

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO SISTEMA AL-FE-CR-M (M = TI, MN E V)¹

Carlos Triveño Rios²
Ana M. Branquinho Silva²
Cláudio Shyinti Kiminami²
Walter José Botta Filho²
Claudemiro Bolfarini²

Resumo

Ligas formadoras de fases quase-cristalinas a base de alumínio com adições de metais de transição têm sido estudadas extensivamente pela técnica de solidificação rápida. Tal estudo tem por finalidade a obtenção de materiais com alta resistência, alta estabilidade térmica e baixa densidade. No presente trabalho o sistema Al-Fe-Cr com adições dos elementos Ti, Mn e V foi estudado com o objetivo de produzir, através solidificação rápida, materiais compósitos constituído de matriz de Al reforçada por fases quase-cristalinas e intermetálicas. As ligas $Al_{91}Fe_5Cr_4$, $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$, $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ e $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ foram preparadas em forno a arco e posteriormente processadas por solidificação rápida (fundição em molde de cobre com formato cilíndrico). A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). A estabilidade estrutural foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As medidas das propriedades mecânicas foram realizadas por ensaios de compressão a frio em corpos cilíndricos e por ensaios de microdureza com carga de impressão de 200gf. O módulo de elasticidade foi determinado pela técnica de medidas de velocidade do som através de seções cilíndricas das ligas. A caracterização microestrutural das amostras cilíndricas indicou modificação na morfologia da liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ com adição de elementos de liga. A liga $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ apresentou grãos esferoidais constituídas por células eutéticas. A liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ apresentou grãos do tipo pentagonal, enquanto a liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ apresentou agregados de fases. A maior resistência à fratura compressiva e o maior módulo de elasticidade foram observados na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$. Observou-se que as adições dos elementos de transição, reduziram os valores de microdureza. A liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ apresentou uma microdureza de ~178 HV sendo superior em ~2,4%, ~7,9%, e 18,2% por adições de V, Mn e Ti, respectivamente.

Palavras-chave: Sistema Al-Fe-Cr-M; Quase-cristais; Solidificação rápida.

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALLOYS OF THE Al-Fe-Cr-M (M = Ti, Mn e V) SYSTEM

Abstract

Al-based quasicrystal former alloys with additions of transition metals have been studied extensively by rapid solidification techniques. Furthermore, various interesting nanostructures such as quasicrystalline nanoparticles dispersed in an aluminium matrix were associated with the high cooling rates (10^6 K/s). The purpose of this study is to obtain bulk samples of high resistance, high thermal stability and low density. In the present work the $Al_{91}Fe_5Cr_4$ master alloy it has been studied by additions of the Ti, V and Mn elements to obtain the $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$, $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ and $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ alloys. The alloys were prepared in arc furnace and then rapidly solidified by casting into a cooper mould of cylindrical section with different diameters. The microstructures were evaluated by a combination of scanning electron microscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The mechanical properties were evaluated by Vickers indentation, compressive tests and ultra-sonic propagation technique in cylindrical samples. In the bulk samples we have observed the presence of α -Al, and quasicrystalline and polycrystalline aggregates with varied morphologies when rapidly solidified. The $Al_{91}Fe_5Cr_4$ and $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ alloys showed star-like grains, but the $Al_{91}Fe_5Cr_4$ grains were of larger size, whereas the $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ alloy exhibited grains in the eutectic cell shape, and the $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ alloy exhibits crystalline aggregates and spherical grains with intermetallic phases radiating from quasicrystalline grains. The higher resistance to the compressive fracture and the higher elastic module was observed in the $Al_{91}Fe_5Cr_4$ alloy. It was observed that the additions of transition elements decreased the values of micro-hardness respect to the $Al_{91}Fe_5Cr_4$ alloy.

Key words: Al-Fe-Cr-M system; Quasicrystalline; Solidification rapid.

¹ Contribuição técnica ao 62° Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. Rod. Washington Luis, Km 235. CEP 13565-905. CP 676. São Carlos-SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Desde o descobrimento da fase metaestável do tipo icosaedral na liga Al-Mn solidificada rapidamente no ano de 1984^[1] e sua identificação cristalográfica como quase-cristal^[2] grandes esforços foram realizados no entendimento da formação, da estrutura e das propriedades físicas e mecânicas, além da estabilidade estrutural em altas temperaturas dessas fases quase-cristalinas.

Nos materiais quase-cristalinos, o termo “quase” refere-se ao fato de que os quase-cristais, em muitos aspectos, se parecem com os cristais convencionais, porém, diferenciam-se em um único aspecto importante: eles não são construídos por uma simples célula unitária que se repete periodicamente no espaço. Estes materiais “quase-cristais” são reconhecidos como sólidos bem-ordenados, com propriedades simétricas incomuns e se apresentam de forma a ocupar um lugar intermediário entre as fases cristalinas periódicas e as fases não-cristalinas (amorfas). Geralmente os quase-cristais apresentam eixos de simetria rotacional de cinco, oito, dez e doze lados, ou na forma de fases do tipo: *icosaedral*, *octagonal*, *decagonal* e *dodecagonal*, diferente dos cristais.^[3]

As fases quase-cristalinas apresentam-se na forma metaestável e estável. A metaestabilidade dos quase-cristais ocorre quando elas sofrem transformação irreversível para cristais regulares sob aquecimento e podem ser formadas através de técnicas de solidificação rápida. Já os quase-cristais estáveis possuem fases pertencentes a um diagrama de fase de equilíbrio e podem ser crescidos desde o estado líquido através de técnicas de solidificação convencional.^[4,5]

A obtenção de compósitos de matriz de Al com reforço de partículas nano-cristalinas e nano-quase-cristalinas foi observada, inicialmente no sistema Al-Li-Cu-Mg,^[6] seguido de outros, nos sistemas Al-M-TM-Ln (onde M = V, Cr, Mn; TM= Ti, Fe, Co, Ni, Cu; e Ln = metais lantanídeos).^[7] Nessas ligas a microestrutura é constituída por nano partículas quase-cristalinas do tipo icosaedral que apresentaram morfologia esferoidal rodeado por uma fase simples de Al-cfc. Na década do 90, ligas a base de alumínio com composições contendo concentrações de Al na faixa de 92 a 95% at. foram reforçadas com fases quase-cristalinas, produzidas pela técnica *melt-spinning*.^[8] Uma dessas ligas foi do sistema Al-Mn-Ce que apresentou resistências à tração superior a 1 GPa. Para aplicações práticas, foram desenvolvidas outras ligas a base de Al com alta resistência na forma de amostras de grande volume. Essas amostras contendo nanopartículas de fases quase-cristalinas em matriz de Al, foram obtidas através de metalurgia do pó, onde os pós atomizados são compactados usando pressão e extrusão a quente.^[9,10] Foram identificados três tipos desses materiais: (i) ligas de alta resistência, com base aos sistemas Al-Cr-Ce-M e Al-Mn-Ce, (ii) Ligas de alta ductilidade, com base aos sistemas Al-Mn-Cu-M e Al-Cr-Cu-M (M=Ti, Mn, V, Cr Zr), e (iii) Ligas resistentes a altas temperaturas, com base no sistema Al-Fe-Cr-Ti. As ligas desses sistemas exibiram boa combinação de alta resistência à tração, alta deformação, alta resistência à fadiga e alta resistência em elevadas temperaturas.^[11]

A formação das fases quase-cristalinas a partir do estado líquido é favorecida pelo uso de elevadas taxas de resfriamento, superiores à 10^3 K/s, tal como no processo denominado de *melt spinning*, e na atomização nos pós com tamanho de partículas inferiores a 45 μm . Esse mecanismo, a partir do estado líquido, é também, esperado em amostras de grande volume que sofreram relativamente altas taxas de resfriamento, como na fundição em coquilha. O presente trabalho envolve o processamento de ligas $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$, e $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$ por

solidificação rápida através da técnica de fundição em molde de coquilha de cobre, e tem por objetivo analisar a microestrutura e propriedades mecânicas dessas ligas formadoras de fases quase-cristalinas.

2 METODOLOGIA

As composições químicas das ligas estudadas estão apresentadas na tabela 1. Essas ligas foram elaboradas em forno a arco em atmosfera inerte, a partir de elementos metálicos Al, Ti, Fe, Cr, Mn e V, com elevado grau de pureza. Foram obtidas amostras com massas próximas a 12 gramas. Para garantir a homogeneização das amostras foram realizadas 03 re-fusões das ligas. As perdas de material foram inferiores a 0,5% em peso.

Nos experimentos de solidificação rápida, as amostras foram processadas em equipamento *melt-spinning* adaptado para fundição em coquilha de molde de cobre com formato de cilindro escalonado, como mostrado na Figura 1. Durante o processamento, o vazamento do metal líquido das ligas (injeção do metal líquido) para preenchimento do molde escalonado foi entre 1150 a 1250°C, e uma diferença de pressão de 200 mbar, entre o reservatório de argônio e a câmara do *melt-spinning*. O controle da temperatura foi realizado através de um pirômetro óptico digital

As amostras coquilhadas resultantes tiveram suas microestruturas caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização térmica foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em taxa de aquecimento e resfriamento de 20K/min, em um equipamento Netzsch 404. A microdureza das ligas foi medida pelo método de dureza Vickers em um equipamento Stiefelm tipo KL2, com carga de 200gf aplicada por 18s. Os valores de microdureza foram calculados segundo a equação: $H_v = 1854,4P/a^2$ (kgf/mm²), onde P é a carga em gramas-força, e a é o comprimento das diagonais em μm. Os ensaios de compressão foram realizados segundo a norma ASTM E 9-89a, em uma máquina Instron 5500R, à temperatura ambiente e velocidade de compressão de 1,0mm/min. Os corpos de prova foram obtidos desde a região 3 da amostra na forma de cilindro escalonado de 5,9 mm de diâmetro e 9,0 mm de altura.

O módulo de elasticidade (E) foi determinado através da técnica de propagação de ondas ultra-sônicas, baseada na correlação entre a velocidade do som e densidade do material (ρ). A velocidade do som para ondas longitudinais (C_l) e transversais (C_s) com o uso de transdutores específicos para cada tipo de onda foi determinada em equipamento Ultrasonic Transmitter/Receiver Panametrics, modelo 500 PR. Um transdutor de ultra-som gera um pulso ultra-sônico e recebe seu eco. O pulso viaja através da amostra e volta para o transdutor. Um osciloscópio registra os ecos das inúmeras viagens através da amostra.^[12] O tempo, Δt, entre dois ecos corresponde ao pulso que viaja através da amostra e volta para o transdutor. Portanto, a velocidade do som é calculada pela seguinte equação: $C = 2d/\Delta t$, onde d é a espessura da amostra. Então, o módulo de elasticidade (E) é determinado a partir da equação: $E = 2\rho C_s^2 \left(\frac{1 + (1 - 2(C_s / C_l)^2)}{1 + (2 - 2(C_s / C_l)^2)} \right)$. Para essa análise foram usadas amostras com diferentes dimensões, a espessura variou entre 0,348 até 0,554 cm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 são apresentadas micrografias típicas da região central e da interface metal/molde das amostras coquilhadas. Na região central das amostras a microestrutura celular ou polifásica é mais grosseira variando de tamanho entre 20 a mais de 50 μm e de morfologia em função da composição da liga. Esses tamanhos são reduzidos até tamanhos de alguns micrometros, sendo a maior de $\sim 10 \mu\text{m}$ de células tipo estrela na liga $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$, que varia entre 1 a 3 μm nas ligas $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$, e $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$. Em relação à adição de elementos de liga (Ti, Mn e V) na liga base $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$ é sugerida que os três elementos atuam como refinadores de grão, tal como observado nas micrografias da região central e da interface metal/molde da Figura 2. A microestrutura mais refinada na interface metal/molde se deve principalmente ao resfriamento mais rápido na borda da amostra de forma cilíndrica onde a transferência de calor da amostra para o molde de cobre é mais rápida, permitindo assim a formação de uma camada coquilhada periférica.

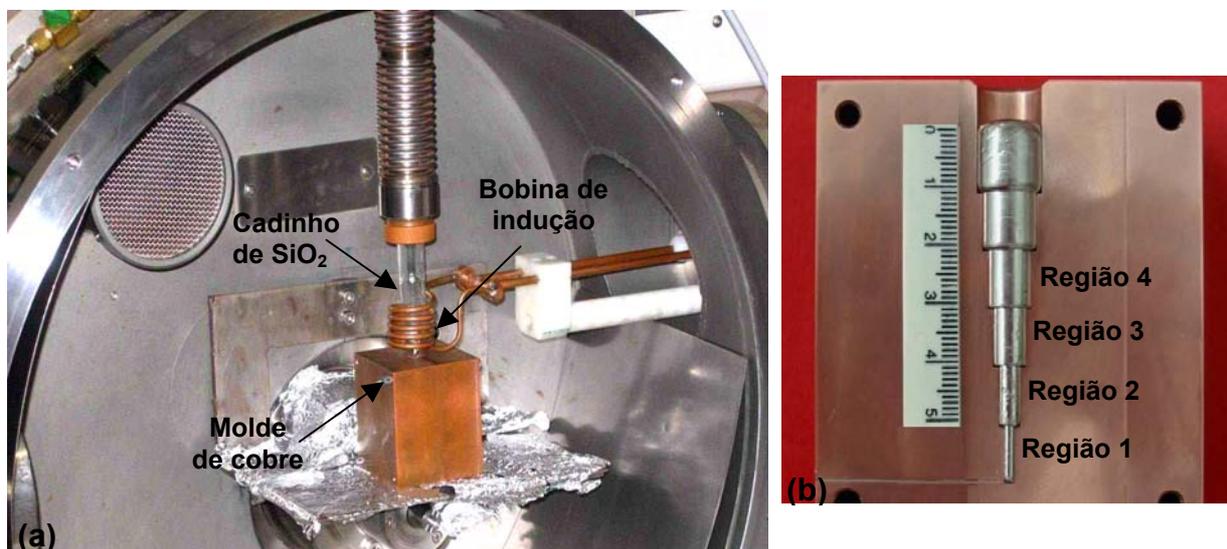


Figura 1. (a) Adaptação de molde de cobre no interior de equipamento do “melt-spinning”, e (b) Amostra cilíndrico em forma escalonada pré-enchendo a cavidade interna do molde.

Tabela 1. Composição nominal das ligas Al-Fe-Cr-M (M= Ti, V e Mn).

Liga (% at)	Elemento (% em peso)					
	Al	Fe	Cr	Ti	Mn	V
$\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$	83,44	9,49	7,07	--	--	--
$\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$	85,67	5,78	3,59	4,96	--	--
$\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$	85,05	5,74	3,56	--	5,65	--
$\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$	85,40	5,76	3,58	--	--	5,26

Quanto à morfologia na microestrutura das ligas analisadas, foi observado que a liga base $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$ apresenta células pentagonais com tamanhos superiores a 50 μm (Figura 2a) aparentando a forma de icosaedros de 5-lados com tendência a formar prismas hexagonais, em baixas taxas de resfriamento. Já em maiores taxas de resfriamento, a microestrutura foi refinada, e a morfologia foi predominantemente, na forma de estrela de 5 braços crescida radialmente desde um centro (Figura 2b).

Essa morfologia preserva aparentemente a morfologia de grãos icosaedrais quase-cristalinos com eixo de simetria de 5-lados. Porém, nos braços das estrelas foi observada a formação de fases intermetálicas facetadas, sugerindo que a superfície dos braços é energeticamente favorável para a nucleação dessas fases. Daí pode-se especular que os grãos em forma de estrela são uma forma de decomposição da fase icosaedral quase-cristalina para fases cristalinas.

A formação de quase-cristais do tipo icosaedral ou de fases aproximadas no sistema Al-Fe-Cr é sustentada nos trabalhos de Manalia et al.^[13] e Audebert.^[14] Nesses trabalhos a fase quase-cristalina icosaedral corresponde à composição $Al_{78}Fe_{17,6}Cr_{4,4}$ ^[13] e as fases aproximadas correspondem à formação da estrutura cristalina “ θ ”.^[14] Tanto a fase monoclinica $Al_{13}Fe_4-\theta$ e a fase $Al_{13}Cr_2-\theta$ são conhecidas como aproximações cristalinas tipo Mackay.^[15] Por outro lado, Boudard et al.^[16] mostrou que a fase monoclinica $Al_{13}Fe_4-\theta$ é um exemplo de fase aproximada, estruturada por camadas periódicas com pseudo-simetria local de 5-lados, possibilitando a formação de estruturas com diferentes arranjos de formas pentagonais.

A adição de Mn na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ para obtenção da liga quaternária $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ levou à formação de grãos esféricos e grãos na forma de flor com 5 braços crescendo radialmente desde um centro na região coquilhada (interface metal/molde) com tamanhos que variam entre 1,5 a 2,5 μm (figura 2c-d). A composição desses grãos corresponde a $\sim Al_{81,1}Cr_{5,6}Mn_{6,8}Fe_{6,5}$ e são próximas à fase quase-cristalina $Al_{82,8}Ti_{2,4}Mn_{7,0}Fe_{7,8}$.^[17] A presença desses grãos sugere também uma semelhança na forma de decomposição das fases aparentes quase-cristalinas presentes na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$.

A adição de V na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ para obtenção da liga quaternária $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$, conduz à formação de células eutéticas com tamanhos superiores a 20 μm na região central da amostra coquilhada. As lamelas irregulares da célula eutética crescem radialmente desde o centro da célula, especulando que o crescimento das lamelas seja desde uma fase quase-cristalina agindo como sítio catalítico (Figura 3e). Na região coquilhada (perto da interface metal/molde) que solidificou mais rapidamente observou-se grãos esféricos com tamanhos de 1,5 a 3,0 μm (figura 3f), rodeado de múltiplos braços em forma de agregados diferente às ligas $Al_{91}Fe_5Cr_4$ e $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$. A composição química desses grãos esféricos corresponde a $\sim Al_{79,3}Fe_{6,1}Cr_{5,1}V_{9,5}$ que é próxima à fase quase-cristalina $Al_{83,0}Fe_{5,9}Cr_{5,2}V_{5,9}$.^[17] Sugerindo, uma decomposição progressiva dos grãos esféricos quase-cristalinos para células eutéticas.

A adição de Ti na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ para obtenção da liga quaternária $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ leva à formação de grãos na forma de flor com 5 braços (Figura 2h). Grãos que crescem e mudam de morfologia desde a interface molde/liga para a região central da amostra cilíndrica. Neste caso, os grãos que apresentam a forma tipo-flor exibem tamanhos entre 1,0 a 2,5 μm , e apresentam uma composição de $\sim Al_{80,5}Ti_{2,4}Cr_{6,8}Fe_{10,3}$ que é próxima à fase quase-cristalina de $Al_{81,6}Ti_{2,7}Cr_{5,9}Fe_{9,8}$,^[17] encontrada na liga $Al_{92}Fe_4Cr_2Ti_2$. A decomposição desses grãos exibe um crescimento radial de fases claras a partir de um núcleo cinza escuro (Figura 2g). A região central da amostra apresenta diferentes morfologias, como a fase alongada com composição $Al_{2,5}Ti(Cr)$ e a fase esferoidal com composição $\sim Al_{12,2}Cr_{1,7}Fe(Ti)$ ou $Al_{7,3}Cr(Fe,Ti)$. Essas fases corresponderiam às fases em equilíbrio Al_3Ti e Al_7Cr e correspondem a reações peritéticas: $L + Al_2Ti \rightarrow Al_3Ti$ (no diagrama Al-Ti), e $L + Al_{11}Cr_2 \rightarrow Al_7Cr$ (no diagrama Al-Cr). Por outro lado, observando a região central das

ligas estudadas, a fase Al-cfc e o eutético, Al-cfc + Al₆Fe, se apresentam em maior fração de volume que os intermetálicos.

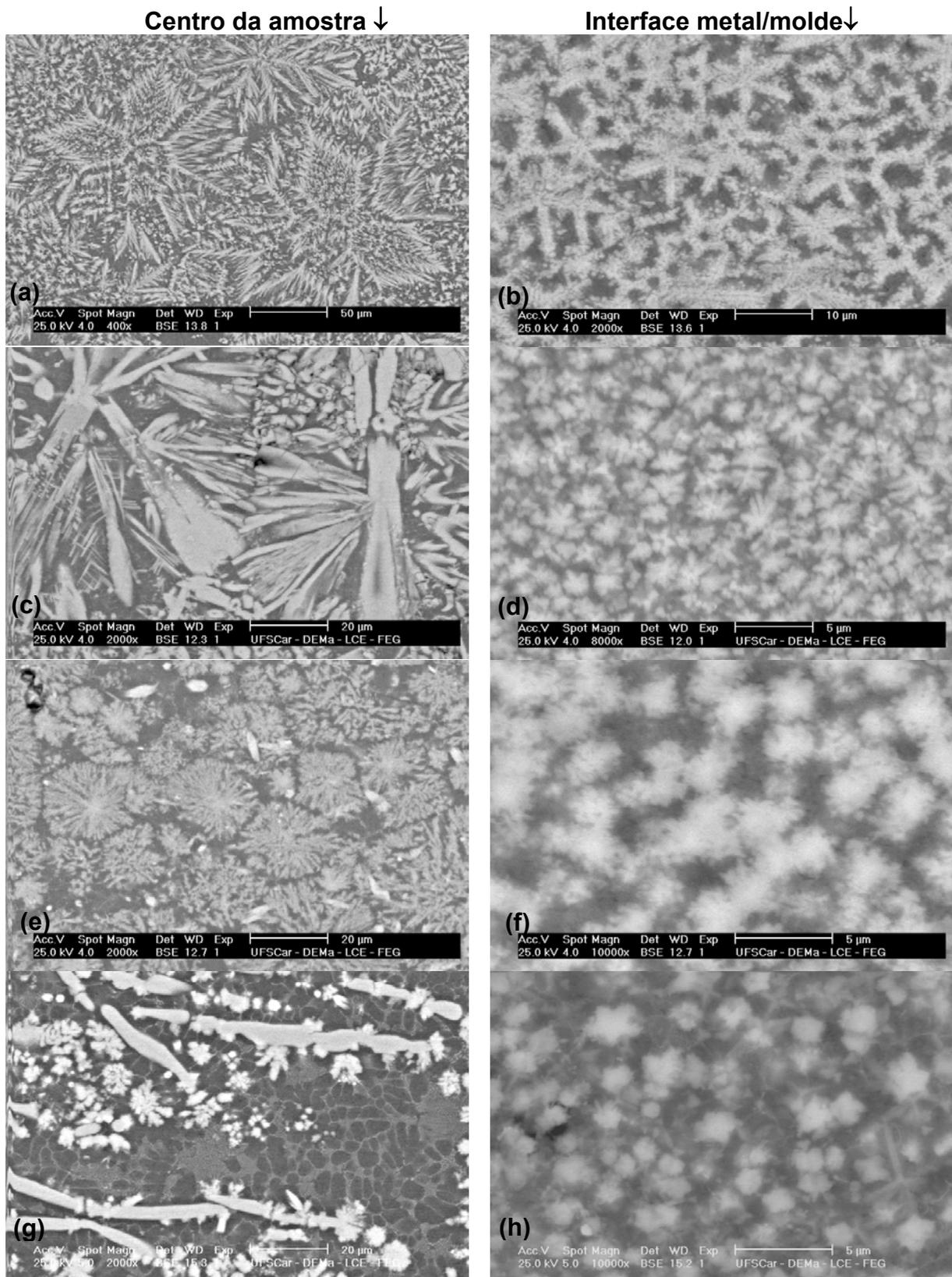


Figura 2. Microestruturas típicas obtidas do centro da amostra e próximo da interface metal/molde da região 3 de amostras coquilhadas correspondentes às ligas (a-b) Al₉₁Fe₅Cr₄, (c-d) Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃, (e-f) Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃, e (g-h) Al₉₂Fe₃Cr₂V₃.

As fases identificadas por padrões de difração de raios-X correspondem a fases disponíveis no banco de dados JCPDS, porém, muitas dessas fases foram encontradas sobrepostas. Essas fases correspondem a; Al-cfc, Al₁₃Cr₂, Al₈₀Cr₂₀, Al₁₃Fe₄, Al₅Fe₂ e Al₃Fe na liga Al₉₁Fe₅Cr₄. Al₃Ti, Al₃Fe, Al₈₆Cr₁₄, Al₉₅Fe₄Cr e Al₉₁Fe₄Cr₅ na liga Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃. Al₆Mn, Al₁₂Mn e Al₉₁Fe₄Cr₉₁ e possivelmente correspondam às fases metaestáveis Al₁₁Mn_{1,2}Fe_{1,1}Cr e Al₁₆Mn_{1,2}Fe_{1,2}Cr na liga Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃; e Al₃V, Al₂₃V₂ e Al₈₀V_{12,5}Fe_{7,5} que possivelmente correspondam às fases metaestáveis Al_{17,3}V_{1,6}Cr₁Fe₁ (Al₁₁V(Cr,Fe)) e Al_{13,8}V₅Cr(Fe) (Al₃V(Cr,Fe)) quando analisadas por EDS-MEV na liga Al₉₂Fe₃Cr₂V₃. As fases identificadas correspondem geralmente a fases metaestáveis resultante da análise de amostras que sofreram solidificação fora de equilíbrio tal como a solidificação rápida, porém não suficientemente alta como para a obtenção somente de fases quase-cristalinas envolvidas por matriz de Al-cfc.

Na Figura 3 são apresentados os termogramas de aquecimento das quatro ligas. Observa-se que as ligas Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃ e Al₉₂Fe₃Cr₂V₃ apresentam eventos exotérmicos em temperaturas próximas a 540°C. Tais picos sugerem a transição da fase quase-cristalina para cristalina. Esses eventos não são observados nas ligas Al₉₁Fe₅Cr₄ e Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃, porém a estabilidade da fase quase-cristalina na liga Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃ é também alto, superior a 520°C de acordo à literatura.^[17]

Na literatura, também é reportado^[18] que a estabilidade de fases aproximadas quase-cristalinas (θ -Al₁₃(Cr,Fe)₂₋₄) na liga Al_{93,0}Fe_{4,2}Cr_{2,8}, é próxima à temperatura de 350°C, sugerindo, que a adição ou substituição parcial de Al, Cr e Fe pelos elementos Ti, Mn e V, na liga Al₉₁Fe₅Cr₄, conduz a uma melhoria da estabilidade térmica da fase aproximada para fases quase-cristalinas.

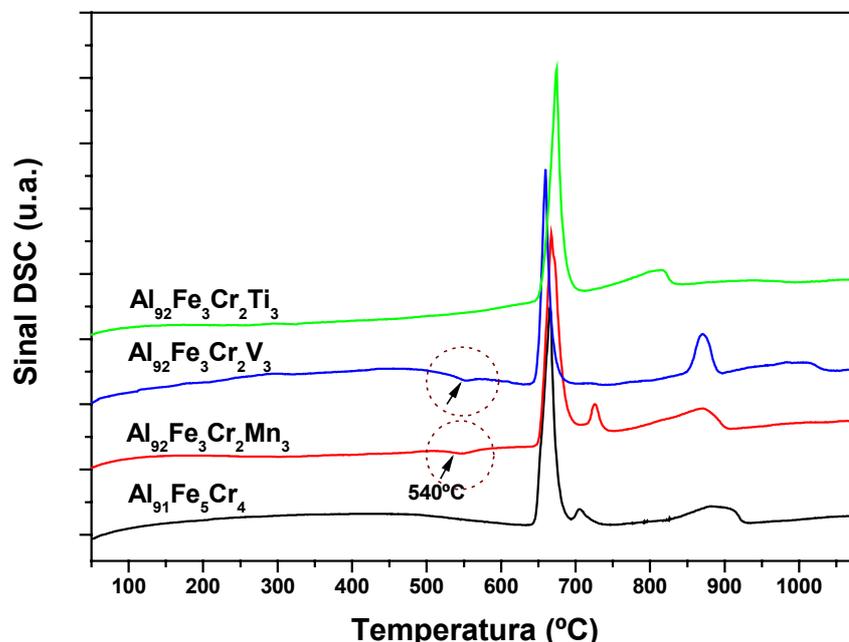


Figura 3. Curvas de DSC em taxa de aquecimento de 20 °C/min de amostras obtidas perto da interface metal/molde das respectivas ligas.

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades mecânicas medidas; as curvas dos ensaios de compressão a frio são apresentadas na Figura 4. Dessas curvas observa-se que a liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ apresenta a maior resistência à fratura (UTS) 577 MPa, seguido das ligas; $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ com 527 MPa, $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ com 542 MPa e por último a liga $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ com 466MPa. Essa mesma tendência é observada com o limite de escoamento (YS). Entretanto, a deformação até a fratura dos corpos de prova é maior na liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ com 36%, seguido da liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ com 24%. Essas ligas apresentaram as menores resistências à fratura e os menores limites de escoamento, sugerindo a existência de uma compensação na deformação dos corpos de prova. Esses resultados mostram, também, que as ligas que se mostraram mais frágeis, apresentaram um comportamento elástico elevado e um comportamento plástico inferior, tal como observado nas ligas $Al_{91}Fe_5Cr_4$ e $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$.

Considerando-se a adição dos elementos: V, Mn e Ti na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ pode-se dizer que a adição de V reduz a resistência à fratura em ~24% e o limite de escoamento em ~19%, porém, aumenta a deformação plástica para ~3,5% na liga $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$ contra <1,0% na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$. A adição de Ti foi a que reduziu em maior proporção a resistência à fratura e o limite de escoamento, seguido da adição do elemento Mn. No entanto, essas ligas apresentaram a maior deformação plástica. Na figura 5 são mostrados os corpos de prova após ensaios de compressão a frio. Observa-se que todas as ligas apresentam uma fratura frágil (propagação de trinca em torno de 45°), sendo, que a liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$ sofreu a menor deformação e a liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ a maior deformação. A maior deformação plástica observada na liga $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$ esta em concordância com sua microestrutura, por apresentar maior fração de volume da fase Al-cfc que das outras ligas que apresentaram maior fração de volume de fases metaestáveis e de fases intermetálicas.

O módulo de elasticidade (E) não foi determinada por ensaios de compressão devido a que conduz a erros. Nesse sentido o módulo elástico, foi determinada por medidas de velocidade do som através de seções cilíndricas das ligas estudadas. Os valores do módulo de elasticidade são apresentados na tabela 2. Nesse caso, as velocidades das ondas transversais e longitudinais dependem do módulo de elasticidade e da densidade do material. Esses resultados apresentam boa concordância com os limites de escoamento (YS). O valor mais alto do módulo de elasticidade foi observada na liga $Al_{91}Fe_5Cr_4$, que, por sua vez apresentou o maior limite de escoamento (YS), seguido das ligas $Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$, $Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$ e $Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$. Esta última apresentou o menor limite de escoamento e a maior deformação compressiva. Por outro lado, os valores do módulo de elasticidade das ligas estudadas apresentam um melhoramento significativo entre 27 a 45% superior às ligas convencionais de Al, que apresentam um limite elástico ao redor ~69-79GPa.^[19]

Tabela 2: Propriedades mecânicas compressivas e módulo de elasticidade das ligas formadoras de quase-cristais (QC) processadas por fundição em coquilha.

Liga	Propriedades de Compressão			
	YS (MPa)	UTS (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
$Al_{91}Fe_5Cr_4$	518,4 ± 16,3	577,0 ± 16	9,2 ± 1,4	103,9 ± 2,8
$Al_{92}Fe_3Cr_2Ti_3$	242,8 ± 19,1	526,9 ± 27	36,1 ± 1,6	96,7 ± 1,5
$Al_{92}Fe_3Cr_2Mn_3$	371,4 ± 18,7	542,2 ± 19	24,2 ± 1,9	97,1 ± 2,6
$Al_{92}Fe_3Cr_2V_3$	394,2 ± 21,2	465,6 ± 18	9,2 ± 1,8	101,4 ± 1,5

A microdureza Vickers foi medida usando uma carga de 200 gf durante um tempo de impressão de 18s. A Figura 6 apresenta curvas de microdureza Vickers em função do raio da amostra. Observa-se, que a adição de V, Mn e Ti que substituem de forma parcial os elementos Al, Fe e Cr na liga $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$ reduzem a microdureza em $\sim 2,3\%$ por adição de V, em $\sim 7,3\%$ por adição de Mn e de $\sim 15,2\%$ por adição de Ti ao formar as ligas $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ e $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$, respectivamente. De acordo à figura 6, nota-se que a maior dureza concentra-se na zona coquilhada, perto da interface metal/molde que apresenta uma espessura menor a 0,5 mm, seguida de uma queda razoável na dureza a medida que a microestrutura engrossa em direção ao centro da amostra. As regiões coquilhadas da ligas estudadas sugerem, ainda, que a microdureza Vickers pode ser aumentada com a obtenção de estruturas mais refinadas e com aumento da fração de volume das fases quase-cristalinas.

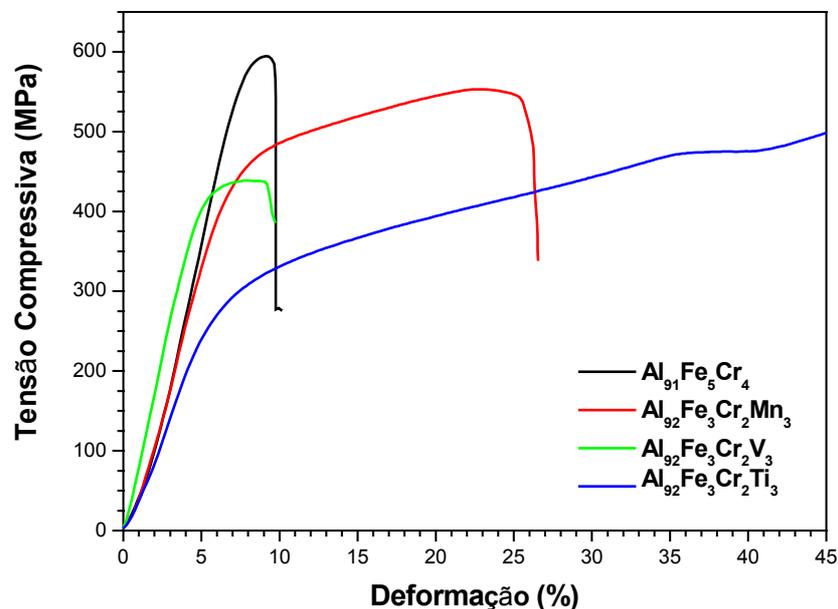


Figura 4. Curvas de deformação & tensão compressiva, realizada por ensaios de compressão a frio a uma velocidade de deformação de 1mm/min.

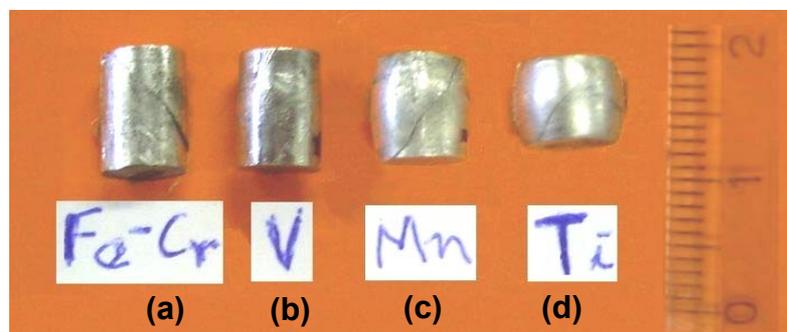


Figura 5. Corpos de prova após ensaios de compressão a frio de amostras; (a) $\text{Al}_{91}\text{Fe}_5\text{Cr}_4$, (b) $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{V}_3$, (c) $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Mn}_3$ e (d) $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_3$.

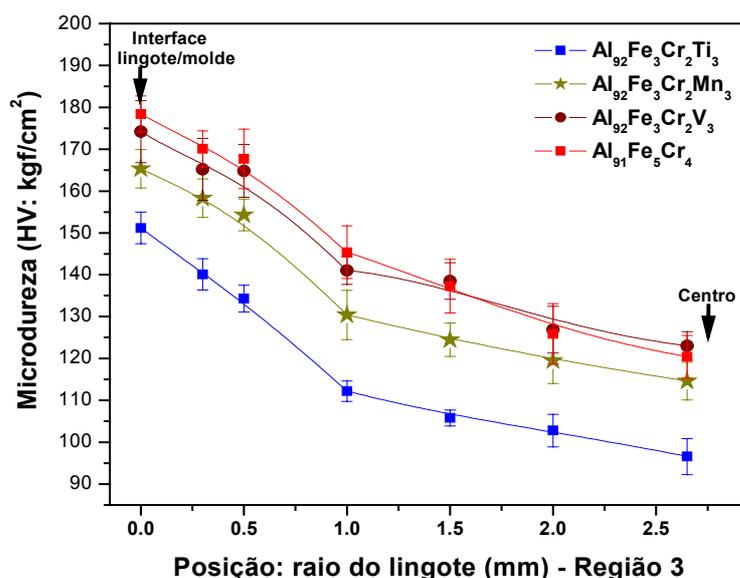


Figura 6. Microdureza Vickers em função do raio do amostra solidificada em coquilha de molde de cobre, indicando a microdureza das respectivas ligas.

4 CONCLUSÕES

A substituição parcial de Al, Fe e Cr por adição de V, Mn e Ti na liga Al₉₁Fe₅Cr₄ para obtenção das ligas Al₉₂Fe₃Cr₂V₃, Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃, e Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃ levou à obtenção de diferentes microestruturas e morfologias, assim como a diferentes propriedades térmicas e mecânicas, quando comparadas à liga Al₉₁Fe₅Cr₄. Observou-se que a adição de Mn na liga Al₉₁Fe₅Cr₄ não conduz a mudanças significativas respeito à morfologia das fases quando solidificadas lentamente. Porém, a solidificação rápida conduz a um refinamento dos grãos tipo estrela, com mudança estrutural para grãos tipo flor com adição de Mn e Ti, e para grãos esféricos com adição de V. A obtenção de fases quase-cristalinas com tamanho nano-métrico não foi possível devido às baixas taxas de resfriamento envolvidas no processo. Entretanto, as fases refinadas presentes, preservam o eixo de simetria de fases quase-cristalinas tipo icosaedral, porém em fase de decomposição para células tipo-estrela de 5 braços, ou para morfologias celular-pentagonal, eutético-celular ao redor de uma célula tipo-estrela, e na forma de espinha de peixe nas ligas; Al₉₁Fe₅Cr₄, Al₉₂Fe₃Cr₂V₃, Al₉₂Fe₃Cr₂Ti₃ e Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃, respectivamente. Adições de V, Mn e Ti na liga Al₉₁Fe₅Cr₄ conduziram a uma maior estabilidade das aparentes fases quase-cristalinas. As propriedades mecânicas; microdureza, módulo de elasticidade e limite de escoamento foram reduzidas gradativamente com adições de V, Mn e Ti. Entretanto, a ductilidade por deformação compressiva melhorou gradativamente por adições de Ti, Mn e V.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo -FAPESP-, ao CNPq e ao equipe do projeto temático.

REFERÊNCIAS

- 1 D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, v.53, (1984), p.1951
- 2 D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 53, (1984), p. 2477
- 3 Bendersky, L. A., *Physical Review Letters*, V.55, (1985), p.1461.
- 4 Dubois, Jean-Marie, *Mater. Sci. Eng.*, V.294-296, (2000), p.4.
- 5 Inoue, A., *NanoStructured Mat.*, V.6, (1995), p.53.
- 6 Sainfort, P., Dubost, B., J., *Colloque C3*, Vol.48(9) (1987), p.407.
- 7 Inoue, A., Ohtera, K., Tsai, A. P., Masumoto, T., *Jpn. Appl. Phys*, 27 (1988) L479
- 8 Inoue, A., Watanabe, M., Kimura, H. M., Takahashi, F., Nagata, A., Masumoto, T., *Mater. Trans. JIM*, 33 (1992), p.723.
- 9 Kimura, H. M., Sasamori, K., Inoue, A., *J. Mater. Res*, Vol.15,n.12, (2000), p.2737.
- 10 Tsai, A. P., Aoki, K., Inoue, A., Matsumoto, T., *J.Mater. Res.*, Vol.8(1), (1993), p.5.
- 11 Inoue, A., Kimura, H. M., *Mater. Sci. Forum* 235–238 (1997) 873;
- 12 Oliveira, F. G. R.; Campos, J. A. O.; Sales, A., *Ultrasonic Measurements In Brazilian Hardwood. Materials Research*, v.5, n.1, pp.51-55, 2002.
- 13 R. Manaila, V. Florescu, A. Jianu, O. Radulescu, *Phil. Mag. B.* 60, 589 (1989).
- 14 F. Audebert, R. Colaço, R. Vilar, H. Sirkin, *Scripta Materialia*, Vol. 40, No. 5, pp. 551–557, 1999.
- 15 N. Tamura, *Phil. Mag. A.* 76, 337 (1997).
- 16 M. Boudard, H. Klein, M. De Boissieu, M. Audier, *Phil. Mag. A.* 74, 939 (1996).
- 17 Kimura, H. M., Inoue, A., *J. Mater. Res*, Vol.15,n.12, (2000), p.2737.
- 18 M. Galano, F. Audebert, B. Cantor, I. Stone, *Materials Science and Engineering A375–377* (2004) 1206–1211.
- 19 Michael F. Ashby and David R. H. Jones, *Engineering Materials 1: An introduction to their properties and applications*, 2d. Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.