado [52], o que pode conduzir o depósito a uma taxa de solidificação muito lenta, dando condições para que aconteça aquecimento do material depositado e por consequência, precipitação de fases cristalinas desde uma solução sólida supersaturada, tal como acontece no depósito de CS. A preservação das partículas esféricas e a presença de agregados quasicristalinos na região periférica do depósito (Fig. 4.19b) sugerem que a quantidade de calor gerado no depósito não é suficientemente alta para alterar a morfologia desses agregados. Isso indica que a temperatura alcançada na região periférica foi

inferior à temperatura de decomposição da fase quasicristalina. A presença de braços dendríticos, como é visto na microestrutura da figura 4.19c, possivelmente corresponda à formação de fases cristalinas desde um núcleo quasicristalino com eixo de simetria duplo ou à formação diretamente do líquido.

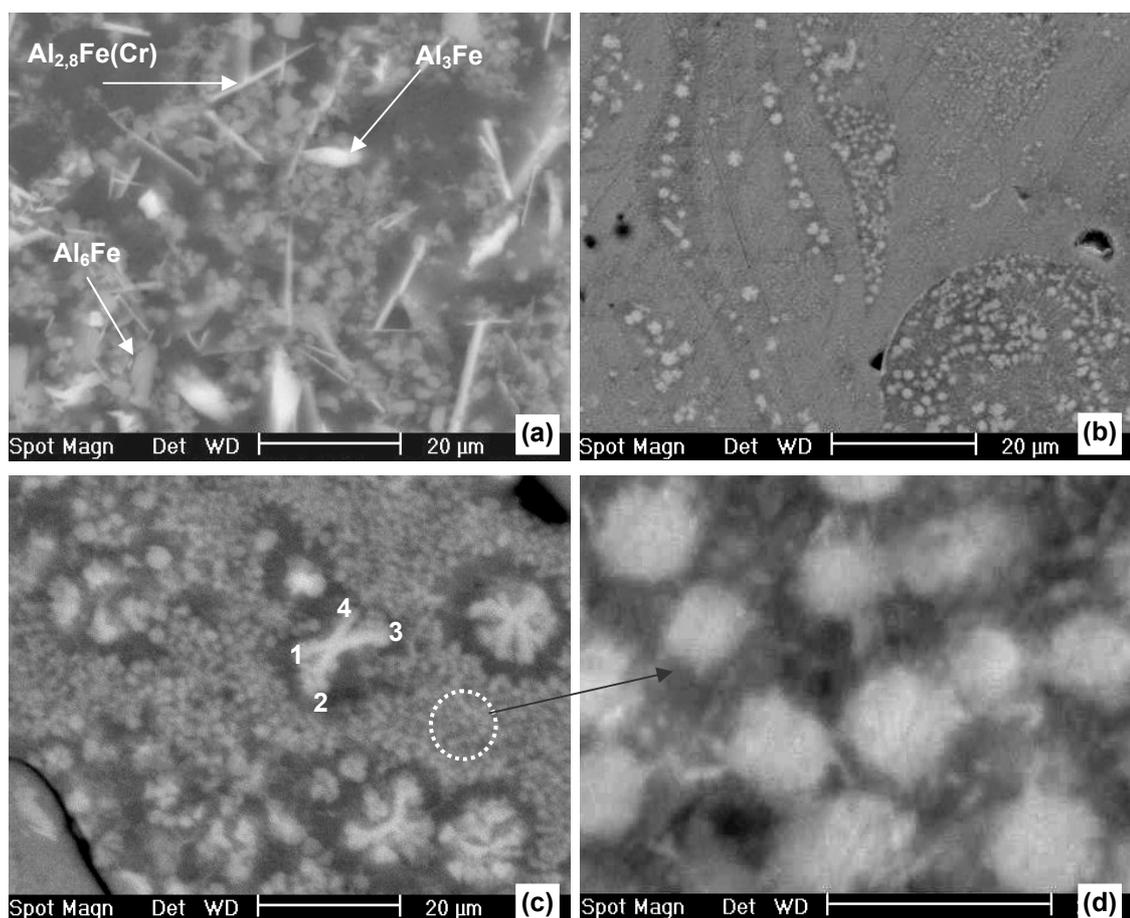


Figura 4.19. Microestruturas típicas observadas no depósito de conformação por spray; (a) região central, e (b-d) região periférica.

A figura 4.20 mostra a superfície no interior de um poro presente na posição 1 (Fig. 4.18) da região periférica do depósito. Observa-se grande quantidade de partículas com variedade de tamanhos e de morfologias. As partículas esféricas depositadas apresentam tamanhos entre 5 μm e 50 μm. A presença desta porosidade possivelmente seja devida à grande fração sólida presente durante a formação do depósito e conseqüentemente, não se teve re-fusão das partículas sólidas, assim como não se teve suficiente fração líquida para preencher os interstícios ou vazios entre as partículas do spray

depositadas, resultando em menor compactação das partículas, e portanto, em porosidade.



Figura 4.20. Micrografia mostrando a superfície no interior de um poro corresponde à região 1 (figura 4.18).

A microestrutura da região 1 do depósito é semelhante à região 2 da amostra em forma de cunha, onde se observa uma fase metaestável $\text{Al}_{2,8}\text{Fe}(\text{Cr})$, uma fase cinza alongada Al_3Ti , e outras fases com morfologia tipo esferoidal, que possivelmente sejam fases quasicristalinas em decomposição. A faixa de tamanhos de partículas que mais se aproxima da microestrutura da região 1 do depósito e da região 2 da cunha é a inferior a $20\mu\text{m}$.

4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

A seguir, são apresentados diferentes padrões de difração de amostras do depósito obtidos por CS. A figura 4.21 mostra os padrões de DRX das regiões 1, 2, 3 e 4. As fases indexadas a partir do banco de dados JCPDS para os padrões de Raios-X observados nas quatro regiões, para determinados valores do ângulo 2θ , coincidem com os dados reportados por Kimura [5]. Sugerindo que as fases icosaedrais do sistema Al-Fe-Cr podem apresentar uma variada faixa de composições. As fases indexadas quando comparadas com o banco de dados JCPDS, são; as fases intermetálicas, Al_3Ti , Al_3Fe e $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, e a fase Al- α em maior quantidade. A proporção de fases intermetálicas

da região central, posições 2, 3, e 4 foi maior que da periferia (posição 1). Isso é relacionado com a taxa de resfriamento sendo maior na periferia que da região central do depósito, tal como foi indicado. Entretanto, os agregados quasicristalinos presentes na periferia (fases esféricas, observadas na figura 4.19d) não são observados na região central, o que sugere, que devido à grande fração líquida do depósito e à pouca perda de calor por parte da região central do depósito, dão condições para que ocorra, decomposição dos agregados quasicristalinos para as fases cristalinas. A presença de picos mais largos e com menor intensidade na região 1 revela que essa região apresenta um maior refinamento da microestrutura se comparada com as demais regiões do depósito obtido.

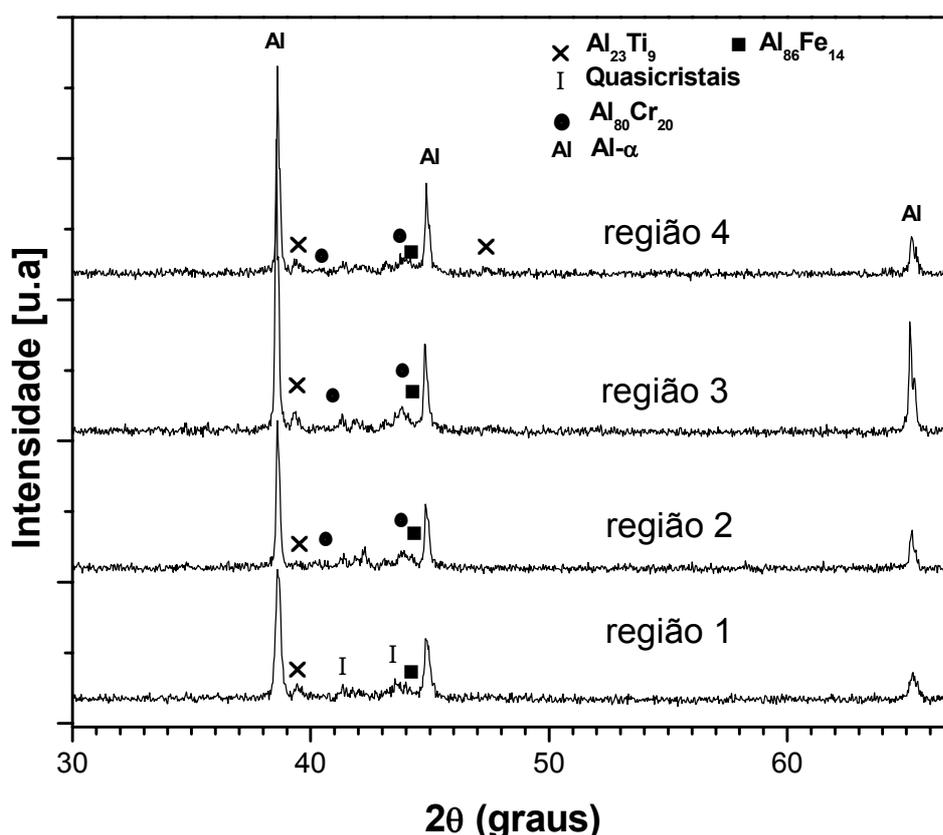


Figura 4.21. Padrões de difração de raios-X das regiões 1, 2, 3 e 4 do depósito do processo de conformação por spray.

4.4.3 Porosidade do depósito

A porosidade do depósito foi medida com um sistema de tratamento de imagens chamado (Image-Pro Plus) acoplado ao microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60M com aumento de 50 a 1000X e com luz refletida.

Tanto a dureza quanto os valores das propriedades mecânicas extraídas do ensaio de compressão devem levar em consideração a porosidade existente no depósito. Nota-se na figura 4.22 que a região 1 e a 4 são as com maior porcentagem de porosidade.

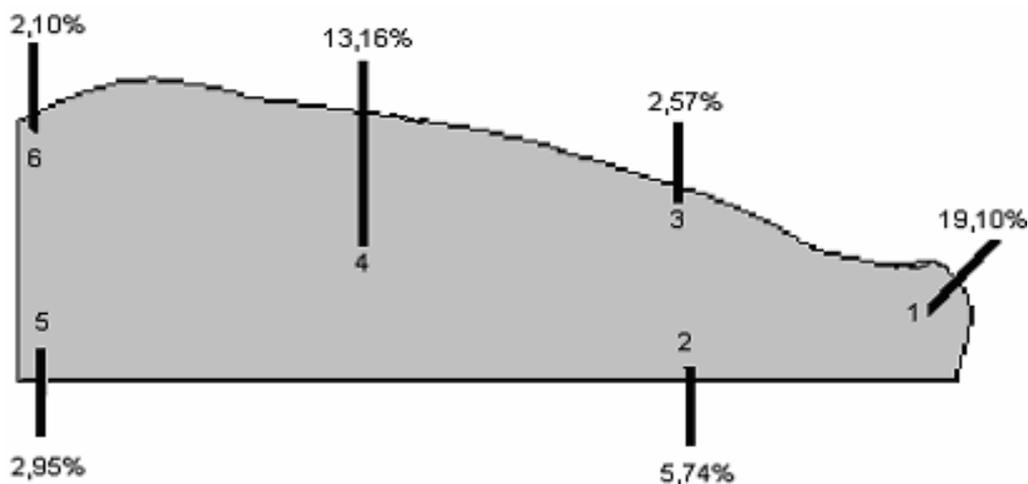


Figura 4.22. Porcentagem de porosidade nas seis regiões analisadas do depósito obtido do processo de conformação por spray.

Os efeitos prejudiciais da porosidade podem ser minimizados através de processamentos posteriores à deposição, como por exemplo, extrusão, laminação a quente ou a frio e também prensagem isostática. A presença de porosidade com formato irregular indica que uma grande fração volumétrica das partículas sólidas choca-se com o substrato, pois a temperatura delas é baixa e insuficiente para refundir e escoar o metal líquido por entre as partículas esféricas já depositadas, resultando em uma má compactação [42], isto ocorre com uma relação G/M alta. Se essa relação for muito pequena, a taxa de solidificação diminui muito, gerando grande fração de partículas líquidas, que, ao chocar-se com o substrato, refundirão parte do depósito já solidificado permitindo, entre outras consequências, o aprisionamento do gás

no depositado, criando poros esféricos, como mostrado na figura 4.23. Para evitar níveis indesejáveis de porosidade a relação G/M deve ser bem estabelecida, sendo que a melhor relação fica situada entre os dois extremos.

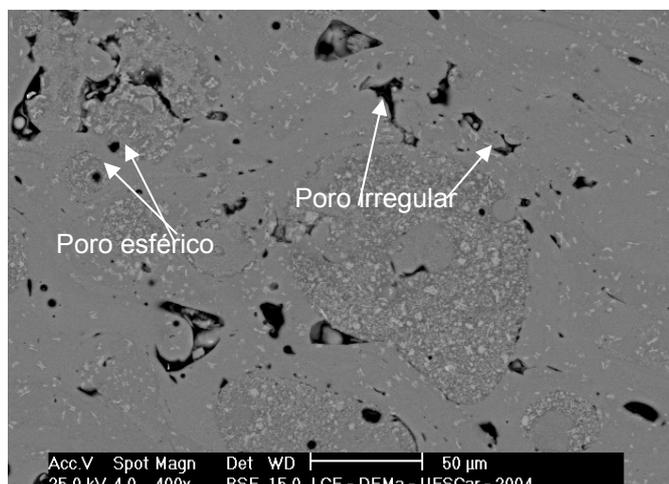


Figura 4.23. Microestrutura da região 4 do depósito mostrando tanto porosidade irregular como também porosidade esférica.

4.5 Caracterização Mecânica

4.5.1 Microdureza

Ensaio de microdureza foram realizados nas amostras obtidas em forno arco, nas amostras em forma de cunha e também em amostras referentes ao depósito obtido pelo processo de conformação por spray. Os ensaios foram realizados seguindo a norma E 384 "Standard Test Method for Microhardness of Materials". A figura 4.24 mostra um gráfico dos valores de microdureza realizados ao longo de toda a cunha. As medidas da microdureza foram realizadas no centro da seção transversal ao longo de toda a cunha. Os valores de microdureza Vickers medidos ao longo da seção transversal da amostra em forma de cunha são altos, $129,1 \text{ kgf/mm}^2$, na região mais fina, posição 1 (figura 4.5). A média dos valores de microdureza de amostras retiradas do depósito obtido do processo de conformação por spray é $103,4 \text{ kgf/mm}^2$, porém a periferia do depósito, posição 1 da figura 4.18, apresenta um valor de microdureza de $147,12 \text{ kgf/mm}^2$ (figura 4.25). Em comparação com as medidas

de amostras obtidas do forno a arco, 76kgf/mm^2 , correspondem a um aumento de 93,6% para amostras da periferia do depósito e 70% para amostra da ponta da cunha. Essa melhora possivelmente seja devida ao aumento da fração da fase quasicristalina no material, tanto no depósito como na cunha e também ao menor tamanho das partículas depositadas na região periférica do depósito. Devido a que a fase quasicristalina exibe alta densidade de defeitos como phasons, vacâncias e discordâncias, levando a um arranjo atômico de curto alcance similar a uma fase amorfa.

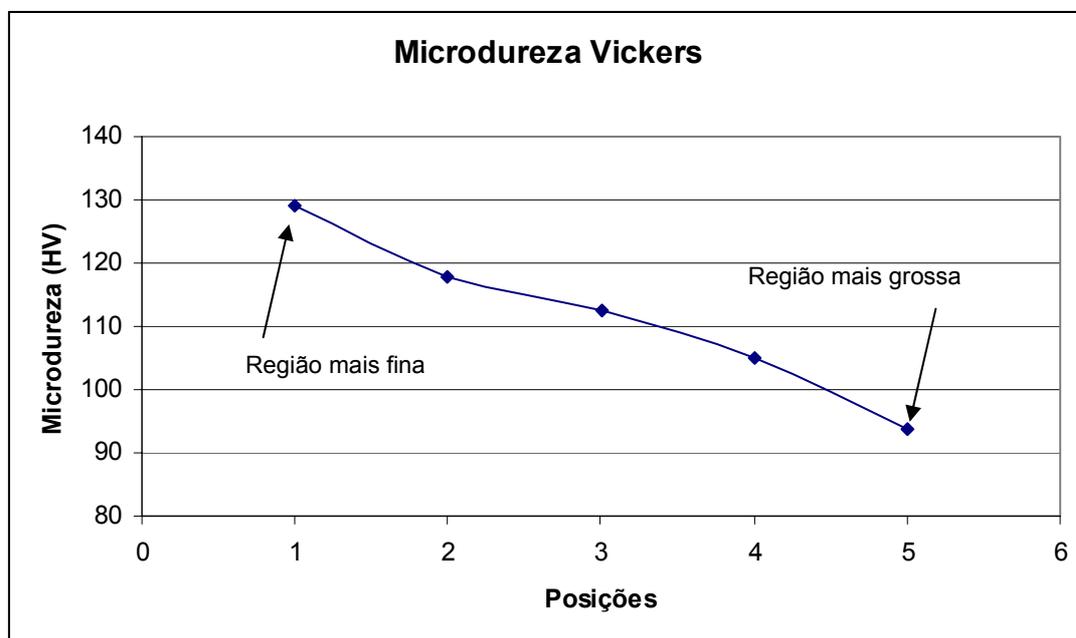


Figura 4.24. Variação da microdureza em função da distância da ponta da cunha.

Especificamente no depósito, a melhoria nos valores de microdureza também pode ser relativa à precipitação fina em estado sólido. Estes valores são inferiores aos reportados por Todd et al. [53] e Shaw et al. [54], que são de 162kgf/mm^2 para pós com partículas na faixa de $50 - 100\mu\text{m}$ de diâmetro, e de 235kgf/mm^2 quando a liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ é processada via moagem de alta energia. Essas diferenças possivelmente estejam relacionadas a grandes tensões internas que o processo de moagem de alta energia (“mechanical

alloying”) causa, bem como à diferença no tamanho de grão e na fração da fase icosaedral.

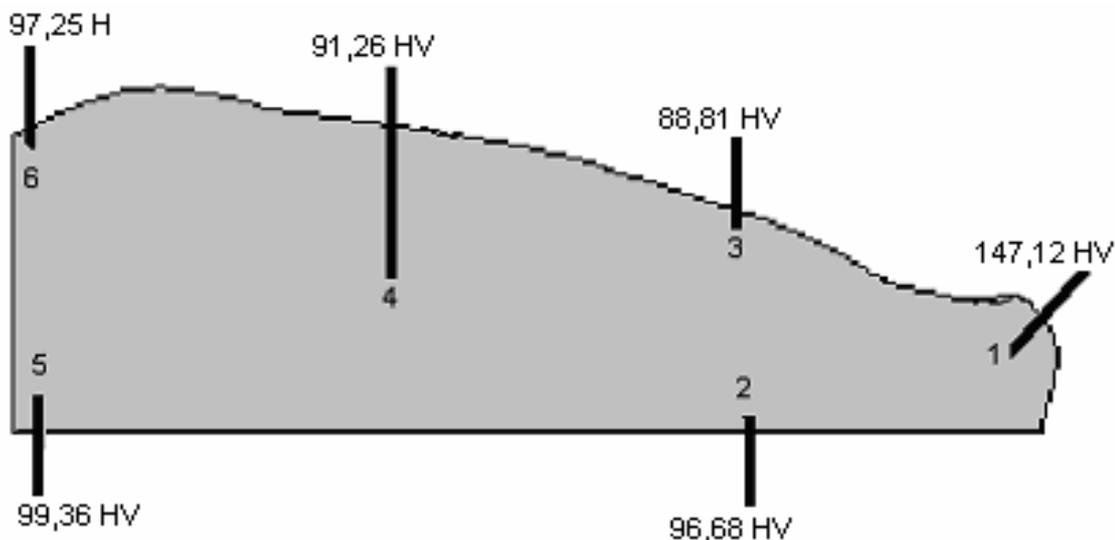


Figura 4.25. Variação da microdureza Vickers em diferentes regiões do depósito obtido por Conformação por Spray.

4.5.2 Compressão

A figura 4.26 mostra curvas típicas de tensão-deformação de ensaios de compressão, realizadas em amostras com dimensões de 4x4 mm² de base e de 8 mm de altura. Foram realizados 03 ensaios para cada posição da amostra do depósito. Na figura é observada que a resistência à fratura compressiva (UTS) e o limite de escoamento (YS) da periferia é muito maior que das posições 4 e 6 da região central do depósito. Essa diferença, basicamente se deve às diferenças microestruturais nessas posições. Sugerindo, que a presença de agregados quasicristalinos e tamanhos das partículas da ordem submicrométrica, substancialmente melhoram as propriedades mecânicas de amostras de grande volume, tal como observada na amostra da periferia do depósito. Contrariamente, a presença de fases intermetálicas presentes nas posições 4 e 6, da região central, que solidifica com menor taxa de resfriamento do depósito reduz drasticamente essas propriedades, assim como a deformação, também, é reduzida drasticamente. É conhecido que fases

intermetálicas atuam como concentradores de tensão que conduzem à fragilização do material. Por outro lado, o maior valor de tensão de compressão de 793 MPa para amostras da periferia do depósito, é superior em aproximadamente 13,3% à reportada por Shaw et. al. [55], que indicam ~700 MPa para amostras extrudadas com razão <3 , e ~680 MPa para razão <11 da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ processada via moagem de alta energia (“mechanical alloying”). Diferenças que possivelmente sejam relacionadas ao tipo de processo na obtenção das amostras. As propriedades mecânicas de amostras obtidas por diferentes processos são observadas na tabela 4.2.

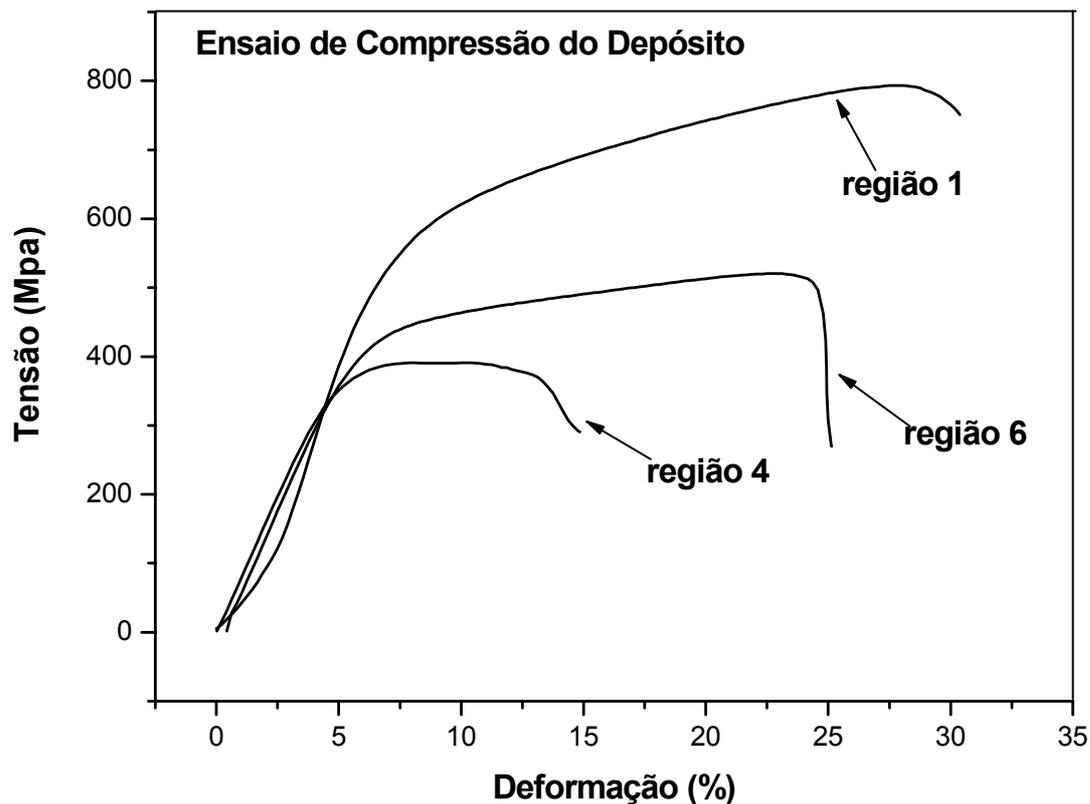


Figura 4.26. Ensaio de compressão para as regiões 1, 4, e 6 (figura 4.18) do depósito obtido da conformação por spray.

Tabela 4.2. Propriedades mecânicas de dureza e de compressão de amostras do depósito e do forno a arco da liga $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$.

Amostra	Microdureza	Propriedades de Compressão		
	HV (kgf/mm ²)	YS (MPa)	UTS (MPa)	ϵ (%)
Forno a Arco	76±8.4	--	--	--
Região periférica do depósito	147,12±12,4	500.3±12	793 ± 16	27.8±5.2
Região central do depósito	99,36±9.3	385 ± 25	533 ± 36	15.6±6.3

A presença de alta fração de porosidade do depósito na posição 1 (região periférica) e posição 4 (região central), 13,16% e 19,10%, respectivamente, não afeta do mesmo modo as propriedades mecânicas das duas regiões. Na posição 1 o valor de microdureza Vickers é de 147,12 HV, já na posição 4 a microdureza apresenta um valor de 91,26 HV. Do mesmo modo o valor da tensão máxima do ensaio de compressão à temperatura ambiente que foi atingido na posição 1 é de 793 MPa, valor este, bem superior a tensão máxima alcançada na posição 4 que é de aproximadamente 390 MPa. A explicação para isso está relacionada com a diferença microestrutural das duas regiões. A presença de fases quasicristalinas e de precipitados finos de solução sólida na região periférica melhora as propriedades mecânicas do material. Enquanto na região periférica se tem uma alta fração de deposição de partículas menores que 15 μ m que solidificam com alta taxa de resfriamento e conseqüentemente se têm maior refinamento microestrutural, com fases com tamanhos menores que 1 μ m, na região central é formada uma microestrutura onde aparecem fases intermetálicas com tamanhos superiores a 20 μ m.

5 CONCLUSÕES

- A microestrutura desejada de partículas quasicristalinas embebidas em matriz de Al- α exige uma alta taxa de resfriamento, tendo sido formada: i) na região da cunha com espessura de 90 μ m onde a taxa de resfriamento estimado foi de 10⁵K/s; no pó “overspray” na faixa granulométrica mais fina (< 15 μ m) que teve taxa de resfriamento máxima; na região fina (10 mm) periférica do depósito correspondente à região periférica do cone de atomização onde a deposição processou com alta fração volumétrica de partículas já totalmente solidificadas rapidamente.
- A microestrutura desejada, constituída por fases quasicristalinas, precipitados nanométricos e agregados de fases metaestáveis, resultou em resistência mecânica de 790MPa, superior à liga de alumínio do tipo 7075- T6, com resistência mecânica de 570MPa, obtido de forma convencional.
- Os resultados indicam que o processo de conformação por spray é um promissor candidato para a obtenção de amostras de grande volume com fases quasicristalinas em matriz de Al- α . No entanto, para utilizar este potencial, é necessária uma razão gás-metal superior à utilizada que garanta para todo o depósito as condições alcançadas na região fina periférica do depósito do presente trabalho.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Analisar através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) amostras do depósito.
- Processar a liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ utilizando equipamento OspreyTM, que permite maior ordem de razão G/M.
- Adaptar um sistema para a formação de depósito em vários substratos menores e independentes na região periférica do cone de atomização, no equipamento de conformação por spray, com o objetivo de se obter maior taxa de resfriamento do depósito e, conseqüentemente, maior formação da fase quasicristalina.
- Realizar estudos em relação à estabilidade térmica da fase quasicristalina icosaedral da liga $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ solidificada rapidamente, via aquecimento in-situ acompanhado por MET e/ou por radiação Síncroton.
- Realizar ensaios de compressão a quente com a finalidade de acompanhar a alteração das propriedades mecânicas em função da temperatura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SORDELET, D. J., WIDENER, S. D., TANG, Y., BESSER, M. F. Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating. **Materials Science and Engineering**, p.834, v.A294-296, 2000.
- [2] TAKEUCHI, S., FUJIWARA, T., EDS.: **Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals**, (World Scientific, Singapore), 1998.
- [3] CODDENS G., KELTON K. F., GIBBONS P. C., VIANO A. M., KRAMER M. J.: In: **Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals**, (World Scientific, Singapore), p.285, 1997.
- [4] GALANO, M., AUDEBERT, F., CANTOR, B., STONE, I. Structural characterization and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys. **Materials Science and Engineering**, A375 p.1206-1211, 2004.
- [5] KIMURA, H. M., SASAMORI, K., INOUE, A. Formation, microstructure and mechanical properties of Al-Fe base quasicrystalline alloys. **Materials Science and Engineering**, v.294-296, p.168-172, 2000
- [6] INOUE, A., YAMAMOTO, M., KIMURA, H.M., MASUMOTO, T., "Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases", **Journal of Materials Science Letters**, 6, (1987) 194-196.
- [7] INOUE, A., KITAMURA, A., MASUMOTO, T. The Effect of Aluminum on mechanical-properties and thermal-stability of (Fe,Co,Ni)-Al-B Ternary Amorphous-Alloys, **Journal of Materials Science**, v.16, p.1895, 1981.
- [8] SUZUKI, R.O., KOMATSU, Y., KOBAYASHI, K.E., SHINGU, P.H. Formation and Crystallization of Al-Fe-Si Amorphous-Alloys, **Journal of Materials Science**, v.18, p.1195, 1983.

- [9] CHEN, H.R., CHEN, C.H. Superlattices in Quenched Al-Si-Mn Quasi-crystals, **Physical Review B**, v.33, p.668, 1986.
- [10] INOUE, A., OHTERA, K., TSAI, A.P., MASUMOTO, T. "New amorphous alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) System". **Japanese Journal Applied Physics**, v.27, p. L280 - L282, 1998.
- [11] INOUE, A., OHTERA, K., TSAI, A.P., MASUMOTO, T. New amorphous alloys with good ductility in Al-Ce-M (M=Nb, Fe, Co, Ni or Cu) System, **Japanese Journal Applied Physics**, v.27, p. L1796 – L1799, 1998.
- [12] INOUE, A., MATSUMOTO, N., MASUMOTO, T. Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide super cooled liquid region and large glass-forming capacity, **Materials Transaction JIM**, v.31, p.493, 1990.
- [13] KIM, H., INOUE, A., MASUMOTO, T. Increase in Mechanical Strength of Y-Ni amorphous alloys by dispersion of nanoscale fcc-Al particles, **Materials Transaction JIM**, v.32, p.331, 1991.
- [14] KIMINAMI, C. S., FAGAGNOLO, J. B., RIOS, C.T., BOTTA, F. W. J., BOLFARINI, C., Solidificação Rápida de ligas de alumínio: Estruturas amorfas, nanoquasicristalinas e nanocristalinas com alta resistência mecânica. Anais ABM.
- [15] JING, J., KRAMER, A., BIRRINGER, R., GLEITER, H., CONSER, U. Modified Atomic-Structure in a Pd-Fe-Si nanoglass - A Moss Bauer study., **Journal Non-Crystalline Solids**, v.113, p.167, 1989.
- [16] KIM, Y.H., INOUE, A., MASUMOTO, T. Ultrahigh Tensile Strengths of $Al_{88}Y_2Ni_9Mn_1$ or $Al_{88}Y_2Ni_9Fe_1$ Amorphous-Alloys Containing finely dispersed fcc-Al particles, **Materials Transaction JIM**, p.747, 1990.
- [17] INOUE, A., OHTERA, K., TSAI, A.P., MASUMOTO, T. Aluminum-based amorphous alloys with tensile strength above 980 Mpa (100kg/mm^2), **Japanese Journal Applied Physics**, v.27, p. L479 – L482, 1998.

- [18] OHTERA, K., INOUE, A., TERABAYASHY, T., NAGAHAMA, H., MASUMOTO, T. Mechanical Properties of an $\text{Al}_{88.5}\text{Ni}_8\text{Mn}_{3.5}$ (Mn, Misch Metal) Alloy produced by extrusion of atomized amorphous plus fcc-Al phase powders, **Materials Transaction JIM**, v.33, p.775, 1992.
- [19] KANG, S. S., DUBOIS, J. M. Compression Testing of Quasi-Crystalline Materials. A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and mechanical Properties, **Philosophical Magazine**. v.A66, p.151, 1992.
- [20] SHECHTMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W. Metallic Phase with long-range orientational order and no Translational Symmetry. **Physical Review Letters**, v.53, p.1951, 1984.
- [21] BENDERSKY, L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. **Physical Review Letters**, v.55, p.1461, 1985.
- [22] JEAN-MARIE DUBOIS. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. **Materials Science and Engineering A**, v.294-296, p.4, 2000.
- [23] INOUE, A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys, **NanoStructured Materials**, v.6, p.53, 1995.
- [24] OHTERA, K., INOUE, A., MASUMOTO, T. High-strength Al base alloys obtained from amorphous phase, 1st international Conference on Processing Materials for Properties, Ed. H. Henein and T. Oki, **The Minerals, Metals & Materials Society**, p.713, 1993.
- [25] SAINFORT, P., DUBOST, B. Co precipitation hardening in Al-Li-Cu-Mg Alloys, **Journal de Physique** 48 (C-3), p. 407-413 SEP 1987.
- [26] INOUE, A., WATANABE, M., KIMURA, M., TAKAHASHI, F., NAGATA, A., MATSUMOTO, T. Mechanical Strength of Quasi-Crystalline Phase Surrounded by FCC-Al Phase in Rapidly Solidified Al-Mn-Ce Alloys, **Materials Transactions JIM**, v.33, p.723, 1992.

- [27] INOUE, A., KIMURA, H. M., TAO ZHANG. High-strength aluminum and zirconium based alloys containing nanoquasicrystalline particles, **Materials Science and Engineering A**, v.294-296, p.727-735, 2000.
- [28] TSAI, A. P., AOKI, K., INOUE, A., MASUMOTO, T. Synthesis of stable quasi-crystalline particle dispersed Al base composite alloys, **Journal Materials Research.**, 8(1), p.5, 1993.
- [29] INOUE, A., KIMURA, H. High-strength Al-based alloys consisting mainly of nanoscale quasicrystalline or amorphous particles, **Materials Science Forum 235**, p.873–880, 1997.
- [30] GRIMM, U. http://mcs.open.ac.uk/ugg2/quasi_intro.html-ssi, 03/2001.
- [31] TSAI, A. P., INOUE, A., MATSUMOTO, T. A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System. **Japanese Journal Applied Physics, Part 2-Letters**, v.26 (9), p.1505, 1987.
- [32] HAAS, V., CHO, M. I., ISHII, H., INOUE, A. Behavior of quasicrystal-reinforced $Al_{94}Cr_1Mn_3Cu_2$ under fatigue conditions, **Nanostructured Materials**, v.12(5B), p.829, 1999.
- [33] SCHURACK, F., ECKERT, J., SCHULTZ, L. Quasicrystalline Al-alloys with high strength and good ductility. **Materials Science and Engineering A**, v.294–296, p.164, 2000.
- [34] INOUE, A., KIMURA, H. High elevated temperature strength of Al-based nanoquasicrystalline alloys. **NanoStructured Materials**, v.11 (2), p.221-231, 1999.
- [35] INOUE, A., KIMURA, H. M., SASAMORI, K., MATSUMOTO, T. Microstructure and Mechanical-Properties of Rapidly Solidified Al-Cr-Ce-M (M=Transition metal) Alloys containing high-volume fraction of the Icosahedral Phase. **Materials Transaction JIM**, v.35, p.221, 1995.

- [36] INOUE, A., KIMURA, H. M., MATSUMOTO, T. Formation, Thermal Stability and Electrical Resistivity of quasi-crystalline phase in rapidly quenched Al-Cr alloys, **Journal Materials Science**, v.22, p.1758, 1987.
- [37] RAO, K. V., FIDLER, J., CHEN, H. S. Melt-Spun Al₈₄V₁₆ - A New Icosahedral Crystal. **Euro physics Letters**, v.1, p.647, 1986.
- [38] YULE, A. J., DUNKLEY, J. J., "Atomization of Melts - For Powder Production and Spray Deposition", **Book, Clarendon Press, Oxford**, 1994.
- [39] ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM.
- [40] GRANT, P.S. Spray Forming. **Progress in Materials Science**, v.39, p.497, 1995.
- [41] CACERES, J.A.S., LEAL, V.S., SOKI, C.A., KIMINAMI, C.S., BOLFARINI, C. Modelagem Matemática da Etapa de Atomização e Vôo das Gotas do Processo de Conformação por Spray da Liga Fe-6%Si. In: 13^o CBCIMAT (Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais), 1998, Curitiba. **Anais em CD-ROM**, p.1697.
- [42] ANNAVARAPU, S., DOHERTY, R. D. Evolution of microstructure in spray casting. **International Journal of Powder Metallurgy**, v.29, n.4, p. 331-343, 1993.
- [43] INOUE, A., ONOUE, K., MASUMOTO, T. Microstructure and Properties of bulky AlNiCe alloys with Amorphous Surface Layer Prepared by High-Pressure Die Casting. **Materials Transactions JIM**, v.35, n.11, p.808, 1993.
- [44] INOUE, A., ZHANG, T. - Fabrication of bulk glassy Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. **Materials Transactions JIM**, 37(2), p.185-187, 1996.

- [45] JOHNSON, W.L. - Fundamental Aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. **Materials Science Forum**, 225-227:35-50, 1996.
- [46] OLIVEIRA, M.F., **Relatório bolsa doutorado FAPESP**, processo n. 96/12576-7.
- [47] LAVERNIA, E. J., GUTIERREZ, E. M., SZERKELY, Y., Grant, N. J. - Mathematical Model of the liquid Dynamic Compaction Process I., Heat Flow in Gas Atomization, **Intern. J. of Rapid Solidification**, v.3, n.1-2, p.89, 1988.
- [48] RUHR, M., LAVERNIA, E. J., BARAM, J. C. Extended Al(Mn) Solution in a rapidly solidified Al-Li-Mn-Zr alloy, **Metall. Trans. A.**, v.21A, p.1785, 1990.
- [49] Standard Test Method for Microhardness of Materials, E 384, **Annual Book of ASTM Standard**, ASTM Philadelphia, p 567, 1981.
- [50] ANANTHARAMAN, T. R., SURYANARAYANA, C. Rapidly Solidified Metals, Trans Tech Publications, Switzerland, p.123, 1987.
- [51] SCHAEFER, R. J., BENDERSKY, L. A., SHECHTMAN, D., BOETTINGER, W. J., BIANCANIELLO, F. S. **Metall. Trans. A.**, VOL. 17A, (1986), P.2117.
- [52] AUDEBERT, F., PRIMA, F., GALANO, M., TOMUT, M., WARREN, P. J., STONE, I. C., CANTOR, B. Structural characterization and mechanical properties of nanocomposite Al-based alloys, **Materials Transaction JIM**, vol. 43, n° 8, p.2017, 2002.
- [53] TODD, I., CHLUP, Z., O'DWYER, J.G., LIEBICH, M., GARCIA-ESCORIAL, A. The influence of processing variables on the structure and mechanical properties of nano-quasicrystalline reinforced aluminium alloys, **Materials Science and Engineering A**, vol. 375–377, p.1235, 2004.

[54] SHAW, L., LUO, H., VILLEGAS, J., MIRACLE, D. Processing and properties of mechanical alloyed $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ alloys, **Scripta Materialia**, vol 51, p.449, 2004.

[55] SHAW, L., LUO, H., VILLEGAS, J., MIRACLE, D. Compressive behavior of an extruded nanocrystalline Al-Fe-Cr-Ti alloy, **Scripta Materialia**, vol 50, p.921, 2004.

São Carlos, 18 de março de 2005

Ilmo. Sr.
Coordenador do PPG-CEM
UFSCar
Campus de São Carlos-SP

Senhor Coordenador,

Encaminho a V.S^a os originais da dissertação de mestrado de Luiz Fernando Bonavina intitulada _____ PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ SOLIDIFICADA RAPIDAMENTE defendida perante banca examinadora em 07/03/2005, originais esses que sofreram revisão de nossa parte incorporando as sugestões feitas pelos examinadores, sendo considerada a versão definitiva dessa *dissertação de mestrado*.

Solicito nesta oportunidade a gentileza de tomar as providências cabíveis para seu encaminhamento aos órgãos competentes.

Ao ensejo, subscrevo-me,

cordialmente,

Assinatura

Claudio Shyinti Kiminami
orientador