

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Fernando Luis García
Urrutia Araujo E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 14 03 02

Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Al-Nb e
Obtenção da Estrutura Eutética NiAl-NiAlNb

Autor : **Fernando Luis García Urrutia Araujo**
Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**

03/02

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

**Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Al-Nb e
Obtenção da Estrutura Eutética NiAl-NiAlNb**

**Autor : Fernando Luis García Urrutia Araujo
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior**

Curso: Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Materiais e Processos

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

Campinas, 2002
S.P. - Brasil

UNIDADE Be
Nº CHAMADA T/UNICAMP
G165a
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 51210
PROC 16-837102
C _____ DY _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 23/10/02
Nº CPD _____

CM00175031-1

BIBID. 265167

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

G165a

García-Urrutia Araujo, Fernando Luis

Avaliação do diagrama de fases Ni-Al-Nb e obtenção da estrutura eutética NiAl-NiAlNb / Fernando Luis García Urrutia Araujo.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Rubens Caram Junior.

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

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

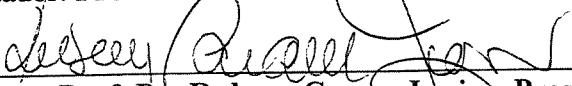
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

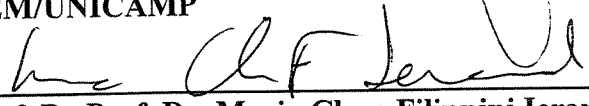
Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Al-Nb e
Obtenção da Estrutura Eutética NiAl-NiAlNb

Autor : **Fernando Luis García Urrutia Araujo**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**



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



Prof. Dr. Prof. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Prof. Dr. Izilda Marcia Ranieri
IPEN

Campinas, 14 de março de 2002

61736/126

Dedicatória:

À minha querida esposa Milly e aos meus amados pais Eduardo e Júlia.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

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

Ao Antonio T. Dutra Jr., Carlos Triveño Rios, Marcelo Zanotello, Mauricio A. Jaime, Peterson Ferrandini, Ricardo R. Chaves, Srdjan Milenkovic, Wilton W. Batista, Alicia E. Ares, Gisele M. R. Mello e Marilsa A. Mota, pela amizade e auxílio no desenvolver do presente trabalho.

À Rita Helena B. Jacon, Claudenete V. Leal, Jiomar G. Pereira e Sergio Gomez da Cruz pela ajuda na caracterização das amostras.

Ao José D. Pisoni Cedro e Maria do Carmo M. Ferreira, da Secretaria do DEMA, e à Silvana C. R. Magalhães, da Secretaria de Pós-Graduação.

Ao Raul F. Cuevas Rojas, pelas análises de fluorescência de raios-X.

Ao FAPESP, pelo suporte financeiro.

A meus pais Júlcia e Eduardo, e às minhas irmãs Mônica, Adriana e Mariuccia.

À Milly pelo amor e companheirismo.

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

Resumo

GARCÍA-URRUTIA ARAUJO, Fernando Luis, *Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Al-Nb e Obtenção da Estrutura Eutética NiAl-NiAlNb*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 86 p. Dissertação (Mestrado).

A solidificação de uma liga eutética permite produzir duas ou mais fases sólidas, que crescem de forma cooperativa. Tal fato torna esse tipo de liga atraente na obtenção de compósitos do tipo in situ. Um compósito in situ exhibe propriedades distintas das propriedades das fases que o constituem, o que pode resultar em um material com características interessantes no tocante a propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas ou ópticas. O objetivo do presente trabalho é avaliar ligas do sistema Ni-Al-Nb, contendo a estrutura eutética formadas pelas fases NiAl e NiAlNb. A primeira parte do presente estudo consistiu na obtenção das ligas no estado bruto de fusão, em atmosfera inerte, e sua respectiva caracterização por microscopia óptica, eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial e difração de raios-X. Em seguida, ligas eutéticas desse sistema foram processadas pela técnica de solidificação direcional em forno de aquecimento indutivo do tipo Bridgman. As amostras obtidas foram caracterizadas da mesma maneira elaborada com as amostras no estado bruto de fusão. Com o objetivo de avaliar a estabilidade da microestrutura em altas temperaturas, ligas solidificadas direcionalmente foram submetidas a tratamento térmico. Finalmente, amostras no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente foram ensaiadas através de teste de microdureza Vickers. Os resultados obtidos permitiram compreender o modo de crescimento do eutético estudado, sua morfologia, seu comportamento em altas temperaturas e alguns aspectos preliminares de seu comportamento mecânico.

Palavras Chave

-Liga Eutética, Solidificação Direcional, Material Compósito, Microestrutura

Abstract

GARCÍA - URRUTIA ARAUJO, Fernando Luis , *Evaluation of the Ni-Al-Nb Phase Diagram and Obtainment of the NiAl-NiAlNb Eutectic Structure*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 86 p. Dissertação (Mestrado).

The solidification of an eutectic alloy results in two or more solid phases, which grow in cooperative form. Such phenomenon makes this type of alloy interesting for obtainment of in situ composites. An in situ composite shows different properties than the individual component phases, that can result in a material with interesting features with regards to mechanical, electric, magnetic or optical properties. The aim of the present work is to evaluate alloys in the Ni-Al-Nb system, containing the eutectic structure formed by NiAl and NiAlNb phases. The first part of the present study consisted of the obtainment of cast eutectic structure in an electric arc furnace under inert atmosphere, and their characterization by optical and electronic microscopy, thermal analysis technique, X-rays fluorescence and X-rays diffraction. After that, the eutectic alloys were processed by directional solidification in a Bridgman type inductive furnace. The directionally solidified samples were characterized in the same way as the cast samples. In addition, the high temperature stability of the directionally solidified samples was evaluated. Finally, cast and directionally solidified samples were evaluated through microhardness Vickers testing. The results allowed to understand the NiAl-NiAlNb eutectic growth, its morphology, its behavior in high temperatures and some preliminary aspects of its mechanical properties.

Key Words

-Eutectic Alloy, Directional Solidification, Composite Material, Microstructure.

Índice

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xv
Introdução	
1.1 Aspectos gerais	1
1.2. Objetivos	3
Crescimento Eutético: Revisão da Literatura	
2.1 Considerações iniciais	4
2.2 Transformação eutética	4
2.3 Classificação das ligas eutéticas	6
2.4 Crescimento das ligas eutéticas regulares	10
2.5 Distribuição de Solute no líquido interfacial	11
2.6 Superesfriamento interfacial	17
2.7 Sistema Ni-Al-Nb	21
2.8 Fase NiAl	22
2.9 Fase NiAlNb	22
2.10 Sistema Pseudo-Binário NiAl-NiAlNb	23

Procedimento Experimental

3.1 Preparação e caracterização das amostras no estado bruto de fusão	28
3.1.1 Preparação da matéria prima	28
3.1.2 Fusão das amostras	30
3.1.3 Caracterização das amostras	32
3.2 Preparação das amostras processadas através da técnica de solidificação direcional	34
3.3 Microscopia óptica	36
3.4 Microscopia eletrônica de varredura	37
3.5 Difração de raios-X	37
3.6 Fluorescência de raios-X	37
3.7 Análise térmica diferencial	38
3.8 Tratamento térmico	38
3.7 Microdureza	39

Resultados e Discussões

4.1 Considerações iniciais	40
4.2. Transformação eutética NiAl-NiAlNb	40
4.3. Crescimento eutético no estado bruto de fusão	59
4.4. Crescimento eutético no processo de solidificação direcional	62
4.5. Avaliação da estabilidade da microestrutura eutética em altas temperaturas	73
4.6. Avaliação da microdureza da estrutura eutética NiAl-NiAlNb	75

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões	79
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	80

Referências Bibliográficas	82
-----------------------------------	-----------

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática das microestruturas regulares lamelar e fibrosa	5
2.2	Diagrama de fases de um sistema eutético binário com solubilidade parcial	5
2.3	Microestruturas de solidificação	7
2.4	Morfologias do crescimento interfacial (a) não facetado e (b) facetado	8
2.5	Formas de interfaces: a) facetada e b) não facetada	9
2.6	Diagrama de fases binário contendo uma reação eutética	11
2.7	Fluxo atômico no crescimento eutético lamela	12
2.8	Fluxos de massa durante o crescimento direcional	13
2.9	Definições de θ , S_{α} , S_{β} e λ em uma interface lamelar	16
2.10	Superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar	21
2.11	Diagrama de fases ternário isotérmico aos 1140 °C do sistema Ni-Al-Nb	23
2.12	Estrutura cristalina B2 da fase NiAl	24
2.13	Diagrama de fases do sistema NiAl	25
2.14	Estrutura cristalina C-14 da fase NiAlNb	25
2.15	Diagrama de fases pseudo-binário do sistema Ni-Al-Nb	27
3.1	Forno de fusão a arco	31

3.2	Lingote obtido no forno de fusão a arco	32
3.3	Forno para solidificação direcional	35
3.4	Lingote produzido no forno de solidificação direcional	36
4.1	(a) Diagrama de fases ternário (b) ampliação da região de avaliada	41
4.2	Microestrutura da amostra 1, no estado bruto de fusão	42
4.3	Microestrutura da amostra 2, estado bruto de fusão	43
4.4	Microestrutura da amostra 3, estado bruto de fusão	43
4.5	Microestrutura da amostra 4, estado bruto de fusão	43
4.6	Microestrutura da amostra 5, estado bruto de fusão	44
4.7	Microestrutura da amostra 6, estado bruto de fusão	44
4.8	Microestrutura da amostra 7, estado bruto de fusão	45
4.9	Microestrutura da amostra 8, estado bruto de fusão	45
4.10	Microestrutura da amostra 9, estado bruto de fusão	45
4.11	Microestrutura da amostra 10, estado bruto de fusão	46
4.12	Microestrutura da amostra 11, estado bruto de fusão	47
4.13	Microestrutura da amostra 12, estado bruto de fusão	47
4.14	Microestrutura da amostra 13, estado bruto de fusão	48
4.15	Microestrutura da amostra 14, estado bruto de fusão	48
4.16	Microestrutura da amostra 15: (a) x200, (b) x800, estado bruto de fusão	49
4.17	Microestrutura da amostra 16, estado bruto de fusão	50
4.18	Microestrutura da amostra 17, estado bruto de fusão	50
4.19	Microestrutura da amostra 18, estado bruto de fusão	50
4.20	Microestrutura da amostra 19, estado bruto de fusão	51
4.21	Microestrutura da amostra 20, estado bruto de fusão	51

4.22	Difratograma de raios-X da amostra eutética 15	53
4.23	Difratograma de raios-X da amostra hipoeutética 6	53
4.24	Difratograma de raios-X da amostra hipereutética 12	54
4.25	Análise térmica diferencial da amostra hipoeutética 7	56
4.26	Análise térmica diferencial da amostra eutética 8	57
4.27	Análise térmica diferencial da amostra eutética 9	57
4.28	Análise térmica diferencial da amostra eutética 10	58
4.29	Análise térmica diferencial da amostra eutética 15	58
4.30	Análise térmica diferencial da amostra hipereutética 12	59
4.31	Microestruturas de cada região de uma amostra no estado bruto de fusão	60
4.32	Formação da estrutura eutética a partir da fase NiAl	61
4.33	Formação da estrutura eutética a partir da fase NiAlNb	62
4.34	Nióbio não dissolvido	62
4.35	Microestruturas obtidas sob diferentes taxas de solidificação	64
4.36	Falhas de crescimento na estrutura lamelar (vista longitudinal)	67
4.37	Engrossamento de lamelas (vista longitudinal)	68
4.38	Terminação lamelar (vista longitudinal)	68
4.39	Vista longitudinal de uma transição de lamelar para fibrosa	69
4.40	Vista transversal de uma transição de lamelar para fibrosa	69
4.41	Região totalmente fibrosa	70
4.42	Evolução do espaçamento entre as fases em função de $V^{(-1/2)}$	71
4.43	Difratograma de raios-X de uma amostra solidificada direcionalmente	72
4.44	Presença de Nb em uma amostra solidificada direcionalmente	73

4.45	Microestrutura de uma amostra tratada termicamente	74
4.46	Microdureza medida em amostras com diferentes teores de Nb	76
4.47	Microdureza obtida com diferentes cargas	77

Lista de Tabelas

2.1	Valores de P segundo Jackson e Hunt	17
2.2	Propriedades básicas dos elementos Al, Ni e Nb	22
2.3	Frações volumétricas das fases da liga Ni-Al _{41,75} -Nb _{16,5}	26
2.4	Propriedades mecânicas da liga Ni-Al ₃₉ -Nb ₂₁ (% em átomos)	26
3.1	Composições preparadas e estudadas	29
3.2	Propriedades termo-físicas dos elementos Ni, Al e Nb	32
4.1	Comparação entre as composições nominais e medidas experimentais	55
4.2	Composições determinadas por EDS de amostras no estado bruto de fusão	55
4.3	Composições normalizadas medidas por fluorescência de raios-X	56
4.4	Composições determinadas por EDS	63
4.5	Composição de amostra eutética por fluorescência de raios-X	63
4.4	Fração de volume da fase NiAl, segundo a região	71
4.5	Microdurezas em uma amostra solidificada direcionalmente	78

Nomenclatura

A, B, C	Átomos dos elementos A, B e C
A_o, B_o, B_n	Coeficientes definidos por Jackson e Hunt
$C_{(x,o)}$	Composição na interface (% peso ou % át.)
C_o	Composição inicial (% peso ou % át.)
C_E	Composição eutética (% peso ou % át.)
C_∞	Composição do líquido longe da interface (% peso ou % át.)
$\bar{C}_{\alpha,\beta}$	Composições médias do líquido à frente das fases α e β (% peso / % át.)
D	Coeficiente de difusão de soluto no líquido (m^2/s)
E	Modulo de elasticidade (GPa)
G	Gradiente térmico ($^{\circ}C/cm$ ou K/cm)
HV	Dureza ou microdureza Vickers (kg/mm^2)
K_{IC}	Tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$)
L	Líquido
L_f	Calor latente de fusão (J/m^3)
M, P	Funções definidas por Jackson e Hunt
Q	Constante definida por Jackson e Hunt
R	Raio da 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_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 (cm/h)
a	Coeficiente dada pela relação Gibbs-Thomson (K.m)
$d_{h,k,l}$	Distância interplanar (m)
f_v	Fração volumétrica de uma fases (%)
k	Coeficiente de partição ou distribuição de soluto no equilíbrio
$m_{\alpha,\beta}$	Inclinação da linha liquidus – (fase α e fase β) (K/ % peso ou K/ % át.)
$r, r_{\alpha,\beta}$	Raio da seção transversal das fases α e β no crescimento fibroso (m) ou posição radial em uma amostra cilíndrica (m)
t	Tempo (s ou min)
x	Distância no eixo horizontal
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)
$\Delta T, \Delta T_{\alpha,\beta}$	Superesfriamento interfacial total (K)
ΔT_I	Superesfriamento interfacial (K)
ΔT_k	Superesfriamento cinético (K)
ΔT_{σ}	Superesfriamento constitucional (K)
ΔT_c	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
α, β, γ	fases alfa, beta e gama
α	Fator ou parâmetro de Jackson sobre o crescimento ($L_f/(RT_f)$)
θ	Ângulo da tangente à curvatura interfacial
θ	Ângulo de incidência de raios-X ($^{\circ}$)
$\sigma_{\alpha,\beta}$	Tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β
λ	Espaçamento lamelar ou fibroso (m)
λ	Comprimento de onda na difração de raios-X (m)
ξ	Fator cristalográfico de Jackson

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos gerais

Os aluminetos de níquel, especificamente o NiAl e o Ni₃Al, compõem uma classe de material com alto potencial de aplicação em condições de trabalho adversas, principalmente nas situações envolvendo altas temperaturas de trabalho. Dentre as características desses aluminetos destacam-se sua elevada resistência mecânica em altas temperaturas, baixa densidade e boa resistência à corrosão [Jackson, 1996], [Farber, 1998]. Entretanto, o emprego industrial desse tipo de material é limitado pela sua baixa tenacidade à fratura em baixas temperaturas, fato comum em compostos intermetálicos.

De acordo com a literatura, é possível modificar o comportamento mecânico do NiAl, principalmente seu comportamento frágil, pela adição de outros elementos ao mesmo ou pela combinação dessa fase com outra mais dúctil. Em relação à primeira alternativa, a adição de pequenas quantidades de boro é um procedimento bastante conhecido e pode modificar o comportamento mecânico do NiAl, inibindo fraturas em contornos de grão [George, 1990]. Apesar da fratura intergranular ser controlada, a baixa ductilidade desse material não é modificada de forma significativa. A falta de um número suficiente de sistemas de deslizamento poderia justificar a ocorrência desse fenômeno. Segundo Darolia e co-autores [Darolia, 1991]; [Darolia, 1992], o comportamento frágil de monocristais de NiAl pode ser alterado pela adição de

pequenas quantidades de Fe, Mo ou Ga. Tal procedimento, entretanto, não aumenta, de forma satisfatória, sua ductilidade.

A combinação de aluminetos de níquel com uma fase mais dútil aparenta ser uma alternativa eficiente no aumento da ductilidade desses compostos. Uma revisão da literatura mostra que esta alternativa não é recente. Uma forma pioneira de se concretizar essa combinação foi a adição de fases cerâmicas (Al_2O_3) ao composto intermetálico NiAl. Tal rota mostrou-se pouco satisfatória, pois, em geral, em altas temperaturas, o NiAl reage com outras fases. Nesse caso, reações interfaciais em temperaturas elevadas acabariam por degradar o material compósito.

Uma solução interessante para contornar tais reações interfaciais e viabilizar a preparação de um material compósito envolvendo o NiAl e uma outra fase que mudasse o comportamento frágil desse composto, seria a solidificação controlada de ligas eutéticas que resultassem na combinação da fase NiAl com outra fase, preferencialmente mais dútil que a primeira.

As ligas eutéticas são conhecidas pelo seu uso em processos de fundição. Entretanto, uma outra aplicação potencial dessas ligas é na obtenção de materiais compósitos estruturais e não-estruturais, a partir do processo de solidificação. Nesse caso, uma liga de composição eutética, solidificada controladamente através da técnica de solidificação direcional, permite obter uma estrutura formada por duas ou mais fases em uma única etapa de processamento.

A literatura relata diversos estudos envolvendo ligas eutéticas formadas por aluminetos de níquel e outras fases, obtidas pela adição de um material refratário. Dentre tais estudos, as ligas envolvendo os elementos Mo, Ta, W e Nb poderiam, a princípio, exibir reações eutéticas [Naka, 1997]; [Yang, 1997a]; [Yang, 1997b]; [Misra, 1997]; [Lapin, 1995]; [Subramanian, 1994].

O termo de “metal refratário” aplica-se a um elemento de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) tais como Mo, W, Nb, Ta e V. Também se inclui o Re que apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HC). Todos estes metais têm como característica comum possuir alto ponto de fusão. Desses metais, o V é o elemento com menor temperatura de fusão, 1.900 °C, e o W o elemento com maior temperatura de fusão, 3.410 °C.

Por causa de seus elevados pontos de fusão, os metais refratários são candidatos naturais para a fabricação de materiais estruturais; porém, a grande propensão à oxidação de todos eles, ainda em temperaturas menores que a metade da sua temperatura de fusão, limita seu uso. Caso o problema de oxidação seja controlado, os metais refratários poderão ter um grande potencial de aplicação como materiais estruturais em altas temperaturas [Briant, 2000].

1.2 Objetivos

Uma avaliação de diversos sistemas metálicos com potencial para a preparação de materiais compósitos a partir da reação eutética, destaca as ligas à base de NiAl. O intermetálico NiAl exibe reação eutética com inúmeros elementos refratários. Considerando que na literatura existem pouquíssimas informações sobre tais sistemas e que, o NiAl é reconhecido como um material com grande potencial para aplicações em altas temperaturas, seria bastante oportuno avaliar a microestrutura de solidificação desses sistemas e algumas de suas propriedades. Baseando-se em tais fatos, o presente trabalho tem como objetivo geral examinar a possibilidade de se obter materiais compósitos formados pelas fases NiAl e NiAlNb. Como objetivos específicos, os seguintes itens foram escolhidos:

- a. Estudo do diagrama de fases Ni-Al-Nb junto à região da reação eutética $L \leftrightarrow \text{NiAl} + \text{NiAlNb}$, com o fim de se estabelecer a composição e a temperatura dessa transformação;
- b. Avaliação da microestrutura de solidificação do eutético NiAl-NiAlNb no estado bruto de fusão;
- c. Avaliação da microestrutura de solidificação do eutético NiAl-NiAlNb após a aplicação da técnica de solidificação direcional.

Capítulo 2

Crescimento Eutético: Revisão da Literatura

2.1 Considerações iniciais

Os sistemas eutéticos permitem a produção de uma grande variedade de ligas metálicas, algumas de elevado interesse científico e tecnológico. A palavra eutético deriva-se do grego e está associada ao significado fácil fusão. Uma das principais características das ligas eutéticas é o fato de possuir uma temperatura de fusão inferior a dos constituintes individuais. Este tipo de liga apresenta equilíbrio termodinâmico entre suas duas ou mais fases sólidas constituintes, permitindo a produção de compósitos classificados como “in situ” [May, 1975]. Um compósito in situ refere-se ao material obtido a partir de uma operação única, onde a matriz e o elemento de reforço são integrados ao mesmo tempo em que são sintetizados. A natureza dos compósitos in situ derivados de ligas eutéticas regulares pode ser do tipo lamelar ou fibroso, como mostra a figura 2.1.

2.2 Transformação eutética

Na figura 2.2 apresenta-se um diagrama típico de um sistema eutético binário com solubilidade completa no estado líquido e solubilidade parcial no estado sólido. Esse tipo de diagrama abrange a maioria dos sistemas metálicos binários [Avner, 1979]. As fases presentes em um sistema eutético podem ser compostos intermetálicos ou soluções sólidas.

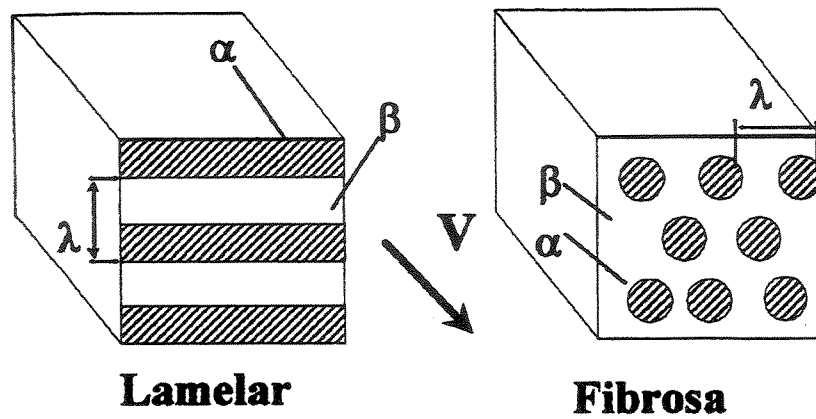


Figura 2.1. Representação esquemática das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

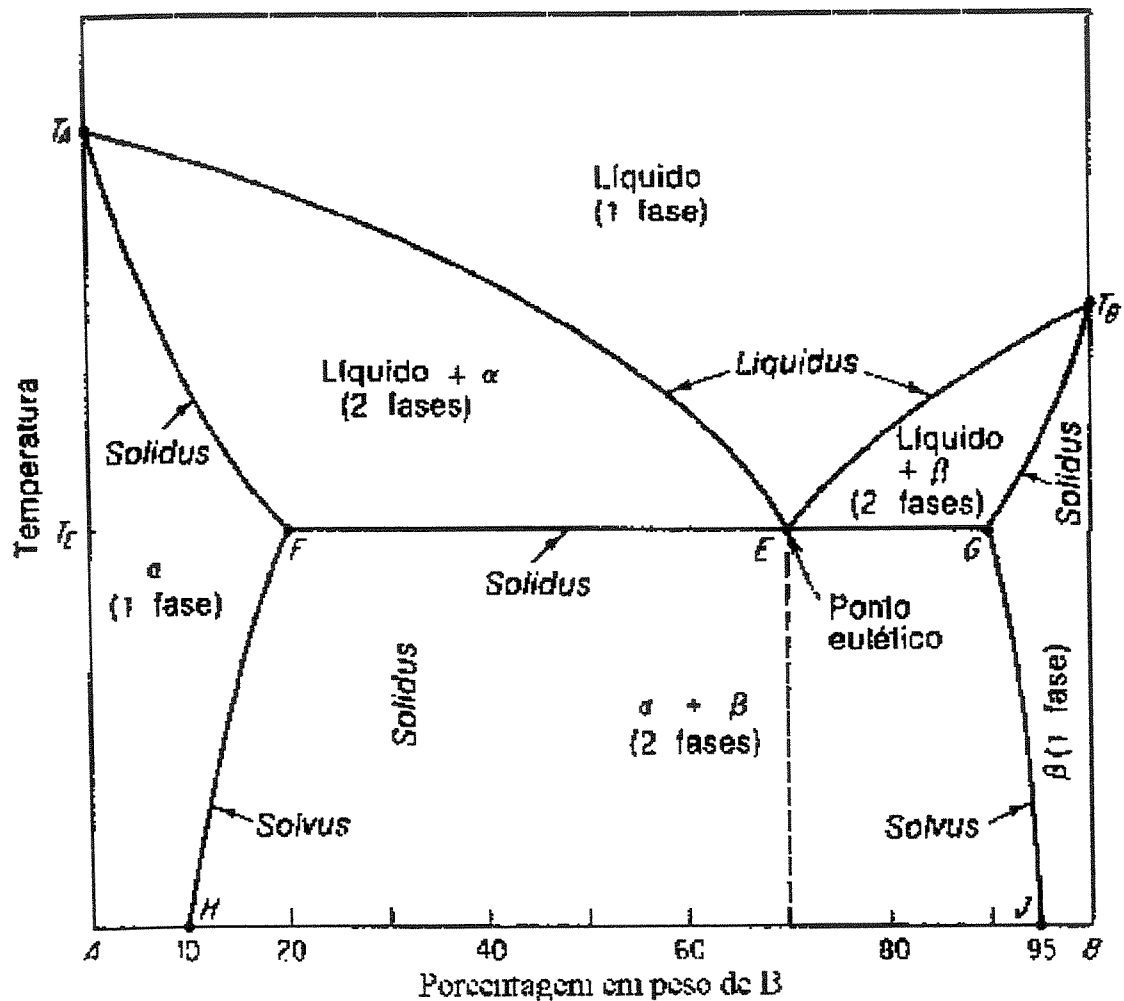


Figura 2.2. Diagrama de fases de um sistema eutético binário com solubilidade parcial.

Na composição eutética, a liga solidificada será formada por uma mistura muito fina das fases α e β . Enquanto as composições formadas à esquerda do ponto eutético são chamadas de ligas hipoeutéticas, as ligas à direita do ponto eutético são chamadas de composições hipereutéticas.

A solidificação de uma liga de composição eutética ocorre à temperatura constante e sua curva de resfriamento é semelhante à curva de resfriamento de um metal puro. Na figura 2.3 apresenta-se a solidificação de uma série de composições, dentro de um sistema eutético. Nesse caso, a composição eutética corresponde à liga 40% de A e 60% de B.

Em uma microestrutura eutética, as fases podem ordenar-se de forma regular ou irregular, dependendo da natureza do crescimento que o sólido apresenta durante a solidificação. Esse arranjo das fases será profundamente influenciado pela distribuição de soluto junto ao líquido interfacial, que por sua vez afeta o superesfriamento junto à interface sólido/líquido [Triveño, 2000].

2.3 Classificação das ligas eutéticas

A classificação das ligas eutéticas é uma tarefa complexa devido à diversidade morfológica de suas estruturas, e também porque ainda não se conseguiu propor uma teoria que explique com exatidão o fenômeno eutético. Na literatura é possível observar uma variedade de maneiras de classificação das morfologias eutéticas, embora nenhuma delas tenha aceitação unânime. A referência mais antiga sobre classificação dessas ligas, segundo Taran [Taran, 1992], refere-se à segunda década do século passado, tendo como autores Lamplough e Scott [Lamplough, 1914]. Estes pesquisadores estabeleceram duas classes de estruturas eutéticas: regulares e irregulares. Em seguida, Brady [Brady, 1922] e Portevin [Portevin, 1923] também apresentaram trabalhos importantes de classificação. Em 1954, Scheil [Scheil, 1954] foi o primeiro pesquisador a incluir o modo de crescimento como parâmetro de classificação. Para este autor, microestruturas normais são aquelas cujas fases crescem de maneira simultânea, tendo como resultado um arranjo ordenado formado por lamelas ou por fibras. Por outro lado, microestruturas anômalas não possuem um arranjo ordenado das fases porque elas crescem a velocidades diferentes.

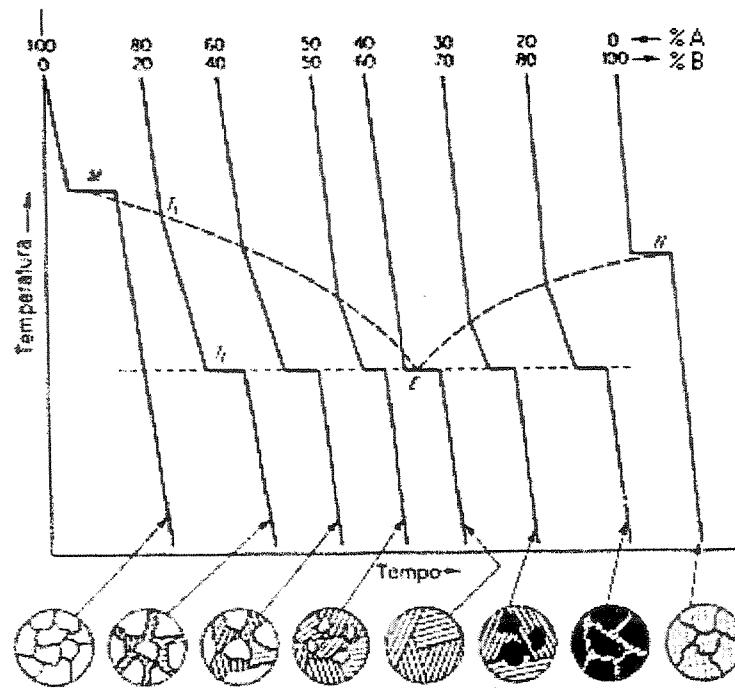


Figura 2.3. Microestruturas de solidificação associadas a diferentes composições em um sistema binário [Avner, 1979].

Em 1966, Hunt e Jackson [Hunt, 1966] propuseram uma das teorias mais completas sobre o crescimento eutético e sua classificação morfológica. Essa teoria tem como base a teoria de crescimento de elementos puros, concebida pelo mesmo Jackson [Jackson, 1958]. De acordo com esse autor, as morfologias interfaciais podem ser facetadas (difusas) ou não facetadas, dependendo das propriedades termodinâmicas do material. Na figura 2.4 são mostrados diagramas de tais morfologias.

Um material com crescimento facetado possui uma interface sólido/liquido atômicamente plana, o que produz facetas ao nível microscópico (figura 2.5a). Este tipo de fenômeno limita o crescimento do cristal por tornar necessário preencher todas as posições atômicas da interface para que o crescimento tenha continuidade [Kurz, 1992]. No caso de uma interface não facetada, o crescimento é facilitado pela rugosidade atômica da interface, que é microscopicamente plana (figura 2.5b), apresentando vazios que facilitam a incorporação de átomos do líquido [Kurz, 1992].

Em sua teoria de classificação do modo de crescimento de um sólido, Jackson [Jackson, 1958] apresenta o fator α para prever qual será a morfologia interfacial de um material. O valor de α relaciona-se com a entropia de fusão ΔS_f , que é calculado a partir da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \xi \cong \frac{\Delta S_f}{R} \xi \quad (2.1)$$

onde L_f é o calor latente de fusão atômico, T_f é a temperatura de fusão, R é a constante de Boltzmann 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). Normalmente, ξ assume valores entre 0,5 e 1,0.

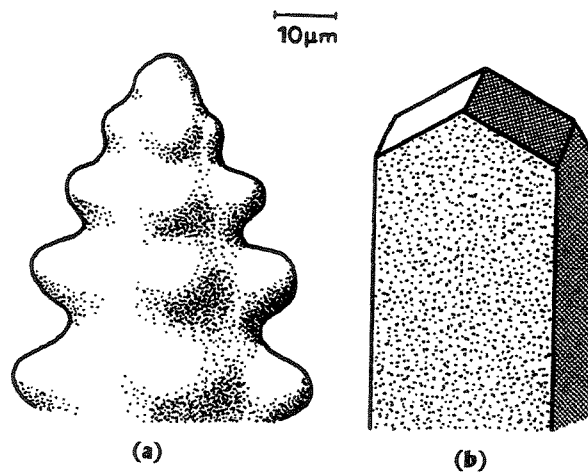


Figura 2.4. Morfologias do crescimento interfacial (a) não facetado e (b) facetado [Kurz, 1992].

De acordo com critérios termodinâmicos [Caram, 1993], quando $\alpha < 2$, a interface é não facetada e é própria dos metais que apresentam baixos valores de entropia de fusão. Quando $\alpha > 2$, a interface esperada é facetada, como no caso dos materiais cerâmicos, poliméricos e alguns compostos intermetálicos. No caso desses últimos materiais, a entropia de fusão é normalmente alta. O fator α permite prever o comportamento interfacial com razoável nível de certeza [Elliott, 1977].

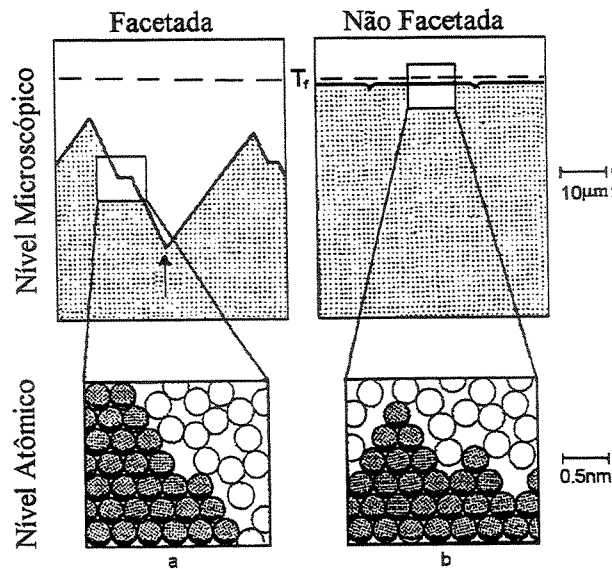


Figura 2.5. Formas de interfaces: (a) facetada e (b) não facetada.

Tendo como fundamento a teoria desenvolvida por Jackson [Jackson, 1958], Hunt e Jackson [Hunt, 1966] sugeriram a existência três principais tipos de ligas eutéticas binárias:

a. Facetada/Facetada: Neste caso, as duas fases crescem ao mesmo tempo, mas seguindo orientações independentes e não necessariamente em contato. Dessa forma, o crescimento ocorre de forma não cooperativa, o que resulta em estruturas irregulares [Jackson, 1966], [Fisher, 1980].

b. Facetada/Não Facetada: Este tipo de liga, ao contrário das ligas facetada/facetada, têm sido amplamente estudadas, pois são de grande importância tecnológica e industrial [Hurle, 1967], [Fisher, 1978], [Crocker, 1975], [Liu, 1990]. Esse é o caso do sistema Fe-C e AlSi. Quando uma das fases apresenta alta entropia de fusão (facetada) e a outra baixa entropia (não facetada), a regularidade ou irregularidade microestrutural dependerá das condições do crescimento e das características dos materiais. Por isso, uma morfologia ordenada ocorre apenas quando se consegue manter a interface sólido/líquido plana durante a solidificação. Segundo McLean [McLean, 1983], uma baixa taxa de solidificação e uma elevada fração de volume da fase não facetada favorecem a interface sólido/líquido plana.

c. Não Facetada/Não Facetada: Nesse caso, as duas fases exibem baixos valores de entropia de fusão, o que permite um crescimento simultâneo e em uma direção preferencial que coincide com

a direção do fluxo do calor [Jackson, 1966]. Como as duas fases crescem lado a lado e com a mesma velocidade, os átomos rejeitados para o líquido durante a solidificação são incorporados na formação da outra fase.

O tipo de arranjo microestrutural, lamelar ou fibroso, dependerá da fração volumétrica das fases constituintes do eutético. De acordo com Kurz e Fisher [Kurz, 1992], quando uma das fases tem fração volumétrica inferior a 0,28, a microestrutura será fibrosa. Se a fração volumétrica está entre 0,28 e 0,5, a estrutura esperada será do tipo lamelar.

Uma forma de classificação mais recente refere-se a proposta por Croker [Croker, 1973 e 1975]. De acordo com esse autor, a microestrutura final de uma liga eutética é controlada por alguns parâmetros do processo de crescimento. O valor de entropia de solução $\Delta S_{\alpha} > 23 \text{ J/mol/K}$ é usado para distinguir uma estrutura normal de uma anômala, sendo importante a influência da fração volumétrica das fases, bem como a taxa de crescimento. A partir dessas considerações, Elliot [Elliot, 1977] define as seguintes classes de microestruturas:

- a. Normais: lamelar e fibrosa.
- b. Anômalas: irregular, lamelar quebrada, lamelar de curto alcance, regular complexa e escrita chinesa.

2.4 Crescimento das ligas eutéticas regulares

Como primeiro passo para tentar compreender o crescimento de uma liga eutética, na figura 2.6 apresenta-se um diagrama de fases de uma liga onde a transformação eutética ocorre junto à temperatura T_E e à composição C_E .

Quando o líquido solidifica, ele promove a formação de duas fases sólidas com composições distintas. Uma fase é rica no elemento A e é denominada fase α , e uma outra fase rica no elemento B, é denominada de fase β . No momento da formação da fase α , os átomos do elemento B são rejeitados para o líquido, o que promoverá o crescimento da fase β , com a rejeição de átomos do elemento A. Esse fenômeno será continuado até a completa solidificação

do material. A figura 2.7 mostra como ocorre o transporte de massa durante o crescimento eutético. Considerando que o crescimento de cada uma das fases ocorre com o consumo dos átomos acumulados à frente da fase adjacente, esse movimento de átomos é conhecido como fluxo cruzado, [Caram, 1997].

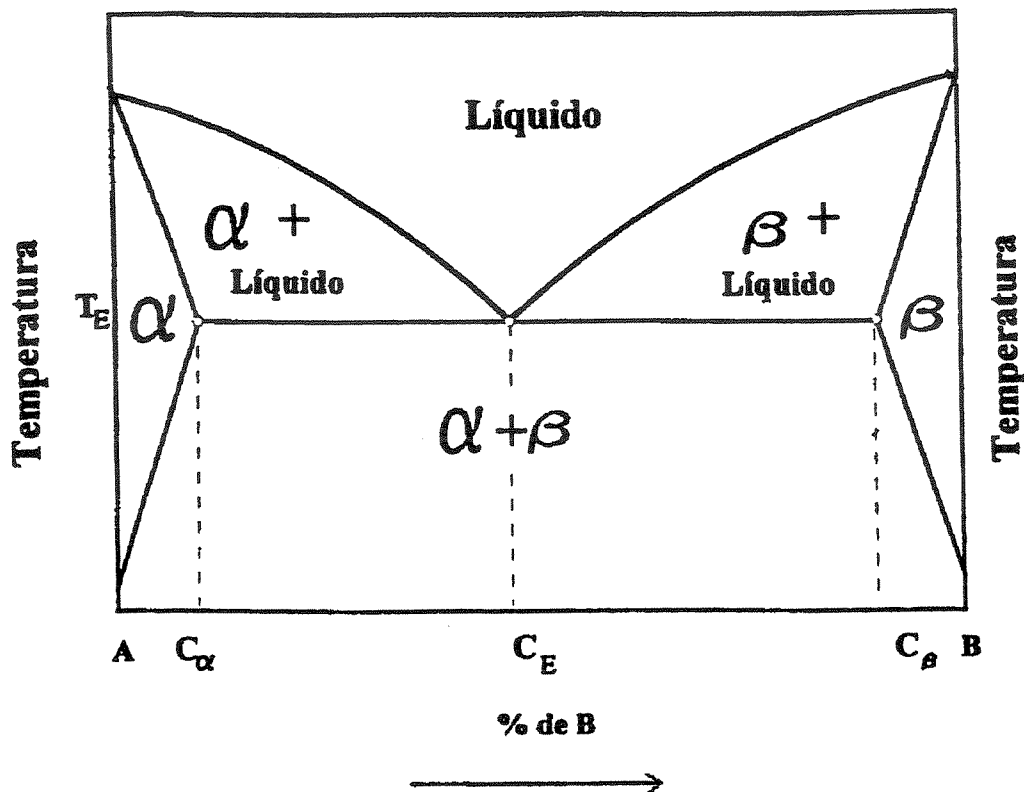


Figura 2.6. Diagrama de fases binário contendo uma reação eutética.

2.5 Distribuição de soluto no líquido interfacial

O acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial produz mudanças constitucionais no próprio líquido, modificando a temperatura da transformação eutética. Esta nova temperatura é menor que a definida no ponto eutético, sendo conhecido este fenômeno como superesfriamento.

Segundo a teoria de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], em um crescimento eutético, a interface sólido/líquido está sujeita a um único nível de superesfriamento. Considerando tal afirmação, esses autores sugeriram que tal superesfriamento está associado à curvatura da

interface sólido/líquido e à distribuição de soluto junto a essa interface. A distribuição do soluto na interface sólido/líquido é obtida pela análise dos fluxos atômicos envolvidos. Supondo o crescimento eutético do tipo lamelar resultante de um processo de solidificação direcional e com transporte de massa no líquido ocorrendo apenas por difusão, os fluxos de massa presentes são os indicados na figura 2.8.

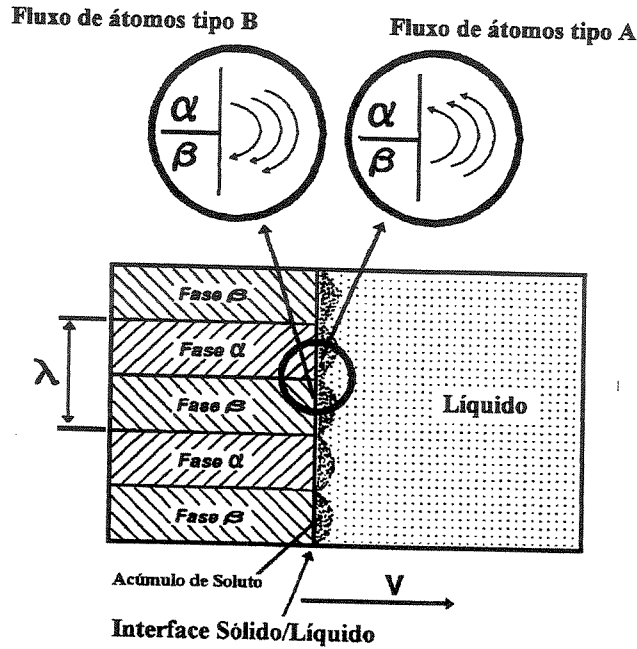


Figura 2.7. Fluxo atômico no crescimento eutético lamelar.

O fluxo de massa devido à variação da composição do líquido é dado pela 1ª Lei de Fick:

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.2)$$

onde x é a distância paralela à interface, z é a distância normal à interface, C é a composição do líquido e D é o coeficiente de difusão atômica no líquido, que para aqui será considerado constante em relação à temperatura e posição.

O fluxo atômico produzido pelo movimento da interface sólido/líquido é determinado através da equação:

$$J_2 = -VC \quad (2.3)$$

onde V é a taxa de crescimento.

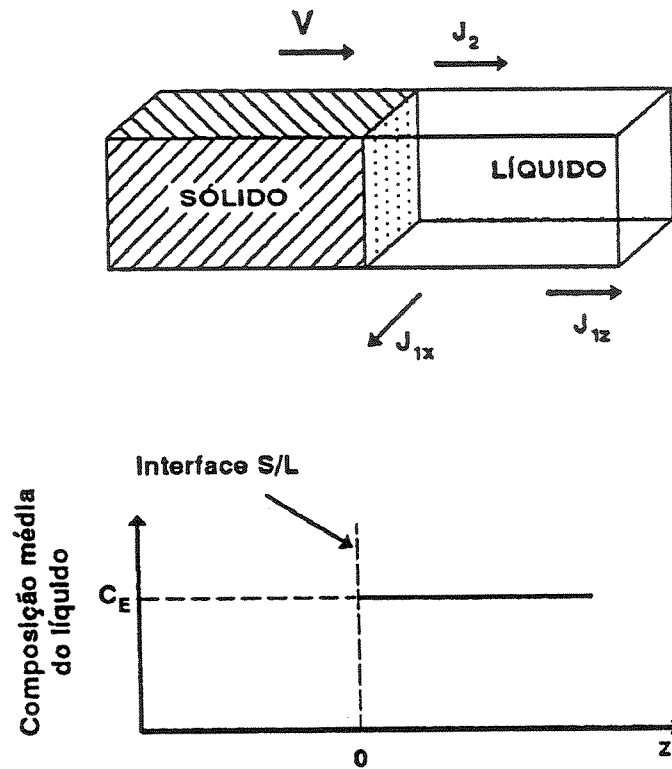


Figura 2.8. Fluxos de massa produzidos durante o crescimento direcional de uma liga eutética do tipo lamelar.

A soma desses dois tipos de fluxo resulta em:

$$J_T = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) - VC \quad (2.4)$$

O balanço de massa em um intervalo de tempo diferencial leva a seguinte relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J_T \quad (2.5)$$

Como foi suposto regime estacionário, $\partial C/\partial t=0$, a equação 5 é equivalente a:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.6)$$

A solução da equação 6 permite obter a distribuição de soluto durante o crescimento direcional das ligas eutéticas. Para isto é preciso estabelecer as devidas condições de contorno, que no caso de microestruturas lamelares resumem-se a:

a. À frente da fase α e aplicando a 1ª lei de Fick:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D} [C - C_\alpha] \quad (2.7)$$

b. À frente da fase β e aplicando a 1ª lei de Fick:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D} [C - C_\beta] \quad (2.8)$$

$$c. \quad C_{z \rightarrow \infty} = C_E \quad (2.9)$$

$$d. \quad C_{x=0} = C_{x=\lambda} \quad (2.10)$$

Considerando tais condições de contorno e as definições geométricas apresentadas na figura 2.9, Jackson e Hunt [Jackson, 1966] desenvolveram uma solução para o crescimento de eutéticos regulares. O modelo aplica-se a baixas taxas de solidificação, onde $n\pi/(S_\alpha + S_\beta) \gg V/2D$, para $n > 0$, o que garante que o espaçamento entre as fases, λ , é muito menor que a distância de difusão no líquido, D/V . Outras duas suposições que esse modelo envolve é um superesfriamento interfacial baixo (composição do líquido aproximadamente eutética) e interface

sólido/líquido microscopicamente plana. Após o estabelecimento destas condições de contorno e definições geométricas, a composição do líquido interfacial em função da posição ao longo da interface, é dada por:

$$C(x, z) = C_E + C_\infty + B_0 e^{\left(\frac{-Vz}{D}\right)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{\left(\frac{-n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right)} \quad (2.11)$$

onde:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.12)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \sin\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.13)$$

$$C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta \quad (2.14)$$

$$C_0^\alpha = C_E - C_\alpha \quad (2.15)$$

$$C_0^\beta = C_\beta - C_E \quad (2.16)$$

As concentrações C_α e C_β são obtidas a partir do diagrama apresentado na figura 2.6. Como no modelo de Jackson e Hunt a composição inicial da liga pode ser diferente da composição eutética, C_∞ representa a diferença entre a composição longe da interface sólido/líquido e a composição eutética:

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

A composição média do líquido interfacial à frente das fases α e β é calculada pela relação:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.18)$$

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.19)$$

onde o parâmetro P é igual a:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\sin \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} \right) \right]^2 \quad (2.20)$$

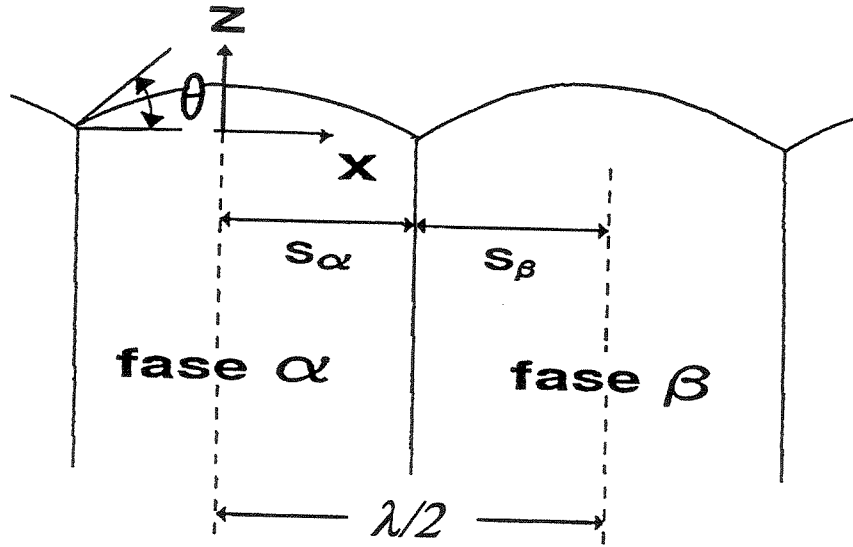


Figura 2.9. Definições de θ , S_α , S_β e λ em uma interface lamelar, com $x = 0$ no meio da fase α .

Na tabela 2.1 são apresentados alguns valores de P em função da relação volumétrica das fases. Para o caso do crescimento lamelar, tomando a origem no centro da lamela, de modo que a inclinação seja zero em $x=0$, a curvatura média da interface será dada por:

$$\frac{1}{R_\alpha(x)} = \frac{1}{S_\alpha} \sin \theta \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{R_{\beta}(x)} = \frac{1}{S_{\beta}} \sin \theta \quad (2.22)$$

onde θ , S_{α} e S_{β} são mostrados na figura 2.9 [Jackson, 1966].

Tabela 2.1. Valores de P segundo Jackson e Hunt [Jackson, 1966].

$\frac{S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}}$	$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\sin \left(\frac{n\pi S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}} \right) \right]^2$
0,0	0,00000
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,00000

2.6 Superesfriamento interfacial

A estabilidade da interface depende da diferença entre a temperatura eutética, T_E , e a temperatura real da interface, T_I [Jackson, 1966]. Para um líquido de composição eutética, em equilíbrio e com crescimento cooperativo das duas fases, o grau de superesfriamento será zero porque $T_E = T_I$. Em geral, para uma interface não plana, com composição diferente da eutética e fora do equilíbrio, a diferença entre T_E e T_I é o resultado de três termos. O primeiro deles é produto do desvio da composição local em relação à composição eutética. Este termo é denominado de superesfriamento constitucional e é dado por:

$$\Delta T_C = m[C_E - C(x)] \quad (2.23)$$

onde m é a inclinação da curva liquidus associada a uma das fases no ponto x e $C(x)$ é a composição da interface nesse ponto. O segundo termo é devido à curvatura da interface sólido/líquido e é dado por:

$$\Delta T_R = \frac{a}{R(x)} \quad (2.24)$$

onde a é uma constante associada à relação de Gibbs-Thomson e $R(x)$ é o raio de curvatura local da interface. O terceiro termo é denominado de superesfriamento cinético, ΔT_k , pois tem origem na diferença de potencial químico associado ao processo de solidificação. A soma desses três termos permite calcular o nível de superesfriamento da interface:

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_k \quad (2.25)$$

Como nos sistemas metálicos ΔT_k é desprezível, ele pode ser ignorado. Assim, a equação 2.25 pode ser rescrita como sendo igual a:

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_R \quad (2.26)$$

ou

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} \quad (2.27)$$

A determinação do superesfriamento médio no caso de um crescimento eutético lamelar é obtida introduzindo os valores médios de $C(x)$ e $1/R(x)$, a partir das equações 2.18, 2.19, 2.21 e 2.22 na equação 2.27:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\infty + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha^L}{S_\alpha} \quad (2.28)$$

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} \left[-C_{\infty} - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} P \right] + \frac{a_{\beta}^L}{S_{\beta}} \quad (2.29)$$

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

$$a_{\alpha}^L = \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L \sin \theta_{\alpha}^L \quad (2.30)$$

$$a_{\beta}^L = \left(\frac{T_E}{L} \right)_{\beta} \sigma_{\beta}^L \sin \theta_{\beta}^L \quad (2.31)$$

onde T_E é a temperatura eutética e L é o calor latente de fusão da fase considerada. σ_{α} e σ_{β} são as tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β , respectivamente.

Assumindo que os superesfriamentos das fases α e β são iguais, $\Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta}$, uma única temperatura é obtida em toda a interface, o que resulta em:

$$\frac{\Delta T}{m} = V \lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.32)$$

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

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta}} \quad (2.33)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta)^2 C_0}{\zeta D} \quad (2.34)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta \zeta} \right) \quad (2.35)$$

sendo $\xi = S_\alpha/S_\beta$.

De acordo com Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o crescimento eutético ocorre em condições denominadas de "extremas", onde o superesfriamento interfacial é mínimo. Ao se determinar o ponto de mínimo da equação 2.32, é possível determinar o valor de λ no qual ocorre superesfriamento mínimo:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = m V Q^L - m \frac{a^L}{\lambda^2} = 0 \quad (2.36)$$

ou

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} = \text{constante} \quad (2.37)$$

ou ainda

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad (2.38)$$

ou também

$$\Delta T \lambda = 2ma^L \quad (2.39)$$

Na figura 2.10 é apresentado o superesfriamento como função do espaçamento lamelar, para uma taxa de crescimento constante.

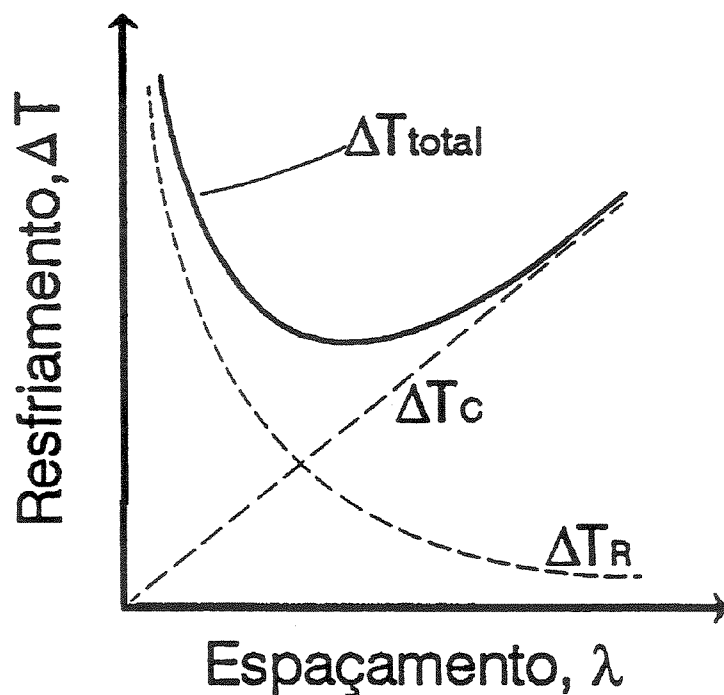


Figura 2.10. Superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar, para uma taxa de crescimento constante.

2.7 Sistema Ni-Al-Nb

Os estudos sobre o sistema envolvendo os elementos Ni e Al, com Nb não são completos, pois a preparação dessas ligas exibe alto grau de dificuldade à medida que o Nb funde-se em temperaturas superiores a 2.000°C. Tal fato acaba por não estimular a continuidade desses trabalhos. O sistema Ni-Al-Nb foi estudado inicialmente por Kornilov [Sherman, 1986], que propôs um diagrama envolvendo tais elementos. As propriedades básicas dos elementos Ni, Al e Nb são mostradas na tabela 2.2 [Lide, 1997-1998], onde nota-se uma significativa diferença entre as massas atômicas do Al e dos elementos Ni e Nb, apesar de haver semelhança em relação aos valores de seus raios atômicos.

Estes três elementos geram o diagrama de fases ternário apresentado na figura 2.11 [Benjamín, 1966], [Villares, 1995]. Nela se percebe a formação de diferentes fases, em regiões específicas do mesmo.

Tabela 2.2. Propriedades básicas dos elementos Al, Ni e Nb.

Elem.	Nº Atôm.	Est. Crist.	Parâm. Rede (Å)	Massa Atôm. (g/mol)	ρ (g/cm ³)	T. de Fusão (°C)	T. de Ebul. (°C)	Raio Atôm. (Å)
Al	13	CFC	4,050	27,00	2,699	660,32	2519	1,432
Ni	28	CFC	3,517	58,70	8,902	1455	2913	1,243
Nb	41	CCC	3,294	92,91	8,570	2477±10	4744	1,426

2.8 Fase NiAl

A fase NiAl, denominada de alumineto de níquel, é conhecida na literatura por β -NiAl [Pearson, 1964]. A letra β está relacionada ao fato dessa fase apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) [Wells, 1962], do tipo B2 (CICs), com o parâmetro de rede $a=0,289$ nm, conforme mostra a figura 2.12.

De acordo com o diagrama de fases binário Al-Ni, dado pela figura 2.13, o ponto de fusão do NiAl é de 1.638 °C, consideravelmente elevado. A densidade é relativamente baixa (5,86 g/cm³), seu módulo de Young é alto (240 GPa), assim como também é alta sua condutividade térmica (76 Wm⁻¹K⁻¹). O fato de ter um teor alto de Al faz com que a fase NiAl tenha uma boa resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

De acordo com Sauthoff [Sauthoff, 1990], a estrutura pouco compacta do NiAl permite fácil difusão de solutos, o que explica o fato desse composto exibir baixa resistência à fluência em altas temperaturas. Uma outra desvantagem do NiAl é sua baixa ductilidade à temperatura ambiente.

2.9 Fase NiAlNb

O NiAlNb é uma fase ternária de Laves do tipo C-14 [Pearson, 1967], que é hexagonal e relativamente compacta, como mostra a figura 2.14, o que faz dessa fase uma estrutura

extremamente frágil se comparada com o NiAl. Os parâmetros de rede encontrados na literatura foram:

-Segundo Schubert et al. [Schubert, 1964], se o Nb substitui o Ni: $a = 0,487 \text{ nm}$ e $c = 0,792 \text{ nm}$, quando o Nb substitui o Al: $a = 0,496 \text{ nm}$ e $c = 0,815 \text{ nm}$.

-Segundo Markiv et al., citado por Kumar [Kumar, 1990], $a = 0,500 \text{ nm}$ e $c = 0,909 \text{ nm}$.

Al-Nb-Ni

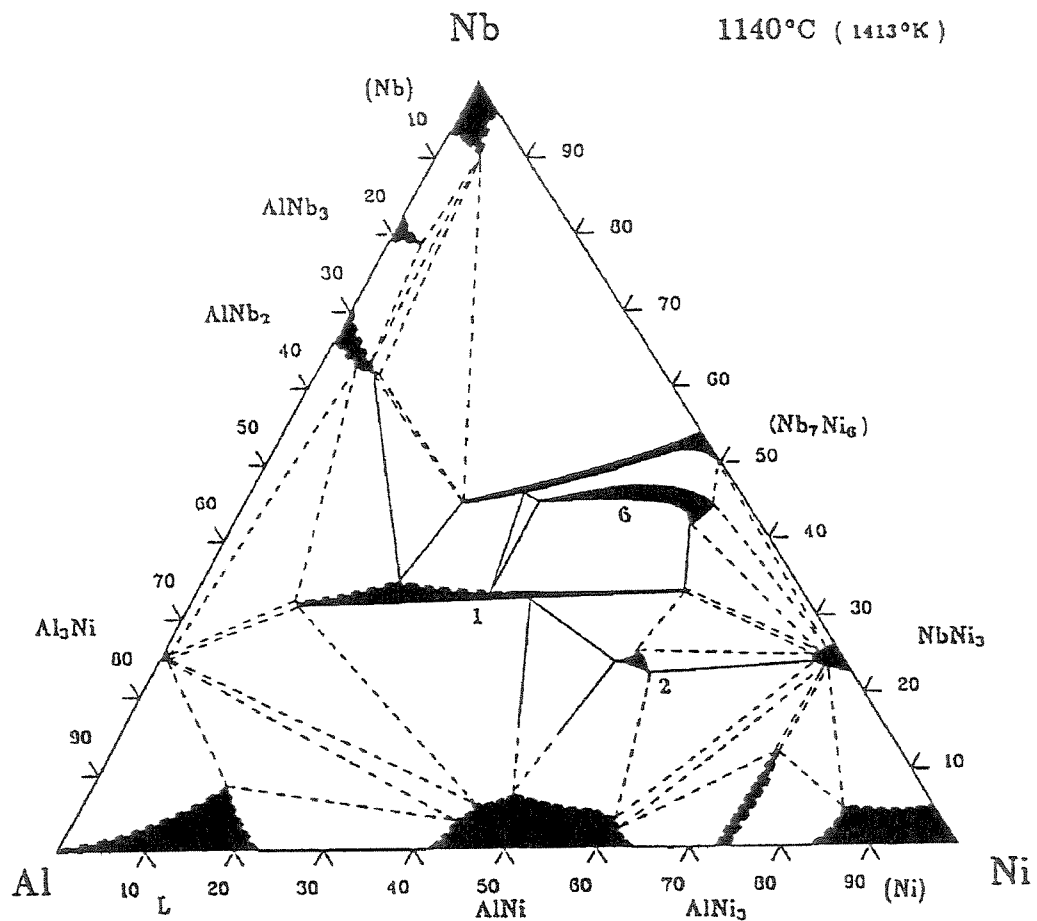


Figura 2.11. Diagrama de fases ternário isotérmico, a 1140 °C, do sistema Ni-Al-Nb [Villares, 1995].

2.10 Sistema Pseudo-Binário NiAl-NiAlNb

Na figura 2.15 é mostrado o diagrama proposto por Kornilov et. al., citado por Sherman e Vedula [Sherman,1986]. Neste diagrama tem-se uma seção pseudo-binária com as fases NiAl,

NiAlNb e NiAlNb₂, onde o NiAl e o NiAlNb exibem uma reação eutética. A solubilidade do Nb no NiAl, de acordo com esse diagrama é de menos de 1 % (em átomos) em baixas temperaturas. Porém, acima de 1.437 °C (que é a temperatura do eutético), ela aumenta até alcançar valores próximos a 5 %. Na região seguinte tem-se as fases NiAl e NiAlNb, na faixa de composições entre 5 e 32,5 % em átomos de Nb. O ponto eutético entre essas duas fases ocorre próximo à composição 16,5 % em átomos de Nb. A solubilidade do NiAl no NiAlNb se mantém constante até 28,5 % em átomos de Nb, e cai abruptamente quando o teor de Nb alcança 32,5 % em átomos, surgindo a fase NiAlNb₂.

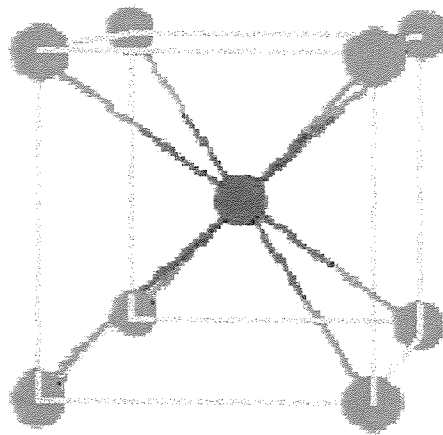


Figura 2.12. Estrutura cristalina B2 da fase NiAl, com o Al no centro da célula unitária.

Na tabela 2.3 são apresentados os valores experimentais e teóricos (de acordo com o diagrama de fases da figura 2.11) das frações volumétricas das fases constituintes da liga Ni-Al_{41,75}-Nb_{16,5} (% at.), segundo Reviere et al. [Reviere, 1992]. Os valores indicam uma distribuição próxima a 50-50% de volume das fases presentes quando ocorre o crescimento cooperativo.

A tabela 2.4 apresenta informações relativas às propriedades mecânicas das fases NiAl e NiAlNb, obtidas a partir dos estudos efetuados por Wunderlich e et al. [Wunderlich, 1992] e relacionados a liga de composição Ni-Al₃₉-Nb₂₁ (%at.). Dessas informações, o dado mais interessante relaciona-se à fluência em compressão à 1.100°C. Mesmo quando o teor de Nb é de 1 % em átomos, o valor relativo ao NiAl é duplicado, alcançando um valor 10 vezes maior para a liga NiAl-NiAlNb.

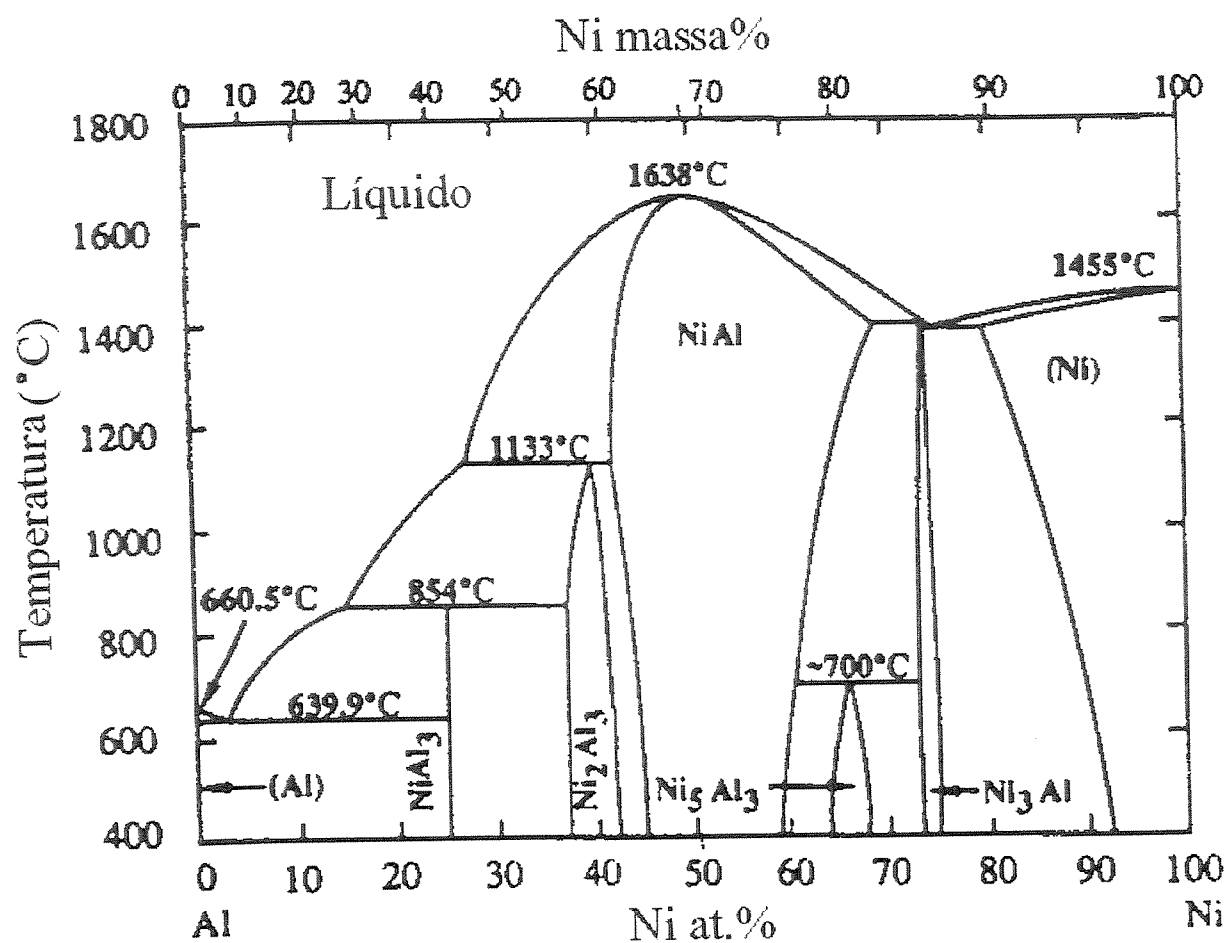


Figura 2.13. Diagrama de fases do sistema NiAl.

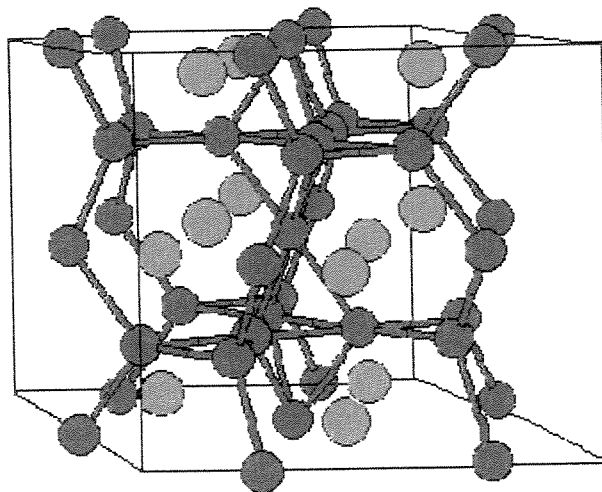


Figura 2.14. Estrutura cristalina C-14 da fase NiAlNb (na literatura consultada não se identificou cada átomo).

Tabela 2.3. Frações volumétricas das fases da liga Ni-Al41,75-Nb16,5.

Tipo de Análise	NiAl	NiAlNb
Experimental	48	52
Teórico	52	48

Tabela 2.4. Propriedades mecânicas da liga Ni-Al39-Nb21 (% em átomos).

Características	NiAl (dúctil)	NiAl-1 % em átomos de Nb	NiAlNb (frágil)	NiAl- NiAlNb
Estrutura cristalina	B2	B2	C14	B2+C14
Teor de Ni (% em átomos)	50	50	33	40
Teor de Al (% em átomos)	50	49,4	33	39
Teor de Nb (% em átomos)		0,6	33	21
Fluência em compressão (0,2%) à 1100°C (MPa)	30	68	592	357
K _{IC} (MPa)	4		2	4
Coef. de exp. térmica paralelo ao eixo c K ⁻¹	1,5x10 ⁻⁵		1,10x10 ⁻⁵	
Coef. de exp. térmica perpendicular ao eixo c K ⁻¹	1,5x10 ⁻⁵		0,99x10 ⁻⁵	
Coef. de exp. térmica (espécime policristalino) K ⁻¹	1,5x10 ⁻⁵		1,05x10 ⁻⁵	

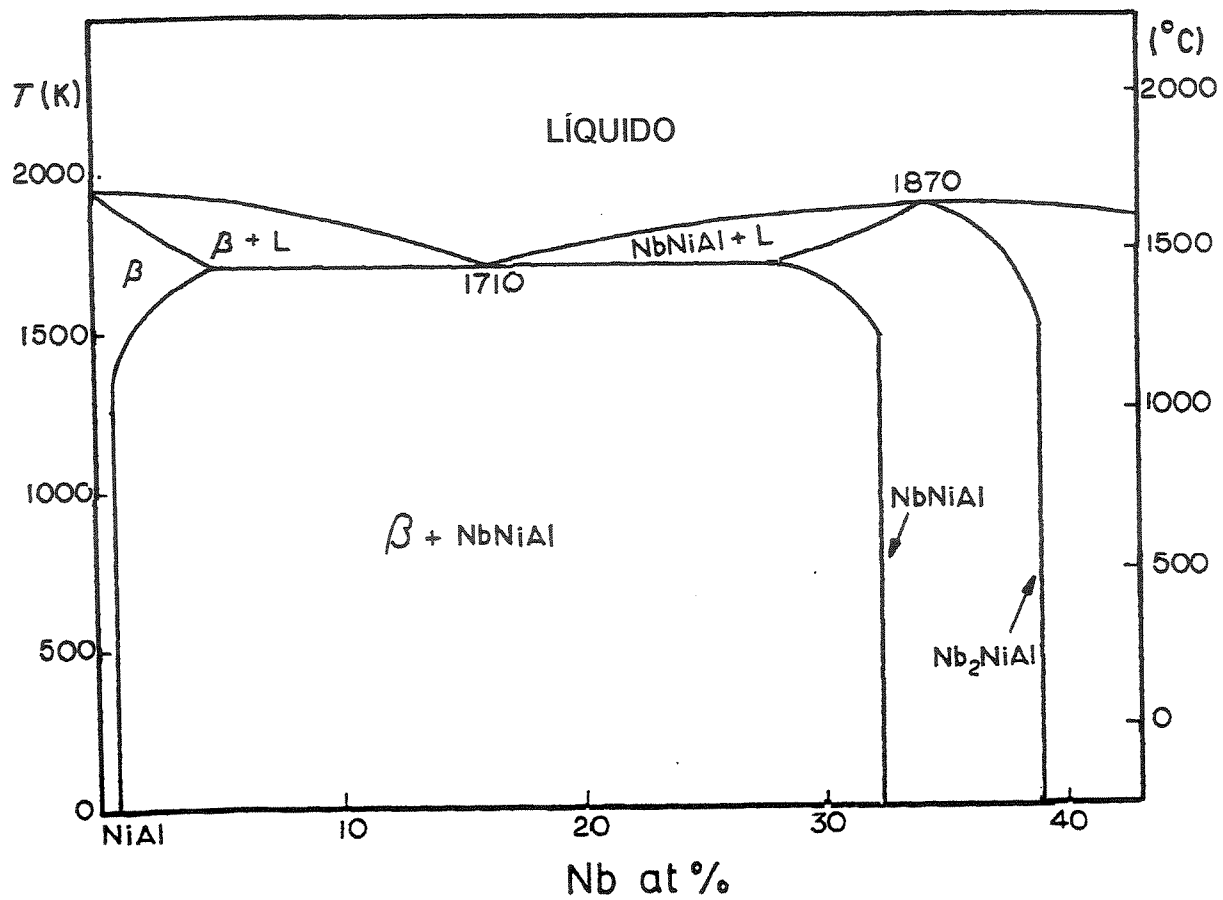


Figura 2.15. Diagrama de fases pseudo-binário do sistema Ni-Al-Nb proposto por Kornilov et al.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Preparação e caracterização das amostras no estado bruto de fusão

3.1.1 Preparação da matéria prima

Os elementos de liga utilizados tinham pureza comercial: Ni com 99,96% de pureza, Al com 99,97% de pureza e Nb com 99,99% de pureza. No caso do Ni e do Nb, eles estavam na forma de barras, as quais foram laminadas e cortadas em pequenos pedaços. Já o Al foi obtido na forma de arame, que também foi cortado em pequenos pedaços. A operação de corte foi necessária para facilitar a pesagem dos valores associados à composição das ligas desejadas.

Uma vez cortados, os elementos foram decapados com soluções apropriadas para garantir a limpeza da superfície dos mesmos, diminuindo os riscos de contaminação. Para o Ni e o Nb, a solução utilizada foi de 50 % vol. de H_2SO_4 , 20 % vol. de HNO_3 , 20 % vol. de HF e 10 % vol. de H_2O . A decapagem do Al envolveu a solução 10 % vol. de NaOH e 90 % vol. de H_2O . Após o ataque químico, os materiais foram lavados com acetona em um aparelho de ultra-som por 3 minutos, para finalmente serem secos através de ar quente.

Com os metais prontos (secos e limpos), procedeu-se a pesagem em uma balança analítica (valores em mg). Tentou-se ser o mais exato possível na pesagem de cada elemento, para assim se conseguir uma boa aproximação das composições nominais. Os cálculos dos pesos foram

feitos para se obter amostras de 10 g. Na tabela 3.1 são apresentadas as 20 composições preparadas. Algumas dessas composições estavam longe do ponto eutético para que fosse possível observar também estruturas hipo-eutéticas e hiper-eutéticas, e assim, analisar o modo de solidificação das fases.

Tabela 3.1. Composições preparadas e estudadas.

Liga	Composição % em átomos			Composição % em massa		
	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb
01	48,00	48,00	4,00	28,91	62,82	8,27
02	46,00	46,00	8,00	26,51	57,63	15,86
03	44,50	44,50	11,00	24,85	54,02	21,13
04	43,50	43,50	13,00	23,80	51,73	24,47
05	43,00	43,00	14,00	23,29	50,63	26,08
06	42,50	42,50	15,00	22,79	49,54	27,67
07	42,25	42,25	15,50	22,54	49,00	28,46
08	42,00	42,00	16,00	22,30	48,48	29,22
09	41,75	41,75	16,50	22,06	47,95	29,99
10	41,50	41,50	17,00	21,82	47,43	30,75
11	41,25	41,25	17,50	21,58	46,92	31,50
12	41,00	41,00	18,00	21,35	46,41	32,24
13	40,00	40,00	20,00	20,43	44,42	35,15
14	37,50	37,50	25,00	18,29	39,76	41,95
15	43,15	40,73	16,12	23,05	47,31	29,64
16	42,50	41,00	16,50	22,56	47,31	30,13
17	42,44	41,37	16,19	22,56	47,82	29,62
18	43,00	41,00	16,00	22,97	47,62	29,41
19	43,35	40,93	15,72	23,25	47,73	29,02
20	43,45	41,03	15,52	23,35	47,94	28,71

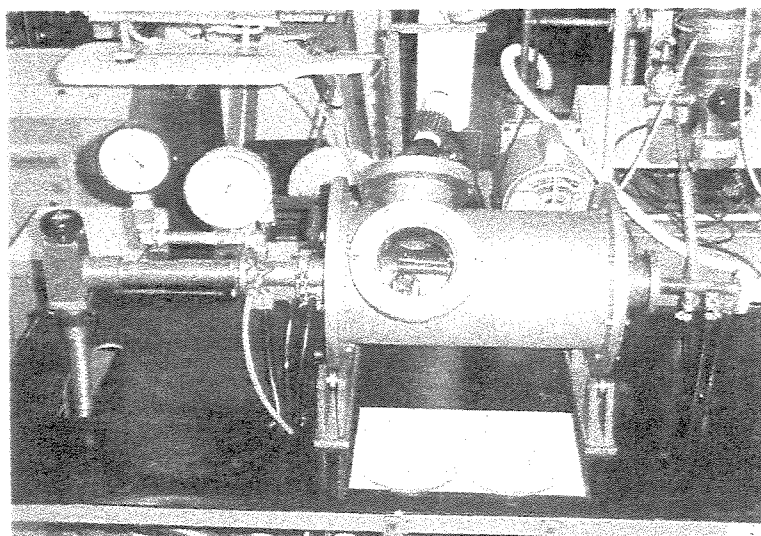
3.1.2 Fusão das amostras

A fusão das amostras foi feita em um forno a arco com eletrodo não-consumível de tungstênio, construído para alcançar temperaturas elevadas. A figura 3.1 apresenta o forno em operação e seu respectivo diagrama esquemático. Tal equipamento consiste de uma câmara de aço inoxidável contendo um cadinho de cobre refrigerado pela passagem de água e onde ocorre a fusão, e um braço móvel em cujo extremo está o eletrodo de tungstênio. O outro extremo do braço encontra-se na parte exterior da câmara, o que possibilita direcionar o arco sobre a carga fundida.

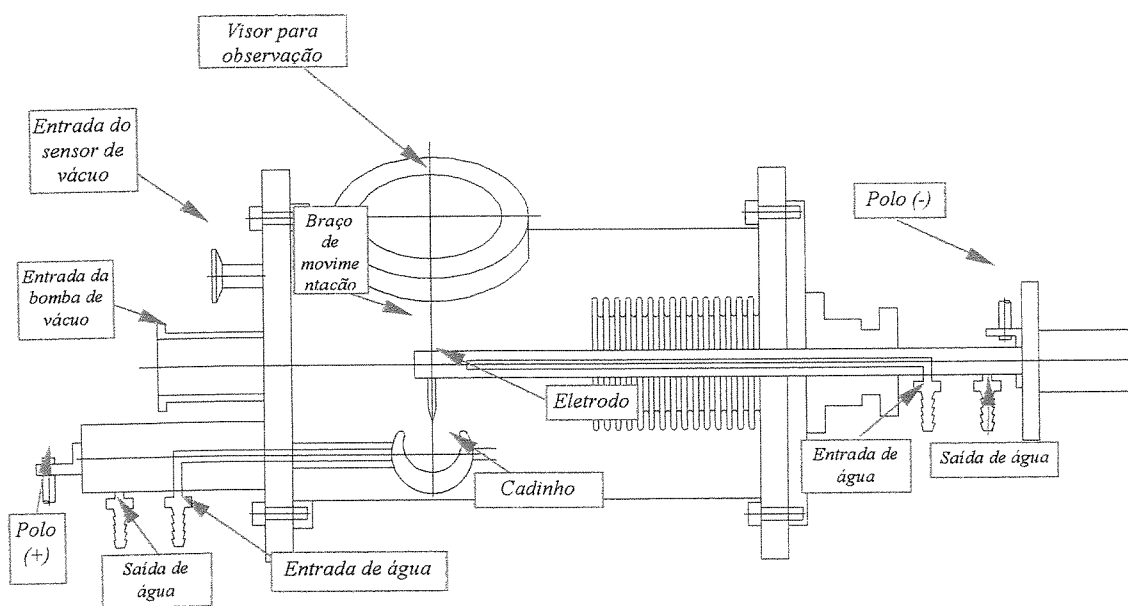
Para proteger o cadinho e o braço móvel das altas temperaturas produzidas no momento de uma fusão, ambos os elementos são refrigerados por um sistema de circulação de água. O processo de fusão no forno a arco começa com a colocação dos elementos de liga, previamente pesados, sobre o cadinho. A ordem recomendada é colocar primeiro o de mais baixa temperatura de fusão, e depois, em ordem crescente, os de maior ponto de fusão e assim, sucessivamente até o metal de maior valor de temperatura de fusão. No caso da liga estudada, o Al foi colocado primeiro, em seguida o Ni e finalmente, o Nb, que recebe diretamente o arco elétrico.

Em seguida, a câmara do forno é hermeticamente fechada para evitar a formação de óxidos devido às altas temperaturas de trabalho, o que é feito através da imposição de uma atmosfera inerte. Para isso é feito vácuo da ordem de 2×10^{-3} Torr, por 30 minutos. A cada 10 minutos durante essa operação, é injetado argônio para garantir a eliminação do oxigênio. Finalmente, o argônio é injetado para se alcançar a pressão ambiente.

Com a atmosfera inerte imposta, o sistema de refrigeração é acionado e a fonte de tensão ligada. O arco é gerado através do toque do eletrodo situado no braço no eletrodo preso no cadinho de cobre. O arco formado é direcionado com grande cuidado sobre os metais a serem fundidos, controlando-se sua potência através de um pedal ligado à fonte elétrica. Quando os materiais estão totalmente fundidos, eles são movimentados pela inclinação da câmara por diversas vezes com o propósito de homogeneizar a liga. Uma vez obtido o lingote, como é apresentado na figura 3.2, ele é retirado da câmara e triturado. Esse material triturado é novamente fundido com o objetivo de obter-se alta homogeneidade de composição.



(a)



(b)

Figura 3.1. Forno de fusão a arco: (a) equipamento em operação e (b) diagrama esquemático.

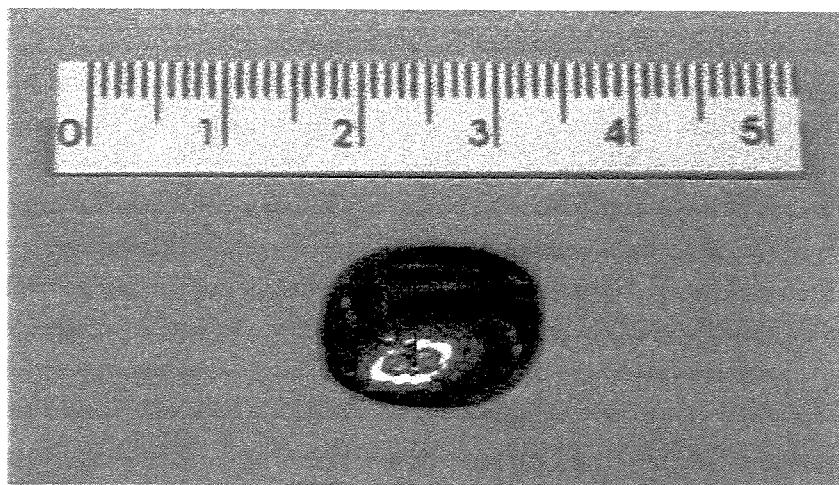


Figura 3.2. Lingote obtido no forno de fusão a arco.

O processo de preparação das ligas envolveu tempo elevado de aprendizagem. Foi necessário controlar a perda do Al, pois sua temperatura de ebulição ($2.519\text{ }^{\circ}\text{C}$) é muito próxima da temperatura de fusão do Nb ($2.477\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). A máxima perda em peso admitida em uma amostra foi de 0,5 %, que não prejudica significativamente a composição desejada. Outro fator que dificulta a fusão deste tipo de liga é que ela sofre fratura com relativa facilidade, o que é controlado pelo aquecimento do material de forma gradual. Este fato pode ser explicado pelas diferenças entre as propriedades dos elementos (tabela 3.2) e das fases da liga.

Tabela 3.2. Propriedades termo-físicas dos elementos Ni, Al e Nb.

Propriedades medidas à 25°C	Coefficiente α de dilatação térmica linear ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Condutividade térmica ($\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$)	Calor específico ($\text{cal}/\text{g }^{\circ}\text{C}$)	Calor latente de fusão (cal/g)
Al	25	2,370	0,215	94,5
Ni	13	0,899	0,106	71,5
Nb	7	0,520	0,064	68,9*

* Valor não confirmado

3.1.3 Caracterização das amostras

A partir da caracterização das amostras no estado bruto de fusão procurou-se estabelecer detalhes sobre a zona de crescimento cooperativo, onde a morfologia eutética prevalece. Para isso

foi necessário, além das amostras eutéticas, a obtenção e caracterização de ligas hipo-eutéticas e hiper-eutéticas.

Como mencionado anteriormente, o trabalho foi iniciado a partir de dados fornecidos pelo diagrama pseudo-binário de Kornilov, variando-se as composições do Nb junto a uma liga base com composição Ni 50% - Al 50% em átomos. Porém, nessas amostras não foram obtidas estruturas totalmente eutéticas, já que surgiram traços de fases primárias. Com o objetivo de eliminar essas fases primárias e se atingir a exata composição eutética, foram direcionados esforços no sentido de variar os teores de Al e Ni. Nas ligas obtidas preliminarmente, os teores empregados de Al e Ni eram iguais. A variação da proporção dos elementos Al e Ni mostrou-se bastante positiva e dessa maneira, foi possível obter estruturas totalmente eutéticas. O procedimento de preparação das amostras para a observação microestrutural foi executado de maneira bastante rígida, como é descrito a seguir.

O processo de preparação inicia-se com o corte do lingote junto a sua região central. Isso é feito em função da parte central ser a região mais representativa e abrangente, em termos de estrutura eutética. O corte foi feito com uma cortadora de alta velocidade, marca Buehler, modelo Isomet 2000 Precision, que utiliza discos abrasivos (Nº 4217). A carga programada foi de 750 gf, com 3.500 RPM. Uma das partes é embutida a quente em baquelite, para depois ser preparada para a metalografia. Para tanto é utilizada a sequência de lixas 100, 220, 320, 400, 600, 800 e 1.200. Após o lixamento, a amostra é polida em panos metalográficos com pasta de diamante de 6 e 1 μm , umedecidos com álcool etílico absoluto. Entre um pano e outro, a amostra é lavada com sabão e água e colocada dentro de um aparelho de ultra-som com solução de álcool e acetona. Após esse procedimento, a amostra sofre secagem ao ar quente. Na última etapa do polimento, é utilizado pano com suspensão de alumina (0,3 μm).

Após a obtenção de uma superfície polida, procede-se o ataque químico, com a intenção de revelar a morfologia da liga. É comum considerar a escolha do ataque químico mais uma arte do que uma ciência, porque só por meio da técnica de tentativa e erro é que será possível encontrar uma solução apropriada para um material específico. Dessa maneira, foram testados vários reativos, tais como o de Marble e de Keller. Aquele que proporcionou melhores resultados foi a

solução constituída por 5 % em vol. de HNO_3 , 10 % em vol. de HF e 85 % em vol. de H_2O . A amostra é imersa por 2 segundos na solução escolhida.

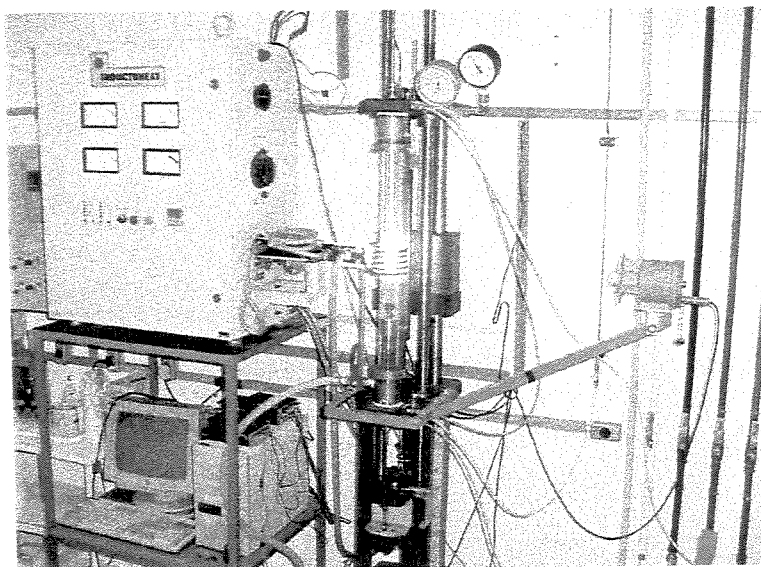
3.2 Preparação das amostras processadas através da técnica de solidificação direcional

O material empregado nos experimentos de solidificação direcional refere-se às ligas com composição determinadas nos estudos relativos às ligas obtidas no estado bruto de fusão. Para efetuar o processamento, o lingote era esmerilhado até se conseguir um diâmetro máximo de 6,5 mm, que é o diâmetro interno do cadinho de alumina, empregado na solidificação direcional. O peso das amostras ficava em torno de 7 g. Antes de ser processado, o lingote era devidamente limpo através dos procedimentos já mencionados, utilizando-se água e sabão, lavagem em ultra-som com solução de acetona e seco em ar quente.

O cadinho de alumina consiste de um tubo com uma de suas extremidade fechadas e a outra aberta, com comprimento de 350 mm e com um pequeno orifício no meio para a saída dos gases. O cadinho também deve estar isento de partículas, o que é garantido por limpeza utilizando-se acetona.

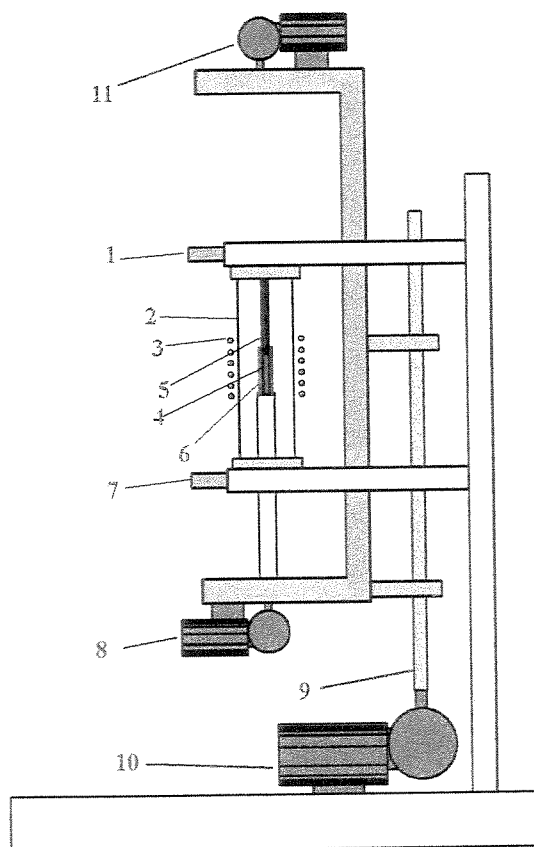
O forno empregado é do tipo Bridgman vertical, como mostra a figura 3.3, onde o cadinho de alumina com o lingote a ser processado é deslocado de cima para baixo, através de um susceptor de nióbio. O controle da velocidade de deslocamento é feito através de um sistema computadorizado conectado a um motor de passos. O conjunto amostra, tubo de alumina e tubo de nióbio são inseridos dentro de um tubo de quartzo de 55 mm de diâmetro, onde o aquecimento é executado por uma bobina de indução refrigerada pela passagem de água e convenientemente conectada a uma fonte de rádio frequência. No interior deste tubo de quartzo é imposta atmosfera inerte, obtida através da utilização de sistema de vácuo e injeção de argônio.

A distância percorrida pela amostra é de 100 mm, o que assegura que todo o material é submetido ao perfil de temperaturas gerado pelo aquecimento do susceptor. No presente trabalho, a temperatura máxima escolhida foi de 1.550 °C, pois a utilização de valores de temperatura inferiores não levaram a resultados satisfatórios.



(a)

1. Conexão para Argônio;
2. Tubo de Quartzo;
3. Espira de Indução;
4. Fundido;
5. Cadinho de Alumina;
6. Tubo de Nióbio;
7. Conexão para Vácuo;
8. Moto-Redutor - Rotação;
9. Fuso para Translação;
10. Motor de Passo - Translação;
11. Moto-Redutor - Rotação.



(b)

Figura 3.3. (a) Equipamento em operação e (b) diagrama esquemático do forno para solidificação direcional.

O lingote processado pela técnica de solidificação direcional, mostrado na figura 3.4, tem comprimento entre 35 a 50 mm. Após a solidificação direcional, esse lingote é retirado do cadinho com extremo cuidado, pois ele é bastante frágil. Em alguns casos, em função das elevadas temperaturas de trabalho, as amostras reagem com o tubo de alumina. Após o processamento, o lingote era retirado do tubo de alumina e embutido em resina de poliéster transparente. Após a cura da resina e seu endurecimento, a amostra era seccionada com facilidade. Os cortes utilizados foram de natureza longitudinal e transversal. O embutimento, lixamento e polimento foram realizados da mesma forma que no caso das amostras no estado bruto de fusão.



Figura 3.4. Lingote produzido no forno de solidificação direcional.

3.3 Microscopia óptica

Em seguida ao ataque químico, as amostra foram lavadas com acetona e secas ao ar quente. Após esse procedimento de preparação, as amostras foram submetidas à microscopia óptica, que foi realizada em um microscópio Olympus, modelo BX60M. Este modelo é do tipo invertido, com faixa de aumento que vai de 50 a 2.000 x. Esse equipamento possui uma série de filtros que permitem a regulação da luz, do brilho e do contraste. Acoplado a esse equipamento, existe uma câmera fotográfica digital e outra convencional.

Para realizar a medição do espaçamento lamelar e fração volumétrica das amostras solidificadas direcionalmente, também se fez uso de um microscópio óptico marca Carl-Zeiss/Jena, com aumento de 25,2 a 2.000x e luz refletida. Este microscópio possui um sistema de aquisição de imagens, através do qual foi possível medir esses parâmetros.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Após a análise das microestruturas através de microscopia óptica, as amostras foram submetidas à análise através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado é da marca JEOL, modelo JXA-840, possuindo resolução mínima de 100 Å e aumento possível de 100.000 vezes. As micrografias foram feitas empregando o modo de elétrons retroespalhados, obtendo-se uma melhor qualidade de imagem que com o modo de elétrons secundários. Com este equipamento é possível também realizar espectrometria por dispersão de energia (EDS). Esse tipo de análise serve para determinar a composição geral da amostra, assim como a composição de pontos específicos, como das fases constituintes.

3.5 Difração de raios-X

Com o objetivo de determinar as fases presentes nas diversas ligas preparadas, foram executadas análises através da técnica de difração de raios-X. Essa análise foi elaborada em um difratômetro Philips, modelo PW 1730/10, com tubo de Cu ($\lambda=1,5406$ Å), voltagem de 40 KV e corrente de 12,5 mA, velocidade $2\theta/\text{min}$ e dentro da faixa de ângulos 20° a 80° . Nesse caso, as amostras não estavam com sua superfície atacada e não havia necessidade delas estarem embutidas em baquelite.

3.6 Fluorescência de raios-X

Além da difração de raios-X, amostras sem ataque químico foram analisadas pela técnica de fluorescência de raios-X. O aparelho utilizado é da marca Rigaku, modelo RIX-3100, e nele é possível fazer análises semi-quantitativas.

3.7 Análise térmica diferencial

Em relação a alguns aspectos termo-físicos das ligas, como a determinação de temperaturas de transformação, procederam-se estudos de análise térmica. Para tanto foi empregado um equipamento marca Netzsch, modelo STA 409C, com possibilidade de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nesse equipamento é possível trabalhar com 3 tipos diferentes de gases. A temperatura máxima do equipamento é de 1.700 °C. A realização de um ensaio de análise térmica envolve a necessidade de amostras com massas próximas a 0,5 g. No presente trabalho foi empregado o gás argônio para obter uma atmosfera inerte. O controle da temperatura é feito com um termopar do tipo B. Os parâmetros de trabalho foram os seguintes:

- Aquecimento da temperatura ambiente até 1.200°C, com taxa de 20 °C/min.;
- Aquecimento de 1.200 °C até 1.600°C, com taxa de 10 °C/min.;
- Resfriamento de 1.600°C até 1.200°C, com taxa de 10 °C/min.;
- Resfriamento de 1.200 °C até a temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 20 °C/min..

Ao se utilizar uma taxa de aquecimento/resfriamento igual a 10 °C/min, considerada elevada, pode-se comprometer os resultados, pois surgem de diferenças acentuadas entre as temperaturas da amostra e do sensor. Entretanto, tais taxas permitem tornar mais claros os sinais de DTA, pois os eventos térmicos relacionados a transformações de fase ocorrem rapidamente (Gallagher, 1992). O objetivo principal das análises de DTA foi estabelecer a temperatura de transformação eutética, bem como a existência ou não da ocorrência de fases primárias nas ligas. Dessa forma, como as composições utilizadas eram muito semelhantes, a utilização de uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. ressaltou as possíveis diferenças. Um outro fator considerado foi o alto ponto de fusão do material.

3.8 Tratamento térmico

Amostras solidificadas direcionalmente sob taxas de 10 mm/h, foram mantidas por 96 horas, a uma temperatura de 1000 °C, para analisar a estabilidade da microestrutura a altas

temperaturas. O forno de tratamento térmico que foi empregado era do tipo resistivo, com atmosfera controlada através de sistema de vácuo e injeção de argônio. A amostra é introduzida em um tubo de quartzo, que por sua vez é inserido dentro da câmara do forno. Esta câmara é revestida internamente com material isolante e contém uma resistência elétrica que envolve o tubo de quartzo. A temperatura é controlada por meio de um termopar tipo B, que está conectado ao um sistema eletrônico de controle de temperaturas.

3.9 Microdureza

Os ensaios de microdureza superficial foram realizados pela técnica Vickers, onde o penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. O aparelho utilizado é da marca Buehler, modelo Micromet 2100 Series Microhardness Testers, com cargas que vão de 10 gf até 1.000 gf.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Considerações iniciais

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos do exame de diferentes composições dentro do diagrama de fases Ni-Al-Nb, o que teve como objetivo determinar com exatidão o ponto de transformação eutética. Além disso, são também apresentados os dados resultantes dos diferentes tipos de análises descritos no capítulo anterior, elaborados com amostras no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente, que visaram, basicamente, identificar a natureza do crescimento eutético no sistema pseudo-binário NiAl-NiAlNb. Inicialmente são apresentados resultados obtidos do exame das ligas de diferentes composições. Em seguida, são avaliadas as amostras no estado bruto de fusão, em relação à morfologia e à identificação das fases. Numa etapa posterior são discutidos os resultados de amostras solidificadas direcionalmente. Finalmente, são apresentados os resultados de testes de microdureza em amostras no estado bruto e em amostras solidificadas direcionalmente.

4.2 Transformação eutética NiAl-NiAlNb

A avaliação da transformação eutética NiAl-NiAlNb foi fundamentada em dados da literatura e em experimentos ligados à análise microestrutural e térmica diferencial. Inicialmente foram obtidas ligas de acordo com as informações apresentadas por Kornilov et al. citadas por Sherman [Sherman, 1986]. Kornilov, na década de 60, estudou o diagrama de fases Ni-Al-Nb,

concentrando parte dos esforços na reação eutética que forma as fases intermetálicas NiAl-NiAlNb.

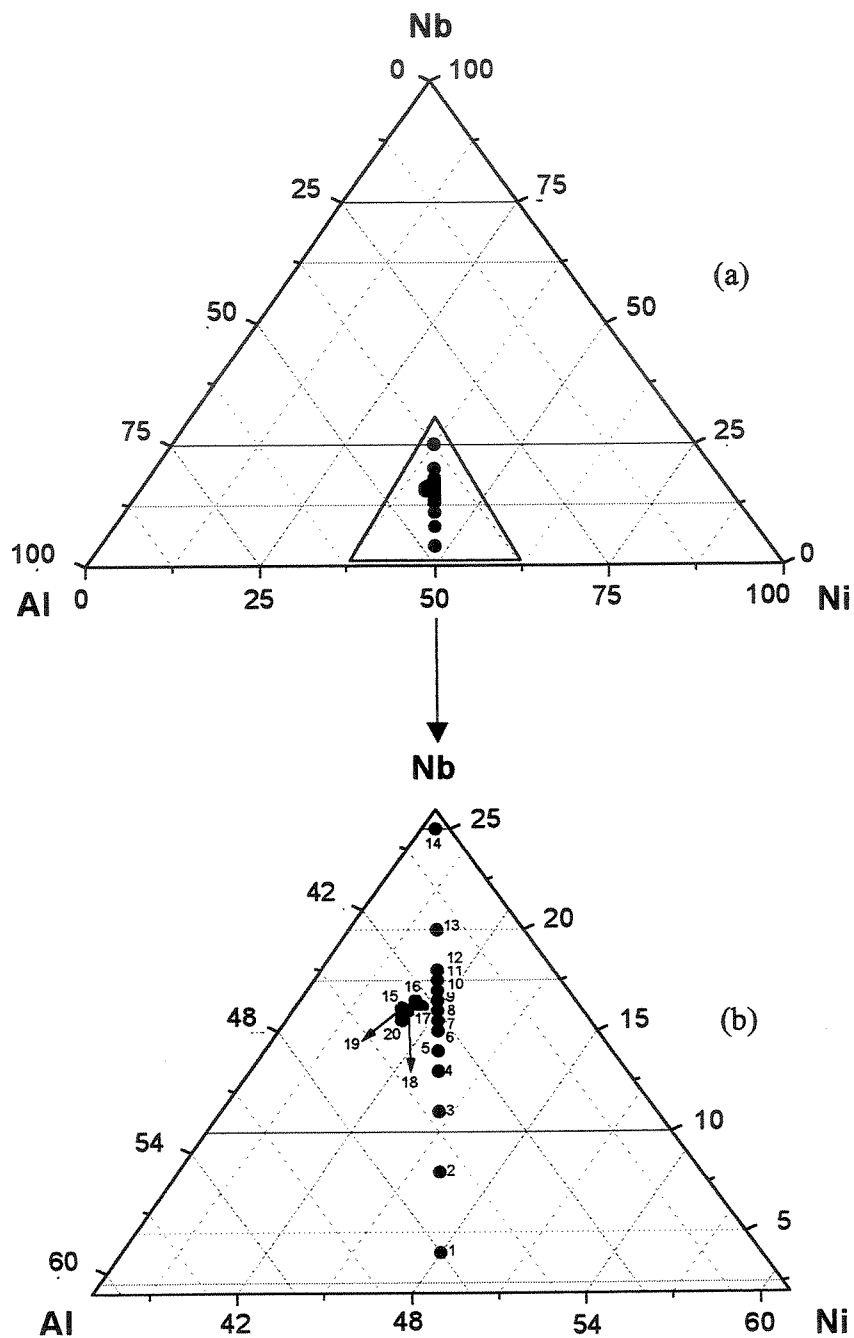


Figura 4.1. (a) Diagrama de fases ternário exibindo as composições das ligas avaliadas no presente trabalho; (b) ampliação da região de avaliada.

Essas informações estão apresentadas na figura 2.15, que trata do diagrama de fases pseudobinário NiAl-NiAlNb. O presente trabalho envolveu a preparação de ligas com 20 composições diferentes, conforme é apresentado no diagrama de fases ternário Ni-Al-Nb exibido na figura 4.1.

A amostra 1 refere-se à composição hipoeutética, com quantidade de nióbio inferior ao citado por Kornilov. Essa amostra foi preparada visando destacar claramente a fase NiAl e ao se aumentar o teor de nióbio, foi possível observar a evolução da microestrutura em direção ao suposto ponto eutético. Nesta amostra 1, com apenas 4 % em átomos de Nb, a fase NiAl (figura 4.2) apresenta-se mais escura que a outra fase, NiAlNb [Reviere, 1992]. A fase NiAl possui morfologia globular, sendo que nas bordas de seus grãos precipita-se a fase de Laves NiAlNb, constituindo-se como a fase contínua. Por este fato, Sauthoff [Sauthoff, 1990] considera a fase NiAlNb como a matriz. Na amostra 2 (figura 4.3), o teor de nióbio foi elevado para 8 %. A única diferença em relação à microestrutura da amostra 1 refere-se a maior presença da fase contínua NiAlNb, e dessa forma, menor fração volumétrica da fase NiAl.

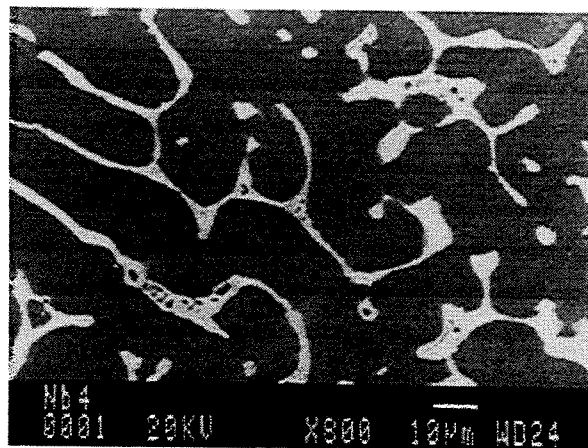


Figura 4.2. Microestrutura da amostra 1, no estado bruto de fusão.

A figura 4.4 apresenta a microestrutura da amostra 3, que foi preparada com teor de nióbio igual a 11 % em átomos. Neste caso é possível notar, mesmo de maneira incipiente, o aparecimento de colônias eutéticas, com espaçamentos muito refinados. Isso indica que os resultados de Kornilov são consistentes. Em ligas com teores de nióbio equivalentes a 13 e 14 % em átomos, amostras 4 e 5 respectivamente, as colônias eutéticas começam a ter presença

significativa, diminuindo claramente as dendritas da fase NiAl , como mostram as figuras 4.5 e 4.6.

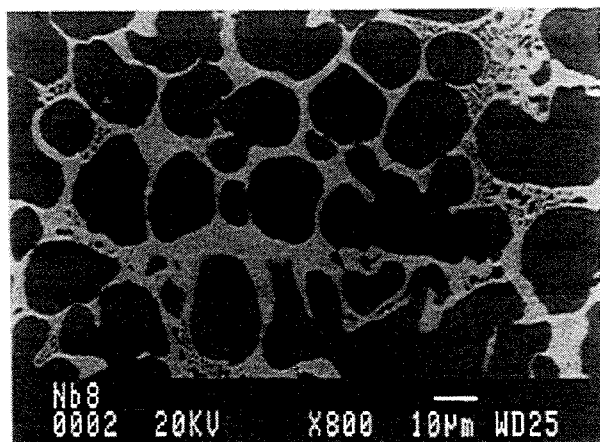


Figura 4.3. Microestrutura da amostra 2, estado bruto de fusão.

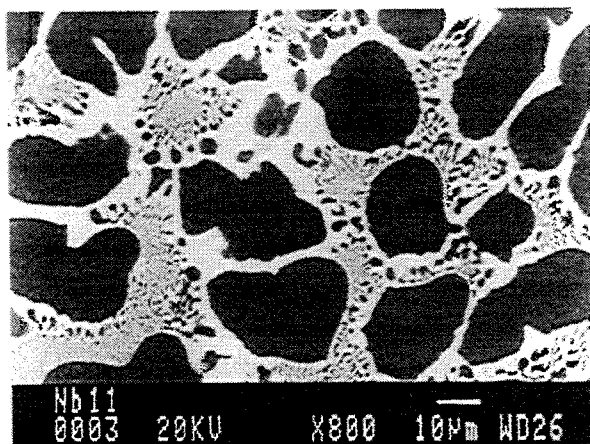


Figura 4.4. Microestrutura da amostra 3, estado bruto de fusão.

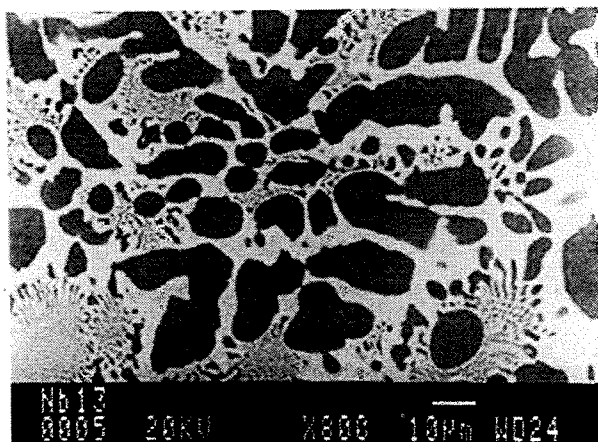


Figura 4.5. Microestrutura da amostra 4, estado bruto de fusão.

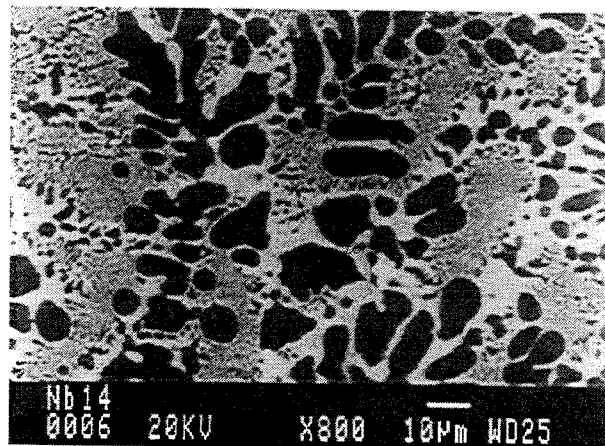


Figura 4.6. Microestrutura da amostra 5, estado bruto de fusão.

Com o teor de nióbio aumentado (mantendo-se a proporção entre os elementos Ni e Al), a estrutura eutética torna-se dominante dentro da microestrutura. Isso é claramente observado nas amostras 6 (figura 4.7) e 7 (figura 4.8), que correspondem aos teores de nióbio iguais a 15 e 15,5 % em átomos, respectivamente. Ao se aumentar ainda mais o teor de nióbio, atingindo valores entre 16 até 17 % em átomos, foram obtidas microestruturas com morfologia essencialmente eutética, como mostram as figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

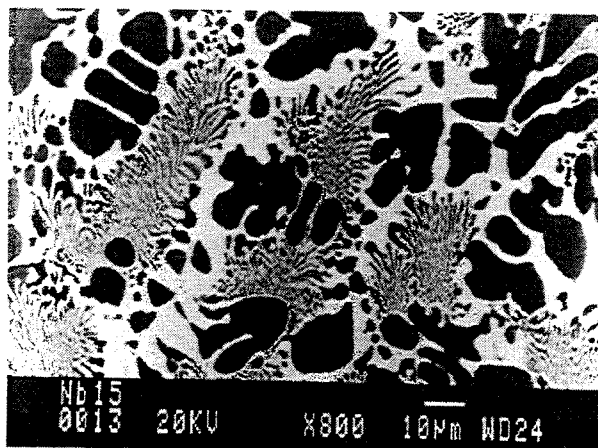


Figura 4.7. Microestrutura da amostra 6, estado bruto de fusão.

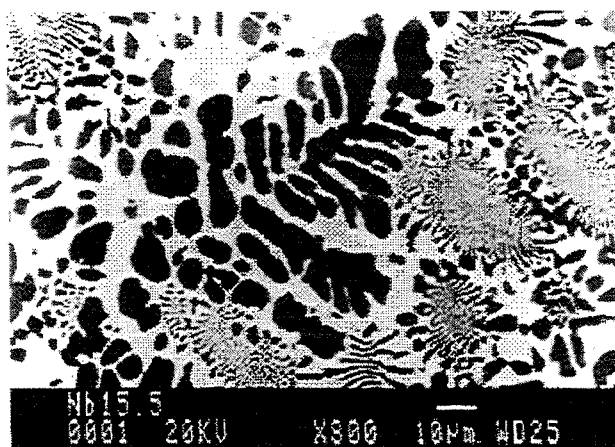


Figura 4.8. Microestrutura da amostra 7, estado bruto de fusão.

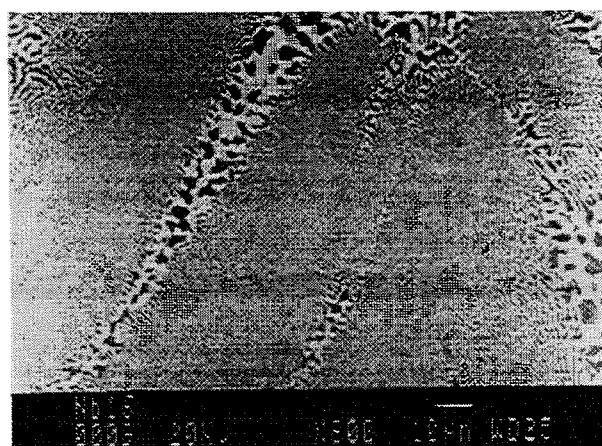


Figura 4.9. Microestrutura da amostra 8, estado bruto de fusão.

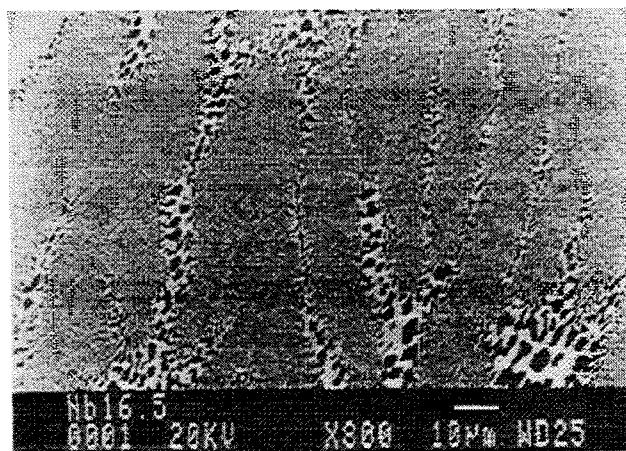


Figura 4.10. Microestrutura da amostra 9, estado bruto de fusão.

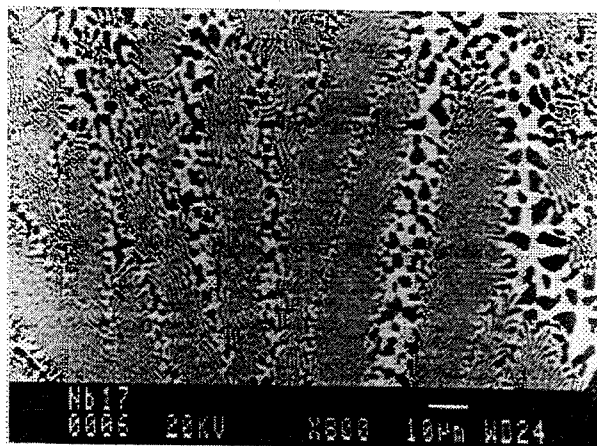


Figura 4.11. Microestrutura da amostra 10, estado bruto de fusão.

Essas ligas exibem microestrutura na forma de colônias eutéticas, com lamelas muito finas e sem orientação de crescimento preferencial. O maior grau de regularidade da estrutura eutética foi obtido no centro das colônias ou células eutéticas. A microestrutura próxima ao limite de uma célula apresenta-se pouco regular. Observa-se também transições do tipo lamelar-fibroso, o que é resultado de direções preferenciais de crescimento. Quando a extração de calor ocorre na direção paralela à direção preferencial de crescimento, a chance de se formar uma estrutura lamelar é incrementada. Estruturas na forma de colônias estão associadas ao tipo de crescimento. Neste caso, tal tipo de microestrutura está associada à forma de solidificação da amostra, executada em cadinho de cobre refrigerado no forno de fusão a arco. Segundo Chadwick [Chadwick,1972], este tipo de morfologia é característico de ligas eutéticas solidificadas sob altas taxas de crescimento, o que ocorre neste tipo de equipamento devido a alta eficiência do sistema de refrigeração do cadinho.

Nas amostras 8 a 10, nota-se que a fase de Laves (NiAlNb) precipita-se junto aos contornos das colônias eutéticas. Nota-se ainda que essa fase envolve as dendritas da fase NiAl , que estão localizadas na periferia das colônias eutéticas. Esse fenômeno está ligado à taxa de crescimento empregada, o que pode produzir um leve desvio da composição eutética ou a segregação do NiAl durante a solidificação [Reviere, 1992]. Além disso, devido a alta taxa de solidificação, é possível que o crescimento tenha ocorrido fora da zona de crescimento cooperativo, dando origem à fase primária.

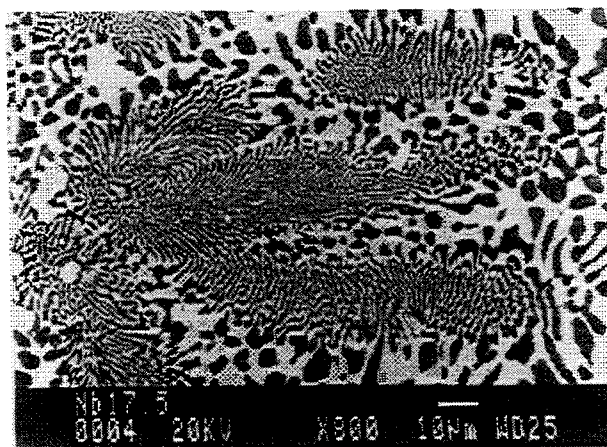


Figura 4.12. Microestrutura da amostra 11, estado bruto de fusão.

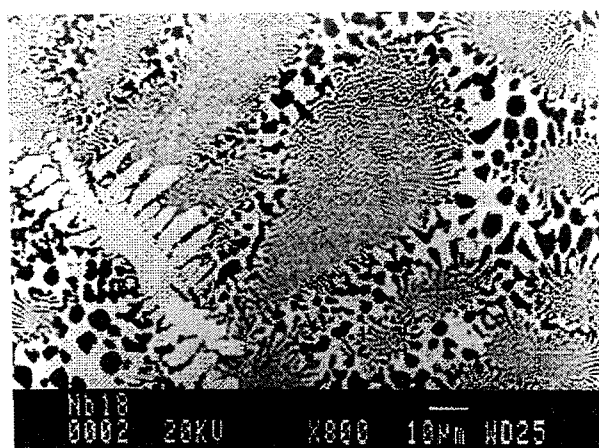


Figura 4.13. Microestrutura da amostra 12, estado bruto de fusão.

A evolução das microestruturas em função do teor de nióbio foi também examinada na região hipereutética, o que foi implementado preparando-se as amostras 11 a 14. A figura 4.12 mostra a microestrutura de uma liga onde o teor de nióbio é levemente superior à composição eutética proposta por Kornilov. Nota-se a morfologia essencialmente eutética, com a fase de Lave em excesso. À medida que o teor de nióbio é aumentado, observa-se o crescimento da fração volumétrica referente à fase de Laves, como mostra a figura 4.13. Com o teor de 18 % em átomos de Nb e teores de Ni e Al equivalentes, obteve-se a formação clara de dendritas de NiAlNb . Com teores ainda maiores de nióbio, observou-se o domínio da estrutura dendrítica, como pode ser visto nas figuras 4.14 e 4.15.

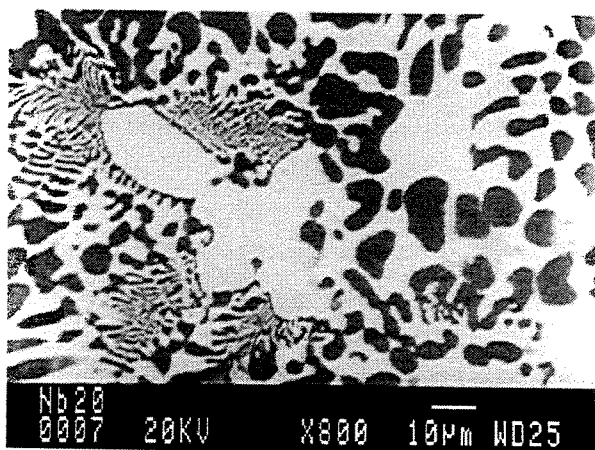


Figura 4.14. Microestrutura da amostra 13, estado bruto de fusão.

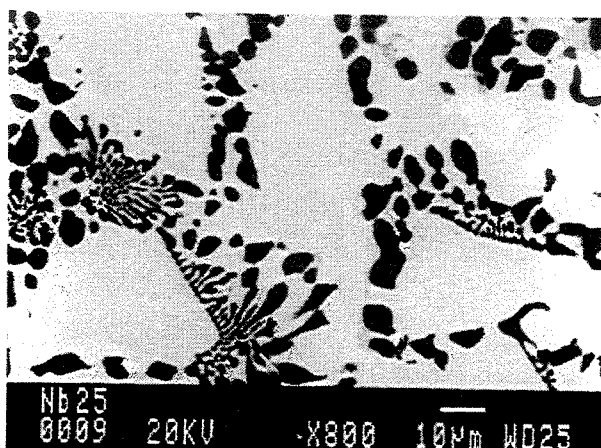


Figura 4.15. Microestrutura da amostra 14, estado bruto de fusão.

Conforme será discutido posteriormente, as amostras 8 a 10 foram submetidas ao processo de solidificação direcional. O resultado desses experimentos não foi satisfatório em relação à regularidade da estrutura eutética obtida. Isso levou à necessidade da preparação de novas ligas, com composições diferentes daquelas obtidas do diagrama de fases pseudo-binário proposto por Kornilov. O aspecto principal dessa nova série de ligas foi a utilização de composições onde a proporção entre os elementos Ni e Al deixaram de ser equivalente. Essa nova série de ligas refere-se às amostras 15 a 20 e a principal característica das mesmas concentra-se na diferenciação dos teores de Ni e Al.

A figura 4.16 apresenta a microestrutura resultante da análise da amostra 15. Nessa liga, o teor de alumínio é levemente superior ao de níquel e o de nióbio, próximo a 16 % em átomos.

Nota-se uma estrutura eutética dominante, porém com a formação de fase primária, em pequena quantidade. Esse resultado indica que nessa amostra há estrutura eutética com fração volumétrica superior às obtidas nas amostras 8 a 10. Com o objetivo de investigar com maior profundidade o efeito de teores diferenciados de Ni e Al, foram elaboradas as amostras 16 a 20. Na amostra 16, a microestrutura obtida foi a de colônias eutéticas, com fase primária NiAlNb em excesso, conforme mostra a figura 4.17. A amostra 17 (figura 4.18) resultou também em uma microestrutura com colônias e a fase NiAlNb em excesso. Novamente, como resultado da proximidade da composição da amostra 17 e 18, obteve-se uma estrutura de colônias, com a fase NiAl em excesso, conforme mostra a figura 4.19.

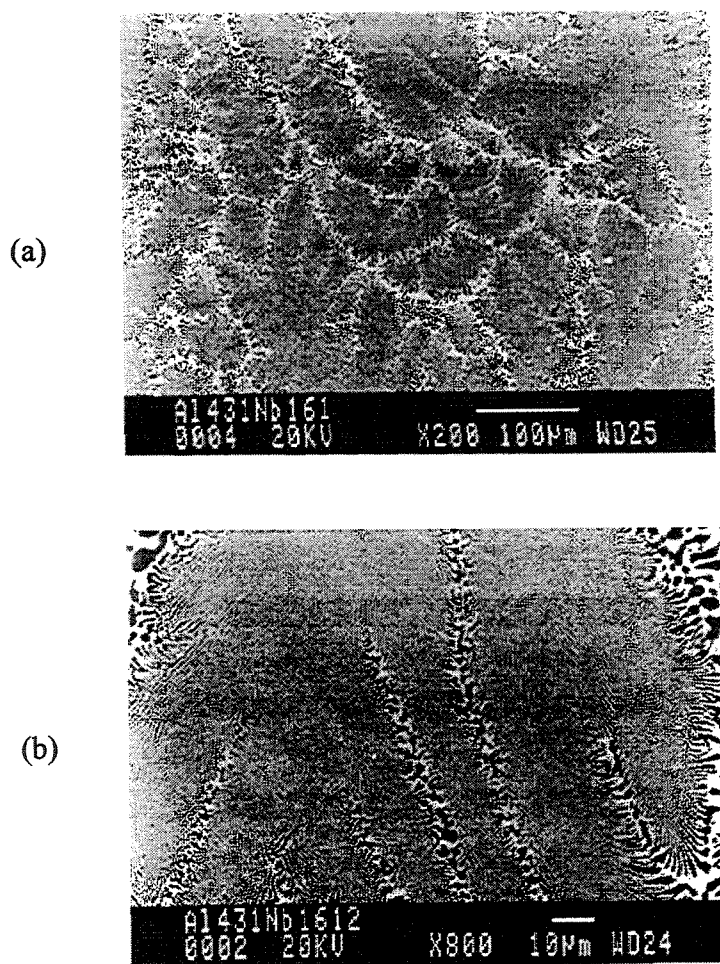


Figura 4.16. Microestrutura da amostra 15: (a) x200, (b) x800, estado bruto de fusão.

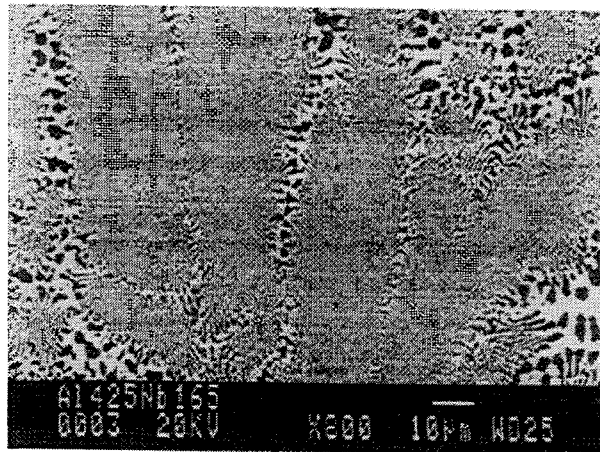


Figura 4.17. Microestrutura da amostra 16, estado bruto de fusão.

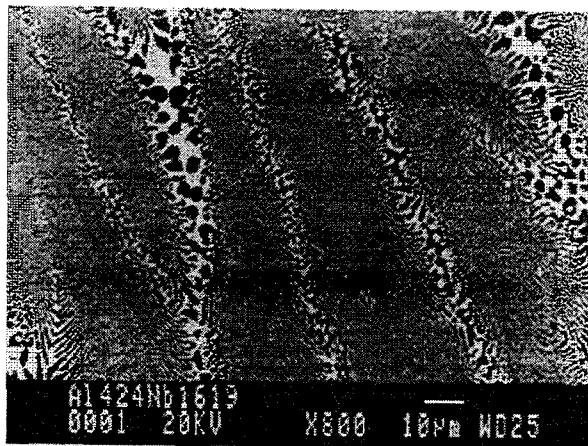


Figura 4.18. Microestrutura da amostra 17, estado bruto de fusão.

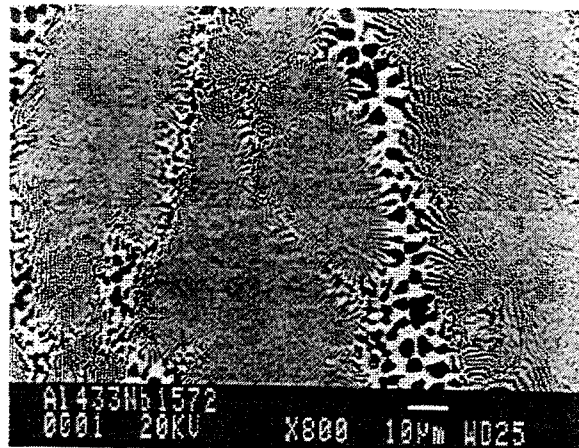


Figura 4.19. Microestrutura da amostra 18, estado bruto de fusão.

A figura 4.20 exibe a microestrutura da amostra 19. Observa-se novamente a presença de células eutéticas com a fase NiAlNb no contornos das células. A figura 4.21 mostra microestrutura da amostra 20. Como resultado da alteração da composição, surgiu uma estrutura rica em dendritas de NiAl.

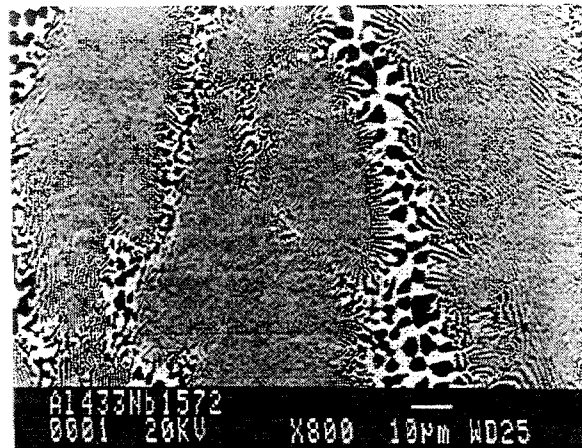


Figura 4.20. Microestrutura da amostra 19, estado bruto de fusão.

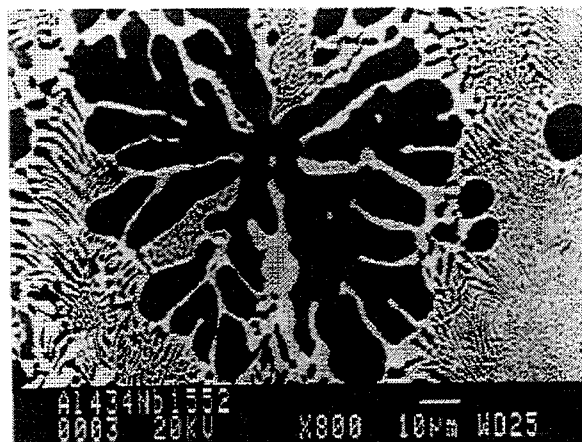


Figura 4.21. Microestrutura da amostra 20, estado bruto de fusão.

A identificação inicial das fases presentes nas amostras foi elaborada a partir de informações disponíveis na literatura. Com a finalidade de confirmar tal identificação, foram elaborados ensaios de difração de raios-X. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 4.22 a 4.24, onde são mostrados os difratogramas da estrutura eutética, estrutura hipoeutética e estrutura hipereutética, respectivamente. Esses ensaios comprovaram a presença das fases NiAl e

NiAlNb, o que foi executado com base no banco de dados da JCPDS. A difração do plano (200) da fase NiAl ocorre junto ao pico de difração do plano (300) da fase NiAlNb. Esse fato deve ser considerado durante a análise, pois o mesmo pode confundir a identificação desses dois planos. Outro conjunto de planos que geram picos próximos refere-se ao plano (210) da fase NiAl e aos planos (205) e (214) da fase NiAlNb. Outra informação importante obtida com os ensaios de raios-X foi a ocorrência de picos ligados ao elemento nióbio. Em função de sua elevada temperatura de fusão, este elemento pode não se dissolver durante a preparação da amostra. Aparentemente tal fenômeno ocorreu, pois é possível confirmar a presença de Nb não dissolvido nas amostras através do pico de difração relativo ao plano (110).

A identificação das fases também foi elaborada a partir de técnicas de microanálise utilizando-se medidas de EDS. Essa análise é do tipo semi-quantitativa e tem precisão limitada em função do efeito matriz, onde a intensidade de um dos elementos em uma fase é modificada não apenas pelas fases adjacentes, mas também pelos elementos dessas fases [Jenkins, 1972 e 1992]. Isto é muito comum quando a diferença de pesos atômicos entre eles é muito grande. No presente estudo, a leitura do Al é menor e a do Ni é maior que a esperada, mesmo levando-se em consideração a quantidade de alumínio perdida durante a fusão da amostra. No caso do nióbio, as medidas resultaram em valores próximos ao esperado. Como forma de avaliar a precisão das medidas, foram elaboradas medidas em uma liga NiAl obtida por fusão, onde a perda de peso foi inferior a 0,1 %. Comparando-se os valores medidos com o valor esperado (tabela 4.1), foi possível avaliar o erro nas medidas. No entanto, ocorreram diferenças significativas entre o esperado e os resultados obtidos, como pode ser visto na tabela 4.2.

Na análise por fluorescência de raios-X, as medidas também apresentaram problemas similares ao caso da análise por EDS (tabela 4.1). Nesta análise, os padrões foram produzidos a partir de metal em pó, com os três elementos em porcentagens exatas, diminuindo o risco de perda de material que ocorre quando se realiza a fusão. As diferenças entre os valores esperados e os resultados obtidos foram menores que na análise por EDS, como pode ser visto na tabela 4.3.

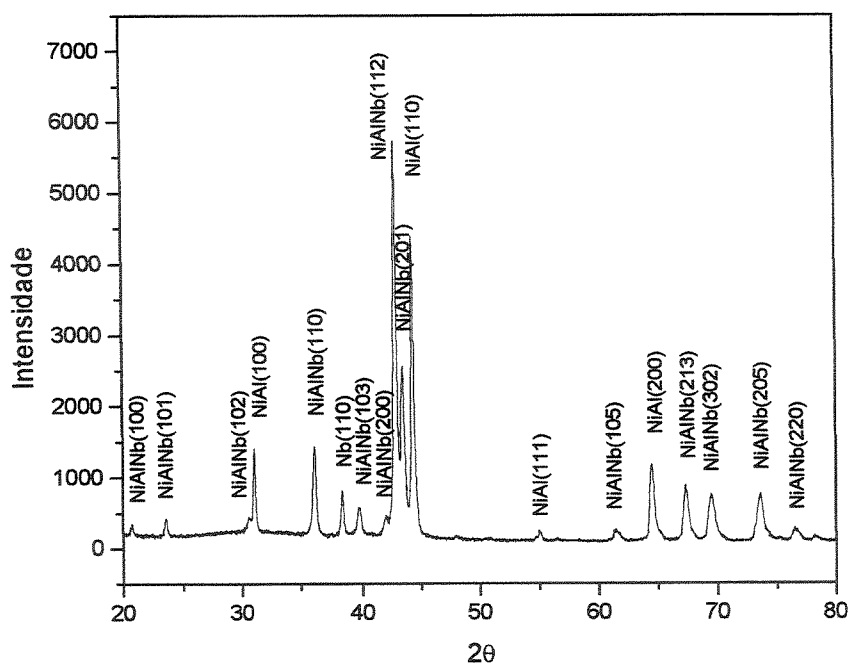


Figura 4.22. Difratoograma de raios-X da amostra eutética 15.

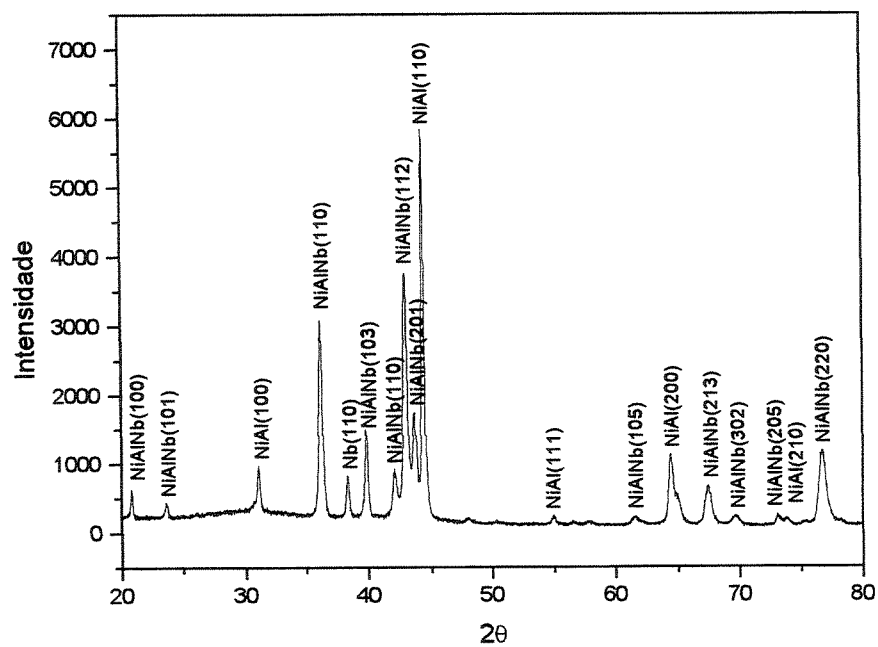


Figura 4.23. Difratoograma de raios-X da amostra hipoeutética 6.

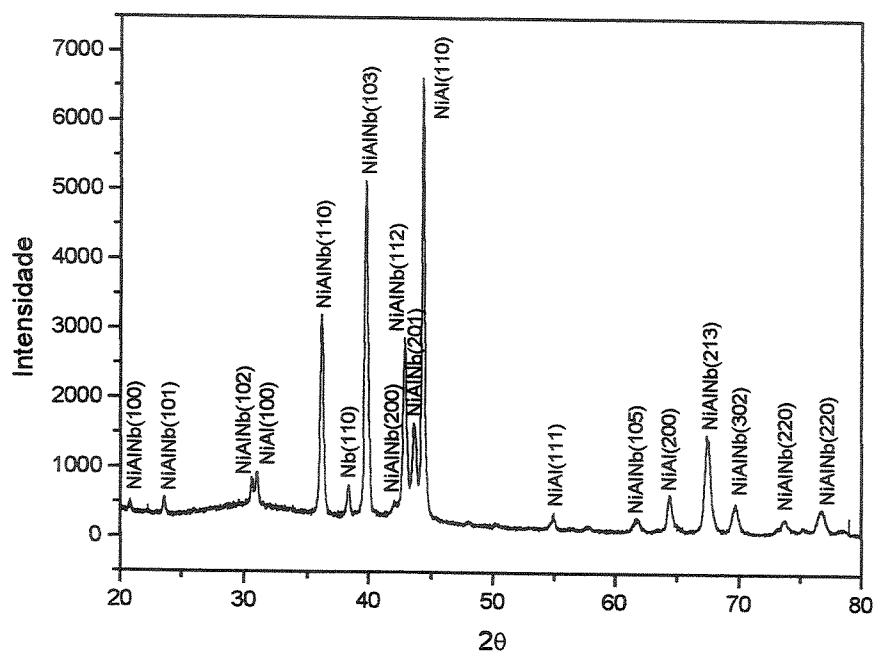


Figura 4.24. Difratoograma de raios-X da amostra hipereutética 12.

Como forma de confirmar a natureza das amostras estudadas, no tocante a suas transformações de fase, foi utilizada a técnica de análise térmica diferencial. Foram elaborados experimentos com amostras 7, 8, 9, 10, 12 e 15, que apresentaram caráter hipoeutético, hipereutético e eutético. Tais análises são apresentadas nas figuras 4.25 a 4.30. A figura 4.25 exibe o termograma da amostra hipoeutética 7. Os resultados obtidos indicam a ocorrência de picos relativos à fase primária NiAl e à transformação eutética. A figura 4.26 mostra o termograma da amostra 8, indicando que a liga exibe composição muito próxima à eutética, pois a formação de fase primária não está evidente. Os termogramas das ligas 9, 10 e 15 exibem resultados semelhantes à análise da amostra 8, conforme mostram as figuras 4.27, 4.28 e 4.29. A figura 4.30 mostra o termograma de uma liga hipereutética (amostra 12). Nesse caso, a formação da fase primária é bastante clara, seguida da transformação eutética. Deve-se salientar que as variações de temperatura observadas nas diversas amostras são resultantes da elevada temperatura de trabalho. Em temperaturas elevadas, a análise térmica diferencial torna-se bastante problemática.

Tabela 4.1. Comparação entre as composições nominais e medidas experimentais dos elementos Al e Ni em uma amostra de composição Ni 50%-Al 50 % em átomos.

Elementos	Composição Nominal	EDS	Fluorescência de Raios-X
Al	50,00	34,36	44,85
Ni	50,00	65,64	55,15

Tabela 4.2. Composições determinadas por EDS de amostras no estado bruto de fusão.

Liga	Estrutura Eutética			Fase Clara NiAlNb			Fase Escura NiAl		
	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb
6	38,00	47,55	14,45	30,09	36,10	33,81	42,59	56,55	0,86
7	37,19	47,85	14,96	29,61	36,66	33,73	42,26	57,06	0,68
8	40,02	45,00	14,98	31,06	34,65	34,29	43,08	56,09	0,83
9	40,51	43,31	16,18	28,56	37,40	34,04	44,34	54,87	0,79
10	39,09	44,53	16,38	35,33	30,32	34,35	42,43	56,43	1,14
11	38,93	44,55	16,52	33,00	32,94	34,06	41,47	57,03	1,50
12	37,84	43,29	18,87	34,58	31,46	33,96	41,64	57,22	1,14
15	38,04	46,08	15,88	25,58	45,31	29,11	41,72	57,20	1,08
16	37,70	47,00	15,30	23,38	54,41	22,21	41,20	57,78	1,02
17	38,43	45,94	15,64	28,44	38,41	33,15	41,13	57,78	1,09
18	38,51	45,06	16,43	32,00	34,30	33,71	42,48	56,29	1,23
19	38,60	45,70	15,70	29,01	39,77	31,22	41,96	56,95	1,09
20	37,78	47,17	15,06	26,09	44,59	29,32	41,09	58,19	0,72

Tabela 4.3. Composições normalizadas de amostras no estado bruto de fusão medidas por fluorescência de raios-X.

Liga	% em átomos			% em peso		
	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb
6	41,52	41,29	17,19	21,80	41,14	15,48
7	41,29	41,24	17,47	37,37	46,77	15,86
8	41,65	40,89	17,46	37,89	45,86	16,25
9	40,84	41,09	18,07	37,39	45,79	16,82
10	40,10	41,23	18,67	36,59	45,85	17,56
11	39,25	41,48	19,27	36,32	45,60	18,08
12	39,65	41,18	19,17	36,82	44,96	18,22
15	42,58	40,37	17,05	38,44	44,96	16,60

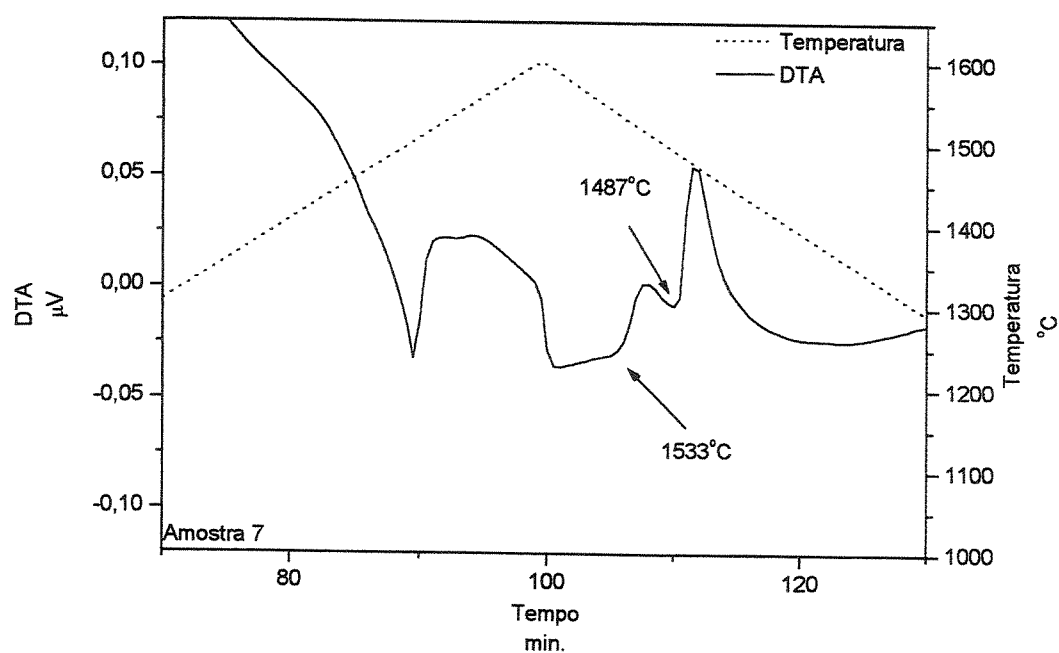


Figura 4.25. Análise térmica diferencial da amostra hipoeutética 7.

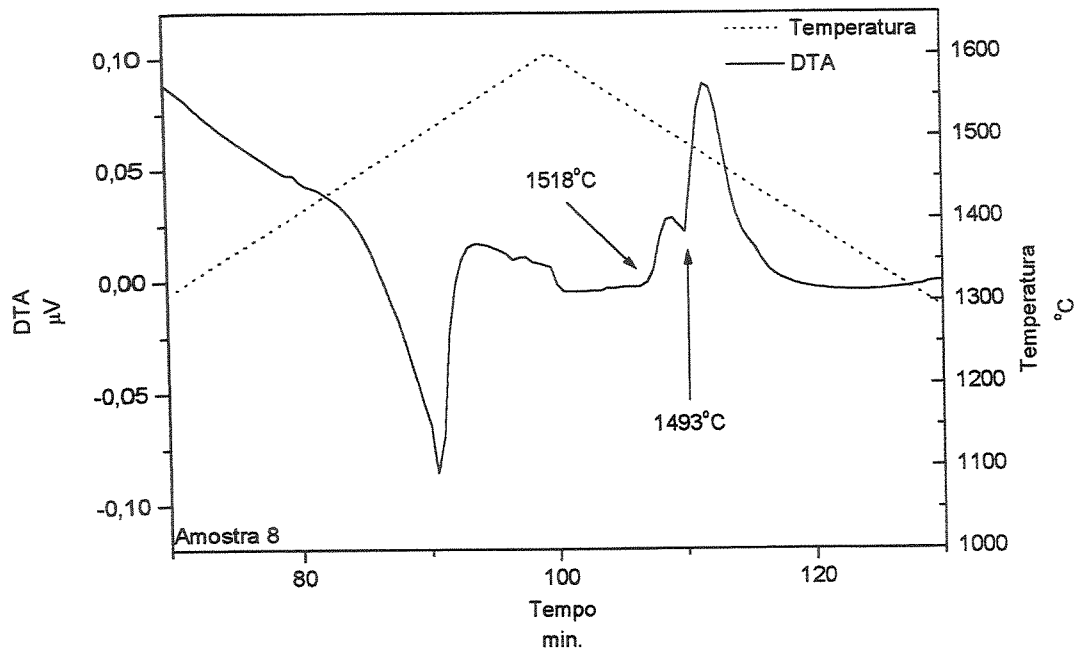


Figura 4.26. Análise térmica diferencial da amostra eutética 8.

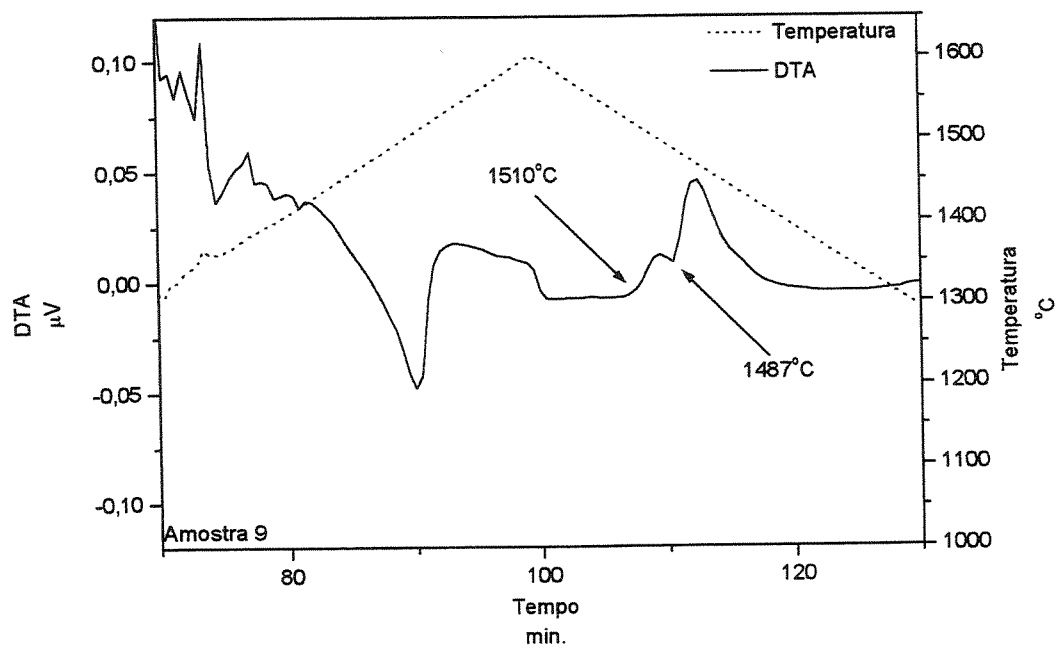


Figura 4.27. Análise térmica diferencial da amostra eutética 9.

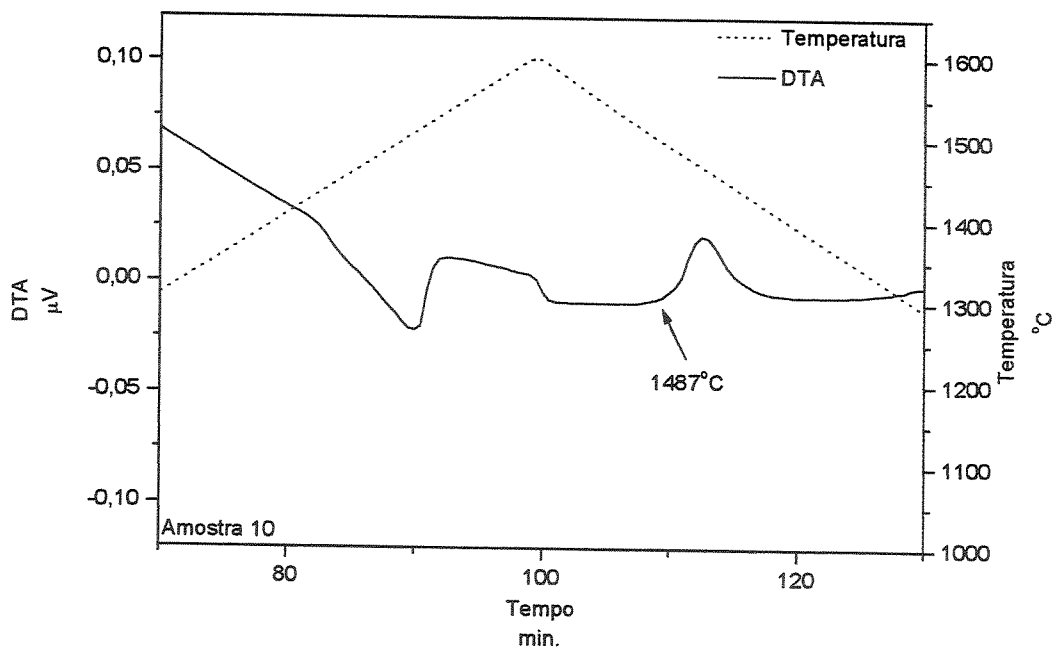


Figura 4.28. Análise térmica diferencial da amostra eutética 10.

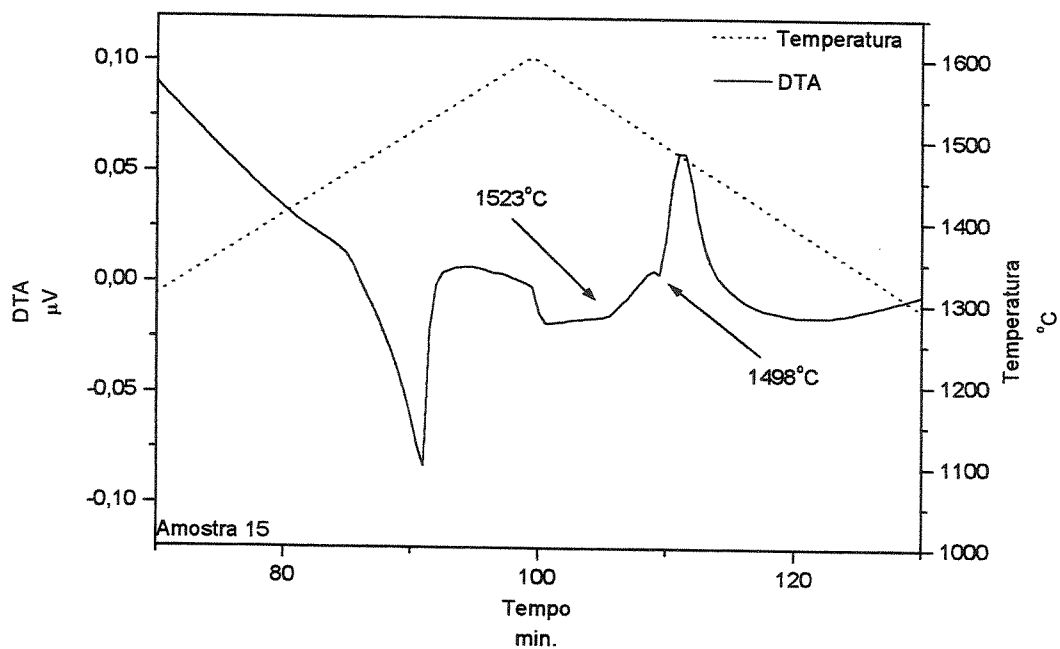


Figura 4.29. Análise térmica diferencial da amostra eutética 15.

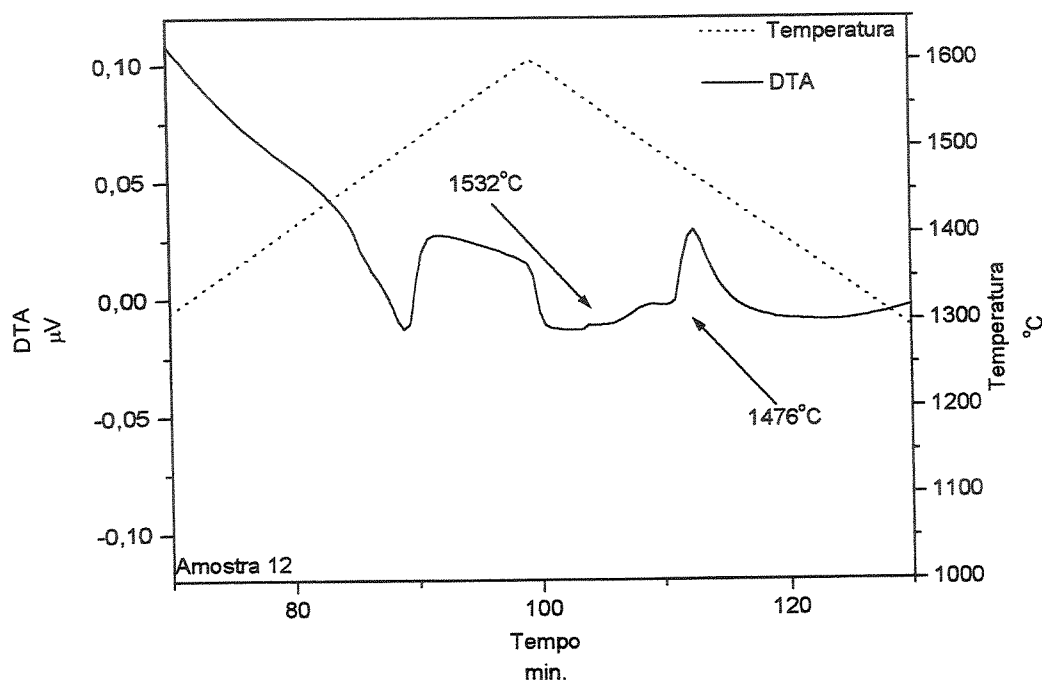


Figura 4.30. Análise térmica diferencial da amostra hipereutética 12.

Em adição à natureza da liga, ou seja, completamente eutética ou com pequena quantidade de fase primária, as análises térmicas diferenciais permitiram também determinar o valor da temperatura eutética. No presente caso, a temperatura eutética indicada nos diagramas de fases disponíveis referia-se a $1.437^{\circ}C$. Os resultados obtidos indicam a temperatura de $1.490^{\circ}C$, superior aos valores sugeridos na literatura [Sherman,1986].

4.3. Crescimento Eutético no Estado Bruto de Fusão

Foi de interesse também fazer uma caracterização dentro de uma amostra eutética no estado bruto de fusão, em função da posição da região no cadinho [Triveño, 2000] tal como se apresenta na figura 4.31. A região inferior, em contato com o cadinho, que é a primeira a solidificar-se por causa do sistema de refrigeração, possui uma estrutura eutética muito fina decorrente do resfriamento rápido. No caso da região central, que é a última a solidificar-se, o espaçamento lamelar aumenta levemente por causa desse maior tempo de solidificação. Na região

lateral assim como na região superior, ainda que resfriada relativamente rápido por convecção do argônio, elas apresentam maior presença de fases primárias que de células eutéticas. Uma razão disto, poderia ser uma leve desvio da composição nominal no líquido à frente da interface líquido/sólido [Rutter, 1977] devido a problemas de homogeneização pela diferença nas densidades dos elementos de liga. Entretanto, a causa mais provável é a existência de uma zona de crescimento cooperativo não simétrica. Com o aumento da taxa de solidificação, aumenta também o superesfriamento do líquido, o que causa o crescimento fora dessa zona, permitindo a competição entre dendritas e a estrutura eutética.

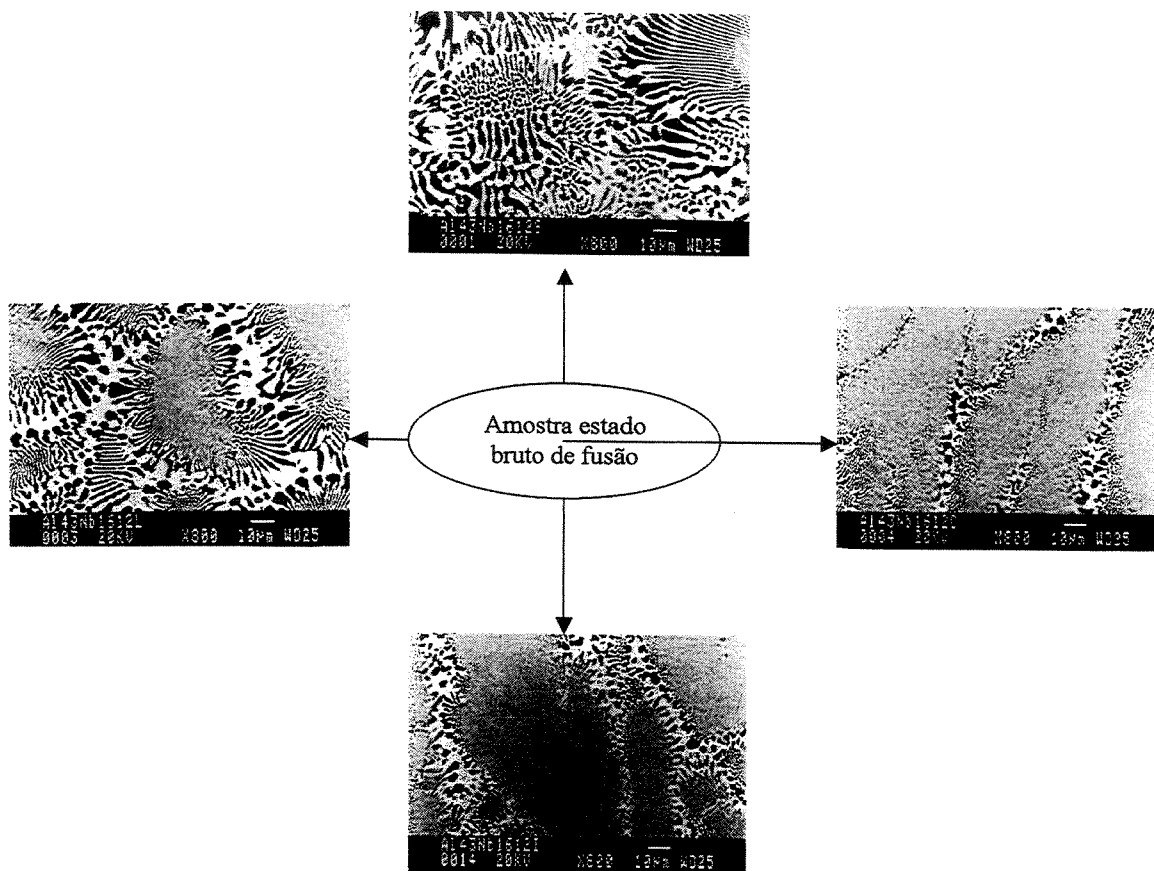


Figura 4.31. Desenho esquemático que mostra as diferentes microestruturas de cada região de uma amostra eutética, no estado bruto de fusão.

Outro fenômeno interessante que se analisou, foi a forma de crescimento da estrutura eutética, a partir de suas fases constituintes. Para isto foram utilizadas amostras de composições hipoeutéticas e hipereutéticas. Na figura 4.32, observa-se a formação da estrutura eutética a partir de núcleos da fase NiAl. Esta fase forma núcleos que geram diretamente tal tipo de estrutura, o que se explica pelo fato de ter o ponto de fusão maior (1.638 °C, segundo o diagrama de fase Al-Ni da figura 2.13) se comparado com a fase NiAlNb (1.597 °C, segundo o diagrama de fases NiAl-Nb da figura 2.15). É aceito que a fase com o maior ponto de fusão forma os núcleos que produzem a estrutura eutética, desde que as condições termodinâmicas sejam favoráveis, o que significa que a temperatura à frente do líquido à frente da superfície da fase primária atinge a temperatura eutética [Milenkovic, 1998].

Quando a fase primária é o NiAlNb, no caso de uma amostra hipereutética, surge em torno da mesma um filme de NiAl, o que permite a continuidade do crescimento eutético. Este fenômeno é mostrado na figura 4.33.

Como foi observado através dos difratogramas, comprovou-se a presença de Nb não dissolvido, tal como é mostrado na figura 4.34. Apesar das amostras terem sido processadas através de várias fusões, visando a homogeneização, o fato do nióbio exibir alto ponto de fusão dificultou sua dissolução na liga.

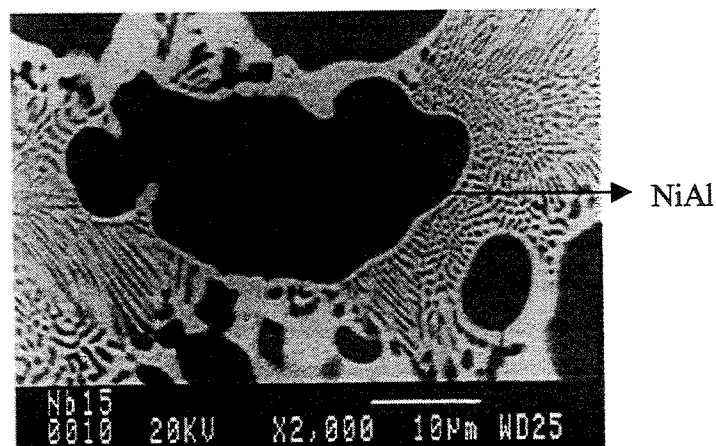


Figura 4.32. Formação da estrutura eutética a partir da fase NiAl.

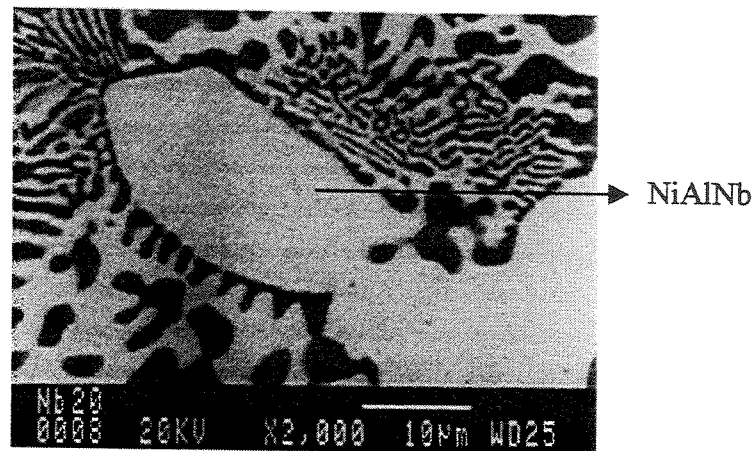


Figura 4.33. Formação da estrutura eutética a partir da fase NiAlNb.

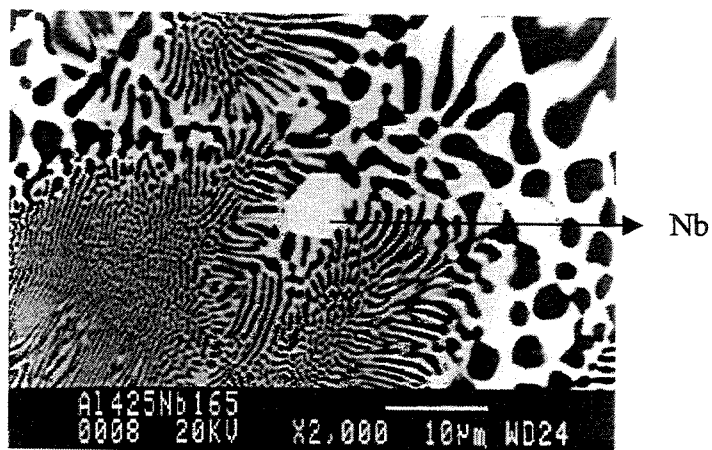


Figura 4.34. Nióbio não dissolvido.

4.4 Crescimento eutético no processo de solidificação direcional

A caracterização das amostras solidificadas direcionalmente foi realizada da mesma forma que no caso das amostras no estado bruto de fusão. Nas tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os resultados obtidos das análises de composição por EDS e por fluorescência de raios-X, após o processo de solidificação direcional.

Tabela 4.4. Composições determinadas por EDS de amostras solidificadas direcionalmente, partindo de uma liga eutética (Ni-Al43,15-Nb16,12) - % em átomos.

Taxa de Solidificação (mm/h)	Estrutura Eutética			Fase Clara NiAlNb			Fase Escura NiAl		
	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb
5	36,99	44,72	18,29	39,42	25,09	35,49	43,29	56,05	0,66
7	36,36	44,21	19,43	38,30	26,64	35,06	42,75	56,62	0,63
10	37,16	46,74	16,10	37,27	27,56	35,17	40,54	58,25	1,21
12	35,46	47,14	17,40	36,12	28,71	35,17	41,19	58,12	0,69
15	35,51	47,43	17,06	34,22	31,15	34,63	41,46	57,70	0,84
20	36,04	47,10	16,86	37,98	26,79	35,23	41,41	57,83	0,76
25	36,63	46,49	16,89	36,75	28,33	34,92	42,26	57,04	0,70
30	36,65	42,22	18,13	34,92	30,20	34,88	40,74	58,24	1,02
35	36,89	45,12	17,99	31,08	34,66	34,26	40,97	57,81	1,22
40	37,24	45,53	17,23	35,34	29,65	35,01	41,46	57,43	1,11
45	37,64	46,83	15,53	37,32	27,26	35,42	40,94	57,83	1,23
50	38,15	46,38	15,47	36,23	28,89	34,88	40,98	57,90	1,12

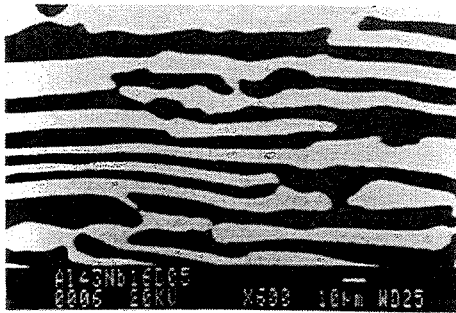
Tabela 4.5. Composição de amostra eutética (Ni-Al43,15-Nb16,12) solidificada direcionalmente medida por fluorescência de raios-X.

Taxa de Solidificação (mm/h)	% em átomos			% em peso		
	Al	Ni	Nb	Al	Ni	Nb
10	19,75	46,20	34,05	38,81	41,75	19,44

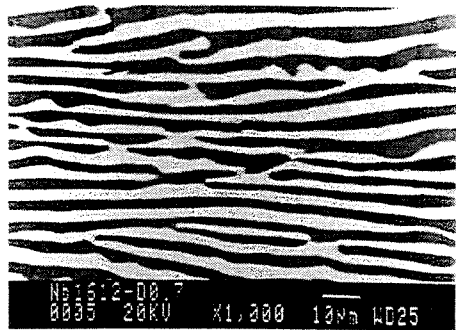
Os experimentos de solidificação direcional foram realizados com amostras de composição próxima à eutética, sob diferentes taxas de crescimento. Os experimentos que produziram os resultados mais próximos aos desejados (estrutura regular e orientada) referem-se à liga de composição Ni-Al43,15-Nb16,12 % em átomos, que foi processada sob as taxas de 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 mm/h, como é visto na figura 4.35. Sob taxas de crescimento, de até 15 mm/h, foi possível obter estruturas eutéticas orientadas e alinhadas parcialmente com a direção de resfriamento. Porém, sob altas taxas de solidificação, a estrutura iniciou a

degeneração, ocorrendo crescimento sem orientação preferencial e diminuindo significativamente as regiões com morfologia lamelar.

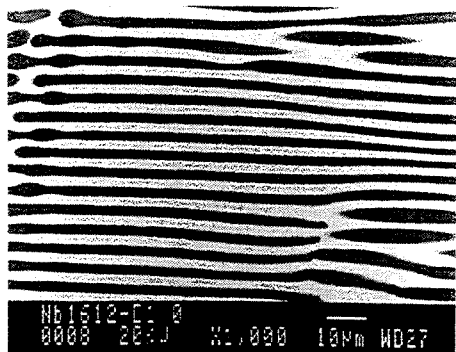
Longitudinal



V = 5 mm/h

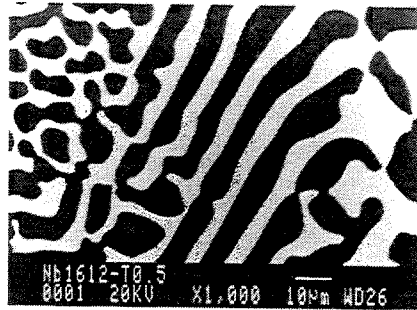


V = 7 mm/h

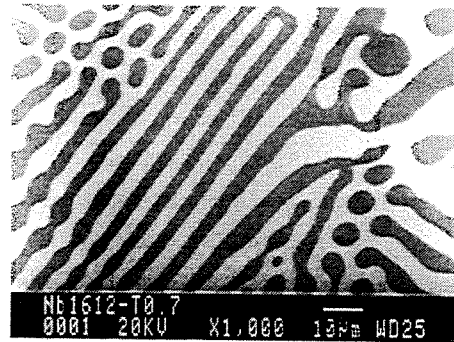


V = 10 mm/h

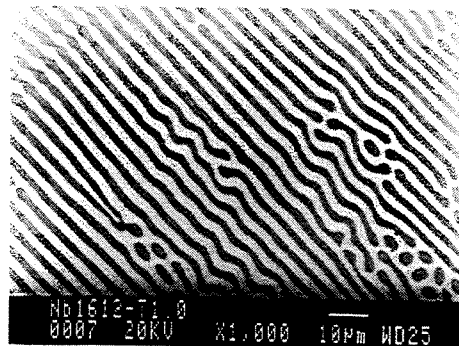
Transversal



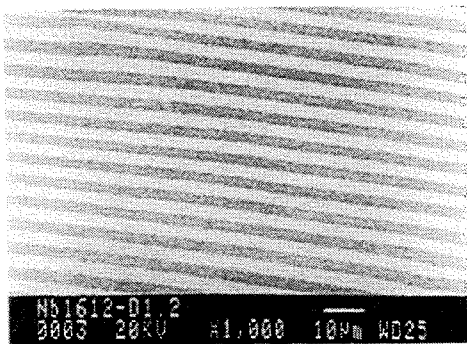
V = 5 mm/h



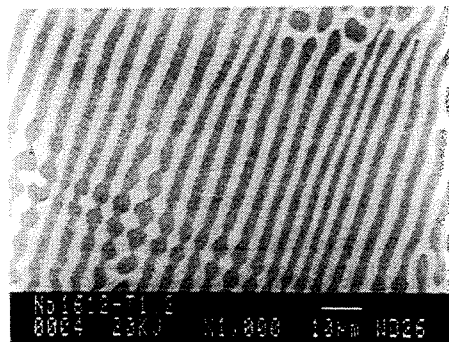
V = 7 mm/h



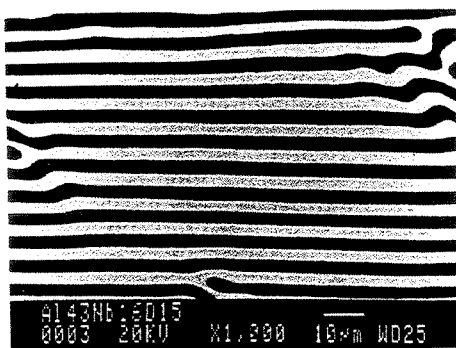
V = 10 mm/h



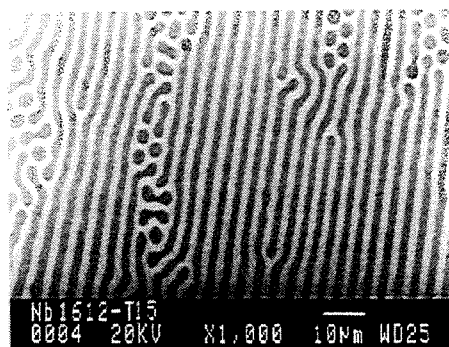
V = 12 mm/h



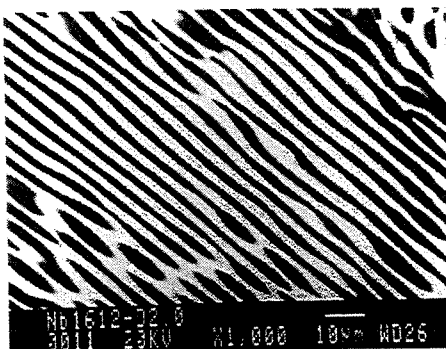
V = 12 mm/h



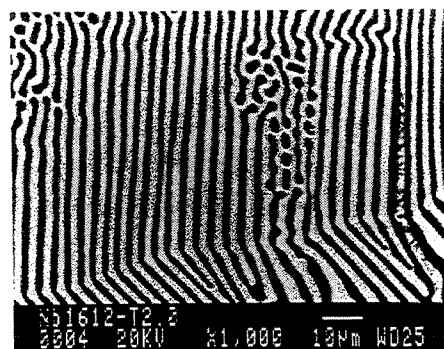
V = 15 mm/h



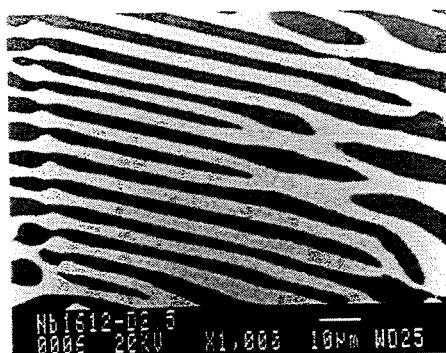
V = 15 mm/h



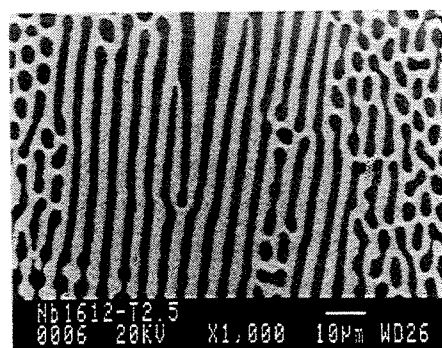
V = 20 mm/h



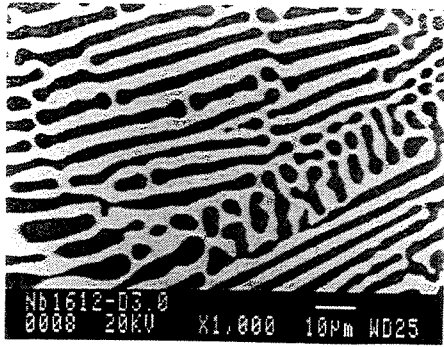
V = 20 mm/h



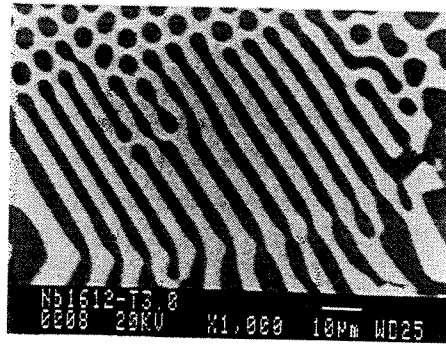
V = 25 mm/h



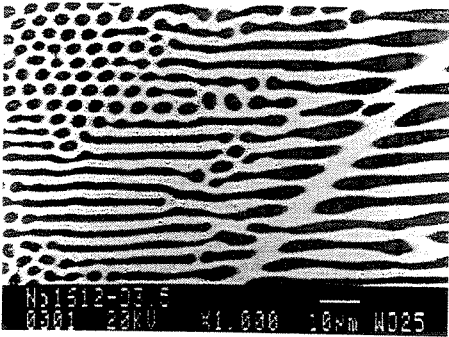
V = 25 mm/h



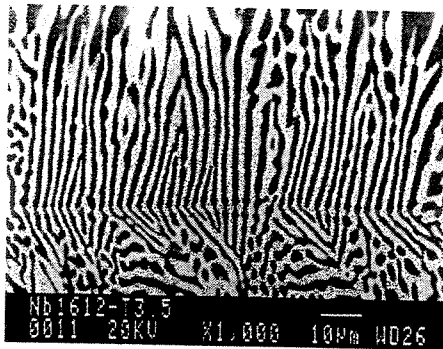
V = 30 mm/h



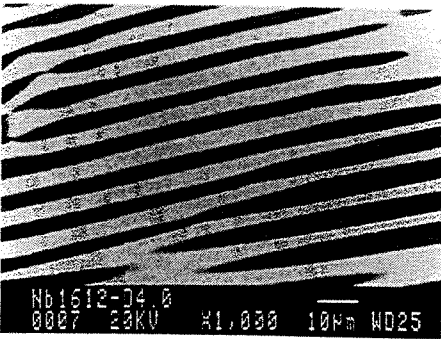
V = 30 mm/h



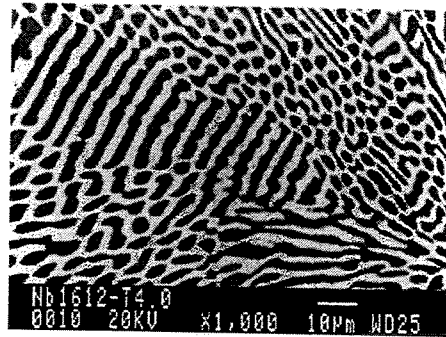
V = 35 mm/h



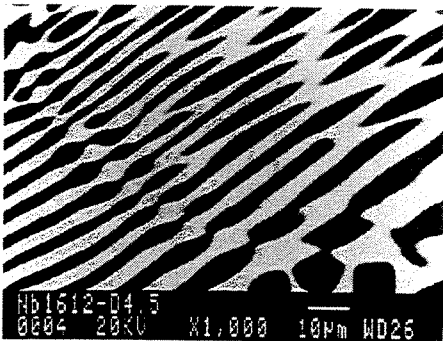
V = 35 mm/h



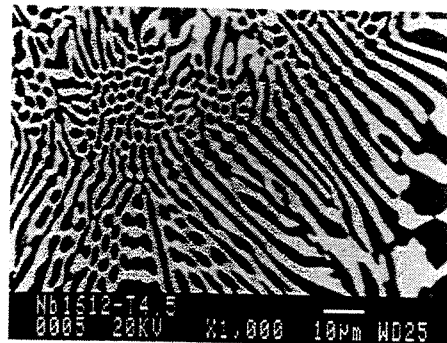
V = 40 mm/h



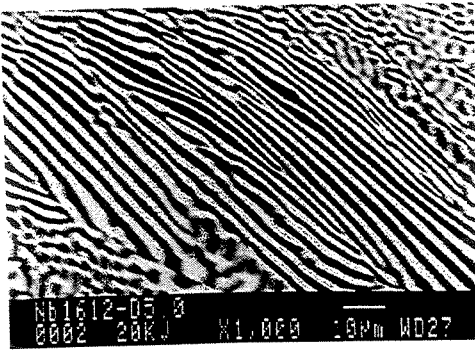
V = 40 mm/h



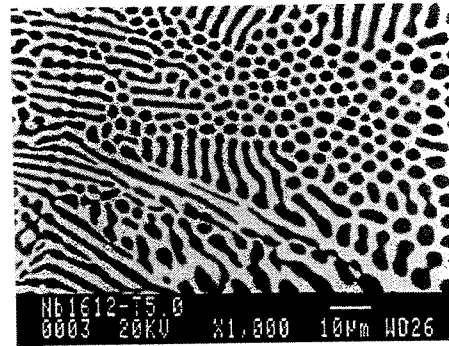
V = 45 mm/h



V = 45 mm/h



V = 50 mm/h



V = 50 mm/h

Figura 4.35. Microestruturas longitudinais e transversais obtidas sob diferentes taxas de solidificação.

Na figura 4.36 constata-se que mesmo sob baixa taxa de crescimento, a estrutura lamelar apresenta falhas de crescimento, muito comuns em estruturas desse tipo [Crocker, 1975]. Nota-se também que em algumas regiões, a fase NiAl cresce mais rápido que a fase NiAlNb. Essa maior taxa de crescimento do NiAl inibe o crescimento da segunda fase, gerando assim um crescimento do tipo competitivo e não cooperativo.

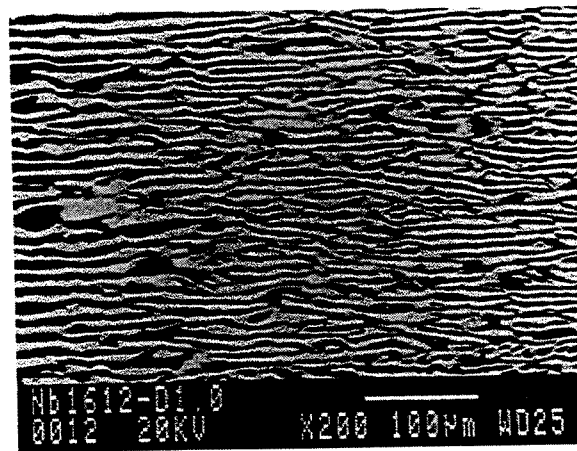


Figura 4.36. Falhas de crescimento na estrutura lamelar (vista longitudinal).

Outra falha observada, apresentada na figura 4.37, foi a alteração na largura de algumas lamelas. Este processo de engrossamento pode ser causado por uma instabilidade no gradiente de temperatura no momento em que ocorria o processo de solidificação.

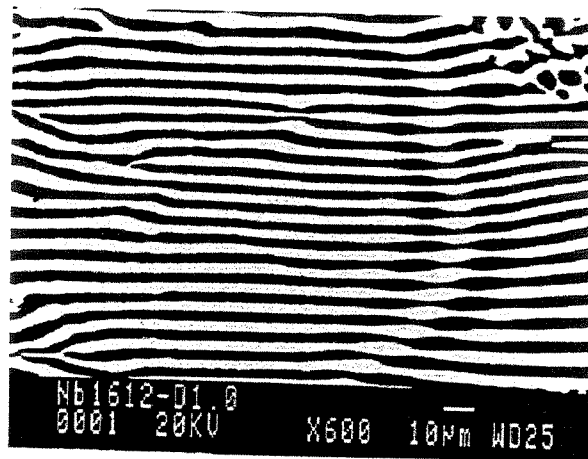


Figura 4.37. Vista longitudinal de um engrossamento de lamelas ($V = 10 \text{ mm/h}$).

Um outro tipo de falha, comum no crescimento direcional, refere-se às terminações lamelares (Figura 4.38). Uma terminação lamelar aparenta ser uma “meia lamela” a mais dentro de uma estrutura regular [Double, 1973]. Na verdade, de acordo com a teoria de crescimento eutético, as falhas lamelares têm papel fundamental no ajuste da estrutura lamelar a variações na taxa de crescimento [Carlberg, 1977]. O movimento dessas falhas permite o aumento ou a diminuição do número de lamelas e assim, a diminuição ou aumento dos espaçamentos lamelares.

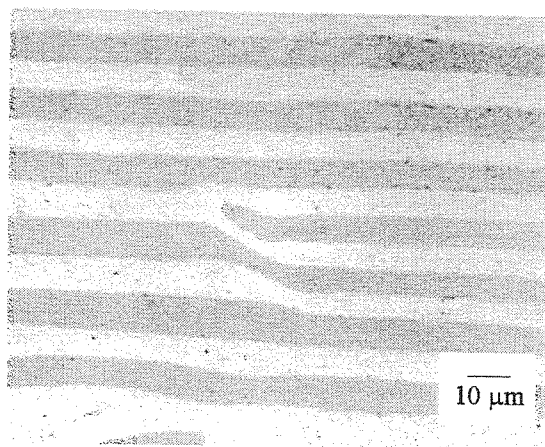


Figura 4.38. Vista longitudinal de uma terminação lamelar ($V = 10 \text{ mm/h}$).

Outro fenômeno observado nas microestruturas das ligas solidificadas direcionalmente foram as transições do tipo lamelar/fibroso, conforme mostra a figura 4.39. Em geral, tal fenômeno ocorre sob altas taxas de crescimento, tal como Chadwick observou em relação ao sistema Sn-Zn [Chadwick, 1967]. Porém, na liga eutética NiAlNb, o fenômeno também

aconteceu sob taxas de crescimento menores. No caso da amostra da figura 4.38, onde a direção de processamento é a direção horizontal da amostra, as lamelas são forçadas a crescer em direções diferentes da preferencial [Cline, 1971], o que produz fibras na microestrutura. No corte transversal da mesma amostra, que é vista na figura 4.40, nota-se a formação de contornos de grão que separam as regiões lamelares das fibrosas. Outro fator que pode explicar essa mudança de lamelas para fibras é a presença de fases primárias e impurezas que atrapalham o crescimento lamelar [Triveño, 2000].

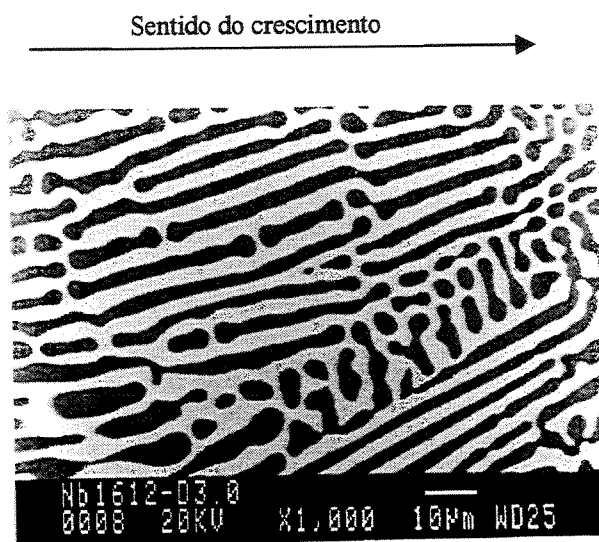


Figura 4.39. Vista longitudinal de uma transição de lamelar para fibrosa ($V = 30$ mm/h).

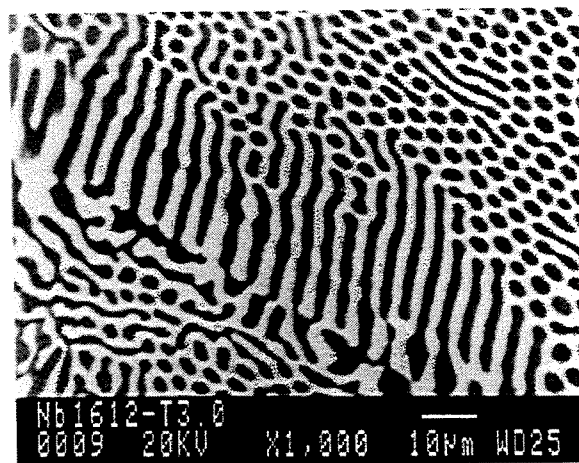


Figura 4.40. Vista transversal de uma transição de lamelar para fibrosa ($V = 30$ mm/h).

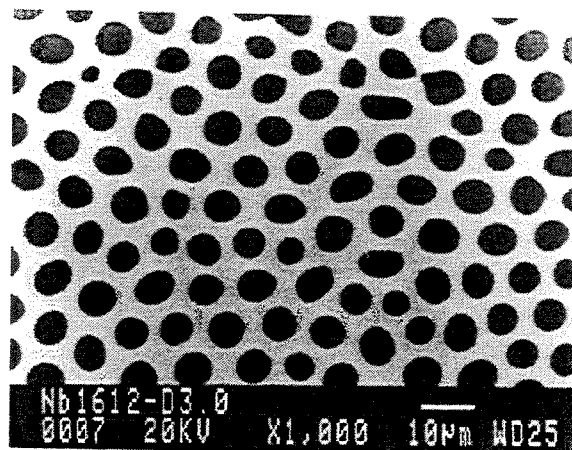


Figura 4.41. Região totalmente fibrosa ($V = 30 \text{ mm/h}$).

Na figura 4.41 é mostrada uma região totalmente fibrosa cercada por uma estrutura lamelar. O crescimento lamelar está relacionado com frações de volume próximas para ambas as fases, enquanto, a presença de fibras relaciona-se com frações de volume muito diferentes [Hunt, 1968]. Por tal razão, tentou-se quantificar a fração de volume da fase NiAl nas regiões lamelares, bem como em regiões fibrosas nas amostras solidificadas direcionalmente. A média dos valores obtidos são apresentados na tabela 4.4. Para o caso das amostras no estado bruto de fusão, essa medição não foi elaborada pois a estrutura eutética era muito fina, o que dificultava o contraste das fases durante a análise das imagens.

Analisando os resultados da tabela 4, constatamos que a média da fração de volume do NiAl na região lamelar é maior que na região fibrosa, confirmando a hipótese de que as fibras estão relacionadas com frações muito diferentes. Esses dados são coerentes com os valores obtidos na literatura (tabela 2.3) [Reviere, 1992].

Outra quantificação nas amostras solidificadas direcionalmente, além da fração volumétrica, foi a dos espaçamentos lamelares. O espaçamento lamelar é definido como a metade da soma das larguras médias das fases (ver figura 2.9). Segunda a relação proposta por Jackson e Hunt [Jackson, 1966], $\lambda^2 V = \text{constante}$, o inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento (V) e o espaçamento entre as fases (λ) são linearmente dependentes. No caso da liga eutética NiAl-NiAlNb, a relação entre essas duas variáveis não é totalmente linear, mas mantém uma relação crescente, tal como é ilustrado na figura 4.42.

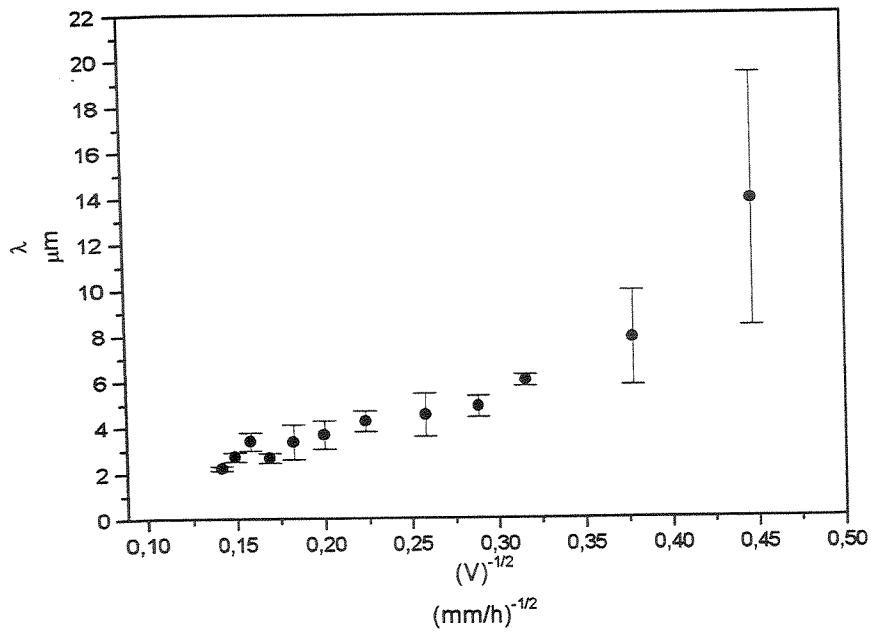


Figura 4.42. Evolução do espaçamento entre as fases em função do inverso da raiz quadrada da taxa de solidificação.

Tabela 4.4. Fração de volume da fase NiAl, segundo a região.

Taxa mm/h	% Vol. da fase NiAl na região lamelar	% Vol. da fase NiAl na região fibrosa
5	48,77 $\pm$ 3,54	43,64 $\pm$ 3,86
7	51,17 $\pm$ 2,17	48,93 $\pm$ 4,63
10	50,35 $\pm$ 2,74	43,80 $\pm$ 5,79
12	54,23 $\pm$ 3,12	49,82 $\pm$ 4,28
15	52,66 $\pm$ 5,88	42,24 $\pm$ 7,44
20	50,37 $\pm$ 4,71	42,77 $\pm$ 8,71
25	51,53 $\pm$ 2,89	47,46 $\pm$ 4,15
30	45,65 $\pm$ 2,76	44,43 $\pm$ 4,42
35	49,73 $\pm$ 2,76	42,45 $\pm$ 4,86
40	50,71 $\pm$ 4,05	44,92 $\pm$ 6,08
45	50,25 $\pm$ 4,10	46,36 $\pm$ 6,67
50	49,48 $\pm$ 3,98	41,50 $\pm$ 6,39

Seguindo o mesmo procedimento utilizado na análise das amostras no estado bruto de fusão, foram efetuados ensaios de difração de raios-X das amostras solidificadas direcionalmente. Na figura 4.43 é apresentado o difratograma de uma amostra eutética solidificada a uma taxa de 10 mm/h. Com relação aos planos difratados no estado bruto de fusão, o difratograma obtido exibe diferenças em relação aos planos difratados. O exemplo mais significativo são os picos dos planos (112) e (201), da fase NiAlNb, que apareciam nos difratogramas de amostras no estado bruto de fusão e não neste caso. Por outro lado, planos de baixa intensidade segundo o banco de dados JCPDS que não aparecem nos amostras no estado bruto, provocaram difração na amostra solidificada direcionalmente (planos (202) e (104) da fase NiAlNb). Esses resultados eram esperados devido ao crescimento preferencial em algumas direções.

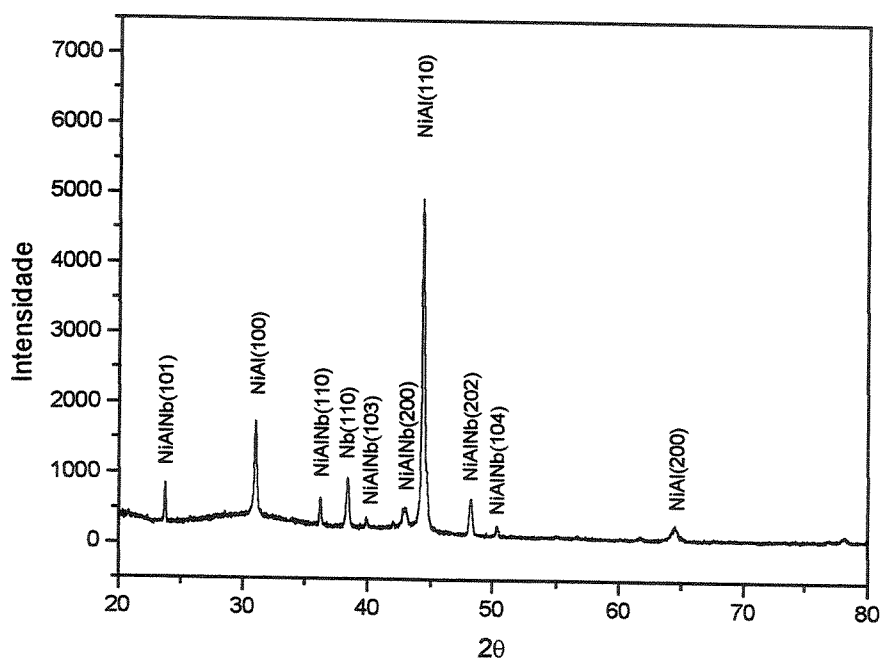


Figura 4.43. Difratograma de raios-X da seção longitudinal de uma amostra solidificada a uma taxa de 10 mm/h.

O difratograma da amostra direcional também revelou a presença de Nb não dissolvido, como ocorreu no estado bruto de fusão. Isto confirmou o observado na figura 4.44, onde se tem o Nb como uma fase diferente das duas esperadas, NiAl e NiAlNb.

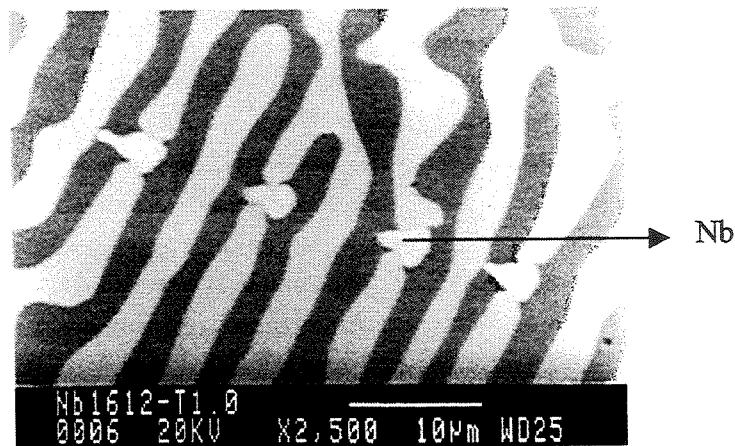


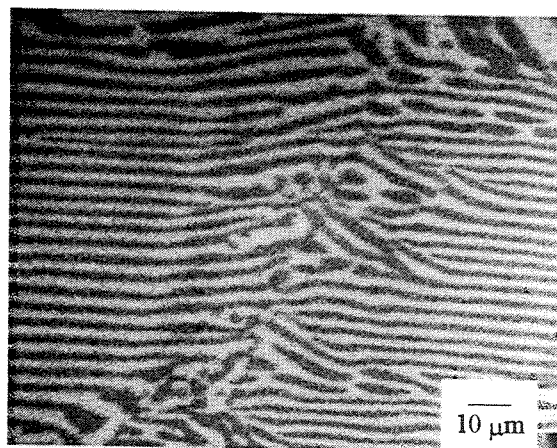
Figura 4.44. Presença de Nb em uma vista transversal de uma amostra solidificada direcionalmente.

4.5 Avaliação da estabilidade da microestrutura eutética em altas temperaturas

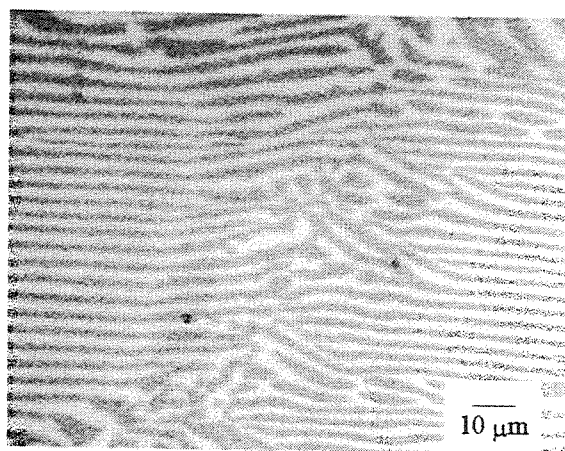
Uma amostra solidificada direcionalmente sob taxa de 10 mm/h foi tratada termicamente a 1.000 °C, por períodos de 24, 48, 72 e 96 horas. Esse experimento teve como objetivo avaliar a estabilidade da microestrutura em altas temperaturas. Após cada período, a amostra era preparada para metalografia. Um novo processo de lixamento e polimento era necessário pois mesmo a amostra sendo processada em atmosfera inerte, ela sofria oxidação leve na sua superfície, acumulando uma fina camada de óxido. Uma vez pronta a superfície, efetuava-se a análise, através de microscopia óptica, da mesma área em todos os casos.

A estabilidade das microestruturas de ligas eutéticas é uma das maiores vantagens que elas apresentam sobre os sistemas endurecidos por precipitação, desde que suas fases estejam em equilíbrio próximo ao termodinâmico [May, 1975].

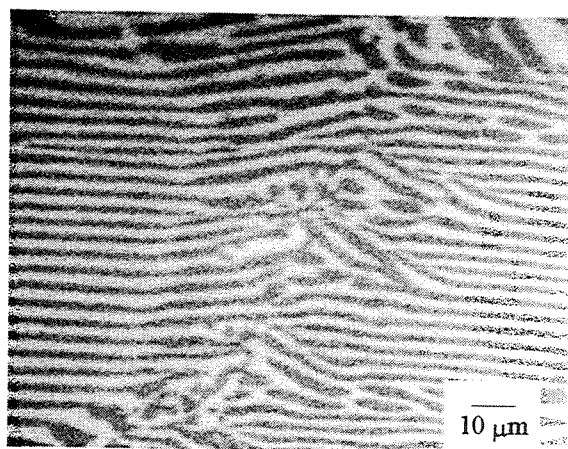
Na figura 4.45 constata-se que tal estrutura é bastante estável. Praticamente não se observa mudanças significativas entre as morfologias de um período e outro. As pequenas modificações observadas se devem ao processo de lixamento e polimento.



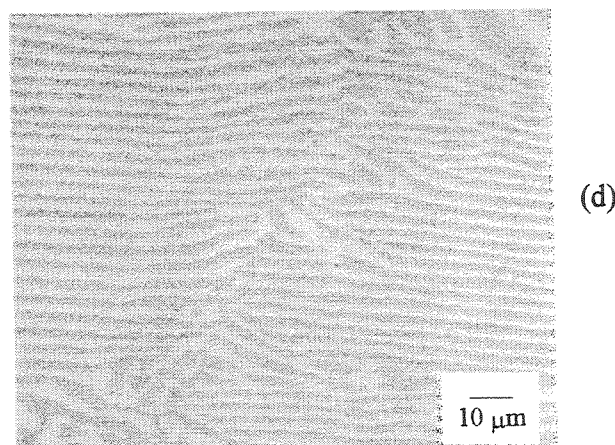
(a)



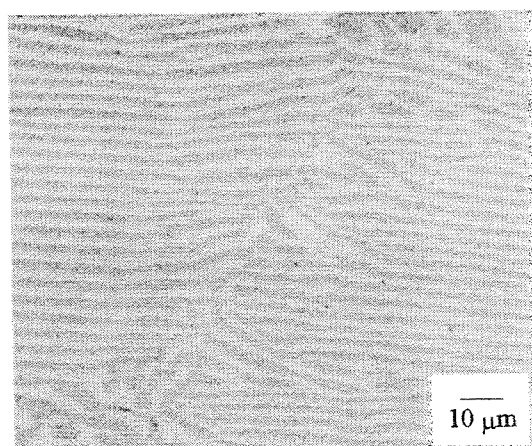
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.45. Microestrutura de uma amostra solidificada direcionalmente tratada termicamente a 1.000 °C: (a) 0 horas; (b) 24 horas; (c) 48; (d) 72 horas e (e) 96 horas.

4.6 Avaliação da microdureza da estrutura eutética NiAl-NiAlNb

Inicialmente, procedeu-se à análise da microdureza junto à região eutética das amostras com teores equivalentes de Ni e Al. Nesse caso, foram analisadas as amostras 6 a 12, conforme mostra a tabela 3.1. A carga empregada foi de 500 gf e os resultados obtidos são apresentados na figura 4.46. A primeira observação refere-se à constatação que a dureza na região eutética das microestruturas não é alterada em relação a variações nos teores de nióbio, o que era esperado. Nessa mesma ilustração é possível comparar tais valores com a dureza do NiAl, do NiAl em uma liga hipoeutética e do NiAlNb, em uma liga hipereutética, todas obtidas com carga de 500 gf.

De acordo com as análises de composição por EDS, a concentração de nióbio em átomos dentro da fase NiAl é próxima a 1 %. Tal valor, apesar de pequeno, é suficiente para elevar a microdureza a valores superiores. Por outro lado, a região eutética possui dureza maior que a fase primária NiAl. No tocante à fase NiAlNb, sua microdureza atingiu valores superiores a 900 kgf/mm².

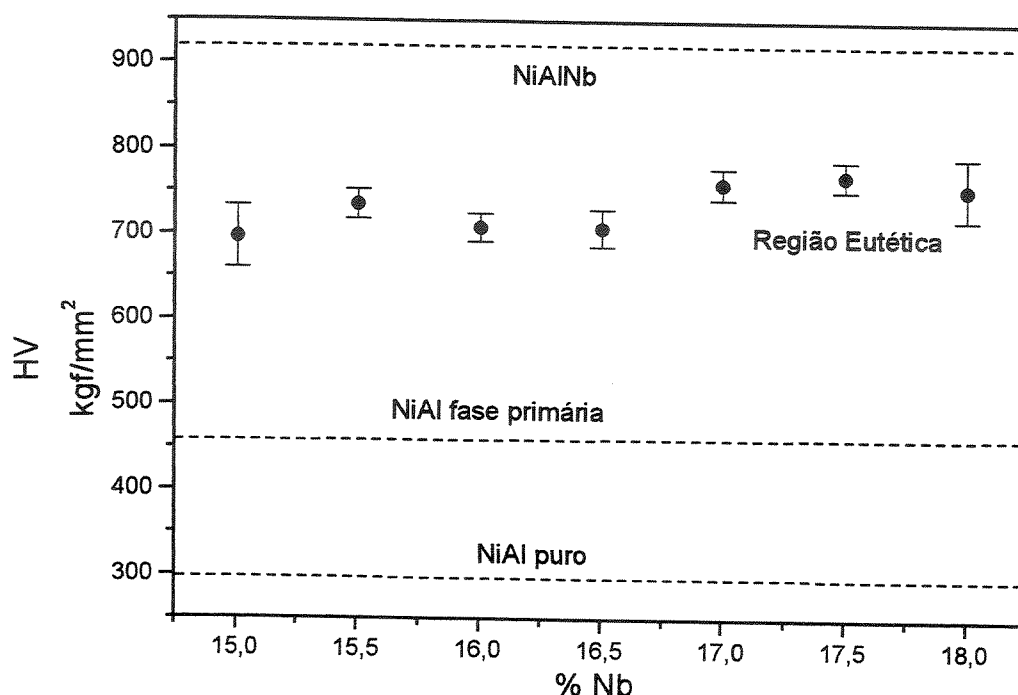


Figura 4.46. Microdureza medida na região eutética em amostras com diferentes teores de Nb, e comparadas com as durezas da fase NiAl pura, do NiAl como fase primária e da fase NiAlNb. A carga empregada foi de 500 gf.

Em seguida, foram realizadas medidas com a amostra eutética de composição 15, que foi a utilizada para realizar as experiências na solidificação direcional. Nesta caso, analisou-se a influencia da carga na medida da microdureza Vickers, sempre utilizando regiões totalmente eutéticas. As cargas empregadas foram de 100, 200, 300, 500 e 1000 kgf. Na figura 4.47 observa-se que até o valor de carga de 500 kgf é possível afirmar que dureza praticamente permaneceu constante. Com a carga de 1.000 kgf, a microdureza aparenta diminuir. Uma diminuição da

microdureza com o aumento da carga é esperado, pois podem ocorrer a formação de trincas no momento da impressão, o que dissiparia parte da energia imposta [Triveño, 2000].

Finalmente, foram feitas medições de microdureza com carga de 500 gf em uma amostra de composição eutética, solidificada direcionalmente sob a taxa de crescimento de 10 mm/h. As medidas foram efetuadas junto à região lamelar (corte longitudinal), junto à região fibrosa (corte longitudinal) e em áreas transversais. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.5. A dureza é praticamente a mesma nos três casos, e os valores obtidos são inferiores aos medidos na amostra no estado bruto de fusão. Tal fato pode ser explicado através das dimensões das microestruturas. No caso de uma estrutura eutética no estado bruto de fusão, tem-se espaçamentos muito finos, resultado da alta taxa de crescimento. Nas amostras solidificadas direcionalmente, tais espaçamentos são superiores.

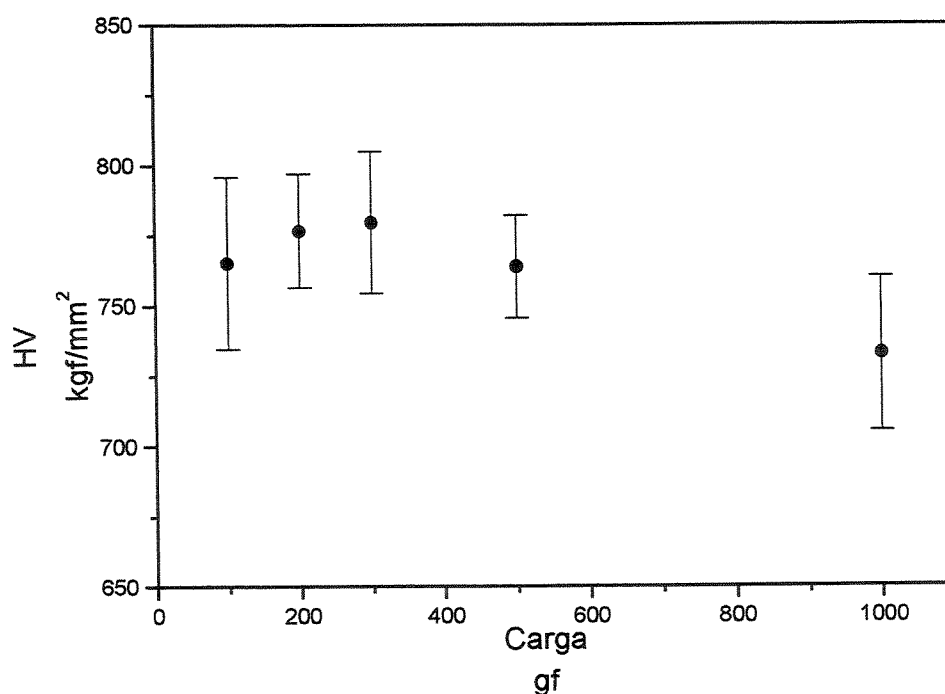


Figura 4.47. Microdureza obtida com diferentes cargas, em uma liga eutética solidificada direcionalmente.

Tabela 4.5. Microdurezas Vickers (500 gf de carga), em uma amostra solidificada direcionalmente.

Taxa mm/h	Região Lamelar HV	Região Fibrosa HV	Secção Transversal
5	653,5 ± 40,8	676,5 ± 43,9	680,8 ± 28,7
7	637,6 ± 30,9	692,6 ± 34,6	670,5 ± 33,6
10	606,0 ± 33,1	660,0 ± 19,9	625,8 ± 12,7
12	627,4 ± 30,4	651,9 ± 26,6	639,4 ± 26,2
15	633,2 ± 18,1	668,0 ± 13,7	663,3 ± 29,9
20	637,0 ± 17,8	683,2 ± 22,9	673,7 ± 17,8
25	670,9 ± 25,1	678,1 ± 24,5	687,0 ± 20,8
30	665,5 ± 24,5	707,9 ± 25,3	665,1 ± 26,5
35	659,3 ± 23,5	720,6 ± 22,8	704,3 ± 22,6
40	646,4 ± 25,1	657,8 ± 38,7	670,7 ± 23,5
45	646,2 ± 21,4	695,2 ± 16,9	695,7 ± 28,5
50	642,6 ± 15,6	658,2 ± 22,0	638,8 ± 11,0
Média	643,8 ± 25,5	679,2 ± 26,0	667,9 ± 23,5

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O trabalho desenvolvido neste projeto de pesquisa teve como objetivo principal avaliar o processo de obtenção, solidificação direcional e caracterização da liga eutética pseudobinária NiAl-NiAlNb. Dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- a. A fusão das ligas em forno a arco foi realizada sem perdas significativas de massa e livres de oxidação. A obtenção de microestrutura eutética foi possível em uma faixa de composições, destacando-se a amostra 15 como aquela com composição mais próxima à eutética;
- b. A estrutura eutética no estado bruto de fusão foi do tipo colônias eutéticas, apresentando estrutura muito fina e sem orientação de crescimento preferencial. A análise térmica diferencial de diversas amostras resultou na identificação da temperatura eutética (1.490 °C) superior ao valor apresentado na literatura (1.440 °C). Também, por meio deste tipo de análise verificou-se que em todas as amostras examinadas, existia a formação de fase primária;

- c. A partir da análise da morfologia de amostras hipoeutéticas e hipereutéticas foi possível determinar que o crescimento eutético ocorre a partir dos núcleos da fase de maior ponto de fusão, no caso a fase NiAl;
- d. No processamento por solidificação direcional, as estruturas com maior parcela de regularidade restringiram-se às amostras processadas com taxa de crescimento inferior a 15 mm/h. A morfologia obtida foi do tipo lamelar com transições lamelar/fibroso;
- e. Variações na taxa de crescimento permitiram examinar o efeito desse parâmetro junto ao espaçamento lamelar. Apesar de haver clara dependência desses espaçamentos em relação à taxa de crescimento, a mesma não é do tipo linear;
- f. A análise por difração de raios-X de amostras no estado bruto e processadas direcionalmente revelou a presença de Nb não dissolvido, mesmo em amostras refundidas diversas vezes com a intenção de aumentar o nível de homogeneidade constitucional;
- g. O tratamento térmico realizado a 1.000 °C, por diversos períodos de tempo, não revelaram modificações na microestrutura eutética, o que indica que o compósito in situ NiAl-NiAlNb tem estabilidade microestrutural em altas temperaturas;
- h. A microdureza do compósito in situ NiAl-NiAlNb é bastante elevada, o que é causado principalmente pela fase de Laves. A dureza foi maior no estado bruto de fusão (763 HV) que na estrutura solidificada direcionalmente (643 HV), pois a primeira tinha uma estrutura eutética bastante fina.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho as sugestões para novas pesquisas referente à liga eutética NiAl-NiAlNb são:

- a. Elaborar novos estudos envolvendo medidas de análise térmica diferencial (DTA) de ligas eutéticas e não eutéticas, perto da região de interesse, com o objetivo de estabelecer o diagrama parcial Ni-Al-Nb;
- b. Avaliar a tenacidade à fratura da liga eutética através da técnica de microdureza;
- c. Avaliar a resistência à oxidação da liga eutética em alta temperatura e em atmosferas não inertes;
- d. Avaliar o efeito da adição de elementos de liga na estrutura eutética NiAl-NiAlNb.

Referências Bibliográficas

- Askeland, R. D. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. 1ra. ed. México D. F.: Grupo Editorial Iberoamérica, S. A., 1987, 556 p.
- Avner, J. L. Haen, J. L., Mejía, G. B. *Introducción a la metalurgia física*. . México D. F.: Editorial McGrawhill, 1979, 695 p.
- Barret, C. S. *Crystal structure of metals*. In: Lyman, T. (Ed.). *Metals Handbook*. 8th. ed. Ohio: ASM Handbook Committee, 1973. v. 8, p. 233-250.
- Benjamin, J. S., Giessen, B. C., Grant, N. J. Intermediate phases in the ternary System Nb(Cb)-Ni-Al at 1140°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, n. 2, p. 224-226, Feb. 1966.
- Brady, F. L. The structure of eutectics. *Journal of the Institute of Metals*, v. 28, p. 369, 1922.
- Briant, C. L. New applications for refractory metals. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, v. 52, n. 3, p. 36, Mar. 2000.
- Carlberg, T., Fredriksson, H. Mechanism of lamellar spacing adjustment in eutectic alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, p. 526-535, Dec. 1977.
- Caram, Rubens. *Influência da convecção no crescimento de ligas eutéticas fibrosas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. Tese (Livre Docência).
- Caram, Rubens. Crescimento de ligas eutéticas. In: I Escola de Verão em Crescimento de Cristais, 02, 1997, São Paulo. *Proceedings...* São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1997. p. 103-140.
- Chadwick, G. A. *Metallography of phase transformations*. London: The Butterworth Group, 1972, 302 p.

- Chadwick, G. A. Controlled eutectic growth. In: The Solidification of Metals Conference, 4-7 Dec. 1967, Brighton. *Proceedings...* London: The Iron and Steel Institute, 1968, p. 138-148.
- Cline, H. E., Walter, J. L., Lifshin, E., Russell, R.R. Structures, faults and the rod-plate transitions in eutectics. *Metallurgical Transactions*, v. 2, n. 1, p.189-194, Jan. 1971.
- Crocker, M. N., Fidler, R. S., Smith, R. W. Characterization of eutectic structures The characterization of eutectic structures. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 335, p. 15, 1973.
- Crocker, M. N., McParlan, M., Baragar, D., Smith, R. W. Anomalous eutectic growth .1. Determination of eutectic structures of Bi-TiBi₂, Bi-Sn, Sb-Pb and Sb-InSb using an accelerated growth technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 29, n. 1, p. 85-97, 1975.
- Crocker, M. N., Baragar, D., Smith, R. W. Anomalous eutectic growth .2. Relationships between faceted-non-faceted eutectic structures. *Journal of Crystal Growth*, v. 30, n. 2, p. 198-212, 1975.
- Darolia, R. NiAl alloys for high-temperature structural applications. *JOM-The Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, v. 43, n. 3, p. 44-49, Mar. 1991.
- Darolia, R., Field, R. D., Lahrman, D. F. *Scripta Metallurgica*, v. 26, p. 1007, 1992.
- Double, D. D. Imperfections in lamellar eutectic crystals. *Materials Science and Engineering*, v. 11, n. 6, p. 325-335, 1973.
- Elliot, R. Eutectic solidification. *International Metals Reviews*, v. 219, p. 161-186, Sep. 1977.
- Farber, L., Gotman, I., Gutmanas, E. Y., Lawley, A. Solid state synthesis of NiAl-Nb composites from fine elemental powders. *Materials Science and Engineering A*, v. 244, n. 1, p. 97-102, Mar. 1998.
- Fisher, D. J. *Aspects of faceted/non- faceted eutectic growth, studied by means of organic analogues*. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1978. 179 p. Tese (Doutorado).
- Fisher, D. J., Kurz, W. A theory of branching limited growth of irregular eutectics. *Acta Metallurgica*, v. 28, p. 777, 1980.
- Gallagher, P. K. Thermoanalytical methods. In: Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Ed.). *Materials science and technology*. 1st. ed. Weinheim: VCH. 1992. v. 2A, cap. 7, p. 491-549.
- George, E. P., Liu, C. T. Brittle-fracture and grain-boundary chemistry of microalloyed NiAl Journal of Materials Research. *Journal Material Researches*, v. 5, n. 4, p. 754-762, Apr. 1990.

- Hunt, J. D., Jackson, K. A. Binary eutectic solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, n. 6, p. 843, Jun. 1966.
- Hunt Jr., C. R., Raman, A. Alloy chemistry of σ (β U)-related phases. I. Extension of μ - and occurrence of μ' -phases in the ternary systems Nb (Ta)-X-Al (X = Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo). *Zeitschrift fur Metallkunde*, v. 59, n. 9, p. 701-707, 1968.
- Hurle, D. J., Hunt, J. D. Structure of directionally solidified semiconductor eutectics. In: The Solidification of Metals Conference, 4-7 Dec. 1967, Brighton. *Proceedings...* London: The Iron and Steel Institute, 1968, p. 162-166.
- Jackson, K. A. *Mechanism of growth liquid metals*. Cleveland: American Society for Metals, 1958.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D. Lamellar and rod eutectic growth. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, n. 8, p. 1129-1142, Aug. 1966.
- Jackson, M. R., Bewlay, B. P., Rowe, R. G., Skelly, D. W., Lipsitt H. A. High-temperature refractory metal intermetallic composites. *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, v. 48, n. 1, p. 39-44, Jan. 1996.
- Jenkins, R., De Vries, J. L. *Practical X-ray spectrometry*. 2nd. Great Britain: Philips Technical Library, 1972, 189 p.
- Jenkins, R. X-ray fluorescence analysis In: Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Ed.). *Materials science and technology*. 1st. ed. Weinheim: VCH. 1992. v. 2A, cap. 7, p. 619-662.
- Kraft, W. *Solidification structures of eutectic alloys*. In: Lyman, T. (Ed.). *Metals Handbook*. 8th. ed. Ohio: ASM Handbook Committee, 1973. v. 19, p. 155-157.
- Kumar, K. S. Ternary intermetallics in aluminum-refractory metal-X systems. *International Materials Reviews*, v. 35, n. 6, p. 293-327, 1990.
- Kurz, W., Fisher, D. J. *Fundamentals of solidification*. 3rd. ed. Switzerland: Trans Tech. Publications, 1992, 305 p.
- Lamplough, F. E. E., Scott, B. A. The growth of metallic eutectics. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. A90, p. 600-605, Jun. 1914.
- Lapin, J., Ivan, J. Effect of shape variations on the structure and crystallography of directionally solidified γ/γ' - α eutectic composites *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 33, n. 3, p. 391-397, Aug. 1995.
- Lide, D. R. (Ed.). *Handbook of chemistry and physics*. 78th. ed. Boca raton: CRC Press, 1997-1998.
- Liu, J., Zhou, Y., Shang, B. Lamellar eutectics stable growth I/II. *Acta Metallurgica*, v. 38, n. 9, p. 1625-1634, Sep. 1990.

- May, J. Directional solidification: a new route for eutectic alloys in tough applications. *Metals and Materials*, p. 44-48, Sep. 1975.
- McLean, M. *Directionally solidified materials for high temperature service*. London: The Metals Society, 1983.
- Milenkovic, S. *Preparação e caracterização de materiais compósitos in situ a partir de ligas eutéticas no sistema Ni-Si*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 74 p. Tese (Mestrado).
- Misra A., Wu Z. L., Kush M. T., Gibala R. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-Mo(Re) eutectic alloys *Materials Science And Engineering A*, v. 239-240, p. 75-87, Dec. 1997.
- Naka, S., Khan, T. J. Designing novel multiconstituent intermetallics: Contribution of modern alloy theory in developing engineered materials. *Journal of Phase Equilibria*, v. 18, n. 6, p. 635-649, 1997.
- Pearson, W. B. (Ed.). *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. 1st. ed. Oxford: Pergamon Press, v. 1, 1964, 1044 p.
- Pearson, W. B. (Ed.). *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. 1st. ed. Oxford: Pergamon Press, v. 2, 1967, 1446 p.
- Portevin, A. M. The structure of eutectics. *Journal of Institute of Metals*, v. 29, p. 239, 1923.
- Reviere, R.D., Noebe, R. D., Oliver, B. F. Processing, microstructure and low-temperature properties of directionally solidified. *Materials Letters*, v. 14, n. 2-3, p. 149-155, Jul. 1992.
- Rutter, J. W. Modification of eutectic morphology. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, p. 515-525, Dec. 1977.
- Sauthoff, G. Intermetallic alloys – overview on new materials developments for structural applications in West Germany. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 81, n. 12, p. 855-861, Dec. 1990.
- Scheil, E. On eutectic crystallization. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 37, n. 1, p. 135, 1946.
- Schubert, K., Meissner, H. G., Raman, A. and Rossteutscher, W. Einige strukturdaten metallischer phasen. *Die Naturwissenschaften*, v. 51, n. 12, p. 287, 1964.
- Sherman, M.; Vedula, K. High temperature dispersion strengthening of NiAl. *Journal of Materials Science*, v. 21, n. 6, p. 1974-1980, Jun. 1986.

- Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., Miracle, D. B. Dimiduk, D. M. The development of Nb – based advanced intermetallic alloys for structural application. *Metallurgical Transactions*, v. 25A, p. 2769, 1994.
- Taran, J. N. *Microstructural design by solidification processing*. The Minerals, Metals and Materials Society, 1992.
- Triveño, C. R. *Obtenção, crescimento direcional e caracterização das estruturas eutéticas Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$* . Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 172 p. Tese (Doutorado).
- Villares, P., Prince, A., Okamoto, H. (Ed.) *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. 1st. ed. Ohio: ASM - International, 1995.
- Von Keitz, A., Sauthoff, G., Neumann, P. Laves phases for high temperatures - Structure, stability and constitution. *Zeitschrift fur Metallkunde*, v. 89, n. 12, p. 803-810, Dec. 1998.
- Wells, A. F. *Structural inorganic chemistry*. 3rd. ed. Oxford: The Clarendon Press, 1962, 1055 p.
- Whittenberger, J. D., Reviere, R., Noebe, R. D. and Oliver, B. F. Compressive strength of directionally solidified NiAl-NiAlNb intermetallics at 1200 and 1300°K. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26, n. 6, p. 987-992, Mar. 1992.
- Wunderlich, W., Machon, L., Sauthoff, G. Dislocation analysis at crack tips at phase boundaries in an intermetallic NiAl-NbNiAl alloy. *Zeitschrift fur Metallkunde*, v. 83, n. 9, p. 679-684, Sep. 1992.
- Yang, Y. M., Jeng, S. M., Bain K., Amato R. A. Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite. *Acta Materialia*, v. 45, n. 1, p. 295-308, Jan. 1997.
- Yang, Y. M. The mechanical behavior of in-situ NiAl refractory metal composites. *JOM - Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, v. 49, n. 8, p. 40-43, Aug. 1997.