

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

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

PPGEM

Luiz Paulo Mendonça e Silva

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*)

Autor: Luiz Paulo Mendonça e Silva

Orientador: Prof. Witor Wolf

Belo Horizonte

2021

Luiz Paulo Mendonça e Silva

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*)

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.

Orientador: Prof. Witor Wolf

Belo Horizonte

2021

S586c	<p>Silva, Luiz Paulo Mendonça e. Caracterização microestrutural e tribológica de compósito em matriz de alumínio reforçado com quasicristais do sistema Al-Cu-Fe-Cr obtido através de solidificação (<i>in situ</i>) [recurso eletrônico] / Luiz Paulo Mendonça e Silva. – 2021. 1 recurso online (75 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. 68-75.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Metalurgia física – Teses. 3. Ligas de alumínio – Teses. 4. Microestrutura – Teses. 5. Quase-cristais – Teses. I. Wolf, Witor. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	---



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



Dissertação intitulada "**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)**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Luiz Paulo Mendonça e Silva**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Witor Wolf
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Dagoberto Brandão Santos
Dr. (UFMG)

Prof. Guilherme Yuuki Koga
Dr. (UFSCar)

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

Belo Horizonte, 29 de julho de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas. Obrigado pelo apoio durante todas as dificuldades e conquistas. Agradeço em especial ao meu orientador Witor Wolf pelo forte apoio, (como orientador e colega de profissão), e compreensão ao longo de todo o trabalho, em especial durante a segunda metade em que enfrentamos uma pandemia nunca antes vista pelo mundo. Agradeço também ao aluno de doutorado Anderson J. Santos pela ajuda no aprendizado dos equipamentos do laboratório e confecção de amostras.

Por fim, agradeço à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais pela excelência na minha formação como engenheiro e cidadão, em busca de contribuir por uma sociedade melhor. Também agradeço a CAPES pelo financiamento da bolsa ao longo do projeto.

RESUMO

Quasicristais, suas propriedades e seus processos de fabricação têm sido constantemente estudados nas últimas décadas, com o objetivo de encontrar aplicações práticas destes materiais na indústria. O sistema AlCuFeCr é um dos sistemas mais estudados atualmente devido a presença da fase quasicristalina decagonal estável observada nas ligas deste sistema. Entretanto, as altas taxas de resfriamento envolvidas na maioria dos processos de fabricação conhecidos e a fragilidade dos materiais inteiramente compostos por quasicristais ainda impossibilita que estes materiais tenham uma aplicação industrial. Neste estudo foi fabricado na forma bulk uma liga de alumínio com composição $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ por conformação por spray realizada em uma única etapa de fabricação. Amostras em pó (obtidas por atomização) e uma amostra fabricada por fundição em forno à arco foram também analisadas. A caracterização microestrutural da liga revelou a presença da fase estável quasicristalina decagonal, em equilíbrio com fases intermetálicas e alumínio cúbico de face centrada, (cfc). Pela primeira vez, um compósito composto majoritariamente por quasicristais e alumínio (cfc) foi fabricado em escala acima de 1 kg, através de um processo único de solidificação. A sequência de formação de fases mostra-se diferente quando se usa o processo de fundição em forno à arco em comparação com as amostras atomizadas e conformadas por spray. Enquanto a amostrada fabricada por fundição em forno à arco necessita de um tratamento térmico posterior para aumento da fração de fase quasicristalina, as amostras atomizadas e conformadas por spray apresentaram a formação dos quasicristais diretamente após a solidificação da liga. A combinação microestrutural de quasicristal com alumínio mostrou-se eficaz para um bom desempenho em desgaste por deslizamento muito superior à uma liga Al-Si A380, na maior parte das condições estudadas.

Palavras-chave: Quasicristais; Compósitos em matriz de alumínio; Microscopia Eletrônica; Desgaste; Atrito

ABSTRACT

Quasicrystals, their properties and the manufacturing processes involved in their fabrication have been studied in recent decades, in order to find possible practical applications of these materials in the industry. The AlCuFeCr system is one of the most studied systems nowadays due to the presence of the stable decagonal quasicrystalline phase observed in the alloys of this system. However, as high cooling rates are still required in most of the known fabrication processes for these materials and the brittle behavior presented by these materials make it, currently, impossible their applications. In this study, a bulk form of an aluminum alloy with Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ composition was manufactured by spray-forming, carried out in a single manufacturing step. Gas atomized particles and a arc-melted bulk sample were also analyzed. A microstructural characterization of the alloy revealed a presence of the quasicrystalline decagonal stable phase in equilibrium with intermetallic phases and face centered cubic aluminum (FCC). This work produced, for the first time, a large volume (> 1 kg) Al-matrix composite reinforced with quasicrystals, through a single-step solidification process. Phase formation sequence is different when comparing the arc-melted sample and the gas-atomized/spray-formed samples. While the arc-melted sample requires a posterior thermal treatment to increase quasicrystalline phase fraction, the gas-atomized or spray-formed samples formed a large fraction of quasicrystal directly during the solidification process. This microstructural combination of quasicrystals with aluminum FCC showed to be effective for a good performance under sliding wear conditions, being significantly superior to a Al-Si A380 alloy in most tested conditions.

Keywords: Quasicrystals; Al-matrix composites; Electron Microscopy; Wear; Friction

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QC - Quasicristal.

CFC – cúbica de face centrada.

DRX – Difração de raios-X.

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

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

FA – Forno a Arco.

EELS – Espectroscopia de perda de energia de elétrons

α – Alumínio CFC

d – Fase Quasucristalina

ω – Fase Intermetálica $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

Θ – Al_2Cu

EDX– Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

COA–Coeficiente de Atrito

BSE–Elétrons Retroespalhados

SE–Elétrons secundários

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: As 14 redes/retículos de Bravais [4].	16
Figura 2: Primeira imagem de difração de elétrons de uma fase quasicristalina [5].	17
Figura 3: Estrutura icosaedral encontrada em quasicristais em três dimensões 3D [16].	18
Figura 4: Comparação da taxa de desgaste e dureza entre QC e metais [28].	25
Figura 5: Padrão de difração de elétrons de QC no Sistema AlCuFeCr. a) Icosaedral. b) Decagonal [1].	27
Figura 6: Esquema do processo melt-spinning adaptada [56].	32
Figura 7: Esquema do processo de atomização adaptada para conformação por aspersão [58].	33
Figura 8: Depósito fabricado por conformação por spray da liga $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$.	35
Figura 9: Processo de corte de uma fatia da amostra realizado por FIB para análise da composição química das fases presentes e verificar se a diferença de coloração presente corresponde a fases diferentes. Escala na imagem b, canto superior direito, igual a $2,5\mu m$.	38
Figura 10: Padrão de difração de raios-X da amostra fabricada por conformação por spray.	41
Figura 11: Micrografias realizadas por MEV da amostra fabricada por conformação por spray. O EDS foi realizado nos pontos marcados em d.	43
Figura 12: Imagem em campo claro com a partícula quasicristalina junto ao seu padrão de difração de elétrons.	44
Figura 13: Análise por MET da amostra cortada por FIB. A análise de difração de elétrons foi realizada nas regiões # 1 e # 2 e uma análise química foi feita por EPEE nas regiões # 1, # 2 e # 3.	45
Figura 14: Esquema do processo de solidificação das partículas depositadas no substrato.	47
Figura 15: Padrão de difração de raios-X da amostra preparada do overspray.	48
Figura 16: Micrografias do pó formando no overspray.	49
Figura 17: Micrografia da amostra fabricada por fusão à FA.	51
Figura 18: Padrão de difração de raios-X da amostra fabricada por fundição em lingote.	53
Figura 19: Taxas de desgaste específicas dos parâmetros de teste pino no disco descritos na Tabela 2.	54
Figura 20: Curvas do COA amostras testadas. A tabela descreve a faixa dos valores médios de COA para cada configuração de teste. Al-Si (verde) e compósito (azul).	56
Figura 21: Micrografias tiradas por MEV das superfícies desgastadas dos compostos quasicristalinos a partir dos seguintes parâmetros de teste: 5 N e 0,1 m / s (a, b), 5 N e 0,2 m / s (c, d), 10 N e 0,1 m / s (e, f) e 10 N 0,2 m / s (g, h). Na primeira linha estão as imagens tiradas no modo BSE e na segunda linha no modo SE. Barras de escala são todas de 1 mm.	57
Figura 22: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE da região representada pelo quadrado vermelho na Figura 20g, h. A linha vermelha pontilhada indica a inter-região de diferentes morfologias desgastadas. A barra de escala em ambas as imagens é de $250\mu m$.	58
Figura 23: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE de uma região à direita da linha pontilhada em vermelho na Figura 21. A barra de escala é $50\mu m$.	59
Figura 24: Esquema demonstrando o processo de delaminação de partículas durante o desgaste.	59
Figura 25: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE de uma região do lado esquerdo da linha pontilhada na Figura 21. A barra de escala é de $50\mu m$.	60
Figura 26: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE da superfície	

desgastada do compósito quasicristalino após o teste pino no disco usando 20 N de carga normal e 0,05 m / s de velocidade linear. A barra de escala é de 1 mm.61

Figura 27: Micrografias retiradas por MEV das superfícies desgastadas da amostra de AlSi A380 a partir dos seguintes parâmetros de teste: 5 N e 0,2 m / s (a, b), 10 N e 0,2 m / s (c, d) e 20 N e 0,2 m / s (e, f). Na primeira linha estão as imagens tiradas no modo BSE e na segunda linha no modo SE. Barras de escala são todas de 1 mm.....62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cadeias formadas por Cristais Periódicos e Quasicristais.	19
Tabela 2: Condições de ensaio realizados nas amostras de liga quasicristalina (QC) e de AlSi A380 (AlSi).	39
Tabela 3: Análise química (%at.) das regiões mostradas na figura 13.	46
Tabela 4: Composição química medida por EDS da fase quasicristalina presente na partícula do overspray.	50
Tabela 5: Composição química medida por EDS das áreas 1 e 2 da amostra fabricada por fusão a FA.	52
Tabela 6: Análise de EDS obtida das regiões 1 e 2 na Figura 23. (%at.)	60

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1.	Quasicristais.....	16
3.1.1.	História.....	16
3.1.2.	Estrutura.....	18
3.1.3.	Propriedades.....	20
3.1.3.1.	Propriedades mecânicas.....	20
3.1.3.2.	Propriedades térmicas e elétricas.....	22
3.1.3.3.	Propriedades tribológicas.....	23
3.2.	Sistema AlCuFeCr.....	26
3.3.	Processos de Fabricação de Quasicristais.....	30
4.	METODOLOGIA.....	33
4.1.	Seleção da Liga a ser Estudada e Processos de Fabricação.....	33
4.2.	Fabricação do Compósito por Conformação por Spray.....	34
4.3.	Fabricação da Liga por Fusão em Forno à Arco.....	36
4.4.	Caracterização Microestrutural das Amostras.....	36
4.4.1.	Preparação das amostras para análise metalográfica.....	36
4.4.2.	Análise por difração por raios-X (DRX).....	37
4.4.3.	Análise por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	37
4.5.	Caracterização Mecânica e Tribológica.....	38
4.5.1.	Microdureza Vickers.....	38
4.5.2.	Ensaio de desgaste.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1.	Caracterização Microestrutural.....	21
5.1.1.	Depósito fabricado por conformação por spray.....	41
5.1.2.	Caracterização microestrutural do pó (<i>overspray</i>).....	48
5.1.3.	Amostra fabricada por fusão em forno à arco (FA).....	50
5.2.	Caracterização Mecânica e Tribológica.....	53
6.	CONCLUSÕES.....	65
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8.	CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA.....	67

9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
----	----------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Ligas Quasicristalinas são constituídas por fases cujas estruturas atômicas são ordenadas, mas não podem ser descritas por um dos sete sistemas cristalinos. Tal estrutura foi descoberta em 1982 por D. Shechtman, tendo sido recebida com bastante resistência pela comunidade científica da época, uma vez que quasicristais possuem simetria rotacionais de ordens proibidas para cristais. Enquanto cristais podem apenas possuir simetria rotacional de ordem 2, 3, 4 e 6, os quasicristais podem apresentar simetria rotacional de ordem 5 por exemplo. A primeira liga quasicristalina descoberta foi uma liga de Al-Mn, que foi resfriada a taxas elevadas após sua fusão, levando a formação de uma estrutura com simetria rotacional de ordem 5. Atualmente, centenas de ligas quasicristalinas já foram descobertas e estudadas, com publicações que destacaram algumas propriedades interessantes destas ligas, com a possibilidade de aplicações na indústria.

Dentre as propriedades de interesse apresentadas pelas ligas quasicristalinas, destacam-se o baixo coeficiente de atrito, alta dureza, baixa condutividade elétrica e térmica e elevada resistência à abrasão e a corrosão quando comparados a materiais metálicos utilizados como revestimentos na indústria, como ligas de AlSi. Tais propriedades são de bastante interesse para aplicação em revestimentos de proteção tribológica, o que mostra como o estudo destas ligas é importante, podendo levar a criação de patentes e aplicação direta na indústria. Entretanto, apesar de apresentar propriedades de interesse, as ligas quasicristalinas possuem baixa conformabilidade plástica que dificulta sua aplicação devido à dificuldade de processamento das mesmas. Tal dificuldade, porém, pode ser superada pelo uso destas na forma multifásica, como revestimentos ou compósitos.

Neste Trabalho, foi realizado o estudo de uma liga quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr com a seguinte composição atômica: $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$. Tal liga foi fabricada por conformação por spray, atomização e fundição em forno à arco elétrico. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização por microscopia óptica e difração de

elétrons e raios-X bem como o estudo das propriedades tribológicas e mecânicas das mesmas, por meio de ensaios de desgaste do tipo pino-sobre-disco e microdureza Vickers. A sequência de formação de fases mostra-se fortemente dependente do processo de fabricação utilizado e o presente trabalho aborda e discute a formação de fases observada. Além disso, o material fabricado por conformação por spray mostra uma microestrutura bastante promissora para aplicações envolvendo desgaste por deslizamento.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo principal fabricar uma liga de alumínio, na forma volumoso, de composição $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ contendo uma fase quasicristalina embebida em matriz de alumínio. A fabricação desta liga será realizada em uma única etapa por conformação por spray, realizando se a caracterização microestrutural da amostra fabricada e avaliação suas propriedades tribológicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Obter um compósito em grande volume ($> 1\text{kg}$) em matriz de Al com fases quasicristalinas dispersas.

-Explicar o mecanismo de formação da fase quasicristalina, no processo de conformação por spray, comparando com sua formação nos processos de atomização à gás e fundição em forno à arco.

-Entender o comportamento em desgaste por deslizamento da amostra fabricada por conformação por spray, compreendendo os mecanismos de desgaste atuantes bem como comparar seu desempenho com uma liga comercial à base de Al-Si.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Quasicristais

3.1.1. História

Cristais são definidos pela cristalografia clássica como o arranjo organizado de átomos de forma a manter uma estrutura periódica nas três dimensões do cristal, havendo uma simetria de translação dos átomos ao longo do cristal formado [1–3]. Tal periodicidade, no entanto, obedece a um conjunto de regras, como em relação às simetrias rotacionais permitidas e aos tipos de redes cristalinas formadas. Cristais podem possuir simetria rotacional de ordens 2, 3, 4 e 6, bem como existem apenas 14 redes cristalinas possíveis, que constituem as 14 redes de Bravais, ilustradas na Figura 1.

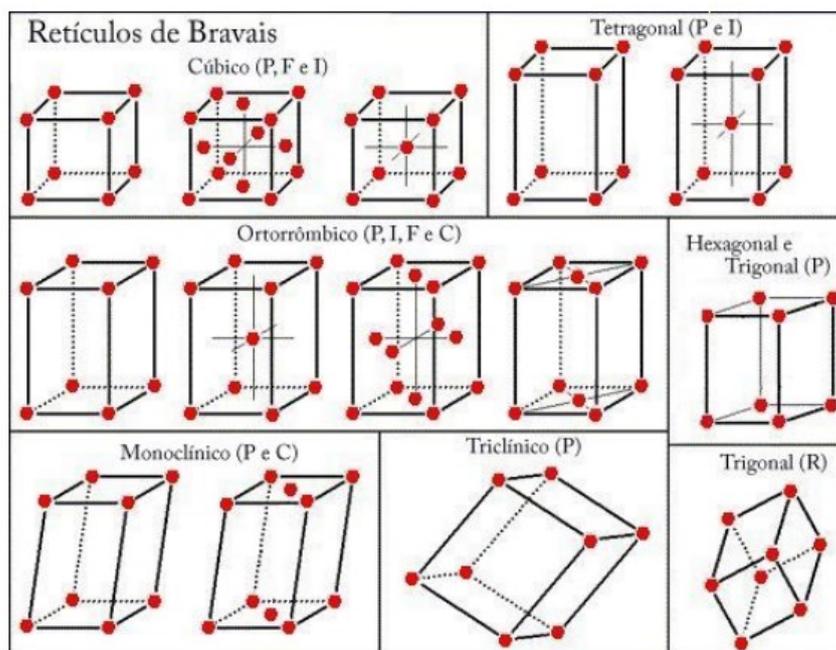


Figura 1: As 14 redes/retículos de Bravais [4].

Em 1984, D. Shechtman, em conjunto com outros autores, publicou um artigo

sobre a descoberta de um novo tipo de estrutura que ia contra tais regras da cristalografia clássica [5]. Seu artigo, intitulado de: “*Metallic phase with long range orientational order and no translation symmetry*” descrevia uma fase de uma liga de Al-Mn com simetria rotacional de ordem cinco, proibida para cristais. Shechtman estudava a dissolução de Manganês em Alumínio, utilizando uma técnica que usa taxas de resfriamento extremamente elevadas, técnica hoje conhecida como *Melt-Spinning*. Ao se deparar com a descoberta, ele inicialmente pensou se tratar de um efeito de maclação, mas a análise da amostra no microscópio o levou a concluir que se tratava de uma estrutura nova com estrutura icosaedral. O artigo foi publicado apenas 2 anos após a descoberta, dada a resistência enfrentada pela comunidade científica da época [6]. A Figura 2 foi retirada por Shechtman, ilustrando a simetria de rotação do tipo 5-fold encontrada em sua análise via de difração de elétrons.

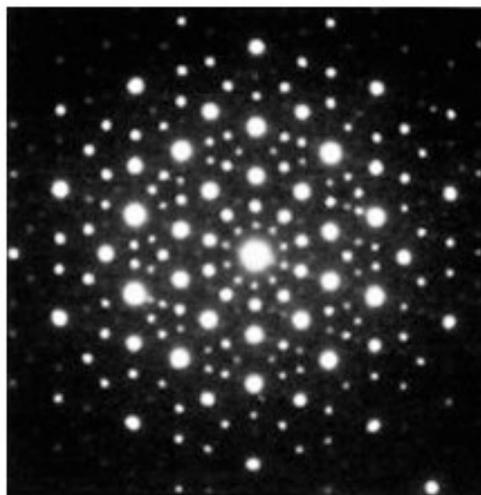


Figura 2: Primeira imagem de difração de elétrons de uma fase quasicristalina [5].

Vários autores [7–13] ao redor do mundo publicaram nos anos seguintes artigos reportando a descoberta de outras fases quasicristalinas com simetria rotacional proibida para cristais. Segundo Janot (1996), os primeiros quasicristais eram termicamente instáveis e quando aquecidos acabavam por formar cristais [6]. A ideia de um novo tipo de estrutura começou a ser aceita no final da década de 80 e D. Shechtman finalmente

teve sua descoberta reconhecida, ganhando o prêmio Nobel da Química em 2011. Atualmente, centenas de quasicristais foram descobertos e estudados, incluindo a descoberta em 2012 do primeiro material quasicristalino não sintético em uma montanha da Rússia. Uma equipe da Universidade de Princeton concluiu que o material supostamente veio de um meteorito do espaço, já que a fase formada por alumínio, Níquel e Ferro não se formariam naturalmente na terra de maneira natural, além do mesmo quasicristal ter sido identificado em outra amostra de um meteorito [14].

3.1.2. Estrutura

Quasicristais podem ser definidos como estruturas que são, ao mesmo tempo, ordenadas e não periódicas, de forma que o padrão formado por eles preenche todo o espaço do material sem manter uma simetria de translação [6]. A falta de simetria de translação se deve ao fato de que quasicristais possuem simetrias rotacionais proibidas para materiais cristalinos, de ordens 5, 8, 10 e 12. Desta forma, as unidades estruturais formadas em quasicristais são do tipo icosaedral, octogonal, decagonal e dodecagonal, em contraste com as células unitárias presentes em materiais cristalinos. Segundo Huttunen-Saarivirta (2004), os planos em estruturas quasicristalinas são empilhados de maneira aperiódica, mas de maneira a formar um padrão que pode ser previsto matematicamente, com a distância interplanar variando de maneira controlada e repetida [15]. A Figura 3 ilustra uma estrutura do tipo icosaedral.

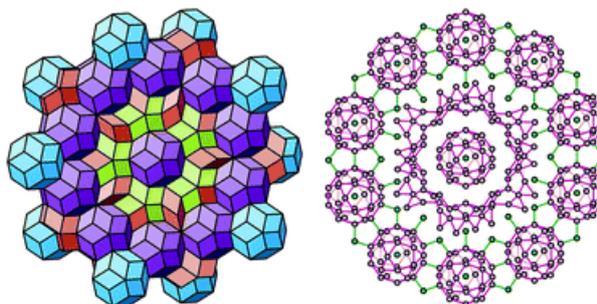


Figura 3: Estrutura icosaedral encontrada em quasicristais em três dimensões 3D [16].

Quasicristais podem ser classificados estruturalmente em 2 grupos diferentes: quasiperiódicos em duas dimensões, (periódicos em uma dimensão perpendicular à camadas quasiperiódicas) e quasiperiódico em três dimensões (quando não há periodicidade em nenhuma direção) [6,17]. Os quasicristais quasiperiódicos em duas dimensões incluem os que possuem a seguinte unidade estrutural: octogonal (simetria rotacional de oitava ordem, primitivo e de corpo centrado), decagonal (simetria rotacional de ordem dez, primitivo) e dodecagonal (simetria rotacional de ordem doze, primitivo). Já os quasiperiódicos em três dimensões incluem: icosaedral (simetria rotacional de ordem cinco, primitivo de corpo centrado e face centrada) e icosaedral com simetria quebrada.

Uma maneira de visualizar a diferença estrutural entre cristais periódicos e quasicristais é demonstrada por Janot, utilizando cadeias lineares construídas pela sequência de uma peça grande L e uma peça pequena P. Enquanto a cadeia dos cristais periódicos é construída pela adição periódica de LP, para quasicristais é necessário fazer o uso de uma regra de substituição [1]. Tal regra de substituição pode ocorrer da seguinte forma: substituindo L por LP e P por L na sequência. A Tabela 1 ilustra esta diferença:

Tabela 1: Cadeias formadas por Cristais Periódicos e Quasicristais.

Cadeia Inicial	Cristal Periódico	Quasicristal
	LP	LP
Adição +1	LPLP	LPL
Adição +2	LPLPLP	LPLL
Adição +3	LPLPLPLP	LPLLPLPL
Adição +4	LPLPLPLPLP	LPLLPLPLLPLPLP
Adição +5	LPLPLPLPLPLP	LPLLPLPLLPLPLPLLPL

Este exemplo demonstra em uma dimensão como em quasicristais há ordem, uma sequência determinística de LP, mesmo que não haja a periodicidade presente em cristais periódicos. Tal regra de substituição parece algo estranho de se associar ao arranjo atômico formado na solidificação de uma fase metálica, por exemplo, mas como o explicado por Janot, em casos em que um núcleo icosaedral se forma, tal arranjo é a única que possibilita que este cresça. Desta forma, caso haja condições termodinâmicas que permitam que um núcleo quasicristalino se forme e cresça, ele irá crescer seguindo tal regra de substituição.

Segundo Dubois [6], a grande maioria dos quasicristais descobertos e estudados são os formados em ligas de alumínio, (AlCuFeCr, AlCuFe, AlLiCu, AlMnSi, AlNiCo, AlPdMn, AlCuV), entretanto quasicristais em outros sistemas metálicos também foram descobertos e estudados ao longo dos anos: (CdYb, TiZrNi, ZnMgHo, ZnMgSc, InAgYb, PdUSi) [10,15,18–20]. A maioria dos quasicristais formados em ligas de alumínio formam fases decagonais e icosaedrais, enquanto as ligas de titânio formam em geral fases icosaedrais, em geral metaestáveis. Ainda segundo Janot [6], todos os sistemas quasicristalinos estáveis são livres de quase todos os defeitos e desordem, com exceção do sistema AlLiCu.

3.1.3. Propriedades

3.1.3.1. Propriedades Mecânicas

De acordo com Dubois, ligas quasicristalinas em geral apresentam propriedades mecânicas similares às apresentadas por intermetálicos, ou seja, possuem valores elevados de dureza e baixa ductilidade, sendo frágeis à temperatura ambiente e sem utilidade em aplicações estruturais [20]. Dubois et. al. [20] realizaram ensaios mecânicos de compressão com uma liga quasicristalina icosaedral com composição $Al_{163,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$, que fraturou na tensão de 250 MPa após uma deformação de 0,35%, mostrando como a deformação plástica é extremamente baixa em ligas quasicristalinas. Köster et al. também

realizaram testes de tração com uma máquina Instron 1195 com ligas quasicristalinas icosaedrais do sistema Al-Cu-Fe, com diferentes composições e microestruturas [21].

É possível, entretanto, obter maiores valores de ductilidade para quasicristais, por meio da realização de tratamentos térmicos, como recozimento, ou pela adição de certos elementos químicos como o boro. Como demonstrado por Dubois et al. [20] um tratamento de recozimento a 650°C por três horas aumentou a ductilidade da liga quasicristalina em 1,1%, sobre um valor de tensão igual a 690 MPa. Entretanto, esse valor de ductilidade ainda é muito baixo para qualquer possibilidade de aplicação estrutura desses materiais. Outra maneira de superar esta fragilidade das ligas quasicristalinas é por meio da sua fabricação em materiais compósitos, com a fase quasicristalina embebida em uma matriz de maior ductilidade [7].

Köster et al. [21] demonstraram em seu trabalho que, apesar de quasicristais serem em geral frágeis, devido às baixas forças necessárias para a propagação de trincas, a deformação plástica nesses materiais não é inexistente e sim limitada. Entretanto, ele não conseguiu explicar o mecanismo sobre o qual tal deformação plástica ocorre, apesar de encontrar indícios de que tal mecanismo não ocorre pela movimentação de discordâncias como em fases cristalinas.

A presença de QC em uma matriz cristalina revelou-se possibilitar também as melhoras nas propriedades mecânicas destes materiais, aumentando um pouco a ductilidade e tenacidade. QCs em geral possuem alta dureza, maiores que 1000HV, e alta habilidade para recuperação elástica, $H/E > 0,8$, mas a sua fragilidade elevada complica a aplicação destes materiais na indústria [21]. U. Köster demonstrou porém que o uso de partículas icosaedrais de QC do sistema AlCuFe em matrizes de fases cristalinas como Al₂Cu e AlFe aumentaram a resistência a propagação de fratura subcrítica.

Ligas quasicristalinas se destacam devido às suas propriedades tribológicas, apresentando baixo coeficiente de atrito, baixa energia superficial e pode apresentar alta resistência ao desgaste, desde que processada adequadamente. Dubois demonstrou ser possível melhorar a resistência de ligas de baixa dureza, como ligas de alumínio, cobre e aço de baixo carbono, por meio da mistura do pó destas ligas com ligas quasicristalinas dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr [22]. O revestimento formado apresentou um

coeficiente de atrito menor que a metade do coeficiente apresentado por outros substratos estudados, possuindo um valor próximo do encontrado para aços de baixo carbono. Zhou et al. [23] desenvolveram um revestimento de uma liga quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe-Cr fabricado em um substrato de liga de titânio via método de pulverização a plasma de baixa pressão, apresentou uma ótima resistência ao desgaste, que pode ser atribuída a sua alta dureza.

3.1.3.2. Propriedades térmicas e elétricas

Os átomos de metais em monocristais periódicos estão organizados de forma que todos os sítios são equivalentes, de tal forma que os elétrons das últimas camada de valência podem transitar livremente entre os átomos do material [6]. Tal mobilidade confere aos metais uma boa condutividade elétrica. No caso de quasicristais, devido à ausência de periodicidade, sítios atômicos vizinhos não são equivalentes, de tal forma que caso haja elétrons livres, estes são forçados a permanecer em sítios de baixa energia. Isto resulta em uma baixa condutividade elétrica, se comportando quase como isolantes elétricos a baixas temperaturas.

A condutividade térmica apresentada por ligas quasicristalinas também difere daquela apresentada por metais. Segundo Janot, a condutividade de ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe chega ser menor em duas ordens de grandeza à apresentada pelo alumínio puro e metade do valor do isolante térmico zircônia, além de variar de maneira bem distinta de outros metais quando plotada em função da temperatura [6].

Quasicristais apresentam tipicamente uma condutividade térmica da ordem de $1-3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na temperatura ambiente, o que alinhado com a alta dureza apresentada por estes materiais os torna uma opção interessante para uso em revestimentos térmicos [24]. As propriedades térmicas de um quasicristal podem variar até mesmo no seu interior, devido a diferenças de composição, impossibilitando a generalização da condutividade térmica destes com a variação da temperatura. Entretanto, quasicristais de ordem de simetria 5, devido a sua maior estabilidade, tiveram suas propriedades térmicas bastante estudadas.

3.1.3.3. Propriedades tribológicas

Diversas pesquisas e artigos publicados sobre ligas quasicristalinas ao longo das últimas três décadas tem demonstrado que estes materiais apresentam em geral baixo coeficiente de atrito quando comparados com ligas metálicas cristalinas [25–31]. Esta propriedade combinada com a alta dureza apresentada por estes materiais assinala para o potencial uso de quasicristais como revestimento devido também a baixa taxa de desgaste e baixa energia de superfície apresentada, também equivalente ao apresentado por ligas de AlSi [12]. Entretanto, as ligas quasicristalinas monofásicas possuem elevada fragilidade, limitando as condições de teste a cargas baixas como 5N para evitar que o material fracture durante o ensaio.

O menor coeficiente de atrito apresentado pelas ligas quasicristalinas pode ser explicado pelo maior módulo de Young destas ligas [25,32]. Devido a maior rigidez, a deformação elástica durante o atrito é menor, reduzindo a área real de contato entre os materiais em atrito, resultando em um menor coeficiente de atrito observado. Já a baixa aderência pode ser explicada pela menor energia de superfície encontrada em ligas quasicristalinas [7], que também contribui para um menor coeficiente de atrito devido a menor adesão entre os materiais em contato.

Wolf et. al. [33] realizaram testes de desgaste por atrito do tipo pino-sobre-disco em revestimentos de ligas monofásicas quasicristalinas dos sistemas AlFeCu e AlCuFeCr. Os revestimentos fabricados por HVOF (*High-Velocity Oxygen Fuel*) foram produzidos usando as ligas $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ e $Al_{67}Cu_{20}Fe_5Cr_8$. Os coeficientes de atrito do revestimento quasicristalino do sistema Al-Cu-Fe foram significativamente menores do que os valores usuais relatado para ligas metálicas testadas sob deslizamento a seco condições. A resistência ao desgaste da liga AlCuFe testadas se mostrou superior ou na mesma ordem de grandeza que as diversas ligas cristalinas, que são ligas utilizadas em revestimentos metálicos, porém a fase quasicristalina AlCuFeCr mostrou resistência ao desgaste inferior.

R. P. Matthews realizou diversos testes de desgaste por deslizamento em revestimentos de ligas quasicristalinas sobre substratos de ligas de alumínio, aço, níquel

e titânio [28]. Os quasicristais estudados pertencem aos sistemas AlFeCu, AlCuFeCrB e AlPdMn, tendo sido preparados por uma técnica de aspersão térmica. Testes do tipo pino-sobre-disco foram realizados em temperatura ambiente, utilizando-se discos de aço D3 que foram carregados contra as amostras utilizando-se uma carga de 4,2 N, enquanto as amostras eram rotacionadas a uma velocidade de 0,4 m/s por distâncias que variavam entre 500 a 2000 m. Os resultados encontrados foram comparados com o de outras ligas metálicas para avaliar o resultado do quasicristal em relação as estas ligas, levando a conclusão de as ligas quasicristalinas apresentam taxas de desgaste similares as ligas comparadas. A Figura 4 apresenta os resultados encontrados. Observa-se que o aço ferramenta D3, apesar de apresentar uma dureza muito superior aos demais materiais, possui uma taxa de desgaste ligeiramente inferior aos quasicristais estudados. Entretanto, nota-se que a carga utilizada no ensaio foi baixa, que é o que geralmente se encontra em literatura referente a desgaste de quasicristais, devido sua fragilidade.

Lee et al [34] realizaram ensaios com ligas quasicristalinas de alumínio constituídas de uma matriz cristalina e quasicristal ($\beta + i$). Quatro ligas quasicristalinas constituídas das fases ($\beta + i$) foram desenvolvidas para aliviar a fragilidade da fase quasicristalina i com a ajuda da fase intermetálica β , de maior ductilidade. As influências do conteúdo da fase i e do tamanho do grão foram investigadas por meio de teste de impacto, teste de desgaste e análise de imagens. As amostras foram tratadas termicamente por tratamento de recozimento, resultando no aumento da quantidade da fase i em cerca de 38% (59,24% \rightarrow 81,75%). Além disso, o tamanho de grão da fase i foi aumentado simultaneamente de 3,47 μm para cima a 9,98 μm . Este aumento da quantidade de fase i resultou em uma elevação da dureza da liga de 712 HV para 763 HV. O tamanho de grão aumentado da fase i também reduziu a tensão de contato do grão durante o teste de desgaste; assim, a taxa de desgaste específica foi reduzida de $2,21 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$ a $0,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$. Foi formulada uma equação experimental de desgaste foi obtida usando dados empíricos para prever o comportamento de desgaste das ligas de fase dupla.

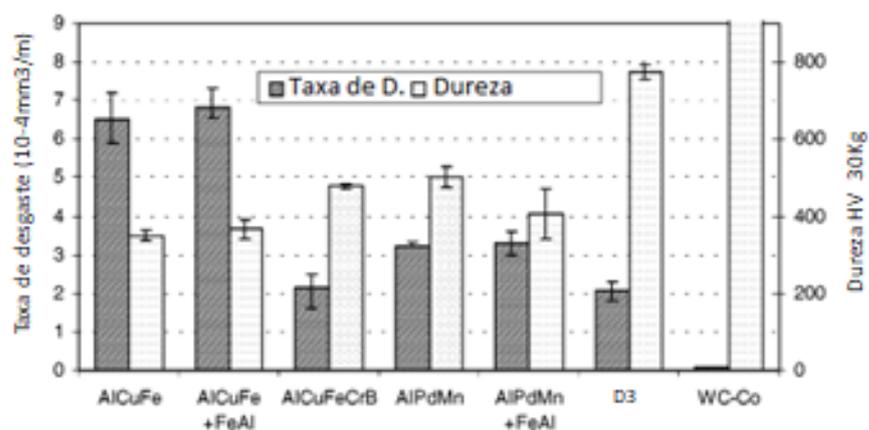


Figura 4: Comparação da taxa de desgaste e dureza entre QC e metais [28].

Fleury também realizou testes em amostras revestidas por ligas quasicristalinas, preparadas pela deposição por spray de plasma sobre um substrato de aço inoxidável [31]. A espessura de revestimento utilizada foi de cerca de 300 μm , sendo formada pelo sistema AlCuFeCrB, constituído de fases icosaedrais, decagonais e fases aproximantes. O revestimento apresentou baixo coeficiente de atrito, cerca de 0,4 para velocidade de ensaio de 0,56 m/s e coeficiente de atrito de $15 \times 10^{-7} \text{ g} / \text{N m}$.

Entretanto, apesar destas ligas descobertas e estudadas apresentarem propriedades tribológicas equivalentes à de ligas ferrosas e intermetálicas, as taxas de desgaste apresentadas por estas não chegam sempre a ser superior às destas. Além disso, a alta fragilidade apresentada por quasicristais dificulta a aplicação desses na forma pura e a maior parte dos trabalhos aplicam cargas de ensaio até no máximo de 5 N [10]. Desta forma, este trabalho visa à utilização de quasicristais em um compósito composto por quasicristal em uma matriz de alumínio cfc, visando não só a possibilidade de se obter propriedades superiores às de ligas ferrosas, mas também de se obter um material com propriedades que tornem possível o seu uso como revestimento de produtos industriais.

3.2. Sistema AlCuFeCr

A partir da década de 1990, diversos estudos e pesquisadores apontam o sistema quasicristalino AlCuFeCr como um sistema capaz de gerar QCs estáveis que apresentam propriedades com potencial para aplicação na indústria [11,13,21,35–41]. Dubois e seus colaboradores foram pioneiros na pesquisa com os sistemas AlCuFe e AlCuFeCr. Vários artigos [10,26,30,41–46] sobre estes sistemas podem ser encontrados atualmente na literatura, contendo informações sobre a caracterização estrutural, estabilidade e propriedades físicas e tribológicas dos QC formados, havendo contudo espaço para pesquisa sobre a fabricação e processamento destes.

As primeiras microestruturas quasicristalinas descobertas no sistema AlCuFeCr, uma mistura de fases icosaedral e decagonal, foram observadas em 1991 por Dubois [40]. Em sua pesquisa, Dubois observou tais fases ao resfriar rapidamente uma liga de alumínio $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ do estado líquido ao sólido utilizando a técnica de *melt-spinning*. As fases foram identificadas via MET, gerando os padrões que podem ser vistos nas Figuras 5a e b. Posteriormente, no mesmo estudo a amostra foi tratada termicamente a 1200 K durante 3 h para avaliar sua estabilidade térmica, levando a formação de uma fase ortorrômbica, um aproximante da fase decagonal encontrada anteriormente, sendo difícil a distinção entre ambas utilizando-se apenas análise por difração de raios-X. Aproximantes são cristais que possuem subunidades estruturais similares a de um quasicristal correspondente, de forma que os padrões de difração de raios-X de ambos são quase indistinguíveis.

Após esse trabalho inicial, Dubois iniciou estudos visando à aplicação prática dos quasicristais descobertos e estudados [47]. A utilização destes mostrou-se inicialmente limitada, devido à alta fragilidade apresentada pelos materiais produzidos na forma bulk. Entretanto, a utilização de QCs do sistema AlCuFeCr em camadas de revestimento se apresentaram bastante promissoras. Em sua pesquisa ele realizou testes de desgaste com amostras preparadas por diferentes métodos de fabricação por aspersão térmica. As amostras produzidas revelaram ter alta porosidade, mas apresentaram baixo coeficiente de atrito e desgaste, além de alta resistência a corrosão e propriedades antiaderentes. Tais propriedades abriam a possibilidade de ligas quasicristalinas desse sistema serem

utilizados como revestimentos em utensílios de cozinha, como panelas para fritura.

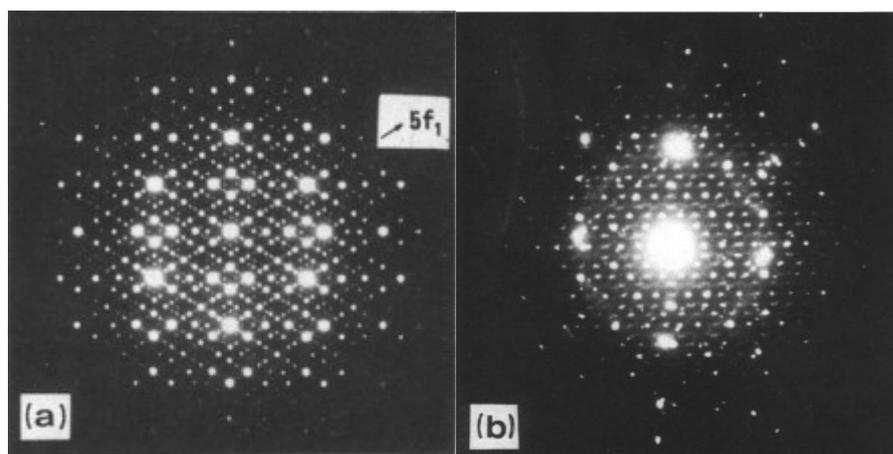


Figura 5: Padrão de difração de elétrons de QC no Sistema AlCuFeCr. a) Icosaedral. b) Decagonal [1].

Revestimentos quasicristalinos do sistema AlCuFeCr depositados sobre um substrato de liga de titânio mostraram também que QCs podem proporcionar melhoras consideráveis nas propriedades tribológicas do substrato [9,23,48,49]. Chungen Zhou et al. [23] estudaram as propriedades de uma camada de QC deste sistema fabricada por aspersão por plasma em baixa pressão, onde é formada uma estrutura lamelar constituída predominantemente por uma fase decagonal, com uma pequena fração de fase cúbica. Os testes de desgaste por deslizamento revelaram que o revestimento possui uma resistência ao desgaste quase 200 vezes maior que o do substrato. A superfície do substrato testado sem o revestimento após o teste realizado também revelou uma deformação plástica severa, enquanto a superfície do QC não mostrava nenhum sinal notável de deformação plástica.

Assim como o observado no substrato de liga de titânio, melhoras foram também encontradas em compósitos formado por alumínio cúbico de face centrada (CFC) em equilíbrio com o QC [29,46]. Em seu trabalho, Dong Lu et al. [29] realizaram ensaios de desgaste por deslizamento utilizando um tribômetro para estudar o comportamento

tribológico em amostras deste compósito, que continha no seu interior partículas de QC do sistema AlCuFeCr com cerca de 25 μ m. Os resultados revelaram que a presença destas partículas de QC provocou uma melhora na resistência ao desgaste das amostras. No entanto, o coeficiente de atrito medido no teste revelou-se maior do que o das amostras de alumínio puro. Uma correlação entre coeficiente de atrito e parâmetros como o tamanho das partículas, composição, volume e dureza foi estudada, mas os resultados não foram conclusivos.

Uma maior estabilidade térmica do revestimento é essencial para sua utilização industrial, logo as fases QCs utilizadas para tal precisam ter um certo nível de estabilidade térmica. Li et al. [50] realizaram pesquisas no sistema AlCuFeCr, utilizando de técnicas de microscopia eletrônica para estudar a estabilidade térmica de fases QCs em revestimento produzidos por *Magnetron Sputtering*. No experimento realizado, o substrato utilizado foi o Si e as partículas de revestimento formadas sobre o filme tinham cerca de 10nm. Um tratamento térmico foi realizado nas camadas de revestimentos formadas no filme de substrato. Metade das amostras foi tratada a 450°C por 6 horas sobre atmosfera de argônio e posteriormente um segundo recozimento a 400°C por 7 horas, para estimular o crescimento de grãos. Os resultados revelaram a existência de uma fase decagonal estável que crescia com o tratamento térmico realizado, se tornado a principal fase presente. Tal fase havia sido prevista por artigos de revisão, mas não havia sido observada ainda em amostras produzidas por aspersão térmica.

A faixa de composição em que há a formação de fase decagonal nesse sistema foi expandida no trabalho desenvolvido por Wolf et al. [51], onde a influência do Cr sobre o rápido resfriamento de ligas do sistema AlCuFe foi estudada. Nesse trabalho utilizou-se a técnica de *melt-spinning* para fabricar amostras de 4 composições diferentes, incluindo Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₃ e Al₆₇Cu₂₂Fe₅Cr₈. As análises realizadas nas amostras incluíram análise por difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios-x por dispersão de energia. O resultado mostrou que a presença de Cr leva a formação de uma fase decagonal sobre a fase icosaedral observada no sistema AlCuFe. Na amostra com 3% de Cr, ambas as fases foram encontradas, com a fase decagonal sendo a predominante, enquanto na amostra com 8% de Cr apenas a fase icosaedral foi observada.

A descoberta de uma maior faixa de composição da fase decagonal, fase QC de

maior estabilidade, é bastante importante para os estudos de fabricação e processamento de ligas no sistema AlCuFeCr. As faixas de composição de formação de quasicristais são em geral estreitas, além de em muitos casos ser necessário taxas de resfriamento elevadas para a formação de fases QCs, o que dificulta um pouco a fabricação/processamento destes [51,52]. É também observada uma diferença considerável entre os diversos sistemas que formam QC, havendo sistemas que formam fases mais estáveis e com maior faixa de composição do que os demais. Uma maior faixa de composição abre as portas para o estudo de processos de fabricação de materiais 100% quasicristalinos, ou compósitos formados por fases quasicristalinas em matrizes cristalinas. A alta fragilidade de materiais 100% QC em geral dificulta sua aplicação na indústria, mas a presença de QC em compósitos de matriz cristalina, como o alumínio, pode resultar em melhores propriedades e vantagens na aplicação destes materiais [10,46].

Um importante trabalho sobre formação de quasicristais no sistema AlFeCuCr foi o realizado por Wolf et al. [52], em que através de métodos combinatórios, se estudou uma vasta faixa de composição de quasicristais neste sistema. Utilizando-se o método de *magnetron-sputtering* para a fabricação de amostras, diversas amostras foram fabricadas e caracterizadas, criando-se um extenso e rico banco de dados na formação de quasicristais no sistema estudado. Também foi estudado a estabilidade térmica das amostras fabricadas, realizando-se tratamentos térmicos a 400, 520 e 600 °C. Neste trabalho, Wolf et al. apontaram o sistema AlCuFeCr como atualmente um dos mais promissores para o estudo de QC, devido a considerável estabilidade dos QC formados e a faixa de composição em que estes são formados, ambas significativamente maiores do que as encontradas em outros sistemas formadores de QC [51,52].

Em outro trabalho realizado neste sistema por Wolf et al. [53], foi demonstrado ser possível a fabricação de uma matriz compósita de alumínio reforçada por uma fase quasicristalina decagonal utilizando um processo convencional fabricação metalúrgica de fundição, seguido por um tratamento térmico de recozimento a 600°C por 10 horas e resfriamento a ar. A composição escolhida foi $Al_{85}Cu_{6,75}Fe_{3,375}Cr_{4,875}$ devido a maior fração Al que a encontrada em outros estudos neste sistema em que a fase decagonal é formada. Foi previsto que essa maior fração de Al poderia levar a formação da uma fase de Al metálico, em equilíbrio com o QC, o que de fato foi observado nos resultados

encontrados [53]. Também foi observada uma fração do composto Al_7Cu_2Fe , um composto intermetálico que possivelmente se formaria em menor quantidade com uma pequena redução da fração de Cu e um aumento da fração de Cr.

A descoberta desse processo é promissora, em especial por eliminar as altas taxas de resfriamento, geralmente necessárias para a formação de quasicristais, uma das maiores dificuldades no processamento de materiais deste sistema. É também promissora a maior fração de Al encontrada, uma vez que esta pode propiciar melhores propriedades mecânicas e tribológicas ao compósito formado. Desta forma este trabalho busca avançar na pesquisa de aplicação de quasicristais como revestimentos, visando produzir por uma única etapa de fabricação, um compósito de grande volume formado por Al em equilíbrio com uma fase quasicristalina em uma estrutura típica de revestimento metálico. Tal compósito será estudado de forma a avaliar suas propriedades tribológicas e estudar sua estabilidade térmica.

3.3. Processos de Fabricação de Quasicristais

Os métodos de fabricação de quasicristais são dependentes das características estruturais apresentadas por estes, assim como o processamento aplicado a estes materiais [20]. QCs estáveis, por exemplo, podem ser obtidos por processos metalúrgicos convencionais que envolvem baixas taxas de resfriamento equilíbrio, como fundição de lingotes volumosos. Em contrapartida, QCs metaestáveis necessitam de métodos mais avançados de fabricação, uma vez que não podem ser previstos pelas regras de equilíbrio termodinâmico, necessitando de processos que envolvem taxas altas de resfriamento.

Técnicas utilizadas para a fabricação de quasicristais incluem: Fundição convencional de ligas metálicas formadoras de quasicristais, processos que envolvem resfriamento com taxas elevadas de resfriamento, como *melt-spinning*, atomização por gás, fundição em coquilha de cobre, entre outros como o de aspersão térmica [15]. Outras técnicas como deposição física de vapor (ex: *magnetron-sputtering*) e métodos mais sofisticados como moagem de alta energia e fundição por feixe de elétrons também são

utilizados.

Processos de fundição convencionais só podem ser utilizados para a fabricação de fases quasicristalinas estáveis. Este é o método mais utilizado na produção de QCs em laboratório, sendo, geralmente, realizados sobre condições atmosféricas que envolvem alto vácuo e atmosferas inertes [15,54]. As fases quasicristalinas em geral se formam por processos de solidificação que envolve transformação peritética, em uma reação lenta que dificilmente se completa nas taxas de resfriamento convencionalmente observadas nos processos de fundição. Isso quase sempre resulta na formação de fase cristalina, além de gerar poros no sólido formado. Uma maneira de evitar fases cristalinas indesejadas e poros é o uso da liga na forma de pó, que pode ser produzido por sinterização próximo da temperatura peritética de formação do QC. Um maior controle estrutural pode ser obtido pelo uso de uma mistura de pós de composição diferentes, mas que mantem a composição total desejada.

A fabricação de QCs metaestáveis envolve processos com elevadas taxas de resfriamento e envolve métodos menos convencionais que os descritos anteriormente. *melt-spinning* é o método mais utilizado para fabricação de QCs metaestáveis, tendo sido o primeiro método utilizado na fabricação destes além de em muitos casos ser o único método possível para a fabricação, como é o caso da liga AlMgCu [15,55]. Nessa técnica, metal líquido é ejetado de um bico e colide com a superfície externa de um rolo de cobre rotativo, conforme o ilustrado na Figura 6. A taxa de resfriamento é controlada por diferentes parâmetros do processo, incluindo a velocidade da roda, alteração do gás ambiente e diminuindo a temperatura do fundido ou taxa de ejeção, chegando a valores que variam entre 10^4 e 10^7 °C/s.

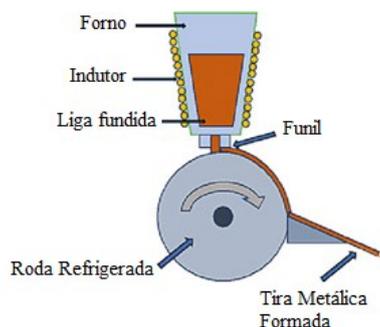


Figura 6: Esquema do processo *melt-spinning* adaptada [56].

O método de atomização é outra técnica utilizada para fabricar QCs metaestáveis, em que podem ser obtidas taxas de resfriamento um pouco menores que o método *melt-spinning* descrito anteriormente, porém suficientemente elevadas para garantir a formação das fases metaestáveis. [20]. A elevação das taxas de resfriamento possibilita microestruturas mais finas e refinadas [20,21]. Neste processo utiliza-se gás para atomizar um líquido fundido que, ao entrar em contato com o gás é desintegrado em gotículas do metal líquido, com tamanhos que chegam a ser menores do que 20 μm .

A adição de um substrato metálico no processo de atomização por gás altera consideravelmente o processo, de forma que as taxas de resfriamento deixam de ser elevadas e as gotículas se sobreponham de maneira a formar filmes sobre o substrato [57]. Tal mudança resulta em um material volumoso formado pela solidificação das camadas de filme líquido, conforme o mostrado na Figura 7. Esse processo é chamado de conformação por *spray*. Nesse processo, algumas gotículas de menor tamanho chegam a solidificar parcialmente ou até mesmo por completo, podendo ocorrer a refusão destas pela troca de calor com gotas líquidas mais volumosas, depositadas na superfície do substrato. Tal fenômeno é extremamente importante para explicação da formação de quasicristais, conforme o que será explicado posteriormente.

A fabricação de compósitos de matriz de alumínio reforçados com QCs estáveis em processos que não envolvem taxas elevadas de resfriamento já foi comprovada pelo

trabalho de Wolf et al, conforme o discutido anteriormente. [52]. Tal descoberta é importante na medida em que garante que seja possível fabricar grandes volumes destes compósitos, uma vez que o custo de fabricação de processos como fundição e conformação por spray é consideravelmente menor que os processos conhecidos atualmente que permitem a obtenção desses materiais. Além disto, não se tem conhecimento de um processo de fabricação que produza, em uma única etapa, um compósito em que um QC estável se encontre em equilíbrio com uma fase dúctil. Desta forma, este trabalho foi pioneiro no campo de fabricação de compósitos contendo fase quasicristalina.

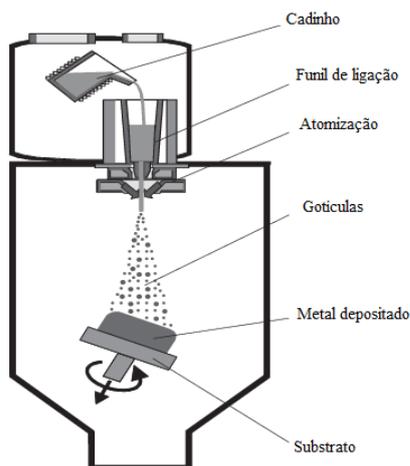


Figura 7: Esquema do processo de atomização adaptada para conformação por aspersão [58].

4. METODOLOGIA

4.1. Seleção da Liga a Ser Estudada e Processos de Fabricação

Wolf et al.[52], mostraram ser possível a fabricação de uma microestrutura consistindo majoritariamente da fase Al-CFC e de um quasicristal decagonal utilizando métodos de fabricação convencionais. No referido trabalho uma liga de composição

atômica $Al_{85}Cu_{6,75}Fe_{3,375}Cr_{4,875}$ foi fabricada por fundição em forno à arco seguido de um tratamento térmico à 600 °C por 10 horas para que tal microestrutura fosse revelada. Porém, os autores observaram que além das fases Al-cfc e quasicristal, uma pequena fração (em torno de 8% em volume) de uma terceira fase, mais rica em Cu também foi observada (Al_7Cu_2Fe). Na seleção da composição química da liga do presente trabalho, decidiu-se reduzir o conteúdo de Cu ao favor de Cr visando-se reduzir a formação desse terceiro intermetálico. Dessa forma, a liga de composição $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ foi escolhida para o presente trabalho.

Após a escolha da composição química, os processos de obtenção da liga foram escolhidos. Primeiramente, visando-se obter uma microestrutura típica de revestimentos (visando ensaios de desgaste do material), mas em uma grande quantidade, o processo de conformação por spray foi escolhido. Além de fornecer um material volumoso com microestrutura semelhante às encontradas em revestimentos fabricados por aspersão térmica, o processo fornece o chamado *overspray*, que nada mais é que um pó metálico que não se solidificou na peça conformada, mas sim durante o voo da partícula na câmara de atomização. Essas amostras são idênticas as que seriam obtidas em um processo de atomização de pós dessa liga caso as gotículas não tivessem sido depositadas no substrato. Por fim, para uma análise de microestrutura típica de solidificação desse material, o processo de fundição por arco elétrico também foi escolhido para ser aplicado no presente trabalho.

Abaixo, as etapas de fabricação e de caracterização são descritas.

4.2. Fabricação do Compósito por Conformação por Spray

A amostra da liga $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ foi fabricada utilizando-se o processo de conformação por spray, realizado em uma única etapa de fabricação com o objetivo de se obter um material volumoso. Esse processo de fabricação foi realizado em parceria com a Universidade Federal de São Carlos, no laboratório de fundição. Elementos comercialmente puros (>99%) foram fundidos por indução e vazados na câmara de atomização à 1200 °C. Um bocal de 6 mm foi utilizado para o vazamento do material e o

gás de atomização usado foi o nitrogênio, com pressão nominal de 10 bar. Um substrato rotativo de aço foi posicionado a uma distância de 370 mm do bocal de atomização.

Além do depósito gerado no processo de conformação, parte das gotículas do material atomizado que não chegaram a ser depositadas no substrato, por sair do cone de deposição sobre este, levam a geração de um pó metálico denominado *overspray*. Este pó metálico contém o mesmo histórico de fabricação que seria obtido em um processo de atomização metálica e por isso também será analisado, uma vez que sua microestrutura é relevante no estudo do processo de evolução das fases formadas de acordo com a solidificação. A Figura 8 abaixo mostra uma imagem do produto de conformação obtido para o presente trabalho.

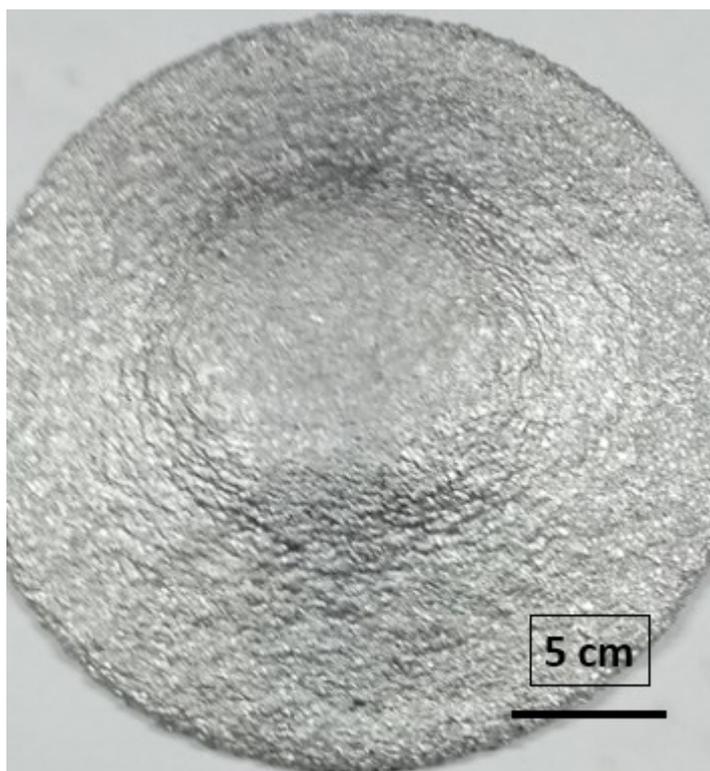


Figura 8: Depósito fabricado por conformação por spray da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$.

4.3. Fabricação da Liga por Fusão em Forno a Arco

Uma parte do material originalmente fabricado por conformação por spray foi retirado e refundido utilizando-se um forno à arco elétrico. Esse processo foi realizado em colaboração com a Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um forno do fabricante Bühler, localizado no laboratório de materiais nanocristalinos. A fusão ocorreu em atmosfera de argônio. A razão para o uso de um pedaço do depósito para ser refundido é a de garantir homogeneidade de composição química entre todas as amostras fabricadas nesse trabalho com o objetivo de se comparar a evolução das fases formadas em cada um.

4.4. Caracterização Microestrutural das Amostras

4.4.1. Preparação das amostras para análise metalográfica

As amostras preparadas do material fabricado na forma de depósito e do lingote por fundição em forno à arco foram cortadas utilizando-se uma serra e máquina de corte, de maneira a seccionar amostras adequadas ao embutimento. Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina na temperatura ambiente, de forma a possuírem uma superfície plana livre para observação e análise. Terminado o embutimento as amostras foram lixadas no laboratório de metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, iniciando-se com lixas de grana 220# e variando até 1200#. Por fim, foi realizado um polimento nas amostras, utilizando-se pasta de diamante de granulometrias entre 6 μm a 1 μm .

O pó atomizado, foi embutido em resina, sendo misturado a esta ainda na forma fluida de maneira que a maioria das partículas ficasse o mais próximo a superfície possível. Esta amostra também passou pelas mesmas etapas de preparação descrita para as demais amostras embutidas.

4.4.2. Análise por difração de raios-X (DRX)

As amostras a serem analisadas por difração de raios-X tiveram sua superfície lixada de forma a manter ambos os lados o mais plano possível, (com a exceção do pó, que foi analisado como fabricado), utilizando-se lixas que variaram de 220# a 600#. A análise por difração de raios-X foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, utilizando-se equipamento *Philips-PANalytical* PW 1710 do Laboratório de Difração de Raios X do DEMET-UFMG, com o uso de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e passo de $0,06^\circ.\text{s}^{-1}$.

4.4.3. Análise por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia óptica foram usadas para quantificar porosidade presente no material fabricado por conformação por spray. As amostras foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio do tipo FEI Inspect, utilizando-se modos de elétrons retroespalhados e secundários. Além disso, o acessório de espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS) foi utilizado para quantificação química das fases observadas. Amostras preparadas metalograficamente como descrito anteriormente foram coladas em um porta-amostra utilizando-se fita carbono para evitar carregamento durante a análise. Todas essas etapas foram realizadas no DEMET-UFMG.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em amostras selecionadas utilizando-se a infraestrutura do Centro de Microscopia (CM) da UFMG. Os principais modos de operação do equipamento aplicados nesse trabalho foram modos de imagem em campo claro e modo difração de elétrons. Além disso, os acessórios de EDS e EELS foram usados para quantificação química de forma eventual. O equipamento G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV, disponível no CM-UFMG possui todos os acessórios necessários citados. A preparação das amostras foi realizada também utilizando-se o CM-UFMG ou então em parceria com o Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, da

UFSCar. O CM-UFGM possui infraestrutura para preparação de lamelas por FIB (feixe de íons localizado) que permite a obtenção amostras específicas em regiões de microestruturas de interesse e foi utilizado no presente trabalho. A Figura 9 mostra um exemplo desse tipo de preparação de amostra que é de interesse do presente projeto (uma seção da fase quasicristalina cortada para análise posterior por MET).

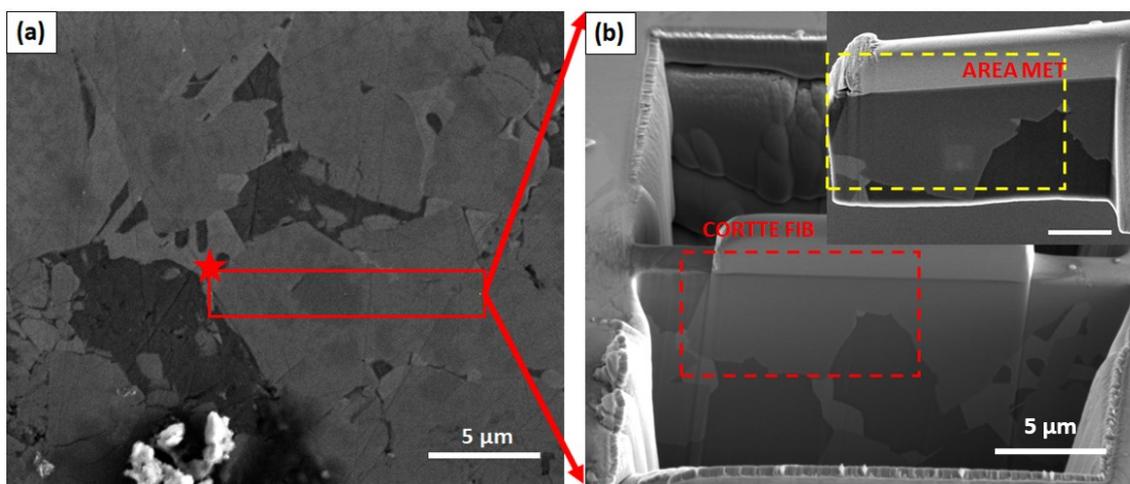


Figura 9: Processo de corte de uma fatia da amostra realizado por FIB para análise da composição química das fases presentes e verificar se a diferença de coloração presente corresponde a fases diferentes. Escala na imagem b, canto superior direito, igual a $2,5\mu\text{m}$.

4.5. Caracterização Mecânica e Tribológica

4.5.1. Microdureza Vickers

As mostras fabricadas por conformação por spray e por fundição em forno à arco foram caracterizadas por microdureza Vickers, utilizando-se a infraestrutura disponível nos laboratórios de metalografia e de tribologia do DEMET-UFGM. A preparação das amostras foi a mesma descrita no subtópico de preparação metalográfica.

4.5.2. Ensaio de desgaste

As amostras fabricadas por conformação por spray foram avaliadas em desgaste por deslizamento, utilizando-se o método de pino-sobre-disco em um ensaio realizado no tribômetro MICROTTEST MT/60/NI, disponível no laboratório de tribologia do DEMET-UFMG. Esse ensaio permite a avaliação do comportamento do material deslizando contra um contra-corpo tanto em relação à perda de volume decorrente de desgaste quanto ao coeficiente de atrito que pode ser monitorado durante o ensaio. Todas as amostras foram pesadas antes e depois do ensaio e o cálculo da perda volumétrica foi feita através da densidade dos materiais ensaiados. A densidade do compósito quasicristalino foi avaliado pela técnica de picnometria nas partículas atomizadas, utilizando-se um Picnometro AccuPyc 1330. Amostras da liga AlSi A380 também foram ensaiadas nas mesmas condições para comparação direta com a liga estudada. A liga AlSi possui composição química (%peso) de $Al_{bal}Si_{7,5-9,5}Fe_{1,3}Cu_{3,0-4,0}Mn_{0,5}Mg_{0,1}Ni_{0,5}Zn_{3,0}Sn_{0,35}$ e microestrutura bruta de fusão. Foram realizados ensaios com duplicata nas condições de velocidade e carga apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Condições de ensaio realizados nas amostras de liga quasicristalina (QC) e de

AlSi A380 (AlSi).

Amostra	Carga (N)	Velocidade Linear (m/s)	Raio de pista (mm)
QC	5	0,1	7,5
QC	5	0,2	9,5
QC	10	0,1	7,5
QC	10	0,2	9,5
QC	20	0,05	4,0
Al-Si	5	0,1	7,5
Al-Si	5	0,2	9,5
Al-Si	10	0,1	7,5
Al-Si	10	0,2	9,5
Al-Si	20	0,05	4,0

O cálculo da taxa de desgaste foi realizado calculando se o volume do material removido pela perda de massa da amostra. As amostras foram pesadas antes e após os ensaios realizados e pela densidade dos materiais calculou se a perda volumétrica. Posteriormente utilizou se a equação 1 para o cálculo da taxa de desgaste:

$$Q = \frac{\Delta V}{N.L} \dots \dots \dots (1)$$

onde, ΔV é a perda volumétrica, N é a carga utilizada no ensaio de desgaste e L é a distância percorrida durante o ensaio.

Após os ensaios de desgaste, as superfícies desgastadas foram caracterizadas por MEV, para avaliação dos mecanismos de desgaste atuantes nos tribossistemas estudados. Microscópios FEI Quanta 200 e FEI Inspect S50, com acessório de EDS foram utilizados nessas análises.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir será apresentada a caracterização microestrutural de cada um dos três tipos de amostra estudados e posteriormente serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de desgaste.

5.1. Caracterização Microestrutural

5.1.1. Depósito fabricado por conformação por spray

Os resultados obtidos na análise de Difração de Raio X foram analisados e as fases identificadas e apresentadas na Figura 10. Para a identificação dos picos da fase decagonal quasicristalina foi utilizado o padrão de difração da fase aproximante ortorrômbico, cujo padrão é similar [40].

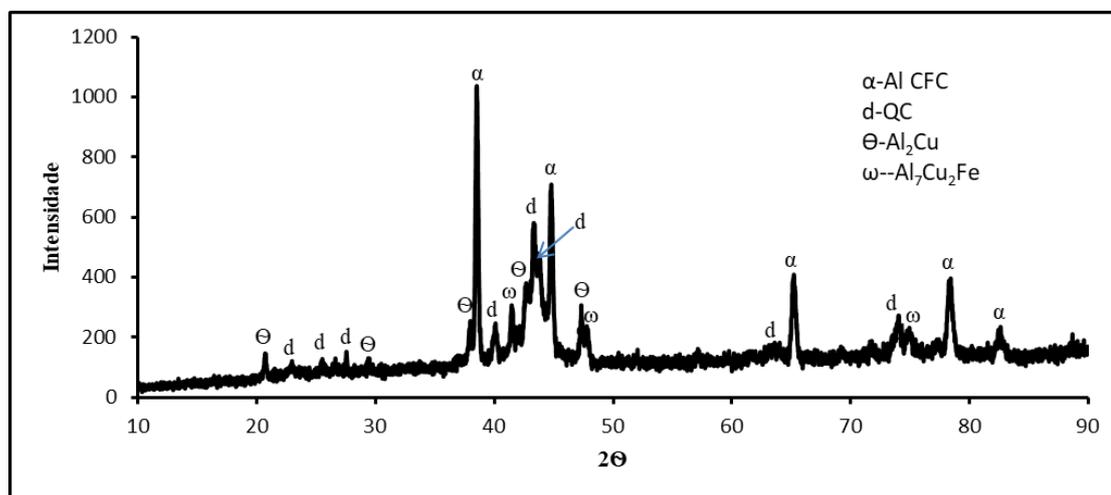


Figura 10: Padrão de difração de raios-X da amostra fabricada por conformação por spray.

Os resultados levaram a identificação de 4 fases no total, sendo a fase

quasicristalina a fase majoritária. Os picos confirmam a presença do QC, da fase de alumínio cúbica de face centrada e a presença das fases intermetálicas Al_7Cu_2Fe e Al_2Cu . Alguns picos de baixa intensidade não puderam ser identificados. Desta forma, a microestrutura do compósito fabricado é composta majoritariamente de QC e Al-CFC, uma combinação que pode gerar propriedades mecânicas interessantes, uma vez que o alumínio é um material macio e dúctil quando comparado ao QC, que é duro e apresenta baixo coeficiente de atrito. Conforme o discutido anteriormente, pesquisas realizadas na área de QC já demonstraram que a presença de uma fase cristalina de alumínio em conjunto com uma fase quasicristalina em um compósito pode gerar propriedades tribológicas melhores do que as observadas quando um material contém apenas uma das fases [10,46].

As micrografias mostradas nas Figuras 11 a, b, c e d foram tiradas por MEV, mostrando a microestrutura da liga $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$. É possível observar a presença de pelo menos três fases, com a presença majoritária da fase 2 (QC). As fases Al_7Cu_2Fe e Al_2Cu são de difícil diferenciação apenas pelo tom de cinza, já que possuem peso atômicos similares. Porém, a Figura 11c mostra a presença de um microconstituente que parece ser do tipo eutético (na parte superior da Fig 11c), corroborando a identificação da fase Al_2Cu no padrão de difração de raios-X. Uma quarta fase parece também estar presente, devido a diferença de coloração dentro da fase 2 da Figura 11 d, sendo, entretanto, impossível afirmar sua presença apenas pelas imagens presentes. Essa possível fase indicada pelo número 3, seria formada dentro ou de forma adjacente à partícula quasicristalina.

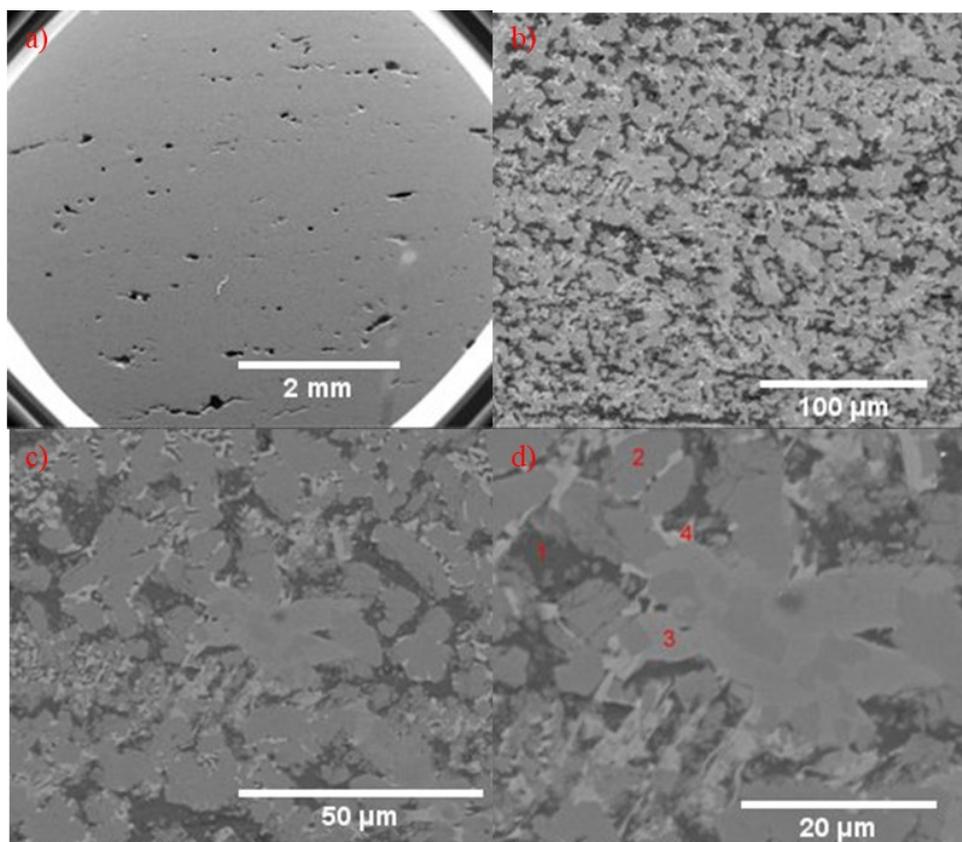


Figura 11: Micrografias realizadas por MEV da amostra fabricada por conformação por spray. O EDS foi realizado nos pontos marcados em d.

Para se confirmar a presença da possível fase crescendo em conjunto com o QC, foi necessária a preparação por FIB. Neste procedimento, um corte é feito na região de interface entre a fase 2 e a possível fase 3 da amostra utilizando um feixe de íons. A amostra cortada deve então ser analisada por MET para se analisar se há de fato a presença de uma quarta fase ou se tal diferença de contraste na imagem de MEV-BSE se trata de uma flutuação composicional dentro da própria fase 2 ou algum outro artefato de imagem. Esta análise será apresentada posteriormente neste tópico. A amostra retirada para essa análise foi mostrada anteriormente na Figura 9.

A Figura 11 a revela a presença de poros e trincas em toda a região da amostra. Estruturas produzidas por conformação por spray em geral apresentam porosidade, sendo inevitável a formação de poros durante a solidificação [59]. Dentre a causa mais comum para a formação dos poros a formação de poros intersticial é a mais comum, em que gotículas individuais se sobrepõem, formando interstícios que caso não forem inteiramente preenchidos pelo líquido incidente irão gerar poros.

O melhor método para a identificação/confirmação da existência de uma determinada fase quasicristalina presente em um material multifásico é a realização de imagens do padrão de difração de elétrons da fase em questão. Isto se deve ao fato de que a análise por DRX não é suficiente para identificar um QC, uma vez que seu padrão de difração pode ser indistinguível do seu aproximante. Já uma imagem do padrão de difração de elétrons da fase pode revelar a existência de uma simetria rotacional de ordem proibida para cristais, o que classificaria a fase como QC. O conjunto do padrão gerado pelo DRX e a imagem retirada do padrão de difração de elétrons permite identificar a fase quasicristalina em questão.

A imagem presente na Figura 12 a revela o padrão de difrações de elétrons da fase 2 presente na imagem 11 d, revelando que se trata de uma fase quasicristalina, uma vez que esta possui uma simetria rotacional de ordem 10, (fase decagonal), proibida para cristais.

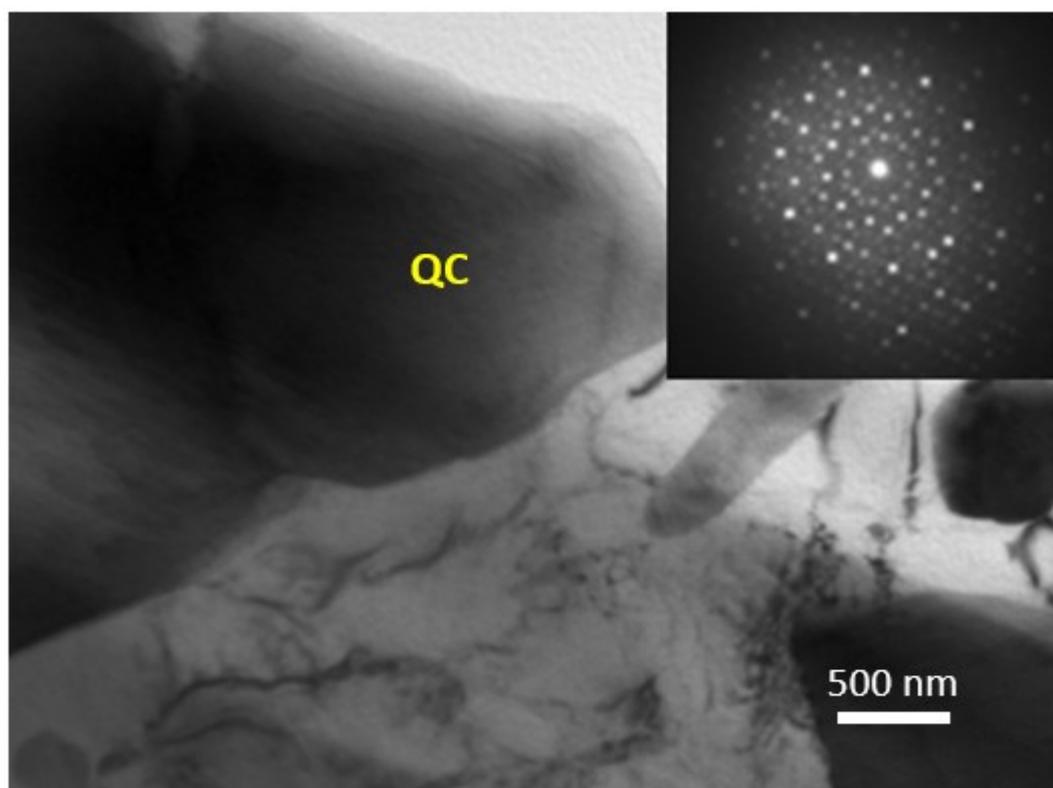


Figura 12: Imagem em campo claro com a partícula quasicristalina junto ao seu padrão de difração de elétrons.

Para se determinar se a diferença de contraste observada entre as regiões 2 e 3 da Figura 11 seria devido a uma terceira fase ou a uma variação composicional da fase decagonal, a amostra retirada por FIB foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, conforme o mostrado na Figura 13.

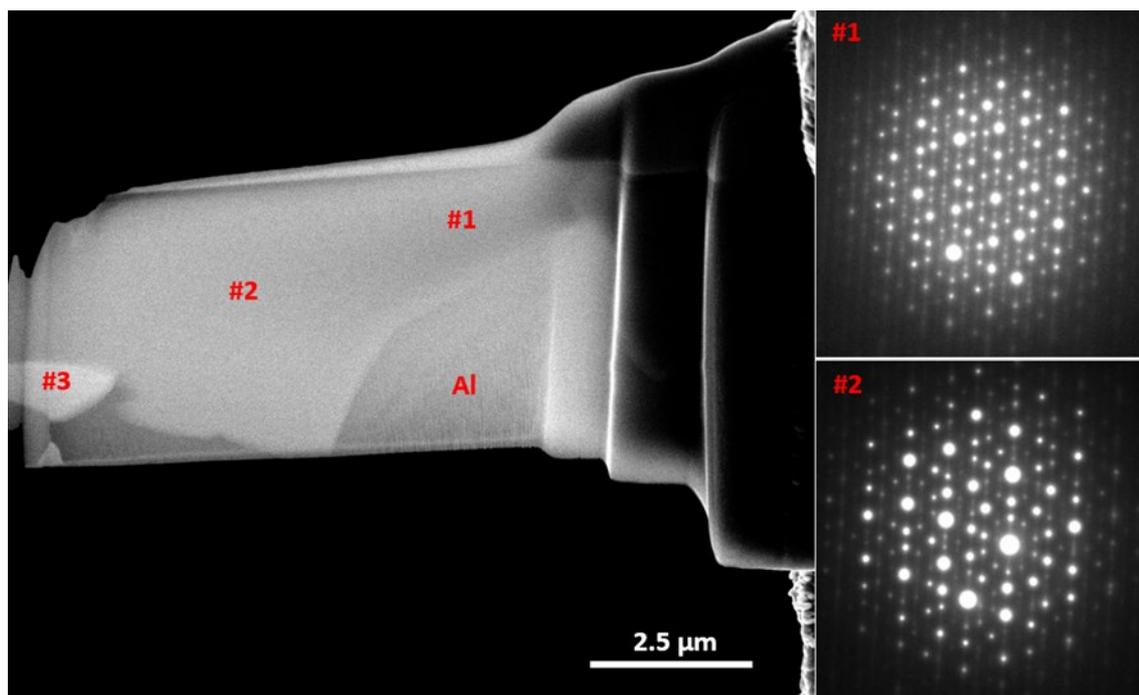


Figura 13: Análise por MET da amostra cortada por FIB. A análise de difração de elétrons foi realizada nas regiões # 1 e # 2 e uma análise química foi feita por EPEE nas regiões # 1, # 2 e # 3.

As regiões #1 e #2 foram analisadas por difração de elétrons, gerando os padrões de elétrons mostrados. Apesar da diferença de intensidade nos padrões gerados, o que pode ser explicado pela diferença de espessura nas diferentes regiões analisadas, ambos os padrões revelam se tratar da fase quasicristalina decagonal do sistema Al-Cu-Fe-Cr. Uma análise de composição química realizada por EELS nas regiões #1, #2 e #3 mostrou que há apenas uma pequena diferença de composição do Al e Cr entre as regiões #1 e #2, conforme apresentado na tabela 3. A região #3 confirma a presença da fase Al₂Cu. A análise de difração de elétrons (feita na amostra mostrada na Figura 9) indica que as diferenças de contraste encontrados dentro das partículas quasicristalinas não são devido

a diferenças de estrutura atômica, sendo a mesma fase quasicristalina. A diferença de contraste pode ser explicada pela Figura 9. Nota-se que exatamente na região onde o contraste é mais fraco, dentro da partícula quasicristalina, existe uma redução na espessura da fase quasicristalina que se encontra na superfície. Logo abaixo da partícula, a fase Al cfc interfere na intensidade de emissão de elétrons retro-espalhados, gerando uma região de imagem com menor contraste.

Tabela 3: Análise química (%at.) das regiões mostradas na figura 13.

Região	Al	Cu	Fe	Cr
#1	77,4	2,1	5,0	15,5
#2	79,0	1,8	5,2	14,0
#3	67,3	32,7	-	-

A formação da fase quasicristalina estável decagonal já havia sido observada anteriormente em um material fabricado em um processo metalúrgico convencional de fundição seguido de tratamento térmico [52]. Entretanto, isso nunca havia sido observado em um processo realizado em uma única etapa de fabricação como o realizado no experimento deste trabalho. O processo de conformação por spray realizado, além de não necessitar de uma etapa de tratamento térmico posterior, também não envolve o uso de taxas de resfriamento elevadas como a maioria dos processos utilizados para a fabricação de quasicristais [57].

A presença desta fase abre ainda mais as portas para a aplicação industrial de QCs, uma vez que um dos grandes empecilhos para pesquisa na aplicação destes está na necessidade de utilizar taxas de resfriamento elevadas, metalurgia do pó ou etapas de tratamento térmico posterior. A fabricação direta em um processo de etapa única reduz consideravelmente os custos de fabricação, tornando mais viável à fabricação destes na indústria.

A formação do QC observado possivelmente pode ser explicada pela forma em que a solidificação ocorre no processo de conformação por spray. Conforme dito anteriormente, o processo de conformação por spray não envolve taxas elevadas de

resfriamento, como o observado no processo de atomização por gás [15,57]. Enquanto no processo de atomização por gás as gotículas formadas solidificam isoladas umas das outras, formando um pó metálico, o processo de conformação por spray se dá com a sobreposição destas sobre o substrato. Esta sobreposição forma inicialmente um filme metálico na região de deposição, que sofre um resfriamento rápido devido a troca de calor com o substrato. Entretanto, este filme é logo em seguida coberto por uma nova camada de gotículas que se sobrepõem, o que segundo as leis da termodinâmica deve ser seguido por uma troca de calor para se atingir um equilíbrio térmico entre estas camadas, gerando um reaquecimento das partículas que haviam se solidificado. Desta forma, apenas a camada inicial de deposição sofrerá um resfriamento térmico com elevadas taxas de resfriamento, as demais camadas sofrem um resfriamento lento, devido a necessidade de se atingir o equilíbrio térmico. Logo a formação do QC observado não pode ser justificado pelas taxas de resfriamento do processo de conformação por spray.

As gotículas menores formadas no processo de conformação por spray solidificam parcialmente ou até inteiramente, assim como o ocorrido no processo de atomização por gás, devido às taxas elevadas de resfriamento ao ar durante a queda [57]. Entretanto, ao entrar em contato com o filme líquido presente na região de deposição, a troca de calor para se atingir o equilíbrio térmico pode resultar na fusão completa ou parcial de parte destas partículas sólidas. Este processo é representado na Figura 14.

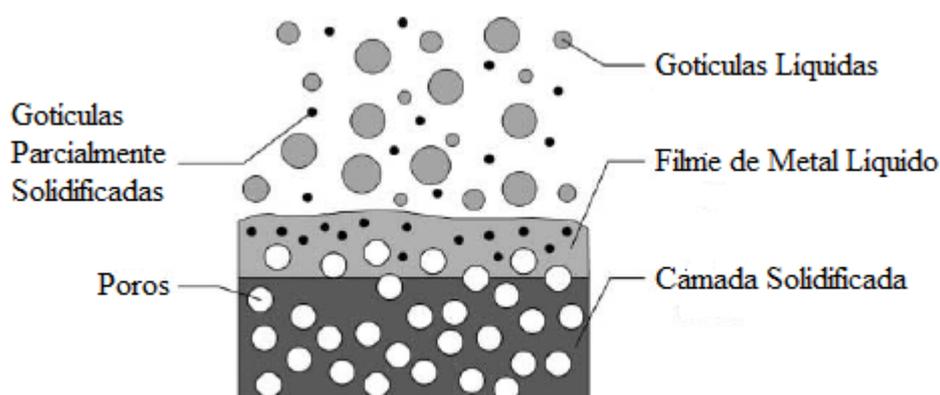


Figura 14: Esquema do processo de solidificação das partículas depositadas no substrato.

Caso o QC se forme nestas gotículas que se solidificam durante a queda, o que pode ser comprovado pelo estudo do pó de overspray que será mostrado na sequência, o QC presente na fração que permanece sólida no filme líquido poderia agir como inoculante de uma fase quasicristalina. Esse então seria formado pelo crescimento dessas partículas sólidas quasicristalinas formadas durante o resfriamento por ar na queda, que agem como catalizadores para que parte do líquido restante se solidifique formando o QC, gerando o crescimento desta fase de forma majoritária no produto conformado por aspersão.

5.1.2. Caracterização microestrutural do pó (*overspray*)

Os picos da Figura 15 confirmaram que as fases presentes são as mesmas encontradas para a amostra fabricada por conformação por spray, com maior intensidade dos picos fase Al_2Cu . Esta fase é formada em uma reação eutética com o alumínio CFC, mostrando que o eutético observado, conforme nas micrografias de MEV a seguir, é formado por essas fases.

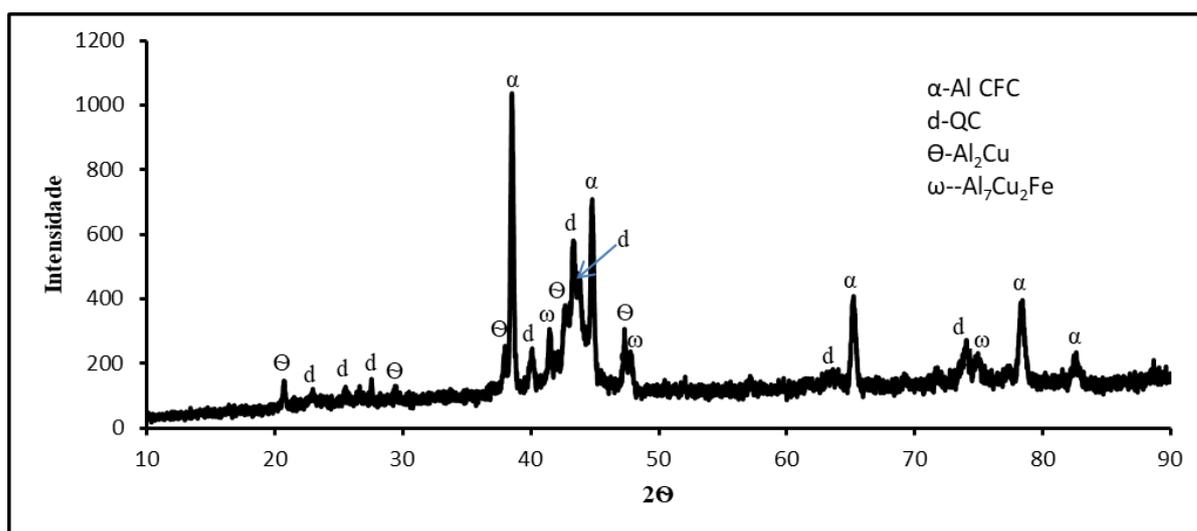


Figura 15: Padrão de difração de raios-X da amostra preparada do *overspray*.

As micrografias mostradas na Figura 16 foram obtidas via MEV de uma partícula fina proveniente do processo de conformação por spray. É possível observar a presença de poros presentes assim como na amostra volumosa descrita anteriormente. A análise por difração de raios-X confirmou a presença do QC, conforme o explicado no tópico anterior. Essa descoberta está de acordo com o possível modelo de formação do QC encontrado na amostra de conformação por spray.

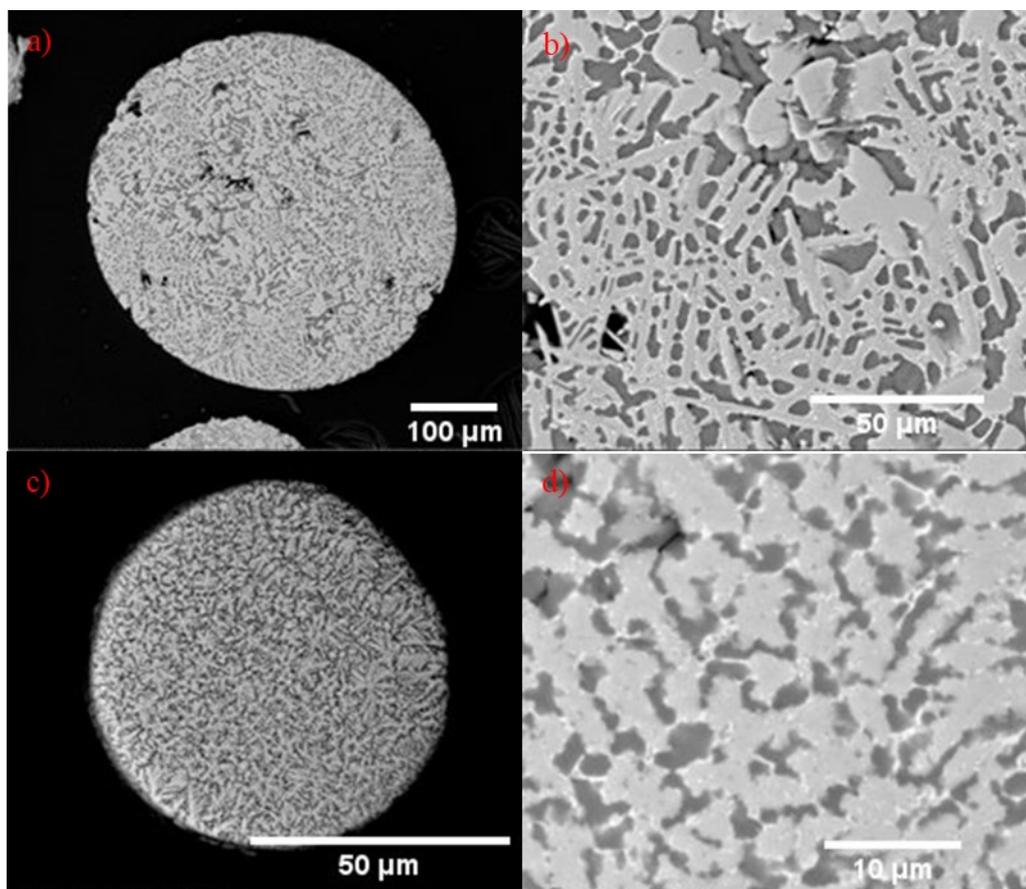


Figura 16: Micrografias do pó formando no *overspray*.

Uma maior proporção de fases formadas por reação eutética também é encontrada em regiões da partícula, muito similares às encontradas em pequenas regiões da amostra fabricada por conformação. As partículas presentes na amostra variavam de tamanho, com as mais finas chegando a cerca de 50μm de diâmetro.

A análise de EDS só foi possível de se realizar na fase quasicristalina, uma vez que para as demais fases o volume de interação do feixe de elétrons acabava por atingir as fases vizinhas, devido à microestrutura refinada observada. A composição do QC é apresentada na Tabela 4, sendo bem próxima a medida para o compósito fabricado, com a composição variando entre as fases marcadas como 2 e 3 na micrografia de MEV da amostra conformada por spray. Os valores mostrados na tabela são uma média de 3 diferentes partículas do QC avaliadas.

Tabela 4: Composição química medida por EDS da fase quasicristalina presente na partícula do overspray.

Elementos	Composição atômica
Al	82,8 ± 1,1
Cr	8,2 ± 1,1
Fe	3,9 ± 0,2
Cu	5,1 ± 0,3

5.1.3. Amostra Fabricada por Fusão em Forno a Arco (FA)

A microestrutura presente na amostra fundida utilizando-se forno a arco pode ser observada na Figura 17, obtida por MEV. Nesta imagem é possível observar a existência de 4 fases: 2 fases provavelmente são as provenientes da reação eutética alumínio CFC e Al_2Cu devido a microestrutura lamelar típica desta reação, (assim como o observado nas demais amostras), e outras duas fases em que uma forma um envelope ao redor da outra.

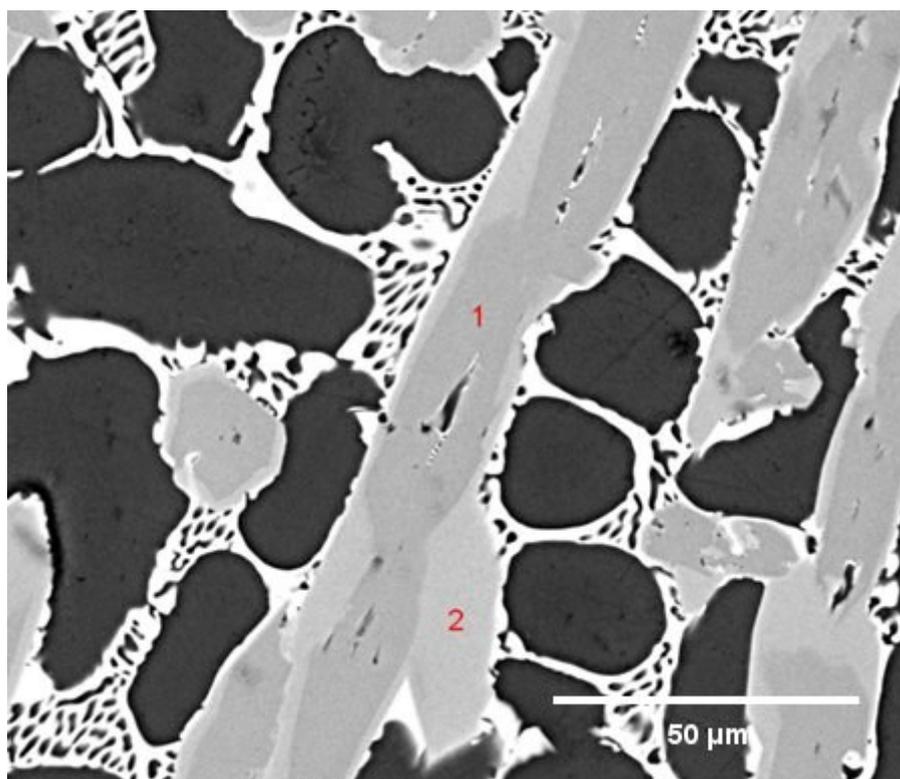


Figura 17: Micrografia da amostra fabricada por fusão à FA.

Este tipo de microestrutura em que uma fase forma um envelope ao redor de outra é típico de fases formadas por reação peritética, em que uma fase líquida reage com uma fase sólida, formando uma segunda fase sólida ao redor da primeira [60]. Como a reação entre líquido e sólido é lenta, é de se esperar que o crescimento da segunda fase seja limitado nos tempos de solidificação do material no processo de fundição por forno à arco, gerando a microestrutura observada.

O resultado da análise por EDS nas áreas 1 e 2 está apresentado na tabela abaixo. A composição de alumínio em ambas as fases possui praticamente o mesmo valor, mas para os demais elementos há uma diferença notável, em especial para a composição de Cr e Fe.

Tabela 5: Composição química medida por EDS das áreas 1 e 2 da amostra fabricada por fusão a FA.

Elementos	Composição atômica fase 1	Composição atômica fase 2
Al	80,0 ± 0,1	79,9 ± 0,3
Cr	13,7 ± 0,2	7,5 ± 0,2
Fe	4,0 ± 0,2	8,9 ± 0,5
Cu	2,3 ± 0,1	3,7 ± 0,1

A análise feita por DRX se encontra na Figura 18, com a identificação dos picos presentes. Estes picos foram analisados, confirmando a suposição das fases provenientes da reação eutética, uma vez que há a presença do alumínio CFC e a fase Al_2Cu . Uma terceira fase identificada como x no padrão de difração analisado revelou-se tratar da fase $(Al,Fe)_{11}Cr_2$, que possui composição química similar da fase circundada descrita anteriormente.

A presença da fase intermetálica $(Al,Fe)_{11}Cr_2$ já foi reportada em ligas quasicristalinas do sistema $AlCrFe$ [61]. A presença dessa fase e o fato de uma quarta fase fechar um envelope ao redor pode significar que possivelmente o QC se forme dela via uma transformação peritética. Isto justificaria a pequena intensidade dos picos de QC observados nesta amostra, que foi obtida pela fundição de um material que formou uma fase quasicristalina.

Uma vez que a amostra foi fabricada por fundição, as taxas de resfriamento não seriam suficientemente altas para que o QC se formasse como fase primária, o que justificaria a presença da reação peritética incompleta. Tal hipótese, entretanto necessita de mais estudos para comprovação, incluindo um tratamento térmico de recozimento da amostra fabricada em forno à arco para analisar se esta fase intermetálica se transformaria de fato em uma fase quasicristalina. Uma segunda análise por FIB na interface das fases 1 e 2 também seria importante para determinar se a fase 2 de fato se formaria por uma reação peritética, entretanto tais análises não foram possíveis dentro do intervalo que o

trabalho foi produzido, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

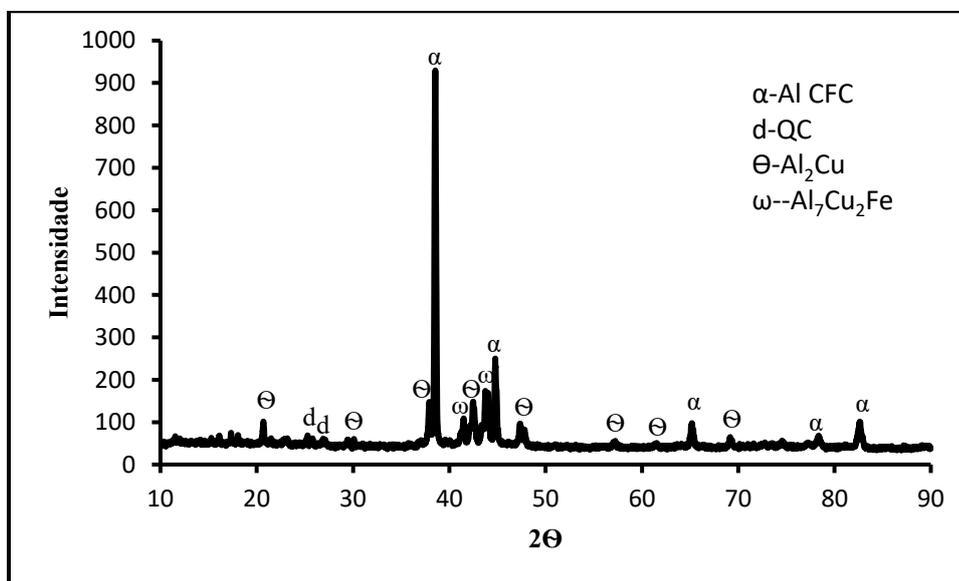


Figura 18: Padrão de difração de raios-X da amostra fabricada por fundição em lingote.

5.2. Caracterização Mecânica e Tribológica

Os resultados obtidos para a média da taxa de desgaste específica nos ensaios realizados em uma amostra do compósito de quasicristal produzida e para a liga de AlSi A380 estão presentes na Figura 19. Os valores máximos e mínimos obtidos para cada condição de ensaio também são apresentados. A comparação dos resultados demonstra que para as cargas de 5 e 10N, o compósito da liga quasicristalina apresenta taxas de desgaste significativamente menores que a liga de AlSi usada para comparação. Esta superioridade é maior para a carga de 5N do que para a carga de 10N, com os valores variando entre 4 e 6×10^{-4} mm³/N.m para o compósito e entre 1 e 2×10^{-3} mm³/N.m para a liga de AlSi. Entretanto, para uma carga maior, 20N, as taxas de desgaste média para ambas as ligas foram bem próximas, podendo ser consideradas virtualmente iguais. As microdurezas Vickers medidas para o compósito quasicristalino e para a liga A380 foram 225 ± 16 HV e 110 ± 10 HV, respectivamente.

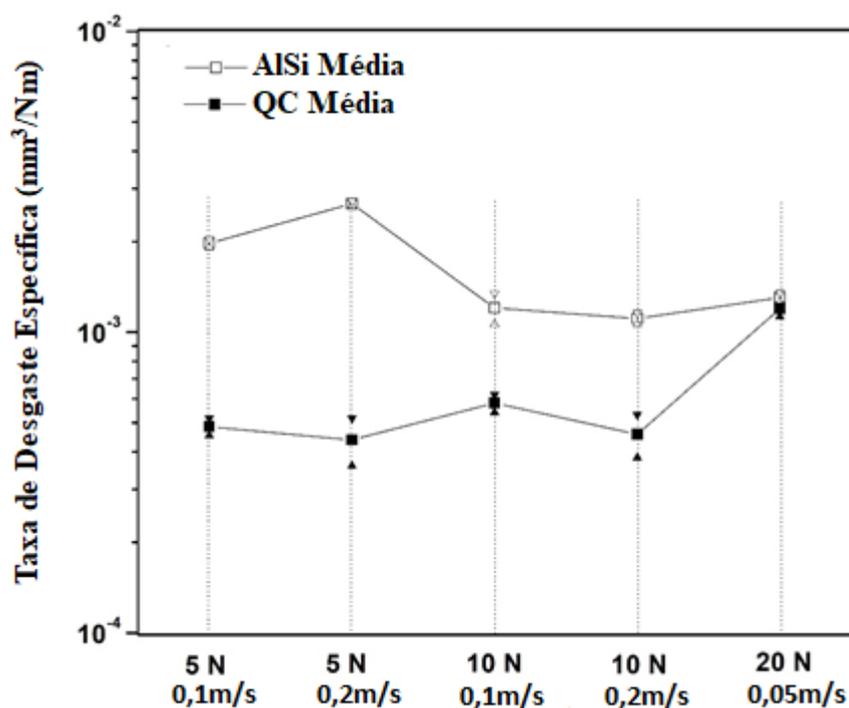


Figura 19: Taxas de desgaste específicas dos parâmetros de teste pino no disco descritos na Tabela 2.

Os resultados encontrados para o compósito de quasicristal estudado mostram um grande avanço para resultados de taxas de desgaste em ligas quasicristalinas, uma vez que apesar de se encontrar na literatura vários estudos da aplicação de ligas quasicristalinas como revestimentos [34,48,62,63], a aplicação prática de ligas monofásicas de quasicristal em revestimentos se mostrou ineficiente devido à fragilidades destes materiais em condições de carga elevada. Os resultados reportados até então com baixa taxa de desgaste na literatura para estas ligas são todos vindos de estudos em que os ensaios de desgaste foram realizados em condições de baixa carga, entre 2 a 5N. Por mais que nestas condições de estudo seja possível encontrar taxas de desgaste da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mm³/N.m, estas condições de carga muitas vezes não representam as condições observadas na aplicação dos revestimentos, além de que tais resultados não são válidos para cargas mais elevadas, conforme o apresentado por Wolf et. al [33,64]. Nessas condições de carga elevada o mecanismo de desgaste nas ligas quasicristalinas monofásicas ocorre por fratura frágil, uma vez que na temperatura ambiente estas ligas

praticamente não apresentam deformação plástica.

Desta forma, para poder se aplicar ligas quasicristalinas em revestimentos metálicos e se obter as propriedades de superfície apresentadas por estas ligas em condições de carga elevada, a fase quasicristalina deve estar reforçando uma matriz macia, como na liga fabricada neste trabalho em que o QC reforça uma matriz de alumínio CFC. O sistema Al-Cu-Fe-Cr permite se produzir este tipo de microestrutura de forma relativamente simples em uma única etapa de fabricação, sem a necessidade de se usar processos de fabricação como metalurgia do pó ou processos que envolvem taxas elevadas de resfriamento, conforme o já discutido neste trabalho. A comparação direta com a liga de AlSi A380, que é uma liga utilizada como revestimento metálico, mostrou que para carga de até 10N a liga quasicristalina fabricada possui um desempenho consideravelmente superior, um resultado até então não reportado na literatura. Apenas no uso de uma carga de 20N o resultado das duas ligas foi equivalente, entretanto ainda assim a liga quasicristalina se mostra competitiva quando comparada com a liga de AlSi.

As curvas do coeficiente de atrito (COA) para os ensaios realizados são apresentados na Figura 20. É possível observar que os valores do COA medidos foram bem similares para ambas as ligas, com um máximo de 0,6 para a liga quasicristalina e um máximo de próximo de 0,7 para a liga de AlSi. Observa-se também que para o compósito quasicristalino o coeficiente de atrito se mantém praticamente sem nenhum aumento substancial ao longo do ensaio para todas as curvas presentes, atingindo um valor médio estável após alguns segundos do início do ensaio. Entretanto, para as curvas da liga de AlSi A380, a curva de atrito cresce rapidamente para um valor máximo que então se reduz a um valor médio estável que se mantém constante. Tal comportamento da curva de atrito pode ser explicado pelo desgaste mais severo que ocorre inicialmente no escorregamento para Al-Si/Al₂O₃ até que se atinja um mecanismo em regime estacionário de contato mecânico e remoção de material.

O comportamento apresentado para as curvas da liga de AlSi, em que há um rápido aumento do COA seguido de uma redução também rápida para o estado estacionário, é também observado em outras ligas. A diferença desse comportamento com o observado para o compósito quasicristalino pode ser explicado por este possuir seu comportamento de atrito dominado majoritariamente pelas partículas quasicristalinas, que apresentam

valores inerentes de baixo atrito devido a sua estrutura eletrônica pouco comum. Tal comportamento reduz o mecanismo de adesão devido a elevada dureza e elevado módulo de Young apresentados pelo compósito, o que por sua vez reduz a área de contato real entre a amostra e a esfera. Este comportamento já foi reportado em outros trabalhos de desgaste envolvendo ligas quasicristalinas [33,65].

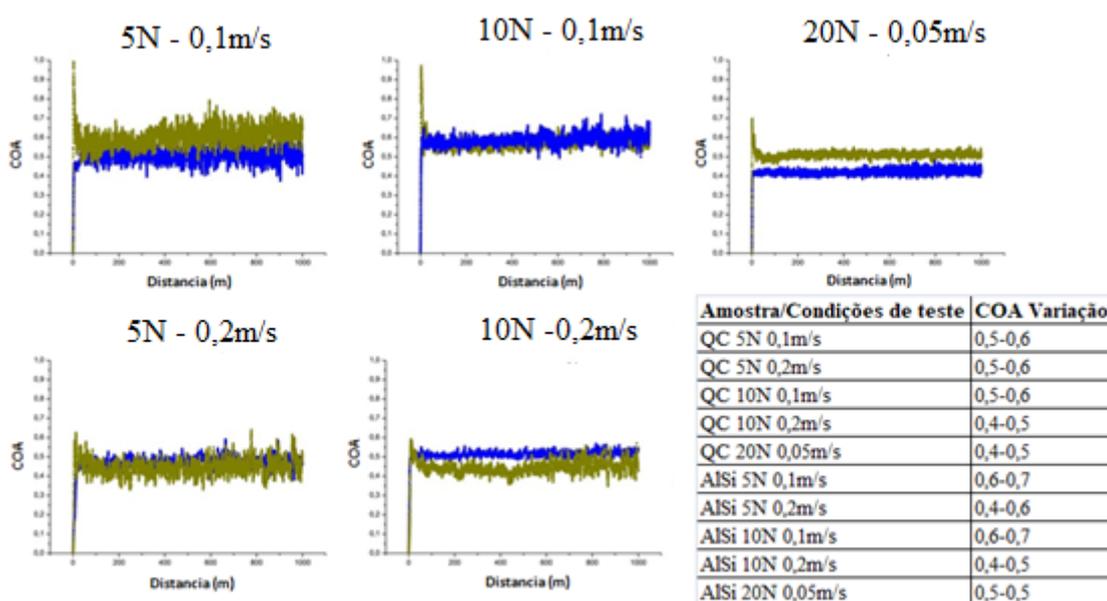


Figura 20: Curvas do COA amostras testadas. A tabela descreve a faixa dos valores médios de COA para cada configuração de teste. Al-Si (verde) e compósito (azul).

Utilizou-se o MEV para analisar a superfície de desgaste das amostras do compósito quasicristalino ensaiado com cargas de 5 e 10 N, as micrografias obtidas se encontram na Figura 21. As micrografias da fileira de cima foram obtidas usando-se o modo de elétrons retroespalhados (BSE), possibilitando-se analisar diferenças na composição química enquanto na fileira secundária utilizou-se o sinal de elétrons secundários (SE) para análise de relevo. É possível observar que para as quatro condições de ensaio presentes na imagem há a presença de duas regiões que se repetem ao longo de toda a superfície desgastada. Essas duas regiões foram marcadas na Figura 20g com estrelas e a interface foi estacada pelo retângulo vermelho. A região correspondente à estrela amarela corresponde à região onde ocorreu uma remoção intensa de material, enquanto a região da estrela azul corresponde a uma região com menor remoção de

material e é possível observar alguns arranhões presentes. Imagens com maior magnificação dessas regiões serão apresentadas na sequência. Esta análise permite se concluir que o comportamento de desgaste do compósito quasicristalino não é muito sensível aos parâmetros utilizados nos ensaios realizados, 5 e 10 N/0,1 m/s e 0,2 m/s, uma vez que as taxas de desgaste encontradas estão todas dentro do mesmo desvio padrão e as superfícies de desgaste observadas apresentaram o mesmo padrão de desgaste.

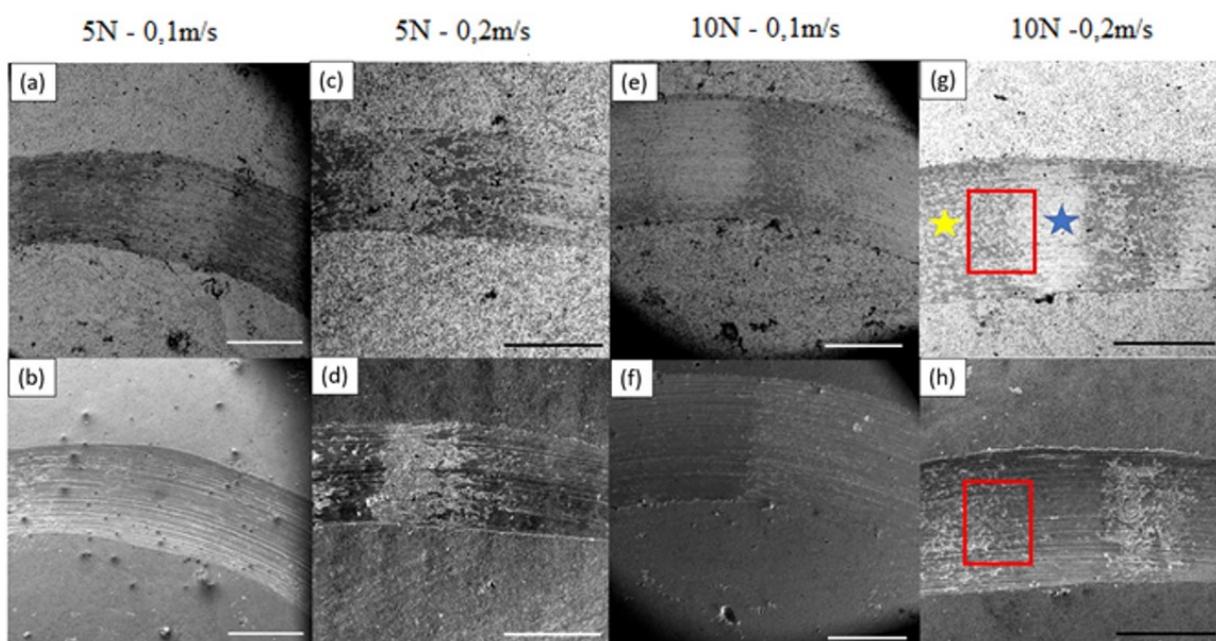


Figura 21: Micrografias tiradas por MEV das superfícies desgastadas dos compósitos quasicristalinos a partir dos seguintes parâmetros de teste: 5 N e 0,1 m / s (a, b), 5 N e 0,2 m / s (c, d), 10 N e 0,1 m / s (e, f) e 10 N 0,2 m / s (g, h). Na primeira linha estão as imagens tiradas no modo BSE e na segunda linha no modo SE. Barras de escala são todas de 1 mm.

Para se analisar melhor o mecanismo de desgaste que atuou durante os ensaios realizados, a região delimitada pelo retângulo vermelho foi analisada com maior magnificação, conforme o apresentado na Figura 22, possibilitando uma melhor análise da interface entre as duas diferentes regiões de desgaste, separadas pela linha vermelha em 21b. Na esquerda da linha vermelha é possível observar a região onde o desgaste foi mais severo como maior remoção de partículas e na direita uma região de desgaste mais brando e micro arranhões na direção de escorregamento, sugerindo uma componente de abrasão no mecanismo de desgaste.

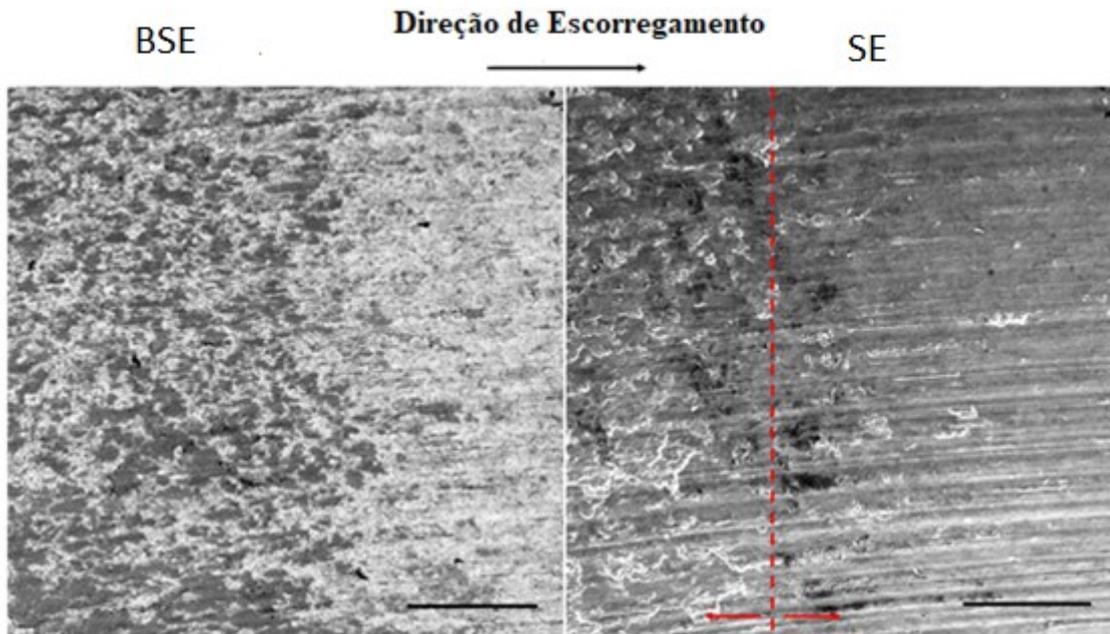


Figura 22: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE da região representada pelo quadrado vermelho na Figura 20g, h. A linha vermelha pontilhada indica a inter-região de diferentes morfologias desgastadas. A barra de escala em ambas as imagens é de 250 μm .

Micrografias de maior magnificação com sinais de SE e BSE foram feitas para a região a direita da linha vermelha da Figura 22, conforme o apresentado na Figura 23. Setas vermelhas foram utilizadas para indicar a presença de trincas emergindo na superfície de partículas quasicristalinas. A presença destas rachaduras pode ser explicada pela fragilidade do quasicristal, que permite o crescimento destas trincas que por sua vez nucleiam se em defeitos da partícula de reforço (Al CFC) e/ou de defeitos entre as interfaces das fases Al CFC/QC/ Al_2Cu . Em compósitos de Al reforçados por quasicristais e aproximantes a interface entre a fase quasicristalina e a partícula de reforço é reportada na literatura por ser fraca [66], podendo ser a origem da nucleação de trincas, que por sua vez crescem nas frágeis partículas quasicristalinas em direção à superfície. Os defeitos microestruturais gerados no processo de conformação por spray, como poros e trincas térmicas também potencializam essa nucleação de trincas durante o desgaste no ensaio. As setas amarelas na Figura 22 por sua vez indicam a formação de vazios na superfície desgastada, formados pela remoção de material por delaminação devido ao crescimento das trincas formadas, conforme o demonstrado no esquema da Figura 24. Estes vazios

eram inicialmente preenchidos por partículas quasicristalinas, que ao serem removidas são arrastadas novamente à pista de desgaste, ficando entre a esfera de alumina e a superfície sendo desgastada, o que resulta em dano abrasivo, intensificando ainda mais a remoção de material.

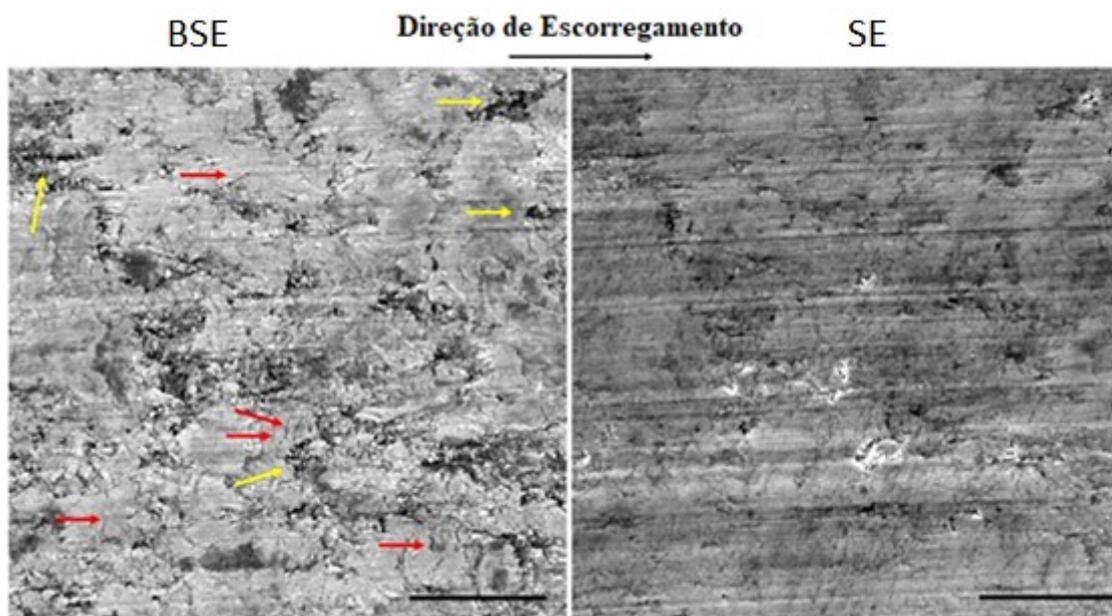


Figura 23: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE de uma região à direita da linha pontilhada em vermelho na Figura 21. A barra de escala é 50 μm .

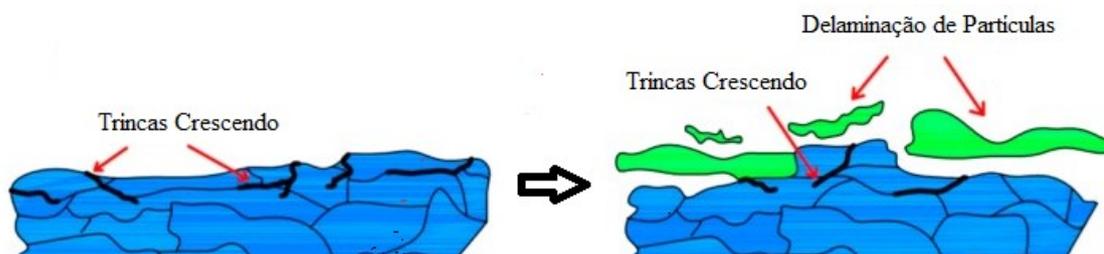


Figura 24: Esquema demonstrando o processo de delaminação de partículas durante o desgaste.

As micrografias da Figura 25 mostram o lado esquerdo da linha vermelha na Figura 22, com maior magnificação e também com os modos BSE e SE do MEV. Como

o dito anteriormente, nesta região o desgaste foi mais severo, com maior remoção de partículas, onde o processo de delaminação foi avançado. É possível observar na imagem feita usando o sinal de BSE uma maior fração de região com contraste presente, indicada por 1 na figura, quando comparado com a micrografia da Figura 22 que também foi feita por sinal de BSE. Este maior contraste se deve ao fato que nestas regiões mais escuras houve oxidação dos grãos de Al CFC que ficaram mais expostos na pista de desgaste após a remoção de partículas de quasicristal por delaminação. Isto pode ser confirmado pela análise de EDX foi realizado nessa região, conforme o apresentado na Tabela 5.

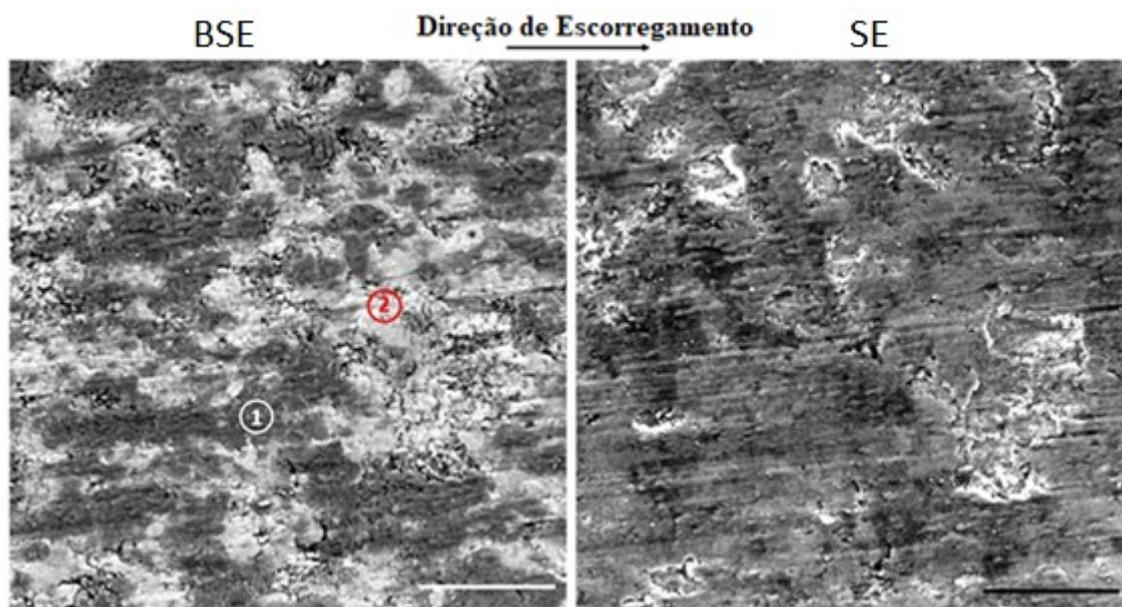


Figura 25: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE de uma região do lado esquerdo da linha pontilhada na Figura 21. A barra de escala é de 50 μm .

Tabela 6: Análise de EDX tirada das regiões 1 e 2 na Figura 23. (%at.)

Região	O	Al	Cu	Fe	Cr
#1	31.0	58.2	3.9	2.4	4.5
#2	8.2	73.0	5.2	4.3	9.3

As micrografias da Figura 26 foram retiradas via MEV da superfície de desgaste

da amostra de compósito quasicristalino ensaiada com carga de 20N e velocidade linear de 0,05m/s, utilizando os sinais de BSE e SE. Esta carga foi escolhida para poder se comparar o desempenho do compósito fabricado com o de outros materiais quasicristalinos estudados na literatura, que são ensaiados em condições de carga consideravelmente menores que 20 N (tipicamente entre 2 e 5 N). A baixa velocidade utilizada se deve a necessidade de se reduzir o fenômeno de oxidação no mecanismo de desgaste por escorregamento, objetivando se a colocar a amostra numa condição de desgaste, em que a carga é aumentada e os mecanismos dominados por plasticidade e desgaste por delaminação seriam mais intensos. A taxa média de desgaste encontrada nessa condição de ensaio se mostrou consideravelmente mais elevada e a análise das micrografias mostra que as morfologias da superfície desgastada apresentam uma maior fração de material removido (partículas quasicristalinas removidas por delaminação). Também foi possível observar riscos ao longo da superfície mais longos e profundos na região desgastada, que ocorreram devido a presença das partículas duras do quasicristal que foram arrancadas e arrastadas na pista de desgaste, sugerindo a presença de desgaste por mecanismo de abrasão, que contribui para um aumento do coeficiente de atrito.

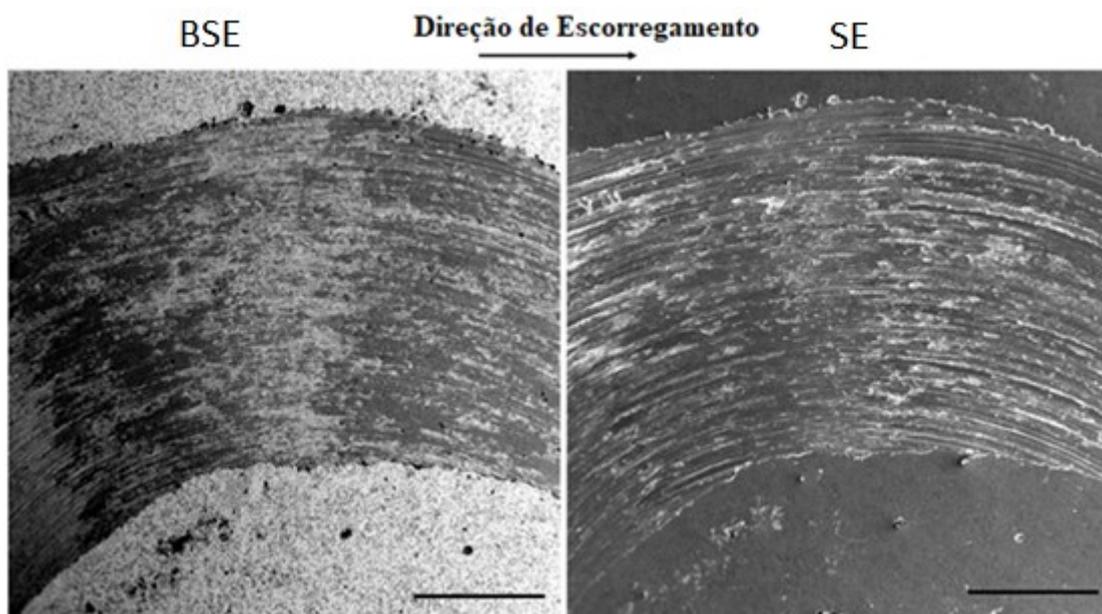


Figura 26: Micrografias retiradas por MEV utilizando se os sinais de BSE e SE da superfície desgastada do compósito quasicristalino após o teste pino no disco usando 20 N de carga normal e 0,05 m / s de velocidade linear. A barra de escala é de 1 mm.

Para a amostra de AlSi A380, utilizada para comparação com o compósito fabricado, foram retiradas as micrografias apresentadas na Figura 27 via MEV, também utilizando-se dos sinais de BSE e SE. Como o ocorrido na amostra do compósito, o comportamento no desgaste e a taxa de desgaste mostraram-se pouco sensíveis à variação de velocidade. Desta forma, foram feitas análises apenas para as micrografias correspondentes aos ensaios de 5 a 10 N de carga e 0,2 m/s de velocidade linear e 20 N de carga e 0,05 m/s de velocidade linear.

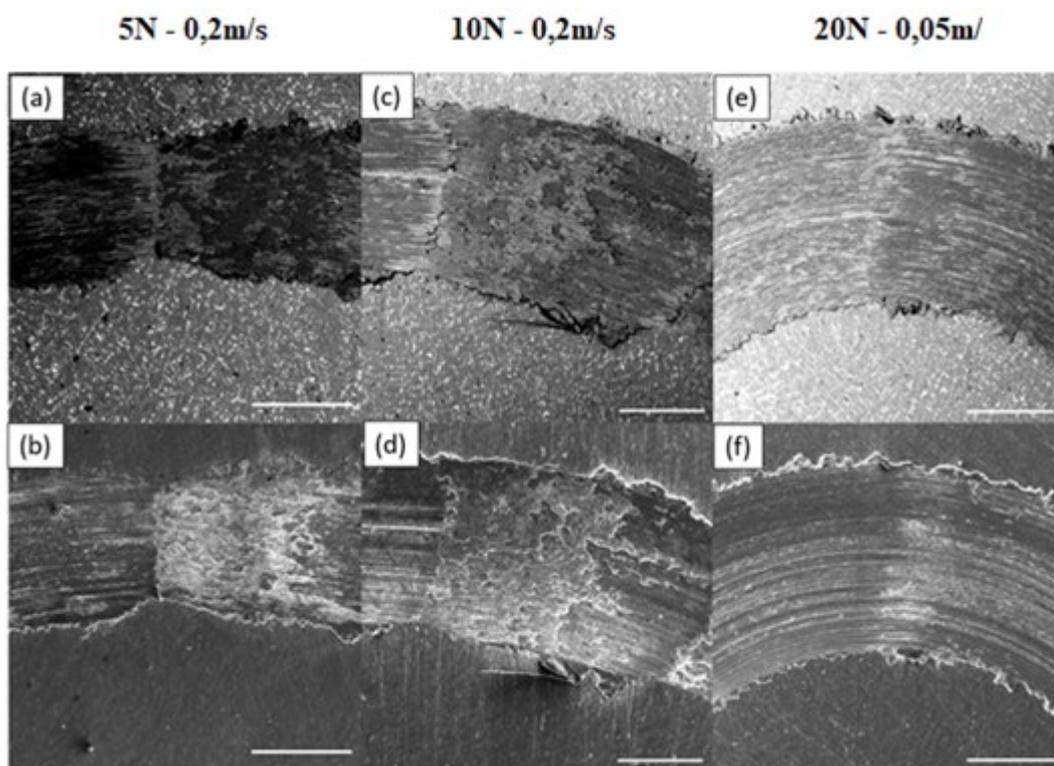


Figura 27: Micrografias retiradas por MEV das superfícies desgastadas da amostra de AlSi A380 a partir dos seguintes parâmetros de teste: 5 N e 0,2 m / s (a, b), 10 N e 0,2 m / s (c, d) e 20 N e 0,2 m / s (e, f). Na primeira linha estão as imagens tiradas no modo BSE e na segunda linha no modo SE. Barras de escala são todas de 1 mm.

. A análise das micrografias para os ensaios de 5 e 10 N demonstrou que os mecanismos de desgaste que ocorreram foram também similares ao ocorrido no compósito, com a presença de duas regiões de desgaste distintas, uma em que ocorreu intensa remoção de material e outra em que o desgaste foi mais brando e houve a formação

de arranhões na direção de escorregamento. Nesta amostra a remoção de material pode ser atribuída à presença de partículas intermetálicas, que assim como as partículas de quasicristal são duras e frágeis, sendo arrancadas durante o ensaio. Para o ensaio realizado com carga mais elevada, 20 N, também notou-se similaridades com o compósito, com a presença de arranhados intensos na direção de escorregamento, sugerindo que o mecanismo de desgaste por abrasão foi um dos mecanismos de desgaste dominantes. O outro mecanismo de desgaste também observado é uma deformação plástica severa, que pode ser observada devido à grande fração de material que foi rasgado na lateral da pista de desgaste.

Os resultados permitem então concluir que apesar das diferentes microestruturas apresentadas, o compósito fabricado e a liga de AlSi A380 apresentaram mecanismos dominantes de desgaste similares para os ensaios realizados. Para as cargas menores de 5 e 10 N, o mecanismo de desgaste dominante foi o de desgaste por delaminação, com a remoção de partículas das fases frágeis presentes (QC para o compósito e partículas intermetálicas para o AlSi). Estas partículas removidas foram arrastadas pela esfera de alumina durante o ensaio, que por sua vez resulta em um desgaste abrasivo brando na amostra. Ao se elevar a carga para 20N, como as forças tangenciais se tornam mais intensas devido ao maior atrito, a deformação plástica na superfície também se intensifica, elevando a nucleação de trincas e a propagação destas para a superfície [67]. Desta forma a delaminação de partículas também se torna mais intensa, com uma maior remoção de partículas de material que por sua vez são arrastadas ao longo da pista de desgaste, gerando um desgaste ainda mais intenso por um mecanismo dominante de abrasão.

O compósito fabricado apresentou para cargas de até 10 N um desempenho superior à liga de AlSi A380 em relação à taxa de desgaste. Essa maior resistência ao desgaste se dá pela microestrutura formada pela matriz de Al CFC reforçada por partículas do QC, que promove uma menor fragilidade em relação a um material monofásico quasicristalino ao mesmo tempo que mantém propriedades de superfície desses materiais que são desejadas para revestimentos, como redução do coeficiente de atrito, aumento da dureza e maior resistência ao desgaste. Ao se comparar também a taxa de desgaste do compósito produzido com outros materiais quasicristalinos decagonais praticamente monofásicos do sistema Al-Cu-Fe-Cr, notou-se uma redução da taxa de desgaste específica perto de quase uma ordem de grandeza [33].

É de grande importância levar em consideração que devido ao processo de fabricação do compósito produzido, por conformação por spray, a sua microestrutura apresentou poros e trincas e mesmo nessas circunstâncias o desempenho em relação a liga de AlSi A380 foi superior ou equivalente para os ensaios realizados. Isto é um importante indicativo de que a liga de composição $Al_{85}Cu_6Fe_3Cr_6$ tem um futuro promissor no desenvolvimento de compósitos quasicristalinos resistentes ao desgaste voltados a aplicação como revestimentos metálicos. O design de uma microestrutura com menor fração de defeitos macroscópicos pode elevar ainda mais a resistência ao desgaste deste material. Isto pode ser alcançado por vários métodos, como a otimização dos parâmetros de processamento de formação por conformação por spray ou usando métodos de fundição convencionais para obter um material volumoso e denso com partículas quasicristalinas reforçando a fase dúctil de alumínio.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões que podem ser tiradas do presente trabalho são as seguintes:

- O presente trabalho mostrou, pela primeira vez, ser possível a fabricação de compósitos volumosos de matriz de alumínio reforçados com quasicristais, através de um processo único de solidificação (conformação por spray).
- Foi mostrado que durante a solidificação no processo de conformação por spray, as gotas solidificadas rapidamente permitem a nucleação da fase quasicristalina como fase primária que quando é depositada, age como um inoculante, garantindo o crescimento das partículas quasicristalinas, mesmo sob condições de resfriamento mais lento.
- A liga estudada no presente trabalho, se processada por fundição convencional, necessita de um tratamento térmico posterior para formação de uma maior fração da fase quasicristalina, visto que nesse processo de fabricação o quasicristal não se nucleia como fase primária.
- A resistência ao desgaste do compósito quasicristalino foi significativamente superior à liga Al-Si A380 na maior parte das condições estudadas.
- O principal mecanismo de desgaste atuante para remoção das partículas de reforço, tanto no compósito quasicristalino quanto na liga A380 foi

delaminação. As partículas removidas agiram então como abrasivos, introduzindo desgaste por abrasão no tribosistema, que foi mais intenso quanto maior a carga de ensaio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido enfrentou grandes contratempos e dificuldades devido à pandemia de Corona vírus enfrentada durante toda a sua segunda metade, o que impossibilitou a realização de alguns experimentos que eram de interesse do autor as quais poderiam ser relevantes para o trabalho realizado. Dentre as sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- A realização de um FIB e posteriormente uma análise no MET para a amostra produzida por fundição à forno a arco, conforme o descrito no tópico 5.1 para determinar se as fases 1 e 2 da Figura 16 corresponde de fato a fases diferentes.
- A realização de tratamentos térmicos com a amostra de forno à arco a 600°C graus durante diferentes intervalos de tempo, para analisar se a possível fase 2 da Figura 16 cresce e preenche toda a região antes ocupada pela fase 1, o que indicaria que o quasicristal se forma por uma reação peritética da fase $(Al,Fe)_{11}Cr_2$.
- Ensaio de calorimetria diferencial de varredura a ser realizados na amostra de forno à arco para auxiliar nos entendimentos das transformações de fases nos tratamentos térmicos realizados.
- O design de uma microestrutura mais refinada para o compósito, contendo uma menor fração de defeitos macroscópicos a partir da otimização dos parâmetros de processamento de formação por conformação por spray.

8. CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA

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, *Scripta Materialia* 181 (2020) 86–91.

L. P. M e Silva, G. Zepon, A. J. Santos, M. A. Câmara, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, W, J. Botta, W. Wolf. Microstructural and Wear Behavior Characterization of an Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ spray-formed quasicrystalline composite. Submetido em *Surface and Coatings Technology*.

9. REFERÊNCIAS

- [1] D. Schwarzenbach, The success story of crystallography, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 68 (2012) 57–67.
<https://doi.org/10.1107/S0108767311030303>.
- [2] M. De Graef, M.E. McHenry, M. De Graef, M.E. McHenry, *Reciprocal space*, 2012. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139051637.009>.
- [3] T. Iii, *Notação cristalográfica 3.1.*, (n.d.) 1–15.
- [4] S.Q.M. *Cristalografia, Célula Unitária e 14 Retículos de Bravais*, (n.d.).
- [5] 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>.
- [6] C. Janot, The Properties and Applications of Quasicrystals, *Europhys. News.* 27 (1996) 60–64. <https://doi.org/10.1051/epn/19962702060>.
- [7] J.M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 294–296 (2000) 4–9.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01305-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01305-8).
- [8] F.X. Zhang, W.K. Wang, Phase formation behavior in undercooled quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloy melts, *Mater. Sci. Eng. A.* 205 (1996) 214–220.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09855-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09855-0).
- [9] 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>.
- [10] J.M. Dubois, Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6760–6777.

<https://doi.org/10.1039/c2cs35110b>.

- [11] M.J. Daniels, D. King, B. Phillips, J.S. Zabinski, J.C. Bilello, Nature of the as-deposited state of AlCuFeCr PVD coatings, *Thin Solid Films*. 440 (2003) 87–93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00831-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00831-9).
- [12] F. Zupanič, T. Bončina, Determination of shapes and preferred growth directions of icosahedral quasicrystals from the 2D-sections, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 532–540. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.255>.
- [13] T. Eisenhammer, A. Trampert, Formation of quasicrystalline alcuFe by physical vapor deposition: Phase selection via nanocluster nucleation, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 262–265. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.262>.
- [14] L. Bindi, C. Lin, C. Ma, P.J. Steinhardt, Collisions in outer space produced an icosahedral phase in the Khatyrka meteorite never observed previously in the laboratory, *Sci. Rep.* 6 (2016) 10–15. <https://doi.org/10.1038/srep38117>.
- [15] 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).
- [16] A.E. Madison, Atomic structure of icosahedral quasicrystals: Stacking multiple quasi-unit cells, *RSC Adv.* 5 (2015) 79279–79297. <https://doi.org/10.1039/c5ra13874d>.
- [17] E. Belin-Ferré, V. Demange, J.M. Dubois, Aperiodic intermetallics: The example of quasicrystals, *Crystallogr. Rev.* 10 (2004) 111–179. <https://doi.org/10.1080/08893110410001700818>.
- [18] E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, 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>.
- [19] M.J. Daniels, J.S. Zabinski, H. Wu, C.R.M. Grovenor, J.C. Bilello,

- Microstructure and chemistry of annealed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline approximant coatings, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 176–182.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0022>.
- [20] J.M. Dubois, The applied physics of quasicrystals, *Phys. Scr.* 1993 (1993) 17–23.
<https://doi.org/10.1088/0031-8949/1993/T49A/002>.
- [21] 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).
- [22] J.M. Dubois, S.S. Kang, J.V.O.N. Stebut, Quasi-crystalline low-friction coatings, 10 (1991) 537–541.
- [23] 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) 281–285. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00751-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00751-X).
- [24] V. Murashov, M.A. White, *Thermal Conductivity of Insulators and Glasses*, 2006.
https://doi.org/10.1007/0-387-26017-x_3.
- [25] D.A. Rabson, Toward theories of friction and adhesion on quasicrystals, *Prog. Surf. Sci.* 87 (2012) 253–271. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2012.10.001>.
- [26] Y. Chen, J. Qiang, C. Dong, Smearing-type wear behavior of Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} quasicrystal abrasive on soft metals, *Intermetallics.* 68 (2016) 23–30.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.09.001>.
- [27] X. Guo, J. Chen, H. Yu, H. Liao, C. Coddet, A study on the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed metal matrix composites reinforced by particulate quasicrystal, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 94–98.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.062>.
- [28] 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>.

- [29] 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>.
- [30] M. Sales, A. Merstallinger, A.I. Ustinov, S.S. Polishchuk, T. V. Melnichenko, Effect of the addition of crystalline β -phase in Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6206–6211.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.014>.
- [31] E. Fleury, Y.C. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, 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).
- [32] G. Sheng Chen, X. Liu, Chapter 3 - Friction, in: G. Sheng Chen, X. Liu (Eds.), *Frict. Dyn.*, Woodhead Publishing, 2016: pp. 91–159.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100285-8.00003-1>.
- [33] 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>.
- [34] 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>.
- [35] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, M. Harmelin, About the AlCuFe icosahedral phase formation, *Mater. Sci. Eng. A.* 133 (1991) 383–387.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90093-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90093-3).
- [36] 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).

- [37] 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>.
- [38] S.S. Kang, B. Malaman, G. Venturini, J.M. Dubois, Structure of the quasicrystal-approximant phase Al_{61.3}Cu_{7.4}Fe_{11.1}Cr_{17.2}Si₃, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 48 (1992) 770–776. <https://doi.org/10.1107/S0108768192005226>.
- [39] G. Laplanche, J. Bonneville, A. Joulain, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois, Plasticity of the ω -Al₇Cu₂Fe phase, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.161>.
- [40] 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>.
- [41] 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) 509–512. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.032>.
- [42] S. Pedrazzini, M. Galano, F. Audebert, D.M. Collins, F. Hofmann, B. Abbey, A.M. Korsunsky, M. Lieblich, A. Garcia Escorial, G.D.W. Smith, Strengthening mechanisms in an Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites, *Mater. Sci. Eng. A*. 672 (2016) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.007>.
- [43] A. Chlupova, Z. Chlup, T. Kruml, Fatigue properties and microstructure of quasicrystalline AlFeCrTi alloy, *Int. J. Fatigue*. 91 (2016) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.06.007>.
- [44] D. Veys, C. Rapin, X. Li, L. Aranda, V. Fournée, J.M. Dubois, Electrochemical behavior of approximant phases in the Al-(Cu)-Fe-Cr system, *J. Non. Cryst. Solids*. 347 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.004>.
- [45] D.J. Sordelet, M.F. Besser, J.L. Logsdon, Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings, *Mater. Sci. Eng. A*. 255 (1998) 54–65.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00778-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00778-3).

- [46] 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>.
- [47] 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).
- [48] 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>.
- [49] 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) 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.026>.
- [50] 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>.
- [51] 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) 1288–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.139>.
- [52] 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) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43666-w>.
- [53] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, *Scripta Materialia* 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>.
- [54] D.S. Shaĭtura, A.A. Enaleeva, Fabrication of quasicrystalline coatings: A review, *Crystallogr. Reports.* 52 (2007) 945–952.
<https://doi.org/10.1134/S1063774507060041>.
- [55] B. Avar, M. Gogebakan, F. Yilmaz, Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Cu-Fe alloys, *Zeitschrift Fur Krist.* 223 (2008) 731–734. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1077>.
- [56] O. Music, J.M. Allwood, K. Kawai, A review of the mechanics of metal spinning, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 3–23.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.08.021>.
- [57] G. Zepon, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, C. Bolfarini, Solidification Sequence of Spray-Formed Steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 47 (2016) 842–851. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3253-1>.
- [58] V.C. Srivastava, E. Huttunen-Saarivirta, C. Cui, V. Uhlenwinkel, A. Schulz, N.K. Mukhopadhyay, Bulk synthesis by spray forming of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Fe-Sn alloys containing a quasicrystalline phase, *J. Alloys Compd.* 597 (2014) 258–268.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.241>.
- [59] W.D. Cai, E.J. Lavernia, Modeling of porosity during spray forming, *Mater. Sci. Eng. A.* 226–228 (1997) 8–12. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10580-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10580-3).
- [60] H. Nassar, On Peritectic Reactions and Transformations and Hot Forming of Cast Structures, 2009. <http://bit.ly/2GpEuPC>.
- [61] D. Pavlyuchkov, B. Grushko, D. Kapush, W. Kowalski, Constitution of the Al – Cr – Fe phase diagram in the compositional range above 60 at . % Al PARTIAL ISOTHERMAL SECTIONS IN THE TEMPERATURE RANGE BETWEEN 700 AND 1160 ° C, 200 (2009) 2009.
- [62] 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>.
- [63] S. Siegmann, P. Kern, L. Rohr, P.P. Bandyopadhyay, Tribological and corrosion behavior of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystalline coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 947–953. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9117-5>.
- [64] 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>.
- [65] B.A. Silva Guedes de Lima, R. Medeiros Gomes, S.J. Guedes de Lima, D. Dragoë, 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>.
- [66] 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.* 462–463 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203507>.
- [67] I. Hutchings, P. Shipway, 5 - Sliding wear, in: I. Hutchings, P. Shipway (Eds.), *Tribol.* (Second Ed., Second Edition, Butterworth-Heinemann, 2017: pp. 107–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00005-2>.