

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS QUASICRISTALINAS AlCuFe(Mn = 0.5, 1, 3, 5)

M. A. Martins*, T. A. dos Passos, D. G. L. Cavalcante, S. J. G. de Lima, R. M. Gomes

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), Centro de Tecnologia(CT), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Cidade Universitária, 58.051-900, João Pessoa - PB, Brasil

* Rua Antônio Miguel Duarte, 50 Bl F Apt 201, Bancários, 58.051-125, João Pessoa - PB, mr.alinemartins@gmail.com

RESUMO

Nas ligas de alumínio cristalinas, o Manganês apresenta-se como um elemento refinador da microestrutura, porém há poucos estudos sobre a adição desse elemento na liga quasicristalina AlCuFe. Foram produzidas ligas com a adição de 0.5, 1, 3 e 5% de Manganês em substituição ao elemento Alumínio, dentro da região de composição da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$, fazendo-se uso de um forno à indução de soleira fria e, logo após, passaram por um processo de solidificação rápida através da técnica de “melt-spinning”. As amostras brutas de fusão apresentaram quatro fases, fase quasicristalina (i), fase cúbica (β), fase monoclinica (λ) e fase tetragonal (Θ). As amostras, obtidas por “melt-spinning”, apresentaram uma morfologia na forma de fitas descontínuas, onde foram identificadas duas fases, a fase quasicristalina (i) e a fase cristalina beta (β). O Manganês adicionado em substituição ao Alumínio promoveu um aumento relativo da fase cristalina (β) em detrimento da fase quasicristalina (i).

Palavras-chave: quasicristais, “melt-spinning”, manganês.

INTRODUÇÃO

Shechtman et al, em uma artigo publicado em 1984 sobre uma liga binária Al-Mn solidificada rapidamente, mostrou por meio da difração de elétrons, que a mesma possuía simetria icosaédrica, e, que apresentava ordem de longo alcance, o que até então violava as regras cristalográficas das estruturas cristalinas. Este fato revolucionou a definição de “cristal” dada pela União Internacional de Cristalografia,

tornando claro que a antiga definição de cristalinidade era insuficiente para cobrir esta nova classe de sólidos, e como consequência, foi alterada posteriormente. Devido sua persistência e sua descoberta, que revolucionou as leis da cristalografia clássica e da ciência e engenharia de materiais, Daniel Shechtman recebeu o prêmio Nobel em Química no ano de 2011 ^(1,2,3).

O primeiro quasicristal encontrado na natureza foi em Rio Khatyrka, sudeste de Chkhotka, na Rússia. O mineral apresenta-se na cor cinza-preto, uma fase de composição AlCuFe, altamente frágil ⁽⁴⁾.

Os quasicristais são materiais que apresentam um padrão diferente daqueles conhecidos atualmente como os cristalinos ou amorfos. Eles não apresentam periodicidade a longo alcance, porém são ordenados, ou seja, eles apresentam ordenação de crescimento, porém não periódicos ^(5,6).

Devido à aperiodicidade, os quasicristais deverão exibir propriedades que são muito diferentes dos materiais metálicos convencionais e estas propriedades podem ser explorada para aplicações industriais, tais como armazenamento de hidrogênio, isolamento térmico, engenharia de superfície, entre outras ^(7,8). As principais propriedades são as seguintes: os quasicristais são materiais metálicos, mas agem quase como isolantes para eletricidade e condução de calor. Esses materiais são muito duros e resistem à fricção e ao desgaste, também possuem baixa energia superficial (molhabilidade de líquidos) e baixo coeficiente de atrito ^(9,10).

O fato dos materiais quasicristalinos serem bastante frágeis dificulta o seu uso sob a forma de materiais maciços para confecção de componentes mecânicos. No entanto, a mistura dessas fases em uma matriz dúctil é uma alternativa promissora para superar sua fragilidade, além do uso desses materiais como revestimento ^(11,12).

O primeiro método usado para produzir ligas quasicristalinas era a fundição convencional, seguida pelo uso da técnica de solidificação rápida por “melt-spinning”. A solidificação rápida é considerada como sendo um dos métodos mais importantes para produzir a fase quasicristalina. Hoje em dia, a produção de materiais quasicristalinos, é possível por vários diferentes métodos de produção, fazendo uso da variedade das taxas de solidificação do fundido, processos de metalurgia do pó e técnicas para filmes de revestimento ^(13,14).

Nos dias atuais, uma centena de ligas quasicristalinas é conhecida, sendo a maioria de base alumínio. As ligas contendo Al-Cu-Fe são interessantes devido à

facilidade de obtenção dos elementos, custo relativamente baixo de processamento e falta de toxicidade ^(15,16).

Os quasicristais desenvolvidos a partir do alumínio possuem um bom potencial de aplicação, o que desperta o interesse da produção de ligas quasicristalinas através da reciclagem de latas de alumínio, proporcionando uma fabricação mais econômica e ecologicamente sustentável. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio - ABAL e a Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade – ABRALATAS (2015), o Brasil mantém a liderança mundial na reciclagem de latas de alumínio desde 2001.

A liga utilizada neste trabalho foi a liga quasicristalina de base alumínio AlCuFe com adição de Mn. Nas ligas de alumínio cristalinas, o Manganês apresenta-se como um elemento refinador da microestrutura, além de influenciar de forma positiva na resistência a tração, assim como na resistência à fadiga e na resistência a corrosão ⁽¹⁷⁾, porém há poucos estudos sobre a adição desse elemento na liga quasicristalina AlCuFe. Além disso, o elemento presente em maior quantidade nas latas de alumínio, além do próprio alumínio, é o manganês com aproximadamente 0,75% na composição em peso ⁽¹⁸⁾, o que torna promissor o conhecimento da influência deste elemento nas propriedades da liga quasicristalina AlCuFe .

Esse trabalho visa estudar o efeito da adição de 0.5, 1, 3 e 5 at% Manganês em substituição ao elemento Alumínio, dentro da região de composição da liga quasicristalina AlCuFe, analisando as suas propriedades microestruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção das ligas quasicristalinas $Al_{(62,2-x)}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{(x=0.5,1,3,5)}$

Foram elaboradas quatro ligas, substituindo 0.5, 1, 3 e 5%at. de Manganês no Alumínio, em suas composições estequiométricas. Os elementos constituintes das ligas (Al, Cu, Fe, Mn) foram devidamente pesados, utilizando-se uma balança SHIMADZU modelo Ay 220, com precisão da ordem de 10^{-4} g. Após a pesagem dos componentes nas proporções correspondentes, as ligas foram fundidas em cargas de 10g, sob atmosfera de argônio, a partir dos elementos constituintes puros, utilizando um forno à indução de soleira fria. A amostra foi refundida por três vezes para uma melhor homogeneização.

Tratamento Térmico

As ligas brutas de fusão foram processadas em uma máquina tipo “melt-spinning” modelo MB II, desenvolvida no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB, a qual consiste na ejeção da liga fundida sobre um volante de cobre, em rotação, produzindo um resfriamento rápido da liga na forma de fitas metálicas. Aproximadamente 3g foram colocados dentro de um cadinho de quartzo com 10mm de diâmetro e uma abertura de saída em torno de 1mm. Foi aplicada uma diferença de pressão na entrada do cadinho de 20cmHg, projetando o material fundido sobre o volante de cobre, girando em alta velocidade, protegido em atmosfera de argônio. A velocidade do volante foi de 2000 rpm.

Difração de raios X

As amostras das ligas brutas de fusão sem tratamento térmico e com tratamento térmico foram analisadas na forma de pó por difração de raios X. Foi utilizado o difratômetro de Raios X SIEMENS D500, sendo empregada a radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é 1,5406Å. Os ensaios foram realizados a temperatura de 298K (ambiente), com tensão de 40kV, corrente de 30mA, passo de 0,01°, tempo por passo de 0,6s e o ângulo 2θ variando de 20 a 80 graus.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram caracterizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura do tipo Leo 1430. Utilizou-se nas imagens os detectores de elétrons secundários e “back-scattered”. No detector de elétrons secundários (SE) as imagens foram obtidas utilizando-se uma distância focal (WD) entre 12 e 16mm, uma tensão entre 5 e 20kV e o “spot size” que variou entre 100 e 350. No detector “back-scattered” (QBSD) utilizou-se uma tensão entre 15 e 20kV, distância focal (WD) entre 10 e 16mm, “spot size” entre 200 e 350.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por difração de raios X das amostras brutas de fusão revelaram a presença de três fases mais evidenciadas, as quais foram identificadas através do banco de dados do software de análise de difração. São elas, uma fase quasicristalina (i), uma fase cúbica (β) do tipo CsCl - Al(Fe,Cu), uma fase

monoclínica (λ) – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ e uma tetragonal (θ) – Al_2Cu . Observando os difratogramas da Figura 1, os quais mostram o efeito do aumento da porcentagem de Manganês em substituição ao Alumínio, verifica-se que a fase (β) sofre uma evolução a medida que aumenta a porcentagem de Manganês na liga quasicristalina, apresentando picos mais evidenciados, enquanto que a fase quasicristalina(i) torna-se cada vez menos evidente.

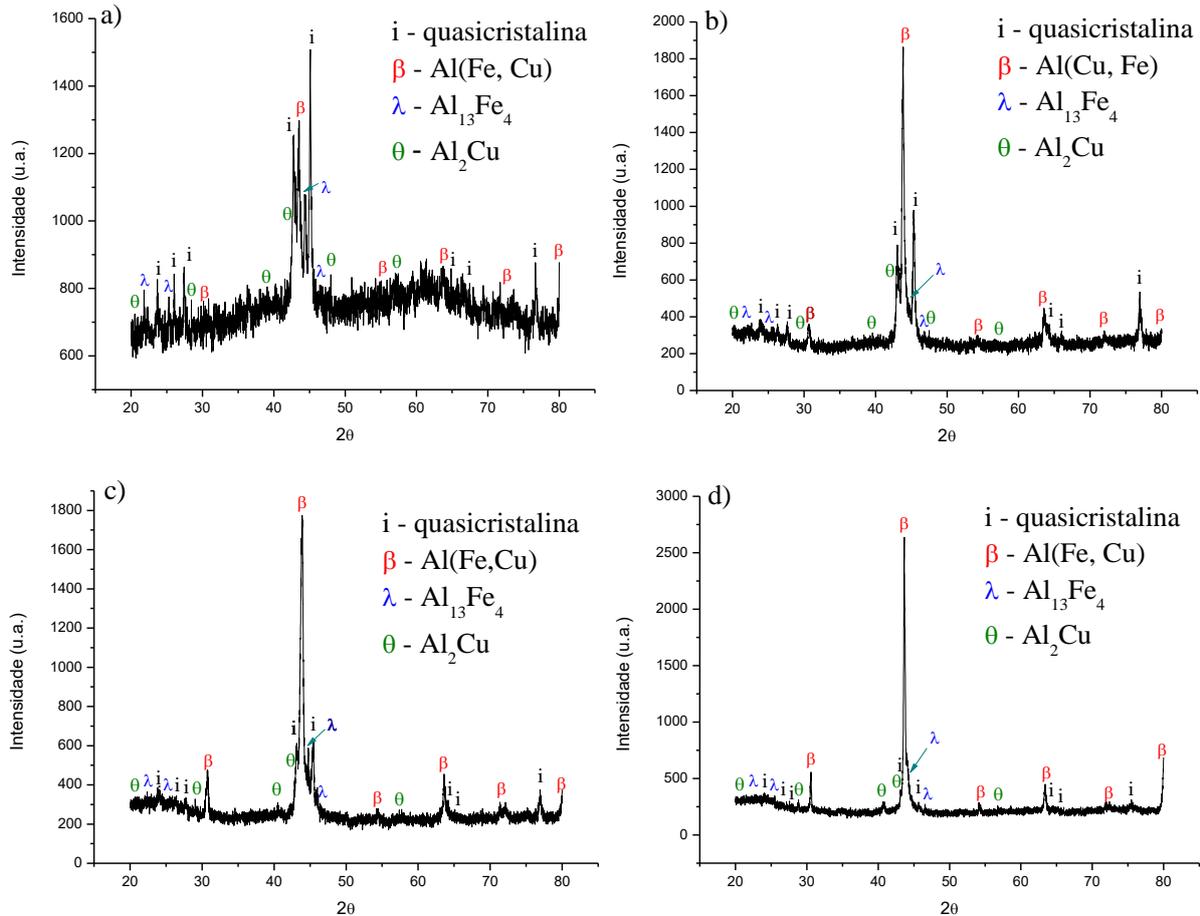


Figura 1 – Difratogramas das amostras brutas de fusão. a) $\text{Al}_{62,2-x}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{x=0,5}$; b) $\text{Al}_{62,2-x}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{x=1}$; c) $\text{Al}_{62,2-x}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{x=3}$; d) $\text{Al}_{62,2-x}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{Mn}_{x=5}$.

Os resultados obtidos, por difração de raios X das amostras após passar pelo “melt-spinning”, revelaram a presença de duas fases mais evidenciadas, as quais foram identificadas através do banco de dados do software de análise de difração. São elas, a fase quasicristalina (i) e a fase cúbica (β). Observa-se na Figura 2 que a fase quasicristalina(i) apresenta-se com picos mais evidenciados quando comparada com as amostras brutas de fusão apresentadas na Figura 1, o que pode estar

relacionado a uma maior quantidade relativa dessa fase. No entanto, pode-se notar que o Manganês continua a apresentar o mesmo comportamento que apresentou para as ligas brutas de fusão, isto é, a medida que aumenta-se a quantidade de Manganês em substituição do Alumínio na liga quasicristalina, a fase (β) torna-se mais evidenciada, enquanto que a fase quasicristalina (i) apresenta-se cada vez menos evidente.

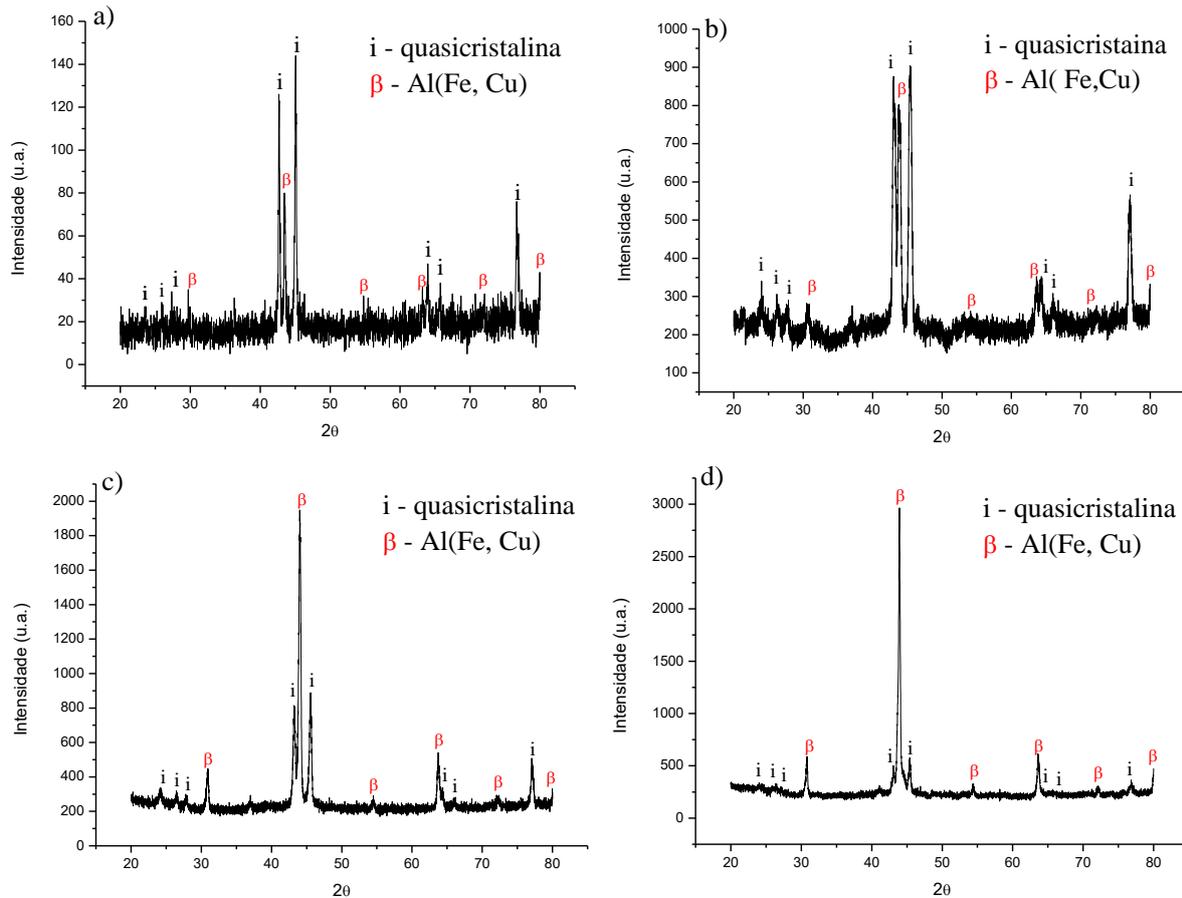


Figura 2 – Difratomogramas das amostras após melt-spinning. a) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=0,5$; b) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=1$; c) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=3$; d) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_x=5$.

Pode-se observar nas imagens de MEV da figura 3 a presença da fase quasicristalina (i) na forma de “couve-flor” e da fase monoclinica (λ) – $Al_{13}Fe_4$ caracterizada pelos bastões. Todas mostram um comportamento similar das fases.

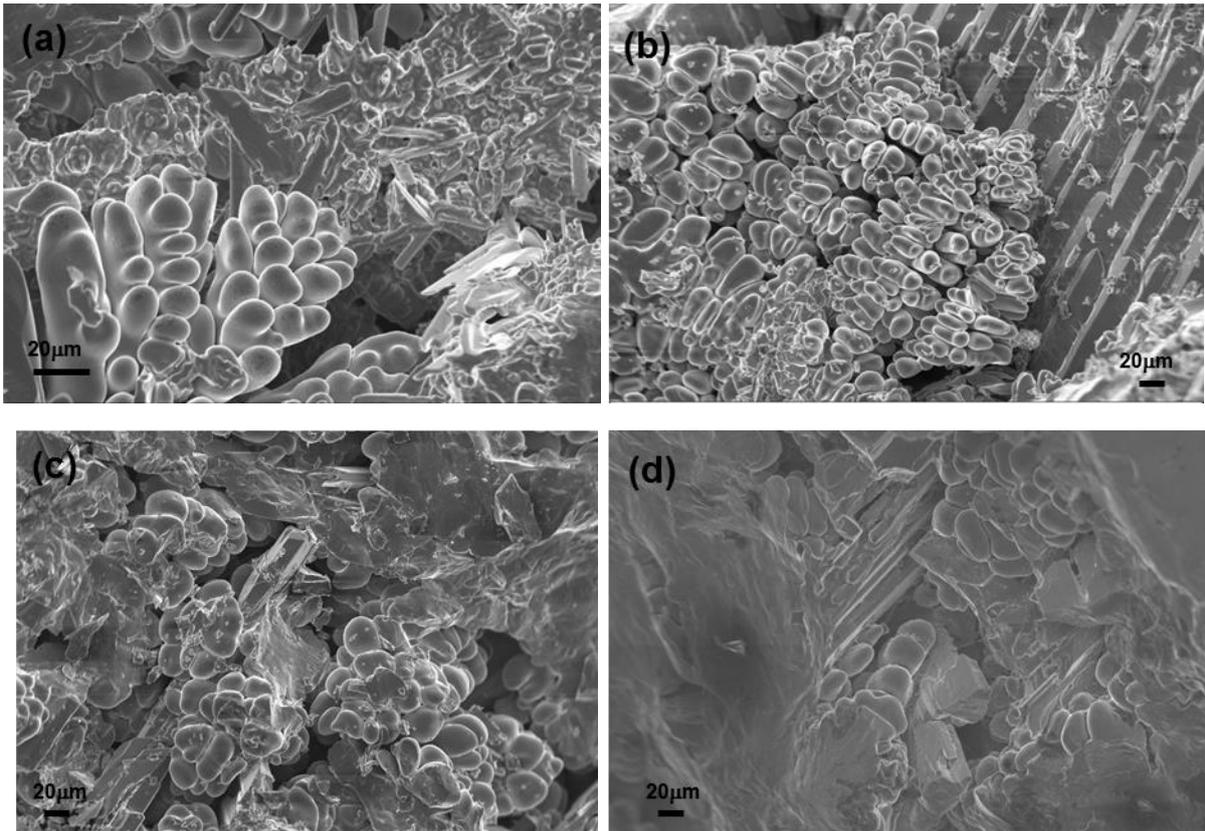
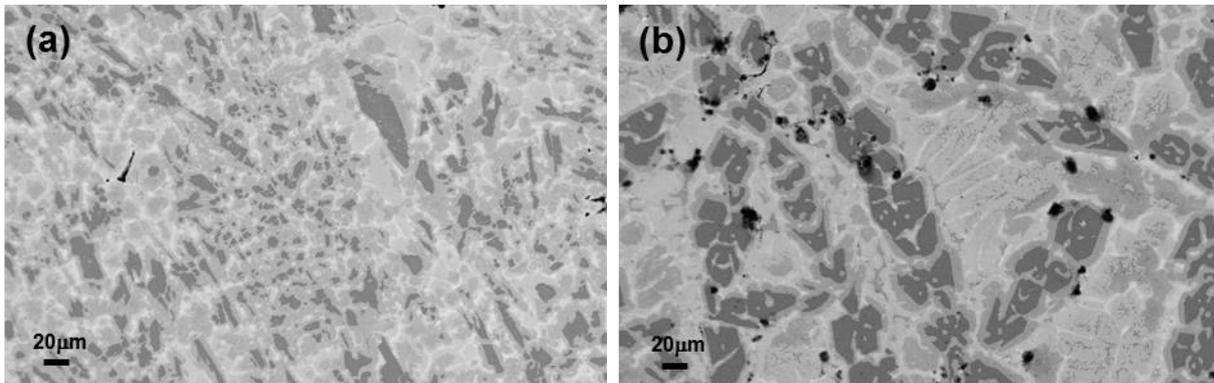


Figura 3 – Amostras brutas de fusão. a) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=0,5}$ (1,37Kx); b) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=1}$ (590x); c) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=3}$ (480x); d) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=5}$ (550x).

Na análise das amostras brutas de fusão polida, pôde-se observar a presença de 4 fases como mostra as imagens de MEV da figura 4. As fases identificadas foram: fase $Al_{13}Fe_4$ -(λ) na cor cinza escura, a fase quasicristalina-(i) na cor cinza, a fase $Al(Fe, Cu)$ -(β) na cor cinza claro, e a fase $CuAl_2$ -(Θ) na cor branca. Os pontos pretos são poros na amostra.



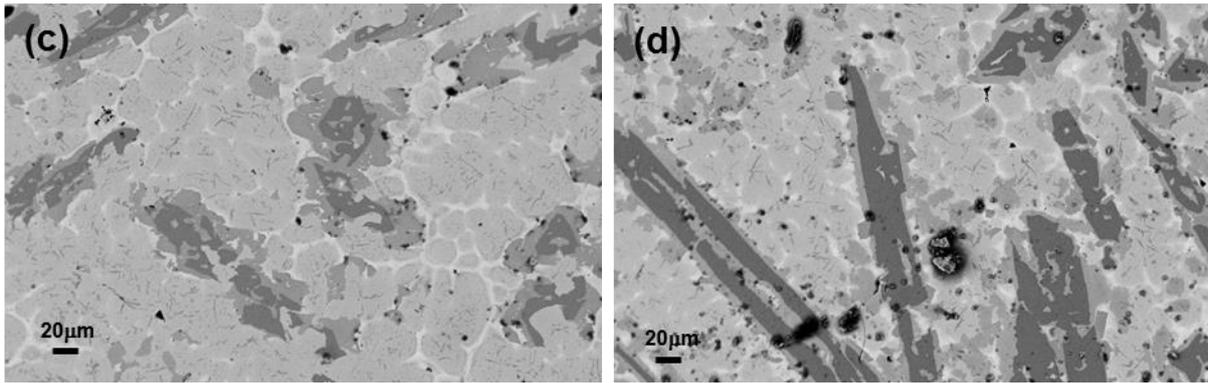
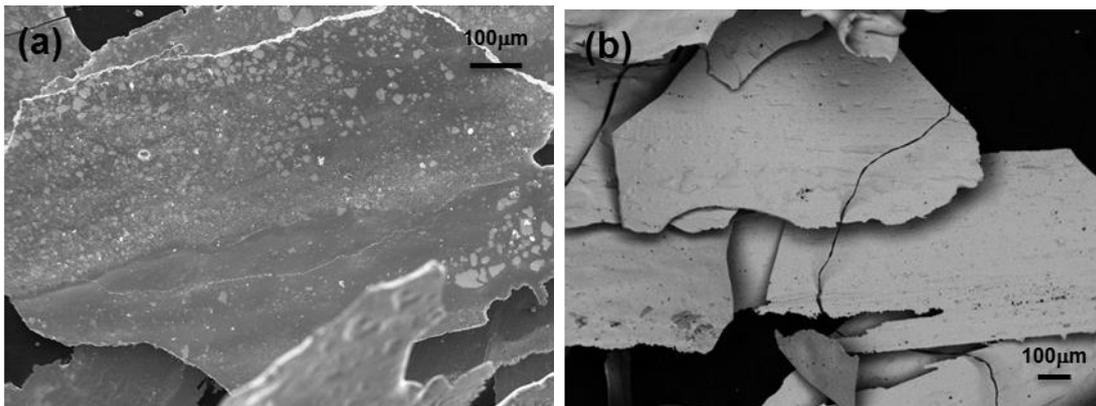


Figura 4 - Amostras brutas de fusão polidas. a) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=0,5}$ (500x); b) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=1}$ (500x); c) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=3}$ (500x); d) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=5}$ (500x).

As imagens de MEV da figura 5 mostram a morfologia de pedaços das fitas obtidas por “melt-spinning” que apresentou uma largura em torno de 0,5mm, a descontinuidade das fitas deve-se ao fato da liga quasicristalina ser frágil devido à alta dureza, em torno de 800 vickers. Pode-se observar na Figura 5 (e) a área da fita em contato com o volante (lado esquerdo) com morfologia diferente da área da fita em contato com o ar (lado direito), a superfície do lado volante aparece orientada na direção de rotação, e a fase em contato com o ar apresenta uma morfologia com grãos quasicristalinos.



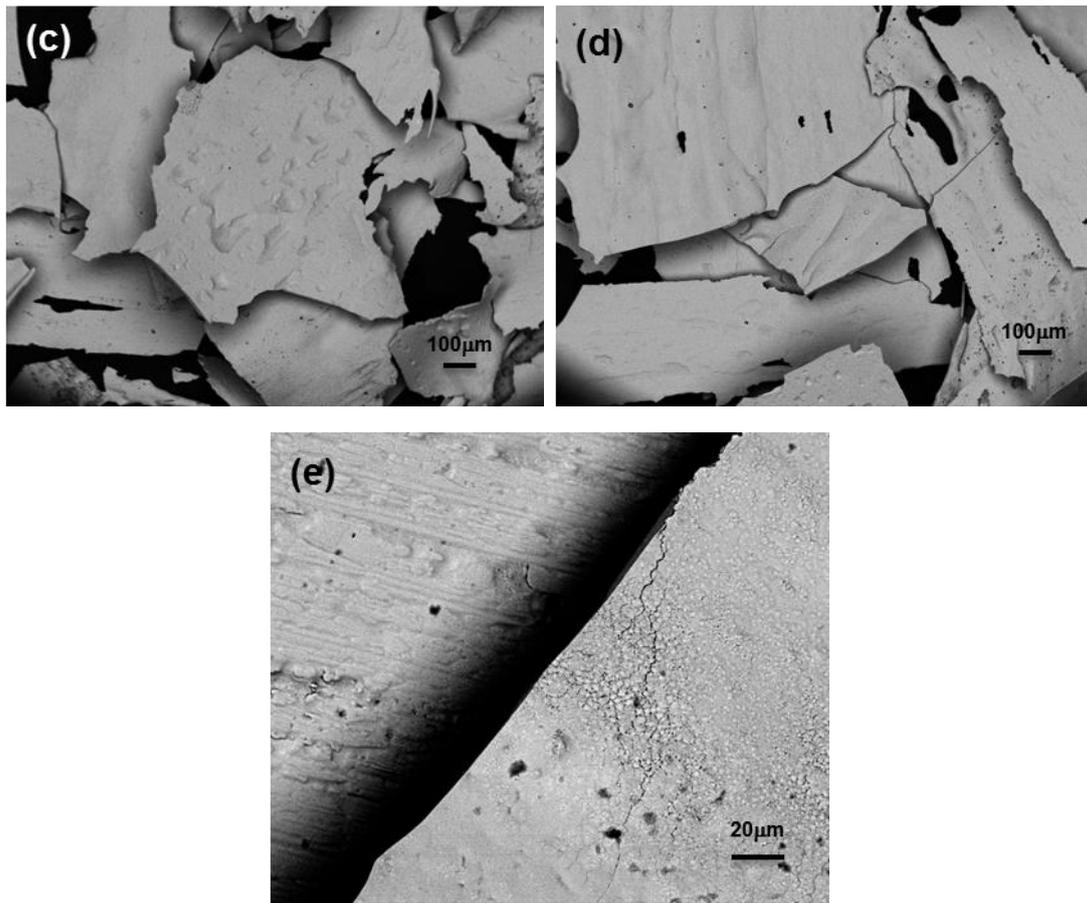


Figura 5 - Amostras após melt-spinning. a) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=0,5}$ (264x); b) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=1}$ (100x); c) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=3}$ (100x); d) $Al_{62,2-x}Cu_{25,5}Fe_{12,3}Mn_{x=5}$ (500x).

CONCLUSÕES

- I. As amostras brutas de fusão apresentaram quatro fases, identificadas como fase quasicristalina (i), fase cúbica (β), fase monoclnica (λ) e fase tetragonal (Θ), apresentando similaridade tanto das fases presentes quanto da morfologia.
- II. As fitas obtidas, após o processo de “melt-spinning”, apresentaram uma descontinuidade caracterizada pela sua fragilidade; observou-se que as mesmas são constituídas de fase quasicristalina (i) juntamente com a fase cristalina cúbica (β), em todas as composições, além de apresentarem morfologia semelhante.

- III. O aumento da porcentagem de Manganês em substituição ao Alumínio na liga AlCuFeMn, promove um aumento relativo na fase cúbica (β), em detrimento da fase quasicristalina (i), entretanto, esta continua presente.

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq) e pelo apoio de materiais e equipamentos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) e Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME) da Universidade Federal da Paraíba.

REFERÊNCIAS

- (1) SHECHTMAN, D. The Discovery of quasicrystals. Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry. The Royal Swedish Academic of Sciences, 2011.
- (2) BELISÁRIO, R. Quase-cristais: do descrédito à tecnologia. Ciência e Cultura, vol. 55, n. 1, São Paulo, 2003.
- (3) CAVALCANTI, D. G. L. Desenvolvimento de compósitos autolubrificantes de ligas quasicristalinas/Bi, Sn. 2011, 100 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- (4) BINDI L.; STEINHARDT, P. J.; YAO N.; LU P. J. Icosahedrite, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, the first natural quasicrystal. American Mineralogist, v.96, p.928-931, 2011.
- (5) JASBEC, S. The properties and Applications of Quasicrystals. University of Ljulljana – Faculty of Mathematics and Physics, 2009.
- (6) JENKS, C. J; THIEL, P. A. Quasicrystals: A Short Review from a Surface Science Perspective. Langmuir, v.14, p. 1392-1397. 1998.
- (7) YADAV, T. P.; MUKHOPADHYAY, N. K.; TIWARI, R. S.; SRIVASTAVA, O. N. Evolution and structural transition of quasicrystalline phases in Al-Fe-Cu-Cr and Al-Fe-Cu-Mn alloys during high energy ball milling. IOP Publishing Ltd. Journal of Physics: Conference Series 226, 2010.

- (8) GOGEBAKANA, M.; AVARA, B.; TARAKCIB, M. Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p.316-319, 2011.
- (9) DUBOIS, J. M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Materials Science and Engineering*, v.294-296, p. 4-9, 2000.
- (10) DUBOIS, J. M.; BRUNET, P.; COSTIN, W.; MERSTALLINGER, A. Friction and fretting on quasicrystals under vacuum. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 334–335, p.475-480, 2004.
- (11) KENZARI, S. Elaboration et Caractérisation de Nano-Composites Metal-Intermetalliques Complexes. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy-Fr, 2006.
- (12) LITYŃSKA-DOBZYŃSKA, L.; MITKA, M.; GÓRAL, A.; STANGŁOWIŃSKA, K.; DUTKIEWICZ, J. Microstructure and mechanical properties of aluminium matrix composites reinforced by Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} melt spun ribbon. *Materials Characterization*, v. 117, p. 127-133, 2016.
- (13) HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; VUORINEN, J. Preparation and characterisation of melt-spun Al–Cu–Fe quasicrystals. *Intermetallics*, Finland, v.13, p. 885-895, 2005.
- (14) STAN, K.; LITYNSKA-DOBZYNSKA, L; GÓRAL, A.; WIERZBICKA-MIERNIKA, A. Characterization of as-spun and annealed Al-Mn-Fe ribbons. *Archives of metallurgy and materials*. Poland, v. 57, p. 651-656, 2012.
- (15) HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. Microstructure, Fabrication and Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys: A Review. *Journal of Alloys Compounds*, v. 33, p. 150-174, 2004.
- (16) SUÁREZ, M. A.; ESQUIVEL, R.; ALCÁNTARA, J.; DORANTES, H.; CHÁVEZ, J. F. Effect of chemical composition on the microstructure and hardness of Al–Cu–Fe alloy. *Materials Characterization*. México, v.62, p. 917-923, 2011.
- (17) NAM, S. W.; LEE, D. H. The Effect of Mn on the Mechanical Behavior of Al Alloys. *Metals and Materials*, vol. 6, p. 13-16, 2000.
- (18) VERRAN, G. O.; KURZAWA, U.; GABOARDI, G. G. Reciclagem de latas de alumínio usando fusão em forno elétrico à indução. *Estudos tecnológicos*, v. 3, n. 1, p. 1-11, 2007.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF QUASICRYSTALLINE ALLOY AlCuFe(Mn = 0.5, 1, 3, 5)

ABSTRACT

In crystalline aluminum alloys, manganese appears as a refiner element of the microstructure, but there are few studies on the addition of this element in quasicrystalline alloy AlCuFe. Alloys were produced by adding 0.5, 1, 3 and 5% Manganese replacing the aluminum element in the composition of the alloy region quasicrystalline $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$. For this, it melted in an induction furnace and then processed by melt-spinning. The alloys have four phases, quasicrystalline phase (i), cubic phase (β), monoclinic phase (λ) and tetragonal phase (Θ). The ribbons have a morphology in the form of discontinuous ribbons, which were identified two phases, quasicrystalline phase (i) and crystalline phase beta (β). Manganese added to replace the aluminum, promoted a relative increase of the crystalline phase (β) over the quasicrystalline phase (i).

Key-words: quasicrystals, melt-spinning, manganese.