

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Crescimento Direcional e Caracterização Microestrutural do Material Compósito In Situ Al_3Nb-Nb_2Al

**Autor: Eduardo Antonio Oliveira Trevisan
Orientador: Rubens Caram Junior**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997
S.P. - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Eduardo Antonio
Oliveira Trevisan E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 27/02/97.


ORIENTADOR

Crescimento Direcional e Caracterização
Microestrutural do Material Compósito In
Situ Al_3Nb-Nb_2Al

Autor: **Eduardo Antonio Oliveira Trevisan**
Orientador: **Rubens Caram Junior**

05/97

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP
T729c
30264
281197
R\$ 11,00
21/05/97
1004.000 9735-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T729c Trevisan, Eduardo Antonio Oliveira
Crescimento direcional e caracterização microestrutural
do material compósito in situ Al_2Nb-Nb_2Al / Eduardo
Antonio Oliveira Trevisan.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Rubens Caram Junior.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Cristais - Crescimento. 2. Materiais compostos. 3.
Solidificação. 4. Ligas resistentes ao calor. I. Caram
Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

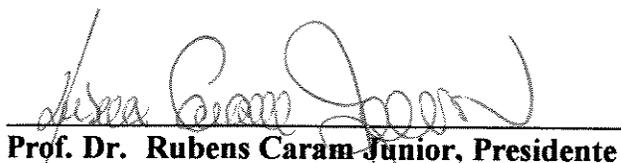
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Crescimento Direcional e Caracterização
Microestrutural do Material Compósito In
Situ Al_3Nb-Nb_2Al**

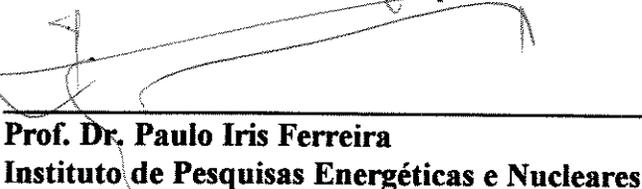
Autor: Eduardo Antonio Oliveira Trevisan

Orientador: Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Paulo Iris Ferreira

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares



Prof. Dra. Maria Clara Filipini Ierardi

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 27 de fevereiro de 1996

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais e à Maria Dalva O. Soares

Agradecimentos

Ao Prof. Rubens Caram Junior, pela orientação do trabalho;

Ao Prof. Sergio Gama e ao Adelino A. Coelho pela colaboração na realização dos experimentos de solidificação direcional;

Ao Fábio Andreotti, pela amizade e auxílio na realização dos experimentos;

Às sras. Rita Helena B. Jacon e Claudia S. C. Aoki, pela colaboração na caracterização das amostras;

Ao srs. Antonio Laerte Struziato, Fábio Gatamorta e José Luiz Lisboa, pela construção dos dispositivos utilizados nos experimentos;

Ao José Daniel Pisoni Cedro e Maria do Carmo Mariano Ferreira, da secretaria do DEMA;

Ao CEMAR - FANQUIL pela doação de materiais processados;

À Capes, à FAPESP e ao FAEP-UNICAMP, pelo suporte financeiro;

A todos os amigos e colegas que diretamente ou não, colaboraram com a realização deste trabalho.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS	01
1.2. MATERIAIS COMPÓSITOS “IN SITU”	04
1.3. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	07

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	09
2.2. CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS	09
2.3. CRESCIMENTO DE LIGAS EUTÉTICAS REGULARES	16
2.4. CAMPO DE SOLUTOS NO LÍQUIDO INTERFACIAL	18
2.5. ANÁLISE E SOLUÇÃO DE JACKSON E HUNT	21

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Nb	31
3.2. FUSÃO DAS AMOSTRAS	34
3.3. SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL DAS AMOSTRAS	38
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
3.4.1. ANÁLISES MICROSCÓPICAS	42
3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44
3.4.3. ENSAIO DE DUREZA	45

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	46
4.2. LIGAS Al-Nb NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO	46
4.2.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL	46
4.2.2. MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Al-Nb	49
4.3. LIGA EUTÉTICA AL-NB SOLIDIFICADA DIRECIONALMENTE	56
4.4. MICRODUREZA DAS LIGAS Al-Nb	64

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

CONCLUSÕES	66
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

Resumo

ALVES, Ana Paula Rosifini, *Preparação de Materiais Compósitos In situ a partir de Ligas Eutéticas nos Sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. Tese (Doutorado)

A fabricação de dispositivos para utilização em altas temperaturas requer o uso de materiais que exibam e mantenham características físicas, mecânicas e químicas em níveis aceitáveis, mesmo em temperaturas acima de 1000°C. Uma alternativa promissora para resolução de tal problema é o emprego de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente, o que permite a preparação de materiais compósitos *in situ*. No presente trabalho, ligas dos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr foram investigadas. Inicialmente, composições desses sistemas foram analisadas em relação à microestrutura de solidificação, através de técnicas metalográficas e de análise térmica com o objetivo de identificar composições associadas a estruturas eutéticas. Em seguida, as ligas eutéticas obtidas foram solidificadas direcionalmente através da técnica Bridgman em fornos de aquecimento indutivo. Finalmente, as amostras processadas foram caracterizadas no tocante à microestrutura, ao comportamento mecânico, em testes de compressão a quente e de dureza, e à resistência à oxidação. Os resultados obtidos indicam que ligas do sistemas investigados podem ser empregados na preparação de materiais compósitos para uso em temperaturas elevadas.

Palavras-chave

- Liga eutética, intermetálico, solidificação direcional.

Abstract

TREVISAN, Eduardo Antonio Oliveira, *Directional Growth and Microstructure Characterization of the Al_3Nb-Nb_2Al In Situ Composite*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 71 p. Dissertação (Mestrado)

The use of directionally solidified eutectic alloys represents an interesting option in producing components and equipments to be used at high temperatures, even beyond 1000°C. A potentially promising system for the manufacture of structural materials is the eutectic based on the Al-Nb system, which involves the $AlNb_2$ e Al_3Nb phases. The main goal of this investigation was the study of eutectic and near eutectic composition alloys solidification microstructures. The work consisted of experiments on the preparation and directional growth of these alloys. Following that, the obtained samples microstructures were characterized as a function of solidification conditions. This characterization procedure was performed by using optical and scanning electronic microscopies, as well as x-ray diffraction technique to examine the crystal structures, and, finally, EDS technique, to determine composition along the samples. The results obtained allows one to understand the solidification behavior presented by the Al-Nb alloys and the influence of the growth rate on the solidified microstructure.

Key Words

-- Eutectic Alloy, Crystal Growth, Composite, Solidification

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Parte do diagrama de fases do sistema Al-Nb, mostrando a formação do eutético Nb₂Al-Al₃Nb [MASSALKI-1987].

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Interface sólido/líquido: (a) nível atômico e (b) nível macroscópico

Figura 2.2. Variação da energia livre na interface em função de α e x .

Figura 2.3. Esquema das microestruturas regulares do tipo lamelar e fibroso

Figura 2.4. Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.

Figura 2.5. Diagrama esquemático do fluxo de átomos no crescimento eutético lamelar.

Figura 2.6. Fluxos atômicos presentes durante a solidificação direcional de ligas eutéticas lamelares.

Figura 2.7. Meias espessuras das interfaces das fases α e β , S_α e S_β , respectivamente [JACKSON - 1966].

Figura 2.8. Diagrama esquemático do valor de θ e S no crescimento lamelar [JACKSON -1966].

Figura 2.9. Superesfriamento interfacial em função do espaçamento interlamelar, no crescimento eutético lamelar.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Diagrama de fases [MASSALSKI-1987].

Figura 3.2. Forno de fusão a arco: (a) diagrama esquemático e (b) forno pronto para operação.

Figura 3.3. Lingote da liga Al-Nb após fusão em forno a arco.

Figura 3.4. Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional resistivo e o mesmo pronto para operação .

Figura 3.5. Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional de aquecimento indutivo e o mesmo durante a sua operação

Figura 3.6 Esquema mostrando como foram seccionados os lingotes: (a) após a fusão bruta e (b) após a fusão controlada

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Microestruturas de solidificação exibindo fases primárias: (a) Liga 67,5%Nb em peso (hipoeutética) e (b) Liga 75,5%Nb em peso(hipereutética).

Figura 4.2. Diagrama do corte transversal do cadinho e lingote.

Figura 4.3. Microestrutura eutética obtida na posição 1 da figura 4.2.

Figura 4.4. Microestrutura eutética obtida na posição 2 da figura 4.2.

Figura 4.5. Microestrutura eutética obtida na posição 3 da figura 4.2.

Figura 4.6. Microestrutura eutética obtida na posição 4 da figura 4.2.

Figura 4.7. Microestrutura de liga hipoeutética mostrando detalhes da nucleação da estrutura eutética.

Figura 4.8. Detalhe de parte do cadinho confeccionado em alumina juntamente com parte da amostra após o processamento por solidificação direcional.

Figura 4.9. Microestruturas eutéticas solidificadas direcionalmente à taxa de 0,5 cm/h, obtida por EDS: (a) microestrutura, (b) distribuição de alumínio e (c) distribuição de Nb.

Figura 4.10. Microestruturas eutéticas obtidas por microscopia óptica: (a) secção longitudinal, (b) secção transversal da liga solidificada direcionalmente à velocidade de 2,0 cm/h.

Figura 4.11. Microestruturas eutéticas longitudinais das amostras processadas sob taxas de (a) 0,5, (b) 2,0 e (c) 7,0cm/h.

Figura 4.12. Microestrutura eutética obtida por solidificação direcional e degenerada pela presença de fase primária.

Figura 4.13. Formação da morfologia fibrosa com o aumento da taxa de crescimento: (a) formação pouco acentuada e (b) formação bastante intensa.

Figura 4.13. Evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

Figura 4.15. Microdureza Vickers em função do teor de nióbio (em peso)

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Valores de P apresentados por Jackson e Hunt [JACKSON-1966].

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Propriedades de alguns metais refratários.

Tabela 3.2. Propriedades do Al e do Nb.

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Distribuição de Al (% em peso) nas fases presentes em liga de composição próxima à eutética.

Tabela 4.2. Valores de microdureza para ligas Al-Nb solidificadas sob algumas condições.

Nomenclatura

LETRAS LATINAS

- a Constante de Jackson e Hunt
- a Parâmetro de rede (m)
- B_0 Constante de Jackson e Hunt
- c Parâmetro de rede (m)
- C Composição - componente B (peso %)
- C_0 Composição inicial - componente B (peso %)
- C_∞ Composição longe da interface sólido/líquido - componente B (peso %)
- C_E Composição eutética - componente B (peso %)
- d_{hkl} Distância interplanar entre os átomos em sólidos cristalinos (m)
- D Coeficiente de difusão de soluto no líquido (m^2/s)
- E Eutético
- HV Microdureza Vickers (kg/mm^2)
- I Interfacial
- J Fluxo atômico (Kg/m^2)
- k Constante de Boltzmann (J/K)
- k_0 Coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
- L Líquido
- L Média dos comprimentos das diagonais usado em ensaios de dureza (μm)
- L_f Calor latente de fusão (J/m^3)
- L_0 Variação de energia interna durante a solidificação ou condensação (J/m^3)
- m_α Inclinação da curva liquidus - fase α (K/peso %)
- m_β Inclinação da curva liquidus - fase β (K/peso %)
- n Número total de átomos na interface sólido/líquido

P	Função definida por Jackson e Hunt
Q	Constante de Jackson e Hunt
Q	Carga utilizada para procoçar impressão em ensaio de dureza (g)
R	Constante dos gases (J/mol.K)
R	Raio de curvatura interfacial (m)
S	Sólido
S_{α}	Meia espessura da fase α (m)
S_{β}	Meia espessura da fase β (m)
T_E	Temperatura eutética (K)
T_f	Temperatura de fusão (K)
T_I	Temperatura interfacial (K)
t	Tempo (s)
V	Velocidade ou taxa de crescimento (m/s)
x	Fração de átomos ocupando o plano interfacial
x,y	Distância no eixo x (m)
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)

LETRAS GREGAS

α	Fase alfa
α	Parâmetro de Jackson sobre o crescimento
β	Fase beta
ΔE	Variação de energia livre na interface (J/m ³)
ΔS_f	Entropia de fusão do material (J/m ³ K)
ΔT	Superesfriamento na interface sólido/líquido (K)
ΔT_C	Superesfriamento constitucional (K)
ΔT_R	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
ζ	S_{β}/S_{α}
θ	Ângulo da tangente à curvatura interfacial (°)
θ	Ângulo de incidência de raios-X (°)
η	Número de vizinhos de um átomo localizado na interface sólido/líquido

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

O estudo e a pesquisa do processo de solidificação se justificam à medida que a transformação líquido/sólido desempenha papel de fundamental importância em um grande número de processos de fabricação, desde processos siderúrgicos/metalúrgicos, até processos ligados à fabricação de componentes eletrônicos. A interferência no processo de solidificação, com o objetivo de programar microestruturas, pode ser executada a partir da manipulação de parâmetros de influência no mesmo. A natureza e a intensidade do controle que se exerce na formação de microestruturas estão associados a aspectos termodinâmicos e à compreensão de fenômenos que ocorrem durante a transformação. Conseqüentemente, o objetivo fundamental de análises da solidificação, geralmente, está voltado ao desenvolvimento de processos que permitam obter microestruturas otimizadas, em relação a aplicações específicas.

Dentro da metalurgia, os fenômenos ligados à transformação líquido/sólido têm sido investigados cientificamente há mais de meio século. Como resultado do conhecimento adquirido nesses estudos pode-se citar o desenvolvimento de técnicas de purificação de metais, a obtenção de monocristais de silício e arseneto de gálio utilizados em microeletrônica, a compreensão de fenômenos associados à formação de microestruturas em fundidos e a obtenção dos metais vítreos. Um dos fenômenos mais interessantes associados ao surgimento de uma fase sólida, a partir do líquido, é o crescimento cooperativo de uma liga eutética.

A microestrutura de solidificação das ligas eutéticas é bastante diversa e depende principalmente da natureza da interface sólido/líquido [KURZ-1992]. Dentre os inúmeros arranjos microestruturais em sistemas eutéticos, os regulares são os de maior interesse e estão associados às morfologias lamelar e fibrosa. Quando uma liga eutética de natureza regular é

processada através da técnica de solidificação direcional, a microestrutura assume orientação única e paralela à direção de resfriamento, o que permite que o sólido resultante seja denominado de material compósito "in-situ" [CHANG-1992]. O emprego de ligas eutéticas como materiais compósitos é tido como a principal motivação para o desenvolvimento, nos últimos anos, da expressiva quantidade de pesquisas voltadas à solidificação dessas ligas. Na maioria dos casos, o objetivo principal está ligado ao estabelecimento de um método versátil e de baixo custo para produção de materiais compósitos estruturais, principalmente aqueles para operação em altas temperaturas.

Uma revisão da literatura sobre materiais metálicos refratários mostra a existência de esforços significativos objetivando a concepção de materiais para operação em altas temperaturas [KLÖVER-1991]. Tais investimentos se justificam à medida que esses materiais são fundamentais na construção de propulsores na indústria aeroespacial ou na fabricação de equipamentos e dispositivos para a geração de energia elétrica.

Ao se avaliar o conjunto de materiais empregados na confecção de tais máquinas térmicas, nas últimas décadas, constata-se que praticamente a totalidade do mesmo está associada aos seguintes grupos de materiais: aços de alta resistência, ligas de titânio e as superligas à base de níquel. A utilização desses materiais está diretamente relacionada à capacidade dos mesmos de serem empregados em condições extremas, no tocante ao ambiente de operação e também, em relação ao níveis de solicitação mecânica presentes nas citadas aplicações. Em geral, como características básicas, os materiais a serem utilizados na confecção desses equipamentos e componentes, apresentam elevada resistência mecânica, à fluência, à corrosão e à oxidação, bem como reduzido peso específico.

Atualmente, tentativas de aumento na temperatura de operação desses equipamentos, que é necessário para incrementar a eficiência de motores e turbinas, chocam-se frontalmente com os limites impostos pela temperatura de fusão dessas ligas e superligas. A existência desse problema tem estimulado, de modo profundo, pesquisas ligadas à concepção de novos materiais para aplicação em temperaturas próximas a 1500°C. Além disso, tem-se objetivado a busca por materiais mais leves, visando com isso reduzir o peso do componente.

Estudos ligados à fabricação de peças submetidas a níveis elevados de temperatura indicam que o potencial exibido pelo conjunto de materiais citado já foi explorado até o limite, o que torna importante a exploração de outras alternativas. Uma avaliação dos possíveis materiais a serem empregados em tais condições mostra que os materiais compósitos de matriz metálica (CMM) são aqueles que exibem a maior perspectiva de sucesso.

Os materiais compósitos do tipo matriz metálica têm sido pesquisados com muita intensidade no últimos anos e o resultado de tal fato pode ser constatado pelo desenvolvimento de inúmeros materiais dessa natureza. A maioria desses materiais é desenvolvida para ser utilizada na indústria aeroespacial. Tal fato é confirmado ao se constatar que diversas partes do ônibus espacial americano são confeccionadas a partir de CMM [SMITH-1990]. Dentre os CMM, aqueles constituídos por matrizes formadas por compostos intermetálicos reforçadas com materiais cerâmicos podem ser a grande alternativa para um futuro próximo.

Entretanto, compostos intermetálicos reforçados com carbetos, óxidos ou outros compostos cerâmicos e concebidos através de técnicas tradicionais, quando submetidos a temperaturas elevadas exibem sérios problemas ligados a reações interfaciais, o que indica baixa estabilidade térmica. Embora a maioria dos CMM utilizados industrialmente seja do tipo "ex situ", onde a obtenção das fases (matriz e elemento de reforço) é realizada de forma independente, como no caso dos intermetálicos reforçados com cerâmicas, um tipo de CMM bastante promissor é aquele que se origina de um reação que resulta em um compósito do tipo "in situ". Nos materiais compósitos "in situ", a obtenção das fases é implementada em uma única etapa, como resultado de uma reação química ou metalúrgica, que é o caso da transformação eutética.

Uma reação eutética caracteriza-se por exibir equilíbrio entre um número mínimo de duas fases sólidas e uma fase líquida em uma condição única de composição e temperatura. Quando essa transformação eutética é executada dentro de uma situação de solidificação direcional, a microestrutura de solidificação apresenta as fases orientadas em uma direção única e orientada com a direção de resfriamento. A estrutura resultante pode ser definida como material compósito "in situ".

1.2. MATERIAIS COMPÓSITOS “IN SITU”

Os materiais compósitos ou conjugados para aplicações sofisticadas e envolvendo alta tecnologia só surgiram, de fato, nos últimos 40 anos, com o aparecimento das resinas poliméricas. Inicialmente, tais resinas eram reforçadas com fibras naturais, como asbesto, madeira ou tecidos. Durante a 2ª Guerra Mundial, devido às necessidades militares, deu-se o desenvolvimento da fibra de vidro, o que permitiu a produção dos materiais compósitos do tipo fibra de vidro/resina plástica [SMITH-1990]. Isto resultou num impulso muito grande, que deu origem a atual era dos materiais compósitos avançados. Com o término desta guerra, os materiais compósitos começaram a ser empregados em diversas indústrias, como a aeroespacial, a automobilística e a naval.

Os materiais compósitos podem ser definidos como o resultado da combinação de dois ou mais diferentes constituintes. A maioria destes materiais consiste de um elemento de reforço envolvido por uma matriz, com o objetivo de obter características específicas e propriedades desejadas. Geralmente, os componentes não se dissolvem um no outro e podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre os mesmos.

Na prática, esta definição não pode ser aplicada de modo genérico. Ao nível atômico, alguns materiais, como as ligas metálicas e os polímeros, podem ser classificados como compósitos, já que resultam da associação de diferentes elementos químicos. Ao nível microscópico (10^{-4} a 10^{-2} cm), algumas ligas metálicas apresentam diferentes fases, como é o caso dos aços, que em determinadas condições de processamento apresentam as fases ferrita e cementita. Estas duas fases podem ser facilmente identificadas em um microscópio e dessa forma, tais ligas podem ser classificadas como materiais compósitos. Ao nível macroestrutural ($>10^{-2}$ cm), os plásticos reforçados com fibras de vidro podem ter seus constituintes identificados, sem auxílio de microscopia e assim, podem ser considerados como materiais compósitos. Concluindo, a definição de um material compósito está necessariamente associada ao nível de grandeza considerado. Em engenharia, a definição adotada de materiais compósitos, refere-se ao estudo de materiais sólidos que apresentam uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro-constituintes, diferentes em forma e composição química e essencialmente insolúveis um no outro. Ainda do ponto de vista de engenharia, um

material compósito representa a combinação de dois ou mais materiais para resultar em um material que possui propriedades e características superiores às de seus constituintes [SMITH-1990].

Recentemente, um novo tipo de material compósito tem sido exaustivamente pesquisado e sua aplicação industrial como material refratário aparenta ser bastante provável. Trata-se dos materiais compósitos resultantes da solidificação direcional de ligas eutéticas e constituídos por fases intermetálicas de alto ponto de fusão. Tal perspectiva é sustentada pelas altas temperaturas que tais materiais podem suportar, em comparação com outros materiais já considerados tradicionais. Além disso, esses materiais compósitos, por serem termodinamicamente estáveis, não envolvem problemas de reação interfacial entre as fases do eutético (matriz e elemento de reforço), e ainda exibem forte ligação entre tais fases.

A aplicação da técnica de solidificação direcional no processamento de ligas eutéticas teve início na década de 60, estimulada por diversos estudos, dentre os quais destacam-se o de Jackson e Hunt [JACKSON-1966] sobre o crescimento regular de eutéticos, de Hunt e Jackson [HUNT-1966] a respeito da natureza das microestruturas eutéticas e de Galasso [GALASSO-1967], voltado a aplicações potenciais dessas ligas. Tais investigações estimularam a elaboração de um número considerável de pesquisas tendo como meta principal a concepção de um método eficiente de produção de materiais compósitos a partir da solidificação direcional de ligas eutéticas. Os materiais compósitos obtidos de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente, reforçados por fases intermetálicas formadas em temperaturas elevadas, ao serem comparados aos intermetálicos reforçados com cerâmicas exibem significativa vantagem, pois não se observa, nesse caso, problemas interfaciais devido à maneira que os materiais "in situ" são gerados (reação eutética) e o fato de serem termodinamicamente estáveis.

Um dos materiais compósitos "in situ" preparados a partir da reação eutética e com aplicação industrial com sucesso, relaciona-se ao sistema Ni-Ta-C [CHANG-1992]. Nesse caso, a transformação eutética produz uma matriz formada por superliga de níquel reforçada por fibras de carboneto de tântalo. Quando comparadas às superligas monocristalinas obtidas por solidificação direcional, tal compósito à base de Ni-Ta-C exhibe resistência à fluência muito

superior. Entretanto, esse material compósito tem sua operação restrita ao ponto de fusão da matriz à base de níquel (+/-1300°C). Como exemplo de estudos envolvendo materiais compósitos obtidos pela solidificação direcional de ligas eutéticas, destacam-se as seguintes investigações: processamento do sistema eutético Co-CoAl, onde suas propriedades mecânicas foram investigadas em função de características microestruturais [SHAH-1993]; obtenção e caracterização dos sistemas eutéticos Cr-Cr₃Si, Nb-Nb₃Si e V-V₃Si através da técnica Czochralski em cadinho frio e aquecimento por indução [CHANG-1992]; caracterização do sistema eutético γ - β' no sistema metálico Ni-Fe-Al, onde foi examinada a relação entre microestrutura eutética e fluência do material compósito [KLÖVER-1991] [KLÖVER-1992] e, finalmente, caracterização do sistema eutético NiAl-Mo, onde foram estudados os mecanismos de deformação da microestrutura eutética [CHEN-1993].

Dentre um conjunto bastante amplo de sistemas metálicos com potencial para aplicações em temperaturas elevadas, destacam-se as ligas à base de nióbio. O nióbio, que é o metal refratário que exibe a menor densidade, tem sido objeto de inúmeras investigações nos últimos 15 anos. Tais pesquisas foram principalmente voltadas a interesses da indústria aeroespacial e seu emprego, em associação com outros materiais, tem sido investigado para funções estruturais em componentes de propulsores. A principal barreira a ser vencida em tais aplicações está ligada a sua baixa resistência à corrosão e oxidação quando exposto a altas temperaturas.

Das ligas à base de nióbio, um sistema potencialmente interessante e ainda pouco explorado, relaciona-se ao eutético formado pelos elementos Al e Nb. O sistema Al-Nb exibe ponto eutético junto à composição Al-71,5% em peso de Nb e à temperatura de 1550°C. Parte do diagrama de fases do sistema Al-Nb é mostrado na figura 1.1.

As fases sólidas formadas na reação eutética são constituídas pelos compostos intermetálicos Nb₂Al e Al₃Nb. A literatura registra poucos estudos associados à solidificação dessa liga, porém, em tais trabalhos observa-se que as fases possuem estrutura lamelar e as propriedades mecânicas são bastante interessantes, principalmente em temperaturas acima de 1000°C.

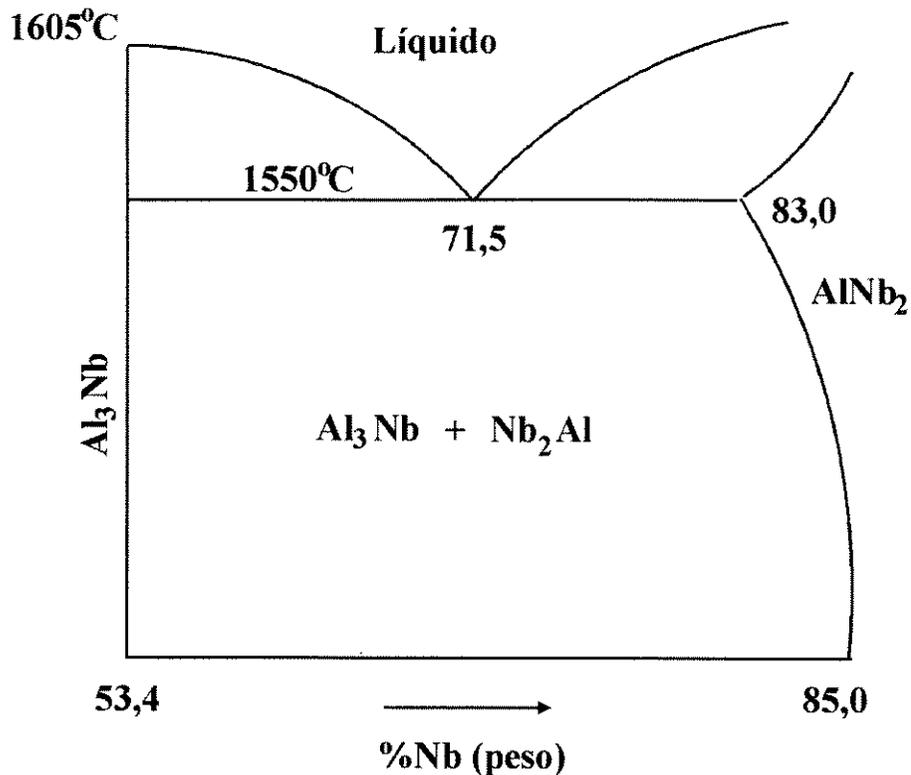


Figura 1.1. Parte do diagrama de fases do sistema Al-Nb, mostrando a formação do eutético $\text{Nb}_2\text{Al-Al}_3\text{Nb}$ [MASSALKI-1987].

1.3. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Com o propósito de se examinar as possibilidades de emprego de sistemas eutéticos como materiais refratários através de solidificação direcional, dimensionou-se como objetivo principal do presente trabalho, o estudo da microestrutura de solidificação da liga eutética Al-Nb. Como objetivos específicos, o trabalho envolve os seguintes itens:

- a. Obtenção de ligas eutéticas e próximas à composição eutética do sistema Al-Nb;
- b. Estudo da estrutura cristalina das fases constituintes da estrutura eutética;
- c. Estudo da microestrutura de solidificação da liga eutética Al-Nb no estado bruto de fusão;

d. Obtenção de estruturas eutéticas com microestruturas controladas no tocante à direção e taxa de crescimento (solidificação direcional);

e. Estudo da microestrutura de solidificação da liga eutética Al-Nb obtida por solidificação direcional;

f. Avaliação da influência da taxa de crescimento na microestrutura eutética do sistema Al-Nb.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A reação eutética está presente nos sistemas chamados anisomorfos, ou seja, naqueles em que os seus componentes, quando sólidos, exibem mais de uma fase. Nestes sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pelo surgimento de fases intermediárias estáveis. A reação eutética é possível em uma ou mais composições do sistema, e se caracteriza pelo líquido, ao se resfriar e solidificar, dar origem a duas ou mais fases sólidas distintas, que podem ser constituídas por metais puros, compostos ou soluções sólidas.

Para o caso do crescimento de ligas eutéticas em sistemas binários, de acordo com a regra de Gibbs, duas fases sólidas são obtidas. A formação destas duas fases apresenta um movimento atômico junto à interface sólido/líquido bastante peculiar, onde a formação de uma fase está intimamente ligada à formação da outra. Este tipo de crescimento é chamado cooperativo, e possibilita a obtenção de uma classe muito especial de materiais, os compósitos "in situ".

A natureza das fases constituintes do sistema, juntamente com o gradiente de temperatura na interface sólido/líquido e a velocidade de crescimento, são fatores de influência decisiva no tipo de microestrutura formada. Para que uma estrutura seja caracterizada como material compósito, é necessário que exista regularidade na distribuição e orientação das fases. Microestruturas com tais características apresentam, no caso de materiais compósitos "in situ" estruturais, propriedades mecânicas anisotrópicas superiores a dos componentes do sistema eutético de forma isolada.

2.2. CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS

A diversidade morfológica apresentada pelas estruturas eutéticas constitui um problema complexo, o que limita a existência de uma classificação conclusiva e abrangente. Tal fato é resultado de um comportamento pouco compreendido, e que envolve diversos fenômenos químicos e físicos.

De acordo com Taran [TARAN-1992], nas décadas de 10 e de 20 foram apresentados as primeiras sugestões para classificação das ligas eutéticas. Pode-se dizer que, de um modo geral, tais sugestões foram baseadas em diferentes aspectos morfológicos da microestrutura. Tal opção não se mostrou eficiente, à medida que a aplicação das mesmas não permitiu obter resultados considerados satisfatórios. Os mais importantes trabalhos de classificação apresentados durante este período inicial de estudos foram os sugeridos por LAMPLOUGH (1914), BRADY (1922) e por PORTEVIN (1923).

Segundo Hogan, Kraft e Lemkey [HOGAN-1968], apenas em meados dos anos 50 é que se abriu mão da simples observação de características morfológicas para se introduzir o modo de crescimento como parâmetro de comparação entre as microestruturas. O trabalho pioneiro foi desenvolvido por Scheil [SCHEIL-1954].

Ainda segundo Hogan, Kraft e Lemkey [HOGAN-1968], Scheil propôs que as ligas eutéticas fossem classificadas, de acordo com suas microestruturas, como normais ou anômalas. Microestruturas normais são aquelas em que uma das fases, chamada fase de reforço, se encontra disposta de forma ordenada, e com o mesmo formato, em uma matriz constituída pela outra fase. Essas microestruturas foram classificadas como lamelares ou fibrosas e são obtidas pelo crescimento simultâneo das duas fases do eutético. Nesta forma de classificação, as fases podiam crescer de forma paralela uma em relação a outra, apresentando a mesma velocidade de crescimento. Estruturas anômalas foram classificadas como aquelas em que, por qualquer motivo, as fases sólidas não cresciam com velocidades iguais, e conseqüentemente, as microestruturas resultantes não apresentavam um arranjo ordenado das fases. Os estudos de Scheil também indicaram que um modo de se distinguir estruturas normais de estruturas anômalas era verificar que nessas últimas não se formam contornos de grão, enquanto em estruturas normais, sim.

No ano de 1966, Hunt e Jackson [HUNT-1966] apresentaram o trabalho que pode ser considerado como fundamental para o desenvolvimento de estudos sobre crescimento de ligas eutéticas e sua classificação. O modelo sugerido pelos autores, de uma forma geral, propõe classificá-las baseando-se no fato de que a morfologia de crescimento apresentado pela estrutura eutética é governada pela característica de crescimento das fases do eutético, de forma individual.

Os princípios desta análise estão fundamentados na teoria de crescimento para materiais puros, concebida pelo próprio Jackson [JACKSON-1958]. Nesse estudo, partindo da observação que os metais podem se solidificar apresentando interface sólido/líquido do tipo não-facetada, também chamada de difusa, ou do tipo facetada, Jackson associou tal

comportamento com o cálculo de um fator α , dependente da entropia de fusão e do tipo de estrutura cristalina do material.

O perfil apresentado pelas interfaces do tipo facetada e não-facetada é representado na figura 2.1.

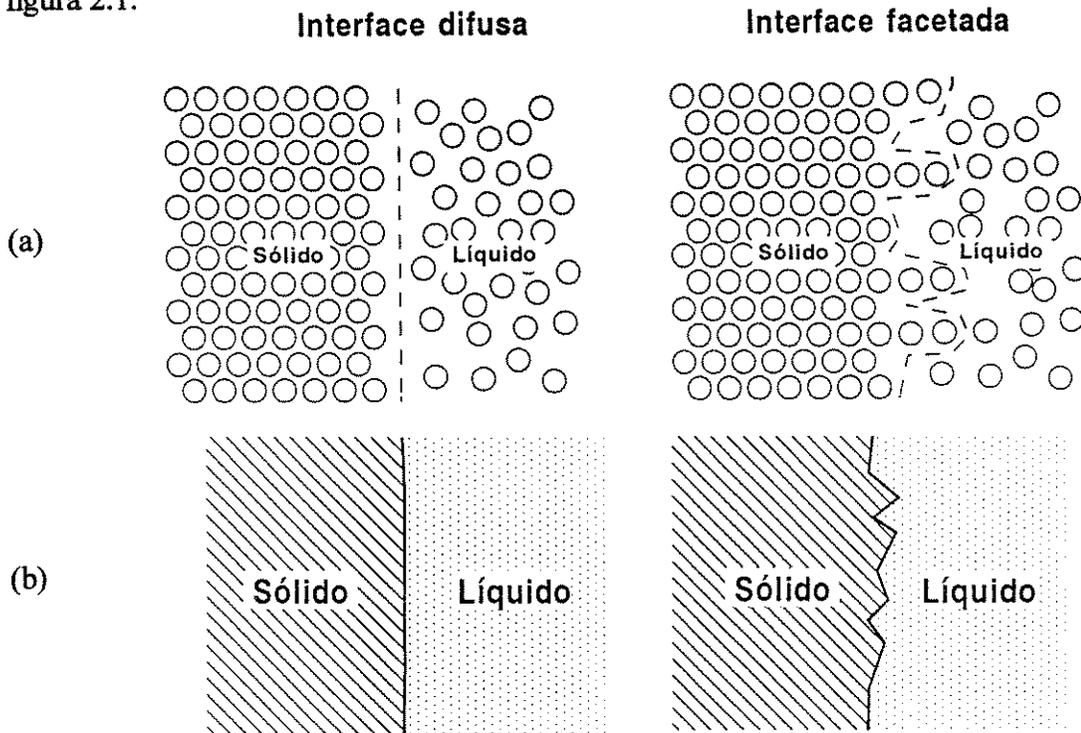


Figura 2.1. Interface sólido/líquido: (a) nível atômico e (b) nível macroscópico

Em estruturas do tipo facetada, o crescimento ocorre segundo direções preferenciais e o perfil interfacial se apresenta atômicamente plano. Este tipo de crescimento é observado nos materiais que apresentam um valor de entropia de fusão mais elevado, como os cerâmicos e polímeros. Em estruturas que crescem com a interface não-facetada, existe completa anisotropia cristalográfica, como é observado nos metais, que possuem baixo valor de entropia de fusão. Compostos intermetálicos podem apresentar tanto comportamento facetado quanto não-facetado.

Do ponto de vista termodinâmico, os dois tipos de interfaces de crescimento estão associados à variação da energia livre da interface e à quantidade de átomos ocupando a interface. Tal variação pode ser determinada a partir da equação.

$$\frac{\Delta E}{nkT_f} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (2.1)$$

onde ΔE é a variação de energia livre na interface, n é o número total de átomos da interface, k é a constante de Boltzmann, T_f é a temperatura de fusão e x é a fração de átomos ocupando o plano interfacial.

De acordo com Jackson [JACKSON-1958], α pode ser obtido da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{L_0}{kT_f} \left(\frac{\eta}{\nu} \right) \cong \frac{\Delta S_f}{R} \left(\frac{\eta}{\nu} \right) \quad (2.2)$$

onde L_0 é a variação de energia interna durante a condensação ou solidificação (não é o calor latente convencional, que é uma mudança de entalpia), R é a constante universal dos gases ($R = k \times 6,02 \times 10^{23}$), T_f é a temperatura de fusão do material, ΔS_f é a entropia de fusão do material, η é o número de vizinhos de um átomo localizado no mesmo plano da interface sólido/líquido e ν é o número de coordenação.

A figura 2.2 mostra a variação da energia livre na interface em função de α e da fração de átomos na interface, x .

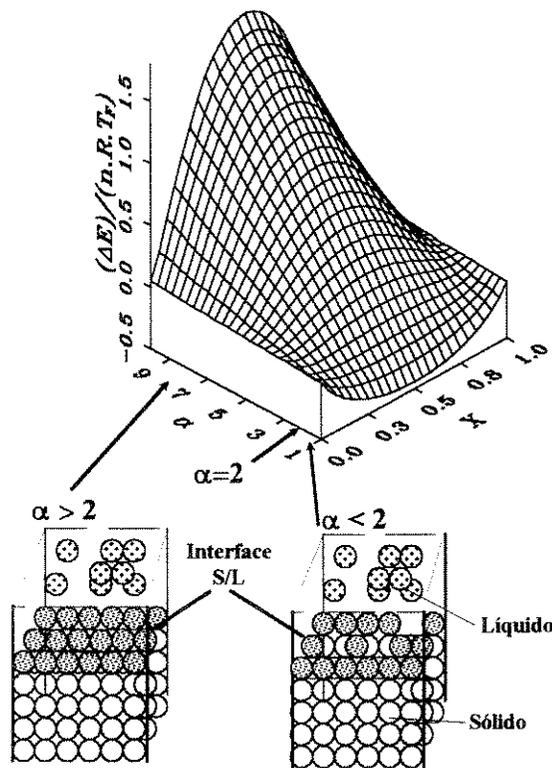


Figura 2.2. Variação da energia livre na interface em função de α e x .

Considerando-se o caso onde átomos são adicionados ao plano imediatamente seguinte à interface, de acordo com os critérios termodinâmicos, esta se estabiliza quando a fração de átomos, x , corresponde a valores de energia mínima. Uma análise do comportamento da função para diversos valores de α (equação 2.1) revela duas situações distintas. Na primeira, para valores de α menores que dois, observa-se que a estabilização ocorre na região próxima a $x = 0,5$, ou quando 50% das posições atômicas da interface estão preenchidas. Isto está associado à formação de uma interface do tipo difusa. Para o caso de α maior que 2, existem dois pontos de energia mínima: o primeiro se encontra por volta de 10 % de preenchimento e o outro, em aproximadamente 90 %. Este alto nível de ordenação atômica leva à ordenação de interfaces do tipo facetadas.

A teoria acima é aplicada quando o processo de solidificação ocorre dentro das condições de equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando a taxa de movimentação da interface é suficientemente baixa para permitir que as condições de equilíbrio mencionadas anteriormente sejam alcançadas. O não cumprimento deste requisito pode levar uma interface facetada a se comportar como uma interface não-facetada e vice-versa.

Seguindo estes conceitos, Hunt e Jackson [HUNT-1966] propuseram a classificação das ligas eutéticas binárias segundo três categorias distintas, quais sejam:

a. Estrutura do tipo não-facetada/não-facetada

Neste grupo, as duas fases constituintes do sistema eutético possuem um valor baixo de entropia de fusão, e portanto, ambas crescem de maneira não-facetada. No que se refere à morfologia das fases, as microestruturas obtidas são regulares e podem ser do tipo fibrosa ou lamelar, dependendo da fração volumétrica de cada uma das fases. Frações volumétricas próximas produzem microestruturas lamelares, enquanto que no caso contrário, microestruturas fibrosas são formadas.

Como ambas as fases têm crescimento do tipo não-facetado, o crescimento de cada uma delas acontece lado a lado com a outra, ambas com a mesma velocidade, permitindo que exista um perfeito acoplamento entre elas. Os constituintes segregados para o líquido durante a solidificação das fases apresentam perfeitas condições de movimento junto à interface, podendo incorporar-se na formação da fase adjacente, evidenciando assim uma interdependência entre as fases. A direção de crescimento das lamelas ou fibras é a mesma em que ocorre a extração de calor na região da interface sólido/líquido.

A figura 2.3 apresenta um esquema das microestruturas do tipo lamelar e fibroso

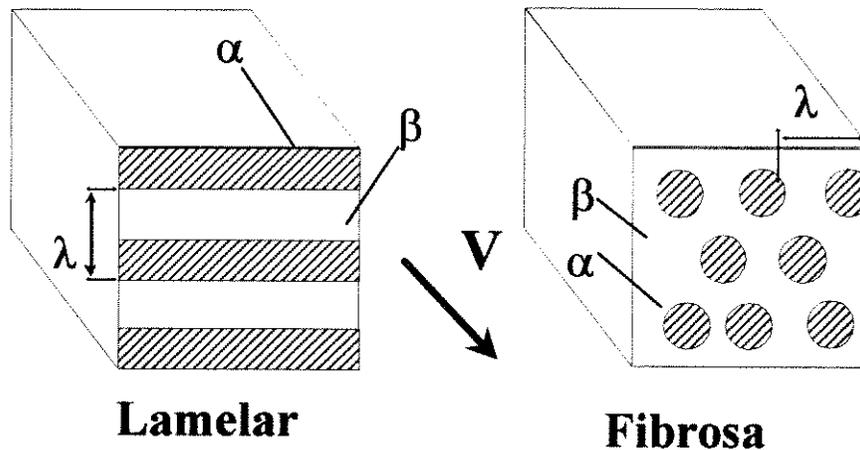


Figura 2.3. Esquema das microestruturas regulares do tipo lamelar e fibroso

Objetivando relacionar parâmetros de crescimento eutético com características da microestrutura eutética lamelar, Hunt [HUNT-1963] e Chadwick [CHADWICK-1963], baseados em dados experimentais, propuseram as seguintes relações:

$$V\lambda^2 = \text{constante} \quad (2.3)$$

$$\Delta T / \sqrt{V} = \text{constante} \quad (2.4)$$

onde V é a velocidade de solidificação, λ é o espaçamento lamelar e ΔT o superesfriamento na interface sólido/líquido.

Com relação à solidificação unidirecional de ligas deste grupo, é possível a obtenção de fases muito bem alinhadas uma em relação à outra, constituindo materiais compósitos do tipo "in situ", denominação dada em razão da sua origem, a reação eutética. Pode-se citar como exemplos do crescimento de estruturas do tipo não-facetado/não-facetado as ligas eutéticas dos sistemas Sn-Cd, Pb-Cd, Sn-Zn, Al-Zn e Pb-Sn.

b. Estrutura do tipo não-facetada/facetada

Neste caso, onde uma das fases cresce de forma facetada e a outra não, tanto estruturas anômalas como regulares podem ser encontradas. Dependendo das condições do crescimento e de características dos materiais, pode-se conseguir que a interface sólido/líquido permaneça plana durante o crescimento, possibilitando assim obter-se materiais compósitos do tipo "in situ", como os encontrados no grupo anterior. Para tanto, a taxa de solidificação deve ser

baixa e a fase não-facetada exibir elevada fração volumétrica, ela se constituindo na matriz do compósito. A fase de menor volume é a que cresce de forma facetada, e geralmente é constituída por um carbeto ou uma fase intermetálica, na forma de lamelas ou fibras de curto alcance. Por outro lado, um não controle das condições propícias pode acarretar na degeneração do crescimento regular. Exemplos de sistemas que apresentam um componente crescendo se forma facetada e o outro não-facetada são: Al-Si, Pb-Bi, Sn-Bi, Zn-Mg₂Zn₁₁ e Zn-MgZn₂.

c. Estrutura do tipo facetada/facetada.

Quando as duas fases possuem um valor de entropia de fusão elevado, as estruturas solidificadas possuem estruturas irregulares, como as que podem ser obtidas no grupo anterior. Contudo, o crescimento dos cristais ocorre de forma diferente, não existindo dependência entre as fases para que estas evoluam. Aqui, não necessariamente acontece o contato como ocorria nos casos anteriores. As estruturas pertencentes a este grupo são invariavelmente irregulares, o que inviabiliza seu emprego como materiais compósitos.

A divisão proposta por Hunt e Jackson [HUNT-1966] apresenta algumas restrições, como por exemplo, o fato da literatura apresentar uma série de sistemas onde seria esperado um crescimento não regular, e na verdade, são obtidas microestruturas com orientação e distribuição das fases bem definidas [ELLIOTT-1977]. De acordo com Elliott, o trabalho de Hunt e Jackson estaria incompleto, por não considerar o efeito de uma fase na outra e vice-versa, no crescimento eutético.

Outro ponto questionável a respeito da classificação em questão se refere à dificuldade que existe em se estimar a entropia de fusão dos componentes dos sistemas. Este cálculo envolve o conhecimento de quanto a entropia muda com a variação da composição e da temperatura. Um agravante a mais existe no caso de compostos intermetálicos, que possuem entropias de fusão raramente conhecidas e difíceis de serem estimadas corretamente [FISHER-1978].

Uma tentativa recente de classificação para ligas eutéticas foi elaborada por Podolinsky et al.[PODOLINSKY et al.-1989]. Neste caso, a influência de uma fase na outra é investigada, sendo que o critério de distinção é a adsorção entre as fases. Dois grupos são observados: os eutéticos regulares ocorrem em sistemas onde a rugosidade de uma das fases é aumentada em função da presença da outra fase. Estruturas anômalas se formam em sistemas onde a rugosidade de ambos os componentes decai na presença da fase oposta.

2.3. CRESCIMENTO DE LIGAS EUTÉTICAS REGULARES

As ligas de composição eutética apresentam um mecanismo de crescimento bastante peculiar, que é responsável pela diversidade de microestruturas encontradas nestas ligas. Nele, cada uma das fases componentes do sistema, para poder efetuar o seu desenvolvimento, depende do material segregado ao líquido pela fase adjacente. Este processo de redistribuição do soluto, que está presente na formação simultânea das fases, é denominada de crescimento cooperativo. A melhor compreensão do processo é possível com o auxílio do diagrama de fases do sistema eutético, apresentado a seguir na figura 2.4.

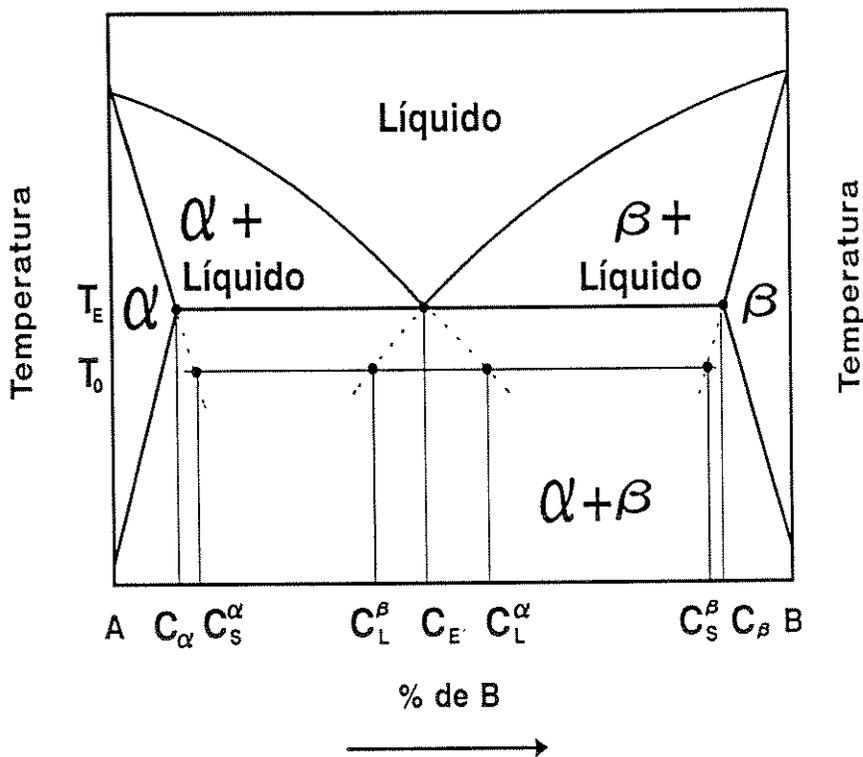


Figura 2.4. Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.

Tomando-se como exemplo um sistema lamelar, sabe-se que a transformação eutética acontece a partir do líquido, que se solidifica e promove o surgimento de duas fases sólidas, α e β , com composições diferentes da apresentada pelo líquido. Neste caso, a fase α é rica no elemento A, enquanto a fase β no elemento B, ambas em relação à composição eutética. Assim sendo, para a formação da fase α , a concentração de átomos do tipo B no líquido a se solidificar deve decrescer em relação à composição eutética, segregando ao líquido os átomos de B em excesso. Com isso, forma-se uma região rica em B na parte líquida que se encontra

junto à interface à frente de α . Da mesma maneira, o crescimento da fase β acontece com a diminuição de átomos de A, concentrando-os, da mesma forma, na região líquida junto à interface, agora em frente à fase β . A quantidade de átomos rejeitados durante a formação de cada fase pode ser obtida através do diagrama de fases, da mesma maneira que a concentração é calculada para materiais monofásicos, $C_s = k_0 C_L$ (FISHER-1978), onde k_0 é o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio.

Em resumo, átomos de B são rejeitados por α e átomos de A são rejeitados por β , concentrando átomos dos elementos A e B à frente das interfaces α e β , respectivamente. Esta situação faz com que a formação de cada uma das fases aconteça a partir do consumo de átomos acumulados à frente das fases adjacentes, através de difusão atômica no líquido próximo à interface, em um processo conhecido como fluxo cruzado. Um diagrama esquemático deste tipo de transporte de massa no crescimento eutético lamelar é mostrado na figura 2.5.

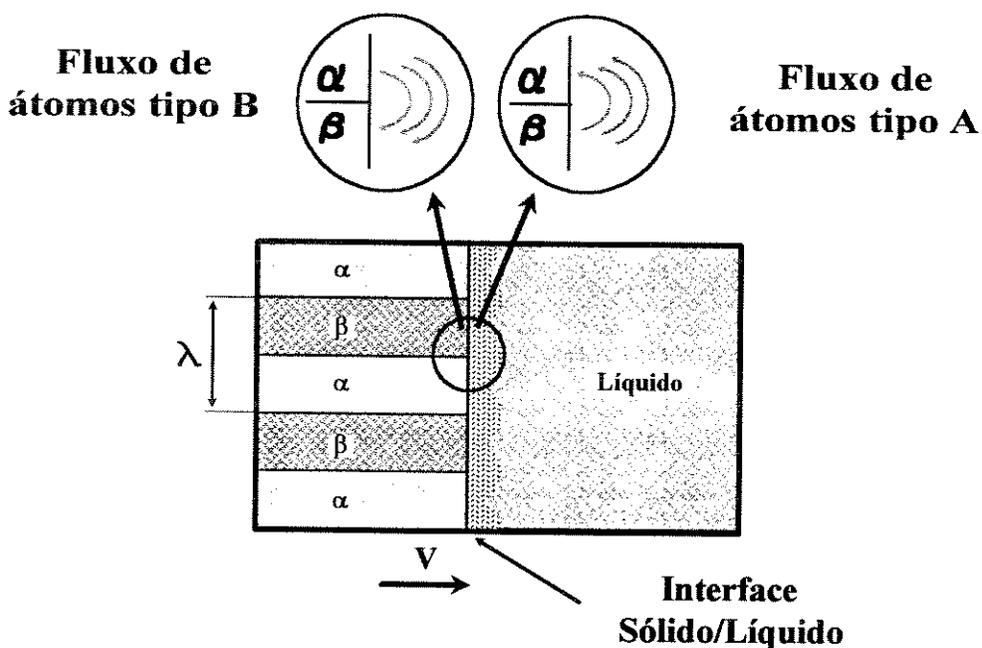


Figura 2.5. Diagrama esquemático do fluxo de átomos no crescimento eutético lamelar.

O acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial promove alterações constitucionais no mesmo, alterando, por consequência, a temperatura da transformação eutética. Guiando-se pelo diagrama de fases, observa-se que, em concentrações ricas em soluto, a transformação ocorre em uma temperatura abaixo da eutética, ou seja, existe o superesfriamento do líquido interfacial. O grau deste superesfriamento é de fundamental importância no estudo do crescimento eutético.

Em estudos de crescimento eutético, a difusão atômica nas duas fases sólidas não é considerada, por ser muito pequena, insignificante quando comparada à do líquido. O movimento de difusão ocorre na fase líquida, de três formas distintas:

- a. Fluxo atômico na direção perpendicular à interface, em direção ao líquido situado longe da interface;
- b. Fluxo atômico perpendicular à direção de crescimento, de um ponto à frente da fase α para um ponto à frente da fase β ;
- c. Fluxo atômico perpendicular à direção de crescimento, de um ponto à frente da fase β para um ponto à frente da fase α .

Quando considera-se o fluxo atômico de um ponto à frente de uma fase, para a frente da fase adjacente, é importante considerar o fato que a distância percorrida pelos átomos não é única. Certamente, um átomo localizado à frente da região central da lamela percorre um percurso maior, até a outra lamela, do que um localizado à frente da interface das fases sólidas. Esta má distribuição do soluto acarreta em diferentes superesfriamentos ao longo da interface.

Hunt e Jackson [JACKSON-1966] propuseram que o crescimento eutético se realiza com uma única temperatura na interface sólido/líquido, ou seja, com um único grau de superesfriamento. Para compensar a variação que existe na composição do líquido, que provocaria diferentes superesfriamentos, os citados pesquisadores adicionaram a este superesfriamento um termo correspondente à curvatura da interface sólido/líquido. Este termo devido à curvatura apresenta sinal oposto ao devido à variação constitucional do líquido.

2.4. CAMPO DE SOLUTOS NO LÍQUIDO INTERFACIAL

Na elaboração da análise da solidificação direcional de ligas eutéticas binárias, as seguintes considerações podem ser feitas:

- O regime estacionário foi atingido;
- O transporte de massa na fase líquida acontece apenas por difusão atômica;
- A difusão atômica na fase sólida é nula.

Neste caso, existem dois tipos de fluxo de massa no líquido, como mostra a figura 2.6:

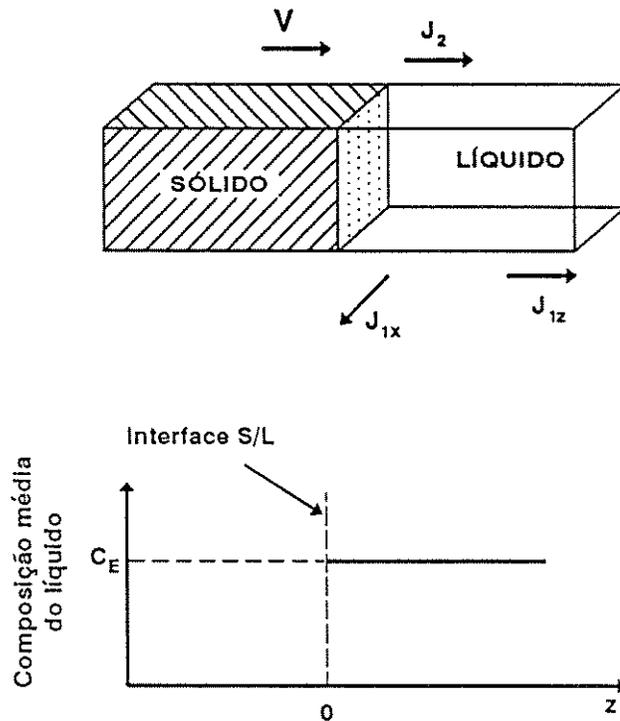


Figura 2.6. Fluxos atômicos presentes durante a solidificação direcional de ligas eutéticas lamelares.

a. Fluxo atômico devido à variação da composição do líquido e dado pela 1ª lei de Fick:

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.5)$$

onde C é a composição do líquido e D é o coeficiente de difusão atômica no líquido, que aqui será considerado constante em relação à temperatura e posição;

b. Fluxo resultante do movimento da interface sólido/líquido:

$$J_2 = -VC \quad (2.6)$$

onde V é a velocidade de solidificação.

O fluxo total de massa, que é representado por J_T , é resultado da soma das duas parcelas:

$$J_T = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) - VC \quad (2.7)$$

O balanço de massa em um elemento diferencial no líquido conduz à seguinte relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J_T \quad (2.8)$$

onde t é o tempo.

Para o caso de regime estacionário, ($\partial C/\partial t=0$), a equação 2.8 torna-se:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.9)$$

A equação 2.9 permite obter a distribuição de soluto durante o crescimento direcional de ligas eutéticas. O seu emprego para o caso de ligas eutéticas lamelares torna necessário aplicar as condições de contorno do problema. As condições de contorno são as seguintes:

a. A variação da composição entre as fases sólida e líquida interfaciais é igual ao fluxo de massa interfacial (1ª lei de Fick), ou:

em $z=0$, à frente da fase α :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D} [C - C_\alpha] \quad (2.10)$$

e em $z=0$, à frente da fase β :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V}{D}[C - C_{\beta}] \quad (2.11)$$

b. Em um ponto distante da interface sólido/líquido, a composição é única e igual à composição eutética, ou seja, em $z \rightarrow \infty$

$$C_{z \rightarrow \infty} = C_E \quad (2.12)$$

c. Como a variação da composição do líquido ao longo da interface é periódica, a seguinte relação é válida:

$$C_{x=0} = C_{x=\lambda} \quad (2.13)$$

2.5. ANÁLISE E SOLUÇÃO DE JACKSON E HUNT

Os primeiros trabalhos sobre a natureza do crescimento eutético foram motivados pelo interesse em compreender a formação de estruturas eutetóides em aços. Com o decorrer do tempo, já nos anos 60 e 70, estes estudos passaram a se concentrar no desenvolvimento de técnicas otimizadas de produção de materiais compósitos.

O estudo de parâmetros como o grau de superesfriamento interfacial, a distribuição de solutos, a morfologia interfacial e a formação de defeitos interfaciais se tornou bem mais efetiva à medida que novos equipamentos e técnicas passaram a ser empregados. Juntamente a estes trabalhos, existiu uma preocupação quanto ao desenvolvimento de modelos teóricos que descrevessem o comportamento atômico durante a transformação eutética.

Jackson e Hunt [JACKSON-1966], apresentaram um modelo analítico do crescimento de ligas eutéticas regulares, a partir da solução da equação 2.9. Neste modelo, a distância de difusão no líquido, D/V , foi considerada muito maior que o espaçamento entre as fases, λ . Esta consideração é válida para taxas de solidificação reduzidas. Os autores também assumiram que o superesfriamento interfacial é muito pequeno, pois a composição do líquido é

aproximadamente a eutética. Ainda, a interface foi considerada como microscopicamente plana.

Por intermédio da equação 2.14 consegue-se determinar a distribuição dos constituintes do sistema eutético no líquido próximo à interface sólido/líquido. Nesta equação, C é a composição do líquido, C_E é a composição eutética dada pelo diagrama da figura 2.4, x é a direção paralela à interface e z é a direção de crescimento.

Esta equação apresenta características geométricas do crescimento lamelar como parâmetros. A figura 2.7 indica cada um deles: S_α é a meia espessura da lamela da fase α , S_β é a meia espessura da lamela da fase β e $x=0$ situa-se no meio da fase α . De acordo com o trabalho de Jackson e Hunt [JACKSON -1966], a composição do líquido interfacial, em função da posição ao longo da interface, é dada por:

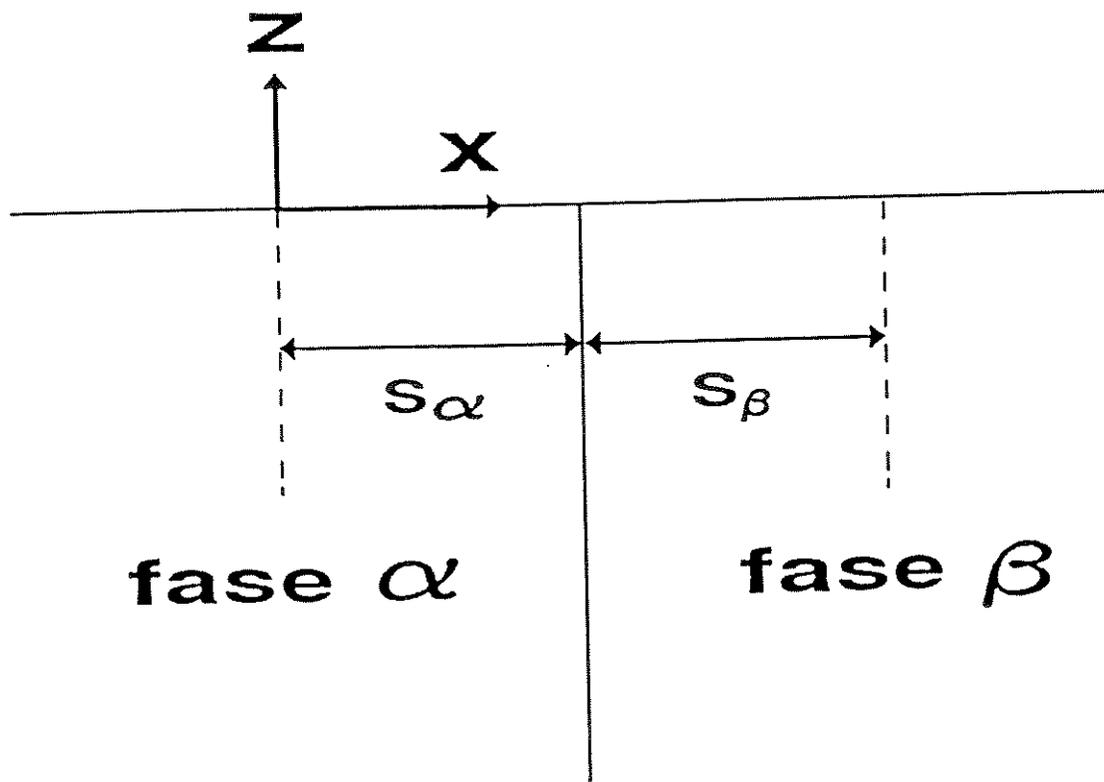


Figura 2.7. Meias espessuras das interfaces das fases α e β , S_α e S_β , respectivamente [JACKSON - 1966].

$$C(x,z) = C_E + C_\infty + B_0 e^{\left(\frac{V}{D}z\right)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{\left(\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right)} \quad (2.14)$$

onde:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.15)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.16)$$

$$C_\infty = C - C_E \quad (2.17)$$

$$C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta \quad (2.18)$$

$$C_0^\alpha = C_E - C_\alpha \quad (2.19)$$

$$C_0^\beta = C_\beta - C_E \quad (2.20)$$

As concentrações C_α e C_β também são obtidas a partir da figura 2.4.

A equação 2.14 permite a obtenção do perfil de concentração de soluto na interface sólido-líquido. De posse de tal informação, é possível calcular o superesfriamento do líquido junto à interface, com o auxílio do diagrama de fases do sistema em questão. O cálculo se utiliza dos valores de inclinação da linha liquidus, m , para as fases α e β , respectivamente. No cálculo do superesfriamento interfacial, determina-se a composição média na interface de cada fase.

A composição média do líquido interfacial da fase α é calculada pela relação:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{1}{S_\alpha} \int_0^{S_\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \left[\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta} \right] dx \quad (2.21)$$

que equivale a:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.22)$$

O mesmo vale para a determinação da composição do líquido interfacial associado à fase β , ou seja:

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.23)$$

onde o parâmetro P é igual a:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\operatorname{sen} \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} \right) \right]^2 \quad (2.24)$$

A tabela 2.1. apresenta valores de P em função da relação volumétrica das fases.

Jackson e Hunt [JACKSON-1966] fizeram uso em seu trabalho das curvaturas médias da interface sólido/líquido à frente das fases α e β , para o crescimento lamelar. Estes termos são dados por:

$$\frac{1}{R_\alpha(x)} = \frac{1}{S_\alpha} \operatorname{sen}\theta \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{R_{\beta}(x)} = \frac{1}{S_{\beta}} \text{sen}\theta \quad (2.26)$$

O ângulo θ e a meia espessura S são mostrados na figura 2.8.

Tabela 2.1. Valores de P apresentados por Jackson e Hunt [JACKSON-1966].

$\frac{S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}}$	$P = \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \left[\text{sen}\left(\frac{n\pi S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}}\right) \right]^2$
0	0,0
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,0

De acordo com a análise de Jackson e Hunt [JACKSON - 1966], o crescimento de ligas eutéticas depende fundamentalmente, entre outros fatores, do grau do superesfriamento do líquido interfacial. Conhecendo-se este parâmetro, é possível estabelecer características do crescimento eutético, uma vez que a estabilidade do crescimento dessas ligas está associada a ele. O grau de superesfriamento interfacial é obtido da diferença entre a temperatura eutética T_E e a temperatura real da interface sólido/líquido, T_I . Quando em equilíbrio, ou seja, se as fases sólidas e a fase líquida

apresentam velocidade de crescimento nula, o superesfriamento é igual a zero. Contudo, as condições observadas experimentalmente no crescimento eutético, com o propósito de obtenção de materiais compósitos, sempre envolvem velocidades de crescimento diferentes de zero, o que resulta no superesfriamento interfacial. Segundo os autores, este superesfriamento é o resultado da soma de três termos, quais sejam: superesfriamento devido à variação constitucional do líquido, superesfriamento devido à curvatura da interface e superesfriamento devido à cinética do processo.

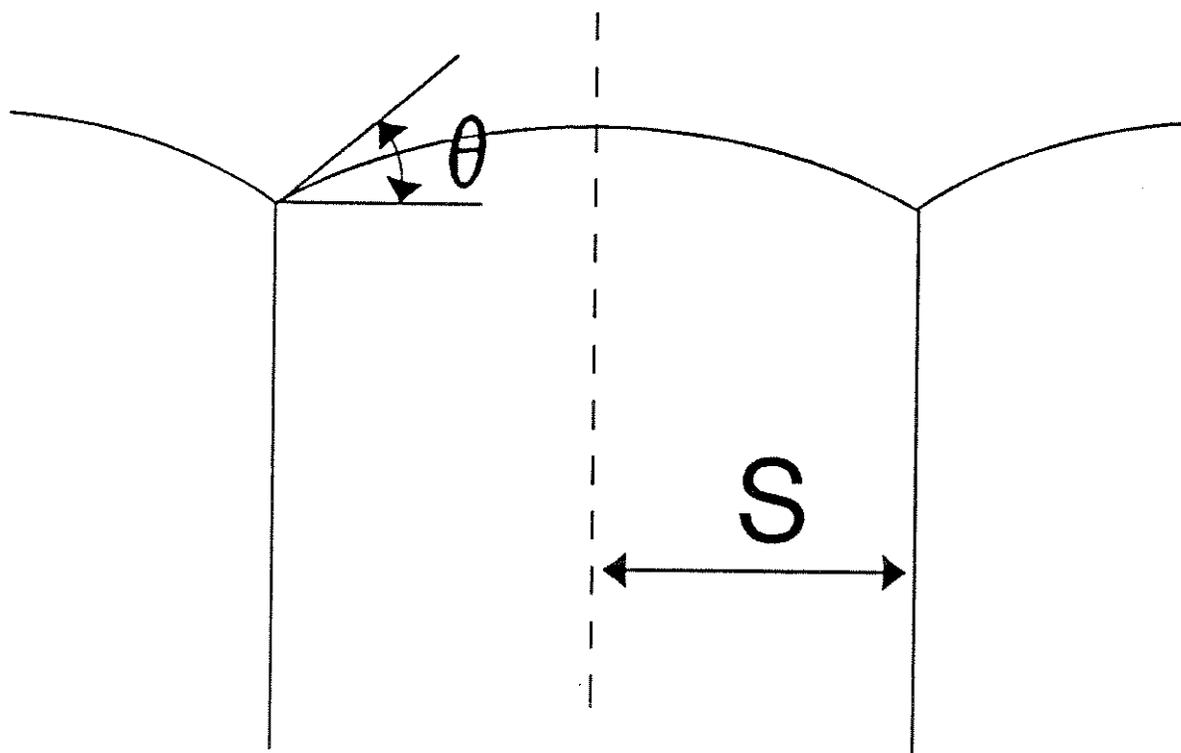


Figura 2.8. Diagrama esquemático do valor de θ e S no crescimento lamelar [JACKSON -1966].

O superesfriamento constitucional, ΔT_C , é dado por:

$$\Delta T_C = m[C_E - C(x)] \quad (2.27)$$

onde m é a inclinação da curva liquidus associada a uma das fases no ponto x e $C(x)$ é a composição da interface no ponto x . O superesfriamento devido à curvatura da interface, ΔT_R , é dado por:

$$\Delta T_R = \frac{a}{R(x)} \quad (2.28)$$

onde "a" é uma constante fornecida pela relação de Gibbs-Thomson [JACKSON-1966] e $R(x)$ é o raio de curvatura local da interface.

O superesfriamento cinético é função da diferença de potencial químico que move a transformação líquido-sólido. Este termo é normalmente ignorado, pois o mesmo é muito menor que as contribuições devidas ao desvio constitucional e à curvatura interfacial. Finalmente, o superesfriamento total ΔT é dado por:

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_C + \Delta T_R \quad (2.29)$$

ou

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} \quad (2.30)$$

Na solidificação de ligas eutéticas lamelares, o superesfriamento médio da interface é dado por:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\infty + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{aL}{S_\alpha} \quad (2.31)$$

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} \left[-C_{\infty} - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} P \right] + \frac{a_{\beta}^L}{S_{\beta}} \quad (2.32)$$

onde m_{α} e m_{β} são as inclinações das curvas liquidus relativas as duas fases sólidas α e β e obtidas do diagrama de fases. Além disso,

$$a_{\alpha}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L \text{sen} \theta_{\alpha}^L \quad (2.33)$$

$$a_{\beta}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\beta} \sigma_{\beta}^L \text{sen} \theta_{\beta}^L \quad (2.34)$$

onde T_E é a temperatura eutética, L_f é o calor latente de fusão da fase tratada, σ_{α} e σ_{β} são as tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β , respectivamente. Definindo os seguintes termos:

$$\lambda = 2(S_{\alpha} + S_{\beta}) \quad (2.35)$$

e

$$\zeta = \frac{S_{\beta}}{S_{\alpha}} \quad (2.36)$$

Assumindo que a temperatura da interface é única, os superesfriamentos das fases α e β são iguais, ou:

$$\Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta} \quad (2.37)$$

o que resulta em:

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.38)$$

onde as constantes m , Q^L e a^L são iguais a:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \quad (2.39)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta)^2 C_0}{\zeta D} \quad (2.40)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta \zeta} \right) \quad (2.41)$$

Segundo o trabalho de Jackson e Hunt [JACKSON-1966], o crescimento eutético sempre ocorre em condições chamadas de "extremas", o que significa dizer que o crescimento eutético ocorre com superesfriamento interfacial mínimo. Tal condição pode ser obtida para um valor específico do espaçamento interlamelar, λ , que é determinado encontrando-se o ponto de mínimo da equação 2.38, ou seja:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = mVQ^L - m \frac{a^L}{\lambda^2} = 0 \quad (2.42)$$

ou

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (2.43)$$

O superesfriamento interfacial mínimo é obtido pela substituição do valor do espaçamento, oriundo da equação 2.43, na equação 2.38, o que resulta em:

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad (2.44)$$

ou ainda

$$\Delta T \lambda = 2m a^L \quad (2.45)$$

Na figura 2.9 é mostrado o diagrama esquemático das condições de superesfriamento mínimo para o crescimento eutético lamelar, no caso de uma velocidade constante, em função do espaçamento entre as fases sólidas, segundo a equação 2.38. O crescimento em condições extremas, ou seja, de superesfriamento mínimo, determina o valor dos espaçamento entre as fases sólidas.

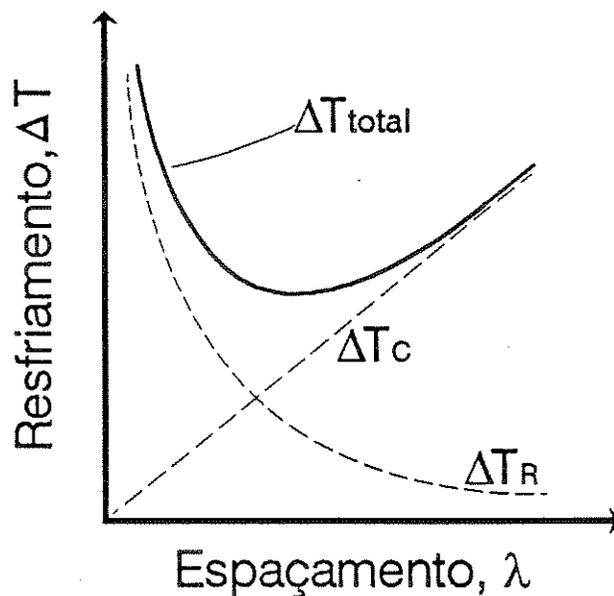


Figura 2.9. Superesfriamento interfacial em função do espaçamento interlamelar, no crescimento eutético lamelar.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi elaborado tendo como objetivos principais a obtenção, o crescimento direcional e a caracterização do material compósito do tipo in-situ formado pelos compostos intermetálicos Al_3Nb e Nb_2Al . Este material é produzido a partir da solidificação da liga dos elementos Al e Nb, na sua composição eutética. O trabalho experimental consiste de três tarefas básicas: A obtenção da liga em forno a arco, a solidificação direcional da liga e, finalmente, a caracterização das amostras no estado bruto de fusão e após o processamento por fusão direcional. A seguir, o procedimento experimental de cada uma das etapas é descrito e comentado de forma detalhada.

3.1. PREPARAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Nb

A liga formada pelos elementos Al-Nb, na sua composição eutética, apresenta como característica o fato de se obter, pela sua solidificação controlada, um material compósito do tipo "in situ", que se coloca como um possível candidato para o uso em funções estruturais em temperaturas elevadas [KUMAGAI-1992]. A sua principal virtude está relacionada com o fato de possuir baixa densidade quando comparada com outros materiais estruturais e refratários. O ponto de transformação eutética ocorre na temperatura de 1.550°C , para a composição Nb-71,5%Nb em peso, que corresponde, em termos de percentagem em átomos, a Al-42,2%Nb. São formadas, pela reação, duas fases sólidas constituídas pelos compostos intermetálicos Al_3Nb e Nb_2Al respectivamente, que exibem crescimento regular e morfologia lamelar. A figura 3.1 apresenta o diagrama de fases contendo tal transformação eutética [MASSALSKI-1987]. Para que se entenda melhor as características que se deseja para este material compósito estrutural, que tenha como virtude a capacidade de ser empregado em altas temperaturas, é pertinente um rápido comentário a respeito de cada um dos seus elementos formadores, o alumínio e o nióbio.

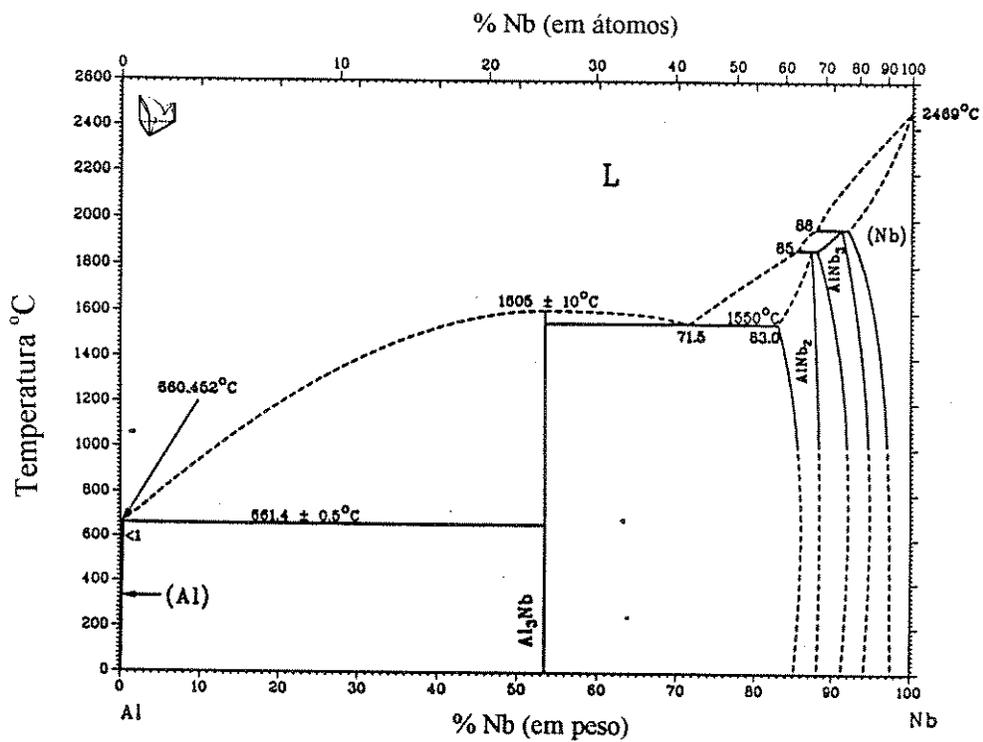
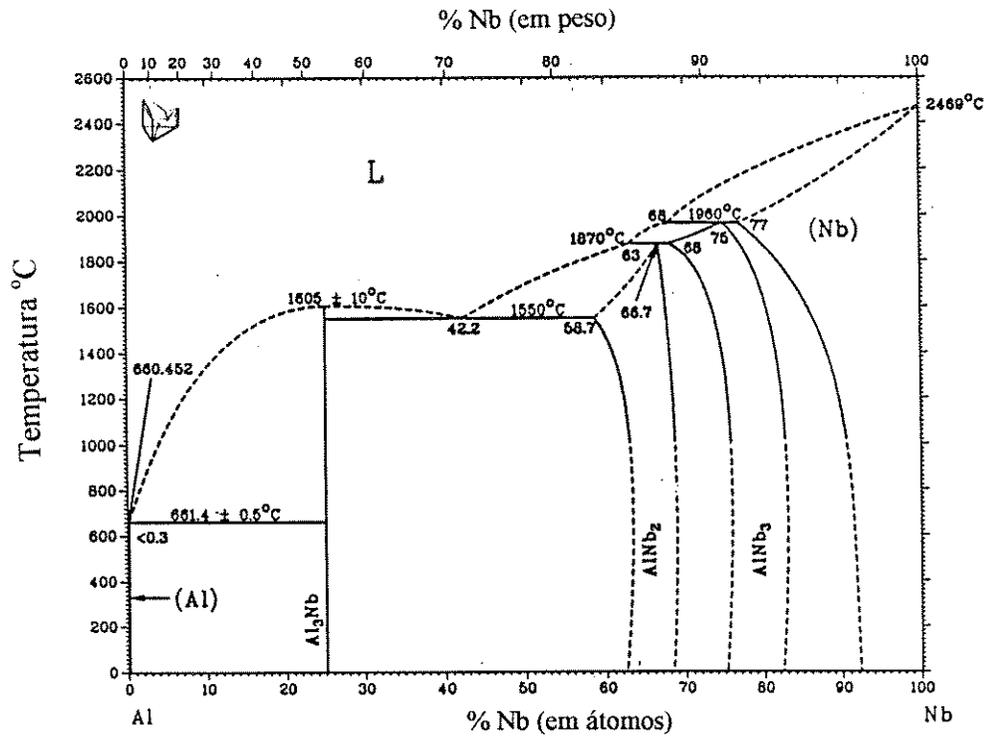


Figura 3.1. Diagrama de fases [MASSALSKI-1987].

O alumínio possui razoável resistência mecânica, boa resistência à corrosão em condições atmosféricas e baixa densidade, principalmente quando comparada à do aço (o valor

é de 2.700 kg/m³, que corresponde a praticamente 1/3 da densidade do aço). O nióbio, por sua vez, quando comparado a outros metais refratários, exibe resistência química inferior, dificuldades de obtenção e custo elevado até o momento. Por outro lado, suas virtudes são demonstradas quando o material é utilizado em altas temperaturas, onde são exibidas boas resistências mecânica e à corrosão. Dentre os principais metais refratários, é o que apresenta a menor densidade, conforme mostra a tabela 3.1. [TITRAN-1990].

Tabela 3.1. Propriedades de alguns metais refratários.

Metal	Número atômico	Ponto de fusão (°C)	Densidade (kg/m ³)
Nióbio	41	2.468	8.600
Molibdênio	42	2.612	10.200
Tântalo	73	3.097	16.600
Tungstênio	74	3.412	19.300
Rênio	75	3.180	21.000

Uma observação importante a ser feita se refere à diferença entre os pontos de fusão e ebulição dos dois metais. O ponto de fusão do Nb é próximo ao ponto de ebulição do Al. Os valores são mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades do Al e do Nb.

Metal	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Al	658	2.270
Nb	2.468	4.925

A matéria prima para a produção dos lingotes foram barras dos metais, sendo que tanto o alumínio quanto o nióbio apresentavam grau de pureza comercial (99,9% de pureza). O processo de preparação dos metais para a fusão bruta pode ser resumido como o corte das barras em pequenos pedaços, a decapagem e a pesagem na composição desejada. O corte das barras visou a obtenção de pedaços com dimensões entre 3 e 6 mm e foi realizada com o

auxílio de serras mecânica e manual. Esse trabalho visou, principalmente, facilitar o processo de mistura dos materiais durante a fusão, além de facilitar a obtenção de valores mais próximos da composição desejada, quando da pesagem dos elementos

Seguiu-se a decapagem dos materiais, feita da seguinte forma para cada um deles: com o alumínio, foram feitos rápidos banhos (três vezes), em uma solução aquosa com 10% em peso de NaOH. Sucedeu-se a lavagem com água e o uso de ultra-som por alguns segundos, em um becker com acetona, para a liberação de pequenas partículas agregadas à superfície do metal. O alumínio foi separado da acetona com o uso de uma peneira e secado através de ar quente. Para o caso do nióbio, utilizou-se o mesmo procedimento, apenas substituindo-se a solução aquosa de NaOH por uma solução a partir de três ácidos concentrados, na seguinte proporção: 5 partes em volume de H_2SO_4 , 2 partes de HNO_3 , 2 partes de HF e uma parte de H_2O . A realização destas operações envolveu o uso de um sistema de exaustão, à medida que os ácidos HF e HNO_3 concentrados são voláteis, bem como são também desprendidos gases durante estas operações.

Com os metais limpos e secos, pode então ser feita a pesagem de cada um deles, visando-se atingir, o mais próximo possível, as composições desejadas da liga. Para tanto, as pesagens foram realizadas em uma balança analítica. Tentou-se assim, garantir ao máximo o controle das composições. As massas de cada elemento foram calculadas visando-se obter lingotes com massas entre 5 e 10 g.

Foram preparadas também amostras com as seguintes composições em peso: Al-73,5%Nb, Al-75,5%Nb, Al-69,5%Nb e Al-67,5%Nb. Estas amostras foram preparadas para se estudar a morfologia de ligas com composições próximas à eutética fundidas em forno a arco.

3.2. FUSÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das ligas foi executada em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio, construído especialmente para a preparação de ligas de alto ponto de fusão. O forno é constituído pelo cadinho onde é feita a fusão, um braço móvel que possui o eletrodo de tungstênio em sua extremidade e uma câmara de aço inoxidável, que os envolve. O conjunto

também possui um sistema de vácuo e uma reserva de gás argônio. A formação do arco voltaico se dá entre a ponta do eletrodo e o cadinho com a amostra, quando a estes são ligados os pólos de uma fonte de corrente contínua, obtida com o emprego de um transformador/retificador de solda.

Devido às altas temperaturas alcançadas quando da presença de arcos voltaicos, da ordem de 10^4 °C, o cadinho e o braço móvel são construídos em cobre e refrigerados à água, garantindo-se assim a extração de grande parte do calor fornecido ao sistema. Uma fração do calor se dissipa na forma de radiação e provoca um pequeno aquecimento da câmara, fato que não traz prejuízos à operação.

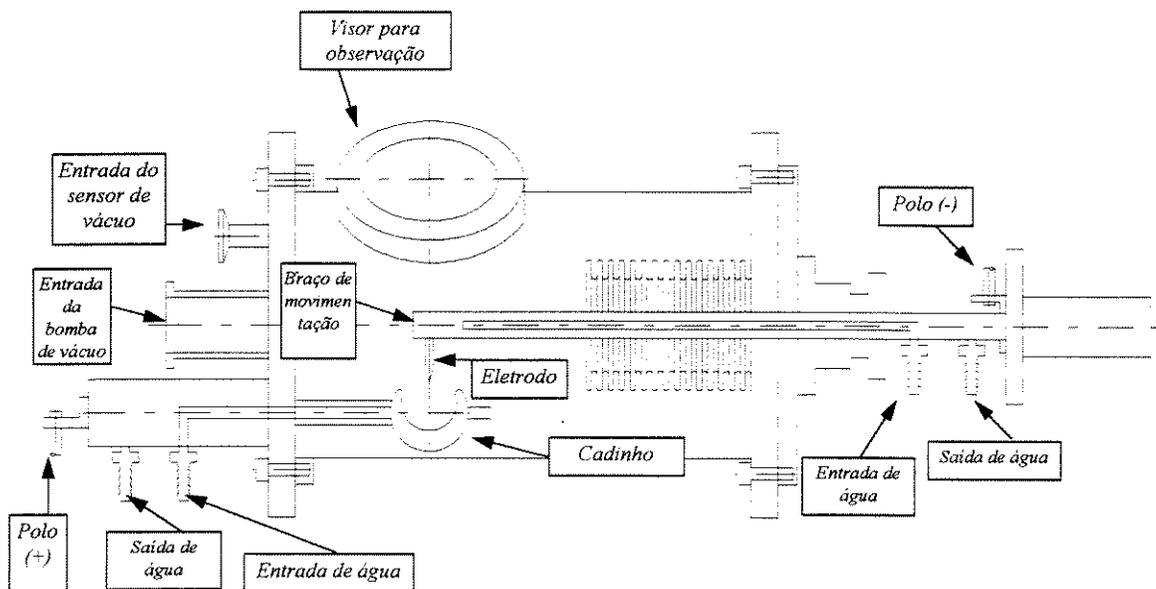
O procedimento para a utilização do forno se inicia com a colocação das amostras com os metais na cavidade do cadinho e o posterior fechamento da tampa de vidro existente na câmara, conseguindo-se assim, isolar a atmosfera interna da externa ao forno. Como os metais são fundidos em uma temperatura muito elevada, a formação de óxidos é um problema sério a ser contornado. Para tanto, a fusão dos metais e solidificação da liga deve ser executada em uma atmosfera inerte. Esta substituição dos gases envolve, inicialmente, a feitura de vácuo, seguida pelo preenchimento da câmara com o gás argônio ultra puro até 1 atmosfera de pressão. Esta operação é repetida por mais duas vezes, a fim de se garantir com mais segurança a condição ideal de atmosfera inerte.

O sistema de refrigeração do cadinho é então acionado e a fonte elétrica ligada. O arco voltaico forma-se quando a ponta do eletrodo de tungstênio preso ao braço móvel toca a ponta de um outro eletrodo preso ao cadinho de cobre. A partir daí, com o arco já aberto, esse é direcionado para o material que se deseja fundir, mantendo-o neste até que o material seja fundido por completo. Nesse ponto, a fonte de corrente contínua é desligada e o lingote solidifica-se no cadinho devido a sua refrigeração.

A temperatura de fusão do processo é controlada unicamente pelo valor da corrente elétrica que se aplica na fonte, uma vez que outras possíveis variáveis do sistema, como a pressão por exemplo, são mantidas constantes durante o processo. As fusões foram feitas com correntes que variaram na faixa entre 100 e 150 A.

A figura 3.2 mostra o forno de fusão a arco de forma esquemática e uma foto do mesmo pronto para operação.

(a)



(b)

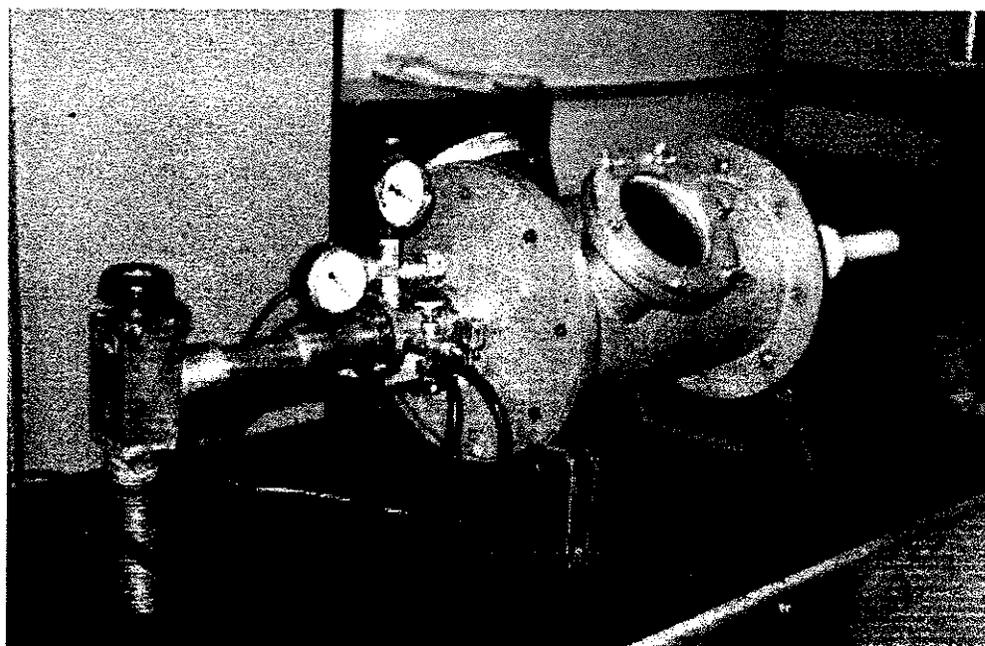


Figura 3.2. Forno de fusão a arco: (a) diagrama esquemático e (b) forno pronto para operação.

Embora a liga apresente reação eutética a 1.550°C , o forno atinge temperaturas bem mais elevadas durante o processo de fusão (foi comprovado inclusive pela fusão de amostras apenas com Nb). Em vista disso, é bem provável que uma pequena fração de alumínio seja vaporizada durante o processo de fusão, alterando assim, a composição do sistema. Em função de não se conhecer o teor de tais perdas, as amostras das ligas foram preparadas seguindo a composição exata, deixando-se para mais tarde, quando da caracterização das amostras, o exame deste fenômeno.

Os lingotes são então retirados da câmara e fragmentados em um almofariz de aço para serem novamente fundidos no forno. A realização dessa operação está associada à necessidade de se garantir alto nível de homogeneidade constitucional do lingote. Ao fim disso, uma nova pesagem é feita para se averiguar o quanto de massa está sendo perdido nestas etapas. O patamar considerado aceitável é de 1% de perdas. Valores de perdas superiores podem implicar em um desvio acentuado da composição prevista. Ao final do processo, o lingote é visto como na figura 3.3.

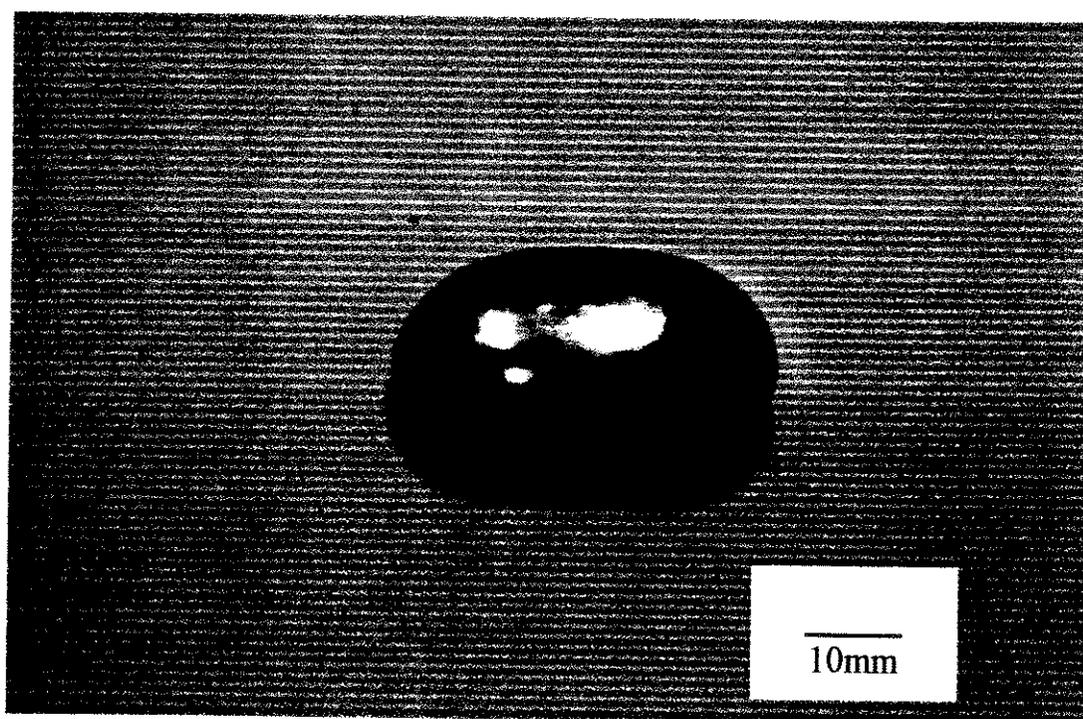


Figura 3.3. Lingote da liga Al-Nb após fusão em forno a arco.

3.3. SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL DAS AMOSTRAS

A preparação do material para a solidificação direcional fez necessário que as amostras da liga obtidas na etapa anterior fossem novamente fragmentadas no almofariz de aço, possibilitando assim que o produto resultante fosse inserido nos cadinhos. Os cadinhos utilizados foram tubos confeccionados em alumina, com 0,8 cm de diâmetro interno. A sua limpeza foi feita previamente, deixando-os em contato com solução sulfocrômica por aproximadamente uma hora, e lavando-os a seguir com água.

A solidificação direcional foi elaborada de duas formas distintas: em forno de aquecimento resistivo e em forno de aquecimento indutivo. Nos dois casos, as amostras foram processadas em atmosfera de argônio de alta pureza.

Os equipamentos usados para processamento por solidificação direcional tiveram como finalidade promover a solidificação de forma lenta, mantendo-se assim o equilíbrio termodinâmico durante a reação eutética, e ao mesmo tempo, permitir a extração de calor do sistema em apenas uma direção, possibilitando que um material com camadas bem alinhadas seja formado. Isto foi obtido experimentalmente fazendo-se o cadinho movimentar-se com baixa velocidade pelo interior dos fornos, de uma região com temperatura acima do ponto eutético da liga até outra região com temperatura abaixo.

O forno de aquecimento resistivo tem sua operação fundamentada no calor provido por um resistor feito em SiC de alta pureza, submetido a uma diferença de potencial elétrico. Esse resistor possui em uma de suas extremidades a geometria de um tubo em espiral, permitindo assim que se aumente a resistência nesta região do tubo, conforme propriedades referentes à área e ao comprimento de resistores. A temperatura é, por consequência, maior nesta região que na parte totalmente fechada. O cadinho se move no interior da resistência, desta região espiralada, localizada na parte superior do forno, até a região fechada, na parte inferior, solidificando-se no interior desta. O mecanismo de movimentação do cadinho é composto por motor elétrico, caixa de redução e controlador de tensão, garantindo assim, baixas velocidades de operação.

Com a finalidade de se evitar a perda de calor pelo sistema, a resistência de SiC está isolada termicamente em relação ao ambiente por meio de um tubo de alumina envolvido por uma manta cerâmica, todos protegidos por uma carcaça feita em alumínio. O esquema do equipamento utilizado para a fusão direcional e a foto do mesmo em operação no laboratório podem ser vistos na figura 3.4.

Como a resistência elétrica do elemento de aquecimento é baixa (cerca de 2Ω), a tensão de alimentação do mesmo é obtida através de um transformador elétrico. O controle de temperatura do forno é feito por um sistema microprocessado do tipo PID, associado a um termopar do tipo R.

O forno de aquecimento indutivo é constituído de uma câmara de atmosfera controlada por sistema de vácuo e injeção de argônio. Nesta câmara, é posicionada a amostra (em tubo de alumina), envolvida por um susceptor de grafite. Envolvendo a peça de grafite e a amostra, encontra-se uma espira de indução confeccionada em tubo de cobre. Tal espira está conectada a uma fonte de rádio-frequência de 250 kHz e 25kW. Para garantir a refrigeração da espira, a mesma é resfriada pela passagem de água.

Como o passo da espira não é constante, a amostra é submetida a um campo térmico variando de 1.100°C a 1.700°C . O processo de solidificação direcional é obtido pelo movimento da amostra da região quente (alto) para a região fria (baixo). A figura 3.5 exibe um diagrama do forno de solidificação direcional de aquecimento indutivo, bem como o mesmo equipamento durante operação. Utilizando ambos os equipamentos de solidificação mencionados, amostras da liga Al-Nb foram processadas sob taxas que variaram entre 0,5 e 7 cm/h.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, a caracterização do material em questão foi feita em dois momentos distintos do processo: primeiramente, após a fusão bruta dos metais, realizada em forno a arco, e finalmente, no material resultante de nova fusão e solidificação, desta vez de forma controlada.

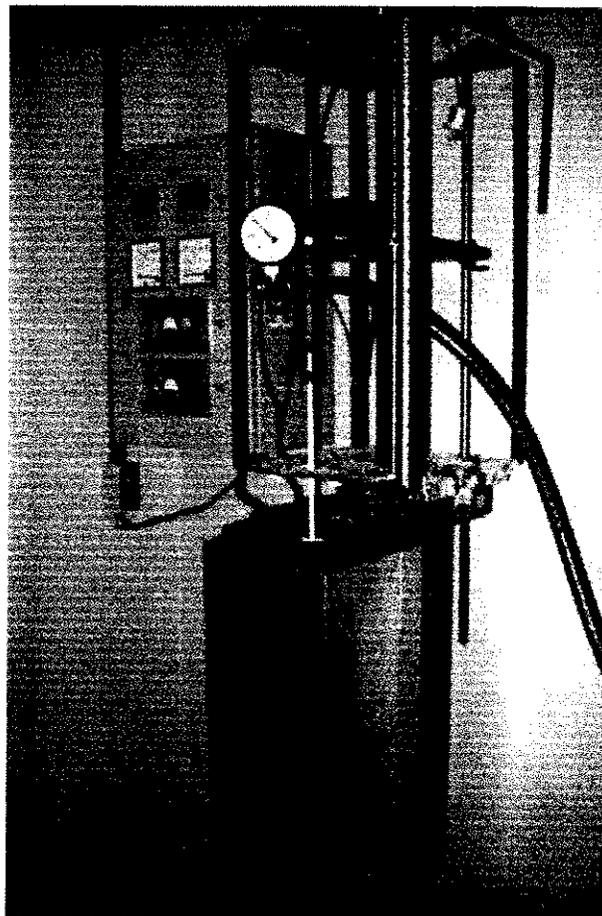
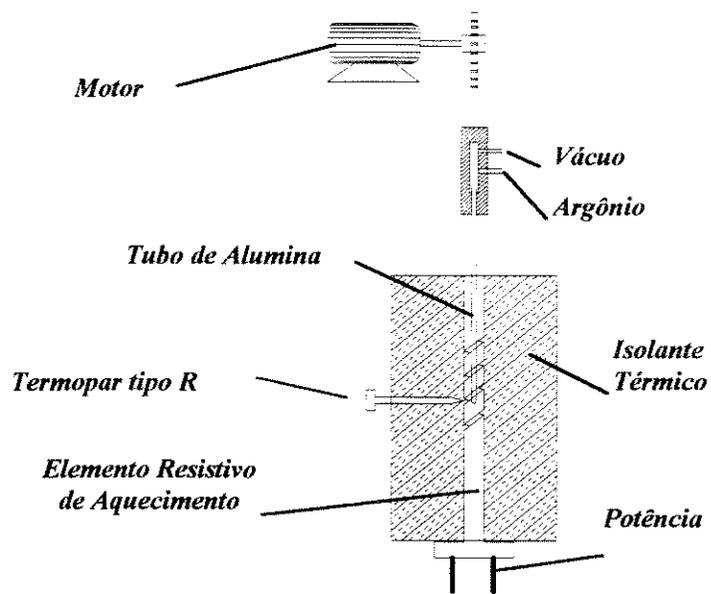


Figura 3.4. Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional resistivo e o mesmo pronto para operação .

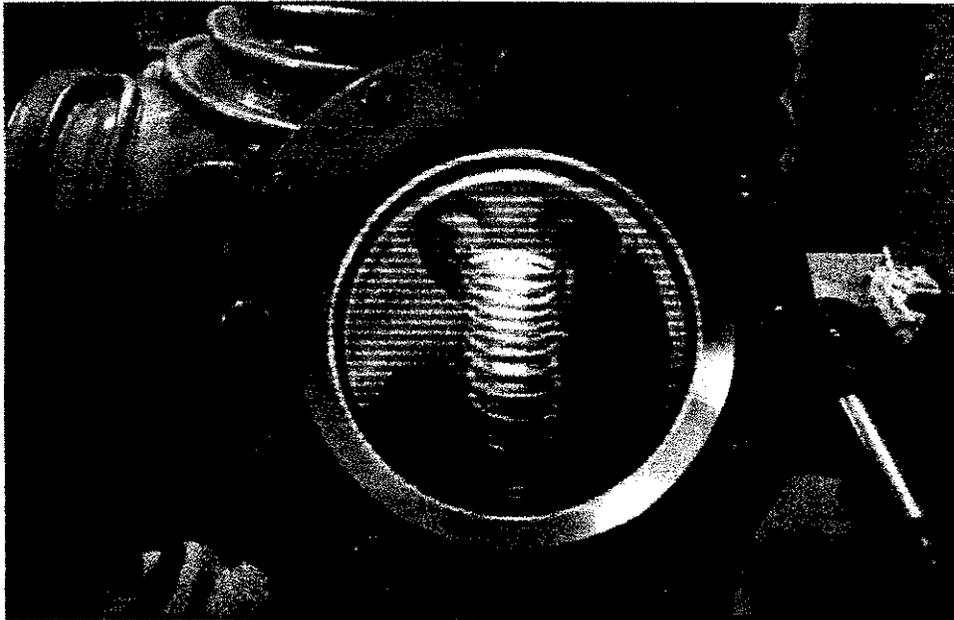
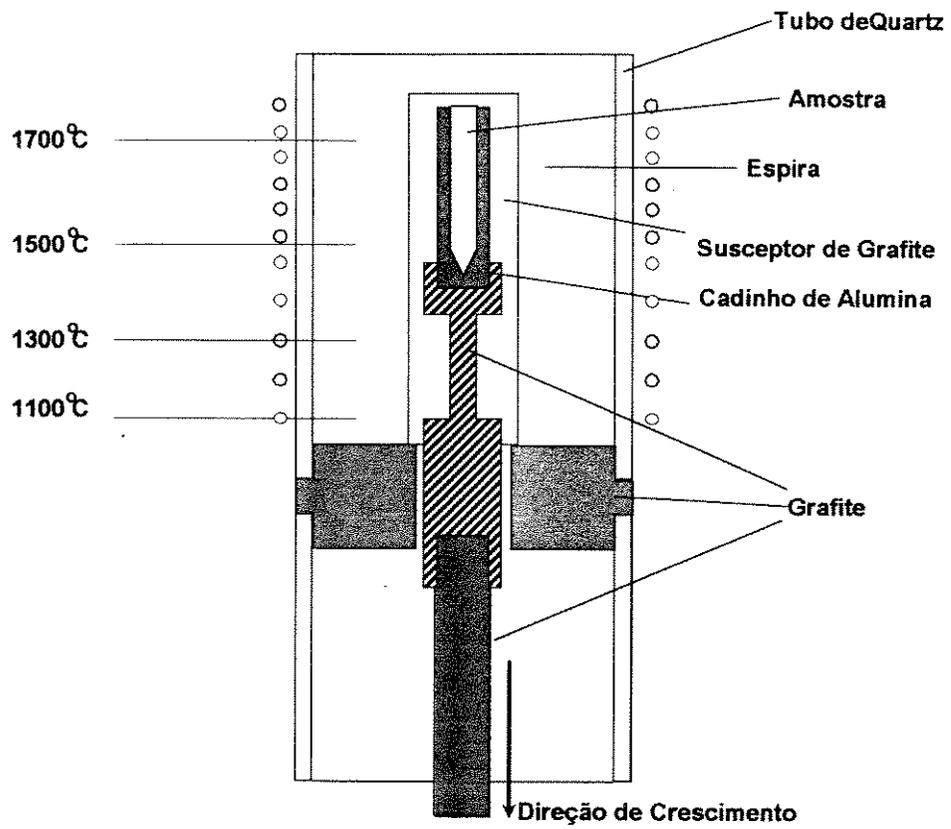


Figura 3.5. Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional de aquecimento indutivo e o mesmo durante a sua operação

A caracterização das amostras após a etapa de fusão bruta teve como objetivos principais o estudo do tipo de morfologia de crescimento das fases intermetálicas da liga, bem como a averiguação da eficiência da preparação da liga em forno a arco. Para tanto, foram realizadas análises das microestruturas nos microscópios óptico e eletrônico de varredura. Neste último, foi realizada também microanálise quantitativa das fases intermetálicas por EDS (energia dispersiva). O estudo se completou com a análise do material por difração de raios-X, tendo esta o objetivo de caracterizar aspectos cristalográficos das amostras.

A estrutura obtida pela solidificação unidirecional foi caracterizada pela análise das microestruturas, feita no microscópio eletrônico de varredura. Foi possível assim, não apenas confirmar a formação da estrutura eutética, mas também detectar a influência de alguns parâmetros do sistema, como a velocidade de solidificação, por exemplo, na formação da estrutura final. Foram também realizados ensaios de microdureza Vickers em amostras obtidas nas etapas de fusão bruta e controlada, bem como em amostras de cada uma das fases em separado. A seguir, os procedimentos usados nas etapas de caracterização das amostras serão descritos de forma detalhada, distinguindo-se, quando necessário, em qual das etapas de preparação o procedimento foi adotado.

3.4.1. ANÁLISES MICROSCÓPICAS

Para a realização das análises microscópicas, fez-se necessário que o material obtido em cada uma das solidificações passasse por uma seqüência de procedimentos que os adequassem para tal. Os lingotes foram primeiramente cortados em sua região central, utilizando-se para isso uma cortadeira de discos diamantados. O sentido do corte seguiu o sentido principal da extração do calor durante a solidificação, com os lingotes fruto da fusão bruta sendo cortados transversalmente, enquanto os que tiveram a sua solidificação controlada sendo cortados longitudinalmente. Algumas amostras solidificadas direcionalmente também foram cortados transversalmente, para que essa região também fosse estudada. A figura 3.6 mostra de forma esquemática de que forma os cortes foram feitos. A seguir, uma das metades foi embutida em resina a frio e submetida ao processo de polimento mecânico. A parte polida é a que correspondia à região interna do lingote. O polimento foi realizado com o uso das lixas de grana 220, 320, 400, 600 e 1200, seguidos da utilização de pano de nylon impregnado com

pasta de diamante e humedecido com álcool etílico absoluto. Foram utilizadas pastas de 6 e 1 μm , sendo que após o uso de cada uma delas, as amostras foram lavadas para a retirada da pasta. Esta lavagem foi feita com água e sabão, seguida da colocação em um banho de álcool no aparelho de limpeza por ultra-som, e secagem com ar quente.

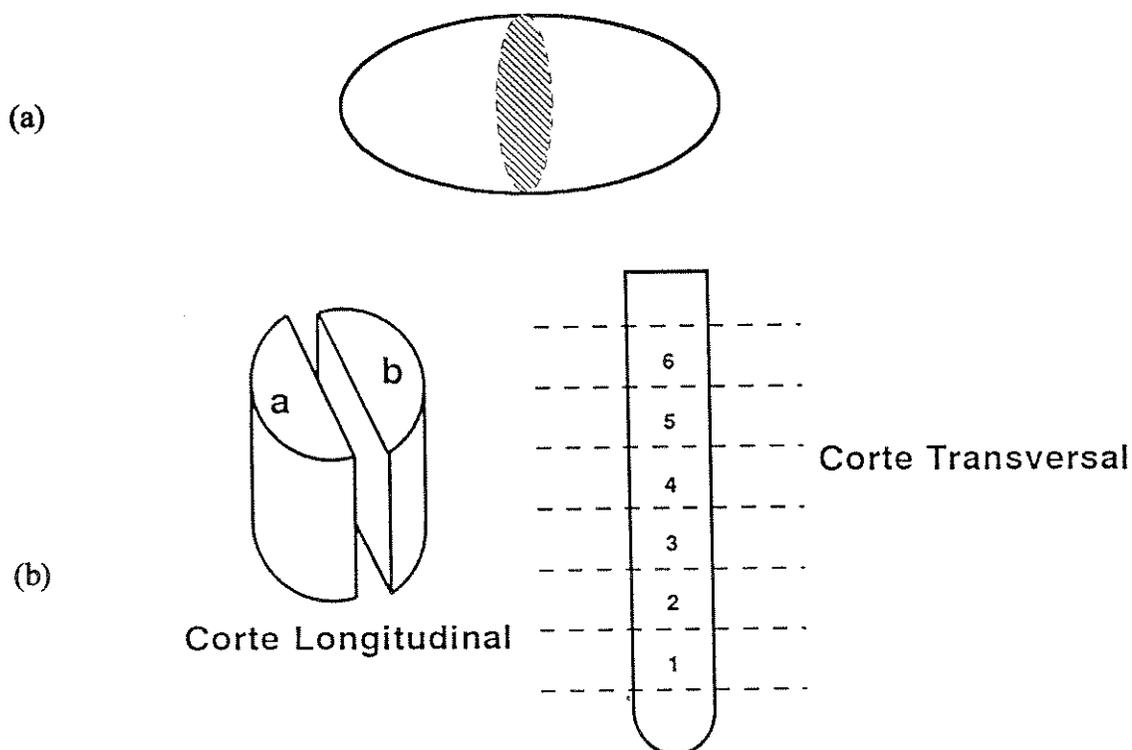


Figura 3.6 Esquema mostrando como foram seccionados os lingotes: (a) após a fusão bruta e (b) após a fusão controlada

A microscopia óptica foi a primeira a ser feita e serviu basicamente para direcionar a pesquisa, uma vez que os resultados mais aprofundados foram obtidos no microscópio eletrônico. O microscópio óptico utilizado foi o Neophot-32, que tem faixa de aumento variando entre 10 e 2.000 vezes. Para se melhorar o contraste entre as fases e permitir uma visualização mais clara, foi feito um ataque químico na superfície polida do material a ser estudado. Esse ataque foi feito passando-se, por poucos segundos, um cotonete embebido no reagente pela superfície em questão, lavando-a em seguida com água corrente. A composição deste reagente é a seguinte: 6 partes em volume de ácido láctico, 3 partes de HNO_3 e 1 parte de HF .

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em dois aparelhos distintos, tentando-se dessa forma aproveitar melhor as características de cada um deles. No aparelho Jeol modelo JXA 840-A foi feita a parte fotográfica, com aumentos de até 13.000 vezes, enquanto que a microanálise quantitativa por EDS foi feita no microscópio Cambridge, modelo Stereocan S4-10. Esta operação possibilitou o estudo quantitativo das composições em pontos do interior de cada fase e em áreas de região eutética e de fase primária. Ambas análises foram feitas em amostras que tiveram o embutimento retirado e sem o uso do ataque químico superficial.

3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As técnicas de difração de raios-X permitem, a obtenção de valores relativos às dimensões estruturais e a natureza da rede cristalina, além de possibilitar a detecção de possíveis defeitos nela presentes. Neste trabalho, esta análise serviu para caracterizar as amostras e avaliar o rendimento do processo, ou seja, verificar se os produtos foram realmente formados, averiguando se todo o reagente inicialmente presente foi consumido na reação eutética, bem como se existiu algum tipo de contaminante no sistema. Dentro dessa linha, a análise pode ser feita comparando-se os difratogramas aqui obtidos com difratogramas padrões. Para esta operação, foi necessário a conversão dos valores das distâncias interplanares existentes nos difratogramas padrões para valores associados relativos aos ângulos incidentes, fazendo-se uso da lei de Bragg.

Lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

onde: λ é o comprimento de onda dos raios-X, d_{hkl} é a distância interplanar entre os átomos em sólidos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X na amostra.

Para a confecção dos difratogramas, foi utilizado o método do pó, técnica que possibilita aos cristais em estudo apresentarem orientação aleatória, garantindo assim que algumas partículas estarão orientadas em relação ao feixe incidente, dentro das condições de difração

que satisfazem a lei de Bragg. No presente trabalho, amostras do material eutético e dos dois compostos intermetálicos em separado, todas fundidas em forno a arco, foram analisadas através da pulverização em almofariz de aço e em seguida submetidas à análise no difratômetro de marca Rigaku-Geigerflex, com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.4.3. ENSAIO DE DUREZA

Com objetivo de avaliar, de maneira preliminar, o comportamento mecânico da estrutura eutética, as liga Al-Nb foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers. Tal ensaio foi implementado em um banco metalográfico da marca Zeiss, modelo Neophot-32 e é executado através da obtenção de uma impressão resultante da ação de um penetrador de diamante na superfície do material. Esse penetrador tem forma piramidal, com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces triangulares. A microdureza Vickers (kgf/mm^2) determinada medindo-se as diagonais do losango resultante, pela equação:

$$HV = \frac{1,85 \cdot Q}{L^2} \quad (3.2)$$

onde L (em μm) é média dos comprimentos das diagonais e Q (g) é a carga utilizada para provocar a impressão.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Objetivando dinamizar a identificação e compreensão dos fenômenos associados aos resultados aqui obtidos, a apresentação e discussão dos mesmos foi dividida em duas sessões principais, quais sejam: ligas Al-Nb no estado bruto de fusão e liga eutética Al-Nb solidificada direcionalmente.

4.2. LIGAS Al-Nb NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO

A descrição aqui elaborada refere-se à caracterização das ligas preparadas em forno a arco, no tocante à microestrutura e ao modo de crescimento das fases das ligas analisadas. Em relação à microestrutura, inicialmente são apresentados resultados obtidos da análise por difração de raios-X e da análise constitucional das amostras. Em seguida, os resultados da análise morfológica permitem discutir o modo de crescimento dessas ligas.

A preparação das ligas envolveu composições que permitiram estudar as características do sistema Al-Nb na região próxima à transformação eutética. Foram analisadas ligas de composição eutética, hipoeutética, hipereutética e as de composição associadas à formação dos compostos intermetálicos Al_3Nb e Nb_2Al .

4.2.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise por difração de raios-X foi realizada com o intuito de se verificar as características cristalográficas das ligas preparadas. Através de tal análise, é possível não só confirmar a natureza das fases formadas, mas também verificar se todo reagente foi

consumido, além de se detectar a presença de possíveis impurezas nas amostras, desde que as mesmas estejam em quantidades significativas.

A análise foi elaborada em amostras da liga eutética e também, em amostras das fases constituintes da estrutura eutética (Al_3Nb e Nb_2Al), que foram obtidas separadamente. A análise destes dois intermetálicos, Al_3Nb e Nb_2Al , preparados separadamente, revelou grande concordância com os padrões disponíveis na literatura. Uma ressalva deve ser feita quanto à variação de intensidade de alguns picos, o que pode ser previsto pelas limitações da análise e também, pelas características das amostras analisadas.

A estrutura cristalina do composto intermetálico Nb_2Al é do tipo tetragonal, com $a=0,996\text{nm}$ e $c=0,517\text{nm}$. A análise desse composto revelou que o pico de maior intensidade encontra-se justamente em uma região onde não seria esperada intensidade elevada (região próxima a $2\theta=67^\circ$). Isto, provavelmente, se deve à sobreposição de dois picos previstos para tal região e que possuem intensidade relativa mediana. Foram obtidos picos de difração em: $2\theta=37,2^\circ$, que corresponde ao plano (410); $2\theta=38,6^\circ$, que corresponde ao plano (330); $2\theta=39,6^\circ$, que corresponde ao plano (202); $2\theta=40,4^\circ$, que corresponde ao plano (420); $2\theta=41,6^\circ$, que corresponde ao plano (411) e $2\theta=42,6^\circ$, que corresponde ao plano (331). É importante ressaltar que os valores de 2θ apresentados estão situados na região de picos com maior intensidades, com exceção do pico observado em $2\theta=67^\circ$.

A estrutura cristalina do composto intermetálico Al_3Nb é também tetragonal, com os seguintes parâmetros de rede: $a=0,385\text{nm}$ e $c=0,86\text{nm}$. Em sua análise, foi possível detectar a presença de Al não consumido na reação eutética. Tal conclusão foi elaborada a partir da presença de pico de difração em $2\theta=44,8^\circ$. Apesar de alguns picos de difração do alumínio poderem ser confundidos com difrações provocadas por planos do intermetálico Al_3Nb , no ângulo mencionado, tal fato não procede, o que indica a presença desse elemento. Foram observados picos de difração em: $2\theta=20,6^\circ$, que corresponde ao plano (002); em $2\theta=25,4^\circ$, que corresponde ao plano (101); em $2\theta=39,2^\circ$, que corresponde ao plano (112); em $2\theta=42,0^\circ$, que corresponde ao plano (004); em $2\theta=47,4^\circ$, que corresponde ao plano (200) e em $2\theta=65,0^\circ$, que corresponde ao plano (204).

A análise da mistura dos compostos intermetálicos, que é o caso da estrutura eutética, é mais complexa à medida que envolve um número elevado de planos a se considerar. Levando-se em conta os dois intermetálicos formados entre o alumínio e o nióbio, observa-se que os mesmos apresentam diversas distâncias interplanares semelhantes e, conseqüentemente, os picos observados no difratograma da estrutura eutética muitas vezes se confundem, sobrepondo-se uns aos outros, de maneira que suas intensidades são somadas.

Um exemplo disso acontece na região entre $2\theta=37^\circ$ e $2\theta=43^\circ$, onde são previstos em torno de sete picos de alta intensidade, contudo, aparecem nitidamente apenas quatro no difratograma. Nessa região, possivelmente, ocorre uma sobreposição de alguns dos picos, dificultando assim, a identificação dos mesmos. Tal situação foi confirmada na repetição da análise da estrutura eutética. Uma análise do difratograma da estrutura eutética revela que o mesmo é, essencialmente, uma composição dos difratogramas das fases constituintes do eutético. Isto mostra que, dentro das limitações da técnica empregada, foi possível constatar que obteve-se, no caso da liga eutética, uma estrutura formada apenas pelos intermetálicos citados.

Utilizando a microsonda do microscópio eletrônico de varredura (EDS) foi possível examinar a composição das fases presentes nas amostras preparadas e dessa forma, analisar a distribuição dos elementos alumínio e nióbio, localizando-as na microestrutura. A tabela 4.1 apresenta resultados obtidos em amostras com composição eutética.

Tal análise de composição foi elaborada sem o emprego de ataque químico das amostras. Os resultados obtidos mostram que as lamelas da estrutura eutética exibem tons de cinza escuro e claro. A análise da composição permitiu estabelecer que as lamelas de tons mais claros são constituídas pelo intermetálico Nb_2Al , enquanto as lamelas mais escuras relacionam-se ao intermetálico Al_3Nb . A determinação dos valores de composição citados na tabela 4.1 foi elaborada através do exame de diversos pontos de diferentes regiões das amostras. Analisando-se os resultados obtidos, percebe-se que existe pequena variação nas composições dos dois intermetálicos. Nota-se que foi obtido uma quantidade de alumínio menor que o esperado no composto Al_3Nb e uma quantidade maior do mesmo elemento, no Nb_2Al . Isso pode ser

explicado pela pequena espessura apresentada pelas lamelas (de 1 a 4 μ m), fazendo com que a análise envolva, também, partes de lamelas adjacentes, impossibilitando assim que se obtenha o resultado real, livre de erros.

Tabela 4.1. Distribuição de Al (% em peso) nas fases presentes em liga de composição próxima à eutética.

Região	Composição Teórica (% em peso)	Análise
Al ₃ Nb (lamela)	46,56	39,62
Nb ₂ Al (lamela)	12,68	19,17
Eutético	28,5	27,30

4.2.2. MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Al-Nb

Os estudos envolvendo microscopia óptica serviram basicamente para direcionar a pesquisa. Os resultados mais aprofundados foram elaborados a partir da microscopia eletrônica. O exame de amostras com composições diferentes da eutética permitiu observar a forma de crescimento das fases. Conforme descrito por Hunt e Jackson [HUNT-1966], a formação de uma estrutura regular, com crescimento governado pela difusão de átomos à frente da interface sólido/líquido, depende diretamente da forma de crescimento das fases constituintes do eutético. Assim, a primeira observação associada à microestrutura de solidificação foi direcionada à natureza dessas fases.

A análise do diagrama de fases do sistema Al-Nb permite prever o tipo de arranjo eutético formado pelas fases Al₃Nb e Nb₂Al. De acordo com diversos estudos, durante o crescimento de uma liga eutética, quando a fração volumétrica da fase em menor quantidade é maior que 0,28, a microestrutura assume o arranjo lamelar [KURZ-1992]. No caso da transformação eutética no sistema Al-Nb, a fração volumétrica é maior que 0,28, o que leva a se prever a morfologia lamelar como microestrutura de solidificação. A avaliação das microestruturas da liga eutética no estado bruto de fusão confirmou a formação do arranjo

lamelar, sendo que tal microestrutura consiste de 63% (em volume) do composto intermetálico Al_3Nb e 37% (em volume) de Nb_2Al .

A avaliação de microestruturas das ligas hipoeutéticas e hipereutéticas, onde as fases primárias exibem crescimento competitivo com a estrutura eutética revelou que as fases Nb_2Al e Al_3Nb apresentam tendência a morfologias facetadas. Tal observação está em concordância com o comportamento apresentado durante a solidificação pela maioria dos compostos intermetálicos. Tais compostos, por exibirem estruturas complexas e elevados valores de entropia de fusão, solidificam, geralmente, de maneira facetada. A figura 4.1 mostra a microestrutura de solidificação das ligas de composição hipoeutética e hipereutética, com formação das fases primárias fases Al_3Nb e Nb_2Al , respectivamente. Ao redor de ambas as fases primárias, forma-se o eutético com as fases $\text{Nb}_2\text{Al} + \text{Al}_3\text{Nb}$.

Por outro lado, o exame de ligas de composição eutética, com microestrutura obtida em condições não controladas (estado bruto de fusão), mostrou morfologias com bastante regularidade, dependentes da direção e da intensidade do fluxo de calor durante a solidificação. Tal comportamento indica que o crescimento eutético em condições de controle de direção e taxa de solidificação permitiria obter estruturas anisotrópicas, com potencial para aplicações como material estrutural.

Tal transição facetada/não-facetada é resultado direto da interferência no modo de crescimento, que uma fase sofre da outra fase. Tal fenômeno ocorre com certa frequência na solidificação de eutéticos constituídos por fases intermetálicas e já foi descrito anteriormente por Elliott [ELLIOTT-1977].

A evidência do crescimento regular foi constatada pela análise dos espaçamentos em regiões solidificadas com velocidades diferentes, durante a preparação da liga. De acordo com a teoria clássica de crescimento eutético regular [JACKSON-1966], o aumento da taxa de crescimento leva à diminuição dos espaçamentos lamelares, conforme é dado pela equação 2.43. Considerando que as amostras foram obtidas pela fusão em cadinhos refrigerados, a taxa de solidificação deveria ser elevada próxima à superfície do cadinho, diminuindo de intensidade à medida que as posições se distanciam da mesma. Um diagrama do corte transversal do

cadinho e lingote pode ser visto na figura 4.2. A posição 1 seria a de maior taxa de crescimento, diminuindo em direção ao centro da amostra. Em posições próximas à superfície superior do lingote, a taxa de solidificação deveria aumentar, pois existe troca de calor por radiação e convecção nessa superfície.

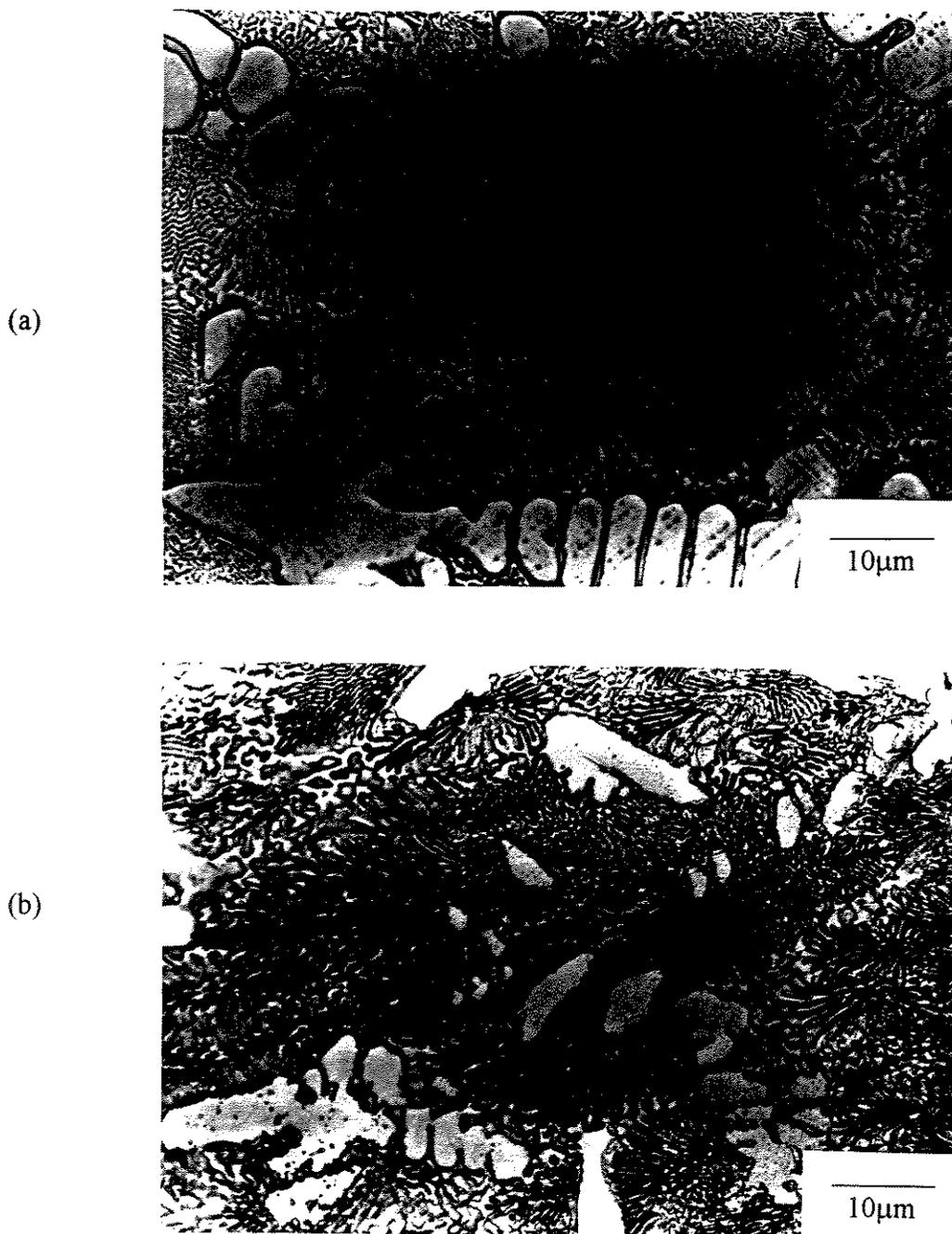


Figura 4.1. Microestruturas de solidificação exibindo fases primárias: (a) Liga 67,5%Nb em peso (hipoeutética) e (b) Liga 75,5%Nb em peso(hipereutética).

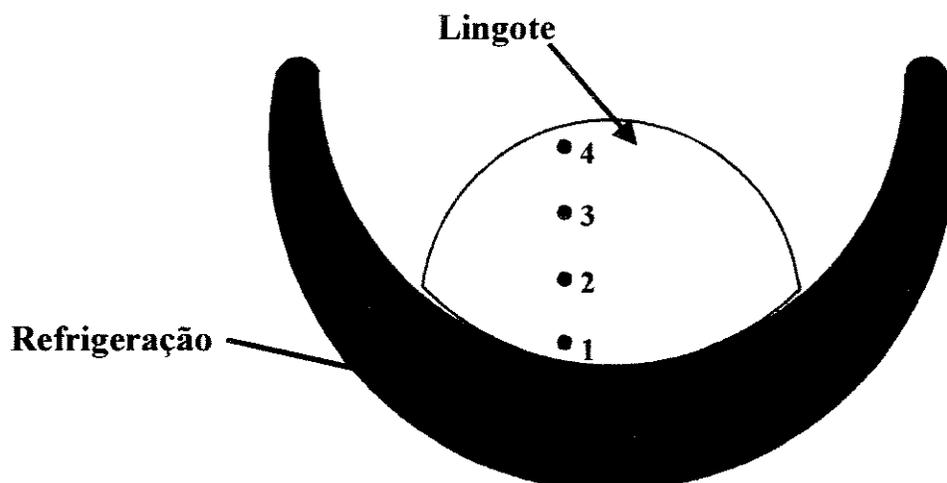


Figura 4.2. Diagrama do corte transversal do cadinho e lingote.

Tal hipótese foi confirmada pela análise das microestruturas em diferentes pontos de uma secção transversal da amostra, desde pontos próximos da parte inferior da amostra, em contato com o cadinho refrigerado à água, até a parte superior, onde ocorre resfriamento por convecção (atmosfera de argônio) e radiação com o ambiente do forno. As figuras 4.3 a 4.6 exibem microestruturas eutéticas em diferentes pontos da amostra. Tais microestruturas foram obtidas de quatro regiões diferentes, tentando manter-se os pontos equidistantes dentro de uma linha reta imaginária de aproximadamente 8mm. Neste estudo foi possível observar que na região inferior do lingote (posição 1), que esta sujeita a uma taxa de resfriamento maior que outras partes, a solidificação ocorreu fora das condições ideais para um crescimento cooperativo. Verificou-se o aparecimento da fase primária Al_3Nb . Uma das possíveis explicações para tal fenômeno é que a solidificação não ocorreu dentro da zona de crescimento cooperativo [ELLIOTT-1977]. Nesse caso a fase primária tem crescimento competitivo com o eutético, acarretando na formação de estruturas como as vistas na figura 4.3.

Uma outra hipótese plausível é que a amostra não estava exatamente na composição eutética no início da solidificação. Desse modo, naquela posição, ocorreu a formação da fase primária. Com o progresso da solidificação, observou-se o crescimento totalmente eutético, já que o líquido remanescente atingiu a composição eutética. Em pontos mais distantes da superfície em contato com o cadinho refrigerado, a taxa de crescimento é menor e

conseqüentemente, os espaçamentos lamelares tornam-se maiores, como é visto nas figuras 4.4 (posição 2) e 4.5 (posição 3).

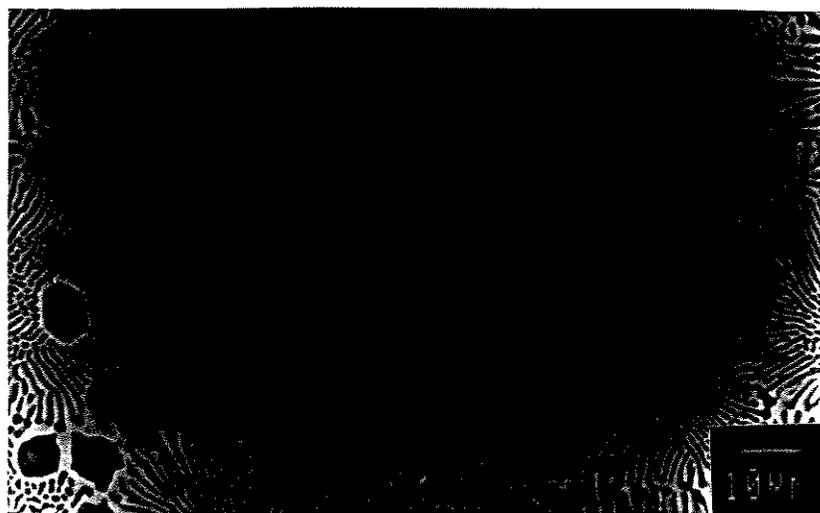


Figura 4.3. Microestrutura eutética obtida na posição 1 da figura 4.2.

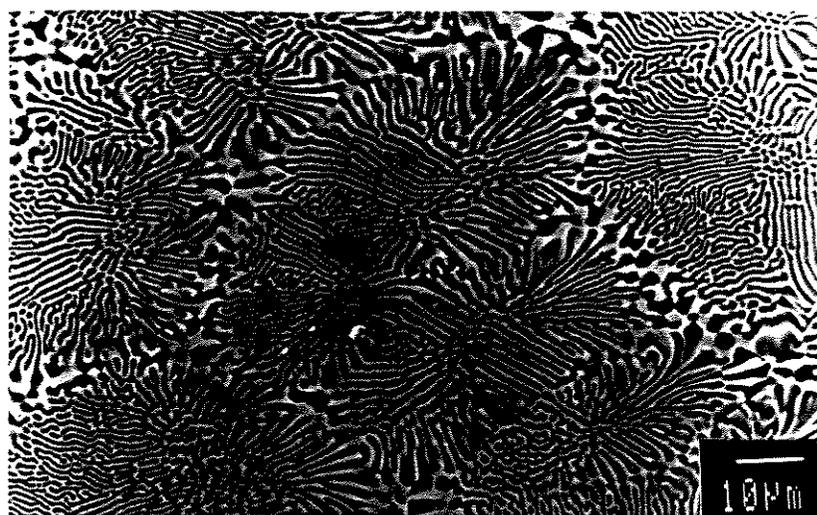


Figura 4.4. Microestrutura eutética obtida na posição 2 da figura 4.2.

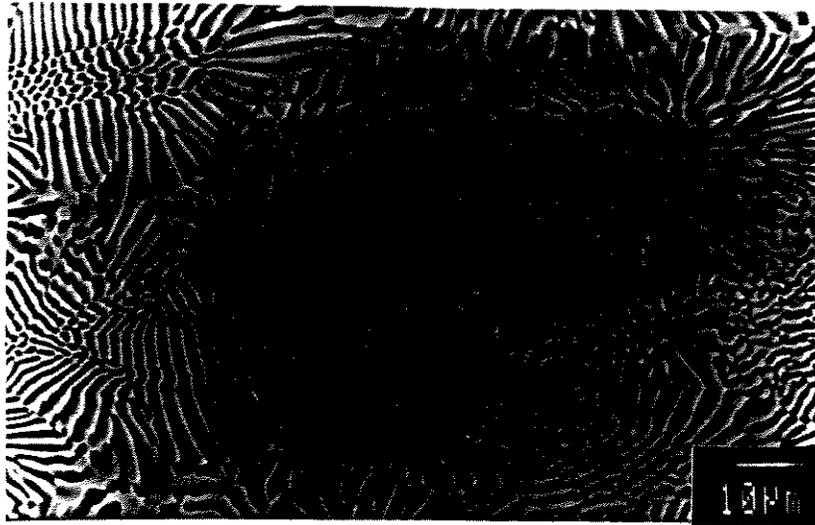


Figura 4.5. Microestrutura eutética obtida na posição 3 da figura 4.2.

À medida que a posição se aproxima da superfície superior do lingote (posição 4), a taxa de crescimento volta a crescer devido à troca de calor por radiação e convecção, o que resulta em uma microestrutura bastante fina (figura 4.6). Além disso, a taxa de solidificação na posição 4 é incrementada pela troca de calor provocada pelas paredes laterais do cadinho.

Outro fato bastante interessante relacionado à formação da estrutura eutética é associado à forma que a mesma surge. A análise de amostras preparadas com composições próximas à composição eutética revelou que a fase primária é fundamental na nucleação das fases da estrutura eutética. De acordo com diversos autores, a estrutura eutética é gerada a partir da nucleação da fase de maior ponto de fusão [OHNO-1988]. Na análise das ligas hipoeutéticas e hipereutéticas, constatou-se que esse fenômeno realmente ocorre, à medida que a fase Nb_2Al é a primeira a ser nucleada. Quando a fase primária é constituída por Al_3Nb , a mesma é envolvida por um filme da fase Nb_2Al , e a estrutura eutética é formada a partir dessa fase, como mostra a figura 4.7. Por outro lado, quando a fase primária é constituída pelo composto Nb_2Al , que é a fase de crescimento preferencial nesse sistema, a estrutura eutética cresce

diretamente da superfície dessa fase, a partir do momento que a temperatura do líquido, na superfície da fase primária, atinge a temperatura eutética.



Figura 4.6. Microestrutura eutética obtida na posição 4 da figura 4.2.



Figura 4.7. Microestrutura de liga hipoeutética mostrando detalhes da nucleação da estrutura eutética.

4.3. LIGA EUTÉTICA Al-Nb SOLIDIFICADA DIRECIONALMENTE

Os estudos referentes à microestrutura da liga eutética solidificada direcionalmente foram conduzidos a partir da realização de três experimentos de solidificação, com velocidades de crescimento diferenciadas em cada um deles. As taxas de crescimento empregadas foram de 0,5, 2,0 e 7,0 cm/h. O primeiro experimento foi realizado com velocidade de 7,0 cm/h no forno com aquecimento resistivo. Os outros dois experimentos (0,5 e 2,0 cm/h) foram feitos no forno de aquecimento indutivo.

Para as três amostras processadas, a escolha do cadinho confeccionado em alumina mostrou ser uma escolha correta, uma vez que não foi constatada ocorrência de qualquer reação química entre a parede do cadinho e o material presente em seu interior, conforme é mostrado na figura 4.8. Nesta ilustração é possível notar que o metal é facilmente destacado do cadinho, por ocasião de sua quebra.

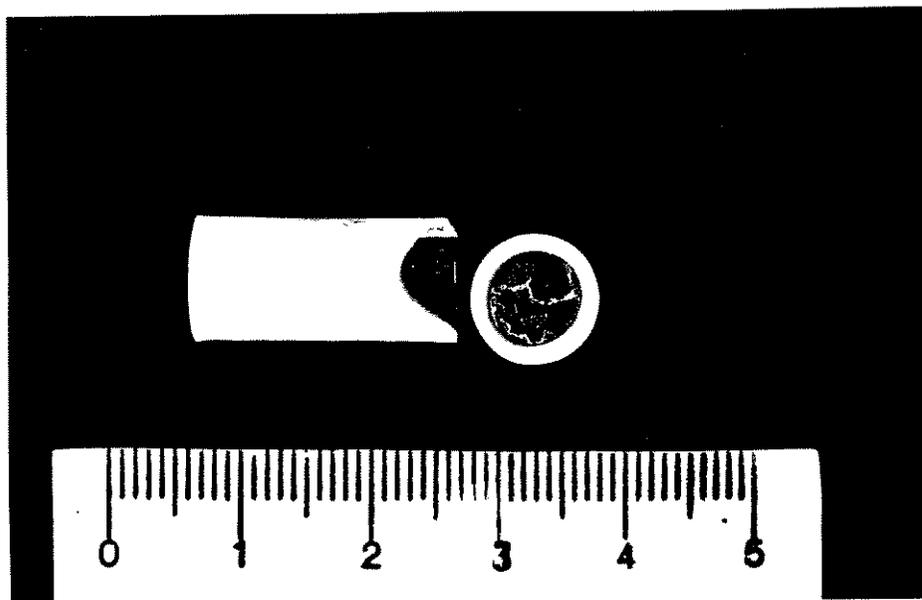


Figura 4.8. Detalhe de parte do cadinho confeccionado em alumina juntamente com parte da amostra após o processamento por solidificação direcional.

Após a solidificação direcional, as amostras foram submetidas à técnica de análise por energia dispersiva (EDS), objetivando confirmar as fases da estrutura eutética crescida

direcionalmente, bem como analisar a distribuição dos elemento junto a estrutura lamelar. A figura 4.9 exhibe a microestrutura longitudinal da amostra processada sob taxa de crescimento de 0,5cm/h e as distribuições dos elemento Al e Nb.

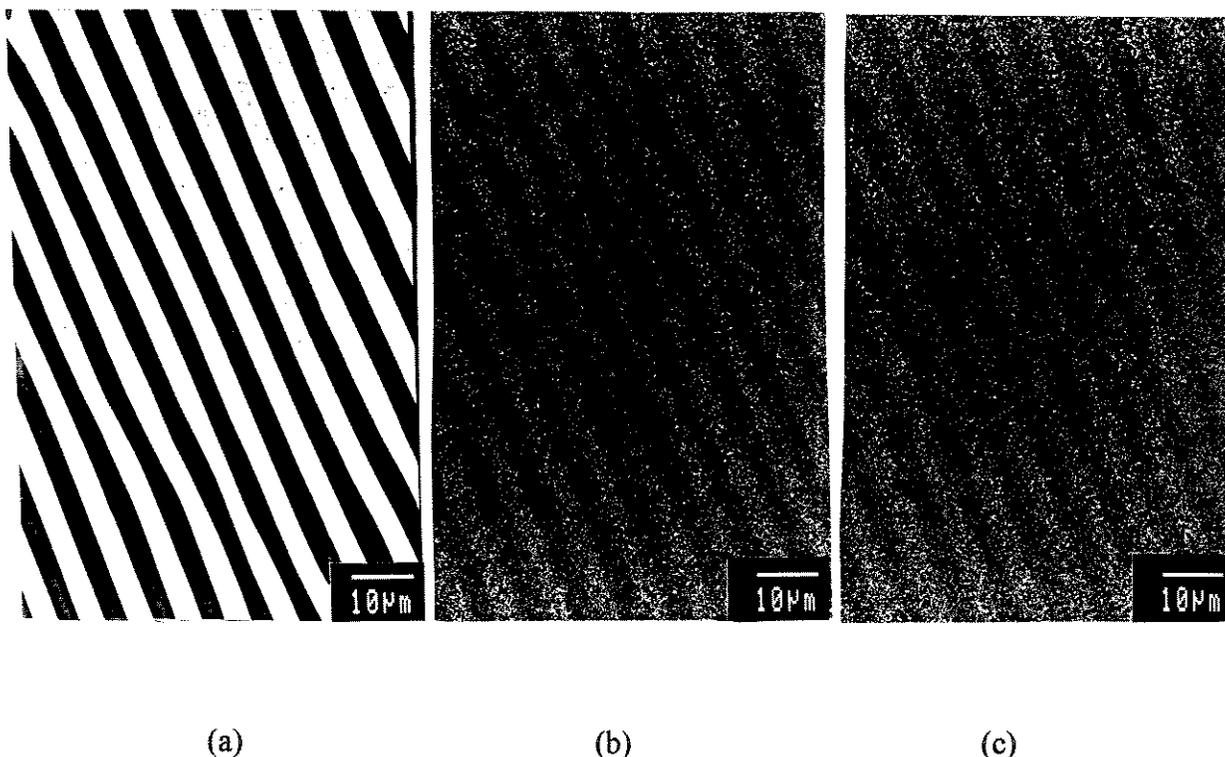


Figura 4.9. Microestruturas eutéticas solidificadas direcionalmente à taxa de 0,5 cm/h, obtida por EDS: (a) microestrutura, (b) distribuição de alumínio e (c) distribuição de Nb.

No presente estudo, as amostras obtidas com a utilização de baixas velocidades de crescimento (0,5 e 2,0cm/h) apresentaram uma microestrutura regular, com as fases dispostas na forma de lamelas. A figura 4.10 apresenta as fotomicrografias obtidas das secções longitudinal e transversal da liga solidificada à velocidade de 2,0 cm/h.

Os espaçamentos lamelares apresentaram um grau de alinhamento e regularidade razoável, mas contudo, com o aumento da taxa de solidificação, esta morfologia foi substituída por outra com certo grau de imperfeições lamelares, como células eutéticas e descontinuidades. Foi constatado que o tipo e intensidade de defeitos está relacionado com as condições de crescimento, como a composição da liga (sua homogeneidade), e principalmente,

a taxa de crescimento, como pode ser constatado através da figura 4.11, onde são mostradas microestruturas longitudinais das amostras processadas sob 0,5, 2,0 e 7,0cm/h.

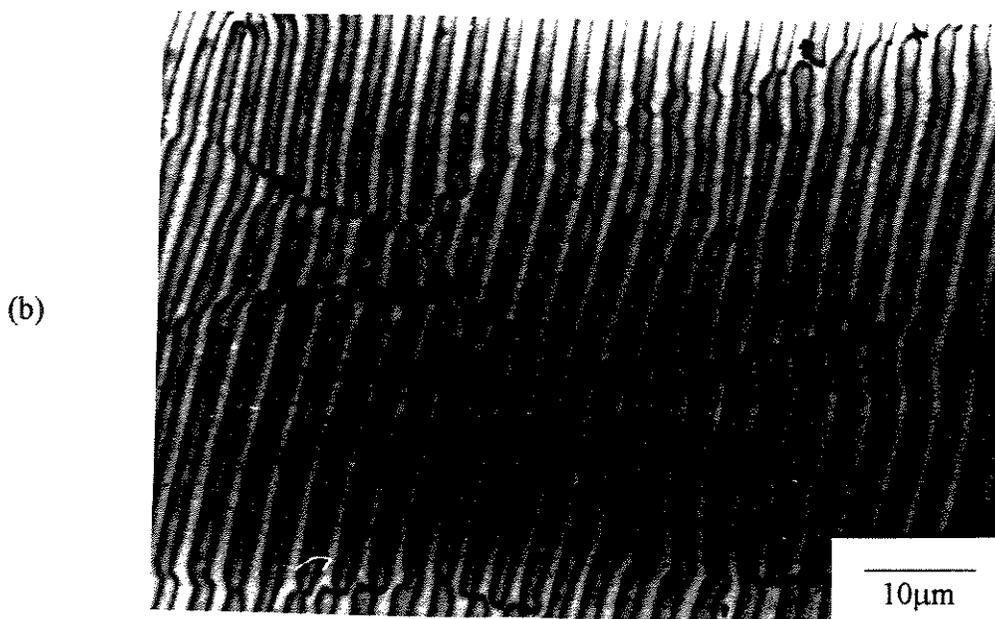
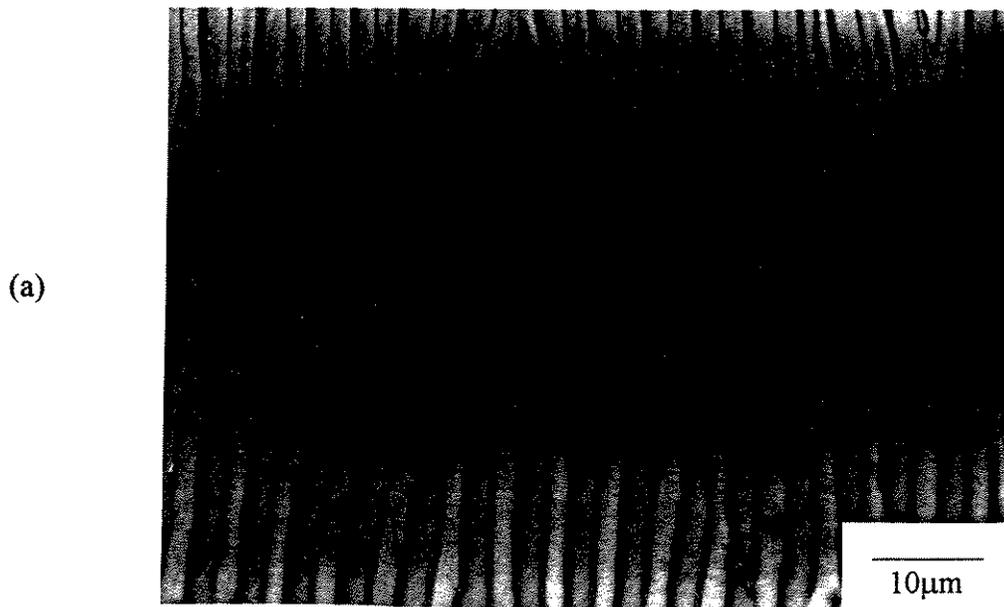
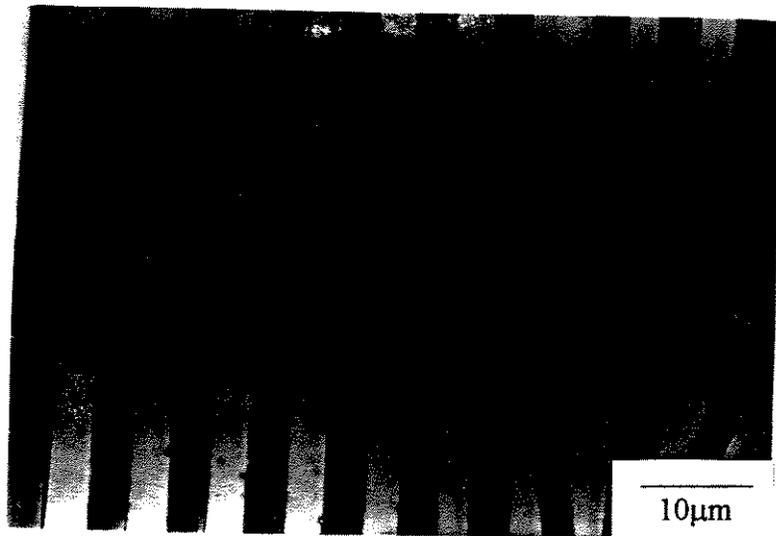
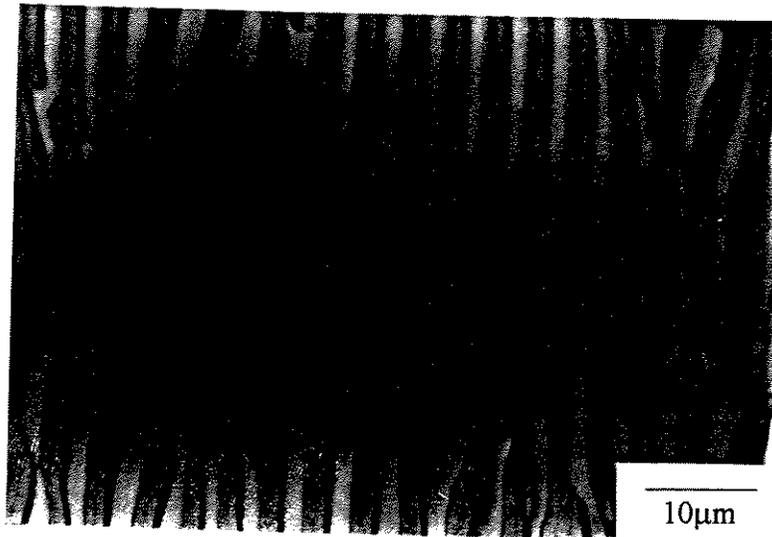


Figura 4.10. Microestruturas eutéticas obtidas por microscopia óptica: (a) secção longitudinal, (b) secção transversal da liga solidificada direcionalmente à velocidade de 2,0 cm/h.

(a)



(b)



(c)

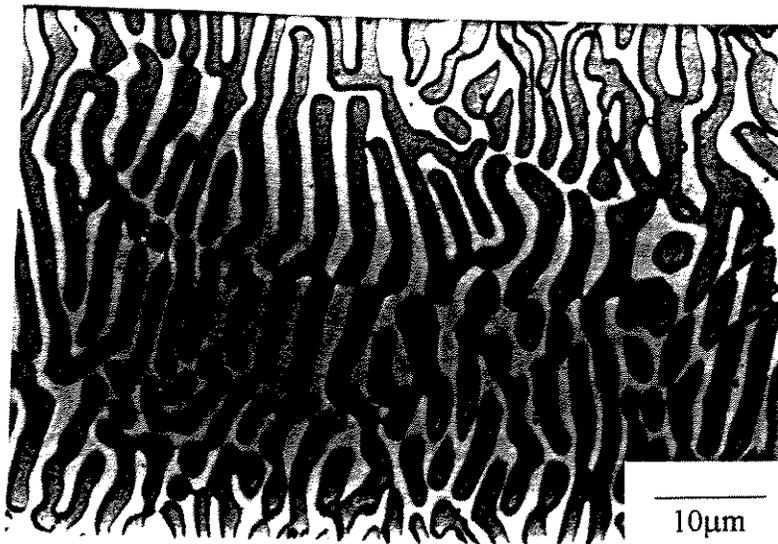


Figura 4.11. Microestruturas eutéicas longitudinais das amostras processadas sob taxas de (a) 0,5, (b) 2,0 e (c) 7,0cm/h.

O crescimento direcional de amostras com composições ligeiramente fora da composição eutética proporcionou o surgimento de estruturas irregulares. Foi observado que uma pequena quantidade de fase primária pode acarretar na degeneração da microestrutura regular eutética, pois a direção de crescimento ao redor desta fase primária é alterada, como mostra a figura 4.12.

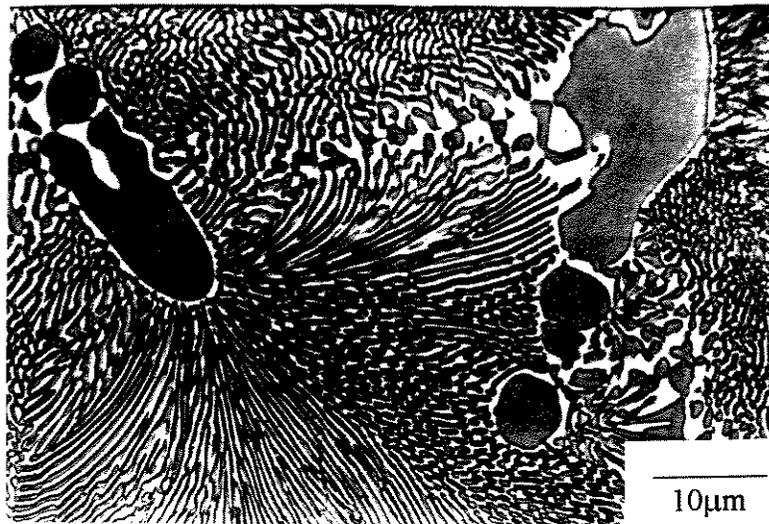


Figura 4.12. Microestrutura eutética obtida por solidificação direcional e degenerada pela presença de fase primária.

Sob baixas taxas de crescimento, o crescimento eutético acontece próximo às condições de equilíbrio, o que produz microestruturas alinhadas e livre de imperfeições. Com o aumento da velocidade de solidificação, ocorre a transição planar-celular. Dependendo das variações de composição da liga, valores da taxa de solidificação e gradiente de temperatura na solidificação, a interface sólido/líquido pode apresentar instabilidades, que conduzem à formação de células eutéticas, que por sua vez estão ligadas à ocorrência de superesfriamento constitucional.

Apesar da estrutura lamelar se apresentar como a morfologia dominante nas microestruturas obtidas, o experimento em que foi empregada a velocidade de 7,0 cm/h produziu uma microestrutura com regiões onde a morfologia fibrosa foi formada. A figura 4.13 apresenta duas regiões onde tal formação ocorreu. Na primeira, observa-se uma área onde a formação fibrosa não é muito acentuada (figura 4.13.a). Na segunda região, a formação fibrosa é bastante intensa e predominante (figura 4.13.b). É necessário salientar que as regiões de morfologia fibrosa foram formadas ao lado da morfologia lamelar. A razão para tal formação não está totalmente compreendida, mas provavelmente, tem relação direta com a taxa de solidificação e a presença de superesfriamento constitucional.

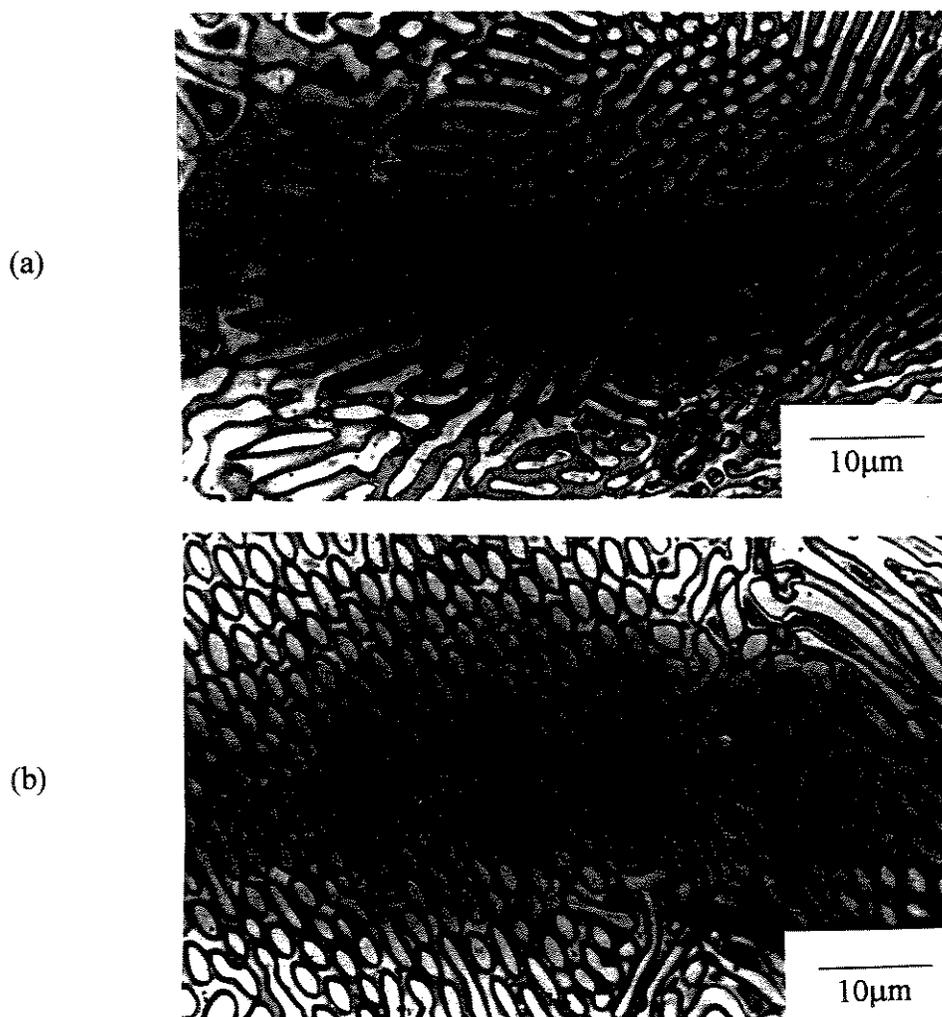


Figura 4.13. Formação da morfologia fibrosa com o aumento da taxa de crescimento: (a) formação pouco acentuada e (b) formação bastante intensa.

Em todos os experimentos, apesar da taxa e da direção de crescimento serem controladas, a microestrutura eutética exibiu um grande número de grãos eutéticos. O aumento

da taxa de solidificação acarretou em um aumento no número de grãos eutéticos. Estes grãos podem ser descritos como pequenas partes da microestrutura eutética onde as lamelas foram solidificadas em uma determinada direção de crescimento.

De acordo com Faivre [FAIVRE-1996], a formação do grão eutético está relacionada com a composição inicial da liga, que por sua vez pode se encontrar ligeiramente fora da composição eutética em estágios iniciais do processo de solidificação e também, em função da existência do fenômeno de ramificações das fases da estrutura eutética.

Para a determinação do espaçamento lamelar, foram empregados valores referentes a amostras seccionadas transversalmente. No crescimento eutético, um grande número de grãos pode ser formado, apresentando direções de crescimento distintas. No corte longitudinal, o espaçamento lamelar se mostra diferente em cada grão, devido à inclinação que existe entre a direção de crescimento das lamelas e a direção do corte, inviabilizando seu emprego para este fim.

Regiões livres de falhas da microestrutura eutética foram selecionadas para a análise do espaçamento lamelar. A figura 4.14 apresenta a evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento para a liga eutética Al-Nb solidificada direcionalmente.

Pode ser observado que o aumento na velocidade de solidificação implica na diminuição do espaçamento lamelar. O efeito da velocidade de crescimento no espaçamento lamelar já foi averiguado para um grande número de sistemas binários [KURZ-1979] e, normalmente, existe uma concordância entre os resultados experimentais e os previstos pela relação proposta por Jackson e Hunt (equação 2.43) [JACKSON-1966]. No sistema eutético Al-Nb, a relação entre a velocidade de crescimento e o espaçamento lamelar está de acordo com a clássica equação de Jackson e Hunt, $V\lambda^2 = \text{constante}$ [JACKSON-1966]. Os valores obtidos nestes experimentos indicam que o valor da constante é $1,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{h}$.

Finalmente, em transformações eutéticas onde compostos intermetálicos são formados, como no caso da formação das fases Al_3Nb e Nb_2Al , o crescimento facetado pode ser

observado, pois compostos intermetálicos apresentam altos valores de entropia de fusão. Neste processo, o crescimento com difusão controlada nem sempre é possível e portanto, microestruturas irregulares podem ser obtidas. Além disso, fases com alta entropia de fusão apresentam dificuldades em relação ao fenômeno de ramificação, que pode acarretar em problemas de seleção no espaçamento lamelar [AGUIAR-1996].

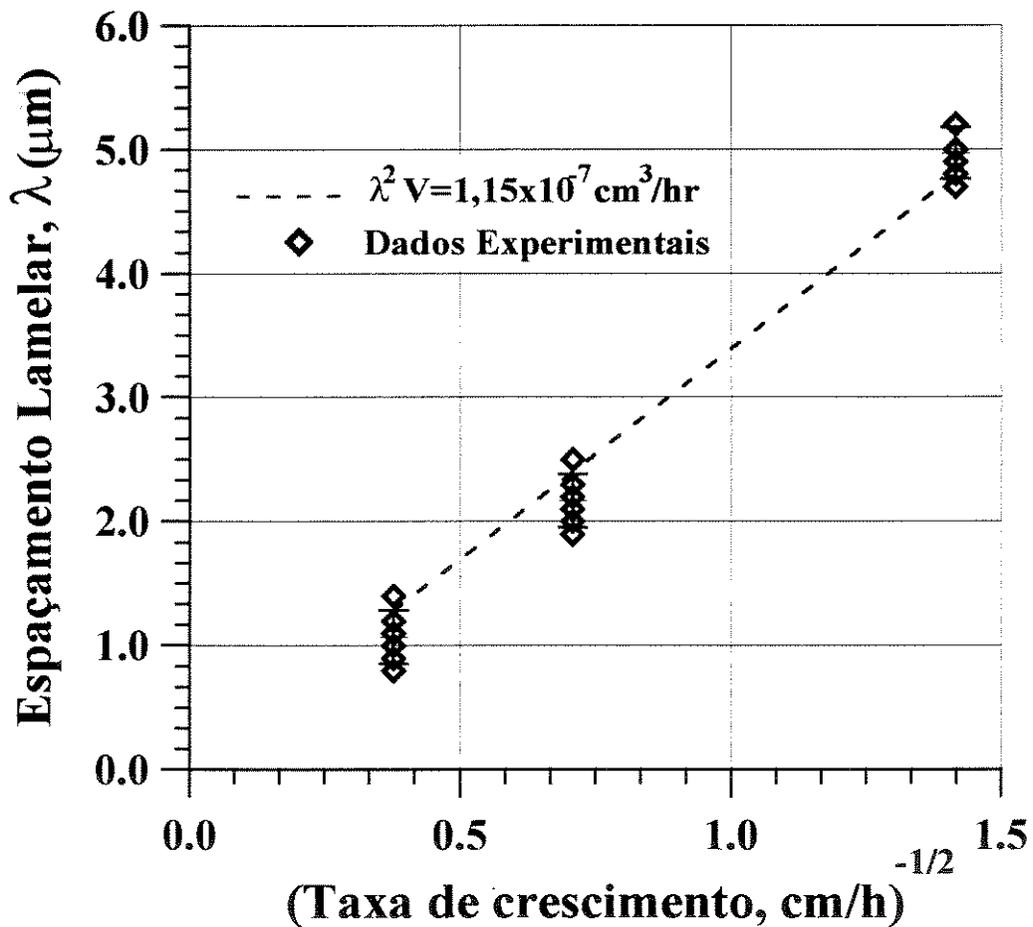


Figura 4.13. Evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

No crescimento eutético das fases Al_3Nb e Nb_2Al empregando-se baixa velocidade de solidificação, uma microestrutura muito regular foi obtida, e não foram observadas dificuldades de seleção de espaçamentos. Para uma determinada condição de crescimento, o espaçamento lamelar ficou restrito a uma estreita faixa de valores.

4.4. MICRODUREZA DAS LIGAS Al-Nb

O presente trabalho envolveu o estudo da microestrutura de solidificação da liga eutética Al-Nb, como etapa intermediária no desenvolvimento de um material estrutural para operação em altas temperaturas. A caracterização desse material, no tocante a propriedades mecânicas, apenas seria completa se o comportamento mecânico do mesmo, no ambiente de trabalho (altas temperaturas) fosse totalmente estudado. Entretanto, em função das complexidades que uma análise dessa natureza abrangeria, a mesma extrapolaria as dimensões da investigação aqui elaborada.

Como forma de subsidiar futuras investigações sobre ligas eutéticas Al-Nb solidificadas direcionalmente, foram determinadas, à temperatura ambiente, as microdurezas das fases Al_3Nb e Nb_2Al e da liga eutética em algumas condições de solidificação. As condições avaliadas são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores de microdureza para ligas Al-Nb solidificadas sob algumas condições.

Amostra	HV (kg/mm ²)
Nb_2Al - 87,32% de Nb em peso - (estado bruto de fusão)	885
Al_3Nb - 53,44% de Nb em peso - (estado bruto de fusão)	704
Al-Nb eutético (estado bruto de fusão)	1126
Al-Nb eutético-corte transversal (solidif. direcional-V=0,5cm/h)	1064
Al-Nb eutético-corte longitudinal (solidif. direcional-V=0,5cm/h)	911

Dos resultados apresentados pode-se perceber que o valor da microdureza do eutético obtido no forno a arco é maior que o da amostra obtida por solidificação direcional, fato esse que pode ser explicado pela diferença nos espaçamentos lamelares nas referidas amostras. A amostra no estado bruto de fusão foi submetida a uma taxa de resfriamento mais elevada que a amostra solidificada direcionalmente, resultando em espaçamentos menores e mais refinados, que apresentam, por sua vez, dureza mais elevada. Para uma melhor análise destes dados, a figura 4.15 exhibe a microdureza em função do conteúdo de nióbio nas amostras.

Pode-se observar que o valor da microdureza do eutético (neste caso foi utilizado o valor médio entre as microdurezas obtidas do corte longitudinal e transversal da amostra solidificada direcionalmente) está próximo dos valores das microdurezas das fases intermetálicas constituintes do eutético. Isto indica que a estrutura eutética pode exibir propriedades mais aprimoradas que seus constituintes.

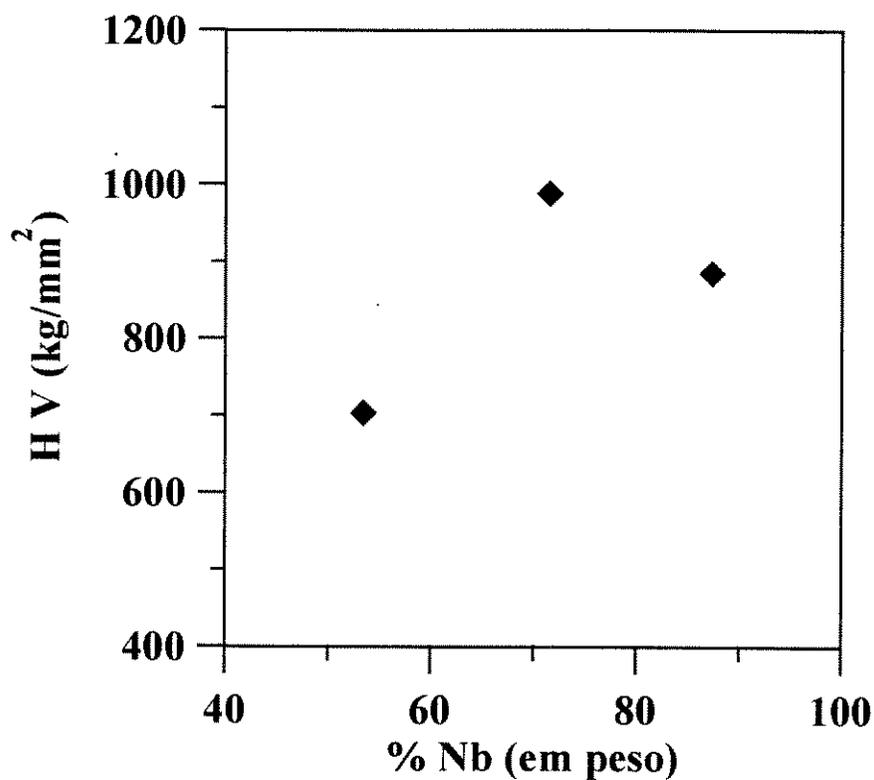


Figura 4.15. Microdureza Vickers em função do teor de nióbio (em peso)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A realização do trabalho aqui tratado teve como objetivos básicos a investigação dos processos de obtenção, de crescimento direcional e de caracterização microestrutural do material compósito “in situ” $\text{Al}_3\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{Al}$. A elaboração do mesmo permitiu extrair as seguintes conclusões:

- a. A preparação de ligas Al-Nb em forno a arco mostrou ser bastante viável, permitindo obter uma mistura bastante homogênea no tocante à composição química;
- b. A análise da estrutura cristalina das ligas Al-Nb, de composição eutética e de composições relacionadas à formação dos compostos intermetálicos constituintes do eutético Al-Nb, serviu para confirmar a estrutura cristalina dos compostos intermetálicos Al_3Nb e Nb_2Al . Além disso, permitiu comprovar a formação desses compostos na estrutura eutética, bem como verificar que houve a total dissolução dos reagentes na formação da liga eutética. Os padrões de difração obtidos na análise da estrutura eutética revelaram ser uma composição dos padrões obtidos com os compostos intermetálicos citados;
- c. A análise da solidificação das ligas Al-Nb hipoeutética e hipereutética mostrou que as fases primárias Al_3Nb e Nb_2Al têm tendência ao crescimento facetado. Entretanto, na transformação eutética, ambas as fases crescem de maneira regular, sugerindo a possibilidade de comportamento difuso nesta condição;
- d. A análise das ligas eutéticas no estado bruto de fusão e crescidas direcionalmente evidenciou a existência de crescimento cooperativo, resultando em uma

microestrutura lamelar regular. Tal microestrutura é dependente da direção e da intensidade da extração de calor;

- e. Sob baixas taxas de crescimento (0,5cm/h), a estrutura lamelar apresentou alto grau de regularidade. À medida que essa taxa foi incrementada, a presença de defeitos tornou-se acentuada, exibindo, em alguns casos, transição microestrutural do tipo lamelar-fibrosa (7,0cm/h);
- f. A avaliação da influência da taxa de crescimento nas dimensões da microestrutura mostrou que o aumento dessa taxa causa o decréscimo dos espaçamentos lamelares, indicando concordância com a clássica equação de Jackson e Hunt: $V \lambda^2 = \text{constante}$. Dos resultados obtidos, obteve-se o valor de tal constante como sendo igual a $1,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{h}$;
- g. A análise da dureza da liga eutética, no estado bruto de fusão e crescida direcionalmente, mostrou que os valores obtidos resultam da composição da dureza das fases constituintes do eutético. Entretanto, qualquer afirmação sobre o comportamento mecânico dessas ligas requer estudos mais aprofundados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho aqui desenvolvido consistiu de uma investigação preliminar sobre a microestrutura de solidificação da liga eutética Al-Nb. O aprofundamento do conhecimento sobre tal liga poderia ser efetivado através do desenvolvimento de pesquisas associadas a:

- a. Solidificação direcional da liga eutética Al-Nb com taxas de crescimento variando dentro de uma faixa mais ampla que a utilizada no presente trabalho;
- b. Estudo das direções de crescimento das fases constituintes do eutético e a relação das mesmas com a direção de resfriamento;
- c. Determinação do comportamento mecânico em altas temperaturas da liga eutética Al-Nb solidificada direcionalmente;
- d. Estabelecimento da resistência à corrosão e à oxidação em altas temperaturas da liga eutética Al-Nb solidificada direcionalmente;
- e. Determinação da estabilidade das fases constituintes do eutético Al-Nb em altas temperaturas;
- f. Avaliação da influência dos defeitos da microestrutura eutética no comportamento mecânico da liga Al-Nb solidificada direcionalmente;
- g. Estudo de microadições de outros elementos à liga eutética Al-Nb objetivando otimizar seu comportamento mecânico em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [AGUIAR-1996] AGUIAR, M.R. CARAM, R. Directional Solidification of a Sn-Se eutectic alloy using the Bridgman-Stockbarger method. *J. Crystal Growth*, v.166, p.398-401, 1996.
- [BRADY-1922] BRADY, F.L. The Structure of Eutectics. *J. of Institute of Metals*, v.28, p.369, 1922.
- [CHANG-1992] CHANG, K., BEWLAY, B.P., SUTLIFF, J.A., JACKSON, M.R. Cold-crucible directionally solidification of refractory metal-silicide eutectics. *J. of Metals*, v.44, n.6, p.59, june 1992.
- [CHEN-1993] CHEN, X.F., JOSLIN, S.M., OLIVER, B.F., BROOKS, C.R. The slip vectors in an NiAl-Mo directionally solidified eutectic alloy. *Scripta METALLURGICA et MATERIALIA*. v.29, n.11, p.1439-1444, 1993
- [ELLIOTT-1977] ELLIOTT, R. Eutectic solidification. *Int. Met. Reviews*, v.24, p.161-186, september 1977.
- [FAIVRE-1996] FAIVRE, G. Morphological instabilities of lamellar eutectic growth front: a survey of recent experimental and numeral results. *J. Crystal Growth*, v.166, p.29-39, 1996
- [FISHER-1978] FISHER, David John. *Aspects of faceted/non-faceted eutectic growth, studied by means of organic analogues*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1978. 179p. tese (Doutorado)
- [GALASSO-1967] GALASSO, F.S. Unidirectional solidified eutectics for optical, electronic, and magnetic applications, *J. of Metals*, v.19, p.17, 1967.
- [HOGAN-1968] HOGAN, M., KRAFT, R.W., LEMKEY, F.D. Eutectic grains. In: *ADVANCES IN MATERIALS RESEARCH*. Wiley-Intercience, 1971, v.5, p.91.

[HUNT-1966] HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. Binary eutectic solidification, *Trans. AIME*, v.96, p.843-852, 1966.

[JACKSON-1958] JACKSON, K.A. Mechanism of growth liquid metals and solidification. Cleveland, Ohio, *American Society for Metals*, p.174-185, 1958

[JACKSON-1966] JACKSON, K.A., HUNT, J.D. Lamellar and rod eutectic growth, *Trans. AIME*, v.236, p.1129, 1966.

[KLÖWER-1991] KLÖWER, J, SAUTHOFF, G. Creep behaviour of directionally solidified lamellar nickel-iron-aluminum alloys part I: Effect of lamellae spacing and orientation, *Z. Metallkde.*, v.82, p.510-518, 1991.

[KLÖWER-1992] KLÖWER, J, SAUTHOFF, G. Creep behaviour of directionally solidified lamellar nickel-iron-aluminum alloys part II: Primary creep and flow stress behaviour, *Z. Metallkde*, v.83, n.9, p.699-704, 1992.

[KURZ-1979] KURZ, W., FISHER, D. J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. *Int. Met. Reviews*, v.24, p.177-204, 1979.

[KURZ-1992] KURZ, W., FISHER, D. J. *Fundamentals of Solidification*. 3.ed. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1989, 305p.

[KUMAGAI-1992] KUMAGAI, T., HANADA, S. Microstructure of Nb₂Al-NbAl₃ eutectic alloys produced by unidirectional solidification, v.152, p.349-355, 1992.

[LAMPLOUGH-1914] LAMPLOUGH, F.E.E., SCOTT, J.T. The growth of Metallic Eutectics. *Proc. Royal Society*, 90A (1914), 600.

[MASSALSKI-1987] MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 2.ed, v.1, p.139, 1987.

[OHNO-1988] OHNO, A. *Solidificação dos metais*. São Paulo: LTC Editora Ltda, 1988, p.185.

[PODOLINSKY et al.-1989]. PODOLINSKY, V.V., TARAN, Y.N. , DRYKIN, V.G. Classification of Binary Eutectics. *J. Crystal Growth*, v.96, p.445-449, 1989.

[PORTEVIR-1923] PORTEVIR, A.M. The Structure of Eutectics. *J. of Institute of Metals*, 29 (1923), 239.

[SHAH-1993]. SHAH, A.V., PREDEBON, W.W., PLETKA, B.J. Deformation and fracture in directionally solidified Co-CoAl eutectic. *J. Mat. Sci.*, v.28, n.11, p.5843-5851, 1993.

[SCHEIL-1954] SCHEIL,E. Uber die eutektische Kristallisation. , *Z. Metallkde*, 45 (5) (1954), 298.

[SMITH-1990] SMITH, W.F. *Principles of Materials Science and Engineering*. New York: Mc Graw-Hill, 1990, 864p.

[TARAN-1992] TARAN, J.N. Eutectic solidification as coupled cooperative growth of dendrites. In: MICROSTRUCTURAL DESIGN BY SOLIDIFICATION PROCESSING. The minerals, Metals and Materials Society, p.193-206,1992.

[TITRAN-1990] TITRAN, R.H. GROBSTEIN, T.L. Advanced refractory metals and composites for extretterrestrial power systems. *J. of Metals*, v.42, n.8, p.8-10, 1990.