

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Antonio Teodoro
Dutra Júnior E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 19.03.2002
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Efeito da Adição de Elementos Ternários na
Microestrutura e Propriedades do Compósito In
Situ Ni-Ni₃Si**

Autor : Antonio Teodoro Dutra Júnior
Orientador: Rubens Caram Junior

23/02

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

**Efeito da Adição de Elementos Ternários na
Microestrutura e Propriedades do Compósito In
Situ Ni-Ni₃Si**

Autor : Antonio Teodoro Dutra Júnior

Orientador: Rubens Caram Junior

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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

Campinas, 2002

S.P. - Brasil

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

D953e

Dutra Júnior, Antonio Teodoro

Efeito da adição de elementos ternários na microestrutura e propriedades do composto In Situ Ni – Ni₃Si / Antonio Teodoro Dutra Júnior.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Rubens Caram Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Compostos intermetálicos. 2. Materiais compostos. 3. Solidificação. 4. Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

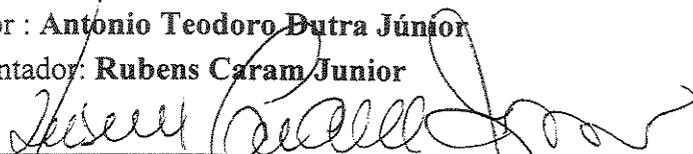
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

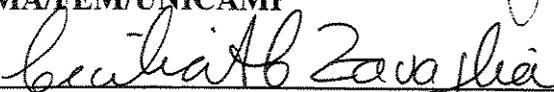
**Influência da Adição de Elementos Ternários na
Microestrutura e Propriedades da Liga Eutética
Ni-Ni₃Si**

Autor : ~~Antônio Teodoro Dutra Júnior~~

Orientador: Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dra. Sônia Lícia Baldochi
IPEN

Campinas, 14 de março de 2002

2002 39258

Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos que as proezas da história foram conquistas do que parecia impossível - Carlitos

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Antonio e Nilda, aos meus irmãos, Aldrin e Allisson e à Érika, pelo incentivo e amor de todos os dias.

Agradecimentos

Este trabalho não terminaria sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto o meu agradecimento:

Ao meu orientador Prof. Rubens Caram Junior, pela orientação, apoio, incentivo e amizade durante o decorrer do presente trabalho;

A Gisela M. R. Mello, Marilsa Mota, Srdjan Milenkovic, Wilton Batista, Peterson Ferrandini, Marcelo Zanotello, Ricardo Risso, Fernando Garcia, Carlos Triveno, Carmo Pelliciarri e Maurício Jaime, Alícia Ares, pela amizade e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

A Rita Jacon, Claudinete Leal, Sérgio Gomes e Jiomar G. Pereira, pela colaboração na caracterização das amostras;

A José Luiz, Fábio Gatamorta e Geraldo Salustiano, pela construção dos dispositivos utilizados nos experimentos;

A José Daniel e Maria do Carmo Ferreira, da secretaria do DEMA;

A todos os professores, colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização do presente trabalho;

A meus avós, tios e tias, primos e primas, pelo incentivo e apoio;

Ao CNPq e à FAPESP, pelo suporte financeiro.

Resumo:

Teodoro Dutra, Antonio, Efeito da Adição de Elementos Ternários na Microestrutura e Propriedades do Compósito In Situ Ni-Ni₃Si, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, (Tese de Mestrado).

A fabricação de componentes estruturais para aplicações em altas temperaturas e em meios agressivos envolve o emprego de materiais que mantenham suas características químicas, mecânicas e físicas em níveis aceitáveis, mesmo em temperaturas acima de 1000^o C. Em diversos sistemas, a estrutura eutética exhibe estabilidade térmica inerente e permite obter um material compósito in situ, com microestrutura alinhada e finamente dispersa, diretamente do material fundido através da técnica de solidificação direcional. No presente trabalho, ligas dos sistemas Ni-Si e Ni-Si-X (Nb, Al, Cu) foram obtidas e processadas. Inicialmente, amostras desses sistemas foram analisadas em relação à microestrutura de solidificação no estado bruto de fusão através de técnicas metalográficas convencionais com o objetivo de identificar composições associadas a estruturas eutéticas. Em seguida, tais ligas foram solidificadas direcionalmente através da técnica Bridgman em forno com aquecimento indutivo. A caracterização das ligas, além de microscopia óptica e eletrônica de varredura, incluiu o emprego de técnicas de análise térmica, difração de raios-X, ensaios mecânicos: ensaios de dureza, compressão e tração, e análise das superfícies de fratura. Os resultados obtidos indicam que a solidificação direcional do eutético Ni-Ni₃Si resulta em uma microestrutura regular, lamelar, alinhada com a direção de extração de calor. Os ensaios mecânicos mostraram que um material compósito de alta resistência mecânica e razoável ductilidade foi obtido. As análises das superfícies de fratura revelaram que estas ligas apresentam fratura transgranular do tipo frágil.

Palavras-Chave: Ligas eutéticas, Intermetálico, Solidificação direcional, Materiais compósitos.

Abstract:

Teodoro Dutra, Antonio, Effect of the Ternary Element Addition on the Microstructure and Properties of the Ni-Ni₃Si In Situ Composite, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, (Tese de Mestrado).

The fabrication of the structural components for the application in high temperatures and aggressive environments requires the use of materials that retain their chemical, mechanical and physical properties within the proper limits, even above 1000°C. In diverse systems, eutectic structure exhibits inherent thermal stability and permits obtaining an in situ composite, with the aligned and finely dispersed structure, directly from the melt through the directional solidification technique. In the present work, alloys from the Ni-Si and Ni-Si- X (Nb, Al, Cu) were obtained and processed. Initially, samples from these systems were analyzed with regards to solidification microstructure in as-cast condition by using conventional metallographic techniques, with the objective to identify compositions related to eutectic structures. Subsequently, such alloys were directionally solidified using Bridgman technique in an inductive heating furnace. Alloy characterization included, besides the optical and scanning electron microscopy, the use of thermal analysis techniques, X-ray diffraction, mechanical tests like microhardness, compression and tension, as well as fractography. The obtained results indicated that the directional solidification of the Ni-Ni₃Si eutectic results in a regular microstructure with lamellar morphology, aligned with the direction of heat extraction. Mechanical testing showed that a high strength composite material with a satisfactory ductility was obtained. The fracture surface analysis revealed that these alloys fracture transgranularly in a fragile mode.

Key words: Eutectic alloys, Intermetallic, Directional solidification, Composite materials

Índice	Página
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
 Introdução	
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos do Trabalho	2
 Revisão Bibliográfica: Solidificação de Ligas Eutéicas	
2.1 Considerações Iniciais	4
2.2 Reação Eutéica	4
2.3 Classificação das Ligas Eutéicas	6
2.4 Solidificação e Crescimento de Ligas Eutéicas Regulares	13
2.5 Superesfriamento Interfacial	15
2.6 Zona de Crescimento Cooperativo	20
2.7 Presença de Outros Elementos em Ligas Eutéicas Binárias	22
 Compostos Intermetálicos e o Sistema Ni-Si	
3.1 Considerações iniciais	25
3.2 Compostos Intermetálicos	25
3.3 Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Si	29
3.4 Avaliação das Estruturas Cristalinas das Fases Constituintes e do Modo de Crescimento do Eutéico Ni-Ni ₃ Si	33
 Materiais e Procedimento Experimental	
4.1 Considerações Iniciais	37
4.2 Procedimentos Preliminares	37
4.3 Fusão das Amostras	39
4.4 Solidificação Direcional	40

4.5	Caracterização Microestrutural	43
4.6	Microscopia Óptica (MO)	43
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.8	Difração de Raios-X	45
4.9	Caracterização Mecânica	46
4.10	Análise Térmica Diferencial (DTA)	47

Resultados e Discussões

5.1	Considerações Iniciais	50
5.2	Sistema Ni-Si	51
5.1.1	Análise Microestrutural	51
5.2.2	Estrutura Cristalina da Liga Eutética Ni-Ni ₃ Si	56
5.3	Sistema Ni-Si-X (Nb, Al, Cu)	59
5.3.1	Análise Microestrutural	60
5.3.2	Ni-Si-Nb	60
5.3.3	Ni-Si-Al	64
5.3.4	Ni-Si-Cu	66
5.4	Difração de raios-X	69
5.5	Análise Térmica Diferencial (DTA)	75
5.6	Avaliação das Propriedades Mecânicas	76
5.7	Análise das Superfícies de Fratura	85

Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

6.1	Conclusões	89
6.2	Sugestões para Futuros Trabalhos	91

Referências Bibliográficas	92
-----------------------------------	-----------

Lista de Figuras

Página

Figura 2.1	Diagrama de fases binário eutética	5
Figura 2.2	Energia livre em função de “x” e “ α ”	8
Figura 2.3	Formas da interface eutética	9
Figura 2.4	Esquema das morfologias eutéticas regulares	11
Figura 2.5	Classificação de microestruturas eutéticas	14
Figura 2.6	Esquema de fluxo atômico no crescimento eutético	16
Figura 2.7	Representação da interface lamelar sólido/líquido	17
Figura 2.8	Superesfriamento em função do espaçamento lamelar	18
Figura 2.9	Evolução da velocidade e do superesfriamento	21
Figura 2.10	Espaçamento lamelar	21
Figura 2.11	Diagrama esquemático de um defeito lamelar	22
Figura 2.12	Diagrama zona de crescimento cooperativa	23
Figura 2.13	Tipos de quebra da estabilidade interfacial	24
Figura 3.1	Diagrama de fase Ni-Si	31
Figura 3.2	O arranjo cúbico compacto	34
Figura 3.3	Esquema da estrutura A1 do α (Ni) e $L1_2$ de Ni_3Si	36
Figura 4.1	Amostras utilizadas no trabalho	38
Figura 4.2	Forno de fusão a arco	41
Figura 4.3	Forno de solidificação direcional	42
Figura 4.4	Obtenção dos corpos-de-prova	48
Figura 5.1	Microestrutura do eutético no estado bruto de fusão	51
Figura 5.2	Evolução da microestrutura com o aumento da taxa de solidificação	53
Figura 5.3	Alteração microestrutural	54

Figura 5.4	Distribuição dos elementos Ni e Si	55
Figura 5.5	Difratograma da liga eutética no estado bruto de fusão	57
Figura 5.6	Difratograma da liga eutética v=10mm/h	57
Figura 5.7	Difratograma da liga eutética v=30mm/h	58
Figura 5.8	Difratograma da liga eutética v=100mm/h	58
Figura 5.9	Microestruturas das ligas NiSiNb no estado bruto de fusão	61
Figura 5.10	Microestruturas das ligas NiSiNb solidificadas direcionalmente	63
Figura 5.11	Micrografias das Ni-Si-Al no estado bruto de fusão	65
Figura 5.12	Cortes longitudinal e transversal das liga 1,5% Al, 1%Al	67
Figura 5.13	Micrografias das ligas Ni-Si-Cu no estado bruto de fusão	69
Figura 5.14	Micrografias das ligas Ni-Si-Cu após solidificação direcional	70
Figura 5.15	Difratogramas da liga NiSi _{11,45} Nb _{0,5}	71
Figura 5.16	Difratogramas da liga NiSi _{11,27} Al ₂	72
Figura 5.17	Difratogramas da liga NiSi _{11,27} Cu ₂	74
Figura 5.18	Termograma de DTA da liga eutética Ni-Ni ₃ Si	75
Figura 5.19	Termograma de DTA da liga NiSi _{11,45} Nb _{0,5}	76
Figura 5.20	Variação da microdureza com a taxa de solidificação	77
Figura 5.21	Variação da microdureza Vickers com o teor de Nb	78
Figura 5.22	Variação da microdureza Vickers com o teor de Al	79
Figura 5.23	Variação da microdureza Vickers com o teor de Cu	79
Figura 5.24	Variação do limite de resistência com temperatura	81
Figura 5.25	Variação do limite de resistência com a temperatura	81
Figura 5.26	Curva tensão X deformação, eutético Ni-Ni ₃ Si	82
Figura 5.27	Curva tensão X deformação, Ni-Ni ₃ Si com adições de elementos	83
Figura 5.28	Curva tensão X deformação da liga eutética Ni-Ni ₃ Si	84
Figura 5.29	Corpos-de-prova após ensaio de tração	85
Figura 5.30	Superfícies de fratura obtidas nos ensaios de compressão	86
Figura 5.31	Superfícies de fratura obtidas nos ensaios de tração	87
Figura 5.32	Superfície de fratura da liga eutética, ensaio de compressão a 450 ^o C	88

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1	Entropia de solução alguns sistemas eutéticos	13
Tabela 3.1	Classificação de compostos intermetálicos	28
Tabela 4.1	Dados sobre os elementos utilizados na preparação das amostras	38
Tabela 4.2	Composição nominal das ligas estudadas	39
Tabela 5.1	Análise da composição por EDS da liga eutética Ni-Si	56
Tabela 5.2	Análise de composição por EDS da distribuição de Ni e Si	56
Tabela 5.3	Análise da composição por EDS da $\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$	62
Tabela 5.4	Análise de composição da liga $\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$	64
Tabela 5.5	Análise da composição por EDS da liga $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$	67
Tabela 5.6	Análise de composição da liga $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$ por EDS	68
Tabela 5.7	Temperaturas de transformação de fases	77

Nomenclatura

Letras Latinas

A,B	Átomos dos elementos A e B
a	Coefficiente dada pela relação de Gibbs-Thomson (K.m)
a	Parâmetro de rede (m)
$C_{(x,0)}$	Composição na interface (% at. ou %peso)
C_0	Composição inicial (% at. ou %peso)
C_E	Composição eutética (% at. ou %peso)
C_∞	Composição do líquido longe da interface (% at. ou %peso)
$C_{\alpha,\beta}$	Composições médias do líquido à frente das fases α e β (% at. ou %peso)
D	Coefficiente de difusão de soluto no líquido (% at. ou %peso)
d_{hkl}	Distância interplanar (m)
E	Módulo de elasticidade (GPa)
G	Gradiente térmico ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ou K/cm)
H_V ou HV	Dureza ou microdureza Vickers (Kg/mm^2)
K_1, K_2	Constantes termofísicas do material
K	Coefficiente de partição ou distribuição de soluto no equilíbrio
L	Líquido
$L1_2$	Tipo de estrutura
L_f	Calor latente de fusão (J/m^3)
$m_{\alpha,\beta}$	inclinação da linha liquidus – (fase α e β) (K/peso ou $\text{K}/\text{at.}$)
mC16	Símbolo de Pearson
M, P	Funções definidas por Jackson e Hunt

Q, P	Carga de impressão em gf (Q) e Kgf (P)
Q	Constante definida por Jackson e Hunt
R	Raio de curvatura interfacial (m) ou constante de Boltzman
S	Sólido
S_f	Entropia de fusão (J/mol.K)
$S_{\alpha,\beta}$	Meia espessura das fases α e β (m)
T	Tempo (s ou h)
T_I	Temperatura da interface ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_f	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
V	Taxa ou velocidade de crescimento (mm/h ou cm/h)
x	Distância no eixo horizontal (m)
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)

Letras Gregas

$T, T_{\alpha,\beta}$	Superesfriamento interfacial total (K)
T_I	Superesfriamento interfacial (K)
T_K	Superesfriamento cinético (K)
T_{σ}	Superesfriamento Constitucional (K)
T_c	Superesfriamento devido a curvatura da interface (K)
α, β	Fases alfa e beta
α	Fator ou parâmetro de Jackson sobre o crescimento
θ	Ângulo da tangente à curvatura da interface
θ	Ângulo de incidência do raios-X ($^{\circ}$)
λ	Espaçamento lamelar e fibroso (m)
λ	Comprimento de onda de difração do raios-X (m)
ξ	Fator cristalográfico de Jackson

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Propriedades novas ou melhora significativa no desempenho de um material são freqüentemente obtidas através do controle de sua microestrutura. [Hunt, 1994]. Tal fato também é verdade no desenvolvimento e aplicação de materiais compósitos. Na indústria moderna, existem diversos setores, tais como o de transporte e de produção de energia [Bewlay, 1994], que requerem materiais com características estruturais e que em alguns casos devem ter comportamento mecânico e químico satisfatório em altas temperaturas.

Uma avaliação dos materiais estruturais para uso em altas temperaturas desenvolvidos nas últimas décadas indica que parcela substancial é associada a aços de alta resistência mecânica, ligas de titânio e superligas à base de níquel. Em adição, um grupo de materiais muito estudado recentemente são os compostos intermetálicos. Porém, um fator que restringe sua utilização concentra-se na baixa tenacidade à fratura em baixas temperaturas que esses compostos exibem [Dimiduk, 1993]. Tal fator limitante pode ser eliminado com a combinação destes compostos, com fases mais dúcteis [Yang, 1997]. Esta solução é ainda mais interessante se tais fases são

combinadas dentro de um equilíbrio termodinâmico, como por meio da transformação eutética, constituindo um material compósito do tipo *in situ*.

Uma das técnicas mais interessantes na preparação de materiais compósitos *in situ* consiste na aplicação da técnica de solidificação direcional de ligas de composição eutética. Em 1960, Kraft [Kraft, 1960] propôs que esta técnica de processamento poderia ser utilizada em ligas eutéticas. A proposta de Kraft despertou grande interesse, tanto na compreensão dos fenômenos presentes no processo de solidificação de eutéticos, como também, no desenvolvimento tecnológico dos compósitos *in situ* para aplicações industriais.

Através da transformação eutética é possível obter duas ou mais fases sólidas, crescendo de forma mútua e em alguns casos de forma cooperativa. Como as fases formadas durante a reação eutética exibem equilíbrio próximo ao termodinâmico, a estrutura eutética, teoricamente, não apresenta reações interfaciais entre suas fases. Tal situação mostra-se perfeita na preparação de materiais compósitos para uso em altas temperaturas. A solidificação direcional de ligas de composição eutética permite obter microestruturas altamente anisotrópicas, formadas por mais de uma fase. A morfologia de tais microestruturas é bastante diversa e depende das condições de solidificação, a saber: direção e taxa de solidificação, constituição da liga, gradiente térmico na interface sólido/líquido e propriedades termofísicas dos constituintes [Zanotello, 1998].

Existem inúmeros sistemas metálicos que apresentam reações eutéticas que já são ou podem ser empregados na preparação de materiais compósitos *in situ*. Por exemplo, o sistema Ni-Si exibe transformação eutética junto à composição Ni-11,5%Si (em peso), que resulta em duas fases: a solução sólida de silício em Ni e o composto intermetálico Ni₃Si. Considerando que na literatura existem informações limitadas sobre esse eutético, é extremamente interessante avaliar a microestrutura de solidificação e as características mecânicas dessa liga.

1.2 Objetivos do Trabalho

Considerando que um caminho alternativo para obter materiais estruturais para uso em alta temperatura seria a utilização de ligas eutéticas com microestruturas controladas, o

objetivo principal deste trabalho é estudar os aspectos relacionados com a obtenção, processamento e caracterização da estrutura eutética Ni-Ni₃Si. Como objetivos específicos foram dimensionados os seguintes itens:

- a. Preparação de amostras e estudo das mesmas no estado bruto de fusão, objetivando conhecer os mecanismos de nucleação das suas fases constituintes;
- b. Obtenção de estruturas eutéticas com microestruturas controladas no tocante à direção e taxa de crescimento (solidificação direcional);
- c. Avaliação do efeito de adições de outros elementos (Nb, Al e Cu), objetivando a transformação da morfologia lamelar em fibrosa no estado bruto de fusão (em condições distantes do equilíbrio termodinâmico);
- d. Avaliação do efeito de adições de outros elementos (Nb, Al e Cu), objetivando a transformação da morfologia lamelar em fibrosa durante a solidificação direcional (em condições próximas ao equilíbrio);
- e. Caracterização das amostras solidificadas direcionalmente no tocante a propriedades mecânicas básicas, do eutético Ni-Ni₃Si e do eutético com adições de elementos citados no item d.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica: Solidificação de Ligas Eutéicas

2.1 Considerações Iniciais

A obtenção e solidificação direcional de ligas eutéicas, bem como a interpretação dos resultados obtidos, torna necessária a revisão dos princípios básicos de classificação e crescimento deste tipo de liga. Os primeiros estudos relacionados à solidificação de ligas eutéicas remontam ao início do século XX, e apesar de haver um volume significativo de conhecimento sobre este tema, o conhecimento sobre este tema ainda não é totalmente entendido [Triveño, 2000]. Uma revisão completa sobre o modo de solidificação de ligas eutéicas pode ser encontrado em trabalhos desenvolvidos por Hogan et al [Hogan, 1971] e Taran [Taran, 1992].

2.2 Reação Eutéica

Ligas eutéicas ou próximas da composição eutéica são de grande importância nas indústrias de fundição e soldagem. A solidificação direcional de ligas eutéicas pode levar ao crescimento cooperativo de suas fases constituintes, permitindo a obtenção de materiais compósitos, com propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas anisotrópicas interessantes [Galasso, 1967], [Parsons, 1981]. Um diagrama de fases típico de um sistema

binário que conduz a uma única composição eutética é mostrado na figura 2.1. A propriedade de apresentar um ponto de fusão menor do que o apresentado pelos os seus dois constituintes que a compõem é a característica marcante da reação eutética, que recebeu este nome em função de uma palavra grega que significa "fusão mais fácil".

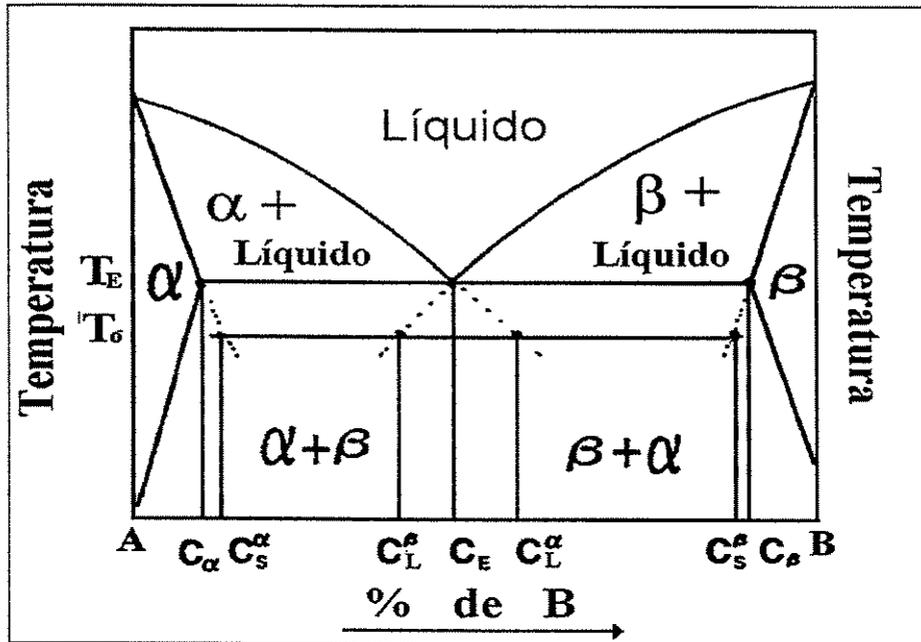
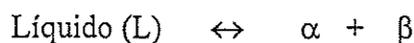


Figura 2.1 Diagrama de fases binário com transformação eutética.

A reação eutética ocorre em sistemas chamados anisomorfos, ou seja, em sistemas onde seus componentes levam à formação de mais de uma fase sólida. Nestes sistemas, a solubilidade total na fase sólida não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pela formação de fases intermediárias estáveis. Tais fases podem ser constituídas por metais puros, compostos ou soluções sólidas. A reação eutética não é exclusiva de sistemas binários, ocorrendo em sistemas ternários ou até mesmo quaternários, onde o líquido se encontra em equilíbrio com duas, três ou mais fases sólidas distintas e que cristalizam-se de forma conjunta e cooperativa [Kurz, 1992]. A transformação eutética pode ser representada pela seguinte reação:



É interessante saber que a grande maioria das ligas eutéticas de interesse tecnológico são compostas por duas fases sólidas, e desta forma um especial interesse é dada a este tipo de eutético. As microestruturas das ligas eutéticas estão relacionadas com a natureza do crescimento que as fases apresentam durante a solidificação e à distribuição dos constituintes junto ao líquido interfacial, que por sua vez afeta o superesfriamento da interface sólido/líquido.

2.3 Classificação das Ligas Eutéticas

A reação eutética nos permite obter microestruturas de solidificação bastante diversas, que resultam, principalmente, da composição do líquido e das condições de crescimento do sólido. Como resultado, as morfologias observadas em um sólido eutético são bastante diversificadas, o que restringe tentativas de classificar estas ligas de uma maneira eficiente e completa. Lamplough e Scott [Lamplough, 1914] estudaram um grande número de sistemas eutéticos e acabaram por resumir suas observações na separação de microestruturas eutéticas em duas classes principais: sistemas normais e anormais.

Brady [Brady, 1922] e Portevin [Portevin, 1923], trabalhando independentemente, classificaram as estruturas eutéticas como lamelar, fibrosa e irregular. Brady se baseou em efeitos de tensões superficiais, enquanto Portevin observou que a energia superficial é apenas um dentre diversos parâmetros que determinam o mecanismo de crescimento. Um dos primeiros trabalhos a introduzir o modo de crescimento como critério principal na classificação de microestruturas eutéticas foi elaborado por Scheil [Scheil, 1954].

De acordo com Scheil, microestruturas normais são aquelas que exibem um arranjo ordenado das fases e crescem de maneira simultânea. Estas microestruturas, geralmente são divididas em estruturas lamelares e estruturas fibrosas. As fases crescem de forma paralela, umas em relação às outras, apresentando a mesma velocidade de crescimento. As microestruturas anômalas não apresentam arranjo ordenado das fases e as mesmas, em geral, exibem diferentes taxas de crescimento. As estruturas globulares não constituem uma variedade microestrutural, apenas podem ser observadas em alguns casos de ligas eutéticas contendo carbono. Em seus estudos, Scheil considerou a presença de contornos de grão como principal critério para distinguir

duas classes de estruturas. A proposta de Scheil foi a relação entre orientações cristalográficas de duas fases. Ele observou que a ausência desta relação em eutéticos anômalos evidencia o seu modo de crescimento.

Do ponto de vista atômico, o crescimento de uma fase sólida a partir do líquido ocorre mediante a transferência de átomos da fase líquida para esta fase sólida. Em nível atômico, a fase líquida caracteriza-se por um desarranjo estrutural, onde os átomos não apresentam ordenações de longo alcance, enquanto que a fase sólida apresenta um elevado padrão de organização atômica. A transformação de uma fase em outra envolve uma complicada transição de um estado atômicamente desordenado para um estado ordenado.

Baseando-se em princípios termodinâmicos, Jackson [Jackson, 1958], definiu que a deposição de átomos em uma superfície sólida durante a solidificação, está relacionada com a variação da energia livre da interface sólido/líquido, em função da quantidade de átomos ocupando o plano interfacial, mediante a equação 2.1.

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

Onde " ΔE " é a variação de energia livre na interface sólido/líquido, " n " é o número de possíveis átomos na interface, " R " é a constante de Boltzmann, " T_f " é a temperatura de fusão, " x " é a fração de átomos ocupando o plano interfacial e " α " é relacionado com a entropia de fusão " ΔS_f " que é dada por:

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \xi \cong \frac{\Delta S_f}{R} \xi \quad (2.2)$$

onde " L_f " é o calor latente de fusão, e " ξ " é um fator cristalográfico que relaciona o número de vizinhos de um átomo. Considerando o plano cristalino da interface e o número total de vizinhos (número de coordenação). Em geral, " ξ " assume valores entre 0,5 e 1,0 [Hunt, 1966].

Para valores de " α " constantes, tem-se a interface se estabilizando nos pontos onde a fração de átomos " x " corresponderia a valores mínimos de energia livre. Caram [Caram, 1996] sugeriu um gráfico mostrado na figura 2.2, representando a equação 2.1.

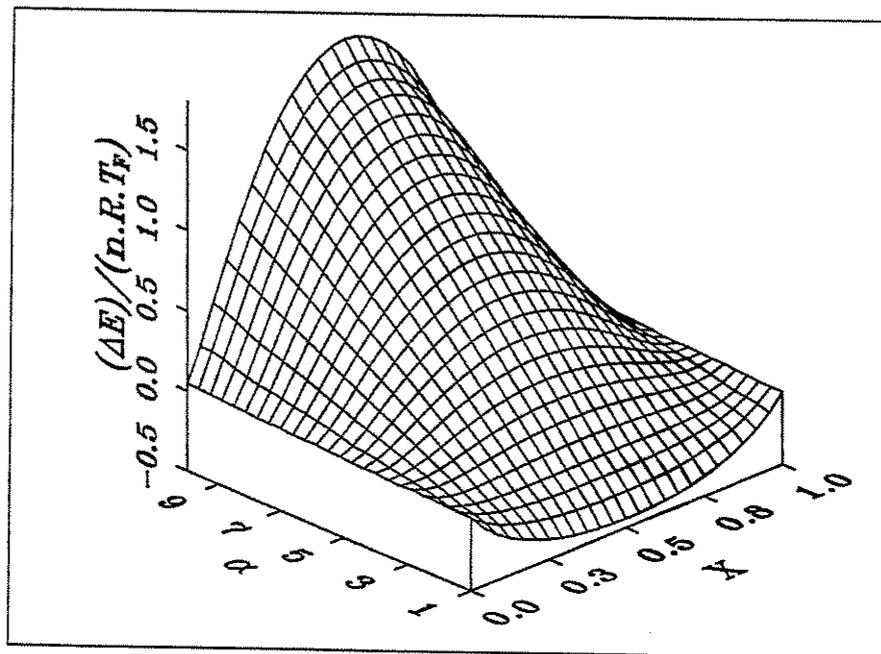


Figura 2.2 Energia livre associada à interface sólido/líquido, em função de " x " e " α ".

Numa primeira possibilidade, a energia livre de Gibbs da interface sólido/líquido é mínima em uma faixa de valores de " x " próxima de 0,5. Neste caso, a formação de um novo plano interfacial ocorre sem que o plano anterior esteja totalmente completo. Este tipo de crescimento recebe o nome de difuso ou não-facetado, caracterizando-se por uma elevada anisotropia cristalográfica, ou seja, a deposição de átomos se dá independentemente da direção de crescimento. Esta situação é observada quando $\alpha < 2$. Em uma segunda possibilidade, a energia livre da interface pode ser mínima para valores de " x " próximos de 0 e 1. Para esta situação, o crescimento do novo plano ocorre somente quando o plano anterior estiver totalmente completo. Este tipo de crescimento é denominado facetado e é observado quando $\alpha > 2$. Para esta situação o crescimento ocorre em direções preferenciais.

De acordo com Kurz e Fisher [Kurz, 1992], materiais com crescimento facetado apresentam interface sólido/líquido atômicamente plana, o que maximiza a ligação entre átomos no sólido e estes na interface, ou seja, ao nível microscópico a interface tem a forma de facetas (figura 2.3.a). Isto significa que para a continuidade do crescimento, a superfície deve ser totalmente preenchida por átomos, o que resulta em uma interface sólido/líquido com poucos vazios para receber novos átomos vindos do líquido, o que limita o crescimento do cristal. A interface não-facetada (figura 2.3.b) exibe superfícies interfaciais atômicamente rugosas, e microscopicamente planas, exibindo vazios que favorecem a agregação de átomos vindos do líquido, ou seja, não existem obstáculos para a transferência de átomos do líquido para o sólido, e portanto, a componente cinética do superesfriamento interfacial é baixa.

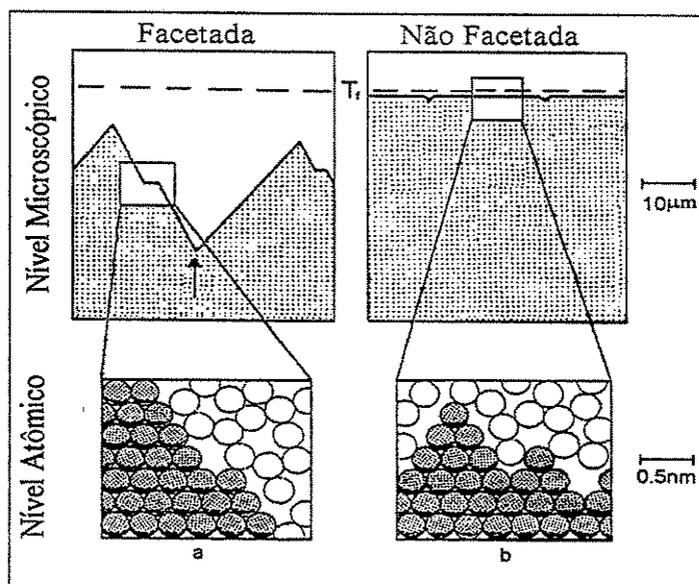


Figura 2.3 Formas da interface: (a) facetada (atômicamente plana) e (b) não-facetada (atômicamente rugosa).

Em uma análise estatística Jackson [Jackson, 1958] mostrou que quando $\alpha < 2$, a interface é não facetada, típica de materiais com baixos valores de entropia de fusão, como os metais. Quando $\alpha > 2$, a interface é facetada, típica de materiais que apresentam elevada entropia de fusão, como os materiais cerâmicos, polímeros e alguns compostos intermetálicos. O fator α pode

ser usado com razoável eficiência na previsão do comportamento interfacial durante a solidificação [Elliott, 1977].

Em 1966, Jackson e Hunt [Hunt, 1966] apresentaram um método de classificação das ligas eutéticas bastante simples e muito eficiente, que é considerado como a base fundamental no estudo destas ligas. Esta classificação relaciona a estrutura eutética com o modo de crescimento das fases constituintes, e se fundamenta na análise da teoria de crescimento para metais puros desenvolvida por Jackson [Jackson, 1958]. A classificação refere-se a três grandes grupos de ligas eutéticas e relaciona a morfologia eutética com a entropia de fusão das duas fases sólidas.

- a) Ligas Eutéticas com Fases Não-Facetada/Não-Facetada (nf/nf);
- b) Ligas Eutéticas com Fases Não-Facetada/Facetada (nf/f);
- c) Ligas Eutéticas com Fases Facetada/Facetada (f/f).

Esta classificação é considerada como a mais aceita dentro da teoria de transformação eutética e as características de crescimento em cada categoria são distintas das demais [Milenkovic, 1998].

a) Ligas Eutéticas Não-Facetada/Não-Facetada (nf/nf): As duas fases que constituem o sistema eutético possuem um baixo valor de entropia de fusão, e portanto, ambas crescem de maneira não-facetada com superesfriamento cinético desprezível. As duas fases apresentam interface atômica rugosa, o que favorece o crescimento anisotrópico. A direção de crescimento, neste caso, depende diretamente da direção de extração de calor na interface sólido/líquido e da natureza da difusão atômica dos constituintes na fase líquida. As duas fases crescem lado a lado, de forma cooperativa, com interface sólido/líquido quase plana [Jackson, 1966], permitindo um movimento perfeito de átomos na fase líquida à frente de cada fase. Ambas crescem com a mesma velocidade, permitindo que haja um perfeito acoplamento entre elas. Ligas deste tipo, quando solidificadas direcionalmente, permitem a obtenção de um grupo de material bastante importante: os "Compósitos In Situ", pois a estrutura composta é obtida em uma única etapa. Quanto à morfologia da microestrutura, pode-se obter dois tipos: lamelares e fibrosas, conforme é mostrada esquematicamente na figura 2.4. Este tipo de microestrutura foi utilizado

como referência no desenvolvimento da teoria de transformação eutética realizado por Jackson e Hunt.

O tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases, sendo que, frações volumétricas próximas produzem microestruturas lamelares, enquanto que no caso contrário, microestruturas fibrosas são produzidas. Isto pode ser explicado pelo fato que, em caso de baixa razão das frações volumétricas ($< 0,3$), a energia interfacial é menor para a morfologia fibrosa do que para a morfologia lamelar. Nas estruturas do tipo lamelar, as fases estão presentes na forma de placas e dispostas umas sobre as outras. Por outro lado, nas estruturas fibrosas, uma das fases, a de menor fração volumétrica, é envolvida pela matriz.

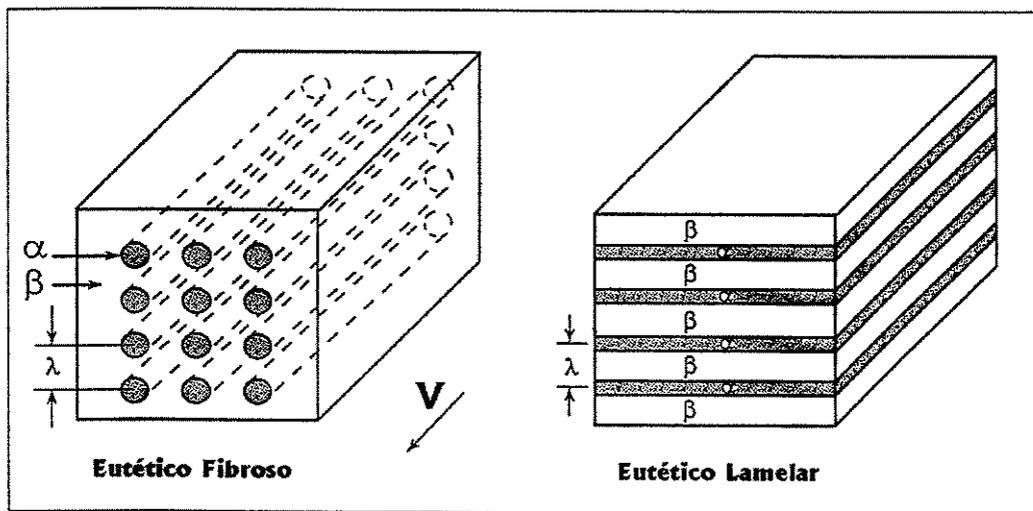


Figura 2.4 Esquema das morfologias eutéticas regulares: fibrosa e lamelar.

b) Ligas Eutética Não-Facetadas/Facetadas (nf/f): Um elevado número de ligas de importância tecnológica e industrial, incluindo as do sistema Fe-C e Al-Si estão inseridas nesta classe. Este tipo de liga foi estudado por Hurle e Hunt [Hurle, 1967], Fisher [Fisher, 1978], Croker et al. [Croker, 1975] e Liu [Liu, 1990]. Nestes tipos de liga, a fase não-facetada exibe baixos valores de entropia de fusão e usualmente representa a fase de maior fração volumétrica, comportando-se como a fase matriz. A fase em menor quantidade é a fase facetada, normalmente constituída por carbeto ou intermetálicos, podendo resultar em microestruturas do tipo regular ou irregular, dependendo das condições de crescimento e das características dos materiais

envolvidos. A obtenção de uma interface plana é difícil, pois as duas fases exibem diferentes características de crescimento. A fase facetada exibe um crescimento anisotrópico pronunciado, que pode levar à deterioração da estrutura orientada, causando a degeneração do crescimento regular.

c) Ligas Eutéicas Facetada/Facetada (f/f): Este tipo de liga é o mais complexo para ser analisado. Nestas ligas, as duas fases apresentam um elevado valor de entropia de fusão, além de apresentar crescimento com morfologias facetadas. Segundo Jackson e Hunt [Jackson, 1966], este tipo de liga apresenta crescimento não cooperativo, ou seja, as fases facetadas, apesar de crescerem simultaneamente, crescem de maneira independente uma da outra. Consequentemente, as ligas deste grupo exibem estruturas compostas de cristais com orientações diferentes. Mesmo que as fases cresçam de modo cooperativo, não necessariamente ocorre o contato como ocorreria nos casos anteriores, pois cada uma das fases cresce ao longo de suas direções preferenciais. Neste caso as estruturas resultantes são do tipo regular complexa ou irregulares. Como não existe a possibilidade de produzir microestruturas regulares, a aplicação de ligas deste grupo como materiais compósitos torna-se inviável.

A validade e utilidade desse tipo de classificação podem ser questionadas quando o processo de solidificação ocorre fora das condições de equilíbrio termodinâmico. Nestas condições, uma interface facetada pode-se comportar como uma interface não-facetada e vice-versa. Outro ponto questionável desta classificação é a dificuldade de se estimar a entropia de fusão dos componentes dos sistemas. Para executar este cálculo torna-se necessário estabelecer a variação da entropia de fusão em função da temperatura e da composição. No caso dos compostos intermetálicos, o problema se torna ainda mais complicado, pois eles possuem entropias de fusão raramente conhecidas e difíceis de serem estimadas corretamente [Fisher, 1978].

Estudos recentes mostram que as condições de crescimento determinam as características microestruturais e o tipo de microestrutura. Seguindo estes critérios, Crocker et al. [Crocker, 1973] estudaram uma quantidade considerável de ligas eutéicas e classificaram-nas em função da entropia de solução, fração de volume, velocidade de crescimento e morfologia do sistema.

Esta classificação está mostrada na tabela 2.1 e na figura 2.5. Nesta ilustração são observadas duas regiões: estruturas normais e estruturas anômalas. Pode-se observar que a classe de estruturas anômalas depende da fração volumétrica e da taxa de crescimento. A transição estrutural depende da velocidade de crescimento.

Tabela 2.1 Entropia de solução, fração de volume das fases e estruturas de alguns sistemas eutéticos, L= lamelar, F= fibroso, LQ= lamelar quebrado, LE= lamelar de curto alcance I= irregular, QR= quase regular, V= 18 cm/h [Elliot, 1983].

Região (Fig. 2.3)	Fase 1	Fase 2	ΔS_1 $Jmol^{-1}K^{-1}$	ΔS_2 $Jmol^{-1}K^{-1}$	V_f Fase 1	Estrutura
A	CuAl ₂	Al	15,1	12,9	0,46	L
A	Pb	Sn			0,37	L
B	Cd	Pb	22,7	8,9	0,18	LF
AB	Zn	Sn	31,8	15,4	0,08	LQ
C	Ag	Bi	37,8	20,5	0,02	LQ
C	Al	Sn	51,2	13,9	0,01	LQ
D	Ge	Fe			0,07	LE
DE	Sb	Pb	33,8	8,5	0,13	LE, I
DE	Si	Al			0,13	LE, I
E	Ge	Al	41,0	14,3	0,34	I
E	Bi	Pb ₂ Bi	24,3	10,3	0,27	I
F	Bi	Cd	26,2	16,7	0,57	QR
F	Fe ₃ C	Fe			0,51	QR

2.4 Solidificação e Crescimento de Ligas Eutéticas Regulares

As ligas de composição eutética apresentam um mecanismo de crescimento bastante peculiar, que envolve a redistribuição de soluto diferente de outros sistemas metálicos. Devido à simplicidade da microestrutura e sua natureza bidimensional, as estruturas mais estudadas são os eutéticos regulares do tipo lamelar e fibroso. Nas estruturas irregulares, a influência de variáveis como taxa de crescimento e a relação volumétrica entre as fases, não é muito bem definida, devido principalmente, a sua grande complexidade. A figura 2.1 mostra um diagrama de fases típico de uma reação eutética, onde a reação ocorre em uma única temperatura T_E e composição C_E .

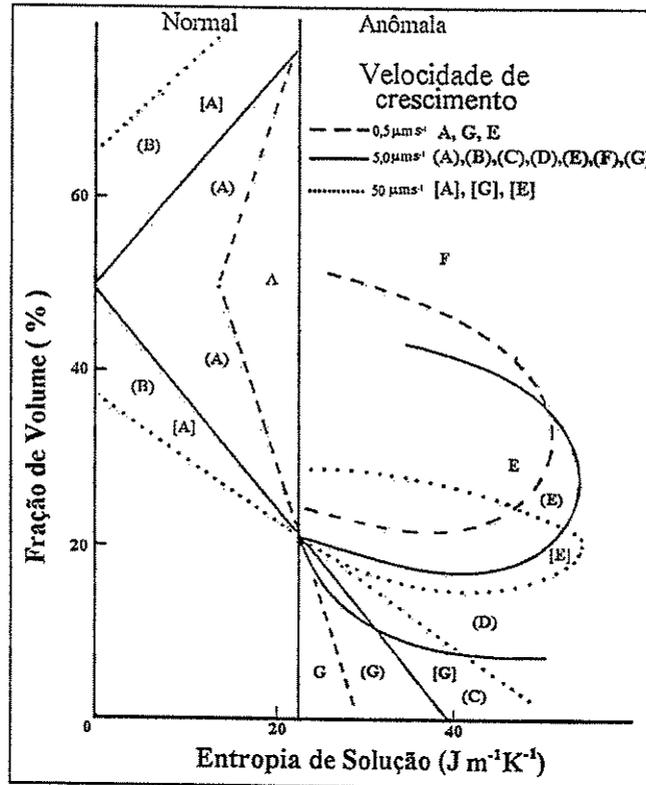


Figura 2.5 Classificação de microestruturas eutéticas em termos da fração volumétrica, entropia de solução e velocidade de crescimento.

Analisando o diagrama citado, percebe-se que na fase líquida existe completa miscibilidade dos elementos A e B, enquanto na fase sólida, a miscibilidade é parcial. As fases sólidas α e β e a fase líquida coexistem em equilíbrio apenas no ponto eutético (C_E , T_E). A liga de composição eutética C_E é a única que transforma-se em duas fases sólidas, α e β , à temperatura constante (Líquido \Leftrightarrow α + β). Todas as outras se solidificam dentro de um intervalo de temperatura. Para uma melhor compreensão do comportamento das fases sólidas durante o crescimento, a análise do processo de solidificação será executada sob as seguintes considerações:

- A morfologia da interface sólido/líquido é a mais simples, ou seja, aquela existente no crescimento de um eutético lamelar;
- O problema é analisado em apenas duas dimensões;

- Durante o processo a interface é isotérmica e mantida pouco abaixo da temperatura eutética T_E , e com superesfriamento constante;
- As fases α e β crescem perpendicularmente à interface sólido/líquido e paralela à direção de crescimento.

As fases α e β crescem pela redistribuição de átomos dos tipos A e B. Enquanto a fase α , rica no elemento A, segrega o excesso de átomos B, a fase β rica no elemento B, segrega o excesso de átomos A. Como a rejeição dos átomos é resultado da partição de soluto, a quantidade de átomos rejeitados durante a formação de cada fase pode ser calculada através do diagrama de fases. A segregação de ambas as fases produz um acúmulo de soluto no líquido à frente das fases sólidas α e β . Esse acúmulo continua até provocar a difusão lateral de curto alcance de solutos A e B, conhecido como fluxo cruzado, ao longo da interface sólido/líquido. Assim, o crescimento será sustentado, pois a formação de uma fase requer o tipo de átomo que a outra rejeita. Desta forma, a taxa de solidificação global depende da difusão de curto alcance. Devido a sua natureza, o processo é denominado de crescimento cooperativo. Observa-se na figura 2.6.a um diagrama esquemático do fluxo atômico durante o crescimento lamelar. O mesmo argumento aplica-se ao crescimento fibroso, porém, de visualização mais complexa que o anterior, observado na figura 2.6.b.

2.5. Superesfriamento Interfacial

Com o acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial ocorrerá alterações constitucionais no mesmo, o que provoca alterações na temperatura de transformação eutética. Assim sendo, a transformação eutética ocorrerá em temperaturas inferiores à temperatura eutética, T_E , ou seja, o líquido interfacial estará superesfriado. A intensidade do superesfriamento governará as características do crescimento eutético. A estabilidade do crescimento dependerá do grau de superesfriamento da interface sólido/líquido, ou seja, da diferença entre T_E e a temperatura da interface T_i .

No crescimento eutético lamelar e fibroso, as fases α e β , crescem cooperativamente lado a lado, com interface sólido/líquido próxima à plana e com superesfriamento total, ΔT . O acúmulo

de soluto interfacial com difusão lateral durante o crescimento eutético diminui a temperatura interfacial para valores abaixo da temperatura eutética em uma quantidade ΔT_C . Esta contribuição ao superesfriamento total deve-se a diferença de composição entre a composição local $C_{\alpha,\beta}(x)$ e a composição eutética C_E e varia ao longo da interface. A temperatura da interface calculada a partir da equação que governa o fluxo de soluto deve corresponder a aquela calculada pela equação de difusão de calor. Os cálculos mostram que quando a largura das lamelas é pequena e como a condutibilidade térmica dos metais é grande, a variação da temperatura ao longo da interface é pequena, e a mesma pode ser considerada isotérmica.

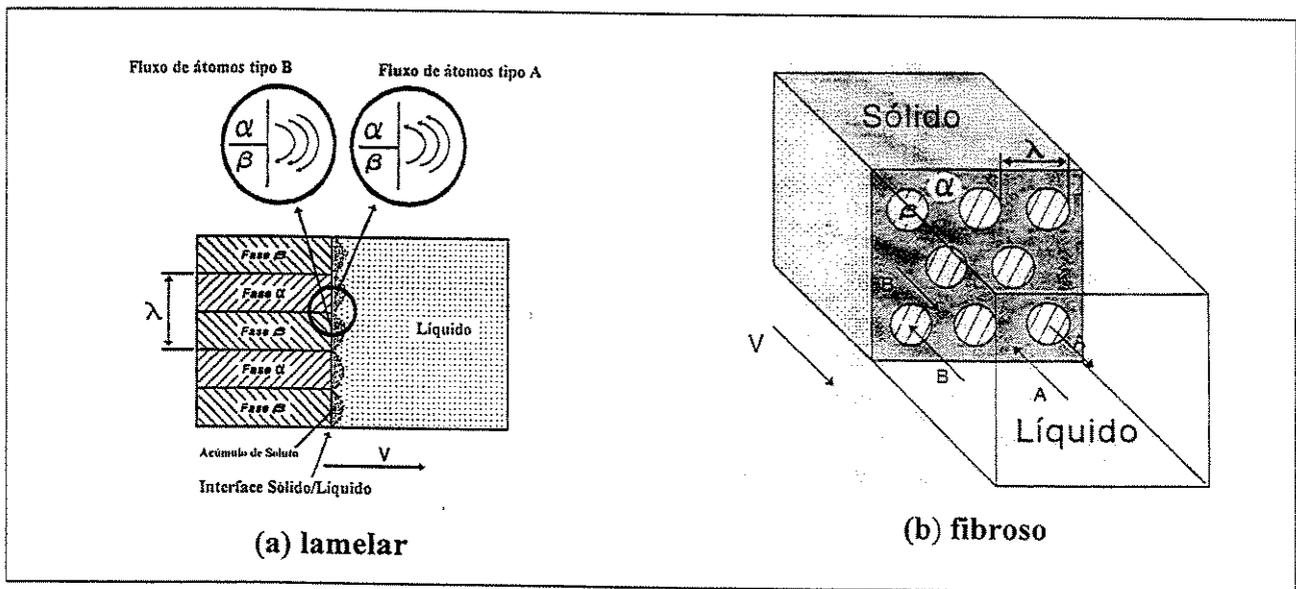


Figura 2.6 Esquema de fluxo atômico no crescimento eutético.

Por outro lado, a curvatura da interface produz um desvio térmico em relação à temperatura de uma interface planar, o que resulta na contribuição, ΔT_σ , no superesfriamento interfacial total. Finalmente, ΔT_K é a contribuição relativa ao superesfriamento cinético. O superesfriamento total, ΔT , em um determinado local da interface é dado por: $\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_\sigma + \Delta T_K$. Tais parcelas são observadas na figura 2.7. Porém, o superesfriamento cinético ΔT_K , é desprezível em sistemas não-facetados. Desta forma, assume-se que o superesfriamento interfacial total ΔT é dado por:

$$\Delta T = \Delta T_E - \Delta T_I = \Delta T_C + \Delta T_\sigma \quad (2.3)$$

Baseando-se em sugestões de Brandt, Zener, Tiller e Hillert [Elliot, 1977], Jackson e Hunt assumiram que o superesfriamento total deve ser constante. Isso é equivalente a escrever:

$$\Delta T_{\alpha,\beta} = \Delta T_C + \Delta T_\sigma = m_{\alpha,\beta} [C_E - C_{\alpha,\beta}(x)] + \frac{a_{\alpha,\beta}^L}{R_{\alpha,\beta}(x)} = Constante \quad (2.4)$$

onde “a” é uma constante dada pela relação de Gibbs-Thomson, “ $R_{\alpha,\beta}(x)$ ” é a curvatura local da interface, “ $m_{\alpha,\beta}$ ” é a inclinação da linha liquidus de cada fase α e β , “ $C(x)$ ” é a composição no ponto x, e o índice “L” denota valores referentes ao crescimento lamelar. A constante “a” e “ $R(x)$ ” correspondem a variações na temperatura local de equilíbrio em relação temperatura eutética e podem ser derivadas da termodinâmica de sistemas em equilíbrio, estabelecendo-se a igualdade entre os potenciais químicos.

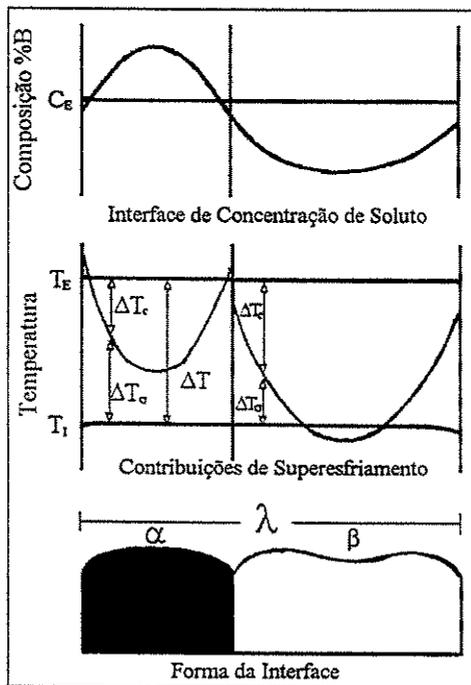


Figura 2.7 Representação esquemática da interface lamelar sólido/líquido e as parcelas do superesfriamento interfacial.

O superesfriamento como função do espaçamento lamelar é mostrado na figura 2.8, para uma taxa de crescimento fixa.

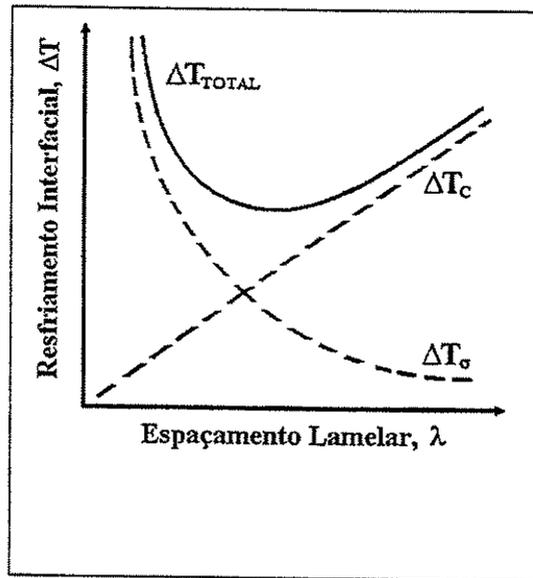


Figura 2.8 Superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar, para uma taxa de crescimento fixa.

A equação que relaciona o fluxo de soluto com o fluxo de calor é baseada na condição que o potencial químico deve ser igual nos dois lados da interface [Lesoult, 1969] e é dada por:

para $0 < x < S_\alpha$:

$$\Delta T = -m_\alpha (C_E - C_L) + \frac{A_\alpha}{r} \quad (2.5)$$

para $S_\alpha < x < S_\alpha + S_\beta$:

$$\Delta T = -m_\beta (C_E - C_L) + \frac{A_\beta}{r} \quad (2.6)$$

onde “ S_α ” e “ S_β ” são as metades das larguras das fases e , “ m_α ” e “ m_β ” são as inclinações das linhas liquidus, “ C_L ” é a composição em qualquer ponto da interface, “ r ” é a curvatura da interface no mesmo ponto, “ A_α ” e “ A_β ” são constantes relativas ao efeito Gibbs-Thomson e “ x ” é a distância ao longo de interface.

Considerando as equações 2.5 e 2.6, pode-se concluir que o superesfriamento total da interface sólido/líquido (ΔT) em função da taxa de crescimento (V) e do espaçamento lamelar (λ) pode ser dado pela relação:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda} \quad (2.7)$$

onde “ K_1 ” e “ K_2 ” são constantes determinadas a partir do diagrama de fases e de dados termofísicos dos materiais envolvidos.

A análise da equação 2.7 revela que o superesfriamento total não é único, pois ele depende do produto entre o espaçamento lamelar e a taxa de crescimento. Esse fato mostra a necessidade de se considerar uma condição adicional de crescimento. A solução para este problema foi encontrada através das hipóteses utilizadas por Zener e Tiller, descritas como condição extremas de crescimento [Jackson, 1966]. De acordo com esse critério, o crescimento eutético ocorre com superesfriamento interfacial mínimo ou com taxa de crescimento máxima. Assim, se a primeira derivada do superesfriamento total é igualada a zero, as seguintes relações entre “ ΔT ”, “ λ ” e “ V ”, são obtidas:

$$\lambda^2 V = \frac{K_2}{K_1} \quad (2.8)$$

$$\frac{\Delta T}{\sqrt{V}} = 2\sqrt{K_1 K_2} = K_3 \quad (2.9)$$

$$\Delta T \lambda = 2K_2 \quad (2.10)$$

A evolução da taxa ou velocidade de crescimento e do superesfriamento interfacial, em função do espaçamento lamelar, obtido a partir da equação 2.7, são ilustrados, de maneira qualitativa, na figura 2.9.

A relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, obtida sob crescimento em condições extremas corresponde a um dos resultados mais interessantes e mais importantes da teoria de Jackson e Hunt. Esta teoria indicou a existência dos limites inferior e superior para o crescimento lamelar em regime estacionário, mas o ponto exato da curva em que o crescimento estabiliza-se está associado ao trabalho de Zener, onde o crescimento ocorre em condições que correspondem ao ponto extremo da curva. Esta proposta foi intuitiva e foi tratada com desconfiança, pois não apresentou um

mecanismo viável de ajustes do espaçamento lamelar com variações das condições de crescimento. Cahn [Cahn,1960] sugeriu que as lamelas são instáveis quando as condições de crescimento estão à esquerda do ponto extremo da figura 2.9. Este argumento pode ser melhor compreendido analisando a figura 2.10.

Se o espaçamento médio está à direita do ponto mínimo, a redução local de espaçamento provoca a diminuição do superesfriamento local e modifica a forma da interface (posições 2 e 3 na figura 2.10), o que estabiliza as lamelas. Por outro lado, se o espaçamento médio está do lado esquerdo do ponto mínimo, a redução local de espaçamento provoca o aumento do superesfriamento local e a modificação da forma da interface não estabiliza as lamelas, ou seja, as lamelas ficam mais estreitas devido à tendência de crescer perpendicularmente à interface. Jackson e Hunt relacionaram a estabilidade do espaçamento lamelar com os defeitos lamelares.

Eles introduziram o critério microestrutural de estabilidade das lamelas, considerando que o espaçamento é controlado pela presença de um tipo de defeito, denominado como terminação lamelar (figura 2.11). Assim, quando uma terminação desloca-se para a esquerda, o espaçamento diminui, e ao contrário, quando se desloca para a direita, o espaçamento aumenta. Isto significa que no caso em que o espaçamento médio é maior que o mínimo (condições de crescimento à direita do ponto mínimo), a terminação se moverá à esquerda, tentando diminuir o espaçamento médio, isto é, tentando aproximar às condições extremas. Assim, Jackson e Hunt concluíram que a estabilidade é atingida quando o defeito é estacionário.

2.6 Zona de Crescimento Cooperativo

O termo cooperativo geralmente é utilizado para descrever a solidificação e obtenção de microestruturas totalmente eutéticas, livres de dendritas ou fases primárias [Bilone, 1996], já que na zona de crescimento cooperativo, a evolução das dendritas é rapidamente inibida pelo crescimento eutético. Teoricamente, estruturas eutéticas são obtidas em composição e temperatura eutética fixa, tal como observado em um diagrama de fases binário.

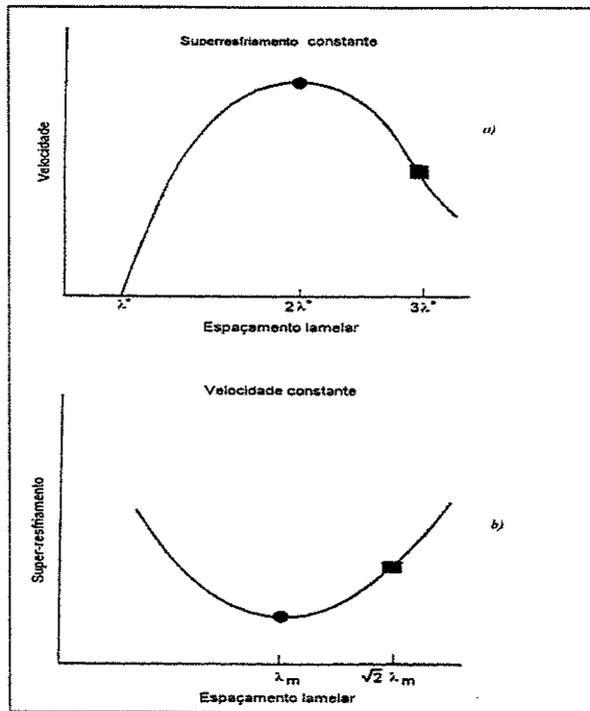


Figura 2.9 Evolução da velocidade de crescimento e do superresfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar.

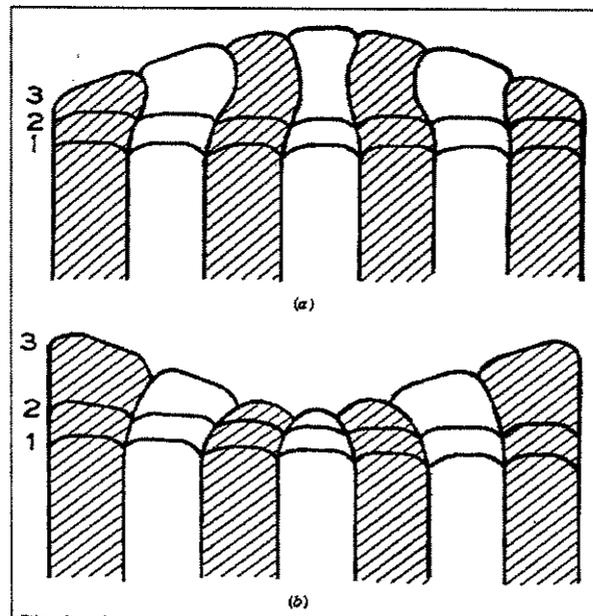


Figura 2.10 Espaçamento lamelar com valor maior que o do ponto mínimo (a) e com valor menor do que o ponto mínimo (b).

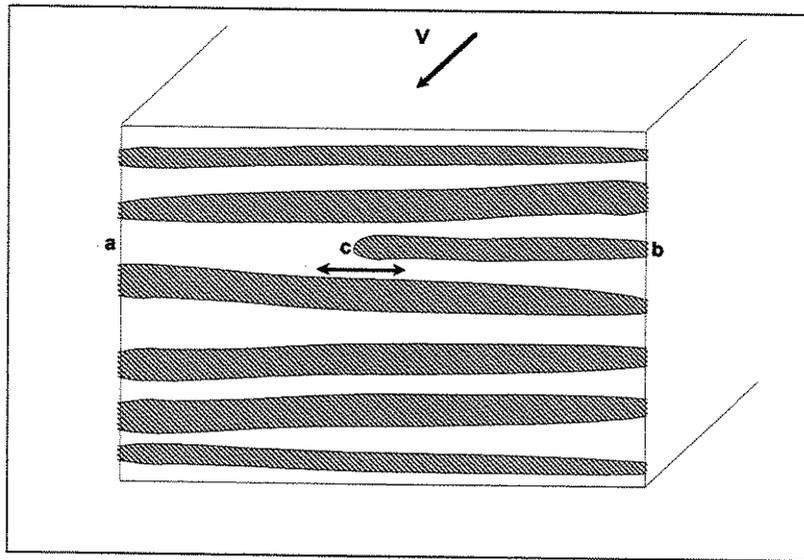


Figura 2.11 Diagrama esquemático de um defeito lamelar. A direção de crescimento é normal ao papel.

Experimentalmente, são obtidas estruturas eutéticas a partir de líquidos com composição em uma faixa de valores próximos à composição eutética e em temperaturas inferiores à eutética. Esse tipo de fenômeno está associado ao conceito de zona de crescimento cooperativo, ZCC.

Segundo Chadwick [Chadwick, 1967], a zona de crescimento cooperativo, ZCC, pode apresentar-se de duas maneiras: (a) zona simétrica em torno do ponto eutético e (b) zona assimétrica, ambas mostradas na figura 2.12.

2.7 Presença de Outros Elementos em Ligas Eutéticas Binárias

Quando se adiciona um elemento de liga a uma liga eutética binária, mesmo que em pequenas quantidades, o elemento adicionado comporta-se como impureza. A presença de tais impurezas pode levar à transformação da microestrutura, de forma semelhante quando ocorrem mudanças nas variáveis externas: gradiente térmico e taxa de crescimento.

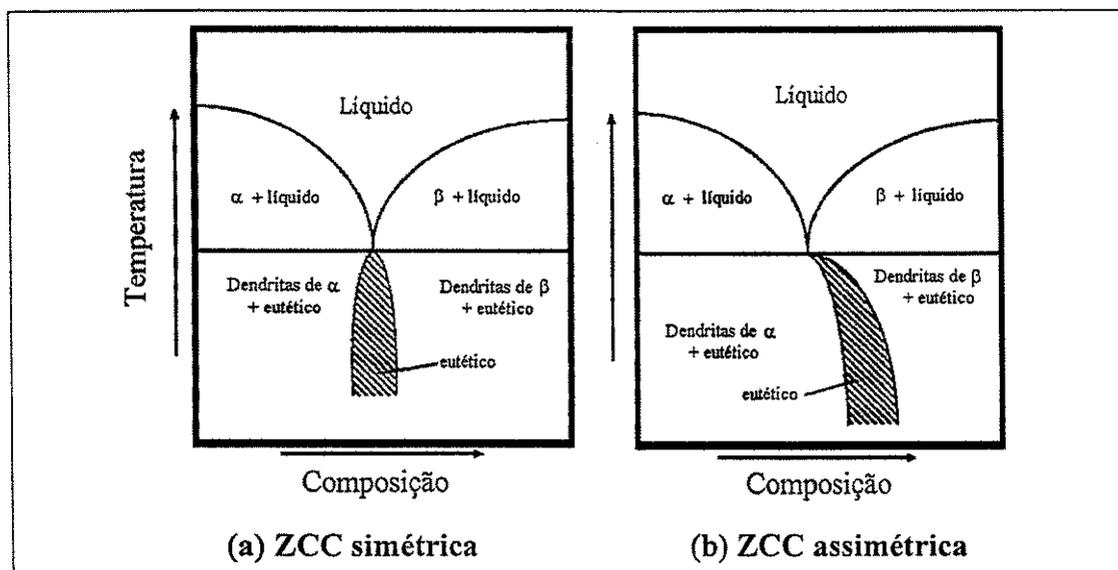


Figura 2.12 Diagrama esquemático da Zona de crescimento cooperativo.

Variações na composição da liga, no gradiente térmico junto à interface sólido/líquido e na taxa de crescimento podem levar à degeneração da interface plana e à ocorrência da formação de colônias eutéticas. Segundo Chadwick [Chadwick, 1967], a estrutura de colônias em ligas eutéticas é resultado de fenômeno similar à degeneração de uma interface plana em ligas monofásicas. De acordo com Kraft [Kraft, 1962], ambos os fenômenos estão associados ao superesfriamento constitucional na interface. A colônia de células está, geralmente, associada à formação de lamelas, com a presença de estrutura fibrosa. Dessa maneira, a adição de outros elementos à liga eutética pode levar a estrutura lamelar a ser substituída por uma estrutura fibrosa. Outros estudos sobre adição de terceiros elementos são encontrados em McCartney et al. [McCartney, 1981] e [Ruther, 1977], que analisaram o crescimento eutético em sistemas de três componentes usando critérios de estabilidade e crescimento competitivo.

Na figura 2.13 é apresentada a quebra da estabilidade de um crescimento inicialmente estável com interface plana. A figura 2.13.a mostra a quebra de estabilidade por apenas uma das duas fases, e ocorre, geralmente, em ligas com composições diferentes da eutética e fora da ZCC. Uma das fases cresce à frente da interface, resultando em uma estrutura contendo dendritas da fase primária e o eutético. A figura 2.13.b mostra a quebra da estabilidade das duas fases, que é resultado da presença de um terceiro elemento na liga. Tal elemento, durante a solidificação, é

rejeitado por ambas as fases, e dependendo do valor de G/V , o fenômeno de superesfriamento constitucional pode ocorrer, resultando na degeneração da interface plana, o que pode levar à formação de células ou dendritas eutéticas.

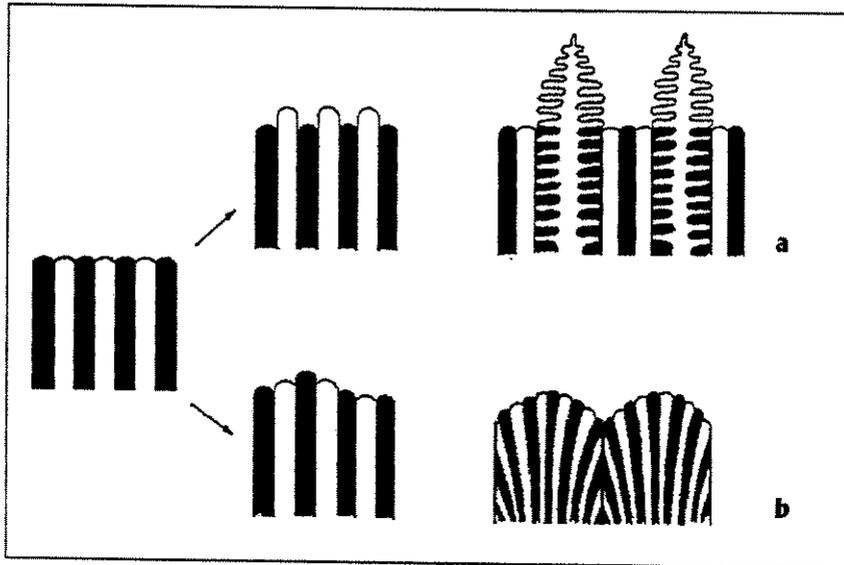


Figura 2.13 Tipos de quebra da estabilidade interfacial: (a) Quebra da estabilidade de apenas uma fase e (b) Quebra da estabilidade de ambas as fases [Kurz, 1992].

Capítulo 3

Compostos Intermetálicos e o Sistema Ni-Si

3.1 Considerações iniciais

A realização deste trabalho requer a atualização do conhecimento fundamental sobre compostos intermetálicos e sobre o sistema Ni-Si, na região em estudo e as principais características das fases que constituem este sistema. Em função desta necessidade serão abordados aqui os conceitos básicos sobre compostos intermetálicos e os fenômenos ligados à solidificação de ligas eutéticas Ni-Ni₃Si e baseando-se em conceitos teóricos e empíricos, o modo de crescimento do eutético Ni-Ni₃Si.

3.2 Compostos Intermetálicos

Os compostos intermetálicos podem ser definidos como fases ou compostos constituídos de dois ou mais elementos metálicos com proporção atômica bem definida (estequiométricos) ou tendo uma faixa de possíveis composições (não estequiométricos) [Askeland, 1996]. Como exemplo de compostos estequiométricos pode-se citar Fe₃C e Al₃Nb, e de compostos não estequiométricos Nb₂Al e NiAl. Estes compostos possuem composições, propriedades e estruturas cristalinas diferentes daquelas de seus elementos constituintes. O arranjo atômico da

estrutura cristalina apresenta ordem de longo alcance, que pode ser mantida até a fusão ou até temperaturas mais baixas onde ocorre a transição de ordem-desordem [Dimitrov, 1994]. Os compostos intermetálicos possuem propriedades muito interessantes em temperaturas elevadas. No entanto, sua aplicação é limitada pela elevada fragilidade e baixa resistência à clivagem a baixas temperaturas [Liu, 1990], [Khan, 1990].

Os compostos intermetálicos vêm sendo utilizados há muito tempo, desde aplicações mais simples como em revestimentos de peças decorativas (Cu_3As , Cu_2Sb) e espelhos (CuSn) [Westbrook, 1977] até as mais modernas, como supercondutores (Nb_3Sn) e superímãs (SmCo_5 , $\text{NdFe}_{14}\text{B}_8$) [Sauthof, 1989]. Os primeiros usos resultaram de propriedades como elevada dureza e excelente estabilidade química, típicas destes materiais. Outras propriedades físicas mais específicas determinaram aplicações mais recentes. Há aproximadamente duas décadas, os intermetálicos vêm sendo estudados sob a possibilidade de serem utilizados como materiais estruturais para aplicações em elevadas temperaturas [George, 1994].

Compostos intermetálicos constituem um grupo grande e heterogêneo, no qual as regras interatômicas de ligação e de valência ainda não são bem conhecidas [Häussermann, 1995]. No entanto, a forte afinidade das ligações entre os diferentes átomos de compostos intermetálicos são ainda consideradas de natureza metálica, porém, apresentam um caráter iônico adicional que é influenciado pela diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes. Esta atração entre diferentes átomos leva o cristal a exibir uma estrutura que acomoda, de forma preferencial estas ligações atômicas. O arranjo atômico dos compostos intermetálicos é chamado de estrutura ordenada de longo alcance, significando que cada elemento tem uma posição preferida na estrutura cristalina. Estas posições preferenciais são chamadas de sub-redes e a combinação de duas ou mais sub-redes constituem uma super-rede de longo alcance [Dimitrov, 1994].

A definição da estrutura cristalina de um composto intermetálico é complexa e envolve várias características, tais como: composição química, tipo de estrutura, número de átomos por célula unitária, grupo espacial, simetria do cristal, posição de pontos atômicos, parâmetros de rede, número de coordenação, etc. [Girgis, 1983]. No entanto, o símbolo de Pearson e a designação Strukturbericht, são as mais usadas para representar a célula e a estrutura cristalina

[Anton, 1992]. O símbolo de Pearson é composto por duas letras e um número que indica a simetria do cristal e o número de átomos na célula unitária. Por exemplo: o símbolo do NaCl é cF8 e indica uma estrutura cúbica (c) de face centrada (F) com 8 átomos na célula cúbica. O símbolo do MgZn₂ é hP12 e indica uma estrutura hexagonal (h) primitiva (P) com 12 átomos no hexágono. O símbolo do Al₃Ti é tI8 e indica uma estrutura tetragonal (t), de corpo centrado (I) com 8 átomos.

A designação Strukturbericht é um método parcialmente sistemático para a especificação de um cristal através de uma letra. Geralmente, a letra A representa uma estrutura monoatômica, a letra B uma estrutura diatômica com uma razão de átomos de 1:1, a letra C uma estrutura diatômica com razão de átomos de 2:1, o símbolo D0 apresenta uma razão de 3:1, etc., as letras D, E, ...K, são compostos mais complexos. Tal método não é aplicável a partir das estruturas A15. A designação dos números, de forma geral, segue a ordem cronológica em que foi estudado o cristal.

Após um levantamento vasto da literatura e alguns critérios [Khan, 1990], [Anton, 1989] e [Kumar, 1993] identificaram um grande número de compostos intermetálicos estruturais, os quais podem ser divididos em quatro grandes categorias: (a) aluminetos de níquel (Ni₃Al e NiAl), (b) aluminetos de titânio (Ti₃Al, TiAl e Al₃Ti), (c) silicetos com metais de transição (Ni, Fe, Co) e refratários (Mo, Cr, Ti, Nb, W e Zr), e (d) outros intermetálicos, os quais são listados na tabela 3.1.

Muitos dos intermetálicos exibem propriedades como baixa densidade, altos pontos de fusão, boa condutividade térmica e excelente resistência em elevadas temperaturas. Em muitos casos, existem limites de elasticidade anormais, na qual a resistência aumenta ao invés de diminuir com a temperatura, o que sugere que tais metais sejam apropriados para aplicações estruturais em elevadas temperaturas. Contudo, os intermetálicos geralmente exibem baixa resistência ao impacto, fratura frágil por clivagem e baixa ductilidade em temperatura ambiente [Khan, 1990], [Fleischer, 1989]. Em muitos casos, a baixa resistência à fratura e a dificuldade de processamento têm restringido o uso desses intermetálicos como materiais de engenharia.

Tabela 3.1 Classificação de compostos intermetálicos de elevada temperatura [Anton, 1989].

*Designação Strukturbericht.

Composição	Estrutura Cristalina*	Símbolo Pearson	Composto	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
A₃B	L1 ₂	cP4	Ni ₃ Al	1397	7,41
	L1 ₂	cP4	Pt ₃ Al	1556	17,47
	L1 ₂	cP4	Ni ₃ Si	1140	7,30
	D0 ₁₉	hP8	Ti ₃ Al	1472	4,20
	D0 ₁₉	hP8	Ti ₃ Sn	1670	5,29
	D0 ₂₂	t/8	Ni ₃ Ta	1547	11,80
	D0 ₂₂	t/8	Al ₃ Nb	1607	4,52
	D0 ₂₂	t/8	Al ₃ Ta	1550	6,90
	D0 ₂₂	t/8	Al ₃ Ti	1350	3,20
	D0 ₂₃	t/16	Al ₃ Zr	1580	3,70
	A15	cP8	Nb ₃ Al	1960	7,29
	A15	cP8	Mo ₃ Si	2025	8,97
	A15	cP8	V ₃ Si	1925	6,47
	A15	cP8	Cr ₃ Si	1770	6,46
	A12	cI58	Re ₃ Nb	2700	17,6
A₂B	C1	cF12	CoSi ₂	1326	4,98
	C11 _b	t/6	WSi ₂	2438	9,86
	C11 _b	t/6	MoSi ₂	2030	6,31
	C14	hP12	Cr ₂ Hf	1870	10,24
	C14	hP12	Cr ₂ Nb	1720	7,68
	C15	cF14	W ₂ Hf	2512	--
	C15	cF14	Co ₂ Nb	1520	9,0
	C15	cF14	Co ₂ Zr	1560	8,23
	C15	cF14	Fe ₂ Zr	1645	7,69
	C36	hP36	Mo ₂ Hf	2170	11,4
	D8 _b	tP30	Nb ₂ Al	1871	6,87
	A₅B₃	D8 _m	t/32	Mo ₅ Si ₃	2180
D8		hP16	Ti ₅ Si ₃	2130	4,38
A₇B₆	D8 ₅	hR13	Nb ₆ Fe ₇	1620	--
	D8 ₅	hR13	W ₆ Co ₇	1689	--
AB	B2	cP32	NiAl	1640	5,88
	B2	cP32	CoHf	1640	12,5
	B2	cP32	FeAl	1300	5,56
	L1 ₀	tP4	TiAl	1452	3,91

Um dos principais requisitos para aplicações estruturais é a resistência à fluência, porém, a carência de ductilidade em baixas temperaturas dos compostos intermetálicos torna-se o principal fator limitante. A resistência à fluência de um material metálico é principalmente governada por sua temperatura de fusão. Entretanto, isso é uma medida muito simplista da força de ligação atômica e da difusividade, pois nem sempre os intermetálicos com elevado ponto de fusão são mais resistentes à fluência que aqueles com ponto de fusão inferior. No entanto, o comportamento dúctil é melhor entendido através da estrutura cristalina e pela composição estequiométrica, que influenciam bastante o comportamento plástico dos intermetálicos. A geometria do processo de cisalhamento (comportamento dos planos de escorregamento e natureza das discordâncias) influencia em maior grau a fragilidade dos intermetálicos.

A mudança de estruturas cristalinas é uma maneira interessante de ductilizar os intermetálicos. Segundo Sauthof [Sauthof, 1990] e Mabuchi et al. [Mabuchi,1997], compostos Al_3M (M=elemento de transição), tais como o Al_3Nb e o Al_3Ti apresentam uma estrutura cristalina tetragonal, $D0_{22}$, que são derivadas de estruturas cúbicas, $L1_2$, pelo deslocamento de um plano (001) por um vetor $\frac{1}{2}[110]$. A conversão de $D0_{22} \rightarrow L1_2$ pode ocorrer através de adições de elementos de liga que causam ajustes no tamanho atômico e/ou na valência dos componentes da liga. Tais transições foram experimentalmente demonstradas nos estudos de Raman e Schubert [Raman, 1965], Mazdidasni et al.[Mazdidasni,1989]. Segundo Carlsson e Mescher [Carlsson, 1989] as estruturas cúbicas $L1_2$ exibem um número suficiente de sistemas de escorregamento para satisfazer o critério de deformação. Apesar da estrutura cristalina simples desses intermetálicos sugerirem ductilidade, como nos casos do Cu_3Al e do Ni_3Al , muitos desses compostos são frágeis, embora exibam apreciável ductilidade compressiva em temperatura ambiente.

3.3 Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Si

O diagrama de fase Ni-Si foi analisado pela primeira vez por Okamoto [1936]. Tal trabalho indicou que a fase β , Ni_3Si , tem três modificações. Entretanto, não foi abordada, detalhadamente, a relação entre as mesmas. O diagrama de fase mais atualizado do sistema Ni-Si (figura 3.1) é baseado nos trabalhos de Okamoto [1936], Aalberts [1962], Yamaguchi [1963], e

Oya [1983] para as linhas liquidus e solidus, e nos dados de Okamoto [1936], Aalberts [1962], Yamaguchi [1963], Gray [1964], Badtiev [1974] e Oya [1983] para o equilíbrio no estado sólido.

Em uma determinada temperatura, de acordo com a regra das fases de Gibbs, para os sistemas binários sob pressão constante, em estado de equilíbrio, podem coexistir no máximo três fases. Nesse caso, o número de variáveis que podem ser modificadas sem causar a mudança de estado é zero, ou seja, o grau de liberdade é zero. Isso significa que a transformação ocorre à temperatura constante. A transformação ou reação que ocorre nas condições citadas é denominada de reação invariante, pois ocorre à temperatura constante. Dentro do diagrama de fases do sistema Ni-Si, existem várias reações invariantes, sendo três polimórficas, três congruentes, três peritéticas, duas peritetóides, quatro eutéticas e quatro eutetóides. Nesse trabalho foi analisada uma liga que se solidifica através de reação eutética.

A reação eutética é possível em uma ou mais composições do sistema, e caracteriza-se pelo líquido, ao resfriar-se e solidificar, dar origem a duas ou mais fases sólidas distintas, que podem ser constituídas por metais puros, compostos ou soluções sólidas.

As ligas dentro da faixa de composição entre 15,8% em átomos e 24,5% em átomos de Si levam o processo de solidificação a produzir uma reação eutética. O líquido com 21,4% em átomos de Si, ou 11,5% em peso, transforma-se à temperatura de 1.143°C, em duas fases sólidas, $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$. A fase $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$ é uma das três modificações do Ni_3Si . Ela é estável entre 1.170°C e 1.115°C e dentro de uma estreita faixa de composição entre 24,5% em átomos e 25,5% em átomos. A sua estrutura é determinada pelo símbolo de Pearson $mC16$ e apresenta estrutura monoclícnica distorcida do tipo $L1_2$, a qual é bem próxima à U_3Si . Dentro do intervalo entre 1.143°C e 1.115°C, as composições de ambas as fases alteram-se ao longo das linhas solvus.

Segundo Okamoto [1936], a quantidade de soluto cresce de 16,4% em átomos até 17,6% em átomos de Si, enquanto Oya [1983] reportou que no mesmo intervalo existe um decréscimo de solubilidade com a diminuição de temperatura. A 1.125°C, a fase $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$ transforma-se em $\beta_2(\text{Ni}_3\text{Si})$, que exhibe a mesma estrutura, mesma faixa de composições, apenas tem outra forma.

Ela é estável até 1.035°C, quando junto com o $\alpha(\text{Ni})$, através de transformação peritetóide, forma a fase $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$.

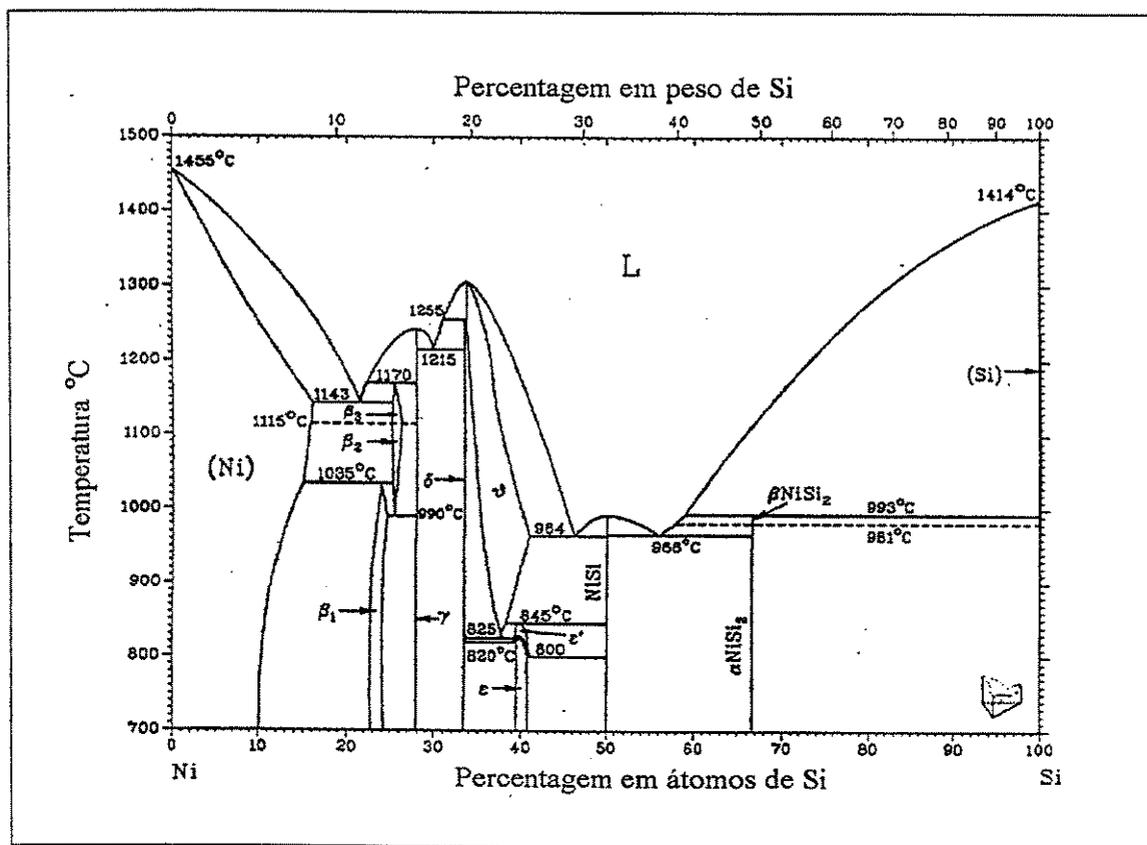


Figura 3.1 Diagrama de fase Ni-Si [Massalski, 1968].

Os limites de composição estabelecidos para esta fase são 22,8% e 24,5% em átomos de Si. Com a diminuição da temperatura, não ocorrem outras transformações, apenas a solubilidade do Si decresce de 15,8% em átomos à temperatura eutética, para 10% em átomos à 1.000°C. Assim, a estrutura final é composta pelas fases $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$.

A segunda reação eutética ocorre à 1.215°C, quando o líquido com 30,7% em átomos de Si transforma-se, de forma invariante, em $\gamma(\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12})$ e $\delta(\text{Ni}_2\text{Si})$. A fase γ foi inicialmente denominada por Okamoto [1936] como Ni_5Si_2 , que corresponde à composição de 28,57% em átomos de Si. Porém, estudos mais recentes [Oya, 1983] revelaram que a composição de γ é 28,0% em átomos e denominaram-na como $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Ambas as fases da estrutura eutética existem

dentro de estreitas faixas de composição, e fundem-se congruentemente. A estrutura do $\delta(\text{Ni}_2\text{Si})$ tem o símbolo de Pearson $oP80$, enquanto a estrutura do $\gamma(\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12})$ não foi, até o momento, determinada com exatidão. Saini [1964] observou que a estrutura cristalina do Ni_5Si_2 , recozida à 400°C por 192h, está relacionada às das fases Pd_5As_2 e Ni_5P_2 . Posteriormente, Frenk e Schubert [1971] indicaram que existem incertezas sobre o equilíbrio entre $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_5Si_2 , e Ni_2Si , em baixas temperaturas. Frank e Schubert [1971] sugeriram que ocorre a transformação polimórfica do $\gamma(\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12})$ a 860°C , enquanto Oya [1983] não registrou nenhum efeito térmico que verificaria tal transformação. Finalmente, pode-se concluir que ainda não existem dados suficientes para explorar a complexidade de relações entre fases que coexistem na região em torno de 30% em átomos de Si.

A próxima reação eutética ocorre junto à composição 46% em átomos de Si e à temperatura de 964°C . Nesse caso, o líquido com 46% em átomos de Si transforma-se de maneira invariante em duas fases sólidas, $\vartheta(\text{Ni}_2\text{Si})$ e NiSi , com 40% em átomos e 50% em átomos de Si, respectivamente. Embora a estrutura do $\vartheta(\text{Ni}_2\text{Si})$ tenha símbolo de Pearson $hP6$, ela, como também a faixa de composição de existência dessa fase, ainda não foi estabelecida com precisão. Por outro lado, a estrutura e faixa de composição do NiSi já foram determinadas. Badtiev [1974] revelou que ela possui estrutura do tipo $Pnma$, com grupo espacial $B31$, símbolo de Pearson $oP8$ e que o protótipo é MnP . Essas duas fases são estáveis até 845°C , quando transformam-se através de reação peritetóide em $\varepsilon'(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ com 38,5% em átomos de Si. Aproximadamente à 800°C , a fase $\varepsilon'(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ sofre transformação eutetóide e transforma-se em $\varepsilon(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ e NiSi . Assim, pode-se concluir que a estrutura final das ligas que solidificam através dessa reação eutética é composta pelas fases eutetóides $\varepsilon(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ e NiSi e uma parte da fase eutética NiSi .

A última reação eutética ocorre a 964°C , quando o líquido com 56,2% em átomos de Si transforma-se em NiSi e $\alpha(\text{NiSi}_2)$, com 50% em átomos e 66,6% em átomos de Si, respectivamente. As duas fases são compostos de linha, ou seja, existem em uma única composição e são denominados compostos congruentes. A fase $\alpha(\text{NiSi}_2)$ exibe estrutura do tipo $C1$, grupo de espaço $Fm3m$ e símbolo de Pearson $cF12$. O representante desse tipo de estrutura cristalina é o CaF_2 . Durante o resfriamento até a temperatura ambiente, as ligas dentro da faixa de

composição entre 50 e 66,6% em átomos de Si não sofrem nenhuma transformação, isto é, a estrutura eutética composta pelas fases NiSi e $\alpha(\text{NiSi}_2)$ permanece estável até a temperatura ambiente.

3.4 Avaliação das Estruturas Cristalinas das Fases Constituintes e do Modo de Crescimento do Eutético Ni-Ni₃Si

Um número elevado de soluções sólidas pode exibir ordenação em baixas temperaturas. O processo de ordenação envolve uma mudança, de uma distribuição de átomos aleatória, para um arranjo mais regular. Em uma liga desordenada de composição AB, por exemplo, qualquer posição da rede é ocupada aleatoriamente por um átomo A, ou por um átomo B. Durante a ordenação, os átomos dos tipos A e B distribuem-se quase que completamente para posições bem definidas da rede, e portanto, o arranjo resultante é semelhante a uma rede de átomos do tipo A interpenetrando a rede de átomos do tipo B. Essa redistribuição de átomos pode ocorrer com pouca ou nenhuma deformação da rede, criando assim uma *solução sólida ordenada*, ou uma *super-rede*, ou ainda uma *super-estrutura*, a partir de uma solução ao acaso.

Em uma solução sólida desordenada, os planos cristalograficamente equivalentes são estatisticamente idênticos entre si, enquanto que no caso de uma solução sólida ordenada isto não ocorre. Por exemplo, em uma série de planos, os planos subsequentes podem ser ricos em átomos de A e de B, respectivamente. Portanto, a distância entre dois planos idênticos pode ser dobrada, comparado à distância dos mesmos em ligas desordenadas. Assim, durante a difração de raios-X, as estruturas ordenadas produzem as reflexões de Bragg adicionais, chamadas *linhas de super-rede*, associadas as novas distâncias interplanais que não existem em estruturas ordenadas.

Conforme indicado, as ligas do sistema Ni-Si com 15,8% em átomos a 24,5% em átomos de Si, após a solidificação e resfriamento até a temperatura ambiente, apresentam microestrutura constituída pelas fases $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$.

A fase $\alpha(\text{Ni})$ tem estrutura cúbica de fase centrada (cfc) do tipo A1. A célula unitária contém quatro átomos, sendo, oito oitavos de átomo nos vértices e seis meios de átomo

localizados nas faces (figura 3.2). O número de coordenação de cada átomo é doze, ou seja, cada átomo tem doze vizinhos mais próximos. A distância entre eles é $a/2^{1/2}$, onde a é o parâmetro de rede. Para a fase $\alpha(\text{Ni})$, a é estimado entre 3,5165 e 3,5168Å. Além disso, essa estrutura é designada pelo grupo espacial $Fm\bar{3}m$, e o símbolo de Pearson $cF4$. Também, para este tipo de estrutura cristalina é sabido que existem quatro posições equivalentes: $(0,0,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$ e $(0,1/2,1/2)$, como é mostrado na figura 3.2 a. A estrutura da fase $\alpha(\text{Ni})$ é um tipo de estrutura desordenada, em que os átomos são arranjados ao caso dentro de uma rede cfc [Pearson, 1964].

A fase $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$ representa a forma mais estável da fase (Ni_3Si) à temperatura ambiente. Ela exibe uma estrutura cúbica do tipo $L1_2$, com grupo de espaço $Pm\bar{3}m$, e símbolo de Pearson $cP4$. A célula unitária contém uma molécula, ou seja, três átomos de Ni e um de Si. Cada átomo de Si é circundado por doze átomos de Ni, enquanto que cada átomo de Ni, tem como vizinhos quatro átomos de Si e oito de Ni [Pearson, 1964].

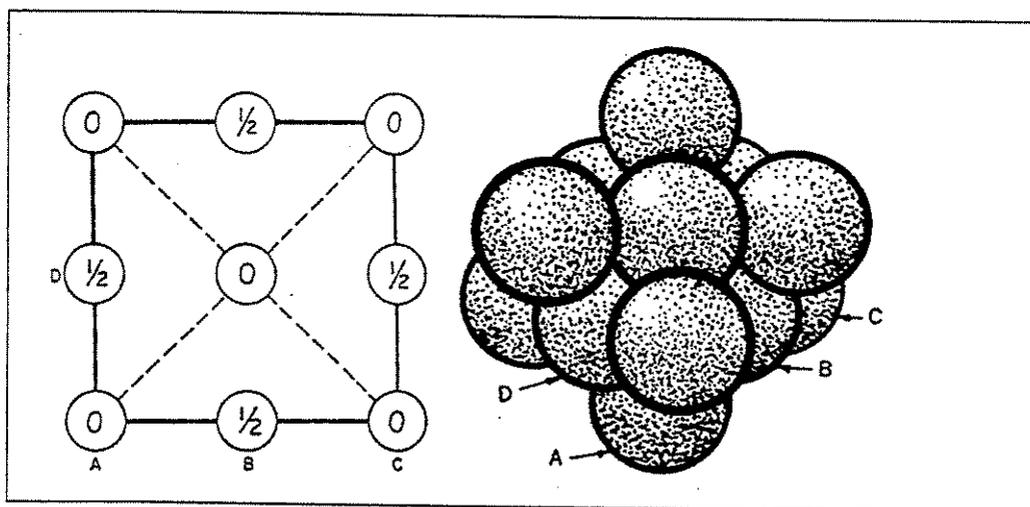


Figura 3.2 (a) O arranjo cúbico compacto projetado na face do cubo. Os números dentro dos átomos indicam as distâncias dos mesmos no plano de projeção em termos de frações do parâmetro da rede; (b) Diagrama tridimensional da mesma estrutura. As letras referem-se aos átomos assinalados na figura anterior [Pearson, 1964].

O parâmetro da rede é 3,4969Å, e a densidade é 7,905g/cm³. Em temperaturas elevadas esta fase é desordenada, e tem um arranjo de átomos ao acaso, igual à fase $\alpha(\text{Ni})$. Porém, durante o resfriamento, quando a temperatura atinge a temperatura crítica, os átomos começam redistribuir-se conforme mostrado na figura 3.3b. Os átomos de Si reposicionam-se nos vértices do cubo, enquanto que os de Ni, nos centros das faces. Assim, a célula unitária possui os átomos de Si em posições (0,0,0) e átomos de Ni em posições (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) e (1/2,1/2,0). Esta configuração apresenta um protótipo de quatro sub-redes do tipo cúbico simples interpenetrantes, cada um ocupado com átomos de apenas uma espécie, e significa que a ordenação é completa. Esse tipo de estrutura é observado em mais de sessenta sistemas, e os exemplos mais típicos são: Cu_3Au , α' - AlCo_3 , α'' - Au_3Cd , Pt_3Sn , AlZr_3 , Co_3V , e FeNi_3 [Pearson, 1964].

Conforme já mencionado, essa liga de composição eutética inicia a solidificação em 1.143°C, quando o líquido com 21,4% em átomos de Si se transforma, à temperatura constante, em duas fases sólidas, $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$. O modo de crescimento das fases na transformação eutética vai depender da estrutura cristalina e das propriedades termofísicas das próprias fases, pois elas determinam o fator α . De acordo com a literatura, a fase $\alpha(\text{Ni})$, cresce de modo não-facetado, enquanto a fase $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$, sendo composto intermetálico com alto valor da entropia de fusão, cresce de modo facetado. Portanto, o eutético aqui abordado é do tipo facetado/não facetado (f/nf), e assim, uma estrutura irregular ou regular complexa será a mais provável.

Em relação à microestrutura eutética, podem ser obtidos dois tipos de morfologias: lamelar e fibrosa. Conforme citado anteriormente, o tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases. Como no eutético em questão, a razão entre as frações volumétricas calculada a partir de diagrama de fases é 0,55 (35,6 % em volume de $\alpha(\text{Ni})$ e 64,41% em volume de $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$) pode-se prever que eutético aqui abordado será do tipo lamelar.

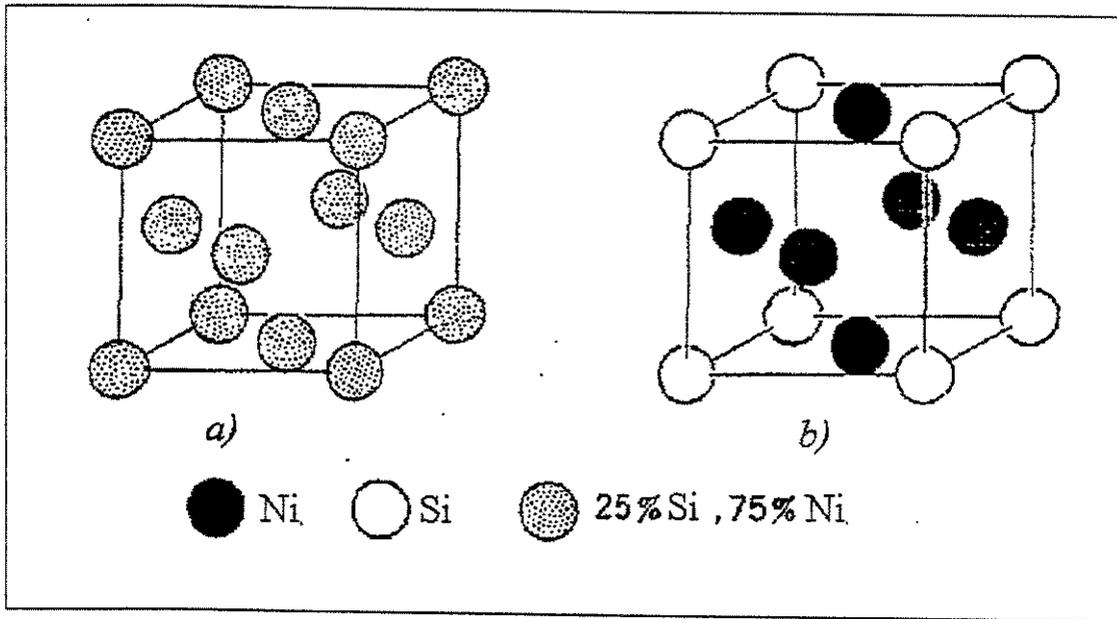


Figura 3.3 (a) Esquema da estrutura desordenada do tipo $A1$ do $\alpha(\text{Ni})$; (b) Esquema da estrutura ordenada do tipo $L1_2$ de Ni_3Si [Pearson, 1964].

Capítulo 4

Materiais e Procedimento Experimental

4.1 Considerações Iniciais

Com a finalidade de atingir os objetivos deste trabalho, foi realizado um conjunto de procedimentos experimentais. O trabalho iniciou-se com a elaboração de amostras no estado bruto de fusão a partir de elementos puros, via fusão a arco. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em tubos de alumina para serem processadas pela técnica de solidificação direcional. A caracterização das ligas após as etapas de fusão a arco e solidificação direcional, envolveu as seguintes etapas: (a) análises microestruturais via microscopia óptica, eletrônica de varredura e difração de raios-X; (b) Caracterização mecânica através de testes de microdureza, ensaios de compressão e tração; (c) Análise térmica diferencial para estimar as temperaturas de transformação de fases.

4.2 Procedimentos Preliminares

Na preparação das amostras através do forno a arco foram usados elementos metálicos Ni, Si, Al, Cu e Nb, com grau de pureza conforme especificado na tabela 4.1. A tabela 4.1 mostra também as soluções utilizadas nas decapagens químicas de cada elemento. Pequenos pedaços

destes elementos foram decapados quimicamente com a finalidade de limpar e eliminar sujeiras, como óxidos formados na superfície. Após a decapagem e secagem dos metais, foi realizada a pesagem de cada um deles, visando atingir as composições desejadas das ligas. As pesagens foram realizadas em balança semi-analítica. As massas de cada elemento foram calculadas visando obter lingotes com massas entre 8 e 10 g para análises de microestrutura e em torno de 15 g (ensaio de compressão) a 30 g (ensaio de tração). A figura 4.1 apresenta os lingotes estudados em cada etapa do trabalho.

Tabela 4.1 Dados sobre os elementos utilizados na preparação das amostras.

Elemento	Pureza (%)	Decapagem química
Níquel	99,99	10ml de H ₂ SO ₄ , 4ml de HNO ₃ , 4ml de HF e 2ml de H ₂ O
Alumínio	99,97	90ml de NaOH e 10ml de H ₂ O
Níóbio	99,96	10ml de H ₂ SO ₄ , 4ml de HNO ₃ , 4ml de HF e 2ml de H ₂ O
Cobre	99,99	20ml de HNO ₃ e 10ml de H ₂ O
Silício	99,97	Acetona (lavagem superficial)

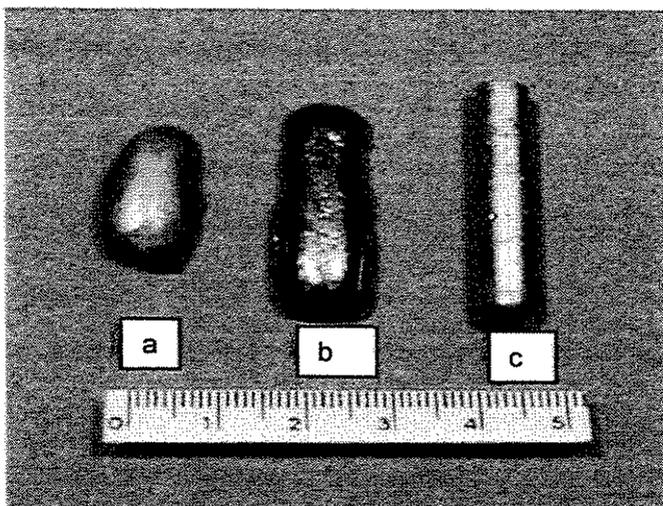


Figura 4.1 Amostras utilizadas no trabalho: (a) estado bruto de fusão; (b) bruto de fusão e preparado para solidificação direcional e (c) solidificado direcionalmente.

4.3 Fusão das Amostras

As ligas do sistema Ni-Si e Ni-Si-X (X=Nb, Al, Cu) foram preparadas em forno a arco voltáico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza, e em cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. A tabela 4.2 mostra a composição nominal das ligas estudadas.

O processo de fusão a arco assemelha-se ao processo de soldagem constituído de três componentes: cátodo (eletrodo positivo de W), ânodo (metal base, eletrodo negativo) e o plasma que é o meio do arco. Neste caso, o plasma concentra o calor produzido pela transformação de energia elétrica através do arco elétrico formado entre os eletrodos.

Tabela 4.2 Composição nominal das ligas estudadas.

Liga	Elementos				
	Eutético		X		
	Ni [%peso]	Si [%peso]	Nb [%peso]	Al [%peso]	Cu [%peso]
Eutética	88,5	11,5			
1	86,73	11,27	2,0		
2	87,17	11,33	1,5		
3	87,61	11,39	1,0		
4	88,05	11,45	0,5		
5	88,32	11,48	0,2		
6	86,73	11,27		2	
7	87,17	11,32		1,5	
8	87,62	11,38		1,0	
9	88,05	11,45		0,5	
10	83,5	11,5			5
11	86,0	11,0			3
12	86,73	11,27			2
13	88,33	11,47			0,2

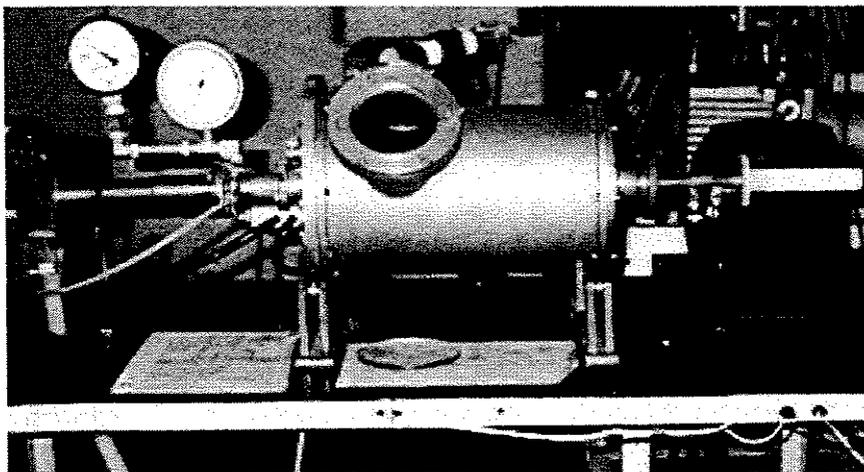
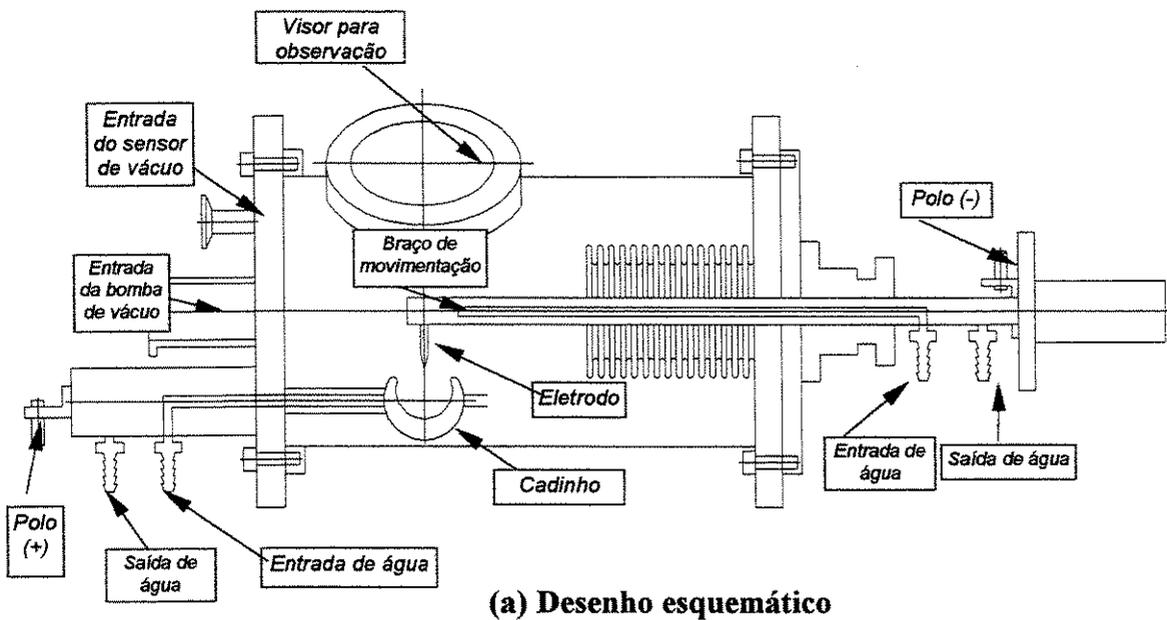
Para a fusão dos elementos metálicos, estes são colocados no cadinho de cobre. Em seguida, o forno é fechado pelo visor. No equipamento utilizado, a abertura do arco é realizada por contato físico e rápido das pontas dos eletrodos (cátodo e ânodo) regulando a intensidade do

feixe por um pedal, o qual é ligado a uma fonte elétrica. O plasma produzido pela abertura do arco é deslocado para cima do material. A homogeneização é conseguida pelo deslocamento do metal líquido várias vezes, no comprimento do cadinho, até se atingir um grau de homogeneidade razoável da amostra. O deslocamento é ajudado pela movimentação do forno para ambos sentidos da posição horizontal. Por outro lado, o cadinho de Cu que serve como ânodo é refrigerado à água. O forno possui um fole, que além de flexível é rosqueado, o que permite o deslocamento quase linear do eletrodo com plasma sobre o material. O forno a arco é observado na figura 4.2.

A fusão das amostras envolve as seguintes etapas: colocação do material no cadinho do forno, fechamento do visor do forno, lavagem da câmara de fusão. A lavagem ocorre de maneira alternada: operação de vácuo por 15 minutos, injeção de argônio após o vácuo, até atingir a pressão atmosférica. Este procedimento é repetido 3 vezes, pois a presença de oxigênio é bastante prejudicial ao processo, e finalmente à abertura de arco para fusão dos elementos metálicos. Durante a fusão, as perdas de matéria são mínimas. O processo de fusão é controlado unicamente pelo valor da corrente elétrica que se aplica na fonte, na faixa de 100 a 120 A. Por outro lado, a pressão é mantida constante, levemente positiva em relação à atmosférica, com a finalidade de evitar entrada de oxigênio no interior do forno.

4.4 Solidificação Direcional

A solidificação direcional teve como objetivo estabelecer o processo de solidificação com controle da direção e da taxa de solidificação sobre determinado gradiente térmico. A técnica de crescimento direcional assemelha-se ao processo de crescimento de cristais simples através do método Bridgman vertical. O crescimento direcional foi realizado em um equipamento que consiste basicamente de uma câmara de vácuo, de injeção de argônio e de um sistema de translação que permite movimentar lentamente a amostra processada, de uma região de alta temperatura, para outra inferior, de baixa temperatura, ou seja, ao longo de um gradiente de temperatura, conhecido e constante.



(b) Fotografia do forno

Figura 4.2 Forno de fusão a arco

O processo de lavagem é análogo ao descrito para a fusão no forno a arco. O forno de solidificação direcional é observado na figura 4.3. A pressão foi mantida também igual à fusão a arco. As amostras a serem fundidas por solidificação direcional são primeiramente fundidas em forno a arco, em seguida são inseridas em tubos de alumina de alta pureza, que por sua vez foram inseridos em cilindros de Níbio (susceptor). A amostra, o tubo de alumina e a peça em níbio são então colocados dentro de um tubo de quartzo de diâmetro próximo a 50,0 mm e aquecidos através de uma bobina convenientemente conectada a uma fonte de rádio-freqüência.

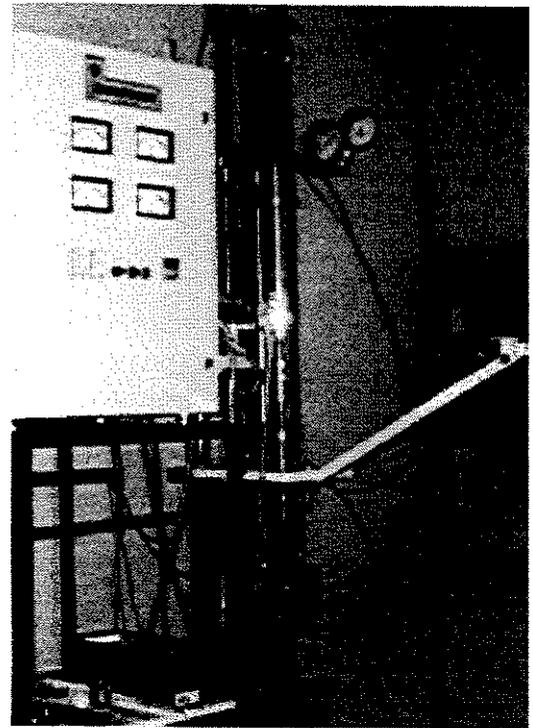
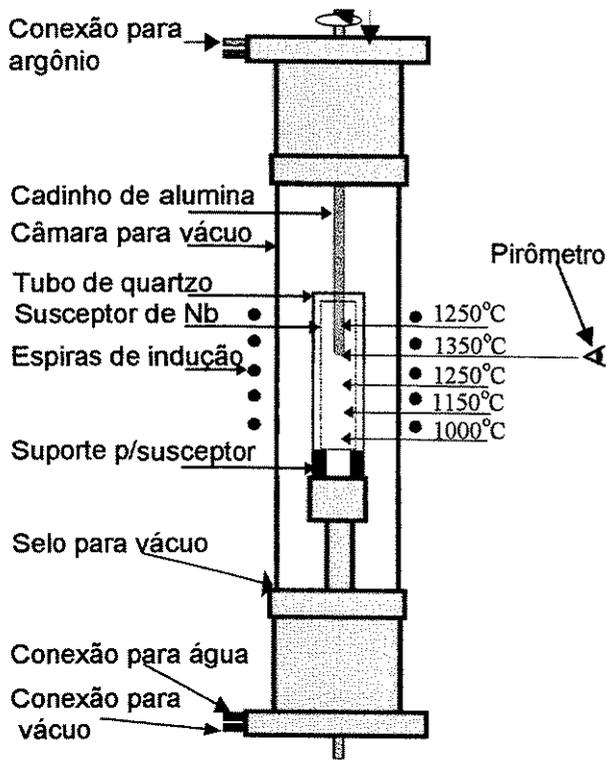


Figura 4.3 Forno de solidificação direcional: (a) Desenho esquemático; (b) forno em operação.

A unidade de aquecimento é do tipo indutiva com potência de 7,5 kW, consiste basicamente de uma bobina de cobre refrigerada com água e no seu interior é posicionado o material de trabalho. Neste caso, a bobina e o material de trabalho são acoplados para produzir corrente induzida, que permite o aquecimento do material.

O controle de temperatura é realizado através de um pirômetro óptico e trabalhou-se com temperaturas em torno de 1.350°C. Esse superaquecimento, já que a liga em estudo se funde a 1143°C, é muito importante quando se deseja obter lingotes para ensaios de tração, pois este superaquecimento melhora a fluidez da liga. O gradiente térmico utilizado foi de 100 °C/cm.

4.5 Caracterização Microestrutural

Amostras no estado bruto de fusão e processadas através da técnica de solidificação direcional foram caracterizadas no tocante à microestrutura. Tal caracterização teve como objetivo observar a natureza da estrutura eutética, a determinação de espaçamentos lamelares e a identificação de fases presentes nas diferentes amostras. As amostras foram cortadas em uma cortadeira Isomet de alta velocidade, com disco abrasivo de SiC, e água como refrigeração. As amostras foram submetidas à microscopia óptica, eletrônica de varredura, microanálise por EDS e difração de raios-X. A caracterização microestrutural envolveu técnicas adequadas de metalografia na preparação das amostras.

O ataque químico é uma das técnicas largamente usada na caracterização de materiais, pois possibilita a visualização e revelação das morfologias e fases que constituem a microestrutura das ligas metálicas. Baseado em trabalho de Milenkovic [Milenkovic, 1998], foi utilizada a solução de Beraha na realização do ataque químico. A solução é constituída por 1 parte de HCl, 1 parte de água e 1 g de FeCl_3 . O tempo de ataque ficou em torno de 15 s.

4.6 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica é de utilização simples, rápida, pouca dispendiosa e permite a análise de grandes áreas. Além disto, permite basicamente direcionar a pesquisa para resultados mais aprofundados. Para amostras metálicas empregou-se o microscópio óptico de luz refletida, modelo Olympus Bx 60M. Neste caso, a penetração da luz é muito pequena. Através desses microscópios pode-se observar contornos de grão e sub-grão, contornos de macla e constituintes microestruturais maiores que $0,5 \mu\text{m}$. Em alguns casos, é usada luz polarizada com a finalidade de observar a anisotropia dos grãos de uma amostra policristalina. Cada grão da amostra aparece com uma determinada cor, para uma dada posição. Este comportamento está diretamente relacionado com as propriedades ópticas de uma superfície anisotrópica que varia em relação às orientações cristalográficas de cada grão.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies regulares e irregulares, como superfícies de fratura. O princípio deste microscópio é baseado nas possíveis interações que ocorre entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um destes eventos produz informação sobre a amostra. Os raios X são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes.

As análises foram realizadas em um microscópio Jeol, modelo JXA 840-A, com microsonda EDS Noram, que possibilita aumentos acima de 2000x, equipado com detectores XRE (emissão de raios X) e EDS (espectrometria de energia dispersiva) para a realização de microanálises químicas semiquantitativa e quantitativa. Amostras polidas até grana 0,25 μm , com ataque químico, já que não foi possível observar a microestrutura sem ataque, foram usadas para análise e identificação de fases. Na identificação das fases e estudo das superfícies de fratura utilizou-se elétrons secundários.

De forma simplificada, o MEV é equipado com quatro elementos básicos: a coluna de elétrons, câmara das amostras, sistema de produção de vácuo e sistema de controle eletrônico e de formação de imagens. Neste tipo, o canhão de elétrons produz um estreito feixe divergente, empregando como fonte um cátodo de tungstênio aquecido à aproximadamente 2.500°C , e os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas de 1 a 35kV. As lentes obrigam o feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra. O sistema de vácuo é essencial na operação do equipamento, pois a câmara das amostras deve ficar livre de átomos para não espalhar o fino feixe de elétrons. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza maior que o microscópio óptico. Da mesma forma, a profundidade de foco é melhorada em qualquer superfície eletricamente condutora e estável em vácuo. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma camada de material condutor [Metcalf, 1988].

4.8 Difração de Raios-X

Os métodos de difração (de raios-X, de nêutrons e de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Permitem obter informações sobre a natureza e os parâmetros de rede, presença de defeitos na rede cristalina, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais [Padilha, 1986]. Nessa técnica, ondas eletromagnéticas de alta frequência são selecionadas para alcançar comprimentos de onda na faixa de 0,05 a 0,25 nm (0,5 a 2,5 Å) menor que o espaçamento interplanar da rede cristalina.

Na produção de raios-X para difração, é necessária a aplicação de uma alta voltagem, da ordem de 35kV, entre um cátodo e um ânodo, sendo este último o metal alvo e ambos colocados em vácuo. O cátodo é aquecido e elétrons são liberados por emissão termo-iônica e acelerados no vácuo devido à alta diferença de potencial entre cátodo e o eletrodo. Quando os elétrons colidem com o alvo há a emissão de raios-X. A aceleração dos elétrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior parte (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, portanto, de refrigeração externa.

Quando os raios-X encontram um material cristalino, eles são difratados pelos planos atômicos ou iônicos dentro do cristal, produzindo um ângulo de difração (θ) que dependerá do comprimento de onda (λ) e da distância interplanar (d_{hkl}). De acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, a produção de picos de difração está associada à equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

onde n é a ordem de difração. Na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, $n = 1$.

Neste trabalho a difração de raios-X para análises por difração, foram usados materiais policristalinos polidos até grana 1,0 μm . A finalidade das análises foi a detecção de eventuais fases ou compostos, diferentes daqueles estudados nos compósitos eutéticos, e a identificação das fases presentes. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, com tubo de cobre ($\lambda=1,5418\text{Å}$) e varredura de $0.01\theta/\text{min}$, 2kcps, de 20° a 80° e 120° , para tensões de 45kV e 30mA. A

identificação das fases presentes foi feita usando o banco de dados JCPDS (Joint Comitee for Power Difrraction Standards).

4.9 Caracterização Mecânica

Ensaio de microdureza, ensaios de compressão a frio e a quente e ensaios de tração, foram realizados com a finalidade de determinar algumas características mecânicas das ligas estudadas.

Medidas de microdureza ou dureza fornecem informações sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. A diferença entre microdureza e dureza não é bem definida, pois depende do tipo de carga e do aparelho utilizado. No entanto, segundo Souza [Souza, 1974], medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas menores a 1 kgf, e as impressões são microscópicas. Entretanto, medidas de dureza são consideradas com cargas que variam de 1 a 120 kgf. Ambas medidas utilizam como penetrador um diamante que é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da carga, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos, o qual fornecerá a mesma informação.

Segundo Li et al. [Li, 1989], a relação entre carga e microdureza não é muito clara, embora, seja um tema muito estudado. Li et al. indica que usualmente a dureza aumenta com cargas menores, o que é demonstrado no material cerâmico α -SiC. Por isso, é necessário mencionar a carga toda vez que um material é ensaiado. As medidas de microdureza foram realizadas na temperatura ambiente em um microdurômetro Buehler – Micromet 2101. Usando carga de 500 gf e tempo de aplicação da carga de 15 s.

Ensaio de compressão e tração são usados com a finalidade de determinar limites de escoamento, resistência mecânica e deformações no material. Os ensaios de compressão em temperaturas elevadas foram realizados segundo a norma E 209-65 [ASTM, 1993] e os a frio segundo a norma E 9-89 a [ASTM, 1989]. Essas normas estabelecem alguns parâmetros quanto à elaboração da amostra, ao controle da temperatura e à taxa de deformação durante o ensaio, ou

seja, a amostra deve ser representativa do material investigado, ser adequada ao conjunto de controle de temperatura e à taxa de deformação, deve estar alinhada com o eixo e sofrer carregamento uniaxial uniforme.

As amostras usadas no ensaio de compressão foram preparadas a partir de lingotes obtidos na fusão a arco (estado bruto de fusão) e os pela solidificação direcional com taxa de crescimento de 15 mm/h. As amostras para os ensaios tiveram dimensões de 3,0 x 3,0 x 4,5 mm³, e foram retiradas de regiões centrais dos lingotes. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada condição.

Neste tipo de ensaio mecânico, as amostras são posicionadas entre duas matrizes localizadas em um forno de resistência para altas temperaturas. A amostra e as matrizes foram aquecidas juntas, até a temperatura de ensaio, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, antes do ensaio. A temperatura foi controlada por três termopares, distribuídos no interior do forno de maneira que um termopar é situado na matriz superior e o outro na matriz inferior e o último termopar foi situado no centro, em contato com a amostra. As velocidades de deslocamento aplicadas foram constantes e iguais a $v = 0,01$ mm/s.

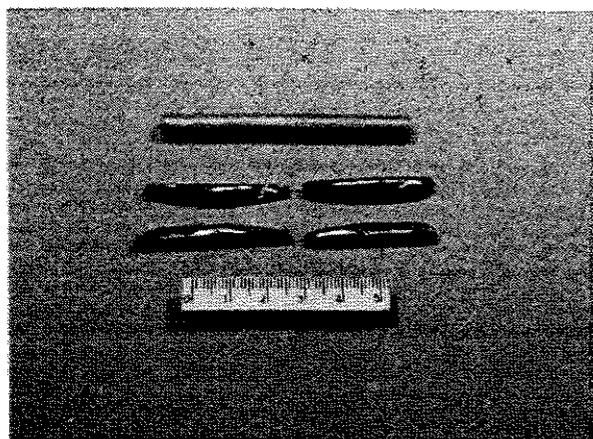
Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma E 8M-95a [ASTM, 1995]. Este tipo de ensaio permite uma melhor avaliação do comportamento mecânico do material ensaiado, pois permite o uso de extensômetros que registram valores de tensões e deformações somente da amostra ensaiada. Neste tipo de ensaio, pode-se afirmar que as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas ao longo de todo material, pelo menos até se atingir uma carga máxima próxima do final do ensaio [Souza, 1974].

Uma dificuldade apresentada no ensaio de tração foi a obtenção dos corpos-de-prova. O alto valor de dureza ($H_v = 520$) apresentado pela liga em estudo dificultou muito a usinagem da mesma. A figura 4.4 mostra a obtenção dos corpos-de-prova e o ensaio de tração.

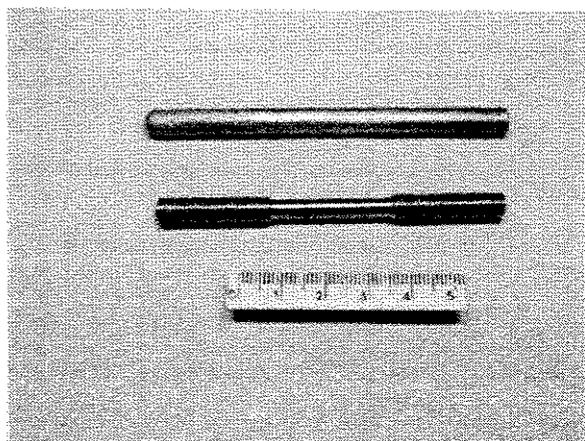
4.10 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial registra alterações de entalpia ou de calor exotérmico ou endotérmico causado por mudanças físicas, estruturais ou por transformações de fases. É

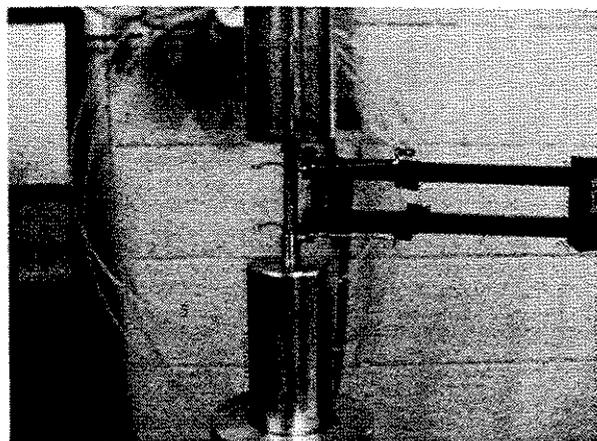
considerado como um método dinâmico, pois condições de equilíbrio não são atingidas, ou seja os eventos térmicos determinados através desta técnica não correspondem a temperaturas de equilíbrio termodinâmico. Na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura (ΔT) entre uma amostra e uma amostra de referência não-reativa é determinada em função do tempo (t), ou em função da temperatura (T), fornecendo informações úteis sobre as temperaturas dos eventos termodinâmicos e cinéticos.



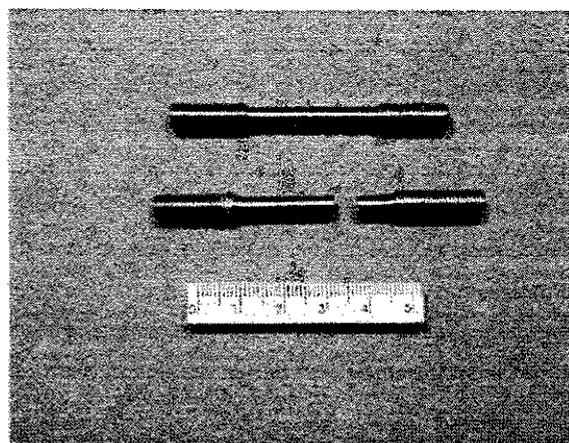
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.4 (a) Obtenção do lingote para preparação do corpo-de-prova; (b) usinagem do corpo-de-prova a partir do lingote fundido; (c) ensaio de tração e (d) corpo-de-prova antes e após ensaio.

Neste caso, amostras de ligas solidificadas direcionalmente, com formato cilíndrico e peso em torno de 110 mg, foram acondicionadas em cadinhos de alumina. O material de referência e a amostra no cadinho são acondicionados na câmara de aquecimento do analisador térmico de forma simétrica com respeito ao forno. O controle de temperatura é feito por um termopar, constituído de Pt10%Rh-Pt, com emprego na faixa de 0 a 1.700°C. O equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo SWISTA/672.01. As condições operacionais foram atmosfera protetora de argônio, temperatura de aquecimento de 10°C/min e 20°C/min para o resfriamento. Na determinação de temperaturas de transformação utilizou-se o sistema padrão onset, onde a temperatura de transformação é determinada através do ponto de intercepção da reta tangente à curva que antecede a transformação, e da que sucede a transformação.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Considerações Iniciais

O presente trabalho está dividido em quatro partes. A primeira parte trata da obtenção, processamento e caracterização da liga eutética Ni - Ni₃Si, no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente. O objetivo foi analisar o modo de crescimento das fases constituintes, analisar a morfologia microestrutural e o efeito da taxa de solidificação na microestrutura. Na segunda parte, foi analisado o efeito da adição de elementos ternários Nb, Al e Cu na liga eutética Ni-Ni₃Si. A finalidade foi estudar a influência desses elementos na morfologia de solidificação da liga e nas temperaturas de transformações de fases, no estado bruto de fusão e após serem processadas pela técnica de solidificação direcional. Na terceira parte encontram-se os resultados referentes às propriedades mecânicas das ligas com e sem adições de elementos ternários: microdureza, ensaios de compressão e tração, no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente. Na quarta parte foram analisadas as superfícies de fraturas obtidas nos ensaios de compressão e de tração. Foi analisado também o aumento da ductilidade da liga com o aumento de temperatura, através das superfícies de fraturas obtidas nos ensaios de compressão a altas temperaturas.

5.2 Sistema Ni-Si

5.2.1 Análise Microestrutural

Os resultados obtidos nesta etapa referem-se à caracterização microestrutural e cristalina da liga eutética Ni-Ni₃Si preparadas em forno a arco voltáico e pela técnica de solidificação direcional usando o método de Bridgman.

No estado bruto de fusão as amostras solidificam-se sem nenhum controle do resfriamento do material, ou seja, a solidificação ocorre em condições de não-equilíbrio. No entanto as amostras processadas apresentaram um alto grau de regularidade microestrutural, com ausência de fases primárias, e com pequenas variações no espaçamento lamelar. Tais variações se devem à existência de diferentes taxas de extração de calor quando as amostras se solidificam. A figura 5.1a mostra uma microestrutura da liga eutética Ni-Ni₃Si no estado bruto de fusão. É importante salientar aqui que a fase clara representa o composto intermetálico Ni₃Si e a fase escura a solução sólida de Si em Ni, a fase matriz α Ni.



Figura 5.1 Microestrutura do eutético Ni-Ni₃Si no estado bruto de fusão.

A investigação da microestrutura revelou alguns resultados interessantes. O eutético aqui estudado se trata de uma liga eutética constituída por duas fases regulares lamelares, que crescem de acordo com a direção de extração de calor. É interessante o fato da fase Ni₃Si crescer de modo

não-facetado já que se trata de um composto intermetálico, que além de apresentar estrutura cristalina complexa exibem altos valores de entropia de fusão. Uma explicação para isto é que a transição facetada/não-facetada é resultado do modo de crescimento de uma fase na outra. Tal fenômeno foi descrito na solidificação de vários eutéticos onde uma das fases constituintes era intermetálica [Elliot 1977].

Após a preparação de ligas no estado bruto de fusão, foi realizada a solidificação direcional para se obter lingotes com estrutura orientada, em forno do tipo Bridgman vertical com aquecimento indutivo. Nesta etapa as ligas provenientes da fusão a arco foram processadas sob diferentes taxas de crescimento: 10, 30 e 100 mm/h. O objetivo principal desta etapa foi avaliar a regularidade da microestrutura lamelar e a tentativa de transição lamelar/fibroso. A figura 5.2 mostra a evolução da microestrutura com o aumento da taxa de solidificação.

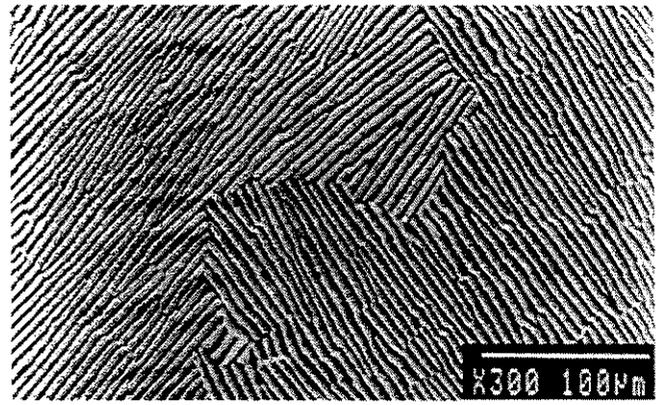
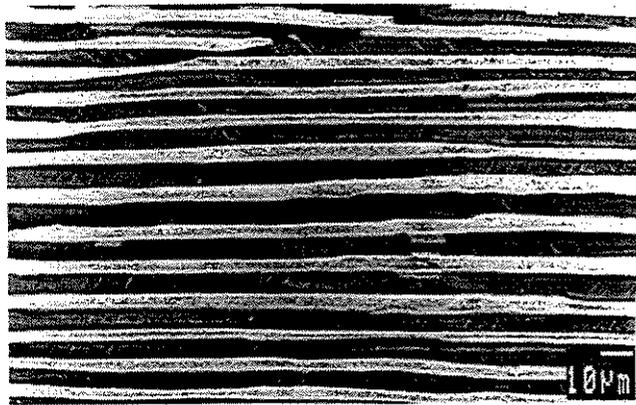
Com o aumento da taxa de solidificação, a morfologia da liga eutética apresentou degenerações na microestrutura, tais como descontinuidades, imperfeições, regiões de transição de estrutura lamelar para estrutura fibrosa, aumento da quantidade de defeitos como falhas no arranjo lamelar ou terminações lamelares. Sob baixas taxas de crescimento, $v=10$ mm/h, o crescimento eutético ocorre em condições próximas ao equilíbrio, o que produz microestruturas alinhadas e livre de imperfeições, apresentando interface sólido/líquido plana.

Em todos os casos, apesar da taxa e direções de crescimento serem controladas, a microestrutura eutética exibiu vários grãos eutéticos, ou seja, a estrutura obtida foi policristalina. Estes grãos são definidos como pequenas partes da microestrutura eutética onde as lamelas foram solidificadas em uma determinada direção de crescimento. Analisando as microestruturas das seções transversais das amostras processadas sob diferentes taxas de solidificação, notou-se que o aumento da taxa de solidificação acarretou em um aumento no número de grãos eutéticos.

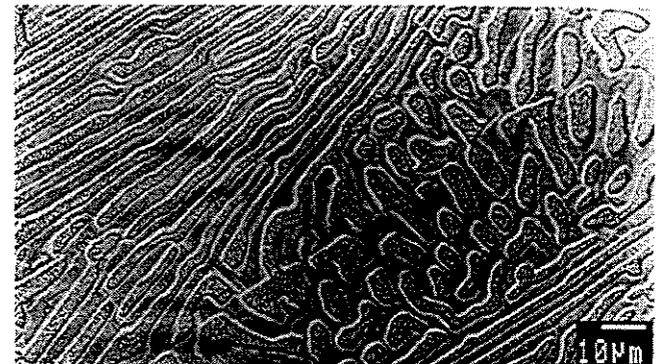
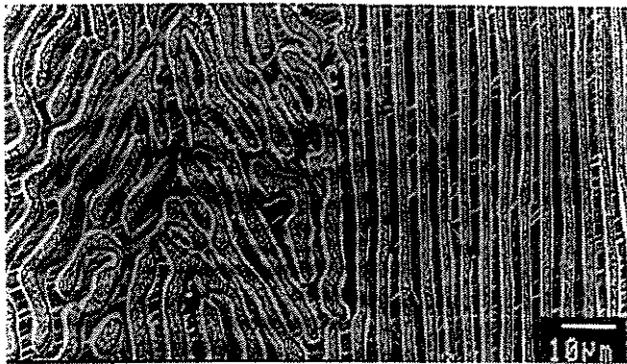
A relação entre taxa de crescimento e dimensões microestruturais pode ser sintetizada melhor no fenômeno apresentado na figura 5.3. O aumento repentino da taxa de crescimento produziu uma variação abrupta nos espaçamentos lamelares.

Corte longitudinal

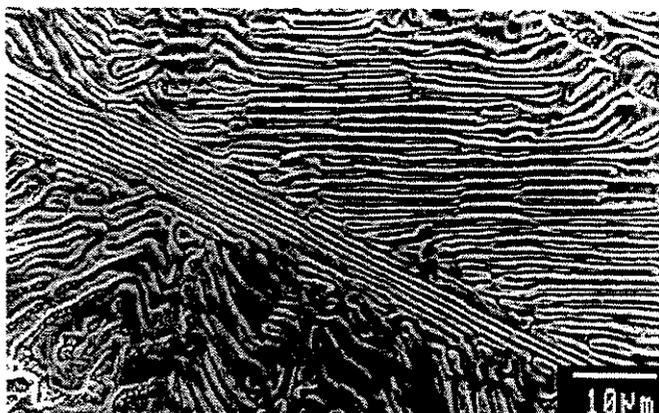
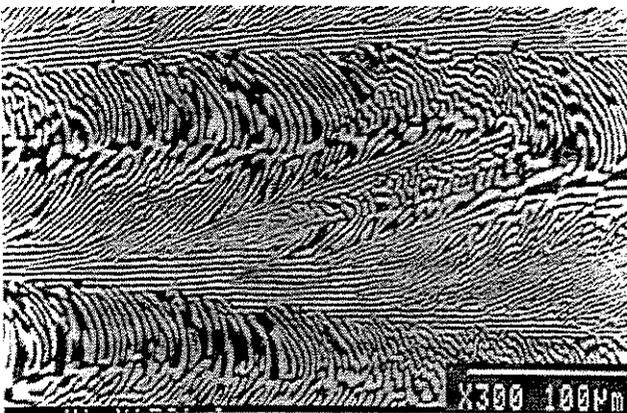
Corte transversal



(a) $V=10$ mm/h



(b) $V=30$ mm/h



(c) $V=100$ mm/h

Direção de solidificação →

Figura 5.2 Evolução da microestrutura com o aumento da taxa de solidificação.

Tal fenômeno indica a natureza da seleção do espaçamento lamelar durante o crescimento eutético. De acordo com Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o crescimento eutético ocorre em condições definidas como extremas, onde o superesfriamento interfacial é próximo ao mínimo. O crescimento eutético deve ocorrer em uma faixa de valores muito pequena para uma determinada condição de crescimento. As taxas empregadas foram 10 e 100 mm/h. A regularidade observada no crescimento simultâneo das fases seria resultado da influência mútua de uma fase em outra, idéia esta defendida por Podolinsky [Podolinsky; 1989], para justificar eventuais desvios no comportamento das fases eutéticas em vista do critério de classificação de Jackson. Os primeiros resultados indicam que altas taxas de solidificação resultam em estruturas mais finas e vice-versa, o que é esperado durante a solidificação de eutéticos regulares.

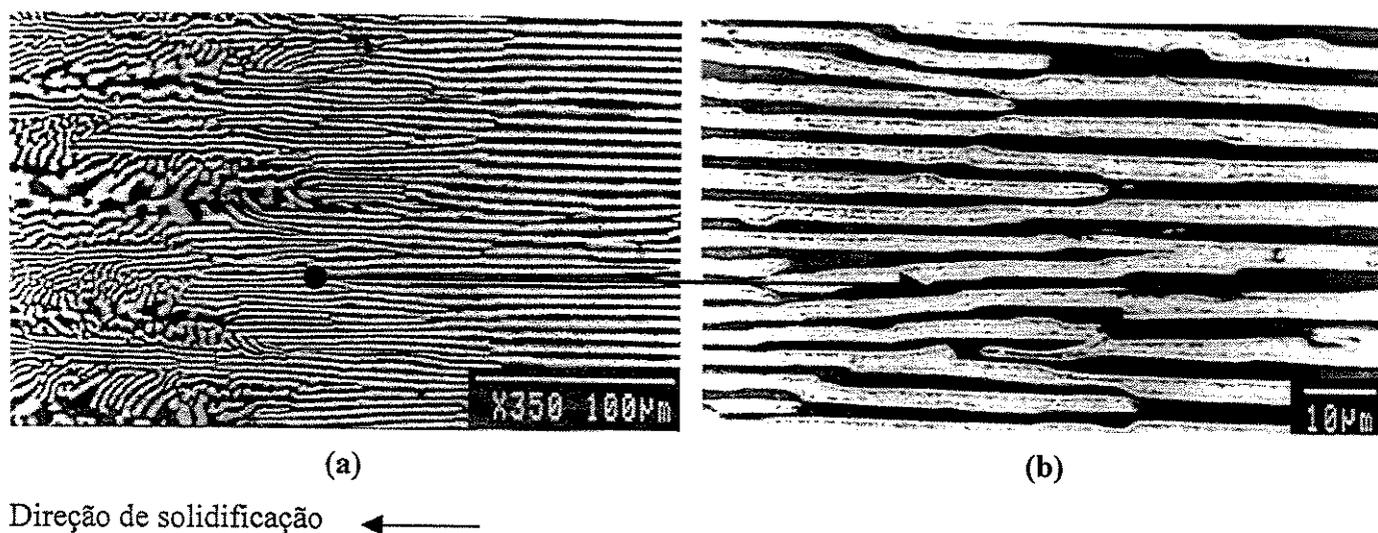


Figura 5.3 (a) Alteração microestrutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento, (b) ampliação da região de transição $V_1 = 10$ mm/h, $V_2 = 100$ mm/h.

Além de se observar a variação do espaçamento lamelar com o aumento da taxa de solidificação, percebe-se também que a interface sólido/líquido é macroscopicamente plana, já que o arranjo lamelar se deu ao longo de toda a interface. Após a etapa de solidificação direcional, a liga em estudo foi submetida à técnica de análise por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva), em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde foi possível o mapeamento por raios-X dos elementos constituintes das fases eutéticas, além de examinar as

composições das fases constituintes do eutético. A figura 5.4 mostra a distribuição dos elementos Ni e Si na liga eutética e as tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados das análises de composição das fases eutéticas.

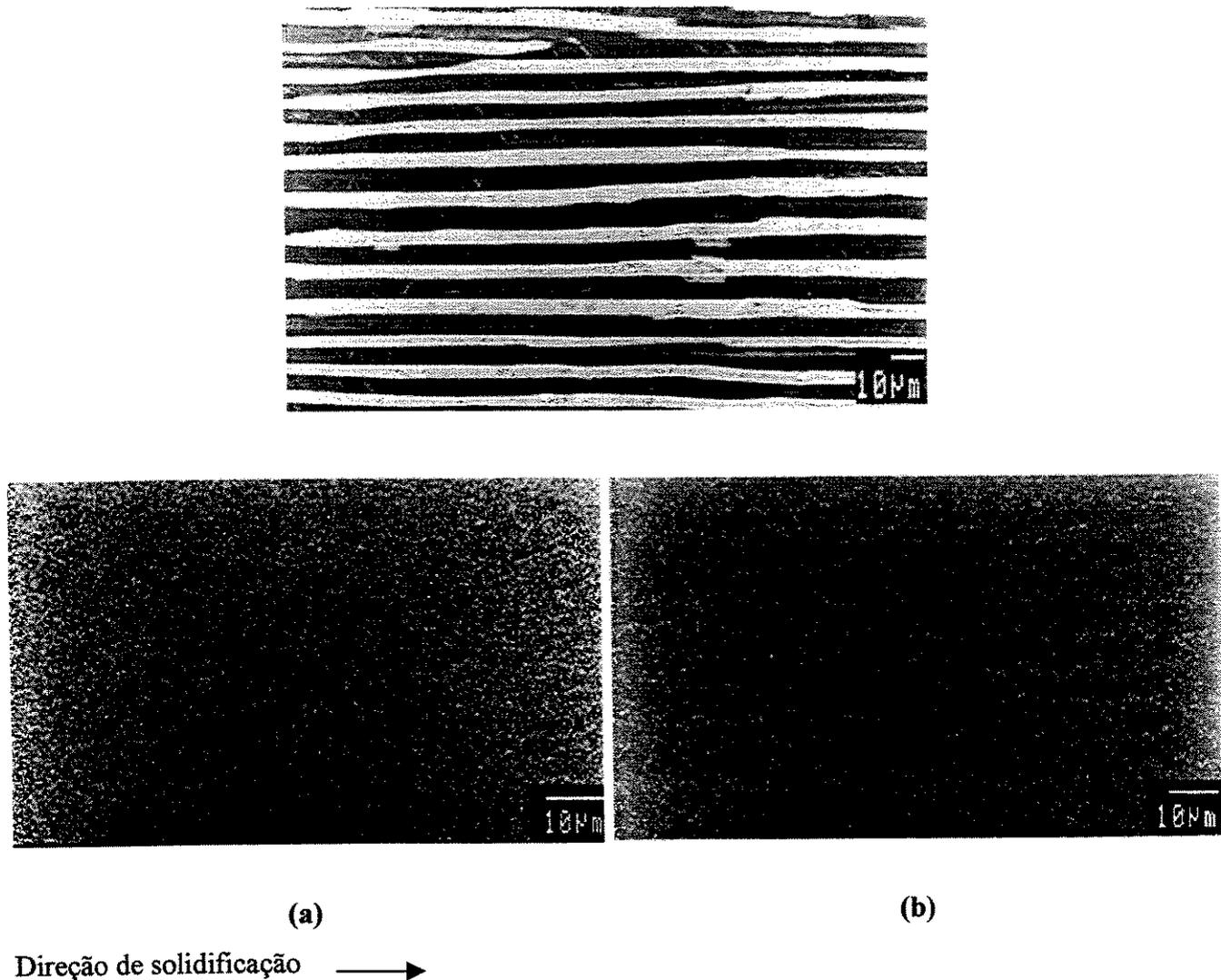


Figura 5.4 Distribuição dos elementos Ni e Si na microestrutura eutética solidificada direcionalmente, $v=10$ mm/h, (a) distribuição de Ni, (b) distribuição de Si.

Observando a figura 5.4 e as tabelas 5.1 e 5.2 verifica-se que os elementos Ni e Si se distribuem de forma regular ao longo de toda a mostra. A fase α Ni, considerada a matriz, apresenta menor quantidade de Si se comparada à fase intermetálica Ni_3Si , além de não apresentar grande discrepância entre os valores teóricos e experimentais.

Tabela 5.1 Análise da composição por EDS da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente (SD), V=10 mm/h.

Elemento	Teórico (%peso)	EDS/SD (%peso)	Dm*
Ni	88,5	88,7	2,0
Si	11,5	11,3	2,0
Total	100	100	

Dm* = Desvio padrão da % peso.

Tabela 5.2 Análise de composição por EDS da distribuição de Ni e Si nas fases α Ni e Ni₃Si após solidificação direcional V = 10 mm/h.

Elemento	α Ni		Ni ₃ Si	
	% peso	Dm*	% peso	Dm*
Ni	94,68	2,3	89,82	1,7
Si	5,32	2,3	10,18	1,7
Total	100		100	

Dm* = Desvio padrão da % peso.

5.2.2 Estrutura Cristalina da Liga Eutética Ni-Ni₃Si

As análises por difração de raios-X tiveram como objetivo verificar as fases constituintes, bem como detectar a presença de possíveis impurezas e outras fases. Para identificar os picos dos difratogramas, foi consultado o banco de dados JCPDS (Joint Comitee for Powder Standards), que fornece as distâncias interplanares e suas intensidades relativas, e também os índices dos planos cristalinos correspondentes. Os difratogramas obtidos das amostras solidificadas com diferentes taxas de solidificação estão mostrados nas figura 5.5 a 5.8.

Geralmente, para classificar um material é necessário se comparar três distâncias interplanares consecutivas com as maiores intensidades, com o banco de dados. Neste trabalho,

este procedimento **não** foi viável, pois as amostras não foram pulverizadas, o que inibe a comparação das intensidades com as das microfichas.

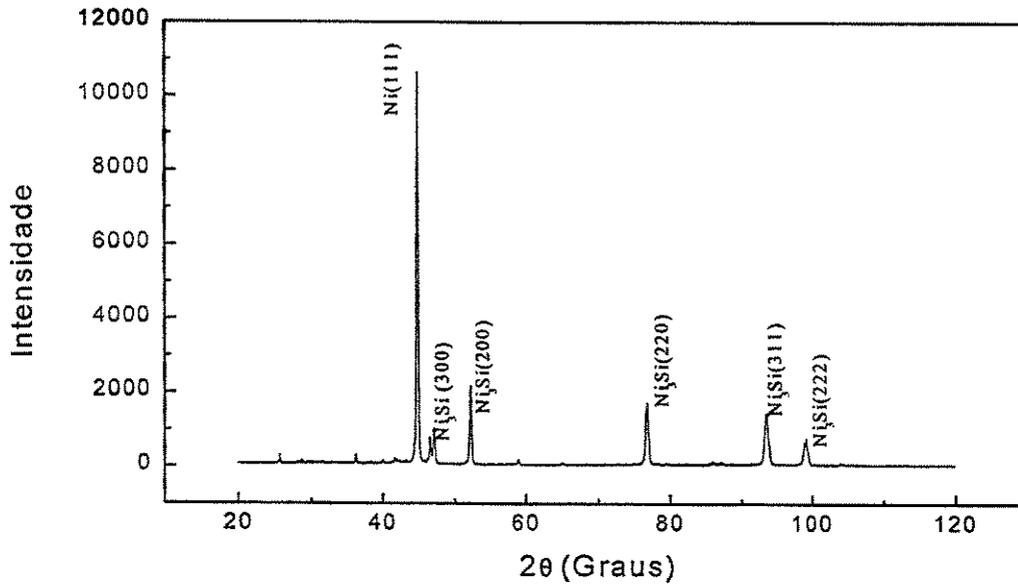


Figura 5.5 Difratoograma da liga eutética no estado bruto de fusão.

Liga Ni- Ni₃Si

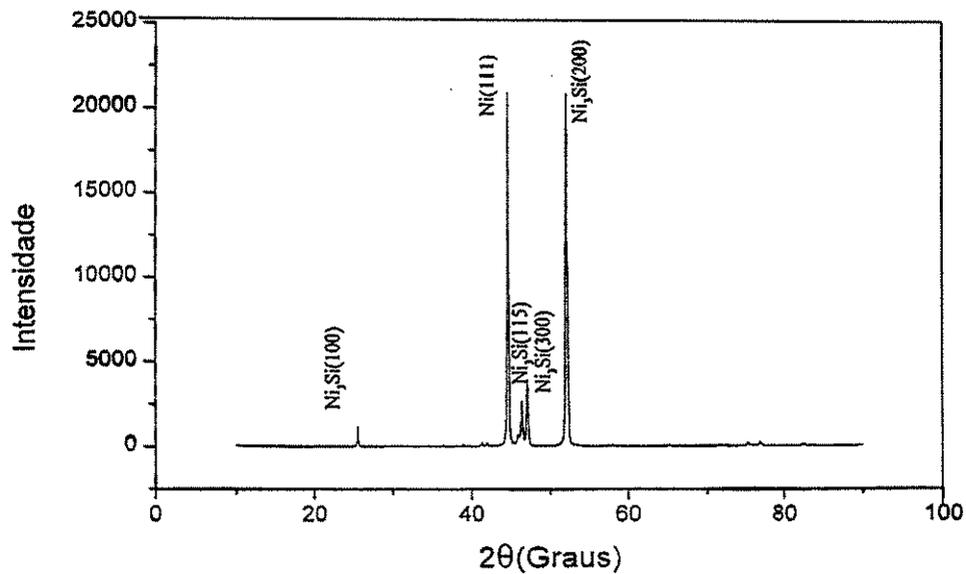


Figura 5.6 Difratoograma da liga eutética solidificada direcionalmente V= 10 mm/h.

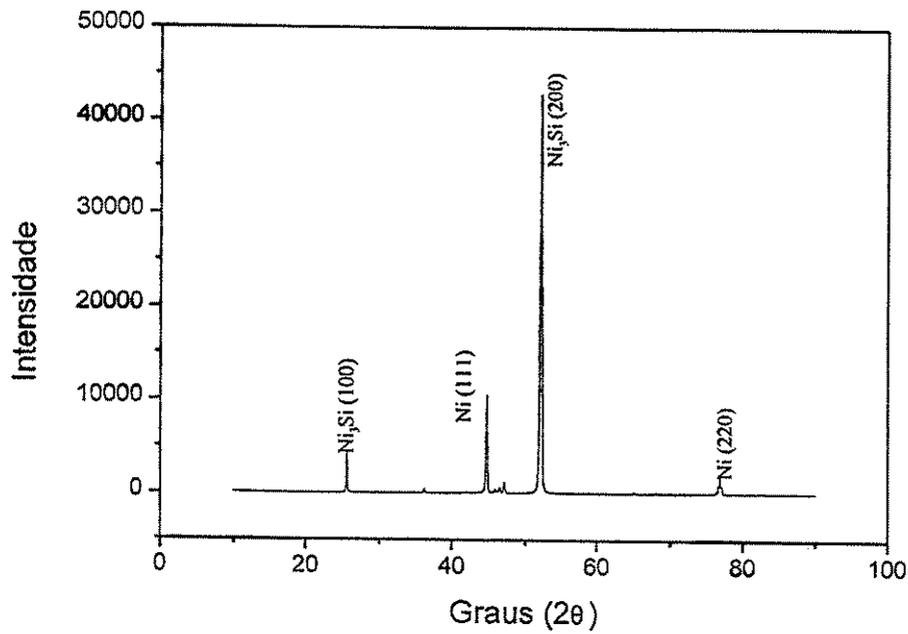


Figura 5.7 Difratoograma da liga eutética solidificada direcionalmente V=30 mm/h.

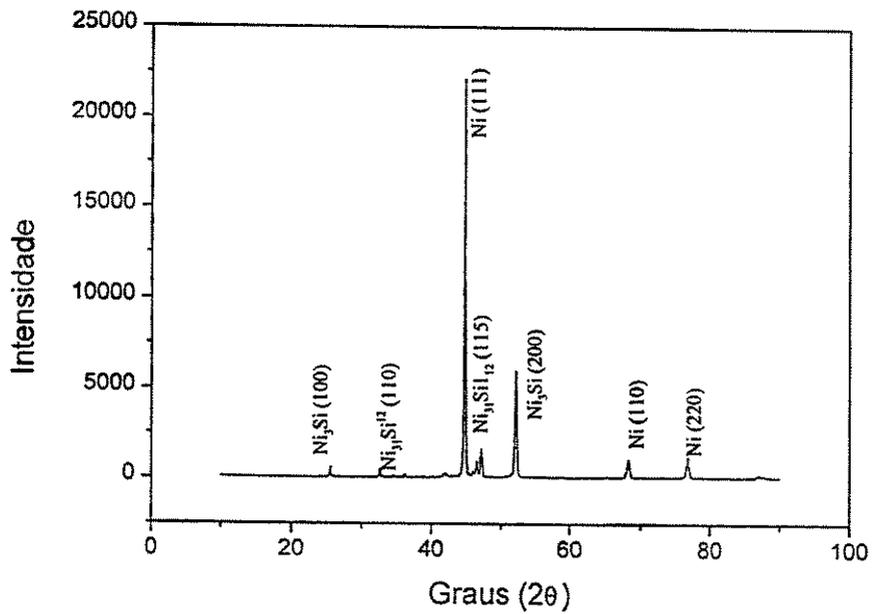


Figura 5.8 Difratoograma da liga eutética solidificada direcionalmente, V= 100 mm/h.

Analisando o difratograma observou-se um baixo número de picos, que pode ser explicado pela forma das amostras (não-pulverizadas). Um outro fato que contribuiu para tal ocorrência é a estrutura cristalina das fases eutéticas αNi e Ni_3Si . O níquel apresenta estrutura cúbica de face centrada (cfc) que possui alta simetria e portanto, os raios difratados dos planos paralelos sobrepõem-se. A fase intermetálica Ni_3Si apresenta estrutura ordenada do tipo L1_2 , a qual é idêntica à do níquel, só que nos vértices das células cristalinas encontram-se os átomos de silício. Conseqüentemente, ambas as fases possuem baixo número de planos cristalinos.

Outro fato interessante relacionado aos difratogramas está relacionado ao aumento da taxa de solidificação. Percebe-se que houve degeneração da microestrutura regular. O difratograma relacionado à taxa de solidificação de 10 mm/h apresenta as duas fases, αNi e Ni_3Si com intensidades próximas, e à medida que se aumenta a taxa de solidificação as intensidades das fases variam muito, de maneira aleatória. Esta variação pode estar relacionada à forma em que foram analisadas as amostras, já que as mesmas não se encontravam na forma de pós, o que é o mais adequado nesta técnica.

A fase αNi apresenta estrutura cristalina do tipo CFC e parâmetro de rede $a=3,503 \text{ \AA}$. Já a fase intermetálica apresenta estrutura cristalina L1_2 com parâmetro de rede $a=3,516 \text{ \AA}$.

5.3 Sistema Ni-Si-X (Nb, Al, Cu)

Na literatura não se registram estudos sobre o efeito da adição de elementos ternários sobre a morfologia do eutético Ni-Ni₃Si. Há estudos relacionando adições de elementos ternários em uma das fases que constituem o eutético, se tratando da fase intermetálica Ni₃Si [Takasugi, 1999], [Nashima, 1989] [Takasugi, 2001].

O objetivo principal desse estudo esteve concentrado em tentativas de modificar a morfologia lamelar regular do eutético aqui estudado para morfologia do tipo fibrosa. Com esta intenção foram adicionadas pequenas quantidades de elementos ternários (Nb,Al,Cu) à liga eutética Ni-Ni₃Si.

5.3.1 Análise Microestrutural

As amostras no estado bruto de fusão, em condições não-controladas de solidificação, apresentaram morfologias bastante interessantes, onde o arranjo das fases exhibe dependência da direção e da intensidade do fluxo de calor durante a solidificação. A tabela 4.2 apresenta as composições nominais das ligas estudadas nesses sistemas. A escolha destas composições foi elaborada em função de experimentos preliminares, onde se tentou manter a estrutura eutética estável após a adição de quantidades variáveis de um terceiro elemento.

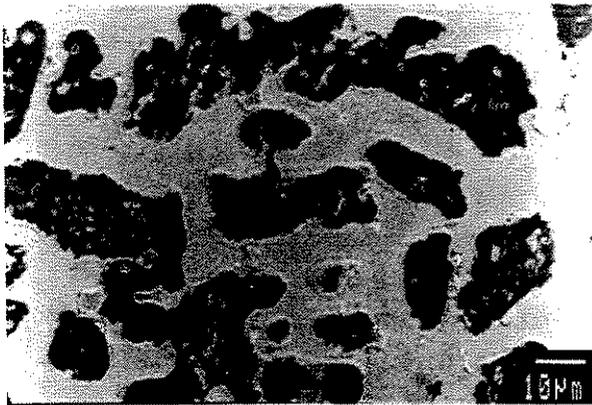
5.3.2 Ni-Si-Nb

A adição de nióbio à liga eutética Ni-Ni₃Si alterou de diversas formas a morfologia de solidificação desta liga. As microestruturas resultantes estão mostradas na figura 5.9. A fase clara representa a solução sólida que é rica em nióbio, a fase escura se trata do composto intermetálico.

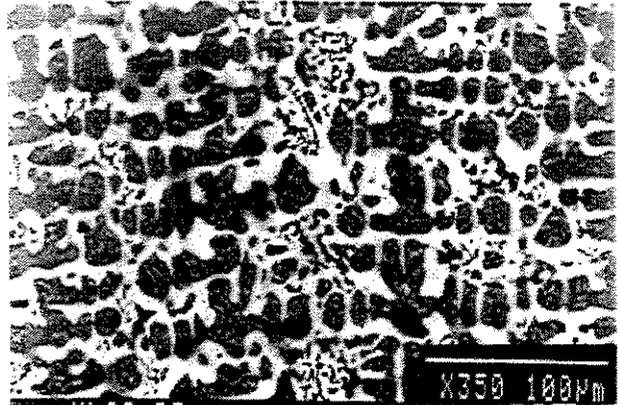
Percebe-se que ao se adicionar quantidades variáveis de um elemento ternário as mudanças de morfologia são bastante variáveis. A adição de 2%Nb (% peso) (NiSi_{11,27}Nb₂) alterou de uma forma muito drástica a morfologia lamelar. A microestrutura, anteriormente eutética lamelar orientada com a extração de calor, sofreu grandes mudanças de morfologia. A fase intermetálica Ni₃Si apresentou-se totalmente degenerada, com a presença de pequenos precipitados de nióbio (fase mais clara) nos contornos da fase intermetálica. A presença destes precipitados representa que o limite de solubilidade deste elemento nas fases α Ni e Ni₃Si foi excedido, além de apresentar uma microestrutura grosseira. Para o teor de 1,5%Nb (NiSi_{11,37}Nb_{1,5}) percebe a tendência da microestrutura de se alinhar com a direção de extração de calor, além da ausência de nióbio precipitado nos contornos da fase intermetálica.

A liga com 0,5%Nb (NiSi_{11,45}Nb_{0,5}) apresentou morfologia irregular com a presença de estruturas globulares ao longo de toda a extensão da amostra. Tais estruturas, que constituem a fase intermetálica, apresentam em seu interior (figura 5.9), um arranjo lamelar desordenado. Para o teor de 0,2% Nb (NiSi_{11,48}Nb_{0,2}) não se verificou grande perturbação na morfologia de solidificação da liga. A microestrutura é representada por lamelas de curto alcance alinhadas com

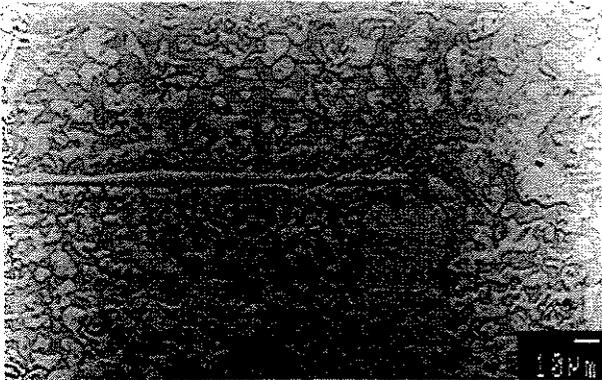
a direção de extração de calor. Este comportamento é representativo de um crescimento cooperativo entre as fases constituintes do eutético.



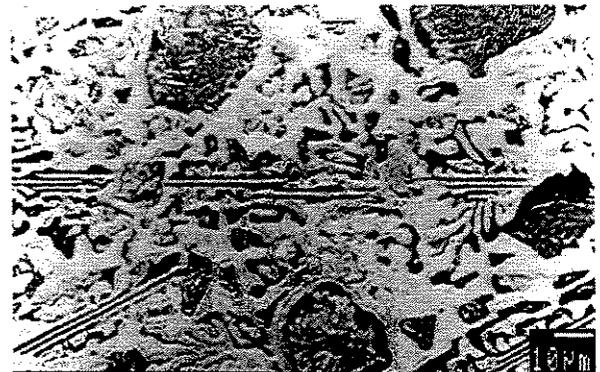
(a) liga 1 - $\text{NiSi}_{11,27}\text{Nb}_2$



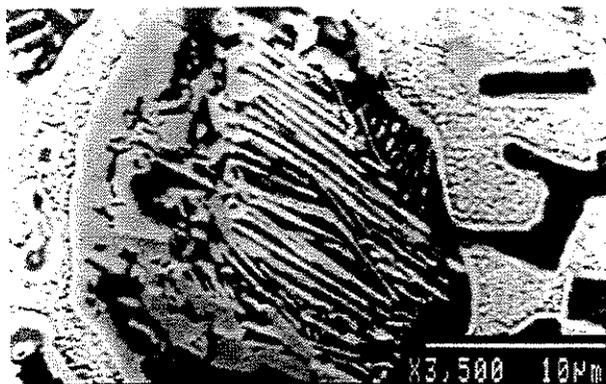
(b) liga 2 - $\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$



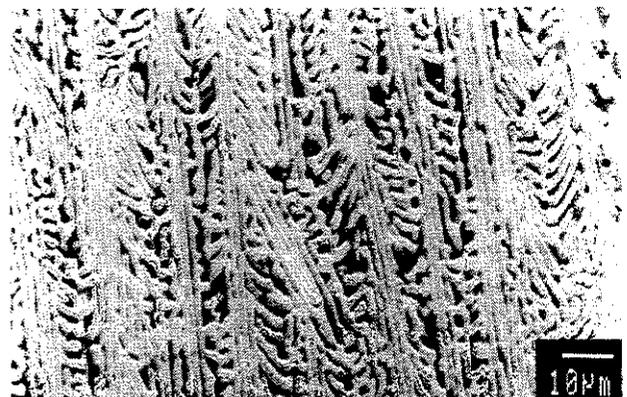
(c) liga 3 - $\text{NiSi}_{11,33}\text{Nb}_1$



(d) liga 4 - $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$



(e) liga 4 - $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$



(f) liga 5 - $\text{NiSi}_{11,48}\text{Nb}_{0,2}$

Direção de solidificação

Figura 5.9 Microestruturas das ligas no estado bruto de fusão, mostrando a influência do Nb na variação da morfologia microestrutural.

Este resultado se torna bastante interessante já que se trata de um processo de solidificação sem controle sobre taxa de extração de calor com a presença de um elemento ternário, que resulta em um crescimento cooperativo entre suas fases. A etapa de solidificação direcional serviu para se avaliar o efeito da adição de Nb em condições próximas ao equilíbrio termodinâmico (baixo superesfriamento interfacial). A taxa de crescimento utilizada em todos os experimentos foi de 10 mm/h. As microestruturas resultantes estão mostradas na figura 5.10.

Observando as micrografias, percebe-se que a liga 1 ($\text{NiSi}_{11,27}\text{Nb}_2$) não apresentou muita diferença de morfologia daquela exibida no estado bruto de fusão, (figura 5.9). Por outro lado as ligas com teores 0,5% Nb ($\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$) e 0,2% Nb($\text{NiSi}_{11,48}\text{Nb}_{0,2}$) alteraram completamente a morfologia de solidificação. A liga que contém 0,5%Nb apresentou um arranjo lamelar ordenado com a direção de crescimento, com tendência a apresentar crescimento facetado da fase intermetálica Ni_3Si (figura 5.10 c, d). Esta tendência é percebida com menor clareza, na liga 3 ($\text{NiSi}_{11,39}\text{Nb}_1$). A liga 5 ($\text{NiSi}_{11,48}\text{Nb}_{0,2}$) apresenta uma morfologia da microestrutura altamente regular, constituída por lamelas de longo alcance alinhadas com a direção de extração de calor, indicando que a solidificação ocorreu dentro da zona de crescimento cooperativo (ZCC).

As tabelas 5.3 e 5.4 apresentam a distribuição dos elementos Ni, Si e Nb na microestrutura de solidificação da liga 2 ($\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$) no estado bruto de fusão e após ser processada por solidificação direcional.

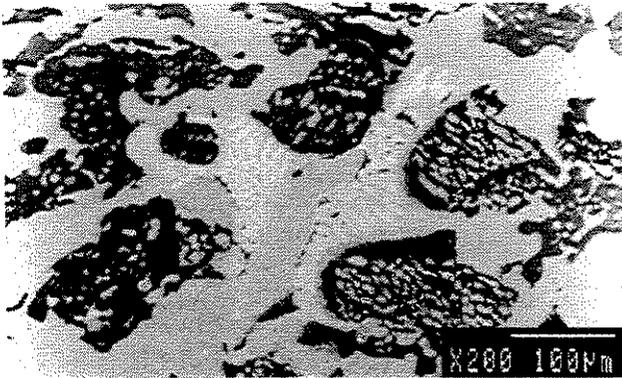
Tabela 5.3 Análise da composição por EDS da liga 2 ($\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$), no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD) $v = 10$ mm/h.

Elemento	Teórico	EDS/BF		EDS/SD	
		% peso	Dm*	% peso	Dm*
Ni	87,17	88,74	2,4	89,03	1,8
Si	11,32	9,45	2,4	9,30	1,8
Nb	1,51	1,81	2,4	1,67	1,8
Total	100	100		100	

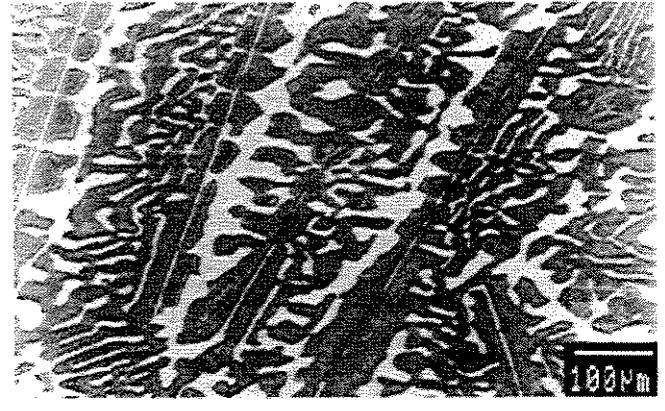
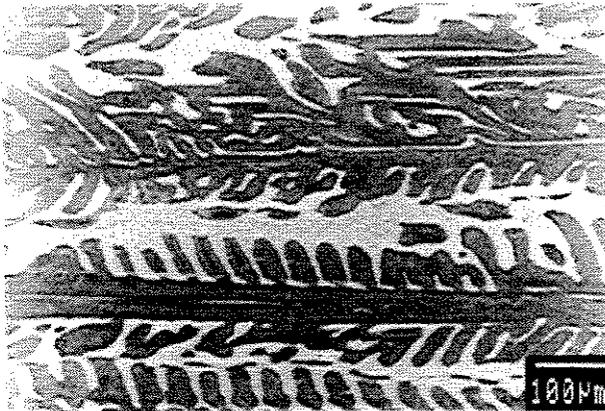
Dm* = Desvio padrão da % peso.

Seção longitudinal

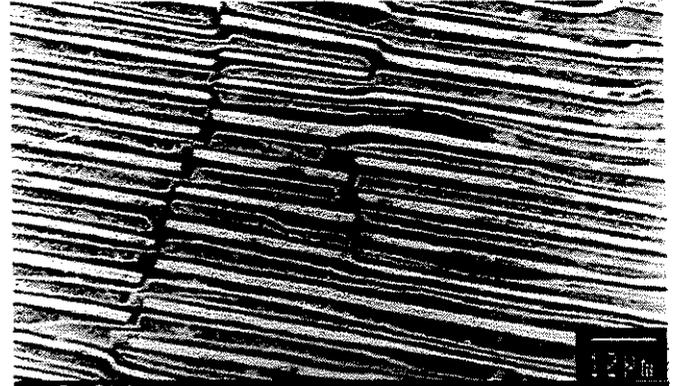
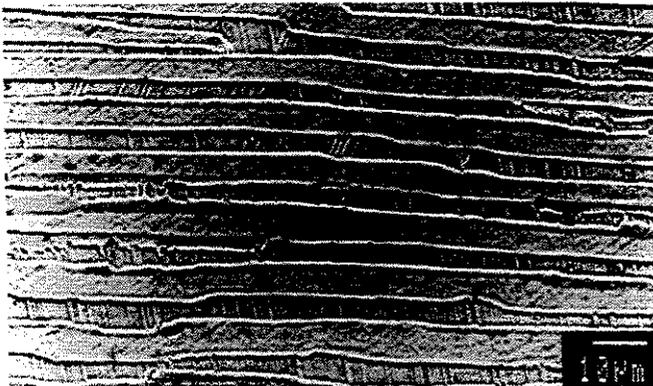
Seção transversal



(a) liga 1 - $\text{NiSi}_{11,27}\text{Nb}_2$



(b) liga 4 - $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$



(c) liga 5 - $\text{NiSi}_{11,48}\text{Nb}_{0,2}$

Direção de solidificação →

Figura 5.10 Microestruturas das ligas solidificadas direcionalmente, mostrando a influência do Nb na variação da morfologia microestrutural, $V = 10 \text{ mm/h}$.

Tabela 5.4 Análise de composição da liga 2 ($\text{NiSi}_{11,37}\text{Nb}_{1,5}$) por EDS da distribuição de Ni, Si e Nb nas fases αNi e Ni_3Si no estado bruto de fusão (BF) e solidificado direcionalmente (SD) $v = 10 \text{ mm/h}$.

Elemento	Bruto de Fusão (% peso)			Solidificado Direcionalmente (% peso)		
	αNi	Ni_3Si	Dm^*	αNi	Ni_3Si	Dm^*
Ni	91,98	87,35	2,2	92,21	87,23	1,8
Si	6,58	12,29	2,2	6,57	12,14	1,8
Nb	1,44	0,36	2,2	1,22	0,64	1,8
Total	100	100		100		

$\text{Dm}^* =$ Desvio padrão da % peso.

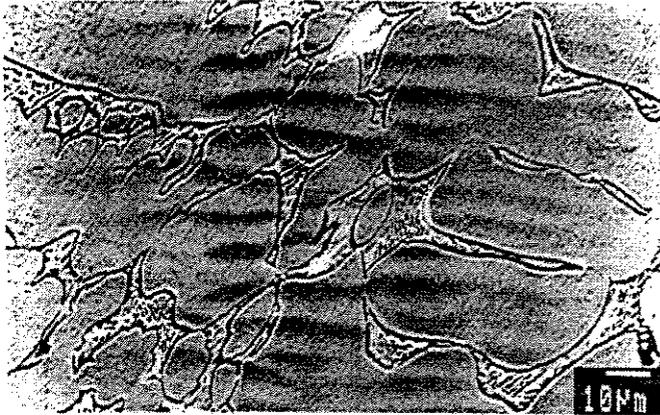
Ao se analisar as tabelas 5.3 e 5.4 é observado que os valores de composições obtidos por EDS estão de acordo com os valores nominais, não apresentando grandes discrepâncias, significando que não ocorreram grandes perdas durante o processamento da liga. Outro fato a se notar está relacionado com a distribuição do Nb nas fases que constituem a microestrutura, percebe-se que o Nb se concentra mais na fase αNi do que na fase intermetálica. Este fato está relacionado com o tipo de estrutura cristalina das fases. A fase αNi apresenta estrutura do tipo CFC, já a fase intermetálica Ni_3Si apresenta uma estrutura mais complexa e fechada do tipo L1_2 o que dificulta a solubilidade do Nb nesta fase. Outro fato está relacionado com o modo de processamento da liga. As ligas no estado bruto apresentam uma concentração de Nb na fase αNi (matriz) maior do que após o processamento por solidificação direcional. Isto se explica pelo fato de não haver tempo suficiente para ocorrer difusão do Nb no estado bruto, o que acontece com o processamento por solidificação direcional.

5.3.3 Ni-Si-Al

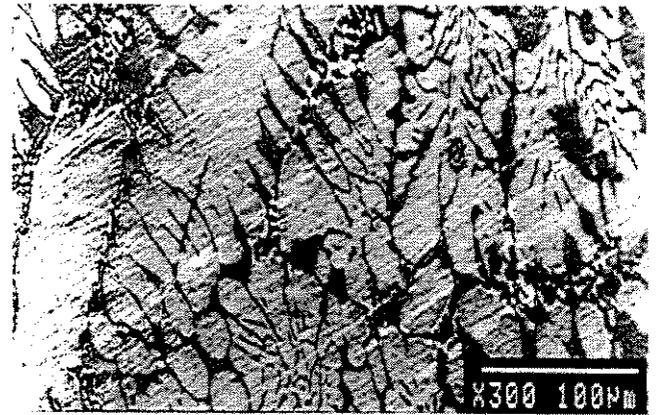
A adição de alumínio ao sistema eutético foi tomada por uma preocupação adicional, já que este elemento apresenta temperatura de fusão bem inferior aos dos demais elementos. Na fusão em forno a arco colocou-se o elemento alumínio por baixo no cadinho, sendo fundido pela

transferência de calor por condução dos demais elementos. No caso da solidificação direcional procurou-se trabalhar com temperaturas em torno de 1.300 °C. Tomada estas precauções a perda de massa medida foi insignificante, garantindo-se assim que as ligas processadas estavam nas composições desejadas.

As microestruturas no estado bruto de fusão estão mostradas na figura 5.11. Observando tais microestruturas percebe-se que a adição de 2%Al (% peso) ($\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$) degenera completamente a morfologia lamelar, exibindo morfologias dendríticas sem orientação preferencial de crescimento, com presença de estruturas eutéticas lamelares interdendríticas de curto alcance.



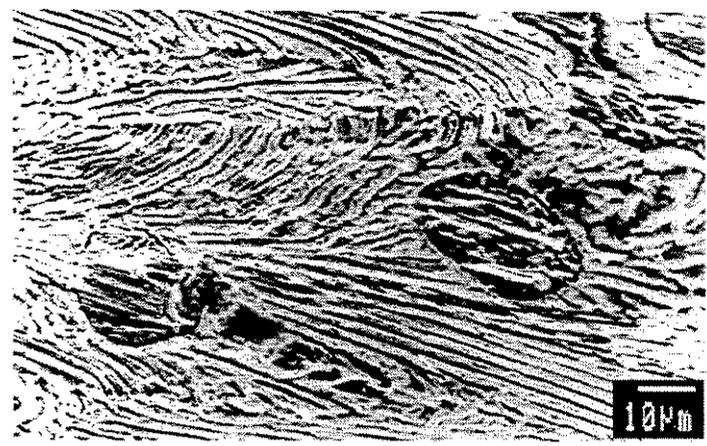
(a) liga 6 – $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$



(b) liga 7 – $\text{NiSi}_{11,32}\text{Al}_{1,5}$



(c) liga 8 – $\text{NiSi}_{11,38}\text{Al}_1$



(d) liga 9 – $\text{NiSi}_{11,45}\text{Al}_{0,5}$

Direção de solidificação →

Figura 5.11 Micrografias das ligas do sistema Ni-Si-Al no estado bruto de fusão.

Com a diminuição da quantidade de alumínio a morfologia da microestrutura vai se tornando cada vez mais regular (ligas 8 e 9), e a microestrutura tende a se tornar lamelar novamente. O efeito da adição de alumínio degenera com muita intensidade a morfologia eutética.

As ligas processadas por solidificação direcional se mostraram mais regulares do que as no estado bruto de fusão, porém não se nota regiões eutéticas regulares. O que se percebe na liga processada por solidificação direcional é o alinhamento das fases com a direção de extração de calor. A figura 5.12 mostra a microestrutura das liga 7 ($\text{NiSi}_{11,32}\text{Al}_{1,5}$) e liga 8 ($\text{NiSi}_{11,38}\text{Al}_1$) processada por solidificação direcional.

Para melhor se entender a morfologia e a distribuição dos elementos na microestrutura, estão apresentadas nas tabelas 5.5 e 5.6 os resultados obtidos das análises de EDS relativos à distribuição dos elementos Ni, Si e Al na microestrutura de solidificação. Foi escolhida a liga 6 de composição igual à $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$ no estado bruto de fusão e após ser processada por solidificação direcional.

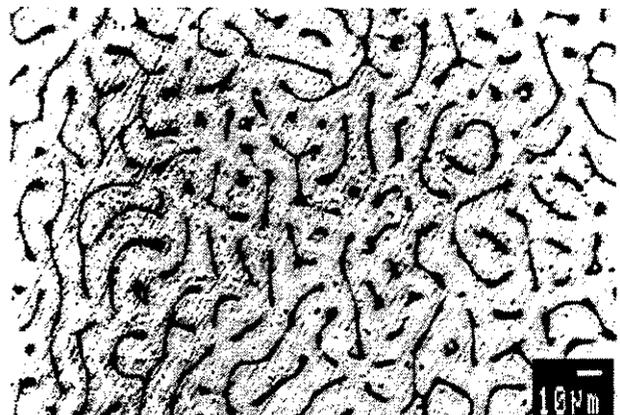
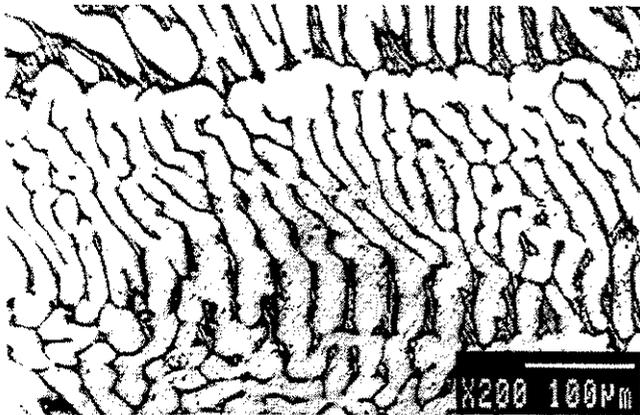
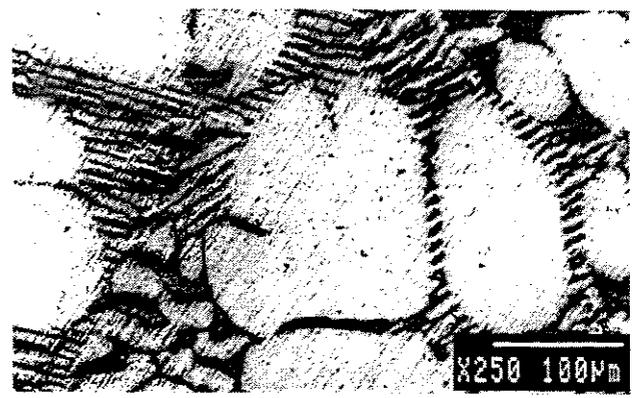
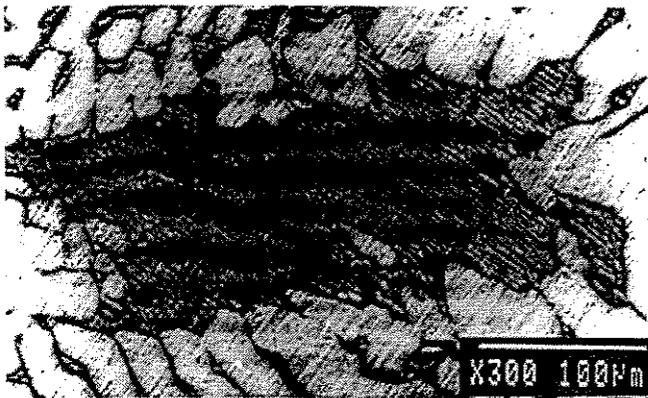
Observa-se pelas tabelas 5.5 e 5.6 que as composições das ligas estão de acordo com os dados teóricos, não apresentando muitas discrepâncias, já que o Al apresenta baixo ponto de fusão em relação ao sistema eutético Ni-Ni₃Si, podendo perder Al por evaporação. O Al se concentra na fase matriz, αNi , como no caso da adição de Nb, pelo mesmo motivo, apresentado anteriormente. A estrutura cristalina da fase αNi é mais aberta do que a do composto intermetálico, sendo portanto mais fácil dissolver uma maior quantidade de Al. Este comportamento também é registrado para adições de Cu ao sistema eutético Ni-Ni₃Si, em que a dissolução de Cu se dá preferencialmente na fase αNi .

5.3.4 Ni-Si-Cu

O fato de o Cu formar com o Ni uma solução sólida ideal motivou o estudo do comportamento da microestrutura ao se adicionar pequenas quantidades de Cu no eutético Ni-Ni₃Si. As micrografias das ligas obtidas no estado bruto estão mostradas na figura 5.13.

Seção longitudinal

Seção transversal

(a) liga 7 - $\text{NiSi}_{11,32}\text{Al}_{1,5}$ (b) liga 8 - $\text{NiSi}_{11,38}\text{Al}_1$

Direção de solidificação →

Figura 5.12 Cortes longitudinal e transversal das liga 6 (1,5% Al) (a), e da liga 8 (1%Al) (b).

Tabela 5.5 Análise da composição por EDS da liga 6 ($\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$), no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD) $v = 10 \text{ mm/h}$.

Elemento	Teórico %peso	EDS/BF		EDS/SD	
		%peso	Dm*(% peso)	%peso	Dm* (% peso)
Ni	86,73	88,72	2,3	87,20	1,9
Si	11,27	9,67	2,3	11,05	1,9
Al	2	1,52	2,3	1,75	1,9
Total	100	100		100	

Tabela 5.6 Análise de composição da liga 6 ($\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$) por EDS da distribuição de Ni, Si e Nb nas fases αNi e Ni_3Si no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD) $v = 10 \text{ mm/h}$.

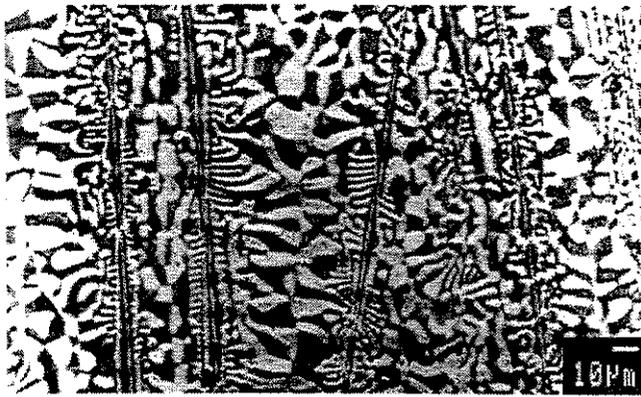
Elemento	Bruto de Fusão (% peso)			Solidificado Direcionalmente (% peso)		
	αNi	Ni_3Si	Dm^*	αNi	Ni_3Si	Dm^*
Ni	89,04	88,17	2,3	89,38	88,28	1,8
Si	9,44	11,19	2,3	8,17	11,15	1,8
Al	1,52	0,57	2,3	2,46	0,64	1,8
Total	100	100		100	100	

$\text{Dm}^* =$ Desvio padrão da % peso.

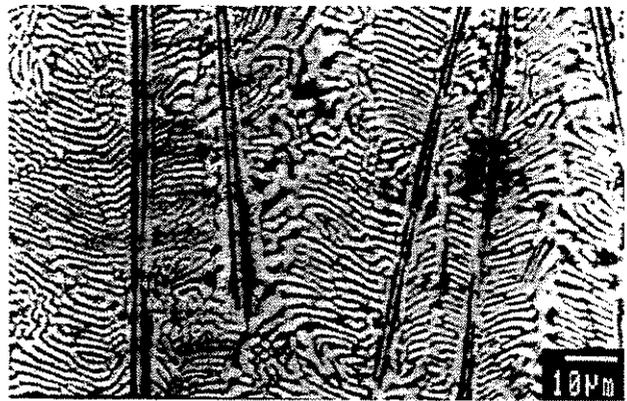
Pode-se perceber pelas micrografias que a liga 10, que contém 5%Cu (peso) ($\text{NiSi}_{11,5}\text{Cu}_5$), não apresentou degeneração catastrófica da microestrutura, percebe-se o alinhamento com a direção de extração de calor, não apresentando estruturas dendríticas, mas lamelas de curto alcance. As ligas 11 ($\text{NiSi}_{11}\text{Cu}_3$) e 12 ($\text{NiSi}_{11,27}\text{Cu}_2$) respectivamente, apresentaram maior regularidade do que a anterior, nestes casos a microestrutura é constituída por lamelas de curto alcance, com as fases bem definidas, característica de uma estrutura eutética de colônias.

A liga 13 ($\text{NiSi}_{11,47}\text{Cu}_{0,2}$) apresenta morfologia mais regular do que as anteriores. Neste caso, pode-se perceber que as fases estão regularmente espaçadas, no sentido da extração de calor, representado por uma morfologia eutética quase regular.

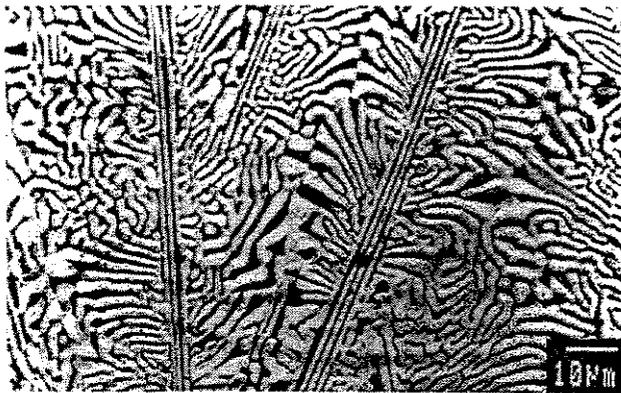
Após o processamento por solidificação direcional as morfologias passam a ser mais regulares, pois o processamento é feito perto do equilíbrio termodinâmico, havendo portanto maiores tempos para que ocorra a difusão dos elementos que constituem o sistema. No caso da adição de Cu percebe-se a alteração microestrutural de morfologias irregulares para colônias de eutéticos. A figura 5.14 apresenta as micrografias das ligas após serem processadas por solidificação direcional.



(a) liga 10 – $\text{NiSi}_{11,5}\text{Cu}_5$



(b) liga 11 – $\text{NiSi}_{11}\text{Cu}_3$



(c) liga 12 – $\text{NiSi}_{11,27}\text{Cu}_2$



(d) liga 13 – $\text{NiSi}_{11,47}\text{Cu}_{0,2}$

Direção de solidificação



Figura 5.13 Micrografias das ligas do sistema Ni-Si-Cu no estado bruto de fusão.

5.4 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X teve como objetivo verificar as possíveis mudanças na estrutura cristalina após a adição de um elemento ternário (Nb, Al, Cu) ao eutético Ni-Ni₃Si. Tais mudanças poderiam ser a formação de novas fases, presença de impurezas e alterações no parâmetro de rede das fases. A análise foi conduzida em amostras no estado bruto de fusão e após a solidificação direcional, sendo escolhida uma liga com cada elemento adicionado. Para a identificação dos picos, foi consultado o banco de dados JCPDS (Joint Comitee Powder

Difraction Standards) que fornece as distâncias interplanares e suas intensidades relativas, e também os índices dos planos cristalinos correspondentes.

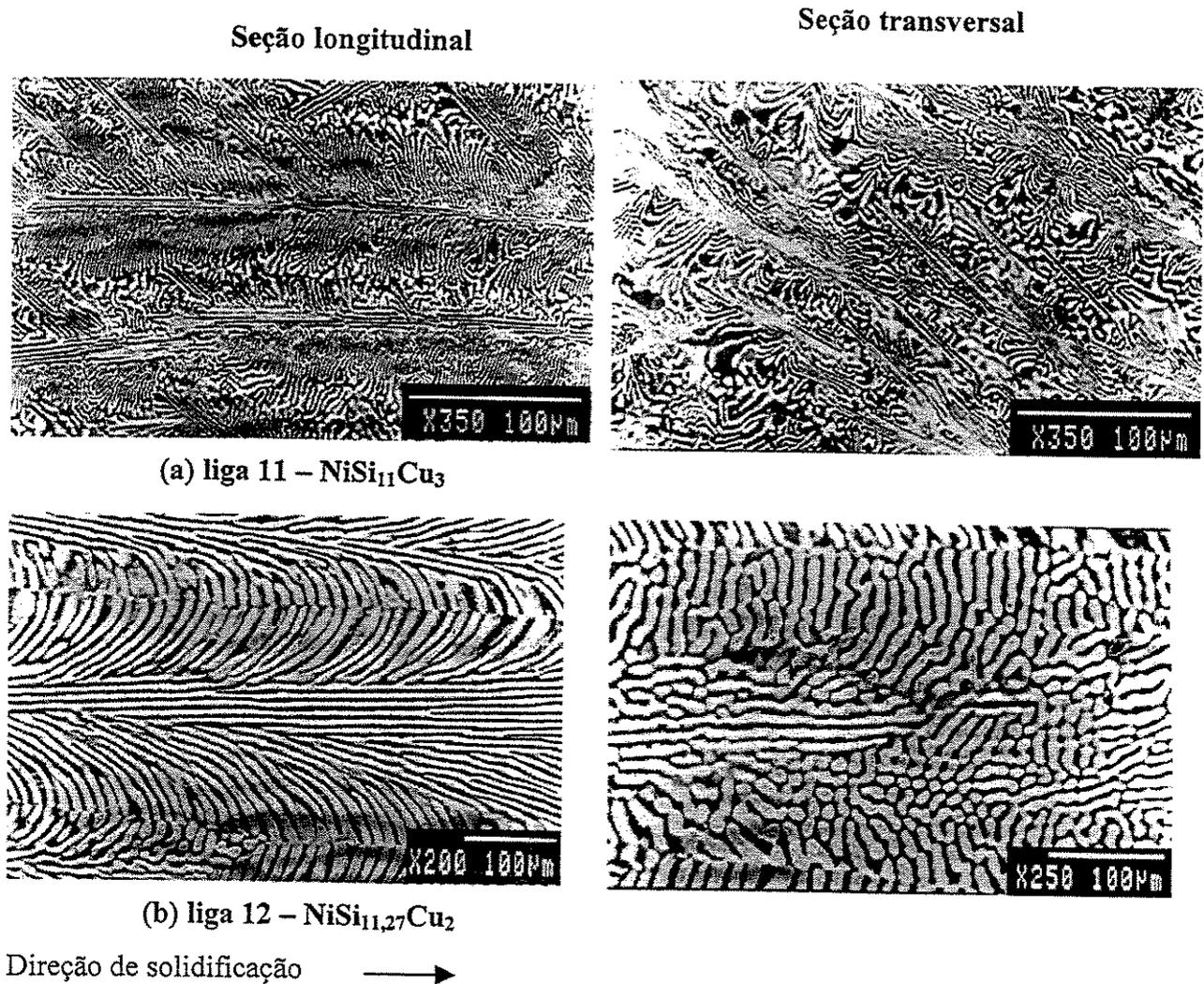
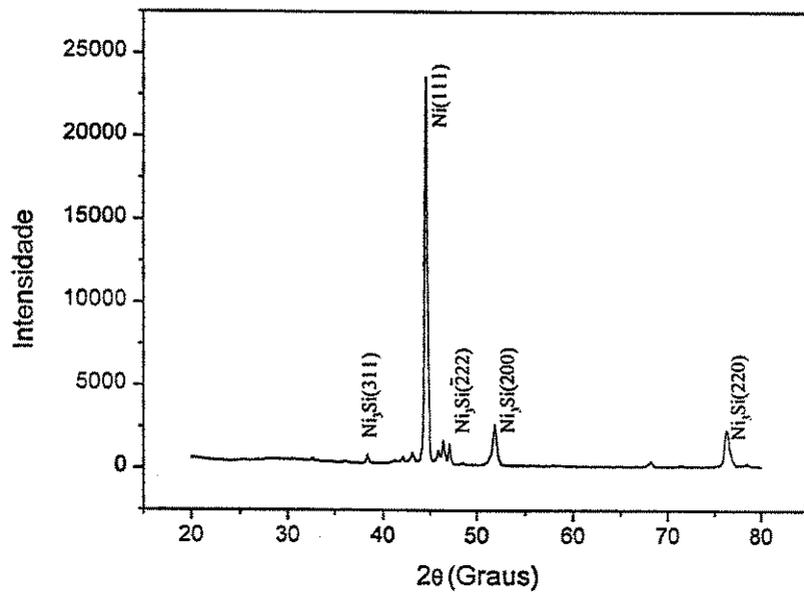


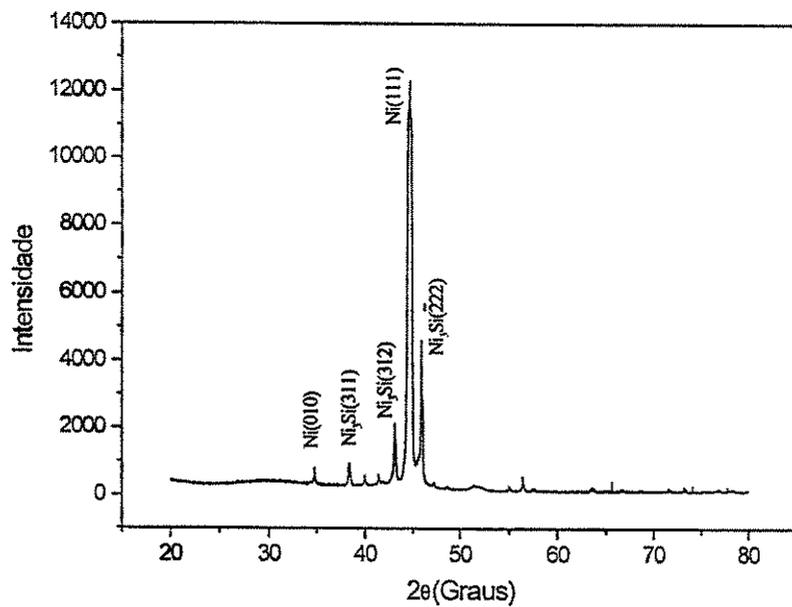
Figura 5.14 Micrografias das ligas do sistema Ni-Si-Cu após solidificação direcional.

As ligas de composições $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$, $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$ e $\text{NiSi}_{11,27}\text{Cu}_2$ foram escolhidas para análise de difração de raios-X. O motivo para a escolha dessas ligas está relacionado ao fato das mesmas apresentarem uma microestrutura mais regular do que as demais.

As figuras 5.15 a 5.17 mostram os difratogramas obtidos no estado bruto de fusão e após solidificação direcional.



(a) Estado bruto de fusão - $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$

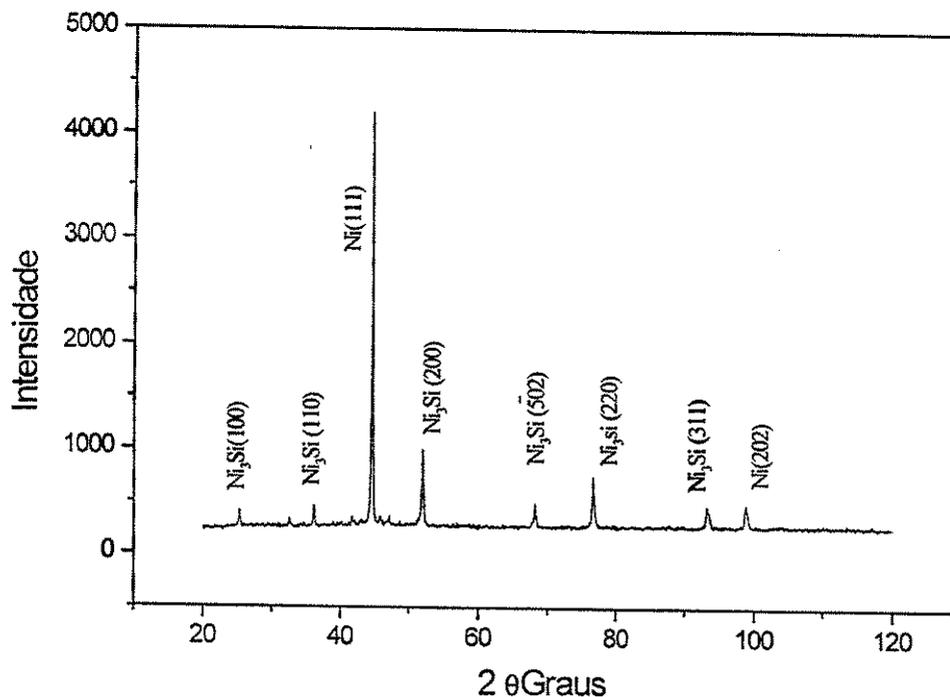


(b) Solidificado direcionalmente - $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$

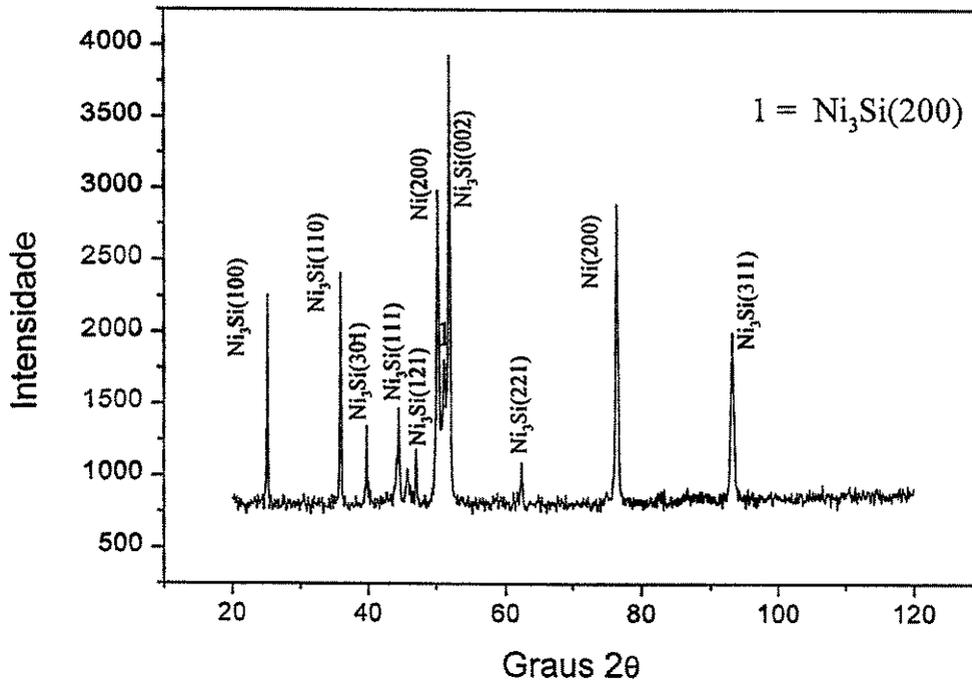
Figura 5.15 Difratomogramas da liga $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$.

A adição de 0,5% Nb não causou formação de uma nova fase, mas alterou a direção dos planos difratados, aumentando o parâmetro de rede da fase intermetálica Ni_3Si . O valor do parâmetro de rede desta fase passou a ser $a=3,706 \text{ \AA}$ e o plano difratado com maior intensidade passou a ser o plano (222). A fase αNi não apresentou grandes alterações em termos de parâmetros de rede e planos de difração em relação ao eutético $\text{Ni-Ni}_3\text{Si}$.

Comparando os difratogramas da figura 5.16, percebe-se um maior número de planos difratados da liga processada por solidificação direcional do que a apresentada no estado bruto de fusão. Este resultado é intrigante já que o processamento por solidificação direcional induz a um crescimento preferencial dos planos cristalinos. Com a adição de 2% de Al houve um aumento do parâmetro de rede da fase αNi assumindo o valor de $a = 5,00 \text{ \AA}$, para o plano de difração (220). A fase intermetálica Ni_3Si apresentou vários planos de difração, sendo os mais intensos os planos (002), (110), (100) e (200). O parâmetro de rede desta fase aumentou de $3,516 \text{ \AA}$ para $3,764 \text{ \AA}$.



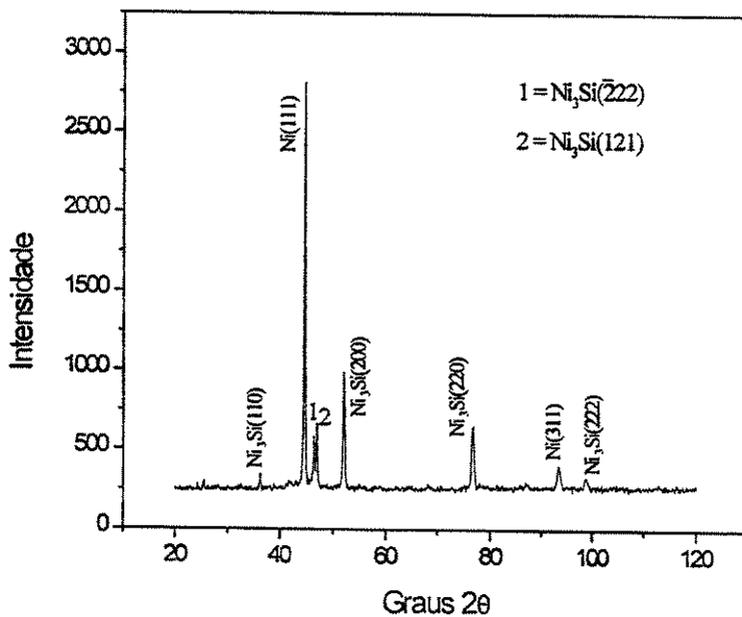
(a) Estado bruto de fusão - $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$



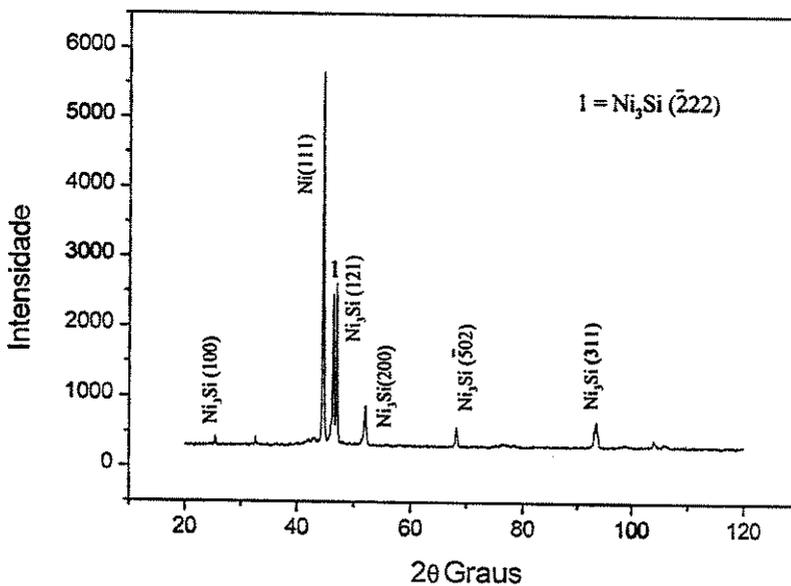
(b) Solidificado direcional - $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$ - $v = 10 \text{ mm/h}$

Figura 5.16 Difratomogramas da liga $\text{NiSi}_{11,27}\text{Al}_2$

A adição de 2% de Cu à liga eutética Ni-Ni₃Si não mostrou grandes variações nos difratogramas obtidos. Percebe-se que houve uma mudança nas intensidades dos planos difratados no estado bruto de fusão em relação à liga solidificada direcionalmente. Esta mudança é percebida em relação aos planos (222) e (121), que no estado bruto apresentaram intensidades pequenas e quando solidificado direcionalmente, apresentaram intensidades relativas consideráveis. Outro resultado observado com relação aos difratogramas mostrados está relacionado às mudanças no parâmetro de rede da fase intermetálica Ni₃Si. Sem adição de elemento ternário o valor do parâmetro de rede assume o valor de 3,516 Å, ao se adicionar 2% Cu à liga eutética o parâmetro de rede assume valores entre 3,706 a 3,802 Å.



(a) Estado bruto de fusão - NiSi_{11,27}Cu₂



(b) Solidificado direcionalmente - NiSi_{11,27}Cu₂ - v = 10 mm/h

Figura 5.17 Difratoograma da liga NiSi_{11,27}Cu₂.

5.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Neste estudo utilizou-se a técnica de DTA para estimar as temperaturas de transformação de fases, objetivando também verificar as temperaturas de transformações no estado sólido. Foram utilizados para isto ligas de composição eutética Ni-Ni₃Si e com adição de 0,5% Nb, para tentar verificar a influência deste elemento na temperatura de transformação eutética. A análise térmica foi conduzida utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min. As figuras 5.18 a 5.20 mostram curvas de aquecimento obtidas durante a análise térmica das ligas Ni-Ni₃Si, NiSi_{11,45}Nb_{0,5}. A temperatura “onset” de transformação da liga eutética foi determinada como sendo igual a 1.148°C, que está em boa concordância com os dados da literatura (tabela 5.7).

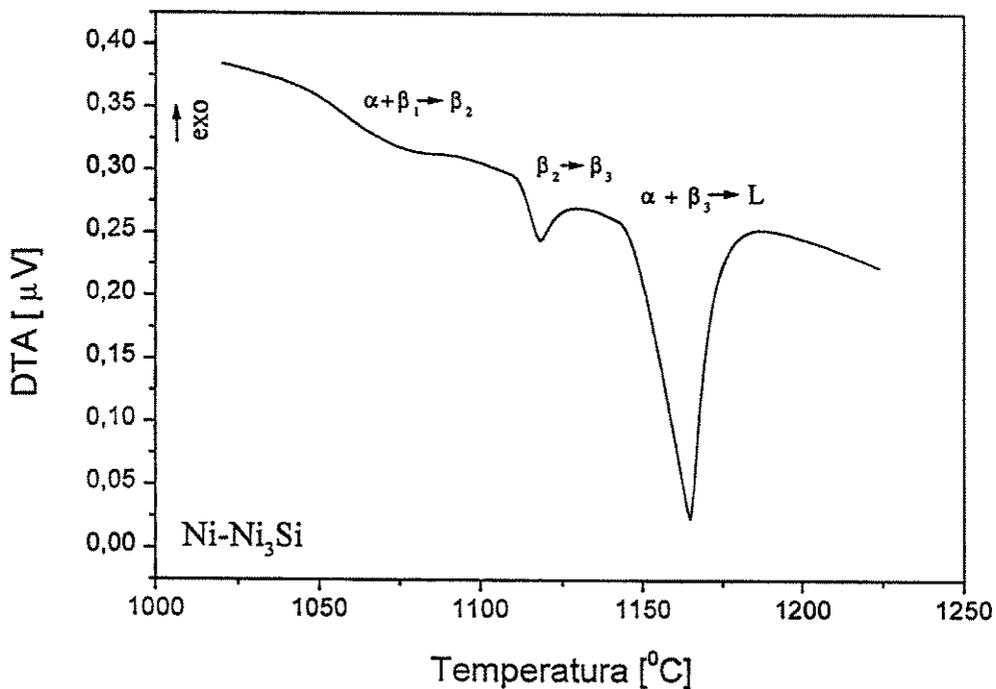


Figura 5.18 Termograma de DTA obtido com o aquecimento da liga eutética Ni-Ni₃Si.

Além do pico associado à transformação eutética, foram detectados mais dois picos. Como descrito anteriormente, a liga com composição eutética sofre duas transformações de fase no estado sólido, durante o aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de fusão.

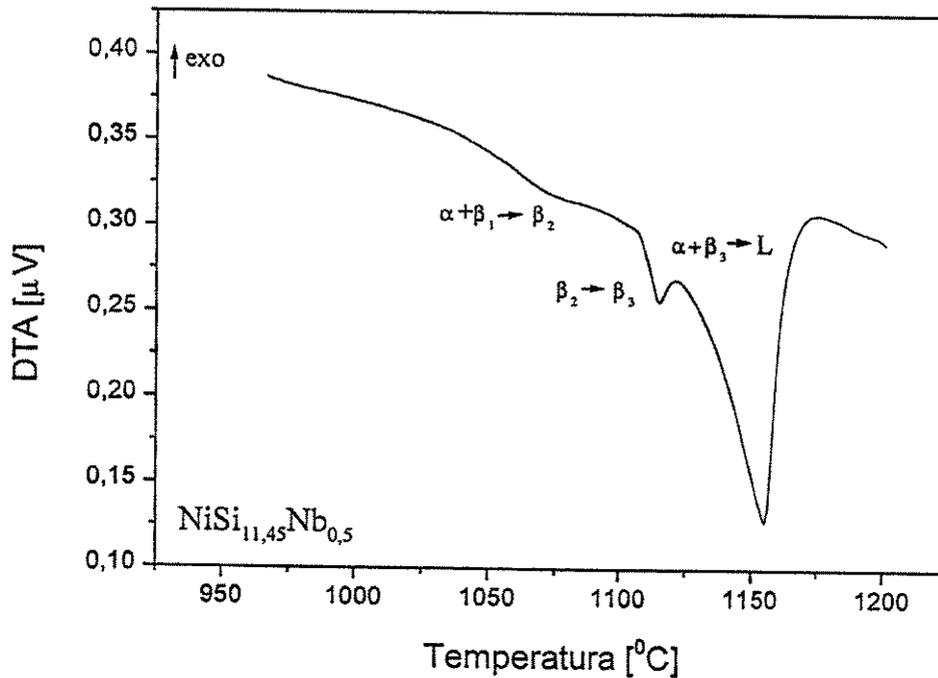


Figura 5.19 Termograma de DTA obtido com o aquecimento da liga $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$.

Observou-se que o primeiro pico, que corresponde à temperatura de 1.048°C caracteriza a transformação peritética $\alpha + \beta_1 \leftrightarrow \beta_2$. O outro pico, à temperatura de $1.111,9^{\circ}\text{C}$ está relacionado à transformação polimórfica $\beta_2 \leftrightarrow \beta_3$. A adição de $0,5\%\text{Nb}$ na liga de composição eutética diminui os valores das temperaturas de transformações. Isso está relacionado ao fato do aumento do superesfriamento com a adição de um elemento ternário, já que a rejeição de soluto aumenta à frente da interface sólido/líquido.

5.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Com a finalidade de avaliar o comportamento mecânico da liga eutética $\text{Ni-Ni}_3\text{Si}$ com e sem adições de elementos ternários, foram realizados ensaios de microdureza, compressão e ensaios de tração, onde se tentou determinar os limites de resistência e limites de escoamento das amostras no estado bruto de fusão e após solidificação direcional. A figura 5.20 apresenta a variação da microdureza com a taxa de solidificação.

Tabela 5.7 Temperaturas de transformação de fases.

Transformação	Este trabalho		Milenkovic [1998]	Oya [1983]
	Ni-Ni ₃ Si	NiSi _{11,45} Nb _{0,5}		
$\alpha + \beta_1 \leftrightarrow \beta_2$	1.048,0 °C	1.043,7 °C	1.042 °C	1.053 °C
$\beta_2 \leftrightarrow \beta_3$	1.111,9 °C	1.109,1 °C	1.120 °C	1.115 °C
$\alpha + \beta_3 \leftrightarrow L$	1.148,0 °C	1.130,3 °C	1.153 °C	1.143 °C

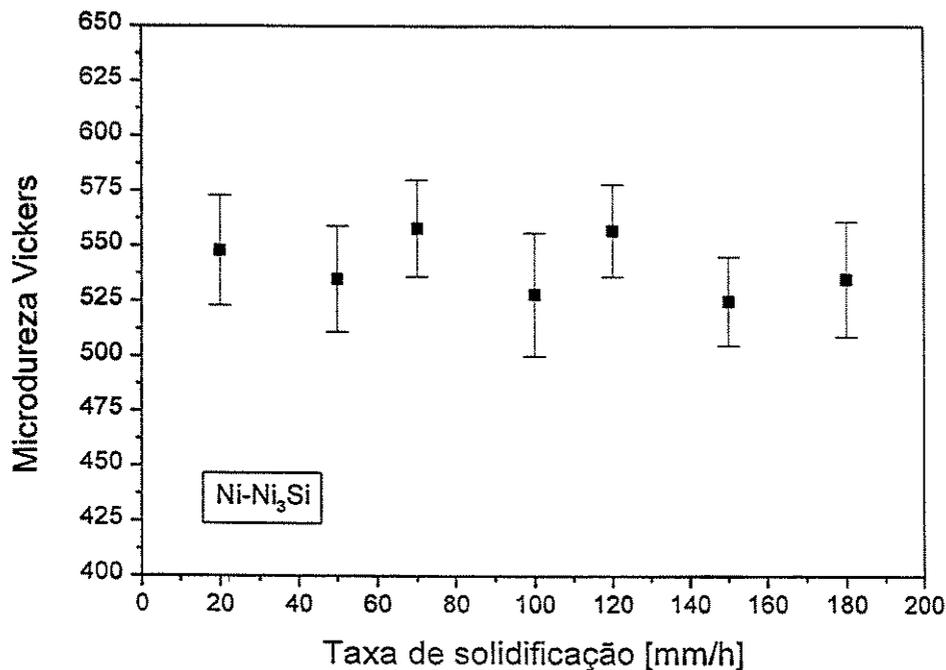


Figura 5.20 Variação da microdureza Vickers com a taxa de solidificação, eutético Ni-Ni₃Si.

Os primeiros resultados indicaram que a liga eutética no estado bruto de fusão apresenta valores de microdureza em torno de 600 HV. Observando a curva de microdureza versus taxa de solidificação percebe-se que a taxa de solidificação não influi de maneira significativa na microdureza da liga. Percebe-se ainda que os valores de microdureza estão entre 520 e 570 HV. Após a solidificação direcional os valores de microdureza diminuem em comparação com os valores obtidos na estrutura bruta de fusão. Isso se deve principalmente ao fato de que a estrutura no estado bruto de fusão apresenta um espaçamento mais refinado do que a estrutura solidificada direcionalmente. Deve-se lembrar também que a maior concentração de tensões em estruturas brutas de fusão torna-as mais frágeis e duras.

Para avaliar a influência da adição de elementos ternários nos valores de microdureza da liga eutética, as figuras 5.21 a 5.23 mostram a variação da microdureza com a porcentagem de elementos adicionados ao eutético Ni-Ni₃Si.

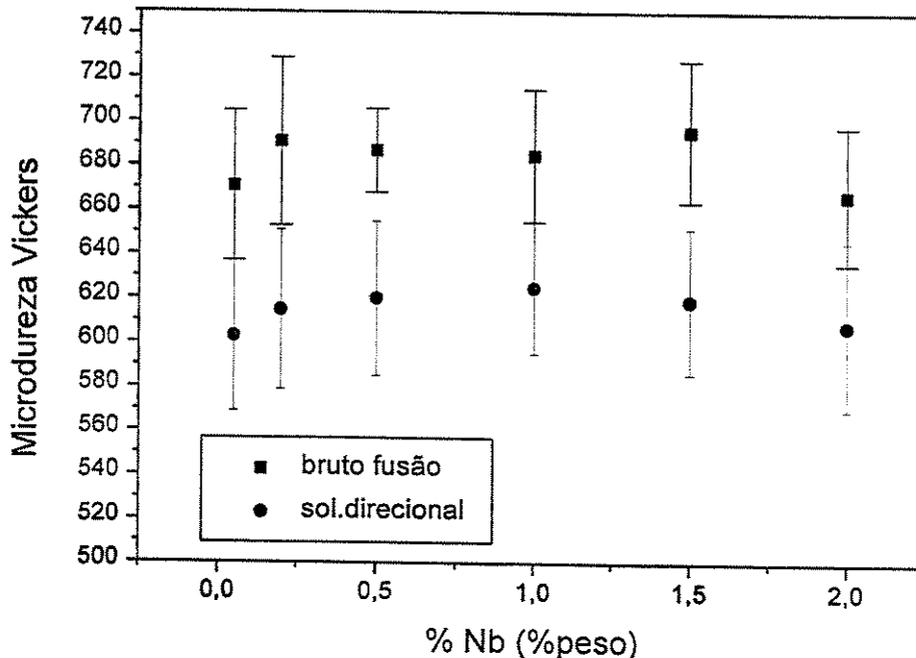


Figura 5.21 Variação da microdureza Vickers com o teor de Nb.

Ao analisar-se as figuras 5.21 a 5.23, percebe-se que a adição de elementos ternários (Nb, Al e Cu) à liga eutética Ni-Ni₃Si ocasionou mudanças na dureza da liga, no estado bruto e após ser solidificada direcionalmente, à taxa de 10 mm/h. A influência do Nb se deu de maneira a aumentar a microdureza da liga eutética para valores em torno de 670 a 700 HV, no estado bruto, e 600 a 620 HV após solidificação direcional. Já as ligas com teores de Al apresentaram resultados distintos.

No estado bruto de fusão houve o ligeiro aumento da dureza, mas após ser processada por solidificação direcional as ligas apresentaram valores inferiores de dureza se comparando com o eutético Ni-Ni₃Si. As ligas com adições de Cu apresentaram valores de dureza superiores à liga eutética, no estado bruto de fusão e após processamento por solidificação direcional.

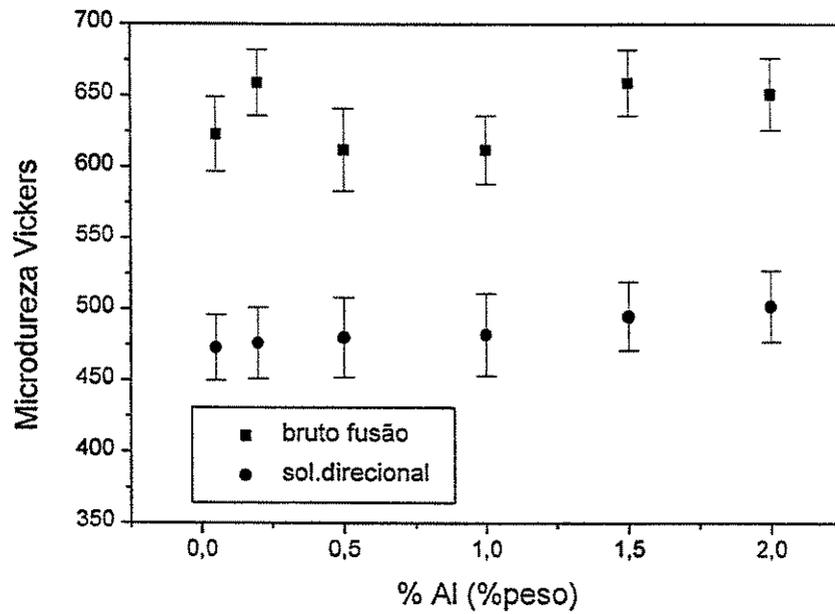


Figura 5.22 Variação da microdureza Vickers com o teor de Al.

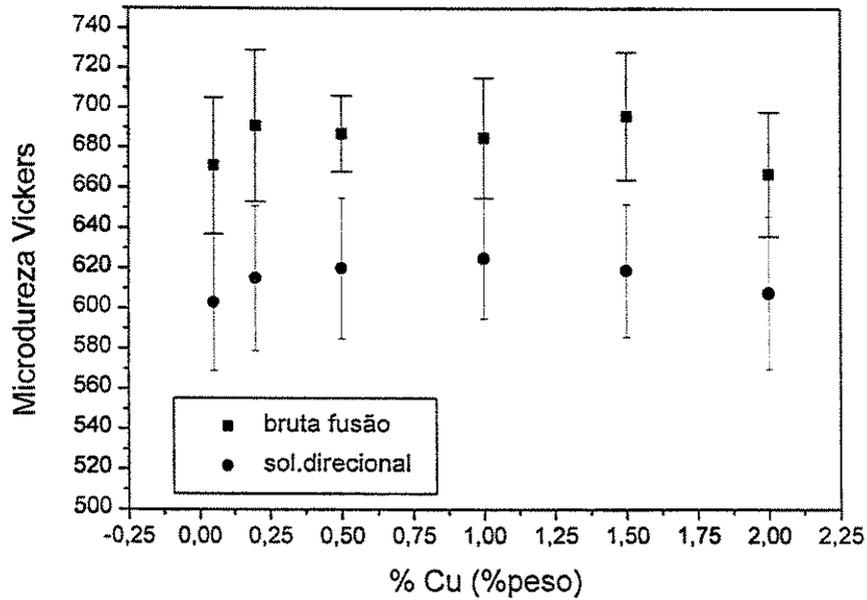


Figura 5.23 Variação da microdureza Vickers com o teor de Cu.

O fato da adição de elementos ternários alterar a dureza de um material pode estar relacionado ao endurecimento por solução sólida, neste caso a matriz αNi , que solubiliza uma maior quantidade de elementos ternários em sua rede, apresenta um aumento de dureza, que é refletida no comportamento da liga.

O objetivo do ensaio de compressão à quente das ligas no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente foi caracterizar, pelo menos qualitativamente, o comportamento mecânico destas ligas. Os ensaios de compressão foram realizados à temperatura ambiente, bem como às temperaturas de 450, 550, 650 e 750⁰C, sob taxa de deslocamento de 0,01 mm/s, nas ligas no estado bruto de fusão e após serem solidificadas direcionalmente, sob taxa de 10 mm/h. As ligas usadas neste ensaio foram ligas de composição eutética, de composição $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$ e $\text{NiSi}_{11,27}\text{Cu}_2$ (estado bruto de fusão). As amostras ensaiada na condição solidificada direcionalmente foram as de composição eutética e $\text{NiSi}_{11,45}\text{Nb}_{0,5}$.

Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 5.24 e 5.25. Estes resultados mostram a variação do limite de resistência com a temperatura de ensaio. Os ensaios de compressão em temperaturas elevadas foram realizados segundo a norma E209-65 [ASTM, 1993] e os ensaios a frio segundo a norma E9-89 a [ASTM, 1989].

Analisando os gráficos da figura 5.24 e 5.25, percebe-se que as ligas ensaiadas apresentam elevados valores de limites de resistência, e à medida que se aumenta a temperatura, ocorre a diminuição dos limites de resistência. De uma maneira geral, ocorreu o aumento do limite de resistência com a adição de um terceiro elemento à liga eutética Ni-Ni₃Si. Pode-se observar também que as amostras no estado bruto de fusão apresentaram limites de resistência inferiores aos apresentados pelas ligas após solidificação direcional. Isso se dá pelo fato do processamento em forno a arco apresentar maior quantidade de defeitos de solidificação, como vazios, além de apresentar uma maior quantidade de regiões irregulares como contornos de grão, que contribui com a diminuição do limite de resistência.

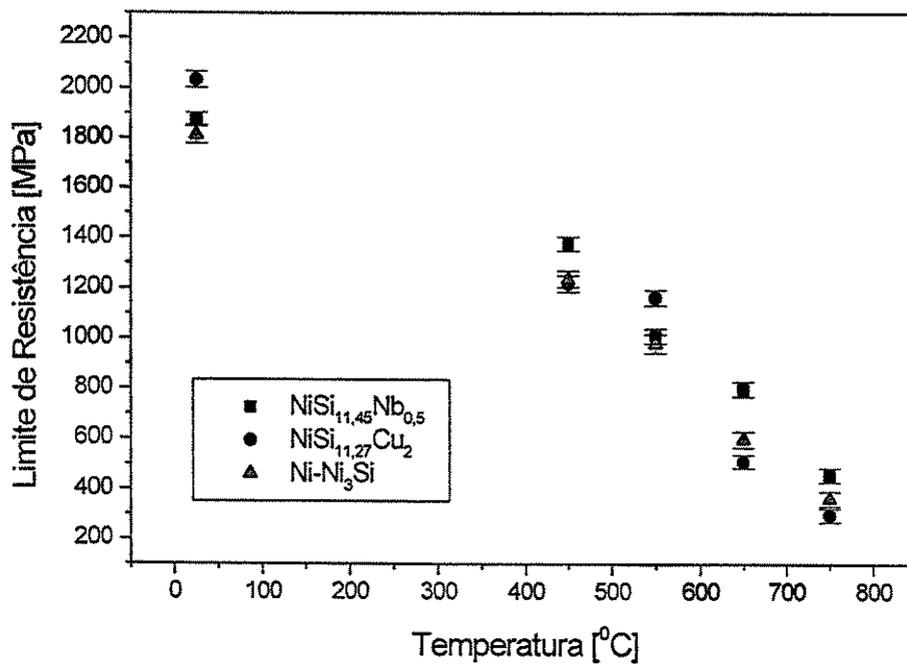


Figura 5.24 Variação do limite de resistência com temperatura, estado bruto de fusão.

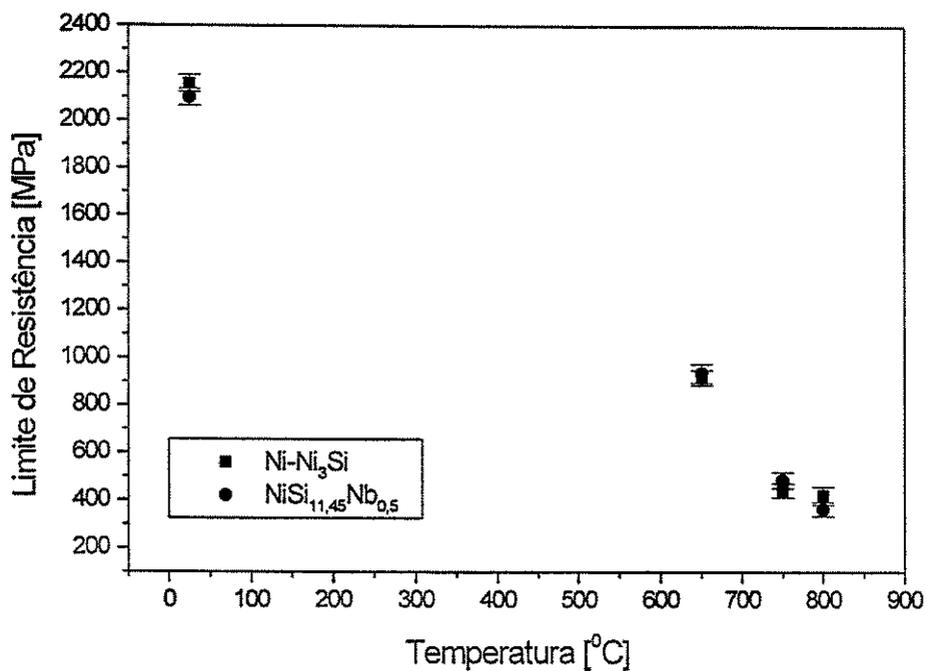


Figura 5.25 Variação do limite de resistência com a temperatura, solidificado direcionalmente.

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma E 8M-95a [ASTM, 1995]. Neste ensaio foi determinado os limites de escoamento e limites de resistência da liga eutética Ni-Ni₃Si e nas ligas de composição NiSi_{11,27}Nb_{0,2}, NiSi_{11,32}Al_{1,5} e NiSi_{11,27}Cu₂ (% peso), com uma velocidade de deslocamento de 0,01 mm/s. As figuras 5.26 e 5.27 mostram as curvas obtidas nesses ensaios.

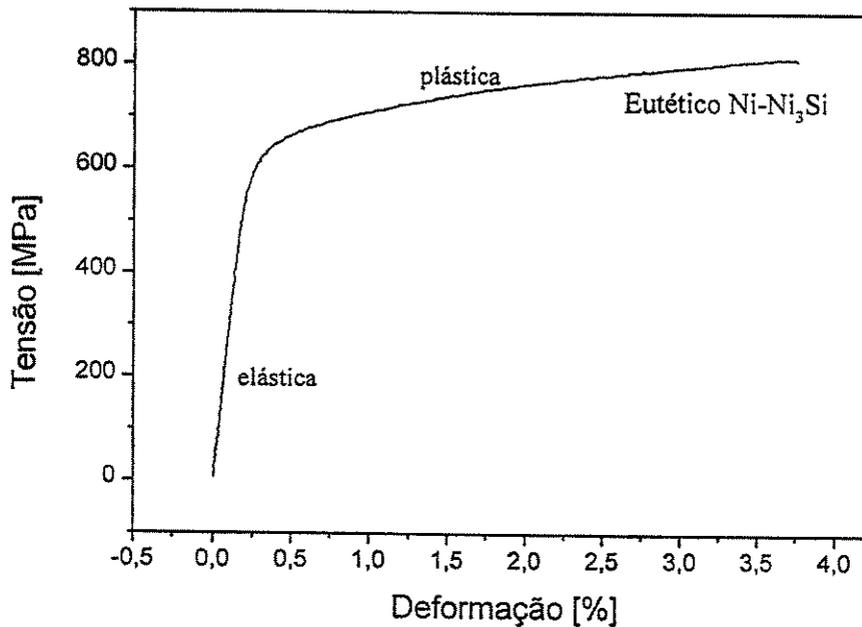


Figura 5.26 Curva tensão X deformação, eutético Ni-Ni₃Si, solidificado direcionalmente. (v=10mm/h).

Os valores de limite de escoamento e limite de resistência são da ordem de 540 e 810 MPa com deformações que variam de 0,20 % no regime elástico a 3,70 % quando o material se rompe. O valor do módulo de elasticidade ou módulo de Young ficou em torno de 270 GPa.

Ao se observar a figura 5.27 percebe-se que a mesma não apresenta região de plasticidade. Uma explicação para isto está associada à dificuldade de usinagem apresentada pela

liga na obtenção do corpo-de-prova somado ao fato de, ao se adicionar um terceiro elemento à liga eutética ocorre desestabilização da interface sólido/líquido, aumentando a quantidade de defeitos de solidificação, como vazios por exemplo. Isto reflete na plasticidade do material e também nos valores de resistência, fazendo com que os mesmos apresentem valores inferiores de limite de resistência dos apresentado pela liga eutética Ni-Ni₃Si.

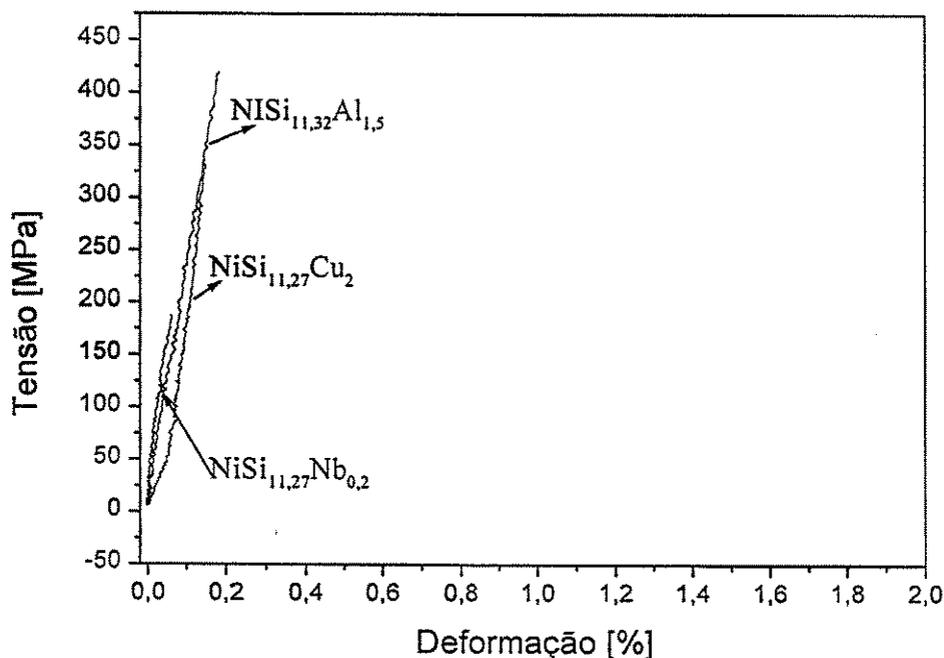


Figura 5.27 Curva tensão x deformação da liga eutética Ni-Ni₃Si com adições de elementos ternários.

Para complementar a caracterização mecânica das ligas aqui estudadas foi realizado um terceiro ensaio de tração onde foi alterada a velocidade de deslocamento das matrizes, passando para 0,02 mm/h. A intenção deste tipo de ensaio foi verificar o comportamento do material sob uma velocidade de carregamento maior. A figura 5.28 mostra a curva obtida neste caso.

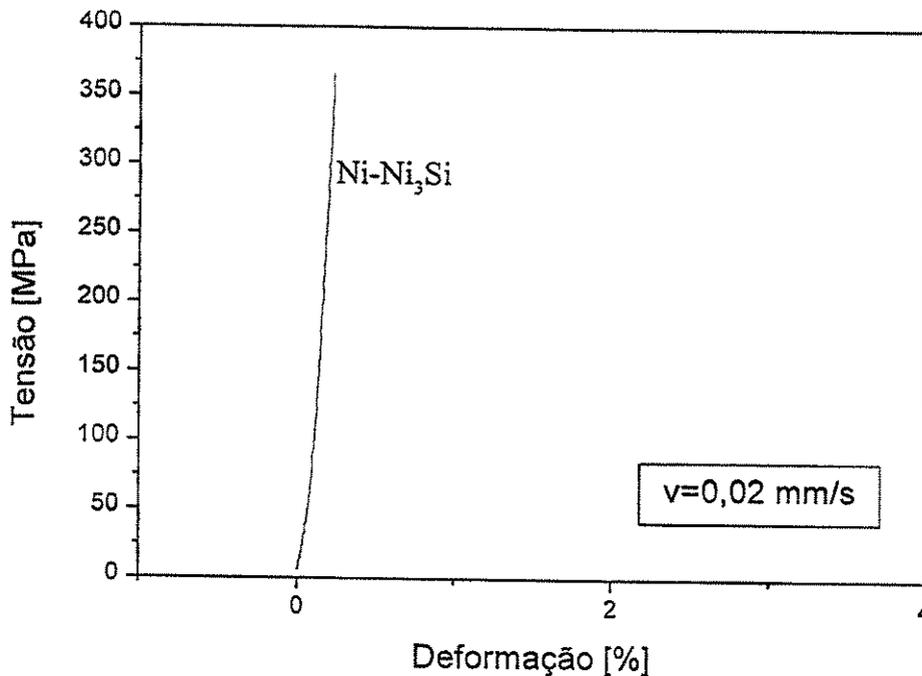


Figura 5.28 Curva tensão X deformação da liga eutética Ni-Ni₃Si ensaiada a taxa de 0,02mm/s.

Percebe-se pela figura 5.28 que a mesma não apresenta comportamento plástico além de apresentar um limite de resistência inferior ao apresentado pela mesma liga sob taxa de carregamento menor. O motivo para isto pode estar associado ao fato da dificuldade na usinagem, onde os corpos-de-prova não se romperam na parte útil e sim perto das cabeças, ou pode estar associado a defeitos de solidificação. A figura 5.29 mostra os corpos de prova após o ensaio de tração. Podemos observar pela análise da figura 5.29 que a maior dificuldade em usinar a liga para o ensaio de tração, está no fato de fazer as roscas para fixar nas garras da máquina de ensaio. Uma alternativa para melhorar tentar contornar esta situação seria a usinagem por eletroerosão, porém este processo apresenta altos valores de custo.

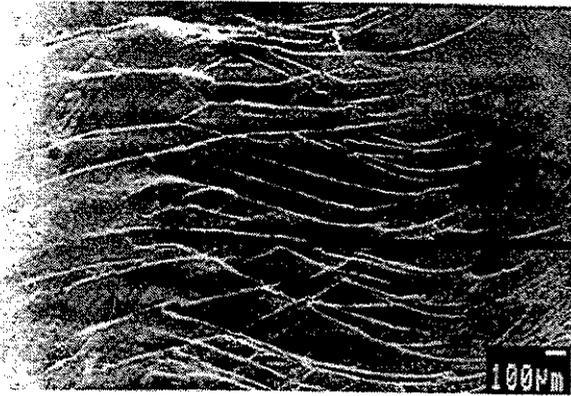


Figura 5.29 Corpos-de-prova após ensaio de tração.

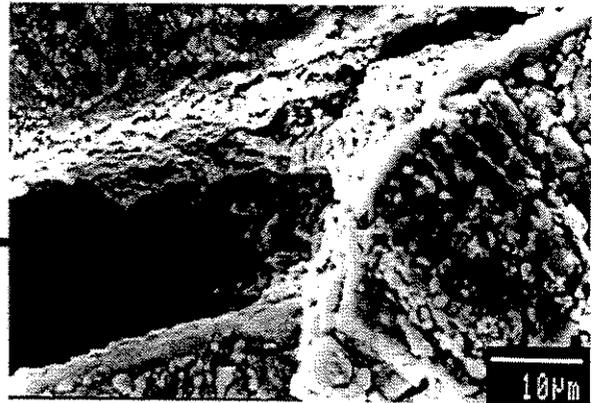
5.7 Análise das Superfícies de Fratura

Após a realização dos ensaios mecânicos foram analisadas as superfícies de fratura, com o objetivo de observar o tipo de fratura apresentada pelas ligas eutética e eutética com adição de elementos ternários. A fratura consiste da separação de um corpo sólido em duas ou mais partes, sob a ação de uma tensão. Neste trabalho, a fratura é produzida pela aplicação uniaxial de tensão. A figura 5.30 apresenta as linhas de deformação e as superfícies de fratura obtidas com o ensaio de compressão, nas amostras no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente. A figura 5.31 mostra as fraturas obtidas nos ensaios de tração, das amostras solidificadas direcionalmente.

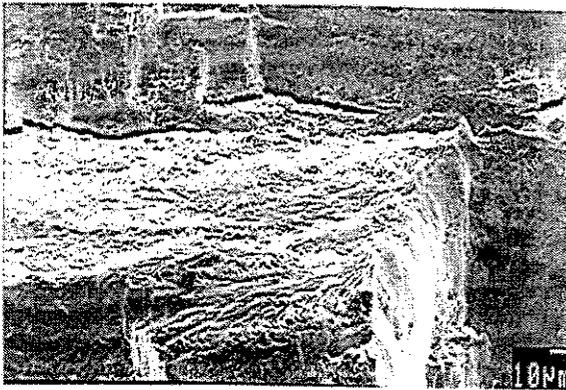
Ao se analisar as superfícies de fratura obtidas nos ensaios de compressão e tração, pode-se presumir que o mecanismo de fratura pelo qual as trincas se desenvolveram foi por clivagem, já que o material não tem ductilidade suficiente para a formação de dimples e as trincas se apresentam de forma bastante reta.



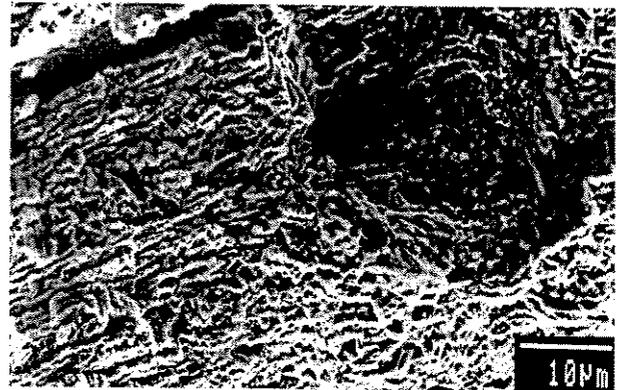
(a) Linhas de deformação, eutético Ni-Ni₃Si



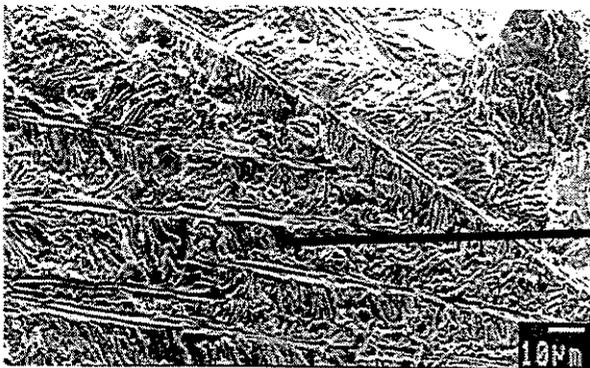
(b) Ampliação da figura (a)



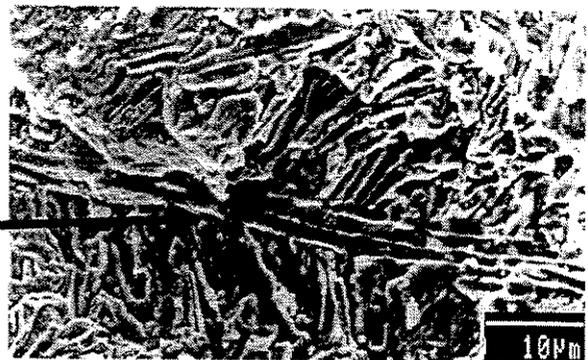
(c) Fratura em amostra no estado bruto de fusão, eutético Ni-Ni₃Si



(d) Fratura em amostra solidificada direcionalmente, eutético Ni-Ni₃Si



(e) Fratura em amostra no estado bruto de fusão, NiSi_{11,27}Cu₂

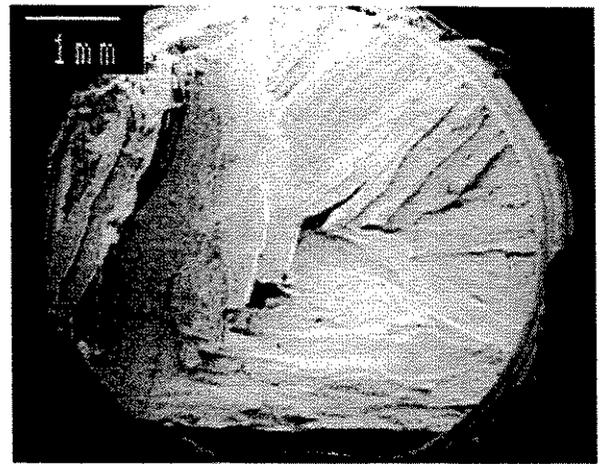


(f) Ampliação da figura (e)

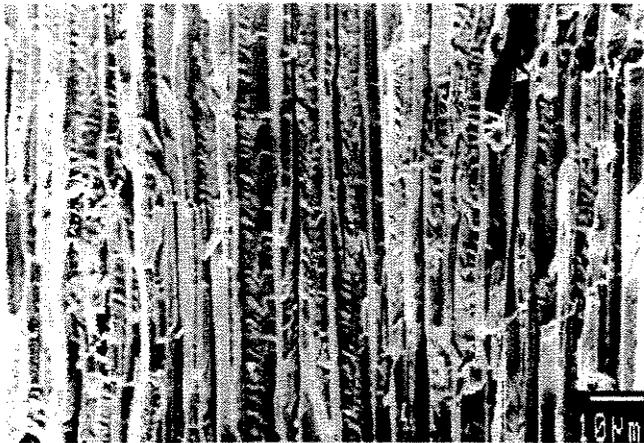
Figura 5.30 Superfícies de fratura obtidas nos ensaios de compressão.



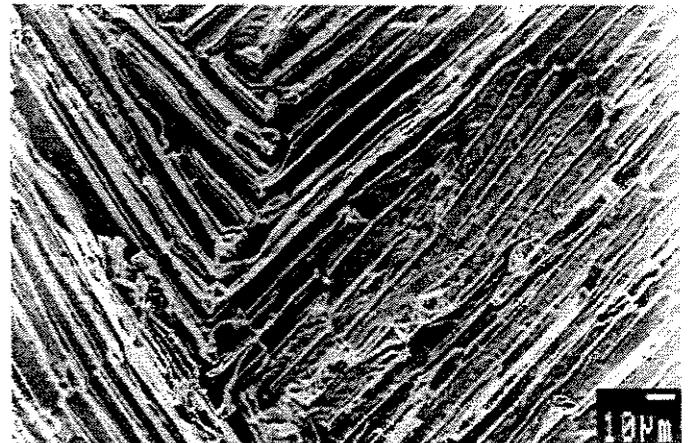
(a) Eutético Ni-Ni₃Si



(b) NiSi_{11,47}Nb_{0,2}



(c) Eutético Ni-Ni₃Si

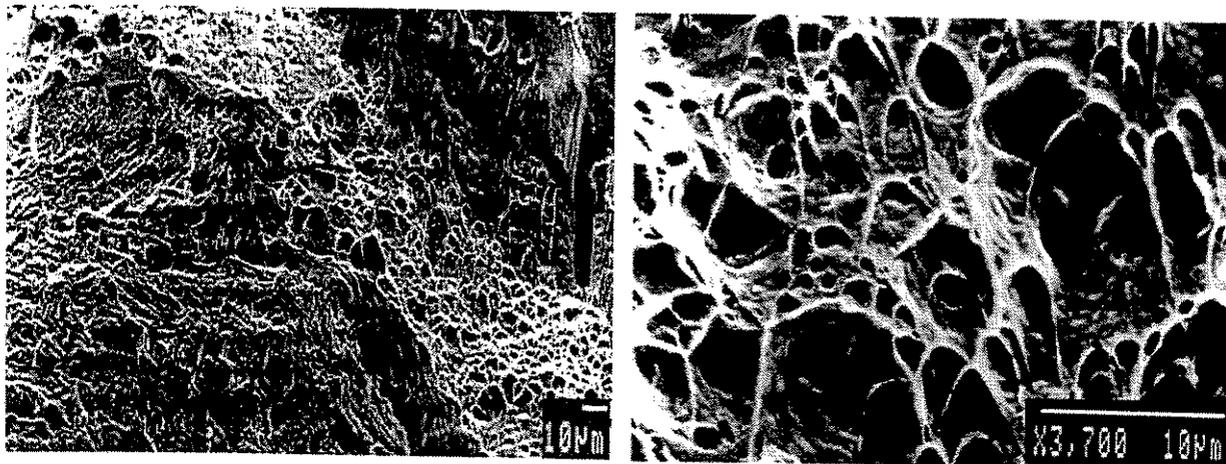


(d) NiSi_{11,47}Nb_{0,2}

Figura 5.31 Superfícies de fratura obtidas nos ensaios de tração.

Isso não sugere nenhum acompanhamento de contorno, que aconteceria se a fratura fosse do tipo intergranular. Uma observação mais detalhada da figura 5.30 (f) mostra desenvolvimentos parciais de fratura transgranular. Nos testes de compressão realizados a altas temperaturas, as ligas em estudo apresentaram deformações superiores às deformações apresentadas à temperatura

ambiente, caracterizando um comportamento mais dúctil do material. Tal comportamento pode ser constatado pelas superfícies de fratura mostradas na figura 5.32.



(a) Superfícies de fratura a 450°C , ensaio
de compressão

(b) ampliação da figura (a)

Figura 5.32 Superfície de fratura da liga eutética após ensaio de compressão a 450°C .

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

6.1 Conclusões

O desenvolvimento do presente trabalho deve como objetivo principal avaliar os aspectos relacionados com o processamento, crescimento direcional e caracterização microestrutural de ligas eutéticas do sistema Ni-Ni₃Si. As análises dos resultados permitiram obtermos as seguintes conclusões:

- a A obtenção de ligas eutéticas Ni-Si e Ni-Si-X (Nb,Al,Cu) em forno a arco mostrou-se viável, permitindo a obtenção de microestruturas bastante homogêneas no tocante à composição química e com perdas de massa insignificante;
- b Na composição eutética, as fases Ni e Ni₃Si crescem de maneira regular apresentando uma microestrutura lamelar, de forma não facetada, com uma orientação claramente dependente da direção e da intensidade da extração de calor;
- c Durante a solidificação direcional, sob baixas taxas de crescimento produziram estruturas lamelares, com alto grau de regularidade. A avaliação da influência da taxa de crescimento na morfologia e regularidade da microestrutura mostrou que o

número de defeitos aumenta com o aumento da taxa de solidificação. Além disso, verificou-se que o aumento da taxa de solidificação implica na diminuição do espaçamento lamelar, indicando concordância com a clássica equação de Jackson e Hunt: $\lambda V^2 = C^{te}$;

- d A adição de terceiros elementos ($X = \text{Nb}, \text{Al}, \text{Cu}$) ao sistema eutético Ni-Ni₃Si modificou a microestrutura lamelar regular para eutéticos irregulares e dendríticos irregulares, mas em nenhum caso se verificou a transição lamelar/fibroso;
- e A análise da estrutura cristalina por difração de raios-X permitiu a identificação das fases presentes no material. A fase αNi apresenta estrutura cristalina CFC com valor de parâmetro de rede $a = 3,506 \text{ \AA}$, a fase intermetálica Ni₃Si apresenta estrutura do tipo L1₂ com parâmetro de rede $a = 3,516 \text{ \AA}$. A adição de elementos ternários ao eutético Ni-Ni₃Si causou alterações nos parâmetros de rede das fases αNi e Ni₃Si, mas não se notou a formação de nenhuma outra fase;
- f O ponto de fusão, bem como as temperaturas de transformação das fases no estado sólido, determinadas através da análise térmica diferencial (DTA), com ligas de composição eutética mostraram boa concordância com a literatura;
- g A realização de ensaios de compressão mostrou que estas ligas apresentam elevada resistência mecânica, inclusive a altas temperaturas. Conclui-se que o mecanismo de “crack bridging” é responsável pelo alto valor de tensão de escoamento. Nos ensaios de tração foi possível a determinação do limite de escoamento da liga eutética, ficando em torno de 640 MPa.
- h O mecanismo de fratura das amostras no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente é por clivagem, típico de materiais frágeis, pois não apresentam sinais de deformação, e o desenvolvimento das trincas é de forma reta e preferencialmente do tipo transgranular. Com o aumento da temperatura, a liga passa a exibir regiões de fratura do tipo dúctil.

6.2 Sugestões para Futuros Trabalhos

A análise dos resultados deste trabalho permiti identificar vários estudos que poderão aprofundar o conhecimento sobre as ligas do sistema Ni-Si dentre os quais podemos citar:

- a Avaliação da influência da adição de outros elementos tentando alterar a morfologia lamelar para fibrosa;
- b Estabelecimento da resistência à corrosão e à oxidação em ambientes agressivos em altas temperaturas;
- c Determinação da estabilidade microestrutural a altas temperaturas;
- d Solidificação rápida da liga eutética Ni-Ni₃Si, procurando avaliar a reação eutética em condições distantes do equilíbrio;
- e Aprofundar os estudos a respeito das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, através de ensaios de tração a altas temperaturas e estudo da tenacidade à fratura.

Referências Bibliográficas

- Aalberts, J.H., Verheijke, M.L. The solid solubility of nickel in silicon determined by neutron activation analysis. *Applied Physics Letters*, v. 1,n. 1,p. 19,1962.
- Aikin, R. M., The Mechanical Properties of In-Situ Composites, *J. of Metals*, p.35, 08/1997.
- Anton, D. L.; Shah, D.; M.; Duhl, D. N.; Giamei, ^a F.; Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach, *J. of Metals*, p.12, 09/1989.
- Anton, D. L.; Shah, D.M.; High Evolution of Topologically Close Packed Intermetallics, *Mat. Sci. And Eng.*, v. A 153,p. 410, 1992.
- Askeland, D. R., *The Science and Engineering of Metals*, 3 ed. London, Chapman and Hall, 854 p. 1996.
- Annual Book of American Society for Testing and Materials, E 9 – 89 a, v. 2 p. 98. 1989.
- Annual Book of American Society for Testing and Materials, E209 – 65, v. 3, p. 306, 1993.
- Annual Book of American Society for Testing and Materials,E 8M – 95 a, v. 14, 1995.

- Badtiev, E.B. , Petrushkova, O.S. Vestn. Moskv. Univ. Khim., v 15, n. 3, p. 367 – 368, 1974.
- Bewlay, B. P., Sutliff, A., Jackson, M.R., Investigation of High-Temperature Eutectic-Based Microcomposites, Annual Reports (March 1994 and March 1995), GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, AFOSR contract F49620-93-C0007.
- Biloni, H.; Bottinger, J. W.; Solidification, In: Cahn, W. R.; Haasen, P.; Physical Metallurgy, 4 ed. Elsevier Science, v. 1, 1996.
- Brady, F.L. The Structure of Eutectic. Journal of Institute of Metals, v. 28, p. 369, 1922.
- Cahn, R. W. , Haasen. P., Physical Metallurgy, Elsevier Science, North Holland, p. 546,1960.
- Campos F., Davies G. J. Solidificação dos Metais e suas Ligas, São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- Caram, R. Influência da Convecção no crescimento de Ligas Eutélicas Fibrosas, Tese de Livre Docência, Unicamp, 1993.
- Carlssons, A. E.; Meschter, P. J.; Relative Stability of $L1_2$, $D0_{22}$ and DO_{23} Structures in MAl_3 Compounds, J. Mater. Res.; v. 4, n. 5, p.1060, 09-10/1989.
- Chadwick, G.A., Controled Eutectic Growth, in: The Solidification of Metals, London, The Iron and Steel Institute. P. 138, 1967.
- Crocker, M. N.; Fidler, R. S.; Smith, R. W.; The Characterization of Eutectic Structure, London: Proc. Roy. Soc.; A 335, p.15, 1973.
- Crocker, N. M.; McParlan, M.; Baragar, D.; Smith, W. R.; Anomalous Eutectic Growth - I/II, J. Crystal Growth, v. 29/30, p. 85/198, 1975.

- Dimiduk, D. M., Mendiratta, M. G., Subramaniam, P. R., Development Approaches for Advanced Intermetallic Materials – Historical Perspectives and Selected Successes, In: Darolina, R. et al., Structural Intermetallics, Warrendale – TMS, p. 619, 1993.
- Dimitrov, °, Ordering and Disorder Processes, in: Westbrook, J. H.; Fleischer R. L.; Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Chichester-England: John Willey and Sons, v. 1, p. 771, 1994.
- Elliot, R. Eutectic solidification., International Metal Reviews, v. 24, n. 9, p. 161-186, 1977.
- Frank, K., Schubert, K. Kristallstruktur von $Ni_{31}Si_{12}$., Acta Crystallographica, v. 24, n. 9, p. 916, 1971.
- Fisher, D. J. Aspects of faceted / non-faceted Eutectic Growth, Studied by Means of Organic Analogues, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 179 p. tese (Doutorado), 1978.
- Fleisher, L. R.; Taub, I. °; Selecting High- Temperature Structural Intermetallic Compound: The Materials Science Approach, J. of Metals, p.80, 09/1989.
- Galasso, F. S.; Unidirectional Solidified Eutectics for Optical Electronic and Magnetic Applications, J. of Metals, v.19, p.17, 1967.
- George, E. P.; Yamaguchi, M.; Kumar, K. S.; Liu, C. T.; Ordered Intermetallics, Annu. Ver. Mater. Sci.; p.409, 1994.
- Girgis, K.; Structure of Intermetallics Compounds, in: Cahn, R. W.; Haasen, P, Physical Metallurgy, 3ed. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, p.219, 1983.
- Gray, I., Miller, G. P. The nickel silicon phase diagram from 0-15at% silicon, Journal of Institute of Metals, v. 93, n. 4, p. 315-316, 1964.

Häussermann, U.; Nessper, R.; Structural Stability of Networks in Main Group Intermetallics, J. of Alloys and Compounds, v.218, p.244, 1995.

Hogan, M., Kraft, R. W., Lemkey, F.D. Eutectic Grains, In: Advances in Materials Research. Willey-Interscience, v. 5, p. 91,1971.

Hunt, J. D., Shu-Zulu, Crystallisation of Eutectics, Monotectics and Peritectics, Handbook of Crystal Growth, vol.2, chapter 17, 1994.

Hunt, J. D., Jackson, K. A. Binary eutectic solidification, Transaction AIME, v. 96, p. 843-852, 1966.

Hurle. D. J.; Hunt, J. D.; Structure of Directionally Solidified Semiconductor Eutectics. In: The Solidification of Metals, London: The Iron and Steel Institute. P.162, 1967.

Jackson, K. A. Mechanism of growth of liquid metals and solidification, Cleveland, Ohio, American Society for Metals, p. 174, 1958.

Jackson, K. A., Hunt, J. D. Lamellar and Rod eutectic growth, Transactions AIME, v. 236, p. 1129, 1966.

Jackson, K. A. On theory of crystal growth: Growth of small crystals using periodic boudary conditions, Journal of Crystal Growth, v. 3, p. 507, 1968.

Khan T.; Naka, S.; Veyssiere, P.; Costa, P.; Intermetallics for Structural Applications, in: Proceedings; High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Ed Kluwer Publishers, Liege, Belgium, v.2, p. 1533, 1990.

Kraft, R. W.; Crystallography of Equilibrium Phase Interfaces in Al-CuAl₂ Eutectic Alloys, Trans. of Metallurgical Society of AIME, v. 224, p.65, 1962.

- Kumar, K. S.; Ternary Intermetallics in Aluminium - Refractory Metal-X Systems, *Int. Mat. Review*. V.35, n. 6. P.293, 1993.
- Kurz, W. , Fisher, D. J. *Fundamentals of solidification*. 3.ed. Switzerland, Trans. Tech. Publications, 305 p., 1992.
- Laplough, F. E. E., Scott, J. T. The growth of metallic eutectic, *Proc. Royal Society*, v. 90A, p. 600, 1914.
- Lesoult, G. , Tuipin, W. A. Etude théorique sur la croissance des eutectique lamellaires, *Mem. Sci. Rev. Met.*, v. 66, p. 619, 1969.
- Li, Z.; Ghosh, A.; Kobayashi, A.S.; Bradt, C. R.; Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime, *J. Am. Ceram. Soc.*; v.72, n. 6, p. 904, 1989.
- Liu, C. T.; Stiegler, J. °; Ordered Intermetallics, in: *Metals Handbook, USA: ASM International*, v.2, p.913, 1990.
- Mabuchi, H.; Tsuda, H. Matsui, T.; Morii, K., Microstructure and Mechanical Properties of Ternary $L1_2$ Intermetallic Compound in Al-Ti-Cr System, *Materials Transactions, JIM*, v. 38, p.560, 1997.
- Massalski, T. B. *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, 2ed., v. 1, p.139, 1968.
- Mazdiyazni, °; Miracle, D. B.; Dimiduck, D. M.; High Temperature Phase Equilibria of the $L1_2$ Composition in the Al-Ti-Ni, Al-Ti-Cu Systems, *Scripta Metallurgica*, V. 23, p.327, 1989.
- McCarteney D. G.; Jordan. R. M.; Hunt. J. D.; The Structures Expected in a Simple Ternary Eutectic System: Part II. The Al-Ag-Cu Ternary System. *Met Trans.* v. 11 A ,p. 1251, 1981.

- Metcalf, E.; *Microstructure Characterization*, London: The Institute of Metals, Series III, 350 p., 1988.
- Milenkovic. S., *Preparação e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ a Partir de ligas Eutéticas no Sistema Ni-Si*, Tese de Mestrado, Unicamp, 74 p. 1998.
- Nagashima, M., Takasugi, T.; *Strengthening and Ductilization of Ni₃Si by the Addition of Ti Elements*; Institute for Materials Reserarch; p. 747, 10/1989.
- Okamoto, M., Iwase, K. *Contituion of nickel silicon phase diagram*, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., K. Honda Anniv., p. 777, 1936.
- Oya, Y., Suzuki, T. *The nickel-rich portion of the phase diagram*, Zeitschrift für Mettalkunde, v. 74, p. 21, 1983.
- Padilha. A. F.; Ambrózio Fo. F.; *Técnicas de Análise Microestrutural*, S. P.: Hemus Ltda, 190 p., 1986.
- Parsons, J. D.; Yue, ^a S.; *Growth of Fiber Optic Eutectic and Their Applications*, J. of Growth Crystal, v. 55, p. 470, 1981.
- Pearson, W. B. A. *Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys*, Pergamon Press Ltd., London, p. 85, 1964.
- Portevi, A. M. *The structure of eutectic*, Journal of Institute of Metals, v. 29, p. 239, 1923.
- Ruther. J. W. *Modification of Eutectic Morphology*, J. of Crystal Growth, v. 42, p. 515, 1977.
- Saini, G. S., Calvert, L.D. *Compounds of the type M₅X₂: Pd₅As₂, Ni₅Si₂, and Ni₅P₂*, Canadian Journal of Chemistry, v. 42, n. 7, p. 1511, 1964.

- Sauthof, G. Intermetallics Phases - Materials Developments and Prospects, Z. Metallkde.; v. 80, p.337, 1989.
- Sauthof, G. Intermetallics Alloys - Overview on New Materials Developments for Structural Applications in West Germany, Z. Metallkde, v. 81, p. 855, 1990.
- Scheil, E. Uber die eutektische kristallisation, Zeitschrift Für Metallkunde, v. 45, n. 5 p. 298, 1954.
- Souza. S. A.; Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos, 3 ed. Edgard Blucher Ltda; 197 p. 1974.
- Takasugi. T., The Effect of Nb addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃(Si,Ti) Alloy, Journal of Materials Science v.36, p. 643, 2001.
- Takasugi. T., Microstructure and Tensile Properties of Ni₃(Si,Ti) Alloys Containing Second Phase Dispersions, Materials Science and Tecnology, p.73, v. 16, 01/2000.
- Taran, J. N.; in: Microstructural and Design by Solidification Processing, The Minerals, Metals and Materials Society, p.193, 1992.
- Triveno. C. Obtenção, Crescimento Direcional e Caracterização das Estruturas Eutéticas Al₃Nb-Nb₂Al e Al₃Nb-Nb₂Al-AlNbNi, Tese de Doutorado, Unicamp 172p. 11/2000.
- Westbrook, J. H. Intermetallic Compoundd: Their past and Promise. Metall. Trans. A, v. 8 A, n.9 p.1327, 1977.
- Yamaguchi, Y., Yoshida, M. Investigation of the binary system Ni-Si. Jpn, J. Appl. Phys., v.2, n.11, p. 714, 1963.

Yang, J. M., The Mechanical Behavior of In-Situ NiAl-Refractory Metal Composites, J. of Metals, p.400, 08/1997.

Zanotello M. Avaliação das Condições de Crescimento Direcional do Material Compósito In-Situ SnSe-SnSe₂, Tese de Mestrado, Unicamp, 84p. 1998.