



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

***Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
dos Materiais***

Mestrado – Doutorado

**Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados,
sem atmosfera controlada**

Por

Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior

Tese de Doutorado apresentada á Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro, 2024

Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior

**Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados,
sem atmosfera controlada**

Defesa de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de **Doutor em Engenharia dos Materiais**.

Área de Concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos

Coorientação: Prof^a. Dr^a. Danielle G. L. Cavalcante

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F676v Fonsêca Júnior, Franklin Lacerda de Araújo.

Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados, sem atmosfera controlada / Franklin Lacerda de Araújo Fonsêca Júnior. - João Pessoa, 2024.

87 f. : il.

Orientação: Tibério Andrade dos Passos.

Coorientação: Danielle Guedes de Lima Cavalcante.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ciência dos materiais. 2. Quasicristais. 3. Materiais reciclados. 4. Al-Cu-Fe. 5. Corrosão. 6. Fundição convencional. I. Passos, Tibério Andrade dos. II. Cavalcante, Danielle Guedes de Lima. III. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

Elaborado por Larissa Silva Oliveira de Mesquita - CRB-15/746

Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados, sem atmosfera controlada

Por

Franklin Lacerda de Araújo Fonseca Júnior

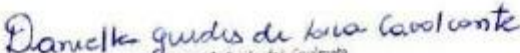
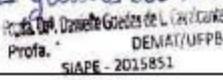
Documento assinado digitalmente
 TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS
 Data: 05/03/2024 08:38:11-6300
 Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

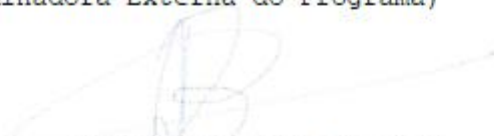
Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS
 (Presidente, Orientador)


 Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
 (Examinador Interno do Programa)

Documento assinado digitalmente
 GUDSON NICOLAU DE MELO
 Data: 05/03/2024 10:13:24-0300
 Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. GUDSON NICOLAU DE MELO
 (Examinador Interno do Programa)



 Prof.ª. Dr.ª. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
 (Examinadora Externa do Programa)


 Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE
 (Examinador Externo ao Programa)

Documento assinado digitalmente
 THAYZA PACHECO DOS SANTOS BARROS CALLI
 Data: 13/03/2024 11:15:07-0300
 Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof.ª. Dr.ª. THAYZA PACHECO DOS SANTOS BARROS
 (Examinadora Externa a Instituição)


 FRANKLIN LACERDA DE ARAÚJO FONSECA JÚNIOR
 (Discente)

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados, sem atmosfera controlada

RESUMO

Com o desenvolvimento da tecnologia dos últimos anos e o progresso nas pesquisas de novos materiais e processos, a ciência dos materiais se torna cada vez mais importante na inovação tecnológica a nível mundial. Partindo dessa premissa, as ligas quasicristalinas alcançaram um papel importante devido às suas propriedades atípicas, o que levou a um incentivo nos estudos e pesquisas com o objetivo de analisar a estabilidade desse material sob condições adversas, desenvolvendo, portanto, novas ligas, novas técnicas de produção, uso de novos materiais precursores, dentre outras. Atualmente devido à escassez e a preocupação com o ecossistema, existe uma necessidade intensa em diminuir os impactos ao meio ambiente e à sociedade. Partindo desse pressuposto, nesse trabalho foi desenvolvida uma liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos precursores reciclados, com composição nominal $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$ sendo utilizado como método de obtenção a fundição convencional sem atmosfera controlada, as fundições ocorreram em cargas de 150g. A formação da fase icosaedral, foi acompanhada por diversas técnicas de análise. Os resultados de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura demonstraram que ocorreu a formação da fase quasicristalina. As propriedades de resistência a corrosão das ligas obtidas, mostraram que elas possuem potencial de corrosão próximo ao de materiais como o aço inoxidável. A análise térmica diferencial evidenciou o pico de formação da fase quasicristalina em ambas as ligas produzidas. A metodologia se mostrou eficiente para produção de ligas quasicristalinas em comparação a técnicas com utilização já comprovadas. Percebe-se, assim, que a nova rota de processamento de materiais quasicristalinos se mostra uma rota eficaz, com ótimas perspectivas no que tange a produção em maior escala.

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

Viabilidade da obtenção de quasicristais AlCuFe, com materiais reciclados, sem atmosfera controlada

ABSTRACT

With the development of technology in recent years and the progress in researching new materials and processes, materials science becomes more and more important in technological innovation worldwide. Based on this premise, quasicrystalline alloys have reached an important role due to their atypical properties, which has led to an incentive in studies and research with the objective of analyzing the stability of this material under adverse conditions, thus developing new alloys, new techniques of production, use of new precursor materials, among others. Currently, due to scarcity and concern for the ecosystem, there is an intense need to reduce the impacts on the environment and society. Based on this assumption, In this work, a quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy was developed from recycled precursors, with nominal composition $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}$, using conventional casting without a controlled atmosphere as a method of obtaining, castings took place in loads of 150g. The formation of the icosahedral phase was followed by several analysis techniques. The results of x-ray diffraction and scanning electron microscopy demonstrated that the formation of the quasicrystalline phase occurred. The corrosion resistance properties of the alloys obtained showed that they have a corrosion potential close to that of materials such as stainless steel. Differential thermal analysis showed the formation peak of the quasicrystalline phase in both alloys produced. The methodology proved to be efficient for producing quasicrystalline alloys in comparison to techniques already proven to be used. It can be seen, therefore, that the new route for processing quasicrystalline materials proves to be an effective route, with excellent prospects in terms of larger-scale production.

key words: quasicrystals, recycled materials, Al-Cu-Fe, corrosion, conventional casting.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 OBJETIVO GERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO II.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 INTRODUÇÃO AOS QUASICRISTAIS	20
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS QUASICRISTAIS	26
2.3 FORMAÇÃO DA FASE QUASICRISTALINA NO SISTEMA AlCuFe	29
2.3.1 FORMAÇÃO DA FASE QUASICRISTALINA NO SISTEMA AlCuFe UTILIZANDO MATERIAL RECICLADO	33
2.4 INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS NA FORMAÇÃO DA LIGA QUASICRISTALINA AlCuFe	35
2.5 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS QUASICRISTAIS AlCuFe.....	40
CAPÍTULO III	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 INTRODUÇÃO	45
3.2 FUNDIÇÃO DAS LIGAS.....	46
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO.....	47
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	48
3.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	48
3.6 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	48
3.7 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	49
3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG)	49
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	50
CAPÍTULO IV	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA RECICLADA	51

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS OBTIDAS.....	53
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LIGA (Al)RCuFe	53
4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS LIGAS (Al)RCuFe	55
4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG) DAS LIGAS (Al)RCuFe	56
4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (Al)RCuFe.....	59
4.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS LIGAS (AlCuFe)R	61
4.2.6 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS LIGAS (AlCuFe)R	62
4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG) DAS LIGAS (AlCuFe)R	64
4.2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (AlCuFe)R.....	67
4.3 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	69
4.3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DAS LIGAS (Al)RCuFe	69
4.3.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DAS LIGAS (AlCuFe)R	71
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	75
4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS (Al)RCuFe	75
4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS (AlCuFe)R	77
CAPÍTULO V	80
5 CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	81
ANEXOS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Poliedros: (a) Dodecaedral, (b) octogonal, (c) icosaedral, (d) triacontraedral.	20
Figura 2.2 - SAED a) ordem 5, b) ordem 3 e c) ordem 2.....	21
Figura 2.3 - Eixo de simetria de ordem 3.	22
Figura 2.4 - Eixo de simetria de ordem 5.	22
Figura 2.5 - Eixo de simetria de ordem 3.	22
Figura 2.6 - Eixo de simetria de ordem 5.	23
Figura 2.7 - Eixo de simetria de ordem 5.	23
Figura 2.8 - MET de um quasicristal com eixo de simetria pentagonal influenciada pelo número de ouro τ	24
Figura 2.9 - Diagrama ternário proposto por Bradley e Goldschmidt.	30
Figura 2.10 - Porção do diagrama ternário Al-Cu-Fe à temperatura ambiente.....	31
Figura 2.11 - Diagrama de fase pseudo-binário Al-Cu-Fe na faixa de composições da fase quasicristalina (i).	31
Figura 2.12- Difração de raios-x da liga Al ₅₅ Si ₇ Cu _{25,5} Fe _{12,5}	36
Figura 2.13 - Difração de raios-x da liga Al _{62,5} Cu _{25,5} Fe _{12,5}	36
Figura 2.14 - Difractogramas das amostras após melt-spinning. a) Al _{62,2-x} Cu _{25,5} Fe _{12,3} Mn _{x=0,5} ; b) Al _{62,2-x} Cu _{25,5} Fe _{12,3} Mn _{x=1} ; c) Al _{62,2-x} Cu _{25,5} Fe _{12,3} Mn _{x=3} ; d) Al _{62,2-x} Cu _{25,5} Fe _{12,3} Mn _{x=5}	38
Figura 2.15 - Variação das fases a partir da região de difusão do carbono.....	39
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do trabalho.	45
Figura 3.2 - (a) Molde de vazamento, (b) dimensões do molde.....	46
Figura 3.3 - Análise química liga mãe.	47
Figura 4.1 - Composição química do cobre reciclado.....	52
Figura 4.2 - Composição química do ferro reciclado.....	52
Figura 4.3 - Difractograma de raios-x das ligas (Al)RCuFe 0h e (Al)RCuFe 8h.....	53
Figura 4.4 - Comparação entre os picos da fase I e da fase aproximante cúbica.	54
Figura 4.5 - Curva de DTA da liga (Al)RCuFe 0h.....	55

Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h com presença de poliedro.....	56
Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (Al)RCuFe 0h, mostrando o contraste das fases.....	57
Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (Al)RCuFe 8h, mostrando o contraste das fases.....	58
Figura 4.9 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 5.....	59
Figura 4.10 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 2.....	59
Figura 4.11 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 3.....	60
Figura 4.12 - Difratoograma de raios-x das ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h.....	61
Figura 4.13 - Curva de DTA da liga (AlCuFe)R 0h.....	62
Figura 4.14 - Curva de DTA da liga (AlCuFe)R 8h.....	63
Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h com presença de poliedro.....	64
Figura 4.16 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h, mostrando o contraste das fases.....	65
Figura 4.17 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 8h, mostrando o contraste das fases.....	66
Figura 4.18 - Figura 3. 36 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 2.....	67
Figura 4.19 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 3.....	67
Figura 4.20 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 5.....	68
Figura 4.21 - Curva de polarização liga (Al)RCuFe 0h.....	69
Figura 4.22 - Curva de polarização liga (Al)RCuFe 8h.....	70
Figura 4.23 - Curva de polarização liga (AlCuFe)R 0h.....	72
Figura 4.24 - Curva de polarização liga (AlCuFe)R 8h.....	73
Figura 4.25 - OCP das ligas (Al)RCuFe 0h e 8h.....	75
Figura 4.26 - Circuito equivalente para EIE.....	76
Figura 4.27 - Gráfico de Nyquist das ligas (Al)RCuFe 0h e 8h.....	77
Figura 4.28 - OCP das ligas (AlCuFe)R 0h e 8h.....	78

Figura 4.29 - Gráfico de Nyquist das ligas (AlCuFe)R 0h e 8h.....	79
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Diferenças gerais das três estruturas: cristalinas , quasicristalinas e amorfas.	25
Tabela 2.2 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.	25
Tabela 2.3 - Comparação das características comuns dos processos de fabricação dos quasicristais.	26
Tabela 2.4 - Fases do sistema Al-Cu-Fe.	32
Tabela 2.5 - Ligas quasicristalinas produzidas a partir de matéria prima reciclada.....	34
Tabela 2.6 - Condutividade térmica, $Wm^{-1}K^{-1}$	40
Tabela 2.7 - Microdureza e coeficiente de atrito.....	41
Tabela 2.8 - Potencial de Corrosão E_{corr} e Densidade de corrente I_{OC} , para soluções com PH=2 e PH=13.	43
Tabela 2.9 - Dados obtidos a partir das curvas de polarização potencio dinâmica do Al puro e Al-Cr-Fe.	44
Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos das ligas.	48
Tabela 4.1 - Composição alumínio reciclado.	51
Tabela 4.2 - Composição das fases presentes na liga (Al)RCuFe 0h.....	57
Tabela 4.3 - Composição das fases presentes na liga (AlCuFe)R 8h.....	66
Tabela 4.4 - Valores de E_{corr} e I_{corr} das ligas (Al)RCuFe 0h e (Al)RCuFe 8h.	71
Tabela 4.5 - Valores de E_{corr} e I_{corr} das ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h.	73
Tabela 4.6 - Valores de potencial de corrosão.	74
Tabela 4.7 - Resistência a transferência de carga das ligas.....	79

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 – “Número de ouro”	24
--------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Qc – Quasicristal;

τ - Número de ouro;

Wsl – Energia de adesão superficial;

Ecorr – Potencial de corrosão;

Icorr – Corrente de corrosão;

Hv – Dureza vickers;

Ψ – Fase icosaédrica quasicristalina;

β - Fase β cristalina;

λ - Fase λ cristalina;

I – Fase icosaédrica quasicristalina;

θ - Fase tetragonal cristalina;

(Al)RCuFe – Alumínio reciclado, cobre puro e ferro puro;

(AlCuFe)R – Alumínio reciclado, cobre reciclado e ferro reciclado;

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica das últimas décadas e o desenvolvimento de novos materiais e processos, tornou a ciência dos materiais importante na inovação tecnológica a nível mundial. Partindo dessa premissa, as ligas quasicristalinas alcançaram um papel de destaque devido às suas propriedades atípicas, incentivando novos estudos e pesquisas com o objetivo de analisar a estabilidade desse material sob condições hostis, desenvolvendo, portanto, novas ligas, novas técnicas de produção, uso de novos materiais precursores, barateamento de matérias primas na produção de produtos, dentre outras.

Os quasicristais, descobertos em 1982 por Shechtman, apresentam uma união de propriedades que fazem com os quasicristais se destaquem em relação aos materiais convencionais, tais como: elevada dureza, baixa condutividade térmica e elétrica, bom comportamento quando exposto a meios corrosivos, além de um baixo coeficiente de fricção, o que os torna de grande interesse para aplicações industriais, comerciais, etc (SAARIVIRTA, 2004).

Devido a suas diferentes características de microestrutura e distribuição eletrônica, os quasicristais quando comparados aos materiais cristalinos e amorfos, possui propriedades tanto mecânicas quanto física diferentes em relação aos mesmos.

O padrão de difração da liga AlMn de Shechtman, apresentava círculos concêntricos feitos de 10 pontos brilhantes a mesma distância, isso significa um padrão de simetria de ordem 10, que segundo a cristalografia da época era impossível. Para os cristais os padrões de simetria rotacionais são de ordem de 1, 2, 3, 4 ou 6, possuindo um ordenamento periódico na sua estrutura, ao contrário dos materiais quasicristalinos que possuem simetrias da ordem de 5, 8, 10 e até 12, sendo que seu ordenamento é quasiperiódico. (SAARIVIRTA, 2004)(GIACOVAZZO, *et. al.*, 1992).

A comunidade de pesquisadores, no mundo, se voltou para o estudo desses novos materiais e, já em 1986, ligas quasicristalinas, termodinamicamente estáveis, foram obtidas. Até a presente data, mais de cem diferentes ligas quasicristalinas baseadas, em alumínio, magnésio, zinco, zircônio, cádmio e titânio têm sido obtidas e investigadas. (SAARIVIRTA, 2004)(Bradley & Goldschmidt, 1939).

Ainda que possível a produção do quasicristal em larga escala, o seu processo de obtenção deve ser cauteloso e ponderado, devido à dificuldade de obtenção de um quasicristal com fase homogênea. As ligas quasicristalinas possuem uma faixa estequiométrica no diagrama ternário, sendo necessário para sua obtenção o uso de metais precursores de elevada pureza, como também um cuidado nas etapas para seu processamento. Em sua grande maioria os materiais quasicristalinos são obtidos por métodos de elevado custo, o que justifica a busca por metodologias de fabricação mais econômicas, visando também a produção em maior escala dessas ligas.

Sabendo da necessidade nos dias de hoje em reutilizar a matéria diversa, o uso de materiais reciclados para o desenvolvimento de ligas especiais vem se tornando uma realidade cada vez mais necessária, dada a escassez dos metais primários, e ao elevado custo metalúrgico deles. A reciclagem desses metais consome dez vezes menos energia do que explorar os minérios em sua origem.

Aliado à essa problemática, o uso de metais reciclados no desenvolvimento de ligas de alto desempenho traz uma alta economia no desenvolvimento do produto final. Praticamente todo quasicristal que é produzido nos dias de hoje são obtidos a partir de matéria prima de elevada pureza, pois os quasicristais possuem uma faixa estreita de obtenção, logo são sensíveis a composição química e a quantidade de contaminantes.

Partindo dessa premissa, busca-se neste trabalho desenvolver uma liga quasicristalina Al-Cu-Fe, usando materiais reciclados, com características compatíveis as ligas de elevada pureza.

O alumínio usado neste trabalho foi proveniente de reciclagem de da sucata de alumínio (latas, perfis,..) de bebidas (cervejas e/ou refrigerantes), enquanto o cobre de tubulação de trocadores de calor e foi utilizado o barras redondas de aço proveniente da sucata com o intuito de substituir o ferro de elevada pureza.

As ligas quasicristalinas foram produzidas com o uso do forno de convencional, onde foram realizados tratamentos térmicos de 8h de maneira a verificar a evolução da fase quasicristalina da liga. Para a liga produzida apenas com Al reciclado, foi obtida uma fase aproximante a da fase icosaédrica quasicristalina, onde de acordo com a literatura estudada suas propriedades são muito próximas a da fase quasicristalina. A liga produzida com todos os materiais precursores reciclados (Al, Cu, Fe) apresentaram resultados semelhantes àqueles produzidos com (Al, Cu, Fe) puros. O trabalho representa uma grande importância

tecnológica e científica pois traz uma rota para produção de ligas quasicristalinas a partir de toda matéria prima reciclada.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver uma liga quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe através de uma rota de fundição realizada em forno convencional sem atmosfera protetora, utilizando elementos oriundos de materiais reciclados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter as ligas com alumínio reciclado((Al)RCuFe) e Liga com todos os elementos reciclados ((AlCuFe)R) via fundição convencional sem atmosfera protetora;
- b) Averiguar se as temperaturas de transformações de fase são condizentes com uma liga quasicristalina;
- c) Averiguar o efeito de tratamento térmico na formação da fase quasicristalina;
- d) Caracterizar as microestruturas por difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica (MEV) de varredura e de microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- e) Avaliar a composição química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS);
- f) Obter o padrão do comportamento em corrosão das ligas;
- g) Estabelecer correlações dos resultados de caracterização a fim de validar a metodologia proposta a partir das condições ideais de fundição e tratamento térmico, criando uma rota de processamento de ligas quasicristalinas a partir de materiais reciclados.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO AOS QUASICRISTAIS

Devido aos avanços na engenharia e na tecnologia diversa, o uso de novos materiais vem se tornando recorrente em todos os setores de produção, daí a justificativa da necessidade de novos estudos para aperfeiçoamento da produção deles, através de novas técnicas e novas rotas de produção. Assim como a utilização de matéria prima diversa, já que em sua grande maioria essa matéria prima é exaurível. Logo, o estudo de novos processos de produção, melhoramento de propriedades, e ao uso de matéria prima diversa vem se tornando cada vez mais necessária. Os quasicristais, descobertos em 1984 por Shertchman, apresentam uma estrutura quasicristalina, possuindo estrutura bem ordenada, o que é uma característica dos cristais, porém são aperiódicos, e apresentam simetria incompatível segundo a cristalografia.

Os quasicristais são um classes de material intermediária entre os materiais cristalinos e os materiais amorfos. Apresentam uma estrutura complexa, diferentemente dos materiais cristalinos. Segundo Saarivirta (2004), quasicristais apresentam simetrias de ordem cinco, oito, dez e até doze, que são simetrias rotacionais não apresentadas em cristais. É possível observar as estruturas dos quasicristais na Figura 2.1.

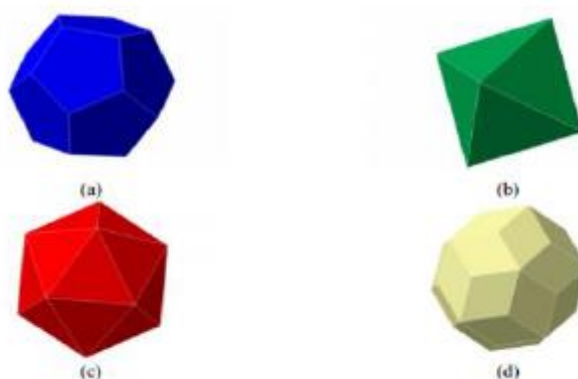


Figura 2.1 - Poliedros: (a) Dodecaedro, (b) octogonal, (c) icosaedro, (d) triacontaedro.

Fonte: (PASSOS, 2006).

Os quasicristais possuem simetrias rotacionais proibidas no sistema convencional de cristalografia. Seus átomos estão organizados de forma ordenada, mas forma não periódica.

De acordo com Li et al (2016), no estudo TEM de Shechtman et al da liga Al-Mn preparada por resfriamento rápido, três tipos de padrões SAED com simetrias de 5, 3 e 2 vezes foram obtidas nos quasicristais icosaédricos. Padrão de simetria também encontrado por Wolf *et al* (2018), Pedrizzini et al (2016) e Yang et al (2015). Resultados encontrados das Figuras 2.3 á 2.7.

Na Figura 2.2 encontram-se as imagens que caracterizam os padrões SAED com simetrias de 5, 3 e 2.

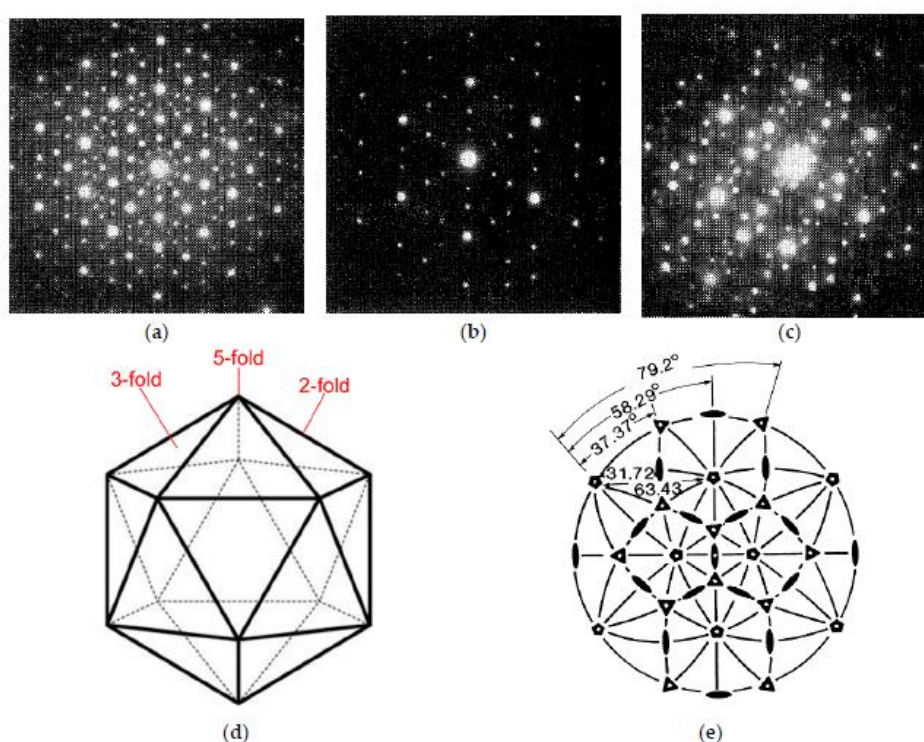


Figura 2.2 - SAED a) ordem 5, b) ordem 3 e c) ordem 2.

Fonte: Li *et. al.* (2016).

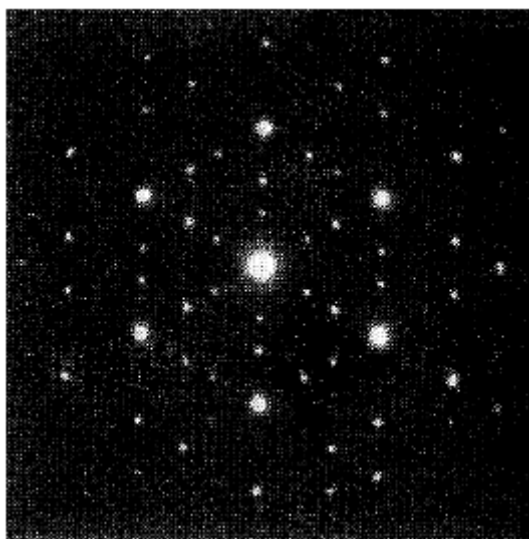


Figura 2.3 - Eixo de simetria de ordem 3.

Fonte: Li *et al* (2016).

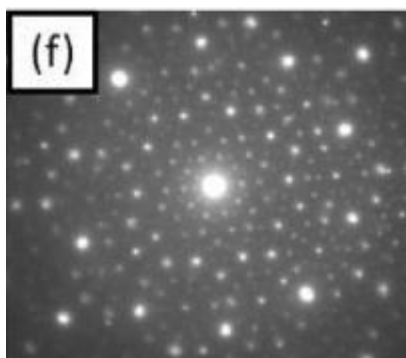


Figura 2.4 - Eixo de simetria de ordem 5.

Fonte: Wolf *et al* (2018).

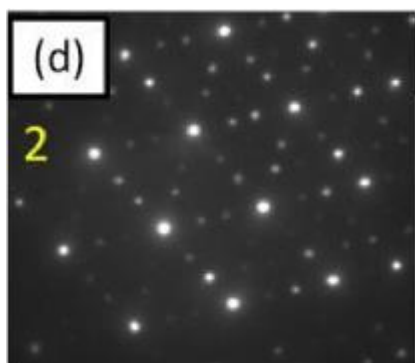


Figura 2.5 - Eixo de simetria de ordem 3.

Fonte: Wolf *et al* (2018).

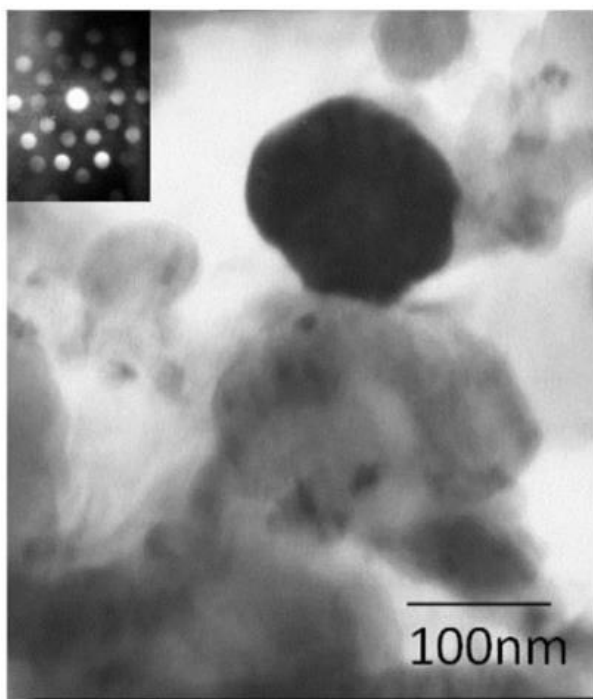


Figura 2.6 - Eixo de simetria de ordem 5.

Fonte: Pedrazzini *et al* (2016).

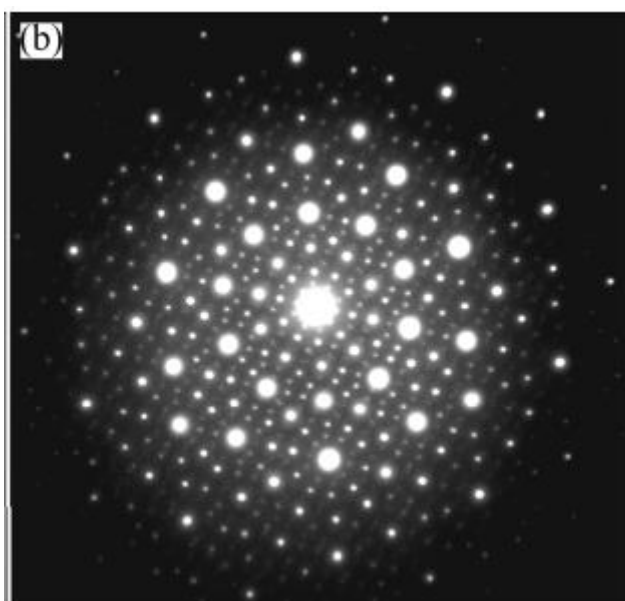


Figura 2.7 - Eixo de simetria de ordem 5.

Fonte: Yang *et al* (2015).

Apesar dos quasicristais serem aperiódicos, seus planos são altamente ordenados e suas posições podem ser previstas por um número irracional especificado conhecido como ‘número de ouro’, que pode ser calculado através da equação 1 (GIACOVAZZO *et al*, 1992).

Equação 2. 1 – “Número de ouro”.

$$\tau = 2 \cos (\pi/5) = 1.618034 \quad (1)$$

Fonte: GIACOVAZZO *et al*, 1992.

Os quasicristais apresentam um espaçamento interplanar variável, mas esta variação é controlada e repetida. Logo, os quasicristais possuem uma simetria translacional de longo alcance. É possível observar a influência do número de ouro (τ) na variação interplanar de um quasicristal na Figura 2.8 (SAARIVIRTA, 2004).

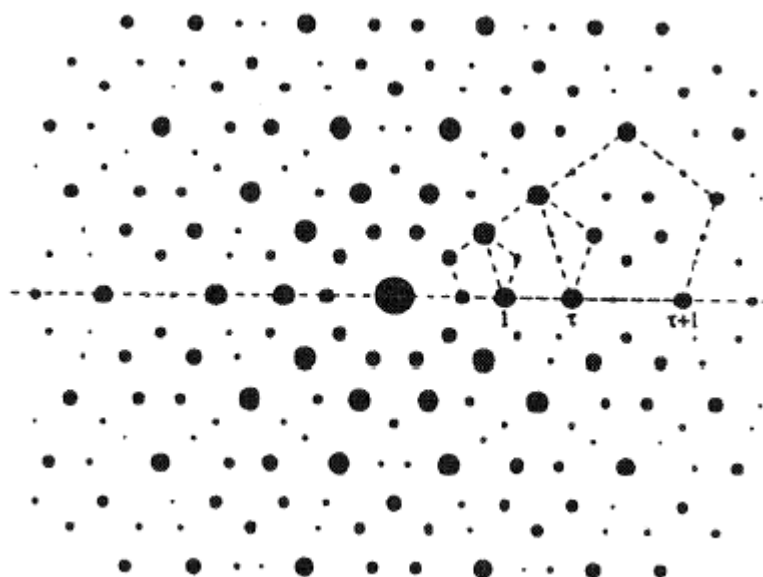


Figura 2.8 - MET de um quasicristal com eixo de simetria pentagonal influenciada pelo número de ouro τ .

Fonte: (SORDELET, DUBOIS, 1997).

Atualmente os quasicristais estão presentes em mais de 100 tipos diferentes de ligas com estrutura quasicristalina a base de alumínio, magnésio, zinco, zircônio, cádmio, titânio. Essas ligas apresentam as simetrias de ordem cinco, oito, dez e doze vezes encontradas nos quasicristais (SAARIVIRTA, 2004).

Conforme Bakhtiari *et. al.* (2021), a existência de um arranjo estrutural regular mas aperiódico, possibilitou aos quasicristais possuírem estruturas com simetrias proibidas, da ordem de 5, 7, 8, 10, 12, 14, 30 e 36. Na tabela 2.1 a seguir pode ser observado as diferenças gerais entre as três estruturas dos cristais, quasicristais e amorfos.

Tabela 2.1 - Diferenças gerais das três estruturas: cristalinas , quasicristalinas e amorfas.

ESTRUTURA	REGULAR	PERIÓDICA	SIMETRIA ROTACIONAL
Cristais	✓	✓	2, 3, 4, 6
Quasicristais	✓	❖	5, 8, 10, 12
Amorfos	❖	❖	❖

Fonte: BAKHTIARI (2021), adaptado pelo autor.

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns exemplos de ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.

Tabela 2.2 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.

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

Fonte: BAKHTIARI (2021), adaptado pelo autor.

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS QUASICRISTAIS

Como é conhecido, os quasicristais são obtidos a partir de matérias primas consideradas baratas, porém a sua produção em larga escala gera alto custo de produção.

Partindo dessa premissa de desvantagem de sua produção em larga escala combinado com a sua dificuldade de obtenção, as pesquisas voltadas para os quasicristais cada vez mais tendem a buscar métodos que visem baratear sua produção e assim possibilitar seu uso em diferentes aplicações.

De acordo com Saarivirta (2004), os meios de produção dos quasicristais AlCuFe influenciam nas suas características estruturais, é sabido que o sistema AlCuFe é estável, porém através de alguns métodos de processamento é possível que seja produzida uma liga metaestável.

A formação de quasicristais estáveis pode normalmente ser prevista por diagramas de fase de equilíbrio. Eles podem, assim, ser preparados por processos de equilíbrio convencionais utilizando procedimentos de fusão e solidificação (SORDELET, DUBOIS, 1997). Já os metaestáveis não seguem as regras de equilíbrio termodinâmico, sendo assim são produzidos a partir de métodos mais avançados (SAARIVIRTA, 2004).

As características dos quatro métodos de fabricação mais comuns de quasicristais de Al-Cu-Fe, isto é, fusão acompanhada por solidificação obedecendo a princípios termodinâmicos, *melt spinning*, atomização a gás, bem como *mechanical alloying*, são comparadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Comparação das características comuns dos processos de fabricação dos quasicristais.

	Fusão e solidificação	<i>melt spinning</i>	Atomização a gás	<i>mechanical alloying</i>
Estabilidade termodinâmica	Estável	Metaestável	Metaestável	Metaestável
Estrutura de fase quasicristalina	estrutura monofásica geralmente alcançada por sucessivos	Estrutura monofásica alcançável tanto diretamente quanto por	Estrutura monofásica alcançável tanto diretamente quanto por	Estrutura monofásica alcançável tanto diretamente quanto por

	tratamentos térmicos	tratamento térmico sucessivo	tratamento térmico sucessivo	tratamento térmico sucessivo
Forma dos quasicristais produzidos	Desejado	Fita fina	Pó com um tamanho de grão menor que 150 μm	Um pó fino com uma estrutura em camadas
Qualidade dos quasicristais produzidos	Picos de difração de raios-X altos e nítidos, poros podem existir na estrutura caso fases cristalinas coexistirem	Pode ocorrer ampliação dos picos de raios-X	Picos de difração de raios-X geralmente altos e nítidos	Pode ocorrer alargamento dos picos de raios-X, fásons; a ordenação da estrutura centrada na face pode não estar completa
Meios de contaminação	Ar	Ar	Ar	Ar, meios de moagem, recipiente de moagem
Possíveis processos adicionais	Tratamento térmico	Compactação, moagem e compactação, (tratamento térmico; fases quasicristalinas podem se decompor durante o recozimento)	Pulverização térmica, compactação, sinterização, liga mecânica, (tratamento térmico)	Compactação, pulverização térmica, (tratamento térmico)

Fonte: SAARIVIRTA (2004), adaptado pelo autor.

De acordo com Bakhtiari et. al. (2021), o método mais utilizado para produção dos quasicristais estáveis é a fusão de componentes puros na forma de lingotes ou tubos. Porém, segundo Saarivirta (2004), como nem todos os quasicristais são termodinamicamente estáveis, nem sempre é possível se obter um material puramente quasicristalino através de métodos convencionais de fundição e tratamento térmico, logo, técnicas de solidificação rápida são aplicadas.

Segundo Wojciechowski (2000), a solidificação rápida pode introduzir uma extensão substancial na solubilidade sólida dos elementos de liga no metal de base e produzir novas estruturas de não-equilíbrio, permitindo assim a produção de quasicristais metaestáveis. O *melt spinning* é a técnica de solidificação rápida mais usada atualmente e, por exemplo, o único método para a preparação de algumas ligas quasicristalinas metaestáveis, como Al-Mg-Cu (SAARIVIRTA, 2004).

De acordo com Klar & Fesko (1984), a atomização a gás é outra técnica de solidificação rápida disponível. As taxas de solidificação atingíveis pela atomização a gás são um pouco mais altas do que aquelas alcançáveis por *melt spinning*. A atomização a gás pode ser descrita simplesmente como a quebra de um metal fundido em gotas finas, tipicamente menores que 150 μm . Devido à esfericidade das partículas de pó produzidas, os pós atomizados a gás podem ser usados em processos de pulverização térmica e outros processos metalúrgicos em pó, como compactação e sinterização, bem como em ligas mecânicas.

Conforme Nascimento (2021), atualmente a produção de materiais quasicristalinos é possível por muitas técnicas de fabricação, metalurgia do pó, solidificação em atmosfera controlada, entre outros. Um processo de *melt spinning* pode alcançar altas taxas de resfriamento, podendo levar à formação de estruturas com características particulares e de grande interesse tecnológico, com fases quasicristalinas homogêneas, demonstrando um aumento dos picos da fase quasicristalina em detrimento de picos das fases β e ω , observado no DRX das ligas obtidas em seu estudo.

Além dos métodos de solidificação rápida, o processo de *mechanical alloying* é outro método usado para a produção de quasicristais, sendo possível a produção de materiais quasicristalinos metaestáveis diretamente preparados por *mechanical alloying* de pós elementares (SURYANARAYANA et. al., 2001). No entanto, embora as misturas em pó de elementos formadores de quasicristais sejam ligadas mecanicamente, não se formam necessariamente fases quasicristalinas (JI et al., 2000).

De acordo com Eckert *et. al.* (1991), as condições de moagem no processo de *mechanical alloying* afetam fortemente a formação da fase. Para a baixa intensidade de moagem, forma-se uma fase amorfa em vez de material quasicristalino. A moagem de alta intensidade resulta na formação de pó cristalino. As várias fases podem ser transformadas umas nas outras por moagem adicional com maior ou menor intensidade de moagem. Em alguns casos, o tratamento pós-recozimento do pó moído tem que ser realizado para obter a estrutura quasicristalina (SAARIVIRTA, 2004).

Segundo Nguyen *et. al.* (2022), é possível a obtenção de fase icosaédrica quasicristalina no sistema ternário AlCuFe via *mechanical alloying*, com tempos curtos de moagem seguido de uma única etapa de recozimento.

2.3 FORMAÇÃO DA FASE QUASICRISTALINA NO SISTEMA AlCuFe

O sistema AlCuFe, para produção dos quasicristais, está restrito a uma faixa estreita de composição observada nos diagramas ternários, sendo assim é de extrema importância observar as faixas de composição para formação da fase quasicristalina icosaédrica através desses diagramas, a fim de produzir um material quasicristalino constituído apenas de fase quasicristalina.

Os primeiros a relatarem sobre a região de formação dos quasicristais no diagrama ternário foram Bradley e Goldschmidt (1939), a fase foi então chamada de Ψ -fase desconhecida, sua fórmula ideal foi proposta para ser $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ e sua composição média na região monofásica $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{12.5}$. Bradley e Goldschmidt relataram o acúmulo de uma fase icosaédrica (desconhecida) resultante de uma reação peritética entre a fase $\beta\text{-AlFe}_3$ e o líquido remanescente (SAARIVIRTA, 2004). É possível observar o diagrama da Figura 2.9. Os círculos brancos presentes no diagrama mostram as áreas de fase única, os círculos pretos e brancos indicam as áreas de duas fases e os círculos pretos expressam a presença simultânea de três fases.

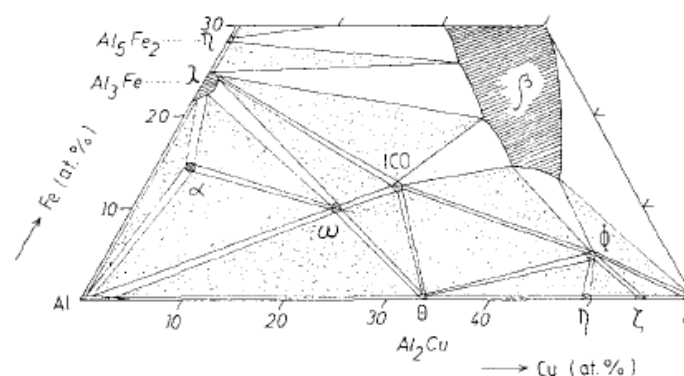


Figura 2.10 - Porção do diagrama ternário Al-Cu-Fe à temperatura ambiente.

Fonte: Faudot *et al* (1991).

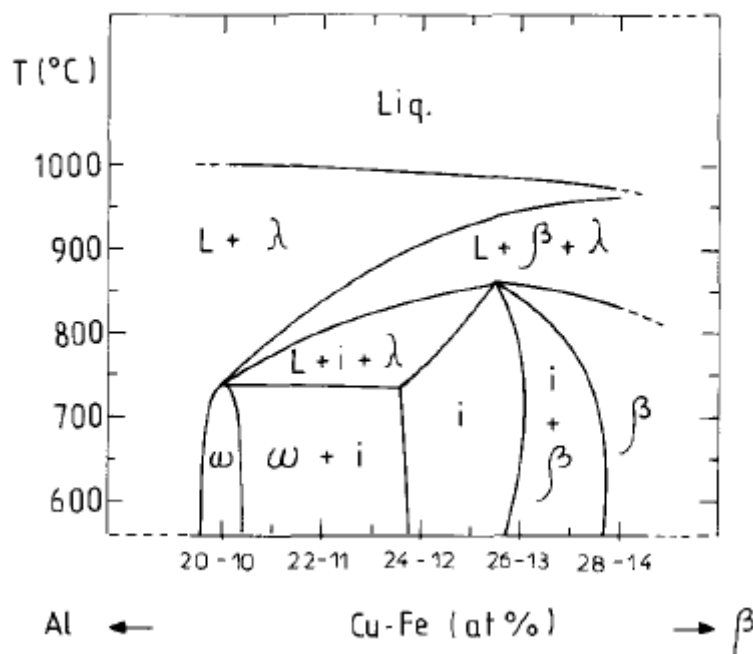


Figura 2.11 - Diagrama de fase pseudo-binário Al-Cu-Fe na faixa de composições da fase quasicristalina (i).

Fonte: Faudot *et al* (1991).

De acordo com Lee *et al* (2001), em seu estudo com a liga $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ a formação da fase icosaédrica ocorreu através de uma reação peritética entre as fases $\beta\text{-AlFe (Cu)}$ e $\tau\text{-AlCu (Fe)}$, bem como pequenas quantidades da fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, porém a estrutura icosaédrica monofásica só foi obtida após um tratamento térmico a 750°C durante 3h, enquanto o tratamento térmico a 850°C por 3 h produz uma estrutura onde a fase icosaédrica coexiste

com as fases β e λ . Assim de acordo com Lee *et al*, nenhuma estrutura icosaédrica monofásica é obtida em $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ sem tratamentos térmicos posteriores. As amostras foram produzidas em forno de indução com atmosfera de argônio, a liga se constituía de Al (99,99%) de pureza, Cu (99,9%) de pureza e Fe (99,9%) de pureza.

Na Tabela 2.4, é possível encontrar as fases binárias e ternárias mais importantes do sistema Al-Cu-Fe (SAARIVIRTA, 2004).

Tabela 2.4 - Fases do sistema Al-Cu-Fe.

Fase	Fórmula ideal	Estrutura
H	AlCu	Ortorrómbica, tipo Ni_2Al_3
T	AlCu (Fe)	-
Θ	Al_2Cu	Tetragonal
Λ	Al_7Fe_2	Ortorrómbica
λ_1, λ_2	Al_3Fe	Diferentes quantidades de cobre dissolvido
Λ	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	Monoclínica
μ	Al_5Fe_2	Monoclínica
β_1	AlFe_3	CCC
β	$\text{Al}_5(\text{Cu}, \text{Fe})_5$, $\text{AlFe}(\text{Cu})$	Cúbica (tipo CsCl)
Φ	Al Cu Fe	Ni_2Al_3
X	$\text{Al}_{18}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	-
Ψ	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$	Icosaedral
Ω	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	Tetragonal

Fonte: SAARIVIRTA (2004), adaptado pelo autor.

Como é possível observar, a formação da fase quasicristalina no sistema AlCuFe ocorre em uma faixa estreita de composição, podendo a formação da fase quasicristalina ser formada através de reações peritéticas diferentes que envolvem uma ou mais fases cristalinas reagindo com o líquido remanescente. Lembrando que a composição da fase icosaédrica em ligas Al-Cu-Fe depende não apenas da condição de resfriamento e da temperatura de equilíbrio, mas também das fases coexistentes que estão em equilíbrio com a estrutura icosaédrica. Em alguns casos para que se tenha uma estrutura icosaédrica monofásica é necessário a realização de tratamentos térmicos.

2.3.1 FORMAÇÃO DA FASE QUASICRISTALINA NO SISTEMA AlCuFe UTILIZANDO MATERIAL RECICLADO

A utilização de material reciclado para a produção do quasicristal apresenta um desafio, já que essas ligas são produzidas a partir de elementos químicos de elevada pureza, devido a sua estreita faixa de composição de formação, gerando uma limitação no uso da matéria prima reciclada, sabendo que materiais reciclados possuem impurezas, o que poderia gerar uma mudança de composição para formação da fase quasicristalina, dificultando assim a obtenção de uma liga com grandes quantidades de fase quasicristalina.

Perante o exposto constatou-se através de pesquisas bibliográficas, a falta de estudos na literatura sobre o uso de material reciclado na produção dessas ligas, sendo encontrados apenas dois artigos a respeito. Os artigos serão apresentados de forma resumida a seguir, seguido de uma tabela contendo a liga quasicristalina produzida, os materiais reciclados utilizados e o método de produção utilizado.

Segundo Micheloti *et al* (2016), a partir do interesse em se agregar valor a um material reciclado buscando alguma aplicação, foi assim utilizado alumínio reciclado para a produção de ligas quasicristalinas $Al_{91}Fe_4Cr_3Ti_2$, os outros elementos constituintes da liga eram de elevada pureza. A liga foi produzida através do método de atomização a gás, onde foram produzidos pós de 500 μm , 180-250 μm , 106-180 μm , 75-106 μm , 45-75 μm , 32-45 μm e <32 μm . Para a fundição das latas de alumínio, foram retirados o lacre e a parte superior das latinhas por possuírem um excesso de outros elementos químicos além do Al.

De acordo com Araújo (2020), a partir da constatação da falta de estudos no que diz respeito a utilização de técnicas de manufatura aditiva para a produção de ligas quasicristalinas, foi utilizada a técnica de fusão seletiva a laser (FSL) para a produção da liga quasicristalina $Al_{95}Fe_2Cr_2Ti_1$, utilizou-se alumínio reciclado para a produção da liga possibilitando assim uma fabricação mais econômica e ecologicamente sustentável, enquanto os outros elementos constituintes da liga eram de elevada pureza. Antes da fusão do alumínio reciclado foram retirados os lacres e a parte superior por conterem excesso de elementos químicos indesejáveis a liga $Al_{95}Fe_2Cr_2Ti_1$.

A averiguação da utilização de material reciclado como matéria prima de produção do quasicristal tem como objetivos diminuir custos de produção, uma vez que quasicristal atomizado do sistema ternário AlCuFe já é encontrado no mercado para venda, ao custo de \$ 149,00 (dólares) 10g, produzido pela empresa sigma aldrich (SIGMA ALDRICH, 2023). E o custo da matéria prima reciclada em geral possui valores inferiores em comparação as de elevada pureza.

Deve-se levar em consideração o aspecto ambiental quando se reutiliza materiais provenientes da reciclagem, o Brasil é exemplo para o mundo no reaproveitamento do alumínio, mais da metade do metal consumido no país (56%) vem da reciclagem (ABRALATAS, 2020). De acordo com Machado (2010), um aspecto a ser levado em consideração na reciclagem do aço é que o mesmo se encontra no hall dos materiais mais reciclados do mundo além de poder ser reciclado infinitas vezes sem perder suas propriedades. Segundo a Procobre Brasil (2018), o cobre é um material com uma alta taxa de reciclagem, levando em consideração que sua reciclagem não compromete suas propriedades nem o seu rendimento.

Na Tabela 2.5, se observa os trabalhos até a presente realização dessa pesquisa que fez a utilização de material reciclado para a produção de ligas quasicristalinas.

Tabela 2.5 - Ligas quasicristalinas produzidas a partir de matéria prima reciclada.

LIGA PRODUZIDA	MATERIAL RECICLADO	MÉTODO DE FABRICAÇÃO	Referências
Al ₉₁ Fe ₄ Cr ₃ Ti ₂	Al	Atomização a Gás	Micheloti <i>et al</i> (2016)
Al ₉₅ F ₂ Cr ₂ Ti ₁	Al	Fusão Seletiva a Laser	Araújo (2020)
Al _{62,2} Cu _{25,5} Fe _{12,3}	Al	Fusão sob atmosfera controlada em forno de indução.	Fonseca (2019)
Al _{62,2} Cu _{25,5} Fe _{12,3}	AlCuFe	Fusão sob atmosfera controlada em forno	Fonseca (2019)

		de indução.	
--	--	-------------	--

Fonte: Produzida pelo autor, 2021.

2.4 INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS NA FORMAÇÃO DA LIGA QUASICRISTALINA AlCuFe

Visto que na literatura, no que diz respeito a produção da liga quasicristalina AlCuFe não existe um estudo que abranja a utilização de alumínio, cobre e ferro reciclados em forno aberto de fundição convencional, o presente trabalho visa utilizar materiais reciclados como matéria prima precursora da liga AlCuFe produzida em forno aberto de fundição convencional. As ligas quasicristalinas AlCuFe possuem uma composição estequiométrica para produção da fase quasicristalina, o que torna a utilização de materiais reciclados para produção dessas ligas um desafio, já que os materiais reciclados possuem elementos de impureza em sua composição, por esse motivo a necessidade de prever a possível influência desses elementos na formação da fase quasicristalina.

Na composição química dos materiais utilizados, o Al reciclado possui como elementos de impureza em ordem decrescente de composição Si, Mg, Mn e Zn. Já o Cu reciclado não possui elementos de impureza com concentrações que podem influenciar na formação da fase quasicristalina, visto que em sua grande maioria é utilizado o cobre eletrolítico com composição constituída por 99,90% de cobre. No caso do ferro, a fonte de obtenção foi aço de baixo carbono, contendo C (carbono) em sua composição que pode influenciar na formação da fase quasicristalina.

Com as respectivas composições dos materiais reciclados utilizados, é possível prever a influência de cada elemento de impureza na formação da fase quasicristalina no sistema AlCuFe.

Segundo Olsson *et al* (2015), suas ligas produzidas com composições de $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ e $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, através do método de pulverização catódica de magnetron, mostraram que a liga que continha Si produziu uma amostra policristalina sem a presença da fase quasicristalina, como é possível observar através da difração de raios-x na Figura 2.12 a seguir.

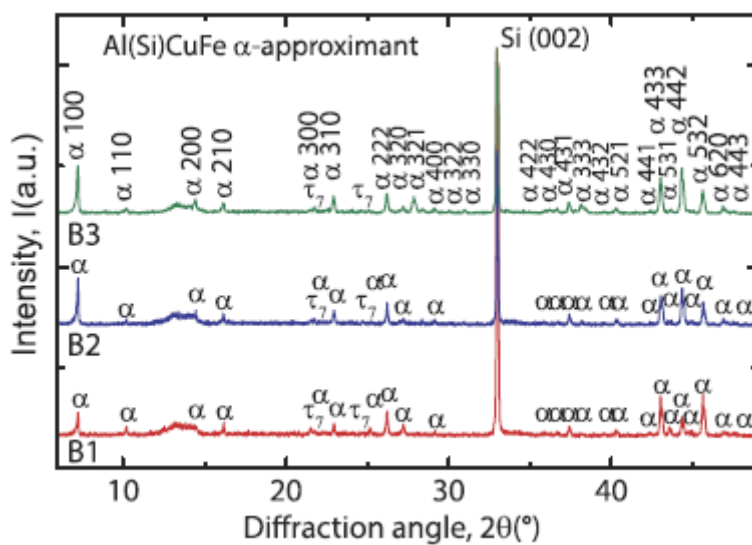


Figura 2.12- Difração de raios-x da liga Al₅₅Si₇Cu_{25,5}Fe_{12,5}.

Fonte: Olsson *et al* (2015).

No caso da liga Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12,5}, foi possível observar uma grande quantidade de fase quasicristalina, como é possível observar na Figura 2.13.

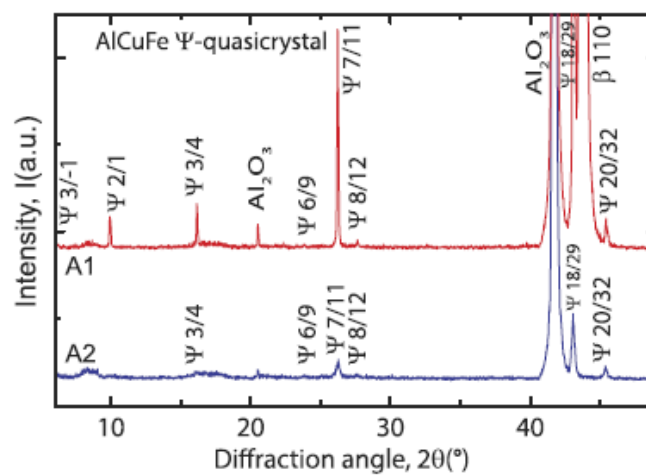


Figura 2.13 - Difração de raios-x da liga Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12,5}.

Fonte: Olsson *et al* (2015).

Já de acordo com Chen e Chen (1986), a substituição de Al por Si em sua liga proporcionou uma estabilização da fase icosaédrica quasicristalina, a primeira liga constituía-se de $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, onde parte do alumínio foi substituída por Si, com uma nova composição de $\text{Al}_{74}\text{Si}_6\text{Mn}_{20}$. Também foi proposta uma faixa de composição ideal para formação da fase icosaédrica quasicristalina na liga, $\text{Al}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$, onde $x = 6$ e $y = 20$ ou 22 tende a ser a melhor composição.

Segundo Quivy *et. al.* (1996), é possível a obtenção de uma fase aproximante cúbica de composição $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ que corresponde a uma fase alfa aproximante da fase icosaédrica quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe, que compartilha a maioria das propriedades físicas e estruturais da fase icosaédrica I-(Al-Cu-Fe). As ligas obtidas por Quivy *et. al.* (1996) foram preparadas a partir dos elementos puros (Al 99:99%, Si 99:99%, Cu 99:999%, Fe 99:99%) por fusão por indução em um cadinho de alumina sob fluxo controlado de atmosfera de hélio puro. As amostras passaram por tratamento térmico de 2 horas a 650-680 °C.

Os resultados obtidos por Quivy *et. al.* (1996), mostraram uma pequena faixa de onde o padrão de difração da fase icosaédrica resfriada (linhas tracejadas) foi sobreposto. Tanto a divisão quanto as localizações dos picos cúbicos coincidem com as do diagrama de raios-x esperado calculado para o aproximante cúbico. Além da sobreposição dos picos de raio-x, ficou observado que a substituição de Al por Si realizada para a composição 'canônica' $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ produz uma diminuição da temperatura solidus, que passa de 828°C no caso da composição 'canônica' para 769°C para a liga $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$.

De acordo com Stadnik *et. al.* (2003), os espectros de DRX das ligas $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ temperadas e recozidas juntamente com o espectro da liga $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{13}$, não apresenta nenhuma fase secundária que pode ser detectada nos espectros de DRX. Demonstrando que o recozimento das fitas e lingotes temperados a 973K por 48 h, é possível obter um aproximante cúbico $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ monofásico sem precipitação de quaisquer outras fases, resultados que corroboram com os apresentados por Quivy *et. al.* (1996). As ligas obtidas por Stadnik *et. al.* (2003) foram obtidas a partir de elementos puros por fusão a arco sob uma atmosfera pressurizada de argônio, sendo submetidos posteriormente a um tratamento térmico a 973K por 48 horas.

Logo, pode-se perceber que a influência do Si ocorre de maneira diferente dependendo da quantidade de Si presente na liga, da liga a ser produzida, como também do método utilizado para a obtenção das ligas, de maneira que para composições acima de 6, no caso dos

estudos realizados por Quivy *et al.* (1996) e Stadnik *et al.* (2003) o Si presente na liga estabiliza a aproximante cúbica, já o estudo realizado por Olsson *et al* (2015) produziu uma amostra policristalina. De acordo Chen e Chen (1986) a substituição de Al Por Si em sua liga proporcionou uma estabilização da fase icosaédrica quasicristalina.

Segundo Martins *et al* (2016), o aumento da quantidade de Manganês em substituição ao Alumínio na liga AlCuFeMn, promove um aumento relativo na fase cúbica (β), em detrimento da fase quasicristalina (Ψ), entretanto, esta continua presente, logo, o manganês atua como desestabilizador da fase icosaédrica quasicristalina. Como é possível observar na Figura 2.14.

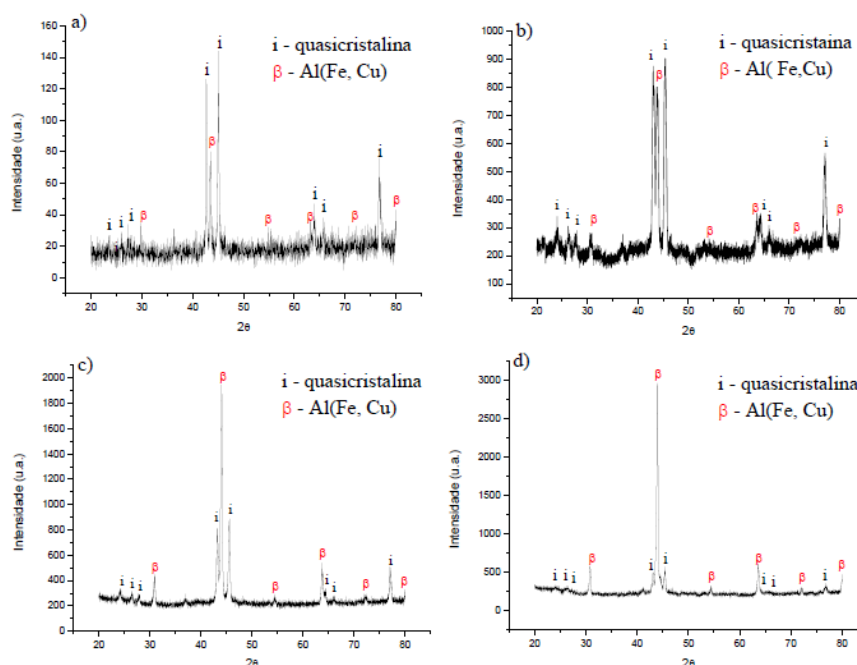


Figura 2.14 - Difratomogramas das amostras após melt-spinning. a) Al₆₂,2-xCu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=0,5; b) Al₆₂,2-xCu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=1; c) Al₆₂,2-xCu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=3; d) Al₆₂,2-xCu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=5.

Fonte: Martins *et al* (2016).

Segundo Song *et al* (2001), a liga Al₆₂Cu₂₆Fe₁₂ produzida via atomização a gás contendo grande quantidade de fase quasicristalina, foi feita a prensagem a quente com grafite com o objetivo de investigar indução do carbono como contaminante nas ligas formadoras de quasicristais. Onde foi observado que a presença do carbono produziu uma região multifásica vindo então a desestabilizar a fase quasicristalina, e à medida que a concentração de carbono

diminuía havia aumento na fase quasicristalina. Na Figura 2.15 é possível observar as 3 regiões que se formaram com a adição do carbono na superfície, na região próxima a camada de filme de carbono é possível observar uma região multifásica, na região intermediária a camada de carbono se observa uma região de duas fases β e i , e na região mais afastada da camada de carbono se encontra praticamente uma única fase, a fase i icosaédrica.

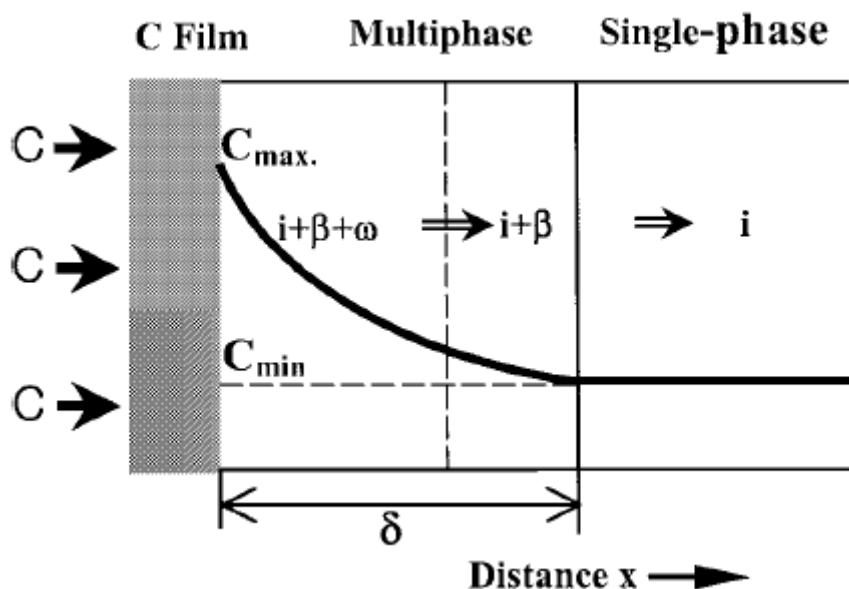


Figura 2.15 - Variação das fases a partir da região de difusão do carbono.

Fonte: Song *et al* (2001).

2.5 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS QUASICRISTAIS AlCuFe

Segundo Nicula *et al* (2007), Devido à sua única ordem atômica aperiódica de longo alcance, os quasicristais (QCs) exibem uma ampla variedade de propriedades físicas, químicas, mecânicas e tribológicas incomuns para sistemas metálicos. As ligas formadoras de quasicristais, conseqüentemente, possuem um alto potencial para aplicações como barreiras térmicas de alta temperatura, revestimentos de baixo atrito e resistentes ao desgaste, biomateriais compostos ou catalisadores. A síntese de QCs de Al-Cu-Fe monofásicos por fundição convencional é, no entanto, difícil, devido ao seu domínio de composição muito estreito, praticamente estequiométrico.

De acordo com Shaitura & Enaleeva (2007), ligas quasicristalinas à base de alumínio, como Al-Cu-Fe, são mais atraentes para uso comercial. Os componentes que entram na composição desta liga não são tóxicos, circunstância que amplia seu campo de aplicação. Os quasicristais têm uma série de propriedades que não são características das ligas metálicas convencionais. Em particular, eles são caracterizados por baixa condutividade térmica e alta resistividade. Com relação a condutividade térmica, experimentos sobre transporte de calor levaram a um resultado intrigante: os modos vibracionais com energias superiores a 100K são fortemente acoplados em quasicristais. Este efeito leva a uma condutividade térmica muito baixa: cerca de 1 W/mK, que depende muito fracamente da temperatura acima de 100K. Tais valores de condutividade térmica são típicos de vidros dielétricos, como é possível observar na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Condutividade térmica, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Cobre	400
Ligas de alumínio	92-220
Aço inoxidável	14-88
i-Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅	2
i-Al-Mn-Pd	1,6
i-Al-Pd-Re	0,8
Sílica fundida	1,36

Fonte: Adaptado pelo autor, Shaitura & Enaleeva (2022).

A condutividade térmica dos quasicristais é inferior à do cobre por um fator de 200, várias vezes menor que a do aço inoxidável, e é comparável à da sílica fundida. A condutividade térmica muito baixa pode ser uma propriedade valiosa, especialmente em combinação com um baixo coeficiente de atrito e plasticidade em altas temperaturas (SHAITURA & ENALEEVA, 2007).

Segundo Shaitura & Enaleeva (2007), a investigação de revestimentos quasicristalinos de diferentes composições ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, $\text{Al}_{67}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{Si}_3$, $\text{Al}_{70,9}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_{0,1}$, e $\text{Al}_{75,2}\text{Ni}_{11,5}\text{Co}_{10,6}\text{Si}_{2,7}$), mostraram que possuem uma boa combinação de microdureza, coeficiente de atrito e resistência ao desgaste.

A Tabela 2.7 contém os valores das propriedades tribológicas da liga de alumínio AU4G (análoga de AK4-I), aço baixo carbono e cobre, amostras quasicristalinas a granel dos materiais acima mencionados e revestimentos quasicristalinos desses materiais.

Tabela 2.7 - Microdureza e coeficiente de atrito

Material	Microdureza HV, GPa	Coeficiente de atrito	
		No Aço	No Diamante
Liga de Alumínio	0,87	0,55	0,23 – 0,37
Aço	1,2	0,22	0,11 – 0,32
Cobre	0,48	0,24	0,12 – 0,42
Quasicristal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$	5,2	0,14	0,15 – 0,19
Quasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$	5,5	0,17	0,1 – 0,17
Quasicristal $\text{Al}_{67}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{Si}_3$	7	0,13	0,09 – 0,17
Revestimento quasicristalino $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$	5,4	0,19	0,08 – 0,2
Revestimento quasicristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$	5,5	0,22	0,07 – 0,22

Revestimento quasicristalino Al₆₇Cu₉Fe_{10,5}Cr_{10,5}Si₃	5,8	0,19	0,07 – 0,23
---	-----	------	-------------

Fonte: Adaptado pelo autor, Shaitura & Enaleeva (2022).

A Tabela 2.7 demonstra que a microdureza dos revestimentos quasicristalinos varia de 5,4 a 5,8 GPa (540–580 HV) e é muito próxima à dos quasicristais a granel: 5,2–7,0 GPa (520–700 HV). No entanto, excede a microdureza do cobre e da liga de alumínio AU4G por um fator de 6 – 10 e a microdureza do aço de baixo carbono por um fator de 4 – 5. O coeficiente de atrito varia com os penetradores utilizados, o coeficiente de atrito médio para quasicristais a granel é 0,15 um valor que é menor que o coeficiente de atrito da liga de alumínio AU4G por um fator de 2–3. Os coeficientes de atrito dos revestimentos quasicristalinos podem ser um pouco menores ou maiores em comparação com os quasicristais a granel, dependendo dos penetradores usados, mas não maiores que o coeficiente de atrito do aço e sempre menores que o da liga de alumínio AU4G. Até o momento, não está claro se o baixo coeficiente de atrito em quasicristais está relacionado à estrutura peculiar dos quasicristais e à ausência de periodicidade em sua estrutura ou a outra coisa. Investigações do atrito de quasicristais em alto vácuo mostraram que uma superfície limpa de quasicristais tem um coeficiente de atrito mais alto em comparação com uma superfície oxidada. No entanto, os quasicristais têm um coeficiente de atrito mais baixo do que seus análogos cristalinos mais próximos.

Segundo Dubois (2005), em comparação com os polímeros, os sistemas à base de metal, geralmente oferecem uma resistência relativamente fraca à corrosão, exceto se forem muito puros ou feitos de metais nobres. Comparações significativas no caso de quasicristais devem, portanto, ser limitadas a intermetálicos semelhantes e ocasionalmente ao aço inoxidável que apresenta um comportamento bastante satisfatório em relação à corrosão em ar úmido ou soluções fracamente ácidas. ,

Como o alumínio puro, os materiais quasicristalinos resistem muito bem a soluções ácidas, mas muito menos a eletrólitos alcalinos. Muito claramente, os detalhes da estrutura cristalográfica pouco importam e a resistência à corrosão está essencialmente relacionada à adição de metais 3d, especialmente Cr e Cu. Adição de Cr melhora definitivamente a resistência à corrosão do quasicristal icosaédrico Al-Cu-Fe. O potencial de corrosão e o

potencial de circuito aberto aumentam proporcionalmente ao teor de Cr, enquanto I_{oc} cai uma ou duas ordens de grandeza (DUBOIS, 2005).

É possível observar na Tabela 2.8, valores de potencial de corrosão e densidade de corrente para o quasicristal AlCuFe icosaedral e fases aproximantes.

Tabela 2.8 - Potencial de Corrosão E_{corr} e Densidade de corrente I_{OC} , para soluções com PH=2 e PH=13.

MATERIAL	DESCRIÇÃO	E_{corr} (mV)		I_{oc} ($\mu A cm^{-2}$)	
		pH=2	pH=13	pH=2	pH=13
Al	Metal puro	- 1323	- 1930	11,4	1064
Al₆₄Cu₂₄Fe₁₂	Icosaedral > 80%	- 676	- 1373	7,3	336
Al₆₃Cu₂₀Co₁₅Si₂	Fase Decagonal	- 702	- 1565	2,2	462
Al₇₀Cu₉Fe_{10,5}Cr_{10,5}	Ortorrômbica > 95%	- 718	- 1030	1,6	1,6

Fonte: Adaptado pelo autor, Dubois (2022).

Logo, de acordo com a Tabela 2.8, percebe-se que os quasicristais possuem resistência a corrosão similares ao alumínio puro, com também aos seus aproximantes quasicristalinos, e uma melhora quando adicionado o Cr a sua composição.

Conforme Li *et. al.* (2016), os quasicristais geralmente existem em uma pequena faixa de composição. Assim, nas ligas Al-Cr-Fe de importância prática, quasicristais normalmente coexistem com fases cristalinas, que têm composição e arranjo atômico local muito próximos a elas. Essas fases cristalinas são frequentemente chamadas de aproximantes. Isso significa que não apenas quasicristais, mas também seus aproximantes influenciam o comportamento de corrosão da liga em aplicações práticas.

Na Tabela 2.9, é possível observar valores de potencial de corrosão para o Al puro, a liga AlCrFe e alguns aços com boa resistência a corrosão. A resistência a corrosão da liga quasicristalina AlCrFe foi superior à do Al puro, mas inferior à do aço inoxidável 316, a do aço inoxidável 440C e do aço AISI H13, quando submetidos a uma solução de 3,5% de peso de NaCl.

Tabela 2.9 - Dados obtidos a partir das curvas de polarização potencio dinâmica do Al puro e Al-Cr-Fe.

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

Fonte: Adaptado pelo autor Li *et. al.* (2016).

De acordo com Lima (2015), os materiais quasicristalinos possuem aplicações relacionadas com suas propriedades singulares, como por exemplo seu uso no lugar do teflon para recobrir painéis e frigideiras, uma vez que os quasicristais, ao contrário do teflon, não se soltam ou se desgastam quando raspados por uma faca. Outra aplicação para os quasicristais está sendo desenvolvida pela empresa sueca Sandvik, que utilizam pequenas partículas de quasicristais (extremamente fortes e duras) como reforço em um aço inoxidável, usado em hospitais e barbeadores elétricos, esta aplicação está relacionada ao fato de que os quasicristais quando precipitadas em matrizes mais dúcteis, melhoram de forma substancial as propriedades mecânicas do material da matriz. Outro uso dos quasicristais está associado ao fato de que pequenas esferas de quasicristais quando adicionadas a materiais de plásticos, faz com que os plásticos não se desgastem tão facilmente, podendo então ser aplicado em engrenagens de plástico, como por exemplo, engrenagens de ventiladores e batedeiras.

Conforme Parsamehr *et. al* (2019), embora os quasicristais em sua forma a granel possam exibir propriedades especiais, sua fragilidade pode ser uma restrição significativa para suas aplicações reais. Por outro lado, o filme fino pode ser usado para evitar esse problema. Pois, filmes finos de quasicristais à base de AlCuFe exibem propriedade mecânicas e de superfícies únicas. Sendo assim, a compreensão completa do crescimento e estabilidade dos filmes finos da liga quasicristalina AlCuFe é de grande importância para potenciais desenvolvimento de aplicações de filmes finos de quasicristais.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

A Figura 3.1 mostra o fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

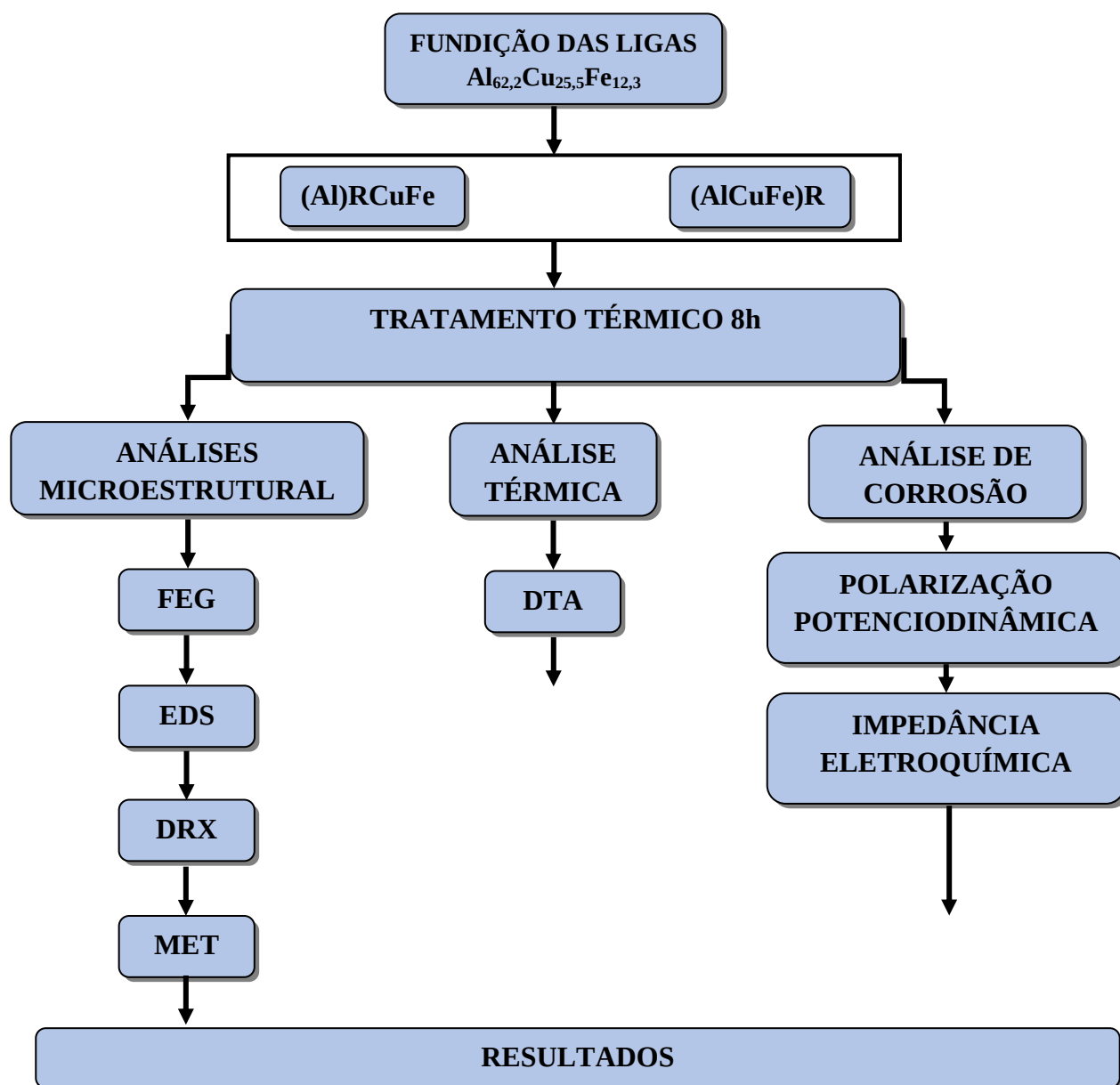


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do trabalho.

Fonte: Produzido pelo autor (2023).

3.2 FUNDIÇÃO DAS LIGAS

As ligas quasicristalinas foram fundidas em forno de indução aberto sem proteção gasosa de marca INDUTHERM – MU 400, sendo utilizado materiais reciclados cujas composições se encontram na tabela 4.1 e nas Figuras 4.1 e 4.2. Após a fundição foi realizado o vazamento em molde metálico fabricado em aço de baixo carbono, como é possível observar na Figura 3.2 (a) e na Figura 3.2 (b) se encontram as dimensões do molde.

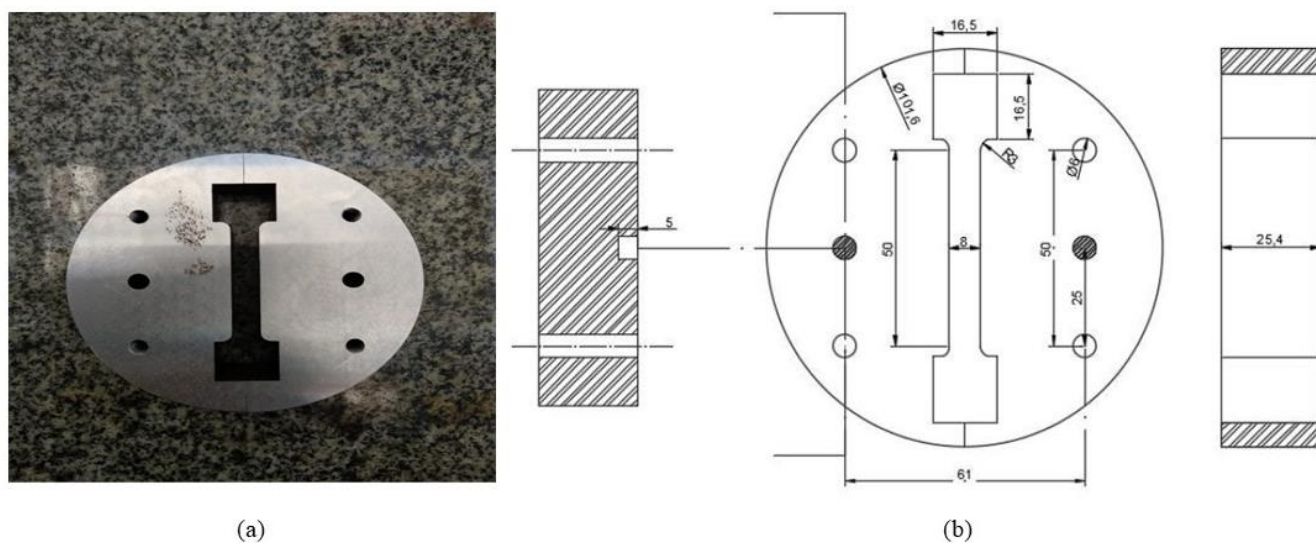


Figura 3.2 - (a) Molde de vazamento, (b) dimensões do molde.

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

A fundição da liga (Al)RCuFe ocorreu sem a produção de um liga mãe de Al-Fe. A liga foi fundida com uma carga de 150g, o forno foi programado com uma potência de 4Kw, temperatura de 1300°C e a liga foi vazada á 1260°C.

A Fundição da liga (AlCuFe)R ocorreu com a produção de uma liga mãe Al70Fe30. Após a fusão da liga mãe foi feita sua análise química para avaliar se a composição estava adequada, na Figura 3.3 é possível observar a composição da liga mãe.

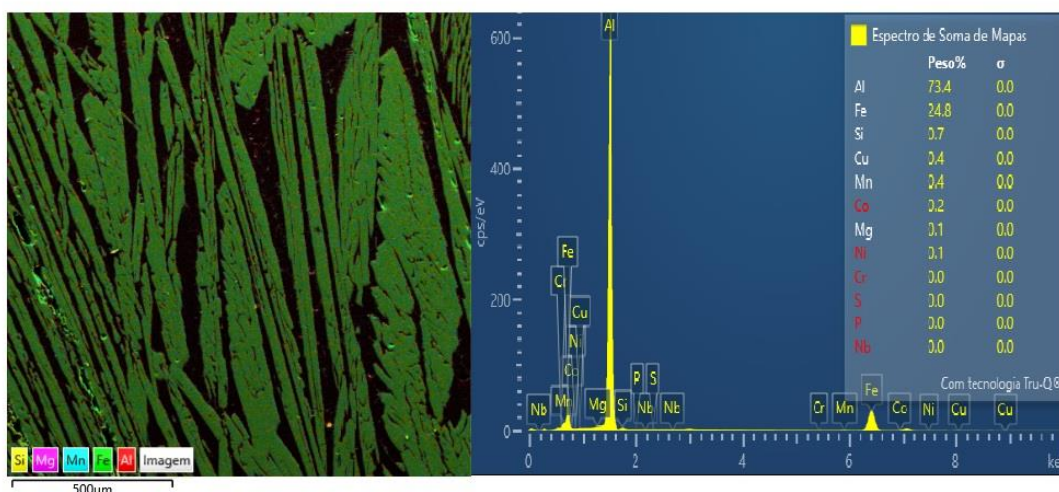


Figura 3.3 - Análise química liga mãe.

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

Com a composição da liga mãe, realizou-se a compensação para chegar a composição estequiométrica de $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$, para isso, sucedeu-se uma fundição com uma carga de 10g de Al-Fe em forno de indução com atmosfera de argônio, para se chegar a composição estequiométrica da liga final, sendo realizado a fundição final da liga com a adição do cobre, a carga fundida foi de 45g, o forno foi programado com uma potência de 4Kw, temperatura de 1300°C e a liga foi vazada á 1300°C.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

O processo de produção do quasicristal por fundição convencional sem a utilização de atmosfera protetora gera uma liga com uma mistura de fases cristalinas, quasicristalinas e aproximantes. Para aumentar a proporção da fase quasicristalina na liga, foi realizado tratamento térmico, com o objetivo de promover a transformação peritética das fases cristalinas, podendo aumentar a quantidade de fase quasicristalina.

As amostras foram tratadas termicamente com o uso de um forno radiante de resistência do tipo Nabertherm, durante o tempo de 8 horas, até uma temperature de 750°C, com taxa de aquecimento de 12,5°C/min, o tratamento térmico ocorreu com vácuo contínuo. Na Tabela 3.1 se encontram os parâmetros térmicos do tratamento térmico.

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos das ligas.

Amostra	Tempo do T.T. (h)	Temperatura	Taxa de aquecimento
(Al _{62,2})R.Cu _{25,5} Fe _{12,3}	8h	750°C	12,5°C/min
(Al _{62,2} Cu _{25,5} Fe _{12,3})R.	8h	750°C	12,5°/min

Fonte: Produzida pelo autor 2022.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x foi utilizada para acompanhar a evolução da fase quasicristalina nas ligas, após a realização dos tratamentos térmicos de 8h.

Utilizou-se o difratômetro de raios-x D8 advance da Bruker, sendo empregada uma radiação CuK α , cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ com tensão de 40Kv, com aquisição de x°/min , e 2θ variando de 0° a 100° .

3.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Foi utilizado um equipamento modelo SDT2960 da T.A. INSTRUMENTS do laboratório de solidificação rápida da UFPB. As amostras em forma de pó foram colocadas em uma panela de alumina, as análises transcorreram sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 9ml/min), a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 300°C a 1200°C .

3.6 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

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

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

O fitting para obtenção do circuito equivalente foi realizado utilizando o software Zsim, a determinação do OCP teve uma duração de 1 hora. As amostras foram embutidas a frio e foi feito o teste de continuidade para confirmar a passagem de corrente entre a amostra e o fio.

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

3.7 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A partir dos Raios-x característicos originados pela incidência do feixe de elétrons sobre a amostra e um detector de estado sólido de Energia Dispersiva, foi realizada a análise de composição das ligas quasicristalinas. O ensaio foi realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) no laboratório NEPEM (Núcleo de estudos e pesquisas em materiais). A análise consistiu em fazer um mapa da região para detecção da composição pontual de cada fase, como também obter a composição global das ligas bruta e tratada por 8 horas.

AS amostras foram lixadas seguindo a seguinte sequência lixa 200, 400, 600, 1000, 1200 e 2000, e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm , posteriormente foram limpas com álcool isopropílico.

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar tanto a morfologia quanto as fases presentes. Foi utilizado (FEG), do laboratório NEPEM (Núcleo de estudos e pesquisas em materiais). Utilizou-se nas imagens os detectores de elétrons secundários e *back-scattered* (retro espalhados). AS amostras foram lixadas seguindo a seguinte sequência lixa 200, 400, 600, 1000, 1200 e 2000, e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm , posteriormente foram limpas com álcool isopropílico.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar o padrão de simetria de rotação das ligas produzidas. Para proceder esta análise as amostras foram trituradas individualmente, utilizando um almofariz, logo em seguida o pó de cada liga foi encapsulado em embalagens do tipo *eppendorf* identificadas e encaminhadas para análise, a análise foi realizada no LabMic (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução) da UFG – Goiânia – GO.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA RECICLADA

As matérias primas recicladas utilizadas foram obtidas a partir de sucatas dos elementos. Nesse contexto, o alumínio foi obtido a partir da reciclagem, o cobre de tubulação de trocadores de calor de ar-condicionado e o ferro da sucata de aço de vergalhão de baixo carbono. A análise do alumínio foi realizada através de FRX, resultados na Tabela 4.1, e análise do cobre e do ferro foram feitas no FEG, resultados nas Figuras 4.1 e 4.2 respectivamente.

Tabela 4.1 - Composição alumínio reciclado.

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

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

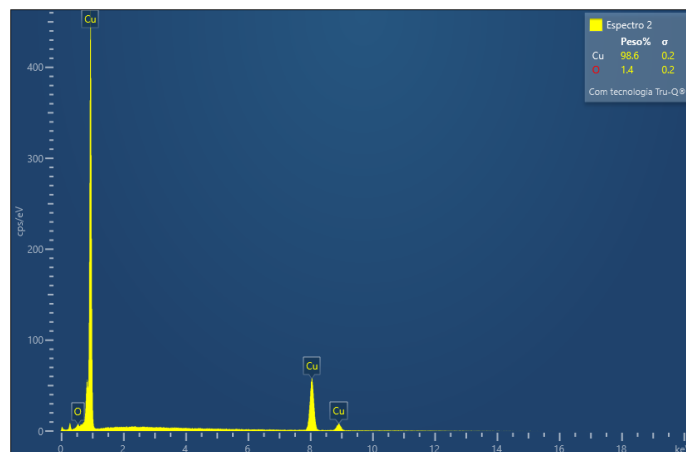


Figura 4.1 - Composição química do cobre reciclado.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

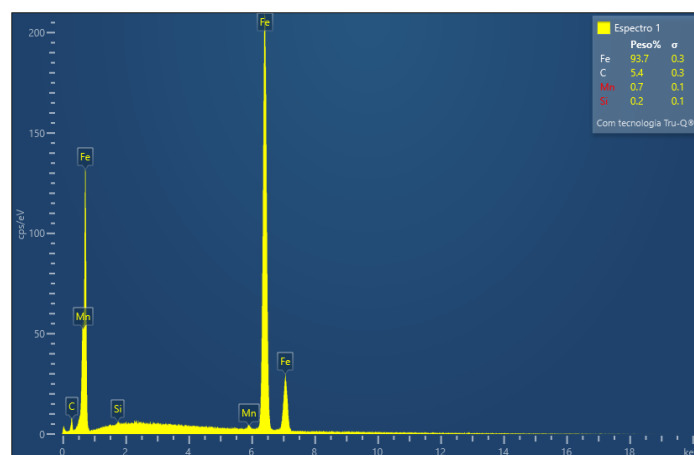


Figura 4.2 - Composição química do ferro reciclado.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A análise química dos materiais reciclados, indicam a presença de impurezas como o Si (silício) presente no alumínio reciclado e C (carbono) presente no aço, o cobre não possui impurezas capazes de influenciar na formação da fase quasicristalina, uma vez que o cobre de tubulações é o cobre eletrolítico de elevada pureza.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS OBTIDAS

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LIGA (Al)RCuFe

Na Figura 4.3 são mostrados os difratogramas de raios-x obtidos para as ligas (Al)RCuFe 0h e (Al)RCuFe 8h.

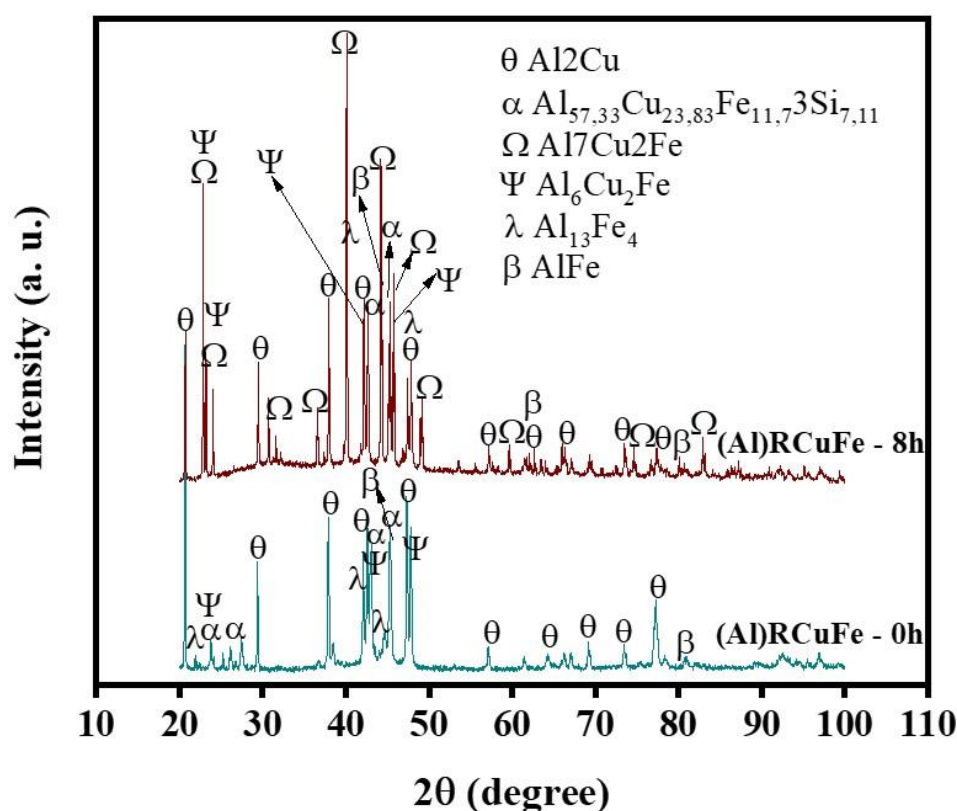


Figura 4.3 - Difratograma de raios-x das ligas (Al)RCuFe 0h e (Al)RCuFe 8h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A Figura 4.3, mostra que para a liga (Al)RCuFe 0h o difratograma de raios-x apresenta picos das fases Al₂Cu fase cristalina tetragonal, fase cúbica α -Al_{57,33}Cu_{23,83}Fe_{11,73}Si_{7,11} considerada uma fase aproximante da fase icosaédrica quasicristalina, denominada de aproximaste cúbica da fase icosaédrica (fase aproximante com características e propriedades físicas praticamente idênticas a dos quasicristais icosaédricos como demonstrado por Stadnik *et. al.* 2003), e a ocorrência de sobreposições de picos possivelmente das fases monoclinica

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – (λ), fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β) e fase icosaédrica quasicristalina ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) – (ψ). Essa sobreposição possivelmente ocorreu devido a composição próxima de algumas fases, como também o que foi descrito por Quivy *et. al.* (1996), que afirma que é possível existir uma sobreposição de picos com um simples deslocamento da fase icosaédrica em relação aos picos da fase cúbica, como também pode ocorrer a divisão do pico da fase icosaédrica em dois outros picos de fase aproximante cúbica, como é possível observar na Figura 4.4.

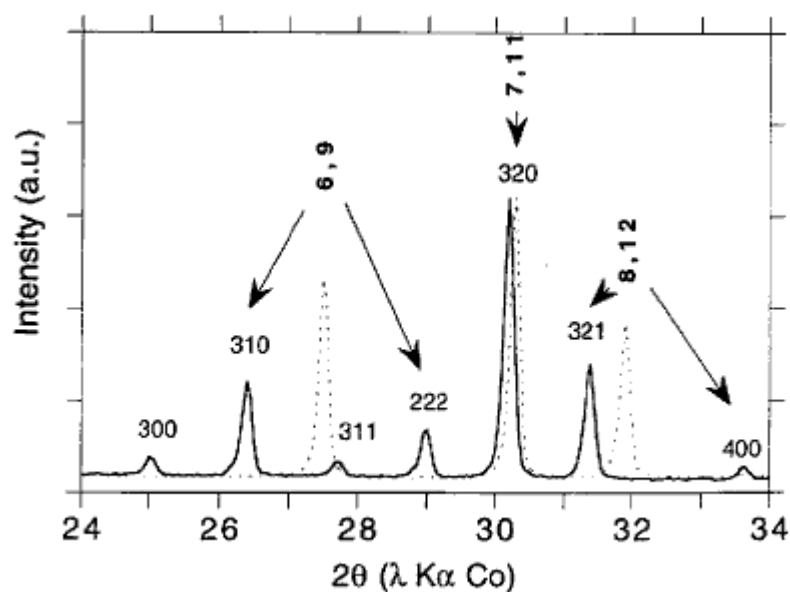


Figura 4.4 - Comparação entre os picos da fase I e da fase aproximante cúbica.

Fonte: Quivy *et. al.* (1996).

De acordo com Quivy *et. al.* (1996), a substituição de Al por Si no sistema Al-Cu-Fe causa uma diminuição da temperatura *solidus*, observando-se também uma transformação da fase icosaédrica quasicristalina em uma fase aproximante. Logo a fase icosaédrica é uma fase metaestável que se transforma em uma fase aproximante, onde o Si atua como um estabilizador dessa fase aproximante.

Após a realização do tratamento térmico de 8h foi observado o surgimento de uma nova fase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ tetragonal de composição muito próxima à da fase icosaédrica quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe.

4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS LIGAS (Al)RCuFe

Com o objetivo de obter as temperaturas de transformação das fases presentes na liga (Al)RCuFe foi utilizada a técnica análise térmica diferencial (DTA). A Figura 4.5 mostra o gráfico de DTA para a liga (Al)RCuFe 0h.

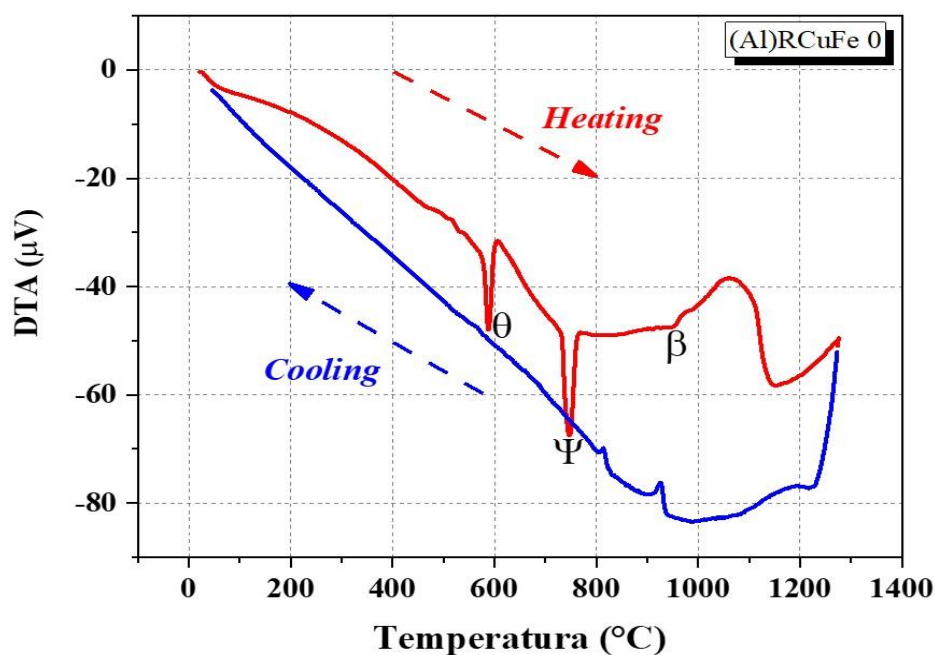


Figura 4.5 - Curva de DTA da liga (Al)RCuFe 0h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

No DTA da liga (Al)RCuFe 0h é possível observar a formação da fase θ -(Al₂Cu) a aproximadamente 590°C, segundo Huang *et. al.* (2020), resultado que corrobora com o resultado de DRX apresentado anteriormente. Já a aproximadamente 760°C ocorre a transformação da fase (Al₆Cu₂Fe) – (ψ) e a aproximadamente 980°C a transformação da fase Al(Fe,Cu) – (β). a ausência do pico referente a fase Al₁₃Fe₄ – (λ) se deve possivelmente ao fato da sua temperatura de transformação na curva de DTA ser muito próxima da fase quasicristalina, como também a ausência do pico de transformação da fase α - Al_{57,33}Cu_{23,83}Fe_{11,73}Si_{7,11}, pois sua temperatura de transformação segundo Quivy *et. al.* (1996) é muito próxima da fase θ -(Al₂Cu).

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG) DAS LIGAS (Al)RCuFe

As Figuras 4.6 e 4.7, mostram as microscopias utilizando elétrons secundários e retroespalhados respectivamente, obtidas para a liga (Al)RCuFe 0h.

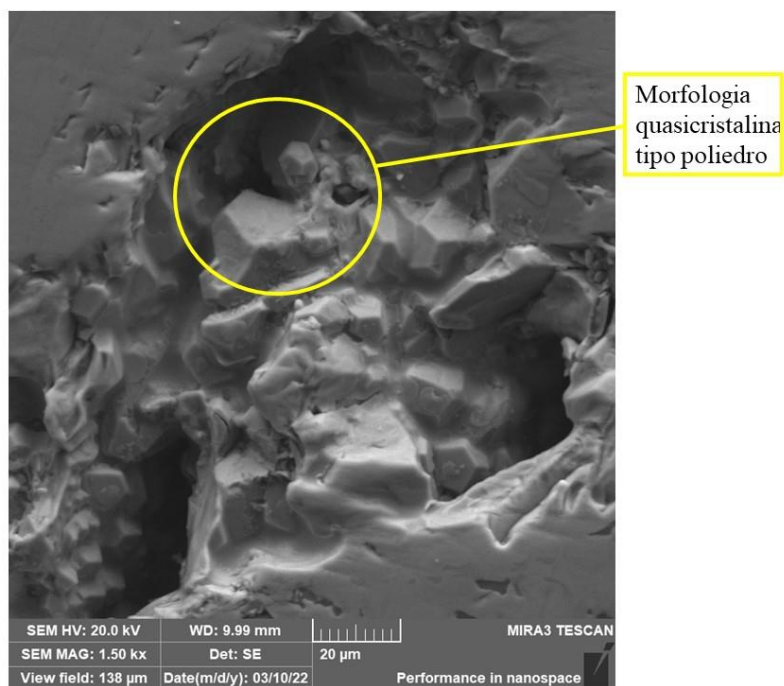


Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h com presença de poliedro.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

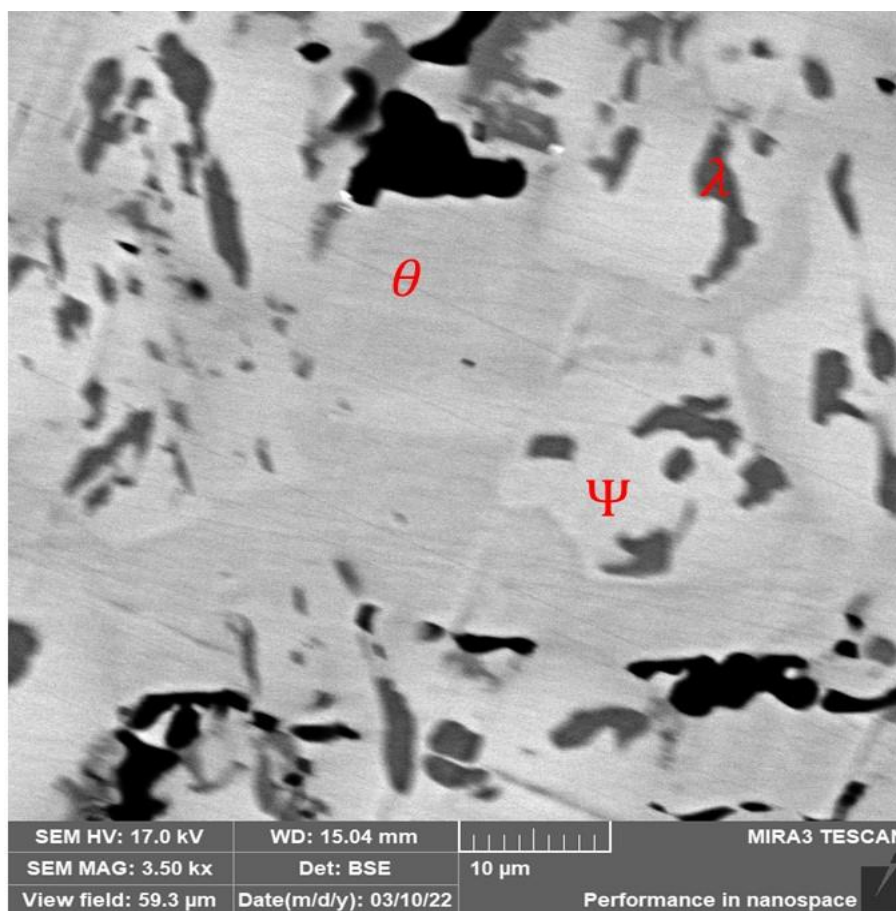


Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (Al)RCuFe 0h, mostrando o contraste das fases.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A análise da composição das fases presentes na microestrutura da liga (Al)RCuFe está presente na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composição das fases presentes na liga (Al)RCuFe 0h.

FASE	$(\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}) - (\psi)$	$\text{Al}_2\text{Cu} - (\theta)$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4 - (\lambda)$
COMPOSIÇÃO	$\text{Al}_{63,8}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{10,6}$	$\text{Al}_{66,8}\text{Cu}_{31,7}\text{Fe}_{1,0}$	$\text{Al}_{71,0}\text{Cu}_{8,0}\text{Fe}_{19,6}$

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Avaliando as imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga (Al)RCuFe 0h, é possível observar que a amostra apresentou três fases distintas, evidenciadas pelas tonalidades de cinza: são elas: fase monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4 - (\lambda)$, fase quasicristalina $(\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}) - (\psi)$ e $\text{Al}_2\text{Cu} - (\theta)$. É possível observar também, a presença de arranjo icosaedral, esta microestrutura

corroborar os resultados de DUBOIS (2005) e WEI & HE (2016), ambas produzidas via fundição em forno de indução á vácuo.

Logo, pode-se afirmar que a morfologia da liga (Al)RCuFe 0h está em conformidade com os resultados de difração de raios-x e análise térmica diferencial, com a presença de fases monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – (λ), fase quasicristalina $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ – (ψ) e Al_2Cu - (θ).

A Figura 4.8 a seguir apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados para avaliar quais fases estão presentes. Observa-se a presença de duas tonalidades de cinzas, o que demonstra a presença de duas fases majoritárias, para a liga (Al)RCuFe 8h.

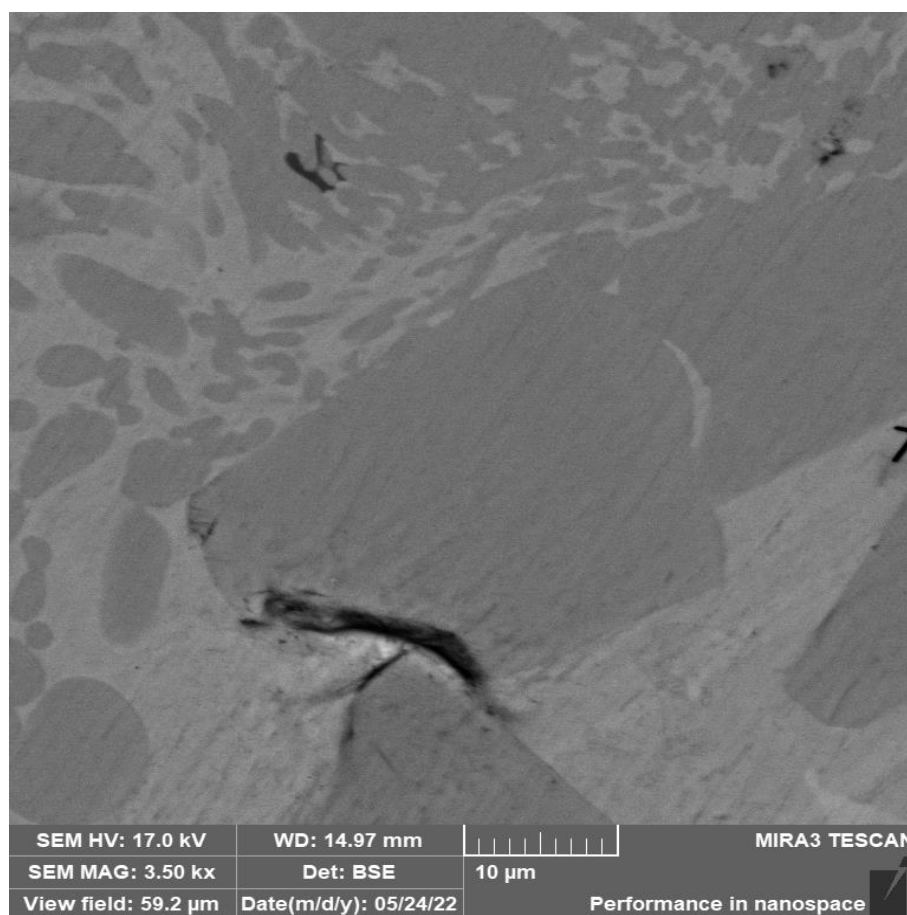


Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (Al)RCuFe 8h, mostrando o contraste das fases.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (Al)RCuFe

Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 é possível observar padrão de difração da liga (Al)RCuFe, no padrão observado é possível identificar características do eixo de simetria de ordem 2, ordem 3 e ordem 5, simetrias características da fase quasicristalina icosaédrica, resultado similar aos obtidos por Li *et al* (2016) e Wolf *et al* (2018).

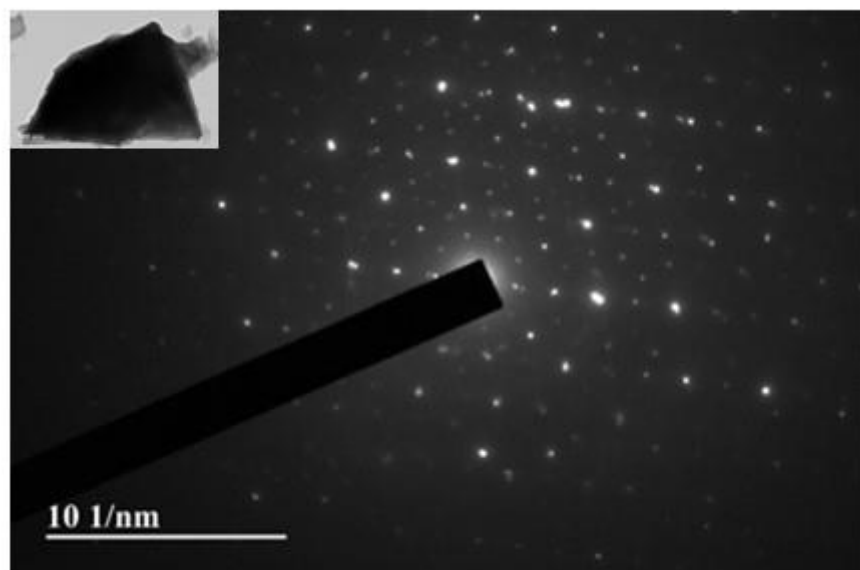


Figura 4.9 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 5.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

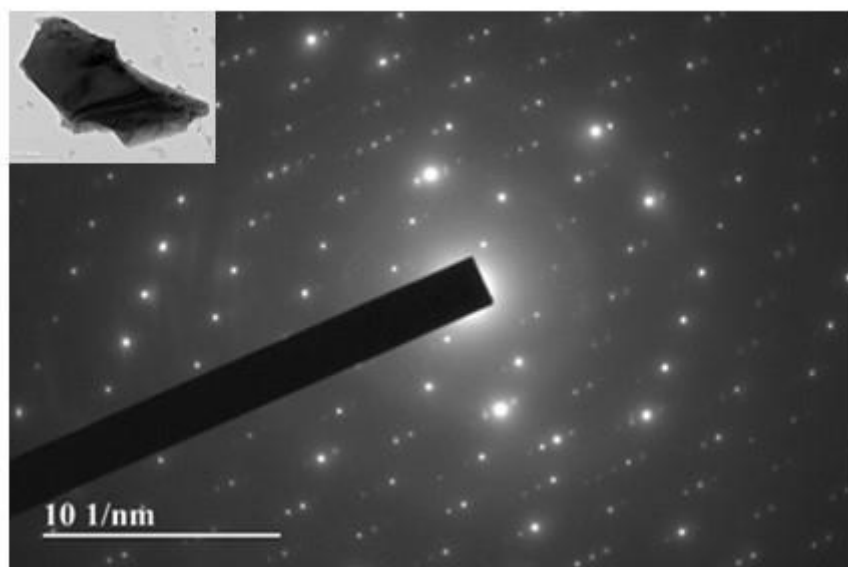


Figura 4.10 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 2.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

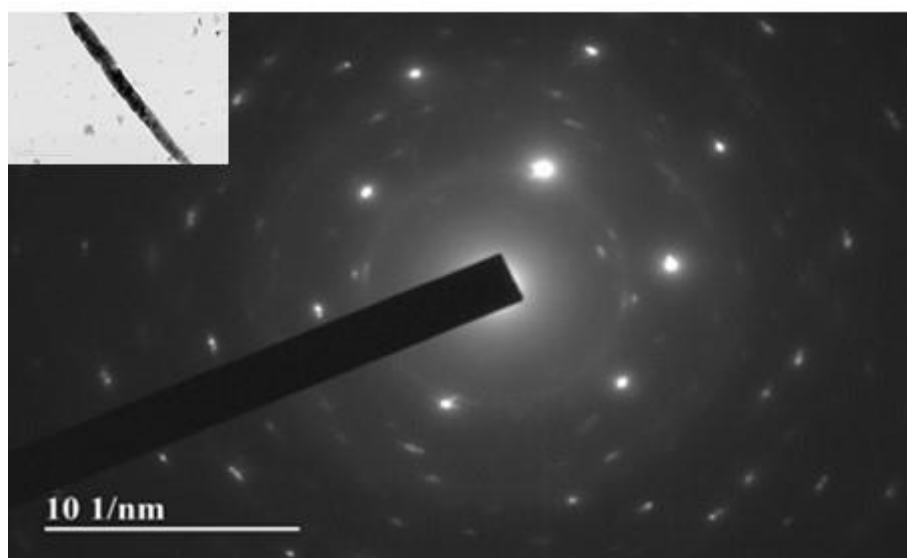


Figura 4.11 - Liga (Al)RCuFe simetria rotacional de ordem 3.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS LIGAS (AlCuFe)R

Na Figura 4.12, são mostrados os difratogramas de raios-x obtidos para as ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h.

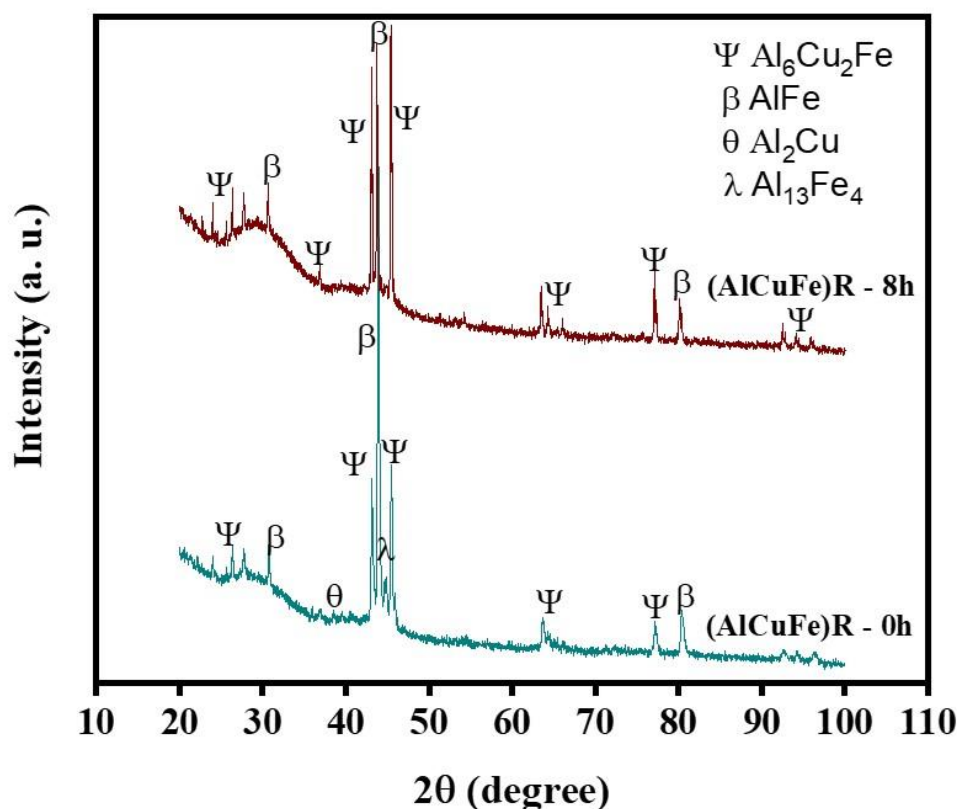


Figura 4.12 - Difratograma de raios-x das ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nos difratogramas é possível observar a presença de 4 fases características do sistema AlCuFe, (I) fase monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – (λ), (II) fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ – (β), (III) fase tetragonal Al_2Cu - (θ) e (IV) fase icosaédrica quasicristalina ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) – (ψ).

A coexistência das fases λ , β e θ com a fase quasicristalina ocorre devido ao fato de não haver condições termodinâmicas suficientes que favoreçam a formação da homogênea quasicristalina. Além disso, a presença de contaminantes devido ao uso da matéria prima toda reciclada tem influência na formação dessas fases.

Percebe-se que com a realização do tratamento térmico de 8h houve um aumento nos picos da fase quasicristalina e diminuição de pico da fase β , desaparecimento das fases λ e θ .

4.2.6 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS LIGAS (AlCuFe)R

Com o objetivo de obter as temperaturas de transformação das fases presentes na liga (AlCuFe) 0h foi utilizada a técnica análise térmica diferencial (DTA). A Figura 4.13, mostra o gráfico de DTA para a liga (AlCuFe)R 0h.

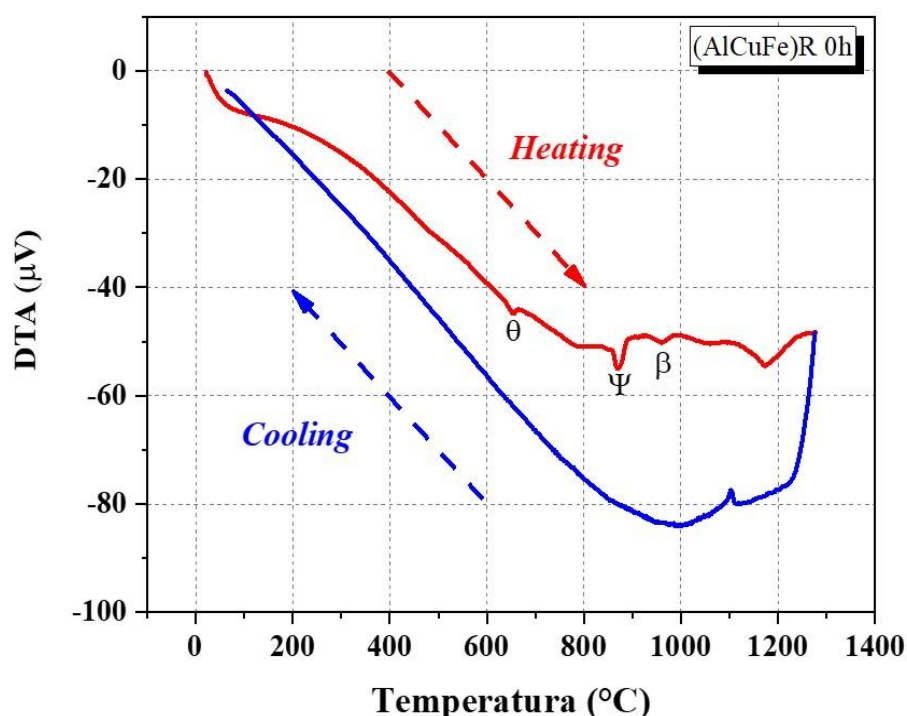


Figura 4.13 - Curva de DTA da liga (AlCuFe)R 0h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

No DTA da liga (AlCuFe)R 0h a primeira fase a se formar corresponde a fase θ - (Al_2Cu), a segunda fase em aproximadamente 882 $^{\circ}C$ referente a se quasicristalina ψ - (Al_6Cu_2Fe) (SALIMON *et al*, 2017), a ausência do pico referente a fase $Al_{13}Fe_4$ - (λ) se deve possivelmente a dois motivos, primeiro deve-se ao fato da sua temperatura de transformação na curva de DTA ser muito próxima da fase quasicristalina, já o segundo motivo consiste no fato desta fase ter surgido em pequenas quantidades, resultado que corrobora com o DRX.

Por fim o terceiro pico entre cerca de 970-990°C referente a fase β - Al(Fe,Cu) (SAARIVIRTA, 2004).

Pode-se afirmar que para a liga (AlCuFe)R 0h os dados da análise térmica diferencial estão alinhados com os resultados apresentados anteriormente no DRX.

Com o objetivo de obter as temperaturas de transformação das fases presentes na liga (AlCuFe)R 8h foi utilizada a técnica análise térmica diferencial (DTA). A Figura 4.14 mostra o gráfico de DTA para a liga (AlCuFe)R 8h.

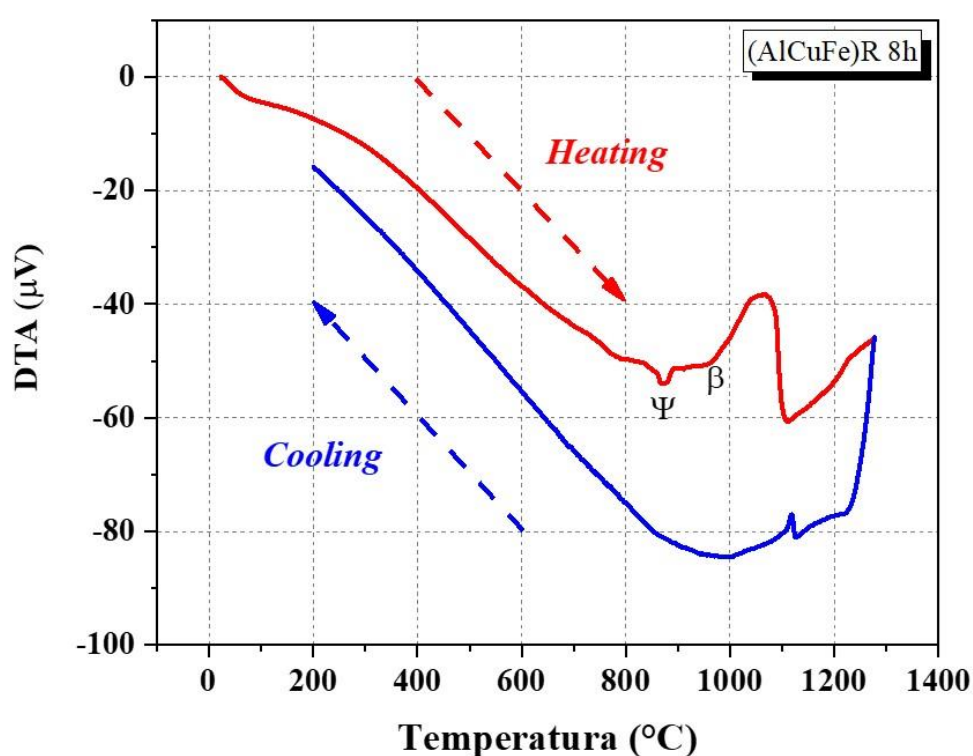


Figura 4.14 - Curva de DTA da liga (AlCuFe)R 8h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

No DTA da liga (AlCuFe)R 8h foi possível identificar a presença de apenas 2 picos de transformação de fases, o primeiro referente a fase ψ - (Al₆Cu₂Fe) e o segundo referente a β - Al(Fe,Cu). Evidenciando que a realização do tratamento térmico promoveu a reação peritética onde fases cristalinas reagiram com o líquido remanescente formando a fase quasicristalina.

Pode-se afirmar que para a liga (AlCuFe)R 8h os dados da análise térmica diferencial estão alinhados com os resultados apresentados anteriormente no DRX.

4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG) DAS LIGAS (AlCuFe)R

As Figuras 4.15 e 4.16, mostram as microscopias utilizando elétrons secundários e retroespalhados respectivamente, obtidas para a liga (AlCuFe)R 0h.

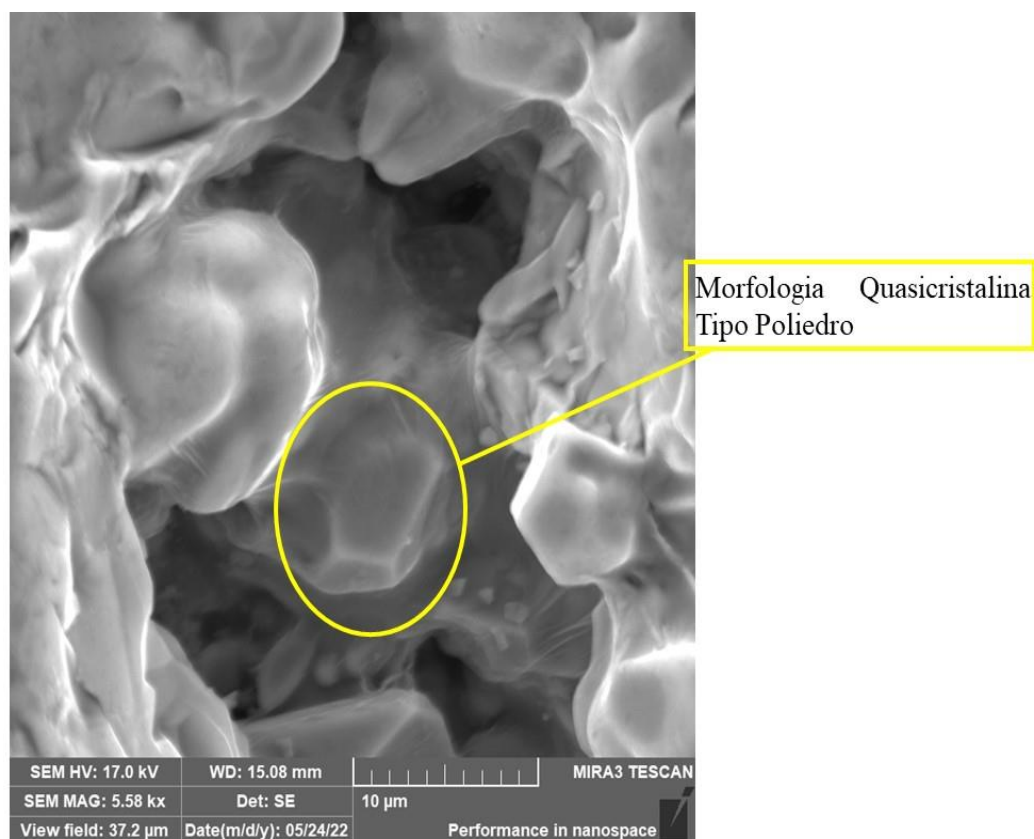


Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h com presença de poliedro.

Fonte: Produzida pelo autor (2022).

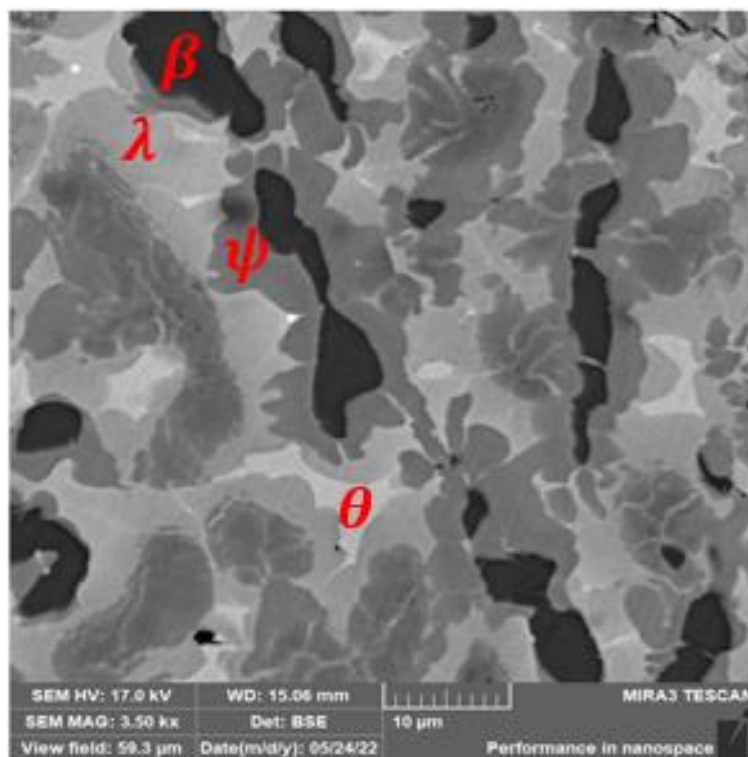


Figura 4.16 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h, mostrando o contraste das fases.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Avaliando as imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 0h, Figura 4.16, é possível observar que a amostra apresenta três fases majoritárias distintas, evidenciadas pelas três tonalidades de cinza: são elas: fase monoclínica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – (λ), fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe},\text{Cu})$ – (β) e fase quasicristalina ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) – (ψ).

É possível observar também, a presença de arranjo icosaedral, esta microestrutura corrobora os resultados de DUBOIS (2005) e WEI & HE (2016), ambas produzidas via fundição em forno de indução á vácuo.

Logo, pode-se afirmar que a morfologia da liga (AlCuFe)R 0h está em conformidade com os resultados de difração de raios-x e análise térmica diferencial, com a presença de fases monoclínica $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – (λ), fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe},\text{Cu})$ – (β) e fase quasicristalina ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) – (ψ).

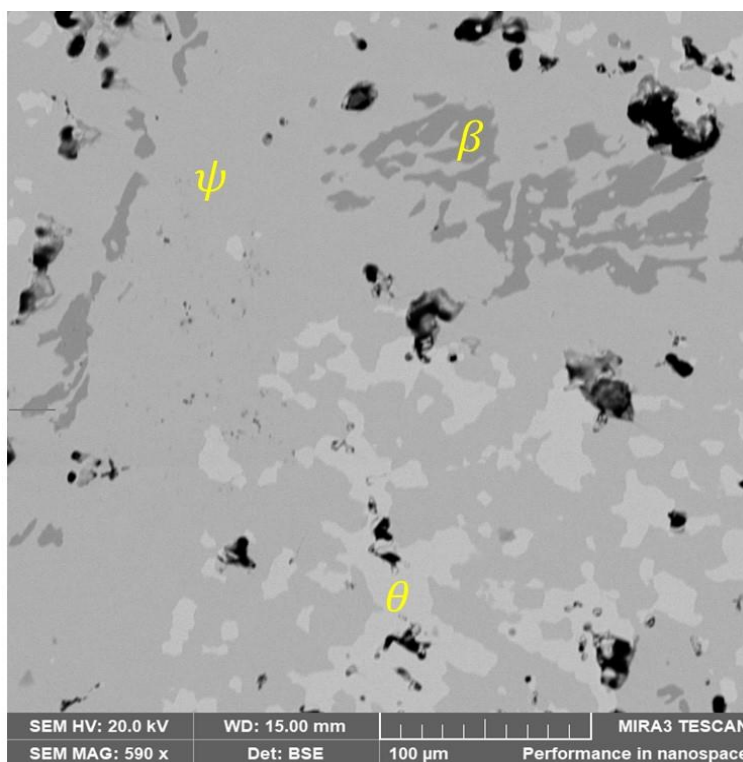


Figura 4.17 - Microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 8h, mostrando o contraste das fases.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 4.3 - Composição das fases presentes na liga (AlCuFe)R 8h.

FASE	$(\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}) - (\psi)$	$\text{AlFe} - (\beta)$	$\text{Al}_2\text{Cu} - (\theta)$
COMPOSIÇÃO	$\text{Al}_{61,7}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,8}$	$\text{Al}_{72,3}\text{Cu}_{22,1}\text{Fe}_{5,6}$	$\text{Al}_{51,1}\text{Cu}_{38,7}\text{Fe}_{10,2}$

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Avaliando a imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga (AlCuFe)R 8h, Figura 4.17, e os dados de composição da Tabela 4.3, é possível observar que após a realização do tratamento térmico de 8 horas, a amostra apresentou três fases distintas, evidenciadas pelas tonalidades de cinza: são elas: fase AlFe – (β), fase quasicristalina ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) – (ψ) e Al_2Cu - (θ). Logo, é possível afirmar que os resultados corroboram com os apresentados no DRX e no DTA.

4.2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (AlCuFe)R

Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 é possível observar os padrões de difração da liga (AlCuFe)R, nos padrões observados é possível identificar características do eixo de simetria de ordem 2, ordem 3 e ordem 5, simetrias características da fase quasicristalina icosaédrica. Resultado similar aos obtidos por Pedrazzini et al (2016) e Yang et al (2015).

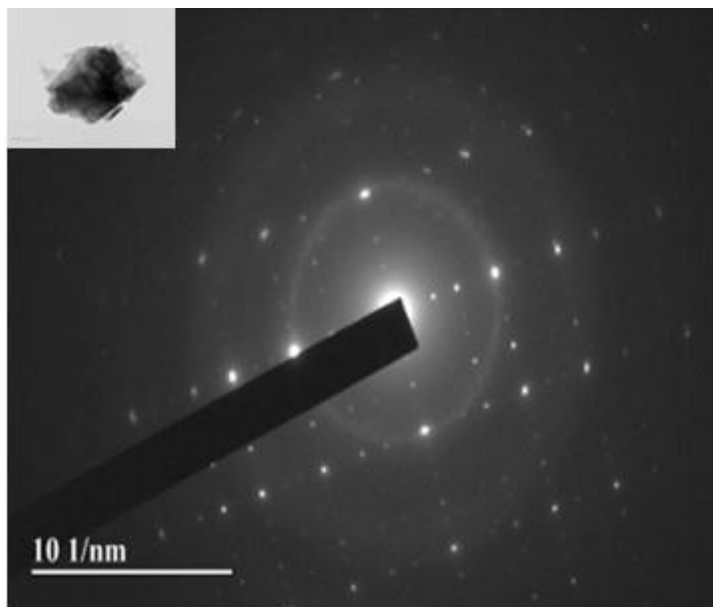


Figura 4.18 - Figura 3. 36 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 2.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

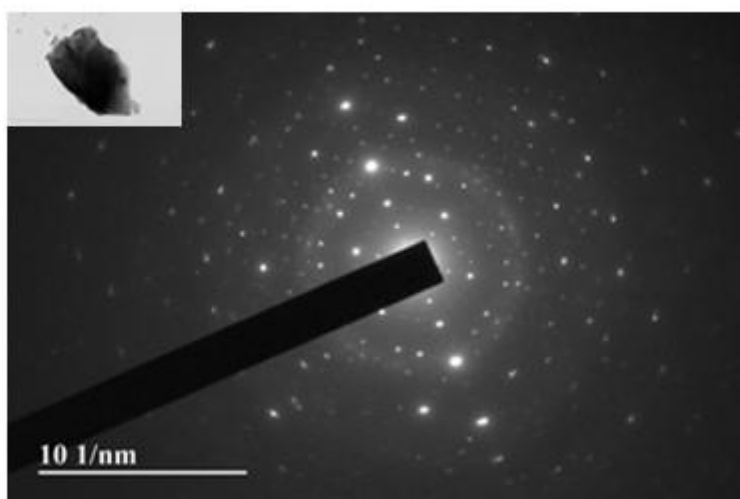


Figura 4.19 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 3.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

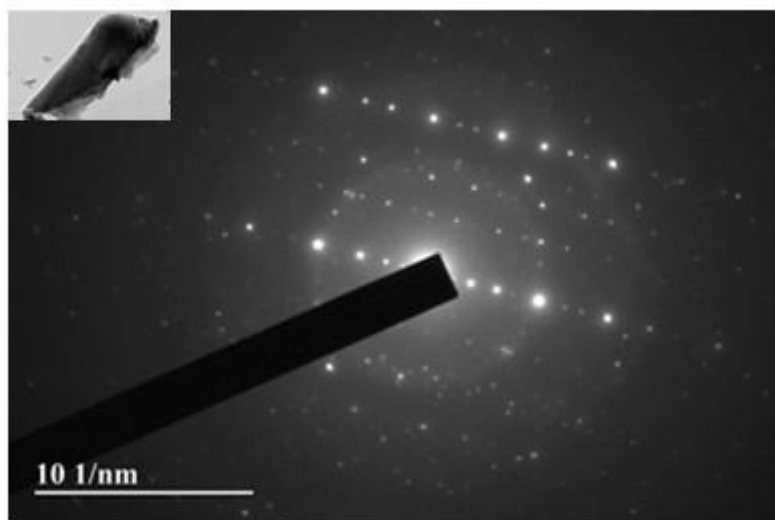


Figura 4.20 - Liga (AlCuFe)R simetria rotacional de ordem 5.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

4.3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DAS LIGAS (Al)RCuFe

A curva de polarização da liga (Al)RCuFe 0h apresentou a formação de uma camada de passivação bem definida, demonstrando que a liga possui a característica de passivação quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7), que serve de proteção do material ao meio corrosivo, após um tempo houve a quebra da camada passiva e o material entrou em dissolução ativa. A partir da reta de tafel, traçada na região anódica, foi possível determinar a densidade de corrente para a liga com um valor de $i_{corr} = 8,11 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Com relação ao potencial de corrosão foi obtido um valor de $E_{corr} = -1260 \text{ } \mu\text{V}$, como é possível observar na Figura 4.21.

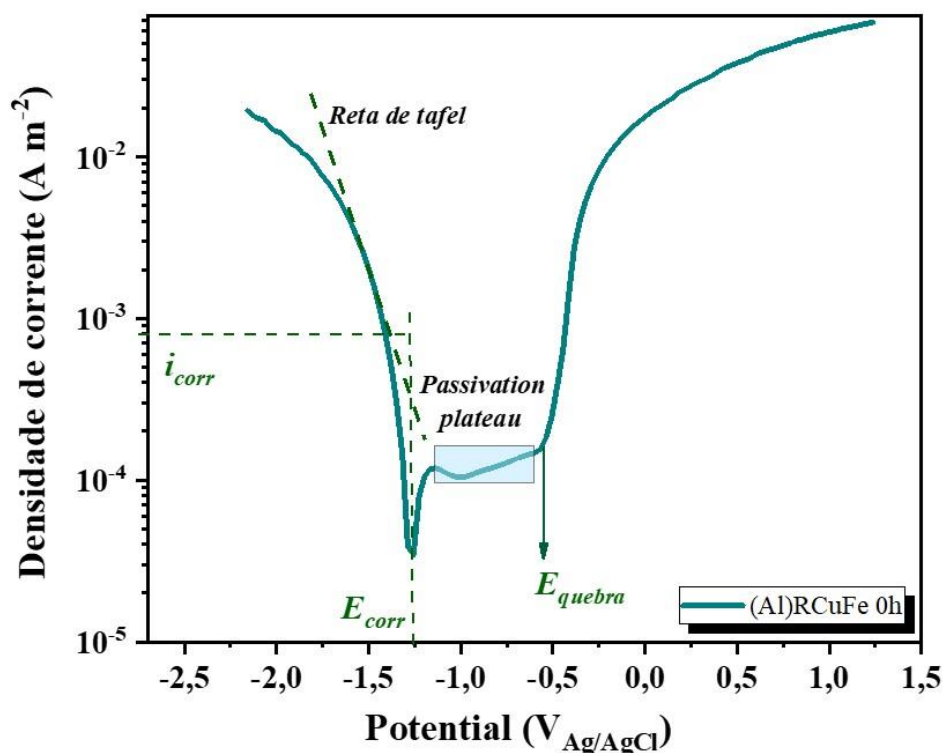


Figura 4.21 - Curva de polarização liga (Al)RCuFe 0h.

Fonte: Produzida pelo autor (2022).

A curva de polarização da liga (Al)RCuFe 8h apresentou a formação de uma camada de passivação bem definida, demonstrando que a liga possui a característica de passivação quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7), que serve de proteção do material ao meio corrosivo, após um tempo houve a quebra da camada passiva e o material entrou em dissolução ativa. A partir da reta de tafel, traçada na região anódica, foi possível determinar a densidade de corrente para a liga com um valor de $i_{corr} = 19,32 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Com relação ao potencial de corrosão foi obtido um valor de $E_{corr} = -1235 \text{ } \mu\text{V}$, como é possível observar na Figura 4.22.

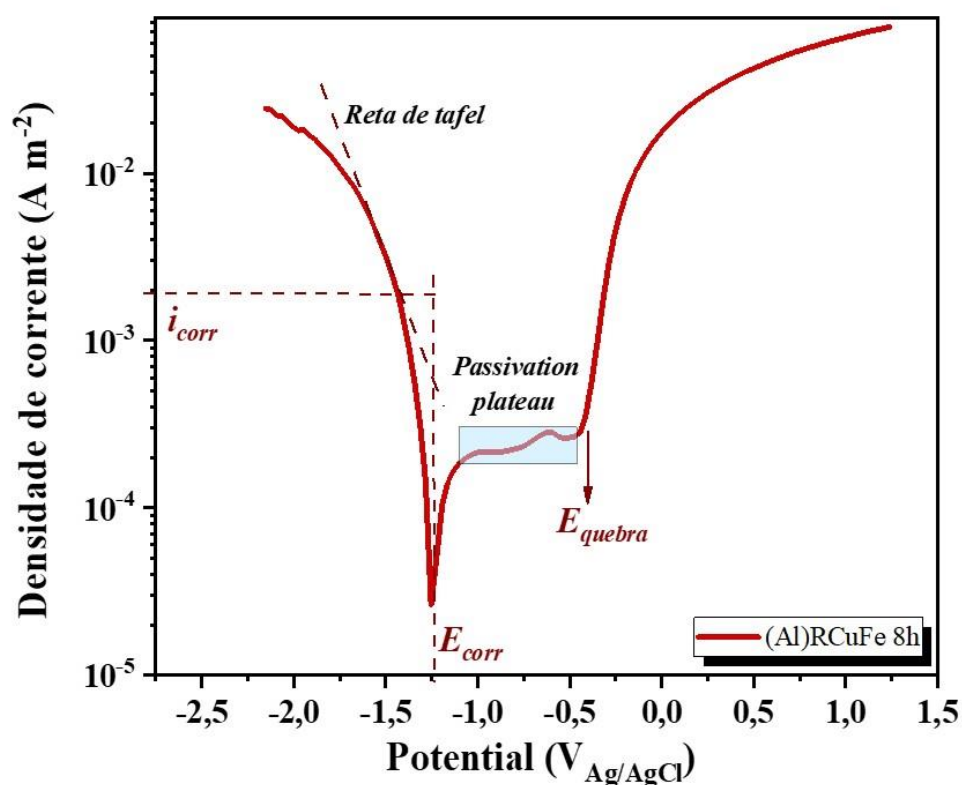


Figura 4.22 - Curva de polarização liga (Al)RCuFe 8h.

Fonte: Produzida pelo autor (2022).

Para uma melhor análise dos resultados foram colocados os valores de i_{corr} e E_{corr} na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4 - Valores de E_{corr} e I_{corr} das ligas (Al)RCuFe 0h e (Al)RCuFe 8h.

Liga	E_{corr} (μV)	I_{corr} (A/cm^2)
(Al)RCuFe 0h	- 1260	$8,11 \times 10^{-4}$
(Al)RCuFe 8h	- 1235	$19,32 \times 10^{-4}$

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

De acordo com Le *et. al.* 2016, os valores de potencial de corrosão fornecem informações com relação a cinética e suscetibilidade do material a sofrer corrosão. Logo, de acordo com a tabela 13 é possível observar que a liga (Al)RCuFe 8h possui um potencial de corrosão mais nobre que a liga (Al)RCuFe 0h, portanto a liga (Al)RCuFe 0h começa a sofrer o processo de corrosão primeiro em relação a liga (Al)RCuFe 8h, quando expostas a solução 3,5% NaCl (PH=7).

Segundo Le *et. al.* 2016, a densidade de corrente fornece informações referente a velocidade com que a transferência de carga ocorre durante a corrosão. Logo, de acordo com a Tabela 4.4, é possível observar que a densidade de corrente da liga (Al)RCuFe 8h é maior que a da liga (Al)RCuFe 0h, possuindo assim uma maior taxa de corrosão e sofrendo a perda da camada passiva mais rapidamente.

4.3.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DAS LIGAS (AlCuFe)R

A curva de polarização da liga (AlCuFe)R 0h apresentou a tendência a formação de uma camada de passivação sem estabilidade, rapidamente entrando em dissolução ativa, demonstrando que a liga não possui a formação de uma camada passiva estável quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7), resultado que está de acordo com os apresentados por Wolf *et al* (2020) e Saarivirta & tiainen (2004). A partir da reta de tafel, traçada na região anódica, foi possível determinar a densidade de corrente para a liga com um valor de $i_{corr} = 6,68 \times 10^{-5} A/cm^2$. Com relação ao potencial de corrosão foi obtido um valor de $E_{corr} = -1034 \mu V$, como é possível observar na Figura 4.23.

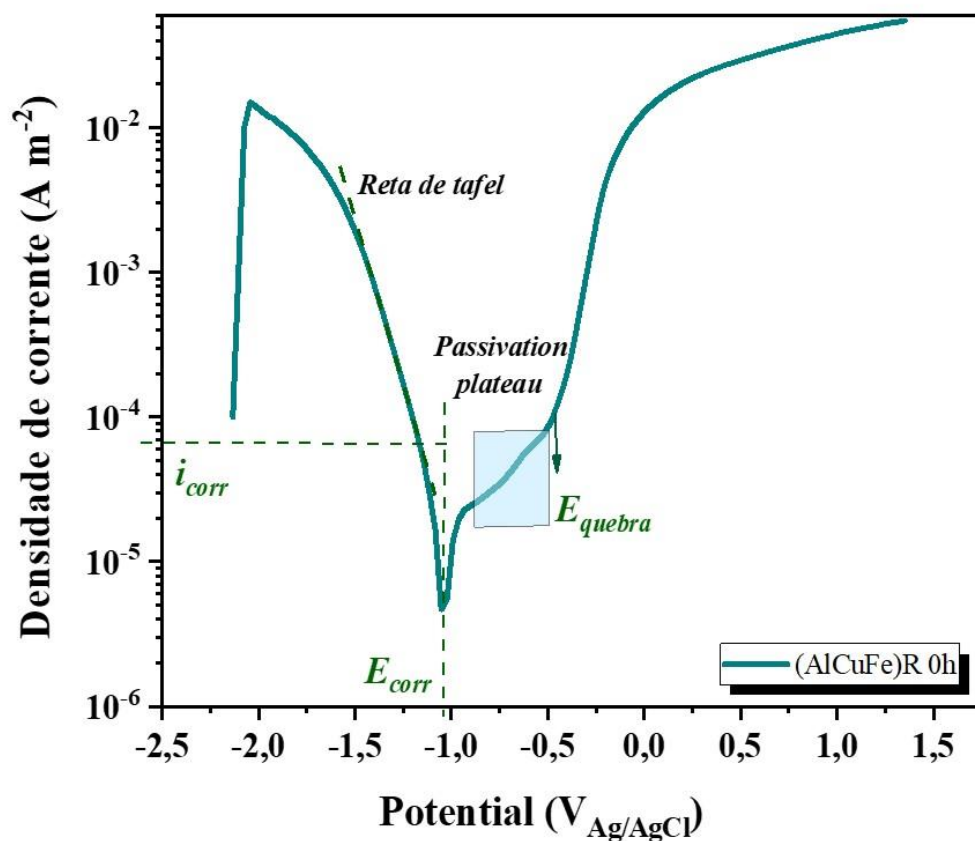


Figura 4.23 - Curva de polarização liga (AlCuFe)R 0h.

Fonte: Produzida pelo autor (2022).

A curva de polarização da liga (AlCuFe)R 8h apresentou a tendência a formação de uma camada de passivação sem estabilidade, rapidamente entrando em dissolução ativa, demonstrando que a liga não possui a formação de uma camada passiva estável quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7). A partir da reta de tafel, traçada na região anódica, foi possível determinar a densidade de corrente para a liga com um valor de $i_{corr} = 5,56 \times 10^{-5}$ A/cm². Com relação ao potencial de corrosão foi obtido um valor de $E_{corr} = -993 \mu V$, como é possível observar na Figura 4.24.

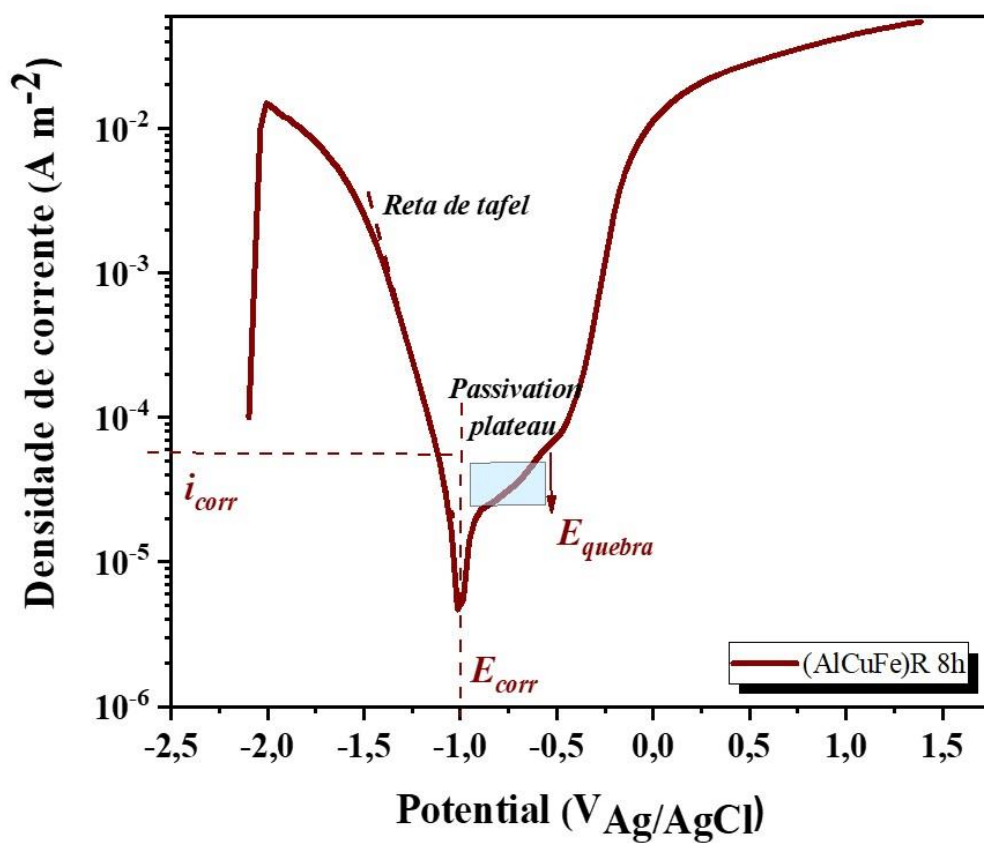


Figura 4.24 - Curva de polarização liga (AlCuFe)R 8h.

Fonte: Produzida pelo autor (2022).

Para uma melhor análise dos resultados foram colocados os valores de i_{corr} e E_{corr} na Tabela 4.5 a seguir.

Tabela 4.5 - Valores de E_{corr} e I_{corr} das ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h.

Liga	E_{corr} (μV)	I_{corr} (A/cm^2)
(AlCuFe)R 0h	- 1034	$6,68 \times 10^{-5}$
(AlCuFe)R 8h	- 993	$5,56 \times 10^{-5}$

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

É possível observar que a liga (AlCuFe)R 8h possui um potencial de corrosão mais nobre que a liga (AlCuFe)R 0h, portanto a liga (AlCuFe)R 0h começa a sofrer o processo de

corrosão primeiro em relação a liga (AlCuFe)R 8h, quando expostas a solução 3,5% NaCl (PH=7). De acordo com a Tabela 4.5, é possível observar que a densidade de corrente da liga (AlCuFe)R 0h é maior que a da liga(AlCuFe)R 8h, possuindo assim uma maior taxa de corrosão e sofrendo a perda da camada passiva mais rapidamente.

Ver-se na Tabela 4.6 um comparativo entre os potenciais de corrosão das ligas obtidas nesse trabalho com relação a ligas obtidas a partir de materiais de elevada pureza e rotas de produção mais complexas.

Tabela 4.6 - Valores de potencial de corrosão.

LIGAS	E_{corr} (μV)	TRABALHO
Al-Cr-Fe	-938	Li <i>et al</i> (2016)
Al_{67,5}Cu₂₀Fe_{12,5}	-880	Saarivirta & Tiainen (2004)
Al(Rec.)CuFe 8h	-946,65	Fonseca (2019)
AlCuFe(Rec.) 8h	-795,89	Fonseca (2019)
(AlCuFe)R 0h	- 1034	Esse trabalho
(AlCuFe)R 8h	- 993	Esse trabalho

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A partir da análise da Tabela 4.6 acima, pode-se inferir que os valores de potenciais de corrosão das ligas recicladas obtidas nesse trabalho ficaram próximos às das ligas AlCuFe produzidas com elementos de elevada pureza e rotas de produção mais complexas. A liga (AlCuFe)R 8h apresentou um potencial de corrosão muito próximo a da liga Al-Cr-Fe e da liga Al(Rec.)CuFe 8h, um resultado excelente com relação a suscetibilidade a corrosão.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS (Al)RCuFe

O OCP (Pontencial de circuito Aberto) para as ligas (Al)RCuFe 0h e 8h se mostrou plano e estável, indicando um bom equilíbrio entre o eletrólito e a superfície da amostra, relacionado a formação de um filme de óxido durante o experimento, é possível observar o OCP para ambas as ligas na Figura 4.25 a seguir.

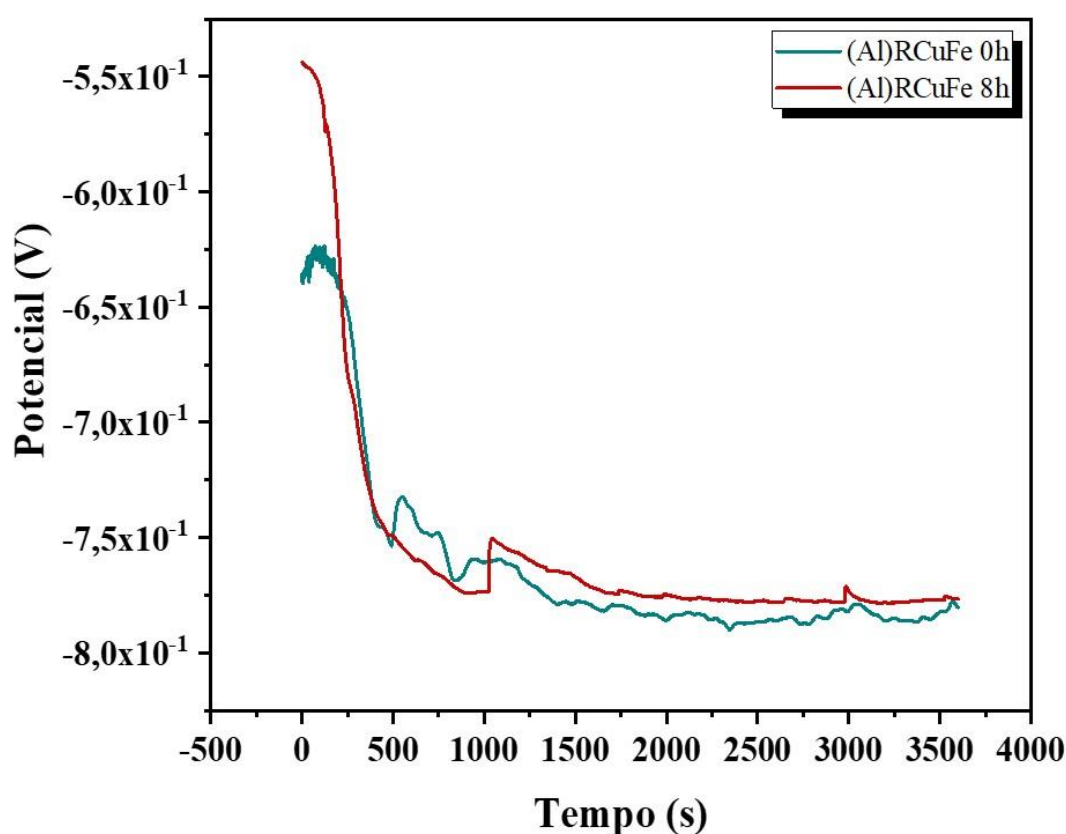


Figura 4.25 - OCP das ligas (Al)RCuFe 0h e 8h.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A fim de se obter informações das reações eletroquímicas interfaciais das amostras na solução 3,5% NaCl, foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica após a obtenção do OCP. Os resultados são mostrados através do gráfico de Nyquist e ajustados

segundo um circuito equivalente, esse circuito foi obtido através do software *Zsim*, na Figura 4.26, se encontra o circuito obtido. Entre os resultados obtidos através do ajuste com o circuito equivalente, a resistência a transferência de carga é uma indicação da resistência a corrosão. Valores mais altos de resistência a transferência de carga indicam melhor resistência a corrosão das amostras.

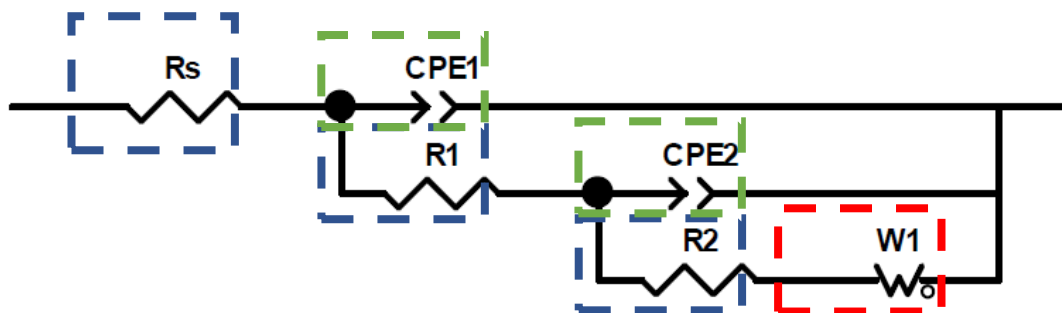


Figura 4.26 - Circuito equivalente para EIE.

Fonte: Produzido pelo autor (2022).

Com relação ao gráfico de Nyquist para as ligas (Al)RCuFe 0h e 8h, nota-se a presença de um pequeno semicírculo na região de alta frequência seguido por uma linha nas frequências mais baixas. De acordo com Le *et. al.* 2016, o semicírculo na região de alta frequência está relacionado a resistência da camada de óxido na superfície da liga e a resistência e capacitância do processo de transferência de carga, enquanto a linha na região de baixa frequência está relacionado a impedância de Warburg, que caracteriza a difusão dentro das amostras. Na Figura 4.27 se encontra o gráfico de Nyquist para as ligas (Al)RCuFe 0h e 8h.

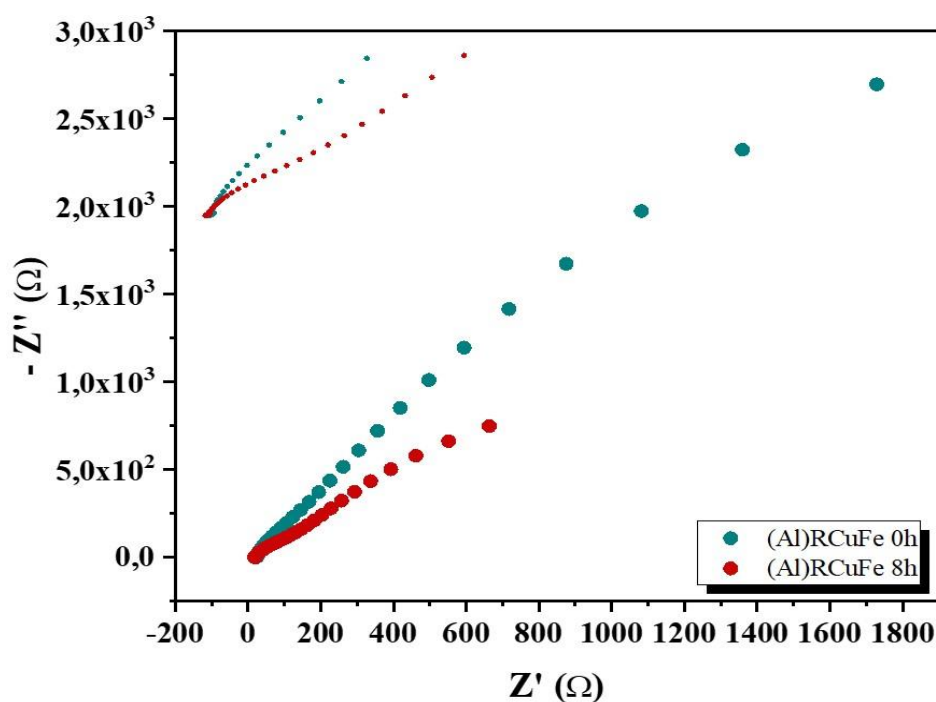


Figura 4.27 - Gráfico de Nyquist das ligas (Al)RCuFe 0h e 8h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Para as ligas (Al)RCuFe os valores encontrados para a resistência a transferência de carga foram de 166,2 Ω para a liga (Al)RCuFe 0h e de 78,3 Ω para a liga (Al)RCuFe8h. Isso significa que a liga (Al)RCuFe 0h tem uma resistência a corrosão superior na solução 3,5% NaCl com PH=7.

4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS (AlCuFe)R

O OCP (Pontencial de circuito Aberto) para as ligas (AlCuFe)R 0h e 8h apresentou alta instabilidade, indicando que não houve um bom equilíbrio entre o eletrólito e a superfície da amostra, relacionado possivelmente a tendências de passivação e dissolução da camada de óxido durante o experimento, é possível observar o OCP para ambas as ligas na Figura 4.28 a seguir.

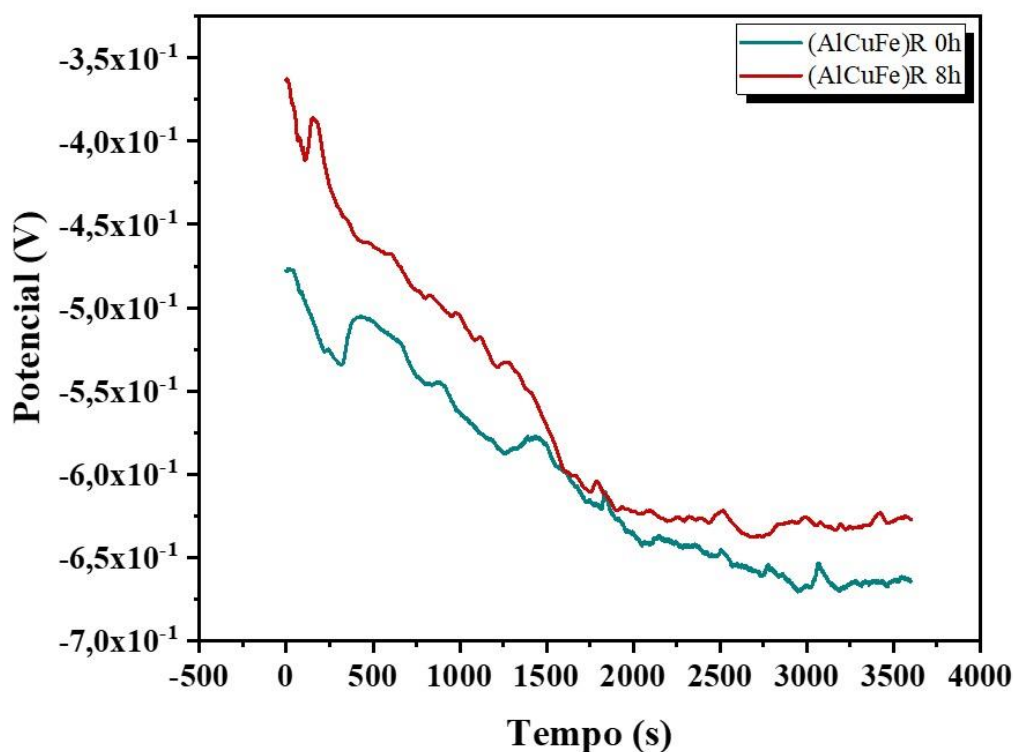


Figura 4.28 - OCP das ligas (AlCuFe)R 0h e 8h.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para as ligas (AlCuFe)R 0h e 8h também foi feito o ajuste no software *Zsim* para obtenção do circuito equivalente. O circuito obtido foi o mesmo das ligas (Al)RCuFe 0h e 8h, mostrado na Figura 4.26.

Com relação ao gráfico de Nyquist para as ligas (AlCuFe)R 0h e 8h, não foi possível notar a presença de um pequeno semicírculo na região de alta frequência, que pode estar relacionado a não formação de uma camada passiva de óxido estável, apenas a tendência de uma linha nas frequências mais baixas, relacionado a impedância de Warburg, que caracteriza a difusão dentro das amostras. Na Figura 4.29 se encontra o gráfico de Nyquist para as ligas (AlCuFe)R 0h e 8h.

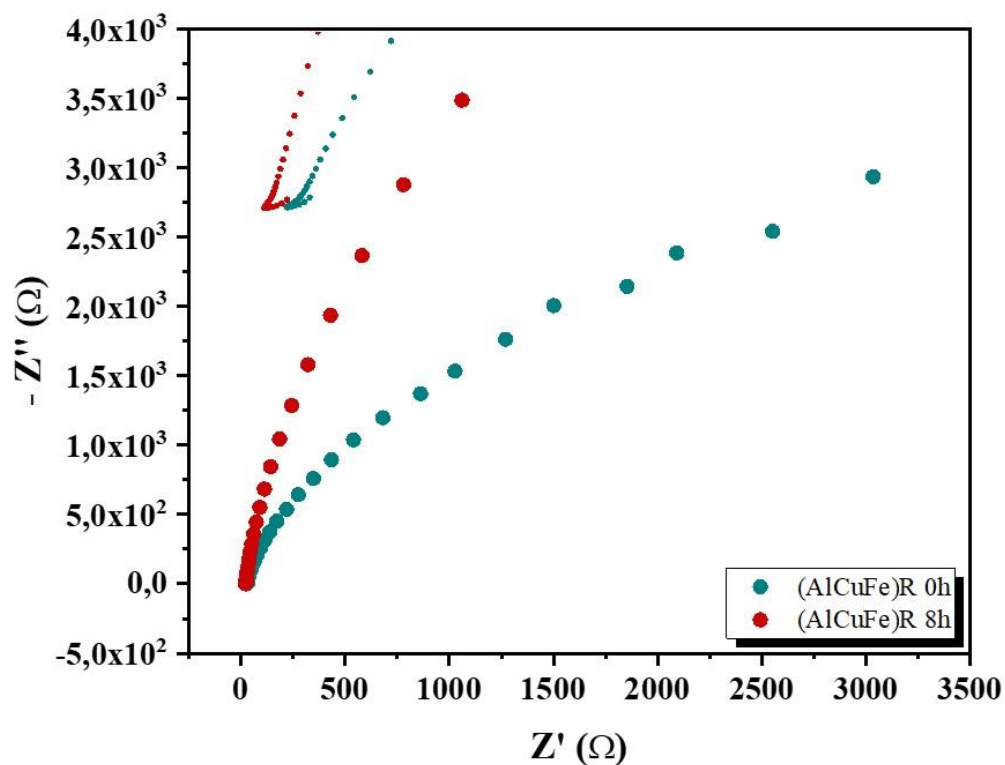


Figura 4.29 - Gráfico de Nyquist das ligas (AlCuFe)R 0h e 8h.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Para as ligas (AlCuFe)R os valores encontrados para a resistência a transferência de carga foram de 31,06 e 22,05 para as ligas (AlCuFe)R 0h e (AlCuFe)R 8h respectivamente, o que pode estar relacionado a não formação de camada passiva de proteção. Isso significa que para as ligas (AlCuFe)R 0h e 8h, a reação é puramente difusiva. Na tabela 4.7 a seguir é possível encontrar os resultados de resistência a transferência de carga.

Tabela 4.7 - Resistência a transferência de carga das ligas.

Liga	Resistencia a Transferência de carga (Ω)
(Al)RCuFe 0h	166,2
(Al)RCuFe 8h	78,3
(AlCuFe)R 0h	31,06
(AlCuFe)R 8h	22,05

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo permitem extrair as seguintes conclusões.

A produção de quasicristal via fundição convencional sem atmosfera protetora de mostrou uma técnica eficiente na produção de grandes quantidades de material, com uma boa concentração de fase quasicristalina, principalmente para liga produzida com rota de liga mãe.

As curvas de análise térmica diferencial confirmaram a presença do pico de transformação da fase quasicristalina a aproximadamente 882°C

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, da liga (Al)RCuFe, evidenciaram a presença de três fases distintas. A liga (AlCuFe)R apresentou a presença de 4 fases. Além disso, a estrutura icosaedral e a morfologia tipo “couve-flor”, características da liga AlCuFe, forma observadas.

Os resultados de difração de raios X apresentaram os picos característicos dos quasicristais bem como os picos de fases aproximantes e fases cristalinas, fica evidente que a liga com a rota de liga mãe apresentou um aumento da fase quasicristalina.

Os resultados da análise de corrosão das ligas desenvolvidas mostram que os valores de potenciais de corrosão ficaram próximos às das ligas AlCuFe produzidas com elementos de elevada pureza, como também de ligas que apresentam Cr em sua composição.

As imagens de MET evidenciam a presença de fases quasicristalinas nas ligas, visto que foi possível observar a padrões de simetrias de ordem 3 e 5, que são característicos da fase quasicristalina.

Por fim, pode-se concluir que de maneira geral os resultados obtidos indicam que os quasicristais produzidos com a matéria prima reciclada possuem potencial para serem utilizados de igual forma que os produzidos com materiais puros, a técnica de fundição convencional tem um destaque, levando em consideração as quantidades produzidas de material e possivelmente um menor custo de obtenção da fase quasicristalina.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALUMÍNIO [ABRALATAS]. Brasil reciclou mais de 97% das latas de alumínio para bebidas. 03/12/2020. Disponível em: <<https://www.abralatas.org.br/?p=11148> >. Acesso em 10 abr. 2024.

ARAÚJO. A. P.M., “Manufatura Aditiva da Liga Reciclada Al-Fe-Cr-Ti Formadora de Fase Quasicristalina”, Dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos-SP, 2020.

BAKHTIARI., H. RAHIMIPOUR., M., R. FARVIZI., M. KHANZADEH., M., R. “An Overview of Quasicrystals, Their Types, Preparation Methods, Properties”, Journal of Environmental Friendly Materials, Vol. 5, pp 69-76, 2021.

BRADLEY. A. J., GOLDSCHMIDT. H. J., “An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys”, *Monthly J. Institute Metals*, pp 403-418, 1939.

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

DUBOIS J., M. “Useful quasy crystals”, Ecole des Mines de Nancy, França, 2005.

ECKERT. J., SCHULTZ. L., URBAN. K., ‘Quasicrystal formation and phase trasitions by ball milling’, *Materials Science and Engineering*, A-133, pp. 393-397, 1991.

FAUDOT. F., QUIVY. A., CALVAYRAC. Y., GRATIAS. D., HARMELIN. M., ‘About the A1-Cu-Fe icosahedral phase formation ‘, *Materials Science and Engineering*, A133, pp. 383-387, 1991.

FONSECA., F., L., A., J. “ Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir dos elementos reciclados ”, dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, dissertação de mestrado, João Pessoa – PB, Brasil, 2019.

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

HUANG. J., R. YAMANE., H. TSAI., A., P. “ *Fabrication of Al-Cu-Fe particles containing quasicrystalline ι -phase by oxidation of ω -phase in air*”, *jornal mater sci, metals & corrosion*, pp. 12448-12457, 2020.

Ji. Y., KALLIO. M., TIAINEN. T., “*Microstructural evolution of an Al₉₂Mn₆Ce₂ alloy during mechanical alloying, hot extrusion and heat-treatments* “, *scripta materialia*, pp. 1017-1023, 2000.

KLAR., E. FESKO., J., W. “*Metals Handbook, Powder Metallurgy, ASM*”, Ohio, pp. 897, 1984.

LEE, S, M., KIM, B, H., KIM, D, H., KIM, W, T., “*Quasicrystalline phase formation in Al₆₂Cu_{22,5}Fe_{12,5} and Al₅₅Cu_{22,5}Fe_{12,5}Be₇ alloys*”, *Journal of Materials Research cambridge*, pp. 1535-1540, 2001.

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

Li., Ruirao. Li., Zhong. Dong., Z. Khor., K., A. *A Review of Transmission Electron Microscopy of Quasicrystals—How Are Atoms Arranged?* *Crystals*, 6, 090-105 (2016).

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

MACHADO., R., C. “*Aspectos da sustentabilidade ambiental nos edifícios estruturados em aço*”, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto – MG, Brasil, 2010.

MARTINS., M., A. dos PASSOS., T., A. CAVALCANTE., D., G., L. de LIMA., S., J., G. GOMES., R., M. “Caracterização microestrutural de ligas quasicristalinas AlCuFe (Mn=0.5, 1, 3, 5)”, 22º CBECiMat, Natal, RN, Brasil, 2016.

MICHELOTI, L., KIMINAMI, C. S., GOMES, V. M., GARGARELLA, P., “Produção de Pó de Liga de Alumínio Formadora de Fase Quasicristalina a Partir de Matéria Prima Reciclada”, 22º CBECiMat, 2016.

NASCIMENTO., L. “ *Synthesis of Quasicrystal $Al_{66}Cu_{28}Fe_{15}B_7$ by Melt-Spinning*”, *The electronic journal of chemistry*”, vol. 13, pp 223-226, 2021.

NGUYEN., H., V. DO., N., B. NGUYEN., T., H., O. NGUYEN., C., S. TRINH., V., T. LE., H., T. JUNIOR., A., M.,J. “*Synthesis and magnetic properties of Al–Cu–Fe quasicrystals prepared by mechanical alloying and heat treatment*”, *journal of materials research*, 2022.

NICULA., R. TURQUIER., F. STIR., M. KODASH., Y., V. GROZA., R., J. BURKEL., E. “*Quasicrystal phase formation in Al–Cu–Fe nanopowders during field-activated sintering (FAST)*”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 319-323, 2007.

OLSSON, S., BROITMAN, E., GARBRECHT, M., BIRCH, J., HULTMAN, L., ERIKSSON, F., “*Mechanical and tribological properties of AlCuFe quasicrystal and Al (Si)CuFe approximant thin films*”, *Journal of Materials Research*, vol. 31, N°2, 2015.

PARSAMEHR., H. YANG., C., L. LIU., W., T. CHEN., S., W. CHANG., S., Y. CHEN., L., J. TSAL., A., P. LAI., C., H. “*Direct obsevation of growth and stability of Al-Cu-Fe quasicrystal thin films*”, *Acta Materialia*, vol. 174, pp. 1-8, 2019.

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

PEDRAZZINI, S. GALANO., M. AUDEBERT., F. COLLINS., D., M. HOFMANN., F. ABBEY., B. KORSUNSKY., A., M. LIEBLICH., M. ESCORIAL., A., G. SMITH., G., D., W. “*Strengthening mechanismsinan Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites*” *Materials Science & Engineering A*, pp. 175-183, 2016.

PROCOBRE BRASIL, 2018.

QUIVY. A., QUIQUANDON. M., CALVAYRAC. Y., FAUDOT. F., GRATIAS. D., BERGER. C., BRAND. A. R., SIMONET. V., HIPPERT. F., “A cubic approximant of the icosahedral phase in the (Al-Si)-Cu-Fe system”, *Journal of physics: condensed matter*, pp. 4223-4234, 1996.

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

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

SALIMON. A., I. SHEVCHUKOV. A., P. STEPASHKIV. A., A. TCHERDYNTSEV. V., V. OLIFIROV. L., K. “ Mechanical alloying as a solid state route for fabrication of Al-Cu-M(=Fe, Cr) quasicrystalline phases ”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 315-320, 2017.

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

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

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

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

SRINIVAS. V., DUNLAP. R. A., “*Production of thermodynamically stable quasicrystalline tubes by the suction extraction method*”, *Materials research Bulletin*, V. 30, pp. 581-583. (1995).

STADNIK. M. Z., TAKEUCHI. T., TANAKA. N., MIZUTANI. U., “*Structural, mossbauer, and transport studies of the icosahedral $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{13}$ and the crystalline 1/1 approximant $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$* ”, *Journal of physics: condensed matter*, pp. 6365-6380, 2003.

SURYANARAYANA. C., IVANOV. E., BOLDYREV. V. V., “*The science and technology of mechanical alloying*”, *Materials Science and Engineering*, A 304-306, pp 151-158, 2001.

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

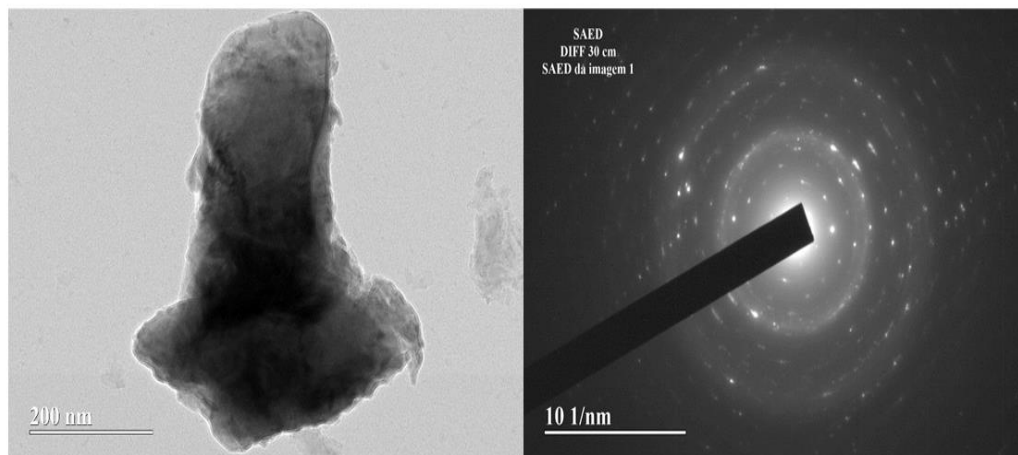
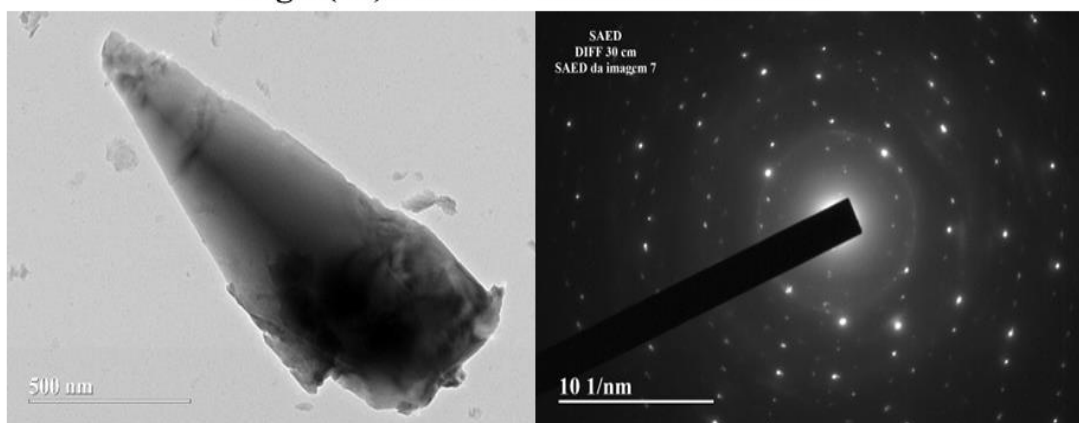
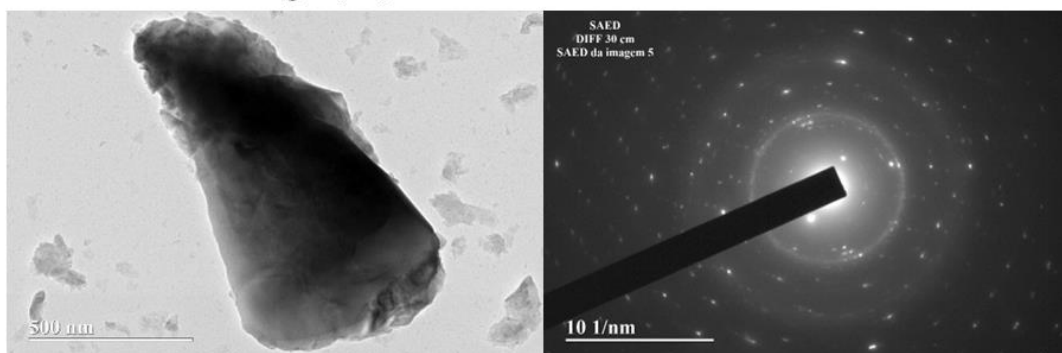
WOJCIECHOWSKI., S. “*New trends in the development of mechanical engineering materials*”, *Journal of Materials Processing Technology*, V. 106, pp. 230-235, 2000.

WOLF., W. KOGA., G., Y. SCHULZ., R. SAVOIE., S. KIMINAMI., C., S. BOLFARINI., C. BOTTA., W., J. “*Wear and corrosion performance of Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline coatings produced by HVOF*”, *Journal of therm spray tech*, pp. 1195-1207, 2020.

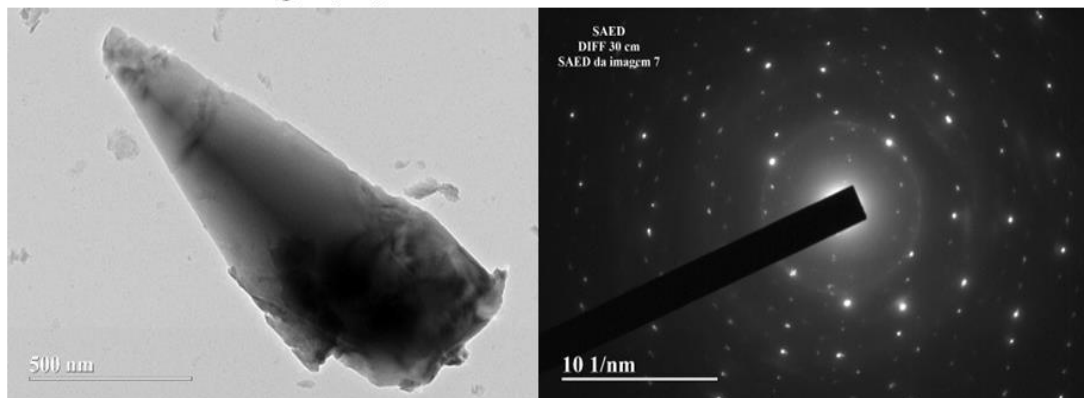
WOLF., W. COURRY., F., G. KAUFMAN., M., J. BOLFARINI., C. KIMINAMI., C., S. BOTTA., W., J. “*The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M_{1/4}Cr,Ni) melt-spun ribbons*”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 1288-1294, 2018.

YANG., L. HOU., H. ZHAO., Y., H. YANG., X., M. “*Effect of applied pressure on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y quasicrystal-reinforced AZ91D magnesium matrix composites prepared by squeeze casting*”, *Transactions of nonferrous metals Society of China*, pp. 3936-3943, 2015.

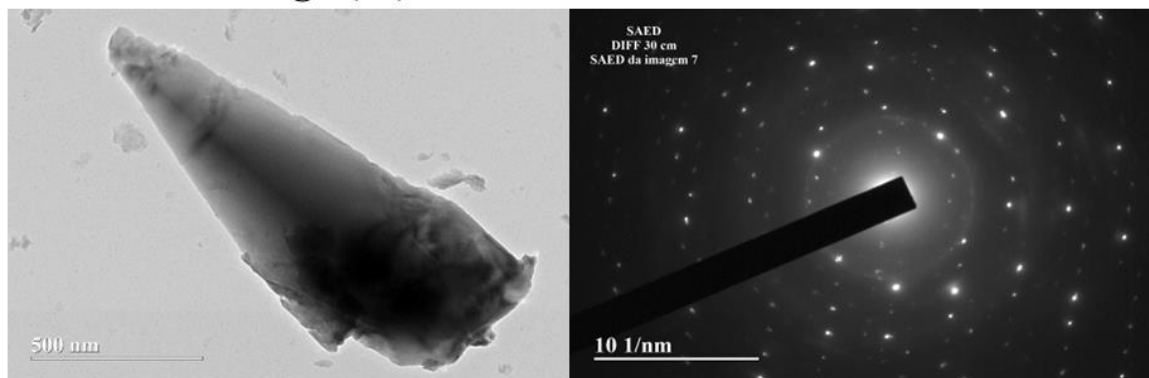
ANEXOS

Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 2**Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 2****Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 2**

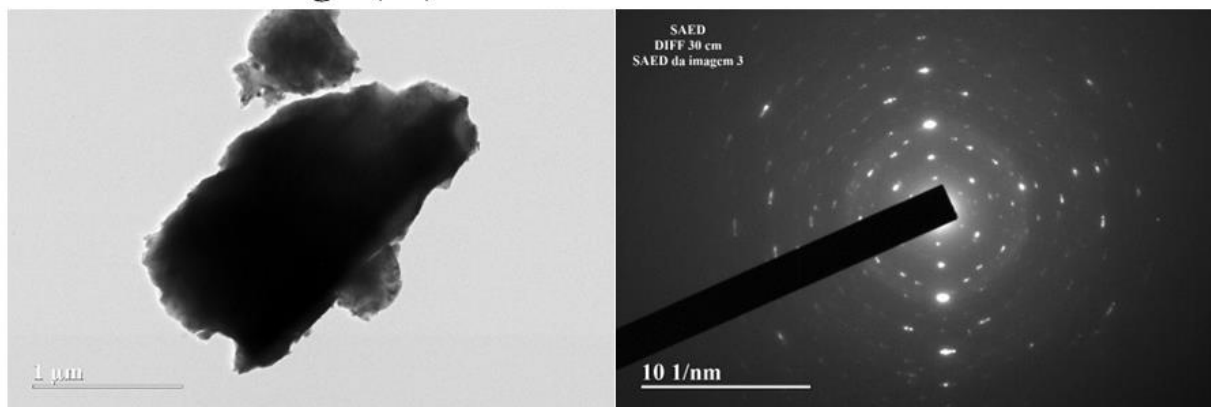
Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 2

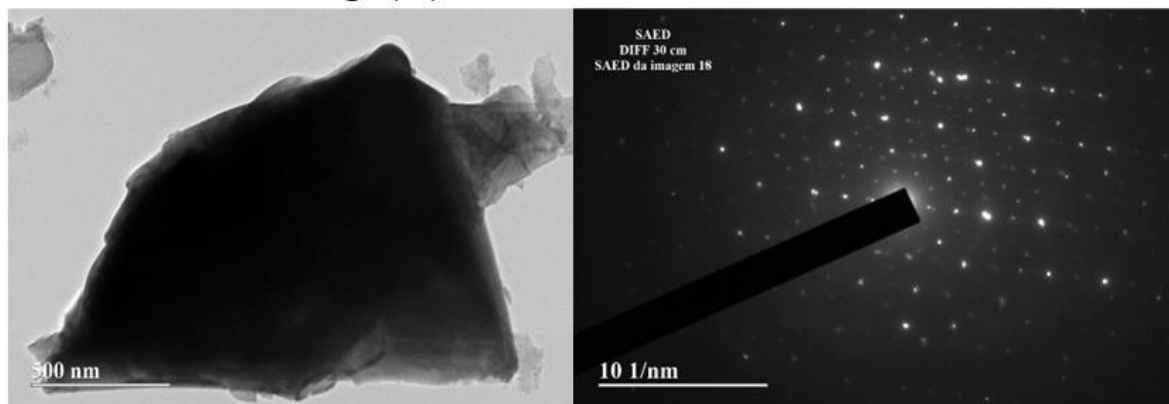
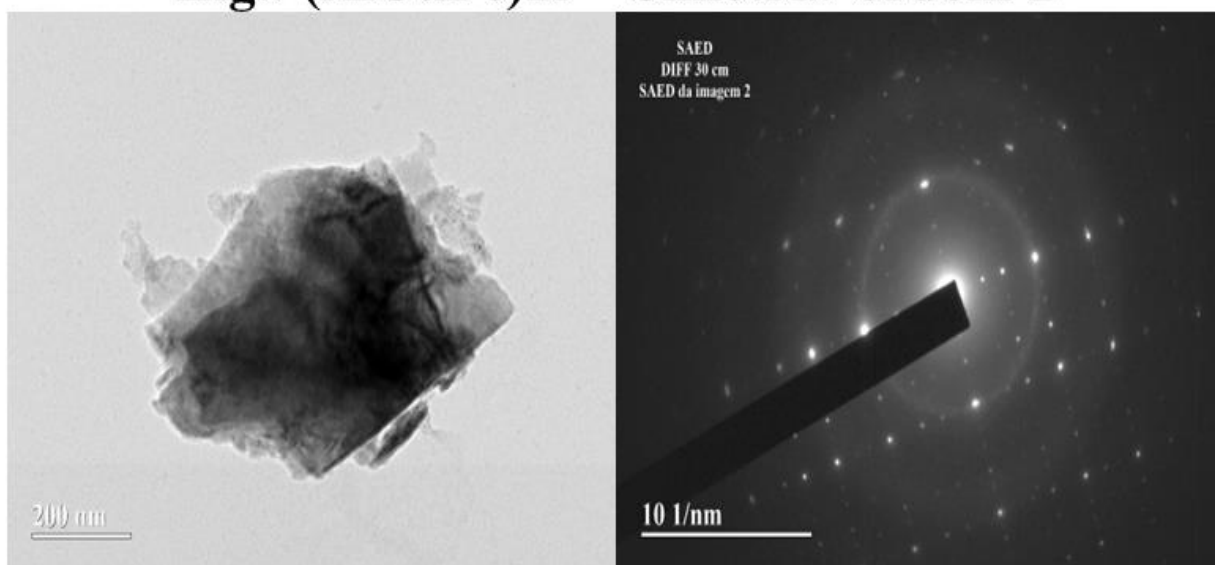
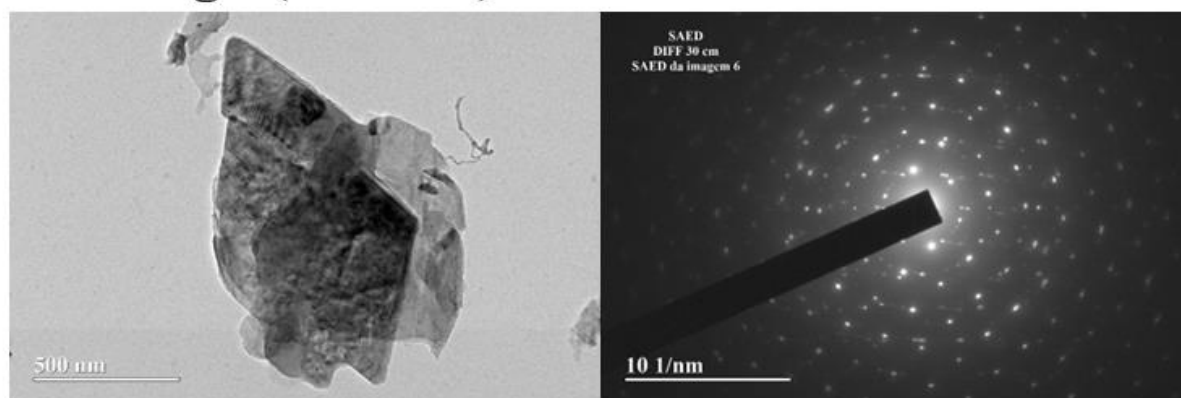


Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 2

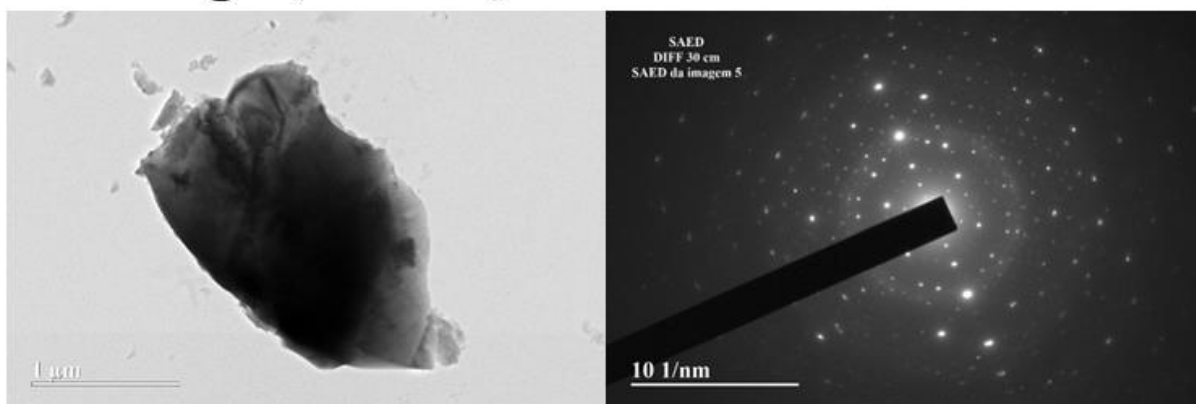


Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 3

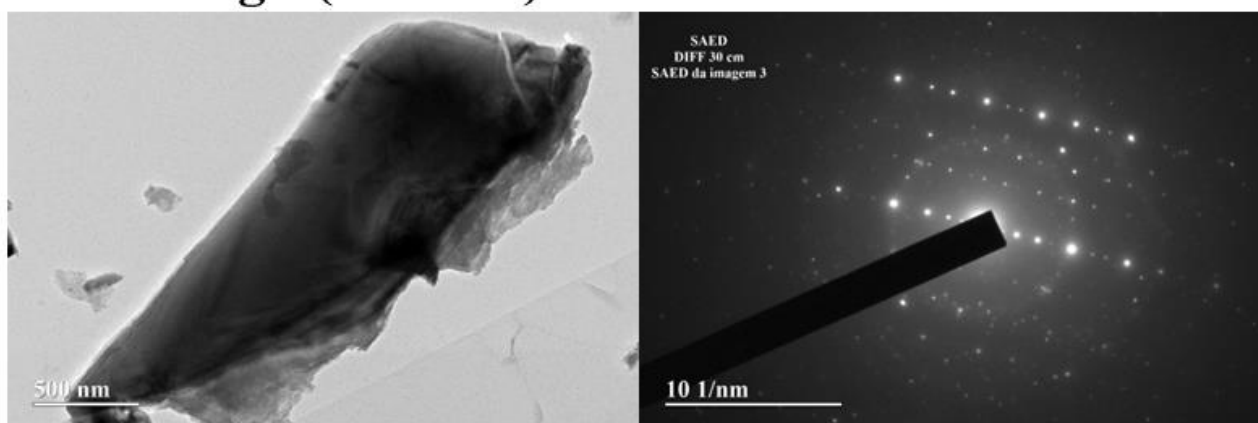


Liga (Al)RCuFe – Simetria ordem 5**Liga (AlCuFe)R – Simetria ordem 2****Liga (AlCuFe)R – Simetria ordem 3**

Liga (AlCuFe)R – Simetria ordem 3



Liga (AlCuFe)R – Simetria ordem 5



Liga (AlCuFe)R – Simetria ordem 5

