

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

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS QUASICRISTALINAS À BASE DE  
ALUMÍNIO

Witor Wolf

São Carlos-SP  
2018



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

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS QUASICRISTALINAS À BASE DE  
ALUMÍNIO

Witor Wolf

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: (FAPESP - Processo: 2015/09008-0)

São Carlos-SP

2018



## DEDICATÓRIA

À minha noiva Mariana. Aos meus pais Sergio e Helen. Ao meu irmão Pedro.

## VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2015). Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Witor Wolf, realizada em 21/03/2018:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
UFSCar

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior  
UFSCar

Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami  
UFSCar

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama  
Petrobras

Prof. Dr. Dilérmando Nagle Travessa  
UNIFESP

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Walter José Botta Filho e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini





## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Botta por todas as oportunidades e orientações ao longo de tantos anos. Aos professores Claudemiro Bolfarini, Claudio Kiminami, Alberto Moreira e Guilherme Zepon por toda ajuda e confiança. Ao professor Jan Schroers pelas colaborações. Ao meu grande amigo Francisco pela amizade e colaborações.

Aos amigos do Laboratório de Caracterização Estrutural, em especial: Diego, Vitor, Eduardo, Michele e Fernando Yoshio.

Aos técnicos dos laboratórios de metalurgia e cerâmica, em especial: Beto e Walter.

Aos amigos e colegas de trabalho, em especial: Murillo, Otani, Renato, Koga, Fernando e Gabriel.

À FAPESP (processos nº 2015/09008-0, 2016/19314-3 e 2013/05987-8) e CAPES pelo apoio financeiro.



## RESUMO

Fases quasicristalinas são conhecidas por apresentarem características cristalográficas que as colocam em um grupo separado entre os materiais sólidos. Essas fases são, em sua maioria, encontradas em ligas a base de alumínio, em composições próximas de fases intermetálicas complexas. Muitas dessas fases intermetálicas são consideradas aproximantes das fases quasicristalinas devido à similaridade da estrutura atômica. O presente trabalho realizou o desenvolvimento de ligas formadoras de fases quasicristalinas, que apresentam baixo coeficiente de atrito e baixa energia de adesão superficial buscando-se mapear novas composições quasicristalinas. A fabricação de ligas quasicristalinas foi realizada partindo-se de composições conhecidas da literatura e então modificando tais composições com a adição de elementos que potencialmente levariam ao aumento de resistência à corrosão como Cr e Ni, a partir de técnicas de fusão por arco elétrico e *melt-spinning*. O sistema metálico que apresentou maior facilidade de formação de tais fases, Al-Cu-Fe-Cr foi selecionado para um estudo aprofundado fazendo-se o uso de estratégias combinatórias de fabricação e caracterização de materiais para se definir a faixa composicional onde as fases quasicristalinas são encontradas. Essa estratégia faz o uso de técnicas como *magnetron co-sputtering* e de difração de raios-X e espectroscopia de energia dispersiva por raios-X com alta velocidade de aquisição de dados. Uma das ligas quasicristalinas selecionadas após esse desenvolvimento foi fabricada por atomização e na sequência aspergida por *High Velocity Oxygen Fuel* para fabricação de revestimentos, que foram caracterizados estruturalmente para estudo da formação de fases, por ensaios de desgaste e ângulo de molhamento. O revestimento dessa nova composição selecionada mostrou a formação de fases quasicristalinas como previsto. As propriedades superficiais mostraram baixo coeficiente de atrito e baixa energia de adesão superficial.

**Palavras-chave:** Quasicristais; Ligas de Al; Análise combinatória de materiais; Microscopia eletrônica de transmissão; Revestimentos metálicos;



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF NEW AL-BASED QUASICRYSTALLINE ALLOYS

Quasicrystalline phases are known for presenting particular crystallographic characteristics that make them a separate group of solid materials. Most of these phases are Al-based and they form in compositions near complex intermetallic phases. Many of these intermetallic phases are called quasicrystalline approximants due to the similarity of their atomic structures. This work presents the development of quasicrystal-forming alloys, which have low friction coefficient and low surface adhesion energy, aiming to discover new quasicrystal compositions. Fabrication of quasicrystalline alloys was performed by starting from known quasicrystal compositions and then modifying them by the addition of elements that could potentially enhance corrosion resistance such as Cr and Ni. Arc melting and melt spinning were used in the fabrication of these alloys. The metallic system that showed to be more suitable for obtaining the quasicrystalline phase, Al-Cu-Fe-Cr, was selected for a detailed study using combinatorial approaches for fabrication and characterization of alloys so the composition range where the quasicrystal forms in this system could be found. This strategy makes use of advanced techniques such as magnetron co-sputtering and high-throughput X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy. One of the quasicrystalline alloys was selected and fabricated by atomization, followed to thermal spraying by High Velocity Oxygen Fuel to manufacture coatings, which were studied regarding phase formation and stability as well as wear behavior and surface adhesion energy. This coating fabricated with a new composition showed the formation of quasicrystalline phases as expected. Surface properties such as low coefficient of friction and low surface adhesion energy were observed in the samples.

**Keywords:** Quasicrystals; Al alloys; Combinatorial materials science; Transmission electron microscopy; Metallic coatings;



## PUBLICAÇÕES

- **WOLF, W.**; COURY, F.G.; KAUFMAN, M.J.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J. The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v731, p.1288-1294, 2018.
- **WOLF, W.**; SITTA, B.O.; MARTINI, L.M.; Jorge, A.M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J. Effect of Cr addition on the formation of the decagonal quasicrystalline phase of a rapidly solidified Al-Ni- Co alloy. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. v.707, p.41 - 45, 2017.
- **WOLF, W.**; Schulz, R.; SAVOIE, S.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J. Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy for wear and thermal barrier coating applications. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY. v.319, p.241 - 248, 2017.
- **WOLF, W.**; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; Botta, W.J. Assessment of phase constitution on the Al-rich region of rapidly solidified Al-Co-Fe-Cr alloys. MATERIALS CHARACTERIZATION. v.122, p.76 - 82, 2016.
- **WOLF, WITOR**; ALIAGA, LUIS CÉSAR RODRÍGUEZ; TRAVESSA, DILERMANDO NAGLE; AFONSO, CONRADO RAMOS MOREIRA; BOLFARINI, Claudemiro; KIMINAMI, Claudio Shyinti; BOTTA, WALTER JOSÉ Enhancement of Mechanical Properties of Aluminum and 2124 Aluminum Alloy by the Addition of Quasicrystalline Phases. MATERIALS RESEARCH. v.19, p.74 - 79, 2016.
- COURY, FRANCISCO GIL; PIRES, ELCIO L.; **WOLF, WITOR**; PAES DE ALMEIDA, FERNANDO H.; COSTA E SILVA, ANDRE LUIZ; BOTTA, WALTER J.; KIMINAMI, CLAUDIO S.; KAUFMAN, MICHAEL J. Insight into the complex ternary phase behavior in Al-Mn-Ce alloys. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v.727, p.460 - 468, 2017.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Desenvolvimento e propriedades de ligas quasicristalinas.....	3
2.2 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe.....	16
2.3 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe-Cr.....	21
2.4 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Ni-Co.....	24
2.5 Estratégias combinatórias para desenvolvimento de ligas metálicas .....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 Seleção de sistemas e ligas quasicristalinas .....	35
3.1.1 Fabricação de lingotes em forno a arco.....	36
3.1.2 Fabricação de ligas por melt-spinning .....	37
3.1.3 Fabricação de ligas por fusão em coquilha.....	38
3.1.4 Caracterização estrutural das ligas.....	39
3.2 Aplicação de estratégias combinatórias nos sistemas formadores de fase quasicristalina selecionados.....	41
3.2.1 Bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe.....	42
3.2.2 Bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe-Cr.....	45
3.2.3 Caracterização das bibliotecas composicionais.....	46
3.3 Fabricação de revestimentos de ligas selecionadas.....	49
3.3.1 Atomização de ligas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr .....	50
3.3.2 Aspersão térmica por HVOF .....	52

3.3.3	Caracterização microestrutural dos pós-atomizados e dos revestimentos	54
3.3.4	Caracterização tribológica dos revestimentos.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	Seleção de sistemas e ligas quasicristalinas .....	59
4.1.1	Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe .....	59
4.1.2	Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Cu-Fe-(M=Ni,Cr)	66
4.1.3	Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Ni-Co .....	81
4.1.4	Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Ni-Co-(M=Cr,Cu)	85
4.1.5	Conclusões iniciais.....	91
4.2	Estratégia combinatória.....	92
4.2.1	Estabilidade de fases no sistema Al-Cu-Fe.....	93
4.2.2	Mapeamento de composições quasicristalinas no sistema Al-Cu-Fe-Cr	107
4.3	Revestimentos quasicristalinos .....	120
4.3.1	Caracterização microestrutural – pós-atomizados .....	120
4.3.2	Caracterização microestrutural dos revestimentos.....	123
4.3.3	Caracterização tribológica dos revestimentos .....	128
5	CONCLUSÕES .....	143
5.1	Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) .	143
5.2	Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Ni-Co-(M=Cr,Cu) .	143
5.3	Aplicação de estratégias combinatórias para mapeamento de fases quasicristalinas.....	144
5.4	Caracterização estrutural e tribológica de revestimentos quasicristalinos dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr .....	145
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	147
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	149

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Valores número de valência efetiva (VEN) para metais comuns em fases quasicristalinas retirados da referência [46]. .....	7
Tabela 2.2 - Valores de dureza e coeficiente de atrito de revestimentos quasicristalinos em comparação com outros materiais [6]. .....	11
Tabela 3.1 - Ligas selecionadas e seus respectivos valores de VEN e raio atômico médio. ....	36
Tabela 3.2 – Parâmetros de fabricação das bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe. ....	43
Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição utilizados na fabricação das bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe-Cr. ....	46
Tabela 3.4 Parâmetros de processo utilizados para a fabricação dos revestimentos por HVOF. ....	53
Tabela 4.1 Análise de EDX das fases mostradas na figura 4.2. ....	61
Tabela 4.2 Valores de entropia e entalpia de mistura no líquido e valores de concentração de elétrons de valência (e/a) para as ligas estudadas. As composições estão em at %. Tabela retirada da referência [41]. ....	78
Tabela 4.3 Resultados de EDX das regiões indicadas na figura 4.19. ....	83
Tabela 4.4 Análises de EDX das fases indicadas na Figura 4.22. Tabela retirada da referência [43]. ....	88
Tabela 4.5 Resultados de EDX mostrando a composição química das fases indicadas na Figura 4.23. Tabela retirada da referência [43]. ....	90
Tabela 4.6 Fases formadas nas ligas estudadas, solidificadas rapidamente... ..	92
Tabela 4.7 Resumo de estabilidade de fases reportadas para filmes Al-Cu-Fe, fabricados por sputtering, em diferentes temperaturas. ....	101
Tabela 4.8 Quantificações por EDX das fases identificadas na figura 4.40. ...	120
Tabela 4.9 EDX de regiões indicadas na figura 4.51. ....	135
Tabela 4.10 EDX de regiões indicadas na Figura 4.52. ....	136
Tabela 4.11 EDX de regiões indicadas na Figura 4.53. ....	138



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Sistemas ternários formadores de fases quasicristalinas. (a) Sistema Al-Cu-Fe, retirado da referência [3]. (b-d) Sistemas Al-Pd-Mn, Al-Ni-Fe e Al-Ni-Co, adaptados da referência [42].	5
Figura 2.2 Mapa de propriedades relacionando dureza e energia de adesão superficial da água entre os sólidos em comparação. Adaptado da referência [3].	9
Figura 2.3 (a) Valores de coeficiente de atrito apresentados por Alumina, Aço ferramenta e fase quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe-B. Adaptado da referência [3]. (b) Valores de coeficiente de atrito apresentados por um aço carbono 1020 e um revestimento contendo fases aproximantes quasicristalinas do sistema Al-Co-Fe-Cr. Adaptado da referência [20].	10
Figura 2.4 (a) Taxa de desgaste comparativa entre uma liga com fases aproximantes do sistema Al-Co-Fe-Cr e um aço carbono. (b) Imagem de MEV da superfície desgastada da liga Al-Co-Fe-Cr. Imagens adaptadas da referência [20].	12
Figura 2.5 Ligas quasicristalinas Al-Fe-Cr (a) e Al-Fe-Cr-Ti (b) ensaiadas por tração em diversas temperaturas. Figura adaptada das referências [16, 17].	14
Figura 2.6 Compósitos em matriz de alumínio e liga de alumínio com reforços quasicristalinos. Figura adaptada da referência [35].	15
Figura 2.7 corte isotérmico a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe. As linhas contínuas indicam os campos de equilíbrio de 2 fases envolvendo o QC. Redesenhado da referência [3].	17
Figura 2.8 . Influência da taxa de resfriamento na formação de fases durante solidificação de uma liga $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ , figura adaptada da referência [66].	18
Figura 2.9 Pseudo-binário Al-(Cu-Fe) mostrando o campo da fase quasicristalina (i) entre as fases $\omega-Al_7Cu_2Fe$ e a fase $\beta-AlFe(Cu)$ . Figura retirada da referência [74].	19
Figura 2.10 Diagrama de energia livre a 620 °C (a) e 720 °C (b) das fases ao redor do QC. Figura adaptada da referência [75].	20

Figura 2.11 Ilustração de padrões de difração de elétrons de um quasicristal decagonal.....	21
Figura 2.12 (a) Mono-quasicristal icosaedral (retirado do site do Ames Laboratory, US Department of Energy). (b) mono-quasicristal decagonal, adaptado da referência [76].....	22
Figura 2.13 (a) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal no eixo de zona com simetria de rotação de ordem 10. Figura adaptada da referência [41] (b) Padrão de difração de elétrons da fase ortorrômbica, aproximante do QC, no eixo de zona [010]. Figura adaptada da referência [3]. .....	23
Figura 2.14 Região composicional da fase decagonal formada no sistema Al-Ni-Co [87].....	25
Figura 2.15 Esquematização da configuração geométrica utilizada na fabricação de uma biblioteca composicional do sistema Al-Cu-Fe.....	28
Figura 2.16 Exemplo de um sistema de magnetron sputtering.....	29
Figura 2.17 Exemplos de análises de EDX e DRX utilizada para o estudo de uma biblioteca composicional do sistema Au-Al-Cu. Figura adaptada da referência [91].....	30
Figura 2.18 Exemplo de fabricação e caracterização de bibliotecas composicionais do sistema Au-Cu-Si para se obter informações a respeito da evolução de fases a partir do líquido de composições desse sistema. Figura adaptada da referência [95].....	32
Figura 2.19 Avaliação da formabilidade termoplástica de ligas amorfas do sistema Mg-Cu-Y através da aplicação de estratégias combinatórias. Figura adaptada da referência [90].....	34
Figura 3.1 - Amostra de fita metálica produzida por melt-spinning.....	38
Figura 3.2 Amostra preparada para a análise de microscopia eletrônica de transmissão. ....	41
Figura 3.3 Processo de sputtering da biblioteca composicional do Sistema Al-Cu-Fe. No canto superior esquerdo, os alvos dos elementos são mostrados. No canto superior direito a amostra de biblioteca composicional é mostrada.....	42
Figura 3.4 (a) Esquema do processo de sputtering utilizado para a fabricação das bibliotecas AlCuFe_QC. (b) Biblioteca composicional do sistema Al-Cu-Fe.	

(c) Perfil do gradiente de composições obtido para essa amostra. (d) Esquematização dos tratamentos térmicos aplicados nas amostras. ....	44
Figura 3.5 À esquerda, plasma gerado na fabricação das amostras do sistema Al-Cu-Fe-Cr. À direita uma das bibliotecas Al-Cu-Fe-Cr. ....	46
Figura 3.6 Esquematização da posição das amostras (dentro do wafer) analisadas por DRX e EDX nas bibliotecas do sistema Al-Cu-Fe-Cr. ....	48
Figura 3.7 Resumo da estratégia combinatória aplicada para obtenção de informações sobre formação e estabilidade de fases no sistema Al-Cu-Fe. ....	49
Figura 3.8 Gráficos das pressões reais durante o processo de atomização das ligas Al-Cu-Fe (atomizações 1 e 2) e Al-Cu-Fe-Cr (atomizações 1 e 2). ....	51
Figura 3.9 Distribuição de tamanho de partícula obtida para cada uma das atomizações (AlCuFe atm1, AlCuFe atm2, AlCuFeCr atm1 e AlCuFeCr atm2). As pressões médias de atomização também são mostradas. ....	52
Figura 3.10 Revestimento obtido pela aspensão por HVOF da liga $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$ . ....	54
Figura 3.11 Esquematização do ensaio de pino sobre disco. R = raio de ensaio, F = força aplicada no ensaio, d = diâmetro da esfera (contra corpo), D = diâmetro do disco e W = velocidade de ensaio. Imagem retirada da norma ASTM G99-17. ....	56
Figura 4.1 Resultados de DRX para as amostras da liga $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ fabricadas por fundição em coquilha de cobre (DS) e por melt-spinning (MS). ....	60
Figura 4.2 Imagens de MEV (BSE) da amostra $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ fabricada por fundição em coquilha. ....	61
Figura 4.3 Imagem de MET (campo claro) da amostra fabricada por melt-spinning. No canto superior direito, é mostrado o padrão de difração do grão com morfologia de uma “estrela”. ....	62
Figura 4.4 Padrão de difração da fase quasicristalina indicado na figura 4.3. Note o padrão de pentágonos dentro do padrão de difração com simetria de rotação de ordem 5. ....	63
Figura 4.5 Representação em duas dimensões do “Penrose tiling”, com simetria de rotação de ordem 5. Imagem retirada de math.ubc.ca. ....	63

Figura 4.6 Imagem de MET (campo claro) indicando a presença da fase $\zeta$ -AlCu(Fe), com o padrão de elétrons tirado do eixo de zona [111].....	64
Figura 4.7 Mapeamento de EDX realizado no MET em modo STEM. ....	65
Figura 4.8 Padrão de DRX da liga $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ após tratamento térmico a 750 °C por 4 horas. ....	66
Figura 4.9 Padrões de DRX das ligas fabricadas por melt-spinning: (a) $Al_{64}Cu_{20}Fe_{13}Ni_3$ (NiQC1), (b) $Al_{63}Cu_{18}Fe_{10}Ni_9$ (NiQC2), (c) $Al_{65}Cu_{22}Fe_{10}Cr_3$ (CrQC1) e (d) $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$ (CrQC2). Figura adaptada da referência [41]....	68
Figura 4.10 Micrografia de MET e MEV (no canto superior esquerdo) da amostra NiQC2. Imagem retirada da referência [41]. ....	69
Figura 4.11 Imagens de MET da liga NiQC2. (a) Imagem de campo claro mostrando a microestrutura da amostra. (b) Imagem de campo claro em maior magnificação indicando onde as análises de difração de elétrons foram realizadas. (c) Difração de elétrons em área selecionada da fase B2, no eixo de zona [111]. (d) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 3 da fase icosaedral. (e) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 2 da fase icosaedral. (f) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 5 da fase icosaedral. Figura retirada da referência [41]. ....	70
Figura 4.12 Mapeamentos de EDX da amostra NiQC2. (a) Imagem em modo HAADF mostrando a região onde o mapeamento de EDX foi realizado (quadrado vermelho). (b) Mapeamento de EDX. Al é vermelho, Fe é verde, Ni é azul escuro e Cu é azul claro. (c) Difração de elétrons da fase quasicristalina indicada por uma estrela em “b”. (d) Mapeamento de EDX em linha. (e) Padrão de difração de elétrons da fase B2 primária. (f) Padrão de difração de elétrons da fase B2 interdendrítica. (g) Espectro de EDX das fases B2 dendrítica e interdendrítica, coletados após as análises de difração mostrados em “e” e “f”. Figura retirada da referência [41]. ....	72
Figura 4.13 Imagens de MET da amostra CrQC1. (a) Imagem de MET em campo claro mostrando a microestrutura da amostra. (b) Difração de elétrons da fase icosaedral, mostrando uma simetria de rotação de ordem 5. (c)	



Difração de elétrons da fase decagonal mostrando uma simetria de rotação de ordem 2. Imagem retirada da referência [41]. .....	74
Figura 4.14 Mapeamento de EDX realizado no modo STEM na amostra CrQC1. A fase decagonal é enriquecida em Cr em relação à icosaedral. ....	75
Figura 4.15 Imagens de MET da amostra CrQC2. (a) Imagem de campo claro. (b-c) Difração de elétrons da fase decagonal mostrando simetria rotacional de ordem 10 e 2 respectivamente. (d) Difração de elétrons com simetria de ordem 2, mostrando o empilhamento periódico de planos em uma das direções. Imagem retirada da referência [41]. .....	76
Figura 4.16 Mapeamento de EDX realizado no modo STEM na amostra CrQC2. A fase decagonal é enriquecida em Cr em relação à icosaedral. ....	77
Figura 4.17 Resultados de DRX para as amostras da liga $Al_{71}Ni_{20}Co_9$ fabricadas por fundição em coquilha de cobre (DS) e por melt-spinning (MS). 82	
Figura 4.18 Imagem de MEV da amostra fabricada por fundição em coquilha. 83	
Figura 4.19 Imagem de MEV com as regiões onde medidas de composição química por EDX foram realizadas.....	84
Figura 4.20 Imagens de MET da liga $Al_{71}Ni_{20}Co_9$ fabricada por melt-spinning. (a) Imagem de campo claro. (b) Difração de elétrons da fase $Al_3Ni$ , tirada do eixo de zona [011]. (c) Difração de elétrons da fase quasicristalina mostrando simetria rotacional de ordem 2. Figura retirada da referência [43]. .....	85
Figura 4.21 Padrões de DRX das ligas $Al_{71}Ni_{20}Co_9$ , $Al_{72}Ni_{19}Co_7Cr_2$ e $Al_{72}Ni_{20}Co_5Cr_3$ fabricadas por melt-spinning. Figura adaptada da referência [43]. .....	86
Figura 4.22 Imagens de MET da liga $Al_{72}Ni_{19}Co_7Cr_2$ (amostra S2). (a) Imagem em campo claro. (b) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal pobre em Cr, mostrando simetria de rotação de ordem 10. (c) Padrão de difração de elétrons em feixe convergente confirmando a simetria de ordem 10. (d) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal rica em Cr, mostrando simetria de rotação de ordem 2. Figura adaptada da referência [43] .....	87
Figura 4.23 Imagens de MET da liga $Al_{72}Ni_{20}Co_5Cr_3$ (amostra S3). (a) Micrografia em campo claro mostrando as três fases presentes em maior fração na liga. (b) Padrão de difração de elétrons do QC pobre em Cr. (c)	

Padrão de difração de elétrons da fase QC rica em Cr. (d) Padrão de difração de elétrons da fase $\text{Al}_3\text{Ni}$ tirada no eixo de zona [212]. Figura adaptada da referência [43].....	89
Figura 4.24 Padrões de DRX obtidos para as ligas $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_7\text{Cu}_2$ e $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cu}_5$ , fabricadas por melt-spinning. ....	91
Figura 4.25 Mapeamento de DRX das bibliotecas Al-Cu-Fe. (a) Biblioteca no estado “as-sputtered”, fases: cúbica primitiva, amorfa e Al-FCC. (b) Biblioteca tratada a 400 °C, fases: cúbica primitiva, $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe, $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu, $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe, Al-FCC, Nanocristalina/amorfa, $\beta$ -AlFe e $\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> . (c) Biblioteca tratada a 520 °C, fases: cúbica primitiva, $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe, $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu, $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe, Al-FCC, Nanocristalina, $\beta$ -AlFe, i-QC e $\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> . (d) Biblioteca tratada a 600 °C, fases: cúbica primitiva, $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe, $\beta$ -AlFe, i-QC e $\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> .....	95
Figura 4.26 Padrões de DRX característicos das bibliotecas com suas fases mapeadas na Fig. 4.25. (a) “as-sputtered”. (b-d) Tratadas termicamente a 400, 520 e 600 °C respectivamente. ....	96
Figura 4.27 Padrões de DRX de composições que mostram ser típicos de fase amorfa, nas condições “as-sputtered” e tratadas termicamente. O filme no estado “as-sputtered” praticamente não mostra nenhuma banda de difração enquanto que com o aumento de temperatura de tratamento, é observado um aumento na intensidade da banda de difração, sugerindo a ocorrência de nanocristalização.....	97
Figura 4.28 (a) Micrografia em modo STEM, mostrando as camadas de filmes da amostra analisada por FIB. A liga mostrada possui composição próxima a do QC e foi tratada termicamente a 400 °C. (b) Micrografia em campo claro do filme Al-Cu-Fe mostrando a região onde o padrão de difração de elétrons foi retirado. (c) Padrão de difração de elétrons de área selecionada. (d) Micrografia em campo escuro das reflexões destacadas em (c), confirmando a nanoestrutura de grãos que foi inferida nas análises de DRX.....	99
Figura 4.29 Formação de fases amorfa e nanocristalina nas bibliotecas composicionais. (a) Corte isotérmico do sistema Al-Cu-Fe a 700 °C, redesenhado da referência [3]. Nessa figura, a fase quasicristalina (i-QC) é mostrada juntamente com as fases que formam uma região de equilíbrio	

bifásico com a mesma. Essas fases são: $\phi$ -Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe, $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe, $\beta$ -AlFe(Cu) e $\lambda$ -Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> e as regiões de equilíbrio bifásico são mostrados pelas linhas azuis conectando essas a fase i-QC. (b) Composições que mostram DRX característico de fase amorfa no estado “as-sputtered”. (c) Composições com estrutura nanocristalina após tratamento térmico a 400 °C. (d) Composições com estrutura nano-cristalina após tratamento térmico a 520 °C.....	103
Figura 4.30 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional Al60CuFeCr5. ....	108
Figura 4.31 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al60CuFeCr5 juntamente com padrões de DRX característicos das fases observadas. ....	109
Figura 4.32 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional Al65CuFeCr5. ....	110
Figura 4.33 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al65CuFeCr5 juntamente com padrões de DRX característicos de duas das fases observadas, incluindo a fase quasicristalina decagonal... ..	111
Figura 4.34 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional Al70CuFeCr5. ....	112
Figura 4.35 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al70CuFeCr5.....	112
Figura 4.36 Padrões de DRX da liga Al <sub>67</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub> Cr <sub>8</sub> (CrQC2) nos estados “as-cast”, e tratada termicamente por 10 horas a 600 e 700 °C.....	114
Figura 4.37 (a-b) Imagens de MEV da liga CrQC2 fabricada por fundição em forno a arco, no estado “as-cast”. (c) Liga CrQC2 tratada termicamente a 600 °C (d) Liga CrQC2 tratada termicamente a 700 °C. ....	115
Figura 4.38 Na parte superior, pseudo-ternário Cu-Fe-Cr, com porcentagem de Al em 63 e 67%, mostrando as ligas formadoras de fase quasicristalina segundo a análise combinatória. Na parte inferior, um tetraedro de composições esquemático do sistema Al-Cu-Fe-Cr. ....	117
Figura 4.39 Padrão de raios-X obtido para a liga Al <sub>85</sub> Cu <sub>6,75</sub> Fe <sub>3,375</sub> Cr <sub>4,875</sub> tratada a 600 °C. ....	119

Figura 4.40	Imagens de MEV em diferentes magnificações da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$ tratada a 600 °C.....	119
Figura 4.41	Padrões de DRX das ligas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr atomizadas.	121
Figura 4.42 (a-b)	Micrografias de MEV da liga Al-Cu-Fe atomizada. (c-d) Micrografias de MEV da liga Al-Cu-Fe-Cr atomizada. ....	122
Figura 4.43	Imagem de MET em campo claro da liga CrQC2 atomizada, com o respectivo padrão de difração de elétrons com simetria de rotação de ordem 10. Imagem de alta resolução mostrando ordenamento atômico com simetria decagonal também é mostrada. ....	122
Figura 4.44	Padrões de DRX do revestimento Al-Cu-Fe, nas condições “como-aspergido”, e tratado termicamente a 600 e 700 °C. ....	124
Figura 4.45 (a-b)	Imagens de MEV do revestimento Al-Cu-Fe no estado “como-aspergido”. (c-d) Imagens de MEV do revestimento após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C respectivamente. ....	125
Figura 4.46	Padrões de DRX do revestimento Al-Cu-Fe-Cr (CrQC2), nas condições “como-aspergido”, e tratado termicamente a 600 e 700 °C. ....	126
Figura 4.47 a-b)	Imagens de MEV do revestimento CrQC2 no estado “como-aspergido”. (c-d) Imagens de MEV do revestimento após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C respectivamente. ....	127
Figura 4.48	Curvas de coeficiente de fricção para os ensaios de pino sobre disco realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,1 m/s e raio de ensaio de 13 mm para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444. ....	131
Figura 4.49	Curvas de coeficiente de fricção para os ensaios de pino sobre disco realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,2 m/s e raio de ensaio de 20 mm para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444. ....	131
Figura 4.50	Taxas de desgaste obtidas para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444 nas duas condições de ensaio (aqui representadas pelas duas velocidades de ensaio, 0,1 e 0,2 m/s). ....	133
Figura 4.51	Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra de aço, bem como do pino de $\text{Al}_2\text{O}_3$ usado para no ensaio. (a-b) Superfície do aço 444	

- após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d-e) Superfície do aço 444 após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s). (f) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com maior velocidade. 134
- Figura 4.52 Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra do revestimento Al-Cu-Fe, bem como do pino de  $Al_2O_3$  usado para no ensaio. (a-b) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d-e) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s). (f) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com maior velocidade..... 136
- Figura 4.53 Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra do revestimento Al-Cu-Fe-Cr, bem como do pino de  $Al_2O_3$  usado para no ensaio. (a-b) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s), mostrando que para essas condições, houve interação do substrato com o pino nas etapas finais do ensaio. .... 138
- Figura 4.54 Ensaio de ângulo de molhamento, mostrando energias de adesão superficial obtidas e microdureza Vickers das amostras dos revestimentos Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr nos estados “como aspergido” e após tratamentos térmicos em 600 e 700 °C. Para efeitos de comparação, o substrato de aço 444 também foi analisado. .... 140
- Figura 4.55 Imagens retiradas durante o ensaio de ângulo de molhamento. As amostras ilustradas aqui são: Aço inox 444, revestimento Al-Cu-Fe (AlCuFe HVOF), revestimento Al-Cu-Fe-Cr (AlCuFeCr HVOF) e o revestimento Al-Cu-Fe-Cr tratado termicamente a 700 °C (AlCuFeCr HVOF700). .... 141



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>BSE</b>	Backscattered electrons
<b>COF</b>	Coefficient of Friction
<b>D</b>	Fase decagonal
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>DS</b>	Forno Discovery EDG
<b>EDX</b>	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
<b>E<sub>f</sub></b>	Energia de Fermi
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>HAADF</b>	High-Angle Annular Dark Field
<b>HVOF</b>	High Velocity Oxygen Fuel
<b>I</b>	Fase icosaedral
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MS</b>	Melt-Spinning
<b>QC</b>	Quasicristal
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<b>VEM</b>	Valores de valência efetiva
<b>W<sub>SL</sub></b>	Energia de adesão superficial
<b>β</b>	Fase AlFe(Cu)
<b>γ<sub>L</sub></b>	Energia superficial do líquido
<b>ζ</b>	Fase AlCu(Fe)
<b>λ</b>	Fase Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>
<b>μ</b>	Coeficiente de atrito
<b>σ</b>	Energia interfacial sólido líquido
<b>Φ</b>	Fase Al <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> Fe
<b>Ψ</b>	Fase icosaedral
<b>ω</b>	Fase Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe





## 1 INTRODUÇÃO

As fases quasicristalinas foram descobertas por D. Shechtman [1] em uma liga Al-Mn que, submetida a uma elevada taxa de resfriamento, levou a formação de uma fase que apresentava padrões de difração de elétrons com simetria rotacional de ordem 5. Tal simetria rotacional é proibida para materiais com simetria translacional em sua estrutura atômica [2], isto é, materiais cristalinos. Desde então, muita pesquisa foi realizada para compreensão desses materiais, de sua estrutura, processamento e de suas propriedades [3-18]. Parte das pesquisas dedicadas aos quasicristais (QC's) está relacionada à aplicação desses como revestimentos de proteção. Isso se deve a propriedades superficiais que esses materiais apresentam como elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa energia de adesão superficial e resistência à oxidação e corrosão [4]. Em composições próximas as de formação de fases quasicristalinas, fases intermetálicas aproximantes são, muitas vezes observadas. Essas fases apresentam estruturas cristalinas muito complexas, que possuem relação estrutural com o quasicristal e apresentam propriedades similares em alguns casos [19, 20]. O baixo coeficiente de atrito e a elevada dureza permitem que esses materiais apresentem boa resistência ao desgaste em alguns sistemas tribológicos. A baixa energia de adesão superficial, que é uma consequência de sua estrutura eletrônica, tem como resultado a baixa interação eletrônica e química desses materiais com líquidos, como ocorre, por exemplo, com o Teflon® [5]. Isso os torna uma espécie de "antiaderente" metálico. Além disso, essas ligas possuem resistência à oxidação e corrosão que é uma propriedade fortemente dependente da composição química do quasicristal.

Um caso ilustrativo para a aplicação das propriedades superficiais dos QC's é o de dutos de escoamento na indústria petroquímica, que são sujeitos a um ambiente de elevado grau corrosivo (devido à composição química e de suas impurezas nos óleos que são transportados) e por isso materiais com alta resistência a corrosão precisam ser utilizados [21]. Problemas relacionados ao desgaste também existem devido ao fluxo de petróleo e de particulados que estão presentes no líquido. Além disso, outro problema apresentado no

transporte de petróleo é a adesão de compostos orgânicos nas paredes dos dutos, o que prejudica o fluxo de material e por consequência implica em custos energéticos e de manutenção [22, 23]. Estudos relativos à alteração superficial dos dutos para reduzir a adesão desses compostos envolvem o uso de revestimentos poliméricos, inibidores químicos, entre outros [22].

Nesse contexto o uso de ligas quasicristalinas (ou aproximantes) como revestimento na indústria petroquímica poderia além de trazer proteção superficial ao substrato ao qual é aplicado, reduzir o problema relacionado à adesão de orgânicos nas paredes dos dutos, já que essas ligas possuem característica “antiaderente”. Somado a tudo isso, o baixo coeficiente de atrito, além de contribuir com a resistência ao desgaste, pode ainda reduzir os gastos energéticos com o transporte de óleo, visto que uma parte da energia utilizada no bombeamento de óleos é gasta nas perdas por atrito. As pesquisas relacionadas ao uso de QC’s como revestimentos, não mencionam o problema e a aplicação citada acima, o que permite ao presente projeto contribuir para a abertura de um novo campo de aplicação tecnológica dessas ligas, em um dos setores industriais mais importantes do Brasil. Diante deste cenário, este trabalho buscou desenvolver novas composições ligas quasicristalinas, partindo de composições conhecidas de trabalhos anteriores e através de adições de elementos de liga que potencialmente trariam melhorias na resistência a corrosão como Cr e Ni. O desenvolvimento de novas ligas no presente trabalho se deu através de diversos métodos de fabricação, em geral em condições “fora do equilíbrio”.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Desenvolvimento e propriedades de ligas quasicristalinas

As fases quasicristalinas podem apresentar uma simetria rotacional de ordem cinco, oito, dez ou doze (proibidas para um cristal pela cristalografia clássica) e isso leva as unidades de repetição quasicristalinas que podem ser icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais ao invés das unidades de repetição cristalinas representadas pelas 14 redes de Bravais [24]. Como consequência, existem quebras na periodicidade translacional da organização de seus átomos. Em geral, essas ligas são formadas em regiões de faixa composicional muito estreita e próxima a composições de outras fases intermetálicas. Muitos desses intermetálicos além de possuírem a composição química próxima da fase quasicristalina possuem uma estrutura atômica com forte semelhança da estrutura quasicristalina e são chamados de aproximantes. Os aproximantes se formam em geral com células unitárias de baixa simetria como monoclínica e ortorrômbica, apresentando ainda um número grande de átomos dentro da mesma. Essas fases também possuem, em geral, propriedades físicas semelhantes à da fase quasicristalina formada em tal região composicional.

As fases quasicristalinas podem ser de dois tipos: as fases termodinamicamente metaestáveis e as termodinamicamente estáveis [5]. As fases metaestáveis não são previstas nos diagramas de fases e são obtidas por técnicas de solidificação rápida como *melt-spinning*, *laser remelting*, atomização, aspersão térmica e fundição em coquilha de cobre [17, 25-27]. Entre os sistemas que apresentam a formação de fases metaestáveis estão: Al-Mn [1], Al-Fe-Cr-M (M= Ti, V, Nb, Ta) [17, 25, 28-30], Al-Co [31-34]. As fases quasicristalinas formadas por tais sistemas quando aquecidas se transformam em fases cristalinas.

Já as fases estáveis são previstas em diagramas de equilíbrio e são encontradas em diversos sistemas, em sua maioria a base de alumínio, como Al-Cu-Fe [5, 24, 35, 36], Al-Cu-Fe-Cr [37-41], Al-Pd-Mn [42], Al-Ni-Fe [42] e Al-Co-Ni [8, 42, 43]. As fases estáveis, em geral, se formam em ligas ternárias ou quaternárias, sendo que muitos dos sistemas ternários formadores dessas

fases foram estudados em detalhe, como mostra a figura 2.1 onde quatro dos mais estudados sistemas formadores de fase quasicristalina são mostrados.

O sistema Al-Cu-Fe (Fig. 2.1 (a)), é talvez o mais estudado até o momento em relação à formação de QC's. Neste caso, uma fase icosaedral, denominada fase "ψ" em muitos trabalhos (ou fase i-QC), se forma em uma região composicional muito estreita, próxima de  $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$  (%at.). O sistema Al-Pd-Mn (Fig. 2.1 (b)) mostra a formação de duas fases quasicristalinas, uma com estrutura icosaedral (I) e outra decagonal (D), também formando em faixas composicionais estreitas. Outro sistema que mostra formação de uma fase decagonal (D) é Al-Ni-Fe sendo que neste caso, a faixa composicional onde essa fase se forma é a mais estreita dentre os quatro sistemas comparados aqui. Por fim, um caso peculiar é o do sistema Al-Ni-Co que apresenta formação de fase decagonal (D1 e D2) com uma faixa composicional significativamente maior que do restante dos sistemas analisados neste trabalho.



da fase completamente conhecida, mostrando que existe um espaço ainda grande a ser explorado em relação à formação de QC's em ligas quaternárias. Para se explorar novas composições em sistemas quaternários, algumas dificuldades precisam ser abordadas. Uma delas é relacionada ao fato de que a maior parte das ligas quasicristalinas se formam em regiões composicionais estreitas. Quando isso é somado a uma liga com quatro elementos metálicos, o número de composições a ser explorado torna-se muito elevado, aumentando por consequência o tempo que se leva para a descoberta de novas composições. Algumas regras empíricas de formação dessas fases foram propostas e funcionam, em muitos casos, como uma forma de auxiliar na escolha de potenciais composições formadoras de QC's.

Uma regra tradicional para o projeto de ligas quasicristalinas é a regra de Hume-Rothery, adaptada para essas fases. Essa regra é adaptada pelo fato de que fases de Hume-Rothery consistem de metais com elementos com valência sp, como Al, Zn, Si, Ge e Sn [45]. Como muitos sistemas quasicristalinos contém metais de transição com valência spd, os cálculos da valência das fases teriam que conter valores negativos de valência para os metais de transição. O cálculo de valência da liga de acordo com essa regra é feito pela razão de elétrons livres por átomo através da seguinte relação (equação 2.1):

$$\frac{\text{é livre}}{\text{átomo}} = \sum_i \text{Valência} \times \text{fração atômica} \quad (2.1)$$

A equação 2.1 mostra que o cálculo é dado pelo somatório dos produtos de valência por fração atômica de cada constituinte da liga. Fases quasicristalinas dos diversos sistemas existentes tendem a se formar com valores de elétron livre/átomo (e/a) específicos. Por exemplo, o sistema Al-Cu-Fe forma fase icosaedral com valor de e/a entre 1,7 e 1,8. Da mesma forma, para o sistema Al-Ni-Co o valor de (e/a) é próximo dessa faixa. A tabela 2.1 mostra valores de valência efetiva (VEM) utilizados na equação 2.1.

Tabela 2.1 - Valores número de valência efetiva (VEN) para metais comuns em fases quasicristalinas retirados da referência [46].

Al	Cu	Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Pd
3	1	-2,66	-0,61	-1,71	-3,66	-4,66	0

Outro fator que deve ser levado em conta é o raio atômico médio “Ra” das ligas quasicristalinas que apresentam valores entre 0,137 e 0,140 nm [47]. A equação 2.2 mostra o cálculo desse valor.

$$Ra = \sum_i \text{fração atômica} \times \text{Raio atômico} \quad (2.2)$$

Existem outros métodos de previsão de formação de fases quasicristalinas, como a de geometrias de *clusters* (agrupamentos) atômicos [47] além de valores característicos de entropia de mistura [48].

As regras apresentadas anteriormente devem ser encaradas como um método de auxílio para guiar a escolha de composições, como um mapa a ser seguido para se chegar ao destino final. A aplicação dessas regras nem sempre leva a formação das fases desejadas e, portanto, sua validade precisa ser confirmada por caracterização estrutural das ligas propostas. No presente trabalho, a regra de Hume-Rothery foi utilizada para o desenvolvimento de novas ligas quasicristalinas. Além disso, como será discutido no desenvolver da tese, o uso de uma técnica recentemente aplicada ao desenvolvimento de novos materiais, a chamada “*Combinatorial Materials Science*”, foi também aplicada no desenvolvimento de novas ligas do presente trabalho.

Como consequência da estrutura atômica apresentada pelos QC’s, suas propriedades funcionais apresentam muitas diferenças com relação aos materiais metálicos convencionais. Ligas metálicas compostas unicamente (ou majoritariamente) de fases quasicristalinas apresentam elevada dureza e elevada fragilidade em temperatura ambiente. Consequentemente, a possibilidade de aplicação dessas ligas é restrita a alguns casos. Talvez o mais promissor seja a aplicação dessas ligas como revestimentos de proteção, devido a algumas de suas propriedades superficiais de grande interesse.

Dentre as propriedades superficiais mais importantes pode ser destacada a baixa energia de adesão superficial, denominada por  $W_{SL}$ . Essa energia pode ser calculada [5] através de medidas do ângulo de contato entre uma superfície sólida e uma gota de um determinado líquido. O cálculo é dado por (equação 2.3):

$$W_{SL} = \gamma_L \times (1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

Nessa equação  $\gamma_L$  é a energia livre de superfície do líquido. Quanto maior o ângulo de contato menor o molhamento que o sólido sofre pelo líquido. Esse ângulo de molhamento depende das interações entre o sólido e o líquido em contato. Essas interações são principalmente de dois tipos: interações de Van der Waals entre sólido e líquido e a de líquidos polares que podem interagir com uma configuração não simétrica de cargas na superfície do sólido [5]. O último tipo de interação entre sólido e líquido citado anteriormente não é significativo no caso dos quasicristais, assim como ocorre com o Teflon®, conferindo a essas ligas a propriedade de “anti-aderência”. Para efeitos de comparação, o Teflon apresenta valores de energia de adesão superficial por água  $W_{H_2O}$  entre 40 e 50 mJ/m<sup>2</sup>, enquanto que o alumínio puro apresenta valores em torno de 120 mJ/m<sup>2</sup>. As ligas quasicristalinas apresentam valores entre 60 e 90 mJ/m<sup>2</sup>. Uma das explicações para esse comportamento apresentado está baseada na presença de um *pseudo-gap* na energia de Fermi ( $E_f$ ) o que afasta esses materiais do comportamento eletrônico dos metais cristalinos [49].

A figura 2.2 mostra um mapa de propriedades, comparando diversos sólidos com relação a sua dureza e a energia de adesão superficial da água nesses sólidos. As ligas quasicristalinas apresentam elevada dureza enquanto que mostram energia de adesão superficial reduzida em comparação com a maior parte dos materiais.



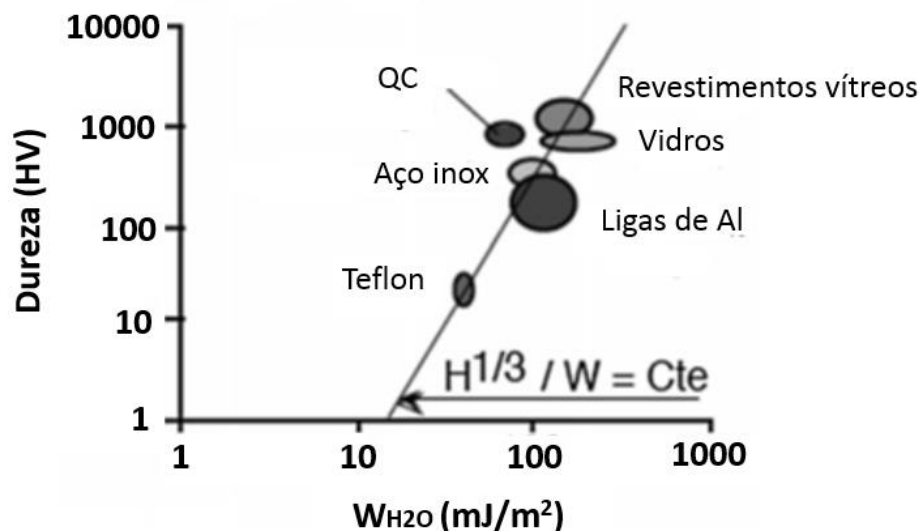


Figura 2.2 Mapa de propriedades relacionando dureza e energia de adesão superficial da água entre os sólidos em comparação. Adaptado da referência [3].

Outra propriedade importante apresentada pelos quasicristais é relacionada ao baixo coeficiente de atrito “ $\mu$ ”, usualmente observado quando testes de desgaste são realizados. Alguns fatores, como qualidade microestrutural (porosidade, impurezas, trincas) tem importância nos valores observados. Além disso, o baixo coeficiente de atrito não é apenas influenciado pela elevada dureza e módulo elástico apresentado por estes materiais, mas também devido a sua estrutura eletrônica que promove interações reduzidas [5]. A figura 2.3 mostra valores de coeficiente de atrito apresentados por fases quasicristalinas (a) e aproximantes (b) obtidos em ensaios de desgaste, que são os menores dentre os materiais comparados. Outra informação importante mostrada pela figura 2.3 é a semelhança entre a propriedade de desgaste de uma fase quasicristalina com uma fase aproximante.

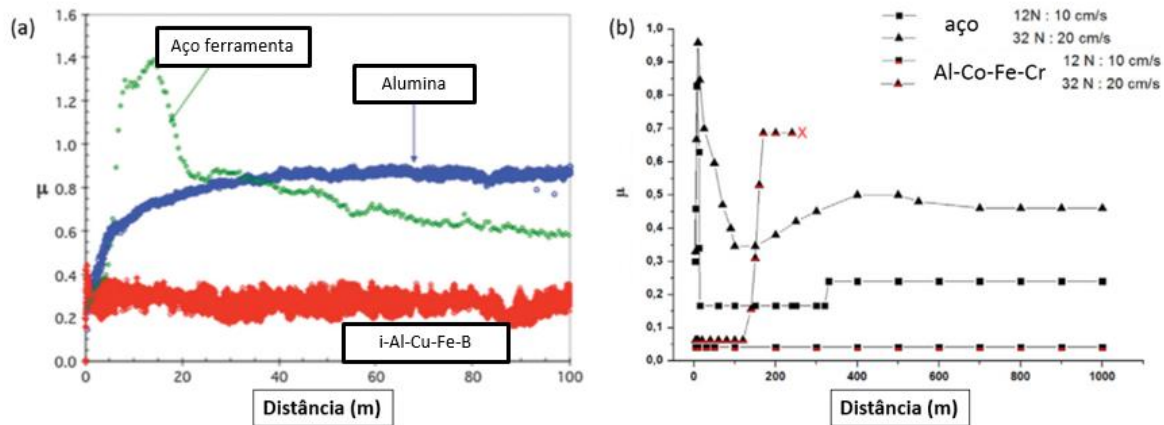


Figura 2.3 (a) Valores de coeficiente de atrito apresentados por Alumina, Aço ferramenta e fase quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe-B. Adaptado da referência [3]. (b) Valores de coeficiente de atrito apresentados por um aço carbono 1020 e um revestimento contendo fases aproximantes quasicristalinas do sistema Al-Co-Fe-Cr. Adaptado da referência [20].

O coeficiente de atrito pode ser modificado através da adição de elementos de liga que podem aumentar a dureza (induzindo a queda do coeficiente de atrito) como adições de silício ou boro [5, 50-53].

Dubois et. al. [6] compararam a dureza e o coeficiente de atrito de 3 revestimentos quasicristalinos a base de Al-Cu-Fe com adição de cromo e silício com relação a uma liga de alumínio, um aço carbono, cobre e um aço inoxidável. Os valores de dureza e de coeficiente de atrito estão apresentados na tabela 2.2. Como se pode observar, os revestimentos quasicristalinos superam em dureza todos os outros materiais e seu coeficiente de atrito é baixo, assim como o apresentado pelo aço inoxidável.

Tabela 2.2 - Valores de dureza e coeficiente de atrito de revestimentos quasicristalinos em comparação com outros materiais [6].

Material	HV (30g)	$\mu$ (indentador de aço)
Liga de alumínio AU4G	$87 \pm 15$	$0,55 \pm 0,05$
Aço carbono	$120 \pm 30$	$0,22 \pm 0,01$
Cobre	$48 \pm 5$	$0,24 \pm 0,02$
Aço inoxidável	$195 \pm 35$	$0,15 \pm 0,01$
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	$520 \pm 150$	$0,14 \pm 0,01$
$Al_{64}Cu_{18}Fe_8Cr_8$	$550 \pm 100$	$0,17 \pm 0,01$
$Al_{67}Cu_9Fe_{10,5}Si_3$	$700 \pm 50$	$0,13 \pm 0,01$

A resistência ao desgaste das ligas quasicristalinas é dependente da intensidade de sollicitação mecânica a qual a liga é sujeita. Se o esforço for suficientemente brando, o material apresenta um excelente comportamento contra o desgaste devido principalmente aos baixos coeficientes de atrito envolvidos. Entretanto, se o esforço mecânico for suficiente para causar propagação de trincas, o material sofre fraturas frágeis e o seu desempenho contra o desgaste é ineficaz. A figura 2.4 exemplifica essa situação para uma liga do sistema Al-Co-Fe-Cr que contém fases aproximantes quasicristalinas. Em um ensaio de desgaste do tipo pino-sobre-placa com uma carga de 12 N e velocidade de ensaio de 10 cm/s, o revestimento apresentou menor taxa de desgaste comparado ao aço e um coeficiente de atrito de 0.05 (Fig. 2.3 (b)), conferindo ao mesmo interessantes propriedades de desgaste para essa situação. Um aumento na carga e na velocidade para 32 N e 20 cm/s respectivamente, levou ao revestimento a falhar catastróficamente após uma distância de ensaio de 250 m, enquanto que na situação anterior, o revestimento foi ensaiado por 1000 m e manteve-se praticamente intacto. Isso mostra uma importante limitação para a aplicação desses materiais, mas que

se aplicados de modo correto, podem trazer benefícios a resistência ao desgaste do substrato.

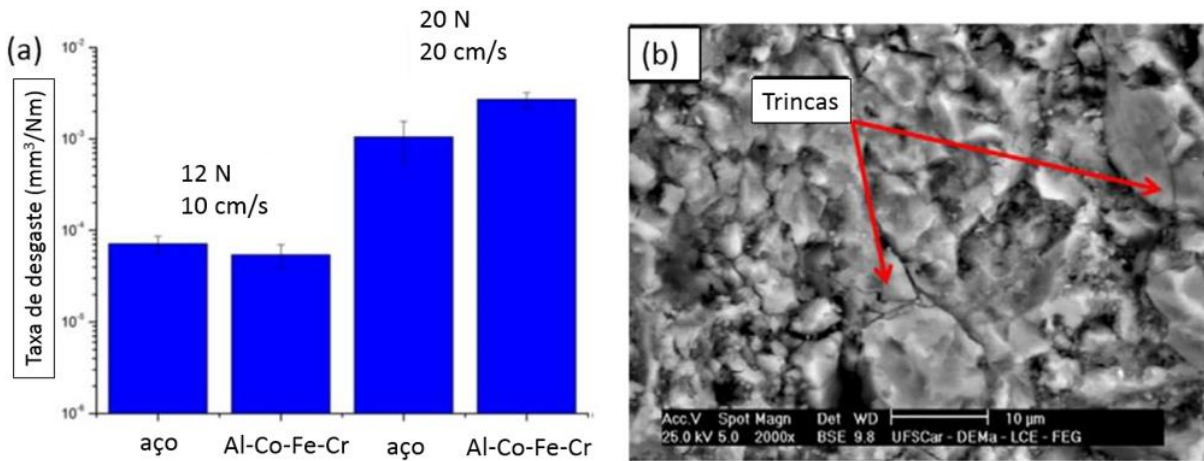


Figura 2.4 (a) Taxa de desgaste comparativa entre uma liga com fases aproximantes do sistema Al-Co-Fe-Cr e um aço carbono. (b) Imagem de MEV da superfície desgastada da liga Al-Co-Fe-Cr. Imagens adaptadas da referência [20].

A resistência à oxidação e corrosão das ligas quasicristalinas são mais influenciados pelos elementos que compõem a liga do que propriamente com sua estrutura atômica [5, 54]. Com isso, a presença de elementos mais nobres como Cr, Ni, Pd tornam essas ligas mais resistentes à corrosão e oxidação. Kang et. al. [54] compararam o comportamento eletroquímico de uma liga do sistema Al-Cu-Fe-Cr com um aço inoxidável austenítico que em solução ácida (1 mol/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tiveram um comportamento similar. Entretanto, no caso de uma solução básica (0,1 mol/l NaOH) o revestimento quasicristalino teve um comportamento inferior ao mostrado pelo aço inoxidável. Balbyshev et. al. [55] investigaram a aplicação de um revestimento do sistema Al-Co-Fe-Cr para a proteção de uma liga de alumínio 2024 contra corrosão galvânica e mostrou excelentes resultados que foram justificados pelo autor devido à microestrutura homogênea apresentada pelo revestimento em combinação com a estrutura colunar obtida pelo processo de fabricação utilizado. Zhou et. al. [56, 57] estudou o efeito de um revestimento do sistema Al-Cu-Fe-Cr em um substrato de liga de titânio com relação à oxidação em elevadas temperaturas e o

material revestido apresentou uma significativa melhora na resistência à oxidação em comparação a liga de titânio não revestida.

Um dos modos de superar a fragilidade das fases quasicristalinas e aproveitar suas propriedades interessantes é através da fabricação de compósitos quasicristalinos, onde essas fases são envolvidas por uma matriz com maior ductilidade. Diversos trabalhos envolvendo fabricação de ligas contendo essas fases embebidas em matriz de alumínio mostraram resultados promissores relacionados às propriedades mecânicas, incluindo ensaios em altas temperaturas.

A grande dificuldade envolvida no desenvolvimento desse tipo de microestrutura (QC+Al-CFC) está relacionada à dificuldade de se obter a mesma durante solidificação convencional. Na maior parte dos casos, isso só é possível em determinados sistemas metálicos e através de processos de fabricação com altas taxas de resfriamento e envolvem microestruturas metaestáveis. Ligas do sistema Al-Cr-Fe-(M=Ti,V,Nb) são conhecidas por formar fases quasicristalinas embebidas em matriz de alumínio nas ligas solidificadas rapidamente em processos como *melt-spinning* [16, 17], refusão superficial por laser [12] e atomização [30, 58]. Esse tipo de microestrutura pode apresentar propriedades mecânicas muito interessantes, especialmente em altas temperaturas. A figura 2.5 mostra os resultados obtidos por Galano et.al. [16, 17] em ligas quasicristalinas dos sistemas Al-Fe-Cr e Al-Fe-Cr-Ti, apresentando os resultados de ensaios de tração dessas ligas em diferentes temperaturas. Valores de limite de resistência a tração acima de 400 MPa foram obtidos para a liga Al-Fe-Cr-Ti quando ensaiada a 350 °C, que é consideravelmente superior ao de ligas de alumínio comerciais, mostrando um resultado promissor para aplicações envolvendo temperaturas elevadas.

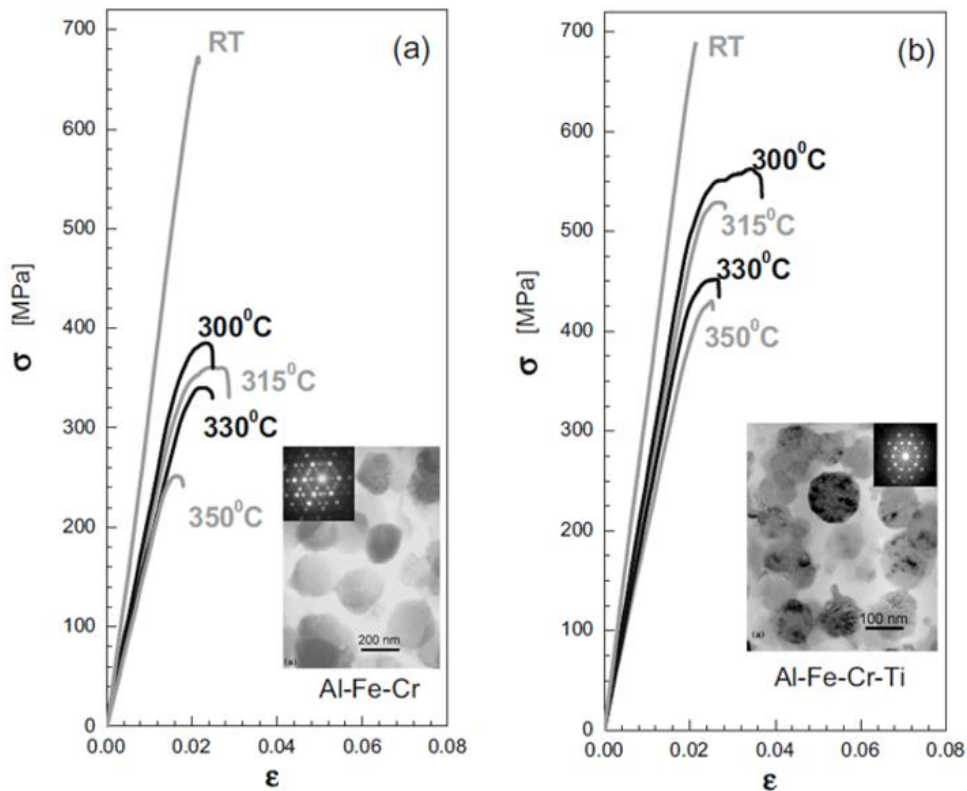


Figura 2.5 Ligas quasicristalinas Al-Fe-Cr (a) e Al-Fe-Cr-Ti (b) ensaiadas por tração em diversas temperaturas. Figura adaptada das referências [16, 17].

A fabricação de compósitos de matriz de alumínio com fases quasicristalinas estáveis seria mais desejável do que o caso anterior (onde é necessário usar altas taxas de resfriamento) visto que processos metalúrgicos convencionais poderiam ser aplicados. Entretanto, os QC's estáveis em geral se formam ao redor de diversas fases intermetálicas, e não apresentam composições de equilíbrio com a fase alumínio-cfc. Uma possível rota para a fabricação desses compósitos é através de metalurgia do pó, com uma mistura mecânica de pós da fase de reforço (QC) com uma fase dúctil (Al) [35, 59]. A figura 2.6 mostra resultados obtidos por Wolf et. al. [35], onde compósitos metálicos foram fabricados através de misturas mecânicas envolvendo alumínio de alta pureza e uma liga de Al 2124 como matriz e reforços quasicristalinos dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Pd-Mn. Os compósitos fabricados com matriz da liga 2124 apresentaram um aumento próximo de 50% no limite

de resistência a tração quando comparados com o esperado para a liga 2124 após tratamento de envelhecimento [35].

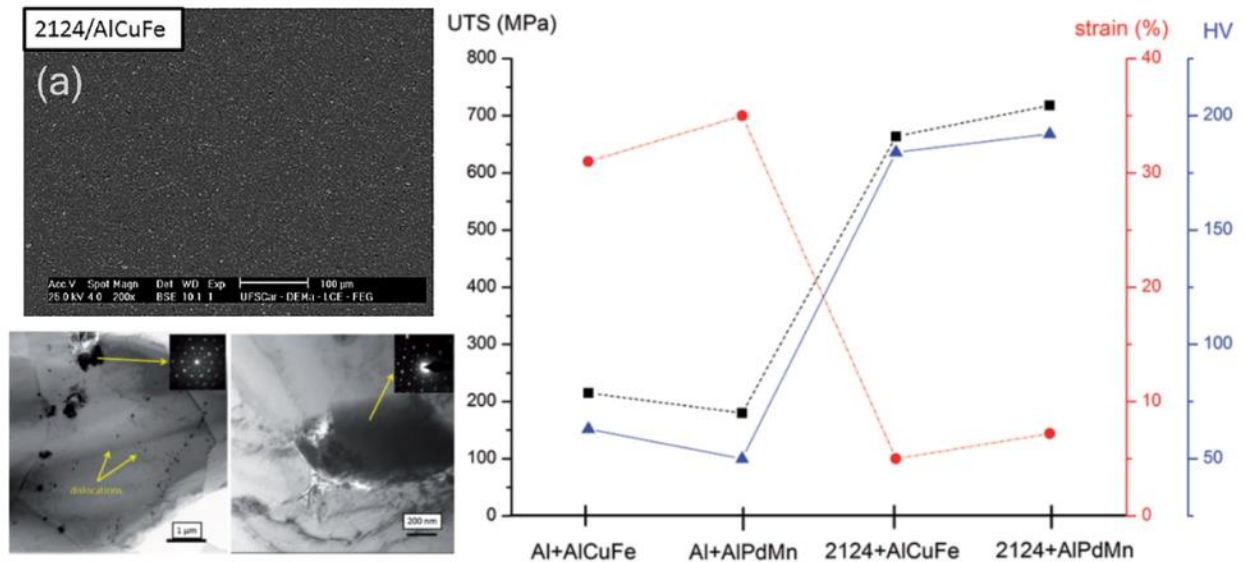


Figura 2.6 Compósitos em matriz de alumínio e liga de alumínio com reforços quasicristalinos. Figura adaptada da referência [35].

A obtenção de fases quasicristalinas e aproximantes em ligas de alumínio após tratamentos térmicos de envelhecimento também foi reportada, em especial em ligas contendo Zn e Mg [60-63] e nesses trabalhos, a introdução dessas fases na microestrutura levou a um aumento relativamente grande na dureza das ligas após o tratamento térmico de envelhecimento.

O presente trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de novas composições de fases com estrutura quasicristalina. Com isso, os sistemas formadores de fases estáveis foram escolhidos como ponto de partida para modificação composicional por serem obtidos mais facilmente que as fases metaestáveis. Os sistemas selecionados para o início do estudo foram Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e Al-Ni-Co. Na sequência será apresentada uma revisão da literatura relacionando a formação de QC's nesses sistemas.

## 2.2 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe

A literatura referente aos quasicristais traz um número relevante de informações a respeito do sistema Al-Cu-Fe. Vários estudos e revisões foram feitos a respeito da composição, estabilidade, fabricação e propriedades da fase quasicristalina icosaedral que se forma nesse sistema [14, 24, 51, 52, 64-67]. A fase formada nesse sistema é do tipo estável e se forma rodeada por várias fases intermediárias. Devido ao estreito campo composicional que o QC é estável, as fases intermetálicas adjacentes podem se formar caso pequenos desvios de composição ocorrerem durante a fabricação desse material. Por esse motivo, a obtenção da fase quasicristalina diretamente do líquido é, em geral, acompanhada da formação de outras fases intermetálicas.

A fase quasicristalina desse sistema é obtida entre composições de 20 a 28% de Cu e 10 a 14% de Fe (%at.). Essa fase é estável até a temperatura de 860 °C e acima dela, ocorre uma reação peritética na qual a fase quasicristalina se transforma nas fases  $\beta$ -AlFe(Cu) (que é uma fase cúbica do tipo CsCl),  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> e líquida. A figura 2.7 mostra um corte isotérmico a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe indicando as quatro fases ( $\beta$ -AlFe(Cu),  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>,  $\Phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe e  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe) que tem campos binário e ternário de equilíbrio com o QC. Como indica a figura 2.7, não há um campo de equilíbrio de fases entre o QC e a fase Al-CFC. Isso torna impossível a obtenção de uma microestrutura constituída de QC+Al-CFC nesse sistema por meios de solidificação.

As etapas de solidificação de uma liga com composição adequada para a formação de fase quasicristalina dependem da taxa de resfriamento aplicada. Para uma liga com composição Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> (%at.), a sequência de solidificação dependerá da taxa de resfriamento da seguinte maneira (segundo Holland-Moritz et. al. [64]): Taxas de resfriamento moderadas (10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> °C/s) formam a fase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> e a fase  $\beta$ -AlFe(Cu) do líquido. Na sequência, a fase quasicristalina é formada por uma reação peritética entre o líquido remanescente e essas duas fases. Na sequência, as fases  $\zeta$ -AlCu(Fe) e AlCu se formam em menores temperaturas. Se taxas de resfriamento inferiores do que essas indicadas forem aplicadas, a primeira fase a se formar do líquido é a fase Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> e o restante da solidificação segue as mesmas etapas. Para taxas



de resfriamento mais elevadas, por exemplo  $10^6$  °C/s, a formação das fases  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  e  $\beta$ - $\text{AlFe}(\text{Cu})$  são total ou parcialmente suprimidas e a fase quasicristalina se forma diretamente do líquido e é majoritária. Pode haver ainda a presença da fase  $\zeta$ - $\text{AlCu}(\text{Fe})$  que se forma entre os grãos da fase quasicristalina. A fase  $\zeta$ - $\text{AlCu}(\text{Fe})$  tem pouca quantidade de Fe e apresenta ponto de fusão abaixo do ponto peritético da fase quasicristalina, o que leva essa fase a ser formada nos estágios finais da solidificação, nas regiões interdendríticas [65].

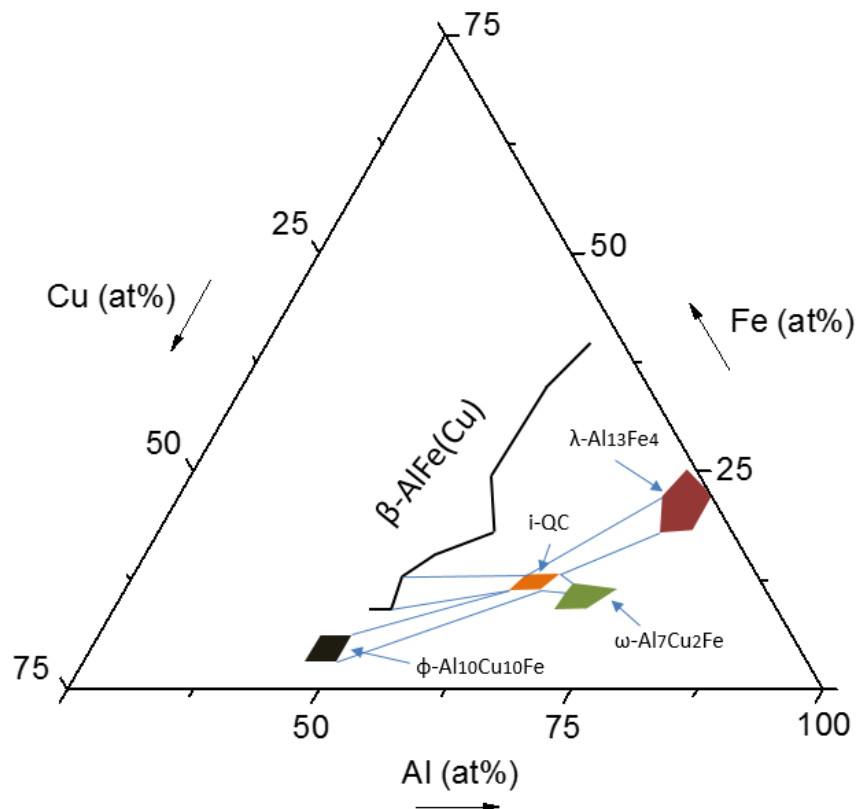


Figura 2.7 corte isotérmico a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe. As linhas contínuas indicam os campos de equilíbrio de 2 fases envolvendo o QC. Redesenhado da referência [3].

A figura 2.8 foi retirada da referência [66] e ilustra a dependência da taxa de resfriamento com as fases que se formam em uma liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , que corrobora com a sequência de solidificação explicada anteriormente, isto é, a formação das fases  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  e  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$  pode ser suprimida com altas taxas de resfriamento, resultando na formação de uma única fase quasicristalina (ou, pelo menos, majoritária). Tratamentos térmicos podem também ser aplicados para a transformação dos intermetálicos presentes na fase quasicristalina. Por exemplo, para a liga de composição  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}$ , um tratamento térmico por 3h a 750 °C torna a liga monofásica quasicristalina, de acordo com Lee et. al. [65].

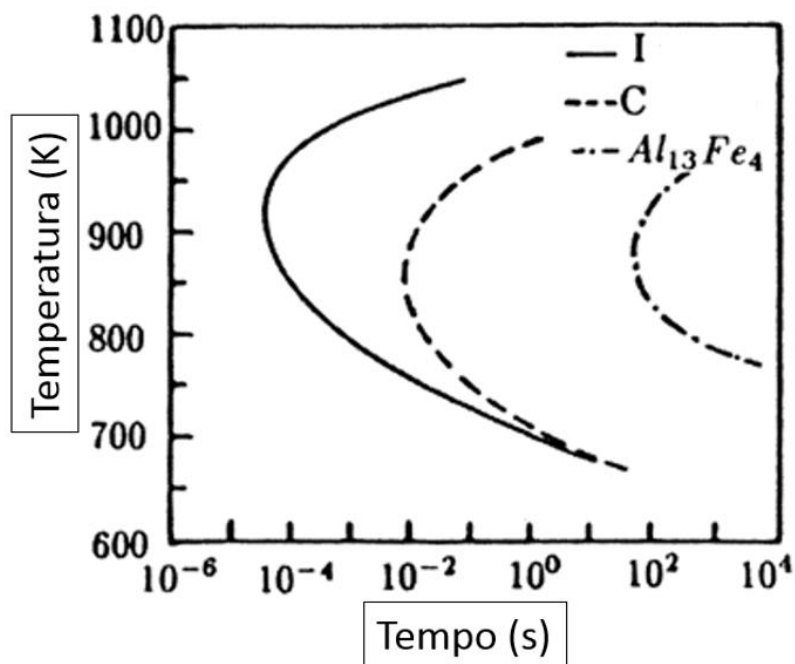


Figura 2.8 . Influência da taxa de resfriamento na formação de fases durante solidificação de uma liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , figura adaptada da referência [66].

O QC formado no sistema Al-Cu-Fe já foi estudado através de diversos métodos de fabricação como: solidificação convencional seguido de tratamentos térmicos [68], métodos de solidificação rápida (*melt-spinning*, fundição em coquilha de cobre, atomização) [51, 64, 69], aspersão térmica

(*Plasma Spray, HVOF*) [3, 51], métodos de deposição física de vapor (*Magnetron Sputtering*) [53, 70-73], moagem de alta energia seguida de tratamentos térmicos [24]. Em praticamente todos os casos, mesmo com técnicas de solidificação rápida, a obtenção de um material quasicristalino monofásico necessita de um tratamento térmico posterior à etapa de fabricação. A figura 2.9 mostra um diagrama pseudo-binário e indica o campo de estabilidade do QC com a temperatura. Dessa forma, tratamentos térmicos entre 600 °C e 800 °C são indicados para a obtenção da fase QC.

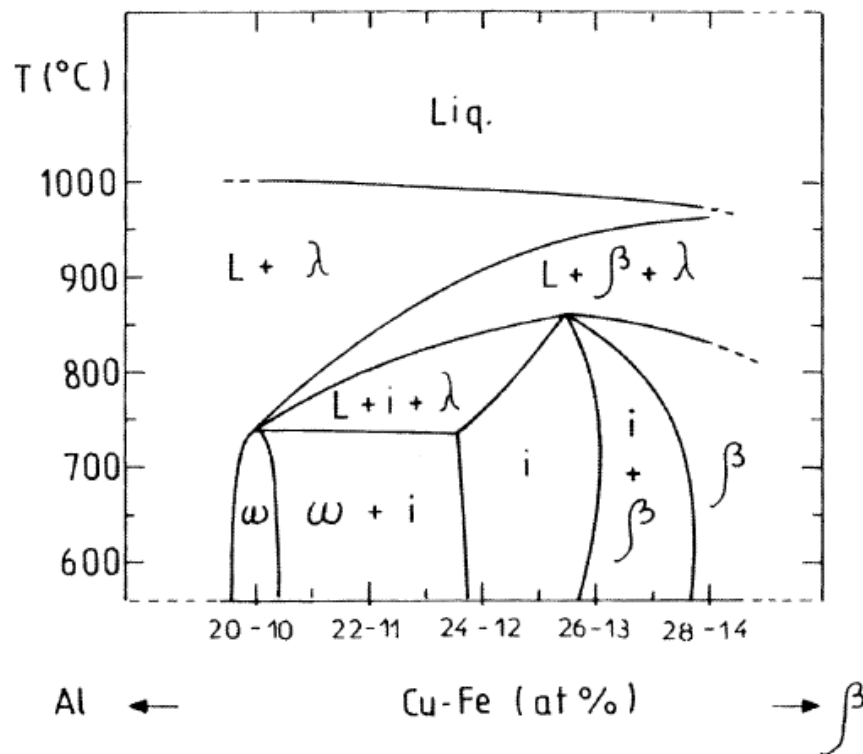


Figura 2.9 Pseudo-binário Al-(Cu-Fe) mostrando o campo da fase quasicristalina (i) entre as fases  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e a fase  $\beta$ -AlFe(Cu). Figura retirada da referência [74].

Tratamentos térmicos em temperaturas em torno de 600 °C, por períodos de tempo prolongados, podem levar a decomposição da fase quasicristalina em uma fase romboedral, aproximante do QC [24]. Essa fase se forma em baixas temperaturas enquanto que em temperaturas acima de 700

°C o QC é fase mais estável. A figura 2.10 mostra um diagrama hipotético de energia livre das fases em torno do QC em 620 °C (b) e 720 °C (a), de acordo com as análises realizadas na referência [75]. Como se observa, em temperaturas mais elevadas, a superfície de energia livre do QC tem valores de energia livre mais negativos quando comparado com a fase aproximante. O inverso ocorre para a temperatura de 620 °C; entretanto, o tempo para que a fase QC se decomponha em sua fase aproximante nessa temperatura é longo, sendo que mesmo após 55h de tratamento térmico, a reação ainda não é completa [75]. É importante notar que a figura 2.10 é um diagrama hipotético das superfícies de energia livre das fases envolvidas. O campo da fase “I-QC” foi representado aparentemente com uma superfície de energia livre com dimensões um pouco maiores do que o esperado, pois essa fase possui um campo composicional muito estreito. Porém, ele ilustra bem a diferença entre as energias livre do QC e do aproximante nas duas temperaturas analisadas.

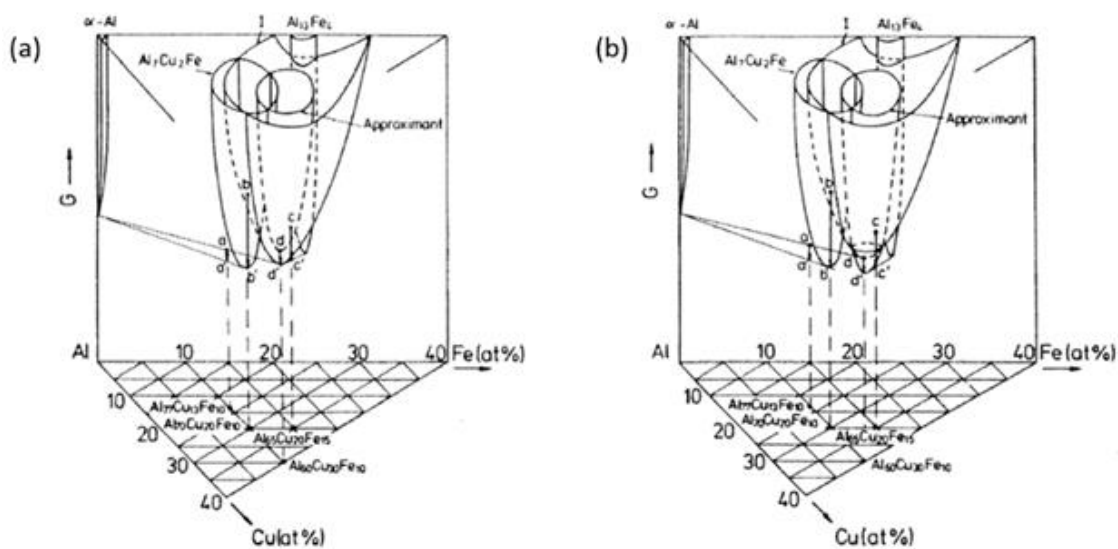


Figura 2.10 Diagrama de energia livre a 620 °C (a) e 720 °C (b) das fases ao redor do QC. Figura adaptada da referência [75].

### 2.3 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe-Cr

De acordo com Dubois [5], a resistência à corrosão dos QC's é mais influenciada pela composição química da liga do que propriamente pela estrutura dessa fase. Talvez essa tenha sido a motivação para a descoberta de fase QC no sistema Al-Cu-Fe-Cr. A adição de Cr no QC icosaedral do sistema Al-Cu-Fe desestabiliza a fase icosaedral e leva a formação de uma fase decagonal, também quasicristalina [44].

Nesse sistema a fase quasicristalina possui simetria de rotação de ordem 10, isto é, o quasicristal formado é do tipo decagonal. Esses quasicristais possuem quasiperiodicidade em 2 dimensões, mas apresentam periodicidade na direção perpendicular às quasiperiódicas. A figura 2.11 ilustra como seria o padrão de difração de elétrons obtido na direção do eixo de simetria de ordem 10 e na direção onde o quasicristal apresenta periodicidade. Como se observa, o padrão somente é periódico na direção indicada pelo "periodic stacking". Os planos atômicos desse mesmo padrão na direção perpendicular ao "periodic stacking" não apresentam um padrão periódico de espaçamento. Note que a distância entre os planos varia, de acordo com um padrão bem estabelecido.

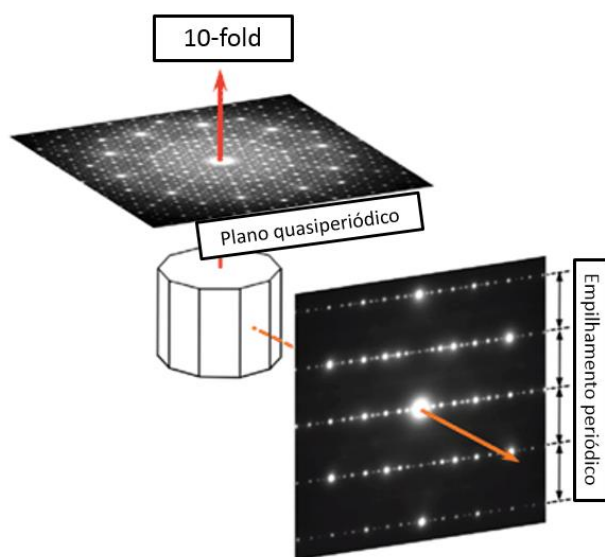


Figura 2.11 Ilustração de padrões de difração de elétrons de um quasicristal decagonal.

A figura 2.12 mostra como as simetrias icosaedra e decagonal são refletidas na morfologia de crescimento de mono-quasicristais desses materiais. A figura 2.12 (a) mostra um mono-quasicristal icosaedra com suas faces pentagonais e a figura 2.12 (b) mostra um mono-quasicristal decagonal com sua morfologia prismática onde as bases são perpendiculares ao eixo de zona com simetria decagonal.

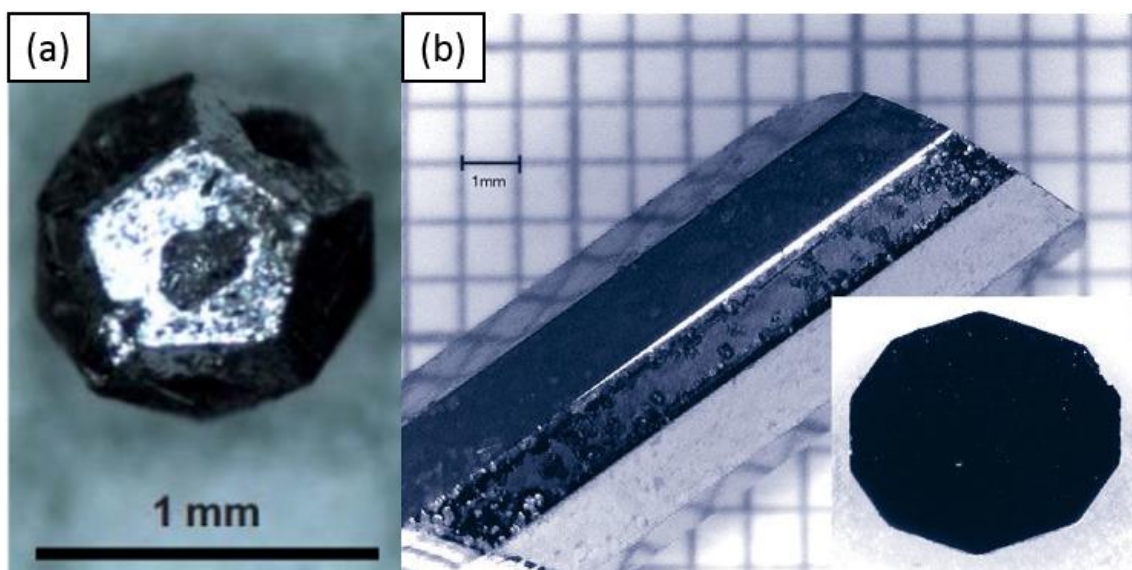


Figura 2.12 (a) Mono-quasicristal icosaedra (retirado do site do Ames Laboratory, US Department of Energy). (b) mono-quasicristal decagonal, adaptado da referência [76].

Assim como no caso do sistema Al-Cu-Fe, o QC do sistema Al-Cu-Fe-Cr pode ser obtido por diversos métodos de fabricação incluindo solidificação convencional, geralmente seguido de tratamentos térmicos, e métodos de solidificação rápida. Essa fase QC decagonal também possui um aproximante ortorrômbico que pode ser formado após tratamento térmico [44]. Em termos de estrutura atômica, as fases quasicristalina e ortorrômbica apresentam pequenas diferenças, que não são possíveis de diferenciar por meios de difração de raios-X, mas que podem ser diferenciados por difração de elétrons. A figura 2.13 mostra as diferenças entre um padrão de difração de elétrons da

fase decagonal em seu eixo de rotação de ordem 10 (Fig. 2.13 (a)) e da fase aproximante em seu eixo de zona [010] (Fig. 2.13 (b)), chamado de “*pseudo ten-fold axis*” pela similaridade com o padrão do QC. Apesar da similaridade entre os padrões, é possível observar que o padrão quasicristalino apresenta a chamada “quasiperiodicidade” dos planos difratados em uma mesma direção cristalográfica, isto é, a distância entre os planos não é constante. Já no caso da fase aproximante, os planos difratando em uma mesma direção são espaçados igualmente no espaço recíproco e por consequência no espaço real, configurando um padrão de difração de uma fase cristalina.

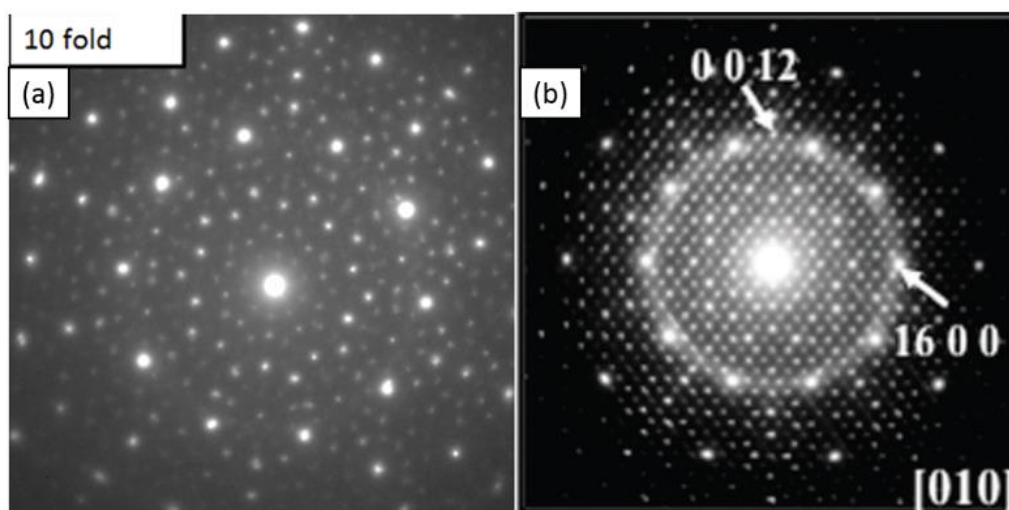


Figura 2.13 (a) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal no eixo de zona com simetria de rotação de ordem 10. Figura adaptada da referência [41] (b) Padrão de difração de elétrons da fase ortorrômbica, aproximante do QC, no eixo de zona [010]. Figura adaptada da referência [3].

A faixa composicional que o QC é formado nesse sistema não é completamente conhecida até o presente. Diversos estudos reportam a formação dessa fase em diferentes composições químicas, em uma faixa de  $\text{Al}_{65-77}\text{Cu}_{4-18}\text{Fe}_{5-10}\text{Cr}_{5-12}$  [38-40, 44, 54, 57, 77, 78]. Esses estudos indicam que esse sistema possui uma faixa composicional, onde o QC se forma, muito maior do que o observado para o sistema Al-Cu-Fe. Além disso, eles mostram que a faixa onde essa fase se forma ainda não foi definida, havendo

necessidade e interesse de ser estudado. O presente trabalho buscou contribuir para a definição dessa faixa composicional onde a fase se forma.

#### 2.4 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Ni-Co

O sistema Al-Ni-Co, assim como o sistema Al-Cu-Fe, foi bastante estudado e um número importante de informações estão disponíveis a respeito da estrutura, composição e propriedades da fase quasicristalina decagonal que se forma [9, 79-87]. Diferentemente do ternário Al-Cu-Fe, o sistema Al-Ni-Co apresenta uma faixa composicional mais ampla onde o QC pode ser formado. Nesse sistema a fase QC pode ser rica em Co ou Ni, mas a porcentagem de Al deve estar entre 70 e 72,5% (at.%).

A figura 2.14 mostra a região composicional onde a fase decagonal é encontrada nesse sistema, juntamente com outras fases intermetálicas em composições próximas. Na região rica em Ni, a fabricação de composições adequadas à formação da fase quasicristalina é acompanhada das fases  $Al_3Ni_2$  e  $Al_3Ni$  na solidificação do material. Grushko et. al. [8, 79] analisaram a formação de fases em uma liga  $Al_{71}Ni_{24}Co_5$ . Essa liga solidificou a fase  $Al_3Ni_2(Co)$  como dendritas primárias. Na sequência a fase decagonal se formou e por fim a fase  $Al_3Ni(Co)$ . Um tratamento térmico a 900 °C promoveu a obtenção de fase quasicristalina como majoritária, que similarmente ao ternário Al-Cu-Fe mostra a necessidade de um tratamento térmico posterior para a eliminação das fases intermetálicas que se formam na sequência de solidificação do material.

Do lado rico em Co, um número maior de fases intermetálicas envolve a região composicional do QC. Essas fases são basicamente do sistema Al-Co como as fases  $Al_5Co_2$ , M, O e  $Y-Al_{13}Co_4$ ,  $Al_9Co_2$  e algumas com maior solubilidade de Ni como as fases X (com estrutura monoclinica) e a fase  $Y_2$  que apresenta uma composição química nominal  $Al_{13}NiCo_4$ . A maior parte dessas fases possuem estruturas complexas como monoclinica e ortorrômbica, com um grande número de átomos em sua célula unitária, que estão organizados



formando geometrias similares ao do QC, como unidades icosaedrais, sendo considerados aproximantes da fase quasicristalina [42].

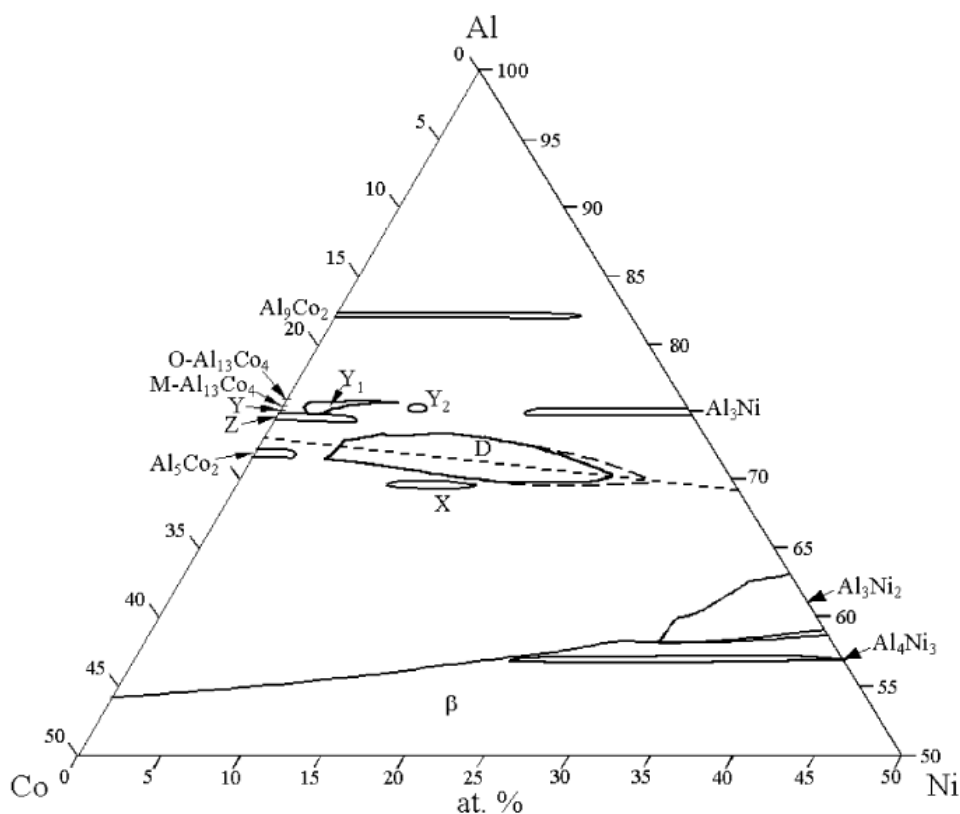


Figura 2.14 Região composicional da fase decagonal formada no sistema Al-Ni-Co [87].

A influência da adição de certos elementos de liga no sistema Al-Ni-Co como Si [13] e Cu [83, 86, 88, 89] foi estudada anteriormente para se avaliar sua influência em propriedade de desgaste (no caso do Si) e na formação de fases (no caso do Cu). Yadav et. al. [86] estudou a influência da adição de Cu em ligas Al-Ni-Co formadoras de QC partindo-se de composições com 15% de Ni e Co (%at.) e substituindo-se Cu por Co e por Ni. O estudo indicou que a estrutura decagonal pode dissolver Cu em até aproximadamente 5% (at.%) e ainda manter a estrutura decagonal.

No presente trabalho, a região rica em Ni onde a fase QC é formada foi estudada e a influência da adição de Cr e Cu na formação do QC foi avaliada.

## 2.5 Estratégias combinatórias para desenvolvimento de ligas metálicas

O desenvolvimento de novas ligas metálicas geralmente requer que um grande número de composições seja testado até que se possa elaborar a condição que seja suficiente para obter a estrutura e a propriedade desejada para determinado material. Por exemplo, o estudo de novas composições de ligas metálicas amorfas envolve a fabricação de muitas ligas multicomponentes. Conforme o número de componentes aumenta, o espaço composicional onde as composições com maior facilidade de formação de fase amorfa podem ser encontradas aumenta drasticamente. O mesmo raciocínio se aplica para a descoberta de novas composições quasicristalinas, como é o caso do presente trabalho. Os quasicristais se formam usualmente em ligas binárias, ternárias e quaternárias.

O desafio na descoberta de novas composições quasicristalinas se deve ao fato de que a maior parte da procura por essas composições é desenvolvida por métodos de tentativa e erro, que não é muito eficiente e consome muito tempo do pesquisador. Para se mostrar quão grande o espaço composicional que deve ser estudado para se encontrar novas composições quasicristalinas e também estudar as fases que se formam adjacentes a ela, pode-se fazer a seguinte consideração: Como os QC se formam em composições químicas estreitas, variações composicionais de até 1% (%at.) podem influenciar fortemente na formação das mesmas. Considerando um sistema ternário A-B-C, o total de combinações possíveis, variando-se 1% cada elemento, seria aproximadamente de 5000. Isto é, 5000 composições de ligas teriam que ser fabricadas para se obter uma completa caracterização do sistema. Usando o mesmo raciocínio, para um sistema quaternário, aproximadamente 150000 composições teriam que ser estudadas. Logicamente, para se estudar formação de fases quasicristalinas, apenas uma faixa dos sistemas precisaria ser estudada. No caso de QC's ternários a base de Al, a formação dessas fases é usualmente observada em regiões ricas em Al, com porcentagens de Al entre 60 e 75 %. Com isso, 9,75% de um sistema ternário teria que ser avaliado para se obter a faixa de composição de um QC ainda não conhecido e o número total de ligas que deveriam ser fabricadas e caracterizadas seria em

torno de 490. Já para os sistemas quaternários, supondo-se da mesma forma que a porcentagem de Al dessas fases estaria entre 60 e 75 %, aproximadamente 4,84% do espaço quaternário teria que ser avaliado. Dessa forma, em torno de 7260 composições de liga teriam que ser fabricadas e caracterizadas.

Com uma estimativa otimista, pode-se supor que em média, uma composição de liga pode ser fabricada e caracterizada por dia (levando-se em conta que a amostra teria que ser fundida e analisada pelo menos por DRX e EDX). Dessa forma, para sistemas ternários, aproximadamente 1 ano seria necessário para ter uma completa descrição da composição de uma possível fase quasicristalina e das fases que se formam adjacientemente. O cenário é ainda mais extremo para ligas quaternárias onde uma completa caracterização de fases em regiões onde QC's podem se formar levaria quase 20 anos.

Esse foi um dos fatos que impulsionaram o desenvolvimento de técnicas de fabricação e caracterização sofisticadas que aplicam uma estratégia combinatória para a descoberta de novos materiais com estrutura e/ou propriedades desejadas [90-96]. Um dos possíveis métodos de se fabricar várias composições diferentes de liga ao mesmo tempo é produzindo uma amostra com um gradiente de composição. Isso é possível usando-se um sistema de *magnetron co-sputtering*. Esse processo de fabricação, de deposição física por vapor, e seus componentes serão referidos nesta tese sem tradução.

A figura 2.15 mostra esquematicamente como o gradiente de composição pode ser produzido em um substrato através dessa técnica de fabricação. Dois ou mais alvos (material a ser depositado) são posicionados abaixo do substrato, usualmente um *wafer* (substrato/bolacha) de Si e então são depositados nesse substrato. Uma máscara física pode ser colocada na superfície do substrato de Si para se produzir filmes separados. As amostras fabricadas com gradiente composicional são geralmente chamadas de bibliotecas composicionais. A configuração geométrica dos alvos e suas respectivas taxas de deposição vão definir como o gradiente de composição irá variar no *wafer*. Nesse processo, o substrato não rotaciona durante a

deposição, justamente para se fabricar uma amostra com gradiente de composição.

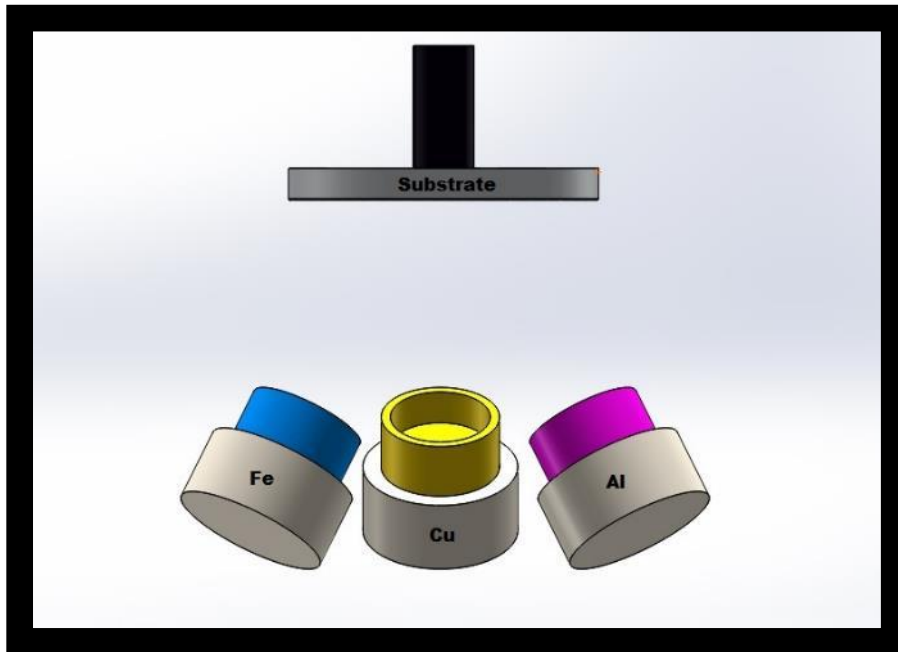


Figura 2.15 Esquematização da configuração geométrica utilizada na fabricação de uma biblioteca composicional do sistema Al-Cu-Fe.

A técnica de *sputtering* (vaporização) usa um material como alvo chamado de cátodo e um substrato onde o material (do alvo) será depositado e que fica em contato com o ânodo da câmara de *sputtering*. Uma voltagem é aplicada entre o alvo e o substrato. Então um gás inerte é inserido na câmara onde um plasma do gás ionizado será formado. As partículas ionizadas são aceleradas em direção à superfície do alvo, colidindo-se com ele com uma elevada energia resultando na remoção de átomos da superfície do alvo. Esse processo também resulta na emissão de elétrons secundários da superfície do alvo e esses elétrons interagem com o gás, ionizando-o, e assim ajudando a manter o plasma. Alguns dos átomos removidos podem condensar no substrato que fica dentro da região do plasma [97], fabricando assim um filme do material do alvo no substrato utilizado.

O processo de *sputtering* é limitado por baixas taxas de deposição devido à baixa eficiência de ionização no plasma. O desenvolvimento da

técnica de *magnetron sputtering* teve uma grande contribuição para melhorar o processo de *sputtering*, aumentando sua eficiência de deposição. O uso apropriado de ímãs pode criar um campo magnético paralelo a superfície do alvo. Esse campo magnético pode aprisionar os elétrons secundários próximos da superfície aumentando a probabilidade de ionização do gás. Isso leva a um maior número de impactos de íons na superfície do material do alvo e por consequência, a taxa de deposição de átomos do substrato é mais efetiva. Além disso, o uso de ímãs também reduziu a pressão necessária no interior da câmara para que o plasma seja formado (de  $10^{-2}$  mbar para  $10^{-3}$  mbar), permitindo um melhor controle da atmosfera onde o processo de deposição ocorre. Os polos magnéticos são formados por um anel de ímãs no diâmetro externo de onde o alvo fica localizado e por um ímã central. A figura 2.16 mostra essa configuração dos ímãs para o sistema de *sputtering* utilizado pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Jan Schroers da Universidade de Yale, EUA.

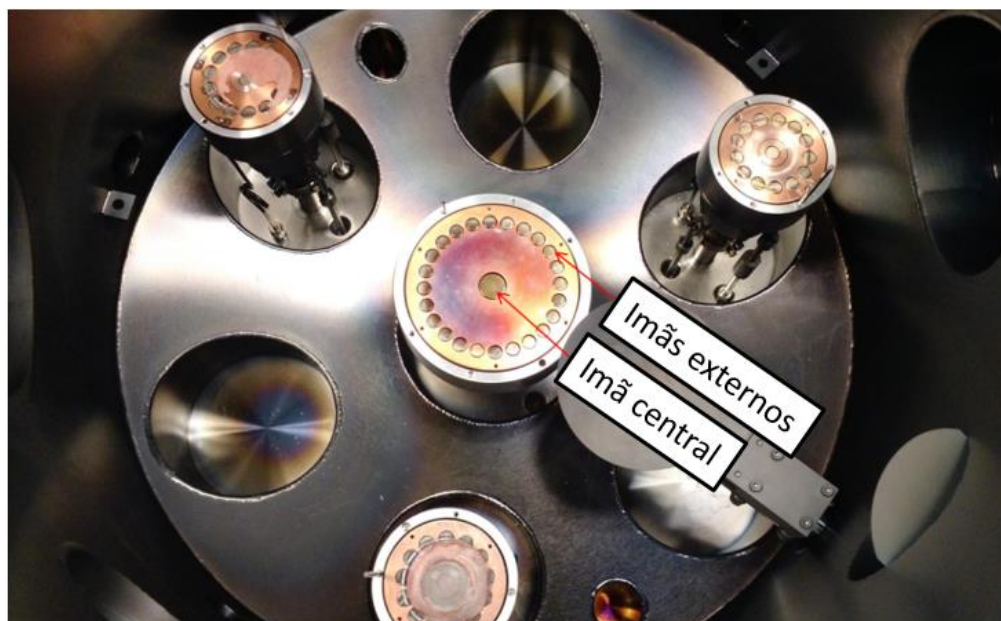


Figura 2.16 Exemplo de um sistema de *magnetron sputtering*.

O processo de *sputtering* é a primeira etapa que deve ser aplicada na estratégia combinatória para descoberta de novos materiais. Após a fabricação

das bibliotecas composicionais, técnicas automatizadas de DRX e EDX e com alta velocidade de aquisição de dados devem ser usadas para se obter informações básicas relativas à formação de fases e composição química das ligas fabricadas. Em geral, primeiro se faz a análise por EDX, utilizando-se um sistema automatizado que faz medidas em locais específicos no *wafer*, à escolha do operador do equipamento. O mesmo se aplica na aquisição de dados de DRX. A figura 2.17 mostra um exemplo de resultados de EDX e DRX obtidos em uma biblioteca composicional do sistema Au-Al-Cu fabricado utilizando-se a técnica de *magnetron co-sputtering* [91]. A faixa composicional que se obtém na biblioteca depende fortemente da composição química central, que é escolhida e calibrada durante o processo de fabricação da amostra.

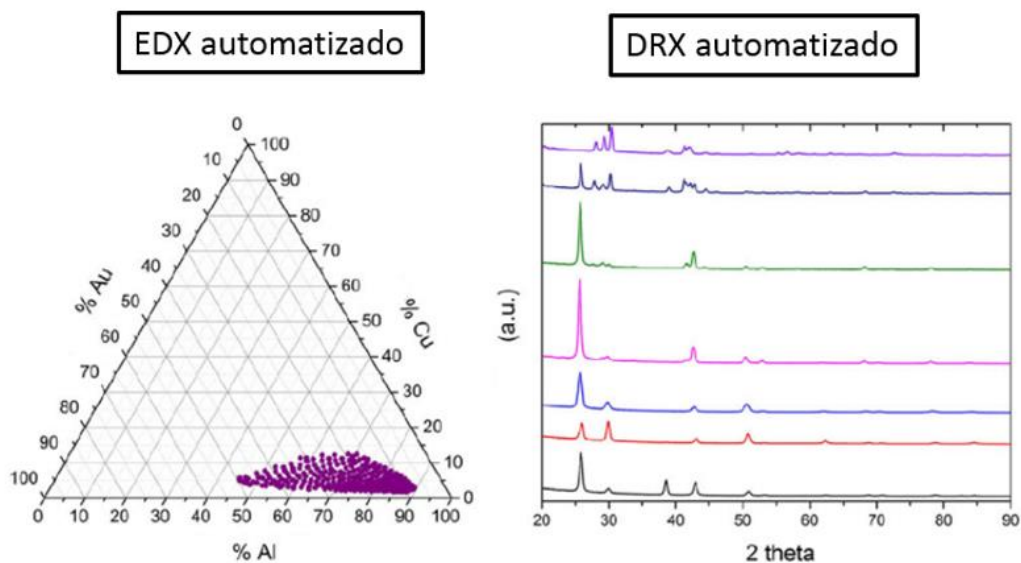


Figura 2.17 Exemplos de análises de EDX e DRX utilizada para o estudo de uma biblioteca composicional do sistema Au-Al-Cu. Figura adaptada da referência [91].

Esses são os procedimentos básicos utilizados em estudos que fazem o uso de estratégias combinatórias para desenvolvimento de novos materiais.

Entretanto, outros tipos de análises utilizando-se estratégias combinatórias podem ser utilizados a partir da biblioteca produzida. Por exemplo, os padrões de DRX podem ser usados para definir ligas com maior tendência de formação de fase amorfa. Além disso, estabilidade de fases pode ser avaliada se tratamentos térmicos forem aplicados nas bibliotecas composicionais e subsequentemente, a amostra for analisada novamente por DRX. A figura 2.18 mostra um exemplo de aplicação desse procedimento. Nesse caso, ligas do sistema Au-Cu-Si foram fabricadas por *co-sputtering* e a biblioteca foi reaquecida de modo que suas ligas se fundiram e então solidificaram em baixas taxas de resfriamento para replicar as condições de processamento que são aplicadas em amostras de dimensões maiores [95]. A evolução das fases foi caracterizada por DRX e por microscopia óptica.

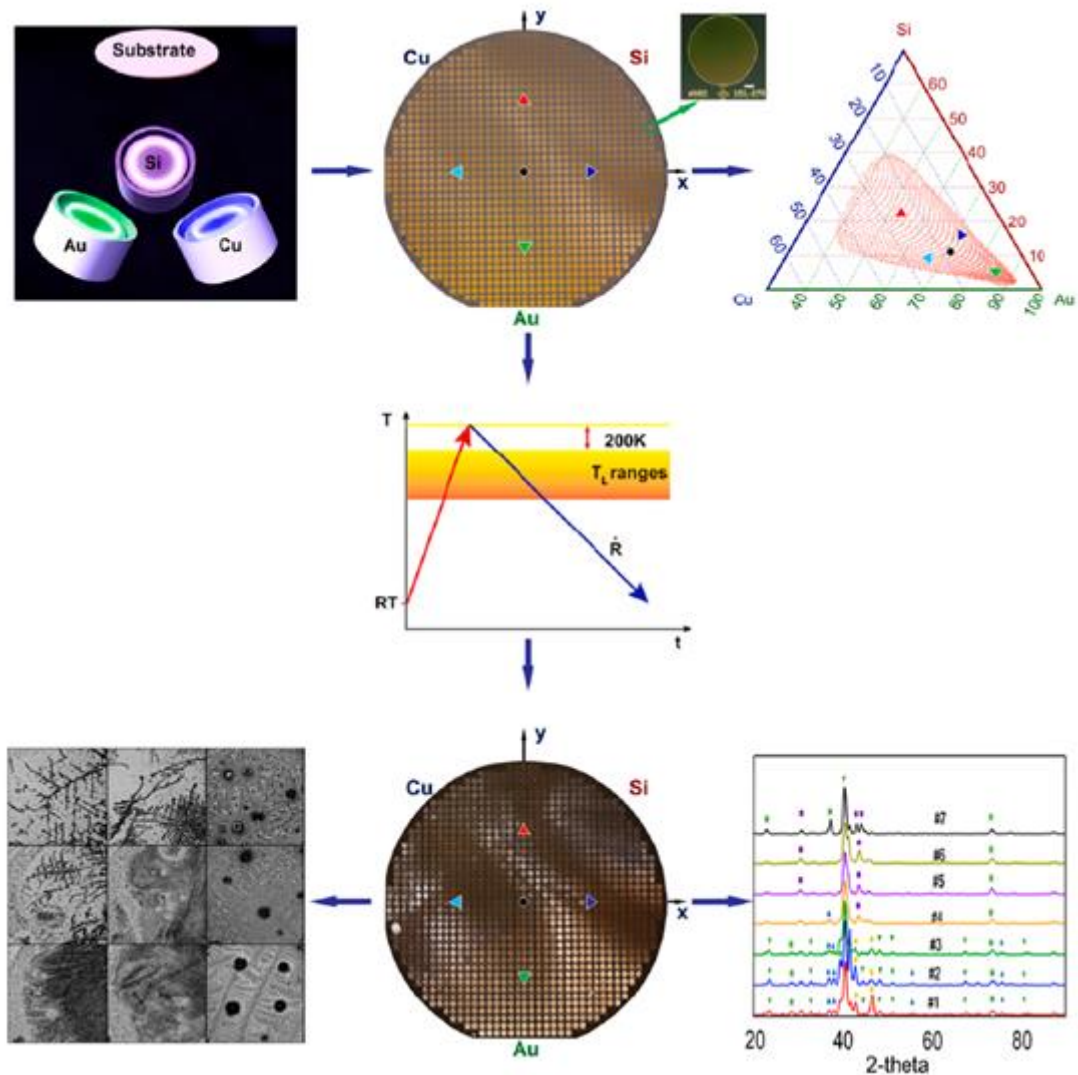


Figura 2.18 Exemplo de fabricação e caracterização de bibliotecas composicionais do sistema Au-Cu-Si para se obter informações a respeito da evolução de fases a partir do líquido de composições desse sistema. Figura adaptada da referência [95].

Outro estudo muito interessante que aplica estratégias combinatórias fez uma análise da propriedade de formabilidade termoplástica de ligas metálicas amorfas. Nesse estudo, aproximadamente 3000 composições do sistema Mg-Cu-Y foram avaliadas [90]. A figura 2.19 foi adaptada dessa referência. Nesse trabalho, os autores fabricaram bibliotecas composicionais e na sequência, através de ataques químicos na superfície oposta ao filme metálico, cavidades foram formadas onde então um gás pôde ser soprado diretamente no filme



metálico fabricado. Antes de o gás ser soprado, as ligas amorfas foram aquecidas acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde elas se comportam como um fluido e produzem as formas esféricas mostradas na figura 2.19. Esse trabalho permitiu selecionar as composições com melhores propriedades de formabilidade termoplástica dentre milhares de ligas.

O presente trabalho, inspirado pelo avanço tecnológico trazido pelos trabalhos citados anteriormente, buscou aplicar essa estratégia combinatória na descoberta de novas composições quasicristalinas. Com isso, o mapeamento de composições quasicristalinas em ligas multicomponentes se torna possível em uma escala de tempo muito menor do que a que seria necessária se apenas métodos metalúrgicos convencionais fossem aplicadas.

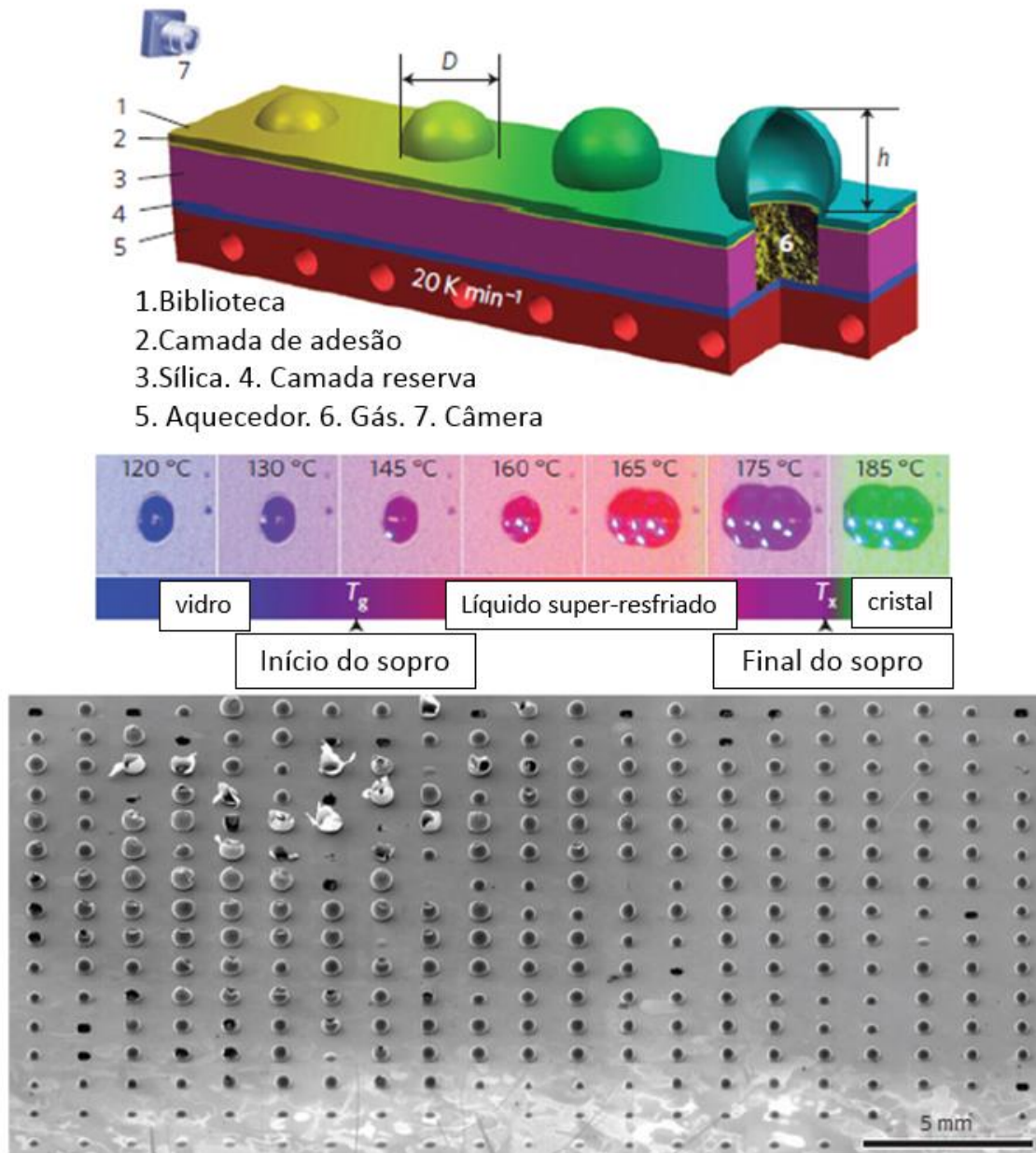


Figura 2.19 Avaliação da formabilidade termoplástica de ligas amorfas do sistema Mg-Cu-Y através da aplicação de estratégias combinatórias. Figura adaptada da referência [90].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Seleção de sistemas e ligas quasicristalinas

Como ponto de partida para o desenvolvimento de novas composições quasicristalinas, dois sistemas ternários conhecidos por formar QC's foram selecionados, Al-Cu-Fe e Al-Ni-Co. A partir de composições ternárias, um quarto elemento foi então adicionado de maneira a estudar seu efeito na formação da fase QC desses sistemas. Elementos como Cr, Ni e Cu foram escolhidos visando substituir parcialmente o elemento com menor resistência à corrosão dos sistemas ternários (Fe e Co). O principal objetivo foi o desenvolvimento de novas composições de fases quasicristalinas formadas em ligas quaternárias a base de alumínio.

As composições quaternárias foram escolhidas seguindo as equações 2.1 e 2.2 descritas anteriormente, que são relativas à lei de Hume-Rothery e o raio atômico médio da liga. A tabela 3.1 mostra as ligas que foram fabricadas no presente projeto juntamente com os valores de  $(e/a)$  e raio atômico médio. Esses foram calculados com valores de eletronegatividade e raio atômico retirados da referência [46].

Na tabela 3.1, o valor de  $(e/a)$  para a liga formadora de fase QC,  $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$  (%at.), é de 1,84. Dessa forma as ligas baseadas nesse ternário, mas com adição de Cr e Ni foram projetadas buscando-se manter o valor de  $(e/a)$  próximo de 1,84. O mesmo procedimento foi utilizado para as ligas baseadas na composição  $Al_{71}Ni_{20}Co_9$ . O raio atômico médio observado está dentro da faixa que é observado a formação de fases quasicristalinas para todas as amostras (entre 0,137 e 0,140 nm).

O estudo foi feito através da fabricação de lingotes em um forno de fusão a arco elétrico, que foram então refundidos por *melt-spinning* e em fundição em coquilha de cobre. A caracterização estrutural foi então realizada para definir as potenciais ligas e/ou potenciais sistemas que foram selecionados para fabricação de revestimentos e também para o estudo envolvendo estratégias combinatórias para descoberta de novas composições.

Tabela 3.1 - Ligas selecionadas e seus respectivos valores de VEN e raio atômico médio.

Liga (%at.)	(e/a)	Raio atômico médio (nm)
$Al_{65}Cu_{22.5}Fe_{12.5}$	1,84	0,137
$Al_{65}Cu_{22}Fe_{10}Cr_3$	1,76	0,137
$Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$	1,70	0,138
$Al_{64}Cu_{20}Fe_{13}Ni_3$	1,75	0,137
$Al_{63}Cu_{18}Fe_{10}Ni_9$	1,75	0,137
$Al_{71}Ni_{20}Co_9$	1,86	0,138
$Al_{72}Ni_{19}Co_7Cr_2$	1,84	0,138
$Al_{72}Ni_{20}Co_5Cr_3$	1,82	0,138
$Al_{71}Ni_{20}Co_7Cu_2$	1,91	0,138
$Al_{72}Ni_{20}Co_5Cu_5$	1,94	0,141

### 3.1.1 Fabricação de lingotes em forno a arco

Lingotes foram fabricados em um forno a arco do fabricante Edmund Bühler, localizado no Laboratório de Materiais Nanocristalinos do DEMa/UFSCar, em um cadinho de cobre refrigerado, em atmosfera de argônio. As amostras foram fabricadas através da fusão dos elementos da liga, com elevada pureza (>99,99%). Esses lingotes foram utilizados para fabricação de fitas por *melt-spinning* e para fabricação de chapas de 1 mm de espessura por fundição em coquilha de cobre. Além disso, a fabricação de lingotes em forno a arco foi também feita para estudo de algumas composições específicas do sistema Al-Cu-Fe-Cr para análise de estabilidade de fases após a realização de tratamentos térmicos. Essas composições foram definidas após a seleção inicial das ligas QC e do estudo de análise combinatória. Para essas amostras submetidas a tratamentos térmicos, as temperaturas de tratamento aplicadas

foram de 600 e 700 °C, em atmosfera de argônio. O tratamento térmico foi realizado em um forno da fabricante EDG, modelo 3000 – Vácuo. Uma amostra fabricada por fundição em forno a arco do sistema Al-Cu-Fe também foi submetida a tratamento térmico para estudo de estabilidade de fases (utilizando-se o mesmo forno de tratamentos térmicos).

### **3.1.2 Fabricação de ligas por *melt-spinning***

Os lingotes foram refundidos e submetidos ao processo de *melt-spinning*. Foi utilizado um equipamento do fabricante Edmund Bühler, localizado no Laboratório de Materiais Nanocristalinos do DEMa/UFSCar. As amostras foram fundidas em atmosfera de argônio, a velocidade de rotação da roda foi de 30 m/s para todas as amostras.

Nesse processo, taxas de resfriamento próximas a  $10^6$  °C/s podem ser atingidas. Este, foi utilizado para o estudo da microestrutura obtida quando taxas de resfriamento mais elevadas são aplicadas ao material, que em muitos casos favorece a formação de fases quasicristalinas e diminuem efeitos de segregação de elementos de liga, o que facilita estudar o efeito das diferentes composições nominais na formação de QC's. Todas as ligas da tabela 3.1 foram processadas por *melt-spinning*.

A figura 3.1 mostra um exemplo das amostras obtidas com as ligas processadas por *melt-spinning*. Como pode ser observada, a fragilidade das fases quasicristalinas e intermetálicas não permite a obtenção de fitas contínuas, sendo que as mesmas fraturam durante a sua solidificação.



Figura 3.1 - Amostra de fita metálica produzida por melt-spinning.

### 3.1.3 Fabricação de ligas por fusão em coquilha

Os lingotes das ligas ternárias ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$  e  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$ ) foram também refundidos e submetidos à solidificação em coquilha de cobre para a fabricação de chapas de 1 mm de espessura. Essas amostras foram fabricadas para se estudar o efeito de diferentes taxas de resfriamento (Forno a arco < Coquilha de cobre com 1 mm de espessura < *melt-spinning*). O equipamento utilizado foi um forno Discovery Plasma do fabricante EDG que faz a fusão da amostra utilizando um eletrodo de tungstênio (assim como na fabricação do lingote) e então uma diferença de pressão entre a câmara de fusão e o molde de cobre impulsiona o material para dentro do mesmo.

A taxa de resfriamento das amostras submetidas à fundição em coquilha de cobre pode ser calculada através da equação 3.1, abaixo [98].

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \frac{K \times (T_m - T_0)}{C \times R^2} \quad (3.1)$$

Onde “K” é a condutividade térmica (para metais fundidos está na faixa de  $0,1 \text{ W/cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). “C” é a capacidade calorífica (para metais fundidos está na faixa de  $4 \text{ J/cm}^3\cdot\text{K}^{-1}$ ).  $T_m$  e  $T_o$  são as temperaturas de fusão e temperatura ambiente respectivamente. “R” é a espessura da amostra em centímetros.

Com essa equação pode-se calcular a taxa de resfriamento que a amostra coquilhada será submetida. Para o caso da amostra em chapa de 1 mm de espessura, o cálculo da equação 3.1, leva a uma taxa de resfriamento na faixa de  $10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ . Essa faixa vale para todas as composições já que as temperaturas de fusão dessas ligas estão entre 1000 e 1100  $^\circ\text{C}$ . Para efeitos de comparação, o lingote fabricado inicialmente em forno a arco possui uma espessura de aproximadamente 8 mm e utilizando a equação 3.1 acima chega-se a um valor de taxa de resfriamento na casa de  $10^0 \text{ }^\circ\text{C/s}$ .

#### **3.1.4 Caracterização estrutural das ligas**

Os lingotes, fitas e chapas fabricadas foram caracterizados por DRX e MEV. Os difratômetros de raios-X utilizados foram um Rigaku Geiger-Flex e um Bruker D8 ADVANCE ambos utilizando radiação de Cu-K $\alpha$ . A preparação da amostra foi feita cominuindo-se as mesmas em um almofariz para obtenção de amostras em pó e evitar efeitos de textura advindos dos diferentes processos de fabricação. Os lingotes e as chapas também foram caracterizados por MEV utilizando-se dois microscópios eletrônicos de varredura: MEV modelo FEI Inspect S 50 e um Philips XL-30 FEG, ambos equipados com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDX). A preparação das amostras de MEV se deu através do embutimento em resina das mesmas, seguido de lixamento até grana 1200 e polimento em alumina 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram então recobertas com ouro e aterradas em um porta amostras para a análise por MEV.

A técnica de caracterização mais fundamental aplicada nessa etapa do trabalho foi a de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na maioria das vezes, só é possível confirmar se as fases presentes nessas ligas são quasicristalinas através do uso da técnica de difração de elétrons. Devido a

isso, a técnica de MET aliada a análise cristalográfica por difração de elétrons foi a mais utilizada no presente trabalho. Um MET FEI TECNAI G2 F20 200kV com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDX) e STEM (*scanning transmission electron microscopy*) foi utilizado nessas análises. As amostras fabricadas por *melt-spinning* foram extensivamente estudadas por MET devido à facilidade de obtenção de amostras com qualidade, isto é, com áreas de análises extensas. A figura 3.2 mostra um exemplo de amostra de *melt-spinning* preparada para análise de MET. A amostra foi submetida a um polimento iônico e subsequentemente foi colada em um suporte de cobre de 3 mm que é necessário para o uso do porta amostras do tipo “*double-tilt*”, que permite orientar a amostra para as análises de difração de elétrons.

As análises de DRX, MEV e MET foram todas realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, no DEMa/UFSCar. A interpretação das análises de difração de elétrons foi feita com o auxílio do software de cristalografia JEMS. Além disso, informações cristalográficas relativas às fases indexadas foram obtidas na base de dados ICSD FIZ Karlsruhe.

O estudo da formação de fases QC's nas ligas mostradas na tabela 3.1 permitiu selecionar os sistemas mais promissores para a continuidade do trabalho com a fabricação de revestimentos e a fabricação e caracterização de amostras utilizando estratégias combinatórias. O sistema que se mostrou mais promissor para a fabricação de fases QC's, isto é, que formou QC's mais facilmente e em uma maior faixa composicional foi o Al-Cu-Fe-Cr e por isso foi o escolhido para a continuidade do estudo. O sistema Al-Cu-Fe também continuou sendo estudado para efeitos de comparação. Entretanto, muitas informações de interesse científico foram adquiridas com o estudo das outras ligas e os resultados serão apresentados e discutidos no decorrer da tese.



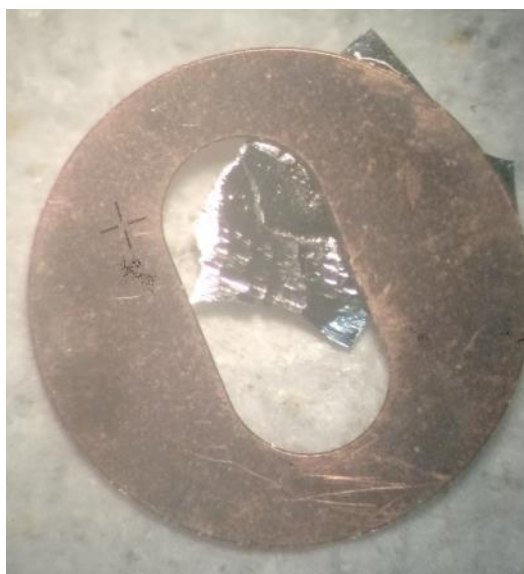


Figura 3.2 Amostra preparada para a análise de microscopia eletrônica de transmissão.

### **3.2 Aplicação de estratégias combinatórias nos sistemas formadores de fase quasicristalina selecionados**

Apesar das relações empíricas utilizadas para prever a formação de QC's, equações 2.1 e 2.2, a maior parte das pesquisas envolvendo busca por novas composições de fases quasicristalinas é baseada no método de tentativa e erro, o que é pouco eficiente e demanda grande quantidade de tempo. Diante disso, o uso do método de "*combinatorial material science approach*" é um modo muito eficiente de se descobrir novas composições de sistemas metálicos onde se observa a presença das fases quasicristalinas.

Como será visto no tópico de resultados e discussão, o sistema quaternário que mostrou maior tendência de formação dessa fase foi o sistema Al-Cu-Fe-Cr. Portanto, esse sistema foi o escolhido para ser fabricado e caracterizado pelo método combinatório. Além dele, o sistema Al-Cu-Fe foi também avaliado quanto à formação e estabilidade de fases, incluindo quasicristais. Esse estudo foi realizado durante o período de doutorado sanduíche do aluno na Universidade de Yale, nos EUA, sob orientação do Prof. Dr. Jan Schroers.

### 3.2.1 Bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe

A figura 3.3 mostra os alvos dos elementos (Al, Cu e Fe) utilizados no canto superior esquerdo da imagem onde o plasma gerado pelo processo de *sputtering* dos elementos pode ser visto. No canto superior direito da imagem um exemplo de amostra de biblioteca composicional. As amostras fabricadas pelo processo de *magnetron sputtering* podem estar sujeitas a taxas de resfriamento da ordem de até  $10^{10}$  °C/s.

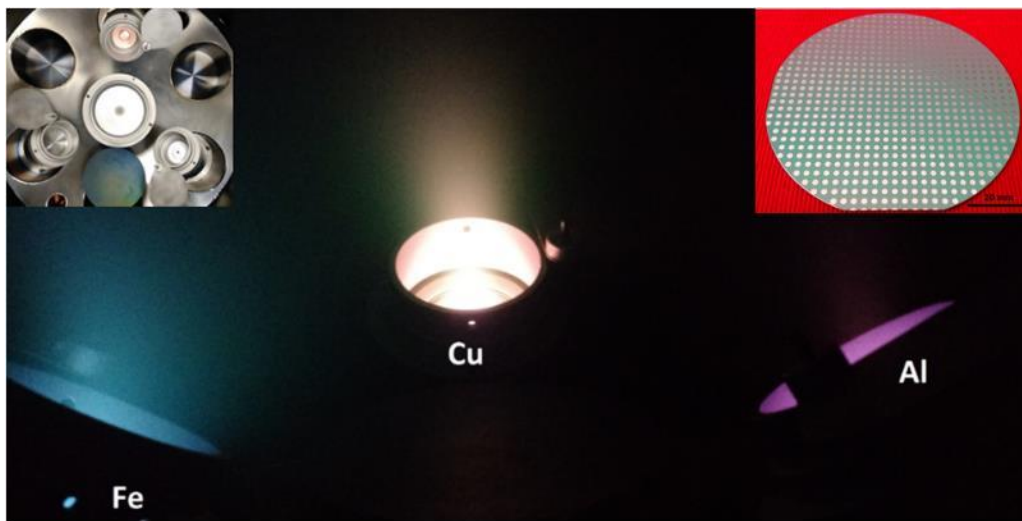


Figura 3.3 Processo de *sputtering* da biblioteca composicional do Sistema Al-Cu-Fe. No canto superior esquerdo, os alvos dos elementos são mostrados. No canto superior direito a amostra de biblioteca composicional é mostrada.

O sistema de *sputtering* utilizado é da fabricante AJA International, modelo ATC 2200. Nesse sistema, a composição química do centro da amostra pode ser calibrada por um sensor no qual a taxa de deposição de cada alvo pode ser medida. Assim, é possível calcular a composição química central da amostra e o gradiente de composições vai variar em torno dessa composição central. A composição atômica prevista no centro da amostra utilizada para a fabricação das bibliotecas Al-Cu-Fe foi de  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ , que está dentro da região de formação de fase quasicristalina desse sistema [3]. A taxa de deposição calculada para se definir a composição química central também foi usada para se calcular o tempo necessário para se atingir uma espessura de

filme de 500 nm, utilizada para a fabricação dos filmes nesse trabalho. O substrato utilizado em todas as amostras foi de Si com uma camada de óxido SiO<sub>2</sub> de 1 µm de espessura na superfície. Essa camada de óxido foi utilizada para se evitar difusão de Si para o filme Al-Cu-Fe durante os tratamentos térmicos que foram realizados posteriormente. Uma máscara metálica foi colocada na superfície do *wafer* para se fabricar filmes separados um do outro como pode ser visto na figura 3.3. A tabela 3.2 mostra os parâmetros do processo de deposição utilizados na fabricação dessas amostras.

Tabela 3.2 – Parâmetros de fabricação das bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe.

Nome da amostra	AlCuFe_QC
Composição central prevista (%at.)	Al <sub>62,5</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12,5</sub>
Substrato	Si – com camada de SiO <sub>2</sub>
Vácuo inicial	1.4x10 <sup>-7</sup> Torr
Pressão de argônio	5.8 mTorr
Distância entre substrato e target	67 mm
Gun#1 elemento : Potência	- : -
Gun#2 elemento : Potência	Al : 120 W
Gun#3 elemento : Potência	Fe : 12 W
Gun#4 elemento : Potência	Cu : 8W
Taxa de deposição	2.96 nm/min
Tempo de deposição	2h49min
Espessura final	500 nm

As amostras fabricadas foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para se estudar o desenvolvimento e estabilidade das fases formadas nesse sistema. Tratamentos térmicos a 400 °C, 520 °C e 600 °C por 1h (uma hora), 1 (uma hora) e 2h (duas horas), respectivamente foram realizados em um forno tubular de sílica do fabricante Across International, modelo TF 1600. A pressão base no tubo foi de 50 mTorr e os tratamentos térmicos foram realizados sob fluxo de argônio.

A figura 3.4 mostra o processo de fabricação das amostras: Fig. 3.4 a) mostra uma esquematização da disposição dos alvos e do substrato de Si utilizados no processo de deposição dos filmes que podem ser vistos na Fig.

3.4 b). Nesta figura pode-se ver o efeito da utilização da máscara metálica na superfície do substrato. (Cada uma das circunferências é uma liga com composição diferente e a variação composicional dessa amostra é mostrada na Fig. 3.4 c). As dimensões dessas circunferências são de 1,8 mm de diâmetro. A figura 3.4 d) mostra uma esquematização dos tratamentos térmicos realizados nas amostras.

As amostras foram nomeadas com o prefixo AlCuFe\_QC. Esse título diz respeito à biblioteca composicional inteira. No caso das amostras tratadas termicamente, a temperatura de tratamento térmico foi adicionada a frente do nome (ex: AlCuFe\_QC400 diz respeito a biblioteca composicional tratada termicamente a 400 °C).

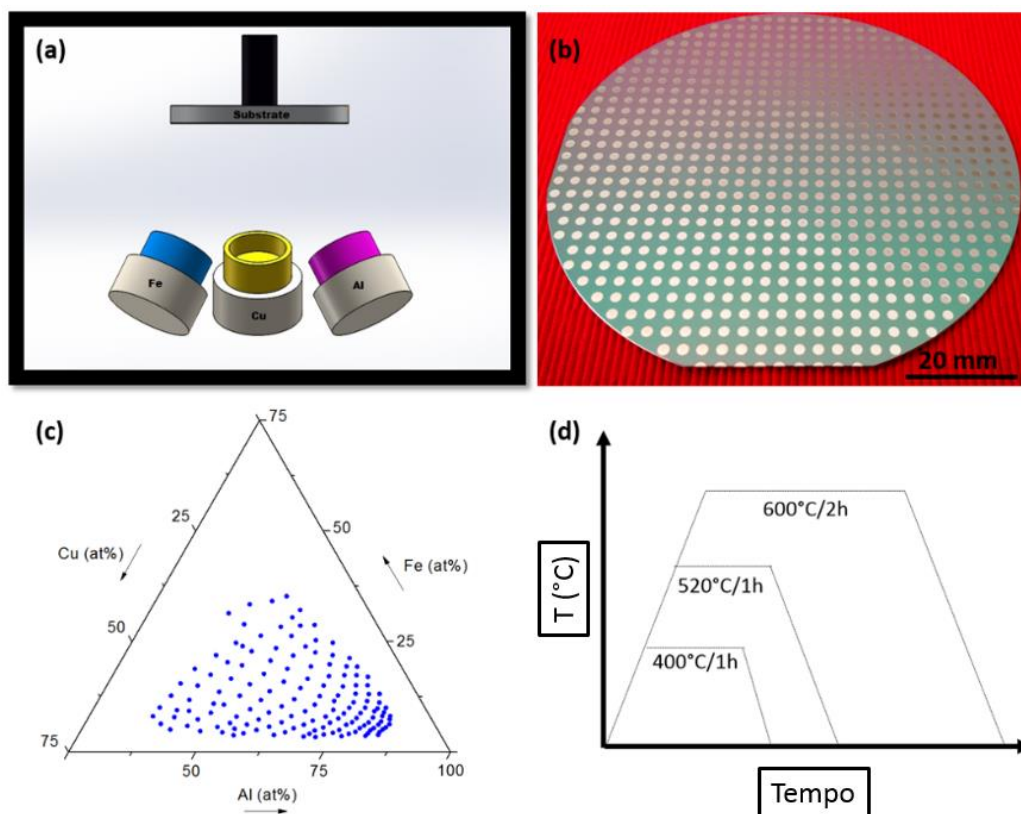


Figura 3.4 (a) Esquema do processo de *sputtering* utilizado para a fabricação das bibliotecas AlCuFe\_QC. (b) Biblioteca composicional do sistema Al-Cu-Fe. (c) Perfil do gradiente de composições obtido para essa amostra. (d) Esquematização dos tratamentos térmicos aplicados nas amostras.

### 3.2.2 Bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe-Cr

Os mesmos procedimentos utilizados na fabricação das bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe foram utilizados na fabricação das bibliotecas do sistema Al-Cu-Fe-Cr. Entretanto, nesse caso, 4 alvos de elementos foram utilizados. Um desses alvos foi posicionado no centro, paralelo a superfície do substrato de Si. Esse alvo central resulta em uma composição aproximadamente constante de seu elemento por toda a biblioteca. A figura 3.5 mostra como a configuração dos alvos foi utilizada na fabricação das amostras do sistema Al-Cu-Fe-Cr onde Al foi utilizado como alvo central. Três bibliotecas composicionais foram fabricadas com porcentagens de Al de 60, 65 e 70 % respectivamente. Esses valores foram escolhidos pois as fases quasicristalinas usualmente se formam dentre essas porcentagens de Al. As composições centrais das amostras e os parâmetros de deposição utilizados estão apresentados na tabela 3.3.

As amostras do sistema Al-Cu-Fe-Cr foram nomeadas de acordo com a porcentagem de Al e serão referidas como Al60CuFeCr5, Al65CuFeCr5 e Al70CuFeCr5 respectivamente.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 600 °C por 2 horas, utilizando-se as mesmas condições de vácuo e fluxo de argônio aplicados nos tratamentos térmicos das amostras Al-Cu-Fe. Essa temperatura de 600 °C foi escolhida para ser aplicada nas amostras quaternárias, pois foi a temperatura na qual a fase quasicristalina foi identificada nas bibliotecas ternárias.

Duas composições de liga baseadas nos resultados obtidos no estudo das bibliotecas Al-Cu-Fe-Cr foram fabricadas por fusão em forno a arco para validar os resultados obtidos pelo método combinatório. As amostras foram também tratadas termicamente a 600 °C e 700 °C, sendo que essa última temperatura foi apenas utilizada em uma das amostras para acelerar o processo de transformação de fase. Essas composições serão especificadas durante a apresentação e discussão dos resultados.

Tabela 3.3 – Parâmetros de deposição utilizados na fabricação das bibliotecas composicionais do sistema Al-Cu-Fe-Cr.

Nome da amostra	Al60CuFeCr5 : Al65CuFeCr5 : Al70CuFeCr5
Composição central prevista (%at.)	Al <sub>60</sub> Cu <sub>22,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> Cr <sub>5</sub> : Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>10</sub> Cr <sub>5</sub> : Al <sub>70</sub> Cu <sub>17</sub> Fe <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
Substrato	Si – com camada de SiO <sub>2</sub>
Vácuo inicial (Torr)	1.1x10 <sup>-7</sup> : 9.0x10 <sup>-8</sup> : 8.5x10 <sup>-8</sup>
Pressão de argônio (mTorr)	5.8 : 5.8 : 5.8
Distância entre substrato e target (mm)	67 : 67 : 67
Gun#1 Al - Potência (W)	92 : 103 : 109
Gun#2 Cr - Potência (W)	24 : 23 : 24
Gun#3 Fe - Potência (W)	49 : 39 : 33
Gun#4 Cu - Potência (W)	17 : 14 : 12
Taxa de deposição (nm/min)	8.9 : 9.0 : 9.2
Tempo de deposição	0h55min : 0h55min : 0h54min
Espessura final (nm)	500 : 500 : 500

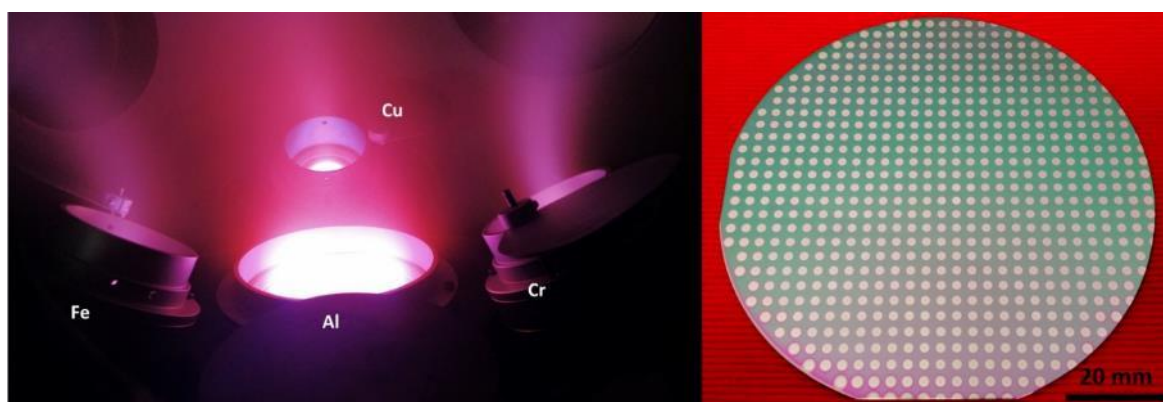


Figura 3.5 À esquerda, plasma gerado na fabricação das amostras do sistema Al-Cu-Fe-Cr. À direita uma das bibliotecas Al-Cu-Fe-Cr.

### 3.2.3 Caracterização das bibliotecas composicionais

A primeira etapa de caracterização das bibliotecas composicionais dos dois sistemas estudados foi à análise da composição química dos filmes individuais obtidos (filmes de 1,8 mm de diâmetro e 500 nm de espessura, assim como mostrado nas figuras 3.4 e 3.5). Essa análise foi feita utilizando-se

um EDX automatizado da fabricante Oxford Instruments, modelo X-max detector, acoplado a um MEV Zeiss Sigma VP. O EDX automatizado permite que o operador escolha quais amostras dentro do *wafer* serão analisadas. Neste trabalho, as medidas de EDX foram realizadas a cada 6,6 mm nas coordenadas “x” e “y”, usando o *wafer* de Si como referência para essas coordenadas (veja figura 3.6). Todas as amostras fabricadas foram caracterizadas por EDX anteriormente a qualquer tratamento térmico realizado.

Para as amostras do sistema Al-Cu-Fe a caracterização por DRX foi realizada no estado “como depositado” e após os tratamentos térmicos. Já para as amostras do sistema Al-Cu-Fe-Cr as análises de DRX foram realizadas apenas após o tratamento térmico. As análises de DRX foram realizadas por um DRX automatizado do fabricante Rigaku, modelo Smartlab, utilizando radiação Cu K $\alpha$ . Da mesma forma que para as análises de EDX, os padrões de DRX foram adquiridos a cada 6,6 mm nas coordenadas “x” e “y” do *wafer*. As mesmas amostras dentro *wafer* que foram analisadas por EDX foram também analisadas por DRX. A figura 3.6 mostra os pontos (amostras) dentro do *wafer* que foram analisadas por DRX e EDX e também mostra a posição relativa onde os alvos estavam posicionados durante o processo de deposição. Aproximadamente 150 composições diferentes foram analisadas em cada *wafer* produzido. Para o sistema Al-Cu-Fe, 4 estados diferentes foram avaliados (“como depositado” e tratado termicamente a 400, 520 e 600 °C) resultando em um total de 588 padrões de difração analisados. Já para o sistema Al-Cu-Fe-Cr, 3 bibliotecas foram fabricadas resultando em um total de 441 ligas caracterizadas. Dessa forma, mais de 1000 amostras foram caracterizadas por DRX. Diante do grande número de dados para serem interpretados, as indexações foram realizadas usando o método chamado de “*cluster analysis*”, assim como feito na referência [95].

Uma das amostras da biblioteca do sistema Al-Cu-Fe foi analisada por MET, com um microscópio eletrônico de transmissão do fabricante FEI, modelo Tecnai Osiris, operando a 200 kV. A amostra foi preparada pela técnica de *Focused Ion Beam* (FIB), que permitiu a remoção de uma amostra específica

do *wafer* para a análise por MET. Um MEV da fabricante FEI, modelo Helios Nanolab 660 foi utilizado para a preparação da amostra.

A figura 3.7 resume a estratégia combinatória usada para a determinação de formação e estabilidade de fases no sistema Al-Cu-Fe. Para o sistema Al-Cu-Fe-Cr o processo foi o mesmo, a única diferença sendo que apenas uma temperatura de tratamento térmico foi aplicada.

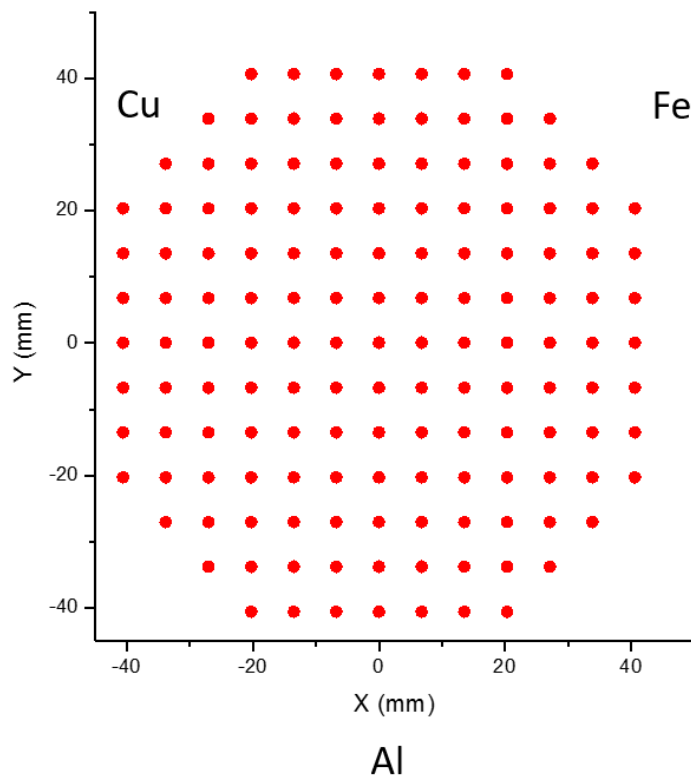


Figura 3.6 Esquematização da posição das amostras (dentro do *wafer*) analisadas por DRX e EDX nas bibliotecas do sistema Al-Cu-Fe-Cr.



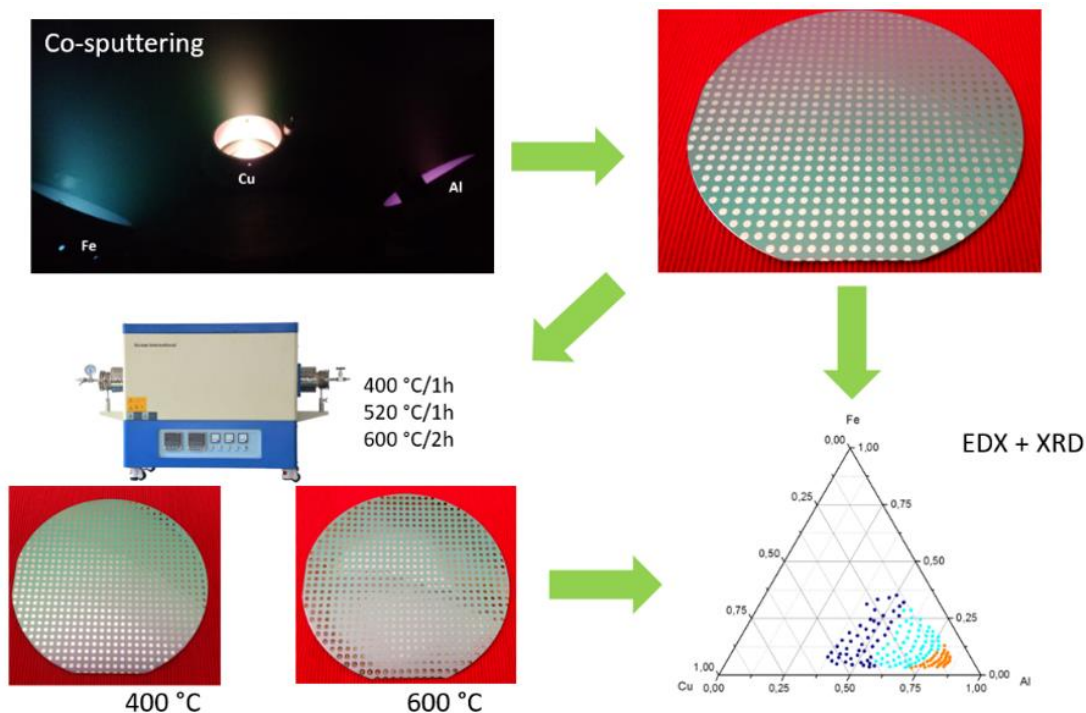


Figura 3.7 Resumo da estratégia combinatória aplicada para obtenção de informações sobre formação e estabilidade de fases no sistema Al-Cu-Fe.

### 3.3 Fabricação de revestimentos de ligas selecionadas

Como proposta de aplicação tecnológica das ligas quasicristalinas, revestimentos de composições formadoras de QC, foram fabricados e caracterizados. Uma liga que apresentou microestrutura interessante, descoberta no desenvolvimento do presente trabalho, pertence ao sistema Al-Cu-Fe-Cr, com composição química  $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$  e, portanto, foi selecionada para ser fabricada como revestimento. Além dessa composição, uma liga do sistema Al-Cu-Fe, com composição  $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ , foi também fabricada como revestimento. A liga ternária foi escolhida para ser utilizada como comparação com a composição quaternária.

A fabricação dos revestimentos se deu primeiramente pela fabricação de pós metálicos por atomização e na sequência esses pós foram aspergidos pelo processo de HVOF. Os detalhes dos procedimentos de fabricação encontram-se a seguir.

### 3.3.1 Atomização de ligas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr

Para a fabricação dos revestimentos foi necessário a obtenção do material em pó a ser aspergido. As composições selecionadas ( $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  e  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ ) foram atomizadas no equipamento de conformação por spray localizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. Um total de duas atomizações para cada liga foi realizada para se obter a quantidade de material suficiente, na faixa granulométrica de 20 a 53  $\mu\text{m}$ , para o processo de HVOF. O processo de atomização permite se obter taxas de resfriamento de até  $10^4$   $^\circ\text{C}/\text{s}$  enquanto que o material aspergido por HVOF é resfriado com taxas próximas de  $10^5$   $^\circ\text{C}/\text{s}$ .

Cargas iniciais de 3 kg de elementos com pureza comercial foram fundidas em atmosfera ambiente, com proteção de argônio. O material fundido foi aquecido até em torno de 100  $^\circ\text{C}$  acima de sua temperatura de fusão, homogeneizado por agitação e então atomizado utilizando-se nitrogênio com pressão inicial de 10 bar e um bocal de atomização de 4 mm. Apesar da pressão inicial de gás ser 10 bar, isso não significa que a pressão de atomização tem o mesmo valor. Devido às configurações do equipamento utilizado, existe uma variação na pressão de atomização, que pôde ser verificada durante os processos de fabricação. A figura 3.8 mostra os gráficos de pressões reais durante os processos das duas atomizações de cada liga: Al-Cu-Fe (AlCuFe atm1 e atm2) e Al-Cu-Fe-Cr (AlCuFeCr atm1 e 2). Como pode ser observado, existe uma variação de pressão entre as 4 atomizações e isso se reflete na granulometria obtida.

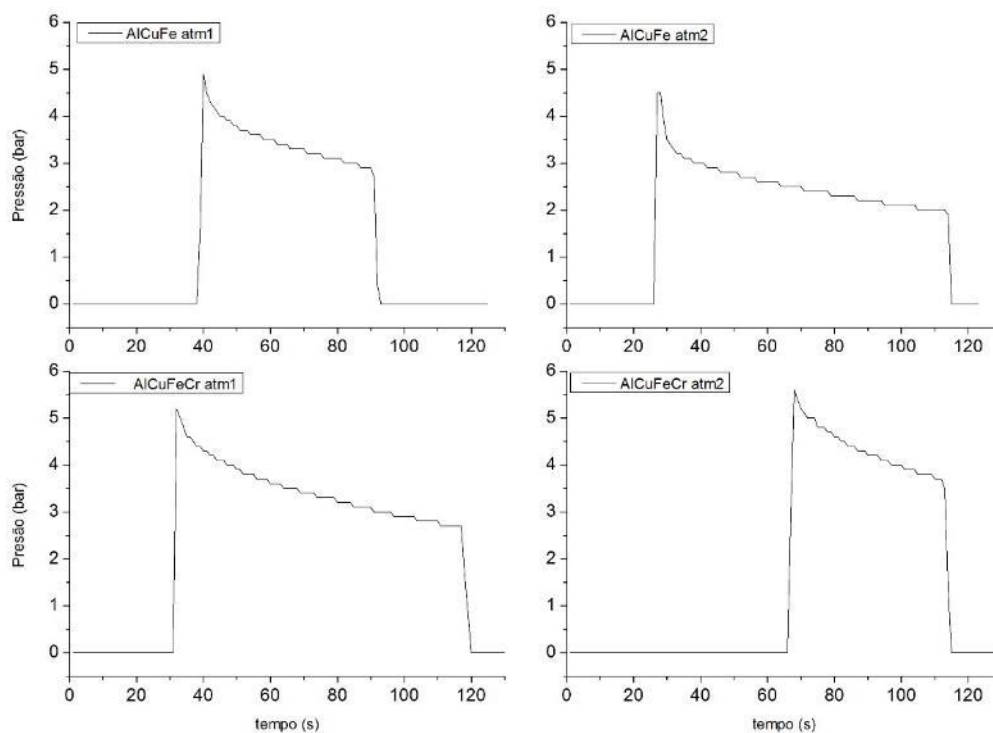


Figura 3.8 Gráficos das pressões reais durante o processo de atomização das ligas Al-Cu-Fe (atomizações 1 e 2) e Al-Cu-Fe-Cr (atomizações 1 e 2).

Os pós atomizados foram então separados por peneiramento, através de um conjunto de peneiras variando de 20 a 500  $\mu\text{m}$  de abertura foram utilizadas. As amostras foram peneiradas em bateladas de 500 g, com um tempo de 10 minutos de peneiramento seguido de limpeza das peneiras mais finas com uso de ultrassom.

A figura 3.9 mostra a distribuição de tamanho de partícula obtida para cada uma das atomizações (AlCuFe atm1, AlCuFe atm2, AlCuFeCr atm1 e AlCuFeCr atm2). Além disso, as médias das pressões reais durante as atomizações também são mostradas. Nota-se que nas atomizações AlCuFe atm1 e AlCuFeCr atm2, as pressões médias foram as mesmas (3,4 bar) e para ambas as atomizações, a faixa granulométrica de 20 a 53  $\mu\text{m}$ , foi a mesma (em torno de 200 g). A atomização AlCuFe atm2 teve uma pressão média de

atomização inferior, de 2,5 bar, e nessa obteve-se um total de 176 g da faixa granulométrica 20 a 53  $\mu\text{m}$ . Por fim, a atomização AlCuFeCr atm1 teve pressão média de atomização de 4,2 bar e 156 g da faixa granulométrica 20 a 53  $\mu\text{m}$  foram obtidos. Com isso, existe um indicativo de que pressões médias próximas a 3,4 bar trazem maiores rendimentos para a faixa desejada, no equipamento utilizado.

A faixa granulométrica de 20 a 53  $\mu\text{m}$  foi então separada para ser aspergida pelo processo de HVOF para a fabricação dos revestimentos.

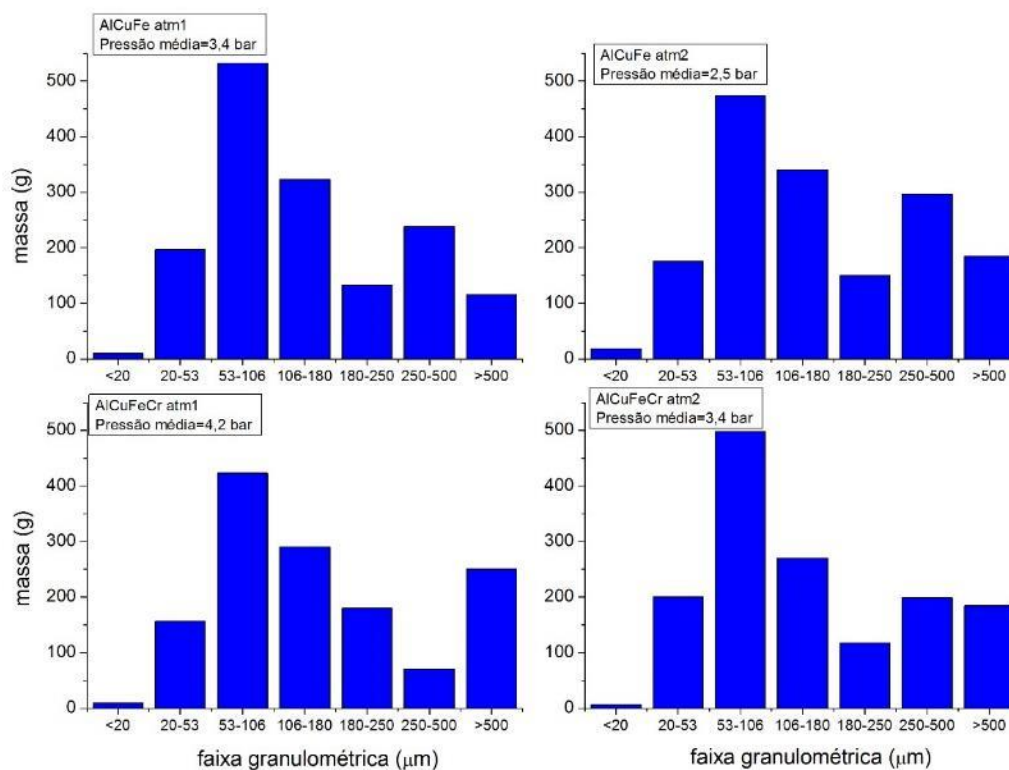


Figura 3.9 Distribuição de tamanho de partícula obtida para cada uma das atomizações (AlCuFe atm1, AlCuFe atm2, AlCuFeCr atm1 e AlCuFeCr atm2).

As pressões médias de atomização também são mostradas.

### 3.3.2 Aspersão térmica por HVOF

Os revestimentos foram fabricados em colaboração com o Dr. Robert Schulz, da empresa Hydro-Quebec, no Canadá. O substrato escolhido foi um

aço inoxidável ferrítico AISI 444, cedido pelo Dr. Schulz. A razão da escolha desse substrato é devido à alta resistência do mesmo em meio ácido. Como futuros ensaios de corrosão são planejados para serem feitos nessas amostras em ambiente ácido e pelo fato de que existe uma porosidade inerente ao revestimento, o uso do aço 444 permitirá que a análise das propriedades de corrosão do revestimento seja realizada sem interferência do substrato. Os substratos foram preparados para o processo de HVOF utilizando-se jateamento de areia seguido de limpeza superficial com álcool.

A fabricação dos revestimentos foi realizada utilizando-se um equipamento HVOF da fabricante Praxair, modelo JP8000. A tabela 3.4 mostra os parâmetros de processo utilizados na fabricação dos revestimentos. Espessuras variando de 224 a 257  $\mu\text{m}$  foram obtidos para as amostras fabricadas. A figura 3.10 mostra uma foto da amostra de revestimento obtida após a aspersão do pó metálico no substrato de aço.

Parte dos revestimentos foi submetida a tratamentos térmicos para estudo da estabilidade e transformação de fases. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas foram de 600 e 700  $^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram tratadas por 1h em atmosfera de vácuo.

Tabela 3.4 Parâmetros de processo utilizados para a fabricação dos revestimentos por HVOF.

Parâmetros de processo HVOF	
Substrato	AISI 444
Faixa granulométrica	20 a 53 $\mu\text{m}$
Fluxo de oxigênio	566 slpm
Fluxo de querosene	22,7 l/h
Gás transportador	Argônio
Velocidade da tocha	375 mm/s
Espaçamento entre corridas	10 mm
Distância de aspersão	38,1 cm
Número de passes	10
Espessura dos revestimentos	224 a 257 $\mu\text{m}$

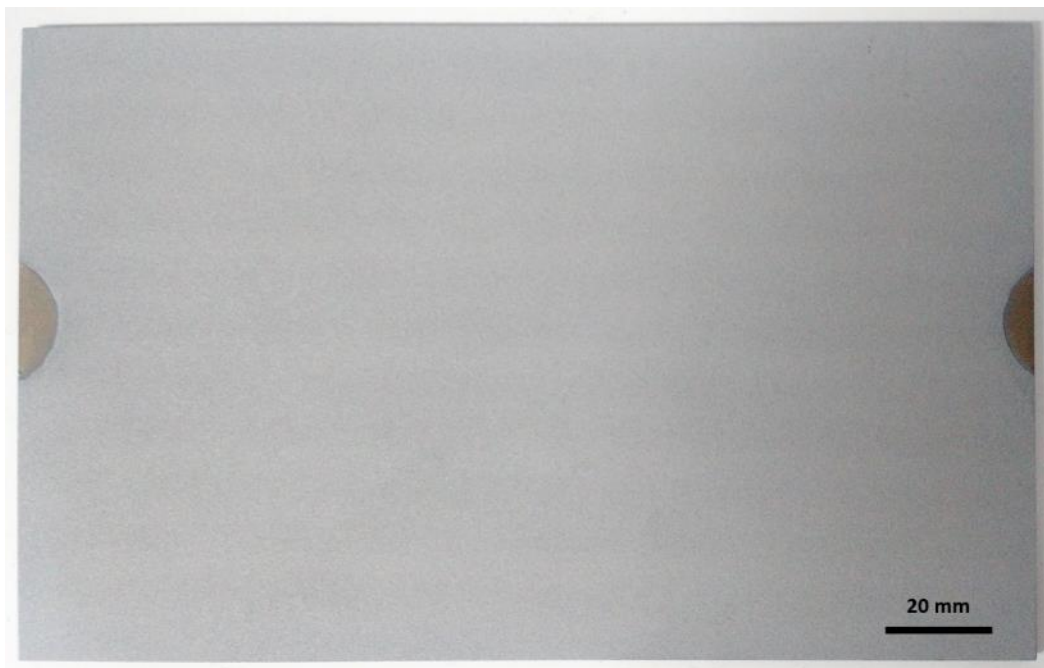


Figura 3.10 Revestimento obtido pela aspersão por HVOF da liga  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ .

### 3.3.3 Caracterização microestrutural dos pós-atomizados e dos revestimentos

Os pós atomizados, com granulometria de 20 a 53  $\mu\text{m}$ , foram caracterizados por DRX, MEV e MET (para a liga  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ ). Os difratômetros de raios-X utilizados foram um Rigaku Geiger-Flex e um Bruker D8 ADVANCE ambos utilizando radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$ . As análises de MEV foram realizadas em um MEV Philips XL-30 FEG, equipado com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDX). Para a análise da morfologia, as amostras em pó foram coladas em fita carbono e na sequência analisadas por MEV. Para a análise microestrutural, as amostras foram embutidas e então lixadas até grana 1200 seguido de polimento em alumina 1  $\mu\text{m}$ . As amostras polidas foram então recobertas com ouro e aterradas em um porta-amostra metálico para serem analisadas no MEV. A amostra da liga  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  foi também analisada por MET em um FEI TECNAI G2 F20 200kV com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDX). A preparação da amostra se

deu através da cominuição do pó em um almofariz seguido da dispersão desse pó em metanol seguido de gotejamento em uma grade de cobre com filme de carbono. A densidade das ligas também foi medida pela técnica de picnometria, utilizando um equipamento do fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330.

Os revestimentos no estado “como fabricado” e tratados termicamente foram analisados por DRX e MEV, utilizando-se um DRX Bruker D8 ADVANCE com radiação de Cu-K $\alpha$  e um MEV Philips XL-30 FEG respectivamente. As análises de DRX foram realizadas nas superfícies dos revestimentos, que foram preparadas previamente através de lixamento até grana 1200. As análises de MEV foram realizadas na seção transversal das amostras. A preparação das amostras se deu através do embutimento das amostras seguido de lixamento até grana 1200 e polimento em alumina 1  $\mu\text{m}$ . As imagens obtidas por MEV foram utilizadas para a quantificação da porosidade do material por análises de imagem utilizando-se o software *ImageJ*. Para cada amostra 10 imagens foram analisadas e a média de porosidade foi obtida.

### **3.3.4 Caracterização tribológica dos revestimentos**

Os revestimentos tiveram suas propriedades superficiais caracterizadas por microdureza Vickers, ângulo de molhamento por água e ensaio de desgaste do tipo pino sobre disco.

As análises de microdureza foram realizadas em um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST, utilizando carga de 100 g e tempo de indentação de 15 s. Já as análises de ângulo de molhamento foram realizadas em um goniômetro Krüss DSHAT HTM Reetz, utilizando-se água destilada em temperatura ambiente. As amostras foram preparadas da mesma forma que para as análises de MEV.

Para fins de comparação, além dos revestimentos, amostras volumosas de ligas do sistema Al-Cu-Fe-Cr e amostras do substrato de aço AISI 444 também foram avaliadas por microdureza e ângulo de molhamento.

As análises de pino sobre disco foram realizadas em um equipamento da fabricante Plint and Partners LTDA, modelo TE 67 COMPENDX. A figura 3.11 mostra esquematicamente o ensaio de pino sobre disco. No presente trabalho os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM G99-17. Discos com 75 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foram usinados por eletroerosão para a obtenção das amostras. O material utilizado como pino nos ensaios foi alumina (pureza 99%), com formato esférico e 2,7 mm de raio.

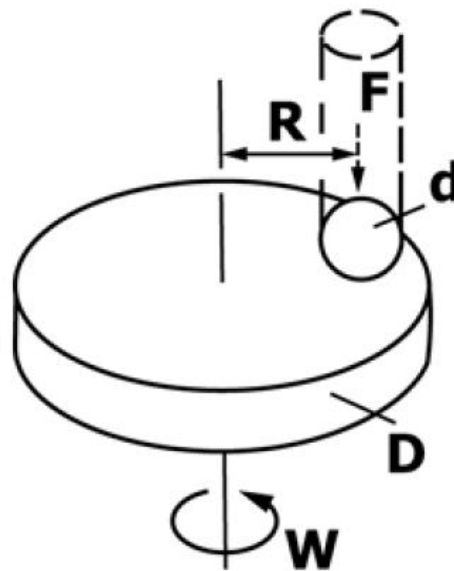


Figura 3.11 Esquematização do ensaio de pino sobre disco. R = raio de ensaio, F = força aplicada no ensaio, d = diâmetro da esfera (contra corpo), D = diâmetro do disco e W = velocidade de ensaio. Imagem retirada da norma ASTM G99-17.

Duas configurações de ensaio foram utilizadas: a primeira com carga de 10 N, raio médio da pista (região de desgaste) de 13 mm e velocidade de ensaio de 0,1 m/s e a segunda também com carga de 10 N, mas com raio médio da pista de 20 mm e velocidade de 0,2 m/s. Os ensaios foram realizados por uma extensão de 1000 m.

A perda volumétrica foi medida através de perdas de massa utilizando a densidade para converter perda de massa em volume. Além das medidas de



perda volumétrica, curvas de coeficiente de atrito foram obtidas através do uso de uma célula de carga que permite medir a força contrária ao movimento do disco, decorrente da força de atrito entre o pino e o disco. Para fins de comparação, amostras do substrato de aço AISI 444 também foram avaliadas utilizando as mesmas configurações de ensaio.

Os pinos de alumina e as pistas de desgaste foram também analisados por MEV para o estudo de mecanismos de desgaste atuantes nas amostras. As análises foram realizadas em um MEV Philips XL-30 FEG.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Seleção de sistemas e ligas quasicristalinas

Nesta seção de apresentação e discussão de resultados serão mostradas as análises de formação de fases que são obtidas por meio de fabricações envolvendo altas taxas de resfriamento, como coquilha de cobre e *melt-spinning*. Conforme descrito no procedimento experimental, essas análises foram feitas com as ligas dos seguintes sistemas: Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Cu-Fe-Ni, Al-Ni-Co, Al-Ni-Co-Cr e Al-Ni-Co-Cu.

#### 4.1.1 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Cu-Fe

A liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$  foi fabricada por estar dentro da faixa de composições onde a fase quasicristalina icosaedral é formada nesse sistema, segundo Dubois et. al. [3]. Os padrões de DRX dessa liga, fabricada por fundição em coquilha (chapa de 1 mm de espessura) e por *melt-spinning* estão mostrados na figura 4.1. Os padrões de difração de ambas as amostras mostram a formação das mesmas fases, a fase quasicristalina, identificada como “i” e uma fase cúbica chamada de  $\zeta\text{-AlCu(Fe)}$ . Essa fase possui a mesma estrutura do tipo CsCl (e mesmo parâmetro de rede  $a=0,29$  nm) que a fase  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$ , mas se forma em condições de processamento diferentes. A fase  $\zeta\text{-AlCu(Fe)}$  se forma em condições de solidificação rápida após a formação da fase icosaedral [64, 65]. Já a fase  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$  se forma em condições de solidificação mais lentas (na ordem de  $10$  °C/s) e se solidifica anteriormente a fase icosaedral. Como ambas as fases possuem estruturas cristalinas idênticas, para se diferenciá-las, deve-se realizar medidas de composição química, por exemplo por EDX. A fase  $\zeta\text{-AlCu(Fe)}$  é enriquecida em Cu (em relação ao Fe) enquanto que a fase  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$  é enriquecida em Fe.

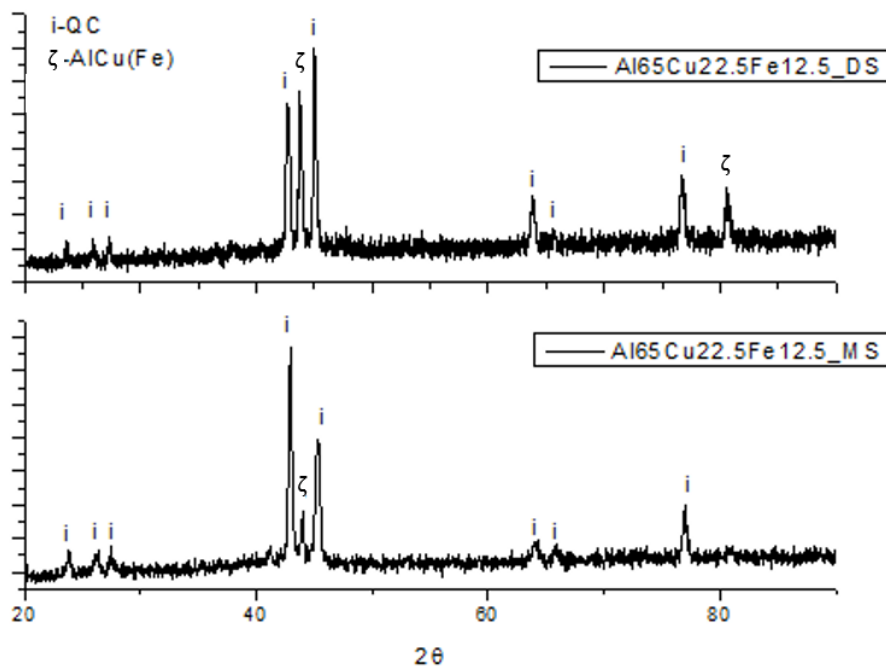


Figura 4.1 Resultados de DRX para as amostras da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{12.5}$  fabricadas por fundição em coquilha de cobre (DS) e por *melt-spinning* (MS).

A amostra fabricada por coquilha de cobre foi analisada por MEV e a figura 4.2 mostra imagens da microestrutura da amostra fabricada por fundição em coquilha. As imagens foram feitas com o uso de elétrons retroespalhados (BSE) para observar a diferença de composição química entre as fases presentes. Como esperado pelo padrão de difração, duas fases são observadas. A matriz (fase mais escura) é a fase quasicristalina e a segunda fase (fase mais clara) é a fase  $\zeta\text{-AlCu(Fe)}$ . A tabela 4.1 traz as composições médias obtidas para as duas fases através de análise de EDX, confirmando que se trata da fase  $\zeta\text{-AlCu(Fe)}$ , dado a maior porcentagem de Cu em relação ao Fe.

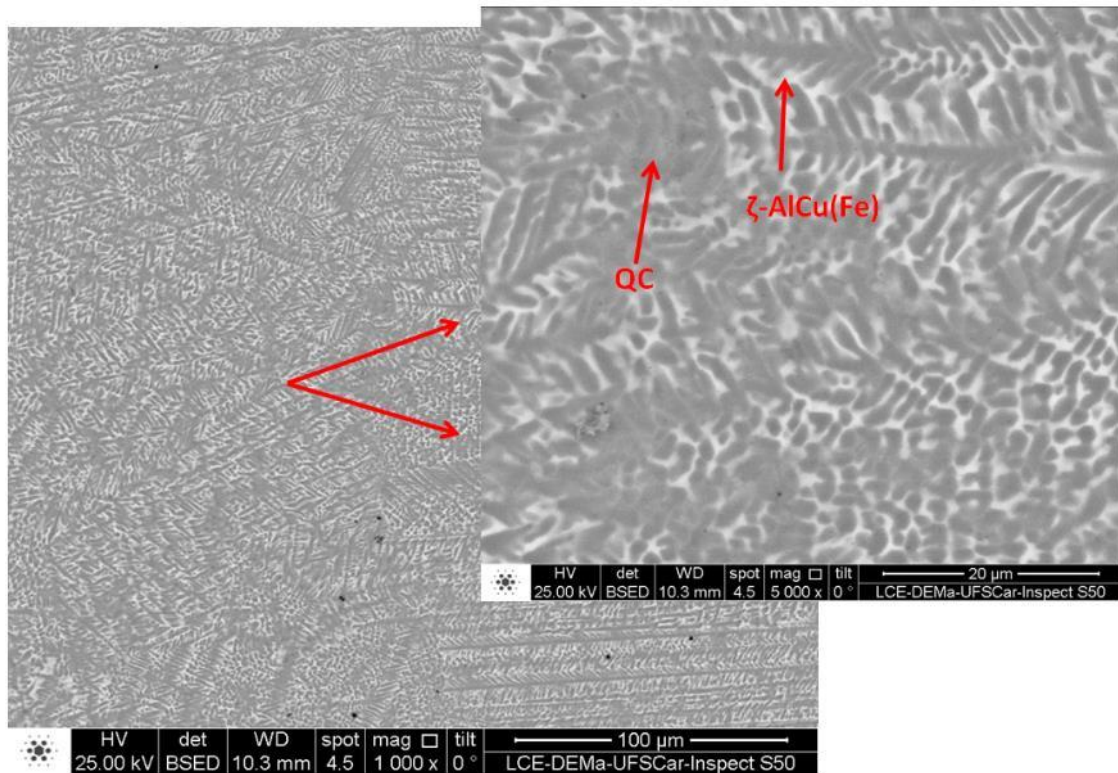


Figura 4.2 Imagens de MEV (BSE) da amostra  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$  fabricada por fundição em coquilha.

Tabela 4.1 Análise de EDX das fases mostradas na figura 4.2.

Fase	Al (%at.)	Cu (%at.)	Fe (%at.)
Matriz (QC)	$69,8 \pm 0,2$	$17,2 \pm 0,05$	$13,0 \pm 0,3$
$\zeta\text{-AlCu(Fe)}$	$60,3 \pm 0,2$	$30,8 \pm 1,5$	$8,9 \pm 1,3$

A figura 4.3 mostra uma imagem de MET em campo claro da amostra da mesma liga fabricada por *melt-spinning*. No canto superior direito encontra-se o padrão de difração de elétrons do grão que se assemelha a uma estrela (como indicado na figura). O padrão de difração de elétrons mostra uma simetria de rotação de ordem 5, que pertence a fase icosaedral. É interessante notar que o grão em formato de “estrela” apresenta uma simetria de rotação de ordem 5, morfologicamente apresentando a mesma simetria rotacional que o padrão de elétrons apresentado. Essa morfologia é consequência da estrutura

quasicristalina dessa fase bem como da orientação desse grão em relação ao plano da imagem (o plano com simetria de rotação 5, é o próprio plano da imagem).

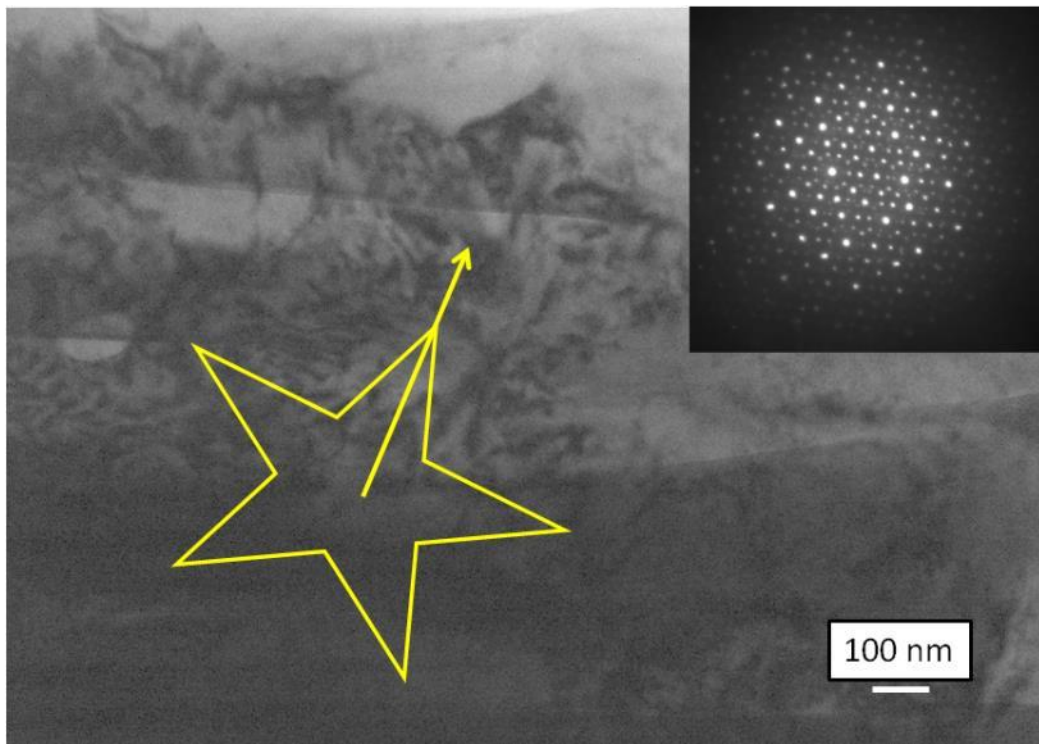


Figura 4.3 Imagem de MET (campo claro) da amostra fabricada por *melt-spinning*. No canto superior direito, é mostrado o padrão de difração do grão com morfologia de uma “estrela”.

A figura 4.4 mostra o padrão de difração com simetria de rotação de ordem 5 em detalhe. Nele foram desenhados pentágonos, que estão presentes na formação do padrão de difração. Essa simetria de rotação de ordem 5 impede que o quasicristal apresente simetria translacional. Isso porque, não é possível preencher o espaço completamente com uma figura geométrica com tal simetria rotacional. Esse fato é bem compreendido pelo chamado “*Penrose tiling*” (figura 4.5 [2]) o qual representa um quasicristal bidimensional. Para que a simetria rotacional de ordem 5 seja preservada, o uso de duas figuras

geométricas são necessárias para preencher todo o plano, o que leva a falta de simetria translacional que um cristal teria que apresentar.

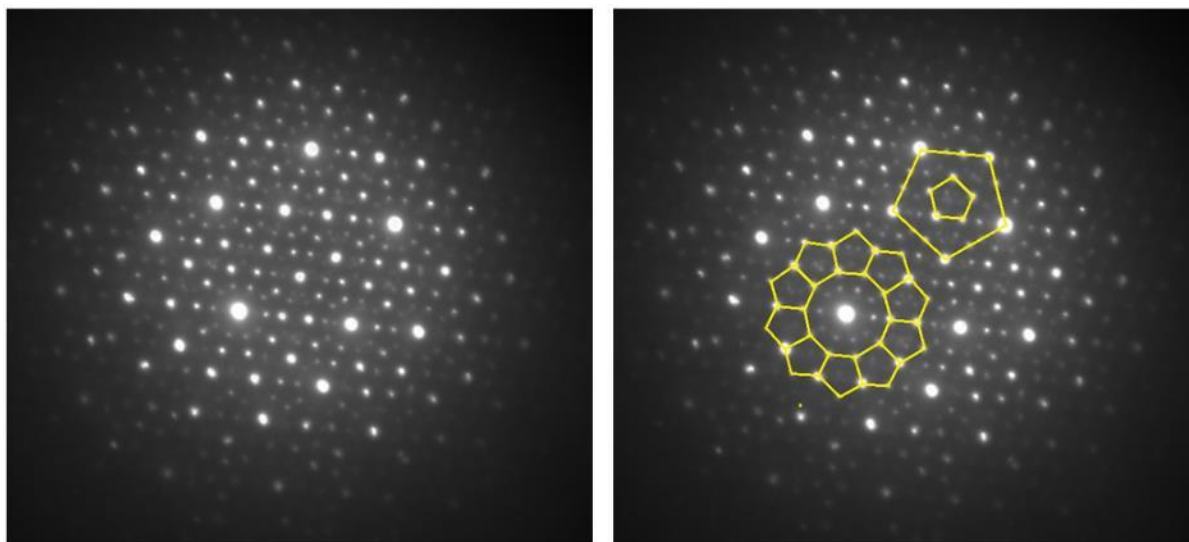


Figura 4.4 Padrão de difração da fase quasicristalina indicado na figura 4.3. Note o padrão de pentágonos dentro do padrão de difração com simetria de rotação de ordem 5.

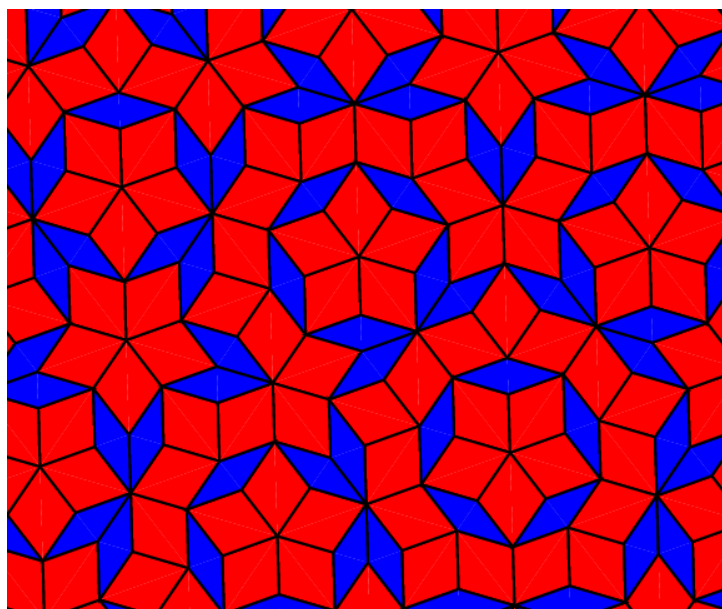


Figura 4.5 Representação em duas dimensões do “Penrose tiling”, com simetria de rotação de ordem 5. Imagem retirada de math.ubc.ca.

Conforme os padrões de DRX mostraram (Fig. 4.1), as intensidades dos picos da fase icosaedral em relação à fase cúbica são bem maiores para a liga fabricada por *melt-spinning*, o que foi confirmado nas análises de MET. A figura 4.6 mostra outra imagem de MET em campo claro, mostrando a fase  $\zeta$ -AlCu(Fe), e o respectivo padrão de difração de elétrons tirado no eixo de zona [111] da fase cúbica. Análise de EDX foi realizado na fase e a composição química (em porcentagem atômica) observada foi de 49% de Al, 47% de Cu e 4% de Fe, o que confirma que a fase cúbica é a fase  $\zeta$ -AlCu(Fe) e não a fase  $\beta$ -AlFe(Cu), que seria mais rica em Fe em relação ao Cu. A figura 4.7 mostra um mapeamento de EDX realizado nessa mesma amostra por STEM, mostrando a distribuição da fase  $\zeta$ -AlCu(Fe) (rica em Cu) na matriz quasicristalina. A região onde o mapeamento foi realizado está destacada em vermelho.

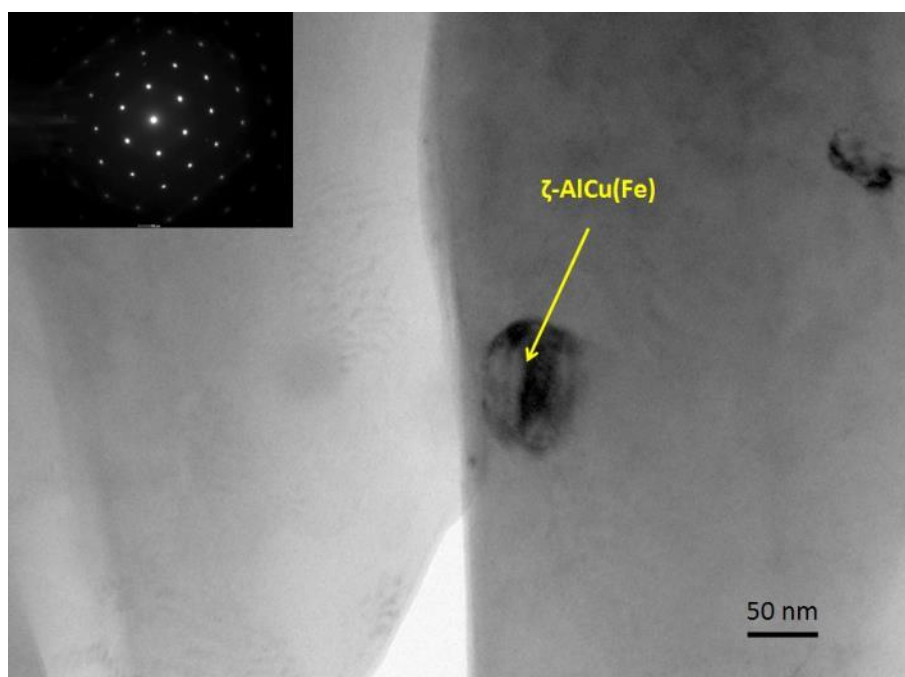


Figura 4.6 Imagem de MET (campo claro) indicando a presença da fase  $\zeta$ -AlCu(Fe), com o padrão de elétrons tirado do eixo de zona [111].



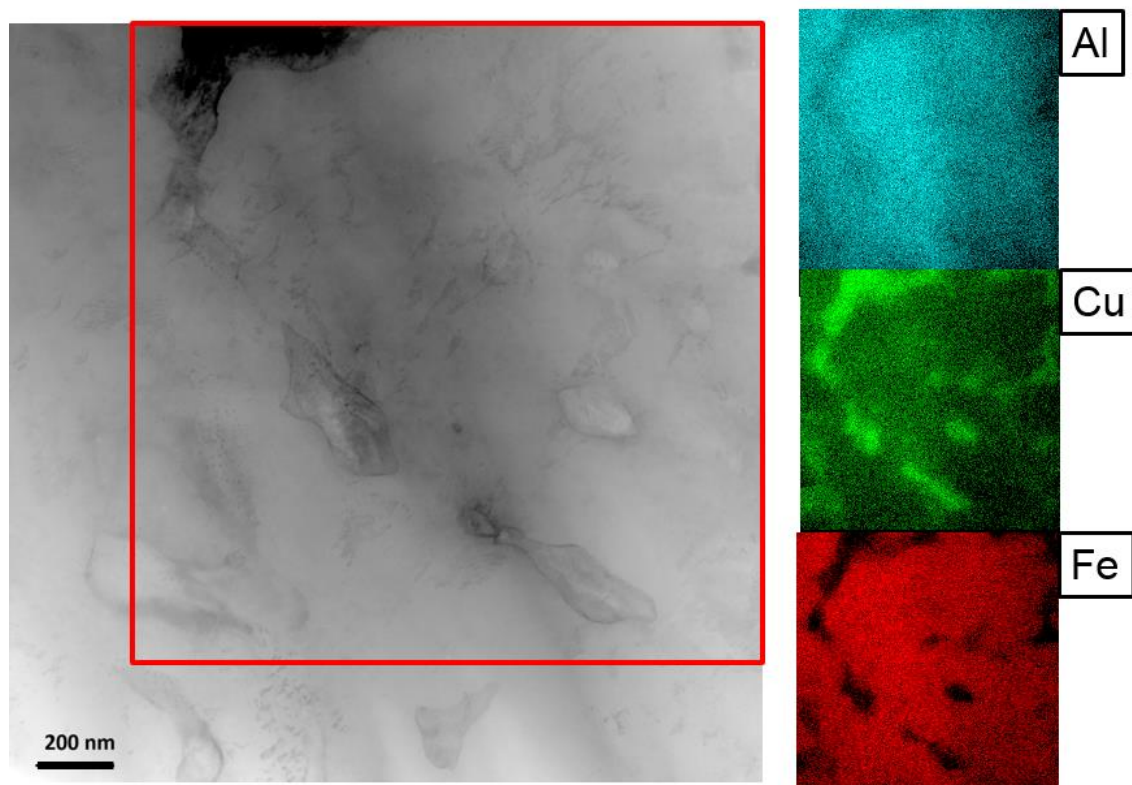


Figura 4.7 Mapeamento de EDX realizado no MET em modo STEM.

Os resultados obtidos corroboram com o esperado segundo a literatura referente à formação de fase icosaedral nesse sistema ternário (vide seção 2.2 desta tese). Com isso, taxas de resfriamento mais elevadas favorecem a formação do QC e evitam a formação das fases  $\beta$ -AlFe(Cu) e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> que se formam quando taxas de resfriamento inferiores são aplicadas. De acordo com Lee et. al. [65] taxas de resfriamento a partir de  $10^2$  °C/s levam a formação dessas duas fases ( $\beta$ -AlFe(Cu) e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>) mais as fases quasicristalina e  $\zeta$ -AlCu(Fe). No presente trabalho, a amostra solidificada em coquilha de cobre, onde uma taxa de resfriamento de  $10^3$  °C/s foi observada, foi suficiente para promover então a formação do quasicristal como fase primária.

Uma amostra dessa mesma liga fabricada por forno a arco foi tratada termicamente por 4 horas a 750 °C, que é uma temperatura usualmente aplicada para se obter uma liga com apenas a fase quasicristalina (se a composição química estiver dentro da região de estabilidade dessa fase). A figura 4.8 mostra o padrão de DRX obtido para essa amostra, mostrando a

formação da fase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe juntamente com a fase icosaedral. Assim, essa composição Al<sub>65</sub>Cu<sub>22,5</sub>Fe<sub>12,5</sub> está ligeiramente fora da região de estabilidade do QC (mostrado corte isotérmico do ternário Al-Cu-Fe na figura 2.7), sendo necessário reduzir a porcentagem de Al da liga para que a formação da fase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (mais rica em Al que o QC) seja evitada em tratamentos térmicos posteriores. Esse resultado motivou a escolha da composição Al<sub>62,5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12,5</sub> para a fabricação dos revestimentos.

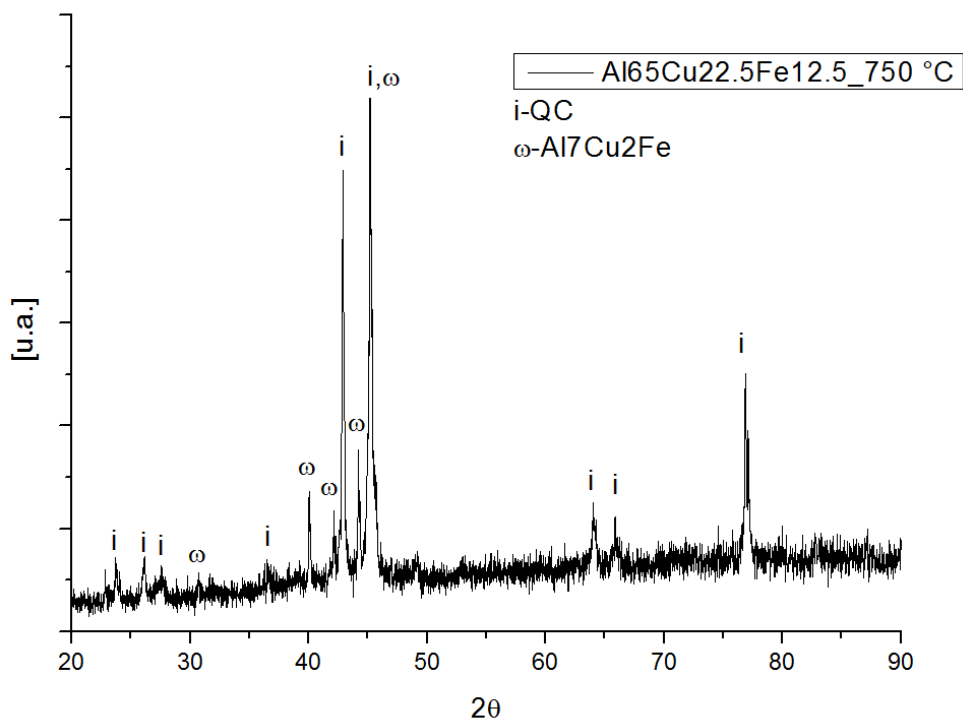


Figura 4.8 Padrão de DRX da liga Al<sub>65</sub>Cu<sub>22,5</sub>Fe<sub>12,5</sub> após tratamento térmico a 750 °C por 4 horas.

#### 4.1.2 Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Cu-Fe- (M=Ni,Cr)

Com o intuito de modificar a composição química do QC formado no sistema ternário Al-Cu-Fe, ligas dos sistemas Al-Cu-Fe-Cr e Al-Cu-Fe-Ni foram fabricadas por *melt-spinning*. Essa técnica foi escolhida devido ao resultado mostrado para o sistema ternário. Quanto maiores as taxas de resfriamento,

maior a fração de fase quasicristalina obtida e, portanto, maiores as chances de se encontrar composições formadoras de QC. Os resultados apresentados e discutidos aqui foram publicados por Wolf et. al. [41].

A figura 4.9 mostra os padrões de DRX para as quatro ligas desses dois sistemas que foram estudadas. Será usada a seguinte nomenclatura para as ligas:  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$  (NiQC1),  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$  (NiQC2),  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$  (CrQC1) e  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  (CrQC2).

Os padrões de DRX das ligas Al-Cu-Fe-Ni (Fig. 4.9 (a) e (b)) mostram que adição de Ni no ternário Al-Cu-Fe tem um efeito deletério na formação da fase icosaedral. A formação de uma fase cúbica primitiva com uma estrutura B2 é observada enquanto que a fração da fase icosaedral diminui com o aumento do teor de Ni. A amostra NiQC1 mostrou a presença da fase  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  juntamente com as fases cúbica e icosaedral. Já a liga NiQC2 mostrou a formação apenas das fases cúbica e icosaedral.

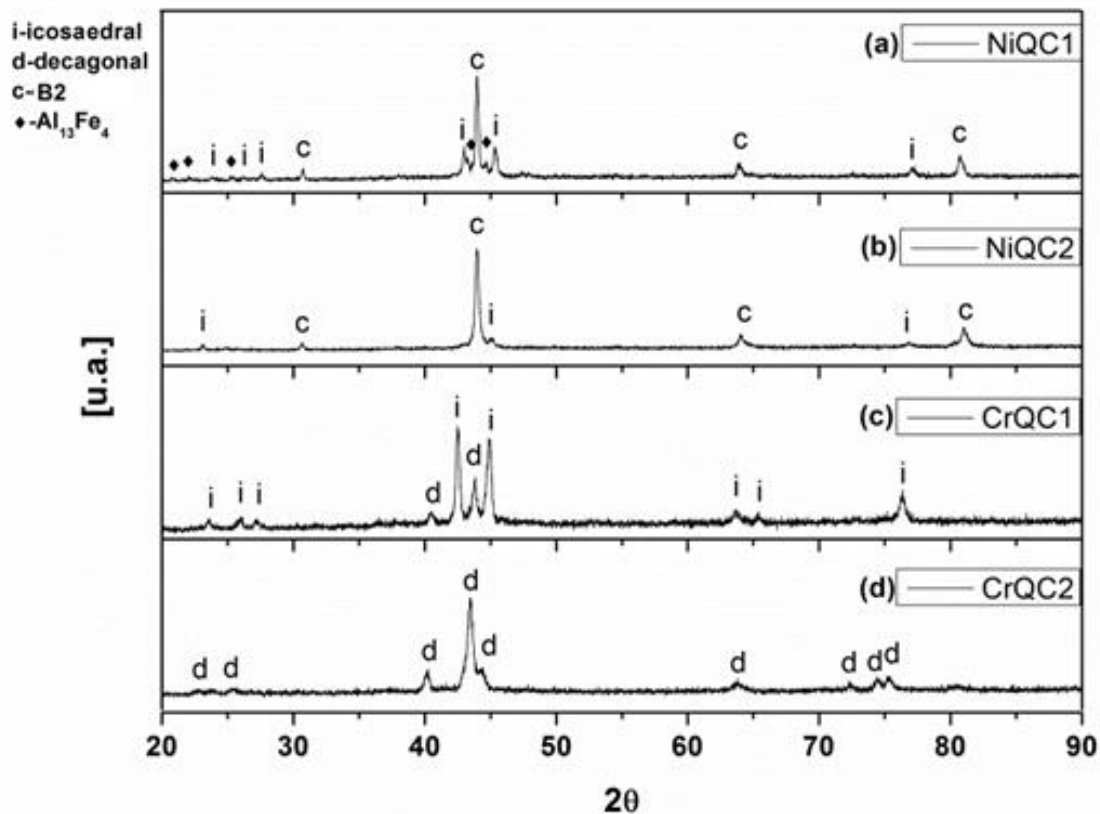


Figura 4.9 Padrões de DRX das ligas fabricadas por *melt-spinning*: (a)  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$  (NiQC1), (b)  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$  (NiQC2), (c)  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$  (CrQC1) e (d)  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  (CrQC2). Figura adaptada da referência [41].

A liga contendo maior teor de Ni ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$ ) foi analisada por MET e a figura 4.10 mostra a microestrutura dessa liga. Uma imagem de MEV também é mostrada no canto superior esquerdo, mostrando a morfologia dendrítica que a fase B2 apresentou durante a solidificação. A micrografia de MET mostra com maior magnificação a microestrutura, e nela a fase indicada como “1” é a fase B2, primária, enquanto que as fases identificadas como “2 e 3” são formadas na região interdendrítica e um estudo mais aprofundado foi feito para entender as fases formadas nessa região.

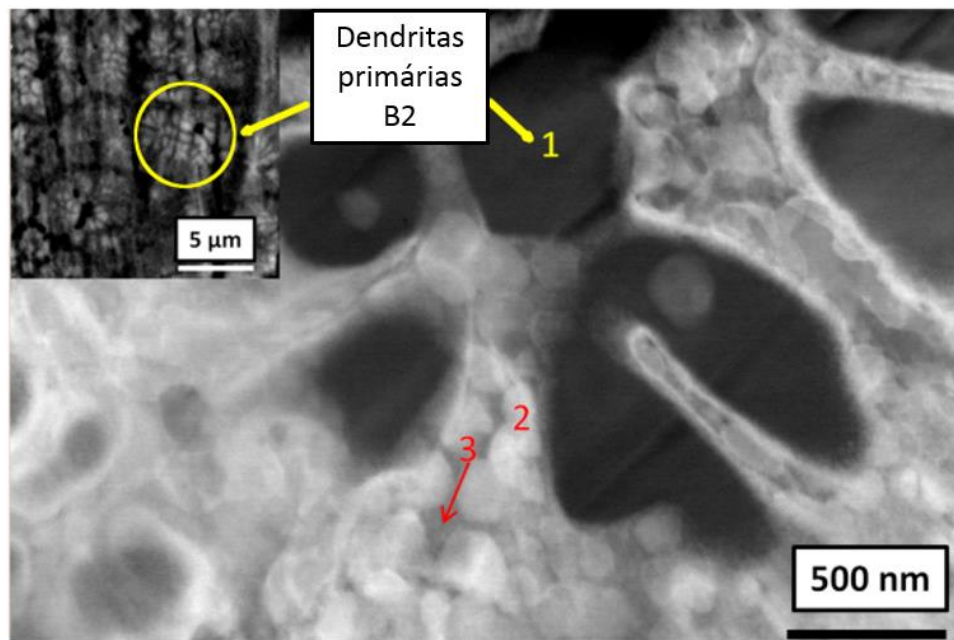


Figura 4.10 Micrografia de MET e MEV (no canto superior esquerdo) da amostra NiQC2. Imagem retirada da referência [41].

A figura 4.11 mostra uma análise de MET com difração de elétrons das fases indicadas. Como mostra a Fig. 4.11 (c) a fase indicada por “1” é a fase B2, que possui o parâmetro de rede  $a=0,294$  nm, o mesmo das fases  $\beta$ -AlFe(Cu) e  $\zeta$ -AlCu(Fe) do ternário Al-Cu-Fe. As partículas indicadas por “2” e “3” são ambas quasicristalinas icosaedrais. A simetria icosaedral foi evidenciada pelos padrões de difração de elétrons mostrados nas Fig. 4.11 (d) e (e) onde padrões com simetria rotacional de ordem 3 e 2 são mostrados, respectivamente. Como se trata de uma fase icosaedral, a quasiperiodicidade dos planos difratados é observada em todas as direções. Por fim, a Fig. 4.11 (f) mostra o padrão de difração de uma das partículas orientadas no eixo de simetria com ordem de rotação 5, comprovando que essas partículas pertencem à fase icosaedral.

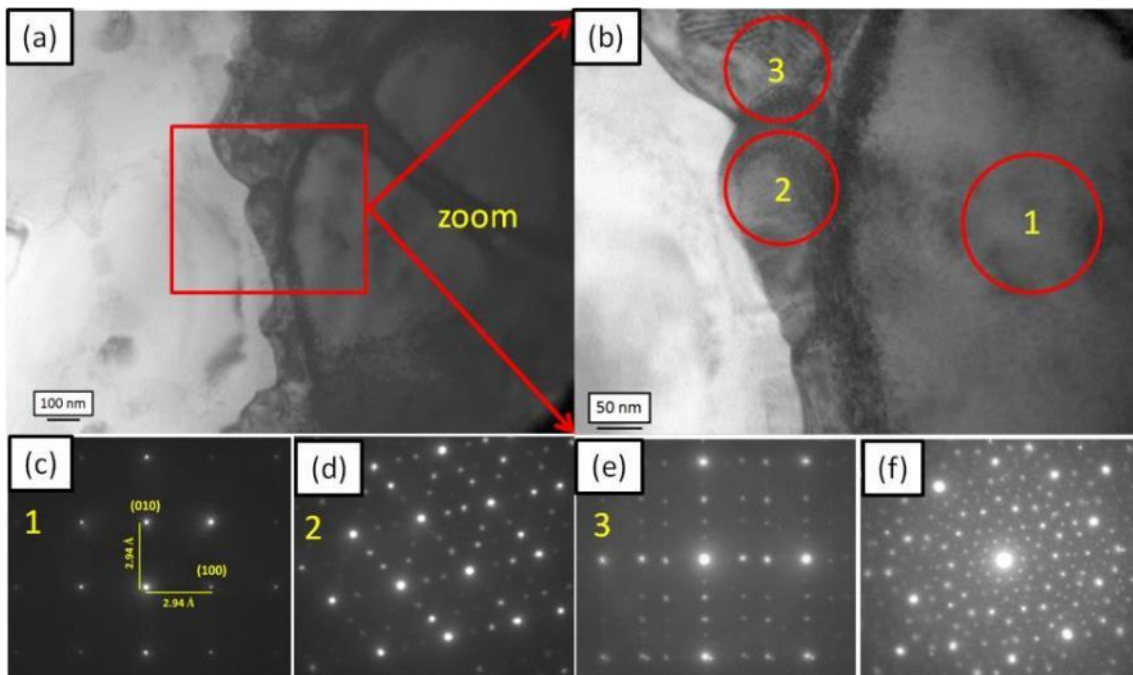


Figura 4.11 Imagens de MET da liga NiQC2. (a) Imagem de campo claro mostrando a microestrutura da amostra. (b) Imagem de campo claro em maior magnificação indicando onde as análises de difração de elétrons foram realizadas. (c) Difração de elétrons em área selecionada da fase B2, no eixo de zona [111]. (d) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 3 da fase icosaedral. (e) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 2 da fase icosaedral. (f) Microdifração de elétrons mostrando simetria rotacional de ordem 5 da fase icosaedral. Figura retirada da referência [41].

Além das partículas quasicristalinas, a região interdendrítica possui uma terceira fase (indicada por “3” na Fig. 4.10) que envolve os QC’s. Para identificar essa terceira fase, mapeamento de EDX e análises de difração de elétrons adicionais foram realizados. A figura 4.12 mostra o mapeamento de EDX realizado na amostra NiQC2. Figura 4.12 (a) é uma imagem em STEM no modo HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*) mostrando a região onde o mapeamento por EDX foi realizado. O modo HAADF indica as diferenças de contraste químico entre as três fases, que é corroborado com o mapeamento de EDX (Fig. 4.12 (b)). Na região interdendrítica pode-se ver partículas com

maiores teores de Fe (cor verde mais intensa) e ao redor destas, partículas com regiões enriquecidas em Cu (cor azul clara mais intensa). A figura 4.12 (c) mostra um padrão de difração de elétrons retirado da partícula enriquecida em Fe, identificada com uma estrela vermelha, que é a fase quasicristalina icosaedral (padrão com simetria rotacional de ordem 5).

A segunda fase que se forma adjacente ao QC na região interdendrítica também parece possuir uma estrutura B2. Essa fase provavelmente cresce de forma epitaxial sobre a fase primária B2 com uma relação de orientação cubo-cubo. Isso pode ser visto nos dois padrões de difração de elétrons mostrados nas Figs. 4.12 (e)-(f) que correspondem, respectivamente, às fases B2 primária e interdendrítica. A Fig. 4.12 (g) mostra os EDX's que foram coletados das mesmas regiões onde os padrões de difração foram tirados para garantir que eram representativos dessas duas fases (observar que a interdendrítica possui maior teor de Cu que a primária). Os dois padrões de difração foram retirados com a mesma inclinação do porta-amostra do microscópio. Mesmo assim, ambas as fases apresentaram a mesma orientação cristalográfica. Assim, pode-se concluir que essa amostra contém duas fases B2 com composições diferentes, uma é mais enriquecida em Fe e Ni (fase primária) e a outra é enriquecida em Cu. Aparentemente, a fase B2 enriquecida em Cu e a fase icosaedral parecem se solidificar em um modo eutético, devido a microestrutura refinada da região interdendrítica e pelo fato de que a fase B2 e o QC parecem se formar lado a lado nessa região.

A figura 4.12 (d) mostra os resultados de um mapeamento linear de EDX realizado na seta indicada na Fig. 4.12 (b). Começando da distância de 0 nm, a fase quasicristalina é que tem o menor teor de Ni (aproximadamente 4 at%). A segunda região é a fase B2 interdendrítica, rica em Cu. A terceira região é a fronteira entre a fase dendrítica (B2 primária) e a região interdendrítica. Nessa região pode-se observar um forte enriquecimento de Al e ao mesmo tempo empobrecimento de Cu. A quarta região é a fase primária B2.

Com as análises realizadas, sugere-se uma sequência de solidificação dessa amostra. A primeira fase a se solidificar é a fase B2, enriquecida em Fe e Ni, que possui um crescimento dendrítico. Al e Cu são segregados durante o

crescimento dessa fase que termina quando o líquido atinge uma composição química crítica para a qual existe uma força motriz suficiente para a formação do quasicristal, que se solidifica juntamente com a fase B2, rica em Cu.

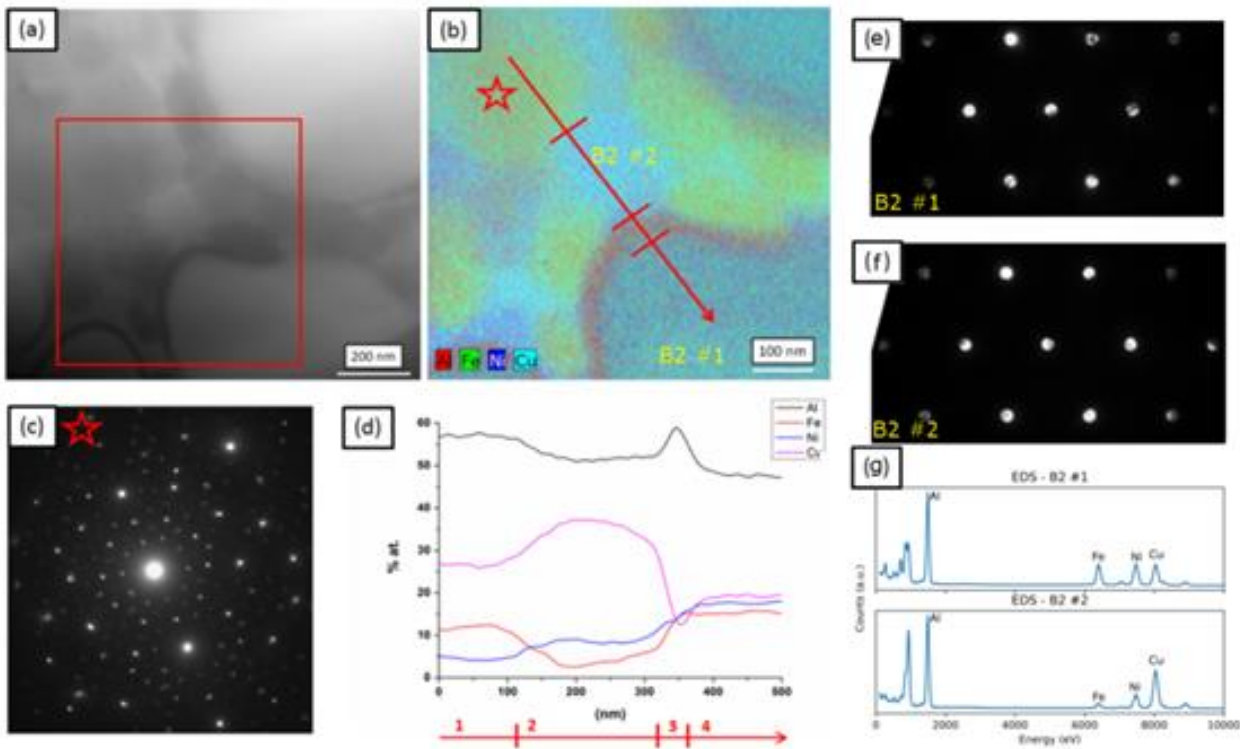


Figura 4.12 Mapeamentos de EDX da amostra NiQC2. (a) Imagem em modo HAADF mostrando a região onde o mapeamento de EDX foi realizado (quadrado vermelho). (b) Mapeamento de EDX. Al é vermelho, Fe é verde, Ni é azul escuro e Cu é azul claro. (c) Difração de elétrons da fase quasicristalina indicada por uma estrela em “b”. (d) Mapeamento de EDX em linha. (e) Padrão de difração de elétrons da fase B2 primária. (f) Padrão de difração de elétrons da fase B2 interdendrítica. (g) Espectro de EDX das fases B2 dendrítica e interdendrítica, coletados após as análises de difração mostrados em “e” e “f”.

Figura retirada da referência [41].

As figuras 4.9 (c) e (d) mostram os padrões de DRX das duas ligas Al-Cu-Fe-Cr estudadas. Os padrões de DRX mostram que adições de Cr no QC icosaedral Al-Cu-Fe levou a formação de uma fase, também quasicristalina, decagonal em detrimento da fase icosaedral. Para a liga contendo 3% de Cr



(CrQC1), ambas as fases icosaedral e decagonal estavam presentes. Já para a liga com 8% de Cr (CrQC2), apenas a fase decagonal quasicristalina foi observada. A mesma tendência foi observada na referência [44] onde uma liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$  foi fabricada por *melt-spinning* e as fases icosaedral e decagonal coexistiram. Aqui foi mostrado que mesmo adições menores de Cr (3%) levam a formação da fase decagonal em detrimento da icosaedral.

A microestrutura da amostra CrQC1 é mostrada em uma micrografia de MET em campo claro na figura 4.13 (a). A figura 4.13 (b) mostra padrão de difração de elétrons da região indicada em (a). Nesse padrão, uma simetria rotacional de ordem 5 é observada, confirmando a presença da fase icosaedral. A figura 4.13 (c) mostra um padrão de difração pertencente à fase decagonal. Embora o padrão seja similar ao mostrado em (b), apresenta, na realidade, uma simetria rotacional de ordem 2 (e não 5). Os ângulos entre as linhas “a”, “b” e “c” (Fig 4.13 (c)) não são iguais. Em um padrão com simetria de ordem 5, todos os ângulos deveriam ser iguais a  $36^\circ$ . Além disso, também se pode observar o chamado “*periodic stacking*” de planos difratando em uma das direções no espaço recíproco, confirmando que se trata da fase decagonal. A fase decagonal é enriquecida em Cr e se forma nos contornos de grão da fase icosaedral. Isso é mostrado na figura 4.14, onde um mapeamento de EDX foi feito no modo STEM. Nessa figura é possível observar apenas diferenças em teor de Cr das fases (Al, Cu e Fe parecem estar constantes).

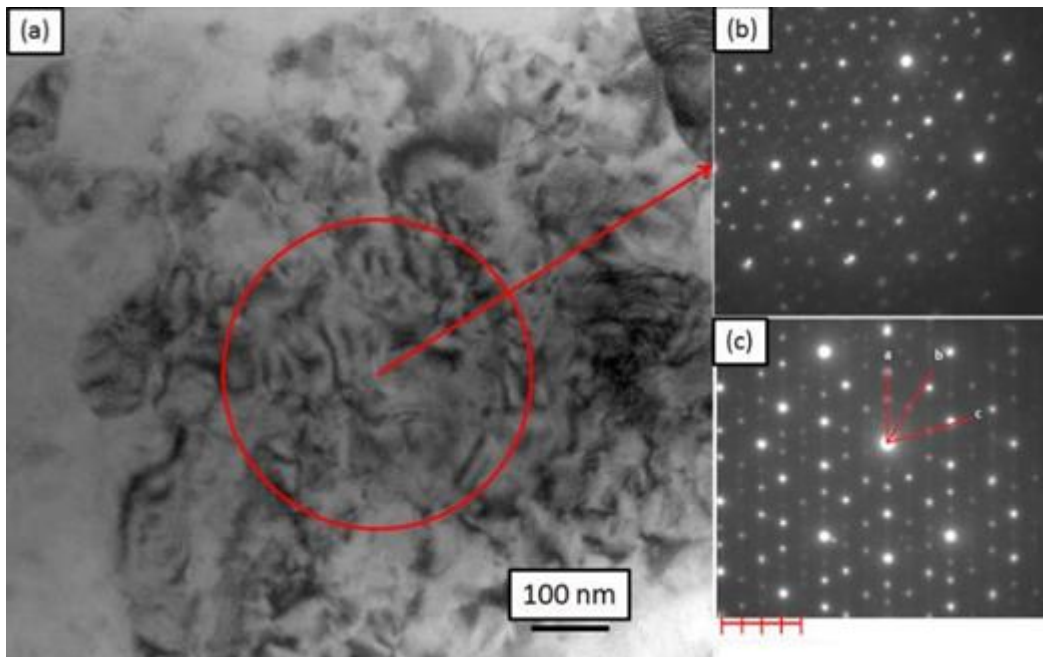


Figura 4.13 Imagens de MET da amostra CrQC1. (a) Imagem de MET em campo claro mostrando a microestrutura da amostra. (b) Difração de elétrons da fase icosaedral, mostrando uma simetria de rotação de ordem 5. (c) Difração de elétrons da fase decagonal mostrando uma simetria de rotação de ordem 2. Imagem retirada da referência [41].

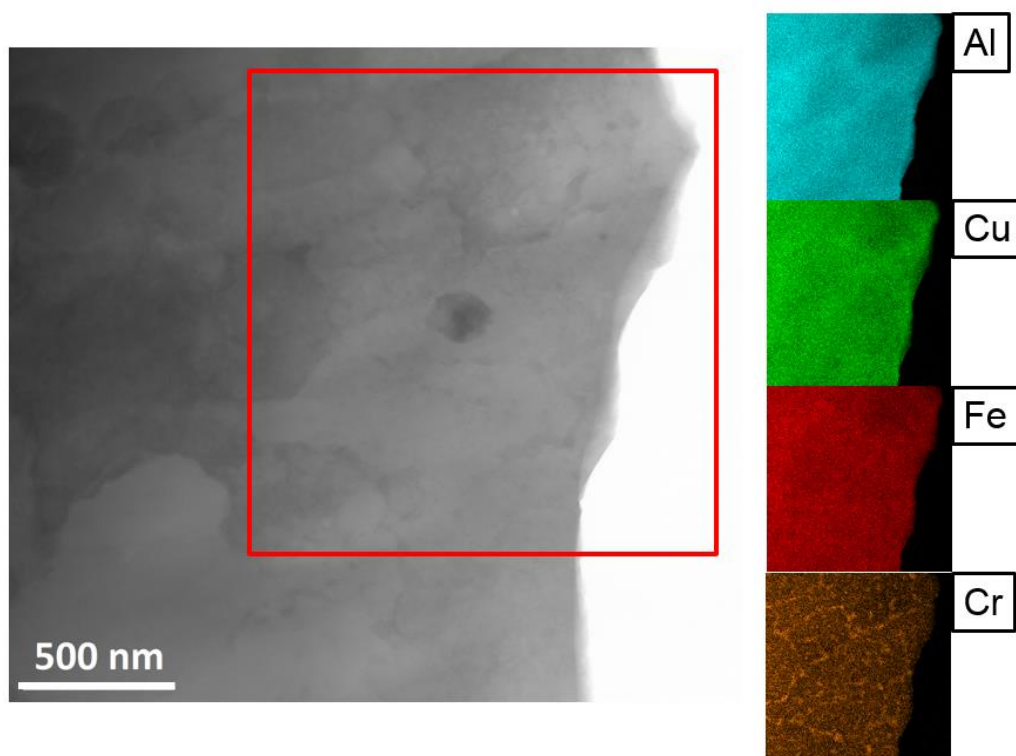


Figura 4.14 Mapeamento de EDX realizado no modo STEM na amostra CrQC1. A fase decagonal é enriquecida em Cr em relação à icosaedral.

A figura 4.15 (a) mostra a microestrutura da amostra CrQC2. Essa liga apresentou uma estrutura bastante refinada com tamanhos de grão entre 100 e 200 nm. As figuras 4.15 (b) e (c) mostram padrões de difração de elétrons com simetrias de rotação de ordem 10 e 2 respectivamente, pertencentes à fase decagonal. No padrão de difração com simetria de ordem 2 é possível identificar a direção onde existe o empilhamento periódico de planos (Fig. 4.15 (d)), que é característico da fase decagonal.

Essa amostra é constituída majoritariamente pela fase quasicristalina decagonal. Entretanto, existe a presença de uma segunda fase, rica em Cu, que se formou nos contornos de grão da fase decagonal. A figura 4.16 mostra um mapeamento de EDX feito em modo STEM, mostrando a distribuição dessa segunda fase. Essa fase possui aproximadamente 50/50% de Al/Cu, que deve pertencer a fase  $\zeta$ -AlCu(Fe), que também foi observada na liga ternária mostrada anteriormente.

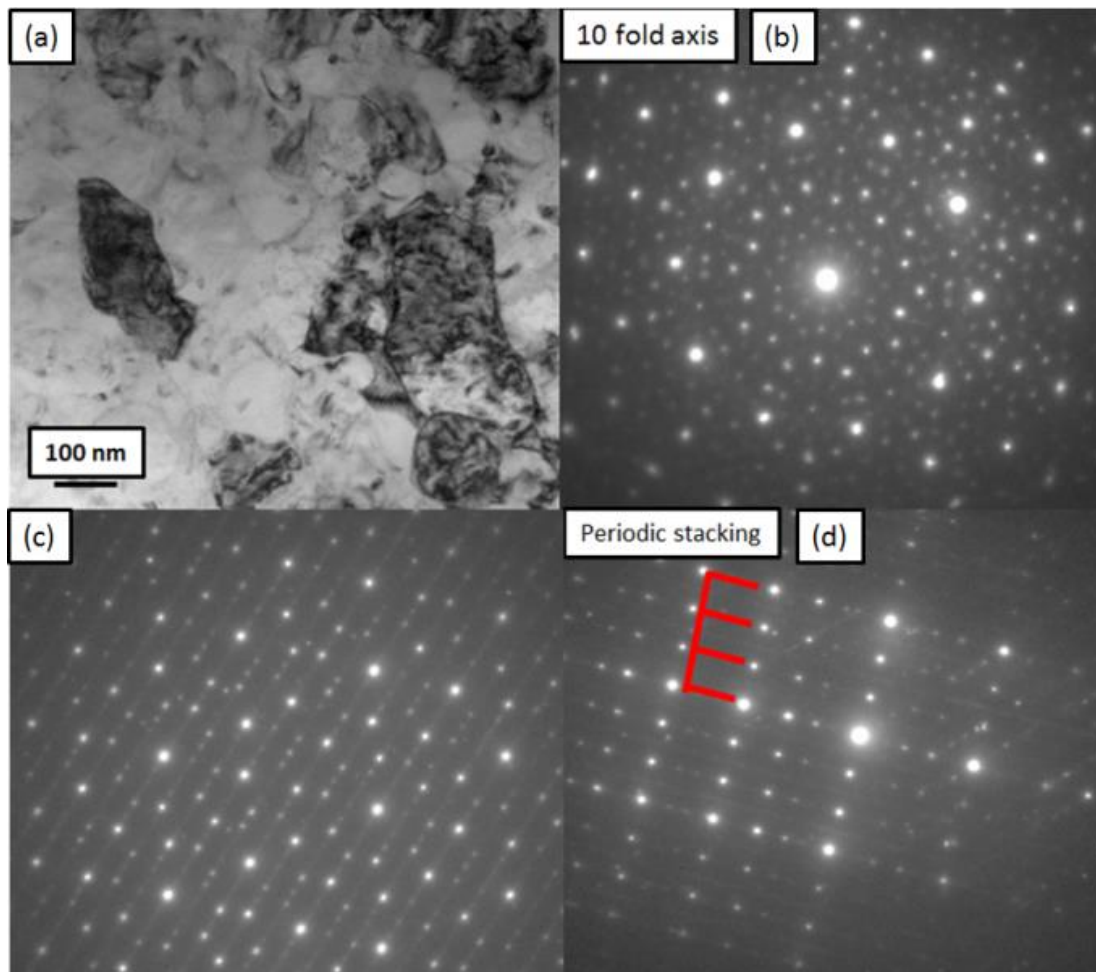


Figura 4.15 Imagens de MET da amostra CrQC2. (a) Imagem de campo claro. (b-c) Difração de elétrons da fase decagonal mostrando simetria rotacional de ordem 10 e 2 respectivamente. (d) Difração de elétrons com simetria de ordem 2, mostrando o empilhamento periódico de planos em uma das direções.

Imagem retirada da referência [41].

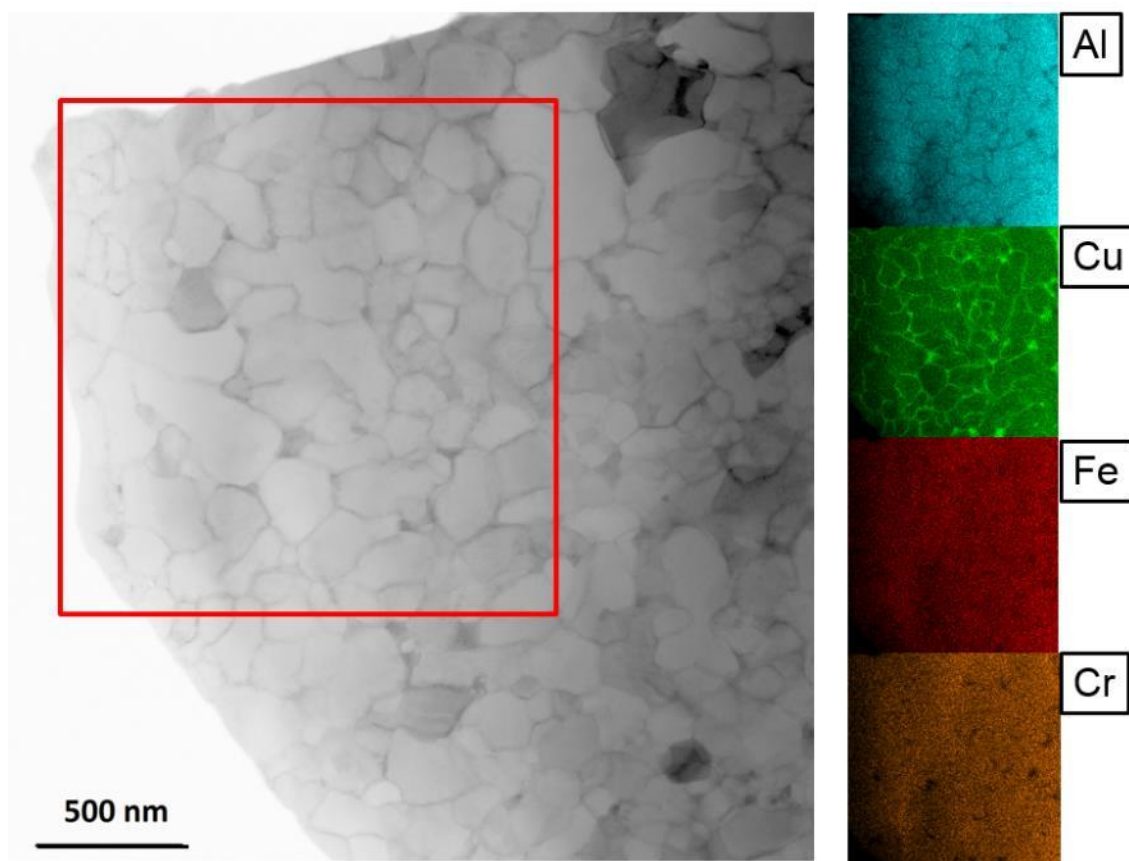


Figura 4.16 Mapeamento de EDX realizado no modo STEM na amostra CrQC2. A fase decagonal é enriquecida em Cr em relação à icosaedral.

Analisando comparativamente a influência de Ni e Cr na formação da fase QC do sistema Al-Cu-Fe, observa-se que essa fase pode apenas absorver em torno de 4 at% de Ni e que adições desse elemento aparentemente aumentam o campo composicional de formação da fase B2 cúbica, já que uma quantidade considerável de Ni foi encontrada nela (Fig. 4.12 (d)). Isso fica ainda mais claro quando a amostra NiQC1 ( $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$ ) é comparada com uma liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  fabricada por *melt-spinning* [65]. Essa liga ternária possui uma composição bem próxima a NiQC1 (exceto pela fração de Ni). Entretanto, a liga ternária processada por *melt-spinning* contém quase que exclusivamente a fase icosaedral enquanto que para a liga NiQC1, a fase B2 é a majoritária. Adições de Cr tem um efeito diferente, formando de maneira mais fácil a fase quasicristalina. Em ambas as amostras contendo Cr (CrQC1 e CrQC2), todas

as fases observadas foram quasicristalinas (exceto por uma pequena fração da fase  $\tau$ -AlCu(Fe) na amostra CrQC2).

Um modelo estrutural para explicar a estrutura quasicristalina descreve seus arranjos atômicos como um agrupamento de “*clusters*” ligados por uma ordem quasiperiódica [99]. Esses *clusters* podem dividir alguns átomos entre si e o modelo considera certa aleatoriedade na maneira como eles estão agrupados. Nesse sentido, a entropia configuracional teria um papel importante para estabilizar o quasicristal ao invés de uma estrutura cristalina mais ordenada.

A tabela 4.2 traz valores de entropia configuracional do líquido,  $\Delta S_{\text{conf-L}}$ , calculada para as ligas NiQC1, NiQC2, CrQC1, CrQC2 e como referência para uma liga ternária  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$  que é conhecida por formar uma liga quase 100% icosaedral em condições de solidificação rápida [65]. A tabela também mostra os valores de entalpia de mistura,  $\Delta H_{\text{mix-L}}$ , no líquido e traz os valores de (e/a) dessas ligas. A entropia configuracional e a entalpia de mistura foram calculadas com as equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.2 Valores de entropia e entalpia de mistura no líquido e valores de concentração de elétrons de valência (e/a) para as ligas estudadas. As composições estão em at %. Tabela retirada da referência [41].

Liga	$\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (referência)	$\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$ (NiQC1)	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$ (NiQC2)	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$ (CrQC1)	$\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ (CrQC2)
$\Delta H_{\text{mix-L}}$ (kJ/mol)	-2,44	-4,45	-7,09	-2,74	-2,84
$\Delta S_{\text{conf-L}}$ (J/K.mol)	7,48	8,12	8,69	7,88	7,83
(e/a)	1,79	1,75	1,74	1,76	1,70

$$\Delta S_{conf-L} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \quad (4.1)$$

$$\Delta H_{mix-L} = \sum_{i=1, j \neq i}^N \Omega_{ij} c_i c_j \quad (4.2)$$

Onde R é a constante dos gases, N é o número de componentes do sistema,  $c_i$  é a porcentagem atômica do “iésimo” componente e  $\Omega_{ij}$  é  $4\Delta H_{AB}$  é o parâmetro regular de interação entre os componentes “i” e “j” [100].  $\Delta H_{AB}$  é a entalpia de mistura no líquido de ligas binárias. Os valores de  $\Delta H_{AB}$  foram retirados da referência [101]. Os valores de  $e/a$  já haviam sido calculados e mostrados na subseção 3.1 e estão apresentados aqui para contribuir na discussão dos resultados.

Os valores de  $(e/a)$  para as quatro amostras estudadas são muito próximos (foram projetadas para isso). A entropia configuracional do líquido também é bem próxima para as quatro amostras, incluindo a liga ternária. Embora a entropia configuracional do QC não seja a mesma da fase líquida, é esperado que fosse similar dado a estrutura atômica politetraedral apresentada por ambas as fases [67]. Dessa forma, nem a entropia configuracional, nem a concentração de elétrons de valência podem ser responsáveis pelas diferenças em formação de fase apresentadas nas amostras. Entretanto, a entalpia de mistura no líquido muda significativamente quando Ni é adicionado na liga ternária. Por exemplo, a entalpia de mistura da amostra NiQC1 é quase duas vezes menor que a da liga ternária e essa diferença é quase de três vezes para a amostra NiQC2.

De forma contrária, as ligas Al-Cu-Fe-Cr mostram valores de entalpia de mistura que são basicamente os mesmos dos observados para a liga ternária e essas ligas foram as que fases quasicristalinas foram observadas de forma majoritária. Os valores mais negativos de entalpia de mistura obtidos para as ligas Al-Cu-Fe-Ni indicam uma maior afinidade entre os átomos no líquido e isso pode ter sido responsável pela formação de uma fase mais ordenada, no

caso a fase B2, que foi estabilizada nas duas ligas contendo Ni. Além disso, o cristal B2 possui duas sub-redes, e cada átomo de uma sub-rede é coordenado por 8 átomos da outra sub-rede. Nas fases B2 identificadas no presente estudo, as composições químicas indicam que umas das sub-redes é totalmente ocupada por átomos de Al e conseqüentemente a outra sub-rede é dividida por Fe, Cu e Ni. Isso significa que os átomos de Ni estão todos rodeados por átomos de Al. Dentre os átomos constituintes da liga, Al-Ni apresentam a maior afinidade no líquido, isto é, o menor valor de  $\Delta H_{AB}$ . A estrutura B2 maximiza essa interação entre Al-Ni e corrobora com o que foi experimentalmente observado. Esse tipo de efeito também pode ser similarmente observado na formação de fases ordenadas em ligas de alta entropia quando os valores de entalpia de mistura ficam mais negativos [102]. Já as ligas Al-Cu-Fe-Cr mostram menores valores de  $\Delta H_{AB}$  que leva a um aumento relativo do efeito da entropia configuracional na estabilidade da fase QC contra uma fase mais ordenada.

Os resultados aqui obtidos são de interesse para estudos mais profundos em relação à formação de QC no sistema Al-Cu-Fe-Cr. A formação de uma fase decagonal, bem como de seu aproximante, foi reportada em outros trabalhos para uma faixa composicional relativamente extensa, representada por  $Al_{65-77}Cu_{4-18}Fe_{8-10}Cr_{5-12}$  (at%) [38-40, 44, 54, 57, 77, 78, 103, 104]. Os resultados obtidos aqui expandem essa faixa de composição. A liga CrQC2, que é constituída majoritariamente de QC, contém apenas 5% de Fe. Essa é a menor fração de Fe reportada para essa fase decagonal. Com isso, essa composição pode ser promissora para aplicações contra corrosão devido a elevada razão Cr/Fe. Além disso, esses resultados mostram que a faixa composicional do QC decagonal desse sistema deve ser maior do que o esperado, precisando ainda ser investigado para que o campo composicional de estabilidade dessa fase seja definido.

A ampla faixa composicional de formação de fases quasicristalinas é interessante para o processamento desses materiais, pois facilita a fabricação de ligas monofásicas (QC). O sistema Al-Cu-Fe, por exemplo, forma fase QC em uma região muito estreita o que dificulta o processamento dessa liga, pois



qualquer desvio composicional da composição nominal leva a formação de outras fases intermetálicas juntas ao QC, o que pode ser em muitos casos indesejado. O quasicristal formado no sistema Al-Cu-Fe-Cr por outro lado, permite algum desvio de composição em sua fabricação o que poderia facilitar a fabricação em maior escala de materiais 100% quasicristalinos.

Existem estudos que reportam uma transição da fase decagonal para uma ortorrômbica, aproximante do QC, quando um tratamento térmico ou quando baixas taxas de resfriamento são aplicadas [44, 54, 103-105]. A similaridade entre as fases decagonal e ortorrômbica é muito grande tornando difícil diferenciá-las apenas por DRX, sendo necessário análise de MET para confirmação de qual fase está presente. Nas amostras analisadas aqui, a fase decagonal foi identificada por MET, através de análises de difração de elétrons. Aqui fica mostrado que mesmo que a fase ortorrômbica seja mais estável termodinamicamente, ela pode ser suprimida se taxas de resfriamento suficientemente elevadas forem aplicadas.

#### **4.1.3 Formação de fase quasicristalina no sistema Al-Ni-Co**

O segundo sistema ternário estudado no presente trabalho apresenta a formação, segundo a literatura, de uma fase quasicristalina decagonal, que pode se formar em uma ampla faixa composicional de Co e Ni. Como o presente trabalho está interessado em ligas com elementos com elevada resistência a corrosão, a região rica em Ni foi estudada partindo da composição  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$ . A figura 4.17 mostra o padrão de DRX obtido para a liga fabricada por *melt-spinning* e por fundição em coquilha. As amostras mostraram além da fase quasicristalina, a presença de outras duas fases intermetálicas,  $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ . Diferentemente do que foi observado para o sistema Al-Cu-Fe, altas taxas de resfriamento não suprimiram a formação de intermetálicos em favor do QC.

A fase decagonal formada nesse sistema apresenta um encolhimento em direção a região mais rica em Co em temperaturas abaixo de 600 °C [8].

Isso pode explicar o motivo de altas taxas de resfriamento não suprimirem a formação das fases intermetálicas ( $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ ).

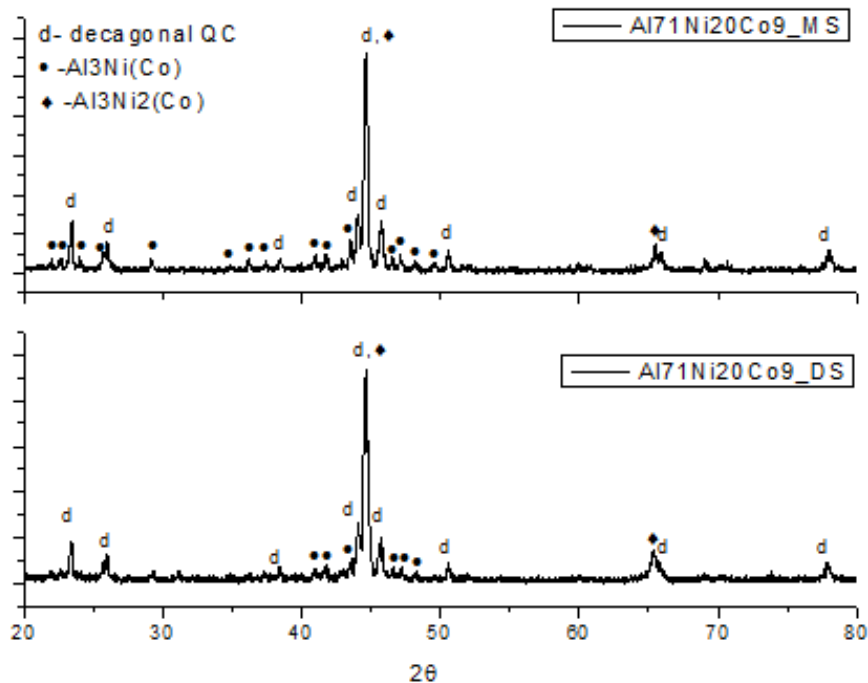


Figura 4.17 Resultados de DRX para as amostras da liga  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$  fabricadas por fundição em coquilha de cobre (DS) e por *melt-spinning* (MS).

A figura 4.18 mostra micrografia de MEV da amostra fabricada por fundição em coquilha. Observa-se uma fase mais clara, que se solidificou de forma dendrítica. Essa fase se forma primeiro, do líquido, e é a fase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ . Essa fase se solidifica primariamente, pois possui a maior temperatura de início de fusão entre as fases [106]. A fase que fica ao redor desta é a quasicristalina. A figura 4.19 mostra com aumento maior a terceira fase, que é a mais rica em alumínio,  $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ . Esta fase se forma por último, após a formação da fase quasicristalina.

A figura 4.19 também mostra um elevado grau de porosidade na amostra. A tabela 4.3 mostra os resultados de EDX realizados nas fases representadas por 1, 2 e 3 na figura 4.19. Essas fases são, respectivamente,

$\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ , QC e  $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ . A fase quasicristalina se forma com composição química praticamente idêntica a da composição nominal da liga.

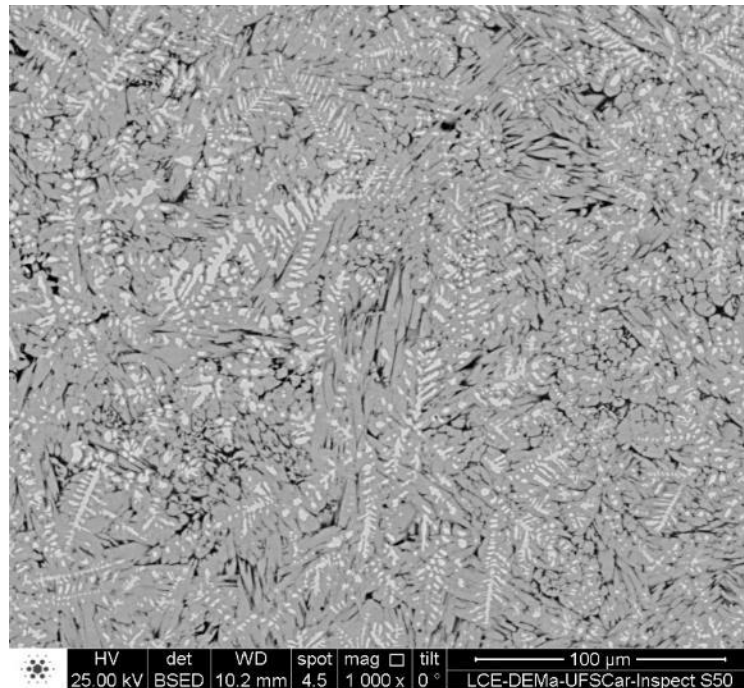


Figura 4.18 Imagem de MEV da amostra fabricada por fundição em coquilha.

Tabela 4.3 Resultados de EDX das regiões indicadas na figura 4.19.

Fase	Al (%at.)	Ni (%at.)	Co (%at.)
1- $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$	61	27,8	11,2
2-QC	72,1	18,2	9,7
3- $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$	74,5	18,3	7,2

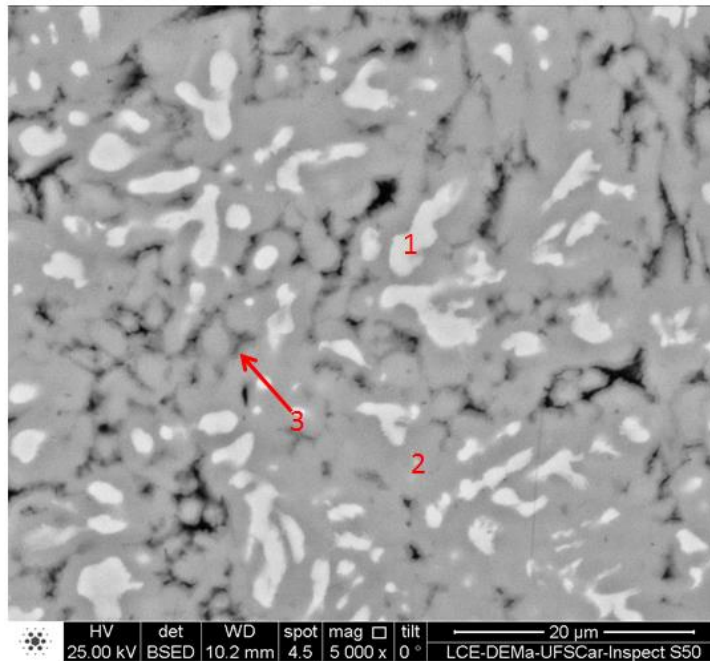


Figura 4.19 Imagem de MEV com as regiões onde medidas de composição química por EDX foram realizadas.

A figura 4.20 mostra imagem de MET da amostra fabricada por *melt-spinning*. Como esperado pelo DRX, a fase quasicristalina está presente, mas não é a única. Um dos padrões de difração apresentado mostra a fase  $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ , com o padrão tirado do eixo de zona [011] (Fig. 4.20 (b)). Fig. 4.20 (c) mostra um padrão de difração de elétrons da fase quasicristalina com simetria rotacional de ordem 2. Nessa figura pode-se ver o eixo de empilhamento periódico de planos, característico da fase decagonal.

Os resultados obtidos para esse sistema mostram uma maior dificuldade de obtenção de QC como fase majoritária por meios de solidificação rápida.

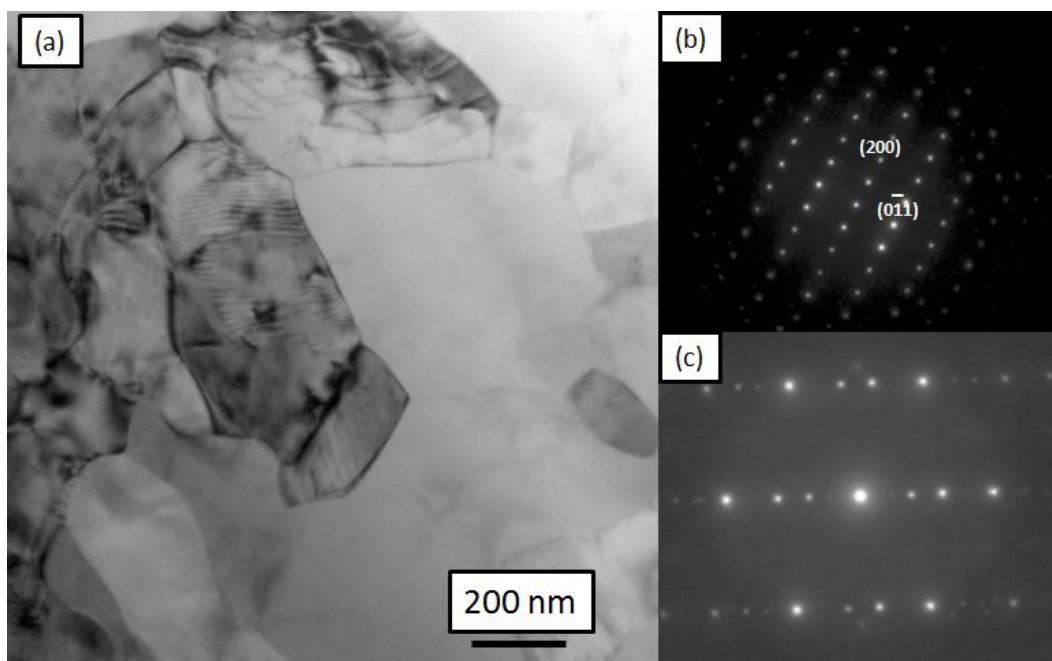


Figura 4.20 Imagens de MET da liga  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$  fabricada por *melt-spinning*. (a) Imagem de campo claro. (b) Difração de elétrons da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , tirada do eixo de zona  $[011]$ . (c) Difração de elétrons da fase quasicristalina mostrando simetria rotacional de ordem 2. Figura retirada da referência [43].

#### 4.1.4 Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Ni-Co (M=Cr,Cu)

Adição de Cr e Cu em ligas Al-Ni-Co, fabricadas por *melt-spinning*, foi também avaliada e os resultados serão apresentados na sequência. Parte dos resultados apresentados foram publicados em Wolf et. al. [43].

A figura 4.21 mostra os padrões de DRX das duas ligas fabricadas com adição de Cr ( $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$  e  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cr}_3$ , serão chamadas de S2 e S3 respectivamente) em comparação com o padrão da liga ternária (as três fabricadas por *melt-spinning*). A amostra S2 mostrou uma redução substancial das intensidades dos picos referentes as fases  $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ , mostrando um padrão de difração de uma amostra praticamente 100%

decagonal. Já a liga S3, voltou a apresentar um aumento nas intensidades dos picos de DRX das fases intermetálicas.

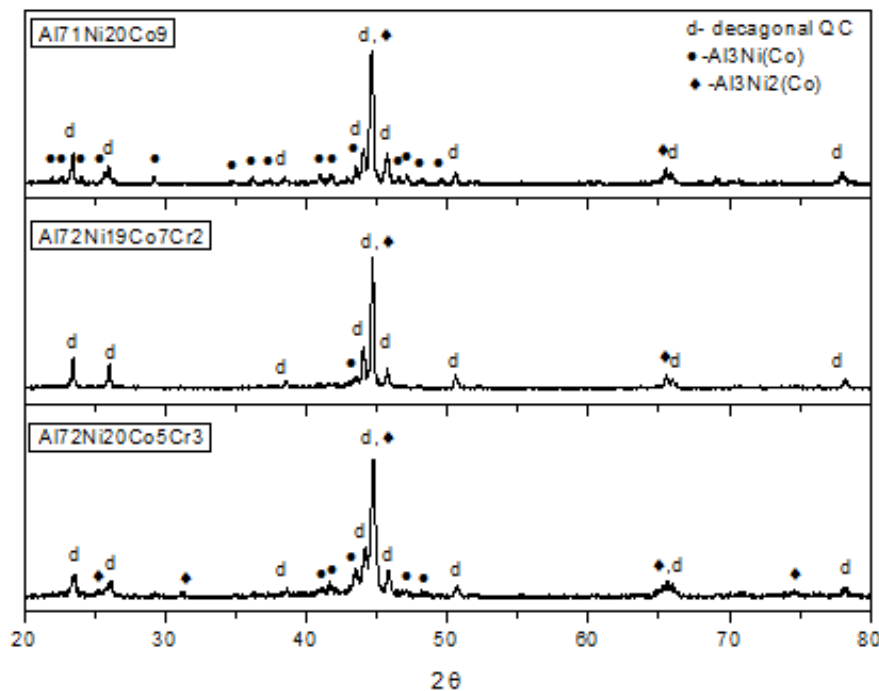


Figura 4.21 Padrões de DRX das ligas  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$ ,  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$  e  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cr}_3$  fabricadas por *melt-spinning*. Figura adaptada da referência [43].

A figura 4.22 (a) mostra uma micrografia em campo claro da microestrutura da amostra S2 ( $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$ ). Corroborando com o padrão de DRX a fase decagonal foi observada de forma majoritária nessa amostra, em maior fração do que foi observado para a liga ternária. Junto com a matriz quasicristalina outra fase quasicristalina, rica em Cr, foi observada nos contornos de grão (conforme mostra a Fig. 4.22 (a)). A tabela 4.4 mostra a composição química dessas duas fases, por medidas de EDX. Os resultados de EDX mostram claramente que a solubilidade de Cr no quasicristal Al-Ni-Co é muito limitado (em torno de 0,2 at.%).

A Figura 4.22 (b) mostra o padrão de difração de elétrons da fase decagonal Al-Ni-Co (pobre em Cr), mostrando simetria de rotação de ordem 10, que foi confirmada na Fig. 4.22 (c) com um padrão de difração de elétrons em

modo de feixe convergente, provando a simetria rotacional de ordem 10. A figura 4.22 (d) mostra um padrão de difração da fase rica em cromo, mostrando uma pseudosimetria rotacional de ordem 3, que na verdade é um padrão com simetria rotacional de ordem 2. Esse padrão mostra quasiperiodicidade em uma das direções e é similar a um dos padrões de difração mostrados na referência [107] para um quasicristal decagonal formado em uma liga  $\text{Al}_6\text{Cr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ . A composição dessa liga (Al-Cr-Ni) é muito similar, exceto pela fração de Co, à composição apresentada pela fase rica em cromo mostrada na tabela 4.4.

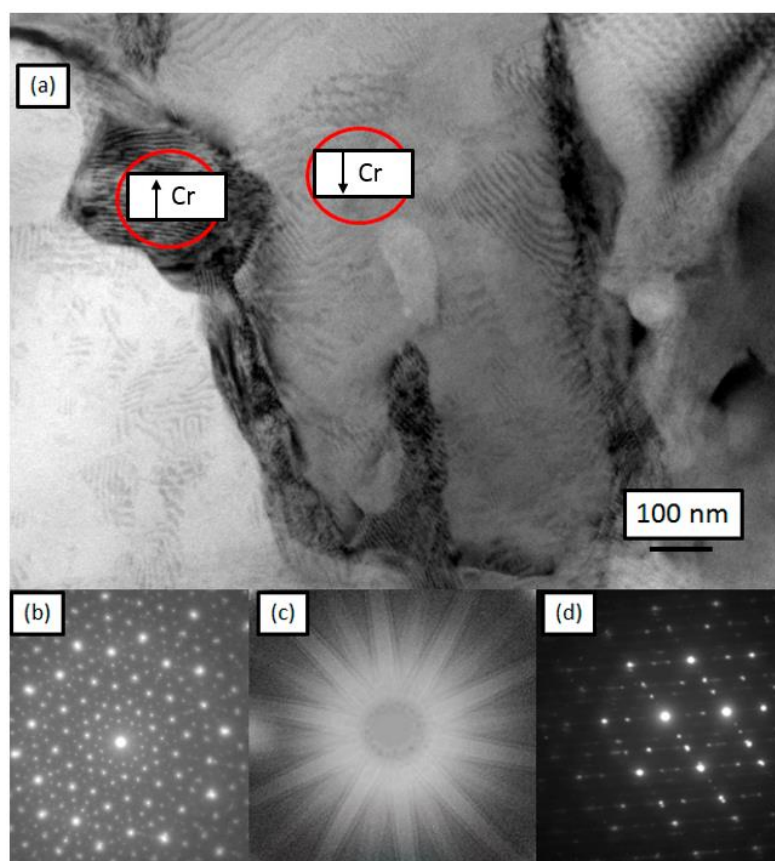


Figura 4.22 Imagens de MET da liga  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$  (amostra S2). (a) Imagem em campo claro. (b) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal pobre em Cr, mostrando simetria de rotação de ordem 10. (c) Padrão de difração de elétrons em feixe convergente confirmando a simetria de ordem 10. (d) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal rica em Cr, mostrando simetria de rotação de ordem 2. Figura adaptada da referência [43]

Tabela 4.4 Análises de EDX das fases indicadas na Figura 4.22. Tabela retirada da referência [43].

Fase	Al (%at.)	Ni (%at.)	Co (%at.)	Cr (%at.)
QC pobre em Cr	72,2±0,5	20,2±0,9	7,4±2,4	0,2±0,1
QC rico em Cr	79,1±2,4	7,9±2,4	3,3±1,0	9,7±2,2

Tanto na liga ternária ( $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$ ) quanto na liga quaternária, S2 ( $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$ ), os estágios finais da solidificação ocorrem com segregação de Al. Isso pode ser inferido nos binários Al-Co e Al-Ni [42, 106]; a inclinação na linha *liquidus* leva a um enriquecimento de Al no líquido com a evolução da solidificação. Isso teve um efeito na formação da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  na liga ternária e na formação do quasicristal rico em Cr da amostra S2. Ambas as fases possuem maior teor de Al do que a fase decagonal ternária. É interessante notar que a presença do Cr nessa liga reduziu a formação da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  em favor da formação do QC enriquecido em Cr.

A figura 4.23 (a) mostra uma micrografia em campo claro da microestrutura da liga  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cr}_3$  (amostra S3). Nessa composição, a presença da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  foi mais pronunciada do que na amostra S2. Os quasicristais rico e pobre em Cr também estavam presentes. Essas 3 fases são indicadas na Fig. 4.23 (a). Um padrão de difração de elétrons com simetria de rotação de ordem 2 é mostrado na Fig. 4.23 (b) e nesse padrão também é mostrado a direção periódica de empilhamento de planos, característico da fase decagonal. A figura 4.23 (c) mostra um padrão de difração da fase decagonal rica em Cr, mostrando uma simetria rotacional de ordem 2 (embora seja semelhante ao padrão de simetria de ordem 10). Um padrão igual a esse também foi observado na referência [107] para o QC decagonal formado em uma liga  $\text{Al}_6\text{Cr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ .

A tabela 4.5 mostra a composição química, medida por EDX, das fases indicadas na Fig. 4.23 (a). Similarmente aos resultados mostrados na tabela



4.4, a fase QC pobre em Cr mostra quase nenhuma solubilidade deste elemento. Além disso, a fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  mostra também quase nenhuma solubilidade de Cr.

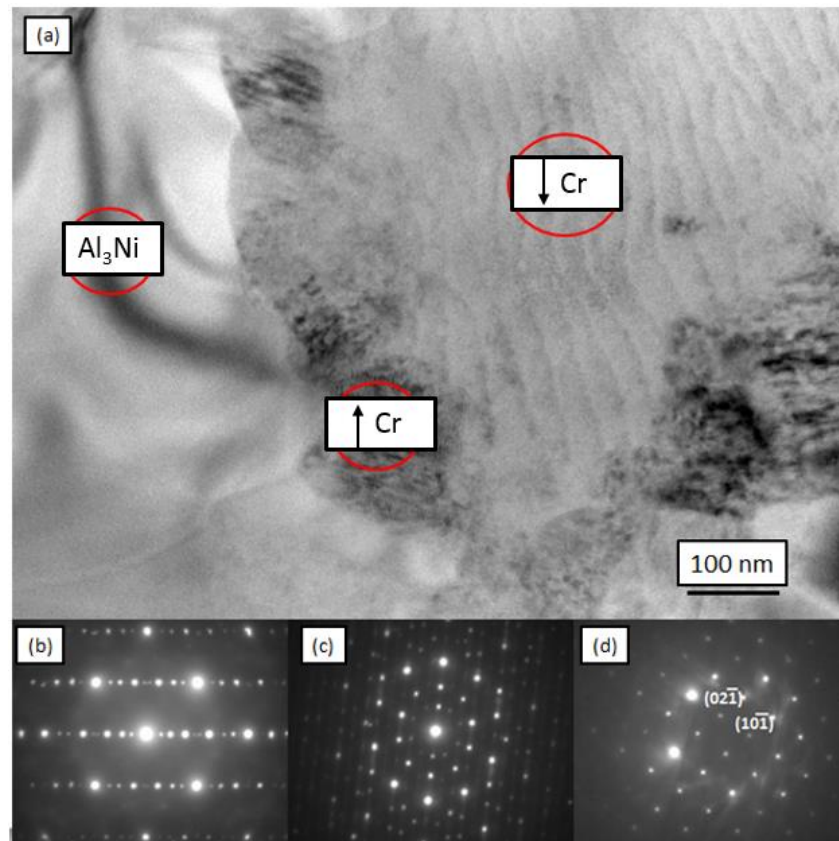


Figura 4.23 Imagens de MET da liga  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cr}_3$  (amostra S3). (a) Micrografia em campo claro mostrando as três fases presentes em maior fração na liga. (b) Padrão de difração de elétrons do QC pobre em Cr. (c) Padrão de difração de elétrons da fase QC rica em Cr. (d) Padrão de difração de elétrons da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  tirada no eixo de zona  $[212]$ . Figura adaptada da referência [43].

Tabela 4.5 Resultados de EDX mostrando a composição química das fases indicadas na Figura 4.23. Tabela retirada da referência [43].

Fase	Al (%at.)	Ni (%at.)	Co (%at.)	Cr (%at.)
QC pobre em Cr	73,0±0,5	20,3±0,4	6,4±1,9	0,3±0,1
QC rico em Cr	77,3±0,6	9,4±0,9	2,9±0,1	10,4±1,4
Al <sub>3</sub> Ni	78,0±0,8	16,7±1,2	5,1±0,6	0,2±0,2

A presença mais pronunciada da fase Al<sub>3</sub>Ni na amostra S3 em comparação com a S2 pode estar relacionada com a maior razão Ni/Co de sua composição nominal. De acordo com a referência [80] a menor fração de Co que é possível no campo de formação do QC é em torno de 5%. Um teor de Co inferior a este faria com que a composição da amostra estivesse fora do campo monofásico quasicristalino, que foi o observado na amostra S3.

A figura 4.24 mostra os padrões de DRX obtidos para as ligas do sistema Al-Ni-Co-Cu (Al<sub>71</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub> e Al<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>5</sub>Cu<sub>5</sub>) fabricadas por *melt-spinning*. Adição de Cu no ternário levou um aumento nas intensidades dos picos de difração das fases intermetálicas. Com isso, a análise desse sistema não foi aprofundada como feito para os demais, mostrados anteriormente.

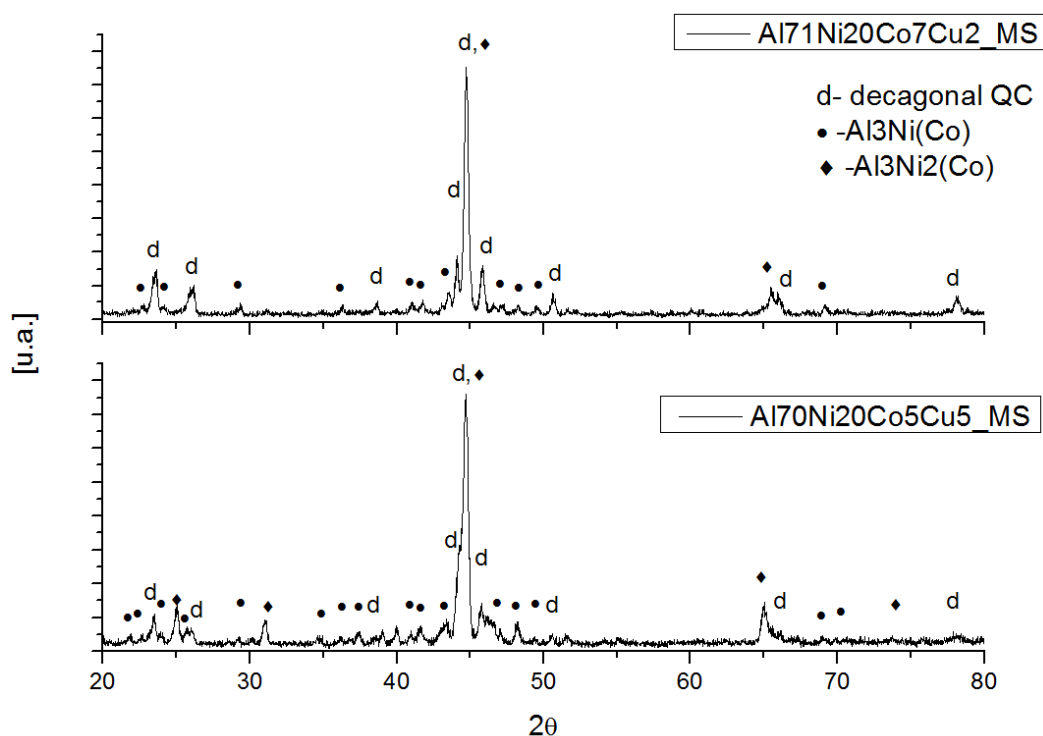


Figura 4.24 Padrões de DRX obtidos para as ligas Al<sub>71</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub> e Al<sub>70</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>5</sub>Cu<sub>5</sub>, fabricadas por *melt-spinning*.

#### 4.1.5 Conclusões iniciais

A tabela 4.6 mostra as fases que foram formadas nas ligas estudadas para a seleção de potenciais sistemas e ligas formadoras de fase QC. Dentre os sistemas estudados, Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr se mostram mais promissores do ponto de vista de facilidade de obtenção dessas fases. Enquanto o QC formado no sistema Al-Cu-Fe é conhecido com relação a sua faixa composicional e propriedades, o QC formado no sistema Al-Cu-Fe-Cr ainda não foi completamente estudado, sendo que a faixa de composição onde essa fase é estável ainda precisa ser definida. Com isso, esses dois sistemas, Al-Cu-Fe-Cr e Al-Cu-Fe (referência), foram escolhidos para o estudo de formação e estabilidade de fases utilizando a estratégia combinatória.

Tabela 4.6 Fases formadas nas ligas estudadas, solidificadas rapidamente.

<b>Liga (%at.)</b>	<b>Fases formadas em resfriamento rápido</b>
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{12.5}$	i-QC + Cúbica
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$	i-QC + d-QC
$\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$	d-QC + Cúbica
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$	Cúbica + i-QC
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_9$	d-QC + $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ + $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{19}\text{Co}_7\text{Cr}_2$	d-QC + $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ + $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ + Cr-rich-QC
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cr}_3$	d-QC + $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ + $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$ + Cr-rich-QC
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{20}\text{Co}_7\text{Cu}_2$	d-QC + $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ + $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_5\text{Cu}_5$	d-QC + $\text{Al}_3\text{Ni}_2(\text{Co})$ + $\text{Al}_3\text{Ni}(\text{Co})$

## 4.2 Estratégia combinatória

Após os estudos mostrados na subseção 4.1, os sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr foram selecionados para serem estudados pelos métodos de fabricação e caracterização combinatória de materiais. Essa foi a primeira vez que a formação de fases quasicristalinas foi avaliada com esse novo método de desenvolvimento de materiais. O sistema Al-Cu-Fe já é bem conhecido com relação à formação de quasicristais e foi avaliado utilizando essa técnica. A estabilidade de fases para várias temperaturas foi avaliada no presente trabalho. A composição da fase decagonal formada no sistema Al-Cu-Fe-Cr foi mapeada.

#### 4.2.1 Estabilidade de fases no sistema Al-Cu-Fe

Conforme descrito no procedimento experimental, uma parte do sistema ternário foi fabricado por *magnetron-sputtering* e analisado por DRX e EDX. Aproximadamente 140 composições foram avaliadas no estado “como fabricado” e após tratamentos térmicos a 400, 520 e 600 °C. A figura 4.25 mostra as fases identificadas para as composições estudadas nas condições “como-fabricada” (*as-sputtered*) e tratadas termicamente. Uma ampla faixa do ternário, na faixa rica em Al, foi estudada.

No estado “*as-sputtered*” apenas três fases foram identificadas (Fig. 4.25 (a)). A figura 4.26 (a) mostra os padrões de difração obtidos para essas fases. Al-CFC foi a única fase indexada nas composições ricas em Al enquanto que uma fase cúbica primitiva foi indexada nas composições mais pobres em Al. As composições intermediárias mostraram padrões de DRX característicos de fase amorfa, ou seja, com uma banda de difração com baixa intensidade. Entretanto, esse tipo de difração não exclui a presença de nanocristais. Filmes do sistema Al-Cu-Fe foram fabricados em outros estudos, também por *magnetron-sputtering*, e fases amorfas [71, 108] e nanocristalinas [70] foram reportadas no estado “*as-sputtered*”.

Após tratamento térmico a 400 °C (Fig. 4.25 (b)), a maior parte das composições amorfas se transformaram em fases cristalinas como  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2Cu$ , e  $\beta-AlFe(Cu)$  que são esperadas no sistema Al-Cu-Fe [3]. Entretanto, entre a região composicional de estabilidade do quasicristal e da fase  $\lambda-Al_{13}Fe_4$  os padrões de DRX ainda mostram características de fase amorfa. A figura 4.26 (b) mostra os padrões de difração característicos obtidos para essa amostra. A fase quasicristalina não foi observada para a amostra nessa condição de tratamento térmico.

Após o tratamento térmico a 520 °C as fases observadas (Fig. 4.25 (c)) mostram uma grande similaridade com o diagrama de fases do sistema Al-Cu-Fe em temperaturas entre 600 e 700 °C [24, 109]. Os padrões de difração característicos dessa amostra são mostrados na figura 4.26 (c). As composições mais pobres em Al mostram padrões de DRX muito similares, todos sendo indexados como uma fase cúbica primitiva. Isso é esperado se as

fases em equilíbrio em torno dessas composições forem consideradas. Duas fases são dominantes nessas composições:  $\beta$ -AlFe(Cu) e  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe. A fase  $\beta$ -AlFe(Cu) é cúbica primitiva [24] e a fase  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe possui um padrão de difração com a reflexão mais intensa no mesmo ângulo que a fase primitiva [110]. Isso torna praticamente impossível de ser distinguido entre os padrões de DRX das análises realizadas nos filmes. Algumas composições ainda mostraram padrões de difração característicos de fase amorfa/nanocristalina. A presença de uma fase amorfa após o tratamento térmico nessa temperatura é muito difícil pois isso indicaria que o sistema possui uma alta estabilidade da fase amorfa e por consequência alta tendência de formação de fase amorfa, o que não é realidade. Apenas técnicas envolvendo taxas de resfriamento tão elevadas quanto às de *magnetron sputtering* ( $\sim 10^{10}$  °C/s) levam a formação de fase amorfa nesse sistema. Essas composições que mostram padrões de DRX característicos de fase amorfa/nano estão ao redor da região de estabilidade da fase quasicristalina, seguindo a mesma tendência das composições que apresentaram esse comportamento após tratamento a 400 °C. Algumas das composições próximas da região do QC, um pouco enriquecidas em Fe, começaram a apresentar os dois picos mais intensos, característicos da fase icosaedral, juntamente com a fase  $\beta$ -AlFe(Cu).

A maior temperatura de tratamento térmico aplicada foi de 600 °C, e essa temperatura foi escolhida pelo fato de que estudos anteriores mostraram formação de quasicristais em filmes fabricados por *magnetron sputtering* após tratamento térmico nessa temperatura [53, 70-72, 77, 108]. Essa biblioteca composicional foi submetida a essa temperatura por 2 horas para prover tempo suficiente para as transformações de fase ocorrerem e a fase quasicristalina poder ser observada pelos padrões de DRX. As composições mais ricas em Al foram severamente oxidadas, pois essa temperatura é bem próxima ou até maior (para as composições ricas em Al e Cu) que a temperatura liquidus dessas ligas. Assim, essas composições que não puderam ser adequadamente indexadas não foram plotadas no mapeamento de fases (Fig. 4.25 (d)). Alguns dos padrões de DRX característicos das ligas tratadas nessa temperatura são mostrados na figura 4.26 (d). Duas regiões composicionais mostraram padrões

de DRX contendo reflexões características do QC, mas ambas as regiões consistem de uma mistura de duas fases ( $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe+i-QC e  $\beta$ -AlFe(Cu)+i-QC). A fase i-QC é formada entre as fases  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e  $\beta$ -AlFe(Cu), e forma um campo bifásico de equilíbrio com ambas. A composição da fase QC é localizada na figura. 4.25 (d) na região onde um círculo vermelho foi desenhado, em uma composição próxima a Al<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Fe<sub>13</sub> o que está de acordo com o esperado, segundo a literatura [3]. Isso confirma a composição quase estequiométrica da fase quasicristalina nesse sistema e mostra a dificuldade de se obter uma liga Al-Cu-Fe, monofásica quasicristalina.

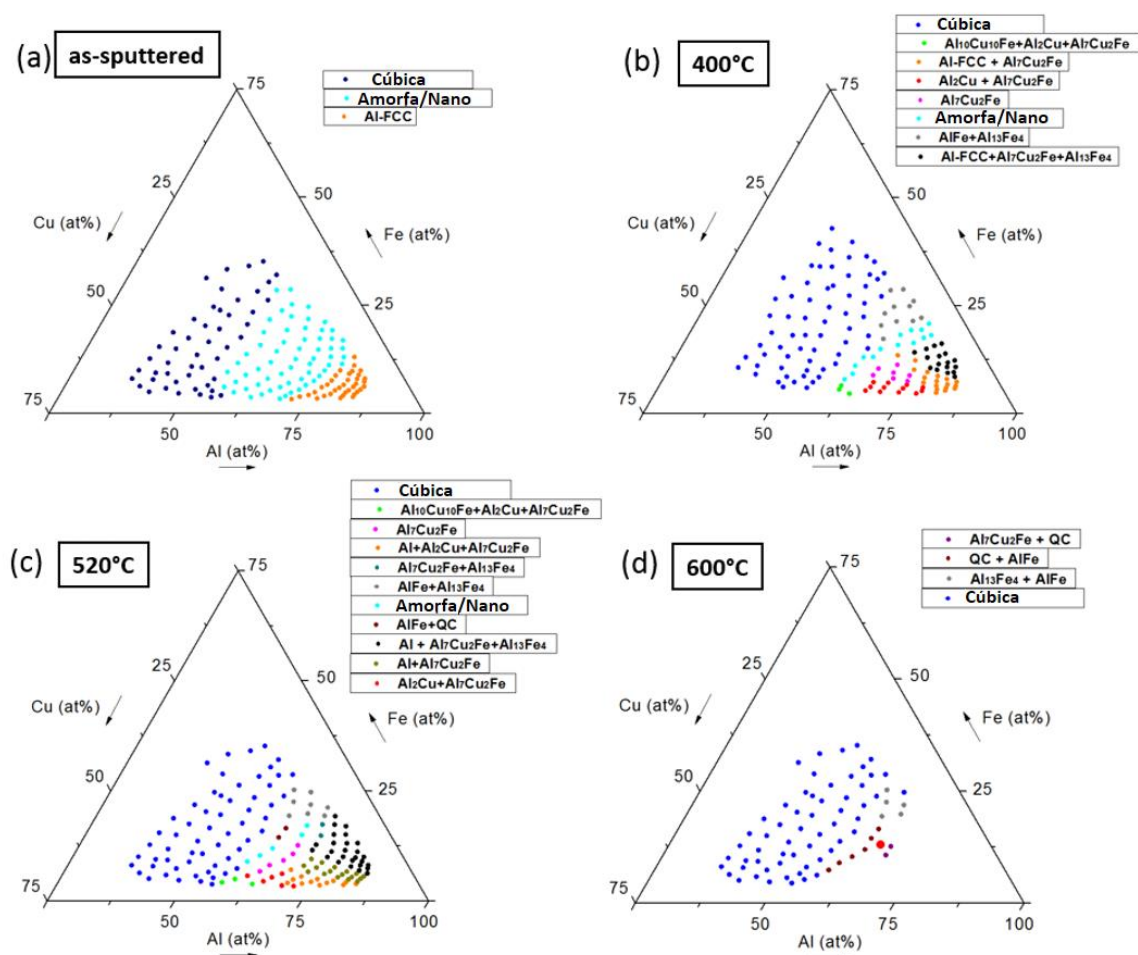


Figura 4.25 Mapeamento de DRX das bibliotecas Al-Cu-Fe. (a) Biblioteca no estado “as-sputtered”, fases: cúbica primitiva, amorfa e Al-FCC. (b) Biblioteca tratada a 400 °C, fases: cúbica primitiva,  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,

Al-FCC, Nanocrystalina/amorfa,  $\beta$ -AlFe e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>. (c) Biblioteca tratada a 520 °C, fases: cúbica primitiva,  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al-FCC, Nanocrystalina,  $\beta$ -AlFe, i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>. (d) Biblioteca tratada a 600 °C, fases: cúbica primitiva,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,  $\beta$ -AlFe, i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>.

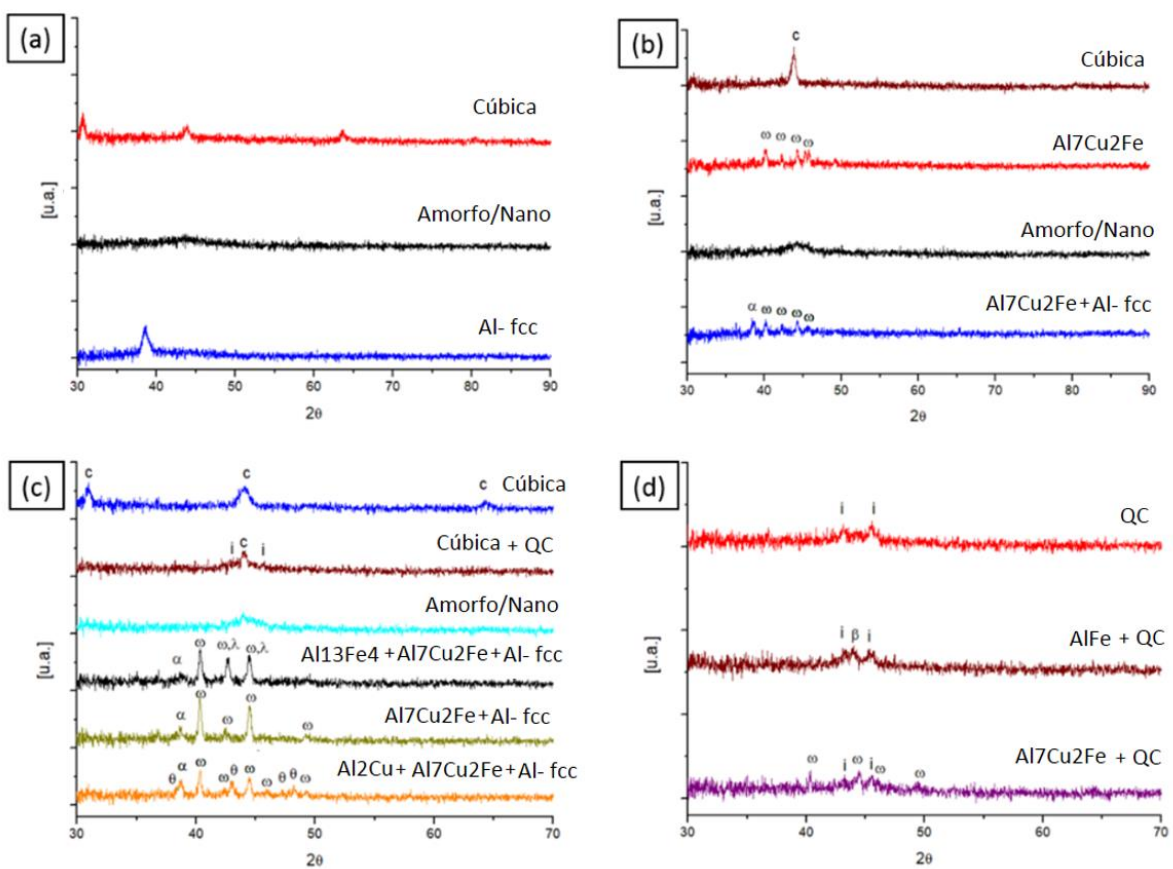


Figura 4.26 Padrões de DRX característicos das bibliotecas com suas fases mapeadas na Fig. 4.25. (a) “as-sputtered”. (b-d) Tratadas termicamente a 400, 520 e 600 °C respectivamente.



A figura 4.27 mostra padrões de DRX característicos das fases identificadas como amorfa/nanocristalina na Fig. 4.25. Os DRX's mostrados são aqueles próximos à região composicional do QC, em diferentes condições de tratamento térmico. Todos os padrões de difração mostram uma banda de difração de baixa intensidade, que é característica de fase amorfa e/ou nanocristalina. Para os padrões mostrados, pode-se sugerir que a fase amorfa é dominante no estado "*as-sputtered*" enquanto que nas amostras tratadas termicamente, nanocristalização com subsequente crescimento de grão ocorrem nas amostras, devido ao aumento das intensidades das bandas de difração com a temperatura.

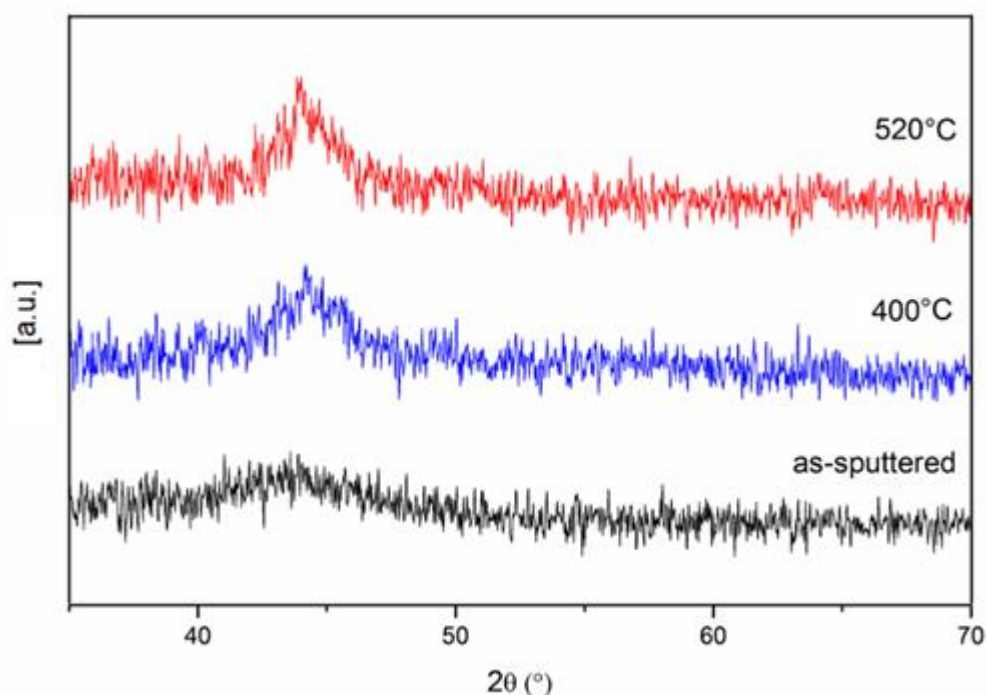


Figura 4.27 Padrões de DRX de composições que mostram ser típicos de fase amorfa, nas condições "*as-sputtered*" e tratadas termicamente. O filme no estado "*as-sputtered*" praticamente não mostra nenhuma banda de difração enquanto que com o aumento de temperatura de tratamento, é observado um aumento na intensidade da banda de difração, sugerindo a ocorrência de nanocristalização.

Para confirmar a presença de nanocristais nas amostras tratadas, uma das composições (mais precisamente, a do padrão de DRX mostrado na Fig. 4.27, tratada a 400 °C, e próxima a região do QC), foi analisada por MET, após preparação dessa amostra por FIB. A figura 4.28 (a) é uma micrografia em modo STEM mostrando a seção transversal desse filme. Três camadas de filme podem ser observadas acima do substrato de Si: camada de óxido  $\text{SiO}_2$  (usado para evitar difusão entre o filme Al-Cu-Fe e o substrato de Si), filme Al-Cu-Fe e uma camada de Pt que foi adicionada para proteção do filme durante a preparação da amostra por FIB.

A figura 4.28 (b) mostra uma micrografia de MET em campo claro do filme nanocristalino com sua respectiva difração de elétrons de área selecionada. A difração de elétrons (Fig. 4.28 (c)) mostra um perfil de halos com vários planos difratando, sugerindo a presença de nanocristais. O círculo vermelho inserido no padrão de difração mostra os planos difratados que foram selecionados para imagem em campo escuro, Fig. 4.28 (d), que confirma que a amostra consiste de uma estrutura bastante refinada (com grãos entre 2 e 10 nm). Os resultados obtidos mostraram que a fase quasicristalina e a fase  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  (um aproximante da fase QC) cristalizam com uma alta taxa de nucleação, porém com baixa cinética de crescimento. Isso pode ser concluído pelo elevado número de nanocristais (alta taxa de nucleação), que são muito pequenos (baixa velocidade de crescimento).

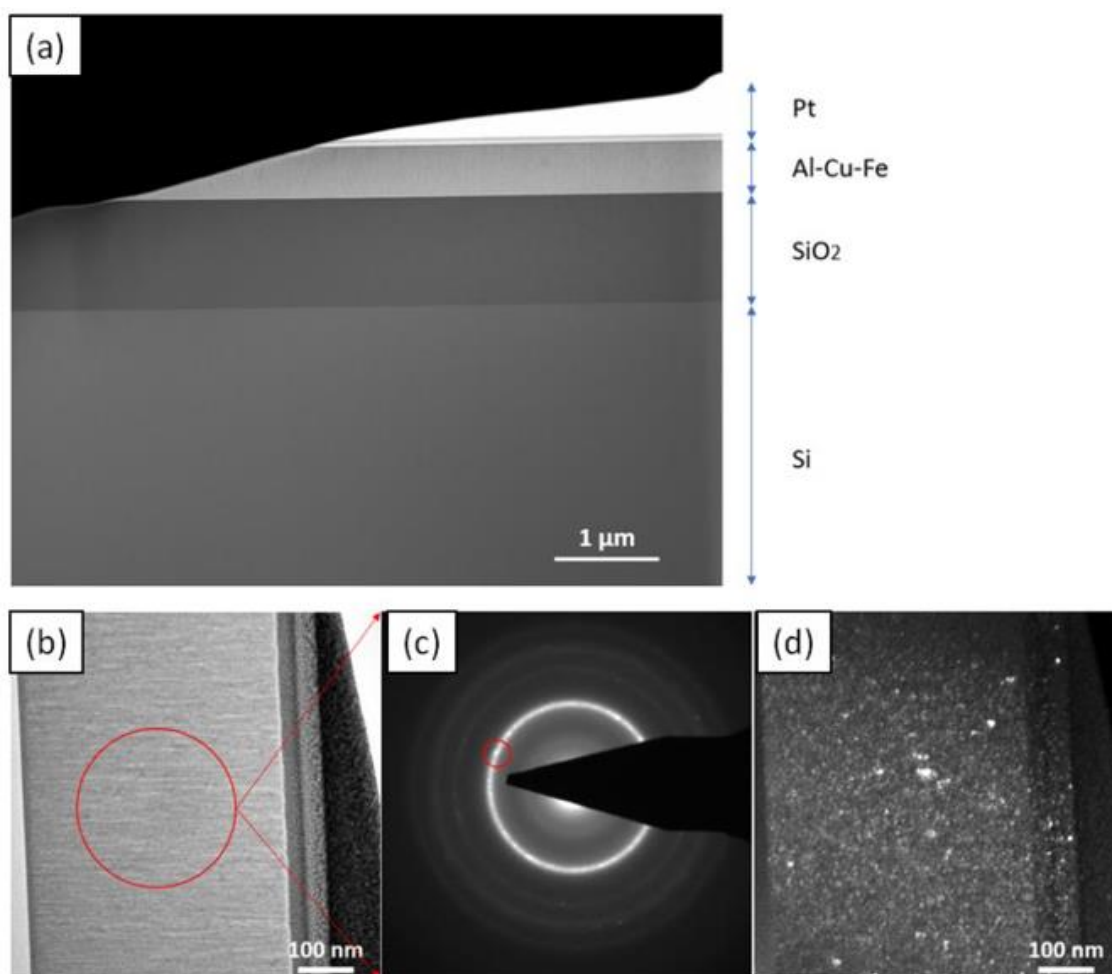


Figura 4.28 (a) Micrografia em modo STEM, mostrando as camadas de filmes da amostra analisada por FIB. A liga mostrada possui composição próxima a do QC e foi tratada termicamente a 400 °C. (b) Micrografia em campo claro do filme Al-Cu-Fe mostrando a região onde o padrão de difração de elétrons foi retirado. (c) Padrão de difração de elétrons de área selecionada. (d) Micrografia em campo escuro das reflexões destacadas em (c), confirmando a nanoestrutura de grãos que foi inferida nas análises de DRX.

Como foi mostrado na figura 4.25, mais de 147 composições de liga foram depositadas em um único substrato, permitindo um estudo sistemático da influência da composição na estabilidade das fases. Mais especificamente, formação e evolução de fases com temperatura foram analisadas, incluindo a identificação do campo de formação da fase QC. O método realizado aqui para

fabricar e caracterizar uma ampla faixa de composições permite o estudo e descoberta de fases que apresentam estreitas faixas composicionais, como os quasicristais.

Como foi mostrado na subseção 2.2 (revisão bibliográfica), a fase quasicristalina se forma em uma composição próxima a  $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$  e sua formação, do líquido, é geralmente acompanhada da formação de outras fases intermetálicas (que podem ser suprimidas se altas taxas de solidificação forem aplicadas). A situação é bastante diferente quando essa liga é fabricada por *magnetron sputtering*. Nesse caso, os átomos são condensados no filme ao invés de se solidificarem, o que pode mudar a sequência de formação de fase. Existe um número significativo de estudos de formação de quasicristais e fases intermetálicas em filmes monocomposicionais, fabricados por *magnetron sputtering* [53, 70, 71, 73, 77, 108, 111]. A maior parte desses estudos foca na estabilidade de fases das amostras nos estados “*as-sputtered*” e após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. O presente trabalho expande esses estudos, correlacionando estabilidade com composição (além da temperatura).

A estrutura atômica dos filmes Al-Cu-Fe no estado “*as-sputtered*” depende da espessura do filme fabricado e da temperatura do substrato [70, 71, 108]. Filmes amorfos podem ser obtidos se o substrato for resfriado em nitrogênio líquido [71] ou se a espessura do filme for fina o suficiente para evitar reaquecimento do filme durante seu crescimento por conta do bombardeamento de átomos, devido ao processo de *sputtering* [70]. O que é comum a todos os estudos mencionados a respeito de filmes Al-Cu-Fe que o padrão de DRX do filme no estado “*as-sputtered*” sempre apresenta uma banda de difração com baixa intensidade, que pode conter tanto fase amorfa quanto nanocristalina. Nesse trabalho mostrou-se que a formação de uma microestrutura amorfa/nanocristalina não é restrita a composição próxima a fase QC, mas se espalha em uma larga faixa composicional, com porcentagem de Al variando de 55 a 77 %at. Quando a composição é mais pobre ou mais rica em Al, o filme forma uma fase cúbica primitiva e uma fase FCC, respectivamente.

A tabela 4.7 resume os resultados reportados na literatura a respeito de estabilidade de fases de filmes Al-Cu-Fe, em diferentes temperaturas. Diversas transformações de fase ocorrem entre 200 e 850 °C e diferentes resultados (entre composições parecidas) foram obtidos nesses estudos. Nessa tabela, “I” representa fases intermetálicas, “QC” quasicristal, “P” fase cúbica primitiva, NanoCrys representa nanocristais e “R” é a fase romboedral, aproximante do quasicristal.

Tabela 4.7 Resumo de estabilidade de fases reportadas para filmes Al-Cu-Fe, fabricados por *sputtering*, em diferentes temperaturas.

Ref.	%at.	Resfriamento do substrato	Espessura	"As-sputtered"	400 °C	450 °C	550 °C	600 °C	750 °C	850 °C
Chien et al. [71]	Al65Cu20Fe15	N2 líquido	10 µm	Amorfo	-	Cúbica P.	-	QC	-	-
Ding et al. [108]	Al65Cu20Fe15	-	10 µm	Amorfo	QC+ I.	-	QC+ I	-	QC	-
Widjaja et al. [70]	Al64Cu23Fe13	-	150-200 nm	NanoCrys	Cúbica P. + I	-	-	-	-	-
Daniels et al. [77]	Al60Cu22Fe10O8	-	10 µm	Amorfo/NanoCrys	-	Aproximante R	-	-	-	QC
Vollnhofer et al. [53]	Al61Cu25Fe10B4	-	5 µm	Amorfo/NanoCrys	-	-	-	QC + Cúbica P.	-	-
Bonasso et al. [72]	Al62Cu25,5Fe12,5	-	100 nm	Amorfo/NanoCrys	Amorfo/NanoCrys	NanoCrys + Cúbica P. + α-Al	-	QC + Cúbica P.	-	-

Embora as composições dos filmes descritos na tabela 4.7 sejam muito similares, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem diferenças em comparação com a literatura reportada. No estado “*as-sputtered*”, o filme é sempre reportado como sendo amorfo ou quasicristalino, mas a estabilidade de fases, especificamente entre 400 e 550 °C, é diferente entre os estudos em comparação (embora as composições sejam similares). Quando as amostras foram tratadas termicamente em temperaturas acima de 600 °C, a fase

quasicristalina foi, em geral, observada. Isso está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, já que os padrões de DRX característicos da fase QC começam a surgir a partir de 520 °C. Isso não significa que a fase i-QC não esteja presente em menores temperaturas. Na temperatura de 400 °C muitas composições ao redor da região de formação do QC apresentam um padrão de difração característico de estrutura nanocristalina, que possivelmente contém nano-QC's.

Os resultados obtidos aqui ajudam a explicar as diferenças de estabilidade de fase listadas na tabela 4.7. Essa diferença está diretamente relacionada com a estreita faixa composicional onde o QC se forma e com o número de fases intermetálicas que se formam ao redor do QC. Considerando um corte isotérmico a 600 ou 700 °C do diagrama Al-Cu-Fe [3, 109], fica evidente que mesmo pequenos desvios composicionais podem mudar completamente a estabilidade de fases observada (Figura 4.29 (a)). As fases que apresentam regiões bi ou trifásicas de equilíbrio com o QC são:  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>,  $\beta$ -AlFe(Cu) e  $\Phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe e então, em muitos casos, até variações de 1 %at. podem mudar a estabilidade de fases de uma liga mono-quasicristalina para uma liga com duas ou até três fases. Isso foi de fato observado nas bibliotecas estudadas e pode ser diretamente correlacionado com as diferenças reportadas na tabela 4.7. Controlar os parâmetros de deposição no processo de *magnetron sputtering* para fabricação de filmes monocomposicionais não é uma tarefa simples, pois, mesmo em um sistema muito bem controlado, pequenas oscilações na composição química dos filmes são inerentes ao processo. O método combinatório aplicado nesse trabalho consegue superar o problema de oscilações composicionais dos filmes, pois como centenas de composições são fabricadas ao mesmo tempo, existe uma maior probabilidade de se obter a composição desejada.

Além de mostrar a eficácia do uso do método combinatório para descoberta e obtenção de fases quasicristalinas, outro aspecto muito interessante foi analisado. As composições que mostraram padrões de difração de fase amorfa/nanocristalina, em diferentes temperaturas, confirmam importantes teorias envolvendo nucleação e crescimento de fases

quasicristalinas e aproximantes. A figura 4.29 (b) mostra, na região sombreada em azul, as composições da biblioteca que apresentaram padrões de DRX típico de fase amorfa/nanocristalina, no estado “*as-sputtered*”. Para desenvolver a análise aqui proposta, será suposto que as composições destacadas na Fig. 4.29 (b) são majoritariamente amorfas. As figuras 4.29 (c-d) mostram as regiões que apresentaram padrões de DRX nanocristalinos após tratamento térmico a 400 e 520 °C, respectivamente. Essas composições estão localizadas entre as fases i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> após o tratamento térmico a 400 °C e se encolhem ao redor da fase i-QC após o tratamento a 520 °C.

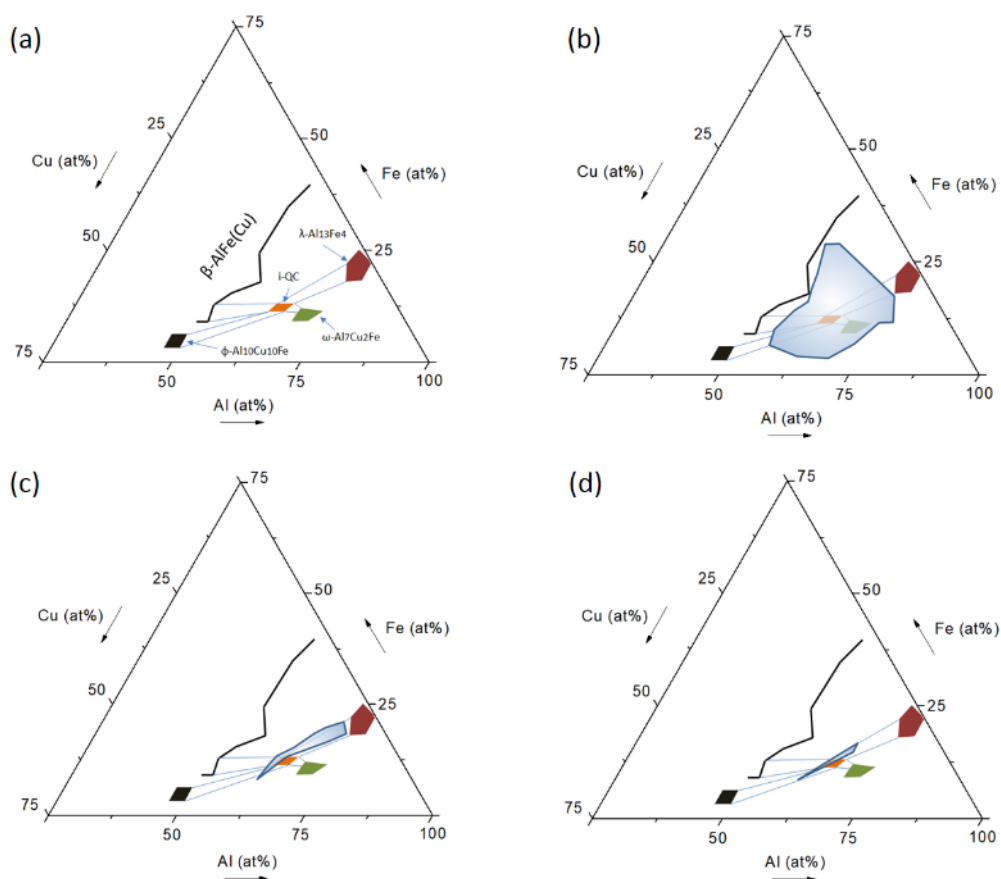


Figura 4.29 Formação de fases amorfa e nanocristalina nas bibliotecas composicionais. (a) Corte isotérmico do sistema Al-Cu-Fe a 700 °C, redesenhado da referência [3]. Nessa figura, a fase quasicristalina (i-QC) é mostrada juntamente com as fases que formam uma região de equilíbrio bifásico com a mesma. Essas fases são:  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe,  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe,  $\beta$ -AlFe(Cu)

e  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  e as regiões de equilíbrio bifásico são mostrados pelas linhas azuis conectando essas a fase i-QC. (b) Composições que mostram DRX característico de fase amorfa no estado “*as-sputtered*”. (c) Composições com estrutura nanocristalina após tratamento térmico a 400 °C. (d) Composições com estrutura nano-cristalina após tratamento térmico a 520 °C.

Esse comportamento apresentado pelas composições entre as fases i-QC e  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  pode ser explicado em termos de nucleação e crescimento de fases com alto grau de elementos com ordenamento politetraedral em sua estrutura atômica [34, 67, 112, 113]. Há muito tempo se especula que o líquido possui ordenamento icosaedral de curto alcance [114], que já foi mostrado indiretamente [67, 115] e diretamente [116-120]. Essa configuração atômica de líquidos metálicos criaria uma barreira adicional para a nucleação de fases cristalinas com alta simetria cristalográfica (como as fases cúbicas), pois essa ordem icosaedral teria que ser quebrada para que os átomos sejam arranjados em suas posições atômicas da referida estrutura cristalina. Entretanto, no caso de quasicristais e aproximantes (como a fase  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ ), as configurações atômicas, que incluem elementos icosaedrais, são similares às do líquido, levando a uma menor barreira para nucleações, refletindo em uma menor energia interfacial entre as fases sólida e líquida. De acordo com a teoria de nucleação clássica [121], a barreira de ativação  $\Delta G^*$  para a formação de um núcleo, considerando nucleação homogênea é:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G^2} \quad (4.3)$$

onde  $\sigma$  é a energia interfacial do núcleo sólido e  $\Delta G$  é a diferença de energia livre de Gibbs entre a fase líquida e a fase sólida. Enquanto  $\Delta G$  é negativo abaixo da temperatura de fusão,  $\sigma$  é sempre positivo e representa uma barreira para a formação de um núcleo sólido. Além disso, a taxa de nucleação de uma fase pode ser expressa por [121]:



$$I_{SS} = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $I_0$  depende da viscosidade do líquido, da temperatura, espaçamento interatômico e da fração de átomos que podem servir como sítio de nucleação.

A equação 4.3 mostra que  $\Delta G^*$  é muito sensível ao valor de  $\sigma$ . Além disso, a taxa de nucleação depende exponencialmente do valor de  $-\Delta G^*$ , equação 4.4, então como consequência, quanto mais baixo o valor de  $\sigma$ , maior a taxa de nucleação. Valores de  $\sigma$  dependem da temperatura [122] e como as fases do sistema Al-Cu-Fe possuem diferentes temperaturas de fusão, para se correlacionar o efeito da configuração atômica politetraedral na taxa de nucleação das fases, um modelo desenvolvido por Spaepen [122] é usado onde a energia interfacial pode ser expressa por:

$$\sigma = \alpha \cdot \frac{\Delta S_f T}{(N_L V_m^2)^{1/3}} \quad (4.5)$$

onde,  $\Delta S_f$  é a entropia de fusão,  $N_L$  é o número de Avogadro,  $V_m$  é o volume molar e  $\alpha$  é o fator que depende da estrutura atômica do núcleo sólido. Holland-Moritz et al. [67] estudou a nucleação de quasicristais icosaedrais e decagonais e de fases intermetálicas ( $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>,  $\mu$ -Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> e  $\beta$ -CsCl) em ligas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Co e valores de  $\alpha$  foram calculados, levando a relação:

$$\alpha^{i-QC} \approx 0.3 < \alpha^\lambda \approx 0.35 < \alpha^\mu \approx 0.4 < \alpha^{D-QC} \approx 0.5 < \alpha^\beta \approx 0.63 \quad (4.6)$$

De acordo com os resultados da referência [67], os menores valores de  $\alpha$  pertencem às fases i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>. O maior valor obtido foi para uma fase cúbica do sistema Al-Cu-Co. Esse modelo usado para calcular  $\alpha$ , prevê um valor de 0,71 para uma estrutura do tipo CsCl, então a fase  $\beta$ -AlFe(Cu) apresentará um valor de  $\alpha$  certamente superior as fases i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>.

Assim, as fases com maiores graus de configuração atômica politetraedral possuem menores valores de  $\alpha$  e conseqüentemente, menores valores de energia interfacial entre o núcleo sólido e o líquido.

Considerando que as composições destacadas na figura 4.29 (b) são majoritariamente amorfas, uma correlação direta entre os resultados mostrados na Fig. 4.29 (c-d) e as equações (4.3)-(4.6) pode ser observada. Após tratamento térmico a 400 °C, nucleação e crescimento de fases cristalinas foi observado, mas as composições entre a fase i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> ainda são nanocristalinas. Com o tratamento térmico a 520 °C, a região em torno da composição do QC ainda é nanocristalina. A equação (4.4) mostra que quanto menor o valor de  $\Delta G^*$  (e conseqüentemente o valor de  $\alpha$ ), maior será a taxa de nucleação de uma fase sólida a partir do líquido (fase amorfa no caso das bibliotecas aqui estudadas). Isso levaria a uma estrutura de grão mais refinada já que um número maior de sítios de nucleação pode se formar da fase amorfa, o que foi experimentalmente observado aqui, confirmando resultados obtidos por trabalhos anteriores [34, 66, 67, 115]. Além disso, Schroers et al. [112] estudou cinética de crescimento de quasicristais e fases intermetálicas e foi mostrado que a velocidade de crescimento de quasicristais e fases com configuração atômica politetraedral são menores em mais de uma ordem de grandeza do que as observadas para metais puros e soluções sólidas. Isso também está de acordo com os resultados observados aqui. As menores velocidades de crescimento das fases i-QC e  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> mantiveram a estrutura de grãos nanocristalina mesmo após tratamentos térmicos a 520 °C (Fig.4.29 (d)).

#### 4.2.2 Mapeamento de composições quasicristalinas no sistema Al-Cu-Fe-Cr

Conforme mostrado nos estudos das bibliotecas ternárias Al-Cu-Fe, mostrou-se necessário a realização de um tratamento térmico a 600 °C para revelar a formação de fase quasicristalina. Dessa forma, escolheu-se essa temperatura para realizar os tratamentos térmicos das bibliotecas fabricadas do sistema Al-Cu-Fe-Cr. Como descrito no procedimento experimental (subseção 3.2.2) três bibliotecas composicionais, nomeadas como Al60CuFeCr5, Al65CuFeCr5 e Al70CuFeCr5 foram fabricadas variando-se a porcentagem de Al (que como foi depositado como um alvo central, apresenta uma composição no substrato aproximadamente constante). Como foi mostrado nos resultados da subseção 4.1.2, o sistema Al-Cu-Fe-Cr mostrou a maior facilidade de formação de fase quasicristalina, em termos de maior liberdade de variação composicional. De acordo com os dados disponíveis na literatura, a fase decagonal pode ser encontrada nesse sistema com a seguinte faixa composicional: 65-77 Al, 4-18 Cu, 5-10 Fe e 7.5-12 Cr (at%). O presente trabalho buscou definir as composições com até 70% de Al onde a fase quasicristalina é formada como majoritária. Todos os resultados aqui apresentados de indexação de fases na análise combinatória se referem às amostras após o tratamento térmico a 600 °C por 2h.

A figura 4.30 mostra a distribuição composicional da amostra Al60CuFeCr5 no substrato de Si. Como pode ser observada, a composição de Al é relativamente constante no centro, mas apresenta desvios nas extremidades da biblioteca. Nota-se a dispersão entre Cu, Fe e Cr obtida para as amostras. Para essa biblioteca, Cu varia de 12 a 34%, Fe de 9 a 31% e Cr de 4 a 15%, o que é uma faixa composicional de interesse pois cobriria a maior parte de uma possível região composicional quasicristalina. A figura 4.31 mostra o mapeamento de fases da biblioteca Al60CuFeCr5 após tratamento térmico juntamente com padrões de difração característicos das fases observadas. Para essa amostra, não foi observado padrão de fase quasicristalina, sendo que a maior parte das composições mostrou a formação

de uma fase cúbica primitiva. Alguns dos padrões mostraram a presença de uma segunda fase, indexada possivelmente como  $\text{AlCr}_2$ .

Assim, para concentrações de Al na faixa de 60%, não é observada formação de QC no sistema Al-Cu-Fe-Cr, confirmando a faixa composicional apresentada por estudos anteriores.

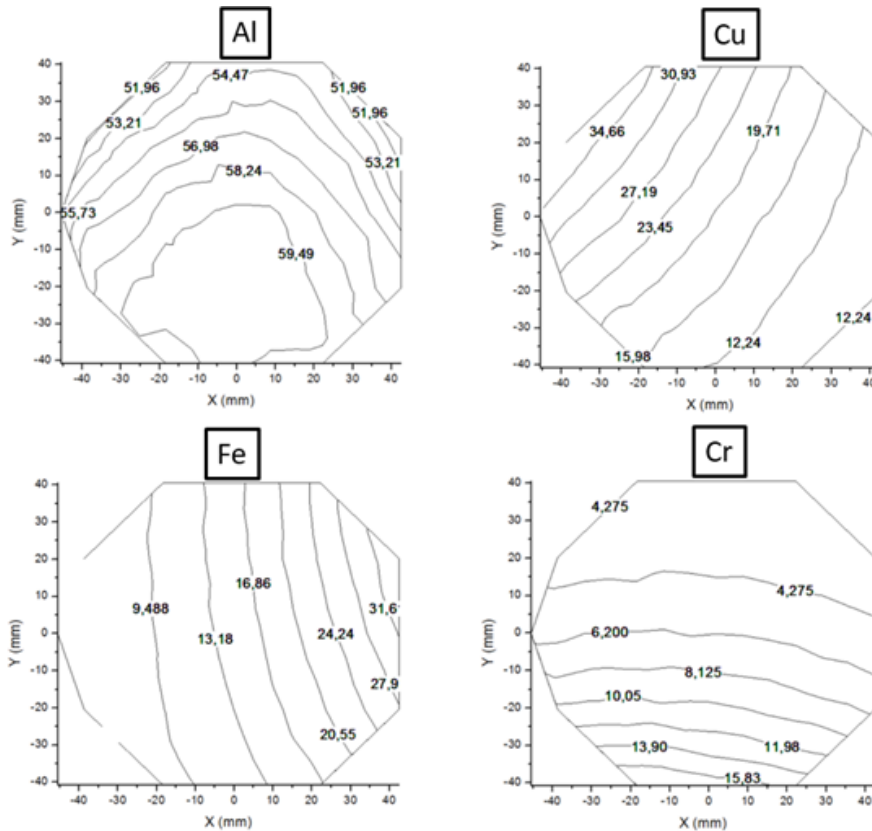


Figura 4.30 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional  $\text{Al60CuFeCr5}$ .

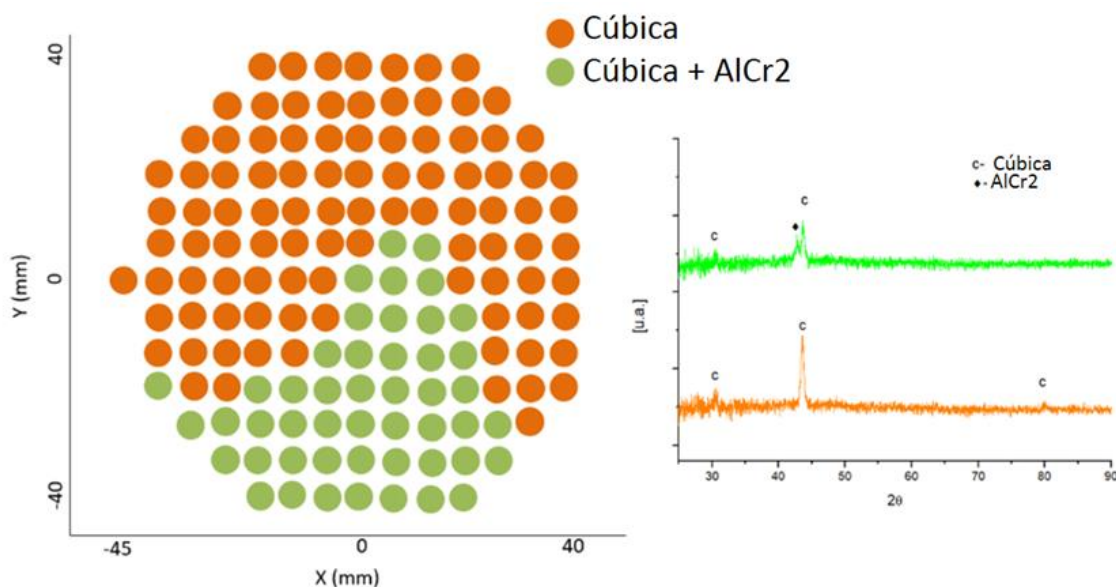


Figura 4.31 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al60CuFeCr5 juntamente com padrões de DRX característicos das fases observadas.

A figura 4.32 mostra a distribuição composicional obtida para a biblioteca Al65CuFeCr5 e a figura 4.33 mostra o mapeamento de fases após tratamento térmico juntamente com padrões de difração característicos de fases observadas. Essa biblioteca mostrou resultados muito importantes, pois muitas das composições mostraram padrões de DRX característicos da fase decagonal do sistema Al-Cu-Fe-Cr. As composições que mostraram formação de fase quasicristalina estão na faixa de  $Al_{63-65}Cu_{12-22}Fe_{5-11}Cr_{6-15}$ . Isso é um resultado muito promissor pois confirma a faixa composicional onde o QC decagonal pode ser encontrado nesse sistema e também confirma que a temperatura de tratamento térmico escolhida, baseada nas bibliotecas ternárias, foi correta.

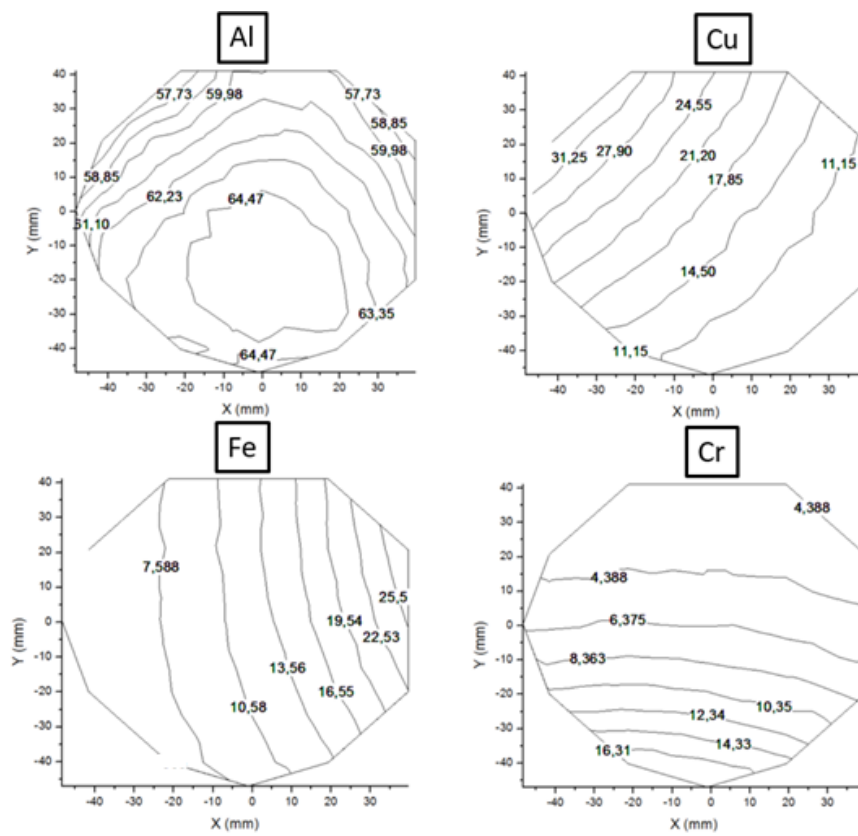


Figura 4.32 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional Al65CuFeCr5.

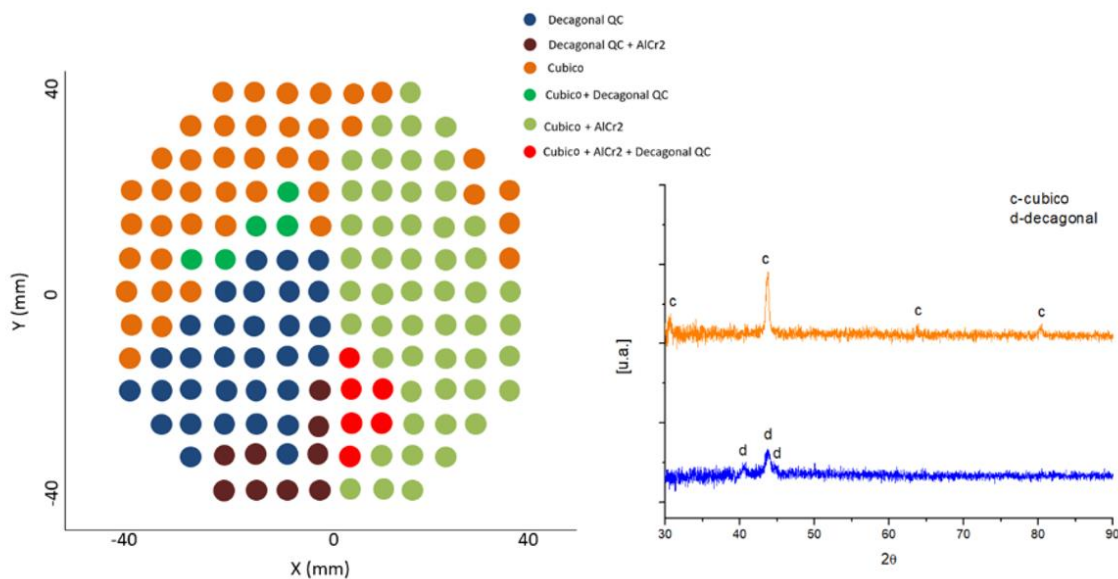


Figura 4.33 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al<sub>65</sub>CuFeCr<sub>5</sub> juntamente com padrões de DRX característicos de duas das fases observadas, incluindo a fase quasicristalina decagonal.

Por fim, a figura 4.34 mostra o gradiente de composições obtido para a terceira biblioteca composicional, Al<sub>70</sub>CuFeCr<sub>5</sub> e a figura 4.35 mostra o mapeamento de fases após tratamento térmico. Os padrões de DRX não são mostrados pois são dos mesmos tipos dos apresentados na Fig. 4.33. Algumas composições dessa amostra foram oxidadas na região rica em Al-Cu que faz com que a temperatura de tratamento térmico esteja próxima de temperaturas de início de fusão dessas composições e, portanto os DRX's dessas composições não foram indexados. Novamente, um elevado número de composições mostraram padrões de DRX característicos da fase quasicristalina. A faixa composicional onde a fase quasicristalina foi observada nessa amostra é: Al<sub>65-67</sub>Cu<sub>8-20</sub>Fe<sub>4-11</sub>Cr<sub>8-16</sub>.

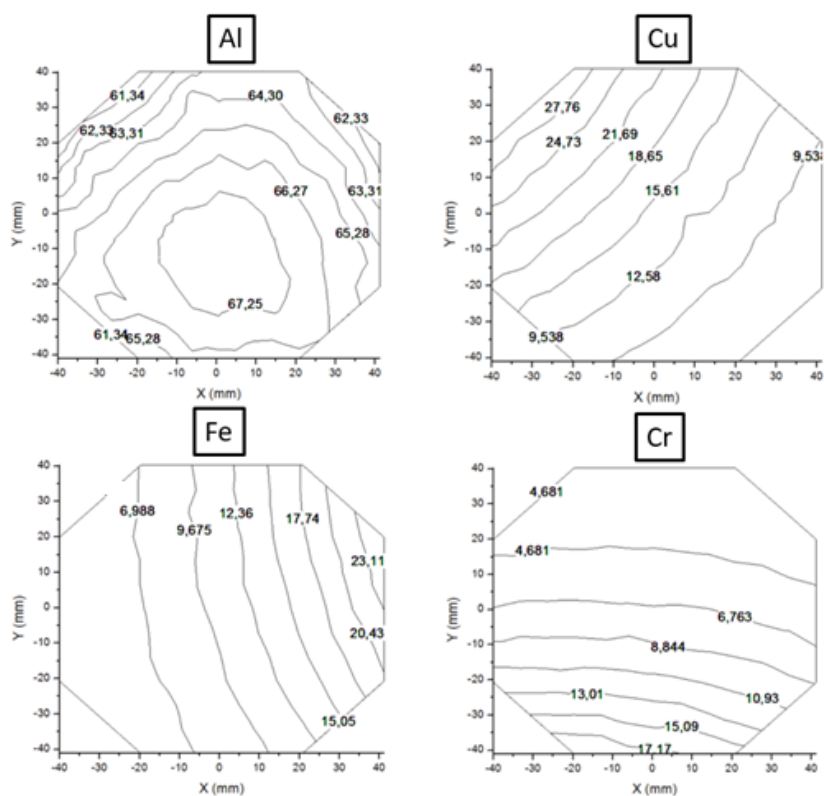


Figura 4.34 Gradientes de composição obtidos para a biblioteca composicional Al70CuFeCr5.

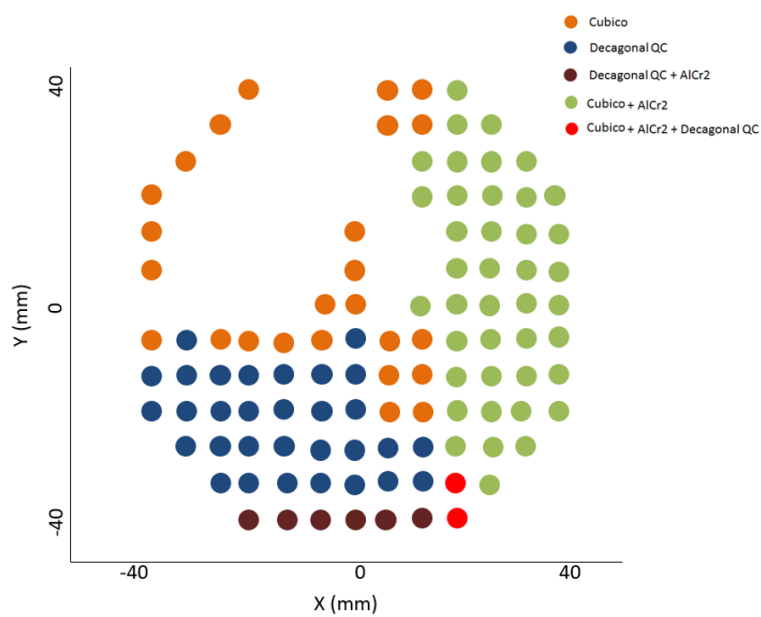


Figura 4.35 Indexação dos padrões de DRX obtidos para a biblioteca composicional Al70CuFeCr5.



Uma das composições formadoras de QC propostas no início desse trabalho, através dos valores de (e/a), foi a composição  $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$  (ou CrQC2 na subseção 4.1.2) que se encontra dentro da faixa composicional de formação do QC obtida no estudo da análise combinatória, corroborando com os resultados aqui obtidos. Essa liga foi fabricada por *melt-spinning* (resultados apresentados anteriormente) e a formação da fase decagonal se deu de forma majoritária, com a presença de uma fase cúbica nos contornos de grão.

Buscando validar o método combinatório, a liga CrQC2 ( $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$ ) foi fabricada em forno a arco e subsequentemente tratada termicamente a 600 e 700 °C, por 10 horas, para avaliar a estabilidade das fases. A figura 4.36 mostra os padrões de DRX dessa liga no estado “*as-cast*” e após tratamento térmico a 600 e 700 °C. Tanto os padrões da liga no estado *as-cast* como tratado a 600 °C mostram muita similaridade com a liga fabricada por *melt-spinning* (Fig. 4.9), apresentando as fases decagonal e cúbica. Aparentemente a intensidade relativa dos picos da fase cúbica parece diminuir para a amostra tratada a 600 °C. A amostra tratada a 700 °C mostrou um padrão de DRX diferente do observado para as anteriores. Embora os picos mais intensos estejam nas mesmas posições e o padrão seja similar, novos picos com menor intensidade são observados na região de  $2\theta(^{\circ})$  entre 40 e 50°. Esses poderiam estar associados a formação de outra fase ou com alguma transformação da fase quasicristalina para a fase aproximante ortorrômbica que foi observada em estudos anteriores após tratamentos térmicos de liga desse sistema [44].

Análises de MEV dessa liga nos três estados analisados estão mostradas na figura 4.37. A Fig. 4.37 (a) mostra uma região onde a amostra foi fraturada e onde é possível observar o crescimento colunar que é característica da fase decagonal. Já em (b) pode-se ver a microestrutura dessa amostra, que consiste de duas fases, a fase decagonal (mais escura) e a fase cúbica (mais clara), que foram indexadas no DRX. Após tratamento térmico por 10h a 600 °C as duas fases ainda são observadas. Esse resultado indica que a temperatura de 600 °C é muito baixa para que as velocidades de transformação de fase sejam rápidas o suficiente para o tratamento de amostras fabricadas por fusão a arco em curtos períodos de tempo. Dessa

forma, a liga foi tratada em uma temperatura superior, 700 °C, pelo mesmo tempo de 10 h. A microestrutura dessa amostra é mostrada na Fig. 4.37(d) onde se observa que a fase cúbica praticamente desaparece e vazios na amostra são agora observados. A presença desses vazios já é notada a se iniciar na amostra tratada a 600 °C onde se pode observar a presença de alguns poros dentro das regiões mais grosseiras da fase cúbica. Isso indica que mesmo a 600 °C houve um início de dissolução da fase cúbica em favorecimento da fase decagonal. Um tempo superior de tratamento térmico seria necessário para promover por completo essa transformação de fase e então a fase decagonal deveria ser observada praticamente como única na microestrutura, corroborando com os resultados da análise combinatória.

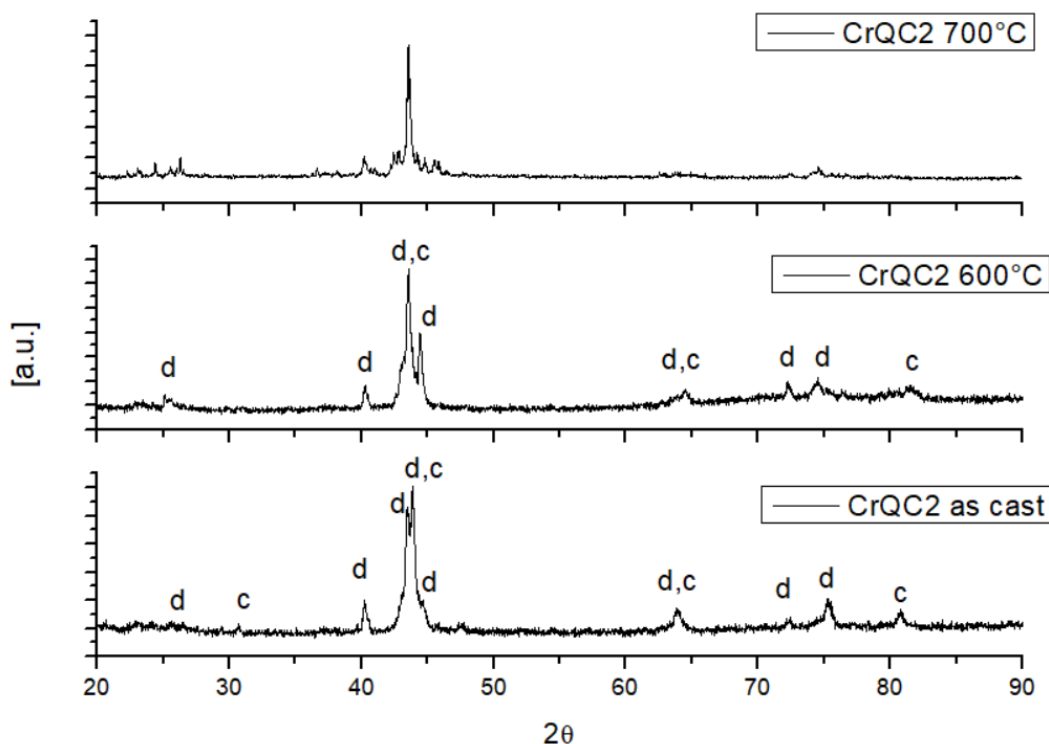


Figura 4.36 Padrões de DRX da liga  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  (CrQC2) nos estados “as-cast”, e tratada termicamente por 10 horas a 600 e 700 °C.

A microestrutura da amostra tratada a 700 °C mostra uma pequena diferença de composição química nas regiões da fase decagonal (ou ortorrômbica, se a transformação de fase quasicristalina para aproximante for

completa). Acredita-se que as regiões mais próximas de onde a fase cúbica estava, sejam mais ricas em Cu, já que a fase cúbica era enriquecida nesse elemento. Os resultados obtidos da amostra CrQC2 fabricada por forno a arco e tratada termicamente corroboram com os resultados obtidos na análise combinatória, reforçando o grande potencial dessa análise para a descoberta de novas composições quasicristalinas. Além disso, a composição  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  (CrQC2) estava, segundo a análise combinatória, em uma região de limite entre a estabilidade da fase decagonal e a fase cúbica, mas ainda dentro do campo da fase decagonal (vide Figs. 4.34 e 4.35) e assim, existe a possibilidade de fração de fase cúbica estar presente pois apenas análises de DRX foram realizadas nas bibliotecas composicionais.

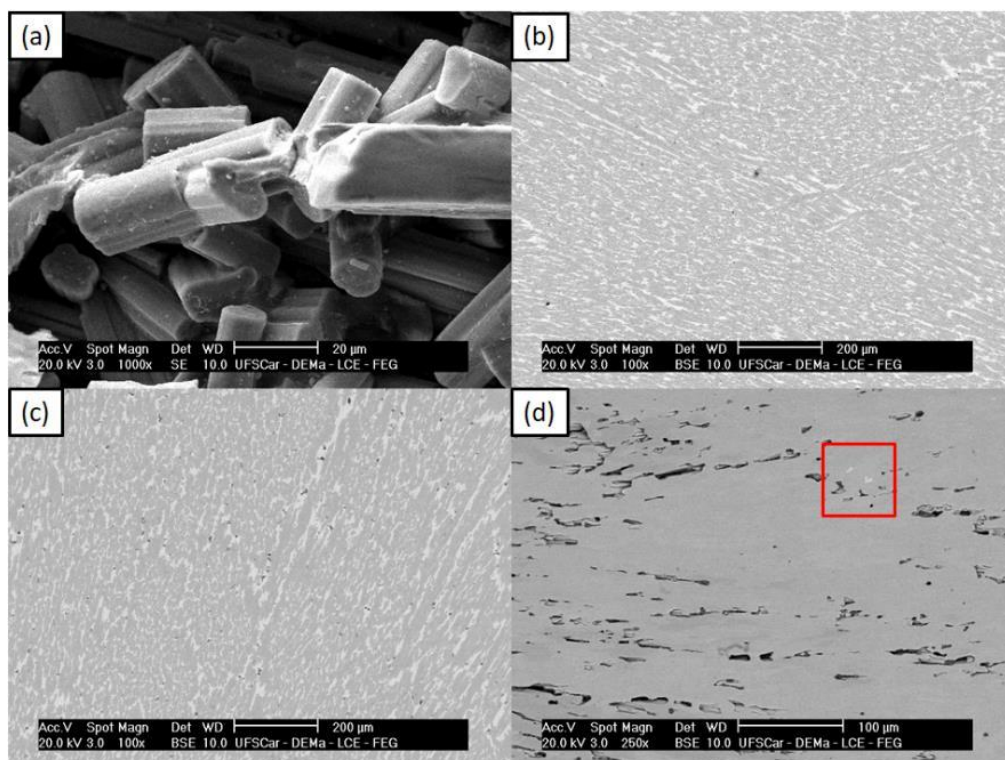


Figura 4.37 (a-b) Imagens de MEV da liga CrQC2 fabricada por fundição em forno a arco, no estado “as-cast”. (c) Liga CrQC2 tratada termicamente a 600 °C (d) Liga CrQC2 tratada termicamente a 700 °C.

Como indicado nas figuras 4.33 e 4.35, a região de formação da fase quasicristalina decagonal do sistema Al-Cu-Fe-Cr foi obtida para cortes

isocomposicionais de Al em porcentagens atômicas 65 e 70%. A média da porcentagem de Al em que essa fase foi observada em cada uma das bibliotecas foi de 63 e 67 %at., respectivamente. Com isso se pode plotar pseudo-ternários com as porcentagens de Al citadas acima. A figura 4.38 mostra um pseudo-ternário Cu-Fe-Cr, com Al constante a 63 e 67%, com as composições formadoras de fase decagonal, segundo o estudo combinatório. A figura 4.38 também mostra esquematicamente o tetraedro de composições Al-Cu-Fe-Cr. Pode-se ver que com 63 e 67 % de Al, uma relativa grande fração do diagrama de fases é quasicristalino. O que aconteceria com esse pseudo-ternário, se a porcentagem de Al fosse maior? Segundo os estudos anteriores da literatura envolvendo ligas quasicristalinas desse sistema, o limite superior de porcentagem de Al para a formação de fase decagonal é em torno de 77 % [77]. Dessa forma, deve existir um volume dentro do tetraedro mostrado abaixo onde a fase decagonal é encontrada até aproximadamente essa porcentagem de 77 % de Al. Como ficaria o pseudo-ternário Cu-Fe-Cr para porcentagens de Al acima desse valor? Quais fases estariam em equilíbrio? Existiria um campo de equilíbrio entre a fase decagonal e a fase Al-FCC? Essa última pergunta é provavelmente a mais interessante no contexto do presente trabalho, pois caso exista esse campo QC+Al-FCC, microestruturas muito interessantes poderiam ser facilmente produzidas nesse sistema. Como foi mostrado na subseção 2.1, a grande dificuldade de aplicação de quasicristais é devido a sua fragilidade e a dificuldade de se obter essas fases em uma matriz dúctil por meios de metalurgia convencional, já que isso é geralmente apenas obtido através de técnicas de solidificação rápida ou por fabricação de compósitos. Como o campo de formação do quasicristal no sistema Al-Cu-Fe-Cr é relativamente grande (Fig. 4.38), não seria difícil a presença de uma região bifásica QC+Al-FCC.

Dessa forma, uma liga com a composição  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$  foi fabricada por fusão em forno a arco e em seguida tratada termicamente a 600 °C por 10h para se obter a microestrutura de equilíbrio dessa composição. A porcentagem de Al de 85 foi escolhida por estar um pouco acima do limite de formação da fase quasicristalina (como fase única) e por estar provavelmente

em uma região onde a fase Al-FCC se formará. A composição dos outros elementos de liga (Cu-Fe-Cr) foi escolhida tomando-se a composição média das ligas que formaram quasicristal (segundo a análise combinatória) e mantendo-se a mesma razão entre Cu:Fe:Cr (Cu45:Fe22,5:Cr32,5), que foi apresentada pela composição média.

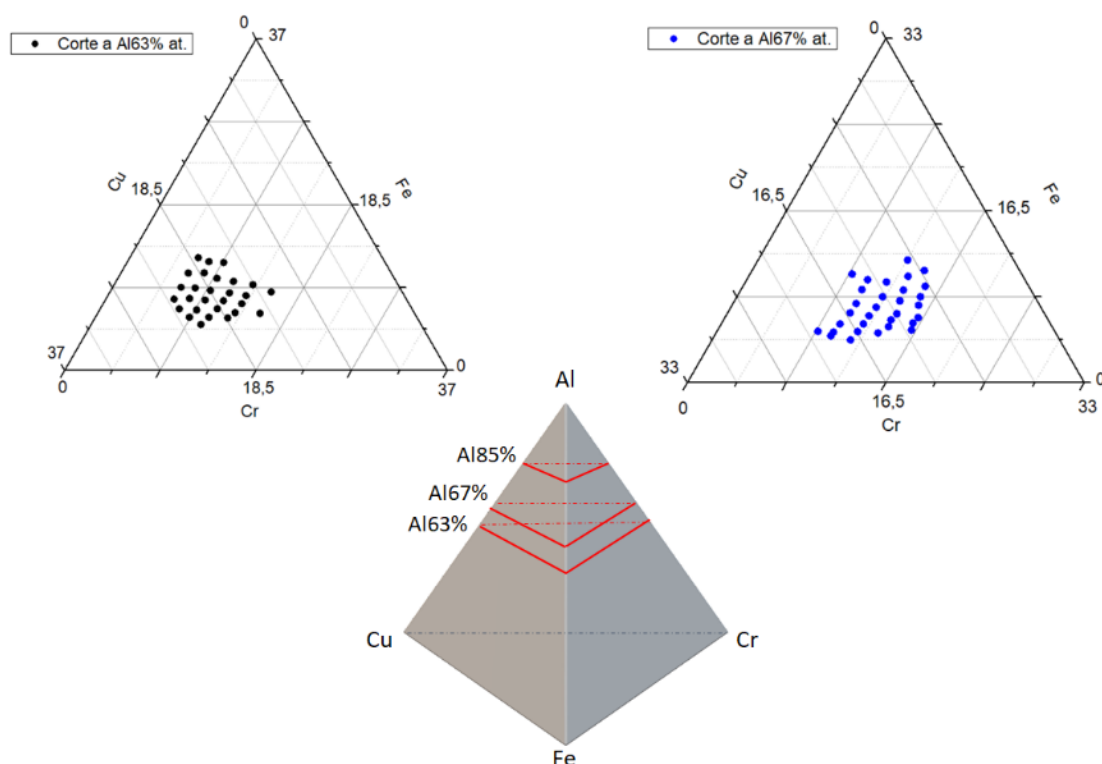


Figura 4.38 Na parte superior, pseudo-ternário Cu-Fe-Cr, com porcentagem de Al em 63 e 67%, mostrando as ligas formadoras de fase quasicristalina segundo a análise combinatória. Na parte inferior, um tetraedro de composições esquemático do sistema Al-Cu-Fe-Cr.

A figura 4.39 mostra o padrão de difração de raios-X obtido para a liga  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$  após tratamento térmico a 600 °C. O padrão de DRX confirma a presença de Al-FCC e também da fase  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . As reflexões mais intensas da fase decagonal (ou ortorrômbica aproximante) também foram indexadas. A figura 4.40 mostra imagens de MEV dessa amostra em diferentes

magnificações, indicando a presença de três fases. A fase mais escura é Al-CFC enquanto que a fase mais clara é identificada como a fase  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, devido a sua maior concentração de Cu e menor concentração de Al dentre as fases, que tiveram sua composição química analisada por EDX, e os resultados mostrados na tabela 4.8. A fase identificada como “3” na figura 4.40 é a majoritária dessa liga e possui uma composição química mais rica em Cr, devendo ser a fase decagonal (ou aproximante ortorrômbica). A composição média dessa fase foi de Al<sub>79,9</sub>Cu<sub>6,9</sub>Fe<sub>4,3</sub>Cr<sub>8,9</sub> que possui uma porcentagem de Al ligeiramente superior ao limite de 77 % apresentado por estudos anteriores relativos a fase decagonal desse sistema. Além disso, a razão Cu:Fe:Cr apresentada por essa fase foi Cu<sub>34,3</sub>:Fe<sub>21,4</sub>:Cr<sub>44,3</sub> ou seja, mais rica em Cr e mais pobre em Cu do que a prevista quando a composição química da liga foi planejada.

Embora a fração de Al-CFC seja pequena nessa liga, uma diminuição na fragilidade do material foi visivelmente notada e confirmada pelas medidas de microdureza realizadas nessa liga (tratada termicamente), onde HV=261±15 em comparação com a liga CrQC2 (nos estados “as-cast” e após tratamento térmico a 600 e 700 °C), onde HV=751±20; 748±30; 764±70. Nota-se uma diminuição significativa da microdureza obtida para a liga onde há fase Al-FCC, mas ainda assim um valor alto de dureza para uma liga de alumínio. Já os valores de microdureza da liga CrQC2 foram basicamente iguais, em torno de 750 HV. Deve-se notar que o desvio padrão aumenta significativamente para a amostra tratada a 700 °C. Isso está relacionado aos vazios observados na microestrutura dessa amostra (Fig. 4.37 (d)), os quais diminuem a precisão do ensaio.

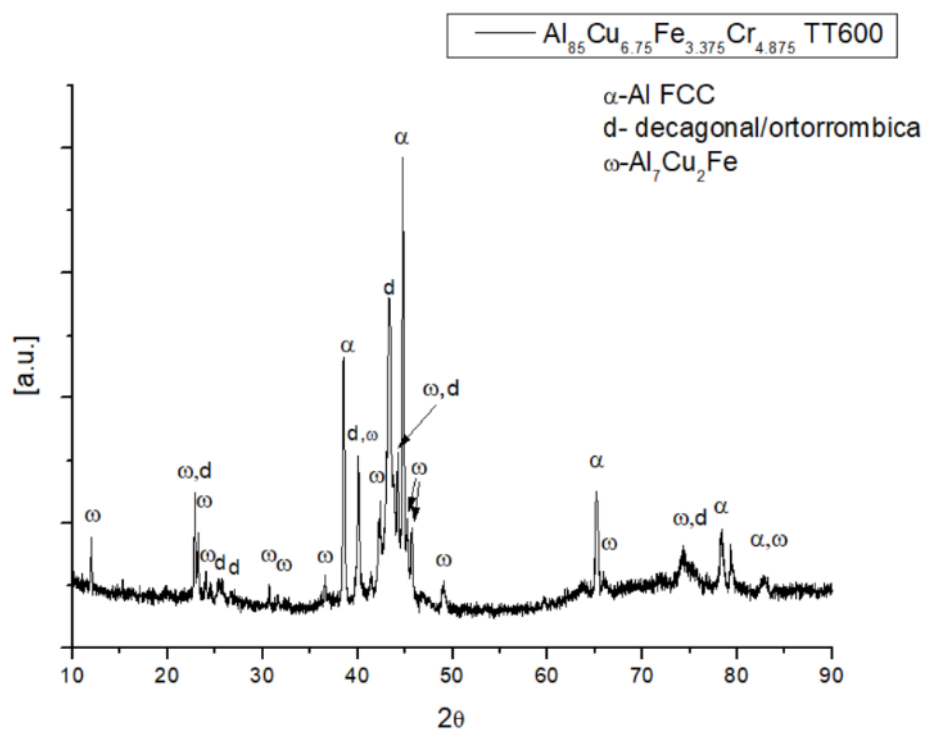


Figura 4.39 Padrão de raios-X obtido para a liga  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6.75}\text{Fe}_{3.375}\text{Cr}_{4.875}$  tratada a 600 °C.

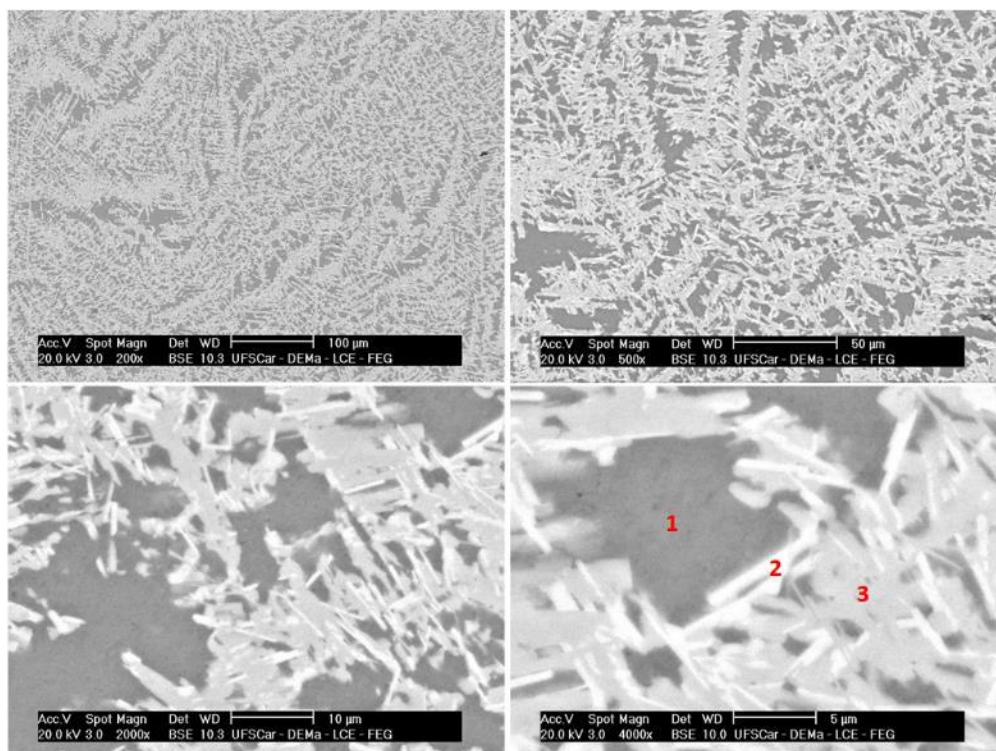


Figura 4.40 Imagens de MEV em diferentes magnificações da liga  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6.75}\text{Fe}_{3.375}\text{Cr}_{4.875}$  tratada a 600 °C.

Tabela 4.8 Quantificações por EDX das fases identificadas na figura 4.40.

Fase	Al	Cu	Fe	Cr
1	97,3 ±1,3	1,5 ± 0,3	0,4±0,2	0,8±0,7
2	76,9±1,3	12,1±1,2	6,4±0,4	4,5±1,2
3	79,9±1,1	6,9±0,9	4,3±0,4	8,9±0,8

### 4.3 Revestimentos quasicristalinos

Como produto final para possíveis aplicações de ligas quasicristalinas, os revestimentos são os mais promissores (para ligas contendo majoritariamente fase quasicristalina), devido às propriedades superficiais que foram abordadas no subtópico 2.1. Assim, após as análises de ligas formadoras de fase quasicristalina mostradas até o momento, escolheu-se uma liga do sistema Al-Cu-Fe-Cr para ser fabricada como revestimento e ter suas propriedades superficiais e microestrutura avaliada. Essa liga foi a CrQC2 ( $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ ) que foi amplamente estudada no presente trabalho. Além dessa liga, uma liga ternária Al-Cu-Fe com composição adequada para formação de fase quasicristalina ( $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ ) foi também fabricada como revestimento para servir como base de comparação, já que a fase quasicristalina formada por essa é icosaedral enquanto que a liga quaternária forma uma fase decagonal. Assim, as propriedades superficiais de uma liga decagonal foram comparadas com uma liga icosaedral, processadas da mesma maneira.

#### 4.3.1 Caracterização microestrutural – pós-atomizados

A primeira etapa na fabricação de revestimentos quasicristalinos é a fabricação de pós dessa liga pelo processo de atomização. A figura 4.41 mostra os resultados de DRX e a figura 4.42 mostra micrografias de MEV da microestrutura dos pós atomizados das duas ligas. Os resultados de EDX



mostraram composições próximas das nominais das ligas (com desvio de  $\pm 1\%$ ). Como é observada, a microestrutura de ambas as ligas é muito similar no estado atomizado e possuem uma matriz quasicristalina com uma fase cúbica rica em Al e Cu que se forma nos contornos de grão do quasicristal. As imagens de MEV também mostram a morfologia dos pós atomizados. Nota-se a presença de algumas partículas irregulares juntas às partículas esféricas. A microestrutura se mostrou bastante refinada em comparação com a obtida da mesma liga fabricada por forno a arco, conforme mostrado anteriormente na Fig. 4.37, evidenciando uma elevada taxa de resfriamento que essas ligas foram submetidas. A composição CrQC2 quando submetida a elevadas taxas de resfriamento leva a formação de fase decagonal, como mostrado anteriormente (subtópico 4.1.2). A figura 4.43 confirma a presença da fase decagonal na liga CrQC2 atomizada, mostrando uma micrografia de MET em campo claro, padrão de elétrons de área selecionada e uma imagem de alta resolução. A difração de elétrons foi tirada no eixo de zona com simetria de rotação de ordem 10 e a imagem de alta resolução mostra *clusters* atômicos com simetria decagonal.

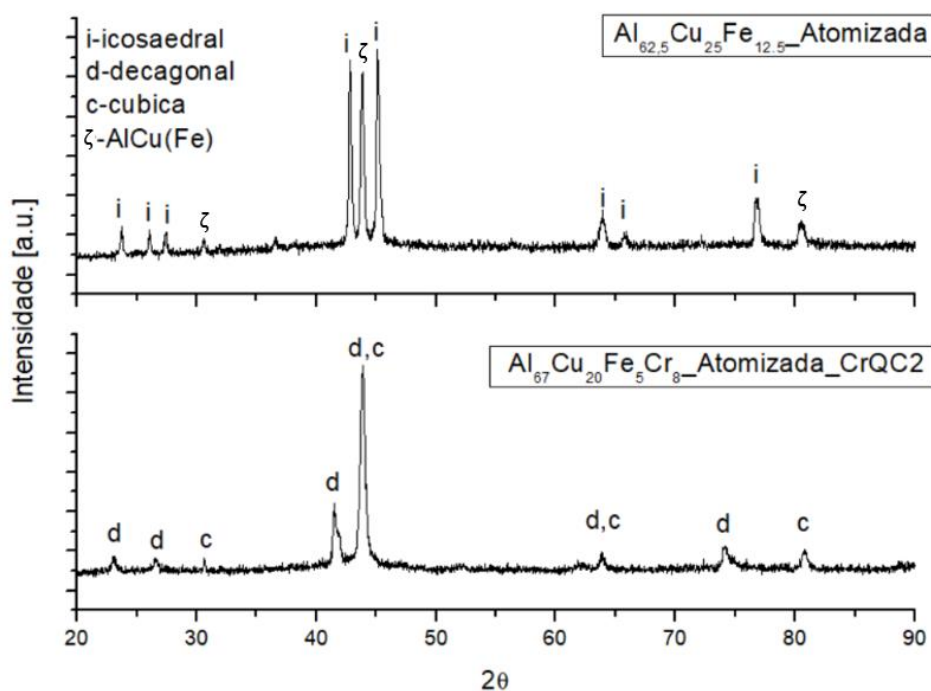


Figura 4.41 Padrões de DRX das ligas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr atomizadas.

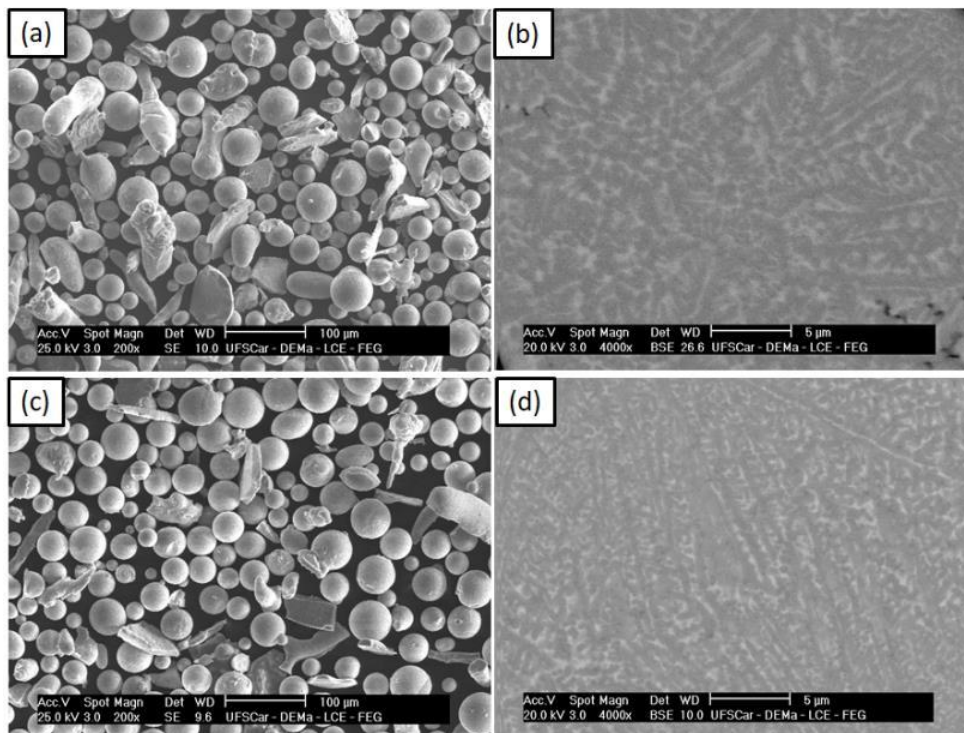


Figura 4.42 (a-b) Micrografias de MEV da liga Al-Cu-Fe atomizada. (c-d) Micrografias de MEV da liga Al-Cu-Fe-Cr atomizada.

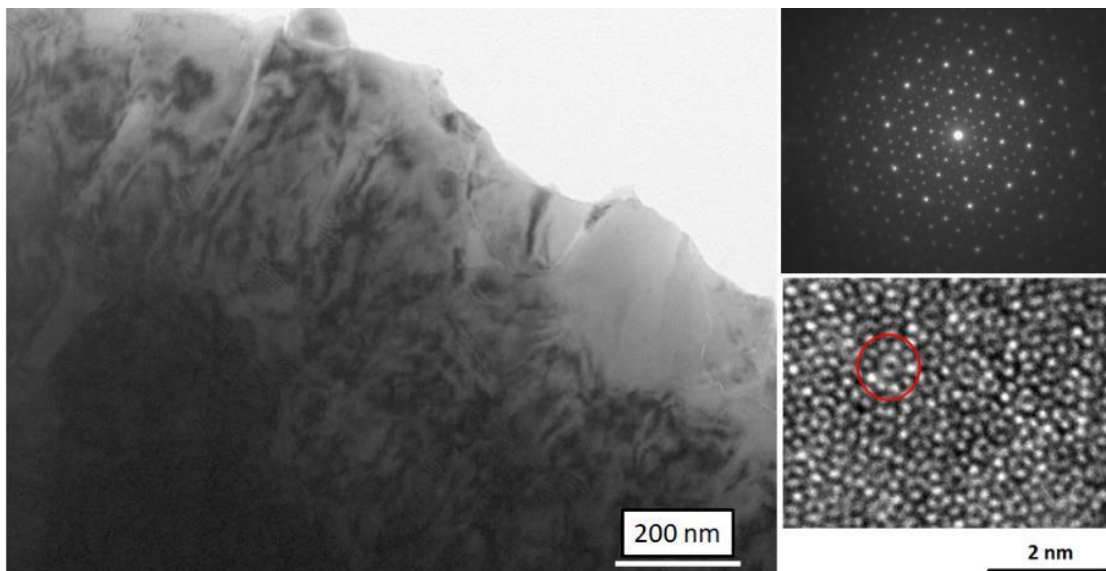


Figura 4.43 Imagem de MET em campo claro da liga CrQC2 atomizada, com o respectivo padrão de difração de elétrons com simetria de rotação de ordem 10. Imagem de alta resolução mostrando ordenamento atômico com simetria decagonal também é mostrada.

As amostras em pó foram caracterizadas por picnometria para calcular a densidade dessas ligas, o que é importante nos ensaios de desgaste, pois é usada para calcular a perda volumétrica a partir de dados de perda de massa. A liga  $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$  apresentou densidade de  $4,79 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  enquanto que a liga  $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$  apresentou densidade de  $4,34 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ . A maior densidade da liga Al-Cu-Fe é devido a menor porcentagem de Al em sua composição.

#### 4.3.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos

A partir dos pós atomizados, revestimentos quasicristalinos foram fabricados por HVOF. Esses revestimentos foram também tratados termicamente a 600 e 700 °C por 1h, para estudar estabilidade e transformação de fases. A figura 4.44 mostra os padrões de DRX obtidos para o revestimento da liga Al-Cu-Fe, no estado “como-aspergido” e após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C. Após a aspersão térmica, a microestrutura é constituída de 3 fases, sendo a fase quasicristalina majoritária e presença das fases cúbica ( $\delta$ -AlCu(Fe)) e da fase monoclinica  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , que apesar de não ter se formado no pó atomizado, se formou no revestimento. Após o tratamento térmico a 600 °C, a liga já é praticamente monofásica, quasicristalina. O tratamento térmico a 700 °C não modificou muito o padrão de DRX obtido a 600 °C, com exceção da presença de uma reflexão não identificada entre os picos mais intensos da fase icosaedral. Esse pico pode ser advindo de óxidos, que se formaram entre as trincas dos revestimentos após tratamento térmico.

A figura 4.45 mostra imagens de MEV dos revestimentos Al-Cu-Fe no estado “como-aspergido” (a-b) e tratado termicamente a 600 e 700 °C (“c” e “d” respectivamente). Na Fig. 4.45 (a), é mostrada a microestrutura do revestimento após sua fabricação, onde as 3 fases identificadas no DRX são observadas. No quadrado vermelho nº1, as fases  $\delta$ -AlCu(Fe) e monoclinica  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  são observadas formando uma microestrutura aparentemente celular. A fase quasicristalina é a de tonalidade intermediária e é encontrada como majoritária na microestrutura. Além dessas fases, inclusões com alto teor de Fe

e Cr foram observados em pequena quantidade, conforme o quadrado vermelho nº2 mostra. A Fig. 4.45 (b) mostra a superfície do revestimento, após lixamento e polimento. É possível observar trincas que foram formadas durante a deposição do material. Algumas delas apresentam elevada profundidade e são conectadas ao substrato, conforme a seta indica na Fig. 4.45 (a). Após os tratamentos térmicos, a microestrutura se mostra basicamente monofásica, com baixa presença dos outros intermetálicos. A figura 4.45 (c) mostra uma baixa adesão obtida entre o substrato e o revestimento que facilitou formação de óxido entre o substrato e o revestimento, causando descolamento do mesmo após essa etapa do processamento.

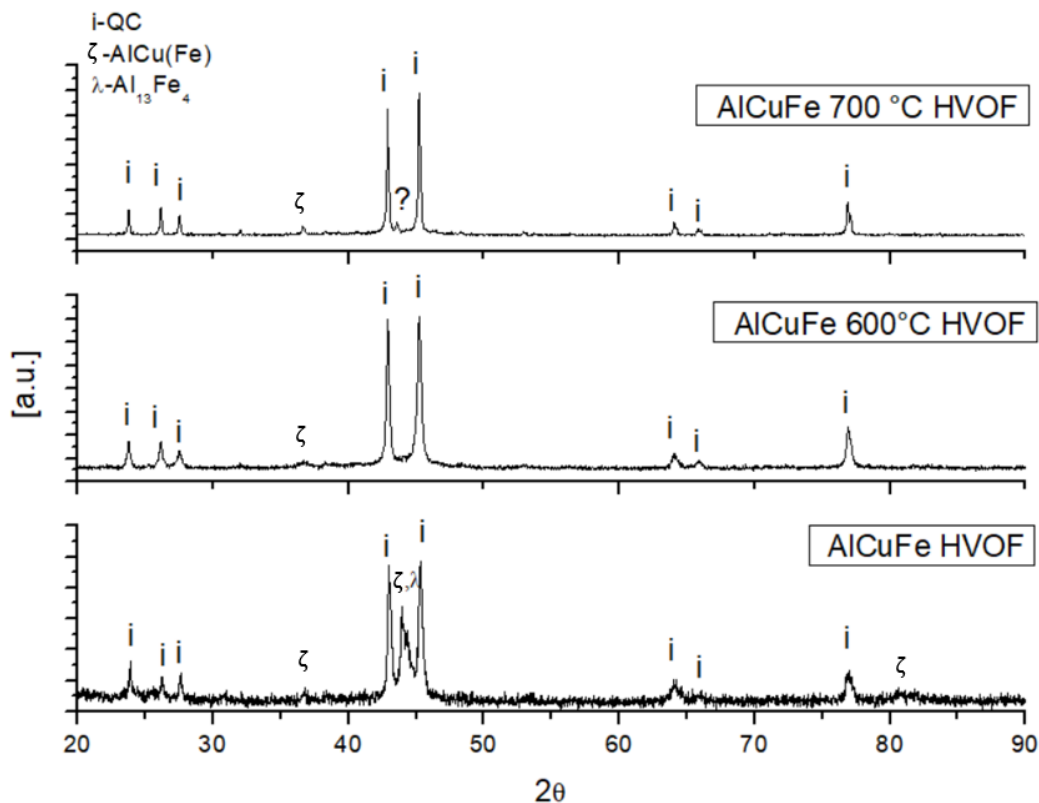


Figura 4.44 Padrões de DRX do revestimento Al-Cu-Fe, nas condições “como-aspergido”, e tratado termicamente a 600 e 700 °C.

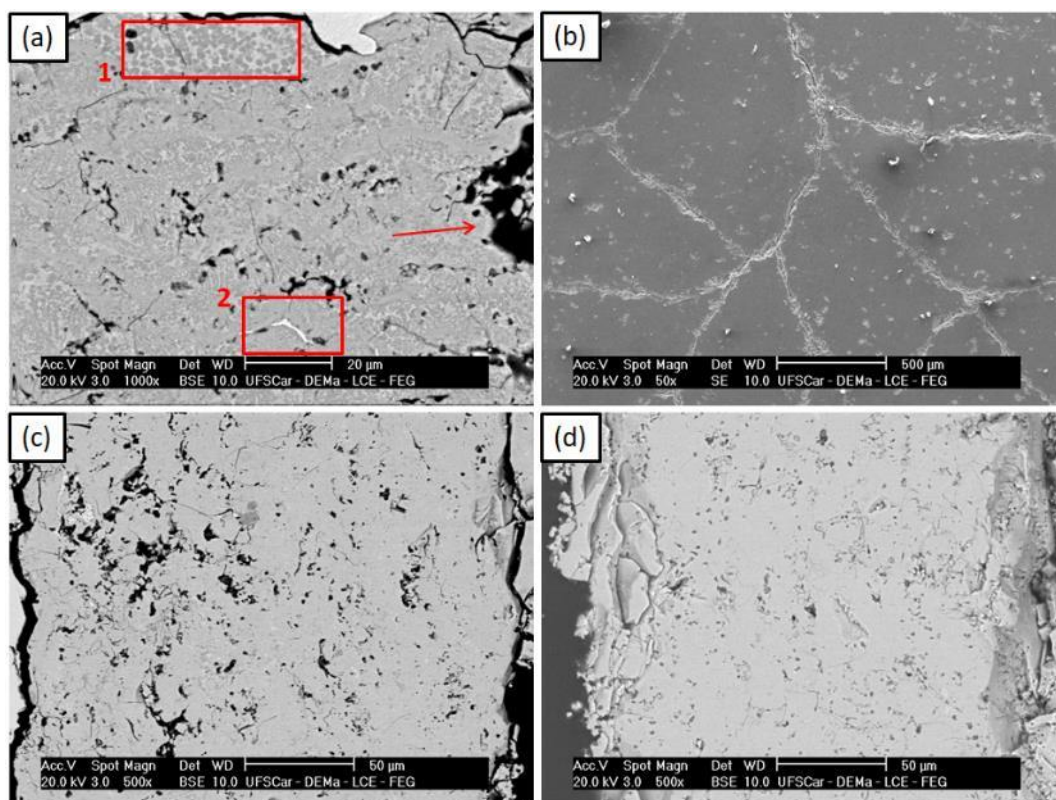


Figura 4.45 (a-b) Imagens de MEV do revestimento Al-Cu-Fe no estado “como-aspergido”. (c-d) Imagens de MEV do revestimento após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C respectivamente.

A figura 4.46 mostra os padrões de DRX obtidos para o revestimento da liga Al-Cu-Fe-Cr (CrQC2), no estado “como-aspergido” e após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C. Apenas duas fases foram identificadas no revestimento no estado “como-aspergido”, a fase decagonal e a fase cúbica formada também no material atomizado. Nota-se um fato interessante no padrão de DRX do revestimento Al-Cu-Fe-Cr no estado “como-aspergido” e também no pó atomizado. A segunda reflexão mais intensa está localizada em  $2\theta=41,8^\circ$ , enquanto que no revestimento tratado termicamente e em todas as outras amostras da liga CrQC2 (processadas por fundição em forno a arco e *melt-spinning*) esse pico está ligeiramente deslocado para  $2\theta=40,4^\circ$ . Isso deve ser consequência de uma alteração de um dos parâmetros de rede dessa fase, quando fabricada por atomização. Após tratamento térmico a 600 °C, o revestimento mostrou um padrão de DRX similar ao obtido para a mesma liga fabricada por forno a arco após tratamento nessa mesma temperatura.

Entretanto, mostrou menor fração de fase cúbica. O revestimento tratado a 700 °C também mostrou um padrão de DRX similar ao obtido para a liga CrQC2 fabricada por forno a arco após tratamento térmico a 700 °C. Esse padrão mostra um maior número de picos com baixa intensidade entre os picos mais intensos característicos da fase decagonal. Esse padrão pode ser reflexo da transformação da fase decagonal para sua fase aproximante ortorrômbica. Dessa forma, para se manter a estrutura decagonal nessa liga, os tratamentos térmicos não devem ser superiores a 600 °C.

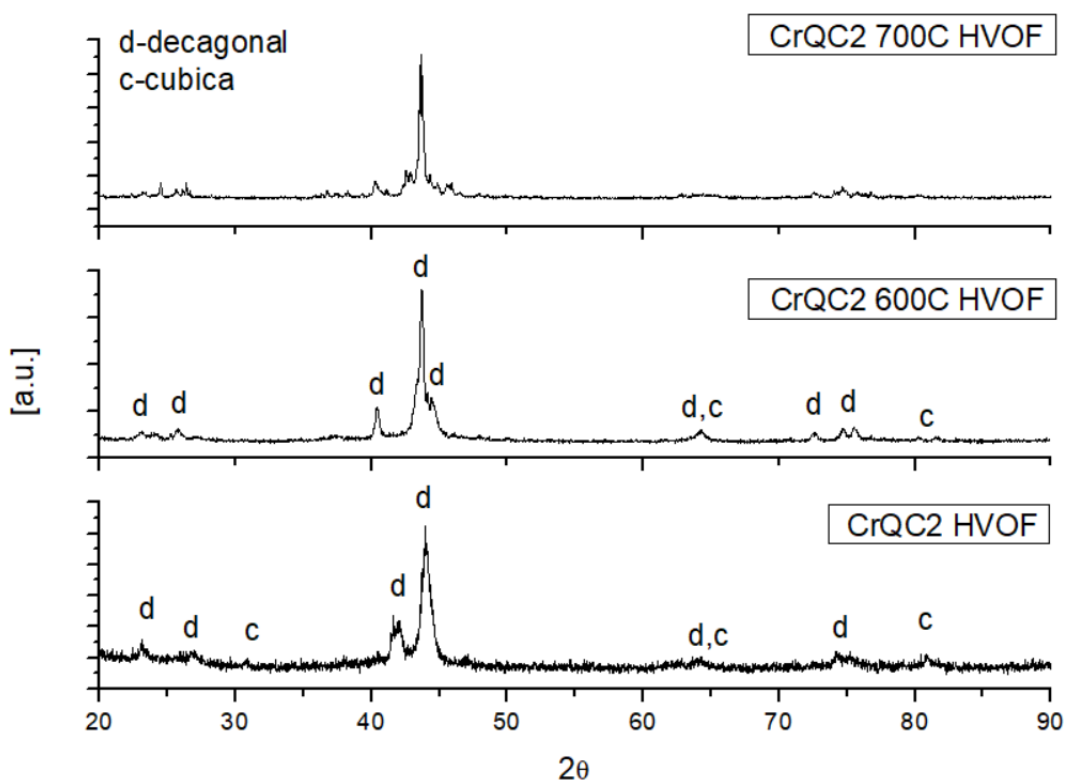


Figura 4.46 Padrões de DRX do revestimento Al-Cu-Fe-Cr (CrQC2), nas condições “como-aspergido”, e tratado termicamente a 600 e 700 °C.

A figura 4.47 mostra imagens de MEV dos revestimentos CrQC2 no estado “como-aspergido” (a-b) e tratado termicamente a 600 e 700 °C (“c” e “d” respectivamente). O revestimento antes do tratamento térmico mostra duas fases, sendo a fase decagonal e a fase cúbica, essa última em pequena quantidade. A figura 4.47 mostra também para esse revestimento a presença

de trincas conectadas com o substrato, assim como o observado para os revestimentos da liga ternária. Após tratamento térmico a 600 °C houve uma diminuição significativa na fração da fase cúbica observada na microestrutura. Já após o tratamento térmico a 700 °C, não foi mais observada a presença da fase cúbica. Entretanto, segundo o DRX dessa amostra, deve ter havido transformação da fase decagonal para sua fase aproximante ortorrômbica. Assim como ocorreu para o revestimento Al-Cu-Fe, a formação de óxido entre substrato e revestimento ocorreu facilitada pelas trincas presentes na microestrutura. Essas amostras apresentaram descolamento do revestimento do substrato após os tratamentos térmicos.

Os revestimentos Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr apresentaram porosidade de  $8,0 \pm 1,4$  e  $6,9 \pm 2,1$  respectivamente.

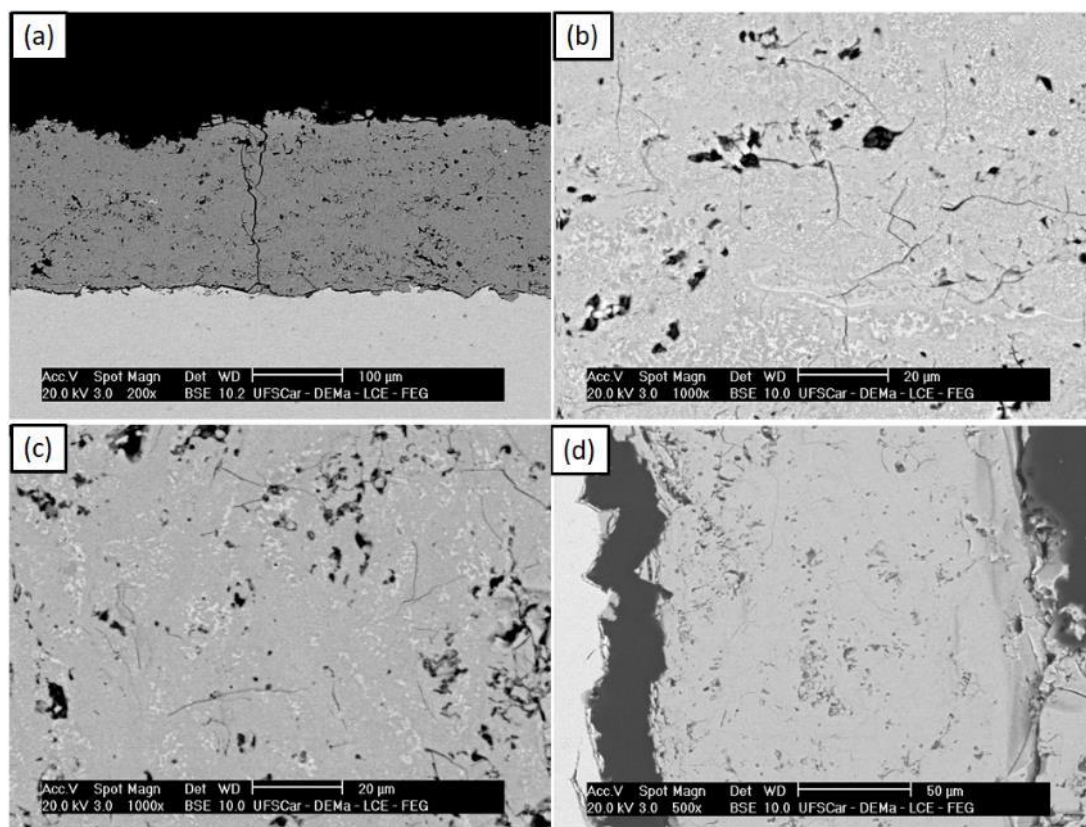


Figura 4.47 a-b) Imagens de MEV do revestimento CrQC2 no estado “como-aspergido”. (c-d) Imagens de MEV do revestimento após tratamentos térmicos a 600 e 700 °C respectivamente.

### 4.3.3 Caracterização tribológica dos revestimentos

As figuras 4.48 e 4.49 mostram as curvas de coeficiente de fricção plotados contra a distância de ensaio, realizado por pino sobre disco para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444. A figura 4.48 mostra os resultados para os ensaios realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,1 m/s e raio de ensaio de 13 mm. Já a figura 4.49 mostra os resultados para os ensaios realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,1 m/s e raio de ensaio de 20 mm.

Para a primeira configuração de ensaio (Fig. 4.48), o revestimento Al-Cu-Fe mostrou um excelente comportamento relativo a um baixo coeficiente de fricção, em torno de 0,1. Entretanto, o revestimento Al-Cu-Fe-Cr apesar de mostrar um início com baixo coeficiente (vide aumento da figura mostrado a direita) com valores entre 0,2 e 0,3, mostrou um aumento substancial até distâncias de ensaio de 200 metros, seguido de uma queda para valores em torno de 0,6, mantendo-se constante durante a sequencia do ensaio. O aço inox teve um início de ensaio com valores de coeficiente de atrito entre 0,9 e 1 e que caiu após pouco mais de 150 m de ensaio para valores em torno de 0,8.

Para a segunda configuração de ensaio (Fig. 4.49), o revestimento Al-Cu-Fe continua mostrando o melhor resultado em termo de baixo coeficiente de atrito, com valores basicamente constantes em torno de 0,3 por toda extensão do ensaio. O revestimento Al-Cu-Fe-Cr mostrou também um bom resultado com baixos coeficientes de atrito, pouco mais baixo de 0,4 até uma distância de ensaio em torno de 600 m. Neste ponto, a curva de coeficiente de atrito deixa de ser constante e passa a oscilar entre 0,3 e 0,5, que corresponde ao momento de falha do revestimento, ou seja, o pino começa a ter contato com o substrato de aço. Já a amostra de aço inoxidável mostrou valores de coeficiente de atrito superiores aos revestimentos, assim como havia acontecido na configuração de ensaio anterior.

Os resultados aqui obtidos relacionados aos valores de coeficiente de fricção corroboram com estudos publicados na literatura para várias outras ligas quasicristalinas e aproximantes [20, 52, 78, 123]. Algumas das propriedades físicas e eletrônicas exibidas pelas fases quasicristalinas, são



responsáveis pelos baixos valores de coeficiente de atrito exibidos. A elevada dureza e o elevado módulo elástico exibido por essas fases contribuem para um baixo coeficiente de atrito. Por exemplo, quanto maior a dureza de um material, o pino do ensaio de desgaste irá penetrar em um menor grau o material o qual ele está realizando uma força normal e assim, menor será a área de contato verdadeira entre o indentador (ou pino no caso do ensaio de desgaste) e o substrato, reduzindo o coeficiente de fricção. Quanto maior o módulo elástico, menor a deformação elástica que o material pode apresentar, diminuindo no mesmo sentido a área de contato real entre o pino ou do indentador e o substrato que é submetido ao ensaio [124]. Além disso, efeitos relacionados a estrutura eletrônica desses materiais também sugerem contribuir para os baixos valores de coeficiente de atrito. Nessas estruturas quasicristalinas, a superfície de Fermi é localizada muito próxima aos planos quasicristalinos com maior intensidade de difração (isto, é que obedecem a lei de Bragg). Isso seria responsável por criar um “*pseudogap*” no nível de energia eletrônica de Fermi [124], que seria equivalente a criação de uma banda proibida entre a banda de valência e a banda de condução, como ocorre em materiais semicondutores e isolantes. Um dos efeitos que a presença desse *pseudogap* tem nas propriedades superficiais desses materiais é uma redução na energia superficial do material quasicristalino, que por consequência, leva a uma redução na facilidade de adesão de outros materiais na superfície do quasicristal. Quanto menor a adesão, ou quanto menor a energia de adesão superficial, mais facilmente o material do pino de ensaio de desgaste pode deslizar sobre a superfície do quasicristal, contribuindo para a redução no coeficiente de fricção observado nos ensaios.

Os coeficientes de fricção apresentados pelo revestimento Al-Cu-Fe foram inferiores aos apresentados pelo revestimento Al-Cu-Fe-Cr em todas as condições de ensaio. Essa diferença pode ser explicada em termos de estrutura quasicristalina. O quasicristal Al-Cu-Fe possui uma unidade estrutural icosaedral enquanto que o quasicristal Al-Cu-Fe-Cr possui uma unidade estrutural decagonal. A estrutura decagonal é caracterizada por uma estrutura quasicristalina em duas dimensões. Essa estrutura é composta por planos

atômicos com simetria decagonal dos átomos que os compõem. Esses planos quasiperiódicos por sua vez estão alocados no espaço em forma de camadas, isto é, os planos estão empilhados uns sobre os outros de forma que a distância entre eles é periódica. É de se esperar que as propriedades apresentadas por quasicristais decagonais apresentem elevada anisotropia em relação aos planos atômicos que os compõem. De fato, um estudo realizado em uma superfície de um quasicristal decagonal Al-Ni-Co [125], através de microscopia de força atômica mostrou que o coeficiente de fricção do material na direção onde os átomos estão empilhados periodicamente é 8 vezes maior do que o coeficiente de fricção onde os átomos estão organizados de forma quasiperiódicas. Isso mostra que uma terceira dimensão periódica (como o que ocorre nos quasicristais decagonais) tem uma enorme importância na propriedade de fricção do material. O revestimento Al-Cu-Fe por outro lado, não possui nenhuma direção periódica em sua estrutura atômica. Assim, como os revestimentos aqui fabricados não possuem orientação preferencial (pelo menos não de forma muito intensa), alguns planos do revestimento Al-Cu-Fe-Cr estarão orientados de forma a apresentarem baixo coeficiente de atrito enquanto que outros planos estarão orientados de forma a apresentarem coeficiente de atrito até 8 vezes acima dos anteriores. Isso terá uma influência de aumentar a média dos valores de coeficiente de atrito que seriam observados se apenas os planos contendo simetria quasiperiódicas dos átomos estivessem paralelos a superfície de ensaio. Dessa forma, o revestimento Al-Cu-Fe que possui simetria icosaedral apresenta menores valores de coeficiente de atrito.

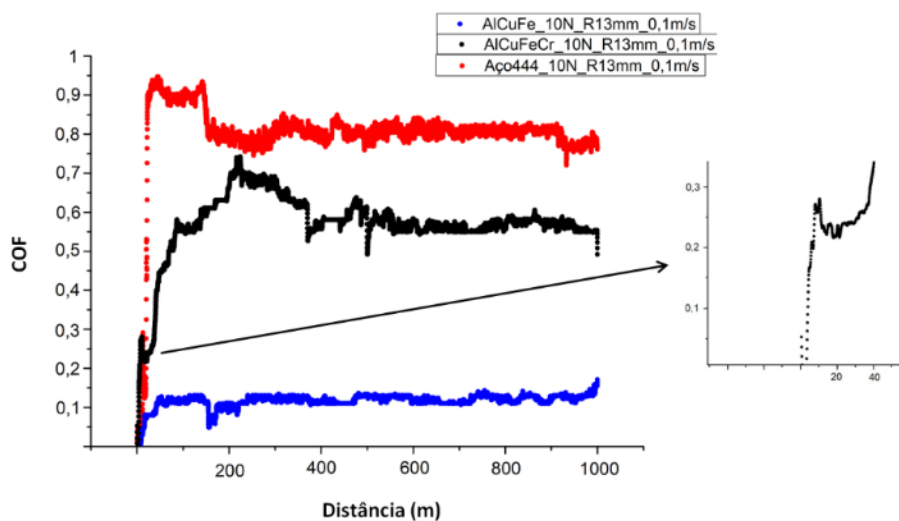


Figura 4.48 Curvas de coeficiente de fricção para os ensaios de pino sobre disco realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,1 m/s e raio de ensaio de 13 mm para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444.

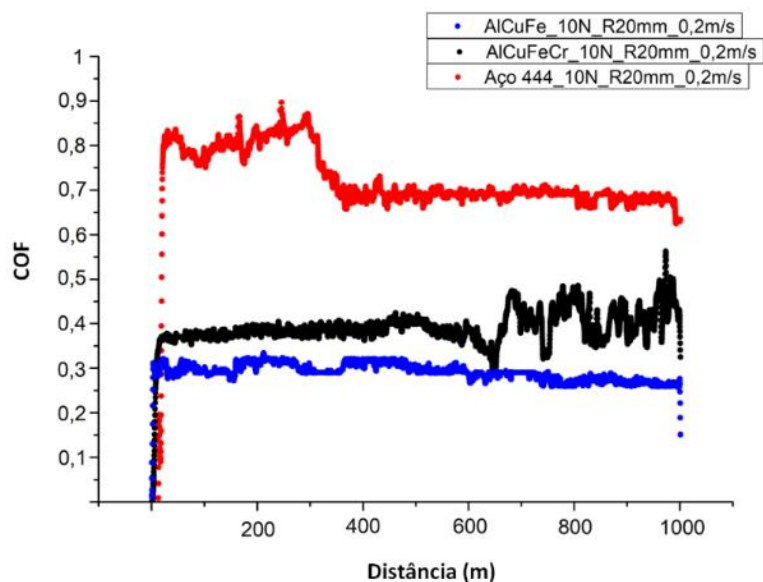


Figura 4.49 Curvas de coeficiente de fricção para os ensaios de pino sobre disco realizados com carga de 10 N, velocidade de ensaio de 0,2 m/s e raio de ensaio de 20 mm para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444.

A figura 4.50 mostra os resultados de taxa de desgaste obtidos após o ensaio de pino sobre disco para uma distância de 1000 m de ensaio. Os resultados mostram que o revestimento Al-Cu-Fe apresentou um desempenho superior ao substrato de aço 444 para ambas as condições de ensaio enquanto que o revestimento Al-Cu-Fe-Cr mostrou um desempenho inferior aos demais. O revestimento Al-Cu-Fe possui uma microestrutura consistindo das fases quasicristalina (majoritária), cúbica  $\zeta$ -AlCu(Fe) e monoclinica  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>. De acordo com Lee et. al. [126] essa combinação de microestrutura favorece um aumento a resistência ao desgaste quando comparado a uma liga com apenas a fase quasicristalina. Nessa microestrutura, a fase quasicristalina é dura e possui baixo coeficiente de atrito assim como a fase  $\lambda$ -Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>. Já a fase cúbica  $\zeta$ -AlCu(Fe) possui uma menor dureza e portanto pode conferir certo aumento na tenacidade do material. Já o revestimento Al-Cu-Fe-Cr possui uma microestrutura consistindo majoritariamente de uma fase decagonal com a presença também de uma fase cúbica rica em Al e Cu, que é bastante similar a microestrutura do revestimento Al-Cu-Fe. A fase quasicristalina poderia promover resistência ao desgaste e a fase cúbica contribuir para a tenacidade. Apesar disso, essa liga mostrou um comportamento bastante inferior tanto ao revestimento Al-Cu-Fe quanto ao substrato de aço. Como mostrado nas figuras 4.48 e 4.49, o coeficiente de atrito desse material é superior ao do revestimento Al-Cu-Fe e isso deve ser um dos fatos responsáveis pela baixa resistência ao desgaste apresentado por ele.

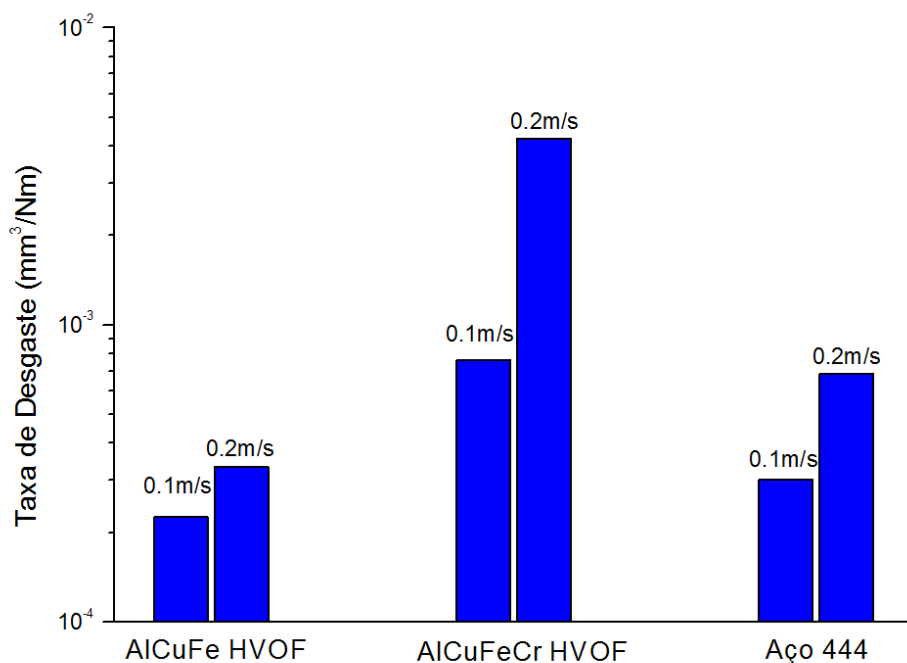


Figura 4.50 Taxas de desgaste obtidas para os revestimentos Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr e para o substrato de aço 444 nas duas condições de ensaio (aqui representadas pelas duas velocidades de ensaio, 0,1 e 0,2 m/s).

A figura 4.51 mostra as superfícies do aço e dos pinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usados nos ensaios para as duas configurações usadas e a tabela 4.9 mostra análises de EDX realizadas nas regiões destacadas nas imagens da figura 4.51. Apenas oxigênio, alumínio, cromo e ferro tiveram suas concentrações avaliadas. Isso se deve ao fato de que o pino de ensaio apresenta apenas Al e O enquanto que o aço tem como principais constituintes Fe e Cr. As Figs. 4.51 (a-b) mostram a superfície desgastada da amostra de aço na condição de menor velocidade de ensaio, indicando regiões com elevada oxidação como a indicada pela região “1” e confirmada nas análises de EDX. O pino usado no ensaio (Fig. 4.51 (c)) também apresenta uma camada de óxido contendo elementos vindos do aço inox, formada durante o ensaio, como indicado pelas análises de EDX realizadas. As Figs. 4.51 (d-e) mostram a superfície desgastada da amostra de aço na condição de maior velocidade, indicando novamente regiões com alto teor de oxigênio. Além disso, a Fig. 4.51 (f) que é do pino usado no ensaio mostra, além da formação de camada de óxido

observada na condição anterior, a presença de regiões mais enriquecidas em Fe (região "5"), indicando que além de desgaste oxidante, o material começou a sofrer desgaste adesivo.

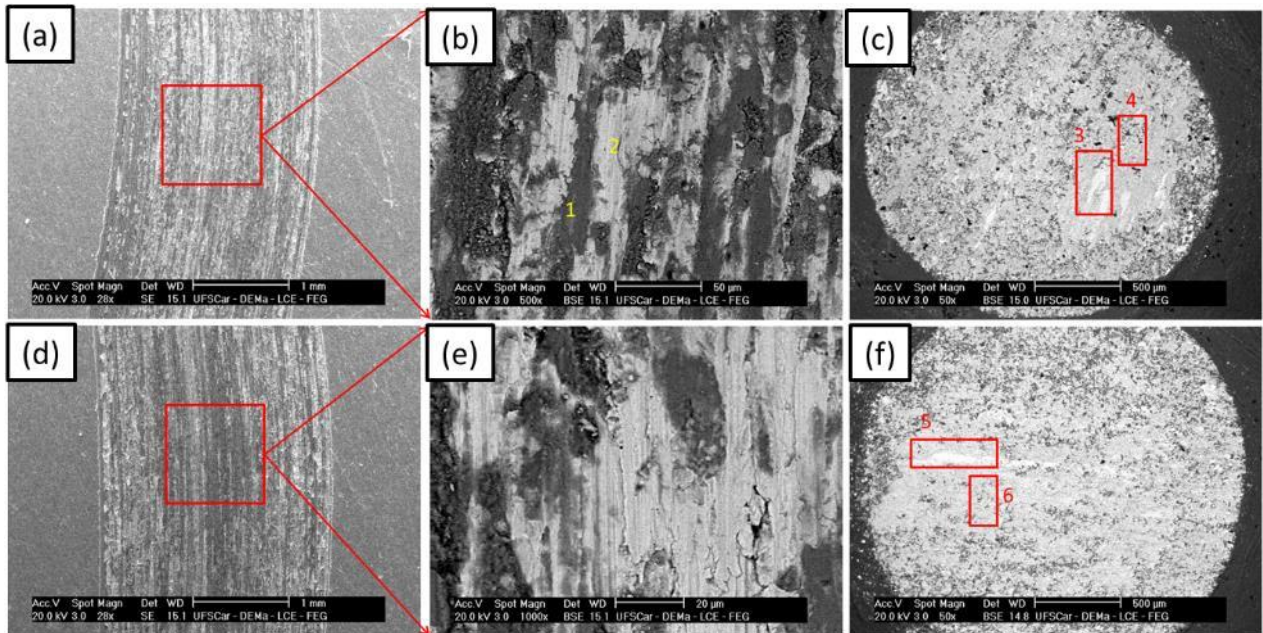


Figura 4.51 Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra de aço, bem como do pino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usado para no ensaio. (a-b) Superfície do aço 444 após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d-e) Superfície do aço 444 após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s). (f) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com maior velocidade.

Tabela 4.9 EDX de regiões indicadas na figura 4.51.

Região	O (%at.)	Al (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)
1	53,2	0,4	9,6	36,8
2	0,0	0,0	21,2	78,8
3	62,1	0,3	7,6	30,0
4	57,6	0,8	8,4	33,2
5	34,4	0,2	13,0	52,4
6	54,8	3,2	8,1	33,9

A figura 4.52 mostra as superfícies do revestimento Al-Cu-Fe e dos pinos de  $Al_2O_3$  usados nos ensaios para as duas configurações usadas e a tabela 4.10 mostra análises de EDX realizadas nas regiões destacadas nas imagens da figura 4.52. As superfícies desgastadas do revestimento para as condições de menor e maior velocidades usadas estão mostradas na Fig. 4.52 (a-b; d-e). As imagens mostram que uma menor fração de área oxidada se formou nas superfícies desgastadas em relação ao aço 444. A maior parte da superfície apresentava regiões com composição nominal da liga Al-Cu-Fe com pouca quantidade de oxigênio, como indicado pelas regiões “2” e “5”. Os pinos usados no ensaio (Fig. 4.52 (c e f)) também apresentaram uma substancial redução na quantidade de óxido transferida da superfície da amostra de desgaste para a  $Al_2O_3$ , principalmente para o pino usado no ensaio com menor velocidade, que mostrou baixíssima presença de camada de óxido. Isso se deve ao baixo coeficiente de atrito e baixa energia de adesão superficial que essa liga apresenta, e foi um dos fatores responsáveis pelo bom resultado de resistência ao desgaste em comparação com as outras amostras.

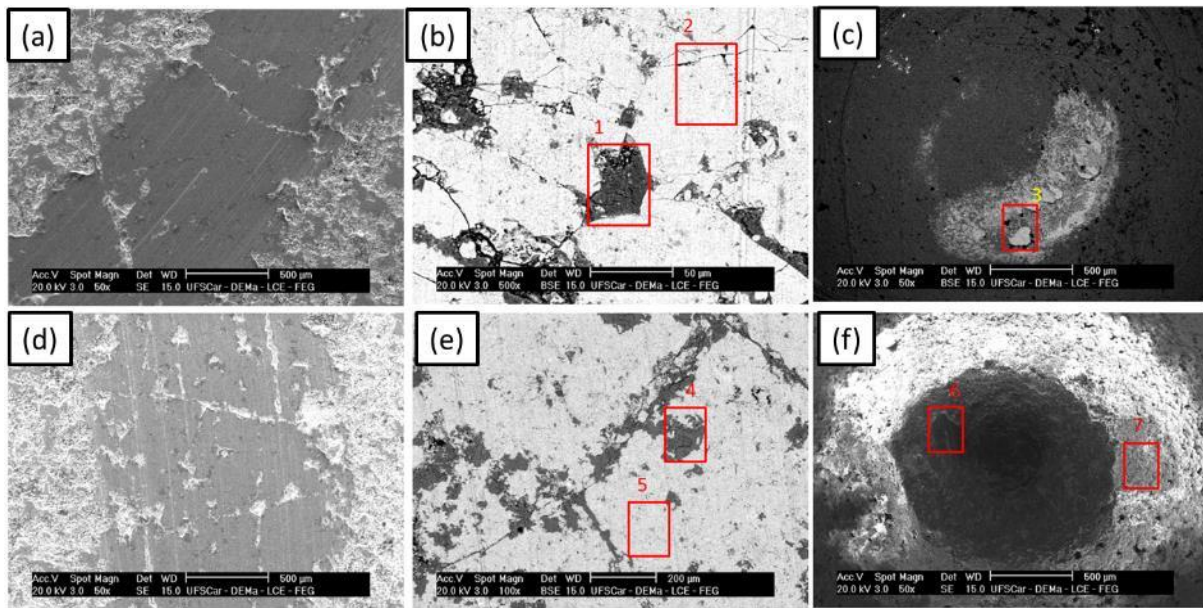


Figura 4.52 Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra do revestimento Al-Cu-Fe, bem como do pino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usado para no ensaio. (a-b) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d-e) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s). (f) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com maior velocidade.

Tabela 4.10 EDX de regiões indicadas na Figura 4.52.

Região	O (%at.)	Al (%at.)	Cu (%at.)	Fe (%at.)
1	53,0	29,7	11,1	6,2
2	0,7	65,7	21,5	12,1
3	50,5	33,1	11,0	5,4
4	50,7	30,7	12,1	6,5
5	3,4	59,9	23,6	13,1
6	84,6	14,1	0,0	1,3
7	80,1	16,9	1,7	1,3



A figura 4.53 mostra as superfícies do revestimento Al-Cu-Fe-Cr após o ensaio de desgaste e do pino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após o ensaio na condição de menor velocidade. A tabela 4.11 mostra análises de EDX realizadas nas regiões destacadas nas imagens da figura 4.53. Como mostram as imagens da Fig. 4.53 (a-b), as superfícies após desgaste na condição de menor velocidade, não apresentaram uma superfície lisa como a do revestimento Al-Cu-Fe (Fig. 4.52) e, além disso, apresentaram uma maior formação de óxidos, como mostrado na região “1” da Fig. 4.53 (b). A figura 4.53 (d) mostra a superfície desgastada na condição de maior velocidade onde se pode ver o substrato (região com tonalidade mais clara da imagem realizada em modo BSE), indicando que o revestimento falhou durante o ensaio, isto é, foi totalmente desgastado.

Esse desempenho inferior do revestimento Al-Cu-Fe-Cr é creditado, em parte, ao maior coeficiente de atrito médio dessa amostra bem como ao seu comportamento anisotrópico, decorrente de sua estrutura decagonal. Isso faz com que algumas regiões do revestimento, com grãos orientados de modo a apresentarem um maior coeficiente de atrito sofressem um maior desgaste oxidante do que outras regiões, levando a uma superfície desgastada de modo não uniforme. Isso foi refletido na superfície de desgaste com a aparência rugosa (Fig. 4.53 (a-b)) e em uma maior taxa de desgaste quando em comparação com as superfícies desgastadas do quasicristal Al-Cu-Fe. Outros fatores advindos do processo de fabricação também podem estar atuando no comportamento apresentado por esse revestimento que mostrou elevada taxa de desgaste. Embora os revestimentos tenham sido processados com os mesmos parâmetros de processo, esses ainda não foram otimizados e fatores de problemas de processamento como formação de trincas e porosidade podem ter uma importante influência nas taxas de desgaste que foram observadas.

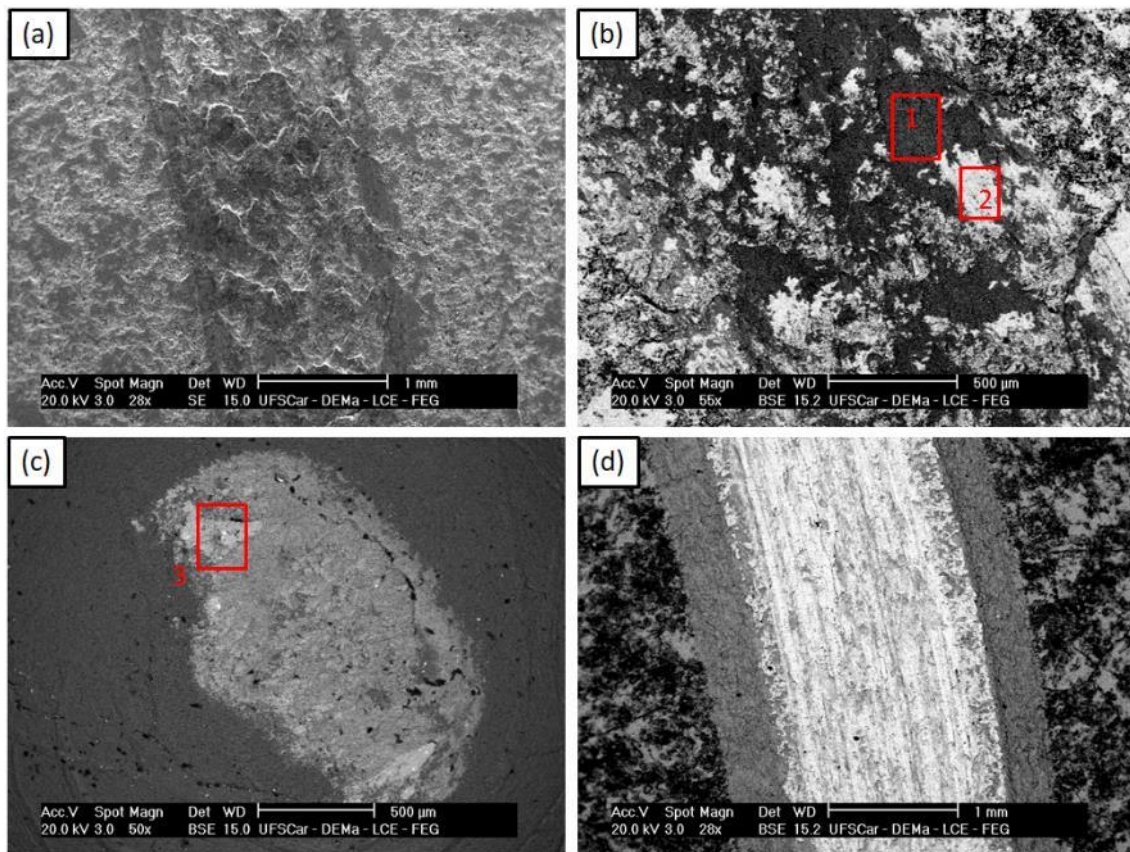


Figura 4.53 Análise por MEV das superfícies desgastadas da amostra do revestimento Al-Cu-Fe-Cr, bem como do pino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usado para no ensaio.

(a-b) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de menor velocidade (0,1 m/s). (c) Superfície do pino usado na configuração de ensaio com menor velocidade. (d) Superfície do revestimento após o ensaio na condição de maior velocidade (0,2 m/s), mostrando que para essas condições, houve interação do substrato com o pino nas etapas finais do ensaio.

Tabela 4.11 EDX de regiões indicadas na Figura 4.53.

Região	O (%at.)	Al (%at.)	Cu (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
1	51,9	34,0	8,0	2,3	3,8
2	5,4	62,0	18,5	5,2	8,9
3	49,2	34,3	9,3	2,6	4,6

Para a caracterização das energias de adesão superficiais dos revestimentos fabricados, ângulos de molhamento por água foram medidos com o auxílio de um goniômetro. A figura 4.54 mostra um gráfico onde os valores de energia de adesão superficial (calculada com a equação 2.3) são plotados contra os valores de microdureza Vickers. Para ilustrar o ensaio, a figura 4.55 mostra imagens tiradas durante o ensaio para 4 das amostras analisadas.

As amostras dos dois revestimentos (Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr) foram analisadas no estado como fabricado e após tratamentos térmicos a 600 °C e 700 °C. Uma amostra do substrato de aço inox foi também analisada para efeitos de comparação. Conforme foi discutido nos resultados de coeficiente de fricção, a existência de um “*pseudogap*” entre as bandas de valência e condução, diminui a energia superficial desse material em comparação com os materiais metálicos com estrutura cristalina, levando a uma menor energia de adesão superficial. Isso foi confirmado pelos valores apresentados de energia de adesão superficial por água ( $W_{H_2O}$ ) dos revestimentos quasicristalinos, inferiores ao apresentado pelo aço inox 444. Essa diferença fica clara na figura 4.55 onde se pode ver que a água “molha” muito mais (isto é, tem ângulo de molhamento menor) o aço do que o revestimento quasicristalino (principalmente o revestimento Al-Cu-Fe). Quando o revestimento Al-Cu-Fe foi tratado termicamente, houve um aumento da energia de adesão superficial sendo que quanto maior a temperatura, maior o valor obtido. Já para o revestimento Al-Cu-Fe-Cr, houve um aumento na energia de adesão quando tratado a 600 °C seguido de uma redução após tratamento térmico a 700 °C. Um dos argumentos possíveis para se explicar os aumentos de energia de adesão apresentados pelos revestimentos após o tratamento térmico é relacionado a oxidação do material. Segundo Dubois et. al. [4], a energia de adesão superficial do óxido de alumínio está próximo de 120 mJ/m<sup>2</sup>, que é próximo do valor apresentado pelo revestimento Al-Cu-Fe tratado a 700 °C, isto é na mais elevada temperatura e onde a formação de óxido foi mais intensa. Dessa forma, acredita-se que a formação de óxido devido a exposição em elevadas temperaturas torne o valor de  $W_{H_2O}$  cada vez mais elevado, em

direção do valor apresentado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A redução no valor da energia de adesão da liga Al-Cu-Fe-Cr após tratamento térmico a 700 °C não é bem compreendida, mas pode estar relacionada com a transformação da fase quasicristalina para a aproximante quasicristalina que ocorre nessas ligas. Como foi visto na figura 4.46, houve uma mudança no padrão de difração do revestimento no estado como aspergido e após o tratamento térmico a 700 °C. Isso pode ter contribuído de alguma forma para a redução da energia de adesão (por exemplo, a fase aproximante poderia ter uma propriedade de menor adesão superficial do que seu respectivo quasicristal).

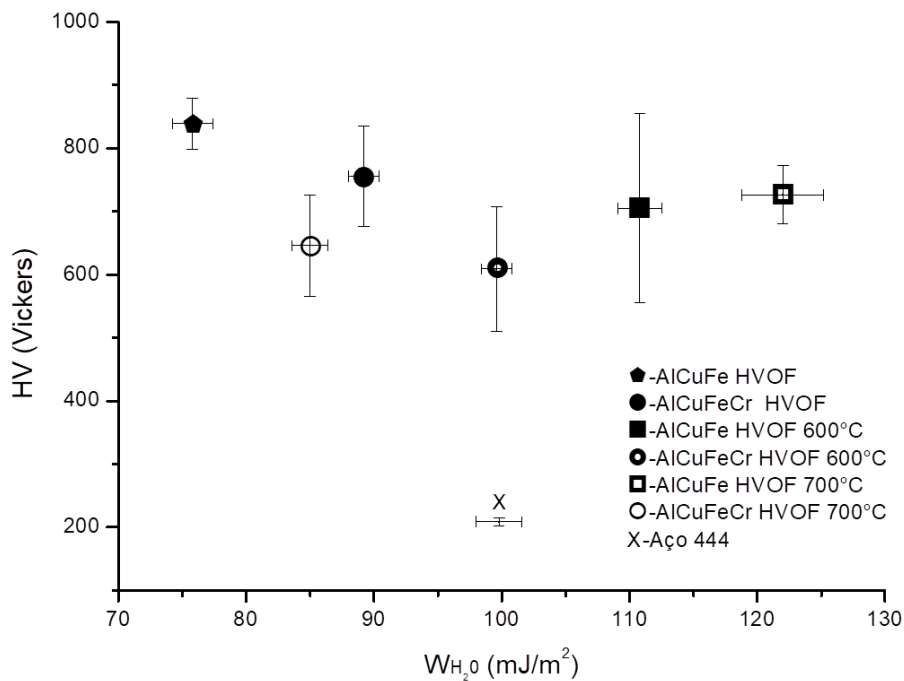


Figura 4.54 Ensaio de ângulo de molhamento, mostrando energias de adesão superficial obtidas e microdureza Vickers das amostras dos revestimentos Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr nos estados “como aspergido” e após tratamentos térmicos em 600 e 700 °C. Para efeitos de comparação, o substrato de aço 444 também foi analisado.

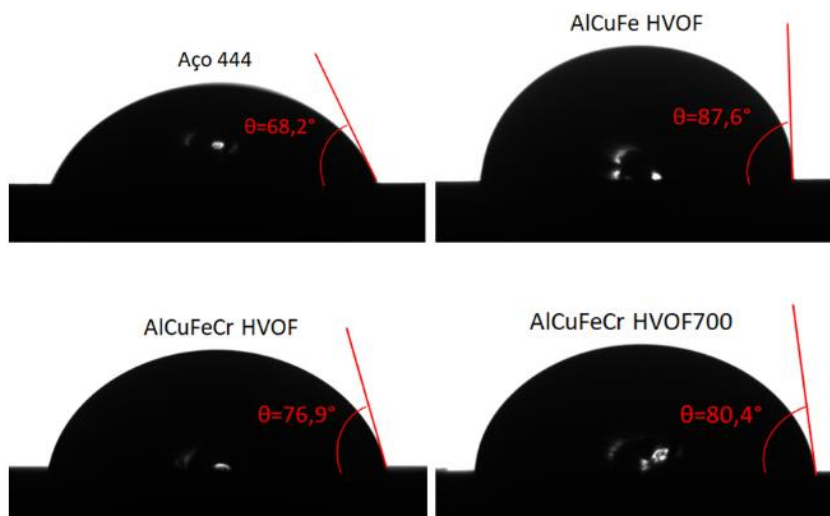


Figura 4.55 Imagens retiradas durante o ensaio de ângulo de molhamento. As amostras ilustradas aqui são: Aço inox 444, revestimento Al-Cu-Fe (AlCuFe HVOF), revestimento Al-Cu-Fe-Cr (AlCuFeCr HVOF) e o revestimento Al-Cu-Fe-Cr tratado termicamente a 700 °C (AlCuFeCr HVOF700).



## 5 CONCLUSÕES

As conclusões são divididas em subtópicos seguindo a ordem utilizada na discussão dos resultados.

### 5.1 Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni)

- Adições de Ni no ternário Al-Cu-Fe levam a um aumento na tendência de formação de uma fase B2 às custas da fase icosaedral, que tem uma solubilidade limitada de aproximadamente 4% de Ni em sua estrutura.
- Como não há diferenças significativas nos valores de  $e/a$  e de entropia configuracional entre a liga icosaedral Al-Cu-Fe e as ligas Al-Cu-Fe-Ni estudadas, os valores mais negativos de entalpia de mistura obtidos para essas últimas parecem estar estabilizando a fase B2 às custas da fase quasicristalina.
- Adições de Cr no ternário Al-Cu-Fe levam a formação de uma fase quasicristalina decagonal às custas da também quasicristalina icosaedral.
- Os resultados aqui obtidos mostram que a região composicional onde a fase quasicristalina se forma no sistema Al-Cu-Fe-Cr é maior do que a previamente conhecida.

### 5.2 Formação de fases quasicristalinas nos sistemas Al-Ni-Co-(M=Cr,Cu)

- A fase quasicristalina decagonal do sistema Al-Ni-Co não mostra quase nenhuma solubilidade de Cr em sua estrutura.
- Adição de pequenas quantidades de Cr na composição ternária Al-Ni-Co levou a uma redução da quantidade das fases intermetálicas  $Al_3Ni$  e  $Al_3Ni_2$  às custas da formação de uma segunda fase

quasicristalina, também decagonal, rica em Cr. Essa nova fase quasicristalina possui uma composição média de  $\text{Al}_{78,2}\text{Ni}_{8,7}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{3,1}$ .

- Adições de Cu a composição ternária, mesmo em pequenas frações, levaram a um aumento na formação dos intermetálicos  $\text{Al}_3\text{Ni}$  e  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , não favorecendo a formação de fase quasicristalina nas composições estudadas.

### 5.3 Aplicação de estratégias combinatórias para mapeamento de fases quasicristalinas

- Estratégias combinatórias de fabricação e caracterização de materiais foram implementadas com sucesso para o estudo de estabilidade de fases quasicristalinas e intermetálicas bem como para o estudo de sua região composicional de formação.

- O sistema Al-Cu-Fe na região rica em Al teve mais de 140 composições de ligas estudadas tanto no estado “como fabricado”, por *magnetron sputtering* quanto após tratamentos térmicos a 400, 520 e 600 °C.

- A região de formação da fase quasicristalina foi identificada, validando o método combinatório para ser aplicado para essa finalidade.

- O estudo de estabilidade e transformação de fases mostrou que fases com configuração atômica politetraedral, como a fase quasicristalina e a fase  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  exibem altas taxas de nucleação a partir de uma fase amorfa devido à baixa barreira energética para sua nucleação (baixa energia superficial). Além disso, essas fases apresentam baixas velocidades de crescimento, o que junto com a alta taxa de nucleação acarreta em uma estrutura de grãos mais refinada do que as fases que se formam nas proximidades ( $\varphi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ ,  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  e  $\beta\text{-AlFe(Cu)}$ ).

- O sistema Al-Cu-Fe-Cr teve sua região composicional de formação da fase decagonal definida para as composições de Al entre 60 e 70 %at. Para ligas com composição de Al em torno de 65%, a faixa



composicional onde a fase decagonal é encontrada foi  $\text{Al}_{63-65}\text{Cu}_{12-22}\text{Fe}_{5-11}\text{Cr}_{6-15}$ . Já para a faixa composicional com Al em torno de 67%, a faixa composicional foi de  $\text{Al}_{65-67}\text{Cu}_{8-20}\text{Fe}_{4-11}\text{Cr}_{8-16}$ .

- Foi verificada a possibilidade da existência de um campo bifásico de estabilidade da fase decagonal com Al-FCC no sistema Al-Cu-Fe-Cr. Uma liga com composição  $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$  foi selecionada a partir dos resultados obtidos com as bibliotecas composicionais e mostrou, após um tratamento térmico, a formação de uma estrutura consistindo de duas fases majoritárias: Al-FCC + QC (ou seu aproximante) com uma pequena fração da fase  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ .

#### **5.4 Caracterização estrutural e tribológica de revestimentos quasicristalinos dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr**

- Composições selecionadas após o estudo de formação de fases dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr foram selecionadas para fabricação de pós atomizados e revestimentos aspergidos por HVOF. Em ambos os processos de fabricação, a microestrutura resultante foi a esperada, majoritariamente quasicristalina.
- Tratamentos térmicos a 600 e 700 °C mostram favorecer a estabilidade das fases quasicristalinas dos sistemas estudados (no caso do sistema Al-Cu-Fe-Cr o tratamento a 700 °C parece levar a estabilização da fase aproximante quasicristalina).
- Os revestimentos mostraram a formação de um substancial número de trincas decorrentes do processo de fabricação, mostrando que um aprimoramento do processo de fabricação dos revestimentos é necessário para a obtenção de revestimentos de maior qualidade.
- Os revestimentos quasicristalinos confirmaram as propriedades superficiais que eram esperadas, ou seja, apresentaram um coeficiente de atrito muito pequeno bem como uma baixa energia de adesão superficial quando comparados com o substrato de aço inoxidável.

- A resistência ao desgaste dos revestimentos fabricados com a liga Al-Cu-Fe mostraram-se promissores enquanto que os obtidos com a liga Al-Cu-Fe-Cr foram bastante inferiores. Um número grande de fatores pode ter contribuído para isso, como o maior coeficiente de atrito mostrado por esse revestimento bem como de defeitos decorrentes do processo de fabricação (porosidade, trincas, tensões interfaciais, entre outros).

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros podem ser citados:

- Estudo da resistência a corrosão das ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr em comparação com o sistema Al-Cu-Fe.
- Estudo mais aprofundado, baseado na estratégia combinatória, da região de equilíbrio bifásico entre a fase quasicristalina e o Al-FCC no sistema Al-Cu-Fe-Cr, visando fabricação de compósitos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Shechtman, I. Blech. Metallic Phase with Long-Range Orientational Translational Symmetry, *Physical Review Letters* 53 (1984) 1951-1954.
- [2] M. De Graef, M.E. McHenry. *Structure of materials: An introduction to crystallography, diffraction, and symmetry*, Cambridge University Press, 2007.
- [3] J.-M. Dubois. Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 6760-6760.
- [4] J.-m. Dubois. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Materials Science and Engineering A* 294-296 (2000) 4-9.
- [5] J.M. Dubois. *Useful Quasicrystals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [6] J.-M. Dubois, S.S. Kang, Y. Massiani. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals, *Journal of Non-Crystalline Solids* 153-154 (1993) 443-445.
- [7] P. Archambault, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, J.M. Dubois. Thermal and Electronic Properties of an AlCoFeCr Approximant of the Decagonal Phase, *Mat. Res. Soc. Symp.* 553 (1999) 409-414.
- [8] B. Grushko, D. Holland-Moritz. Decagonal quasicrystals in Al-Co, Al-Ni and in their ternary alloys, *Materials Science and Engineering A* 226 (1997) 999-1003.
- [9] B. Grushko, D. Holland-Moritz, R. Wittmann, G. Wilde. Transition between periodic and quasiperiodic structures in Al-Ni-Co, *Journal of Alloys and Compounds* 280 (1998) 215-230.
- [10] B. Grushko, M. Yurechko, N. Tamura. A contribution to the Al-Pd-Mn phase diagram, *Journal of Alloys and Compounds* 290 (1999) 164-171.
- [11] F.G. Coury, W.J. Botta, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman. Reassessment of the effects of Ce on quasicrystal formation and microstructural evolution in rapidly solidified Al-Mn alloys, *Acta Materialia* 98 (2015) 221-228.
- [12] P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami. Microstructural characterization of a laser remelted coating of Al<sub>91</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> quasicrystalline alloy, *Scripta Materialia* 61 (2009) 709-712.
- [13] E. Fleury, S.M. Lee, J.S. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, H.S. Ahn. Tribological properties of Al – Ni – Co – Si quasicrystalline coatings against Cr-coated cast iron disc, *Wear* 253 (2002) 1057-1069.
- [14] E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim. Effects of air plasma spraying parameters on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer, *Journal of Non-Crystalline Solids* 278 (2000) 194-204.
- [15] M. Galano, F. Audebert, A.G. Escorial, I.C. Stone, B. Cantor. Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys with high strength at elevated temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010) 372-376.
- [16] M. Galano, F. Audebert, a.G. Escorial, I.C. Stone, B. Cantor. Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part II. Mechanical properties, *Acta Materialia* 57 (2009) 5120-5130.

- [17] M. Galano, F. Audebert, I.C. Stone, B. Cantor. Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part I: Phase transformations, *Acta Materialia* 57 (2009) 5107-5119.
- [18] D.N. Travessa, K.R. Cardoso, W. Wolf, A.M. Jorge Jr, W.J. Botta. The formation of quasicrystal phase in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying, *Materials Research* 15 (2012).
- [19] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Assessment of phase constitution on the Al-rich region of rapidly solidified Al-Co-Fe-Cr alloys, *Materials Characterization* 122 (2016) 76-82.
- [20] W. Wolf, R. Schulz, S. Savoie, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy for wear and thermal barrier coating applications, *Surface & Coatings Technology* 319 (2017) 241-248.
- [21] A.M.B. Silva. PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS METÁLICOS A PARTIR DE LIGAS DE FERRO AMORFIZÁVEIS. 2011. p.106-106.
- [22] A. Aiyejina, D.P. Chakrabarti, A. Pilgrim, M.K.S. Sastry. Wax formation in oil pipelines: A critical review, *International Journal of Multiphase Flow* 37 (2011) 671-694.
- [23] R.C.R. da Silva, R.S. Mohamed, A.C. Bannwart. Wettability alteration of internal surfaces of pipelines for use in the transportation of heavy oil via core-flow, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 51 (2006) 17-25.
- [24] E. Huttunen-Saarivirta. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review, *Journal of Alloys and Compounds* 363 (2004) 154-178.
- [25] M. Galano, F. Audebert, B. Cantor, I. Stone. Structural characterisation and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys, *Materials Science and Engineering: A* 375-377 (2004) 1206-1211.
- [26] F. Schurack, J. Eckert, L. Schultz. Quasicrystalline Al-alloys with high strength and good ductility, *Materials Science and Engineering A* 294-296 (2000) 164-167.
- [27] P. Gargarella, R. Vilar, A. Almeida, C.S. Kiminami, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta. Laser remelting of Al<sub>91</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> quasicrystalline phase former alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010) 646-649.
- [28] R.T. Li, Z.L. Dong, V.K. Murugan, Z.L. Zhang, K.A. Khor. Microstructure characterization of Al-Cr-Fe quasicrystals sintered using spark plasma sintering, *Materials Characterization* 110 (2015) 264-271.
- [29] R.T. Li, V.K. Murugan, Z.L. Dong, K.A. Khor. Comparative Study on the Corrosion Resistance of Al-Cr-Fe Alloy Containing Quasicrystals and Pure Al, *Journal of Materials Science & Technology* 32 (2016) 1054-1058.
- [30] S. Pedrazzini, M. Galano, F. Audebert, D.M. Collins, F. Hofmann, B. Abbey, A.M. Korsunsky, M. Lieblich, A. Garcia Escorial, G.D.W. Smith. Strengthening mechanisms in an Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites, *Materials Science and Engineering A* 672 (2016) 175-183.
- [31] C. Bergman, J.L. Joulaud, M. Capitan, G. Clugnet, P. Gas. In situ real-time analysis of the formation of a quasicrystalline phase in Al-Co multilayers by solid-state reaction, *Journal of Non-Crystalline Solids* 287 (2001) 193-196.

- [32] B. Grushko, D. Holland-Moritz, K. Bickmann. Decagonal quasicrystals in Al-Co and ternary alloys containing Cu and Ni, *Journal of Alloys and Compounds* 236 (1996) 243-252.
- [33] X.Y. Wen, Y.C. Zhu, W.D. Shi, S. Jin. Formation of decagonal quasicrystalline Al-Co by ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 66 (1994) 389-392.
- [34] J. Schroers, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, B. Grushko, K. Urban. Undercooling and solidification behaviour of a metastable decagonal quasicrystalline phase and crystalline phases in Al-Co, *Materials Science and Engineering: A* 226-228 (1997) 990-994.
- [35] W. Wolf, L.C. Rodriguez Aliaga, D.N. Travessa, C.R. Moreira Afonso, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Enhancement of Mechanical Properties of Aluminum and 2124 Aluminum Alloy by the Addition of Quasicrystalline Phases, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 19 (2016) 74-79.
- [36] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto. A stable quasicrystal in al-cu-fe system, *Japanese Journal of Applied Physics* 26 (1987) 1505-1507.
- [37] D.J. Sordelet, S.D. Widener, Y. Tang, M.F. Besser. Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating, *Materials Science and Engineering A* 294-296 (2000) 834-837.
- [38] X.Z. Li, L.D. Marks, J. Maciejewski, L. Fehrenbacher, J. Zabinski, J. O'Neill. Stable quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe-Cr coating materials, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 675-679.
- [39] D. Lu, J.P. Celis, S. Kenzari, V. Fournée, D.B. Zhou. Tribological behavior of aluminum matrix composites containing complex metallic alloys AlCuFeB or AlCuFeCr particles, *Wear* 270 (2011) 528-534.
- [40] T. Moskalewicz, B. Dubiel, B. Wendler. AlCuFe(Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- $\alpha$  titanium alloy, *Materials Characterization* 83 (2013) 161-169.
- [41] W. Wolf, F.G. Coury, M.J. Kaufman, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons, *Journal of Alloys and Compounds* (2017).
- [42] B. Grushko, T. Velikanova. Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals, *Calphad* 31 (2007) 217-232.
- [43] W. Wolf, B.O. Sitta, L.M. Martini, A.M. Jorge, Jr., C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Effect of Cr addition on the formation of the decagonal quasicrystalline phase of a rapidly solidified Al-Ni-Co alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 707 (2017) 41-45.
- [44] C. Dong, J.M. Dubois. Quasicrystals and crystalline phases in Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Cr<sub>5</sub> alloy, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 1647-1654.
- [45] G. Trambly De Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou. Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 679-788.
- [46] N.S. Athanasiou, C. Politis, J.C. Spirlet, S. Baskoutas, V. Kapaklis. The significance of valence electron concentration on the formation mechanism of some ternary aluminum-based quasicrystals, *International Journal of Modern Physics B* 16 (2002) 4665-4683.

- [47] C. Dong, Q. Wang, J.B. Qiang, Y.M. Wang, N. Jiang, G. Han, Y.H. Li, J. Wu, J.H. Xia. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses, *Journal of Physics D - Applied Physics* 40 (2007) R273-R291.
- [48] D. Holland-Moritz, I.R. Lu, G. Wilde, J. Schroers, B. Grushko. Melting entropy of Al-based quasicrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* 250-252 (1999) 829-832.
- [49] E. Belin-Ferré \*, V. Demange, J.M. Dubois. Aperiodic Intermetallics: The Example of Quasicrystals, *Crystallography Reviews* 10 (2004) 111-179.
- [50] R.P. Matthews, C.I. Lang, D. Shechtman. Sliding wear of quasicrystalline coatings, *Tribology Letters* 7 (2000) 179-181.
- [51] D.J. Sordelet, M.F. Besser, J.L. Logsdon. Abrasive wear behavior of Al – Cu – Fe quasicrystalline composite coatings, *Materials Science and Engineering A* 255 (1998) 54-65.
- [52] M. Sales, A. Merstallinger, A.I. Ustinov, S.S. Polishchuk, T.V. Melnichenko. Effect of the addition of crystalline  $\beta$ -phase in Al–Cu–Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6206-6211.
- [53] W. Vollnhofer, C. Eisenmenger-Sittner, G. Mozdzen, E. Neubauer. Deposition of coatings containing quasicrystalline AlCuFeB and  $\beta$  phase by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 211 (2012) 122-126.
- [54] Y. Kang, C. Zhou, S. Gong, H. Xu. Electrochemical behavior of low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating, *Vacuum* 79 (2005) 148-154.
- [55] V.N. Balbyshev, D.J. King, A.N. Khramov, L.S. Kasten, M.S. Donley. Investigation of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 558-563.
- [56] C. Zhou, R. Cai, S. Gong, H. Xu. Hot corrosion of AlCuFeCr quasicrystalline coating on titanium alloys with NaCl deposit, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1718-1723.
- [57] C. Zhou, F. Cai, H. Xu, S. Gong. Cyclic oxidation behavior of Al–Cu–Fe–Cr quasicrystalline coating on titanium alloy, *Materials Science and Engineering: A* 386 (2004) 362-366.
- [58] F. Audebert, M. Galano, C.T. Rios, H. Kasama, M. Peres, C. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini. Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr–Nb alloys produced by powder metallurgy, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 650-657.
- [59] S. Scudino, G. Liu, M. Sakaliyska, K.B. Surreddi, J. Eckert. Powder metallurgy of Al-based metal matrix composites reinforced with  $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> intermetallic particles: Analysis and modeling of mechanical properties, *Acta Materialia* 57 (2009) 4529-4538.
- [60] C. Cao, D. Zhang, Z. He, L. Zhuang, J. Zhang. Enhanced and accelerated age hardening response of Al-5.2Mg-0.45Cu (wt%) alloy with Zn addition, *Materials Science and Engineering: A* 666 (2016) 34-42.
- [61] C. Cao, D. Zhang, L. Zhuang, J. Zhang. Improved age-hardening response and altered precipitation behavior of Al-5.2Mg-0.45Cu-2.0Zn (wt%) alloy with pre-aging treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 691 (2017) 40-43.



- [62] W.A. Cassada, Y. Shen, S.J. Poon, G.J. Shiflet. Mg<sub>32</sub>(Zn,Al)<sub>49</sub>-type icosahedral quasicrystals formed by solid-state reaction and rapid solidification, *Physical Review B* 34 (1986) 7413-7416.
- [63] X.B. Yang, J.H. Chen, J.Z. Liu, F. Qin, J. Xie, C.L. Wu. A high-strength AlZnMg alloy hardened by the T-phase precipitates, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 69-73.
- [64] D. Holland-Moritz, J. Schroers, B. Grushko, D.M. Herlach, K. Urban. Dependence of phase selection and micro structure of quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloys on the processing and solidification conditions, *Materials Science and Engineering: A* 226-228 (1997) 976-980.
- [65] S.M. Lee, H.J. Jeon, B.H. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim. Solidification sequence of the icosahedral quasicrystal forming Al-Cu-Fe alloys, *Materials Science and Engineering A* 304-306 (2001) 871-878.
- [66] F.X. Zhang, W.K. Wang. Phase formation behavior in undercooled quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloy melts, *Materials Science and Engineering A* 205 (1996) 214-220.
- [67] D. Holland-Moritz, J. Schroers, D.M. Herlach, B. Grushko, K. Urban. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co, *Acta Materialia* 46 (1998) 1601-1615.
- [68] G. Rosas, J. Reyes-Gasga, R. Pérez. Morphological characteristics of the rapidly and conventionally solidified alloys of the AlCuFe system, *Materials Characterization* 58 (2007) 765-770.
- [69] E. Huttunen-Saarivirta, J. Vuorinen. Preparation and characterisation of melt-spun Al-Cu-Fe quasicrystals, *Intermetallics* 13 (2005) 885-895.
- [70] E.J. Widjaja, L.D. Marks. Microstructural evolution in Al-Cu-Fe quasicrystalline thin films, *Thin Solid Films* 441 (2003) 63-71.
- [71] C.L. Chien, M. Lu. Three states of Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>: Amorphous, crystalline and quasicrystalline, *Physical Review B* 45 (1992) 12793-12796.
- [72] N. Bonasso, P. Pigeat. Real time study of the growth of i-AlCuFe in very thin films obtained by simultaneous deposition of the components, *Journal of Non-Crystalline Solids* 334-335 (2004) 509-512.
- [73] N. Bonasso, P. Pigeat, D. Rouxel, B. Weber. Effect of oxygen on the making of AlCuFe quasicrystalline coatings, *Thin Solid Films* 409 (2002) 165-171.
- [74] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, M. Harmelin. About the Al Cu Fe icosahedral phase formation, *Materials Science and Engineering: A* 133 (1991) 383-387.
- [75] W. Liu, U. Köster. Decomposition of the icosahedral phase in Al · Cu · Fe alloys, *Materials Science and Engineering: A* 133 (1991) 388-392.
- [76] P.A. Thiel, J.M. Dubois. Electrons in a strange sea, *Nature* 406 (2000) 570.
- [77] M.J. Daniels, D. King, L. Fehrenbacher, J.S. Zabinski, J.C. Bilello. Physical vapor deposition route for production of Al-Cu-Fe-Cr and Al-Cu-Fe quasicrystalline and approximant coatings, *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) 96-101.
- [78] J.M. Dubois, S.S. Kang, J.V.O.N. Stebut. Quasirystalline low-friction coatings, *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991) 537-541.

- [79] B. Grushko, M. Döblinger, R. Wittmann, D. Holland-Moritz. A study of high-Co Al-Ni-Co decagonal phase, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 30-34.
- [80] B. Grushko, D. Holland-Moritz. Quasicrystals and related structures in Al-Ni-Co, *Journal of Alloys and Compounds* 262-263 (1997) 350-355.
- [81] B. Grushko, D. Holland-Moritz. High-Ni Al-Ni-Co decagonal phase, *Scripta Materialia* 35 (1996) 1141-1146.
- [82] A. Kupsch, D.C. Meyer, P. Gille, P. Paufler. Evidence of phase transition and measurement of thermal expansion in decagonal Al-Co-Ni at low temperatures, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 256-260.
- [83] A.K. Pramanick, R.K. Mandal, G.V.S. Sastry. Structural stability of Al-Co-Cu-Ni decagonal phase, *Journal of Non-Crystalline Solids* 334-335 (2004) 234-237.
- [84] K. Saito, T. Ohsuna, W. Sun, K. Hiraga. Reversible phase changes of Ni-rich Al-Co-Ni decagonal quasicrystals studied by means of transmission electron microscopy and thermal analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 372 (2004) 169-175.
- [85] T.J. Sato, T. Hirano, a.P. Tsai. Single-crystal growth of the decagonal Al-Ni-Co quasicrystal, *Journal of Crystal Growth* 191 (1998) 545-552.
- [86] T.P. Yadav, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava. Effect of Cu substitution in Al-Co-Ni decagonal quasicrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* 334-335 (2004) 39-43.
- [87] M. Yurechko, B. Grushko, T.Y. Velikanova, K. Urban. A comparative study of the Al-Co-Pd and Al-Co-Ni alloy systems, *Journal of Alloys and Compounds* 367 (2004) 20-24.
- [88] A.K. Pramanick, R.K. Mandal, G.V.S. Sastry. Nature of streaking of ordering in rapidly solidified Al-Co-Cu-Ni system, *Materials Science and Engineering A* 304-306 (2001) 818-821.
- [89] T.P. Yadav, N.K. Mukhopadhyay, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava. On the evolution of quasicrystalline and crystalline phases in rapidly quenched Al-Co-Cu-Ni alloy, *Materials Science and Engineering A* 448-451 (2007) 1052-1056.
- [90] S. Ding, Y. Liu, Y. Li, Z. Liu, S. Sohn, F.J. Walker, J. Schroers. Combinatorial development of bulk metallic glasses, *Nature Materials* 13 (2014) 1-7.
- [91] J. Liu, Y. Liu, P. Gong, Y. Li, K.M. Moore, E. Scanley, F. Walker, C.C. Broadbridge, J. Schroers. Combinatorial exploration of color in gold-based alloys, *Gold Bulletin* 48 (2015) 111-118.
- [92] P. Bordeenithikasem, J. Liu, S.A. Kube, Y. Li, T. Ma, B.E. Scanley, C.C. Broadbridge, J.J. Vlassak, J.P. Singer, J. Schroers. Determination of critical cooling rates in metallic glass forming alloy libraries through laser spike annealing, *Scientific Reports* 7 (2017) 7155-7155.
- [93] S. Ding, J. Gregoire, J.J. Vlassak, J. Schroers. Solidification of Au-Cu-Si alloys investigated by a combinatorial approach, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 0-6.
- [94] J. Li, F.S. Gittleson, Y. Liu, J. Liu, A.M. Loye, L. McMillon-Brown, T. Kyriakides, J. Schroers, A. Taylor. Exploring a wider range of Mg-Ca-Zn metallic glass as biocompatible alloys using combinatorial sputtering, *Chem. Commun.* (2017) 8288-8291.

- [95] Y. Li, K.E. Jensen, Y. Liu, J. Liu, P. Gong, B.E. Scanley, C.C. Broadbridge, J. Schroers. Combinatorial Strategies for Synthesis and Characterization of Alloy Microstructures over Large Compositional Ranges, *ACS Combinatorial Science* 18 (2016) 630-637.
- [96] Y. Liu, J. Padmanabhan, B. Cheung, J. Liu, Z. Chen, B.E. Scanley, D. Wesolowski, M. Pressley, C.C. Broadbridge, S. Altman, U.D. Schwarz, T.R. Kyriakides, J. Schroers. Combinatorial development of antibacterial Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses, *Sci Rep* 6 (2016) 26950.
- [97] P.J.J. Kelly, R.D.D. Arnell. Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [98] X.H. Lin, W.L. Johnson. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 6514-6519.
- [99] E. Abe, Y. Yan, S.J. Pennycook. Quasicrystals as cluster aggregates, *Nature materials* 3 (2004) 759-767.
- [100] A. Takeuchi, A. Inoue. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys, *Materials Transactions, JIM* 41 (2000) 1372-1378.
- [101] A. Takeuchi, A. Inoue. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *MATERIALS TRANSACTIONS* 46 (2005) 2817-2829.
- [102] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Advanced Engineering Materials* 10 (2008) 534-538.
- [103] D. Veys, C. Rapin, X. Li, L. Aranda, V. Fournée, J.M. Dubois. Electrochemical behavior of approximant phases in the Al-(Cu)-Fe-Cr system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 347 (2004) 1-10.
- [104] E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K.J. Kurzydowski, P. Schmutz. Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1M NaOH solutions, *Corrosion Science* 53 (2011) 1825-1837.
- [105] X.Z. Li, C. Dong, J.M. Dubois. Structural Study of Crystalline Approximants of the Al-Cu-Fe-Cr Decagonal Quasicrystal, *Journal of Applied Crystallography* 28 (1995) 96-104.
- [106] O. Shuleshova, D. Holland-Moritz, W. Löser, G. Reinhart, G.N. Iles, B. Büchner. Metastable formation of decagonal quasicrystals during solidification of undercooled Al-Ni melts: In situ observations by synchrotron radiation, *EPL (Europhysics Letters)* 86 (2009) 36002-36002.
- [107] W.L. Zhou, X.Z. Li, K.H. Kuo. A new hexagonal metastable phase coexisting with the decagonal quasicrystal in Al-Cr-Ni and Al-Mn-Ni, *Scripta Metallurgica* 23 (1989) 1571-1574.
- [108] Y. Ding, D.O. Northwood, A.T. Alpas. Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications, *Surface & Coatings Technology* 96 (1997) 140-147.
- [109] A.P. Prevarskii. Investigation of Fe-Cu-Al alloys, *Russian Metallurgy* 4 (1971) 154-156.

- [110] F. Haidara, D. Mangelinck, B. Duployer, M.-C. Record. Phase formation of Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe in thin films, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 977-980.
- [111] T. Eisenhammer, A. Trampert. Formation of Quasicrystalline AlCuFe by Physical Vapor Deposition: Phase Selection via Nanocluster Nucleation, *Physical Review Letters* 78 (1997) 262-265.
- [112] J. Schroers, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, K. Urban. Growth kinetics of quasicrystalline and polytetrahedral phases of Al-Pd-Mn, Al-Co, and Al-Fe from the undercooled melt, *Physical Review B* 61 (2000) 14500-14506.
- [113] D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, K. Urban. Observation of the undercoolability of quasicrystal-forming alloys by electromagnetic levitation, *Physical Review Letters* 71 (1993) 1196-1199.
- [114] F.C. Frank. Supercooling of Liquids, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 215 (1952) 43-46.
- [115] D. Hollandmoritz, D.M. Herlach, K. Urban. Observation of the Undercoolability of Quasi-Crystal-Forming Alloys by Electromagnetic-Levitation, *Physical Review Letters* 71 (1993) 1196-1199.
- [116] D. Holland-Moritz, O. Heinen, R. Bellissent, T. Schenk, D.M. Herlach. Short-range order of liquid Ti<sub>72.3</sub>Fe<sub>27.7</sub> investigated by a combination of neutron scattering and X-ray diffraction, *International Journal of Materials Research* 97 (2006) 948-953.
- [117] D. Holland-Moritz, T. Schenk, P. Convert, T. Hansen, D.M. Herlach. Electromagnetic levitation apparatus for diffraction investigations on the short-range order of undercooled metallic melts, *Measurement Science & Technology* 16 (2005) 372-380.
- [118] T. Schenk, V. Simonet, D. Holland-Moritz, R. Bellissent, T. Hansen, P. Convert, D.M. Herlach. Temperature dependence of the chemical short-range order in undercooled and stable Al-Fe-Co liquids, *Europhysics Letters* 65 (2004) 34-40.
- [119] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, D.M. Herlach. Icosahedral short-range order in deeply undercooled metallic melts, *Physical Review Letters* 89 (2002) -.
- [120] Y.T. Shen, T.H. Kim, A.K. Gangopadhyay, K.F. Kelton. Icosahedral Order, Frustration, and the Glass Transition: Evidence from Time-Dependent Nucleation and Supercooled Liquid Structure Studies, *Physical Review Letters* 102 (2009) -.
- [121] J.W. Christian. CHAPTER 10 - The Classical Theory of Nucleation. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon, Oxford, 2002. pp. 422-479.
- [122] F. Spaepen. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems, *Acta Metallurgica* 23 (1975) 729-743.
- [123] E. Fleury, W.T. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, K.W. T, H.S. Ahn, S.M. Lee. Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 321-325.
- [124] D.A. Rabson. Toward theories of friction and adhesion on quasicrystals, *Progress in Surface Science* 87 (2012) 253-271.

- [125] J.Y. Park, D.F. Ogletree, M. Salmeron, R.A. Ribeiro, P.C. Canfield, C.J. Jenks, P.A. Thiel. High frictional anisotropy of periodic and aperiodic directions on a quasicrystal surface, *Science* 309 (2005) 1354-1356.
- [126] K. Lee, J. Hsu, D. Naugle, H. Liang. Multi-phase quasicrystalline alloys for superior wear resistance, *Materials & Design* 108 (2016) 440-447.