

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

PPGEM

Dissertação de Mestrado

**Caracterização microestrutural, mecânica e de desgaste por deslizamento
de uma liga $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ fabricada por conformação por spray**

Autor: Alisson Silva Winther

Orientador: Prof. Witor Wolf

Belo Horizonte

Março/2024

Alisson Silva Winther

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E DE DESGASTE
POR DESLIZAMENTO DE UMA LIGA $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ FABRICADA POR
CONFORMAÇÃO POR SPRAY**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Witor Wolf

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

2024

W789c	<p>Winther, Alisson Silva. Caracterização microestrutural, mecânica e de desgaste por deslizamento de uma liga Al90Cu4Fe2Cr4 fabricada por conformação por spray [recurso eletrônico] / Alisson Silva Winther. - 2024. 1 recurso online (72 f.: il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Witor Wolf.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 62-72. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Ligas de alumínio - Teses. 4. Conformação de metais - Teses. 5. Desgaste mecânico - Teses. 6. Metais - Propriedades mecânicas - Teses. I. Wolf, Witor. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p>CDU: 669(043)</p>
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ficha catalográfica elaborada pelo bibliotecário Reginaldo Cesar Vital dos Santos CRB/6 2165
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Caracterização Microestrutural, Mecânica e de Desgaste por Deslizamento de uma Liga Al90Cu4Fe2Cr4 Fabricada por Conformação por Spray**", área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação, apresentada pelo candidato **Alisson Silva Winther**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Witor Wolf
Orientador (UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br MARCELO ARAUJO CAMARA
Data: 21/03/2024 16:11:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Marcelo Araújo Câmara
(UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br GUILHERME YUUKI KOGA
Data: 21/03/2024 20:39:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Guilherme Yuuki Koga
(UFSCar)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 21 de março de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, o criador do nosso universo, a Virgem Maria, pelas bênçãos generosamente concedidas durante a conclusão deste trabalho. Expresso minha profunda gratidão aos meus amados pais, cujo cuidado, incentivo e apoio foram fundamentais ao longo dessa jornada. À minha noiva, dedico meu sincero agradecimento pelo constante amparo e incentivo e aos meus irmãos, agradeço por sempre acreditarem em mim.

Não posso deixar de expressar minha sincera gratidão aos dedicados professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Minas, cujo trabalho e suporte foram indispensáveis para o desenvolvimento deste estudo.

Por fim, quero estender um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Witor Wolf. Durante todo este período, sua confiança em meu potencial foi uma fonte constante de inspiração. Agradeço por sua habilidade em extrair o melhor de mim, por todos os valiosos ensinamentos, compreensão e zelo demonstrados ao longo dessa jornada acadêmica. Sua orientação foi fundamental para o êxito deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, o avanço tecnológico no campo da metalurgia e os contínuos desenvolvimentos em processos de fabricação têm conduzido a uma extensa pesquisa sobre ligas contendo fases quasicristalinas, intermetálicas e seus compósitos. Isso se deve às estruturas atômicas complexas dessas ligas, bem como aos seus comportamentos tribológicos e térmicos singulares. O foco principal das pesquisas é identificar aplicações industriais viáveis para essas ligas. Dentre os sistemas formadores de fases quasicristalinas, o sistema Al-Cu-Fe-Cr tem se destacado, pois é capaz de formar fases quasicristalinas decagonais estáveis, com grande potencial de aplicação na indústria. Neste trabalho, foi estudada a microestrutura e o comportamento de desgaste por deslizamento de uma liga formada por conformação por spray de composição química $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ (% at.). Também foram avaliadas as propriedades mecânicas sob compressão e microdureza Vickers. A microestrutura do material formado por conformação por spray consistiu em uma matriz de α -Al reforçada com duas fases intermetálicas complexas, λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4(\text{SSCu},\text{Cr})$ e $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2(\text{SSCu},\text{Fe})$, que são estruturas baseadas em fases intermetálicas binárias, com quantidades significativas dos outros elementos da liga. A resistência ao desgaste por deslizamento a seco dos compósitos foi avaliada usando uma configuração de teste de pino-sobre-disco, com cargas normais variando de 10 a 20 N e velocidades de deslizamento de 0,05 a 0,2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Esferas de alumina foram utilizadas como contra-corpos. As amostras exibiram alta resistência ao desgaste por deslizamento, especialmente sob cargas normais elevadas e mostraram pouca variação nas taxas específicas de desgaste para todos os parâmetros de teste utilizados, com valores variando de 7 a 8 $\times 10^{-4}$ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. O coeficiente de atrito também manteve um valor quase constante, em torno de 0,4, para os sistemas tribológicos estudados, e o principal mecanismo de desgaste foi a delaminação das partículas intermetálicas. Os resultados indicam uma resistência melhorada ao desgaste por deslizamento a seco sob cargas normais altas em comparação com compósitos de matriz de Al reforçados com quasicristais e fases intermetálicas complexas fabricadas anteriormente. As propriedades mecânicas desta liga, que foi fabricada em um processo de única etapa, apresentaram propriedades na mesma faixa

encontrada para estudos anteriores, de compósitos de matriz de Al reforçados com quasicristais e intermetálicos de tamanho micrométrico, fabricados usando técnicas de processamento mais complexas.

Palavras-chave: ligas de Al; conformação por spray; desgaste; propriedades mecânicas de compósitos de matriz de Al.

ABSTRACT

In recent years, technological advancements in metallurgy and continuous developments in manufacturing processes have led to extensive research on quasicrystalline and intermetallic alloys and their composites. This is due to the complex atomic structures of these alloys, as well as their unique tribological and thermal behaviors. The main focus of research is to identify viable industrial applications for these alloys. Among quasicrystalline systems, the Al-Cu-Fe-Cr system has stood out, as it is capable of forming stable decagonal quasicrystalline phases, with great potential for industrial applications. This work studied the microstructure and sliding wear behavior of a spray-formed alloy with chemical composition $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ (at. %). Mechanical properties under compression and Vickers microhardness were also evaluated. The microstructure of the spray-formed material consisted of an α -Al matrix reinforced with two complex intermetallic phases, λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4(\text{SSCu},\text{Cr})$ and $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2(\text{SSCu},\text{Fe})$, which are binary intermetallic structures, with significant amounts of other alloying elements. The dry sliding wear resistance of the composites was evaluated using a pin-on-disk test configuration, with normal loads ranging from 10 to 20 N and sliding velocities from 0.05 to 0.2 m/s^{-1} . Alumina spheres were used as counter-bodies. The samples displayed notable resistance to sliding wear, particularly under elevated normal loads, and exhibited minimal fluctuations in specific wear rates across all tested parameters, ranging from 7 to 8 $\times 10^{-4}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$. The friction coefficient also remained relatively constant, hovering around 0.4, across the investigated tribological systems. The primary wear mechanism observed was the delamination of intermetallic particles. These findings suggest an enhanced resistance to dry sliding wear under high normal loads compared to Al matrix composites reinforced with previously produced quasicrystals and complex intermetallic phases. Moreover, the mechanical properties of this alloy, manufactured through a single-step process, demonstrated mechanical characteristics within the same range as those reported in prior studies of Al matrix composites reinforced with quasicrystals and micrometer-sized intermetallics, albeit employing more intricate processing techniques.

Keywords: Al-alloys; spray-forming; wear; mechanical properties Al-matrix composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Cristalina: A estrutura cristalina é formada pela adição da base (b) a cada ponto da rede espacial (a) Observando (c), pode-se reconhecer a base e então abstrair a rede espacial. Não importa onde a base é colocada em relação a um ponto da rede [34].	18
Figura 2 - Planos de Simetria: (a) Um plano de simetria paralelo às faces de um cubo. (b) Um plano diagonal de simetria em um cubo. (c) Os três eixos da téttrade de um cubo. (d) Os quatro eixos da tríade de um cubo. (e) Os seis eixos de um cubo [34].	20
Figura 3 - Os 14 Tipos de Redes de Bravais. Adaptado [35].	22
Figura 4 - Primeira imagem de difração de elétrons de uma fase quasicristalina [39].	23
Figura 5 - Rede cristalina aperiódica gerada pelo programa “Quasitiler” [43]. .	24
Figura 6 - Sistemas ternários formadores de fases quasicristalinas. (a) Sistema Al-Cu-Fe, [40] apud [4]. (b-d) Sistemas Al-Pd-Mn, Al-Ni-Fe e Al-Ni-Co, respectivamente, [40] apud [47].	26
Figura 7 - Propriedades de dureza e energia de adesão superficial da água entre os sólidos [4].	30
Figura 8 - Perda de volume produzida com um indentador esférico WC deslizando em Al–Cu–Fe (esquerda) e uma fase β -Al–Cu–Fe (direita). Adaptado [56].	32
Figura 9 - Representação de padrões de difração de elétrons de um sistema decagonal quasicristalino contendo empilhamento periódico e aperiódico [40].	33
Figura 10 - (a) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal tipo 10-fold, [40] apud [66]. (b) Padrão de difração de elétrons do aproximante da fase decagonal, [40] apud [4].	34
Figura 11 - Ganho de peso versus dados de tempo para liga à base de Ti não revestida e revestimento quasicristalino LPPS Al–Cu–Fe–Cr durante oxidação isotérmica (a) 750 °C (b) 800 °C, em ar estático. Adaptado [64].	35
Figura 12 - Desenho esquemático do processo melt-spinning. Adaptado [48].	37
Figura 13 - Desenho esquemático do sistema de aspersão por plasma. Adaptado [48].	38
Figura 14 - Desenho esquemático do sistema de atomização a gás. Adaptado [48].	39
Figura 15 – Exemplificação do processo de conformação por spray [2].	40
Figura 16 - Imagem de MEV com baixa magnificação, da seção transversal do depósito, mostrando a presença de poros oriundos do processo de conformação por spray.	47
Figura 17 - Padrão de difração de raios-X do depósito formado por spray.	48
Figura 18 - Micrografias de MEV usando detectores de elétrons retroespalhados, mostrando a microestrutura obtida para o depósito.	49

Figura 19 - MEV-BSE do depósito formado por spray com identificação das fases.....	50
Figura 20 - (a) Micrografia de Campo Brilhante de MET (Microscopia de Transmissão Eletrônica) do depósito formado por pulverização mostrando a fase λ -Al ₁₃ Fe ₄ (SS Cu, Cr) com o padrão SAED (Difração de Elétrons em Área Seleccionada) correspondente no inserido, tirado do eixo da zona [100]. (b) A fase Al ₁₃ Cr ₂ (SS Cu, Fe) com o padrão SAED correspondente no inserido, tirado do eixo da zona [114].	51
Figura 21 - Padrão de difração de raios-X preparada do pó de overspray.....	53
Figura 22 - Micrografias BSE-MEV: (a) Partícula de overspray na faixa de tamanho menor que 45 μ m, (b) Partícula de overspray na faixa de tamanho maior que 100 μ m.	53
Figura 23 - Coeficiente de Atrito (COF) dos sistemas tribológicos estudados. As maiores oscilações encontradas nas curvas de COF para 10 N / 0,2 m.s ⁻¹ e 20 N / 0,2 m.s ⁻¹ são devido à vibração mecânica do equipamento em velocidades de teste mais altas, as quais são capturadas pela carga celular que adquire a força tangencial.	64
Figura 24 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 10 N e 0,1 m/s (a, c), 10 N e 0,2 m/s (b, d). Magnificação 100 X.....	66
Figura 25 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 20 N e 0,05 m/s (a, d), 20 N e 0,1 m/s (b, e) e 20 N e 0,2 m/s (c, f). Magnificação 100 X.	66
Figura 26 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 10 N e 0,1 m/s (a, c), 10 N e 0,2 m/s (b, d). Magnificação 1.000 X.....	68
Figura 27 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 20 N e 0,05 m/s (a, d), 20 N e 0,1 m/s (b, e) e 20 N e 0,2 m/s (c, f). Magnificação 1000 X.	68
Figura 28 – Processo de delaminação de partículas durante o desgaste.	69
Figura 29 - Mapeamentos elementares EDS para amostra testada sob 10 N e 0,1 m.s ⁻¹ . Mapeamento para (a) oxigênio, (b) alumínio e (c) O, Al, Fe, Cr e Cu.	69
Figura 30 - Mapeamentos elementares EDS para amostra testada sob 20 N e 0,2 m.s ⁻¹ . Mapeamento de EDS para oxigênio e alumínio, respectivamente (a) e (b). Mapeamento elementar EDS para O, Al, Fe, Cr e Cu (c).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas cristalinos e reticulados de Bravais. Adaptado [37].	21
Tabela 2 - Cadeias formadas por Cristais Periódicos e Quasicristais. Adaptado [39].	25
Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais. Adaptado [37].	29
Tabela 4 - Condutividade térmica, $W m^{-1}K^{-1}$. Adaptado [37].	30
Tabela 5 - Condições de Ensaio.	45
Tabela 6 - Composição química (% at.) das fases indicadas na Figura 16.	48
Tabela 7 – Resultados do Ensaio de Compressão.	58
Tabela 8 - Dureza Brinell.....	60
Tabela 9 - Microdureza Vickers.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio.

CFC – Cúbica de face centrada.

COF – Coeficiente de atrito.

DRX – Difração de raios-X.

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.

FA – Forno a Arco.

HV – Dureza Vickers (*Hardness Vickers*).

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

QC - Quasicristal.

SAED - Difração de elétrons em área selecionada.

WC - Carboneto de tungstênio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Estruturas Cristalinas	18
3.2. Quasicristais.....	23
3.2.1. Introdução às ligas quasicristalinas.....	23
3.2.2. Sistemas Quasicristalinos	25
3.2.3. Propriedades dos Materiais Quasicristalinos	27
3.3. Sistema Al-Cu-Fe-Cr	32
3.4. Processamento de Ligas Quasicristalinas.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Fabricação por conformação por spray da liga $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$	42
4.2. Caracterização Microestrutural.....	42
4.3. Caracterização Mecânica e Tribológica.....	43
4.3.1. Ensaio de Compressão	43
4.3.2. Ensaio de Dureza Brinell e Microdureza Vickers	44
4.3.3. Ensaio de Desgaste	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Caracterização Microestrutural.....	47
5.1.1. Depósito fabricado por conformação por spray.....	47
5.1.2. Caracterização microestrutural do pó de <i>overspray</i>	52
5.2. Caracterização Mecânica e Tribológica.....	56
5.2.1. Ensaio de Compressão	56
5.2.2. Ensaio de Microdureza Vickers e Dureza Brinell	60
5.2.3. Ensaio de Desgaste	61
6. CONCLUSÕES.....	72
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8. CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Descobertos em 1982 pelo pesquisador D. Shechtman [1], os quasicristais à base de Al têm se tornado grande objeto de estudo, com foco em sua complexa estrutura atômica, formação e estabilidade de fase, fabricação e propriedades físicas [2]. Os quasicristais são fases que possuem estruturas ordenadas, mas não podem ser descritas por nenhum dos sete sistemas cristalinos [3]. Esta estrutura descoberta por D. Shechtman foi recebida com resistência pela comunidade científica de sua época, pois os quasicristais são constituídos por estruturas apresentando simetrias proibidas para cristais, como por exemplo, simetrias rotacionais da ordem de 5, 8, 10 e 12, enquanto cristais exibem simetria rotacional de ordem 2, 3, 4 e 6. A primeira fase quasicristalina foi descoberta em uma liga de Al-Mn, obtida por uma elevada taxa de resfriamento após fusão, resultando em uma estrutura com uma simetria rotacional de ordem 5. Desde então, várias ligas quasicristalinas foram descobertas, e estudos demonstraram suas propriedades interessantes para aplicações na indústria. [4].

Entre as propriedades de interesse exibidas pelas ligas quasicristalinas, destacam-se o baixo coeficiente de atrito em deslizamento a seco com outros sólidos, elevada dureza e módulo elástico, baixa condutividade elétrica e térmica, bem como elevada resistência ao desgaste em certos sistemas tribológicos [4, 5]. No entanto, apesar das características mencionadas, as aplicações tecnológicas envolvendo revestimentos quasicristalinos resistentes ao desgaste ainda não obtiveram sucesso satisfatório [2]. A inviabilidade na adoção de quasicristais em diversas aplicações persiste devido a dois principais desafios. O primeiro deles diz respeito às exigências das etapas de processamento, que geralmente requerem taxas de resfriamento extremamente elevadas para sua obtenção. O segundo desafio está relacionado à fragilidade intrínseca desses materiais [6].

Desde os anos 90, tem havido um interesse significativo no sistema Al-Cu-Fe-Cr devido à sua capacidade de formar quasicristais e fases intermetálicas complexas [7 - 10]. Inicialmente, os estudos concentraram-se na produção de ligas monofásicas quasicristalinas [7 - 12]. Os métodos de processamento

empregados incluíram principalmente revestimento ou deposição de filmes finos. Com o avanço na compreensão da formação de fases em relação à composição química e tratamentos térmicos, os estudos sobre o sistema Al-Cu-Fe-Cr evoluíram para investigar suas propriedades de desgaste e corrosão [13 - 20].

Os revestimentos e filmes quasicristalinos de Al-Cu-Fe-Cr têm demonstrado propriedades superficiais interessantes para proteção contra desgaste e corrosão. Especificamente, em termos de comportamento tribológico, os revestimentos quasicristalinos monofásicos exibiram baixo coeficiente de atrito contra a maioria dos materiais sólidos em experimentos de desgaste por deslizamento a seco. No entanto, a maioria dos estudos utilizou baixas forças normais, geralmente entre 2 e 5 N, nos experimentos de desgaste por deslizamento a seco [14, 18, 21 - 23]. Nessas condições, as taxas de desgaste específicas variaram de 10^{-4} a 10^{-5} mm³ / N.m. Contudo, quando cargas mais elevadas foram aplicadas no sistema tribológico, a resistência ao desgaste diminuiu significativamente, caindo para a faixa de 10^{-3} mm³ / N.m ou mais [20, 24].

Com o objetivo de aprimorar a resistência ao desgaste em sistemas tribológicos mais exigentes, vários estudos têm direcionado seus esforços para o desenvolvimento de compósitos de matriz metálica reforçados com fases quasicristalinas [24]. Nos últimos anos, o sistema Al-Cu-Fe-Cr voltou a receber considerável atenção após a descoberta de composições mais ricas em Al, capazes de gerar uma microestrutura composta por quasicristais incorporados em uma matriz de Al, seja diretamente após a solidificação [2, 25 - 27] ou após tratamentos térmicos [28]. Silva et al. [2] demonstraram que uma liga Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ (% at.) produzida por conformação por spray, composta principalmente por quasicristais inseridos em uma matriz dúctil de Al, melhorou substancialmente a resistência ao desgaste por deslizamento do material em comparação com os revestimentos quasicristalinos monofásicos do mesmo sistema.

O trabalho realizado anteriormente [2], representou uma melhoria significativa das propriedades tribológicas das ligas Al-Cu-Fe-Cr, superando em mais de uma ordem de magnitude a resistência ao desgaste em comparação

com revestimentos quasicristalinos de Al-Cu-Fe-Cr de fase única quando testados sob cargas normais mais altas (maiores que 10 N) nos ensaios de desgaste por deslizamento. O menor teor de Al, resultou em uma microestrutura onde a fase quasicristalina era a que apresentava a maior fração volumétrica. Essa microestrutura provou-se de elevada resistência ao desgaste, porém, apresentou falhas relacionadas a trincas subsuperficiais a partir das partículas quasicristalinas, que se estendiam até a superfície no decorrer de ensaios de desgaste por deslizamento. No estudo atual, objetivou-se aumentar o teor da matriz dúctil (fase alumínio, cúbica de face centrada, CFC), com o intuito de se aumentar a tenacidade da liga.

No presente estudo, uma liga mais rica em Al, de composição química $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ (% at.), foi fabricada por conformação por spray e caracterizada. A mudança para composições mais ricas em Al levou à formação de uma matriz de Al reforçada com partículas intermetálicas, que não exibiram estrutura quasicristalina. Duas fases de reforço foram identificadas, ambas com composições químicas contendo os quatro elementos da liga. Apesar de as fases de reforço não serem quasicristalinas, o material compósito exibiu excelente resistência ao desgaste por deslizamento a seco.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal desta dissertação de mestrado consistiu na produção de uma liga de composição química $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ através do processo de conformação por spray e na investigação da possível formação de quasicristais e de fases intermetálicas complexas, incorporadas em uma matriz de alumínio. Adicionalmente, o estudo teve como meta a avaliação do comportamento mecânico da liga em termos de compressão e desgaste.

2.2. Objetivos específicos

Frente aos desafios que envolvem o desenvolvimento da presente liga, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Verificar a formação de fases obtida na composição de estudo, uma vez, que tal liga não foi ainda fabricada por nenhum outro trabalho publicado. A caracterização dessa formação foi realizada por meio de técnicas de DRX (Difração de raios-X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão).
- Avaliar o comportamento mecânico do material fabricado, utilizando testes de compressão e microdureza Vickers.
- Avaliar o comportamento em desgaste por deslizamento (através do ensaio do tipo pino-sobre-disco) do material fabricado por conformação por spray e compará-lo com o comportamento obtido para a liga $Al_{85}Cu_6Fe_4Cr_6$, fabricada em um trabalho anterior, também por conformação por spray [2].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Estruturas Cristalinas

O estudo das estruturas cristalinas tem suas raízes no início do século XX, quando progressos significativos na cristalografia começaram a desvendar os complexos arranjos atômicos presentes nos sólidos. Os primórdios dessa jornada podem ser atribuídos aos trabalhos de Max von Laue, que, em 1912, introduziu a difração de raios-X como uma ferramenta crucial para investigar a estrutura cristalina dos materiais [31]. Este método, mais tarde simplificado por William Bragg e seu filho Lawrence Bragg, culminou na formulação da Lei de Bragg, a qual estabelece as condições para a interferência construtiva de ondas de raios-X refletidas em uma rede cristalina [32].

Durante o processo de solidificação dos metais, os átomos que antes estavam no estado líquido com configurações atômicas amorfas, passam a localizar-se em posições relativamente definidas, que se mantêm ordenadamente nas três dimensões, tendo como produto uma figura geométrica regular, conhecida como o cristal [33].

Cristais são definidos pela cristalografia clássica como o arranjo de átomos que possui alto ordenamento e que mantém uma estrutura periódica nas três dimensões do cristal, de forma a existir simetria de translação dos átomos ao longo do cristal formado, de acordo com as disposições dos átomos, eles são classificados por meio do sistema cristalino [6].

Um cristal ideal é formado pela repetição infinita de grupos idênticos de átomos, conforme ilustrado na Figura 1. Os átomos estão organizados de maneira ordenada e repetitiva em uma rede tridimensional, juntamente com possíveis imperfeições e impurezas que possam ser inadvertidamente incluídas ou integradas à estrutura. Cada grupo é designado como base. O conjunto de pontos ao qual a base está associada é denominado reticulado [34].

Um reticulado refere-se a uma coleção de pontos, denominados pontos da rede, que são organizados em um padrão periódico, assegurando que os arredores de cada ponto na rede sejam equivalentes. Importante ressaltar que

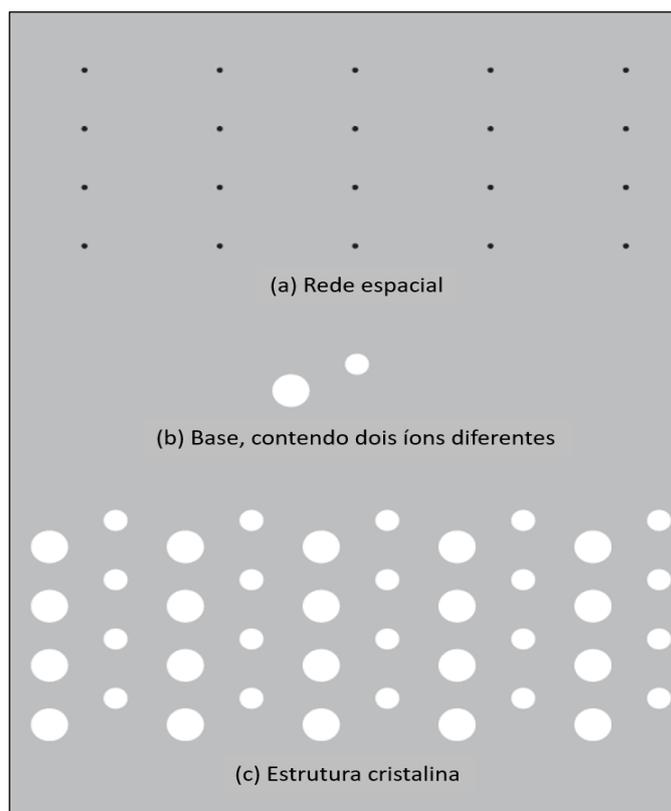
um reticulado é uma construção estritamente matemática e possui extensão infinita. Essa estrutura pode manifestar-se em dimensões diferentes, sendo classificada como unidimensional, bidimensional ou tridimensional [35].

O reticulado tridimensional pode ser definido por meio de três vetores de translação: a_1 , a_2 e a_3 de modo que a disposição dos cristais pareça a mesma quando observada a partir do ponto r e também quando observada de qualquer ponto r' , transladado por um múltiplo integral de a :

$$r' = r + u_1a_1 + u_2a_2 + u_3a_3 \dots\dots\dots (1)$$

Aqui, u_1 , u_2 e u_3 são números inteiros arbitrários. O conjunto de pontos r' definido pela equação 1 para todos os valores de u_1 , u_2 , u_3 define o reticulado [34].

Figura 1 – Estrutura Cristalina: A estrutura cristalina é formada pela adição da base (b) a cada ponto da rede espacial (a) Observando (c), pode-se reconhecer a base e então abstrair a rede espacial. Não importa onde a base é colocada em relação a um ponto da rede [34].



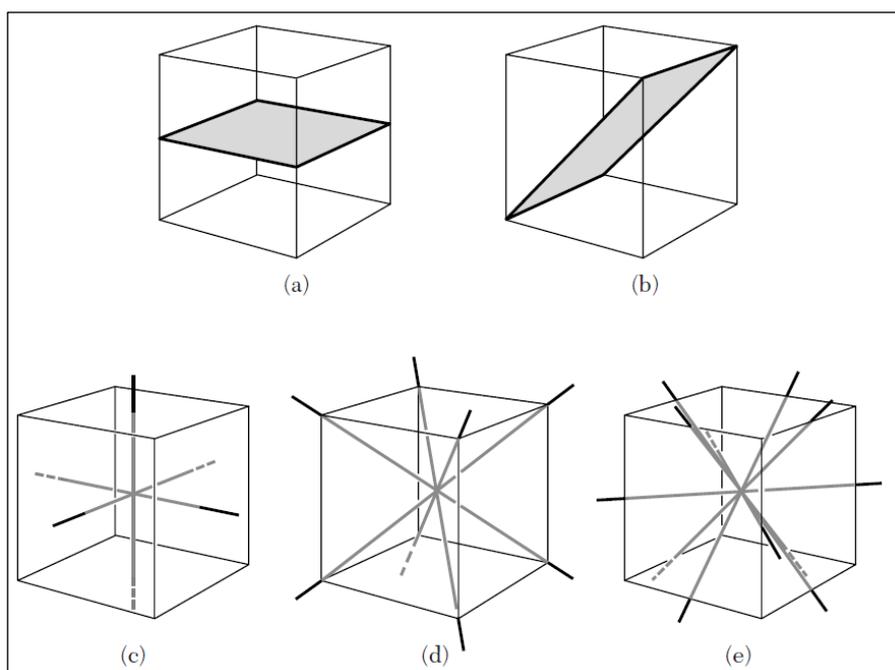
A identificação da base na estrutura cristalina ocorre após a escolha dos eixos cristalinos. A Figura 1 ilustra o processo de construção de um cristal pela adição de uma base a cada ponto da rede (ressalta-se que os pontos da rede

são simplesmente construções matemáticas). Cada base em um cristal específico é idêntica a todas as outras em termos de composição, disposição e orientação [34].

Os reticulados cristalinos podem ser preservados ou mapeados em si mesmos por meio das translações do reticulado T e por várias outras operações de simetria. Uma operação de simetria comum é a rotação em torno de um eixo que passa por um ponto do reticulado. É possível encontrar reticulados nos quais eixos de rotação 1-fold, 2-fold, 3-fold, 4-fold e 6-fold mantenham o reticulado inalterado, correspondendo a rotações de 2π , π , $2/3\pi$, $2/4\pi$ e $2/6\pi$ radianos, bem como múltiplos inteiros dessas rotações. Os eixos de rotação são identificados pelos símbolos 1, 2, 3, 4 e 6 [34].

É possível realizar reflexões em um plano m em relação a um ponto do reticulado. A operação de inversão envolve uma rotação de 2π seguida por uma reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação; o resultado final é a substituição de ' r ' por ' $-r$ '. Os eixos e planos de simetria de um cubo estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Planos de Simetria: (a) Um plano de simetria paralelo às faces de um cubo. (b) Um plano diagonal de simetria em um cubo. (c) Os três eixos da tétrade de um cubo. (d) Os quatro eixos da tríade de um cubo. (e) Os seis eixos de um cubo [34].



A maneira de organizar pontos em uma dimensão para que cada ponto tenha arredores idênticos é através de uma matriz, onde os pontos são separados por uma distância uniforme, como discutido anteriormente. Para a organização bidimensional de pontos, existem cinco configurações distintas que permitem que cada ponto tenha ambientes idênticos, resultando em cinco redes bidimensionais. Ao considerar três dimensões, encontramos apenas quatorze arranjos únicos para a disposição de pontos. Essas configurações tridimensionais exclusivas de pontos na rede são conhecidas como redes de Bravais [35].

Existem apenas 7 sistemas cristalinos possíveis, que são eles: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico, tetragonal e cúbico. A Tabela 1 apresenta os 7 sistemas cristalinos, e os eixos e ângulos para cada reticulado de Bravais existente. Em 1845, Bravais demonstrou que se originam desses 7 sistemas outros 14 tipos de redes cristalinas possíveis [36].

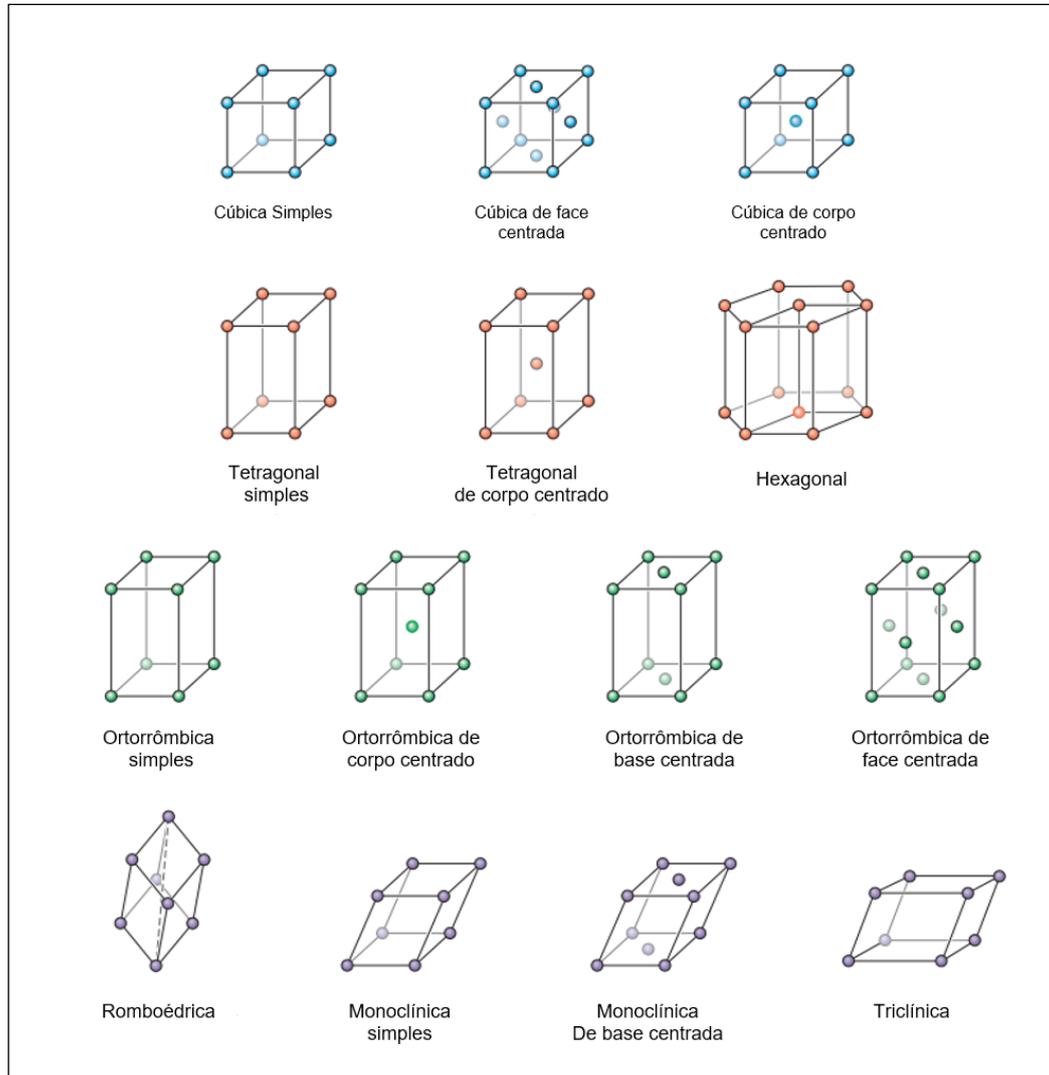
Tabela 1 - Sistemas cristalinos e reticulados de Bravais. Adaptado [37].

Sistema	Eixos e Ângulos	Reticulado de Bravais
Triclinico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simplex
Monoclinico	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	Simplex Base Centrada
Ortorrômbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Simplex Base Centrada Corpo centrado Face centrada
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Simplex Corpo centrado
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Simplex Corpo centrado Face centrada
Trigonal/Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Simplex
Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Simplex

As 14 redes de Bravais são apresentadas na Figura 3. Uma rede é caracterizada por sua extensão infinita. Portanto, apresenta-se apenas uma

célula unitária como representação para cada rede, uma vez que essa é uma construção matemática com continuidade sem limites [35].

Figura 3 - Os 14 Tipos de Redes de Bravais. Adaptado [35].



Apesar de existirem apenas quatorze redes de Bravais, a diversidade de bases associadas a essas redes é praticamente ilimitada. Na natureza, bem como por meio de síntese, encontramos centenas de estruturas cristalinas distintas. Além disso, é possível que materiais diferentes compartilhem a mesma estrutura cristalina. Em estruturas mais complexas, como aquelas presentes em materiais poliméricos, cerâmicos e biológicos, é comum que vários átomos estejam associados a cada ponto da rede, resultando em células unitárias altamente complexas [35].

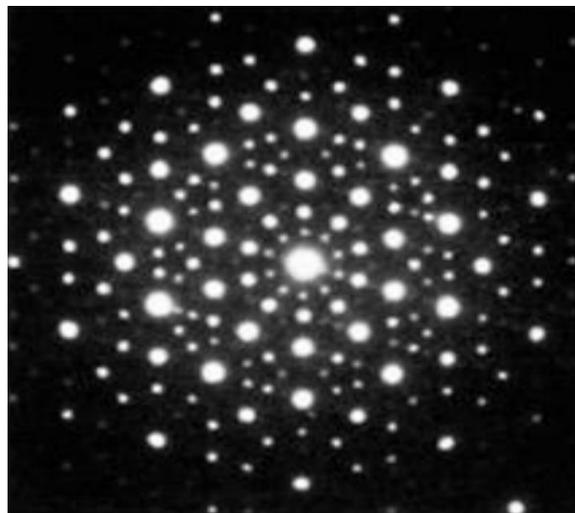
3.2. Quasicristais

3.2.1. Introdução às ligas quasicristalinas

Diferente dos cristais, as fases quasicristalinas apresentam simetrias rotacionais de ordem 5, 8, 10 ou 12, que são proibidas em um cristal conforme explicado no parágrafo anterior. Isso resulta na formação de unidades estruturais em quasicristais com geometrias icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais. Essas estruturas diferem das células unitárias encontradas em materiais cristalinos, que são representadas pelas 14 redes de Bravais. Os quasicristais exibem uma aperiodicidade tridimensional, embora mantenham uma ordenação, que pode ser matematicamente prevista. Além disso, eles possuem a notável capacidade de formar padrões com distâncias interplanares controladas e repetidas, preenchendo integralmente o espaço do material [38 - 40].

A descoberta dos quasicristais se deu em 1984, por Dan Shechtman, com a liga Al-Mn, no artigo intitulado de: "*Metallic phase with long range orientational order and no translation symmetry*". Shechtman publicou a descoberta da fase icosaedral, com simetria rotacional de ordem cinco, proibida para cristais. A Figura 4 ilustra a simetria do tipo *5-fold*, observada por Dan Shechtman durante análise via difração de elétrons [1]. Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais e não por células unitárias comuns aos cristais [37, 38].

Figura 4 - Primeira imagem de difração de elétrons de uma fase quasicristalina [39].

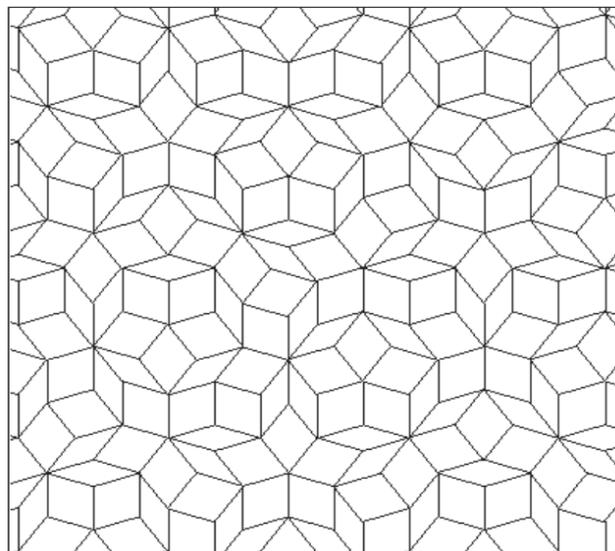


Em grande parte, as ligas quasicristalinas são formadas apenas em faixas muito específicas de composição química, próximas às composições de outras fases intermetálicas. Além de terem uma composição química semelhante à das fases quasicristalinas, alguns intermetálicos possuem uma estrutura atômica que se assemelha fortemente à da estrutura quasicristalina, bem como propriedades físicas similares, sendo esses intermetálicos denominados de aproximantes [40].

As fases quasicristalinas são incomuns de serem obtidas, principalmente devido a sua estrutura peculiar. Os quasicristais se constituem em uma classe intermediária entre os materiais amorfos e os cristalinos, de acordo com seu grau e característica de ordenamento. Eles podem ser definidos como estruturas que são ao mesmo tempo ordenadas e não periódicas, desta maneira, eles preenchem todo o espaço do material, sem que possuam uma simetria de translação [3, 41].

Roger Penrose estudou a formação de planos que não possuem um padrão ou repetição de células unitárias, permitindo assim prever os padrões de estruturas aperiódicas por meio de equações matemáticas. Esses planos aperiódicos seguem regras específicas, com a distância interplanar variando de maneira controlada e repetida. A Figura 5 ilustra um exemplo dos planos gerados em seus estudos. O trabalho de Penrose proporcionou uma base sólida para a exploração dos modelos quasicristalinos, que foram descobertos no início da década de 1980 [42 - 44].

Figura 5 - Rede cristalina aperiódica gerada pelo programa “Quasitiler” [43].



A diferença entre os cristais periódicos e os quasicristais pode ser visualizada através de cadeias lineares construídas pela sequência de uma peça grande (L) e uma peça pequena (P). Nos cristais periódicos, a cadeia é construída pela adição periódica de LP, enquanto nos quasicristais é necessário usar uma regra de substituição: substituir L por LP e P por L na sequência. A Tabela 2 demonstra um esquema para exemplificar as cadeias formadas por cristais periódicos e quasicristais [3, 39].

Tabela 2 - Cadeias formadas por Cristais Periódicos e Quasicristais. Adaptado [39].

Cadeia Inicial	Cristal Periódico	Quasicristal
	LP	LP
Adição + 1	LP-LP	LP-L
Adição + 2	LP-LP-LP	LP-L-LP
Adição + 3	LP-LP-LP-LP	LP-L-LP-LP-L
Adição + 4	LP-LP-LP-LP-LP	LP-L-LP-LP-L-LP-L-LP
Adição + 5	LP-LP-LP-LP-LP-LP	LP-L-LP-LP-L-LP-L-LP-LP-L-LP-LP-L

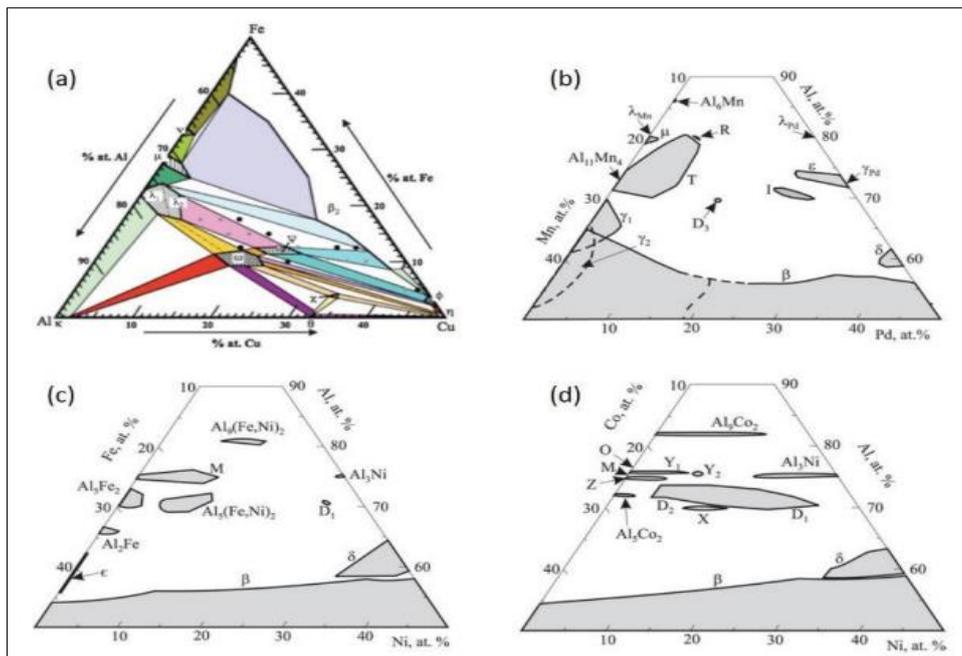
No exemplo acima, é possível observar que nos quasicristais existe uma ordem representada pela sequência LP, mesmo não havendo a periodicidade presente nos cristais periódicos. Caso as condições termodinâmicas permitam a formação e o crescimento de um núcleo quasicristalino, ele se desenvolverá seguindo essa regra de substituição [39].

3.2.2. Sistemas Quasicristalinos

Os materiais quasicristalinos podem possuir fases termodinamicamente metaestáveis e termodinamicamente estáveis [45, 46]. As fases metaestáveis não podem ser previstas por diagrama de fases e são obtidas apenas por meio de processos de solidificação rápida (melt-spinning, atomização, fundição em cocuilha de cobre, laser remelting, entre outros). Os seguintes sistemas são exemplos de quasicristais compostos por fases metaestáveis: Al-Mn, Al-Fe-Cr (M = V, Nb, Ta), Al-Co. Quando aquecidas, essas fases quasicristalinas se transformam em fases cristalinas [40].

Diferente das metaestáveis, as fases estáveis podem ser previstas em diagramas de fases, sendo encontradas em numerosos sistemas, como Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Pd-Mn, Al-Ni-Fe e Al-Co-Ni. Geralmente as fases estáveis são formadas em ligas ternárias ou quaternárias, como é mostrado na Figura 3, onde se tem quatro dos mais estudados sistemas formadores de fase quasicristalina [40].

Figura 6 - Sistemas ternários formadores de fases quasicristalinas. (a) Sistema Al-Cu-Fe, [40] apud [4]. (b-d) Sistemas Al-Pd-Mn, Al-Ni-Fe e Al-Ni-Co, respectivamente, [40] apud [47].



A Figura 6 (a) demonstra o sistema ternário Al-Cu-Fe, o mais estudado até o momento com relação a formação de quasicristais. Esse sistema possui uma fase icosaédrica, denominada fase “ ψ ”, que se forma em uma faixa composicional bastante estreita (região central do sistema ternário de coloração cinza), próximo a $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ (% at.). A Figura 6 (b) mostra o sistema Al-Pd-Mn, onde se observa a formação de duas fases quasicristalinas, sendo uma com estrutura icosaédrica (I) e outra decagonal (D), assim como o primeiro sistema, formando em faixas composicionais bastante estreitas. A Figura 6 (c) mostra o sistema Al-Ni-Fe onde há formação de uma fase decagonal (D), neste caso, esta é a faixa de formação mais estreita dos quatro sistemas presentes na Figura. Por último, tem-se na Figura 3 (d) o sistema Al-Ni-Co, tendo nele presente a formação de fase decagonal (D1 e D2) [40], sendo um dos poucos sistemas

encontrados que apresentam uma faixa composicional mais ampla, para a fase quasicristalina.

Um aspecto importante a se observar é que, em todos os sistemas apresentados na Figura 3, não há um campo de estabilidade entre a fase quasicristalina e a fase Al CFC. Isso é válido para todos os sistemas ternários conhecidos até o momento. No entanto, como demonstrado por Wolf et al. [28], o sistema Al-Cu-Fe-Cr apresenta um campo onde a formação de um quasicristal é estável junto com a fase Al CFC, exatamente o sistema abordado neste estudo.

3.2.3. Propriedades dos Materiais Quasicristalinos

Os materiais quasicristalinos detêm de propriedades de grande interesse para aplicações práticas, especialmente devido às suas propriedades tribológicas. Eles possuem elevada dureza, baixo coeficiente de atrito em certos sistemas tribológicos, resistência ao desgaste e à oxidação, além de apresentarem baixa condutividade térmica e elétrica [48, 20]. No entanto, apesar dessas propriedades, esses materiais não são amplamente utilizados e sua aplicação é basicamente restrita à pesquisa atualmente [46], devido à alta fragilidade e baixa deformabilidade dos quasicristais em temperatura ambiente [49].

As desvantagens mencionadas acima podem ser superadas usando quasicristais na forma de materiais multifásicos e compósitos ou como revestimentos. A aplicação mais próxima de revestimentos quasicristalinos, se deu na sua utilização como revestimentos antiaderentes em frigideiras, com intuito de substituir o Teflon® em utensílios de cozinhas. Porém, a utilização do produto não foi bem sucedido, sendo o produto descontinuado. De acordo com Dubois, os resultados abaixo do esperado para o produto se deram, pois o fabricante não utilizou o tratamento térmico ideal após o processo de spray de plasma, responsável por elevar a resistência à corrosão da liga [45, 46].

Em um estudo realizado por Dubois et. al. [50] em uma liga icosaedral de composição $Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$, foi demonstrado como as ligas quasicristalinas possuem baixos valores de deformação plástica. No estudo, a liga fraturou na tensão de 250 MPa, tendo uma deformação total de apenas 0,35%. Köster et.

al. [51] realizaram testes de compressão com ligas quasicristalinas icosaedrais do sistema Al-Cu-Fe, variando as composições e microestruturas, onde observou que em temperaturas elevadas os compostos apresentaram deformação plástica, com valores superiores a 20%, com exceção da liga $Al_{13}Fe_4$.

Dubois et. al. [50], verificou em seus estudos a possibilidade de obter melhores valores de ductilidade, através da realização de tratamentos térmicos, como por exemplo, recozimento, ou ainda pela adição de elementos químicos, como o Boro. Em artigo publicado, Dubois realizou um tratamento térmico de recozimento a $650^{\circ}C$ por 3 horas, aumentando a ductilidade da liga em 1,1%. Porém, os valores atingidos ainda são impraticáveis para aplicações industriais.

Outra forma de utilização dos materiais quasicristalinos, de maneira a superar sua fragilidade, é a sua utilização como reforço em uma matriz mais dúctil que o quasicristal, as propriedades mecânicas dos materiais apresentaram uma melhora, resultando no aumento da ductilidade e tenacidade. Em um estudo realizado por U. Köster, utilizando partículas icosaedrais de quasicristais do sistema Al-Cu-Fe em matrizes do tipo Al_2Cu e $AlFe$, foi obtido um aumento da resistência de propagação por fratura subcrítica [51].

Entretanto, a melhor forma de contornar a fragilidade, seria no uso de uma matriz de alumínio CFC reforçada por quasicristais. Isso geralmente é atingido com o uso de elevadas taxas de resfriamento aplicadas a ligas que formam quasicristais metaestáveis, porém, pode também ser obtido no sistema Al-Cu-Fe-Cr com uso de menores taxas de resfriamento [46].

A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas e mecânicas de diferentes materiais, incluindo ligas quasicristalinas. Os materiais quasicristalinos possuem baixos valores de condutividade elétrica quando comparado a ligas de base alumínio cristalinas ou amorfas. Devido à ausência de periodicidade, sítios atômicos vizinhos não são equivalentes, desta forma, caso haja átomos livres, estes permanecem em sítios de baixa energia, o que resulta em uma baixa condutividade elétrica dos materiais quasicristalinos. A condutividade diminui com o aumento da temperatura, diferentemente do comportamento dos materiais comuns [3, 52, 53].

Tabela 3 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais. Adaptado [37].

PROPRIEDADES	VALORES	MATERIAL
Dureza (HV)	6000 - 10000 750 - 1200 800 - 1000 700 - 800 70 - 200 40 - 105 25 - 45	Diamante Silica Al-Cu-Fe (q) Al-Pd-Mn (q) Aço de baixo carbono Cobre Alumínio
Coeficiente de atrito (não lubrificado, atrito com diamante)	0,42 0,37 0,32 0,05 - 0,20	Cobre Ligas de alumínio Aço de baixo carbono Al-Cu-Fe (q)
Tenacidade na fratura (MPa m ^{1/2})	4 1,5 1 0,3	Alumina Sílica Al-Cu-Fe (q) Al-Pd-Mn (q)
Módulo de Young (6,9GPa)	31 29 19 10 9	Aço inox Al-Pb-Mn (q) Cobre Alumínio Al-Cu-Fe (q)
Condutividade Térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	390 170 50 2	Cobre Alumínio Aço baixo Carbono Al-Cu-Fe (q)
Energia Superficial (mJ/m ²)	2480 1830 50 24-25 17-18	Ferro Cobre Alumina Al-Pd-Mn (q) Teflon

As ligas quasicristalinas também se destacam por apresentar baixos valores de condutividade térmica, o que difere do comportamento observado em outros metais em baixas temperaturas. As ligas quasicristalinas i-AlCuFe, por exemplo, possuem propriedades semelhantes a alguns óxidos, como o isolante térmico Zircônia [52]. A baixa condutividade térmica pode ser uma propriedade valiosa, especialmente quando combinada com um baixo coeficiente de fricção e plasticidade em altas temperaturas [48]. A Tabela 4 apresenta uma

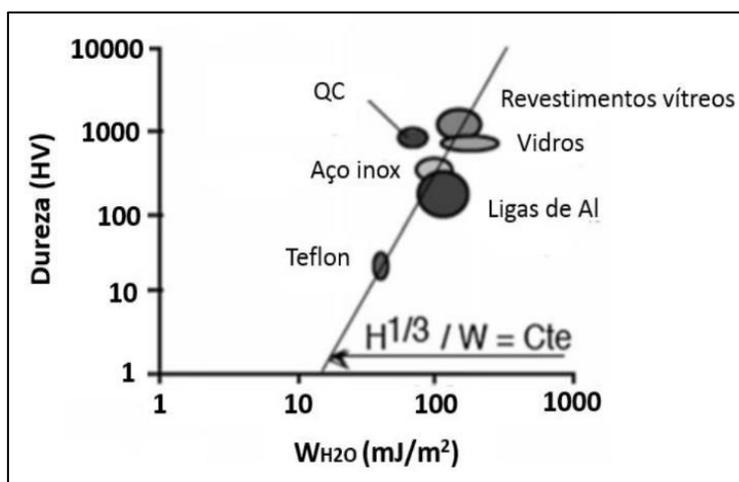
comparação da condutividade térmica dos quasicristais com outros materiais, mostrando que seus valores são próximos aos de materiais dielétricos.

Tabela 4 - Condutividade térmica, $W m^{-1}K^{-1}$. Adaptado [37].

Material	Condutividade Térmica ($W m^{-1}K^{-1}$)
Cobre	400
Ligas de alumínio	92-220
Aço inoxidável	14-88
i-Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	2
i-Al-Mn-Pd	1,6
i-Al-Pd-Re	0.8
Sílica fundida	1,36

Nas últimas décadas, vários estudos sobre as propriedades de superfície dos quasicristais têm sido realizados. Comparações entre quasicristais e aços com características mecânicas semelhantes revelaram que os quasicristais possuem baixo coeficiente de atrito e menor desgaste em comparação com estes últimos, bem como valores inferiores de desgaste em relação a ligas de alumínio comerciais [54 - 56]. A Figura 7 mostra um mapa de propriedades, exibindo a comparação das durezas e energias de adesão superficial à água desses materiais. Observa-se que os materiais quasicristalinos têm alta dureza e baixa energia de adesão superficial em comparação com outros materiais [4].

Figura 7 - Propriedades de dureza e energia de adesão superficial da água entre os sólidos [4].



O atrito nasce da resistência de dois corpos ao deslizarem um sobre o outro. Já o desgaste é mensurado pelo volume de matéria removida de superfícies em contato, durante um experimento de deslizamento. Geralmente o estudo de atrito e desgaste de um material se dá por sua comparação com outros materiais testados em uma mesma condição [54].

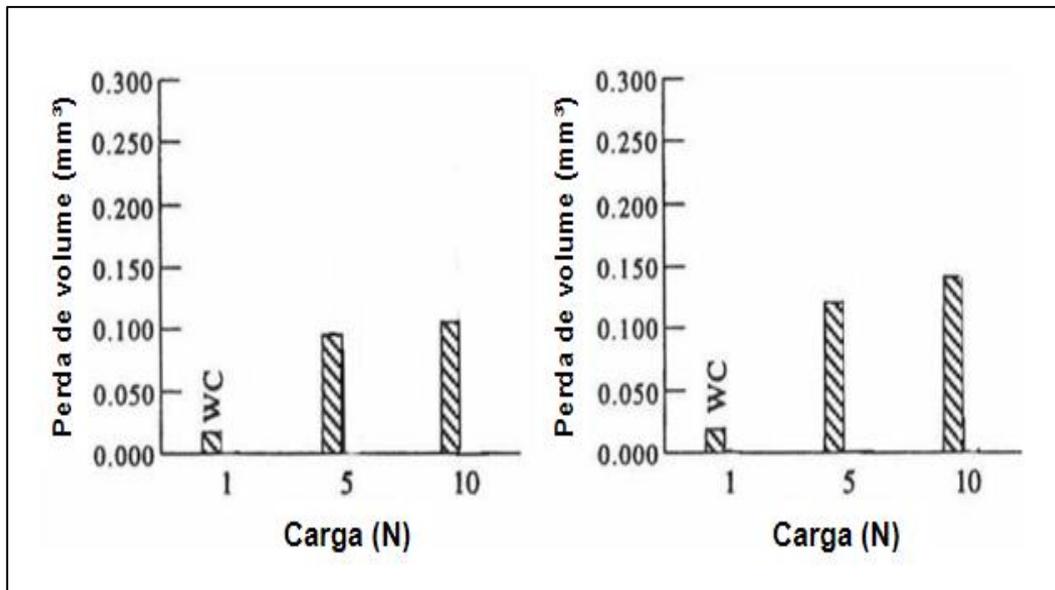
Dois tipos de experimentos são os mais utilizados para investigar o atrito e o desgaste. Um deles é o pino sobre disco, onde se têm um disco rotativo horizontal e um pino calibrado com peso morto, em geral é utilizado um pino especial de diamante, óxido de alumínio, metal duro ou aço endurecido, que entra em contato com a peça fixada no disco rotativo [57]. Outra técnica utilizada é teste riscamento, que consiste em um indentador de alta dureza que produz uma série de arranhões na superfície da amostra, devido sua passagem repetida vezes [58].

Dubois et. al. [55] publicaram resultados de teste de atrito ao ar para as ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Cu-Fe-Cr-Si, onde concluiu que os valores de coeficiente de atrito obtidos para as ligas quasicristalinas foram menores do que os valores encontrados em aços de características mecânicas comparáveis. Na ocasião os autores realizaram o teste de riscamento, com indentador de aço duro e uma carga de 20 N. Enquanto que nos aços são encontrados coeficientes de atrito que variam de 0,3 a 0,4, nas ligas quasicristalinas testadas foram encontrados coeficientes de atrito da ordem de 0,15 [55]. O baixo coeficiente de atrito dos materiais quasicristalinos não é apenas influenciado pela alta dureza e módulo de elasticidade, mas em especial por sua estrutura eletrônica, que promove interações superficiais reduzidas [40, 45].

Utilizando um indentador esférico de aço duro e uma carga de 10 N, o valor de coeficiente de atrito para a fase quasicristalina Al-Cu-Fe foi de 0,32 contra 0,39 encontrada em uma fase cristalina pertencente ao sistema Al-Cu-Fe. Foram realizadas medições nas amostras acima mencionadas para diferentes cargas de ensaio e um penetrador de carboneto de tungstênio (WC). A Figura 8 apresenta um gráfico com os valores obtidos, onde é observado perda de volume para a fase cristalina e tendo o material WC (que possui dureza muito superior

ao quasicristal) produzido menor desgaste do que a fase cristalina e quasicristalina [54, 56].

Figura 8 - Perda de volume produzida com um indentedor esférico WC deslizando em Al-Cu-Fe (esquerda) e uma fase β -Al-Cu-Fe (direita). Adaptado [56].



Wolf et. al. [20] também observaram em seu estudo que ligas quasicristalinas dos sistemas Al-Fe-Cu e Al-Cu-Fe-Cr apresentaram valores de coeficiente de atrito significativamente menores quando comparado ao de ligas metálicas convencionais. A resistência ao desgaste apresentada pela liga Al-Cu-Fe foi superior ou na mesma ordem de grandeza do que muitas ligas cristalinas utilizadas em revestimentos metálicos, já uma liga quasicristalina monofásica do sistema Al-Cu-Fe-Cr apresentou menores valores de resistência ao desgaste.

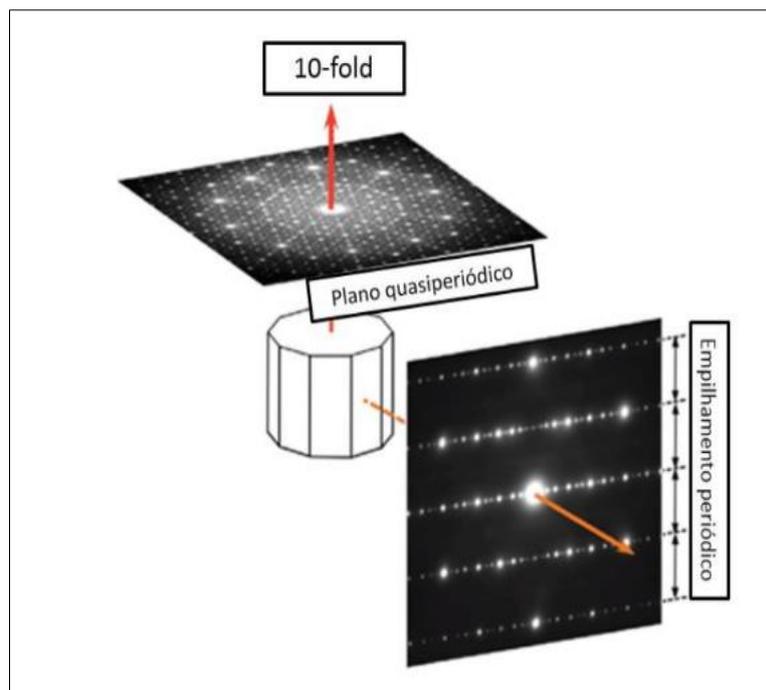
3.3. Sistema Al-Cu-Fe-Cr

Nos últimos anos, diversas ligas quasicristalinas foram descobertas, sendo elas em sua maioria de base alumínio. Entre essas, a liga pertencente ao sistema Al-Cu-Fe-Cr de modo especial foi objeto de extensivos estudos nas últimas décadas, onde pesquisadores observaram esse sistema ser capaz de gerar quasicristais estáveis a temperatura ambiente, possibilitando sua utilização na indústria [55 - 61]. Dubois e seus colaboradores foram os primeiros a estudar o sistema Al-Cu-Fe-Cr, tendo os autores publicado diversos artigos sobre o tema [4, 50, 55, 61, 62].

Os primeiros quasicristais pertencentes ao sistema Al-Cu-Fe-Cr descobertos foram uma mistura de fases icosaedra e decagonal, observadas no ano de 1991 por Dubois [60]. A adição de Cr ao sistema quasicristalino Al-Cu-Fe desestabiliza a fase icosaedra levando a formação de uma nova fase, decagonal [40, 62].

A estrutura quasicristalina decagonal possui uma quasiperiodicidade em duas dimensões, mas apresentam periodicidade na direção perpendicular às quasiperiódicas. Wolf [40], apresenta um padrão de difração de elétrons exemplificando como seria um padrão obtido na direção do eixo de simetria de ordem 10 e na direção onde o quasicristal apresenta periodicidade. Conforme apresenta a Figura 9, a periodicidade do padrão se dá apenas na direção indicada pelo “empilhamento periódico”, os planos presentes na direção perpendicular não apresentam um padrão de espaçamento.

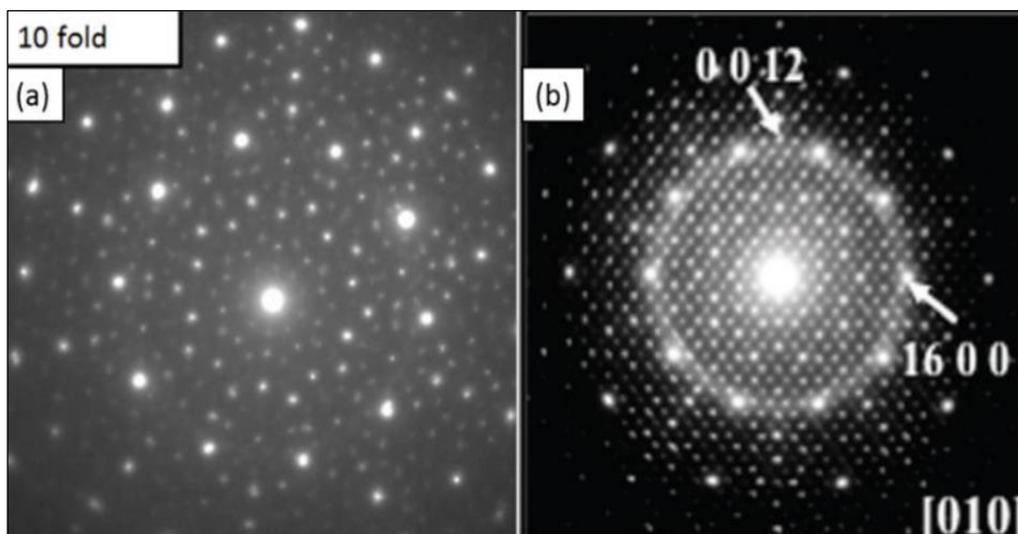
Figura 9 - Representação de padrões de difração de elétrons de um sistema decagonal quasicristalino contendo empilhamento periódico e aperiódico [40].



A fase quasicristalina decagonal do sistema Al-Cu-Fe-Cr possui uma fase aproximante ortorrômbica com estrutura muito similar, que pode ser formada após um tratamento térmico prolongado a partir da fase quasicristalina. As fases quasicristalinas e ortorrômbica apresentam pequenas diferenças, no que tange a estrutura atômica, essas diferenças podem ser visualizadas apenas por

difração de elétrons. A Figura 10 apresenta as diferenças entre os dois padrões de difração de elétrons, onde se tem na Figura 10 (a) o padrão da fase decagonal em seu eixo de rotação de ordem 10 e na Figura 10 (b) o padrão da fase aproximante em seu eixo de zona [010]. Embora os padrões sejam similares, nota-se que o padrão quasicristalino não apresenta uma distância constante entre os planos difratados, enquanto na fase aproximante, os planos difratados em uma mesma direção mantêm a mesma distância no espaço recíproco, configurando desta forma a difração de uma fase cristalina [40].

Figura 10 - (a) Padrão de difração de elétrons da fase decagonal tipo 10-fold, [40] apud [66].
(b) Padrão de difração de elétrons do aproximante da fase decagonal, [40] apud [4].

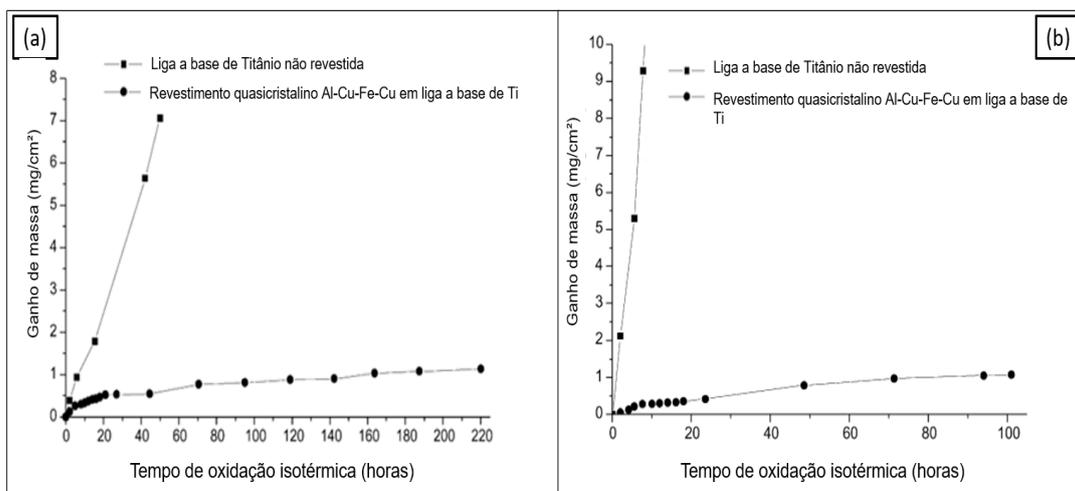


No que diz respeito às primeiras aplicações dos quasicristais pertencentes a liga Al-Cu-Fe-Cr, os materiais produzidos em grande volume (forma *bulk*) demonstraram uma elevada fragilidade, limitando assim sua utilização [52]. Posteriores aplicações das ligas quasicristalinas voltadas para revestimentos em substratos de liga de titânio mostraram ser promissoras, tendo os quasicristais melhorado as propriedades tribológicas e resistência a oxidação do substrato [15, 16, 63, 64].

J. Kong et. al. [64] estudaram o comportamento em alta temperatura de ligas a base de titânio revestidas pela fase quasicristalinas Al-Cu-Fe-Cu, fabricado por aspersão por plasma em baixa pressão (LPPS). O revestimento é constituído principalmente por uma fase decagonal, bem como uma pequena quantidade de fase cúbica. No estudo em questão, os autores realizaram uma comparação da matriz de titânio e da matriz de titânio revestida pelo material

quasicristalino, sob temperaturas entre 750 e 800 °C. O revestimento realizado na matriz de titânio ficou denso e aderiu fortemente a matriz. Os resultados de oxidação da liga revestida ao decorrer das horas de ensaio demonstraram que este material apresentou uma taxa muito pequena de oxidação em comparação à liga de titânio sem revestimento, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 11 (a) e (b).

Figura 11 - Ganho de peso versus dados de tempo para liga à base de Ti não revestida e revestimento quasicristalino LPPS Al–Cu–Fe–Cr durante oxidação isotérmica (a) 750 °C (b) 800 °C, em ar estático. Adaptado [64].



Como observado na liga à base de titânio, a utilização dos quasicristais em compósito formados por alumínio pertencente ao sistema cristalino cúbico de face centrada (CFC) trouxeram melhorias significativas em relação as suas propriedades tribológicas [6, 18, 64]. Em um estudo desenvolvido por Dong Lu et. al. [16], foram adicionadas partículas de quasicristal do sistema Al-Cu-Fe-Cr com cerca de 250 μm , tendo o quasicristal a composição química nominal $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,5}\text{Cr}_{10,5}$ e logo após realizados testes de desgaste por meio de um tribômetro a seco operado em ar ambiente, a fim de se estudar o comportamento tribológico das amostras produzidas deste compósito. Os resultados obtidos revelaram uma melhoria na resistência ao desgaste por deslizamento a seco das amostras testadas, tal melhoria foi obtida pelo aumento de dureza da matriz pela adição dos quasicristais [16].

Wolf et al. [66] investigaram a influência do cromo (Cr) e níquel (Ni), como ligas no sistema Al-Cu-Fe, no processo de resfriamento rápido. Eles caracterizaram quatro amostras de composição química distintas, previamente

produzidas pela técnica de melt-spinning. Dentre essas amostras, duas continham adição de cromo, com concentrações de 3% e 8% de Cr. As análises realizadas, utilizando difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, revelaram que a adição de cromo resultou na formação de um quasicristal decagonal em detrimento da fase icosaédrica. Na amostra com 3% de Cr, foram encontrados quasicristais das fases icosaédrica e decagonal, sendo a primeira mais predominante em termos de fração volumétrica. Já na amostra com 8% de Cr, obteve-se uma predominância da fase decagonal. Os autores conseguiram ampliar a faixa composicional para a formação da fase decagonal.

Em estudo recente, Wolf et. al. [28] produziu um material de matriz metálica a base de alumínio CFC, contendo a fase quasicristalina decagonal Al-Cu-Fe-Cr por meio de processo convencional de fundição, seguido por um tratamento térmico de recozimento a 600 °C por 10 horas e resfriamento ao ar. O processo realizado é promissor, pois abre novas perspectivas de utilização de ligas e compósitos quasicristalinos, visto que eles possuem um complexo processo de produção, que na maioria das vezes são necessárias elevadas taxas de resfriamento para se obter a formação dos quasicristais. Neste estudo, os autores mostraram que o sistema Al-Cu-Fe-Cr possui um campo de estabilidade de fases entre o quasicristal decagonal e o alumínio CFC. Essa foi a primeira vez que foi demonstrada a existência de um sistema metálico capaz de formar tal microestrutura usando meios convencionais de fabricação metalúrgica. Nesta direção, um estudo subsequente [25] mostrou ser possível a obtenção de quasicristais embebidos em matriz de alumínio em uma liga $Al_{85}Cu_6Fe_4Cr_6$ fabricada por conformação por spray. Neste trabalho, os autores produziram, usando apenas uma etapa de fabricação (a fundição por conformação por spray), um lingote de cerca de 2 kg com a referida microestrutura. Tal material mostrou-se superior a ligas Al-Si em desgaste por deslizamento quando ensaiadas em diversas condições de carga e velocidade de deslizamento [2], porém, quando cargas superiores de ensaio (20 N) foram usadas, o compósito apresentou resistência ao desgaste igual à da liga Al-Si, demonstrando que o compósito fabricado começa a perder desempenho quando cargas mecânicas maiores são aplicadas.

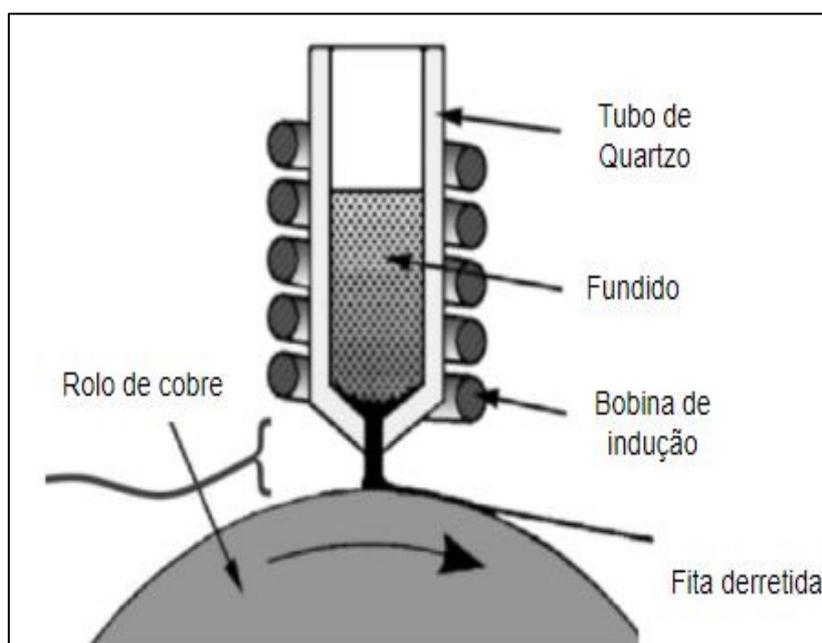
3.4. Processamento de Ligas Quasicristalinas

Fases quasicristalinas, em geral, possuem faixa de composição química bastante estreita e, desta forma é necessário um controle e precisão no processo de produção, além de dificultar utilização de técnicas metalúrgicas clássicas durante a produção, que seriam técnicas de baixo custo [67].

O método de fabricação por fundição convencional só pode ser empregado na produção de ligas quasicristalinas estáveis. Este processo é mais utilizado na produção de ligas quasicristalinas em laboratório, tendo geralmente para sua fabricação específicas condições atmosféricas, que envolvem alto vácuo e atmosfera inerte [17, 38, 39].

Na fabricação de quasicristais metaestáveis exige-se processos com elevadas taxas de resfriamento. O processo mais utilizado para produzir quasicristais metaestáveis é o melt-spinning. Esta técnica consiste em ejetar um metal líquido por um orifício, de modo ao metal líquido colidir com a superfície externa de um rolo de cobre rotativo, como demonstrado na Figura 12. A taxa de resfriamento pode ser controlada por meio da rotação empregado na roda, temperatura do metal fundido, alteração do gás ambiente ou então a taxa de ejeção, podendo chegar a taxas de resfriamento variando de 10^4 a 10^7 °C/s [38, 39, 48].

Figura 12 - Desenho esquemático do processo melt-spinning. Adaptado [48].

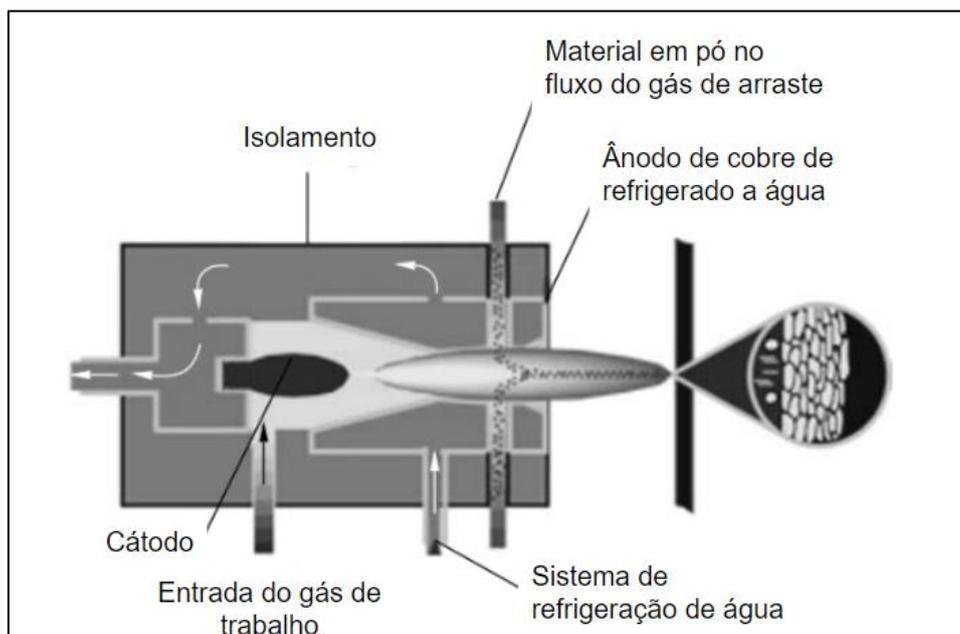


Os quasicristais são materiais frágeis, por isso uma forma comum para produzi-los é na forma de pó como reforços em materiais compósitos ou então para ser aplicado como revestimento em camadas superficiais. A técnica de aspersão por plasma vem sendo utilizada na produção da liga quasicristalina em forma de pó, a fim de se obter melhoras nas superfícies dos materiais [68].

O método de aspersão por plasma permite a fabricação de revestimento de espessura de até 1 mm, eles podem ser aplicados em objetos de qualquer tamanho: pontes, fundo de vasos, paredes de dutos, entre outros. A Figura 13 apresenta o esquema de um sistema de aspersão por plasma, inicialmente uma descarga de arco é formada entre os eletrodos, o gás (nitrogênio ou argônio) é ionizado e o plasma é formado.

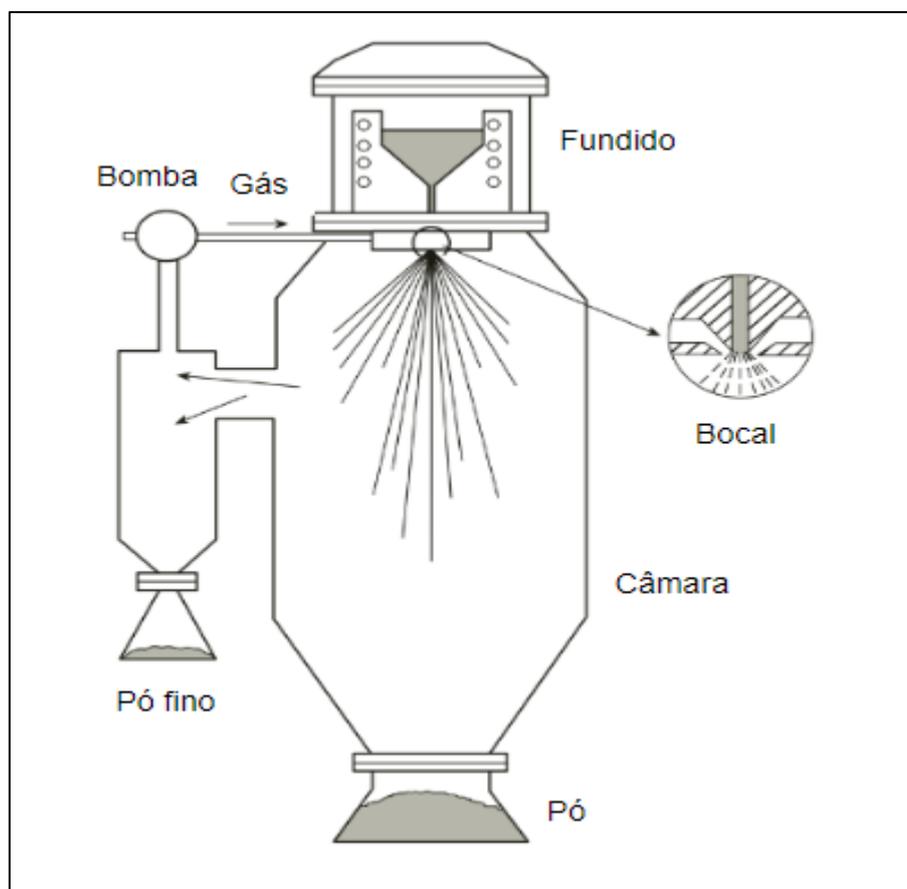
O plasma é extraído em alta velocidade por meio de um orifício no ânodo para um tubo, o material em pó é simultaneamente fornecido, então as partículas em pó são aceleradas e fundidas, de maneira total ou parcial. Após o depósito, na superfície do substrato as gotas se solidificam e se depositam, formando assim o revestimento. Importante ressaltar que a formação da fase quasicristalina irá depender do tamanho da partícula, temperatura e taxa de resfriamento [48].

Figura 13 - Desenho esquemático do sistema de aspersão por plasma. Adaptado [48].



O método de atomização a gás, amplamente utilizado na indústria. Este método apresenta taxas de resfriamento um pouco menores do que as obtidas pelo processo de melt-spinning, porém são suficientes para a formação dos quasicristais. Essa técnica consiste em pulverizar o metal fundido a uma taxa constante em contrafluxos intensos de um gás inerte, como ilustrado na Figura 14. As pequenas gotas de metal se solidificam, e quanto maior a pressão do gás inerte, menor será o tamanho das partículas [48].

Figura 14 - Desenho esquemático do sistema de atomização a gás. Adaptado [48].

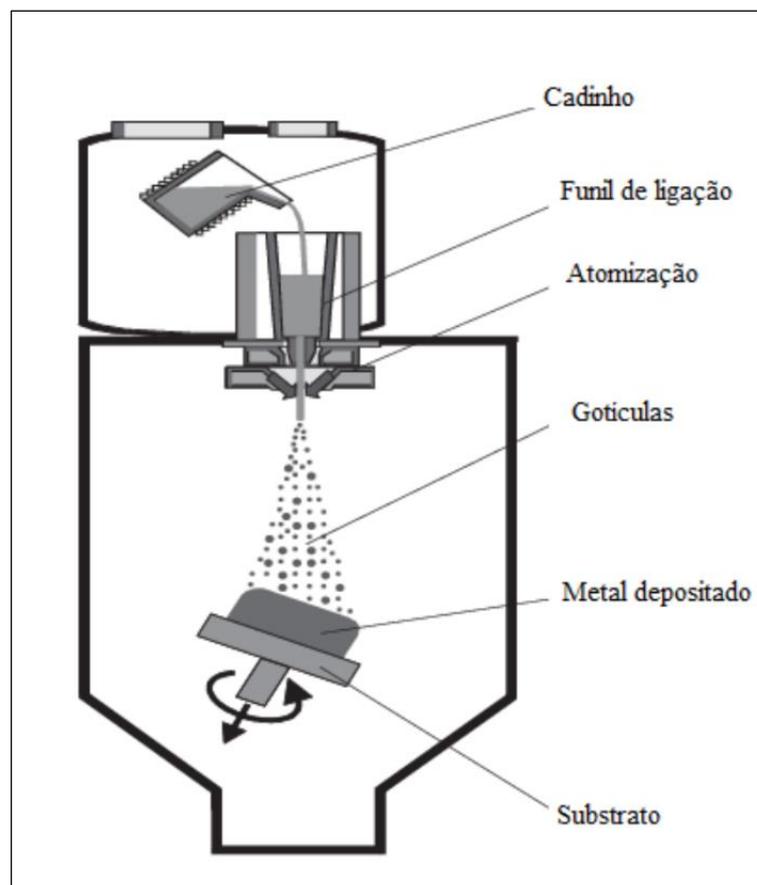


Por último, menciona-se o processo de conformação por spray, que consiste na fusão de uma liga, geralmente por meio de um forno de indução posicionado na parte superior da câmara de deposição. Um metal fundido é atomizado a gás vazado de um cadinho cônico para um bocal atomizador localizado dentro da câmara de deposição. O metal fundido é composto por gotículas com diâmetros variando de 10 a 500 μm , que impactam um substrato com velocidades de até 100 a 200 m/s, com uma distribuição de gotículas completamente líquidas, parcialmente solidificadas e completamente solidificadas. Antes de atingirem o

substrato, as gotículas de metal são resfriadas a taxas elevadas, geralmente variando de 10^2 a 10^5 °C/s, resultando na formação de gotas de diferentes tamanhos, que são simultaneamente aceleradas em direção a um substrato [49, 50].

O spray de gotículas é coletado em um substrato de aço inclinado e rotativo, quando as gotículas são depositadas no substrato, a solidificação continua na zona de deposição e um depósito denso e homogêneo é formado. A geometria desse depósito depende do tipo de substrato usado durante o processo e de seu movimento relativo em relação ao spray [50]. O esquema do processo de conformação por spray é exemplificado na Figura 15.

Figura 15 – Exemplificação do processo de conformação por spray [2].



O processo de conformação por spray é semelhante ao processo de atomização por gás, como mostrado na Figura 14. No entanto, na conformação por spray, um substrato é colocado logo abaixo do bocal de atomização, onde o metal líquido é pulverizado. Isso resulta na formação de um depósito sólido sobre o substrato. A presença do substrato metálico altera significativamente o processo,

reduzindo as taxas de resfriamento e fazendo com que as gotículas se sobreponham para formar filmes sobre o substrato. Esse processo leva à formação de um material volumoso composto por camadas de filmes líquidos solidificados. Algumas gotículas menores podem solidificar parcial ou totalmente, e há a possibilidade de refusão dessas gotículas devido à troca de calor com gotas líquidas maiores depositadas na superfície do substrato [2]. Apesar da elevada taxa inicial de resfriamento percebidas pelas gotículas durante seu deslocamento entre o bocal de atomização e o substrato, uma vez que as primeiras camadas do depósito são formadas, a taxa de resfriamento no depósito sendo formado cai substancialmente, gerando, em alguns casos, microestruturas que seriam obtidas em condições de resfriamento perto do equilíbrio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fabricação por conformação por spray da liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$

A liga pertencente a este trabalho foi fabricada em parceria com o Laboratório de Fundição da Universidade Federal de São Carlos, pelo processo de conformação por spray, utilizado para produzir a liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ (% at.). Elementos comercialmente puros (pureza superior a 99%) foram usados neste estudo, o que resultou em um depósito formado por conformação por spray de aproximadamente 2 kg. Os metais brutos foram fundidos usando um forno de indução e o material fundido foi então atomizado usando gás nitrogênio com pressão nominal de 10 bar. Um bico de 6 mm foi utilizado para criar um fino fluxo líquido antes da atomização do gás. Um substrato de aço foi usado para a deposição da liga formada por pulverização e foi colocado a uma distância de 370 mm do bico. A parte central do depósito foi usada para remover amostras para caracterização. O pó de overspray, que são partículas atomizadas que desviaram do depósito sólido formado, foi coletado e peneirado para também ser caracterizado.

A composição química da liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ (% at.) foi selecionada a partir do estudo realizado anteriormente pelos autores referenciados [2], onde uma liga com composição $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (% at.) foi fabricada por conformação por spray, levando a formação de quasicristais embebidos em matriz de alumínio (e menores frações de outros intermetálicos). No presente trabalho, a composição química da liga foi alterada, aumentando-se o teor de Al em 5% at. Isso tem como objetivo aumentar a fração da fase Al CFC formada após a conformação por spray, com intuito de aumentar a tenacidade do material.

4.2. Caracterização Microestrutural

As amostras preparadas do material fabricado na forma de lingote foram cortadas utilizando-se uma máquina de corte, a fim de se retirar amostras adequadas para realização dos embutimentos. Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina a temperatura ambiente, lixadas (lixas de

granulometria 240, 400, 600 e 1200) e polidas usando-se pasta de diamante (6, 3 e 1 μm).

A difração de raios-X (DRX) foi usada para identificação de fases, utilizando um difratômetro Pan Analytical Empyrean com radiação Cu-K α . A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para caracterização microestrutural, bem como para avaliar as superfícies desgastadas após os testes de desgaste por deslizamento. Na análise, foram utilizados um MEV FEI Inspect com fonte de tungstênio (W) e um MEV FEI Quanta 3D com fonte FEG, ambos equipados com detector de energia dispersiva (EDS).

O depósito formado por conformação por spray também foi analisado usando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) usando um FEI Tecnai G2-20 - SuperTwin, com fonte LaB6, operando a 200 kV e equipado com um detector EDS. A amostra foi preparada por polimento iônico, usando um polidor de íons PIPS-GATAN.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram realizadas com equipamentos disponíveis no DEMET-UFMG (departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) e no Centro de Microscopia da UFMG. A preparação de amostra de MET foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, da UFSCar.

4.3. Caracterização Mecânica e Tribológica

4.3.1. Ensaio de Compressão

A realização do Ensaio de Compressão permitiu avaliar a resistência estrutural dos materiais quando submetidos a cargas de compressão. É possível obter informações sobre o comportamento mecânico do material, como o Limite de Escoamento e o Limite máximo de Resistência à compressão.

O ensaio foi realizado a temperatura ambiente, em amostras extraídas do lingote produzido, por meio de corte por eletro-erosão, os corpos de prova foram preparados no formato cilíndrico, com dimensões médias de 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. Para a realização dos ensaios de compressão, foi

utilizado como lubrificante o bissulfeto de molibdênio (Molykote®) e empregado uma velocidade de ensaio constante de 0,5 mm/min.

Os testes foram realizados tomando por base a Norma ASTM E9:2019 – “*Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature*”. O equipamento utilizado na realização do ensaio foi à Máquina Universal de Ensaio, Marca MTS, Modelo *Landmark 370-10*, do Laboratório de Análises Mecânicas do SENAI de Belo Horizonte, Minas Gerais.

4.3.2. Ensaio de Dureza Brinell e Microdureza Vickers

Foram realizadas 3 medições de Dureza Brinell (HBW) na superfície de uma amostra extraída do lingote produzido, a amostra extraída do lingote foi cortada com dimensão de 50 mm de largura e 50 mm de comprimento. A superfície da amostra foi devidamente preparada a fim de se obter uma superfície plana livre para observação e análise, sendo lixada (lixas de granulometria 240, 400, 600 e 1200) e polida usando-se pasta de diamante (6, 3 e 1 μm).

A realização do ensaio se deu no equipamento durômetro Universal Dura Vision DV30, do Laboratório de Análises Mecânicas do SENAI de Itaúna, Minas Gerais. O ensaio de dureza foi realizado conforme norma ABNT-ISO 6506-1: 2019 – “Materiais metálicos - Ensaio de dureza Brinell - Parte 1: Método de Ensaio”, em temperatura ambiente de 22 °C. Foi utilizado um penetrador esférico de diâmetro de 2,5 mm e carga de 62,5 kgf.

O material também foi caracterizado por microdureza Vickers. A amostra utilizada foi retirada do lingote produzido, sendo posteriormente realizado o embutimento, lixadas (lixas de granulometria 240, 400, 600 e 1200) e polidas usando-se pasta de diamante (6, 3 e 1 μm).

O Ensaio de microdureza Vickers foi realizado ao longo da espessura do lingote, sendo realizado o perfil de microdureza, totalizando 10 impressões no material. Foi utilizado um penetrador de pirâmide de diamante de base quadrada e carga de 200 g, força de 1,96 N na temperatura de 21,2 °C. O ensaio foi realizado segundo a Norma ABNT NBR NM ISO 6507-1:2019 – “Materiais

metálicos - Ensaio de dureza Vickers - Parte 1: Método de ensaio”. O equipamento utilizado foi o Microdurômetro Óptico Wolpert nº 62279, do Laboratório de Análises Metalográficas do SENAI de Itaúna, Minas Gerais.

4.3.3. Ensaio de Desgaste

O comportamento tribológico do material produzido pelo método de conformação por spray foi avaliado por meio de ensaio de desgaste do tipo pino sobre disco. O ensaio permite avaliar o comportamento do material em deslizamento em contato com um contra-corpo, abrangendo tanto a perda de volume causada pelo desgaste quanto o coeficiente de atrito, que pode ser monitorado ao longo do procedimento.

Os testes foram realizados em atmosfera aberta, com umidade em torno de 50% e a temperatura foi controlada a 25 °C. O contra-corpo utilizado foi esfera de alumina com 6 mm de diâmetro. O ensaio foi realizado em um tribômetro da fabricante Microtest, modelo MT/60/NI, localizado no laboratório de tribologia do DEMET/UFMG.

Os testes foram interrompidos após 1000 m de distância de deslizamento e repetidos duas vezes para replicar os resultados. Cargas normais na faixa de 10 N a 20 N foram usadas nos testes para avaliar o comportamento do compósito. Os parâmetros de teste foram selecionados visando uma comparação com o compósito $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ (Al + quasicristal) da referência [2]. Os parâmetros utilizados no ensaio de desgaste estão apresentados de forma resumida na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de Ensaio.

Amostra	Carga (N)	Velocidade (m/s)	Diâmetro da Pista (mm)	Rotação do Motor (RPM)	Duração (h:min:s)
1	10	0,1	15	127	02:46:40
2	20	0,1	15	127	02:46:40
3	20	0,05	7	135	05:33:20
4	10	0,2	25	153	01:23:20
5	20	0,2	25	153	01:23:20

As superfícies das amostras foram preparadas adequadamente seguindo a norma ASTM G99-17, sendo usinadas e lixadas (lixas de granulometria 240, 400 e 600), obtendo no final do processo corpos de prova de superfície plana.

Posterior ao ensaio, as taxas de desgaste específicas (Q) foram calculadas utilizando a perda de volume (ΔV), a carga normal (N) e a distância de desgaste por deslizamento (L), relacionadas pela equação de Taxa de desgaste (2):

$$Q = \Delta \times V / (N \times L) \dots\dots\dots (2).$$

A perda de volume (ΔV) foi avaliada usando perfilometria mecânica, com um perfilômetro de estilete HOMMELWERKE PM2000LV. Para calcular a perda de volume (ΔV) foram realizadas oito medições de perfil para cada trilha desgastada. Cada medição de perfil resultou na área transversal desgastada (A). Assim, a perda de volume foi calculada usando a equação (3), onde R é o raio da trilha.

$$\Delta V = A \times 2 \times \pi \times R \dots\dots\dots (3).$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

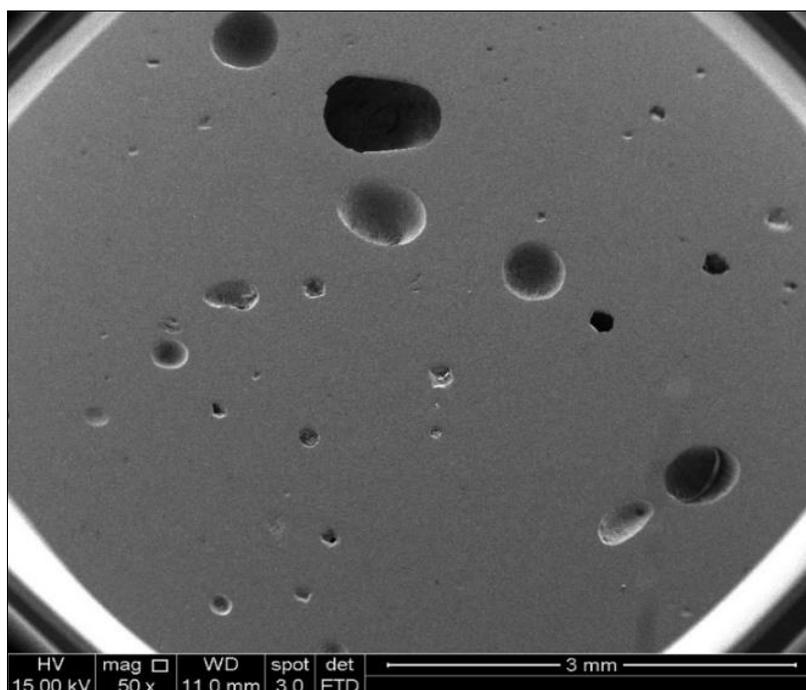
A seguir, serão apresentados os resultados derivados das análises conduzidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raio-X, além das análises de caracterização mecânica e resistência ao desgaste. Estas últimas envolvem Ensaio de Compressão, Dureza Brinell (HBW), Microdureza Vickers (HV) e o Ensaio de Desgaste Pino sobre disco.

5.1. Caracterização Microestrutural

5.1.1. Depósito fabricado por conformação por spray

A Figura 16 demonstra a imagem de MEV em baixa magnificação da seção transversal do lingote produzido. Na imagem é possível observar a presença de defeitos de porosidade, que são oriundos do processo de fabricação por conformação por spray. Diferentemente dos defeitos encontrados no trabalho de Silva L. P. et al. [2], onde os poros e trincas eram mais aciculares, no presente material, observa-se poros arredondados.

Figura 16 - Imagem de MEV com baixa magnificação, da seção transversal do depósito, mostrando a presença de poros oriundos do processo de conformação por spray.



A Figura 17 exhibe o padrão de difração obtido a partir do depósito formado por spray. No referido padrão, a fase matriz de α -Al (cúbica de face centrada, CFC) e a fase θ -Al₂Cu são claramente identificadas, apresentando picos não sobrepostos com outras fases. A composição química média (% at.), medida por EDS, nas fases α -Al e θ -Al₂Cu são apresentadas na Tabela 6, estando a fase α -Al em concordância com a composição química encontrada. Embora a composição química encontrada na amostra para a fase θ -Al₂Cu não seja estequiometricamente igual a esta fase, seu desvio pode ser explicado devido a sua pequena dimensão e ao fato de que ao seu redor, existe uma grande quantidade de matriz de Al CFC, que certamente interfere no sinal recebido pelo detector de EDS.

Figura 17 - Padrão de difração de raios-X do depósito formado por spray.

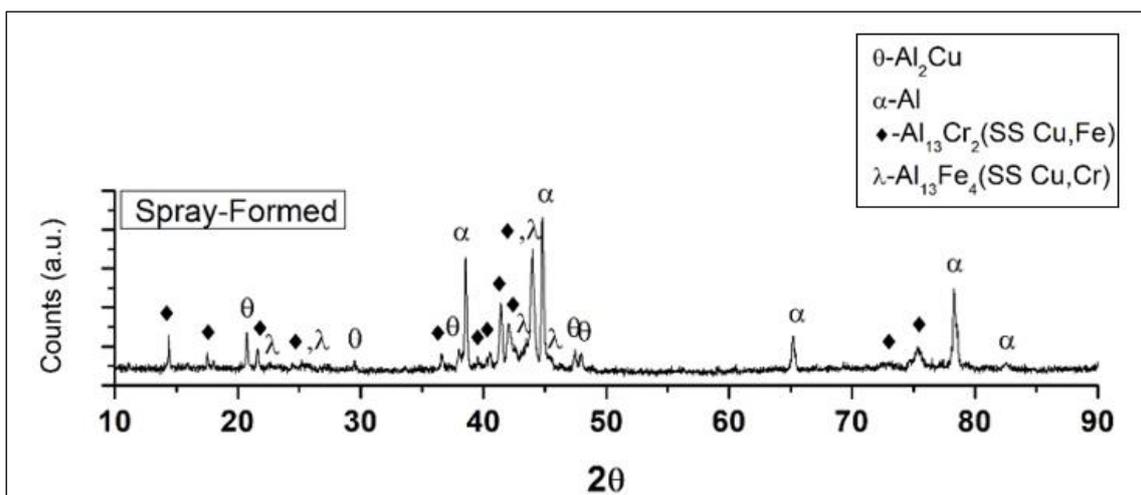


Tabela 6 - Composição química (% at.) das fases indicadas na Figura 16.

Fase	Al	Cu	Fe	Cr
α -Al	96,3	2,3	0,4	1,0
θ -Al ₂ Cu	86,1	10,0	0,9	3,0
λ -Al ₁₃ Fe ₄ (SS Cu, Cr)	79,5±0,4	6,0±1.4	9,2±0.6	5,3±0.1
Al ₁₃ Cr ₂ (SS Cu, Fe)	82.3±1.6	4.6±0.8	2.8±0.1	10.3±0.6

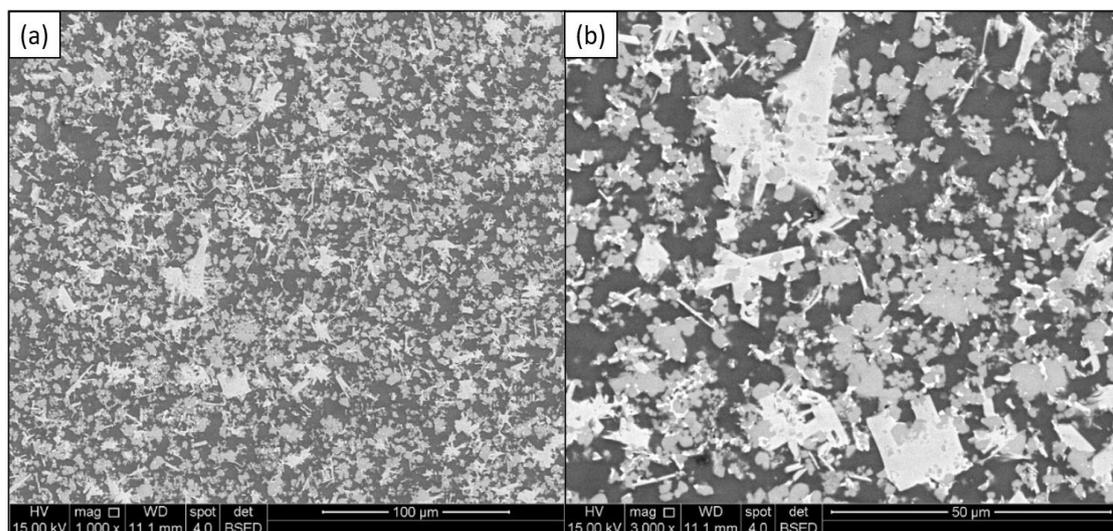
As intensidades da fase θ aparecem mais fortes no depósito e nas partículas mais espessas de overspray. Isto pode estar relacionado com taxas de resfriamento mais baixas experimentadas para essas amostras durante o

processo de solidificação. Isso permitiria que quantidades menores de Cu estivessem em solução sólida na fase α -Al.

A identificação das outras duas fases que compõem a amostra só puderam ser realizadas após análises em conjunto de MEV, MET e EDS, que serão apresentadas a seguir. Essas fases são a λ -Al₁₃Fe₄ e a Al₁₃Cr₂, ambas fases complexas monoclinas, e as informações cristalográficas usadas para identificar essas fases nos padrões de difração de raios-X e difração de elétrons foram obtidas de J. Grin, et. al. [69] e B. B. Cao, K. H. Kuo [70]. Embora as fases λ -Al₁₃Fe₄ e Al₁₃Cr₂ identificadas neste trabalho sejam baseadas em compostos binários, será mostrado que elas contêm todos os elementos da liga quaternária. Neste trabalho, elas serão referidas como λ -Al₁₃Fe₄(SS Cu, Cr) e Al₁₃Cr₂(SS Cu, Fe), onde os símbolos entre parênteses indicam os outros dois elementos que existem em sua composição química formando uma solução sólida "SS" intermetálica.

A Figura 18 apresenta a micrografia de MEV, utilizando um detector de elétrons retroespalhados, BSE, do depósito fabricado por conformação por spray. Todas as barras de escala são de 15 μ m. É observado na Figura (b) a matriz de α -Al incorporando as outras fases e observa-se partículas arredondadas, bem como aciculares.

Figura 18 - Micrografias de MEV usando detectores de elétrons retroespalhados, mostrando a microestrutura obtida para o depósito.

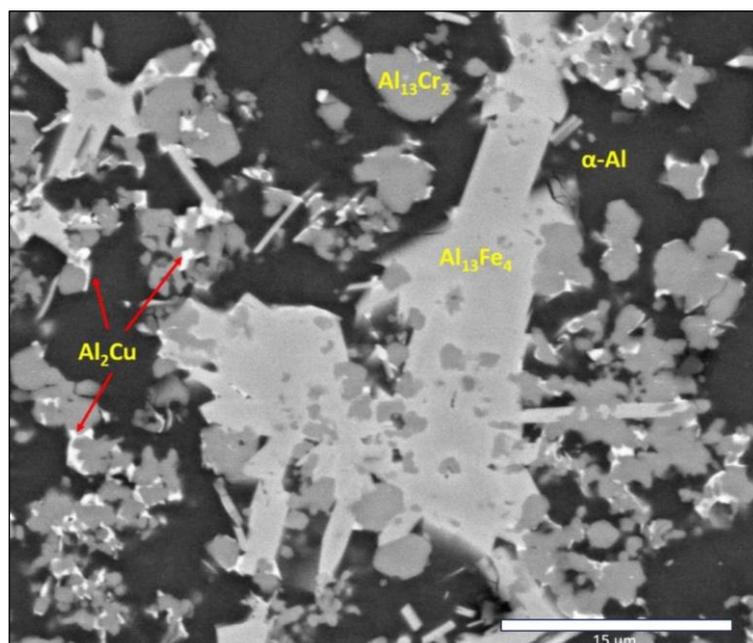


É interessante ressaltar que esta espécie de mistura de microestruturas presentes nas partículas do depósito é observada no pó de overspray (existem partículas arredondadas e aciculares incorporadas em uma matriz de α -Al nas amostras analisadas do pó de overspray, ambas serão apresentadas no capítulo seguinte). A mesma tendência foi observada em um estudo anterior [25], na formação por spray de uma liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Cr}_6$, onde as fases formadas nos pós de overspray foram subsequentemente observadas no depósito, no entanto, apresentando uma microestrutura mais grosseira do que as observadas no pó de overspray.

A Figura 19 mostra, com ampliação maior, uma micrografia BSE-MEV do depósito formado por spray, identificando suas quatro fases. A fase de contraste Z mais baixo é a matriz de α -Al e a fase de contraste Z mais alto é a θ - Al_2Cu , que está presente em pequenas quantidades, geralmente formando uma interface entre as fases quaternárias (λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4(\text{SS Cu, Cr})$ e $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2(\text{SS Cu, Fe})$) e a matriz de Al.

Para confirmar a identificação destas fases quaternárias como intermetálicos baseados em sistemas binários, conduziu-se uma análise utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), acoplada com difração de elétrons e EDS.

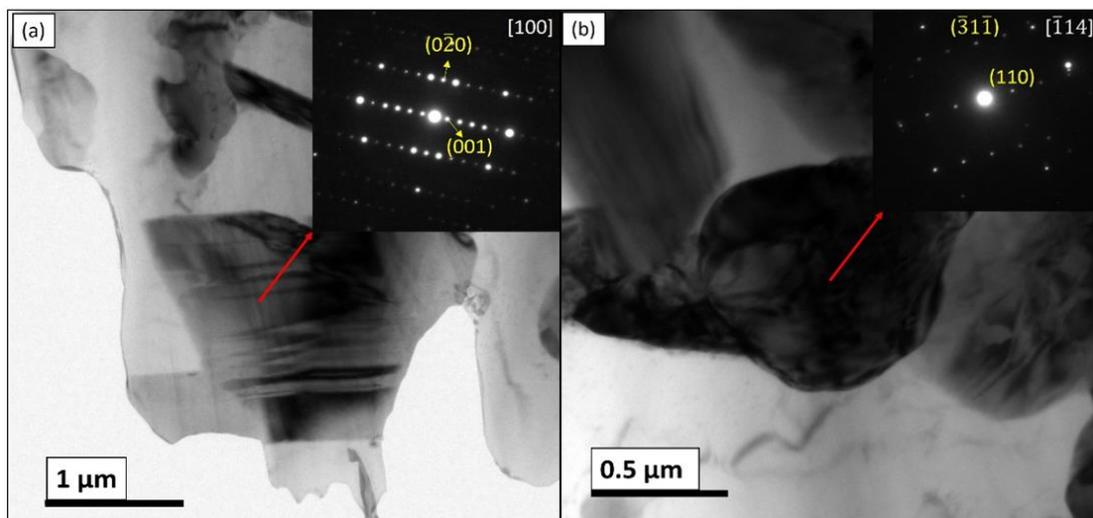
Figura 19 - MEV-BSE do depósito formado por spray com identificação das fases.



A Figura 20 mostra micrografias MET obtidas do depósito produzido por conformação por spray, exibindo dois padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas, SAED, nas inserções. A Figura 20 (a) confirma a presença da fase λ -Al₁₃Fe₄(SS Cu, Cr) com o padrão SAED correspondente obtido a partir do eixo da zona [100]. A composição química média desta fase no depósito formado por spray, medida por EDS, é apresentado na Tabela 6 junto as composições químicas obtidas para as outras fases. Os valores de EDS encontrados para a fase λ -Al₁₃Fe₄(SS Cu, Cr) está em concordância com a medida para a fase acicular no pó de overspray (com alguma variação no teor de Cu).

A Figura 20 (b) confirma a presença da fase Al₁₃Cr₂(SS Cu, Fe) com o padrão SAED correspondente obtido a partir do eixo da zona $[\bar{1}14]$. A composição química média desta fase no depósito formado por spray, medida por EDS, também encontra-se em concordância com a composição química medida para as partículas arredondadas do pó de overspray.

Figura 20 - (a) Micrografia de Campo Brilhante de MET (Microscopia de Transmissão Eletrônica) do depósito formado por pulverização mostrando a fase λ -Al₁₃Fe₄(SS Cu, Cr) com o padrão SAED (Difração de Elétrons em Área Seleccionada) correspondente no inserido, tirado do eixo da zona [100]. (b) A fase Al₁₃Cr₂(SS Cu, Fe) com o padrão SAED correspondente no inserido, tirado do eixo da zona $[\bar{1}14]$.



Existem várias fases intermetálicas complexas, incluindo quasicristais, relatadas que podem se formar na parte rica em Al dos sistemas Al-Cu-Fe, Al-Cu-Cr e Al-Cr-Fe [38, 71, 72] e não há muitos estudos detalhados sobre a formação de fases do sistema quaternário Al-Cu-Fe-Cr [73]. Portanto, havia várias possíveis fases intermetálicas que precisavam ser consideradas para

identificar essas duas fases quaternárias nesta liga. A maioria dessas fases exibe estruturas complexas [38, 71, 72], o que resulta em padrões de difração de raios-X com vários picos de difração. Isso leva a sobreposição entre possíveis fases, de modo que a indexação apropriada do padrão de difração de raios-X sozinho (Figura 16) é difícil e precisa ser confirmada com SAED e MET, como foi feito no presente trabalho.

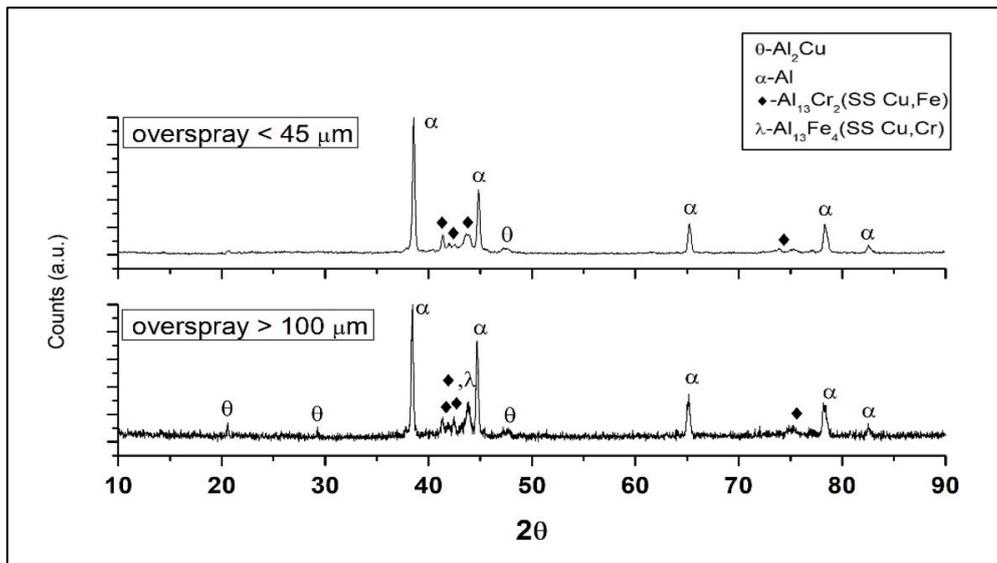
Quasicristais não foram identificados na liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ formada por conformação por spray, ao contrário da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_4\text{Cr}_6$ produzida em um estudo anterior [25], onde a fase decagonal era a fase de reforço incorporada em uma matriz de $\alpha\text{-Al}$. No presente estudo, a composição mais rica em Al levou à formação de duas fases intermetálicas quaternárias, incorporadas na matriz de Al. A fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2(\text{SS Cu, Fe})$ apresentou uma morfologia arredondada e parece mais refinada do que as partículas de $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4(\text{SS Cu, Cr})$, que apresentaram uma morfologia de grão facetada. A microestrutura final reforça a natureza complexa da formação de fases na parte rica em Al do sistema Al-Cu-Fe-Cr, o que requereu análises adicionais de SAED e MET.

5.1.2. Caracterização microestrutural do pó de overspray

Os resultados obtidos a partir da análise microestrutural do pó de overspray serão apresentados neste capítulo. Os pós de overspray foram peneirados e uma granulometria acima de $100\ \mu\text{m}$ e outra abaixo de $45\ \mu\text{m}$ foram escolhidas para análise. A escolha foi feita com o objetivo de mostrar microestruturas de pó finas e mais grosseiras que coexistem durante o processo de deposição por spray.

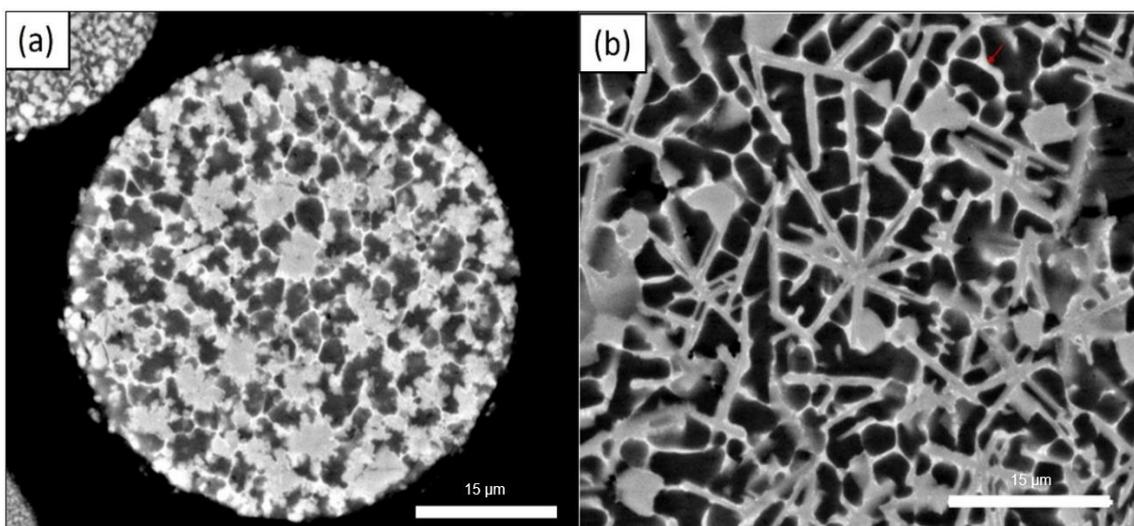
A Figura 21 exibe os padrões de difração de raio-X (DRX) das duas categorias de pó overspray analisadas. Assim como observado no padrão de difração do depósito produzido por conformação por spray, a fase matriz de $\alpha\text{-Al}$ (cúbica de face centrada, CFC) e a fase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ foram facilmente identificadas. As intensidades da fase θ aparecem mais fortes para o depósito e para as partículas de overspray de granulometria acima de $100\ \mu\text{m}$, conforme mencionado no capítulo anterior.

Figura 21 - Padrão de difração de raios-X preparada do pó de overspray.



A Figura 22 apresenta micrografias de MEV usando um detector de elétrons retroespalhados, BSE, das partículas de overspray. A Figura 22 (a) para uma partícula na faixa menor que 45 μm e a Figura 22 (b) de uma partícula na faixa maior que 100 μm . Todas as barras de escala são de 15 μm . É possível observar que o pó overspray mais fino é constituído por uma matriz de $\alpha\text{-Al}$ com partículas arredondadas finamente dispersas interconectadas por uma fase de Z-contraste mais alto (o $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, detectado por DRX).

Figura 22 - Micrografias BSE-MEV: (a) Partícula de overspray na faixa de tamanho menor que 45 μm , (b) Partícula de overspray na faixa de tamanho maior que 100 μm .



Para o pó overspray maior que 100 μm , as partículas arredondadas também estavam presentes com a matriz de $\alpha\text{-Al}$. No entanto, neste caso, uma fase acicular também está presente. A fase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ também interconecta as fases dispersas nesta partícula. A composição química média (% at.) medida por EDS na fase acicular foi $\text{Al}_{82,0\pm 0,2}\text{Cu}_{3,6\pm 0,5}\text{Fe}_{8,5\pm 1,3}\text{Cr}_{5,9\pm 0,7}$. A composição química média das partículas arredondadas foi $\text{Al}_{80,8\pm 0,3}\text{Cu}_{2,7\pm 0,4}\text{Fe}_{3,5\pm 0,3}\text{Cr}_{12,8\pm 0,3}$. Ambas as fases apresentaram teores de Cu semelhantes (entre 2 e 3 % at.) mas diferem significativamente em Cr e Fe.

A fase acicular é enriquecida em Fe enquanto a fase arredondada em Cr. Acredita-se que essas fases sejam os equivalentes quaternários dos binários $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ e $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, respectivamente. Foi possível confirmar essas fases no depósito formado conformação por spray, por análise de difração de elétrons. No entanto, não foi possível realizar tal análise no material em pó.

O processo de solidificação na formação por conformação por spray é um fenômeno complexo e a compreensão da formação microestrutural neste processo é um tema aberto na área de atomização e deposição. Este tópico propõe um modelo de solidificação baseado a partir de estudos de processos e fabricação de ligas de composição química semelhantes a liga produzida neste estudo [2, 25, 49]. De acordo com estudos recentes, o processo de conformação por spray não envolve altas taxas de resfriamento, diferentemente do processo de atomização a gás. Durante a atomização a gás no processo de pulverização, as gotículas formadas são expostas a taxas elevadas de resfriamento, porém, na etapa subsequente de deposição, as gotículas menores (que solidificaram sob condição de solidificação rápida) são rapidamente equilibradas termicamente com as gotículas maiores, que ainda estão líquidas ou parcialmente líquidas, gerando assim um reaquecimento das partículas que haviam se solidificado. Assim, somente a primeira camada depositada experimentará um resfriamento térmico com taxas elevadas, enquanto as camadas subsequentes sofrem um resfriamento lento, devido à necessidade de alcançar o equilíbrio térmico.

De acordo com Grand et. al. [49], a temperatura de equilíbrio na zona de deposição deve ser superior à temperatura de solidificação e essa temperatura

se mantém constante ao longo do processo de deposição. Como resultado, uma parte da fração sólida das gotículas é refundida nessa região para alcançar a fração líquida de equilíbrio na zona de deposição. Caso a fração líquida no decorrer do processo for baixa, têm-se uma microestrutura de porosidade muito alta, devido à falta de fração líquida para preencher os interstícios entre as partículas sólidas na zona de deposição, o que foi observado no lingote produzida no presente estudo.

Em estudo publicado, Wolf [40] descreve que na liga fabricada pelo processo de conformação por spray, cujo a composição química é $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ (%at.), houve a formação da fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, tendo esta fase sido formada a partir da reação peritética, na qual a fase quasicristalina se transforma nas fases $\beta\text{-AlFe(Cu)}$, $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ e líquida, em temperatura acima de 860 °C. Na sequência de solidificação desta liga, em taxas de resfriamento moderadas ($10^1 - 10^2$ °C/s) observa-se a formação da fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, onde na sequência têm-se a formação da fase quasicristalina. Já na presença de elevadas taxas de resfriamento (10^6 °C/s), a fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ pode ser parcialmente ou totalmente suprimida, tendo a fase quasicristalina se formando diretamente do líquido. A partir destas observações, pode se atribuir a formação da fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ observada no material produzido no presente estudo a uma taxa de resfriamento moderada obtida no processo de conformação por spray.

Ainda em estudo publicado por Wolf et al. [25], os autores estudaram uma liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (% atômica), também fabricada por conformação por spray. Os autores mostraram que a microestrutura resultante dessa solidificação consistia em uma matriz de Al-CFC com quasicristais de estrutura decagonal, dispersos por ela. Adicionalmente, os autores observaram a presença das fases Al_2Cu e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Os autores mostraram ainda que, a fase quasicristalina decagonal não foi formada em uma amostra da mesma liga, porém, solidificada convencionalmente. Foi mostrado que as altas taxas de resfriamento impostas nas gotículas (durante seu deslocamento entre o bocal de atomização e o substrato), foram suficientes para nuclear a fase quasicristalina nessa primeira etapa do processamento. A fase quasicristalina então agiu como agente nucleante para continuar o crescimento dessa fase e permitir a formação de uma

maior fração de partículas quasicristalinas durante a solidificação do depósito sendo formado.

No presente trabalho entretanto, não houve a formação de quasicristais durante a fabricação do depósito, indicando que essa composição mais rica em Al, não é apropriada para formação de quasicristais. Entretanto, como será visto no próximo tópico, a microestrutura obtida levou a boas combinações de resistência mecânica e tribológica, mostrando potencial para ser usada como revestimentos de proteção.

5.2. Caracterização Mecânica e Tribológica

5.2.1. Ensaio de Compressão

Os testes de compressão foram realizados em três amostras extraídas da liga produzida por conformação por spray $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$, sendo denominadas de 'Amostra 1', 'Amostra 2' e 'Amostra 3'. Abaixo são apresentadas as curvas de Tensão x Deformação de Engenharia das 3 amostras testadas.

Gráfico 1 - Curva Tensão X Deformação: Amostra 1.

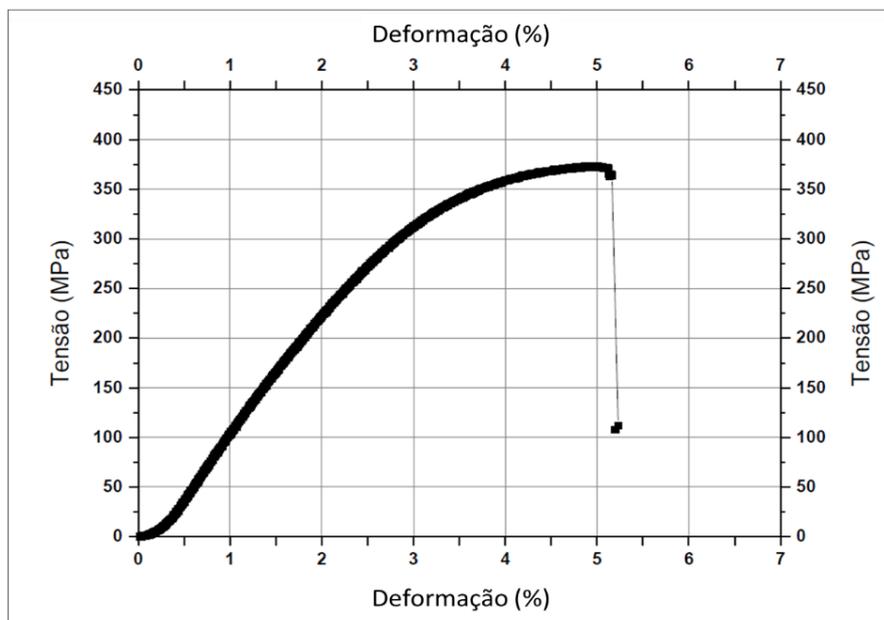
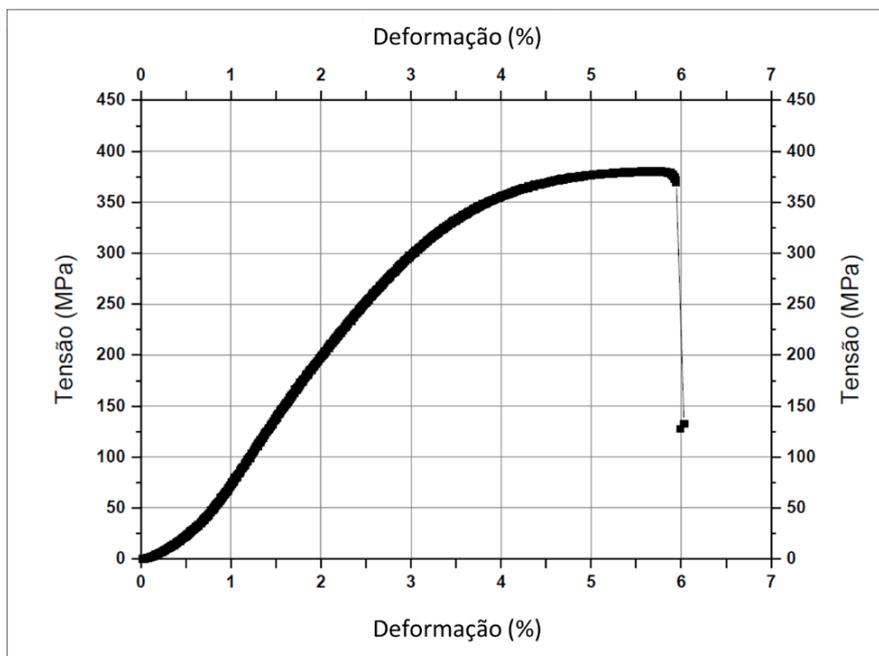
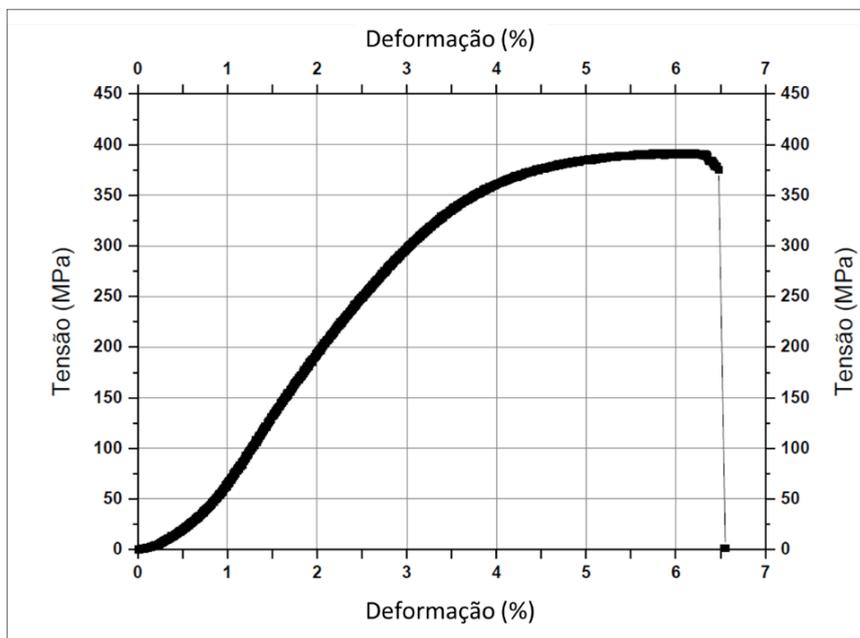


Gráfico 2 - Curva Tensão X Deformação: Amostra 2.**Gráfico 3 - Curva Tensão X Deformação: Amostra 3.**

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos no ensaio, bem como a média e desvio padrão para as três amostras. As propriedades mecânicas estão dentro da faixa encontrada para testes de compressão de estudos anteriores de compósitos de matriz de Al reforçada com quasicristais e intermetálicos em escala micrométrica dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr, que são principalmente fabricados por metalurgia do pó [29, 30, 74 - 81].

Tabela 7 – Resultados do Ensaio de Compressão.

Amostra	Dimensões (L x D, mm)	Limite de Escoamento (Mpa)	Limite de Resistência (MPa)	Deformação (%)
Amostra 1	20,03 x 10,06	250	373	5,23
Amostra 2	19,98 x 10,14	276	381	6,03
Amostra 3	19,80 x 10,06	280	392	6,55
Média		269	382	5,94
Desvio Padrão		16	10	0,66

Ali et. al. [29, 30] estudaram compósitos de matriz de Al reforçada com partículas de Al-Cu-Fe, fabricados por prensagem a quente uniaxial seguida de extrusão a quente. As partículas de Al-Cu-Fe eram compostas de quasicristais icosaedrais e foram adicionadas a pós de Al em diferentes frações volumétricas, variando de 20 a 60 %. Dependendo da temperatura do processo de sinterização, a fase de quasicristal reage com a matriz de Al e forma o intermetálico ω -Al₇Cu₂Fe, que melhora as propriedades compressivas. A resistência à tração na compressão estava na faixa de 405 MPa para um compósito reforçado com 60% de quasicristais icosaedrais com uma deformação total de cerca de 5% [30]. Para um compósito reforçado com 40% de quasicristais icosaedrais, a resistência à tração na compressão estava na faixa de 200 MPa com deformação total de cerca de 20%. A resistência à tração de 40% do compósito de Al-Cu-Fe foi melhorada para até 400 MPa quando os quasicristais se transformaram em ω -Al₇Cu₂Fe (aplicando-se temperaturas de extrusão mais elevadas) [29].

Bonneville et. al. [77] também fabricaram compósitos de matriz de Al reforçada com partículas de Al-Cu-Fe por prensagem isostática a quente de uma mistura de 40% (em volume) de partículas de Al-Cu-Fe. Os compósitos mostraram uma resistência à tração compressiva de 200 MPa para a microestrutura consistindo de fases icosaedrais reforçando a matriz de Al.

Lityńska-Dobrzyńska et. al. [6] obtiveram compósitos de matriz de alumínio reforçados com partículas de Al-Cu-Fe produzidos por solidificação rápida. As partículas obtidas por solidificação rápida foram pulverizadas e posteriormente misturadas com pó de alumínio. As partículas de Al-Cu-Fe foram

adicionadas em frações volumétricas de 20% e 40% e submetidas a prensagem uniaxial a quente. O compósito reforçado com 40% de partículas quasicristalinas apresentou um limite de escoamento de 268 MPa e uma resistência máxima à compressão de 397 MPa.

Lityńska-Dobrzyńska et. al., em outro estudo [82], avaliaram as propriedades de compressão de compósitos de matriz de Al reforçada com partículas de Al-Cu-Fe atomizados a gás, em diferentes proporções, variando de 20% a 60% em fração volumétrica. O compósito fabricado com 40% de fração volumétrica de quasicristal mostrou uma resistência à tração de 138 MPa e uma resistência última à compressão de 221 MPa, com deformação total de 22%. O compósito reforçado com 60% de partículas de Al-Cu-Fe alcançou um limite de escoamento de 307 MPa e uma resistência máxima à compressão de 366 MPa, com deformação total de 7%.

Li et. al. [74] estudaram as propriedades de compressão de compósitos de matriz de Al reforçada com 20% (volume) de partículas de Al-Cu-Cr-Fe usando sinterização por plasma de faísca, obtendo uma resistência à tração de 298 MPa e deformação total de 70%.

O limite de escoamento e a resistência máxima à compressão da liga $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ formada por conformação por spray neste trabalho foram próximas a 270 MPa e 380 MPa, respectivamente. A fração de fases intermetálicas neste compósito (calculada a partir da porcentagem de α -Al) está na faixa de 54%. Assim, a resistência à compressão da liga fabricada neste trabalho está dentro da faixa das obtidas nos estudos mencionados acima, fabricados por metalurgia do pó, quando se comparam frações volumétricas de intermetálicos semelhantes.

A deformação total da liga $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ formada por conformação por spray está na mesma faixa dos compósitos processados por pó com 60% de fase de reforço dos estudos discutidos acima. Este é um resultado interessante, pois, no presente trabalho, a fabricação da liga envolveu um processo de única etapa para obter tais propriedades de compressão, enquanto todos os outros estudos fizeram uso de pelo menos três técnicas de processamento diferentes para obter os compósitos.

5.2.2. Ensaio de Microdureza Vickers e Dureza Brinell

Os resultados obtidos para os ensaios de Dureza e Microdureza são apresentados nas Tabelas 8 e 9. Para o ensaio de dureza Brinell foram realizadas 3 medições em amostra retirada da liga produzida e microdureza Vickers foram realizadas 10 medições ao longo da espessura da amostra retirada da liga produzida.

Tabela 8 - Dureza Brinell.

Medida	Dureza Brinell
1	121
2	120
3	129
Média	123
Desvio padrão	5

Tabela 9 - Microdureza Vickers.

Medida	Dureza Vickers
1	160
2	130
3	160
4	151
5	147
6	152
7	164
8	172
9	157
10	175
Média	157
Desvio padrão	13

Os valores de microdureza encontrados ficaram abaixo dos valores obtidos na liga desenvolvida pelo autor L. P. Mendonça [2], tendo o mesmo encontrado valores de 225 ± 16 HV em sua liga desenvolvida. No seu estudo, W. Wolf [40] registrou níveis mais elevados de dureza em ligas quasicristalinas produzidas, especificamente na composição química $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$ (nos

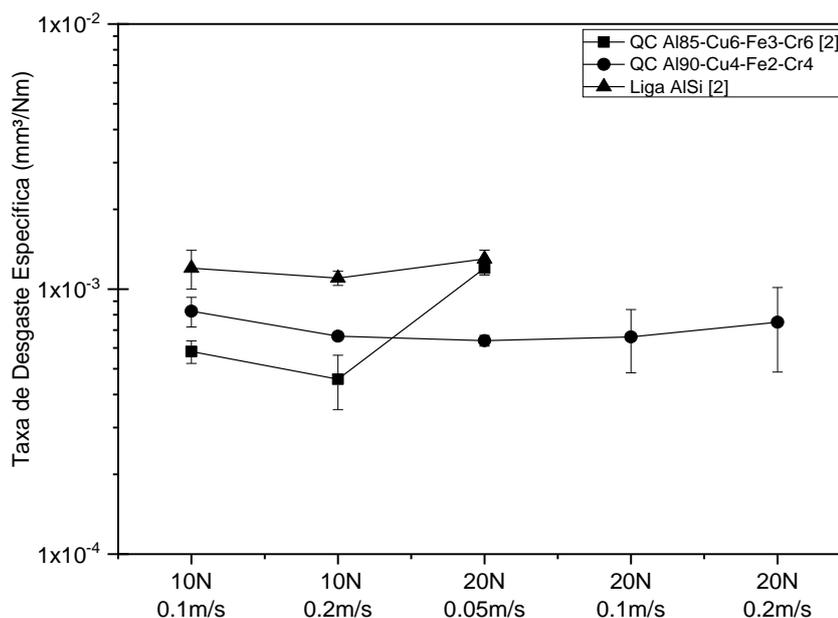
estados “as-cast” e após tratamento térmico a 600 e 700 °C), obtendo valores de HV = 751 ± 20 , 748 ± 30 e 764 ± 70 , respectivamente. Além disso, uma amostra diferente, composta por uma proporção mais significativa de Al-CFC ($\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$), exibiu uma dureza HV = 261 ± 15 , também superior à encontrada na presente liga fabricada.

A liga produzida por conformação por spray e analisada no presente estudo, apresentou valores de HV = 156 ± 13 e de dureza Brinell = 123 ± 5 . Os valores encontrados estão abaixo dos valores encontrados em ligas quasicristalinas produzidas em outros trabalhos, como por exemplo os referenciados acima. Porém, a liga produzida neste trabalho possui uma fração significativa da fase Al-CFC o que justifica sua menor dureza.

5.2.3. Ensaio de Desgaste

O gráfico 4 apresenta as taxas específicas de desgaste da liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ formada por conformação por spray nas diferentes configurações do teste de desgaste pino sobre disco, após 1000 m de distância de deslizamento. O gráfico também exhibe, para comparação, os resultados de um compósito quasicristalino $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$, também fabricado por conformação por spray e uma liga Al-Si A380, relatada na referência [2], para as três primeiras condições de deslizamento estudadas neste trabalho.

Observa-se que a amostra obtida por conformação por spray caracterizada no presente estudo apresenta taxas intermediárias de desgaste em comparação com o compósito quasicristalino $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ e a liga comercial de Al-Si, quando submetida a cargas normais de 10 N. No entanto, ao aumentar a carga de teste para 20 N (com velocidade de deslizamento de $0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), a liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ demonstra um desempenho de desgaste superior em comparação com as outras duas ligas.

Gráfico 4 - Taxas de desgaste específicas médias.

Para investigar o comportamento da liga $Al_{90}Cu_4Fe_2Cr_4$ em condições mais severas, foram adotadas velocidades de deslizamento mais elevadas, sob a mesma carga normal de 20 N, sendo conduzidos mais dois testes com velocidades de deslizamento de 0,1 e 0,2 $m.s^{-1}$. Os resultados indicam que as amostras mantiveram taxas de desgaste aproximadamente constantes, dentro da mesma faixa observada nas três configurações de teste anteriores.

Este é um resultado importante, pois mostra que o aumento do teor de Al levou a liga formada por conformação por spray a ser mais flexível para condições de deslizamento mecânico mais exigentes, o que é uma consequência de uma maior fração de fase α -Al em comparação com o compósito quasicristalino $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ anterior da referência [2]. No presente estudo, a amostra formada por conformação por spray mostrou taxas específicas de desgaste em torno de 6 a 7 $\times 10^{-4} mm^3 / N.m$, mesmo quando sujeitas a uma carga normal de 20 N.

Em estudos realizados por Wolf et. al. [20], foram obtidas taxas de desgaste para revestimentos do tipo Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr, sob carga de 10 N a velocidades de 0,1 m/s e 0,2 m/s. O revestimento Al-Cu-Fe apresentou melhor desempenho comparado ao compósito fabricado no presente estudo, de acordo com os autores, a combinação da fase quasicristalina, cúbica ζ -AlCu(Fe) e

monoclínica λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, presente no compósito Al-Cu-Fe, favorece o aumento de resistência ao desgaste, quando comparado a uma liga apenas com fase quasicristalina. Já o revestimento Al-Cu-Fe-Cr apresentou um pior desempenho quando comparado ao compósito desenvolvido no presente estudo. Este revestimento apresentava uma microestrutura composta majoritariamente de uma fase quasicristalina decagonal, com a presença de uma fase cúbica rica em Al e Cu.

Considerando que a maioria dos estudos anteriores envolvendo o desgaste de quasicristais e intermetálicos complexos à base de Al avaliaram o desempenho das ligas na faixa específica de cargas normais baixas (2 - 5 N) [14, 18, 21 - 23], as descobertas deste estudo, juntamente com as do [2, 25], estabelecem um novo referencial para avaliar o comportamento de desgaste de compósitos de matriz de Al reforçados com quasicristais de tamanho micrométrico e fases intermetálicas complexas.

Outro aspecto relevante a ser destacado é que, apesar da ausência de quasicristais na microestrutura obtida neste estudo, os intermetálicos cristalinos que reforçavam a matriz de alumínio proporcionaram um impacto significativo no aumento da resistência ao desgaste por deslizamento.

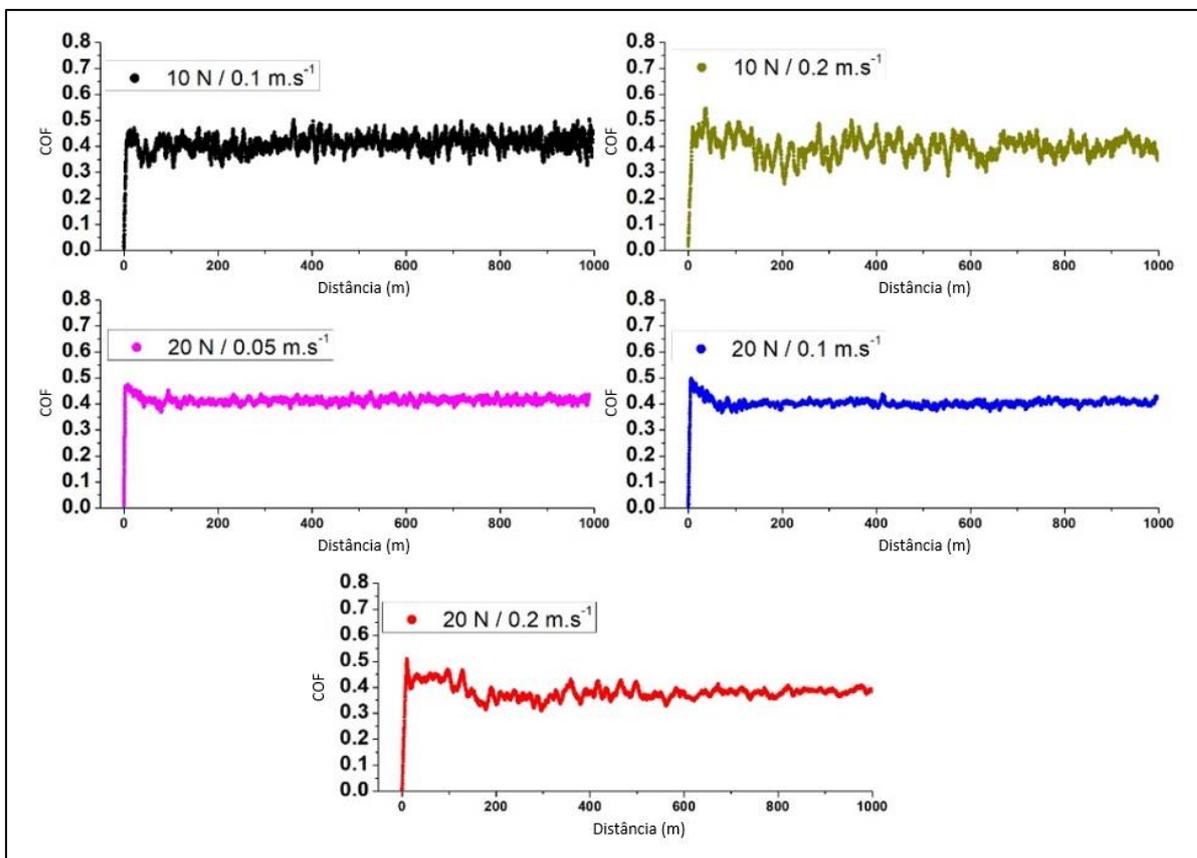
Adicionalmente, conforme ilustrado na Figura 23, o coeficiente de atrito (COF) dos sistemas de deslizamento avaliados, permaneceu de forma consistente dentro da faixa de 0,4 (após a distância de adaptação). Surpreendentemente, esse valor é inferior aos observados para o compósito quasicristalino $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ e para a liga comercial Al-Si A380 [2]. É importante ressaltar que os testes realizados neste estudo e na referência [2] foram conduzidos utilizando o mesmo equipamento, empregando o mesmo tipo de corpos de contrapressão e sob condições atmosféricas idênticas, possibilitando, assim, a comparação direta dos valores de COF.

Os valores de COF da amostra produzida neste estudo estão abaixo dos valores das amostras contendo quasicristais do sistema Al-Cu-Fe submetidas a testes de desgaste pino-sobre-disco, que obtiveram valores de cerca de 0,1. Em comparação com as ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr, a amostra atual apresentou melhores resultados, com valores na faixa de 0,4, enquanto as

amostras quasicristalinas deste sistema variaram entre 0,5 e 0,6. Além disso, ao comparar os valores de COF com os obtidos em outras ligas metálicas, como o aço inoxidável AISI 444 e AISi, o compósito desenvolvido neste estudo também apresenta um desempenho mais satisfatório, com valores variando entre 0,5 e 0,9 [20, 2].

Portanto, a microestrutura obtida neste trabalho resultou em valores reduzidos de COF quando comparado a outras ligas metálicas cristalinas e quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr e resultados inferiores quando comparada a ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr. Essa observação está em linha com outros estudos que abordam sistemas complexos de alumínio nos quais fases intermetálicas complexas surgiram em vez de quasicristais, resultando em materiais altamente resistentes ao desgaste com baixos valores de coeficiente de atrito (COF) em condições de teste de deslizamento a seco [83, 84].

Figura 23 - Coeficiente de Atrito (COF) dos sistemas tribológicos estudados. As maiores oscilações encontradas nas curvas de COF para 10 N / 0,2 m.s⁻¹ e 20 N / 0,2 m.s⁻¹ são devido à vibração mecânica do equipamento em velocidades de teste mais altas, as quais são capturadas pela carga celular que adquire a força tangencial.



As Figuras 24 e 25 exibem as micrografias realizadas no MEV que retratam as topografias das superfícies desgastadas das amostras do compósito fabricado por conformação por spray, sujeitas a cargas de 10 N e 20 N, com ampliação de 100 vezes. As imagens na parte superior foram adquiridas por meio do modo de elétrons retroespalhados (BSE), possibilitando a avaliação das variações na composição química. Na linha secundária, empregou-se o sinal de elétrons secundários (SE) para a análise do relevo da superfície.

De acordo com as Figuras, as amostras possuem o mesmo aspecto morfológico após os testes de desgaste por deslizamento a seco. Isto era esperado, já que as taxas de desgaste e as curvas de COF foram muito semelhantes para todas as condições. É observado nas imagens de MEV realizadas por sinal de BSE, que todas as superfícies de desgaste apresentam regiões de menores e maiores contrastes. Isto pode ser explicado considerando os processos tribológicos e as interações entre os materiais em contato durante o ensaio.

As imperfeições microestruturais resultantes do processo de fabricação de conformação por spray, como os poros e trincas térmicas, contribuem para o aumento da formação de trincas durante o teste de desgaste. Os poros formados durante o processo de fabricação foram visualizados nas fotomicrografias das superfícies de desgaste das Figuras 24 e 25 (algumas destas regiões foram destacadas pelos círculos vermelhos). Como a microestrutura da liga é composta por uma matriz de Al e três fases intermetálicas frágeis que estão interconectadas entre si (ver Figura 18), elas são propensas ao desgaste por delaminação [85].

Figura 24 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 10 N e 0,1 m/s (a, c), 10 N e 0,2 m/s (b, d). Magnificação 100 X.

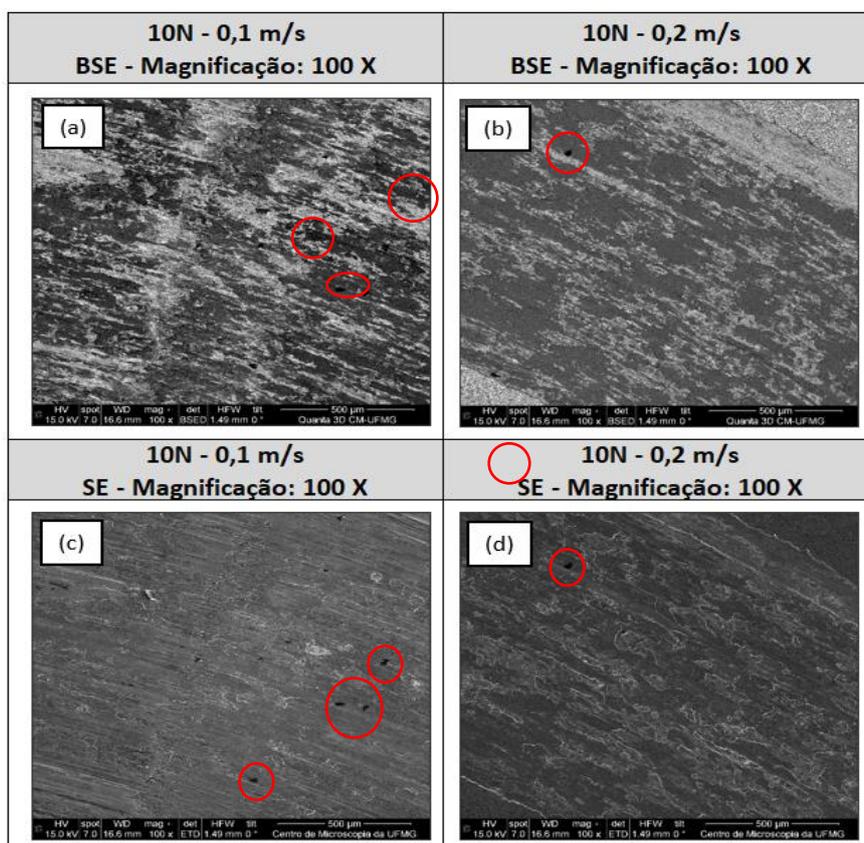
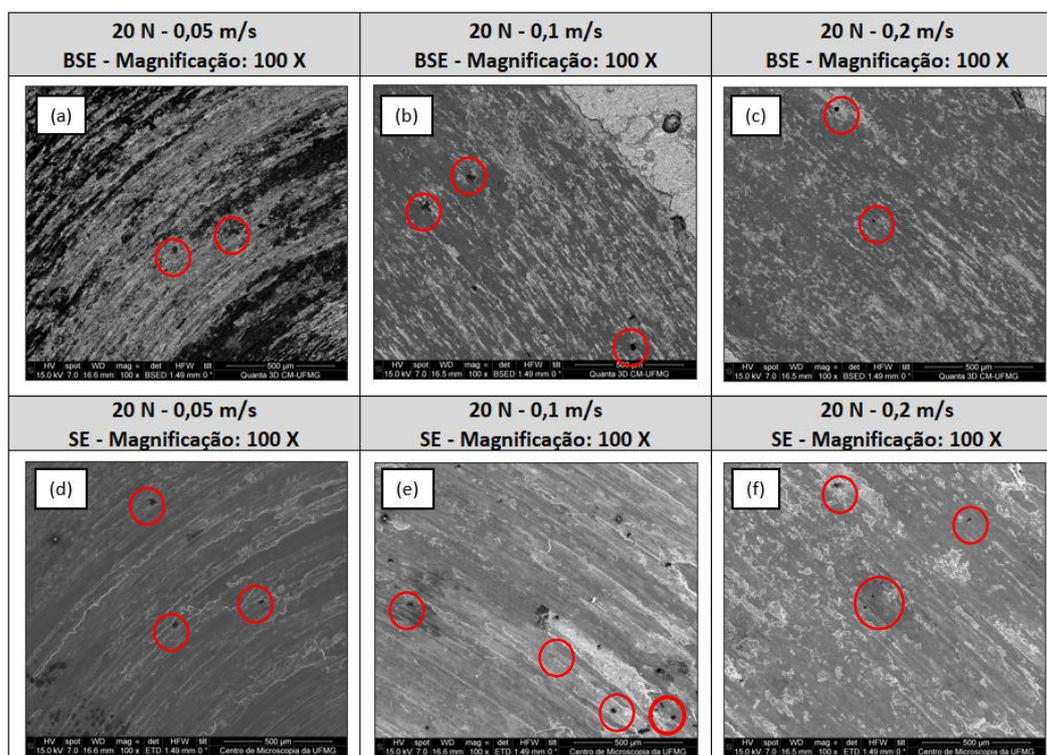


Figura 25 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 20 N e 0,05 m/s (a, d), 20 N e 0,1 m/s (b, e) e 20 N e 0,2 m/s (c, f). Magnificação 100 X.



É possível observar nas imagens de SE alguns vazios que possivelmente estavam anteriormente preenchidos com as partículas de reforço intermetálicas. Estas regiões também puderam ser visualizadas nas fotomicrografias de maior magnificação, das regiões analisadas nas Figuras 24 e 25 e são apresentadas nas Figuras 26 e 27 (região destacadas por círculo amarelo).

Também é destacado nas Figuras 26 e 27 por meio de setas vermelhas, regiões onde foram observados o surgimento de trincas na superfície da amostra. As forças envolvidas em um contato superficial como o do teste de pino sobre disco, são a carga normal do contato e as forças tangenciais devido ao atrito. A pressão experimentada pelos materiais no contato esfera/amostra atinge seu máximo a uma pequena distância abaixo da superfície (dentro de uma faixa de micrômetros), assim como o máximo de tensão de cisalhamento [86].

Portanto, na subsuperfície do compósito produzido por conformação por spray, que está submetida às pressões e tensões de cisalhamento mais altas, trincas irão nucleadas e iniciar o mecanismo de desgaste. Como existem fases quebradiças distribuídas pela matriz de Al, quando os estresses mecânicos se tornam intensos o suficiente, a trinca na subsuperfície começará nessas fases (e em suas interfaces) e então se estenderá até a superfície. Quando existem trincas suficientes se estendendo perto da superfície, um detrito de partícula (ou mais de um, já que estão interconectados) é formado e removido da superfície, levando ao desgaste. Microestruturas exibindo interfaces quebradiças são propensas a esse tipo de mecanismo de desgaste, chamado desgaste por delaminação [83, 85]. O movimento cíclico do ensaio de desgaste acelera esse processo [87].

Figura 26 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 10 N e 0,1 m/s (a, c), 10 N e 0,2 m/s (b, d). Magnificação 1.000 X.

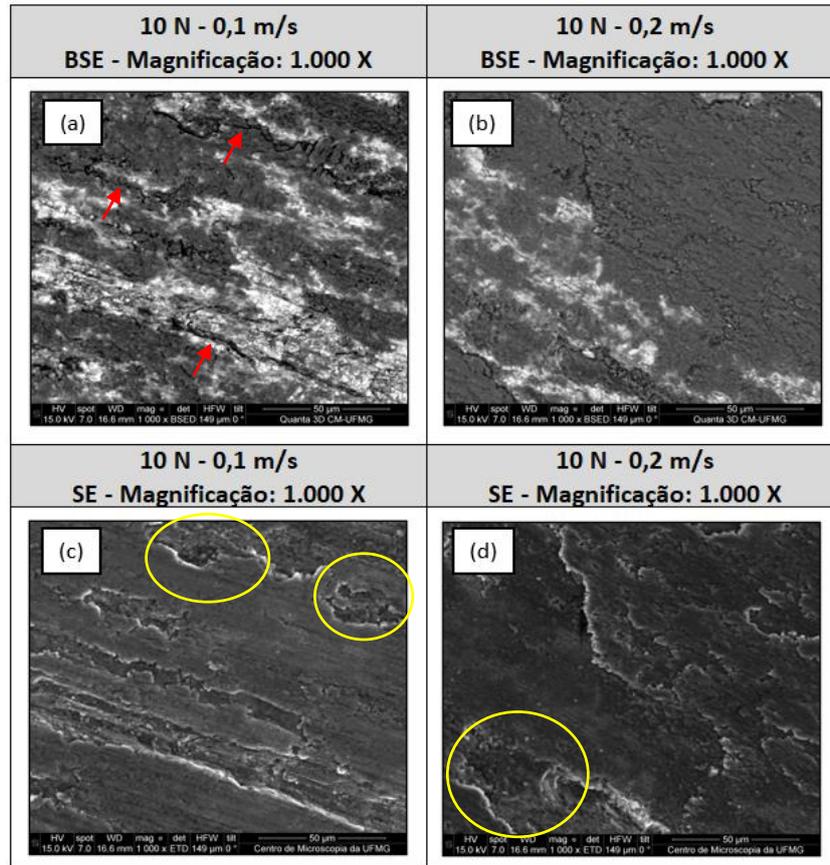
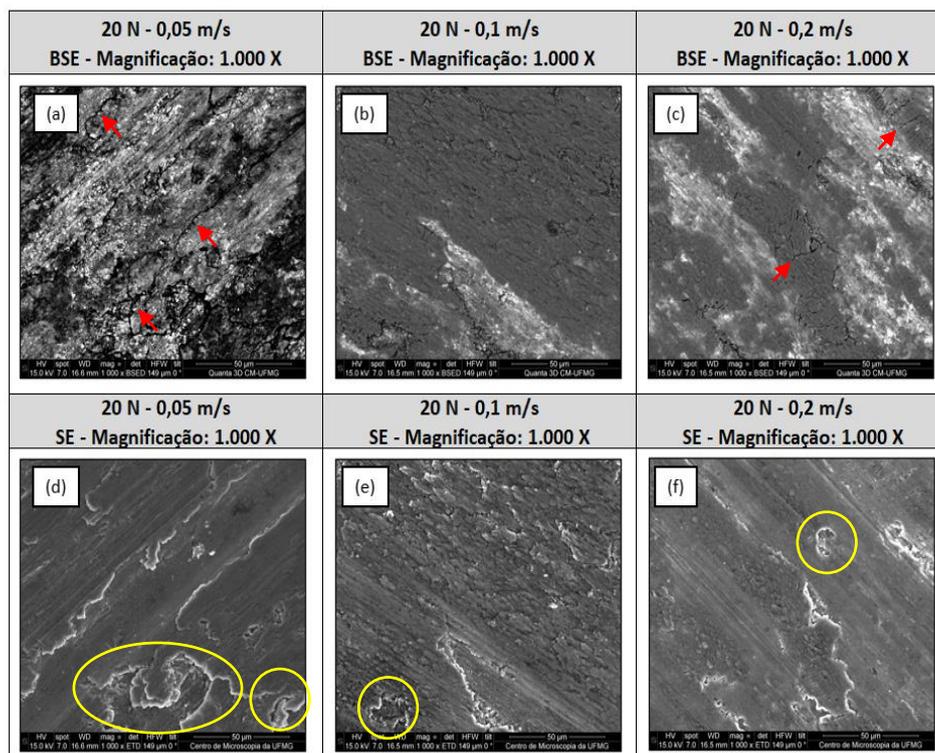
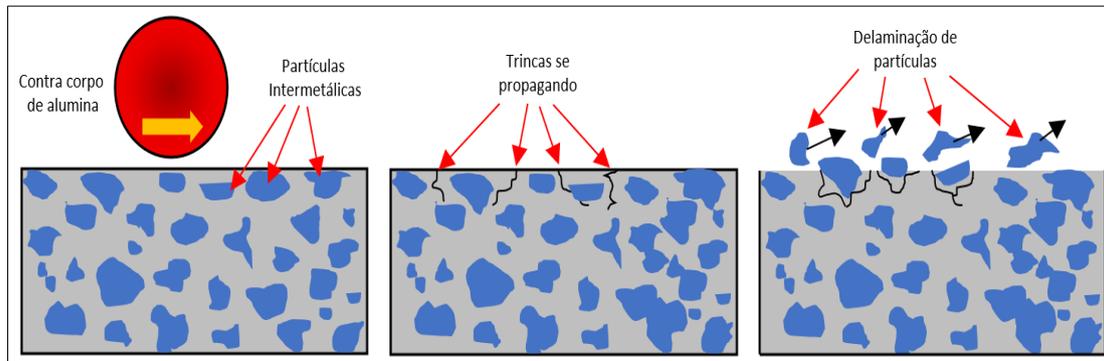


Figura 27 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste, a partir dos parâmetros de ensaio: 20 N e 0,05 m/s (a, d), 20 N e 0,1 m/s (b, e) e 20 N e 0,2 m/s (c, f). Magnificação 1000 X.



A representação desse fenômeno de delaminação durante um ensaio de desgaste por deslizamento é ilustrada na Figura 28.

Figura 28 – Processo de delaminação de partículas durante o desgaste.



O mapeamento EDS mostra que existem áreas da superfície que foram altamente oxidadas (Figuras 29 e 30), enquanto outras áreas mostram um sinal mais intenso das energias de Al, Cu, Fe e Cr, representando material metálico exposto à superfície. Isso indica que, em tais regiões, as partículas delaminadas foram removidas da superfície nos últimos momentos do teste, antes de se oxidarem novamente como as regiões com maior teor de oxigênio.

Figura 29 - Mapeamentos elementares EDS para amostra testada sob 10 N e 0,1 m.s⁻¹. Mapeamento para (a) oxigênio, (b) alumínio e (c) O, Al, Fe, Cr e Cu.

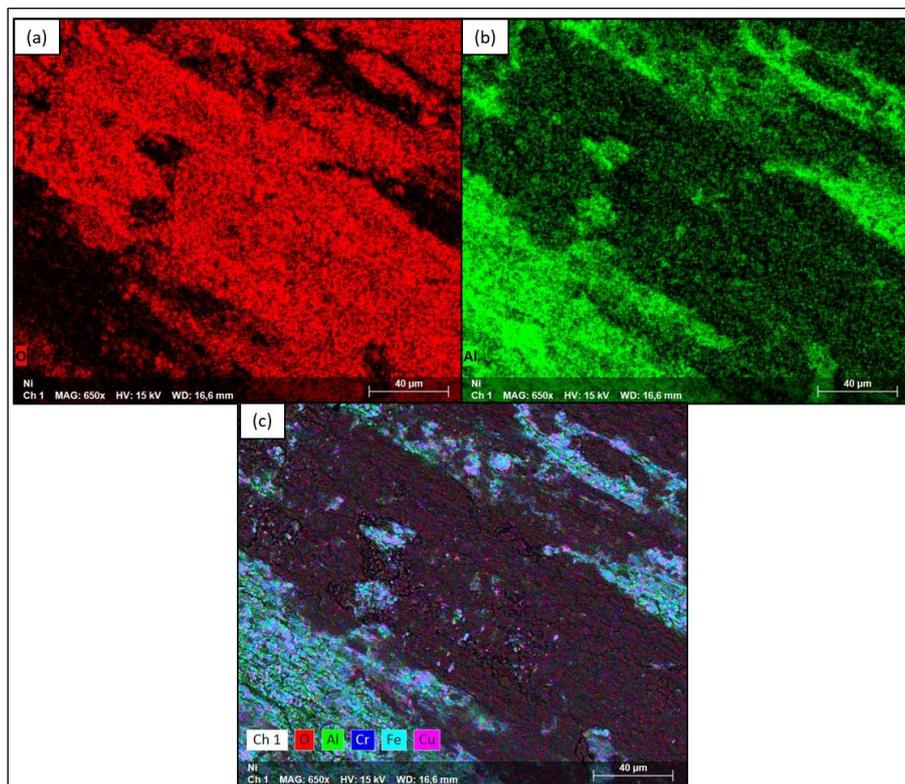
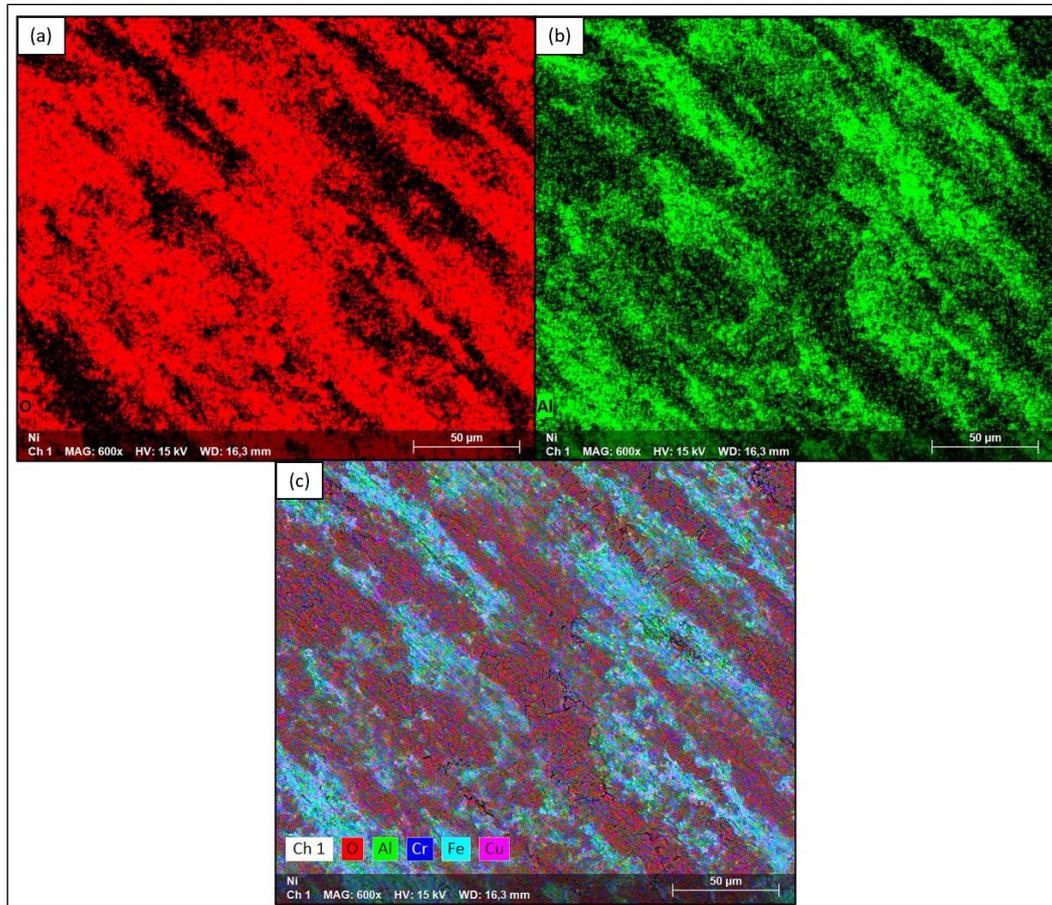


Figura 30 - Mapeamentos elementares EDS para amostra testada sob 20 N e 0,2 m.s⁻¹. Mapeamento de EDS para oxigênio e alumínio, respectivamente (a) e (b). Mapeamento elementar EDS para O, Al, Fe, Cr e Cu (c).



O mesmo mecanismo de desgaste, com superfícies desgastadas semelhantes, foi observado no compósito quasicristalino formado por pulverização $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$, de um estudo anterior [2, 25]. No entanto, o maior teor de fase α -Al da liga no presente estudo (calculado por fração de área em micrografias BSE-MEV para ser 45 ± 2 %) reduziu a frequência de remoção de partículas intermetálicas em cargas mais altas, devido à maior ductilidade global do compósito.

Além disso, os valores de COF observados para este sistema tribológico foram menores do que os do compósito quasicristalino formado por conformação por spray $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$. As forças de atrito também são importantes no desgaste por delaminação [85], uma vez que quanto maior a força de atrito, maior a tensão de cisalhamento subsuperficial experimentada pelas partículas

e, portanto, os valores mais baixos de COF também contribuíram para a redução das taxas de desgaste.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, uma liga $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ produzida por conformação por spray, resultando em uma microestrutura composta por uma matriz α -Al reforçada com duas fases intermetálicas complexas, λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4(\text{SS Cu,Cr})$ e $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2(\text{SS Cu,Fe})$, que são estruturas intermetálicas binárias com certa solubilidade dos outros dois elementos presentes na liga. A fase θ - Al_2Cu também estava presente em pequenas quantidades.

As propriedades mecânicas do compósito foram avaliadas por testes de compressão, dureza Brinell e microdureza Vickers. Os resultados mostram que esta liga, fabricada em um processo de etapa única, exibiu propriedades mecânicas dentro da mesma faixa encontrada em estudos anteriores sobre matrizes de Al reforçadas com quasicristais e intermetálicos de dimensões micrométricas produzidos por metalurgia do pó, os quais, nesses estudos, empregaram etapas de processamento mais complexas para obter os compósitos.

O compósito fabricado por conformação por spray exibiu uma resistência ao desgaste aprimorada quando testado sob cargas normais mais altas na configuração de ensaio de pino sobre disco, em comparação com outra liga Al-Cu-Fe-Cr produzida em um estudo anterior e com uma liga comercial Al-Si. O principal mecanismo de desgaste observado foi o desgaste por delaminação das partículas intermetálicas.

As propriedades de desgaste e mecânicas demonstradas para o material fabricado no presente estudo indicam uma perspectiva promissora para o uso do processo de conformação por spray para produzir revestimentos protetores espessos do sistema Al-Cu-Fe-Cr.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as sugestões de trabalhos futuros podem ser citados os seguintes:

- A microestrutura final encontrada no compósito produzido ressalta a complexidade da formação de fases na parte rica em Al do sistema Al-Cu-Fe-Cr. Isso evidencia a necessidade de estudos adicionais focados na estabilidade de fase e cristalografia de ligas pertencentes a estes sistemas, para sua melhor compreensão.
- A porosidade observada no lingote produzido (Figura 15) é um resultado esperado do processo de conformação por spray. A presença desse defeito compromete o desempenho das propriedades mecânicas do material. Para reduzir o tamanho dos poros ou mesmo eliminá-los, é necessário realizar estudos focados na conformação a quente de lingotes produzidos por conformação por spray, especialmente os pertencentes ao sistema Al-Cu-Fe-Cr.

8. CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA

Microstructural, mechanical and sliding wear characterization of an $\text{Al}_{90}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}_4$ spray-formed alloy, Submetido para publicação (2024).

REFERÊNCIAS

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951–1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>.
- [2] L.P.M. e Silva, G. Zepon, A.J. Santos, M.A. Câmara, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, W. Wolf, A wear-resistant Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ spray-formed quasicrystalline composite, *Materialia*. 21 (2022) 101367. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101367>.
- [3] C. Janot, The Properties and Applications of Quasicrystals, *Europhys. News*. 27 (1996) 60–64. <https://doi.org/10.1051/eprn/19962702060>.
- [4] J.M. Dubois, Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6760–6777. 58. <https://doi.org/10.1039/c2cs35110b>.
- [5] Dubois, J.M.; Belin-Ferré, E. Friction and solid-solid adhesion on complex metallic alloys. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, v. 15, (2014). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034804>.
- [6] L. Lityńska-Dobrzyńska, M. Mitka, A. Góral, K. Stan-Głowińska, J. Dutkiewicz, Microstructure and mechanical properties of aluminium matrix composites reinforced by Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} melt spun ribbon, *Mater. Charact.* 117 (2016) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.025>.
- [7] C. Dong, J.M. Dubois, Quasicrystals and crystalline phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ alloy, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 1647–1654. <https://doi.org/10.1007/BF00544677>.
- [8] X.Z. Li, C. Dong, J.M. Dubois, Structural Study of Crystalline Approximants of the Al–Cu–Fe–Cr Decagonal Quasicrystal, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 96–104. <https://doi.org/10.1107/S0021889894009714>.

- [9] X.Z. Li, L.D. Marks, J. Maciejewski, L. Fehrenbacher, J. Zabinski, J. O'Neill, Stable quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe-Cr coating materials, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 675–679.
<https://doi.org/10.1007/s11661-002-0129-y>.
- [10] M.J. Daniels, D. King, L. Fehrenbacher, J.S. Zabinski, J.C. Bilello, Physical vapor deposition route for production of Al–Cu–Fe–Cr and Al–Cu–Fe quasicrystalline and approximant coatings, *Surf. Coatings Technol.* 191 (2005) 96–101.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.117>.
- [11] E.J. Widjaja, L.D. Marks, In situ studies of magnetron sputtered Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline thin films, *Thin Solid Films.* 420–421 (2002) 295–299. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00809-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00809-X).
- [12] D.J. Sordelet, S.D. Widener, Y. Tang, M.F. Besser, Characterization of a commercially produced Al–Cu–Fe–Cr quasicrystalline coating, *Mater. Sci. Eng. A.* 294–296 (2000) 834–837. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01056-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01056-X).
- [13] E. Fleury, W.T. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, K.W. T, H.S. Ahn, S.M. Lee, Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers, *J. Alloys Compd.* 342 (2002) 321–325.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00246-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00246-3).
- [14] R.P. Matthews, C.I. Lang, D. Shechtman, Sliding wear of quasicrystalline coatings, *Tribol. Lett.* 7 (1999) 179–181.
<https://doi.org/10.1023/A:1019185707264>.
- [15] T. Moskalewicz, B. Dubiel, B. Wendler, AlCuFe(Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- α titanium alloy, *Mater. Charact.* 83 (2013) 161–169.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.06.018>.
- [16] C. Zhou, F. Cai, J. Kong, S. Gong, H. Xu, A study on the tribological properties of low-pressure plasma-sprayed Al–Cu–Fe–Cr quasicrystalline

- coating on titanium alloy, *Surf. Coatings Technol.* 187 (2004) 225–229.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.013>.
- [17] Y. Kang, C. Zhou, S. Gong, H. Xu, Electrochemical behavior of low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating, *Vacuum*. 79 (2005) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.03.002>.
- [18] D. Lu, J.P. Celis, S. Kenzari, V. Fournée, D.B. Zhou, Tribological behavior of aluminum matrix composites containing complex metallic alloys AlCuFeB or AlCuFeCr particles, *Wear*. 270 (2011) 528–534.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.007>.
- [19] E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K.J. Kurzydowski, P. Schmutz, Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1M H₂SO₄ and 1M NaOH solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1825–1837. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.061>.
- [20] W. Wolf, G.Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Wear and Corrosion Performance of Al-Cu-Fe-(Cr) Quasicrystalline Coatings Produced by HVOF, *J. Therm. Spray Technol.* 29 (2020) 1195–1207. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01053-2>.
- [21] K. Lee, J. Hsu, D. Naugle, H. Liang, Multi-phase quasicrystalline alloys for superior wear resistance, *Mater. Des.* 108 (2016) 440–447.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.113>.
- [22] K. Lee, Y. Chen, W. Dai, D. Naugle, H. Liang, Design of quasicrystal alloys with favorable tribological performance in view of microstructure and mechanical properties, *Mater. Des.* 193 (2020) 108735.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108735>.
- [23] B.A. Silva Guedes de Lima, R. Medeiros Gomes, S.J. Guedes de Lima, D. Dragoe, M.G. Barthes-Labrousse, R. Kouitat-Njiwa, J.M. Dubois, Self-lubricating, low-friction, wear-resistant Al-based quasicrystalline coatings, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 71–79.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1152563>.

- [24] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Recent developments on fabrication of Al-matrix composites reinforced with quasicrystals: From metastable to conventional processing, *J. Mater. Res.* 36 (2021) 281–297. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00083-4>.
- [25] W. Wolf, L.P. M. e Silva, G. Zepon, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Single step fabrication by spray forming of large volume Al-based composites reinforced with quasicrystals, *Scr. Mater.* 181 (2020) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.018>.
- [26] B. Yavas, C.J. Hung, M. Li, R.J. Hebert, S.P. Alpay, M. Aindow, Laser glazing of a quasicrystal-reinforced Al-Cu-Fe-Cr alloy: Implications for use in additive manufacturing, *Scr. Mater.* 226 (2023) 115249. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115249>.
- [27] B. Yavas, C.J. Hung, S.K. Nayak, M. Aindow, S.P. Alpay, Quasicrystal stability in complex aluminum alloys: Insights from first principles models on structural motifs in crystalline approximants, *Scr. Mater.* 222 (2023) 115046. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115046>.
- [28] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Fabrication of Al-matrix composite reinforced with quasicrystals using conventional metallurgical fabrication methods, *Scr. Mater.* 173 (2019) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.044>.
- [29] F. Ali, S. Scudino, M.S. Anwar, R.N. Shahid, V.C. Srivastava, V. Uhlenwinkel, M. Stoica, G. Vaughan, J. Eckert, Al-based metal matrix composites reinforced with Al–Cu–Fe quasicrystalline particles: Strengthening by interfacial reaction, *J. Alloys Compd.* 607 (2014) 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.086>.
- [30] F. Ali, S. Scudino, G. Liu, V.C. Srivastava, N.K. Mukhopadhyay, M. Samadi Khoshkhoo, K.G. Prashanth, V. Uhlenwinkel, M. Calin, J. Eckert, Modeling the strengthening effect of Al–Cu–Fe quasicrystalline particles

- in Al-based metal matrix composites, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S130–S133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.022>.
- [31] Bragg, W. H. Die reflexion von röntgenstrahlen an kristallen. *Physikalische Zeitschrift.* (1913) 472.
- [32] W. H. Bragg, *X Rays and Crystal Structure*, G. Bell and sons LTD (1915).
- [33] W. D. J. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5ª edição, New York: John Wiley & Sons, Inc. (2002).
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8ª edição, John Wiley & Sons, Inc. (2004).
- [35] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6ª edição (2010).
- [36] Q. Yves, *Physics of Materials*, CRC Press; 1ª edição (1998).
- [37] A. Menezes, *Estudo para caracterização de quasicristal (AlCuFe) visando aplicação na indústria do petróleo*, Universidade de Tiradentes (2009). <https://openrit.grupotiradentes.com/xmlui/handle/set/1120>.
- [38] E. Huttunen-Saarivirta, *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review*, *J. Alloys Compd.* 363 (2004) 154–178. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00445-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00445-6).
- [39] Silva L. P, *Caracterização Microestrutural e Tribológica de Compósito em Matriz de Alumínio reforçado com Quasicristais do Sistema Al-Cu-Fe-Cr Obtido Através de Solidificação (in situ)*, UFMG (2021). https://ppgem.eng.ufmg.br/diss_detalhes.php?aluno=3057.
- [40] W. Wolf, *Desenvolvimento de novas ligas quasicristalinas à base de alumínio*, Universidade de São Carlos (2018). <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9971>.

- [41] R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures* New York: John Wiley & Sons Ltd. (2006).
- [42] R. Penrose, The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bulletin of the Institute of Mathematics and Its Applications*, 10, 266-271 (1974).
- [43] R. Penrose, *The Emperor's New Mind - Concerning Computers, Minds, and The Laws of Physics*. Oxford: Oxford University Press (1989).
- [44] R. Mcgrath, J. Ledieu, E. J. Cox, R. D. Diehl, Quasicrystal surfaces: structure and potential as templates, *Journal of Physics Condensed Matter* (2002) 432-436. DOI 10.1088/0953-8984/14/4/201.
- [45] J.M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd. (2005).
- [46] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Recent developments on fabrication of Al-matrix composites reinforced with quasicrystals: From metastable to conventional processing, *J. Mater. Res.* 36 (2021) 281–297. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00083-4>.
- [47] B. Grushko, T. Velikanova. Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals, *Calphad* 31 (2007) 217-232. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.002>.
- [48] D.S. Shaĭtura, A.A. Enaleeva, Fabrication of quasicrystalline coatings: A review, *Crystallogr. Reports*. 52 (2007) 945–952. <https://doi.org/10.1134/S1063774507060041>.
- [49] J.M. Dubois: So useful, those quasicrystals. *Isr. J. Chem.* 51, 1168 (2011). <https://doi.org/10.1002/ijch.201100149>.
- [50] J.M. Dubois, *The applied physics of quasicrystals*, *Phys. Scr.* 1993 (1993) 17–23. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1993/T49A/002>.

- [51] U. Köster, H. Liebertz, W. Liu, Plastic deformation of quasi-crystalline and crystalline phases in AlCuFe alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* (1994) 181–182.
- [52] U. Köster, H. Liebertz, W. Liu, Plastic deformation of quasi-crystalline and crystalline phases in AlCuFe alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 181–182 (1994) 777–780. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90737-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90737-4).
- [53] A. Rudiger, U. Koster, Corrosion Behavior of Al-Cu-Fe Quasicrystals, *Material Science and Engineering*, 294-296 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01037-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01037-6).
- [54] E. Belin-Ferré, V. Demange, J.M. Dubois, Aperiodic intermetallics: The example of quasicrystals, *Crystallogr. Rev.* 10, 111–179 (2004). <https://doi.org/10.1080/08893110410001700818>.
- [55] J.M. Dubois, S.S. Kang, Y. Massiani, Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals, *J. Non. Cryst. Solids.* 153–154 (1993) 443–445. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90392-B](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90392-B).
- [56] D. J. Sordelet, J. S. Kim, and M. F. Besser, Dry sliding of polygrained quasicrystalline and crystalline Al–Cu–Fe alloys, *Quasicrystals, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 553, 459–470 (1998). <https://doi.org/10.1557/PROC-553-459>.
- [57] L. Xinmin, M. Sosa, U. Olofsson, A pin-on-disc study of the tribology characteristics of sintered versus standard steel gear materials, *Wear*, 31-40 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.032>.
- [58] J. S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong, J.M. Dubois, Scratch-induced surface microstructures on the deformed surface of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystals, *Materials Science and Engineering*, 294-296, 846-849 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01043-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01043-1).

- [59] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, M. Harmelin, About the AlCuFe icosahedral phase formation, *Mater. Sci. Eng. A.* 133, 383–387, (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90093-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90093-3).
- [60] N. Rivier, Non-stick quasicrystalline coatings, *J. Non. Cryst. Solids.* 153–154 (1993) 458–462. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90395-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90395-E).
- [61] G. Laplanche, J. Bonneville, A. Joulain, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Mechanical properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline and crystalline phases: An analogy, *Intermetallics.* 50 (2014) 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.02.004>.
- [62] N. Bonasso, P. Pigeat, Real time study of the growth of i-AlCuFe in very thin films obtained by simultaneous deposition of the components, *J. Non. Cryst. Solids.* 334–335 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.032>.
- [63] C. Zhou, F. Cai, H. Xu, S. Gong, Cyclic oxidation behavior of Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating on titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 386 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.026>.
- [64] J. Kong, C. Zhou, S. Gong, H. Xu, Low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating for Ti-based alloy oxidation protection, *Surf. Coatings Technol.* 165 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00751-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00751-X).
- [65] K. Genel, S.C. Kurnaz, M. Durman, Modeling of tribological properties of alumina fiber reinforced zinc–aluminum composites using artificial neural network, *Materials Science and Engineering*, A363, 203-210 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00623-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00623-3).
- [66] W. Wolf, F.G. Coury, M.J. Kaufman, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons, *J. Alloys Compd.* 731 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.139>.

- [67] G. Principi, et. al., Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al–Cu–Fe system, *Intermetallics*, v.13, pp. 841-847 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.01.009>.
- [68] B. Avar, M. Gogebakan, F. Yilmaz, Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Cu-Fe alloys, *Zeitschrift Fur Krist.* 223, 731-734, (2008). <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1077>.
- [69] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, eds., Refinement of the Fe₄Al₁₃ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 209 (1994) 479–487.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.6.479>.
- [70] B.B. Cao, K.H. Kuo, Crystal structure of the monoclinic η -Al₁₁Cr₂, *J. Alloys Compd.* 458 (2008) 238–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.022>.
- [71] D. Pavlyuchkov, B. Przepiorzynski, W. Kowalski, T.Y. Velikanova, B. Grushko, Al-Cr-Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al, *Calphad-Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 45 (2014) 194–203.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.007>.
- [72] B. Grushko, B. Przepiórzyński, D. Pavlyuchkov, S. Mi, E. Kowalska-Strzęciwilk, M. Surowiec, Complex intermetallics in Al–Cu–Cr system, *J. Alloys Compd.* 442 (2007) 114–116.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.154>.
- [73] W. Wolf, S.A. Kube, S. Sohn, Y. Xie, J.J. Cha, B.E. Scanley, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, J. Schroers, Formation and stability of complex metallic phases including quasicrystals explored through combinatorial methods, *Sci. Rep.* 9 (2019) 7136.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-43666-w>.
- [74] R.T. Li, Z.Y. Wang, W. Sun, H.L. Hu, K.A. Khor, Y. Wang, Z.L. Dong, Microstructure and strengthening mechanisms in the Al/Al–Cu–Cr–Fe

- composites consolidated using spark plasma sintering, *Mater. Charact.* 157 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109917>.
- [75] T. El Kabir, A. Joulain, V. Gauthier, S. Dubois, J. Bonneville, D. Bertheau, Hot isostatic pressing synthesis and mechanical properties of Al/Al-Cu-Fe composite materials, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 904–910. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0111>.
- [76] E. Fleury, S.M. Lee, G. Choi, W.T. Kim, D.H. Kim, Comparison of Al-Cu-Fe quasicrystalline particle reinforced Al composites fabricated by conventional casting and extrusion, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 963–970. <https://doi.org/10.1023/A:1004875824039>.
- [77] J. Bonneville, G. Laplanche, A. Joulain, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Al-matrix composite materials reinforced by Al-Cu-Fe particles, *J. Phys. Conf. Ser.* 240 (2010) 5–9. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012013>.
- [78] S. S. Kang, J. M. Dubois, Compression testing of quasicrystalline materials, *Filosofical Magazine A*, Vol. 66, P. 151-163, (1992). <https://doi.org/10.1080/01418619208201520>.
- [79] J. L. Lua, X. Lina, H.L. Liao, N. Kanga, W.D. Huang, C. Coddet. Compression behaviour of quasicrystal/Al composite with powder mixture driven layered microstructure prepared by selective laser melting, *Elsevier Optics and Laser Technology*, Vol. 129 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106277>.
- [80] Y. Fu, N. Kang, H. Liao, Y. Gao, C. Coddet, An investigation on selective laser melting of Al-Cu-Fe-Cr quasicrystal: From single layer to multilayers, *Intermetallics*, 51-58 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.03.012>.
- [81] B. Markoli, T. Bončina, F. Zupanič, Behaviour of a quasicrystalline strengthened Al-alloy during compression testing = Verhalten einer quasikristallinen Aluminiumlegierung im Druckversuch, *Mater. wiss.*

- Werkst. tech., Vol. 43–4 (2012) 340–344.
<https://doi.org/10.1002/mawe.201200951>.
- [82] L. Lityńska-Dobrzyńska, J. Dutkiewicz, K. Stan-Głowińska, W. Wajda, L. Dembinski, C. Langlade, C. Coddet, Characterization of aluminium matrix composites reinforced by Al-Cu-Fe quasicrystalline particles, *J. Alloys Compd.* 643 (2015) S114–S118.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.125>.
- [83] T. Ferreira, G.Y. Koga, I.L. de Oliveira, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Functionally graded aluminum reinforced with quasicrystal approximant phases – Improving the wear resistance at high temperatures, *Wear*, (2020) 462–463, 203507.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203507>.
- [84] W. Wolf, R. Schulz, S. Savoie, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy for wear and thermal barrier coating applications, *Surf. Coatings Technol.* 319 (2017) 241–248.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.066>.
- [85] I. Hutchings, P. Shipway, Sliding wear, in: I. Hutchings, P.B.T.-T. Second E. Shipway (Eds.), *Tribology*, Elsevier, (2017) 107–164.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00005-2>.
- [86] I. Hutchings, P. Shipway, Surface topography and surfaces in contact, in: *Tribology*, Elsevier, (2017) 7–35.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00002-7>.
- [87] N. Sharma, K. Biswas, S. J. Krishn, Dry sliding wear behaviour of metal toughened nanoceramics: A case study of aluminium-alumina nanocermet, Elsevier – *Wear*, (2022) 502-503.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204389>.