



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado – Doutorado

Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos elementos reciclados

Por

Franklin Lacerda de Araújo Fonsêca Júnior

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro, 2019

Franklin Lacerda de Araújo Fonsêca Júnior

Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos elementos reciclados

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

Área de Concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dra. Danielle G. L. Cavalcante

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

J950 Júnior, Franklin Lacerda de Araújo Fonsêca.
Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos
elementos reciclados / Franklin Lacerda de Araújo
Fonsêca Júnior. - João Pessoa, 2019.
69 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes de Lima Cavalcante.
Coorientação: Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Quasicristais, materiais reciclados, Al-Cu-Fe. I.
Danielle Guedes de Lima Cavalcante. II. Bruno
Alessandro Silva Guedes de Lima. III. Título.

UFPB/BC

OBTENÇÃO DA LIGA QUASICRISRALINA Al-Cu-Fe A PARTIR DOS ELEMENTOS RECICLADOS

por

Franklin Lacerda de Araújo Fonsêca Júnior

Dissertação aprovada em 25 de fevereiro de 2019



Profa. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE

Orientador – UFPB



Prof. Dr. BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA

Coorientador - UNINASSAU



Prof. Dr. RODINEI MEDERIOS GOMES

Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE PASSOS

Examinador Externo – UFPB



Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO

Examinador Externo – UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Franklin e Maria, e a meus irmãos, por todo apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por conceder a vida, o meu bem mais precioso.

Depois, a meus pais, Franklin e Maria, e meus irmãos Fabricio e Sheylla, por ter me dado toda a estrutura, apoio, incentivo e compreensão.

Aos professores Danielle Guedes, Tibério Andrade e Bruno Guedes, por todos ensinamentos e contribuições para realização desse trabalho.

Aos meus colegas Diego, David, Alex, Aline, Alan Hiores, Robson e Hygor, por todo apoio e amizade.

Aos técnicos do LSR (Laboratório de Solidificação Rápida) da UFPB, agradeço a todos em geral.

À Universidade Federal da Paraíba, CAPES, órgãos financiadores dessa pesquisa.

Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos elementos reciclados

RESUMO

Com o avanço tecnológico das últimas décadas e as crescentes pesquisas de novos materiais e processo, a ciência dos materiais vem assumindo papel importante na inovação tecnológica a nível mundial. Neste âmbito, as ligas quasicristalinas vêm assumindo papel importante devido às suas características singulares, o que impulsiona estudos e pesquisas para avaliar a estabilidade desse material sob condições severas, desenvolvimento de novas ligas, novas técnicas de processamento, uso de novos materiais precursores, dentre outras. Nos dias atuais, existe uma necessidade intensa em diminuir os impactos ao meio ambiente e à sociedade. Partindo dessa premissa, nesse trabalho foi desenvolvida uma liga quasicristalina Al-Cu-Fe, sendo utilizado como matéria prima o alumínio reciclado para produção da liga Al(Rec.)CuFe; e alumínio, cobre e ferro reciclados para produção da liga AlCuFe(Rec.). Nesse contexto, o alumínio foi obtido a partir da reciclagem de latinhas de refrigerante/cerveja, o cobre de tubulação de trocadores de calor de ar condicionado e o ferro da sucata de aços da UFPB. Os resultados de Difração de Raios-X demonstram que houve a formação da fase quasicristalina ainda no estado bruto, com homogeneização desta fase a medida que se realizou os tratamentos térmicos à 750 °C (1 hora) e 750 °C (8 horas), ficando evidente a influência do tempo de tratamento térmico na formação da fase quasicristalina. Os resultados também mostraram um pequeno resquício de fases cristalinas na amostra com matéria prima toda reciclada, em decorrência de algum contaminante proveniente do aço de baixo carbono. As Imagens de MEV mostraram a presença de “couve-flor” característica de materiais quasicristalinos para ambas as ligas. As amostras AlCuFe(Rec.) apresentaram dureza de 694 HV, para a amostra de tratada por 8h. A amostra de Al(Rec.)CuFe apresentou dureza de 668 HV, para as mesmas condições. As análises de polarização potenciodinâmica para PH=7 mostraram uma tendência de passivação de ambas as ligas; A metodologia se mostrou eficiente para produção de ligas quasicristalinas de elevada pureza, tanto nas amostras apenas com alumínio reciclado quanto nas amostras contendo AlCuFe reciclados.

Palavras chaves: Quasicristais, materiais reciclados, Al-Cu-Fe.

Obtaining the quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy from the recycled elements

ABSTRACT

With the technological advancement of the last decades and the growing research of new materials and processes, the science of materials has assumed an important role in technological innovation worldwide. The diversity of materials currently available for use in engineering is unusually large, with increasingly specialized materials for specific applications. Among these materials, quasicrystalline alloys play an important role due to their unique characteristics, which impels studies and researches to evaluate the stability of this material under severe conditions, development of new alloys, new processing techniques, use of new precursor materials, among others. Nowadays, there is an intense need to reduce impacts to the environment and society, given the growing interest in reducing such environmental impacts associated with the technology sector. Based on this premise, a quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy was developed, and recycled aluminum was used as the raw material for Al(Rec.)CuFe alloy production; and recycled aluminum, copper and iron for production of the AlCuFe(Rec.) alloy. In this context, aluminum will be obtained through the recycling of coolant / beer cans, copper piping from air conditioning heat exchangers and steel scrap iron from UFPB. The results of X-ray diffraction show that the quasicrystalline phase was still in the crude state, and this phase was even more pronounced as the heat treatments were performed at 750 °C (1 hour) and 750 °C (8 hours), the influence of the heat treatment time on the formation of the quasicrystalline phase being evident. The results also showed a small remnant of crystalline phases in the sample with raw material all recycled, due to some contaminant coming from steel of low carbon. SEM images showed the presence of “cauliflower” characteristic of quasicrystalline materials for both alloys. In respect to the hardness, a hardness of 694 HV was obtained for a force of 100 mN for the sample of AlCuFe(Rec.), Treated for 8 h. The sample of Al(Rec.)CuFe for the same force obtained a hardness of 668 HV. The potentiodynamic polarization analyzes for PH = 7 showed a tendency of passivation of both alloys; The methodology was efficient for the production of high purity quasicrystalline alloys, both in the samples with recycled aluminum only and in the samples containing recycled AlCuFe.

Keywords: quasicrystals, recyclable materials, Al-Cu-Fe.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	14
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
CAPÍTULO II.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 INTRODUÇÃO AOS QUASICRISTAIS.....	17
2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS QUASICRISTAIS	20
2.3 METALURGIA DE FORMAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS.....	24
2.4 DESENVOLVIMENTO DE LIGAS ESPECIAIS A PARTIR MATERIAIS RECICLADOS ..	32
2.5 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA OBTENÇÃO DA FASE QC	36
CAPÍTULO III	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 INTRODUÇÃO	37
3.2 ELABORAÇÃO DA LIGA	38
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS	39
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	40
3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	40
3.7 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	40
3.8 ULTRA MICRO DUREZA	40
3.9 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	41
CAPÍTULO IV	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS OBTIDAS.....	42
4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	42

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44
4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	47
4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	55
4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DA LIGA Al(Rec.)CuFe	55
4.3 ANÁLISE DE ULTRAMICRODUREZA	57
4.3.1 ULTRAMICRODUREZA	57
4.4 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	59
4.4.1 Al(Rec.)CuFe (PH=7)	59
4.4.2 AlCuFe(Rec.) (PH=7)	60
CAPÍTULO V	62
5. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Poliedros: (a) Dodecaedral, (b) octogonal, (c) icosaedral, (d) triacontraedral.....	17
Figura 2 - O padrão de difração gerado por computador de um quasicristal icosaédrico observado ao longo de uma de suas cinco direções de simetria.	19
Figura 3 - Diagrama pseudobinário.....	25
Figura 4 - Diagrama de fases da fase i.	25
Figura 5 - Seção isotérmica a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe.	26
Figura 6 - DRX da amostra fundida e com tratamento térmico de 1100°C por 0,5h.	29
Figura 7 - Imagem MEV elétrons retroespalhados. (a) mostra a presença de dendritos, (b) Imagem com fases presentes de baixa ampliação, (c) Imagem ampliada, (d) Amostra com tratamento térmico.	29
Figura 8 - Curva de DTA da liga Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂	30
Figura 9 - Características morfológicas da liga Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	31
Figura 10 - Dados sobre a reciclagem de latas de Al no Brasil e no mundo.	32
Figura 11 - Fluxograma da metodologia utilizada.	37
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra Al(Rec.)CuFe 0h, 1h e 8h.	44
Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra AlCuFe(Rec.) 0h, 1h e 8h.	45
Figura 14 - Al(Rec.)CuFe bruto com presença de poliedros.....	47
Figura 15 - Al(Rec.)CuFe bruto com presença de couve-flor.	48
Figura 16 - Al(Rec.)CuFe bruto.	49
Figura 17 - Al(Rec.)CuFe 1h.....	49
Figura 18 - Al(Rec.)CuFe 8h.....	50
Figura 19 - AlCuFe(Rec.) bruto com a presença de couve-flor..	51
Figura 20 - AlCuFe(Rec.) 1h com couve-flor deteriorado.	51
Figura 21 - AlCuFe(Rec.) 8h com couve-flor deteriorado.	52
Figura 22 - AlCuFe(Rec.) bruto.	53
Figura 23 - AlCuFe(Rec.) 1h.....	53
Figura 24 - AlCuFe(Rec.) 8h.....	54
Figura 25 - Análise térmica diferencial Al(Rec.)CuFe.....	55

Figura 26 - Análise térmica diferencial AlCuFe(Rec.).....	56
Figura 27 - Ultramicrodureza vickers Al(Rec.)CuFe.	57
Figura 28 - Ultramicrodureza vickers AlCuFe(Rec.).....	58
Figura 29 - Curva de polarização Al(Rec.)CuFe.....	59
Figura 30 - Curva de polarização AlCuFe(Rec.).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal	18
Tabela 2 - Valores de dureza e coeficiente de atrito de revestimentos quasicristalinos fazendo um comparativo com outros materiais.	20
Tabela 3 - Dados obtidos a partir das curvas de polarização potencio dinâmica do Al puro e Al-Cr-Fe.	21
Tabela 4 - Condutividade térmica (W/mK).....	22
Tabela 5 - Distinção do sistema de liga, microestrutura e propriedades mecânicas para as ligas a base Al quasicristalinas.	23
Tabela 6 - Fases do sistema Al-Cu-Fe.....	27
Tabela 7 - Comparação entre a energia requerida para produção primária e secundária de metais (Gj/ton. de metal).	34
Tabela 8 - Consumo energético por meios de produção de aço bruto por tonelada.....	35
Tabela 9 - Composição Al reciclado.	38
Tabela 10 - Composição tubulação de trocadores de calor	38
Tabela 11 - Parâmetros utilizados no tratamento térmico	39
Tabela 12 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 0h.	42
Tabela 13 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 1h.	42
Tabela 14 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 8h.	42
Tabela 15 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 0h.	42
Tabela 16 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 1h.	43
Tabela 17 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 8h.	43
Tabela 18 - Porcentagem de fase Ψ presente nas amostras.	46
Tabela 19 - Valores de dureza.	58
Tabela 21 - Valores obtidos a partir da reta de Tafel para a amostra Al(Rec.)CuFe PH=7.	60
Tabela 22 - Valores obtidos a partir da reta de Tafel para a amostra AlCuFe(Rec.) PH=7.	61
Tabela 23 - Valores de potencial de corrosão.	61

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_c – Quasicristal;

τ - Número de ouro;

W_{sl} – Energia de adesão superficial;

E_{corr} – Potencial de corrosão;

I_{corr} – Corrente de corrosão;

H_v – Dureza vickers;

Ψ – Fase icosaédrica quasicristalina;

β - Fase β cristalina;

λ - Fase λ cristalina;

I – Fase icosaédrica quasicristalina;

ω - Fase tetragonal cristalina;

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico das últimas décadas e as crescentes pesquisas de novos materiais e processos, a ciência dos materiais vem assumindo papel importante na inovação tecnológica. Existe enorme interesse por parte dos engenheiros e pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais, barateamento de matérias primas na produção de produtos, bem como no desenvolvimento novas técnicas e diferentes rotas de processamento.

A diversidade de materiais, atualmente disponíveis para o uso em engenharia, é extraordinária, produtos sob medida para aplicações específicas, e assim surge a categoria dos chamados materiais avançados na engenharia. Dentre esses materiais, as ligas quasicristalinas vêm assumindo papel importante devido à suas características singulares, o que impulsiona estudos e pesquisas para avaliar estabilidade de fase sob condições severas, desenvolvimento de novas ligas, novas técnicas de processamento, uso de novos materiais percursores, dentre outras.

Os quasicristais, descobertos em 1982 por Shechtman, apresentam uma união de propriedades que o tornam diferenciados em relação aos materiais convencionais, tais como: elevada dureza, baixa condutividade térmica e elétrica, boa resistência à corrosão além de um baixo coeficiente de fricção, o que os torna de grande interesse para aplicações industriais, comerciais etc.

Como observado, esses materiais apresentam propriedades mecânicas e físicas diferentes dos materiais cristalinos e amorfos dadas suas diferentes características de microestrutura e distribuição eletrônica.

A microestrutura dos materiais quasicristalinos pode ser compreendida utilizando como analogia um piso coberto de ladrilhos: pode-se recobrir o assoalho com ladrilhos triangulares, quadrados, retangulares ou hexagonais, no entanto não é possível fazê-lo com pentágonos, pois essas figuras não se encaixam perfeitamente, ficando espaços vazios.

Da mesma forma, acreditava-se, até 1982, que, nos sólidos, apenas alguns padrões de ordenamento atômico eram possíveis: um padrão icosaédrico, por exemplo, não poderia ocorrer, pois icosaedros (poliedros de 20 faces triangulares iguais) não se encaixam perfeitamente, deixando espaços e o ordenamento não seria perfeito.

Vários pesquisadores, no mundo, se voltaram para o estudo desses novos materiais e, já em 1986, ligas quasicristalinas, termodinamicamente estáveis, foram obtidas. Até a presente data, mais de cem diferentes ligas quasicristalinas baseadas, em alumínio, magnésio, zinco, zircônio, cádmio e titânio têm sido obtidas e investigadas.

Mesmo sendo possível a produção em larga escala de ligas quasicristalinas, sua obtenção demanda processamento criterioso devido à dificuldade de obtenção do material com fase homogênea. Os quasicristais têm estabilidade limitada numa estreita faixa de diagrama de fases ternário. Partindo desse princípio, é necessário não apenas cuidado nas etapas de processamento, mas também um determinado grau de pureza em seus metais precursores. O uso de metais primários na fabricação vem a onerar o uso dessas ligas, tornando a aplicação limitada.

O uso de metais precursores reciclados no desenvolvimento de ligas especiais de engenharia vem se tornando uma realidade cada vez mais necessária dada escassez dos metais primários, e ao elevado custo metalúrgico dos mesmos. Aliado à essa problemática, o uso de metais reciclados no desenvolvimento de ligas de alto desempenho traz uma alta economia no desenvolvimento do produto final. Partindo dessa premissa, busca-se neste trabalho desenvolver uma liga quasicristalina Al-Cu-Fe, usando materiais reciclados, com características compatíveis as ligas de elevada pureza.

Em sua grande totalidade os quasicristais são obtidos a partir de matéria prima de elevada pureza, já que essas ligas são sensíveis a composição química e quantidade de contaminantes. O alumínio usado neste trabalho foi proveniente de reciclagem de latas de bebidas (cervejas e/ou refrigerantes), enquanto que o cobre de tubulação de trocadores de calor e foi utilizado o aço SAE de baixo carbono proveniente da sucata com o intuito de substituir o ferro de elevada pureza.

As ligas quasicristalinas foram produzidas com o uso do forno de indução convencional com atmosfera controlada, onde foram realizados tratamento térmicos em tempos distintos de maneira a verificar a condição ideal para obtenção da liga. Tanto as amostras produzidas com apenas o Al reciclado, cobre e ferro primário como as amostras produzidas com todos os elementos precursores reciclados (Al, Cu, Fe) apresentaram resultados iguais àqueles produzidos com (Al, Cu, Fe) puros, sob mesmas condições. O trabalho representa uma grande importância tecnológica e científica pois traz uma rota para produção de ligas quasicristalinas a partir de toda matéria prima reciclada.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é obter liga quasicristalina de Al-Cu-Fe, sendo o alumínio, o cobre e o ferro provenientes da reciclagem com mesmas características da liga quasicristalina produzido a partir de elementos puros.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtenção das ligas Al_(r), Cu, Fe e Al_(r), Cu_(r), Fe_(r) via fundição convencional;
- b) Análise térmica diferencial;
- c) Tratamentos térmicos de 1 e 8 horas a 750 °C;
- d) Caracterizações microestruturais por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura;
- e) Caracterização mecânica a partir de ensaio de ultra microdureza;
- f) Análise de corrosão dos materiais a partir polarização potenciodinâmica;
- g) Estabelecer correlações dos resultados de caracterização a fim de validar a metodologia proposta a partir das condições ideais de fundição e tratamento térmico, criando uma rota de processamento de ligas quasicristalinas a partir de materiais reciclados.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO AOS QUASICRISTAIS

Com a descoberta de novos materiais tornam-se necessários estudos para aprimoramento da produção dos mesmos, seja com novas técnicas ou até mesmo com novas rotas de produção. Daí a justificativa no estudo do comportamento dos novos materiais, em relação a processo de produção, melhoria de suas propriedades, e uso de matéria prima diversa. Os quasicristais, descobertos em 1982 por Shercthman, apresentam uma estrutura quasicristalina, possuindo estrutura bem ordenada, o que é uma característica dos cristais, porém são aperiódicos, e apresentam simetria incompatível segundo a cristalografia.

Segundo Schechtman *et al* (1984), que publicou o primeiro artigo referente a materiais quasicristalinos, onde se referiu aos QC como fase icosaédrica, visto que o sólido pertencia ao grupo espacial $m\bar{3}5$ e exibiam 6 eixos de simetria de ordem 5. A liga binária estudada por Schechtman *et al* consistia de Al-Mn solidificada rapidamente, que apresentavam pontos de resoluções finas. Os quasicristais desde então são caracterizados como materiais que apresentam uma estrutura atômica bem ordenada, característica dos materiais cristalinos, porém são aperiódicos, possuindo simetria proibida pela cristalografia, gerada pela presença de eixos de simetria rotacional 5,8, 10 e 12, é possível observar as estruturas dos quasicristais na Figura 1.

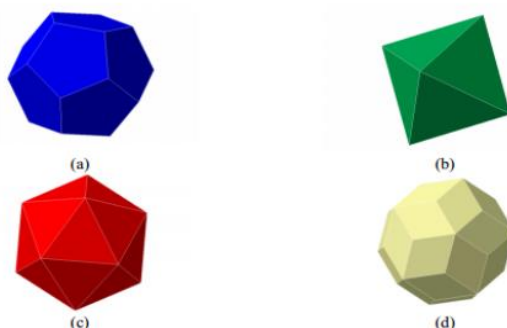


Figura 1- Poliedros: (a) Dodecaedral, (b) octogonal, (c) icosaedral, (d) triacontraedral. Fonte: (PASSOS, 2006).

As simetrias rotacionais de cinco, oito, dez e doze encontradas nos quasicristais, tornam os materiais compostos por unidades estruturais icosaédricas, octogonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente, diferentemente das células unitárias que constituem os cristais (Saarivirta, 2004).

Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.

Tabela 1 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal

Estrutura Quasicristalina	Ligas
Icosaedral	Al–Cu–Fe, Al–Mn, Al–Mn–Si, Al–Mn–Cu, Al–Mn–Zn, Al–Cu–Ru, Al–Cu–Os, Al–Cr, Al–V–Si, Al–Pd–Ru, Al–Pd–Mn, Al–Pd–Re, Al–Pd–Mg, Al–Li–Cu, Al–Mg–Zn, Al–Rh–Si, Ti–Fe–Si, Ti–Zr–Ni, Mg–Li–Al, Mg–Zn–Y, Mg–Zn–Ho, Cd–Mg–Tb
Octagonal	Ni–Cr–Si, Ni–V–Si, Mn–Si
Decagonal	Al–Mn, Al–Fe, Al–Pd, Al–Pd–Fe, Al–Pd–Ru, Al–Pd–Os, Al–Os, Al–Co–Ni, Al–Cu–Co, Al–Cu–Fe–Co, Al–Cu–Co–Si, Al–Co–Fe–Cr–O, Al–Cr–Si, Al–Ni–Fe, Al–Ni–Rh, Al–Cu–Rh, Zn–Mg–Y, Zn–Mg–Sm, Zn–Mg–Ho
Dodecagonal	Ni–Cr, Ni–V, Ni–V–Si, Ta–Te, Co–Cu, Al–Co–Fe–Cr

Fonte: SAARIVIRTA (2004), adaptado pelo autor.

Conforme Giacovazzo *et al* (1992), apesar dos QC serem aperiódicos, seus planos são de fato altamente ordenados e suas posições podem ser previstas por um número irracional especificado $\tau = 2 \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618034$, conhecido como número de ouro. Logo, o espaçamento interplanar dos quasicristais pode variar, mas esta variação é um pouco controlada e repetida, como pode ser observado na Figura 2. Assim, existe uma ordem translacional de longo alcance nos quasicristais.

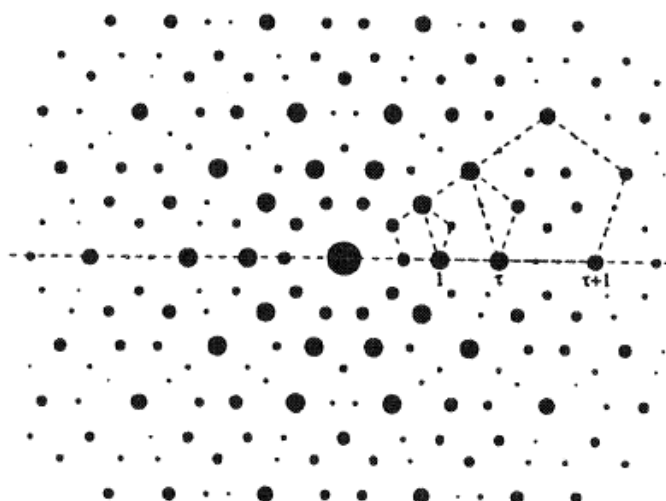


Figura 2 - O padrão de difração gerado por computador de um quasicristal icosaédrico observado ao longo de uma de suas cinco direções de simetria. Fonte: (SORDELET, DUBOIS, 1997).

Segundo Dubois *et al* (2008), os QC fazem parte de um grupo de ligas metálicas complexas (LMC), que são ligas compostas de dois ou três elementos, onde centenas ou até mesmo milhares de átomos estão contidos em uma célula unitária gigante. As LMCs possuem propriedades atípicas das ligas convencionais, devido principalmente a sua estrutura complexa. São propriedades dos quasicristais, baixa condutividade elétrica e térmica, propriedades ópticas incomuns, baixa energia superficial e coeficiente de atrito, resistência à oxidação, biocompatibilidade e alta dureza (SAARIVIRTA, 2004). Dentre as LMCs destaca-se a liga Al-Cu-Fe que possui diversas aplicações, como revestimento para proteção contra corrosão, utilizado em materiais compósitos, recobrimento de peças sujeito a movimentos relativos, peças que suportam elevadas temperaturas.

Atualmente as fases quasicristalinas são encontradas em mais de 100 sistemas de ligas, nas ligas a base de alumínio a maioria de seus elementos são atóxicos e de fácil disponibilidade, o que torna o alumínio presente na maioria dos sistemas de ligas, dentre essas ligas, destaque-se a liga ternária quasicristalina Al-Cu-Fe que cumpre todos os critérios de elementos de liga (SAARIVIRTA, 2004).

2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS QUASICRISTAIS

Como citado anteriormente os quasicristais se inserem no grupo das ligas metálicas complexas, possuindo propriedades atípicas, sendo assim serão citadas algumas dessas propriedades bem como suas aplicações.

De acordo com Wolf (2018), uma das mais promissoras aplicações, é a utilização dessas ligas como revestimento de proteção, devido a algumas das suas propriedades superficiais, como, baixa energia de adesão superficial denominada de W_{SL} , baixo coeficiente de atrito μ , resistência a oxidação e corrosão. A baixa energia de adesão superficial depende da interação entre a sólido e o líquido, sendo características dos quasicristais a interação de van der Waals, propiciando a essas ligas a propriedades de anti-aderência.

Conforme Dubois (1993), a adição de elementos que aumentam a dureza dos quasicristais possibilita a diminuição do seu coeficiente de atrito, sendo assim foi investigado em seu estudo a adição de cromo e silício na liga quasicristalina AlCuFe, sendo feito um comparativo com uma liga de alumínio, um aço inoxidável, uma aço carbono e cobre. Pode-se observar o comparativo na tabela 2 abaixo, onde o quasicristal apresenta dureza superior aos outros materiais, possuindo também um menor coeficiente de atrito, a dureza do quasicristal aumentou com a adição dos elementos, pode-se perceber também a elevada dureza dinâmica dos quasicristais em relação aos outros materiais.

Tabela 2 - Valores de dureza e coeficiente de atrito de revestimentos quasicristalinos fazendo um comparativo com outros materiais.

Material	HV (30g)	μ (indentador de aço)	Dureza dinâmica (Gpa)
Liga de alumínio AU4G	87±15	0,55±0,05	0.35
Aço carbono	120±30	0,22±0,01	0.8
Cobre	48±5	0,24±0,02	0.4
Aço inoxidável	195±35	0,15±0,01	1.6
Al65Cu20Fe15	520±150	0,14±0,01	3.3
Al64Cu18Fe8Cr8	550±100	0,17±0,01	3.3
Al67Cu9Fe10,5Si3	700±50	0,13±0,01	3.0

Fonte: Adaptado de Dubois (1993).

Segundo Kang *et. al.* (2005), os quasicristais possuem resistência a corrosão, porém a adição de outros elementos tem influência de forma significativa nessa propriedade, nesse estudo foi adicionado Cr a liga AlCuFe, fazendo-se um comparativo dessa nova liga com um aço inoxidável, onde foi observado um comportamento similar entre os dois materiais quando submetidos a meios ácidos, entretanto, em meios básicos a liga quasicristalina obteve um resultado inferior.

De acordo com Li *et. al.* (2016), a resistência a corrosão da liga quasicristalina AlCrFe foi superior à do Al puro, porém, foi inferior à do aço inoxidável 316, a do aço inoxidável 440C e do aço AISI H13, quando submetidos a uma solução de 3,5% de peso de NaCl em uma faixa de potencial de 150 mV, é possível observar os resultados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Dados obtidos a partir das curvas de polarização potencio dinâmica do Al puro e Al-Cr-Fe.

Amostra	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA.cm⁻²)
Al puro	-1040	0.32
Al-Cr-Fe	-938	1.77
aço inoxidável 316	-208	1.7
aço inoxidável 440C	-485	15.0
aço AISI H13	-440	15.53

Fonte: Adaptado de Li (2016)

Conforme Shaitura *et Enaleeva* (2007), os quasicristais possuem baixa condutividade elétrica e térmica, onde sua condutividade térmica é cerca de 1 W/mK a temperaturas acima de 100K, sendo assim a condutividade do quasicristal é 200 vezes menor que a o cobre, várias vezes menor que a do aço inoxidável, e muito parecida com a da sílica fundida, esses dados podem ser observados na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Condutividade térmica (W/mK).

Material	Condutividade térmica
Cobre	400
Ligas de alumínio	92-220
Aço inoxidável	14-88
i- Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	2
i-Al-Mn-Pd	1,6
i-Al-Pd-Re	0,8
Sílica fundida	1,36

Fonte: adaptado de Shaitura (2007).

De acordo com Shaitura *et Enaleeva* (2007), a aplicação dos quasicristais são limitados pela sua alta fragilidade e baixa deformabilidade à temperatura ambiente. Estas desvantagens podem ser superadas usando quasicristais em a forma de materiais multifásicos e compostos ou como revestimentos. Ligas à base de alumínio quasicristalino, como Al-Cu-Fe, são mais utilizadas, visto que, os componentes que entram na composição desta liga não são tóxicos, uma circunstância que expande seu alcance de aplicação.

Segundo Inoue *et al* (2002), o desenvolvimento de novas ligas de alta resistência usando matérias primas abundantes e com altas taxas de reciclagem é de extrema importância, devido à grande concentração de dióxido de carbono no ambiente, dentre esses materiais destacam-se as ligas a base de Al e Mg devido ao peso leve e por serem recursos abundantes, sendo assim é possível obter a formação dessas ligas através de vários meios de fortalecimento, como, por solução sólida, precipitação, reforço com refinamento de tamanho de grão, dispersão, entre outros meios. No entanto os reforços convencionais fornecem ligas com um limite de resistência de 600Mpa em ligas a base de Al e 300Mpa em ligas a base de Mg, para um aumento dessa resistência tem-se utilizado um método a base de estruturas quasicristalinas, mais precisamente a utilização de nanopartículas com tamanhos de 5 a 10nm elevam a resistência para cerca de 1560Mpa. Inoue *et al* (2002) utilizou em seu estudo ligas a base de Al e Mg por meio da solidificação rápida, onde foram realizadas diversas análises. Análise geral das ligas a base de Al são mostradas na tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Distinção do sistema de liga, microestrutura e propriedades mecânicas para as ligas a base Al quasicristalinas.

Tipo	Sistema de liga	Estrutura	Propriedades mecânicas
Liga de alta resistência	Al–Cr–Ce–M Al–Mn–Ce	Al + Q	$\sigma_f = 600\text{--}800\text{MPa}$ $\epsilon_p = 5\text{--}10\%$
Liga de alta ductilidade	Al–Mn–Cu–M Al–Cr–Cu–M	Al + Q	$\sigma_f = 500\text{--}600\text{MPa}$ $\epsilon_p = 12\text{--}30\%$
Liga de resistência a temperaturas elevadas	Al–Fe–Cr–Ti	Al + Q + Al ₂₃ Ti ₉	$\sigma_f = 350\text{MPa}$ a 573K

Fonte: adaptado de Inoue *et al* (2002).

Os quasicristais são muito utilizados como reforços em matrizes, em um desses estudos Li *et al* 2015, utilizou os quasicristais como reforço em uma matriz metálica de Ti/Al–Cr–Fe através da sinterização, foi detectado no estudo que as amostras reforçadas apresentaram uma melhora na dureza do material de aproximadamente 280 HV para 460 HV, além de aumento na resistência ao desgaste de mais de 50%.

Os quasicristais veem sendo utilizado em diversos setores, havendo já a produção de produtos que são comercializados, entre esses, podemos citar:

Aço produzido na Suécia sob patente da Sandvik, companhia de produtos em mineração, construção, ferramentas, tecnologias de materiais, entre outros. É produzido um aço inoxidável com pequenas partículas de quasicristais, extremamente duro (LIMA, 2015).

Propriedades, como, baixa condutividade térmica, dureza relativamente alta, baixo coeficiente de atrito e baixa energia superficial, tornam os quasicristais materiais promissores a serem utilizados como ferramentas cirúrgicas, peças automotivas como motores de explosão que são peças que resistem a elevadas temperaturas, e aplicações no setor aeroespacial (GNECCO. E, MEYER. E, 2007).

2.3 METALURGIA DE FORMAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS

Segundo Dubois (2005), os quasicristais não crescem diretamente da liga fundida de composição apropriada, mas de uma mistura de uma ou várias fases cristalinas pré-existentes com o líquido residual. Tais cristais podem assim, ser facilmente retirados do equilíbrio após resfriamento a alta temperatura e induzirem flutuações na composição. Levando-se em conta que a faixa de estequiometria dos quasicristais ideais é extremamente estreita, o seu método de preparação torna-se mais sofisticado que o dos materiais usuais.

Conforme Dubois (2005), os quasicristais se formam a partir de uma reação peritética. Para se ter uma direção do que ocorre durante a formação dos quasicristais é necessário que se tenha conhecimento dos diagramas de fases de equilíbrio, o que permite ao pesquisador a noção da microestrutura esperada, no que diz respeito aos quasicristais, apenas alguns diagramas de fase estão disponíveis na literatura, porque requerem a investigação de, pelo menos, sistemas ternários, portanto, de um grande número de amostras.

Segundo Tsai *et al* (1987), relatou pela primeira vez a existência de uma única fase icosaédrica (i) AlCuFe estável, a fase foi preparada via solidificação rápida em uma faixa de composição de 16-24% de Cu e 11-17% de Fe, a faixa de formação encontrada por Tsai *et al* é muito próxima a encontrada por Bradley e Goldschmidt que foi de (20-26% Cu) e (12-13,5% Fe).

De acordo com Faudot *et al* (1991), desde as pesquisas de Tsai *et al* e Bradley & Goldschmidt foi estabelecido um diagrama de fases pseudobinário que demonstra a formação da fase ω a partir de uma reação peritética (líquido + $\text{Al}_3\text{Fe} \rightarrow \omega$) a 740 °C, como é possível observar no diagrama da Figura 3.

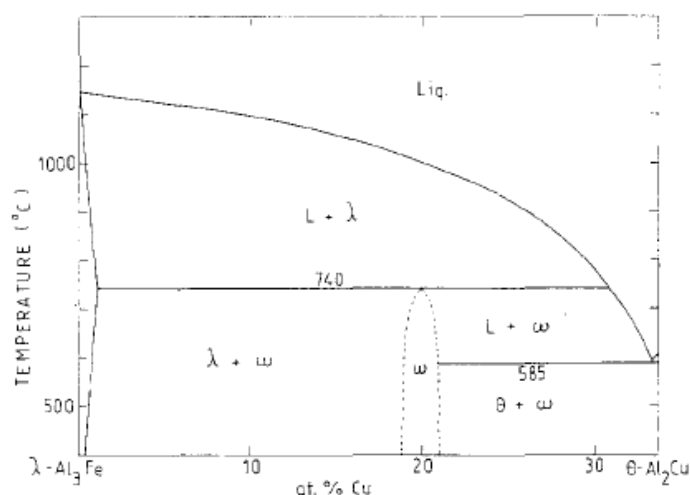


Figura 3 - Diagrama pseudobinário. Fonte: Bradley e Goldschmidt (1939).

A partir desses estudos Faudot *et al* (1991), elaborou um diagrama a partir dos resultados obtidos na literatura e nos estudos de Tsai *et al* e Bradley & Goldschmidt, mostrando a faixa de composição ao redor da fase (i) quasicristalina sendo essa faixa de composição de 20-28% de Cu e 10-14% de Fe até uma temperatura de 860°C, como mostrado na Figura 4.

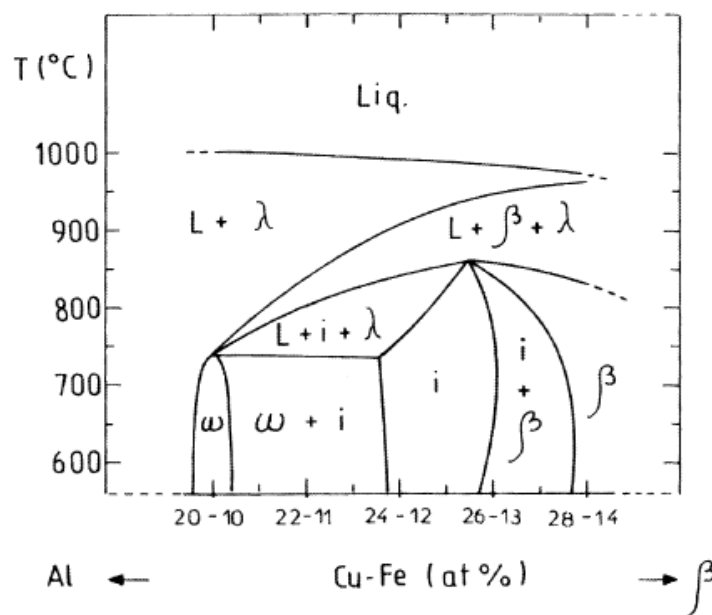


Figura 4 - Diagrama de fases da fase i. Fonte: (FAUDOT et al, 1991).

Um diagrama mais recente proposto por Quiquandonm *et al* (1996), apresenta uma região de isotérmica a 700 °C que mostra os domínios da fase icosaédrica perfeita e seus

aproximadores o pentagonal (P), romboédrico (R) e aproximados ortorrômnicos (O) que estão localizados perto do complexo icosaédrico, dentro do limite de domínio icosaédrico existe uma região em torno de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ onde a perfeita fase icosaédrica permanece inalterada após um tratamento térmico, o diagrama é mostrado na Figura 5.

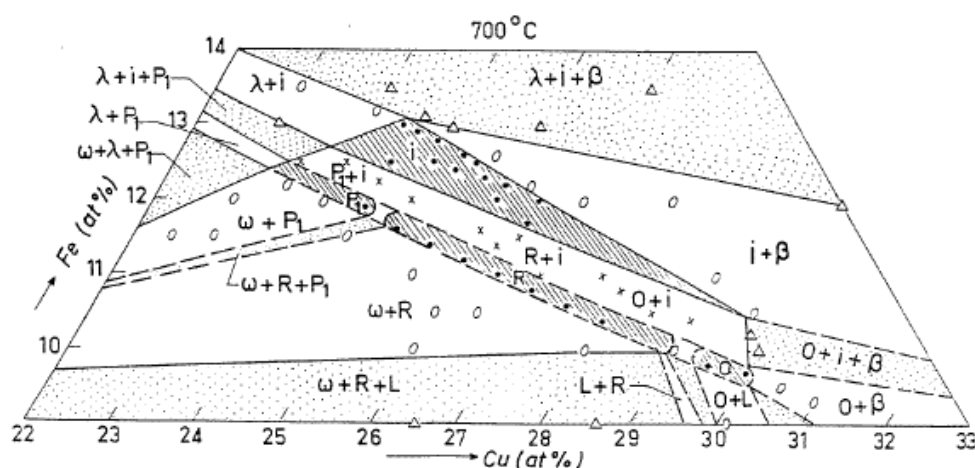


Figura 5 - Seção isotérmica a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe. Fonte: (M Quiquandon *et al* 1996).

Conforme Dubois (2005), a natureza destas fases varia com a sua localização no diagrama de fases, isto é, com composição e temperatura, até cerca de 600 °C na amostra $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ a fase isoédrica coexiste com alumínio (CFC), Al_2Cu e $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. No entanto não é estável abaixo dessa temperatura sendo transformado em um grande composto romboédrico com um grande parâmetro de rede $a=3,2$ nm, esses cristais não apenas têm composição muito semelhantes, mas também estruturas que se assemelham muito ao verdadeiro quasicristal, no entanto podem ser distinguidos.

Por essas razões, esses cristais são chamados de fases aproximadas. Em alguns sistemas apenas as fases aproximadas são estáveis e o quasicristal precisa ser produzido por resfriamento rápido (DUBOIS, 2005).

Conforme Dubois (2005), para uma fase cristalina ser considerada uma fase aproximada deve satisfazer a 4 critérios, o primeiro a) é ter uma composição química semelhante a do seu quasicristal correspondente, b) possuir uma grande célula unitária, ou preferencialmente uma célula unitária contendo grandes aglomerados atômicos com simetria de pontos icosaédricos, c) podem ser colocadas em correspondência um-para-um com um quasicristal, referindo-se ao mesmo esquema de corte e projeção a partir do espaço

dimensional, esses serão chamados de “aproximantes canônicos”, e d) as fases aproximantes exibem quase a mesma densidade eletrônica que seu quasicristal de origem.

Na Tabela 6 estão resumidas algumas das mais importantes fases binárias e ternárias do sistema Al-Cu-Fe (SAARIVIRTA, 2004).

Tabela 6 - Fases do sistema Al-Cu-Fe.

Fase	Fórmula ideal	Estrutura
H	AlCu	Ortorrômica, tipo Ni_2Al_3
T	AlCu(Fe)	-
Θ	Al ₂ Cu	Tetragonal
Λ	Al ₇ Fe ₂	Ortorrômica
λ_1, λ_2	Al ₃ Fe	Diferentes quantidades de cobre dissolvido
Λ	Al ₁₃ Fe ₄	Monoclínica
μ	Al ₅ Fe ₂	Monoclínica
β_1	AlFe ₃	CCC
β	Al ₅ (Cu, Fe) ₅ , AlFe(Cu)	Cúbica (tipo CsCl)
Φ	Al Cu Fe	Ni_2Al_3
X	Al ₁₈ Cu ₁₀ Fe	-
Ψ	Al ₆ Cu ₂ Fe	Icosaedral
Ω	Al ₇ Cu ₂ Fe	Tetragonal

Fonte: SAARIVIRTA (2004), adaptado pelo autor.

O processamento e a síntese dos quasicristais são influenciados por suas características estruturais. Essas características podem causar efeitos na estabilidade do QC, tornando o material estável ou metaestável (SAARIVIRTA, 2004). No caso do sistema Al-Cu-Fe, como se trata de um sistema icosaédrico sua formação ocorre em uma faixa estreita de concentração de valência, sendo controlado pelo mecanismo de elétrons *Hume-Rothery*, que é aplicado para quasicristais estáveis (FUJIWARA, 1999).

Isso faz com seja possível obter determinadas composições que sejam capazes de se obter os quasicristais.

Para a fabricação de quasicristais estáveis pode-se utilizar os processos convencionais de fusão e solidificação, utilizando, porém, fundição sob vácuo ou atmosfera inerte, uma vez que muitas ligas, incluindo as ligas Al-Cu-Fe, que podem formar fases quasicristalinas são

facilmente oxidadas. Em contraste, por estar em um estado de não-equilíbrio a fase metaestável, só pode ser obtida empregando métodos mais avançados (SAARIVIRTA, 2004).

Os métodos mais comuns de fabricação de quasicristais Al-Cu-Fe, são: fusão acompanhada por solidificação obedecendo a princípios termodinâmicos, *melt spinning*, atomização de gás e *mechanical alloying* (SAARIVIRTA, 2004).

Sabendo-se que o quasicristal é obtido a partir de faixa estreita estequiométrica, é necessário que sua produção seja altamente controlada, com o objetivo que não ocorra perda de composição durante sua fundição/solidificação, outra maneira de se obter o quasicristal é através da adição de outros elementos e da realização de tratamentos térmicos visando a obtenção de um quasicristal puro. Partindo dessa premissa diversos estudos estão sendo realizados nesse contexto, como pode-se observar adiante.

De acordo com Cheung et. al. (2001), foi realizado em seu trabalho a caracterização da morfologia da liga Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, produzida com elementos de elevada pureza (99,99%), em um forno de a vácuo, Cheung et. al. não realizou tratamento térmico, mas fez a refundição da amostra por três vezes, para uma melhor homogeneização da liga.

De acordo com Lee et al (2001), em seu estudo com a liga Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} a formação da fase icosaédrica ocorreu através de uma reação peritética entre a fase β primária e o líquido remanescente, porém a estrutura icosaédrica monofásica só foi obtida após um tratamento térmico a 750°C durante 3h, assim de acordo com Lee et al, nenhuma estrutura icosaédrica monofásica é obtida em Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} sem tratamentos térmicos posteriores. As amostras foram produzidas em forno de indução com atmosfera de argônio, a liga se constituía de Al (99,99%) de pureza, Cu (99,9%) de pureza e Fe (99,9%) de pureza.

De acordo com Wei e He (2016), a partir da realização do tratamento térmico a 1100°C durante 0,5h houve um aumento na quantidade de fase quasicristalina, porém a fase β ainda estava presente, o que mostra a necessidade de um tratamento térmico de maior duração para que a fase desapareça por completo. Em seu estudo foi feita uma liga AlCuFe produzida em forno de indução a vácuo, constituída de Al (99,99%) de pureza, Cu (99,95%) de pureza e Fe (99,9%) de pureza com composição nominal de Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂, como pode-se observar nas Figuras 6,7 e 8 a seguir.

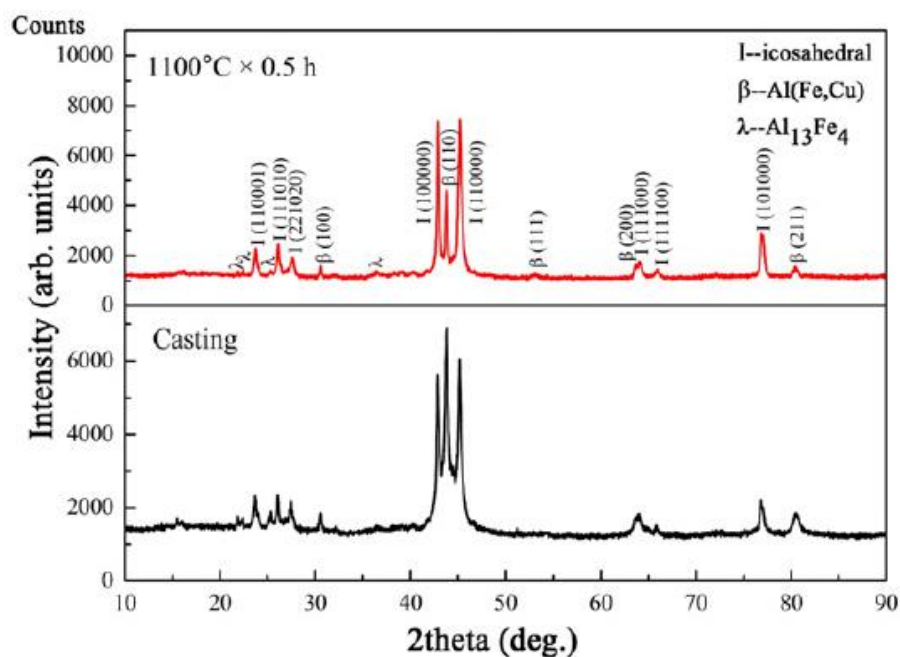


Figura 6 - DRX da amostra fundida e com tratamento térmico de 1100°C por 0,5h. Fonte: Wei e He (2016).

Segundo Wei e He (2016), o resultado de DRX demonstra a variação nas quantidades das fases presentes sob diferentes condições, pois o aumento na intensidade do pico após o tratamento térmico sugere um aumento na quantidade de fase I-icosahedral. Isso pode ser comprovado com as imagens de MEV presentes na Figura 7 e DTA presente na Figura 8.

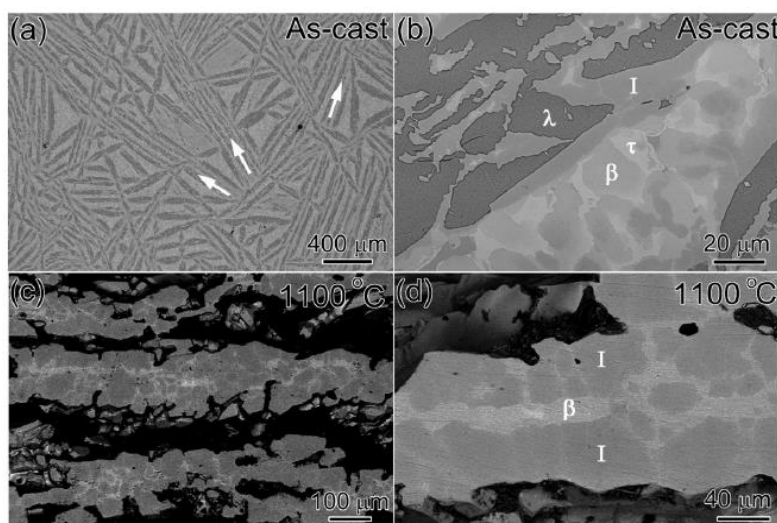


Figura 7 - Imagem MEV elétrons retroespalhados. (a) mostra a presença de dendritos, (b) Imagem com fases presentes de baixa ampliação, (c) Imagem ampliada, (d) Amostra com tratamento térmico. Fonte: Wei e He (2016).

Nas imagens de MEV é possível observar na imagem (b) de baixa ampliação a presença das fases I, β , λ e τ , já na imagem (d) da amostra com tratamento térmico pode-se observar as I e β com maior concentração da fase I, resultado que está em concordância com o resultado de DRX (WEI e HE, 2016).

As transformações de fases que ocorrem podem ser comprovadas com a curva de DTA que é apresentado a seguir na Figura 8.

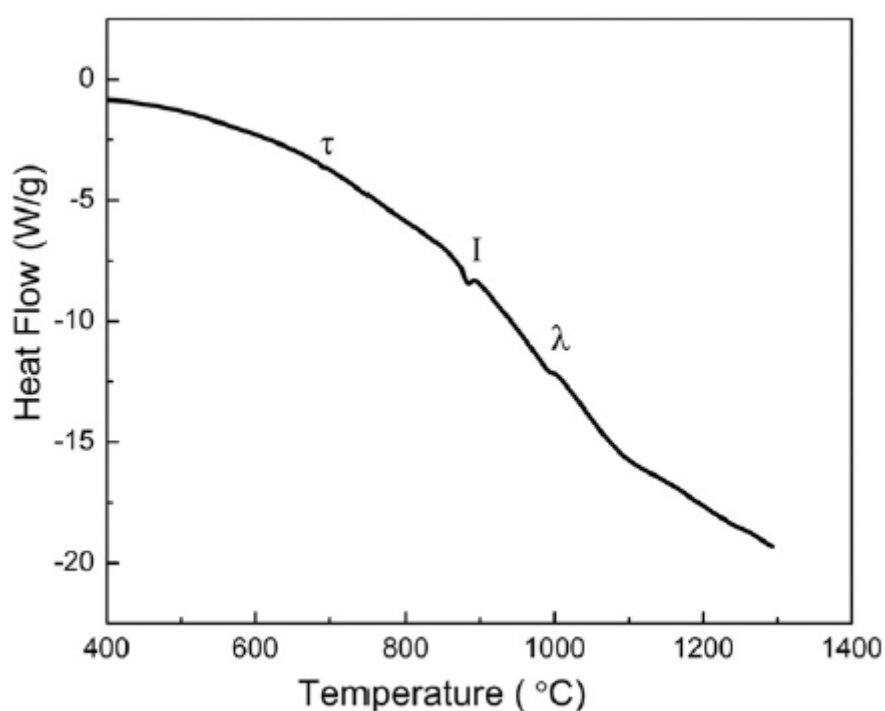


Figura 8 - Curva de DTA da liga Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂. Fonte: Wei e He (2016).

Na Curva de DTA é apresentado a sequência de geração de fases, primeiramente é precipitada a fase λ (misturada com algumas partículas de fase β) devido ao baixo grau de resfriamento, em segundo lugar a fase I nucleia nas camadas da fase λ durante a diminuição adicional de temperatura, e finalmente as partículas de fase I crescem através do sacrifício do líquido e da fase sólida λ pela reação peritética de $L + \lambda \rightarrow I$ (WEI e HE, 2016).

De acordo com Cheung *et. al.* (2001), foi realizado em seu trabalho a caracterização da morfologia da liga Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, produzida com elementos de elevada pureza (99,99%), em um forno de vácuo, Cheung *et. al.* não realizou tratamento térmico, mas fez a refundição da amostra por três vezes. A morfologia do quasicristal foi demonstrada mediante imagens de

MEV por elétrons secundários e retroespalhados, é possível observar as características morfológicas dos quasicristais obtidos na Figura 9 a seguir.

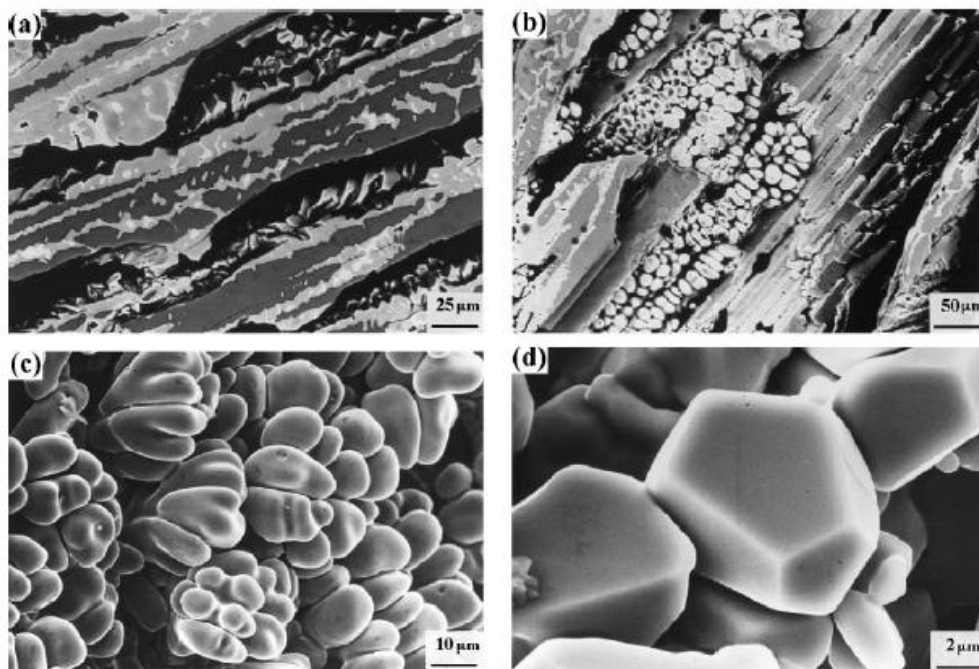


Figura 9 - Características morfológicas da liga Al65Cu20Fe15. Fonte: Cheung *et. al.* (2001).

Através das imagens presentes nas figuras 9 (a), (b), (c) e (d), é possível observar na Figura 9 (c) a presença de “couve-flor” com protuberância uma característica morfológica que reflete a presença de fase quasicristalina, além disso a alta ampliação revela na Figura 9 (d) a formação de um dodecaedro pentagonal na fase quasicristalina.

Como pode-se observar a matéria prima para produção do quasicristal é de elevada pureza, o que encarece ainda mais a sua produção, a depender da rota de fabricação esse custo pode se elevar ainda mais, vide a produção do quasicristal via atomização a gás que é muito caro. Logo daí se dá a necessidade de desenvolver novas rotas de produção e a utilização de materiais reciclados. O uso desses materiais barateia tanto a produção quanto reflete no tocante a proteção ambiental que cresce cada vez mais nos dias atuais.

2.4 DESENVOLVIMENTO DE LIGAS ESPECIAIS A PARTIR MATERIAIS RECICLADOS

De acordo com a ABAL (Associação Brasileira do Alumínio) o processo de reciclagem do alumínio utiliza apenas 5% da energia, e libera apenas 5% de gases nocivos quando comparados ao processo de fabricação do alumínio primário. O que sugere uma redução tanto do custo de produção quanto dos danos causados ao meio ambiente devido a sua produção.

O alumínio é um metal com características propícias a reciclagem, visto que ele pode ser reciclado sucessivas vezes sem perder suas propriedades. Sabe-se que no Brasil cerca de mais de 90% do alumínio é reciclado o que torna o Brasil líder na reciclagem de latas de alumínio, como é possível ver na Figura 10 (ABAL, 2018). Segundo dados apresentados pela ABAL, em sua grande maioria, esse alumínio é utilizado para obtenção de materiais de pequeno valor agregado e aplicações menos nobres, como por exemplo latas de cerveja, refrigerantes. Sendo assim, aplicar esse alumínio reciclado em ligas especiais, torna um desafio para pesquisadores e engenheiros. Entre esses materiais destacam-se os quasicristais, que possuem uma grande gama de aplicações.

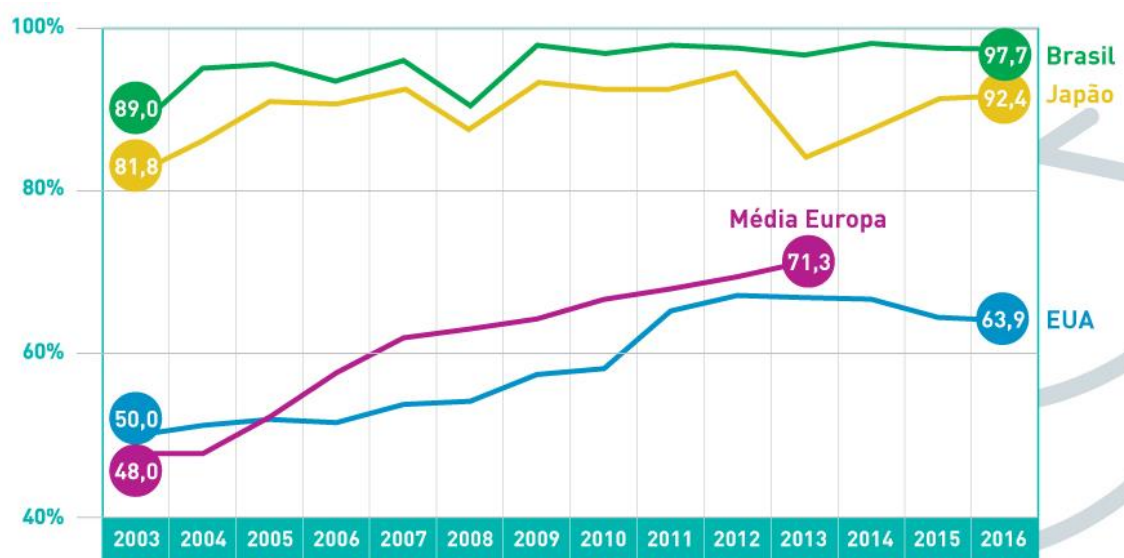


Figura 10 - Dados sobre a reciclagem de latas de Al no Brasil e no mundo. Fonte: ABAL, 2018.

O uso de latas de alumínio reciclado para produção de quasicristal é dificultado devido à sensibilidade da estabilidade do quasicristal à composição química, onde sua faixa de composição é praticamente estequiométrica. Sendo o alumínio reciclado composto por elementos, como Mn, Mg, Si, entre outros em menores quantidades, a presença ou não destes elementos pode facilitar e/ou dificultar a formação da fase quasicristalina. Sabendo da presença desses elementos no alumínio reciclado é de interesse que se investigue o potencial uso desse material na produção do quasicristal. Alvo de estudo do presente trabalho.

Outro metal de metalurgia dispendiosa e que está presente em uma grande gama de materiais para diversas aplicações é o cobre e suas ligas, o terceiro metal mais utilizado no mundo (ISO 9001). Dentre suas propriedades físicas e mecânicas pode-se citar: boa condutividade elétrica, térmico, antimicrobiano, boa resistência a corrosão, boa ductilidade. A união dessas características, fazem do cobre um metal usado, atualmente, em mais de 400 ligas com diversas aplicações. Dentre estas pode-se citar: placas de computadores, baterias, circuitos, cabos de rede elétrica, fios, tubulações de trocadores de calor, entre outros (PROCOBRE BRASIL, 2018).

De acordo com Degaki *et al* (2009), é de extrema importância que haja um processo de reciclagem desse material, visando o seu reaproveitamento tornando assim um material mais ambientalmente sustentável. Essa necessidade se evidencia devido ao grande uso desse material, e a sua taxa de utilização que vem crescendo e como consequência é apontado que suas reservas possuem uma estimativa de duração de aproximadamente 20 anos. O cobre possui uma taxa de reciclagem muito baixa, apenas cerca de 31% do cobre é reciclado. Esta pequena taxa contraria a sua capacidade de reciclagem, sem nenhuma perda de rendimento e de propriedade (PROCOBRE BRASIL, 2018).

A quantidade de energia que se gasta para reciclar esse tipo de material é extremamente baixa, como pode ser observado na tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Comparação entre a energia requerida para produção primária e secundária de metais
(Gj/ton. de metal).

METAL	Produção primária	Produção secundária	Economia (%)
Alumínio	280	11	96
Cobre	23	8	65
Zinco	51	24	53
Aço	22	14	36
Chumbo	21	1	95

Fonte: adaptado de Groot e Pistorius 2008.

Em sua grande maioria o cobre utilizado para diversas aplicações apresenta uma pequena quantidade de contaminantes, sendo utilizado em sua grande maioria o cobre eletrolítico, possuindo cerca de 99,90% de cobre (incluindo prata), logo a reutilização desse cobre para produção de quasicristal é bastante interessante, visto que a pequena quantidade de contaminantes produzirá, teoricamente, efeito mínimo sobre a estabilidade da quasicristalina.

O cobre eletrolítico é usado principalmente na forma de vergalhões, barras retangulares, fitas, chapas, tiras de fios, discos de fios e tubos (ISO 9001, 2009).

Por último, e não menos importante, pode-se falar do alto impacto dos produtos siderúrgicos a partir de ferro primário e alto custo da metalurgia desse material. Basicamente sabe-se que o principal produto siderúrgico, aço, consiste de uma liga de FeC (ferro mais carbono), sendo um dos materiais mais utilizados no mundo. Utilizados em produtos de usos domésticos, meios de transporte, construção civil, produção de embalagens e recipientes, energia, na agricultura e como bens de capital (Instituto aço Brasil, 2018).

De acordo com Trindade (2013), é gerado alto impacto ambiental com a extração do minério de ferro. Visando a diminuição, grande parte dessa sucata tem sido reutilizado pela própria siderúrgica, esses novos materiais passam a ser chamados de materiais secundários. A reutilização desses materiais evita tanto a poluição ambiental quanto o esgotamento dos recursos naturais.

O aço é material reciclável sendo o metal mais reaproveitado no mundo, por não ter perdas em sua qualidade durante o seu processo de reciclagem. A Gerdau é maior empresa de reciclagem de aço da América Latina, recicla cerca de 14 milhões de toneladas de sucata ferrosa. Ao utilizar a sucata ferrosa no seu processo produtivo, a Gerdau reduz o uso de energia necessária na produção do aço, além de reduzir as emissões de CO₂ (Gerdau, 2018).

De acordo com Worrell *et al* (2007), a produção do aço exige um grande gasto de energia. Existem diferentes meios de se produzir o aço, sendo o menor gasto o que se utiliza 100% da matéria prima de material reciclado, como é possível observar na tabela 8.

Tabela 8 - Consumo energético por meios de produção de aço bruto por tonelada

Meio de produção	Consumo energético (Gj/t)
Alto Forno (Fornalha básica de oxigênio)	14,8
Redução de Fundidos (Fornalha básica de oxigênio)	17,8
Ferro Reduzido Direto (Forno elétrico a arco)	16,9
Sucata (Forno elétrico a arco)	2,6

Fonte: adaptado de Worrell *et al* (2007).

Como é possível observar o consumo em gigajoule por tonelada de aço a partir da utilização da sucata é consideravelmente menor que os outros meios de obtenção do aço, daí a evidência do benéfico da reciclagem do aço, levando em consideração a manutenção das características do material. O uso potencial do aço reciclado na produção de ligas especiais de engenharia, como quasicristal é de grande importância, visto que o uso do ferro primário na produção dessas ligas encarece o processo.

A investigação do uso de sucatas de alumínio reciclado, cobre e de aço na produção de ligas quasicristalinas é o principal objetivo deste trabalho. A avaliação dos elementos de ligas dos materiais, que funcionam como impurezas, e que podem controlar a formação e decomposição das ligas quasicristalinas, como citado anteriormente. Neste sentido, é necessário compreender o papel desses elementos na metalurgia de formação dos quasicristais.

2.5 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA OBTENÇÃO DA FASE QC

Não há um estudo na literatura que abranja de forma completa o uso de alumínio, cobre e ferro reciclados na obtenção da fase quasicristalina, porém existem estudos que abordam ligas que são compostas com os principais elementos que estão presentes nesses materiais reciclados, logo a partir daí é possível prever o comportamento da utilização dessa matéria prima na produção do quasicristal.

De acordo com Chen e Chen (1986), a substituição de Al por Si em sua liga proporcionou uma estabilização da fase icosaédrica quasicristalina, a primeira liga constituía-se de $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, onde parte do alumínio foi substituída por Si, com uma nova composição de $\text{Al}_{74}\text{Si}_6\text{Mn}_{20}$. Como foi dito essa substituição estabilizou a fase quasicristalina, levando também a um grau de ordem muito maior, a partir de outros estudos variando a composição da liga, verificou-se que a existência do quasicristal se dá em uma faixa estreita de composição Si e Mn, e foi encontrado uma faixa de composição ótima para formação da fase Quasicristalina em $\text{Al}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$, onde $x = 6$ e $y = 20$ ou 22 tende a ser a melhor composição.

Conforme Bonasso, Rouxel & Pigeat (2005), alguns estudos sugeriam que a contaminação por carbono da fase quasicristalina acarretaria em uma desestabilização e consequentemente uma diminuição de fase quasicristalina.

De acordo com Song *et al.* (2001), foi utilizado em seu estudo a liga quasicristalina $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{12}$ preparadas por atomização a gás, onde foi feito a prensagem de carbono na liga com intuito de investigar a influência do carbono na fase quasicristalina, ficando evidente o efeito do carbono na fase quasicristalina, pois a medida que a concentração de carbono diminui, a fração de fase quasicristalina aumenta, enquanto que as outras fases diminuem.

Segundo Martins et al. (2016), o aumento da quantidade de Manganês em substituição ao Alumínio na liga AlCuFeMn , promove um aumento relativo na fase cúbica (β), em detrimento da fase quasicristalina (Ψ), entretanto, esta continua presente, logo, o manganês atua como desestabilizador da fase icosaédrica quasicristalina.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

O método desenvolvido para realização desta pesquisa pode ser encontrado de forma sintetizada no fluxograma abaixo:

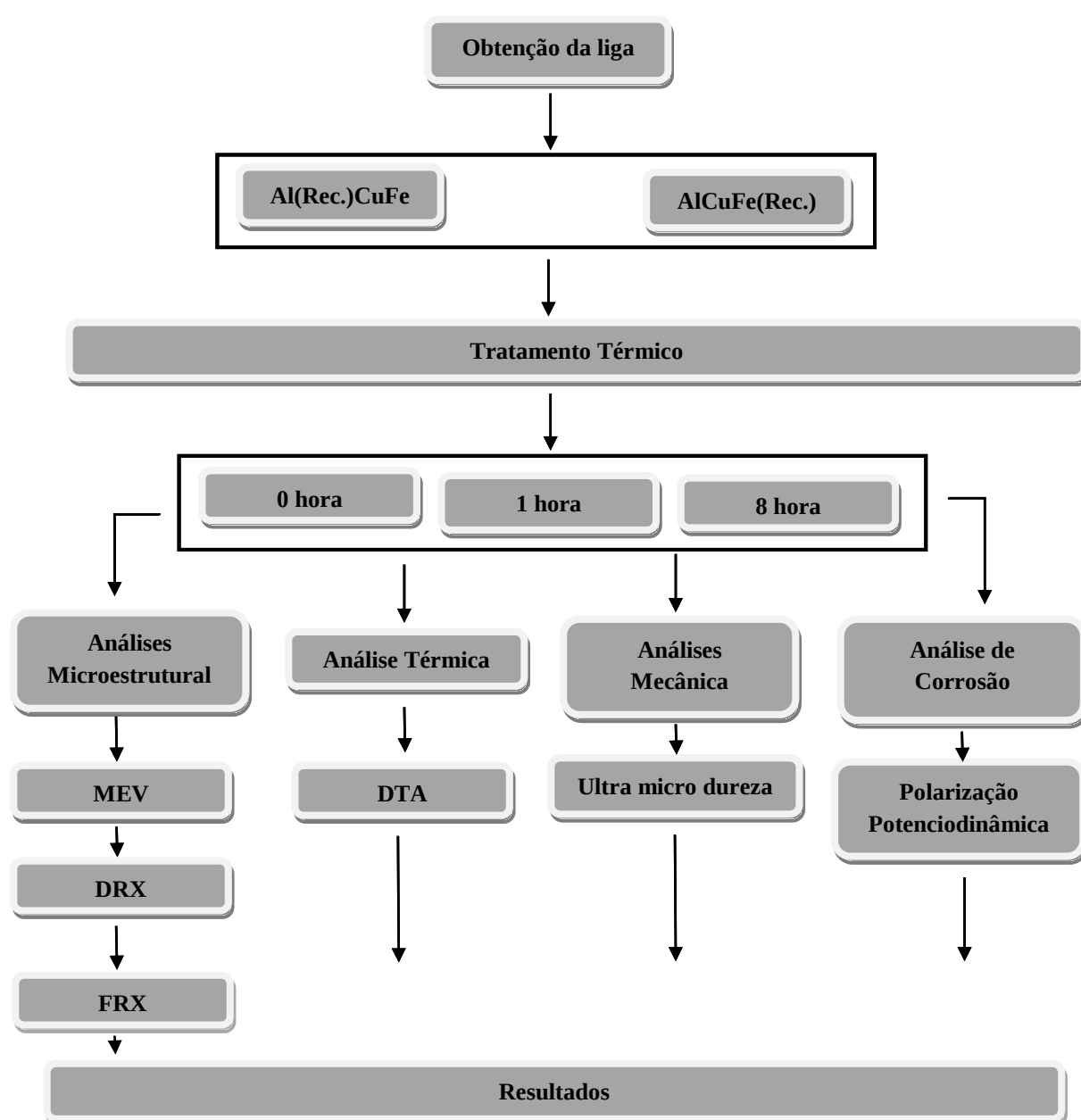


Figura 11 - Fluxograma da metodologia utilizada. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

3.2 ELABORAÇÃO DA LIGA

Foram obtidas duas ligas quasicristalinas AlCuFe, com composição nominal de $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$. Sendo a 1ª liga constituída de Al reciclado denominada de Al(Rec.)CuFe, enquanto que a 2ª liga foi constituída de Al, Cu e Fe reciclados, denominada AlCuFe(Rec.). O alumínio, proveniente da reciclagem de latas, sendo possível verificar sua composição química na Tabela 9. Como forma de substituir ferro puro por reciclado foi utilizado sucata aço de baixo carbono em seu lugar cedido pela oficina mecânica da UFPB. O cobre reciclado utilizado, proveniente de tubulação de trocadores de calor, é considerado de alta pureza, visto que segundo a norma brasileira ABNT NBR 6366, o material utilizado deve cumprir os limites indicados na Tabela 10.

Tabela 9 - Composição Al reciclado.

Material	Composição
Al	96,9713%
Si	1,2860%
Fe	0,7978%
Mg	0,3176%
Cu	0,2445%
Mn	0,2144%
Zn	0,1683%

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 10 - Composição tubulação de trocadores de calor

Tipo	Cobre + Prata	Fósforo	
		Mínimo	Máximo
Cu DHP	99,9	0,015	0,04

Fonte: ABNT NBR 6366.

Foi feita a pesagem dos componentes utilizando uma balança SHIMADZU modelo Ay 220, na proporção correspondente a liga, onde foram fundidas em cargas de 10g. A fusão foi realizada em um forno de indução equipado com cadinho de soleira fria, localizado no laboratório de solidificação rápida (LSR) da UFPB. Em todas as fundições foram realizados vácuos e depois a lavagem com argônio, onde a fundição ocorria sob atmosfera de argônio. O

material foi depositado no cadinho na seguinte ordem: primeiro foi depositado o ferro, em seguida o cobre e por último o alumínio, seguindo a ordem decrescente de temperatura de fusão. A amostra foi refundida uma vez para uma melhor homogeneização.

De modo a comparar a eficiência das ligas recicladas, foram produzidas ligas de $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$ com os percussores primários (de alta pureza), sob as mesmas condições de fabricação.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Quando o quasicristal é produzido por fusão/solidificação convencional, verifica-se no produto de solidificação, a presença de fases cristalinas juntamente com fases quasicristalinas. Com intuito de aumentar a presença da fase quasicristalina em detrimento da diminuição da fase cristalina, utiliza-se tratamentos térmicos que promovem transformações peritéticas de fases, podendo aumentar a quantidade da fase quasicristalina a mais de 90%, dependendo da composição da liga.

As amostras foram tratadas termicamente com o uso de um forno radiante da marca ANALOGICA e modelo AN8000, do laboratório de solidificação rápida da UFPB, durante o tempo de 1h e 8h, até uma temperatura de 750°C, com uma taxa de aquecimento de 30°C/min. Para diminuir a oxidação durante o tratamento térmico, foi realizada a lavagem da atmosfera com gás argônio, o argônio foi mantido durante o tratamento, mantendo uma atmosfera inerte. Na Tabela 11 se encontram os parâmetros do tratamento térmico.

Tabela 11 - Parâmetros utilizados no tratamento térmico

Tempo do T.T. (h)	Temperatura	Taxa de aquecimento
1h	750°C	30°C/min
8h	750°C	30°C/min

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar tanto a morfologia quanto as fases presentes. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura LEO 1430, do laboratório de solidificação rápida da UFPB. Utilizou-se nas imagens os detectores de elétrons

secundários e *back-scattered*. As amostras tiveram suas superfícies lixadas com lixas de granas 400 a 4000, e foram polidas com pasta de diamante.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para acompanhar a evolução da fase quasicristalina na amostra, após a realização dos tratamentos térmicos. As amostras das ligas brutas sem tratamento térmico e com tratamento térmico, foram analisadas em com o uso de um difratômetro de Raios-X-SIEMENS D5000, do laboratório de solidificação rápida da UFPB, onde utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda $\lambda=1,5406\text{\AA}$ com tensão de 30Kv, com aquisição de $1^\circ/\text{min}$, e 2θ variando de 20° a 50° .

3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A fluorescência de raios-X foi utilizada para avaliar a composição da liga após a fundição e os tratamentos térmicos. A mesma foi realizada no laboratório de pós graduação de engenharia de materiais da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande), onde foi utilizado o FRX SHIMADZU EDX 720 (tubo de ródio), as amostras foram lixadas nas lixas 400 até a 4000, e polidas com pasta de diamante de 3, 1 e $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, posteriormente foram limpas utilizando álcool isopropílico.

3.7 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Utilizou-se um equipamento modelo SDT2960 da T.A. INSTRUMENTS do laboratório de solidificação rápida da UFPB. As amostras em forma de pó foram colocadas em uma panela de alumina, as análises transcorreram sob a atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 (ml/min), a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 300°C a 1100°C .

3.8 ULTRA MICRO DUREZA

Utilizou-se um equipamento modelo DUH-211S *dynamic ultra micro hardness tester* da empresa SHIMADZU, do laboratório de solidificação rápida da UFPB. Foram realizados

ensaios tipo vickers utilizando cargas de 100mN, 250mN e 500mN. Foram feitas 7 indentações em cada amostra, onde foram excluídos o maior valor e o menor, sendo obtidos resultados de dureza DHv. Para preparação dos corpos de prova, as amostras foram lixadas desde a lixa 400 a 4000, e polidas com pasta de diamante de 3, 1 e 1/4 μ m, posteriormente foram limpas utilizando álcool isopropílico.

3.9 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Para o ensaio de polarização eletroquímica foi utilizado um equipamento pontenciostato com eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), as amostras foram polarizadas em solução de 3,5% NaCl com PH 7 (sete). Foram adotados os seguintes parâmetros nos ensaios eletroquímicos:

- ✓ Polarização Catódica: -1,5V - OCP
- ✓ Polarização Anódica: OCP - 1V
- ✓ Taxa de varredura: 0,03 V/s
- ✓ Densidade da amostra: 4,2939 g/cm³

As áreas das amostras foram medidas utilizando-se o *software imagaj*, e a curva de Tafel através do *software Nova*, a determinação do OCP teve uma duração de 30 min.

. No arranjo experimental para o levantamento dessas curvas, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB, utiliza-se um eletrodo de referência (ER) prata cloreto de prata Ag/AgCl, um eletrodo de trabalho (ET), sendo a amostra e um contra-eletrodo (CE), constituído de placa fina de Platina.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS OBTIDAS

4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Tabela 12 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 0h.

Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 0h			
Al	Cu	Fe	Si
58,59	23,91	15,75	1,75

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 13 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 1h.

Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 1h			
Al	Cu	Fe	Si
57,55	25,52	14,39	2,53

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 14 - Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 8h.

Composição química (%) peso Atômico – Al(Rec.)CuFe 8h			
Al	Cu	Fe	Si
55,84	26,79	15,08	2,29

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

É possível observar a presença dos elementos Al, Cu, Fe, como também a presença do Si presente no alumínio reciclado.

Tabela 15 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 0h.

Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 0h				
Al	Cu	Fe	Si	Mn
55,48	27,26	14,25	2,91	0,1

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 16 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 1h.

Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 1h				
Al	Cu	Fe	Si	Mn
57,96	24,78	14,6	2,56	0,1

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 17 - Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 8h.

Composição química (%) peso Atômico – AlCuFe(Rec.) 8h				
Al	Cu	Fe	Si	Mn
57,62	24,54	14,63	3,11	0,1

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Como se pode observar, em ambas as ligas há presença, significativa, de silício como contaminante. Nas ligas contendo o aço reciclado, há a presença de uma certa quantidade de carbono, que não é apresentado na tabela devido à limitação do equipamento que não é capaz de captar elementos de baixo peso.

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas Figuras 12 e 13 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras Al(Rec.)CuFe e AlCuFe(Rec.), respectivamente.

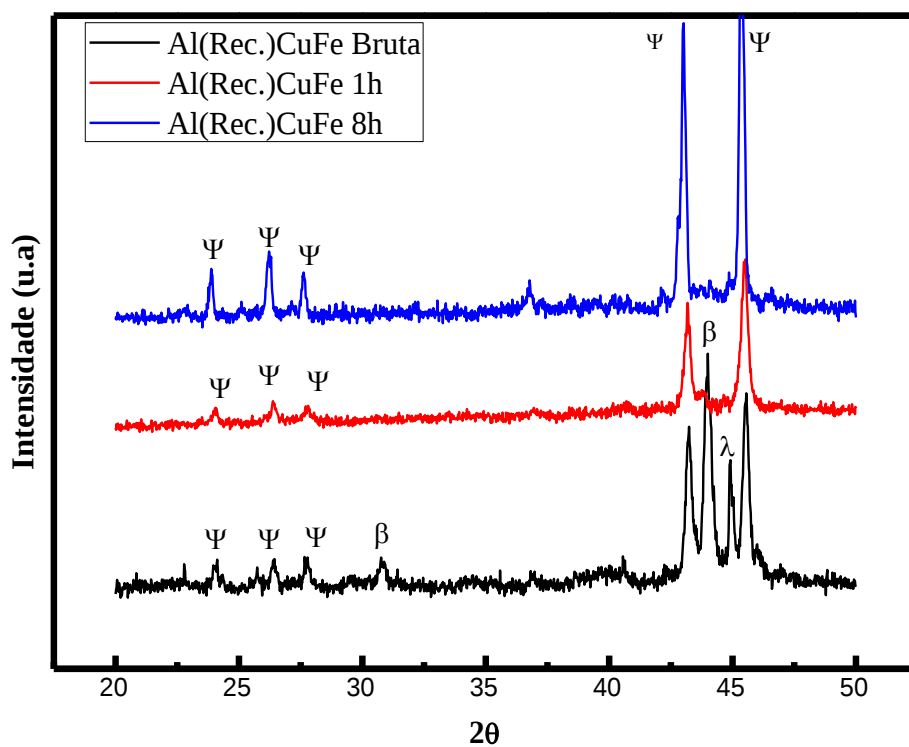


Figura 12 - Difratograma de raios-X da amostra Al(Rec.)CuFe 0h, 1h e 8h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

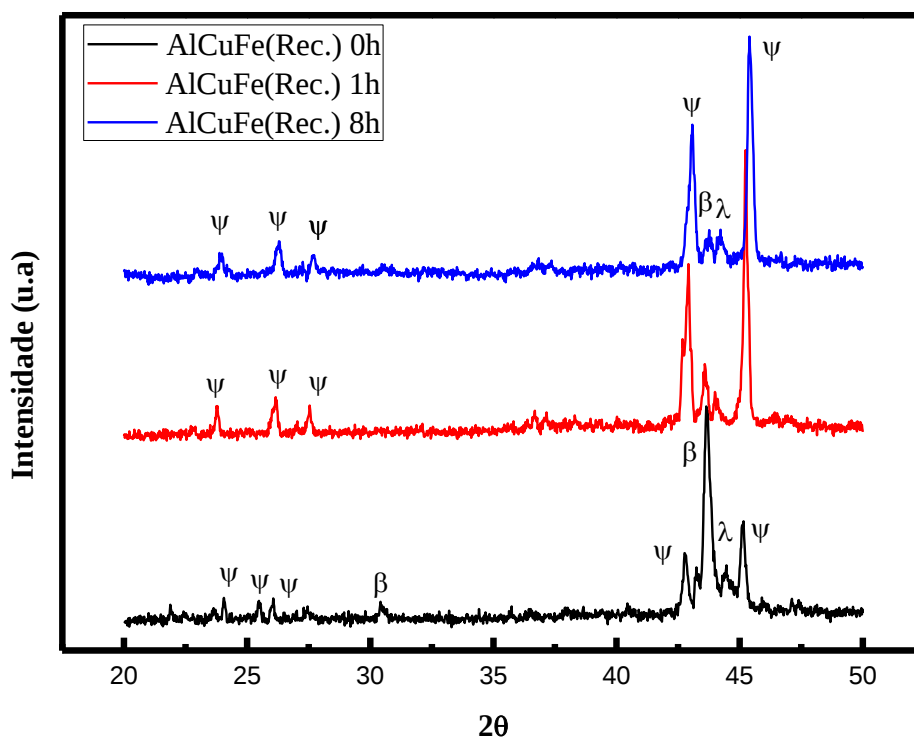


Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra AlCuFe(Rec.) 0h, 1h e 8h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Nos difratogramas é possível observar a presença de três fases características do sistema AlCuFe, (i) fase monoclinica Al_3Fe_4 – (λ), (ii) fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β) e (iii) fase quasicristalina (Ψ).

A coexistência das β e λ com a fase quasicristalina ocorre devido ao fato de não haver condições termodinâmicas suficientes que favoreçam a completa formação da fase quasicristalina. Além disso, possivelmente, presença de contaminantes devido ao uso de alumínio reciclado no caso da amostra Al(Rec.)CuFe e do uso de matéria prima toda reciclada no caso da amostra AlCuFe(Rec.). Percebe-se um notório aumento na formação da fase quasicristalina a partir da realização dos tratamentos térmicos a 750°C , confirmando a necessidade da realização do mesmo para homogeneização de fase quasicristalina.

Para uma avaliação quantitativa da fase quasicristalina, foi realizado a quantificação da mesma a partir do *software imagej*, onde as áreas dos picos foram diversificadas por cores e depois foi calculada a fração da fase quasicristalina.

Tabela 18 - Porcentagem de fase Ψ presente nas amostras.

Ψ (%)			
	0h	1h	8h
AlCuFe	56,43	67,83	90,83
Al(Rec.)CuFe	56,28	93,96	96,3
AlCuFe(Rec.)	36,20	83,03	83,96

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

A partir da análise da tabela 18, percebe-se que as amostras possuem quantidades semelhantes de fase presente. Nas três amostras as fusões realizadas e posteriores tratamentos térmicos apresentados se mostraram eficientes, houve aumento considerável de fase quasicristalina em detrimento à diminuição das fases cristalinas “aproximadas” β , λ , mesmo na amostra contendo todos os metais reciclados. Esse resultado é muito importante visto que foi possível criar uma rota de produção de ligas quasicristalinas a partir de precursores de baixíssimo custo, mantendo a mesma eficiência de uma liga com elementos de alta pureza.

Na amostra que contém apenas Al reciclado foi possível observar, até um melhor resultado no tratamento térmico de 8h mesmo quando comparado à amostra de AlCuFe produzidos com elementos primários. Esse fato pode ter sido atribuído ao silício, presente como impureza do alumínio reciclado, como visto nos dados de composição química (tabelas 12, 13 e 14). Este elemento, possivelmente, pode ter contribuído para formação e estabilização da fase quasicristalina, corroborando os resultados apresentados por Chen (1986) e Nanao *et al.* (1987). Estes autores, em seus trabalhos, apresentaram curvas de DRX que evidenciavam diminuição de picos das fases cristalinas quando adicionado silício à liga.

Por outro lado, nas amostras contendo sucata de aço, como substituto do ferro puro, observou-se a presença de picos de pequena intensidade das fases cristalinas (fase β , λ). Esse fato se deve, possivelmente, à presença de carbono no aço, já que de acordo com Bonasso *et al.* (2005) e Song *et al.* (2001), a contaminação por carbono da fase quasicristalina pode acarretar desestabilização e, conseqüentemente diminuição de fase quasicristalina.

Como citado anteriormente, tanto as amostras contendo apenas o alumínio reciclado quanto àquelas amostras com alumínio, cobre e ferro reciclados foram eficientes na produção de ligas quasicristalinas, com formação de mais de 80% de fase em todas as situações. Será possível observar e atestar a qualidade desse material quando forem apresentados, sequencialmente, os dados de propriedades mecânicas e de corrosão destas ligas.

4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A liga Al(Rec.)CuFe sem tratamento térmico já apresentam características de materiais contendo fase quasicristalino, como se pode ver nas Figuras 14 e 15 respectivamente.

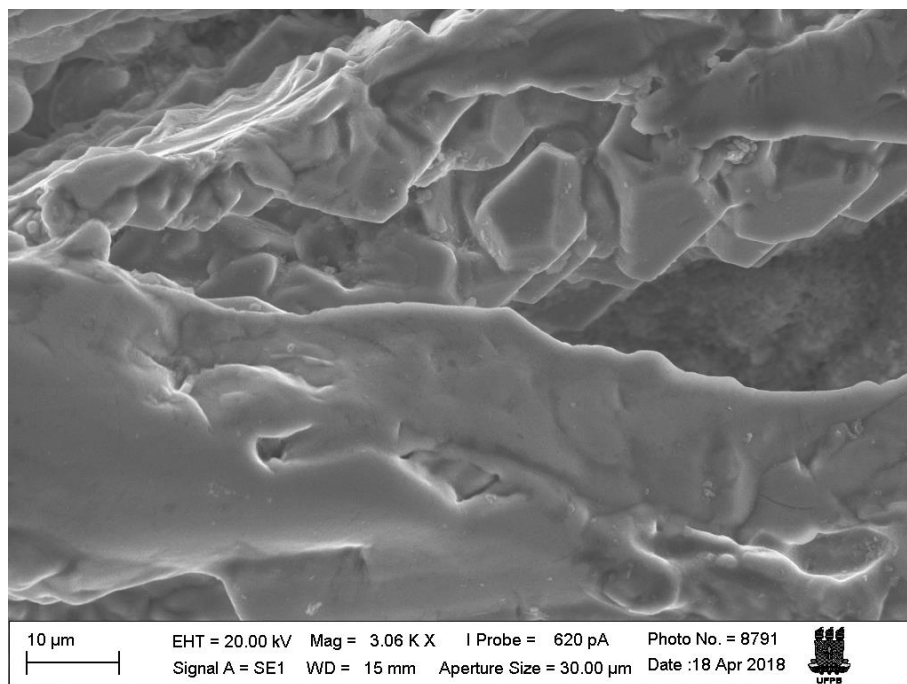


Figura 14 - Al(Rec.)CuFe bruto com presença de poliedros. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

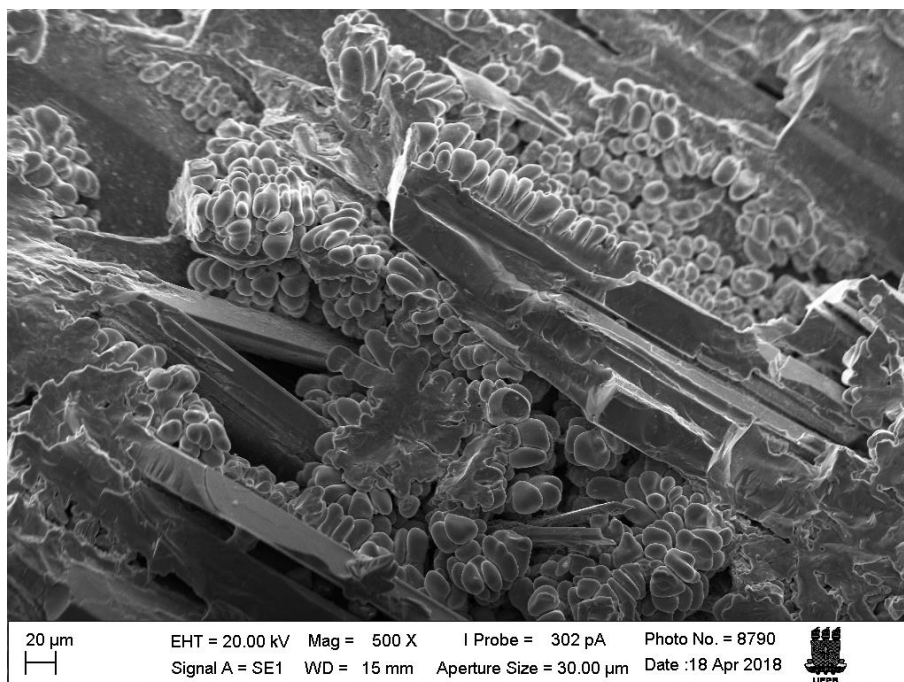


Figura 15 - Al(Rec.)CuFe bruto com presença de couve-flor. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Como se pode observar nas figuras observa-se a presença de grãos na forma similar a um poliedro e a presença de estruturas na forma de “couve-flor”, característicos das ligas com fases quasicristalinas, como demonstrado nos trabalhos de Cheung *et. al.* (2001), Faudot *et. al.* (1991) e Baker *et. al.* (2017).

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os resultados das amostras tratadas 0h, 1h e 8h respectivamente.

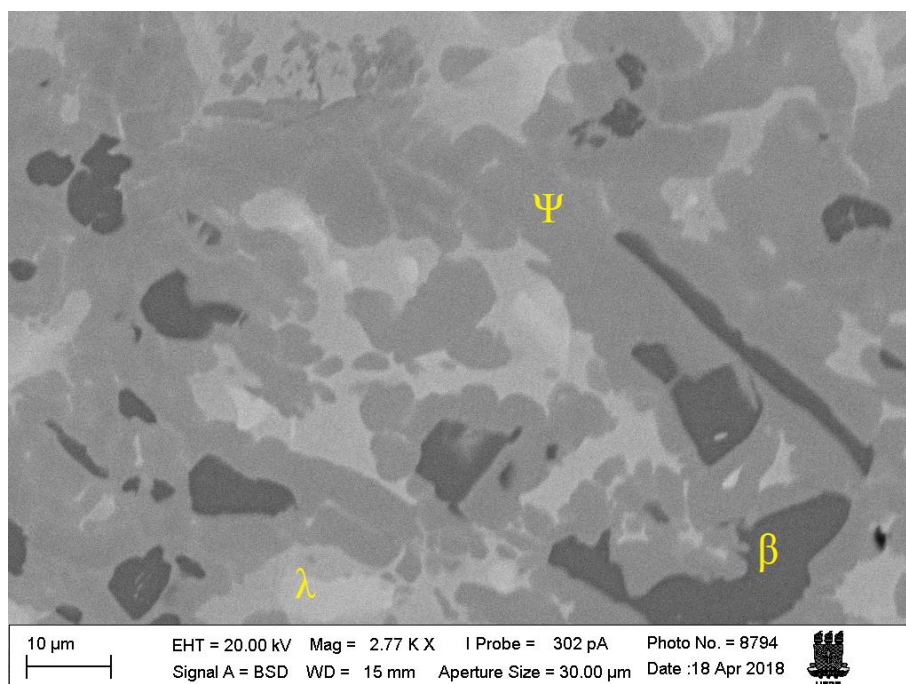


Figura 16 - Al(Rec.)CuFe bruto. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

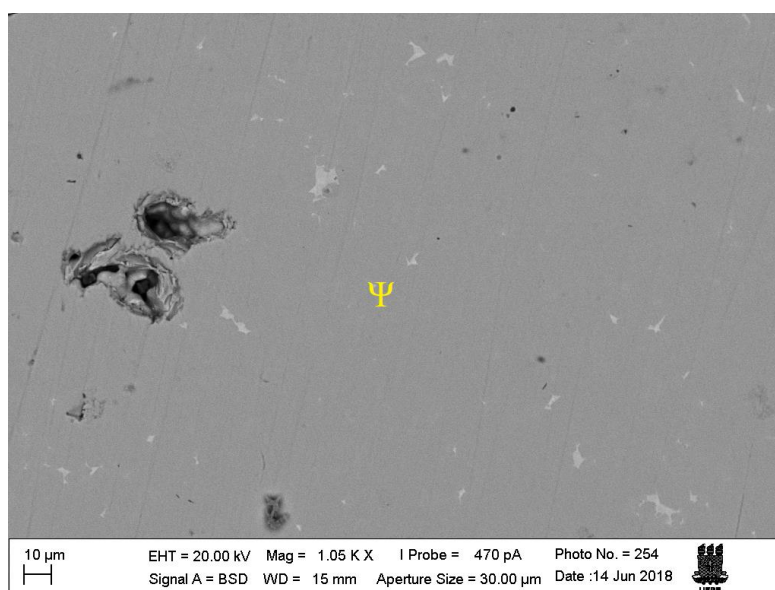


Figura 17 - Al(Rec.)CuFe 1h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

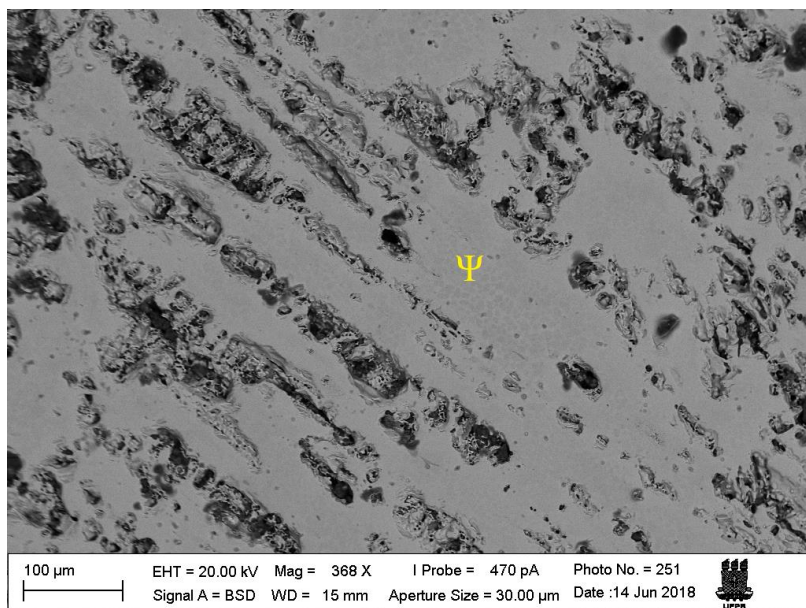


Figura 18 - Al(Rec.)CuFe 8h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Através do uso do detector de elétrons retro espalhados é possível identificar as fases presentes na liga, sendo que a região cinza claro corresponde a fase Ψ quasicristalina, a cinza escuro a fase β e a branca a fase λ . Com a realização dos tratamentos térmicos percebe-se homogeneização de fase quasicristalina. Resultado já evidenciado nas curvas de DRX.

De forma similar, a liga AlCuFe(Rec.) apresentou características semelhantes às dos quasicristais, tais como a presença de estruturas na forma de “couve-flor”, como pode-se observar nas Figuras 19, 20 e 21.

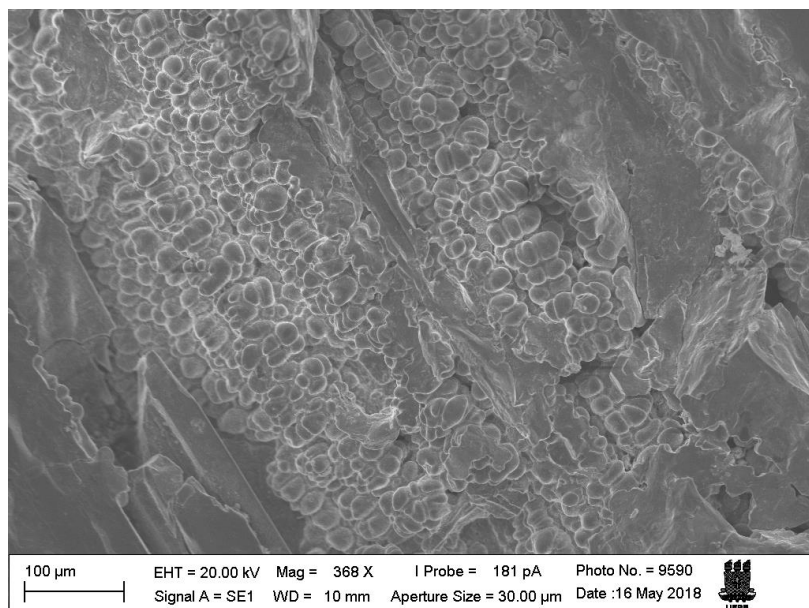


Figura 19 - AlCuFe(Rec.) bruto com a presença de couve-flor. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

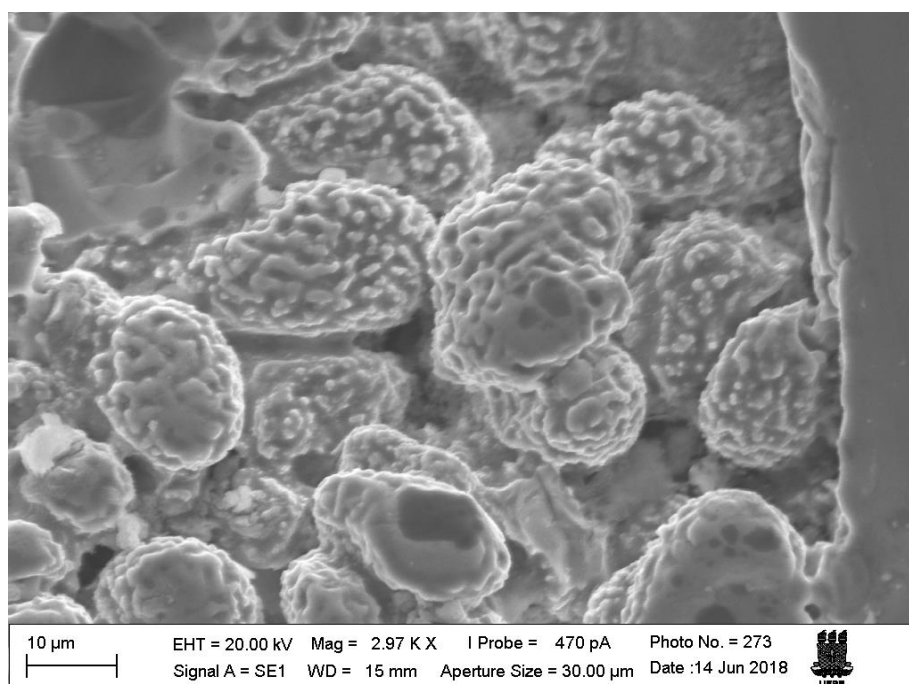


Figura 20 - AlCuFe(Rec.) 1h com couve-flor deteriorado. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

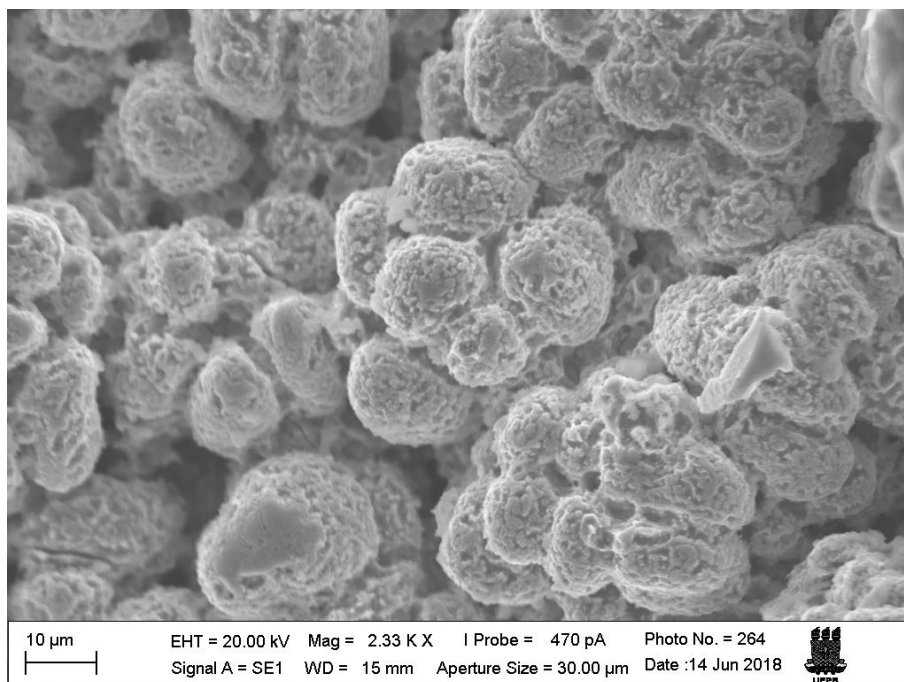


Figura 21 - AlCuFe(Rec.) 8h com couve-flor deteriorado. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Com aumento da resolução foi possível ver nas Figuras 20 e 21, da amostra AlCuFe(Rec.) tratadas termicamente, as mesmas microestruturas na forma de “couve-flor”. No entanto, é possível observar a presença de uma morfologia rugosa na superfície muito parecido com *terraces* que, de acordo com Dubois (2005), está relacionado a uma pequena fuga da composição de estequiometria ideal da fase icosaédrica, o que comprova os picos de pequena intensidade das fases β e λ apresentados no DRX.

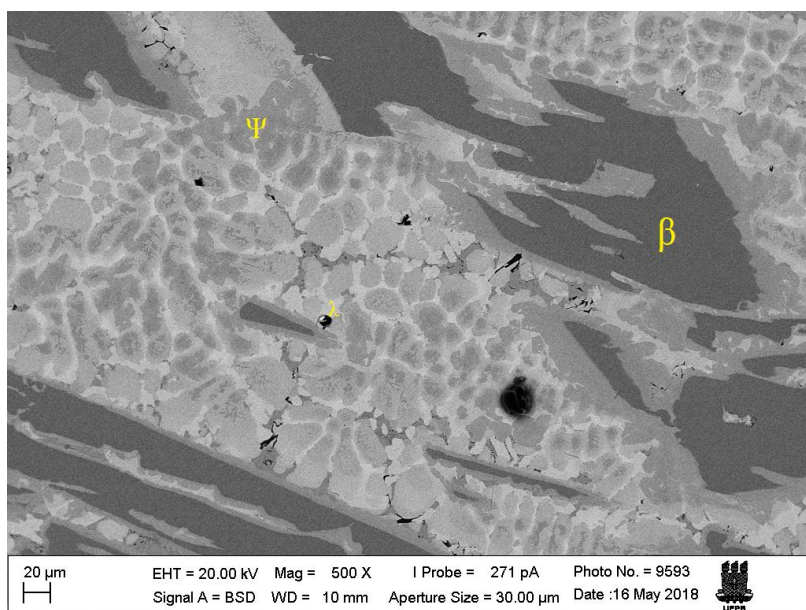


Figura 22 - AlCuFe(Rec.) bruto. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

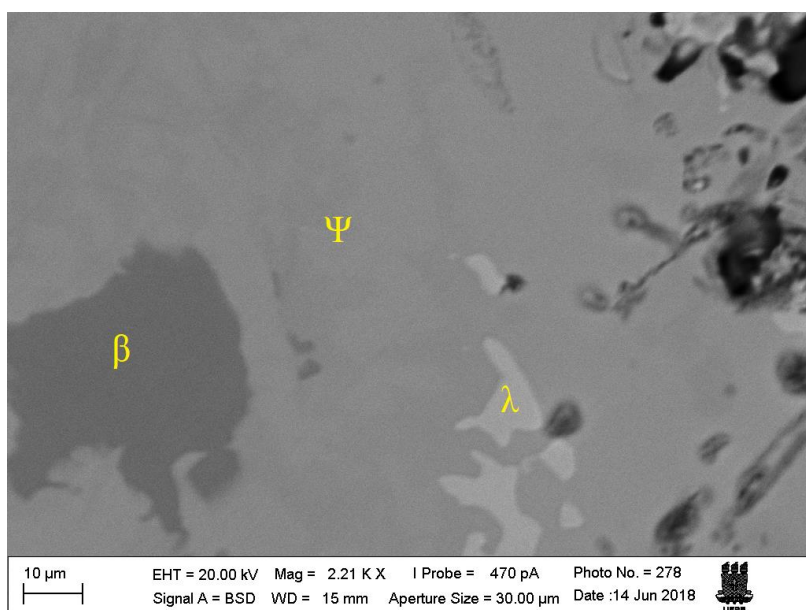


Figura 23 - AlCuFe(Rec.) 1h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

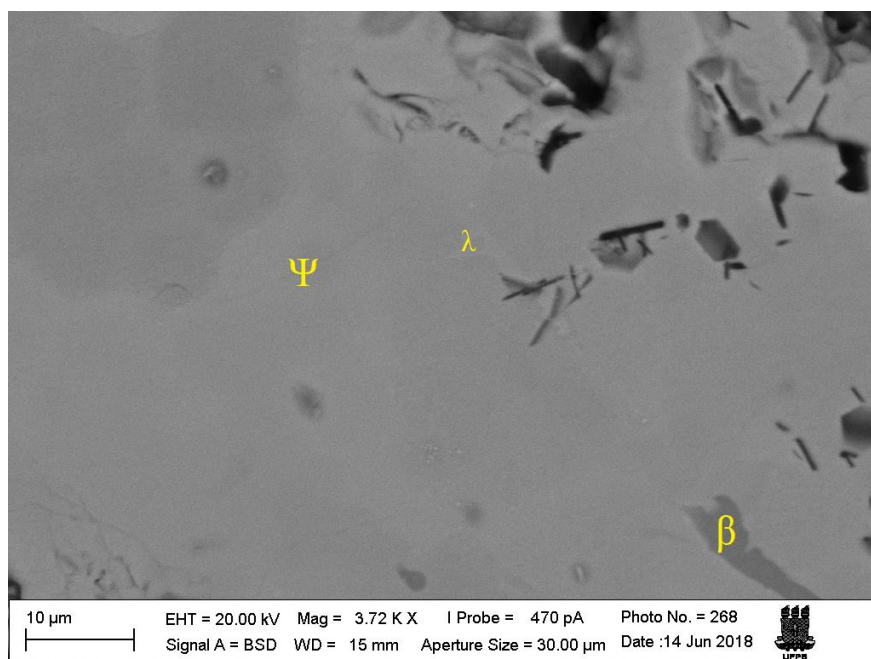


Figura 24 - AlCuFe(Rec.) 8h. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Através do uso do detector de elétrons retro espalhados é possível identificar as fases presentes na liga, sendo que a região cinza claro corresponde a fase Ψ quasicristalina, a cinza escuro a fase λ e a branca a fase β . Com a realização dos tratamentos térmicos percebe-se o aumento na região cinza claro, evidenciando-se o aumento da quantidade de fase quasicristalina em detrimento das outras, como mostrado nas Figuras 22, 23 e 24.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DA LIGA Al(Rec.)CuFe

Na liga Al(Rec.)CuFe com 0 horas é possível observar que ocorrem três reações de forma bem evidentes.

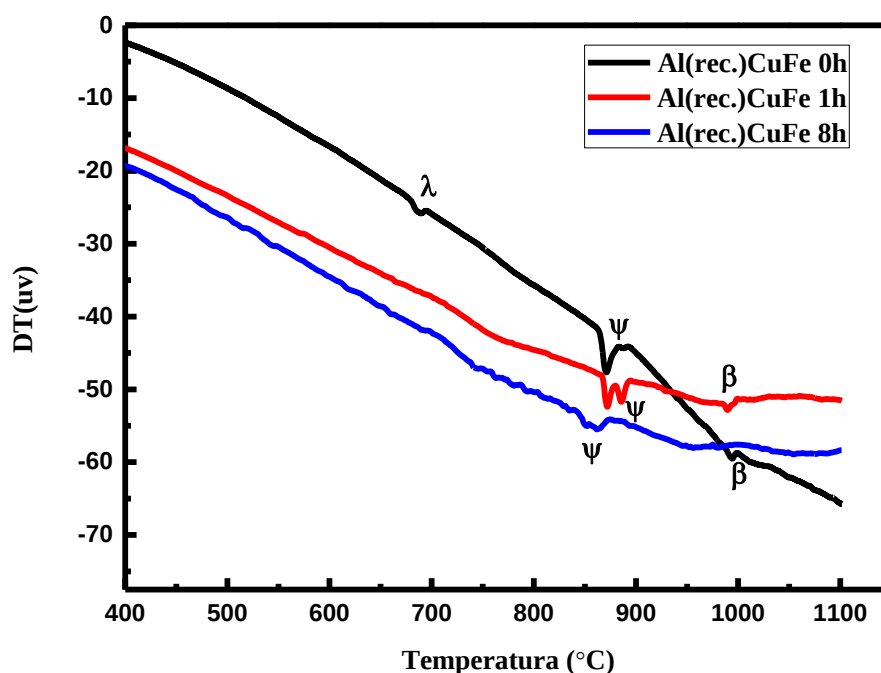


Figura 25 - Análise térmica diferencial Al(Rec.)CuFe. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

As reações ocorrem a 690°C, 860°C e 960°C, as fases relacionadas a essas temperaturas são respectivamente, Al_3Fe_4 – (λ), quasicristalina (Ψ) e $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β). Após os tratamentos térmicos de 1h as transformações evidentes ocorrem a 850°C e 960°C, que são correspondem as fases quasicristalina (Ψ) e $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β) respectivamente. Já após o tratamento de 8h se evidencia apenas a transformação que ocorre a aproximadamente 850°C, correspondendo a fase quasicristalina (Ψ).

Essas transformações estão de acordo com os trabalhos de Saarivirta (2004), onde o quasicristal foi obtido a partir de materiais de elevada pureza (a partir de 99,95%) e foi observado do DTA as seguintes transformações, fase β em cerca de 1000°C, fase λ em 690°C e fase quasicristalina em aproximadamente 880°C. Em conformidade Lee *et al* (2001), produziu quasicristal via fusão por indução de alta frequência com atmosfera de argônio, com

materiais de alta pureza, foi obtido em seu resultado de DTA as seguintes transformações de fases, em 685°C transformação da fase τ , em 867°C ocorre a reação peritética líquido + fase β = fase Ψ - quasicristalina, o ultimo pico ocorre em torno de 1013°C e corresponde a fase β . Segundo Salimon *et al* (2017), foi obtido quasicristal por meio do processo de mechanical alloying onde utilizou-se materias com elevada pureza, a partir dos resultados de DTA observou-se as transformações entre 700 e 750°C a formação da fase quasicristalina Ψ , e em aproximadamente 870°C a formação da fase β . Conforme Wei e He (2016), as seguintes transformações de fases ocorrem, fase Ψ em cerca de 850°C, fase β em cerca de 1000°C e fase λ em 690°C.

Isso comprova que após o tratamento térmico toda a fase Al_3Fe_4 – (λ) reagiu com o liquido remanescente através da reação peritética ($L + \lambda \longrightarrow \Psi$) formando fase quasicristalina Ψ .

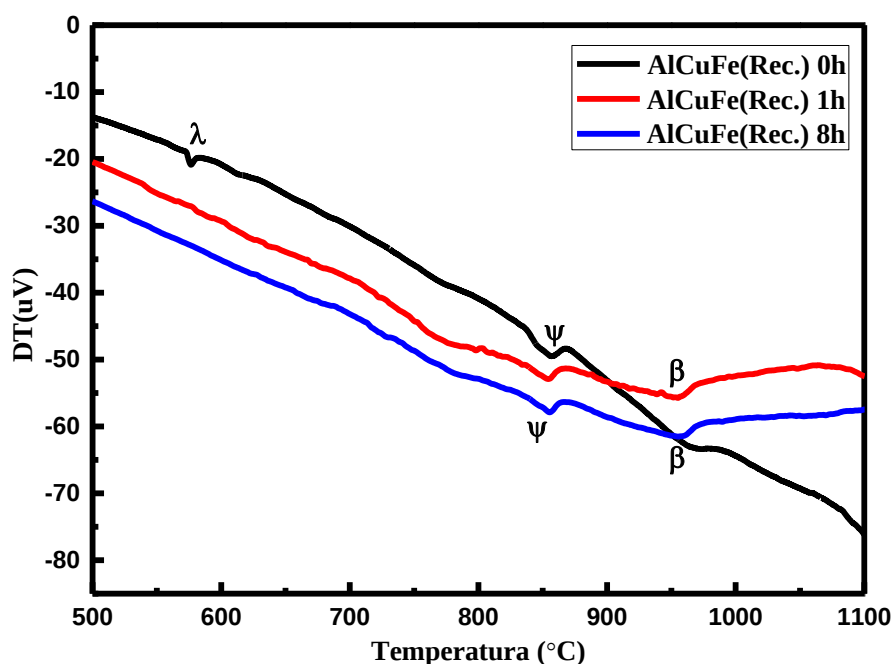


Figura 26 - Análise térmica diferencial AlCuFe(Rec.). Fonte: Produzida pelo autor (2018).

A amostra AlCuFe(Rec.) apresentou a 0 horas e 1h as mesmas reações da amostra Al(Rec.)CuFe, porém com o tratamento de 8h ainda apresentou a reação da fase $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β) a 960°C, ver Figura 26. Comprovando que ainda coexiste com a fase quasicristalina resquícios de fases cristalinas.

4.3 ANÁLISE DE ULTRAMICRODUREZA

4.3.1 ULTRAMICRODUREZA

Os valores de dureza obtidos a partir do ensaio de ultramicrodureza vickers, foram determinados em Gpa. Para a liga AlCuFe(Rec.) o maior valor de dureza para as cargas de 100mN, 250mN e 500mN foram da amostra tratada por 8h, sendo essa a amostra que obteve maior quantidade de fase quasicristalina. Já pra a amostra Al(Rec.)CuFe para as cargas de 100mN e 250mN foi a amostra também tratada por 8h, já para 500mN o maior valor foi da amostra sem tratamento térmico 0h. É possível observar os gráficos obtidos nas Figuras 27 e 28, para as amostras Al(Rec.)CuFe e AlCuFe(Rec.), respectivamente.

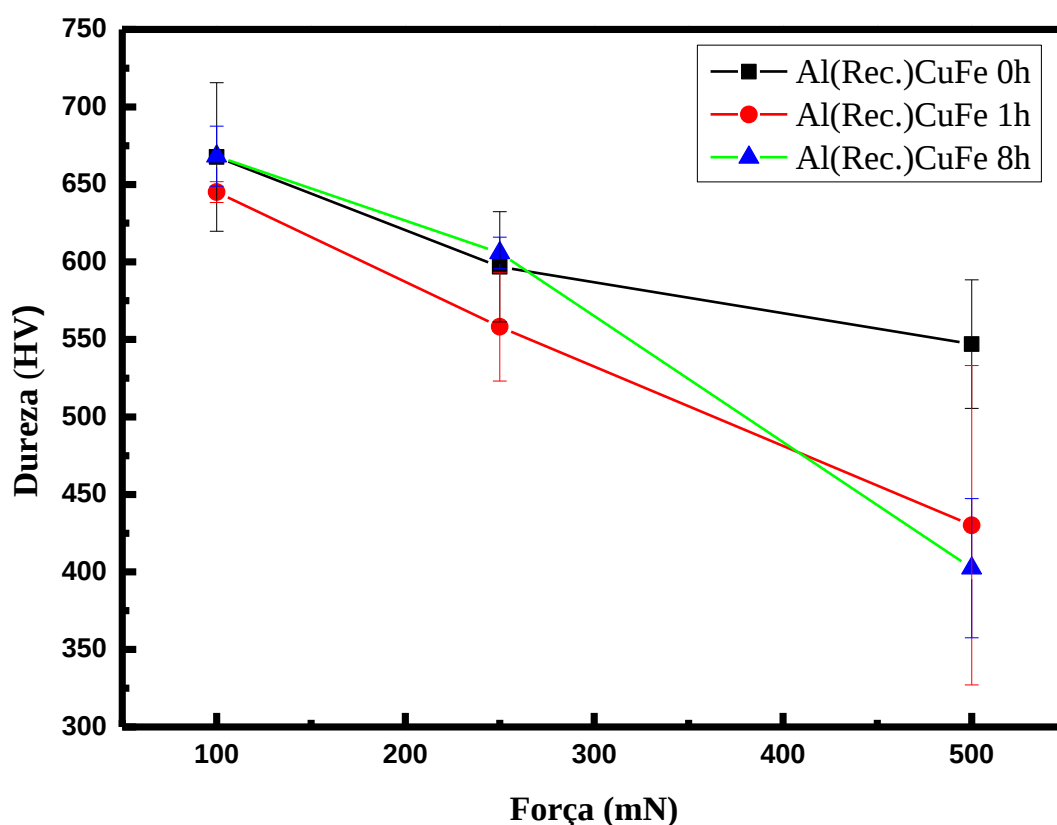


Figura 27 - Ultramicrodureza vickers Al(Rec.)CuFe. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

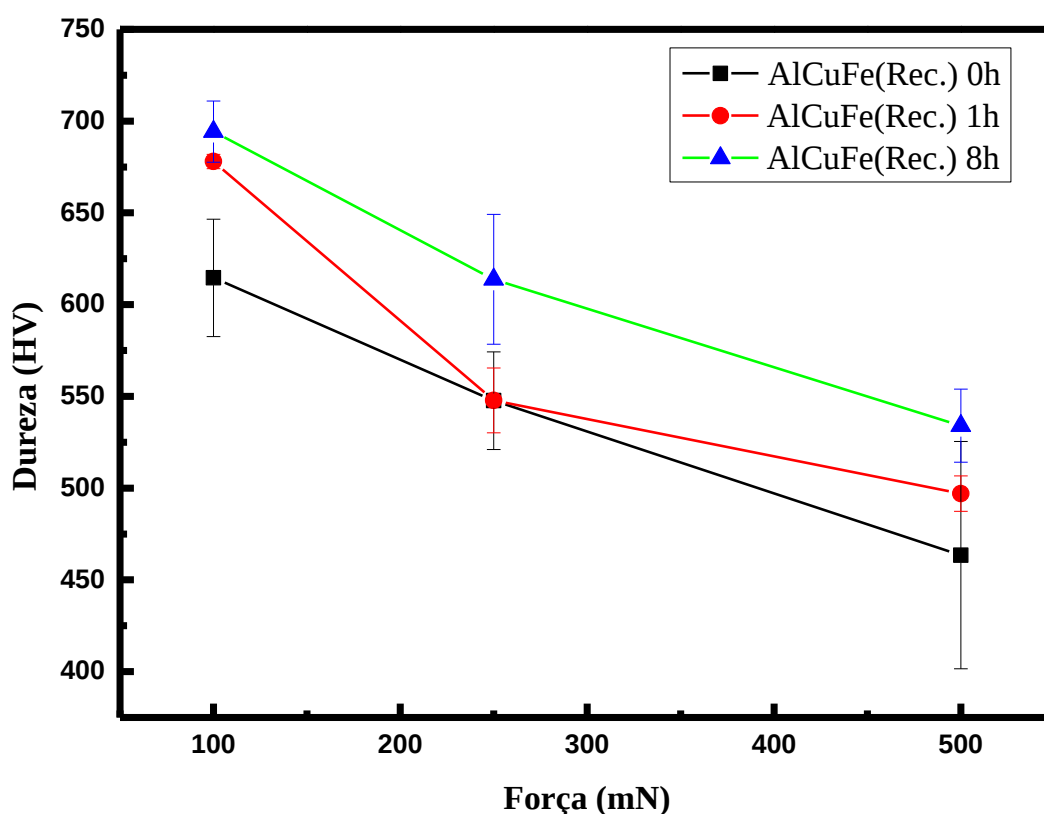


Figura 28 - Ultramicrodureza vickers AlCuFe(Rec.). Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Na Tabela 19 abaixo é possível observar valores de dureza obtidos na literatura com ligas quasicristalinas produzidas com materiais de elevada pureza e valores obtidos neste estudo, para cargas de 500mN.

Tabela 19 - Valores de dureza.

Composição	Hv (GPa)	Método
Al _{62.5} Cu _{24.0} Fe _{12.5}	7.85 (500mN)	Ultramicrodurometro [GIACOMETTI, E. <i>et al.</i> , 1999.]
Al _{62.2} Cu _{25.5} Fe _{12.3}	5.8 (500mN)	Guedes, 2016
AlCuFe(Rec.)(1h)	4.874 (500mN)	Esse Trabalho
AlCuFe(Rec.)(8h)	5.237 (500mN)	Esse Trabalho
Al(Rec.)CuFe(1h)	4.217 (500mN)	Esse Trabalho
Al(Rec.)CuFe(8h)	3.942 (500mN)	Esse Trabalho

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Analisando-se os dados da tabela acima pode-se ver que os resultados apresentados nas ligas recicladas foram próximos às de GUEDES 2016, no qual os ensaios foram realizados sob mesmas condições.

4.4 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

4.4.1 Al(Rec.)CuFe (PH=7)

A curva de polarização da amostra Al(Rec.)CuFe apresentou características similares para as amostras tratadas por 0h, 1h e 8h, ambas iniciaram a formação de um filme passivo de óxido de Al_2O_3 sem estabilidade, rapidamente entrando na região de transpassivação, como pode ser observado na Figura 29. A partir das retas de Tafel foi possível obter os resultados de E_{corr} e I_{corr} . Com posse desses valores percebe-se que a amostra tratada por 8h possui um potencial de corrosão menor, logo maior resistência a corrosão. O potencial de corrosão para as amostras 0h e 1h ficaram próximos. Para a densidade de corrente os valores das amostras 0h e 1h foram próximos, já a amostra de 8h apresentou uma pequena variação, tendo a amostra tratada por 8h uma menor densidade de corrente, o pode ser observado na Tabela 20.

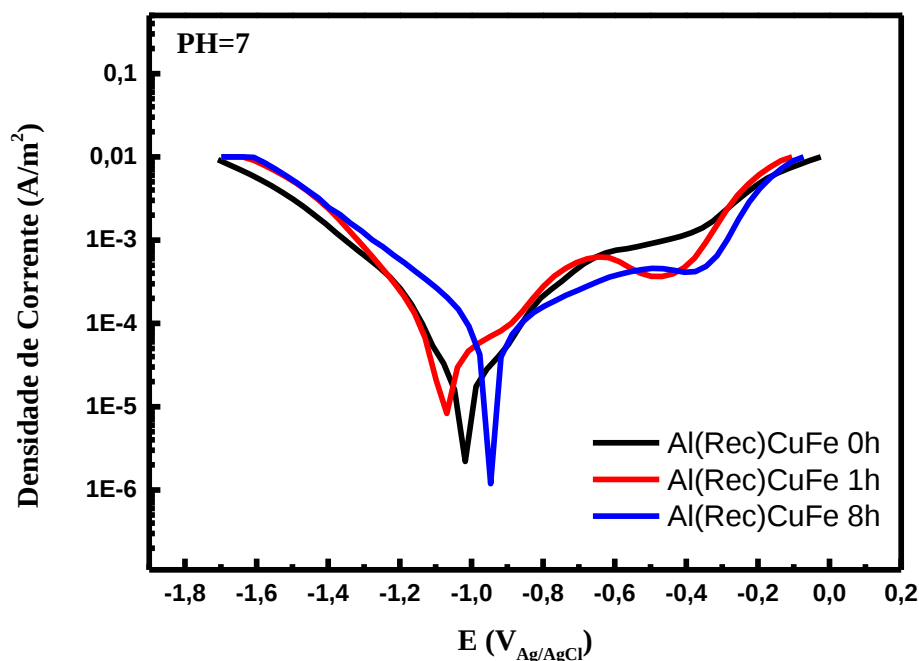


Figura 29 - Curva de polarização Al(Rec.)CuFe. Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 20 - Valores obtidos a partir da reta de Tafel para a amostra Al(Rec.)CuFe PH=7.

PH=7	I _{corr} 50mV	I _{corr} 100mV	E _{corr} (μ V)	β_a (v/dec)	β_c (v/dec)
Al(Rec.)CuFe 0h	2,5624E-05	4,4494E-05	-1017,456	0,16581	0,12733
Al(Rec.)CuFe 1h	3,9953E-05	5,9827E-05	-1069,03	0,15397	0,059566
Al(Rec.)CuFe 8h	5,9827E-05	1,1211E-04	-946,655	0,11136	0,088736

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

4.4.2 AlCuFe(Rec.) (PH=7)

De forma similar, a curva de polarização da amostra AlCuFe(Rec.) apresentou características similares para as amostras tratadas por 0h, 1h e 8h, ambas criaram um pequeno filme passivo de óxido Al_2O_3 , mas logo saíram de região de passivação e entraram na região de transpassivação, como pode ser observado na Figura 30. A amostra tratada por 8h apresentou um menor valor de potencial de corrosão em relação as amostras de 0h e 1h,. Para a densidade de corrente os valores para as amostras 0h e 1h são semelhantes, já a amostra de 8h apresentou uma pequena variação, tendo a amostra de 8 h uma menor densidade de corrente, os resultados se encontram na Tabela 21.

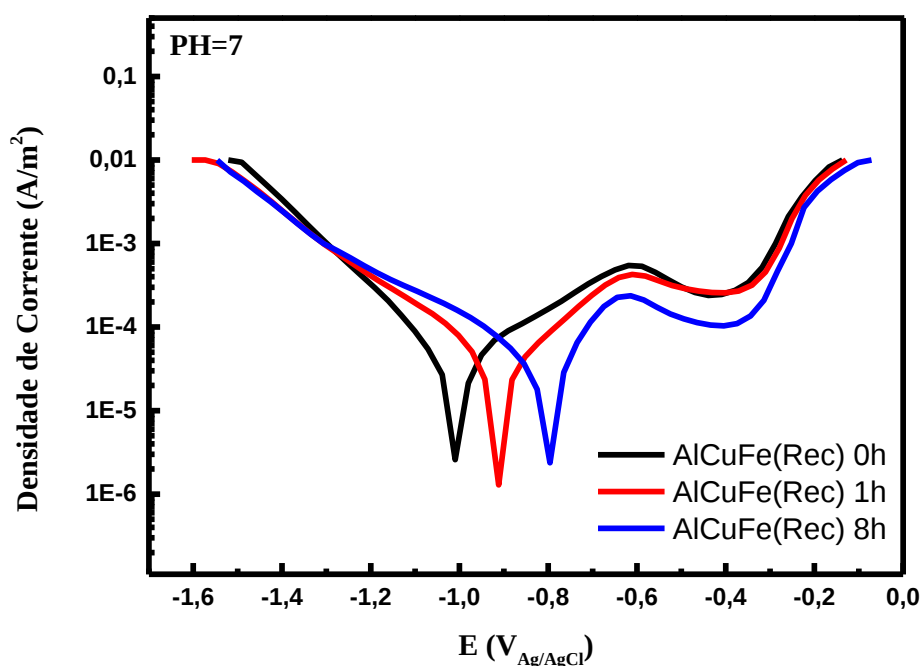


Figura 30 - Curva de polarização AlCuFe(Rec.). Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Tabela 21 - Valores obtidos a partir da reta de Tafel para a amostra AlCuFe(Rec.) PH=7.

PH=7	Icorr 50mV	Icorr 100mV	Ecorr (μV)	β_a (v/dec)	β_c (v/dec)
AlCuFe(Rec.) 0h	3,5714E-05	7,1909E-05	-1009,8266	0,089128	0,098433
AlCuFe(Rec.) 1h	3,7019E-05	7,1909E-05	-911,560059	0,11034	0,09111
AlCuFe(Rec.) 8h	4,8021E-05	1,3000E-04	-795,898438	0,084459	0,097576

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

É possível observar na Tabela 22 um comparativo entre os potenciais de corrosão das amostras obtidas com materiais reciclados em comparação com amostras obtidas a partir de materiais de elevada pureza.

Tabela 22 - Valores de potencial de corrosão.

AMOSTRA	Ecorr (μV)	TRABALHO
Al-Cr-Fe	-938	Li <i>et al</i> (2016)
Al_{67,5}Cu₂₀Fe_{12,5}	-880	Saarivirta & Tiainen (2004)
Al(Rec.)CuFe 8h	-946,65	Esse trabalho
AlCuFe(Rec.) 8h	-795,89	Esse trabalho

Fonte: Produzida pelo autor (2018).

Analisando os resultados da Tabela 22, é possível observar que as características de corrosão das ligas recicladas apresentaram comportamento semelhante às daquelas de AlCuFe produzidos com elementos primários. A liga AlCuFe(Rec.) apresentou uma resistência a corrosão superior as outras ligas contidas na Tabela 22, demonstrando o potencial das ligas produzidas a partir da matéria prima reciclada.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

- As ligas produzidas com material reciclado apresentam quantidades de fases quasicristalinas similares as dos quasicristais produzidos com matéria prima de elevada pureza, chegando a liga Al(Rec.)CuFe a obter uma quantidade 96,3% de fase quasicristalina e a amostra AlCuFe(Rec.) uma quantidade de 83,96% com a realização dos tratamentos térmicos, o que os torna um material em potencial para produção industrial dos quasicristais.
- Os resultados de DTA mostram as transformações de fases que ocorrem, ficando evidente a transformação da fase quasicristalina que ocorre entre 850 °C e 900 °C, em todas as amostras que contêm materiais reciclados, sendo semelhantes as transformações que ocorrem em ligas quasicristalinas produzidas através de materiais de elevada pureza encontrados na literatura.
- Os resultados de MEV das ligas Al(Rec.)CuFe e AlCuFe(Rec.) demonstram que houve formação da fase quasicristalina, pois é possível observar a presença de “couve-flor” em ambas as amostras.
- Nas amostras AlCuFe(Rec) foi possível ainda observar a tendência a formação das *terraces* que demonstram uma pequena fuga da faixa de estequiometria que promovem a formação do quasicristal, o que poderia justificar uma ligeira desestabilização da fase quasicristalina após o tratamento térmico, comprovado na análise de curvas de DRX.
- Os resultados de DRX apresentaram os picos característicos dos quasicristais bem como os picos de fases cristalinas em ambas as ligas recicladas, fica evidente que com o aumento do tempo de tratamento térmico ocorre aumento da fase quasicristalina.
- É possível observar também que um tratamento térmico de 1h já é o suficiente para uma boa homogeneização da fase quasicristalina, um excelente tempo, já que na literatura é possível encontrar trabalhos com tratamentos térmicos com mais de 24h até mesmo para ligas compostas com elementos de levada pureza.
- A ultra microdureza dos quasicristais reciclados apresentaram resultados que foram similares a de algumas ligas quasicristalinas produzidas com elementos de elevada pureza,

o que mostra que o material reciclado também possui boas características mecânicas, que se assemelham a dos quasicristais produzidos com material de elevada pureza.

- Os resultados de polarização potenciodinâmica demonstram que para um PH igual a sete as amostras tendem a formar uma pequena camada passiva de proteção contra corrosão. Com relação ao potencial de corrosão que é um dos parâmetros eletroquímicos que fornecem informações importantes nas investigações de processos corrosivos, se observou que os valores são próximos tanto para as amostras recicladas quanto para materiais produzidos com elementos de alta pureza.
- De maneira geral os resultados obtidos indicam que os quasicristais produzidos com a matéria prima reciclada possuem potencial para serem utilizados de igual forma que os produzidos com materiais puros, como foi possível observar a partir das análises de MEV, DRX e DTA. Sendo assim, a partir desse trabalho foi possível desenvolver um método eficaz na produção de ligas quasicristalinas, ligas especiais, com uso de todos os precursores reciclados. Resultado inédito na literatura, de grande importância científica e tecnológica.

REFERÊNCIAS

<<http://abal.org.br/>> Acesso em: 20 novembro, 2018.

BAKER., A. CAPUTO., M. HAMPIKIAN., H. SIMPSON., L. LI., C. “*Icosahedral Quasicrystal Layer Observed on λ Phase in Al-Cu-Fe Alloy*”, **Materials Sciences and Applications**, pp. 509-520, 2017.

BELISÁRIO, R. (2003), Quase-cristais :do descrédito à tecnologia, **Ciência Cultura** vol.55, nº 1, São Paulo.

BONASSO., N. ROUXEL., D. PIGEAT., P. “*Icosahedral Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} phase in the presence of carbon*”, **Materials Science and Engineering**, pp. 166-170, 2005.

BRADLEY, A.J., GOLDSCHMIDT, H.J., **J. Inst. Met.**, 65, 403-418, 1939.

BROOKINS, D. G., *Eh-pH Diagrams for Geochemistry.*, **Springer-Verlag**, 1988.

CHEN, C. H., CHEN, H. S., “*Superlattices*” in *quenched Al-Si-Mn quasicrystals*”, **physical review** **8**, Volume 33, number 4, 1986.

CHEUNG., Y., L. CHAN., K., C. ZHU., Y., H. *Characterization of the icosahedral phase in as-cast quasicrystalline Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy*, **Materials characterization**, pp. 299-305, 2001.

DEGAKI., A., Y. MINGUES., L., C., C. ZOCCOLER., M. LEAL., V., C. Reutilização e reciclagem de componentes elétricos e eletrônicos utilizados na feec. **Revista ciências do ambiente on-line, UNICAMP**, 2009.

DUBOIS J., M. “*Useful quasycrystals*”, **Escole des Mines de Nancy**, França, 2005.

DUBOIS J., M., FERRÉ, E., B., FEUERBACHER M., “*Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys. Basic of Thermodynamics and Phase Transition in Complex Intermetallics*”, cap. 1, v.1, France, **World Scientific**, 2008.

Dubois., J., M. S.S. Kang, Y. Massiani. *Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals*, **Journal of Non-Crystalline Solids** 153-154,443-445,1993.

FAUDOT, F., QUIVY, A., CALVAYRAC, Y., GRATIAS, D., HARMELIN, M., “About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation”, **Materials Science and Engineering**, A133, 383-387, 1991.

FUJIWARA, T., “Electronic structure, density of states and properties of quasicrystals”, **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 4, 1999.

<<https://www2.gerdau.com.br/>> Acesso em: 20 setembro. 2018.

GIACOMETTI, E., BALUC, N., BONNEVILLE,J., RABIER, J., **Scr.Mater**, 989-994, 41, 1999.

GIACOVAZZO, C., MONACO, H.L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., CATTI, M., *Fundamentals of Crystallography*, University Press, **Oxford**, 654 pp, 1992.

GNECCO. E, MEYER. E, *Fundamentals of friction and wear on the nanoscale*, cap. 14, **Springer, Berlin, Heidelberg**, 2007.

GROOT., D., R. PISTORIUS., P., C. *Can we decrease the ecological footprint of base metal production by recycling. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, volume 108, 2008.

INOUE., A. Kimura., H. Amiya., K. *Developments of Aluminum- and Magnesium-Based Nanophase High-Strength Alloys by Use of Melt Quenching-Induced Metastable Phase*, **Materials Transactions**, 2006 – 2016 (2002).

<<http://www.acobrasil.org.br/site2015/>> Acesso em: 11 outubro. 2018.

KANG., Y. Zhou., C. Gong., S. Xu., H. *Electrochemical behavior of low-pressure plasma-sprayed Al–Cu–Fe–Cr quasicrystalline coating*, *Journal of surface engineering, surface instrumentation and vacuum technology*, 148-154, 2005.

LEE, S, M., KIM, B, H., KIM, D, H., KIM, W, T., “Quasicrystalline phase formation in $Al_{62}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ and $Al_{55}Cu_{22,5}Fe_{12,5}Be_7$ alloys”, *Journal of Materials Research cambridge*, pp. 1535-1540, 2001.

Li., R., T. Dong., L., Z. Khun., N., W. Khor., A., K. *Novel Ti based metal matrix composites reinforced with Al–Cr–Fe quasicrystals approximants*, *Materials Science and Technology*, 688 – 694, 2015.

Li., R., T. Murugan., K., V. Dong., L., Z. Khor., A., K. *Comparative Study on the Corrosion Resistance of Al–Cr–Fe Alloy Containing Quasicrystals and Pure Al*, *Journal of Materials Science & Technology*, 1054-1058, 2016.

LIMA., B., A., S., G. *Propriedades mecânicas da liga Al-Cu-Fe-B com estrutura icosaedral através da técnica de indentação instrumentada*, **Universidade Federal da Paraíba, Dissertação de mestrado**, João Pessoa – PB, Brasil, 2011.

LIMA., B., A., S., G. *Revestimento com materiais quasicristalinos via: aspersão térmica: caracterização tribológica e microestrutural*, tese de doutorado, **Universidade Federal da Paraíba, Tese de doutorado**, João Pessoa – PB, Brasil, 2015.

Martins., M., A. dos Passos., T., A. Cavalcante., D., G., L. de Lima., S., J., G. Gomes., R., M. “Caracterização microestrutural de ligas quasicristalinas AlCuFe (Mn=0.5, 1, 3, 5)”, 22º **CBECiMat**, Natal, RN, Brasil, 2016.

McCafferty E, *Introduction to corrosion science*, **Springer**, New York, 2010.

NANAO., S. DMOWSKI., W. EGAMI., T. “Structure of Al-Mn-Cr-Si quasicrystals studied by pulsed neutron scattering”, **physical review B**, Volume 35, number 2, 1987.

Norma ISO 9001, coppermetal aços e metais, São Paulo, 2009.

PARSAMEHR., H. CHANG., S. LAI., C., H. “*Mechanical and surface properties of Aluminum-Copper-Iron quasicrystal thin films*”, *Journal of Alloys and Compounds*, (952-957), 2018.

<<https://www.procobre.org/pt/>> Acesso em: 16 outubro. 2018.

QUIQUANDON., M. QUIVY., A. DEVAUD., J. FAUDOT., F. LEFEBVRE., S. BESSIÉRE., M. CALVAYRAC., Y. “*Quasicrystal and approximant structures in the Al–Cu–Fe system*” *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2487-2512), 1996.

PASSOS, T. A., Estudo da viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio-Quasicristal por Extrusão a Quente, **Tese de doutorado, UFPB**, João Pessoa, PB, Brasil, 2006.

RAMOS., W., R., R. “Análise da influência de parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência á corrosão.”, **Universiade Estadual de Campinas, Tese de doutorado**, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – Sp, 2004.

ROOYEN, D. Van - *The potentiostat and its application to corrosion studies*, In: *SHREIR L.L.*, v. 2 : **Corrosion Control**, **Newnes-Butterworths**, London, pp. 123-143, 1979.

SAARIVIRTA, E. H., “*Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review*”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004.

SAARIVIRTA, E. H., TIAINEN., T. “*Corrosion bahaviour of Al-Cu-Fe alloys containing a quasicrystalline phase*”, *Materials Chemistry and Physics*, pp 383-395, 2004.

SALIMON., A., I. SHEVCHUKOV., A., P. STEPASHKIN., A., A. TCHERDYNTSEV., V., V. OLIFIROV., L., K. KALOSHKIN., S., D. “*Mechanical alloying as a solid state route for fabrication of Al-Cu-M (=Fe, Cr) quasicrystalline phases*”, *Journal of alloys and compounds*, 707, 315-320, 2017.

SCULLY, J. C. – The Fundamentals of Corrosion, Pergamon Press, **2nd edition, Oxford**, p.57, 1975.

SONG., S., G. KIM., B., K. FLEURY., E. KIM., T., W. KIM., H., D. “On the role of carbon in the formation and properties of hot pressed icosahedral Al-Cu-Fe phase”, **journal of materials science letters**, pp. 1293-1296, 2001.

SORDELET, D.J., DUBOIS, J.M., “Quasicrystals: perspectives and potencial applications”, **Materials research society elects officers**, 34–37, 1997.

SHAITURA., D., S. ENALEEVA., A., A. *Fabrication of quasicrystalline coatings: A review, published in Kristallografiya*, 981- 988, 2007.

SHECHTMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W., "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry", **Physical Review Letters**, V.53, pp. 1951-1953, 1984.

TREFILOV, V. I, MIL'MAN, YU. V, LOTSLOV, D. V., DELOUS, A, N., CHUGUNOVA, S.I., TIMOFEEVA, I. I., AND, BYKOV, A.I., “Studies of mechanical properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe phase by the indentation technique”, **Doklady Physics**, V. 373, N° 4, 470-473, 2000.

TRINDADE., J., C., N., J. Obtenção, mercado e reciclagem de sucatas ferrosas na indústria siderúrgica brasileira, **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Trabalho de conclusão de curso**, 2013.

TSAI., A., P. INOUE., A. MASUMOTO., T. “Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification”. **Journal of Materials Science Letters**, (1403-1405), 1987.

VIANA., S., G. Produção da liga quasicristalina do sistema AlCuFe utilizando moagem de alta energia, **Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba**, João Pessoa, 2009.

WEI., D. HE., Z. “*Multilayered sandwich-like architecture containing large-scale faceted Al–Cu–Fe quasicrystal grains*”, **Materials Characterization**, pp. 154-161, 2016.

WOLF., W., Desenvolvimento de novas ligas quasicristalinas a base de alumínio, **tese de doutorado, universidade federal de são carlos**, São Paulo – SP, Brasil, 2018.

WORRELL., E. PRICE., L. NEELIS., M. GALITSKY., C. NAN., Z. “*World best practice energy intensity values for selected industrial sectors, Environmental energy technologies Division*”, **Berkeley**, USA, 2007.