



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**OBTENÇÃO DE LIGAS ESTEQUIOMÉTRICAS QUASICRISTALINAS DE
BASE ALUMÍNIO CONTENDO NIÓBIO E/OU MANGANÊS**

MARIA ALINE MARTINS DO NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos

João Pessoa – Paraíba

2024

MARIA ALINE MARTINS NASCIMENTO

**OBTENÇÃO DE LIGAS ESTEQUIOMÉTRICAS QUASICRISTALINAS DE
BASE ALUMÍNIO CONTENDO NIÓBIO E/OU MANGANÊS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro
de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba,
como parte dos requisitos necessários para obtenção
do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos

João Pessoa – Paraíba

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244o Nascimento, Maria Aline Martins do.

Obtenção de ligas estequiométricas quasicristalinas de base alumínio contendo nióbio e/ou manganês / Maria Aline Martins do Nascimento. - João Pessoa, 2024.
62 f. : il.

Orientação: Tibério Andrade dos Passos.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ligas metálicas. 2. Alumínio. 3. Quasicristal. 4. Meltspinning. 5. Nióbio. 6. Manganês. I. Passos, Tibério Andrade dos. II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.018(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pela aluna MARIA ALINE MARTINS DO NASCIMENTO, no dia 28 de fevereiro de 2024.

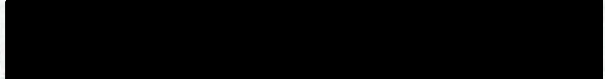
Às quatorze horas do dia 28 de fevereiro de 2024, no Centro de Tecnologia da UFPB, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS - UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador), Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB/PPCEM (Examinador Interno), Prof. Dr. GUDSON NICOLAU DE MELO - UFPB/PPCEM (Examinador Interno), Prof. Dr. FRANCISCO RICCELLY P FEITOSA (Examinador Externo ao Programa), Prof^a. Dr^a MARIA DAS DORES BANDEIRA BARROSO (Examinadora Externa à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "OBTENÇÃO DE LIGAS ESTEQUIOMETRICAS QUASICRISTALINAS DE BASE ALUMÍNIO CONTENDO NIÓBIO E/OU MANGANÊS" de autoria da aluna ALINE MARTINS DO NASCIMENTO, matrícula 20191004870. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando a candidata a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

A aluna foi aprovada, mas devendo fazer as correções sugeridas pela banca, dentro de um prazo de 60 dias.

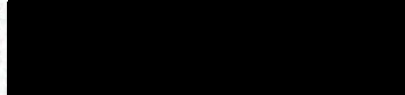
A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além da referida discente que apresentou a defesa de seu doutorado.

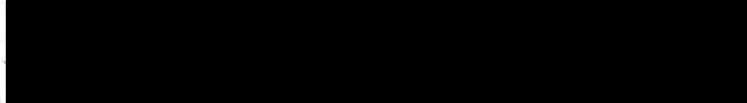

Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS - UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientador)


Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB/PPCEM
(Examinador Interno)


Prof. Dr. GUDSON NICOLAU DE MELO - UFPB/PPCEM
(Examinador Interno)


Prof. Dr. FRANCISCO RICCELLY P FEITOSA
(Examinador Externo ao Programa)


Prof^a. Dr^a MARIA DAS DORES BANDEIRA BARROSO
(Examinadora Externa à Instituição)


Maria ALINE MARTINS DO NASCIMENTO
(Discente)

DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, que iluminou meus passos durante essa árdua caminhada. Aos meus familiares, que sempre foram minha rede apoio incondicional e não mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui. E em especial, ao meu filho Gabriel, que é o motivo do meu despertar e sorriso de todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a DEUS, que foi meu sustento nos momentos difíceis e me deu coragem para seguir essa longa jornada.

Aos meus pais José e Admilda por imensa sabedoria e dedicação na minha criação e pela construção dos meus princípios e caráter. Formaram quem sou e são meus maiores exemplos de vida.

Ao meu esposo Rafael Luiz, pela paciência e amor de todos os dias.

Ao meu bem mais preciso, meu filho Gabriel, a razão da minha persistência e esperança no futuro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos, por toda disponibilidade, ensinamento, humildade, compreensão e amizade.

Agradeço também de coração, a todos aqueles que de alguma forma estiveram presentes nessa jornada.

“Tudo o que fizerem, façam de todo o coração, como para o Senhor, e não para os homens, sabendo que receberão do Senhor a recompensa da herança. É a Cristo, o Senhor, que vocês estão servindo.”

Colossenses 3:23-24

RESUMO

Os sistemas de ligas quasicristalinas são sensíveis à adição de outros elementos, assim como à variação nos métodos de processamento. Essa sensibilidade produz uma ampla rede de substituições que podem ser realizadas, a fim de melhorar determinadas propriedades desses sistemas, para então satisfazer específicas demandas de aplicações. Neste trabalho, foram produzidas ligas quasicristalinas de base alumínio, com substituição estequiométrica total do Cromo pelo Nióbio e, adição de Manganês no sistema ternário AlCuFe. A capacidade desses novos sistemas de ligas formarem uma fase quasicristalina foi observada. As ligas de composição $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$ e $\text{Al}_{61,7}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$ foram solidificadas rapidamente via *meltspinning* e a liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ obtida por fundição em forno a vácuo. As microestruturas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difractometria de Raios X (DRX) e, a estabilidade térmica das fases foi avaliada através de Análise Térmica Diferencial (ATD). Foi possível a obtenção de fase quasicristalina em todas os sistemas de ligas obtidas, ambos apresentaram uma mistura de fase quasicristalina com uma ou mais fases cristalinas e ou/amorfas. De fato, pôde afirmar que é possível a obtenção da fase quasicristalina para todos os sistemas de ligas com o método de processamento utilizado. Após a solidificação rápida via *meltspinning* realizada nos sistemas $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, e $\text{Al}_{61,7}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$, as ligas apresentaram-se em forma de pedaços de fitas descontínuas com grãos equiaxiais e com tamanho variados. Nas ligas dos sistemas Al-Mn-Nb-Si e Al-Cu-Fe-Mn após tratamento térmico via *meltspinning*, pôde-se observar a presença da fase quasicristalina icosaedral Al (Mn, Si) dispersa em uma matriz amorfa e AlCuFe em conjunto com outras fases cristalinas, respectivamente. Na liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$, bruta de fusão, pôde-se observar em algumas regiões a formação de poliedros regulares que podem estar associados a formação da fase quasicristalina. Os resultados indicam que a fase quasicristalina pode ser obtida pelos sistemas estudados e sua presença pode ocorrer em conjunto com outras fases cristalinas ou amorfas.

Palavras-chave: Alumínio, Quasicristal, *Meltspinning*, Nióbio, Manganês.

ABSTRACT

Quasicrystalline alloy systems are sensitive to the addition of other elements and variations in processing methods. This sensitivity produces a wide network of substitutions that can be performed to improve certain properties of these systems, in order to satisfy specific application demands. In this work, quasicrystalline aluminum-based alloys were produced, with total stoichiometric replacement of Chromium by Niobium and addition of Manganese in the AlCuFe ternary system. The ability of these new alloy systems to form a quasicrystalline phase was observed. The alloys of composition $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$ and $\text{Al}_{61.7}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8.5}\text{Mn}_{1.0}$ were quickly solidified via meltspinning and the alloy $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8.5}\text{Nb}_{10.5}$ obtained by casting in a vacuum furnace. The microstructures were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (MET) and X-ray Diffractometry (XRD) and, the thermal stability of the phases was evaluated through Differential Thermal Analysis (ATD). It was possible to obtain a quasicrystalline phase in all alloy systems obtained, both presented a mixture of quasicrystalline phase with one or more crystalline and/or amorphous phases. In fact, it was possible to state that it is possible to obtain the quasicrystalline phase for all alloy systems with the processing method used. After rapid solidification via meltspinning carried out in the $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$ and $\text{Al}_{61.7}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8.5}\text{Mn}_{1.0}$ systems, the alloys appeared in the form of discontinuous pieces of ribbons with equiaxed grains and varying sizes. In the alloys of the Al-Mn-Nb-Si and Al-Cu-Fe-Mn systems, after heat treatment via meltspinning, it was possible to observe the presence of the icosahedral quasicrystalline phase Al (Mn,Si) dispersed in an amorphous matrix and AlCuFe together with other crystalline phases, respectively. In the raw $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8.5}\text{Nb}_{10.5}$ alloy, the beginning of the formation of regular polyhedra can be observed in some regions, it was possible to observe in some regions the beginning of the formation of regular polyhedra that may be associated with the formation of the quasicrystalline phase. The results indicate that the quasicrystalline phase can be obtained by the systems studied and that its presence can occur in conjunction with other crystalline or amorphous phases.

key words: Aluminum, Quasicrystal, Meltspinning, Niobium, Manganese.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Estrutura Icosaedral: Padrões SAED obtidos ao longo de (a) eixo de simetria de 5; (b) eixo de simetria 3 e (c) eixo de simetria dupla; (d) três tipos de eixos de simetria na célula de estrutura icosaédrica; (e) projeção estereográfica dos elementos de simetria do grupo icosaédrico.....	6
Figura 4.2 – Estrutura decagonal: (a) esquema de estrutura decagonal; Padrões SAED: (b) eixo de simetria de ordem 10, (c) eixo de simetria de ordem 2 A e (d) eixo de simetria de ordem 2 B da liga $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Rh}_{10}$	7
Figura 4.3 – Difratoograma da liga quasicristalina $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_5\text{Si}_8$. Os picos menores indicados pelas setas representam uma segunda fase cristalina, a $\beta\text{-AlMnSi}$	8
Figura 4.4 – Micrografias da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}$ mostrando: a) crescimento radial de dendritas a partir de um centro e dendritas formando um pentágono; b), c) e d) padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais de ordem 5, 3 e 2 respectivamente.....	9
Figura 4.5 – DSC da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}$ mostrando um pico exotérmico da transformação da fase icosaédrica em uma fase cristalina cúbica.....	9
Figura 4.6 – Difratoograma e indexações dos picos das amostras da liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ tratada termicamente, usando a notação da ‘fase d’	10
Figura 4.7 – Revestimento com composição nominal $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$. a) Padrão de difração obtida por DRX; b) Imagem de campo claro obtida por MET e seu correspondente padrão de difração de elétrons de um grão típico da fase decagonal.....	11
Figura 4.8 – Padrão de difração de raios X da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$ após tratamento térmico a 950°C por 5h.....	12
Figura 4.9 – Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9,7}\text{Fe}_{8,7}\text{Cr}_{10,6}$. a) Padrão de DRX da liga inicial; b) Padrão de DRX da liga inicial e após tratamento térmico; c) Padrão de DRX in situ sob fluxo de H_2	12
Figura 4.10 – Modificação estrutural da Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9,7}\text{Fe}_{8,7}\text{Cr}_{10,6}$ caracterizada por difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução; liga inicial (esquerda) e liga tratada termicamente (direita).....	13
Figura 4.11 – Revestimento $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ na liga TIMETAL 834. a) Padrão de DRX para posição B-B e com ângulo de incidência de 3° , b) Microestrutura e padrão de difração de elétrons obtidas por MET.....	13
Figura 4.12 – Padrão DRX da liga fundida $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Mn}_8$ para diferentes tempos de moagem.....	15
Figura 4.13 – Relação de K_P e k_F para formação de ligas quasicristalinas estáveis.....	16
Figura 4.14 – Icosaedro monoatômico e seu <i>space frustration</i>	19

Figura 4.15 – Processo de solidificação rápida por <i>meltspinning</i>	21
Figura 5.1 – Tabela de eletronegatividade usando a escala de Allen.....	24
Figura 5.2 – Máquina tipo MBII desenvolvida no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.....	26
Figura 6.1 – Padrão de difração de Raios X da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ bruta de fusão.....	28
Figura 6.2 – Padrão de difração de raios X das fitas $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ após tratamento térmico via <i>meltspinning</i>	28
Figura 6.3 – Análise Térmica da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$: (a) antes, (b) após tratamento térmico via <i>meltspinning</i>	29
Figura 6.4 – Mapeamento químico por EDS da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ bruta de fusão.....	30
Figura 6.5 – Mapeamento químico por EDS das fitas $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ após tratamento térmico via <i>meltspinning</i>	32
Figura 6.6 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ bruta de fusão a) e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.....	32
Figura 6.7 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ tratada termicamente via <i>meltspinning</i> a) SAED de eixo de simetria de e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.....	33
Figura 6.8 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $Al_{75}Mn_{10}Si_{10}Nb_5$ tratada termicamente via <i>meltspinning</i>	33
Figura 6.9 – Padrão de difração de raios X da liga $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8,5}Nb_{10,5}$ bruta de fusão.....	34
Figura 6.10 – Análise Térmica da liga $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8,5}Nb_{10,5}$ bruta de fusão.....	35
Figura 6.11 – Mapeamento químico por EDS liga $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8,5}Nb_{10,5}$ bruta de fusão.....	36
Figura 6.12 – Micrografia da liga $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8,5}Nb_{10,5}$ bruta de fusão.....	37
Figura 6.13 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8,5}Nb_{10,5}$ bruta de fusão: a) e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.....	37
Figura 6.14 – Padrão de difração de raios da liga $Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0}$ bruta de fusão.....	38
Figura 6.15 – Padrão de difração de raios X da liga $Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0}$ tratadas termicamente por <i>meltspinning</i>	39
Figura 6.16 – DTA da liga $Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0}$ obtida por <i>meltspinnig</i>	39

Figura 6.17 – Imagem de MEV da morfologia dos grãos da liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ a) bruta de fusão b) obtida por <i>meltsppinning</i>	40
Figura 6.18 – Imagem de MEV da morfologia liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ bruta de fusão.....	41
Figura 6.19 – Imagem de MEV da morfologia da seção transversal da fita $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ obtida por <i>meltsppinning</i>	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Tabela (e/a) para os sistemas conhecidos e propostos.....	25
Tabela 6.1 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlMnNbSi bruta de fusão.....	30
Tabela 6.2 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlMnNbSi tratada termicamente via meltspinning.....	31
Tabela 6.3 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlCuFeNb bruta de fusão.....	35
Tabela 6.4 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlCuFeMn tratada termicamente via meltspinning.....	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO GERAL.....	3
3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
4.1	O alumínio e suas ligas.....	4
4.2	Os quasicristais e suas ligas.....	5
4.3	Formação da fase quasicristalina nos sistemas AlMnCrSi / AlCuFeCr / AlCuFeMn	8
4.3.1	AlMnCrSi	8
4.3.2	AlCuFeCr	10
4.3.3	AlCuFeMn	14
4.4	A regra de Hume-Rothery para ligas metálicas.....	15
4.5	Efeito da substituição do Cromo pelo Nióbio	17
4.6	Processo de solidificação rápida por <i>meltspinning</i>	20
5	MATERIAIS E MÉTODOS	24
5.1	Obtenção das ligas $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$	24
5.1.1	Relação elétron /átomo.....	24
5.1.2	Produção das ligas “mãe”	25
5.1.3	Tratamento Térmico via Solidificação Rápida por <i>MeltSpinning</i>	25
5.2	Caracterizações microestruturais	26
5.2.1	Difração de Raios X.....	26
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	26
5.3	Análise Térmica	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
6.2	Liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$	27
6.3	Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$	34
6.4	Liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$	38
7	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Os As ligas quasicristalinas, que em grande maioria são de base alumínio, estão inseridas em uma recente classe de materiais descoberta em 1984 por D. Shechtman. Os quasicristais são materiais que diferem dos materiais cristalinos ou amorfos. Enquanto os cristais apresentam planos de átomos arranjados periodicamente, os quasicristais tem seus planos organizados aperiódicamente ou quasiperiodicamente. Além disso, os materiais quasicristalinos apresentam ordens de simetria proibidas para cristais, característica que abriu as portas para novas pesquisas dentro da área de cristalografia de materiais.

Há várias formas de processamento de ligas quasicristalinas, entre elas pode-se citar a fundição convencional, a metalurgia do pó e as técnicas de solidificação rápida. A solidificação rápida é um processo que leva à formação de estruturas com características particulares e de grande interesse tecnológico, como estruturas refinadas e sem segregações, estruturas metaestáveis e fases metaestáveis como algumas fases quasicristalinas. O *meltspinning* é um exemplo de uma técnica bastante utilizada na produção de ligas quasicristalinas através de altas taxas de resfriamento.

Os materiais quasicristalinos seguem atraindo bastante atenção, devido sua microestrutura complexa e incomum, que dão origem a propriedades que são distintas e únicas, quando comparadas com os materiais metálicos cristalinos ou amorfos. São materiais que exibem elevada dureza e, como consequência, apresentam também elevada fragilidade. Possuem baixa condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de atrito, baixa adesão e excelente resistência a corrosão e oxidação. Os sistemas de ligas quasicristalinas mais comum são os de base alumínio, como o sistema ternário AlCuFe, o qual vem sendo bastante estudado devido ao custo relativamente baixo, não toxicidade e reciclabilidade dos elementos.

Atualmente, o direcionamento das pesquisas na área de quasicristais encontra-se na busca de técnicas de produção em larga escala, de novas ligas com maior estabilidade em altas temperaturas e em novas formas de aplicação. A adição de elementos aos sistemas já encontrados também tem sido um alvo nas pesquisas de ligas quasicristalinas. Como exemplo, temos a adição de elementos como Boro, Berílio e Silício no sistema ternário Al-Cu-Fe que servem como estabilizadores da fase quasicristalina nessas ligas (Dubois, 2005).

Um dos grandes desafios para produção de ligas quasicristalinas é sua alta sensibilidade à composição química, de forma que qualquer mínima alteração na estequiometria dos elementos constituintes do sistema, poderá afetar significativamente às propriedades da liga final. Elementos como o Nióbio, onde o Brasil detém maior produção mundial, segundo o Serviço Geológico Americano (USGS) e, o Manganês, o qual está presente na composição de ligas recicladas de alumínio (Melwyn et al., 2023; Verran et al., 2005), são exemplos de elementos pouco estudados no efeito de formação da fase quasicristalina.

A reserva brasileira de nióbio é de 16 milhões de toneladas, de acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (AMB, 2023). A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) está aumentando os investimentos no Nióbio com uma estratégia de negócio orientada para o fomento de novas aplicações desse metal no mercado global e

reforçar seus investimentos em tecnologia e desenvolvimento de processos e produtos, com objetivo de aumentar a inserção de Nióbio em segmentos relevantes como construção, infraestrutura e mobilidade. A abundância desse metal no Brasil e sua vasta condições de aplicações são motivações para estudar a obtenção de ligas quasicristalinas com esse elemento, como é o caso de dois novos sistemas de ligas propostos neste trabalho.

Outro elemento de interesse neste trabalho, é o Manganês. Este elemento está presente em latinhas de alumínio recicladas. A reciclagem de latas de bebidas no Brasil é um setor que vem em expansão nos últimos anos e logo, é despertado o interesse de cientistas e pesquisadores nesse produto e suas diversas propriedades e, consequentemente suas aplicações. Em um dos focos deste trabalho está o uso desse material como base para produção de ligas quasicristalinas. No entanto, é importante lembrar que o uso de material reciclado para produção dessas ligas é um grande desafio devido à sensibilidade da composição química que mantém a estabilidade do quasicristal. O alumínio reciclado possui diversas impurezas e entre os presentes em maior quantidade está o elemento Manganês, em torno de 1 a 1,5 % (Verran et al., 2005) da composição do reciclado. Há poucos estudos em relação a presença do Manganês em ligas quasicristalinas e pensando em uma produção onde pode ser usado alumínio reciclado para obtenção dessas ligas, é de suma importância o conhecimento da influência desse elemento na formação da fase quasicristalina,

2 OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade de obtenção da fase quasicristalina pela adição de Nióbio em substituição total ao Cromo nas ligas quasicristalinas AlMnSiCr e AlCrCuFe e da adição de Manganês em substituição parcial ao alumínio na liga quasicristalina do sistema AlCuFe, obtidas por fundição convencional e tratadas termicamente por solidificação rápida via *meltspinning*.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir ligas estequiométricas com fases quasicristalinas de $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{60,7}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ através da fusão convencional, a partir dos elementos constituintes puros;
- Caracterizar as ligas brutas de fusão e após solidificação rápida (*meltspinning*);
- Verificar a viabilidade do processo *meltspinning* na fabricação das ligas do estudo;
- Identificar a formação da fase quasicristalina nas ligas e analisar sua microestrutura;
- Analisar estabilidade térmica das fases formadas nos sistemas propostos.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 O alumínio e suas ligas

O alumínio é um dos metais de engenharia mais leves e sua versatilidade o torna o metal mais utilizado depois do aço. Através da liga com outros elementos, vários tipos de ligas de alumínio com diferentes propriedades foram desenvolvidos e então empregados na prática (Wan et al., 2023). As ligas de alumínio são leves e de fácil processamento, são recicláveis e são de custo relativamente baixo. Devido sua alta resistência específica são muito utilizadas nas indústrias aeronáutica e aeroespacial (Wang et al., 2024). De fato, existe uma variedade de ligas de alumínio compostas de diferentes elementos de liga obtidas por vários métodos de processamento e tratáveis termicamente com resistência à altas temperaturas, boa tenacidade e capacidade de trabalho, excelente resistência à corrosão e outras propriedades desejáveis para as mais variadas aplicações.

O alumínio não é encontrado como elemento puro na crosta terrestre. A produção do alumínio ocorre a partir do minério bauxita e envolve dois processos distintos, em uma primeira etapa é produzida a alumina, e na etapa seguinte, o alumínio é extraído eletroliticamente desta alumina. Quatro toneladas de bauxita são necessárias na fundição primária para gerar duas toneladas de alumina, para então produzir uma tonelada de alumínio (Srivastava & Meshram, 2023). O fator mais crítico desse processo de obtenção, é o elevado consumo de energia elétrica e as emissões de gases de efeito estufa geradas no processo. A indústria de produção de alumínio primário foi responsável por cerca de 3% das emissões industriais diretas de CO₂ do mundo em 2021 (Ingarao et al., 2023). Além disso, estima-se que em 2019 cerca de 32 milhões de toneladas de resíduos de alumínio não foram reciclados e, em vez disso, foram parar em aterros sanitários ou receberam outro tratamento (Lostado-Lorza et al., 2023). Essa quantidade de alumínio não reciclado vem motivando as pesquisas da autora que vos escreve, pois assim, levanta-se a possibilidade de reaproveitar o alumínio reciclado como opção na produção de ligas metálicas de base alumínio, a fim de reduzir a geração de resíduos da produção desse metal, o consumo de matéria-prima e de energia, além de mitigar os efeitos ambientais.

A reciclagem de alumínio a partir da sucata requer consideravelmente menor consumo de energia do que a produção primária de alumínio a partir do minério bruto, resultando em vantagens ambientais, sociais e econômicas significativas. Em comparação com outros materiais de alto volume, a produção de alumínio tem uma das maiores diferenças energéticas entre produção primária e secundária. Um estudo publicado recentemente, mostrou que o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa da produção de alumínio secundário é de apenas 6,37% e 4,45% da produção primária, respectivamente (Melwyn et al., 2023; Peng et al., 2019). Com economia energética e de custos em mente, muitas indústrias agora têm metas de aumento do uso de materiais secundários. No entanto, o acúmulo de impurezas nesses materiais reciclados gera uma barreira composicional significativa e de longo prazo para esses objetivos. No caso do alumínio, a lista de impurezas é grande, incluindo, entre outros, Si, Mg, Ni, Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, V e Mn. Porém, existem diversas opções disponíveis para reverter o impacto negativo causado pelo acúmulo de elementos indesejáveis, cada opção com um balanço entre custo e melhoria no potencial de utilização da sucata (Gaustad et al., 2012).

A reciclagem de latas de bebidas é um setor em plena expansão no Brasil. A associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio (ABRALATAS) tem ampliado de modo expressivo o seu quadro associativo nos últimos anos. No segundo semestre do ano de 2022, cinco importantes empresas da cadeia produtiva da latinha se uniram à associação, o que possibilita que esse setor alcance mais força e produtividade. Segundo a Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio (ABRALATAS) (2022), o Brasil reciclou quase 99% das latas consumidas em 2021, mantendo o país no ranking dos países que mais reciclam esse tipo de embalagem no mundo. O uso promissor e crescente do alumínio reciclado atrai a atenção de pesquisadores e cientistas para estudar esse tipo de material para a produção de ligas metálicas à base de alumínio, incluindo ligas quasicristalinas, que são o foco deste projeto. Porém, a utilização de alumínio reciclado para a produção dessas ligas é um grande desafio devido à sensibilidade da composição química que mantém a estabilidade do quasicristal. A presença alguns elementos podem dificultar ou facilitar a formação da fase quasicristalina. Por exemplo, o Manganês é um elemento comumente presente em maior quantidade nessas reciclagens, em torno de 1 a 1,5% (Melwyn et al., 2023; Verran et al., 2005). Portanto, é de vital importância estar ciente da existência deste elemento, no alumínio reciclado, e verificar a sua influência na formação e estabilização da fase quasicristalina. Assim como, a adição de outros elementos, por exemplo, o Nióbio, abundante no território nacional, a fim de verificar também essa formação e estabilidade. Essas são algumas das ações propostas, mas pouco estudadas na obtenção de sistemas quasicristalinos.

4.2 Os quasicristais e suas ligas

Desde sua descoberta, em 1982 pelo pesquisador israelense D. Shechtman, os quasicristais permanecem atraindo bastante atenção da comunidade científica e sendo um campo inesgotável de pesquisas na área de ciência e engenharia de materiais. Essa atração advém principalmente das suas propriedades físicas e químicas únicas, pois embora sejam constituídos em sua grande maioria por elementos metálicos, sua combinação de propriedades é inesperada quando comparada a materiais metálicos cristalinos comuns. De fato, essas propriedades tornam esses materiais bastante promissores para aplicações nas mais variadas áreas, como armazenamento de hidrogênio, catálise, dispositivos magnéticos, revestimentos de superfície e barreiras térmicas (Zhu et al., 2020).

Usualmente, os materiais metálicos cristalinos apresentam um arranjo de átomos regular e periódico. Essa regularidade de repetição de átomos, ou grupo de átomos, é considerada fundamental para caracterização e classificação desses materiais. A periodicidade dos cristais abrange um conjunto de regras, incluindo, por exemplo, as simetrias rotacionais permitidas. Apenas as simetrias rotacionais conhecidas usualmente como 2, 3, 4 e 6 são possíveis e podem descrever o empilhamento de átomos nos materiais cristalinos. Em materiais quasicristalinos, o arranjo de átomos com periodicidade de repetição existe em conjunto com simetrias rotacionais proibidas para cristais por definição, 5, 8, 10, 12. Com essas simetrias rotacionais, os quasicristais são compostos de unidades estruturais icosaédricas, octogonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente (Huttunen-Saarivirta, 2004; K. Lee et al., 2021; Yadav et al., 2010). De

fato, a descoberta dessas simetrias proibidas para cristais abriu as portas para novos desafios, tanto na compreensão da estrutura dos materiais sólidos quanto no paradigma do que essa complexidade estrutural poderia refletir nas propriedades desses materiais.

Também é devido a essas simetrias características que é impossível para os quasicristais preencher o espaço com apenas uma operação translacional de unidade de repetição, é necessário duas ou mais células unitárias com ângulos diferentes para preenchimento do espaço (Takahashi et al., 2020). Enquanto os cristais apresentam planos de átomos arranjados periodicamente, os quasicristais tem seus planos organizados aperiódicamente ou quasiperiodicamente. Os quasicristais icosaédricos apresentam quasiperiodicidade nas três dimensões. Enquanto os quasicristais octogonais, decagonais e dodecagonais são quasiperiódicos em duas direções e periódicos em uma direção (Huttunen-Saarivirta, 2004).

No estudo de Shechtman et al. (1984) de ligas de Al-Mn preparadas por solidificação rápida, os padrões de difração de elétrons (SAED) apresentaram simetrias de ordens 5, 3 e 2, como mostra a Figura 1 - (a), (b) e (c). Os três tipos de simetrias e os ângulos entre esses padrões SAED correspondem às simetrias icosaédricas, como apresentado na Figura 1- (d) e (e). Esses padrões SAED apresentados na Figura 4.1 correspondem às simetrias icosaédricas, as quais são denominados quasicristais tridimensionais (3D). A distribuição aperiódica de pontos de difração no padrão de ordem 5 reflete o arranjo atômico ordenado, mas aperiódico, em quasicristais icosaédricos. Para os cristais convencionais, onde os átomos estão dispostos periodicamente, as manchas nos padrões SAED são periódicos, enquanto para os materiais amorfos, onde os átomos estão desordenados, não há pontos discretos, mas anéis de halo estão presentes nos padrões SAED (R. Li et al., 2016).

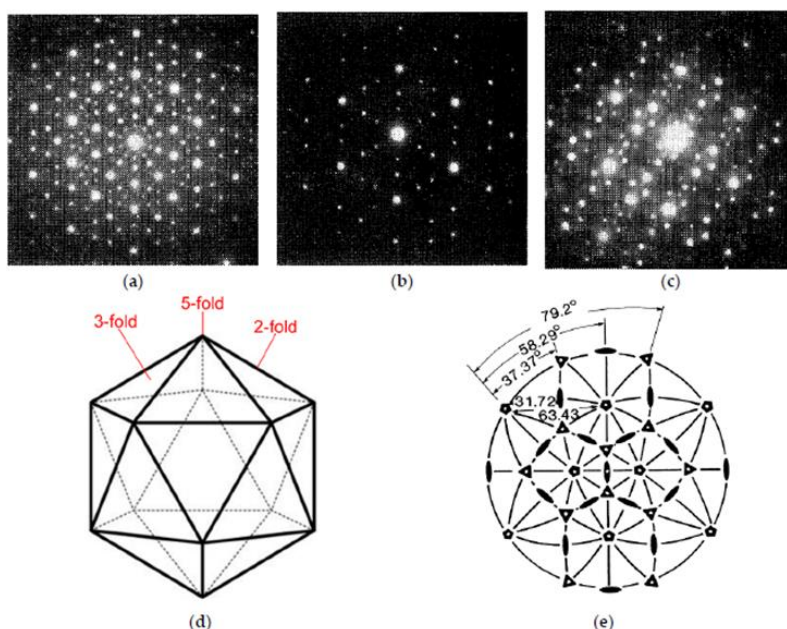


Figura 4.1 – Estrutura Icosaedral: Padrões SAED obtidos ao longo de (a) eixo de simetria de 5; (b) eixo de simetria 3 e (c) eixo de simetria dupla; (d) três tipos de eixos de simetria na célula de estrutura icosaédrica; (e) projeção estereográfica dos elementos de simetria do grupo icosaédrico (R. Li et al., 2016).

A maioria dos quasicríticos bidimensionais (2D) encontrados até hoje são de fases decagonais com eixo de simetria de ordem 10 e dois tipos de eixo de simetria de ordem 2, como apresentado na Figura 4.2 - (a). Os dois eixos de ordem 2 são perpendiculares com eixo de ordem 10 e o ângulo formado pelos dois eixos de ordem 2 é de 18° . Ao longo do eixo de ordem 10, planos de átomos quasiperiódicos são empilhados periodicamente. Os pontos de difração são arranjados periodicamente em uma direção e quasiperiódicamente na direção perpendicular (R. Li et al., 2016).

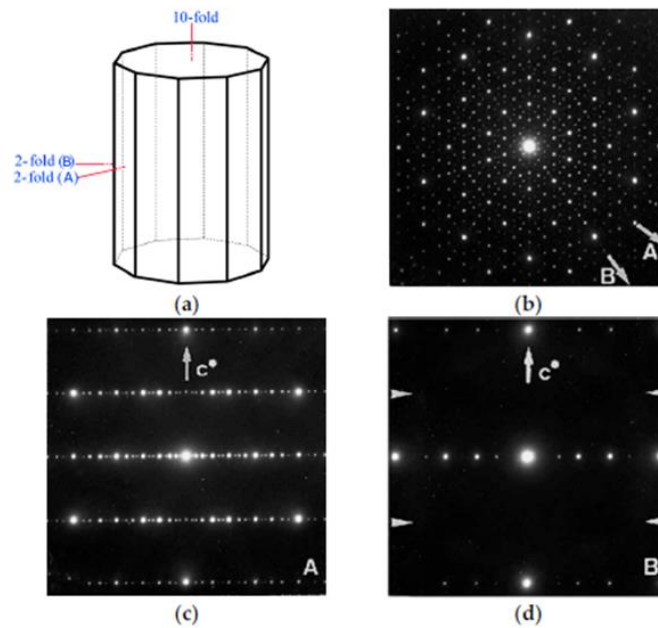


Figura 4.2 – Estrutura decagonal: (a) esquema de estrutura decagonal; Padrões SAED: (b) eixo de simetria de ordem 10, (c) eixo de simetria de ordem 2 A e (d) eixo de simetria de ordem 2 B da liga $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Rh}_{10}$ (R. Li et al., 2016).

Atualmente, os quasicristais já foram confirmados e relatados em mais de cem sistemas de ligas diferentes com base em Al, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Ta, Ti, V, Zn, Zr e outros metais (Zhu et al., 2020).

As fases quasicristalinas apresentam-se de duas formas, as fases termodinamicamente estáveis e as termodinamicamente metaestáveis. As fases metaestáveis não podem ser previstas por diagrama de fases e quando aquecidas transformam-se em fases cristalinas. Entre os sistemas metaestáveis relatados até o momento, encontram-se o sistema Al-Mn (Shechtman et al., 1984), Al-Co e Al-Ni (B. Grushko & Holland-Moritz, 1997; Wen et al., 1994), Al-Fe-Cr (Galano et al., 2009; R. T. Li et al., 2016), Al-Fe-Cr-Ti (Pedrazzini et al., 2016) e Al-Mn-Cr-Si/Al-Cr-Si (Srivastava & Ranganathan, 1996). Enquanto as fases estáveis são previstas em diagramas de equilíbrio e são relatadas em vários sistemas, os quais são na sua grande maioria de base alumínio. Entre esses sistemas está o mais conhecido e estudado desde a descoberta dos quasicristais, o sistema Al-Cu-Fe (Divakar et al., 1997) e também os sistemas Al-Cu-Fe-Cr (Sordelet et al., 2000; Zhou et al., 2006), Al-Co-Ni e Al-Cu-Co (Chen et al., 2021), e Al-Pd-Mn (Benjamin Grushko & Velikanova, 2007).

Em geral, as ligas quasicristalinas apresentam uma faixa composicional bastante estreita e com composição próxima de algumas fases cristalinas periódicas. Essas fases cristalinas não possuem apenas composição bastante semelhantes, mas também estruturas similares à do verdadeiro quasicristal. E por esses motivos, são denominadas fases “aproximadas”. Essas fases geralmente se formam com células unitárias de baixa simetria, como ortorrômbica e monoclínica, além de apresentarem retículos cristalinos com grande número de átomos (Dubois, 2005; Wolf et al., 2018). Dessa maneira, qualquer fuga de composição que ocorra nas ligas quasicristalinas, podem desencadear na transformação dessa fase em fases “aproximadas”.

Devido a sua estrutura peculiar, os quasicristais exibem uma série de propriedades únicas, como baixa condutividade térmica com coeficiente térmico positivo, baixo coeficiente de atrito, baixa adesão, excelente resistência a corrosão e oxidação. A deficiência desses materiais geralmente se manifesta como elevada fragilidade em temperatura ambiente, tornando inviável sua aplicação em materiais estruturais. No entanto, a combinação das suas propriedades físicas e químicas os tornam materiais potenciais para aplicações de revestimento de superfícies (Zhou et al., 2006) e como reforço em matrizes dúcteis (Fan & Inoue, 2001; J. L. Lu et al., 2020; Wolf et al., 2017).

4.3 Formação da fase quasicristalina nos sistemas AlMnCrSi / AlCuFeCr / AlCuFeMn

4.3.1 AlMnCrSi

A liga quasicristalina do sistema AlMnCrSi foi pouco estudada ao longo dos anos, de fato, os trabalhos que chegaram a ser publicados e disponíveis para consulta são bem escassos. A seguir, uma breve síntese de dois trabalhos encontrados sobre esse sistema.

Yamane et al. (1988) reporta em seu trabalho a ocorrência da fase quasicristalina icosaedra na liga $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_5\text{Si}_8$. O difratograma da Figura 4.3 mostra a presença da fase quasicristalina e de uma fase secundária cristalina $\beta\text{-AlMnSi}$.

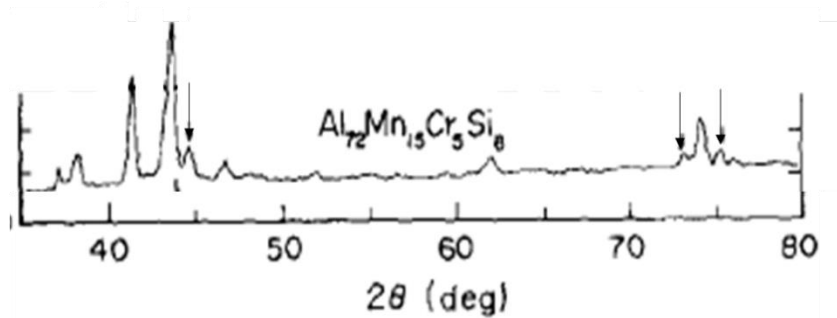


Figura 4.3 – Difratograma da liga quasicristalina $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_5\text{Si}_8$. Os picos menores indicados pelas setas representam uma segunda fase cristalina, a $\beta\text{-AlMnSi}$ (Yamane et al., 1988).

Srivastava & Ranganathan (1996) estudou a liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}$ solidificada rapidamente por *meltspinning*. Pode-se observar a formação de pentágonos na micrografia da Figura 4.4 - (a), característica de uma das etapas de formação da fase icosaédrica quasicristalina. O estudo por MET revelou a presença de um agregado de cristais cúbicos e a fase icosaédrica quasicristalina. Os padrões de difração de elétrons mostraram a simetria icosaédrica. Os padrões de difração de elétrons registrados ao longo das simetrias de ordem 5, 3 e 2 dos agregados estão apresentados na Figura 4.4 - (b), (c) e (d), respectivamente.

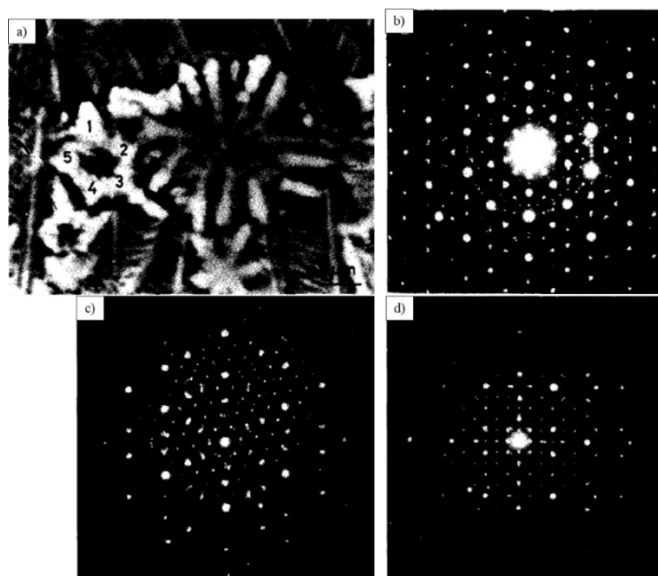


Figura 4.4 – Micrografias da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}$ mostrando: a) crescimento radial de dendritas a partir de um centro e dendritas formando um pentágono; b), c) e d) padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais de ordem 5, 3 e 2 respectivamente (Srivastava & Ranganathan, 1996).

Os resultados apresentados pelos autores na análise térmica podem ser visualizados na Figura 4.5. Um pico exotérmico é observado em aproximadamente 670K, mostrando a transformação da fase icosaedra para uma fase ordenada b.c.c. $\alpha\text{-AlMnSi}(\text{Cr})$, equivalente a fase metaestável $\alpha\text{-AlMnSi}$.

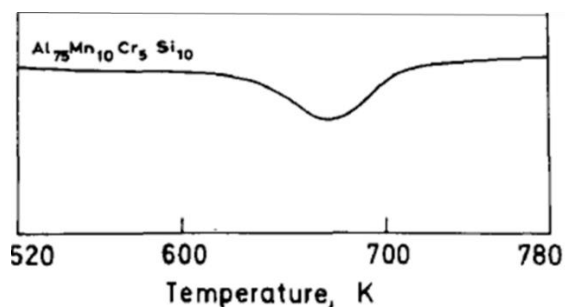


Figura 4.5 – DSC da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}$ mostrando um pico exotérmico da transformação da fase icosaédrica em uma fase cristalina cúbica (Srivastava & Ranganathan, 1996).

4.3.2 AlCuFeCr

O sistema quasicristalino AlCuFe foi bastante estudado e gerou inúmeros dados relevantes sobre sua microestrutura e propriedades. Esse sistema é sensível à adição de outros elementos, assim como à variação nos métodos de processamento. Essa sensibilidade produz uma ampla rede de substituições que podem ser realizadas no intuito de melhorar algumas propriedades desse sistema para satisfazer determinadas aplicações. Uma das substituições que vem sendo estudada é a adição de Cromo no sistema AlCuFe. A seguir, é apresentado alguns dados relevantes para ligas AlCuFeCr coletados em periódicos disponíveis na literatura.

De acordo com Dong & Dubois (1991) a liga com composição $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ apresenta as fases quasicristalinas icosaedral (i-fase) e decagonal (d-fase). As amostras brutas de fusão mostram principalmente a presença da fase quasicristalina icosaedral e decagonal, sendo a última em quantidade maior. Os padrões de difração de elétrons apresentados pelos autores em seus resultados mostram que as fases ‘i’ e ‘d’ são bastante imperfeitas. Ambas as fases, icosaedral e decagonal, estão em um estado de transição para ordenação periódica e pode-se esperar sua decomposição após suficiente tratamento térmico. Em comparação com a liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, que forma uma fase icosaedral perfeita e estável com morfologia dodecaédrica, a adição de cromo em substituição ao ferro desestabiliza a fase icosaédrica e promove a formação da fase decagonal. Portanto, pode-se atribuir que a microestrutura da liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ é sensível às adições de cromo. O difratograma da Figura 4.6 foi apresentado por Dong & Dubois (1991) como o padrão de difração da fase decagonal pura (d-fase) para as amostras tratadas termicamente. No entanto, as análises de microscopia eletrônica de transmissão identificaram outra fase cristalina, denominada O-fase. Essa fase cristalina é uma boa aproximação da fase quasicristalina decagonal, que de fato o drx não teve sensibilidade suficiente para identificar em seu trabalho.

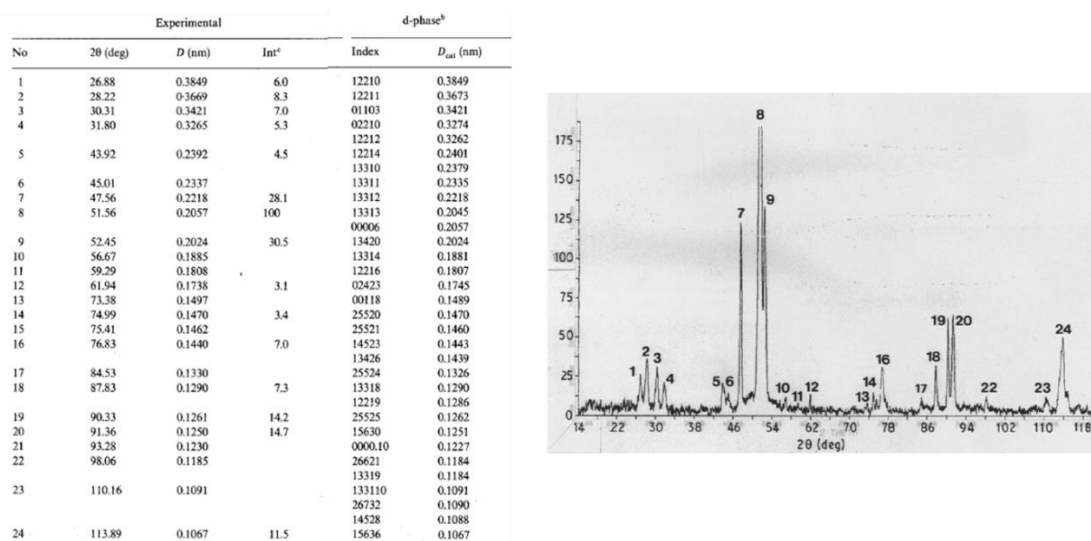


Figura 4.6 – Difratograma e indexações dos picos das amostras da liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ tratada termicamente, usando a notação da ‘fase d’ (Dong & Dubois, 1991).

Sordelet et al. (2000) estudou pós atomizados de uma liga com composição nominal $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$ apresentados na forma de revestimento por aspersão térmica. Nessa liga encontra-se presentes a fase icosaédrica quasicristalina junto com uma segunda fase decagonal quasicristalina ou sua fase cristalina aproximada. Essas fases mostraram evidências de imperfeição estrutural levando ao entendimento de estarem em estado altamente transicional. O padrão de difração da liga, mostrado na Figura 7 - (a), mostra que a liga é composta principalmente da fase icosaédrica (fase-i). O alargamento do pico mais intenso, em torno de 40° , sugere quer a fase decagonal (fase-d) ou sua fase cristalina aproximada também está presente na liga. Apesar do padrão de difração obtido por DRX ter mostrado que a liga é composta basicamente pela fase-i, a caracterização realizada por MET indica que a fase decagonal aparece frequentemente junto com a fase icosaédrica. A figura 4.7 - (b) mostra uma imagem de campo brilhante, obtida pela análise de MET, contendo um grão típico da fase-d e seu correspondente padrão de difração de elétrons. No trabalho, não foi apresentado a distinção entre a fase-d quasiperiódica e sua fase periódica aproximada. O padrão de difração da fase-d mostra um desvio em relação ao espaçamento translacional convencional, o que implica que a fase está em um estado de transição, o que é de se esperar, devido a presença do Cromo na liga AlCuFe.

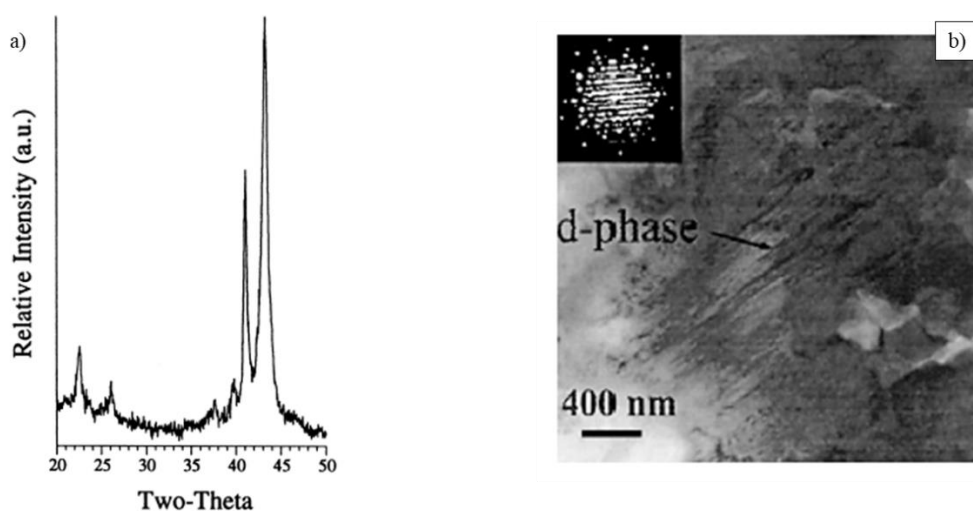


Figura 4.7 – Revestimento com composição nominal $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$. a) Padrão de difração obtida por DRX; b) Imagem de campo claro obtida por MET e seu correspondente padrão de difração de elétrons de um grão típico da fase decagonal (Sordelet et al., 2000).

Segundo Zhou et al. (2006) a liga de composição nominal $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$ é formada por uma mistura de fase quasicristalina e fases cristalinas. Normalmente, tratamentos térmicos são realizados para que a fase quasicristalina cresça em detrimento das fases cristalinas presentes nas ligas brutas de fusão. A Figura 4.8 mostra o padrão de difração obtido por Zhou et al. (2006) do revestimento quasicristalino AlCuFeCr após tratamento térmico. No difratograma, é possível observar a presença principalmente da fase decagonal e em menor quantidade picos correspondentes à uma fase cúbica.

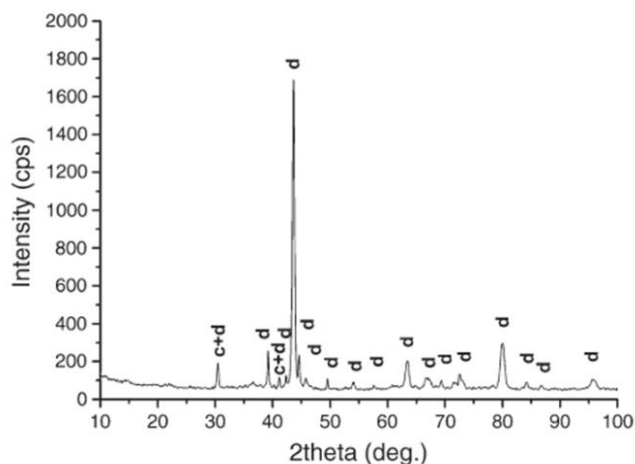


Figura 4.8 – Padrão de difração de raios X da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8.5}\text{Cr}_{10.5}$ após tratamento térmico a 950°C por 5h (Zhou et al., 2006).

Uma liga com composição $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9.7}\text{Fe}_{8.7}\text{Cr}_{10.6}$, obtida por atomização, foi investigada por Ngoc et al. (2008). Segundo o autor, a adição de Cr em ligas do sistema AlCuFe gera um aumento da formação da fase decagonal em detrimento da fase icosaédrica. No padrão de difração apresentado na Figura 4.9 - (a) pode-se observar a presença de duas fases, uma fase icosaédrica $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{13.5}\text{Fe}_{6.5}$ e uma fase cúbica AlCrCu_2 . Uma mudança estrutural para fase decagonal pode ser observada na liga AlCuFeCr após um tratamento térmico a 800°C [Figura 4.9 – (b)]. A transformação da fase icosaedral na fase decagonal pode ser verificada no padrão de difração de raios X in situ exibido na Figura 4.9 - (c), sendo a mudança estrutural observada a 600°C . De fato, pode-se observar diferenças notáveis na atividade das ligas de AlCuFeCr inicial e tratada termicamente devido a reatividade das mesmas, incluindo a modificação estrutural da fase icosaédrica para a fase decagonal.

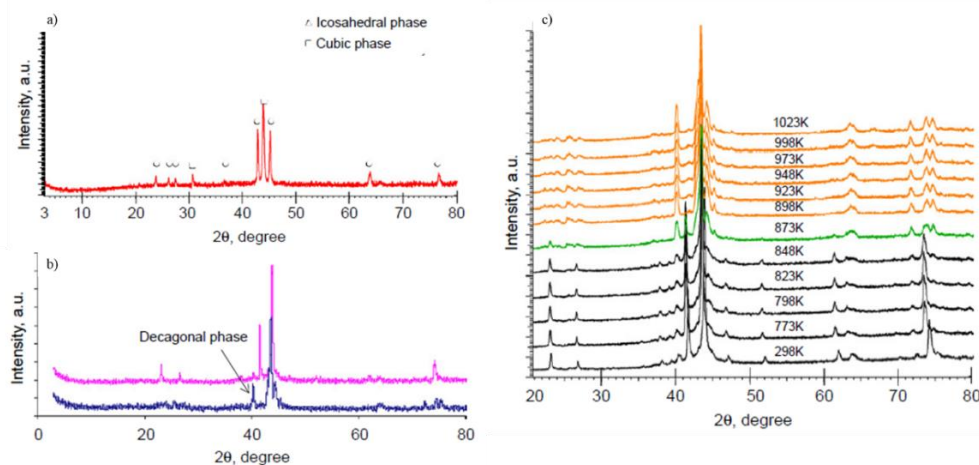


Figura 4.9 – Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9.7}\text{Fe}_{8.7}\text{Cr}_{10.6}$. a) Padrão de DRX da liga inicial; b) Padrão de DRX da liga inicial e após tratamento térmico; c) Padrão de DRX in situ sob fluxo de H_2 (Ngoc et al., 2008).

Os padrões de difração de elétrons da liga inicial confirmaram a presença da fase icosaédrica imperfeita e a deformação local em simetria decagonal na Figura 4.10- (a) e (b).

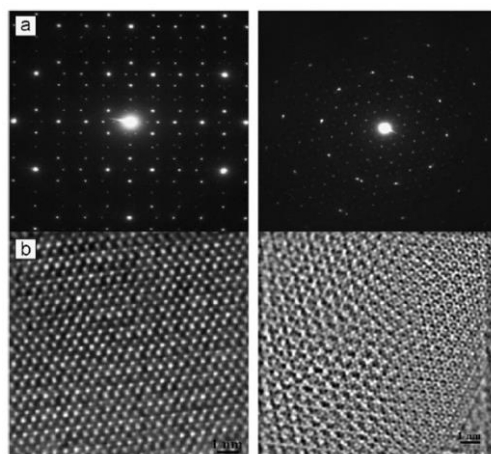


Figura 4.10 – Modificação estrutural da Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{9.7}\text{Fe}_{8.7}\text{Cr}_{10.6}$ caracterizada por difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução; liga inicial (esquerda) e liga tratada termicamente (direita) (Ngoc et al., 2008).

Na Figura 4.11 está apresentado o padrão de DRX e de elétrons para o revestimento da liga com composição nominal, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$, estudada por Moskalewicz et al. (2013). Como pode-se observar no difratograma da Figura 4.11 - (a), o revestimento é composto basicamente da fase decagonal d-AlCuFeCr e em menor quantidade relativa da fase cúbica primitiva cp-AlCuTi. Porém, a presença da fase intermetálica $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ ortorrômbica de base centrada não é excluída. Os resultados da análise do padrão de difração de elétrons confirmaram que o revestimento é formado principalmente por uma estrutura quasicristalina que consiste na fase d-AlCuFeCr. O padrão de difração de elétrons da fase decagonal pode ser observada na Figura 4.11 - (b). Ainda segundo Moskalewicz et al., (2013), a seguinte faixa de composição (em at. %): $\text{Al}_{69-71.5}\text{Cu}_{10-12}\text{Fe}_{8-9}\text{Cr}_{10-11}$ pode ser definida para a fase decagonal da liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

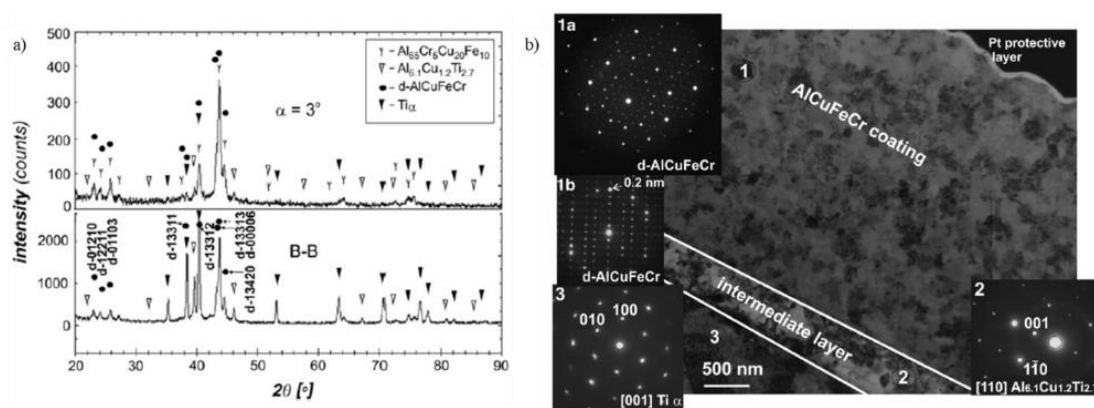


Figura 4.11 – Revestimento $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ na liga TIMETAL 834. a) Padrão de DRX para posição B-B e com ângulo de incidência de 3° , b) Microestrutura e padrão de difração de elétrons obtidas por MET (Moskalewicz et al., 2013).

4.3.3 AlCuFeMn

Como já mencionado anteriormente, alguns sistemas de ligas quasicristalinas sofrem influência da adição ou substituição parcial de elementos, o que possibilita aperfeiçoar determinadas propriedades do quasicristal. De fato, o sistema AlCuFe está dentro desse grupo.

O Mn, como elemento de adição nas ligas de alumínio cristalinas, é usado a fim de melhorar a resistência da liga, seja dissolvido na matriz ou envolvido na formação de precipitados finos, para fornecer fortalecimento da solução sólida e efeitos de fortalecimento da precipitação (J. Lu et al., 2021).

Conforme mencionado, o Manganês é um elemento presente no alumínio reciclado e, portanto, é necessário estar atento ao efeito deste elemento nas ligas quasicristalinas produzidas a partir destes materiais reciclados. A literatura é escassa quanto ao estudo da liga quasicristalina do sistema AlCuFe com adição do elemento Manganês, e consequentemente, há poucas informações sobre a microestrutura e transformação de fase desta liga. Porém, sabe-se que a fase icosaédrica do sistema AlCuFe é desestabilizada por adições de Mn promovendo a formação da fase quasicristalina decagonal (Yadav et al., 2010).

Por exemplo, no trabalho publicado por Yang et al.(1996), foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a presença de fase quasicristalina unidimensional na liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$.

Segundo Yadav et al. (2010), o Manganês tende a desestabilizar a fase icosaedral e promover a formação de uma fase quasicristalina unidimensional, denominada fase decagonal. Ele produziu uma liga com composição de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Mn}_8$ por fundição convencional em atmosfera controlada e, posteriormente processou a liga em moinho de alta energia. Os pós obtidos após 40 h de moagem foram ainda recozidos a 400, 500, 600 700, 800 e 900 °C em atmosfera ambiente em uma fixa de tempo de 10 a 60h. A Figura 4.12 mostra o difratograma para liga AlCuFeMn obtida pelo autor. A Figura 4.12 - (a) mostra o padrão de difração da fase quasicristalina unidimensional decagonal para liga fundida retirada diretamente do molde. A Figura. 4.12- (b) a (e) mostram os padrões de DRX das ligas moídas mecanicamente (10, 20, 40 e 60h), onde pode-se observar alargamento dos picos pertencentes à fase B2.

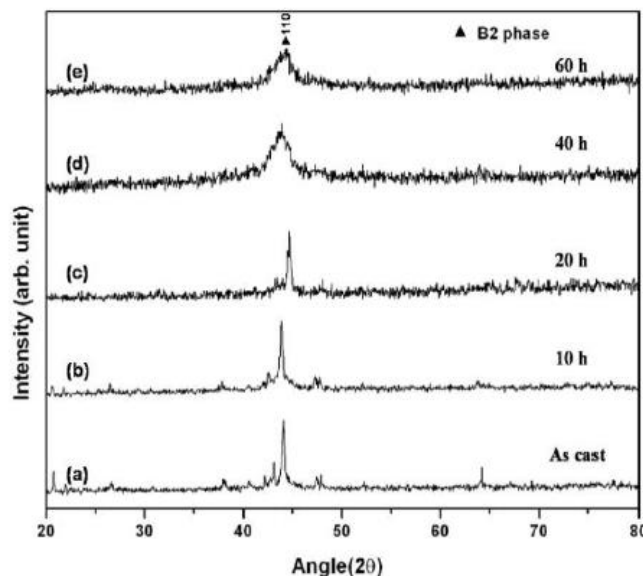


Figura 4.12 – Padrão DRX da liga fundida $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7\text{Mn}_8$ para diferentes tempos de moagem (Yadav et al., 2010).

4.4 A regra de Hume-Rothery para ligas metálicas

A regra de Hume-Rothery para ligas cristalinas já vem sendo discutida por décadas e, se deu início através da observação, de que certas estruturas de ligas, apresentam uma razão elétron/átomo (e/a) definida. Baseado em investigações de ligas de cobre e prata em 1939, Hume-Rothery e seus colegas deduziram uma série de regras, mostrando quais fatores favorecem a formação de fases, dentro de certas faixas de concentração de ligas binárias AB, sendo:

- (1) Se o tamanho atômico do átomo B diferir em mais de 15% do átomo A, a estrutura é instável mesmo em baixa concentração de B. O fator de tamanho atômico é definido como

$$\delta = r_A - r_b / r_A$$

onde r_A e r_b são os raios atômicos de A e B, respectivamente.

- (2) Se B é significativamente mais eletronegativo que A, isto é, se em um composto AB, B atrai elétrons mais fortemente do que A, então compostos químicos característicos A_xB_y são formados, em que as ligações têm algum caráter iônico. Embora seja difícil quantificar a eletronegatividade de um átomo, basicamente, quanto maior a diferença de eletronegatividade entre dois elementos, mais forte é a tendência para formar compostos.
- (3) Estruturas definidas de compostos surgem preferencialmente em faixas características da concentração de elétrons de valência (e/a). Esta quantidade

indica o número de todos os elétrons de valência na liga por número de átomos, ou seja,

$$e/a = Z_A(1 - c_B) + Z_B c_B$$

A formação de uma fase Hume-Rothery com um valor definido de (e/a) foi explicado em termos de banda teoria de Jones, isto é, a interação da esfera de Fermi e a zona de Brillouin. Jones descreve uma densidade de estados de elétrons em função de suas energias. Para metais monovalentes como Cu, Ag e Au, a primeira zona de Brillouin tem apenas metade do seu volume ocupado por elétrons. Através da formação de ligas, outros elétrons são adicionados para preencher essas zonas. Quando o limite da zona de Brillouin toca a esfera de Fermi, a estrutura correspondente à zona será estabilizada. Como resultado, um pseudo-gap de energia ao redor do nível de Fermi surgirá. Esta é a condição Hume-Rothery, isto é, $K_P = 2k_F$, onde K_P é o diâmetro da zona de Brillouin e k_F é o raio da esfera de Fermi (Mizutani et al., 2004).

Logo após a descoberta dos quasicristais, foi rapidamente proposto que eles são uma nova categoria de ligas Hume-Rothery. Apesar da aperiocidade dos quasicristais, as regras de Hume-Rothery podem ser aplicadas à essas fases. De fato, a quasiperiodicidade das fases quasicristalinas tem picos de Bragg bem definidos, de modo que os planos de Bragg, que correspondem a uma forte amplitude do potencial V_K , são bem definidos. Como as fases cristalinas, a partir dos padrões de difração experimentais pode se construir uma ‘pseudo-Brillouin zone’ (ou ‘quasi-Brillouin zone’) (Laissardière et al., 2005). Assim, um valor de K_P pode ser estimado a partir do padrão de difração e k_F pode ser deduzida a partir da teoria dos elétrons livres, onde é gerada a relação $2k_F = (3\pi^2(N/V))^{1/3}$, onde a relação N/V é o número de elétrons por unidade de volume. A figura 4.13 mostra a relação de K_P e k_F para 3 grupos de quasicristais estáveis. A condição é eficaz para o grupo AL-TM, mas não para os grupos baseados em Zn e Cd (A. P. Tsai, 2004).

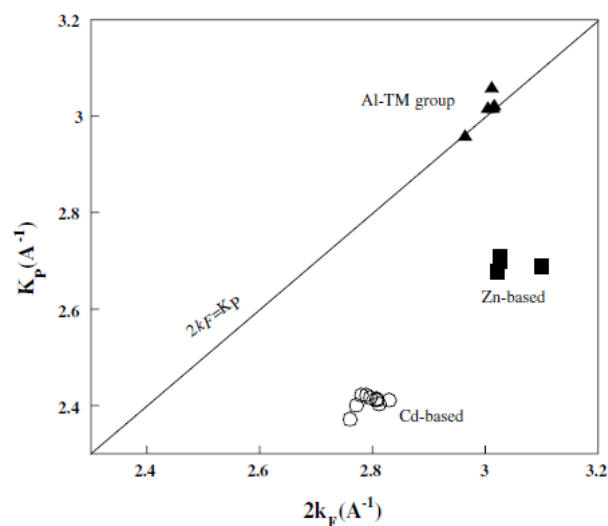


Figura 4.13- Relação de K_P e k_F para formação de ligas quasicristalinas estáveis (A. P. Tsai, 2004).

Uma grande variedade de ligas quasicristalinas termicamente estáveis, Al–Cu–TM (TM = Fe, Ru, Os) e Al–Pd–TM (TM = Mn, Re), foram descobertas com uma relação (e/a) cerca de 1,75 (Mizutani et al., 2004). Para o grupo Al–TM, as fases quasicristalinas são formadas em uma faixa de composição muito estreita com a relação (e/a) limitada entre 1,7 e 1,8. Por exemplo, a estequiometria da fase quasicristalina para o sistema Al–Cu–Fe é em torno de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, mas ligas feitas com estequiometria de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{13}$ contém uma fase quasicristalina e uma fase- β e, uma liga de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{11}$ contém uma fase quasicristalina e a fase- ω . Isso indica que a condição de (e/a) tem que ser absolutamente rigorosa, ou seja, fica evidente que a relação (e/a) é absolutamente dominante para a formação do quasicristal neste grupo (A. P. Tsai, 2004).

4.5 Efeito da substituição do Cromo pelo Nióbio

O Nióbio pertence ao grupo dos metais de alto ponto de fusão, é resistente à corrosão, tem boa ductilidade em temperatura ambiente, consiste na cor cinza, e adquire coloração azul quando exposto ao ar por um longo período de tempo. O nióbio é resistente à corrosão devido a formação de um filme de óxido em sua superfície e em temperatura ambiente não reage com o hidrogênio, ar, água, ou ácidos, exceto ácido fluorídrico e sua mistura com ácido nítrico. Esse metal é caracterizado por possuir apenas um isótopo estável, que tem a estrutura cristalina na forma de corpo centrado cúbico (CCC). A baixa densidade desse elemento, cerca de $8,57 \text{ g/cm}^3$, sendo um dos mais leves dos materiais refratários, é uma característica bastante importante no uso industrial. Além disso, tem uma relação resistência/peso mais elevada que metais como titânio, níquel, vanádio e zircônio (Alves & Dos Reis Coutinho, 2015).

O nióbio é um metal bastante versátil e pode ser utilizado em várias aplicações tecnológicas e de energia. Alcança elevado interesse como elemento de liga em aços inoxidáveis para uso em pontes, plataformas offshore, oleodutos, gasodutos e automóveis. Também é utilizado em superligas, que são frequentes para aplicações em altas temperaturas, como motores de aeronaves, conjuntos de foguetes e motores geradores de energia solar. A presença do Nióbio pode ainda ser encontrada em ímãs supercondutores para dispositivos de imagem médica e geração de energia nuclear. Nos últimos anos, as aplicações desse metal aumentaram constantemente em diversos segmentos como: aços microligados, superligas, filmes finos, implantes médicos, titânio e ligas de alumínio, ligas de cobre e supercondutores, capacitores cerâmicos e eletrolíticos, e outros (Alves & Dos Reis Coutinho, 2015; Grabis et al., 2012).

A grande atratividade do Nióbio reflete-se ao fato de que, mesmo presente em pequenas quantidades em superligas e aços, é possível a aquisição de elevada resistência ao calor e à corrosão, diminuição da densidade relativa, melhor condutividade, maior resistência mecânica e maleabilidade e boa biocompatibilidade. Segundo Bruziquesi et al. (2019), mais de 80% do nióbio produzido é usado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos. Cada vez mais é possível observar o aumento no uso de Nióbio em materiais avançados e de alta tecnologia. Podemos citar, por exemplo, as indústrias

automotivas que vem aumentando a implementação de aços de baixa liga e de moderada e elevada resistência com adição de Nióbio em veículos de passageiros modernos. Essa implementação torna possível a redução do peso total do veículo, o que resulta em uma eficiência do combustível e, conseqüentemente tem-se uma menor emissão de CO₂ (Ghatei Kalashami et al., 2017; McCaffrey et al., 2023).

O investimento na utilização do Nióbio, como mencionado nos dois parágrafos acima, é mais uma maneira de como podemos promover mais sustentabilidade e inovação para transformar a modo como lidamos com os problemas atuais de escassez de recursos enfrentados pelo planeta. A CBMM, empresa brasileira de desenvolvimento em tecnologia do Nióbio, segue planos de ampliação e desenvolvimento de novas aplicações para produtos de Nióbio e planeja investir R\$ 340 milhões em pesquisa e desenvolvimento em 2023. A companhia planeja através do desenvolvimento de novas aplicações nos setores de baterias e armazenamento de energia, nano materiais e eletroeletrônicos e apresenta ao mercado a aspiração de zerar as emissões de carbono em no complexo industrial em Araxá, Minas Gerais, até 2040.

Nas ligas quasicristalinas, o enfoque é dado em como o Nióbio afeta a estabilidade da fase icosaedral quasicristalina. Galano et al. (2004, 2009) adicionou Nióbio às ligas à base de Al-Fe-Cr para estabilizar a fase icosáedrica quasicristalina. O Nb foi adicionado em substituição parcial ao Fe e Cr, modificando a composição química do Al₉₃(Fe₃Cr₂)₇ para Al₉₃Fe₃Cr₂Nb₂. As ligas foram produzidas por *meltspining* e apresentaram microestrutura nanoquasicristalina composta por partículas nano-icosáedricas embebidas em uma matriz de α -alumínio. As partículas icosáedricas foram formadas pelos quatro elementos (Al, Fe, Cr, Nb), confirmando que o Nb é dissolvido na simetria icosáedrica.

A figura 4.14 mostra um icosaedro monoatômico, onde a distância interatômica entre dois átomos vizinhos na superfície é cerca de 5% maior que a distância entre os átomos da superfície e o átomo central. Portanto, o icosaedro não consiste em tetraedros regulares, mas ligeiramente distorcidos. Essa incompatibilidade de preenchimento global do espaço é chamada de *space frustration*. À medida que as camadas superiores do icosaedro são preenchidas, a lacuna de empacotamento aumenta continuamente. Enquanto a estrutura icosáedrica exibe a energia mais baixa em pequenos tamanhos de células unitárias, quando a célula atinge um tamanho crítico devido ao crescente *space frustration*, a estrutura icosáedrica torna-se desvantajosa em comparação com às estruturas cúbica de face centrada (FCF) e hexagonal compacta (HC), com o mesmo número de átomos.

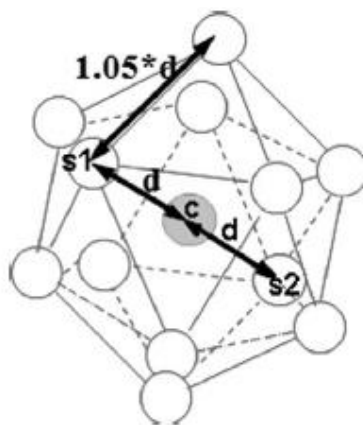


Figura 4.14 - Icosaedro monoatômico e seu *space frustration* (Audebert et al., 2014).

No caso de ligas com pequenas concentrações de elementos de liga com átomos de menores ou maiores tamanhos atômicos, o *space frustration* deve ser reduzido, de maneira que o tamanho crítico da célula unitária aumenta, levando por sua vez à estabilização das células icosaédricas. Considerando os átomos como esferas rígidas com raios atômicos definidos e os átomos s1, c e s2 na Figura 10 em uma liga de Al. Se o sítio central é ocupado por um átomo de Fe, a distância “d” seria reduzida em 5,94%, se ocupado por um átomo de Cr, a distância “d” reduziria 5,54%. E se ainda, os átomos alinhados fossem Nb/Fe/Al ou Nb/Cr/Al, a distância “d” reduziria em 5,42% e 5,07%, respectivamente. Todas as alternativas sugeridas acima reduzem o *space frustration* da célula icosaédrica na ordem: Al–Fe, Al–Cr, Al–Fe–Nb e Al–Cr–Nb. Assim, em uma liga Al-Fe-Cr-Nb que conta com três elementos o *space frustration* provavelmente poderia ser reduzido ainda mais, aumentando a estabilidade da estrutura icosaédrica, o que está de acordo com o que foi observado nos primeiros experimentos realizados pelo referido autor. Enfim, nos trabalhos realizados por Galano et al. (2004, 2009), ele observou que o Nb estabilizou as partículas icosaédricas em ligas à base de Al-Fe-Cr nanoquasicristalina, retardando a decomposição do icosaédrico em direção a temperaturas mais altas, o que contribui para manter a microestrutura refinada. Como consequência a liga retém uma alta resistência a temperaturas mais elevadas (Audebert et al., 2014).

Nos trabalhos realizados por Galano, pôde-se observar que o Nióbio adicionado na liga quasicristalina do sistema Al-Fe-Cr agiu de maneira similar quando comparado com a adição desse elemento nas ligas de alumínio cristalinas, isso no caso da mudança de granulação das ligas. De fato, nas ligas de alumínio cristalinas, o objetivo mais amplamente desejado quando se adiciona Nióbio é o refinamento de grão. Quando o nióbio é inserido ao alumínio, mesmo em pequenas concentrações, ocorre um refinamento significativo da estrutura dendrítica, que por sua vez, proporciona consequentemente aumento nas propriedades mecânicas da liga (Mattos et al., 2020). O elemento Nb reduz o subresfriamento estrutural operando o mecanismo de nucleação heterogênea para formar partículas finas codispersas na estrutura (Kilicaslan et al., 2021).

4.6 Processo de solidificação rápida por *meltspinning*

Nos últimos anos, os cientistas de materiais têm investido bastante esforço para desenvolver novos materiais, que sejam mais fortes, mais rígidos, mais dúcteis e mais leves do que os materiais convencionais. Para ter êxito nessa busca, esses novos materiais precisam apresentar baixo custo de processamento e propriedades únicas de alta resistência à tração, alta rigidez e baixa densidade. Uma das formas de poder chegar em resultados eficazes para aquisição desses materiais de elevada relação resistência/peso, é através do uso de técnicas de processamento através da solidificação rápida.

Os processamentos envolvendo a solidificação rápida de ligas metálicas apresentam vantagens distintas em relação a metalurgia de lingote convencional, isso levando em conta o elevado interesse tecnológico para produção de materiais de alto desempenho. De fato, o processamento por solidificação rápida pode produzir ligas metálicas com melhores propriedades físicas e mecânicas através da formação de estruturas com características distintas.

A solidificação rápida torna possível a obtenção de ligas metálicas com estruturas metaestáveis, tais como algumas ligas quasicristalinas. É também uma técnica de processamento que é particularmente atraente para ligas de alumínio, pois a solubilidade sólida dos elementos de liga é limitada nesse caso, e pode ser estendida por meio do processo de solidificação rápida (ÖZTÜRK et al., 2020).

O processo de solidificação rápida por *meltspinning* é um dos métodos mais comumente conhecidos dentre os vários desenvolvidos nas últimas décadas. É um processo de fiação que gera uma elevada e constante taxa de resfriamento e que proporciona a aquisição de resultados com menor tempo de processo. O método de *meltspinning* também minimiza a segregação da composição química observada nos métodos de fundição convencionais.

Na Figura 4.15 está apresentado um esboço do procedimento de solidificação rápida por *meltspinning*. No processo, o material fundido em atmosfera controlada, é ejetado por pressão através de um orifício de um cadinho de quartzo cilíndrico e atinge um volante de cobre em alta rotação. A solidificação ocorre de forma instantânea assim que acontece o contato da liga fundida com o volante, sendo o material final produzido na forma de fitas contínuas. A taxa de resfriamento durante a solidificação alcança aproximadamente 4×10^4 a 5×10^7 K/s, dependendo da velocidade de rotação do volante (Geng et al., 2020; Kilicaslan et al., 2021).

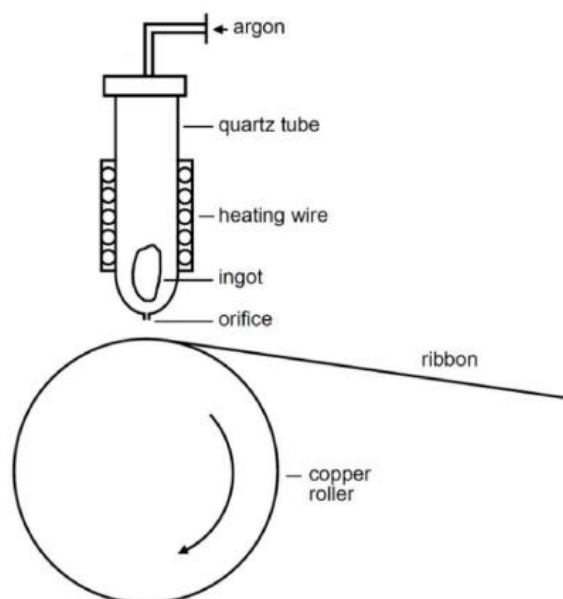


Figura 4.15 – Processo de solidificação rápida por *melt spinning* (Geng et al., 2020).

O processo por *melt spinning* pode modificar significativamente a estrutura do material, e conseqüentemente, algumas propriedades físicas, bem como a estabilidade térmica de estruturas de não-equilíbrio. Essas mudanças podem variar de acordo com alguns parâmetros do processo, como velocidade do volante, temperatura de fusão, espaço entre o cadinho e o volante, e a pressão de ejeção do metal fundido. Por sua vez, também foi estabelecido que as variações desses parâmetros mudam as dimensões geométricas e principalmente a espessura das fitas (Tkatch et al., 2002).

A primeira fase quasicristalina foi encontrada por D. Shechtman em uma liga Al-Mn fundida e solidificada rapidamente através da técnica de *melt spinning* (Shechtman et al., 1984). O processamento por esta técnica já foi utilizado para produzir diversas ligas quasicristalinas, como por exemplo, Mg-Zn-Y-Zr (Tang et al., 1993), Al-Mn-Fe (Stan et al., 2012), Al-Cu-Fe (Haberkern et al., 1993; Huttunen-Saarivirta & Vuorinen, 2005), Al-Cu-Fe-Ni e AlCuFeCr (Wolf et al., 2018).

Ligas quasicristalinas do sistema AlCuFe foram obtidas por meio de solidificação rápida através da técnica de *melt spinning*, com taxa de resfriamento de aproximadamente 7×10^4 °C/s por Huttunen-Saarivirta & Vuorinen (2005). As fitas obtidas apresentaram estruturas bifásicas e trifásicas, sendo a fase icosaédrica quasicristalina em maior quantidade, e em menor quantidade uma fase cúbica e uma fase monoclinica.

Stan et al. (2012), utilizou a técnica de *melt spinning* para produzir uma liga com composição nominal $\text{Al}_{91}\text{Mn}_7\text{Fe}_2$, com velocidade de rotação variando de 25, 30 e 36 m/s, mantendo a pressão de ejeção do fundido em 0,25 Mpa. As fitas obtidas no processo apresentaram espessura média de 30-50 μm . Como já é esperado nessa técnica de processamento, duas áreas típicas foram observadas nas regiões transversais das fitas, um lado apresentou microestrutura refinada, com pequenas partículas, próximas a região que tem contato com o volante de cobre, e áreas com partículas dendríticas maiores correspondendo à região da fita que ficou em contato com o ar durante o processo. As

microestruturas das fitas apresentaram duas fases, uma solução de alumínio com pequenas quantidades de Manganês e uma fase quasicristalina $\text{Al}_4(\text{Mn}, \text{Fe})$.

Wolf et al. (2018), produziu ligas Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) através da fundição convencional com posterior tratamento térmico pela técnica de *melt-spinning*. Quatro composições, $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$, $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$ e $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ foram solidificadas rapidamente com velocidade de rotação do volante de cobre de 30 m/s. Segundo os autores, as fitas apresentaram espessura de 20-25 μm , largura de 3 mm e comprimento de 10 mm. As fitas das ligas do sistema Al-Cu-Fe-Cr obtidas após o *melt-spinning* mostraram uma fase quasicristalina. No caso da liga com 3% de Cromo, foi detectado a presença de duas fases quasicristalinas, as fases icosaédrica e decagonal. Já na liga com 8% de Cromo foi possível observar apenas a fase quasicristalina decagonal. De fato, os resultados apresentados pelo autor mostram que as adições de Cr à liga ternária Al-Cu-Fe levam à formação de uma fase quasicristalina decagonal à custa da fase icosaédrica.

Além da obtenção das fases quasicristalinas serem influenciadas pelo processo de fabricação, sabe-se também que a adição de qualquer elemento de liga aos sistemas de ligas quasicristalinas pode alterar significativamente a microestrutura e transformação de fases das mesmas e, portanto, suas propriedades finais.

Dong & Dubois (1991), produziu ligas quasicristalinas AlCuFe com adição de Cromo (5 at. %) em substituição parcial ao Ferro através da solidificação rápida via *meltspinning*. Ele observou que a adição de Cromo na liga quasicristalina do sistema AlCuFe desestabilizou a fase quasicristalina icosaédrica e promoveu a formação de uma nova fase também quasicristalina, esta com simetria decagonal, a qual passou a se tornar dominante para maiores teores de Cr.

Wolf et al. (2018), produziu ligas quasicristalinas com composições de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_3$, $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_9$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$ e $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$ por *melt-spinning*. Os resultados apresentados indicaram que a fração de fase quasicristalina icosaédrica da liga Al-Cu-Fe cai significativamente com o aumento do teor de Níquel em detrimento da formação de uma fase cristalina cúbica. Já no caso do Cromo, as adições desse elemento à liga ternária Al-Cu-Fe levam à substituição da fase icosaédrica pela fase decagonal quasicristalina, o onde a última se torna a fase dominante em maiores teores de Cr.

Song et al. (2002) produziu ligas com composições nominais de $(\text{Al}_{62,2-x}\text{Be}_x)\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ ($x=0,1,3,5,7$) e $(\text{Al}_{97,5-x}\text{Be}_x)\text{Mn}_{2,5}$ ($x=0,7,5$) em porcentagem atômica por fundição por indução com atmosfera controlada, e posteriormente tratadas termicamente. Ele constatou que a substituição do Al pelo Be, nos dois sistemas de liga citadas acima, possibilitou uma melhoria na capacidade de formação do quasicristal.

Mei et al. (2008), prepararam por fusão a arco, em atmosfera controlada, ligas “mãe” com composições nominais $(\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x = 0, 3, 5$ at.%, nomeadas Nb0, Nb3 e Nb5, respectivamente). As ligas “mãe” foram então tratadas pelo método de *meltspinning* e fitas com cerca de 30 μm de espessura foram preparadas. A fase quasicristalina icosaédrica foi formada na liga vítrea Ti–Zr–Ni–Cu–Be com adição de Nb, o que se deve à diminuição de energia da formação de fase icosaédrica através da adição de Nb que substituiu alguns átomos de Ti na estrutura da fase icosaédrica. A adição

de Nb promoveu a formação de quasicristais; no entanto, a taxa de nucleação da fase icosaédrica aumentou, enquanto a taxa de crescimento de grão diminuiu com o aumento do teor de Nb. Com o aumento da quantidade de Nb, a estabilidade térmica contra a cristalização aumenta, enquanto a faixa de temperatura de estabilidade da fase icosaédrica diminuiu.

Lee et al. (2000), relataram em suas análises a influência da adição de silício na formação da fase quasicristalina icosaedral $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. As ligas foram obtidas por fundição convencional e posteriormente passaram pela técnica de solidificação rápida via *meltspinning*. A substituição do Al, Cu ou Fe em igual percentual por Si, em teores acima de 5%, causou uma diminuição gradativa da fração de fase icosaedral presente na liga. Pôde-se observar também que à medida que o teor de Si aumentou nas ligas Al-Cu-Fe, o nível de porosidade do lingote fundido diminuiu gradualmente, levando a uma ligeira melhoria da dureza.

Zhang et al. (2007), analisaram a influência do elemento Mn adicionado ao sistema Mg-Zn-Y, sob condições normais de fundição. Para a adição de Manganês de aproximadamente 2%, a liga quasicristalina do sistema Mg-Zn-Y i-fase teve sua morfologia modificada de forma de pétala para forma esférica. Além disso, pôde-se constatar que a dureza da liga diminuiu com o aumento do teor de Mn.

As ligas nanoquasicristalinas à base de Al-Fe-Cr produzidas por processos de solidificação rápida exibem alta resistência em temperaturas elevadas. No entanto, as partículas quasicristalinas nestes sistemas tornam-se instáveis em altas temperaturas, limitando as aplicações industriais (Galano et al., 2009). Foi observado que o uso de Nb ou Ta aumenta a estabilidade da fase quasicristalina Al-Fe-Cr retardando a transformação da microestrutura para temperaturas mais altas (Galano et al., 2004, 2009). Assim, essas ligas nanoquasicristalinas à base de Al tornaram-se promissoras como novo material de alta resistência para ser usado em temperaturas elevadas nas indústrias automotiva, aeronáutica e aeroespacial. Audebert et al. (2013), investigaram em seu trabalho ligas à base de Al-Fe-Cr-Nb produzidas por atomização. Pós de Al-Fe-Cr-Nb nanoquasicristalino atomizados a gás e barras extrudadas foram obtidas, e a microestrutura e propriedades mecânicas das barras foram caracterizadas. Uma grande fração das partículas quasicristalinas icosaédricas foi encontrada apenas para frações de tamanho de pó tipicamente menores do que 75 μm . Além disso, a resistência específica em níveis elevados temperatura dessas ligas foi altamente competitiva com as ligas de Ti comumente utilizadas, o que pode abrir um novo mercado para essas ligas pela substituição das ligas de Ti mais caras por essas ligas nanoquasicristalinas mais leves e mais baratas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo descrever as técnicas e métodos empregados neste trabalho para produção e caracterização das ligas $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$. Todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), Núcleo de Ensino e Pesquisas em Materiais Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima e Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, e Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Para o cumprimento das análises experimentais, elaboraram-se os procedimentos listados a seguir.

5.1 Obtenção das ligas $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$

5.1.1 Relação elétron /átomo

A relação elétron/átomo é extremamente dominante para formação da fase quasicristalina, portanto, foi necessário analisar primeiramente essa relação para as ligas propostas a fim de avaliar a capacidade da formação da fase quasicristalina nessas fases.

Para obtenção da relação elétron/átomo foi utilizado os dados da tabela (Figura 5.1) de eletronegatividade da escala de Allen (Mizutani & Sato, 2017). Foi então gerada a Tabela 5.1 da razão e/a para as ligas referenciadas e propostas nesse trabalho. A pequena variação sugere que existe a possibilidade de substituição, tornando-se viável o estudo e obtenção das ligas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.300																	He 4.160
2	Li 0.912	Be 1.676											B 2.051	C 2.544	N 3.066	O 3.610	F 4.193	Ne 4.789
3	Na 0.869	Mg 1.293											Al 1.613	Si 1.916	P 2.253	S 2.589	Cl 2.869	Ar 3.242
4	K 0.734	Ca 1.034	Sc 1.19	Ti 1.38	V 1.53	Cr 1.65	Mn 1.75	Fe 1.80	Co 1.84	Ni 1.88	Cu 1.85	Zn 1.59	Ga 1.756	Ge 1.994	As 2.211	Se 2.434	Br 2.685	Kr 2.966
5	Rb 0.706	Sr 0.963	Y 1.12	Zr 1.32	Nb 1.41	Mo 1.47	Tc 1.51	Ru 1.54	Rh 1.56	Pd 1.59	Ag 1.87	Cd 1.52	In 1.656	Sn 1.824	Sb 1.984	Te 2.158	I 2.359	Xe 2.582
6	Cs 0.659	Ba 0.881	La 1.09	Hf 1.16	Ta 1.34	W 1.47	Re 1.60	Os 1.65	Ir 1.68	Pt 1.72	Au 1.92	Hg 1.76	Tl 1.789	Pb 1.854	Bi 2.01	Po 2.19	At 2.39	Rn 2.60
7	Fr 0.67	Ra 0.89																

Figura 5.1 - Tabela de eletronegatividade usando a escala de Allen (Mizutani & Sato, 2017).

Tabela 5.1 - Tabela (e/a) para os sistemas conhecidos e propostos.

Liga referência (%at)	e/a	Liga proposta(%at)	e/a
$\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_5\text{Si}_8$	1,66	$\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$	1,65
$\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$	1,70	$\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_1$	1,70
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$	1,66	$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$	1,63

5.1.2 Produção das ligas “mãe”

Com o objetivo de obter a liga o mais próximo possível da composição nominal e com alto grau de pureza, utilizou-se primeiramente um forno de indução equipado com cadinho de soleira fria sob atmosfera inerte. Foram utilizados alumínio (lingote) com 99,97 % de pureza, cobre eletrolítico (barra) com 99,99% de pureza, ferro (pedaços) com 99,98% de pureza, Manganês (pedaços) com 99,98%, Nióbio (pedaços) com 99,97% de pureza e Silício (pedaços) com 99,98% de pureza.

Foram elaboradas, em suas composições estequiométricas, as ligas $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_5\text{Si}_8$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Mn}_{1,0}$. Os elementos constituintes das ligas (Al, Mn, Nb, Si, Cu, Fe) foram devidamente pesados, utilizando-se uma balança da marca SHIMADZU modelo Ay 220, com precisão da ordem de 10^{-4}g . Para cada composição estequiométrica das ligas citadas, foram pesadas cargas de 10g. Cada liga correspondente foi fundida, sob atmosfera de argônio, em um forno de indução, equipado com cadinho de soleira fria com gerador de alta frequência de 40 KW de potência fabricado pela empresa POLITRON. Todas as amostras passaram por processos de refusão para uma melhor homogeneização dos elementos e fases.

5.1.3 Tratamento Térmico via Solidificação Rápida por *MeltSpinning*

O processo de solidificação, no forno de indução equipado com cadinho de soleira fria, gera uma liga heterogênea, constituída de fases cristalinas e quasicristalina. Para aumentar a quantidade da fase quasicristalina na liga, foi realizado um tratamento térmico, a fim de fornecer energia para a transformação peritética das fases.

Para esta etapa, foi utilizada a técnica de solidificação rápida via *meltspinning*. O equipamento utilizado foi uma máquina tipo *meltspinning* modelo MB II desenvolvido no Laboratório de Solidificação Rápida do Campus I da Universidade Federal da Paraíba (Figura 5.2). Aproximadamente 3g de cada liga bruta de fusão foram colocados dentro de um cadinho cilíndrico de quartzo com diâmetro de 10mm e uma abertura de saída em

torno de 1mm. As ligas foram, primeiramente, fundidas por indução sob atmosfera de argônio e então, o material fundido foi ejetado, com uma pressão de 20 cmHg, projetando o fundido sobre um volante de cobre polido, em rotação, com velocidade de 40 m/s.



Figura 5.2 – Máquina tipo MBII desenvolvida no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.

5.2 Caracterizações microestruturais

5.2.1 Difração de Raios X

As ligas foram analisadas por difração de raios X para identificação das eventuais fases cristalinas e quasicristalina presentes na sua microestrutura.

Foi utilizado um difratômetro de Raios X com radiação de Cu. Os ensaios foram realizados a temperatura de 298K (ambiente), com tensão de 30kV, corrente de 30mA, passo de 0,02°, tempo por passo de 0,60s e o ângulo 2θ variando de 20 a 90°.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As ligas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapeadas quimicamente por EDS, a fim de, verificar os elementos e as fases presentes, e as morfologias das microestruturas. Fez-se uso do Microscópio Eletrônico de Varredura MIRA 3-TESCAN através de imagens com detectores de elétrons secundários e retroespalhados do Núcleo de Ensino e Pesquisas em Materiais Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As ligas com adição de Nióbio foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. O MET foi realizado a fim de observar as ordem de simetrias presentes nas fases encontradas nas ligas estudadas.

5.3 Análise Térmica

Análises térmicas foram realizadas para as ligas, a fim de observar a estabilidade das fases presentes. As análises foram realizadas usando um equipamento SHIMADZU série DTG-60H. A estabilidade das ligas foi estudada na faixa de temperatura de 300-1100°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a análise foram utilizadas amostras com peso na faixa de 20 a 25 mg das ligas. As medições foram realizadas usando recipientes de Al₂O₃ sob atmosfera de argônio (taxa de fluxo de 50 ml/min).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2 Liga Al₇₅Mn₁₀Si₁₀Nb₅

Na figura 6.1 está apresentado o difratograma da liga bruta de fusão Al₇₅Mn₁₀Si₁₀Nb₅. Foi possível observar a presença de 3 fases, uma fase ortorrômbica λ -Al₆Mn, uma fase tetragonal θ – Al₃Nb e a fase hexagonal α – Mn₃SiAl₉. A fase α – Mn₃SiAl₉ e λ - Al₆Mn são consideradas fases aproximantes da fase icosaedral quasicristalina do sistema AlMnSiNb. Como trata-se da liga bruta de fusão, essas duas últimas fases cristalinas podem ser as fases precursoras para formação da fase quasicristalina icosaedral (Hansen & Gjønnnes, 1991; Srivastava & Ranganathan, 1996) .

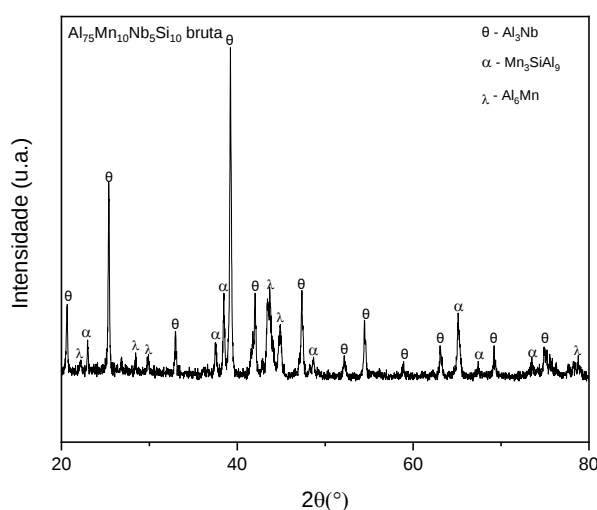


Figura 6.1 – Padrão de difração de Raios X da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão.

Na figura 6.2 está apresentado o difratograma das fitas obtidas via solidificação rápida por *meltspinning* da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$. Foi possível observar a presença mais evidenciada de 2 fases, uma possível fase quasicristalina icosaedral $i - \text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$ e uma fase cristalina tetragonal $\theta - \text{Al}_3\text{Nb}$ (Hansen & Gjønnnes, 1991; Leskovar et al., 2018). Segundo Tsai (2008), a fase icosaedral quasicristalina AlMnSi não é estável e se transforma em uma mistura de fases cristalinas em temperaturas elevadas. A presença da fase cristalina em conjunto com uma fase quasicristalina pode ser benéfica para obtenção e aplicação da liga nominal. A fase Al_3Nb fornece vários benefícios no fortalecimento de ligas de alumínio cristalinas, como melhoria da sua resistência mecânica e resistência a altas temperaturas. Entre os elementos de transição, o Nióbio adicionado a ligas de alumínio tendem a formação da fase Al_3Nb , a qual possui elevada resistência mecânica, excelente resistência à oxidação e baixa densidade (Nong et al., 2012; X. Zhang et al., 2020).

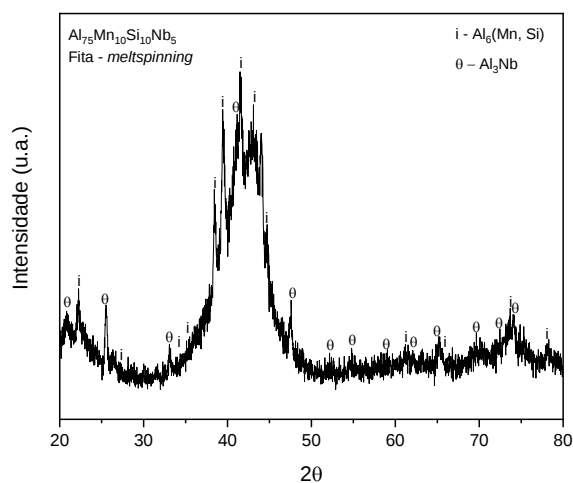


Figura 6.2 – Padrão de difração de raios X das fitas $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ após tratamento térmico via *meltspinning*.

Na figura 6.3, as curvas de análise térmica das ligas $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ brutas de fusão e após tratamento térmico via *meltspinning* estão apresentadas. Para a liga bruta de fusão apresentada na Figura 6.3- (a), três picos endotérmicos são claramente distinguíveis nas curvas de análise térmica. O primeiro pico em torno de 590°C representa a fase λ - Al_6Mn . O segundo pico em torno de 780°C representa a fase α - Mn_3SiAl_9 . O último pico em torno de 1000°C representa a fase θ - Al_3Nb (Srivastava & Ranganathan, 1996). Na liga após *meltspinning*, pode-se observar a presença novamente do pico em torno de 590°C relacionado a fase λ - Al_6Mn . Observa-se um pico em 780°C que pode estar relacionado com a transformação da fase quasicristalina $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$. Também pode-se observar a presença da fase θ - Al_3Nb em 1048°C . Os resultados corroboram com os difratogramas apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

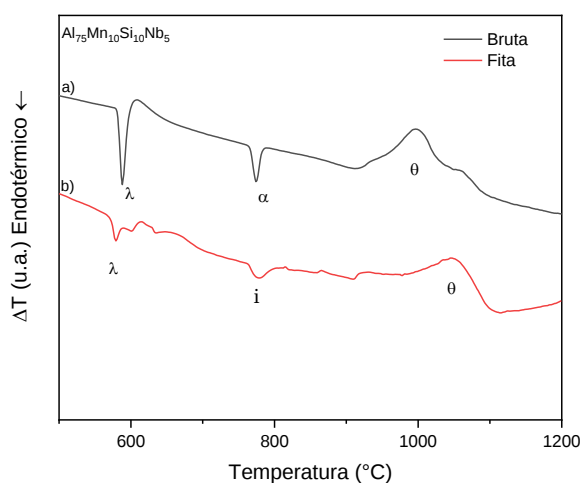


Figura 6.3 – Análise Térmica da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$: (a) antes, (b) após tratamento térmico via *meltspinning*.

Na tabela 5.1 está apresentada a composição química realizada por EDS da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão. Pode-se observar que a composição química está próxima da composição nominal da liga. Nas imagens da Figura 6.4 está apresentada a distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) realizado na liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão. Na micrografia pode-se observar o crescimento das dendritas durante o processo de solidificação da liga. Acompanhando o mapeamento por cores dos elementos presentes, observa-se que o elemento Al está presente em todas as regiões de solidificação, o que é de se esperar, pois esse é o elemento presente em maior quantidade na composição da liga nominal. Pode-se notar que dentro das dendritas há uma predominância dos elementos Nb e Al, podendo ser associada à formação da fase Al_3Nb . Já nos veios das dendritas é possível observar a presença tanto do Al, quanto do Si e Mn em menores quantidades que podem ser associados à formação da fase Mn_3SiAl_9 . Também há regiões que aparecem de forma mais marcante apenas os elementos Al e Mn que pode ser atribuído à formação da fase Al_6Mn .

Tabela 5.1 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlMnNbSi bruta de fusão.

Composição química	Al %at	Mn %at	Nb %at	Si %at
Nominal	75	10	10	5
EDS	69,9	12,8	9,1	8,2

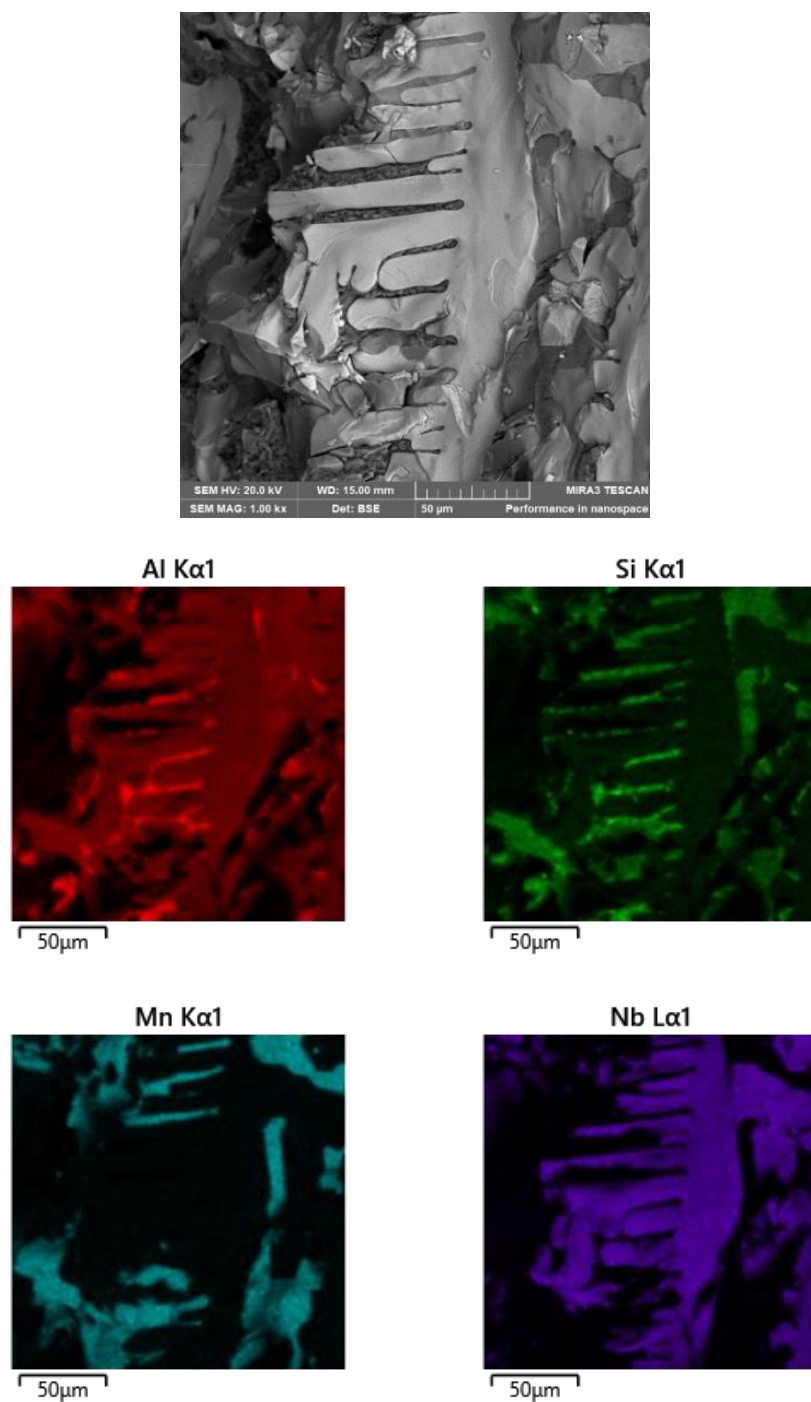
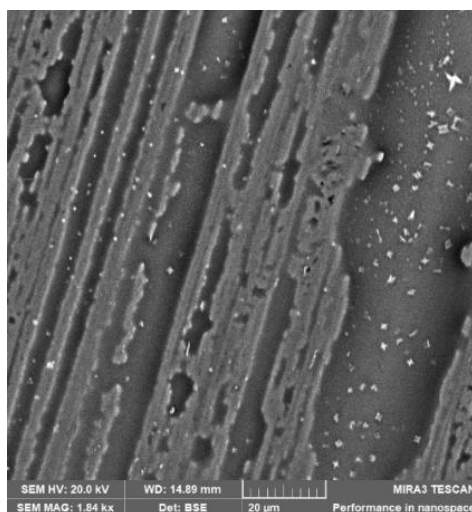


Figura 6.4 – Mapeamento químico por EDS da liga Al₇₅Mn₁₀Si₁₀Nb₅ bruta de fusão.

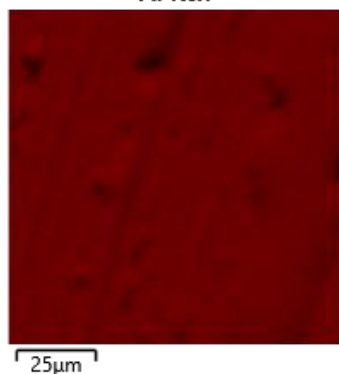
Na tabela 5.2 está apresentada a composição química realizada por EDS da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ tratada termicamente via *meltspinning*. Pode-se observar que a composição química se mantém relativamente estável e próxima da composição nominal da liga. Na figura 6.5 estão apresentadas as imagens da distribuição química de elementos (EDS/MEV) realizado nas fitas da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$. Na micrografia está a superfície de uma fita com ranhuras, características do contato da liga fundida com o volante de cobre, durante o processo de solidificação rápida por *meltspinning*. Como é esperado o Al está presente em toda região da fita. Observa-se que o nióbio é provável de ser encontrado nos pontos mais brilhantes da micrografia por elétrons retroespalhados, devido a seu alto número atômico, o que corrobora com a distribuição do mesmo no mapeamento químico, onde o alumínio também se encontra e juntos dão origem a fase Al_3Nb . Já o Si, o Mn e Al aparecem bem distribuídos em toda região do mapeamento, sendo provável sua associação com fase i - Al (Mn, Si) identificada no DRX da liga tratada termicamente (Figura 18).

Tabela 5.2 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlMnNbSi tratada termicamente via *meltspinning*.

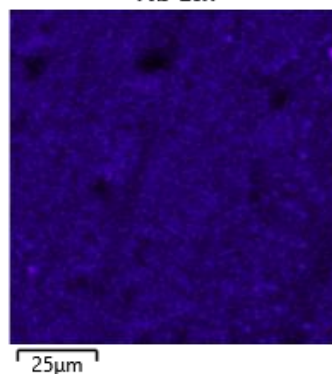
Composição química	Al %at	Mn %at	Nb %at	Si %at
Nominal	75	10	10	5
EDS	75,6	10,1	9,8	4,5



Al $\text{K}\alpha 1$



Nb $\text{L}\alpha 1$



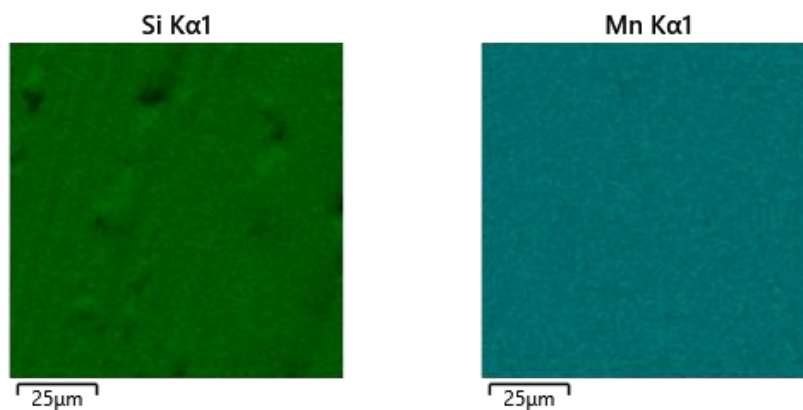


Figura 6.5 – Mapeamento químico por EDS das fitas $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ após tratamento térmico via *meltspinning*.

Na Figura 6.6 estão apresentados padrões de difrações de elétrons (SAED) para a liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$. Os quasicristais possuem simetrias rotacionais proibidas no sistema convencional de cristalografia. Seus átomos estão organizados de forma ordenada, mas de forma não periódica. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é a ferramenta ideal para identificar essas simetrias e sempre foi uma técnica principal no estudo de fases quasicristalinas. Segundo Li et al., (2016), os quasicristais podem apresentar mais de uma ordem de simetria em uma única célula unitária. Nos quasicristais icosaédricos, comumente denominado quasicristais tridimensionais (3D), são comuns as simetrias de ordem 2, 3 e 5. Nos quasicristais decagonais, comumente chamados quasicristais bidimensionais, é comum os eixos de simetria de ordem 2 e 10.

Pode-se observar nos padrões de difração de elétrons da Figura 6.6, as simetrias apresentadas para a liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão. Nos padrões de difração a) e b) podem ser observados as características do eixo de simetria de ordem 2. Como visto na difração de Raios X da liga bruta de fusão, pode-se correlacionar esse padrão com a presença das fases aproximantes, α - Mn_3SiAl_9 e λ - Al_6Mn , da fase icosaedral quasicristalina do sistema AlMnSiNb , ou a própria fase quasicristalina i - $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$ do sistema estudado.

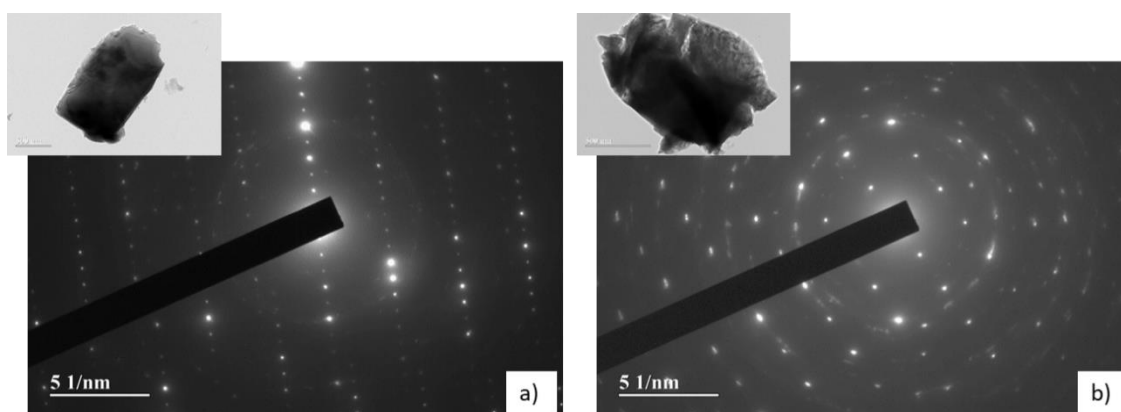


Figura 6.6 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão a) e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.

A liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ tratada termicamente via *meltspinning* apresentou vários padrões de difração de elétrons para a mesma amostra (Anexo I). Na Figura 6.7 (a) e (b) estão apresentadas as difrações de duas regiões das amostras registrados ao longo das simetrias de ordem 5 e 2 dos agregados observados, respectivamente. Pode-se observar que os padrões de difrações são imperfeitos, o que pode indicar que a amostra pode se encontrar em um estado de transição para fase amorfa ou para fases “aproximantes” da fase quasicristalina. Para os cristais convencionais, onde os átomos estão dispostos periodicamente, as manchas nos padrões SAED são periódicos, enquanto para os materiais amorfos onde os átomos estão desordenados, não há pontos discretos, mas anéis de halo estão presentes nos padrões SAED (R. T. Li et al., 2016). No difratograma da Figura 6.2, pôde-se ser observado a presença da fase quasicristalina icosaedral i - $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$ em conjunto com outras fases cristalinas ou dispersa em uma matriz amorfa, devido a característica dos picos de difração da liga. Na Figura 6.8 está apresentado mais um SAED de uma região da liga AlMnNbSi , nesse pode-se observar a presença de anéis de halo que podem indicar a amorfização da liga, corroborando para análise de estado de transição metáestável da amostra.

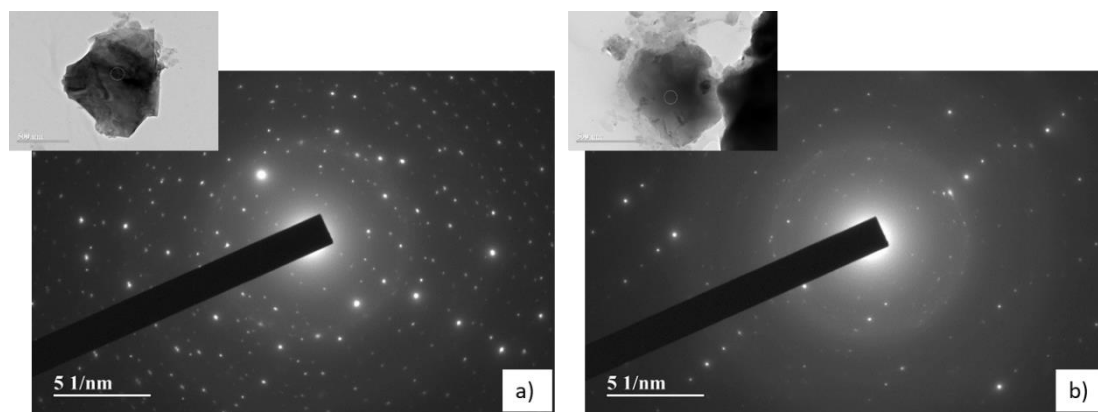


Figura 6.7 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ tratada termicamente via *meltspinning* a) SAED de eixo de simetria de ordem 5 e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.

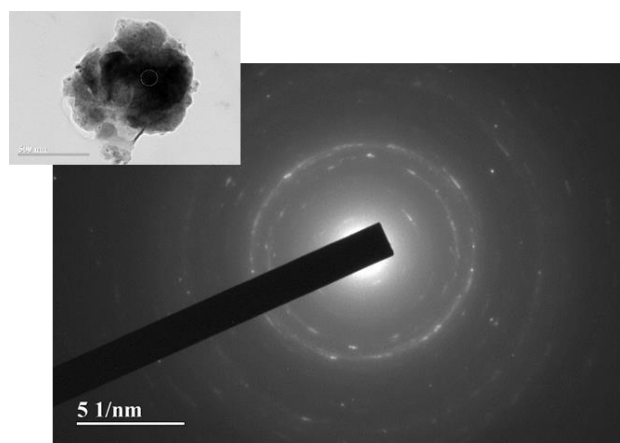


Figura 6.8 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ tratada termicamente via *meltspinning*.

6.3 Liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$

Na figura 6.9 está apresentado o difratograma da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão. Foi possível observar a presença de 4 fases, uma fase icosaedral quasicristalina i – AlCuFe e três fases cristalinas, a fase tetragonal λ – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, a fase cúbica β – $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu})$ e a fase tetragonal θ – Al_3Nb .

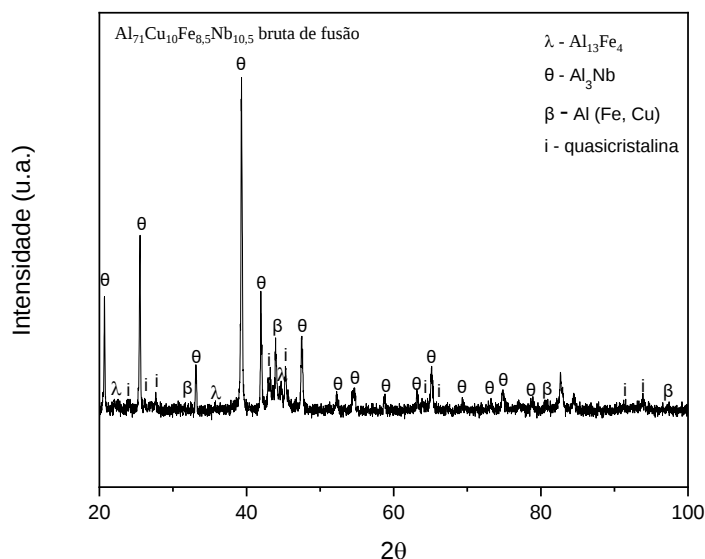


Figura 6.9 – Padrão de difração de raios X da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão.

Na figura 6.10, a curva de análise térmica $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão está apresentada. Quatro picos endotérmicos são claramente distinguíveis nas curvas de análise térmica. O primeiro pico em torno de 635°C representa uma fase θ' – Al_2Cu . O segundo pico em torno de 780°C representa a fase i – AlCuFe . O terceiro pico em torno de 910°C representa a fase β – $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu})$. O último pico em torno de 1048°C representa a fase θ – Al_3Nb . Os resultados corroboram com o difratograma apresentado na Figura 6.9 que aponta a presença da fase quasicristalina em conjunto com outras fases cristalinas.

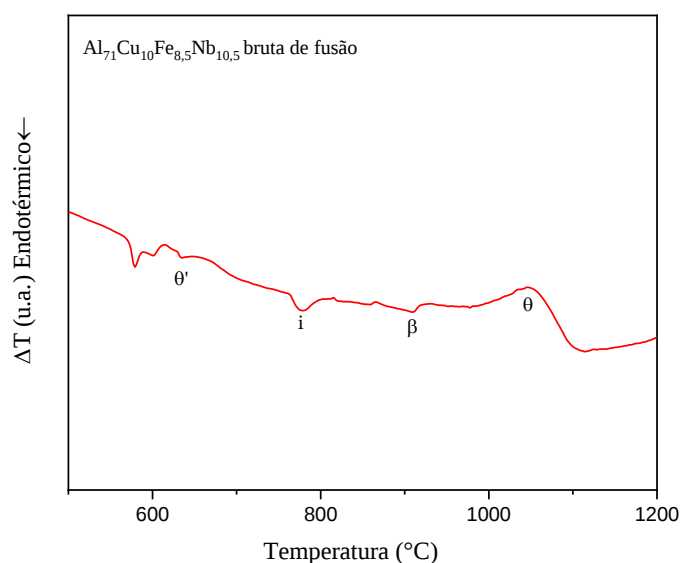


Figura 6.10 – Análise Térmica da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão.

Na Tabela 6.3 está apresentada a composição química por EDS da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão. Pode-se observar que a composição está próxima da composição nominal. Nas imagens da Figura 6.11 está apresentado o mapeamento por distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) realizado na liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão. Na micrografia, pode-se observar o crescimento das dendritas durante o processo de solidificação da liga. Acompanhando o mapeamento por cores dos elementos presentes na liga, observa-se que o elemento Al está presente em todas as regiões de solidificação, o que é de se esperar, pois esse é o elemento presente em maior quantidade na composição da liga nominal. Pode-se notar que dentro das dendritas há uma predominância dos elementos Nb e Al, podendo ser associada à formação da fase Al_3Nb indentificada na difração de DRX. Já nos veios das dendritas é possível observar a presença conjunta em várias regiões do mapeamento do Al, Cu e Fe, que podem ser associados à formação da fase quasicristalina icosaedral AlCuFe .

Tabela 6.3 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlCuFeNb bruta de fusão.

Composição química	Al %at	Cu %at	Fe %at	Nb %at
Nominal	71	10	8,5	10
EDS	71,7	6,4	6,3	15,6

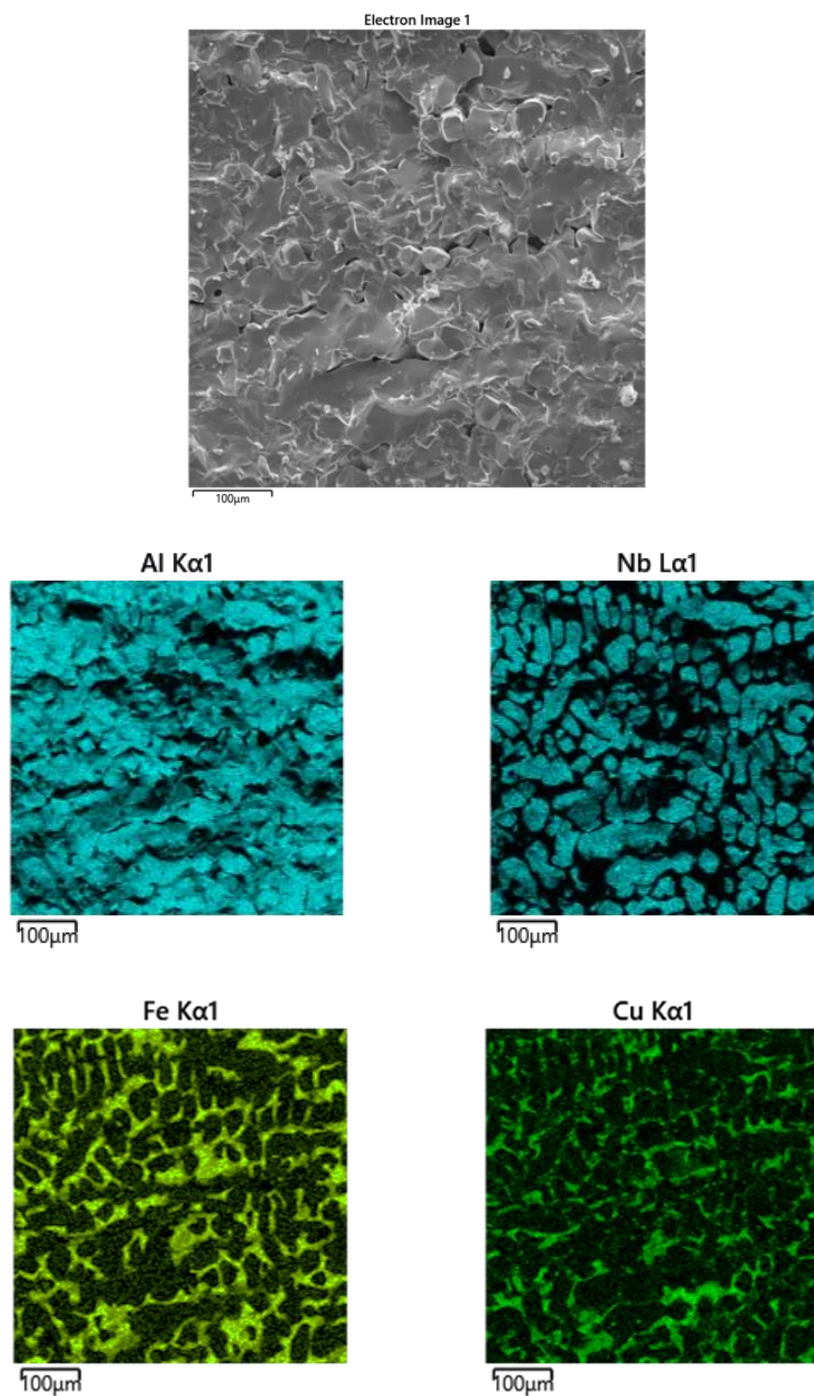


Figura 6.11– Mapeamento químico por EDS liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão.

Na figura 6.12 está apresentada uma micrografia de MEV da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão. Pode-se observar em algumas regiões o início da formação de poliedros regulares, os quais podem estar associadas a formação da fase quasicristalina (Göğebakan et al., 2009; Huttunen-Saarivirta & Vuorinen, 2005).

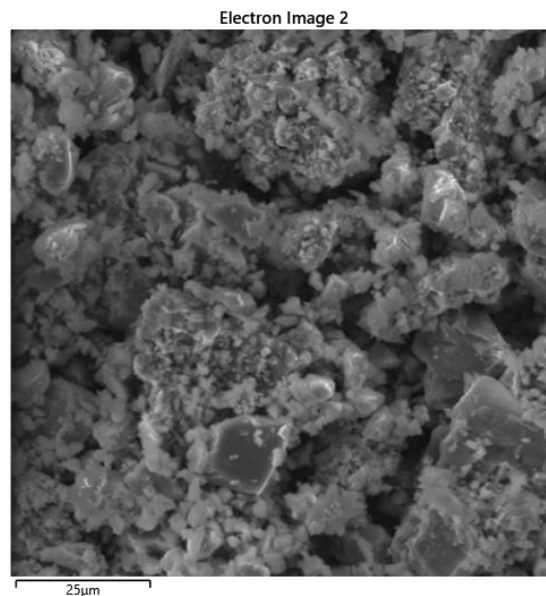


Figura 6.12 – Micrografia da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão.

Na Figura 6.13, estão apresentados padrões de difração de elétrons (SAED) para a liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão. Pode-se observar a simetria de ordem 2 para ambos os SAED. Corroborando com os picos do difratograma da Figura 6.9, pode-se indicar a presença da fase icosaedral quasicristalina AlCuFe em conjunto com fases cristalinas na liga. Também pode ser observado que os pontos de difração não são perfeitos, o que pode indicar um estado de transição da fase quasicristalina.

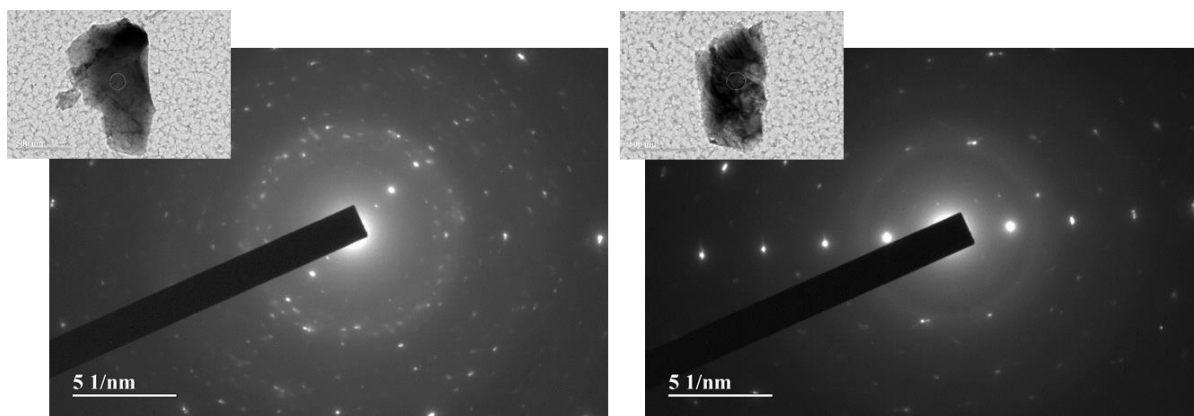


Figura 6.13 – Padrões de difração de elétrons dos agregados cristalinos ao longo das simetrias rotacionais da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão: a) e b) SAED de eixo de simetria de ordem 2.

6.4 Liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$

Na Figura 6.14 está apresentado o difratograma da liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ bruta de fusão. São observadas principalmente a fase quasicristalina i - AlCuFe e a fase cúbica β - Al (Fe, Cu, Mn), porém também é possível observar a presença da fase monoclinica (λ) – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ e tetragonal (θ) – Al_2Cu em menor quantidade relativa (Göğebakan et al., 2009; Huttunen-Saarivirta & Vuorinen, 2005). O padrão de DRX apresentado mostra que a adição de Manganês no sistema AlCuFe ainda tornou possível a obtenção da fase quasicristalina na liga.

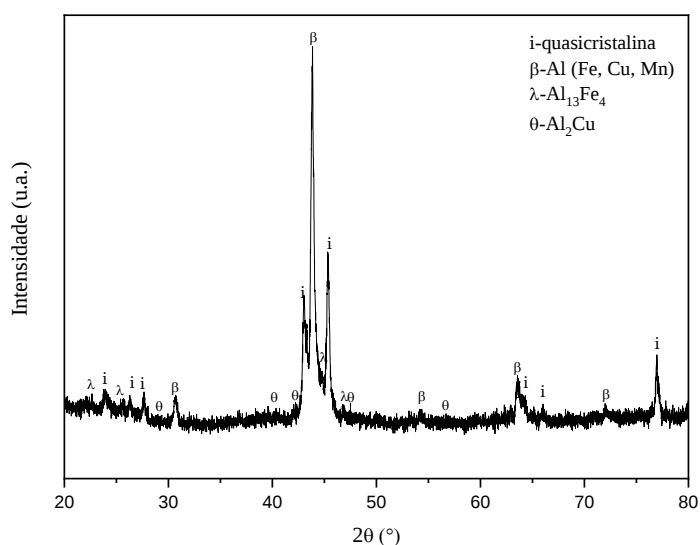


Figura 6.14 – Padrão de difração de raios da liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ bruta de fusão.

O difratograma da liga tratada termicamente via *meltspinning* está representado na Figura 6.15. São observadas principalmente a fase quasicristalina i - AlCuFe e a fase cúbica β - Al (Fe, Cu, Mn). (Göğebakan et al., 2009; Huttunen-Saarivirta & Vuorinen, 2005). Pode-se observar que após a solidificação rápida da liga, a formação das duas fases cristalinas (λ) – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ e (θ) – Al_2Cu foi evitada em detrimento da formação da fase cristalina β e quasicristalina. Também é possível constatar que os picos da fase quasicristalina do difratograma da Figura 6.15 estão mais evidenciados que os picos da fase quasicristalina do difratograma da Figura 6.14, o que pode indicar uma quantidade relativa maior dessa fase na liga após tratamento térmico.

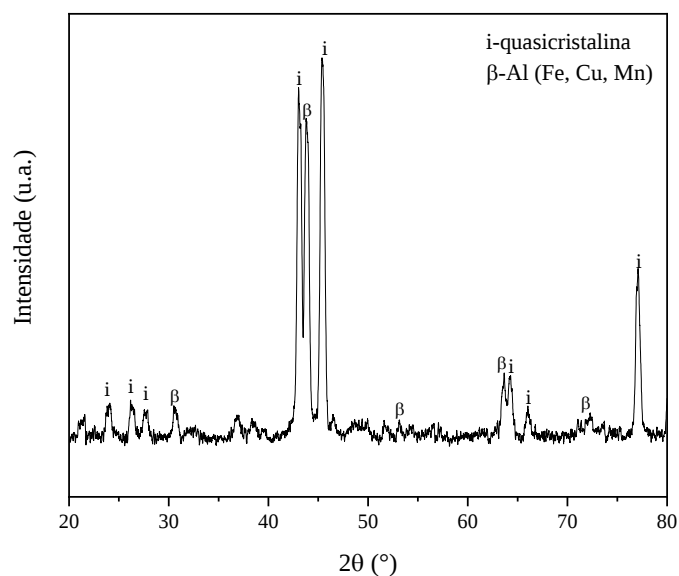


Figura 6.15 – Padrão de difração de raios X da liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ tratada termicamente por *meltspinning*.

Na figura 6.16, as curvas de análise térmica da liga AlCuFeMn bruta de fusão e após solidificação rápida via *meltspinning* estão representadas. Dois picos endotérmicos principais são claramente distinguíveis nas duas curvas de análise térmica. Esses picos estão relacionados com a fase quasicristalina i - AlCuFe e a fase cúbica β - Al (Fe, Cu, Mn), em aproximadamente 880 e 1000 °C, respectivamente. Também é possível observar um pico menor na curva da liga bruta de fusão em cerca de 690 °C, o qual sugere-se que está relacionado com a fase monoclínica (λ)- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Göğebakan et al., 2009; Huttunen-Saarivirta & Vuorinen, 2005).

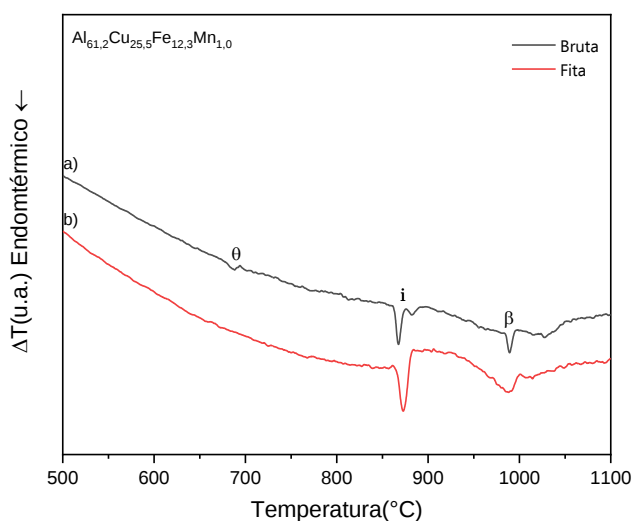


Figura 6.16 - ATD da liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$: a) bruta de fusão; b) após *meltspinning*.

As imagens de MEV da morfologia dos grãos das ligas brutas de fusão e após solidificação rápida por *meltspinning* estão representadas na Figura 6.17. A micrografia da Figura 6.17 - (a) mostra a presença de 4 fases nas ligas brutas de fusão, a fase quasicristalina i - AlCuFe, a fase cúbica β - Al (Fe, Cu, Mn), a fase monoclinica (λ) – Al₁₃Fe₄ e a fase tetragonal (θ) – Al₂Cu. A microestrutura das ligas após *meltspinning* representada na micrografia da Figura 6.17 - (b) é composta apenas pela fase quasicristalina i - AlCuFe e fase cúbica β - Al (Fe,Cu,Mn). O resultados confirmam os dados apresentados no padrões de difração das Figuras 6.14 e 6.15. A microestrutura das ligas obtidas após a solidificação rápida [Figura 6.17 - (b)] é caracterizada com uma morfologia de grãos equiaxiais. Pode-se notar que o tamanho dos grãos variam de 0,5-15 μm .

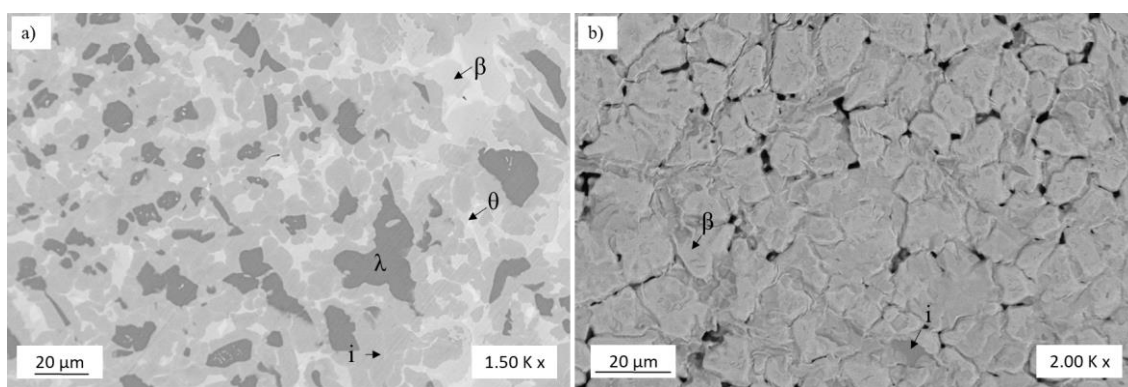


Figura 6.17 - Imagem de MEV da morfologia dos grãos da liga Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0} a) bruta de fusão b) obtida por *meltspinning*.

Na Tabela 6.4 está apresentado o mapeamento da composição química por (EDS/MEV) realizado na liga Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0}, após o tratamento térmico via *meltspinning*. Pode-se observar que a composição química está próxima da composição nominal da liga.

Tabela 6.4 – Composição química nominal e através de mapeamento químico por EDS da liga AlCuFeMn tratada termicamente via *meltspinning*.

Composição química	Al %at	Cu %at	Fe %at	Mn %at
Nominal	61,2	25,5	12,3	1,0
EDS	64,6	23,0	11,5	0,9

A figura 6.18 mostra a micrografia da liga Al_{61,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{1,0} bruta de fusão. Pode-se observar a formação da fase quasicristalina na forma de “couve-flor” e o início da formação de dodecaedros pentagonais (Cheung et al., 2001; Göğebakan et al., 2009). Essas características no crescimento dos grãos é indicativo da formação da fase quasicristalina icosaédrica, fase encontrada no sistema AlCuFe.

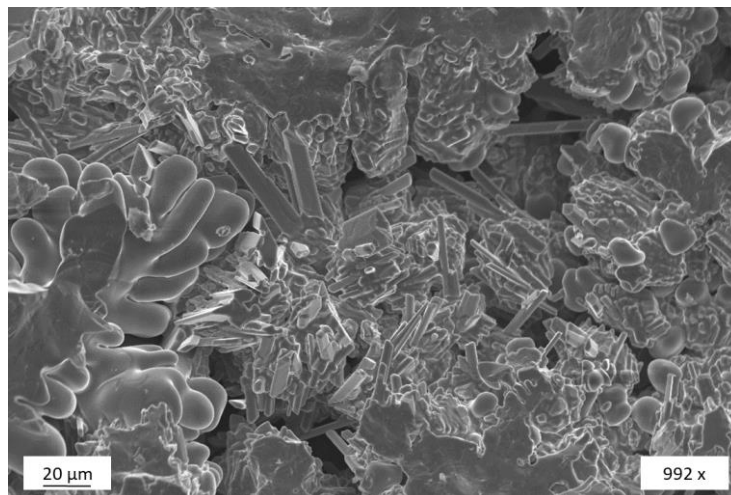


Figura 6.18 - Imagem de MEV da morfologia liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ bruta de fusão.

A micrografia da Figura 6.19 mostra a morfologia da região transversal da fita obtida por *meltspinning*. É possível observar uma microestrutura semelhante com dendritas equiaxiais.

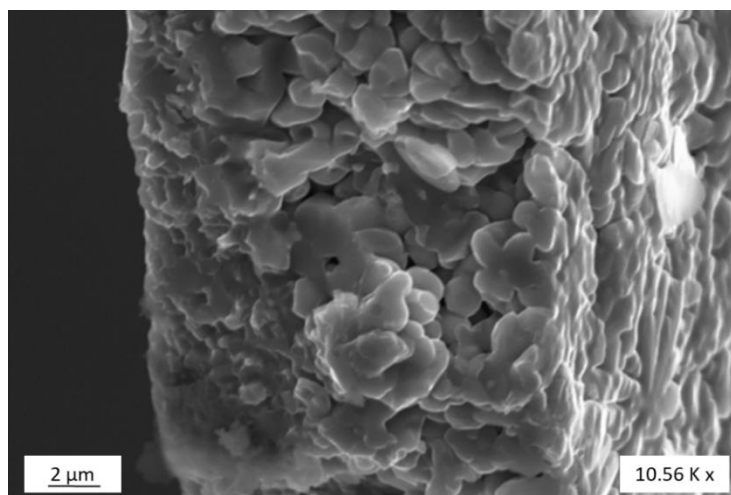


Figura 6.19 - Imagem de MEV da morfologia da seção transversal da fita $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ obtida por *meltspinning*.

7 CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo permitem extrair as seguintes conclusões.

A liga bruta de fusão $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ apresentou 3 fases, sendo elas, uma fase ortorrômbica λ - Al_6Mn , uma fase tetragonal θ - Al_3Nb e a fase hexagonal α - Mn_3SiAl_9 . Sendo as fases Al_6Mn e Mn_3SiAl_9 , fases aproximantes da fase quasicristalina icosaedral para o sistema da liga nominal AlMnSiNb .

Na liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ após tratamento térmico via *meltspinning*, pôde-se observar a presença de 2 fases, a fase i - $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$ e a fase θ - Al_3Nb .

Os padrões de difração de elétrons (SAED) da liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ mostraram a presença de pontos de difração correspondentes à simetria de ordem 2 e 5.

As curvas de análise térmica para a liga $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$ bruta de fusão confirmaram a presença de três picos de transformação, identificados em aproximadamente 590, 773 e 946°C para as fases λ - Al_6Mn , α - Mn_3SiAl_9 e θ - Al_3Nb , respectivamente. Após *meltspinning*, pôde se observar os picos de transformação das fases λ - Al_6Mn , i - $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Si})$ e θ - Al_3Nb , em 590, 780, 1408°C, respectivamente.

A liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ bruta de fusão apresentou 4 fases, uma fase icosaedral quasicristalina i - AlCuFe e três fases cristalinas, a fase tetragonal λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, a fase cúbica β - $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu})$ e a fase tetragonal θ - Al_3Nb .

As imagens de MEV da liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ evidenciaram a presença de dodecaedros pentagonais, característica da formação da fase quasicristalina.

Os padrões de difração de elétrons (SAED) para a liga $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ revelaram a presença das simetrias de ordem 2.

A análise térmica evidenciou a presença dos picos de transformação θ' - Al_2Cu : 635°C, i - AlCuFe : 780°C, β - $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu})$: 910 °C e θ - Al_3Nb : 1048°C.

A liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ bruta de fusão apresentou microestrutura constituída de quatro fases. As fases quasicristalina i - AlCuFe , cúbica β - $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})$, monoclinica λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ e tetragonal θ - Al_2Cu .

As micrografias da liga bruta de fusão $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ apresentaram morfologia de “couve-flor” e de dodecaedros pentagonais, características da formação da fase quasicristalina.

Na liga $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ rapidamente solidificada por *meltspinning*, a formação das fases monoclinica e tetragonal foram evitadas em detrimento do desenvolvimento da quasicristalina e cúbica, possivelmente devido ao alto grau de resfriamento.

A partir da análise térmica das ligas $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ foram identificadas as temperaturas de transformação de aproximadamente 685, 866 e 987°C para as fases θ - Al_2Cu , quasicristalina e β - $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})$, respectivamente.

Por fim, pôde-se concluir que foi possível a obtenção da fase quasicristalina para os sistemas de ligas estequiométricas $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}\text{Nb}_5$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Nb}_{10,5}$ e $\text{Al}_{61,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{1,0}$ propostas.

REFERÊNCIAS

- Alves, A. R., & Dos Reis Coutinho, A. (2015). The evolution of the niobium production in Brazil. *Materials Research*, 18(1), 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>
- Audebert, F., Galano, M., & Saporiti, F. (2014). The use of Nb in rapid solidified Al alloys and composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 615(S1), S621–S626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.129>
- Audebert, F., Galano, M., Triveño Riosc, C., Kasama, H., Peres, M., Kiminami, C., Botta, W. J., & Bolfarini, C. (2013). Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-Nb alloys produced by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.162>
- Bruziquesi, C. G. O., Balena, J. G., Pereira, M. C., Silva, A. C., & Oliveira, L. C. A. (2019). Niobium: A strategic chemical element for brazil. *Quimica Nova*, 42(10), 1184–1188. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>
- Chen, S. wen, Kuo, T. ning, Liu, J. xiang, Lo, P. chia, & Yen, Y. wen. (2021). Phase equilibria and wetting of Al–Co–Cu and Al–Co–Ni quasicrystals. *Materials Chemistry and Physics*, 263(101), 124409. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124409>
- Cheung, Y. L., Chan, K. C., & Zhu, Y. H. (2001). Characterization of the icosahedral phase in as-cast quasicrystalline Al/sub 65/Cu/sub 20/Fe/sub 15/ alloy. *Materials Characterization*, 47(3–4), 299. <http://axiom.iop.org/fmtprt?VdkVgwKey=7292675&fmt=H&emailed=1>
- Divakar, R., Section, P. M., & Division, M. (1997). *Al-Cu-Fe QUASICRYSTALS: STABILITY AND*. 34, 263–269.
- Dong, C., & Dubois, J. M. (1991). Quasicrystals and crystalline phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ alloy. *Journal of Materials Science*, 26(6), 1647–1654. <https://doi.org/10.1007/BF00544677>
- Dubois, J. M. (2005). *Useful quasycrystals* (T. K. Wei (ed.)). World Scientific Co. Pte. Ltd.
- Fan, C., & Inoue, A. (2001). Formation of nanoscale icosahedral quasicrystals and glass-forming ability in Zr-Nb-Ni-Cu-Al metallic glasses. *Scripta Materialia*, 45(1), 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00999-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00999-X)
- Galano, M., Audebert, F., Cantor, B., & Stone, I. (2004). Structural characterisation and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.), 1206–1211. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.066>
- Galano, M., Audebert, F., Stone, I. C., & Cantor, B. (2009). Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part I: Phase transformations. *Acta Materialia*, 57(17), 5107–5119. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.011>
- Gaustad, G., Olivetti, E., & Kirchain, R. (2012). Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010>

- Geng, G., Wang, D., Zhang, W., Liu, L., & Laptev, A. M. (2020). Fabrication of Cu–Ni–Si alloy by melt spinning and its mechanical and electrical properties. *Materials Science and Engineering A*, 776(November 2019), 138979. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138979>
- Ghatei Kalashami, A., Kermanpur, A., Ghassemali, E., Najafizadeh, A., & Mazaheri, Y. (2017). The effect of Nb on texture evolutions of the ultrafine-grained dual-phase steels fabricated by cold rolling and intercritical annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 1026–1035. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.148>
- Göğebakan, M., Avar, B., & Uzun, O. (2009). Quasicrystalline phase formation in the conventionally solidified Al-Cu-Fe system. *Materials Science- Poland*, 27(3), 919–926.
- Grabis, J., Munter, R., Blagoveshchenskiy, Y., Gorkunov, V., & Yamshchikov, L. (2012). Niobiumi- ja tantaalinanopulbrite tootmine. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 61(2), 137–145. <https://doi.org/10.3176/proc.2012.2.06>
- Grushko, B., & Holland-Moritz, D. (1997). Decagonal quasicrystals in Al-Co, Al-Ni and in their ternary alloys. *Materials Science and Engineering A*, 226–228, 999–1003. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10835-2](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10835-2)
- Grushko, Benjamin, & Velikanova, T. (2007). Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31(2), 217–232. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.002>
- Haber Kern, R., Lindqvist, P., & Fritsch, G. (1993). Transport properties of quasicrystalline AlCuFe. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 153–154(C), 303–307. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90362-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90362-2)
- Hansen, V., & Gjønnes, J. (1991). The intermediate stage in the transformation from quasicrystals to the crystalline phase α -AlMnSi. *Micron And Microscopica Acta*, 22(1–2), 135–136. [https://doi.org/10.1016/0739-6260\(91\)90127-L](https://doi.org/10.1016/0739-6260(91)90127-L)
- Huttunen-Saarivirta, E. (2004). Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 363(1–2), 154–178. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00445-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00445-6)
- Huttunen-Saarivirta, E., & Vuorinen, J. (2005). Preparation and characterisation of melt-spun Al-Cu-Fe quasicrystals. *Intermetallics*, 13(8), 885–895. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.02.004>
- Ingarao, G., Amato, M., Latif, A., La Rosa, A. D., Di Lorenzo, R., & Fratini, L. (2023). Life Cycle Assessment of aluminum alloys chips recycling through single and multi-step Friction Stir Consolidation processes. *Journal of Manufacturing Systems*, 68(May), 651–659. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2023.05.021>
- Kilicaslan, M. F., Elburni, S. I., & Akgul, B. (2021). The Effects of Nb Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Melt Spun Al-7075 Alloy. *Advances in Materials Science*, 21(2), 16–25. <https://doi.org/10.2478/adms-2021-0008>
- Laissardière, G. T. de, Nguyen-Manh, D., & Mayou, D. (2005). Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides. *Progress in Materials Science*, 50(6), 679–788.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.01.001>

- Lee, K., Chen, E., Naugle, D., & Liang, H. (2021). Corrosive behavior of multi-phased quasicrystal alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 851, 156862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156862>
- Lee, S. M., Kim, B. H., Kim, S. H., Fleury, E., Kim, W. T., & Kim, D. H. (2000). Effect of Si addition on the formability of the icosahedral quasicrystalline phase in an Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy. *Materials Science and Engineering A*, 294–296, 93–98. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01206-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01206-5)
- Leskovar, B., Šturm, S., Samardžija, Z., Ambrožič, B., Markoli, B., & Naglič, I. (2018). Epitaxial growth of a metastable icosahedral quasicrystal on a stable icosahedral quasicrystal substrate. *Scripta Materialia*, 150, 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.014>
- Li, R., Li, Z., Dong, Z., & Khor, K. A. (2016). A review of transmission electron microscopy of quasicrystals—How are atoms arranged? *Crystals*, 6(9), 1–16. <https://doi.org/10.3390/cryst6090105>
- Li, R. T., Murugan, V. K., Dong, Z. L., & Khor, K. A. (2016). Comparative Study on the Corrosion Resistance of Al–Cr–Fe Alloy Containing Quasicrystals and Pure Al. *Journal of Materials Science and Technology*, 32(10), 1054–1058. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.005>
- Lostado-Lorza, R., Corral-Bobadilla, M., Íñiguez-Macedo, S., & Somovilla-Gómez, F. (2023). Characterization, LCA and FEA for an efficient ecodesign of novel stainless steel woven wire mesh reinforced recycled aluminum alloy matrix composite. *Journal of Cleaner Production*, 411(March). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137380>
- Lu, J. L., Lin, X., Liao, H. L., Kang, N., Huang, W. D., & Coddet, C. (2020). Compression behaviour of quasicrystal/Al composite with powder mixture driven layered microstructure prepared by selective laser melting. *Optics and Laser Technology*, 129(February). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106277>
- Lu, J., Lin, X., Kang, N., & Huang, W. (2021). Characterizations of micro-nano structure and tensile properties of a Sc modified Al[scnd]Mn alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Characterization*, 178(February), 111305. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111305>
- Mattos, M. V. R. de, Gustavo Takehara Silva, Vinicius Torres dos Santos, Silva, M. R. da, Couto, A. A., & Santos, G. A. dos. (2020). Engenharia na Prática: Importância Teórica e Tecnológica. In *Atena* (Vol. 2, Issue 6). <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results%0Amuhammadkahfi16060474066@mhs.unesa.ac.id>
- McCaffrey, D. M., Nassar, N. T., Jowitt, S. M., Padilla, A. J., & Bird, L. R. (2023). Embedded critical material flow: The case of niobium, the United States, and China. *Resources, Conservation and Recycling*, 188(April 2022), 106698. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106698>
- Mei, J. N., Li, J. S., Kou, H. C., Fu, H. Z., & Zhou, L. (2008). Effects of Nb on the formation of icosahedral quasicrystalline phase in Ti-rich Ti-Zr-Ni-Cu-Be glassy forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(28), 3332–3335.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.02.001>

- Melwyn, J. G., Chandragandhi, B., Sathiyaseelan, G., & Srinath, P. (2023). Materials Today: Proceedings Aluminium scrap recycling in a production furnace: Minimizing dross formation for sustainable and efficient recovery. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.340>
- Mizutani, U., & Sato, H. (2017). The physics of the Hume-Rothery electron concentration rule. *Crystals*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/cryst7010009>
- Mizutani, U., Takeuchi, T., & Sato, H. (2004). Interpretation of the Hume-Rothery rule in quasicrystals and their approximants. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334–335, 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.071>
- Moskalewicz, T., Dubiel, B., & Wendler, B. (2013). AlCuFe(Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- α titanium alloy. *Materials Characterization*, 83, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.06.018>
- Ngoc, B. P., Geantet, C., Aouine, M., Bergeret, G., Raffy, S., & Marlin, S. (2008). Quasicrystal derived catalyst for steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(3), 1000–1007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.019>
- Nong, Z., Zhu, J., Yang, X., Cao, Y., Lai, Z., & Liu, Y. (2012). The mechanical, thermodynamic and electronic properties of Al₃Nb with DO₂₂ structure: A first-principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 407(17), 3555–3560. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.05.023>
- ÖZTÜRK, S., SÜNBÜL, S. E., & İCİN, K. (2020). Effects of melt spinning process parameters and wheel surface quality on production of 6060 aluminum alloy powders and ribbons. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 30(5), 1169–1182. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65287-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65287-6)
- Pedrazzini, S., Galano, M., Audebert, F., Collins, D. M., Hofmann, F., Abbey, B., Korsunsky, A. M., Lieblisch, M., Garcia Escorial, A., & Smith, G. D. W. (2016). Strengthening mechanisms in an Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites. *Materials Science and Engineering A*, 672, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.007>
- Peng, T., Ou, X., Yan, X., & Wang, G. (2019). Life-cycle analysis of energy consumption and GHG emissions of aluminium production in China. *Energy Procedia*, 158, 3937–3943. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.849>
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., & Cahn, J. W. (1984). Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 53(20), 1951–1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>
- Song, G. S., Fleury, E., Kim, S. H., Kim, W. T., & Kim, D. H. (2002). Enhancement of the quasicrystal-forming ability in Al-based alloys by Be-addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 342(1–2), 251–255. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00186-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00186-X)
- Sordelet, D. J., Widener, S. D., Tang, Y., & Besser, M. F. (2000). Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating. *Materials Science*

- and Engineering A*, 294–296, 834–837. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01056-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01056-X)
- Srivastava, A. K., & Ranganathan, S. (1996). *CRYSTALS AND MULTIPLE RAPIDLY Al-Mn-Si ALLOYS TWINS AND*. 44(I).
- Srivastava, & Meshram. (2023). On trending technologies of aluminium dross recycling: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 171(January), 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.01.010>
- Stan, K., Lityńska-DOBRYŃSKA, L., Góral, A., & Wierzbicka-Miernik, A. (2012). Characterization of as-spun and annealed Al-Mn-Fe ribbons. *Archives of Metallurgy and Materials*, 57(3), 651–656. <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0069-5>
- Takahashi, T., Kitahara, K., Katsura, Y., Okada, J., Matsushita, Y. ichiro, & Kimura, K. (2020). Search for the boron quasicrystal by first-principle-calculation. *Solid State Sciences*, 108(July), 106377. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106377>
- Tang, Y. L., Zhao, D. S., Luo, Z. P., Shen, N. F., & Zhang, S. Q. (1993). Morphology and the structure of quasicrystal phase in as-cast and melt-spun Mg-Zn-Y-Zr alloys. *Scripta Metallurgica et Materiala*, 29(7), 955–958. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90388-9](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90388-9)
- Tkatch, V. I., Limanovskii, A. I., Denisenko, S. N., & Rassolov, S. G. (2002). The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling. *Materials Science and Engineering A*, 323(1–2), 91–96. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01346-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01346-6)
- Tsai, A. P. (2004). A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334–335, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.065>
- Tsai, An Pang. (2008). Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals - A view of metallurgy. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013008>
- Verran, G. ., Kurzawa, U., & Pescador, W. A. (2005). *Reciclagem de Latas de Alumínio Visando Melhor Rendimento e Qualidade Metalúrgica no Alumínio Obtido Recycling of Aluminum Cans Aiming a Better Efficiency and Metallurgical Quality in the Obtained Aluminum*. January 2005, 72–79.
- Wan, J., Zhu, Y., Zhang, Y., & Zhao, H. (2023). Strain rate effect and dynamic constitutive model of 7A04-T6 high-strength aluminium alloy. *Structures*, 53(March), 1250–1266. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.05.013>
- Wang, C., Yi, Y., Wang, H., Dang, J., An, Q., Dong, F., Huang, S., He, H., & Chen, M. (2024). Investigation on the formability and deformation mechanism of aluminum alloy thin-walled parts at cryogenic temperature. *Journal of Materials Processing Tech.*, 319(March 2023), 118041. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.118041>
- Wen, X. Y., Zhu, Y. C., Shi, W. D., & Jin, S. (1994). Formation of decagonal quasicrystalline Al-Co by ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 66(1–3), 389–392. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90036-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90036-1)
- Wolf, W., Coury, F. G., Kaufman, M. J., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., & Botta, W. J.

- (2018). The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 1288–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.139>
- Wolf, W., Sitta, B. O., Martini, L. M., Jorge, A. M., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., & Botta, W. J. (2017). 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, 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.050>
- Yadav, T. P., Mukhopadhyay, N. K., Tiwari, R. S., & Srivastava, O. N. (2010). Evolution and structural transition of quasicrystalline phases in Al-Fe-Cu-Cr and Al-Fe-Cu-Mn alloys during high energy ball milling. *Journal of Physics: Conference Series*, 226(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/226/1/012009>
- Yamane, H., Kimura, K., & Takeuchi, S. (1988). Production of Al-Mn(V) based multicomponent icosahedral quasicrystals. *Acta Metallurgica*, 36(12), 3243–3248. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90059-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90059-4)
- Yang, W., Gui, J., & Wang, R. (1996). Some new stable one-dimensional quasicrystals in an Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Mn₅ alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 74(5), 357–366. <https://doi.org/10.1080/095008396180092>
- Zhang, J., Du, H., Liang, W., Xu, C., & Lu, B. (2007). Effect of Mn on the formation of Mg-based spherical icosahedral quasicrystal phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 427(1–2), 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.060>
- Zhang, X., Huang, Y., Liu, Y., & Xiao, Z. (2020). A comprehensive study of the L12-Al₃Nb/Al interface properties using first-principles calculations. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 12428–12442. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.086>
- Zhou, C., Cai, R., Gong, S., & Xu, H. (2006). Hot corrosion of AlCuFeCr quasicrystalline coating on titanium alloys with NaCl deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201(3–4), 1718–1723. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.043>
- Zhu, L., Soto-Medina, S., Cuadrado-Castillo, W., Hennig, R. G., & Manuel, M. V. (2020). New experimental studies on the phase diagram of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming system. *Materials and Design*, 185, 108186. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108186>