

INVESTIGAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO QUASICRISTAL $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ NA FASE ICOSAEDRAL

INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF THE QUASICRYSTAL $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ PHASE ICOSAEDRAL

Luciano Nascimento¹, Lourdes Cristina L.A.Jamshidi¹, Celmy Maria B. de Menezes Barbosa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-PPGEQ, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE

Resumo

A oxidação na fase icosaedral do $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ é investigada por meio de difração de raios X (XRD), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os estágios da oxidação acontecem sob pressão muito baixa, favorecendo a nucleação e crescimento da camada de óxido na superfície quasicristalina. A liga quasicristalina foi caracterizada à temperatura ambiente, antes e após a oxidação. A oxidação conduz a uma difusão de longo alcance de átomos de alumínio, os quais formam uma camada de óxido amorfo em cima dos grãos. Quando a perda de alumínio no interior dos grãos é muito alta, ocorre uma fase icosaédrica transformando em fase intermetálicas, do tipo cristalina. A oxidação da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ foi analisada sob condições diferentes de duração do tratamento térmico. Esta transformação já não ocorre quando o tamanho de grão é maior do que um valor crítico. Na fase icosaedral, a oxidação do Alumínio forma uma camada densa apassivadora na superfície mais externa do quasicristal que causa depleção em ambos: cobre e ferro. Na camada densa foi observada tanto a presença de hematita como de alumina.

Palavras-chave: Oxidação; Fases Quasicristalinas; Caracterização.

Abstract

The oxidation of the icosahedral phase $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ is investigated by means of X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The stages of the oxidation take place under very low pressure, which cause the nucleation and growth of the oxide layer on the surface of the quasicrystalline. The quasicrystalline alloy was characterized at ambient temperature, before and after oxidation. Oxidation leads to a long range diffusion of aluminum atoms on the lattices, which forms an amorphous oxide layer on top of the grains. When the aluminum loses inside the grains, there is an icosahedral phase transformed into intermetallic phase of the crystalline type. Oxidation of quasicrystalline $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ alloy was analyzed under different conditions of heat treatment duration. This change no longer occurs when the grain size is larger than a critical value. In the icosahedral phase, aluminium oxidation forms a dense, passivating layer at the outermost surface of the quasicrystal which causes depletion of both copper and iron. The presence of hematite was observed as well as alumina in the dense layer.

Keywords: Oxidation; Quasicrystalline Phases; Characterization.

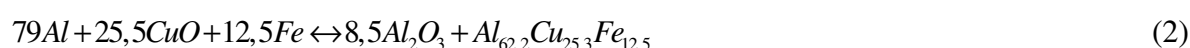
1 INTRODUÇÃO

As ligas quasicristalinas são de grande interesse, uma vez que as suas propriedades físicas e químicas diferem das dos sólidos cristalinos convencionais. Estas ligas têm uma combinação

de propriedades físicas, térmicas e mecânicas, tais como baixa condutividade elétrica, baixa condutividade térmica, boa resistência à corrosão e oxidação, baixo coeficiente de atrito, alta dureza. Para fabricar o material quasicristalino de Al-Cu-Fe, uma reação aluminotérmica (1) tem sido destinado por superaquecimento por fusão ou mesmo por solidificação rápida. Pós de ferro, cobre e alumínio em pó são adicionados para reduzir a temperatura de combustão adiabática e, assim, evitar a vaporização dos demais componentes [1].



O alumínio, os óxidos de cobre e de ferro em pó foram pesados de acordo com a estequiometria da equação (2) para a produção de materiais quasicristalinos Al-Cu-Fe com uma composição nominal de $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$



A fase quasicristalina icosaédrica presente na liga de Al-Cu-Fe é formado por solidificação peritética de fases cristalinas e intermetálicas que surgem em alta temperatura que reage com uma fase líquida. Este processo é necessariamente lento, e na sua maioria algumas fases cristalinas e intermetálicas são mantidas fora de equilíbrio, devido aos rigorosos efeitos da metaestabilidade termodinâmica para formação das fases presentes no quasicristal.

A superfície do quasicristal oferecer um grande desafio para a pesquisa científica, devido ao elevado grau de ordem de orientação na ausência de periodicidade. Em particular, o crescimento das camadas exteriores atômicas nas superfícies quasicristalinas tem atraído um interesse considerável. Recentemente, a oxidação seletiva de quasicristais contribuiu com um fenômeno de superfície ainda mais interessante. As interfaces de óxidos metálicos, de grande interesse para muitas aplicações tecnológicas, em particular, são idealmente adequados para seu uso em catálise heterogênea e suportes catalíticos devido a sua energia de ativação. Verificou-se que os quasicristais ricos em Al mostram um comportamento de oxidação semelhante em relação aos cristais metálicos de Al adicionados e ordenados com outros elementos de transição e ligas ou superligas de alumínio. Os resultados experimentais indicam que a estrutura local das camadas de óxido sobre as superfícies quasicristalinas são ordenadas e amorfas devidos as fases comuns de Al_2O_3 [2]. A reação do oxigênio com o Al puro é fortemente exotérmica, devido ao elevado valor do calor de formação de Al_2O_3 . A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase termodinamicamente estável de partícula coalescidas de óxido de alumínio e em fases quasicristalinas e intermetálicas envolvida no bulk. No entanto, em condições normais de temperatura e pressão, a síntese de alumina usualmente resulta em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido a elevada

área de superfície específica e às suas baixas energias relativas através de simulações de dinâmica molecular de diversas superfícies de γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 determinaram que as energias de superfície de α - Al_2O_3 eram consideravelmente maiores que as de γ - Al_2O_3 , independentemente dos planos expostos. Geralmente quando exposta a superfície de menor energia, γ - Al_2O_3 se tornaria o polimorfo energeticamente estável em relação ao α - Al_2O_3 para áreas de superfície maiores que $\sim 125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A estabilidade termodinâmica no quasicristal, devido a interligação com intermetálicos que apresenta fases de óxidos a base de Al_2O_3 no entanto, seria ainda maior se considerada a entropia do sistema. Como resultado da presença de sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio da γ -alumina, uma distribuição randômica dos íons Al^{3+} e lacunas pelos sítios gera uma diferença de entropia na transição. A reação do oxigênio com o Al puro é fortemente exotérmica, devido ao elevado valor do calor de formação de Al_2O_3 . No entanto, devido à pouca profundidade extrema do filme, da estrutura de óxido relativamente grande, o detalhe da ordenação atômica destas camadas de óxido não foi prontamente resolvido e ainda apresenta um grande desafio para a ciência superfície. Estudos recentes sobre o comportamento de oxidação do quasicristal pentagonal Al-Pd-Mn de sua superfície e a superfície do quasicristal decagonal Al-Co-Ni, facilitar a interpretação das camadas de óxidos em termos de uma estrutura de domínio hexagonal diretamente ligado as transições de fases termodinâmicas de seus óxidos [3]. Os resultados mostram que, comparação com cristais individuais, o ordenamento atômico quasicristalino sobre a superfície modifica a estrutura do domínio de óxido durante a formação de tal modo que os domínios permanecem no tamanho nanométrico e localmente compatível com a simetria de substrato no quasicristal, devido o tamanho pequeno destas camadas de óxido que é determinada por uma grande energia interfacial de deformação, o que é normalmente encontrado na região entre o cristal-amorfo-quasicristal, na fronteira entre as interfaces. É evidente que a natureza das camadas de óxido deve evoluir de acordo com as propriedades da ordenação atômicas na sinterfaces quasicristalinas.

A cinética de crescimento é semelhante à oxidação do cristal de Al e de suas contendo o próprio alumínio: a baixas temperaturas o Al é auto-limitante no tamanho, sendo próprio ao crescimento das camadas de óxidos amorfos, enquanto que a altas temperaturas-se as camadas de óxido de transformar por meio de um estado precursor quimissorvido de uma camada de filme de óxido em crescimento contínuo, sendo bem ordenada. Estas camadas tornar-se mais espessa e fortemente com o aumento da temperatura de passivação.

O presente trabalho mostra um estudo sobre o comportamento de oxidação da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ na fase icosaedral, submetida a diferentes condições de tratamento térmico. O trabalho apresenta também uma análise dos efeitos dessa oxidação nos elementos constituintes da liga.

2 TEORIA

O oxigênio geralmente exibe afinidades diferentes com os elementos de composto intermetálico, conduzindo à oxidação seletiva.

A oxidação pode acontecer por duas reações [4]:

- O oxigênio absorvido é difundido no quasicristal e induz uma transformação de fase na qual o oxigênio é estabilizado;
- O oxigênio reage na superfície do quasicristal formando óxidos metálicos. A zona de interface debaixo da camada de óxido se exaure no elemento preferencialmente oxidado. Assim a concentração é deslocada para fora da faixa de estabilidade da fase quasicristalina e pode ocorrer uma mudança de fase.

Após trinta minutos de oxidação surgem buracos profundos na fase icosaedral, os quais são burilados nos limites dos grãos e/ou em superfície de grão com saliências. Nessa fase inicial de oxidação observa-se uma superfície topográfica contendo pequenas ilhas de nódulos, as quais formam uma camada fina de óxido com espessura em micrômetros (μm).

Após um período de duas horas são observados nódulos distribuídos irregularmente sobre uma superfície de grão (ver **Figura 1**). Finalmente, após cerca de trezentas e trinta horas, os nódulos formam uma camada volumosa de óxido.

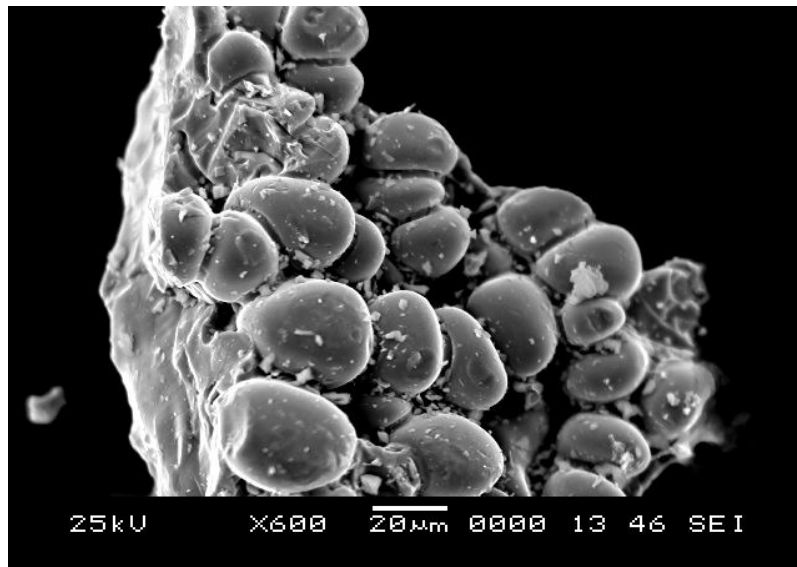


Figura 1. Superfície da liga $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ mostrando ilha de nódulos.

De um modo geral, a taxa de oxidação Tox pode ser expressa como segue em [5]:

$$Tox = kox[C] \cdot [Ox] \quad (3)$$

Na equação acima, kox é a constante de segunda ordem específica para oxidação a uma dada temperatura, C e Ox são, respectivamente, o composto químico e o oxidante e $[]$ indica concentração molar em *moles. L^{-1}* .

Quando existe o trabalho simultâneo de vários oxidantes, a taxa total de oxidação é dada pela soma das taxas de reação de cada tipo de oxidante. No caso em particular, aplica-se a equação:

$$Tox = \{kox_1 + kox_2 + kox_3 + \dots\} \cdot [C] \quad (4)$$

Integrando a equação acima entre o tempo 0 e t resulta em:

$$\ln \left[\frac{C_o}{C_t} \right] = \sum_{i=1}^n kox_n \cdot \left(\sum_{t=0}^n [ox_n] \cdot t \right) \quad (5)$$

Na equação (3), C indica o composto químico expresso na escala molar, *mol. L^{-1}* , “ C_o ” e “ C_t ” se referem, respectivamente, ao composto químico inicial no tempo t que pode ser em minutos, segundos ou em dias sobre oxidante da reação.

Nos quasicristais a oxidação pode ocorrer em três tipos de ambiente: a vácuo, no meio ambiente e na imersão líquida. A oxidação pode ser estudada em função da temperatura e da dosagem de exposição. Dentre os elementos que compõem a liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$, o alumínio foi o mais estudado. Todos os dados das pesquisas realizadas em ligas

quasicristalinas com alumínio como um dos elementos metálicos, indicam que o oxigênio ataca o alumínio. Dessa forma há um enriquecimento de alumínio na superfície da liga, o qual leva a uma camada quase pura de óxido de alumínio. Com relação ao cobre, são poucos os estudos relacionados a esse metal, mas há uma tendência de oxidação para CuO (Óxido de Cobre) ou para $Cu(OH)_2$ (Hidróxido de Cobre II). Há também a possibilidade de o Cobre (Cu) formar um complexo com Magnetita, ou seja, $CuFe_2O_4$ bem como com Óxido de Ferro, formando o $CuFeO_2$ (delafossita) um tipo de ferrita [6].

Nos estudos sobre a termoquímica de oxirredução do ferro sólido à temperatura ambiental [7], foi observada a oxidação do *Ferro sólido* ($Fe_{(s)}$) para Hematita, Fe_2O_3 e para Magnetita, Fe_2O_4 . Nesses estudos, os autores mostram a influência da temperatura nos dados de equilíbrio dos sistemas de ferro e que podem ser determinados pela termodinâmica. A taxa de oxidação do *Ferro* (Fe) é de primeira ordem com relação a ambos, ferro ferroso e, oxigênio e de segunda ordem, com relação ao íon oxidrila (OH^-). Ela é representada pela equação seguinte:

$$\frac{\partial (Fe^{2+})}{\partial t} = -k \cdot (Fe^{2+}) \cdot (OH^-)^2 \cdot ppO_2 \quad (6)$$

Na equação acima, pp indica pressão parcial e a constante k tem o valor de $(8,0 \pm 2,5) \cdot 10^{13} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-3}$ à temperatura de 20°C e Fe^{2+} é a forma oxidada. Convém salientar que à temperatura de 25°C a oxidação do Ferro é rápida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A elaboração da liga quasicristalina, consiste de uma composição nominal $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ conforme a sua granulometria, tendo uma pureza de 99,9%. A liga foi obtida por fusão ao ar dos elementos puros. O forno de indução foi utilizado com atmosfera controlada em Argônio 5.0 em vácuo, com o objetivo de obter uma boa homogeneização da fase quasicristalina.

Utilizou-se um gerador de alta frequência (40 kVA) de fabricação *POLITRON* onde, cada elemento que compõe a liga quasicristalina, contém de 10g, este procedimento de medição foi realizado numa balança SHIMADZU. O método de formação foi através de solidificação no forno de soleira fria, para gera uma liga heterogênea, sendo um procedimento comum de uma mistura da fase quasicristalina com a fase cristalina. Para haver um aumento proporcional da fase quasicristalina na amostra, faz-se necessário o tratamento térmico, de modo, que venha

favorecer a transformação peritética das fases. Para isso, utilizou o tratamento térmico, num forno de resistência da marca *NABERTHERM*, onde se manteve as amostras durante o período de, 8h e 24h a uma temperatura de 850°C.

A *Difratometria de Raios – X (DRX)* foi utilizada para acompanhar a evolução das fases e estabilidade das amostras durante a fundição. Utilizou-se, para tanto, um Difrátograma SIEMENS D5000, sendo empregada a radiação $\text{CuK}\alpha$ cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Para analisar a morfologia dos pós quasicristalinos tendo sido utilizado um *Microscópio Eletrônico de Varredura LEO, Modelo 1430*, acoplado a uma *Sonda OXFORD*. As amostras após a fundição e os testes catalíticos foram colocadas em dispersão na solução de álcool isopropílico.

A *espectroscopia de energia dispersiva (EDS)* na amostra da liga quasicristalina $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$ foi obtida na micrografia de análise de energia dispersiva após o tratamento térmico de 8 horas acoplado com o *MEV* onde amostra foi previamente metalizada com ouro (espessura média de 12 nm).

4 DISCUSSÃO

4.1 Difrátograma de Raios – X e Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Os espectros de *Difratometria de Raios-X* da amostra com estequiometria $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$ são apresentados nas **Figuras 2 e 3**, respectivamente para tratamentos térmicos de 8 horas e 24 horas. Esses picos de difração podem identificar as fases; *i*-fase icosaedral, β -fase cristalina de composição $\text{Al}_{50-x}(\text{Cu}, \text{Fe})_{50+x}$ e as fases tetragonais $\theta\text{-AlCu}_3$ e $\theta\text{-CuAl}_2$. e intermetálicas ($\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\gamma\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\gamma\text{-Al}_3\text{Fe}_2$, $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $\phi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$). Estes resultados também sugerem que a fase β é formado diretamente a partir da liga líquida. Além disso, a fase β transforma abaixo de 600°C para formar as fases λ e θ , que são soluções sólidas induzidas pela solubilidade de Cu e Fe. O $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$ tratamento da liga a 850°C é mostrada na **Figura 2**. No sistema Al-Cu-Fe, os quasicristais icosaedrais (*i*- $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$), ($\beta\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$) e ($\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\gamma\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\gamma\text{-Al}_3\text{Fe}_2$, $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ e $\phi\text{-Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$) foram propostos para ter uma relação estrutural perto do ponto de vista de valência eletrônica de correspondência na concentração de elétrons de condução livres em sua estrutura atômica [8]. Estas duas fases foram distinguidas no padrão de XRD (**Figuras 2 e 3**), a

saber, a fase icosaédrica quasicristalinas (i-fase) e as fases tetragonais (θ -AlCu₃, θ -CuAl₂ e, β -Al₃Cu) e intermetálicas (ω -Al₇Cu₂Fe, λ -Al₁₃Fe₄, λ -Al₃Fe₂, ω -Al₇Cu₂Fe e ϕ -Al₁₀Cu₁₀Fe₂).

A intensidade dos picos correspondentes a i-fase é maior do que os picos especificamente são relacionados com a β -fase. No entanto, na liga de $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ por fusão, i-fase coexistem com uma pequena quantidade do AlFe(Cu) em solução sólida. A composição de $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$, possuem fases em equilíbrio com outras fases cristalinas como β -Al₂Fe₅ (Cu), γ -Al₁₃Fe₄, γ -Al₃Fe₂, θ -Al₂Cu, ω -Al₇Cu₂Fe e ϕ -Al₁₀Cu₁₀Fe₂ [9]. Entre essas fases cristalinas, ω mostra uma grande semelhança com a fase ψ icosaedral. A coordenação dos átomos de Fe é muito semelhante em estruturas cúbicas de face centrada com o Cu, sendo apassivado com o Al₂O₃. A partir do percurso de solidificação, a fase ϕ parece ser formada em condições de equilíbrio com alta estabilidade termodinâmica, por uma reação peritética a partir de uma fase intermetálica cristalina e amorfa devido a transição de fases principal fase pode ser formada a partir das fases metaestáveis por transições de fases que são ordenados pelo efeito do alto aquecimento em regiões intermetálicas. Em temperaturas elevadas podem levar à formação de fases intermetálicas nas fases de ϕ e γ que pode ser formada a partir das fases de equilíbrio através de uma reação peritética no quasicristal.

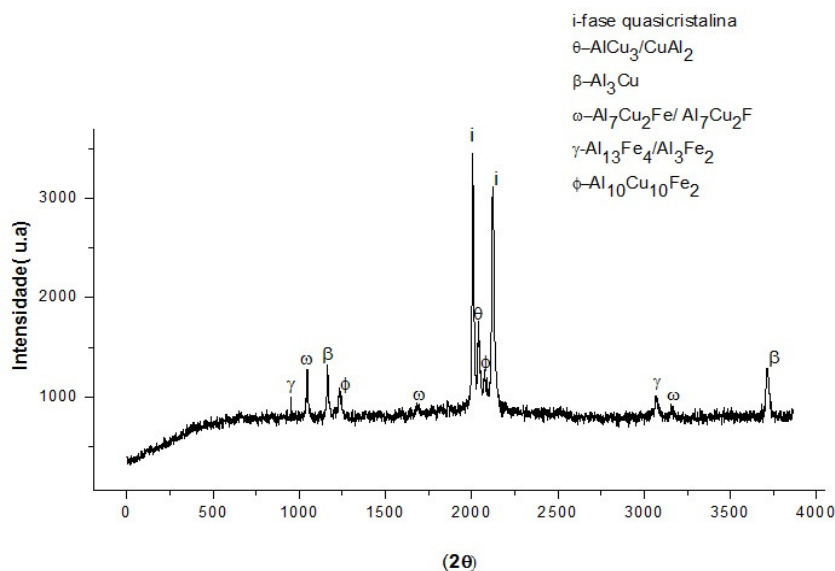


Figura 2. Difratograma de Raios-X (DRX) da amostra $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ tratada termicamente no tempo de 8 h.

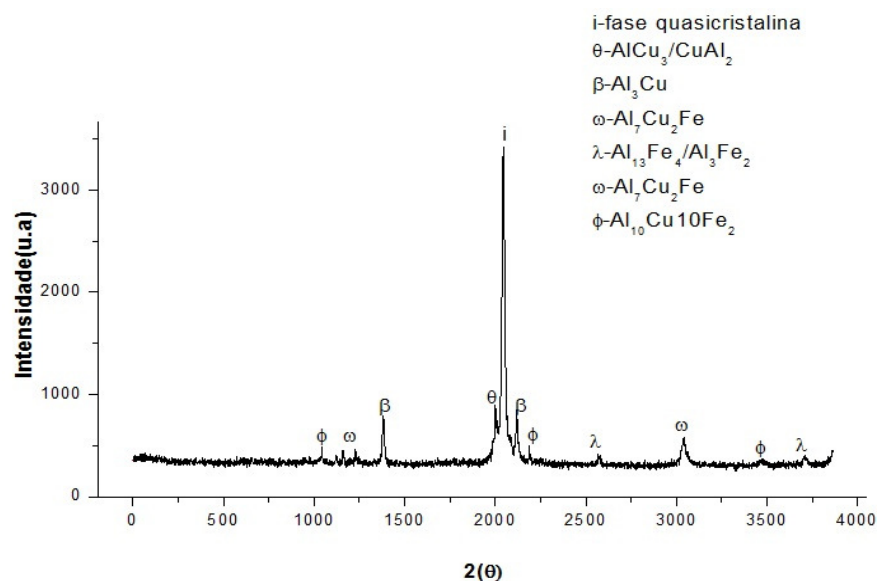


Figura 3. Difratoograma de Raios-X (DRX) da amostra $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ tratada termicamente no tempo de 24 h.

A fase β -fase cristalina corresponde a uma solução sólida cristalina com solubilidade do Cobre (Cu) e do Ferro (Fe). As fases tetragonais $\theta-AlCu_3$ e $\theta-CuAl_2$, elas fazem parte correspondente a uma sequência no aumento progressivo da temperatura na constituição da liga. A formação da fase quasicristalina depende da composição e da forma como ocorre a transformação das fases cristalinas, ou seja, com o aumento da temperatura na faixa da composição adequada para ocorrer à transformação esteática. No entanto os resultados dos dois Difratoogramas de Raios – X indica que o pico de maior intensidade é da fase quasicristalina icosaedral. Convém salientar se comparamos a **Figura 2** com a **Figura 3**, podemos observar na amostra que passou por um tratamento térmico de 24 h, verificar-se que a liga quasicristalina tornou homogênea, onde é praticamente monofásica; pois o pico da β -fase cristalina é de pequena intensidade quase imperceptível.

As **Figuras (4a e 4b), 5 e 6** respectivamente mostram os resultados da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras da liga quasicristalina de composição $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ antes da reação catalítica e após as amostras serem submetida a catálise. A presença de Cu na liga de Al-Cu-Fe tem um significativo importante para os fenômenos de superfície, pois aumenta a atividade catalítica como a seletividade que aumenta devido estabilidade termodinâmica, e dos efeitos eletrônicos que controla a adsorção e absorção na cadeia α , β -insaturação dos aldeídos na superfície favorecendo a seletividade no aumento no formaldeído e ácido metanóico.

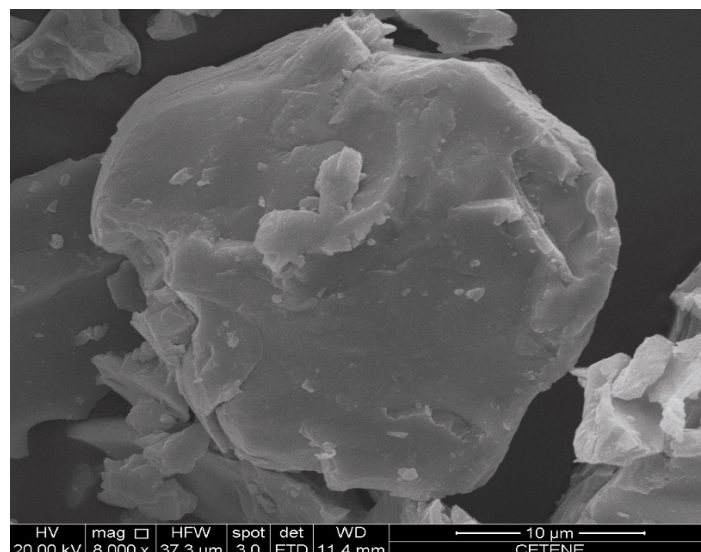


Figura 4a. Imagem da superfície da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ mostrando a fase icosaedral, em 8h.

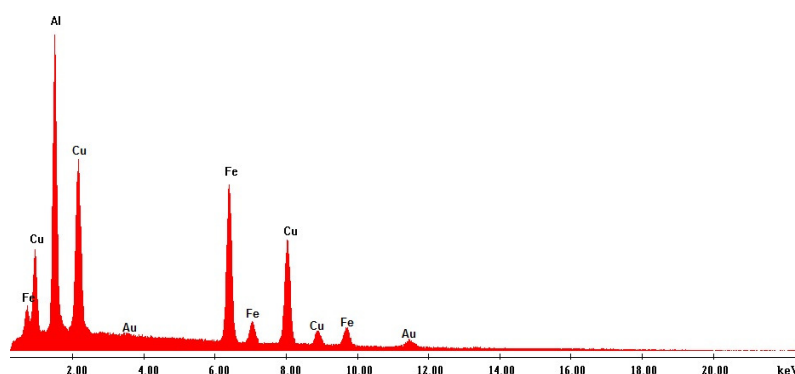


Figura 4b. Análise elemental do EDS da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ mostrando a fase icosaedral após o tratamento térmico em 8h.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) aplicada na amostra do tipo $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ produziu as **Figuras 4a e 4b** respectivamente para um tratamento térmico de 8h. Análise de composição realizada com uma EDS mostrou que as regiões foram compostas, principalmente, de Cu, Fe, O, e uma pequena quantidade de Al, que pode se complexar com o Cu, Al_2O_3 , $AlFe_3$, Al_3Cu , Cu_2O e Fe_3O_4 ou $CuFeO_2$ pois as fases presentes na transformação é devido as fortes presenças de elétrons de condução do Fe e Cu que são protegidos pela fina camada de óxido de alumínio que possibilita

a reação peritética entre as fases de $\gamma\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ líquido e para formar a fase densa altamente $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}_1$ [10]. A imagem da microestrutura da liga quasicristalina na fase icosaedral da **Figura 4a**, corresponde a um cristal poliedro formado por uma combinação de fases pentagonais e hexagonais, com uniformidade geométrica.

Na **Figura 4 b** observa-se no espectro de análise elementar do *EDS*, há uma maior predominância de *Alumínio* do que os demais elementos (*Cobre e Ferro*) que compõe a liga quasicristalina. a existência de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecer a formação de espinélio sobre CaAl_2O_4 oxidação na presença de Cu ou CuO. No entanto, a possibilidade de formação de outros óxidos espinélio como $\text{CuFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, são essenciais a catálise de superfície e os óxidos intermetálicos de CuAl_2O_4 e Fe_3O_4 são complexos que forma um filme fino, que a passiva estrutura quasicristalina da liga. As **Figuras 4 e 5**, respectivamente, mostram os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura na amostra após a reação catalítica.

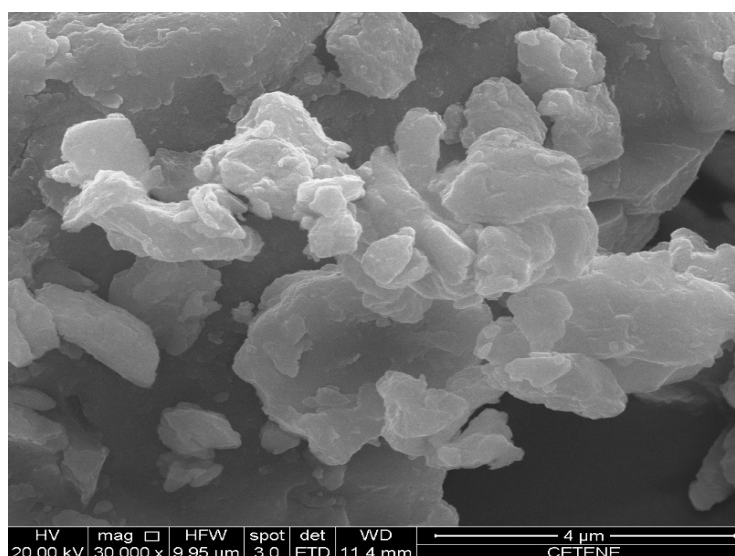


Figura 5. Liga quasicristalina $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$ com 8h de tratamento térmico e submetida a uma reação catalítica.

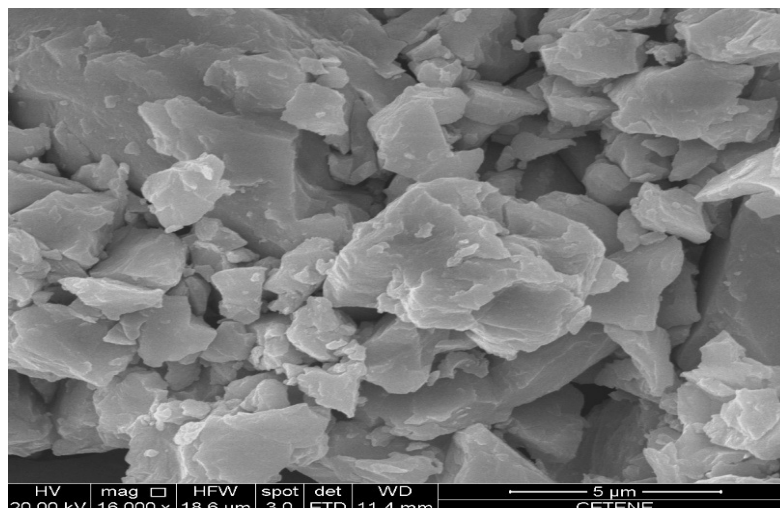


Figura 6. Liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ com 24h de tratamento térmico e submetida a uma reação catalítica.

A microestrutura das amostras da liga quasicristalina das **Figuras 5 e 6** pela qual, passaram pelo processo de tratamento térmico de 8 horas e 24 horas, e também por uma reação catalítica pode se analisar estas figuras há ocorrência da decomposição das fases quasicristalina em cristalina com uma forte presença da fase intermetálica. Naturalmente, ocorreu à redução na fase quasicristalina e uma oxidação na fase intermetálica, que por sua vez atuou como núcleos ou sítios catalíticos.

4.2 Composição da Camada de Óxido de Alumínio

Em estudos feitos na liga *i-AlPdMn*, Zhou et al.[11], observaram a formação de uma camada fina de 50% átomo de Alumínio(Al) e 50% átomo de Paládio(Pd). A densidade lateral das duas camadas se mostrou similar àquela de uma superfície 111 em Alumínio (Al) FCC (Face Centrada Cúbica). Pinheiro et al. [12], observaram também a formação de terraços achatados em amostras dessa liga preparadas com recozimento iônico. O comportamento dos componentes intermetálicos de quasicristal na fase icosaedral e na presença de Oxigênio (O) mostra que os átomos de Alumínio (Al) se movem da massa para a superfície. Supõe-se que seja devido à força direcional fornecida pela exotermicidade do óxido que é maior que aquela dos demais constituintes da liga.

Segundo Dubois et al. [13], o material em contato com suas contrapartes não é quasicristalino, mas óxido. Na liga quasicristalina *i-AlCuFe*, a camada inicial de óxido é fina à temperatura de cerca de 670°C. A oxidação do alumínio foi ainda observada mesmo depois de uma longa exposição a mais de 7000 Langmuir. Quando a liga quasicristalina é submetida a altas temperaturas, observa-se a formação de uma sequência de aluminas metaestáveis antes da

formação da alumina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]. Essa camada é densa e tem propriedade apassivadora e inibidora da oxidação do *Cobre* (*Cu*), uma vez que influencia as propriedades de adesão/sorção devido a amorfização de óxidos (ver **Figura 7**). O trabalho de Turquier et al. [15] mostrou o comportamento da liga *AlCuFe* com composição nominal similar à usada neste trabalho ($\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$), e que foi submetida a tratamento térmico sob pressões diferentes. Foram observadas fases de transição em temperaturas inferiores a 700°C . A liga $\text{Al}(\text{CuFe}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{AlFe}_3$ submetida à temperatura de 350°C é acrescida do composto tetragonal $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Portanto, observa-se uma oxidação do *Alumínio* (*Al*) e do *Cobre* (*Cu*). Na faixa de temperatura de 425°C até 550°C esse composto permanece, mas associado a traços de alumínio férrico, Al_2Fe_3 . Isso demonstra que um aumento de 125°C foi suficiente para oxidar o Al_2Cu . À temperatura de 825°C , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ já está associado à formação da fase icosaedral quasicristalina, que foi observada a 750°C . A formação de fases intermetálicas foi observada às temperaturas abaixo de 750°C e independente da aplicação de pressões diferentes.

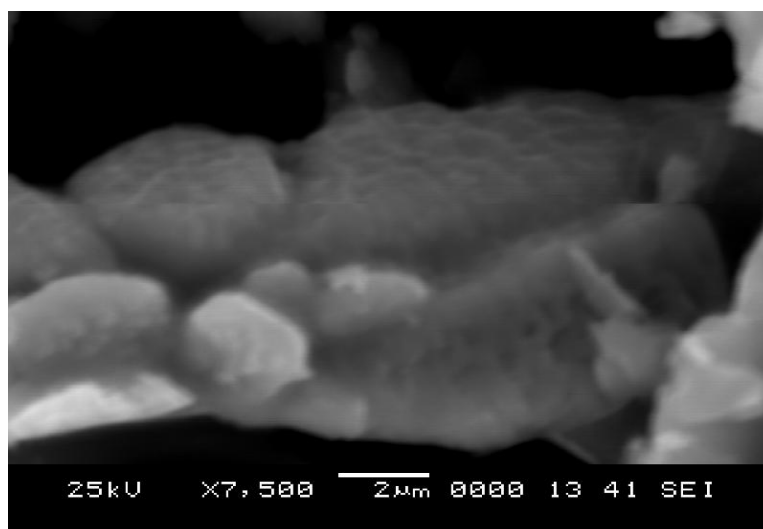


Figura 7. Camada densa de alumina na forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formada na superfície “outmost” (mais externa) da liga quasicristalina de $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$.

4.3 Comportamento do Cobre e do Ferro nas Fases Intermetálicas

Poucos estudos foram feitos sobre o comportamento do cobre e ferro quando a liga *AlCuFe* é submetida a elevadas temperaturas. Esse metal, em condições ambientais, oxida, ou para *Óxido de Cobre* (CuO) para *Hidróxido de Cobre II* $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ou mesmo para *Hidróxido de Ferro II*, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, segundo a reação:



O ferro sólido sofre oxirredução segundo as reações:



O cobre sólido sofre oxirredução segundo as reações:



A reação de oxirredução de acordo com a equação 13, ela procedendo da esquerda para a direita, o Fe está transferindo elétron e o Cu ganhando; o Fe está se oxidando e o Cu se reduzindo. Se ela ocorre no sentido oposto, da direita para a esquerda, o Fe está sendo reduzido e o Cu oxidado, dentro da estrutura quasicristalina facilitando a difusão do oxigênio em sua superfície.



A forma oxidada durante o tratamento térmico forma o composto tetragonal com alumínio e ferro, tal que Al_7Cu_2Fe . O *Hidróxido de Cobre II* ($Cu(OH)_2$, forma reduzida) é encontrado às temperaturas menores que $750^{\circ}C$; ou seja, quando ainda estão presentes na liga íons de hidrogênio e de óxido que permitem oxidações posteriores. Como produto intermetálico é ainda detectada a associação do *Cobre* (Cu) com a hematita (forma mais reduzida do ferro em ligas metálicas), formando $CuFe_2O_4$ (*delafossita*), que é um tipo de ferrita. Esse é o último composto formado até a fase icosaedral do quasicristal. À temperatura ambiente de $25^{\circ}C$, o *Ferro* (Fe) tem energia livre de Gibbs de $-205,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A associação com *Óxido Ferroso*, FeO_2 forma $CuFeO_2$ (*delafossita*) com energia livre de $-114,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, formando uma camada de óxido apassavidor (ver **Figura 7**). Com relação ao ferro no meio ambiente, Nascimento no sistema $Fe_{(s)}: Fe_2O_3$, ou seja, ferro sólido-hematita, à temperatura de $25^{\circ}C$, a energia livre padrão de Gibbs tem valor de $-9,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $pk' = -6,6$ (sendo k' a constante química de dissociação do sistema ferro sólido $Fe_{(s)}$, versus Fe_2O_3) e $pe = -1,1$ (pe é o logaritmo negativo da atividade relativa do elétron, sendo sua formulação ligada à medida da energia livre padrão de Gibbs) [16]. A forma oxidada Fe^{2+} , em relação à hematita, apresenta uma energia livre padrão de Gibbs com valor de 32 kcal.mol^{-1} , $pk' = 23$ e $pe = 18$. Esses dados mostram a rapidez da oxirredução de ferro sólido. A Figura 8 mostra o ferro sólido ($Fe_{(s)}$) no quasicristal

que envolve a formação de íons oxidante e redutores além, da fase intermetálica da liga quasicristalina de $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ com formação da Hematita (Fe_2O_3) conforme a equação 14 e aparecimento de uma haste vidro metálicos e quasicristalino sendo ilustrado na **Figura 8**. Na composição de catalisador de liga quasicristalina à base de ferro, os intermetálicos criam regiões de em formas de óxidos que para atinge elevada atividade e estabilidade catalítica em nível de termodinâmica. O papel de o Cu facilitar a redução química do óxido de ferro; o Al_2O_3 pode agir como promotores estruturais com fases intermetálicas. Os óxidos de ferro apresentam o ferro no estado de oxidação 3+ em estruturas quasicristalinas. Uma vez que o Fe no estado de oxidação 2+ é o que catalisa com maior eficiência a decomposição do H_2O_2 , pode-se promover, de maneira controlada, a transformação de Fe^{3+} a Fe^{2+} pelo tratamento térmico em presença de H_2 favorecendo o aumento de sítios eletrônicos devido à presença de elétrons de condução. A magnetita, ela apresenta estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada. Durante o processo de oxidação um íon de Fe^{2+} sai do sítio B deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} , como há diminuição com a oxidação, pois íons de Fe^{2+} de tamanho de 0,83 Å são substituídos por íons de Fe^{3+} , pois a oxidação leva ao aparecimento de fases metaestáveis da magnetita para a maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) que é o equivalente oxidado entre estas duas estruturas. Novos sistemas envolvendo a dopagem dos óxidos de ferro com diferentes metais de transição têm sido empregados visando facilitar as transferências eletrônicas e, conseqüentemente, maximizar a atividade catalítica de processos catalíticos como aplicação em catálise usando ligas quasicristalina a base de Al-Cu-Fe ou Al-Co-Cu. A forte influência do *pH* nas reações de oxidação do ferro foi também evidenciada.

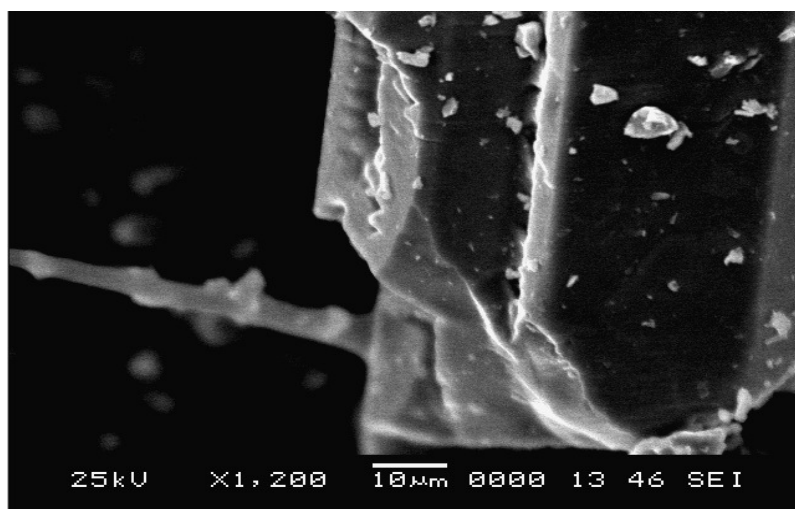


Figura 8. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando a formação de intermetálicas em $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ após tratamento térmico.

Conclusões

As principais conclusões são as seguintes:

- (1) O ordenamento de nódulos de óxidos gerados pela a oxidação da superfície do quasicristal pode ser utilizado como substratos para as camadas exteriores de metal, um suporte que pode ser usado para catalisadores, devidos às fases termodinâmicas. No presente caso, o aumento da área de superficial por facetas na superfície tem simetrias rotacionais que são importantes para descrever a mobilidades de elétrons de condução na superfície devido aos portadores de sítios ativos na superfície quasicristalina.
- (2) A fase quasicristalina se torna estável acima de 675°C sendo a fase cristalina uma solução sólida que controla a formação das fases intermetálicas e quasicristalinas facilitando para os fenômenos de difusão do oxigênio na rede e formação de óxidos metálicos;
- (3) A formação da camada densa de alumínio é apassivadora. Essa camada é também chamada de “camada barreira” e age como isolante, inibindo a corrosão dos demais constituintes da liga metálica;
- (4) A oxidação do *Alumínio* (*Al*) ao mudar de concentração na área próxima à superfície induz transformação de fases. Tais transformações são abruptas, uma vez que são observadas fases intermetálicas;
- (5) O enriquecimento do *Alumínio* (*Al*) causa depleção no *Cobre* (*Cu*) e no *Ferro* (*Fe*);
- (6) O *Cobre* (*Cu*) após oxidação se complexa com o *Alumínio* (*Cu*) e com o *Ferro* (*Fe*), além de formar óxido de cobre (*CuO*) às temperaturas inferiores a 750°C . Com relação ao ferro, a forma mais oxidada detectada foi a da hematita (Fe_2O_3);
- (7) Nossa observação sugere que, quando tudo está oxidado, o *Cu* e *Fe* se concentram na rede em forma de bulk atômicos subjacente à camada de óxido, ou agrupada no filme de óxido de alumínio sem oxidação, tipo o óxido serve com suporte catalítico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho, ALCOA-BRASIL/Alcoa Alumínio, ao Laboratório Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos-MMM do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, como também ao CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste).

Referências

- [1]. YIN,S.; LI,C.; BLANB,Q.; LUA,M. Effect of composition on the formability of quasicrystalline phase in mechanically alloyed Al–Cu–Fe powders. *Materials Science and Engineering A* 496, p. 362–365, 2008.
- [2]. AGOSTINHO, L. C. L.; BARBOSA, C.M.B.M.; NASCIMENTO, L.; RODBARI,J.R. Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) Using The $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,5}$ Quasicrystalline Alloy .*J. Chem. Eng. Process. Technol.* 4,p.2-8,2013.
- [3]. WEISSKOPF, Y.; ERBUDAK, M.; LONGCHAMP, J.N.; T. MICHLMAYR, T. Ni deposition on the pentagonal surface of an icosahedral Al–Pd–Mn quasicrystal, *Surf. Sci.* 600, p.2594–2599, 2006.
- [4]. WEHNER, B. I.; MEINHARDT, J.; KÖSTER, V.; ALVES, H.; ELIAZ, N; ELIEZER, D. Oxidation hydrogenation of quasicrystals, *Materials Science and Engineering, A* 226-228, p.1008-1011,1997.
- [5]. JORGENSEN, S.E.; JENSEN, A. Hydrolysis and Chemical Redox Processes , In: *Mathematical Submodels in Water Quality Systems*, Elsevier Sc. Publ.,p. 408-410,1989.
- [6]. ESTRELLA, M; BARRIO,L.; ZHOU,G.; WANG,X.;WANG,Q.; WEN, W.; HANSON,J.C; FRENKEL,A.I; RODRIGUEZ,A.J. In Situ Characterization of CuFe_2O_4 and $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ Water-Gas Shift Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 113, p.14411–14417, 2009.
- [7]. CARRIAZO,J.G.; GUELOU,E.; BARRAULT,J.; TATIBOUËT,J.M.; MORENO,S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. *Applied Clay Science* 22, p.303– 308, 2003.
- [8]. XIANG, J.H.; NIU, Y.; GESMUNDO, F. The oxidation of two ternary Fe–Cu–10 at.% Al alloys in 1atm of pure O_2 at 800–900°C. *Corrosion Science* 47, p.1493–1505, 2005.

- [9]. SRINIVAS,V.; BARUA,P.; GHOSH,T.B.; MURTY,B.S. Oxidation behavior of Al–Cu–Fe nanoquasicrystal powders. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334 & 335, p.540–543, 2004.
- [10]. CABIBIL, H.; KELBER, J.A. Oxidation of S at Fe metal and oxide surfaces and interfaces, *Surf. Sci.* **373**,p. 257–274,1997.
- [11]. ZHOU, C.; DUBOIS, J. M.; THIEL, P. A. Formation and Oxidation Behavior of *AlCuFe* Quasicrystal, *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.**18**, No.**3**, p. 251 – 253,2002.
- [12]. PINHERO,P.J.; ANDEREGG,J.W.; SORDELET,D.J.; LOGRASSO,T.A.; DELANEY,D.W.; THIEL,P.A.Surface oxidation of a quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy: No effect of surface orientation and grain boundaries on the final state. *J. Mater. Res.*, Vol. **14**, No. **8**, p.3185-3188, Aug 1999.
- [13]. DUBOIS, J.M., JEEVAN, H. S., RANGANATHAN, S. *Quasicrystals*, Ed. S. Takeuchi & T. Fujiwara, (Singapore: World Science),1998.
- [14].CHEVRIER, J.; CAPELLO, G.; COMIN, F.; PALMARI, J.P. *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, edited by A.I.Goldman, D.J. Sordélet, P.A. Thiel, J.M. Dubois, (Singapore: World Scientific), p.114, 1997.
- [15]. TURQUIER, F.; STIR, M.; LATHE, C. Phase diagram of *AlCuFe* quasicrystal forming alloy, *Rev. Adv. Mater. Sc.* **13**, p. 140 – 144,2003.
- [16]. NASCIMENTO, L.; AGOSTINHO, L.C. L; CAVALCANTI, B. F. Thermodynamic study of iron in alloys of quasicrystalline AlCuFe. *Journal of the Chilean Chemical Society (Online)*, v. **58**, p. 1609-1613, 2013.