

ESTE TRABALHO FOI APROVADO PELA
TESE DEFENDIDA POR Wilton Walter
Batista E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 05/09/02
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Microestrutura de Solidificação e Propriedades de
Ligas Eutéicas em Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb,
Ta, W)**

Autor: **Wilton Walter Batista**
Orientador: **Rubens Caram Junior**

29/02

UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE B3
Nº CHAMADA T/UNICAMP
B32m
V _____ EX _____
TOMBO 801 51546
PROC 16.807/02
C _____ D X _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 14/11/02
Nº CPD _____

CM00176465-7

BIB ID 364001

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

<p>B22m B32m</p>	<p>Batista, Wilton Walter Microestrutura de solidificação e propriedades de ligas eutéticas em sistemas NiAl-MR (MR=Mo, Nb, Ta, W) / Wilton Walter Bastista. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.</p> <p>Orientador: Rubens Caram Junior. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Compostos intermetálicos. 2. Materiais refratários. 3. Solidificação. 4. Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
---------------------------------	--

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

**Microestrutura de Solidificação e Propriedades de
Ligas Eutéticas em Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb,
Ta, W)**

**Autor: Wilton Walter Batista
Orientador: Rubens Caram Junior**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

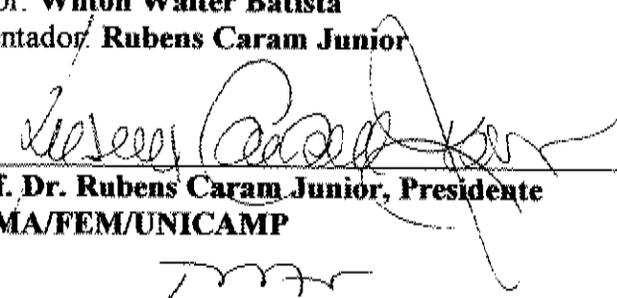
Campinas, 2002
SP – Brasil

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

TESE DE DOUTORADO

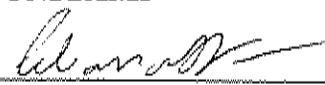
**Microestrutura de Solidificação e Propriedades de
Ligas Eutéticas em Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb,
Ta, W)**

Autor: **Wilton Walter Batista**
Orientador: **Rubens Caram Junior**



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

**Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
DEMA/FEM/UNICAMP**



**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
DEMA/FEM/UNICAMP**



**Profa. Dra. Izilda Marcia Ranieri
IPEN**



**Prof. Dr. Necésio Gomes da Costa
EFEI**

Campinas, 05 de setembro de 2002

20251885

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Manoel e Aurelina, aos meus irmãos e à minha esposa, Ana, pelo incentivo, amor e paciência constantes.

Agradecimentos

O desenvolvimento desse trabalho foi possível com o valioso auxílio direto e psicológico de diversas pessoas a quem agradeço:

Ao orientador Rubens Caram Junior, pela confiança, orientação, condições de trabalho e incentivo durante o desenvolvimento de trabalho;

Aos amigos Antônio, Carlos, Carmo, Fernando, Gisela, Marcelo, Marilsa, Mauricio, Ricardo, Srdjan e Peterson, pela amizade, apoio e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho;

Aos paraibas: Nagel e Joselene, Osvaldo e Cássia, Pedro e Líbia;

Ao pessoal da república: Eliana, Eliza, Luiz, Zé, Márcio e Alda;

Ao pessoal da cerveja da sexta-feira: Luiz, Nagel, Osvaldo, Pedro e Sueli;

À Claudenete Vieira Leal, Rita Helena B. Jacon, Sérgio Gomes da Costa e Jiomar G. Pereira pela colaboração na caracterização das amostras;

Ao José Luiz Lisboa pela realização dos ensaios mecânicos, e Fábio Gatamorta e Geraldo Paladini Salustiano pelos trabalhos na oficina;

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

À FAPESP pelo financiamento da pesquisa;

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Resumo:

BATISTA, Wilton Walter, Microestruturas de Solidificação e Propriedades de Ligas Eutéicas em Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W), Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 131p. Tese (Doutorado).

O composto intermetálico NiAl exibe propriedades que fazem dele um candidato potencial para ser utilizado como material estrutural em temperaturas elevadas, quais sejam: alto ponto de fusão, elevada resistência mecânica e à oxidação em altas temperaturas, baixa densidade e elevada condutividade térmica. Entretanto, o NiAl possui baixa tenacidade à fratura à temperatura ambiente e baixa resistência à fluência. Uma das formas de contornar tais deficiências consiste em sua combinação com metais refratários dentro de uma transformação eutética, o que permitiria obter materiais compósitos do tipo in situ. Neste trabalho foram investigadas transformações eutéticas nos sistemas NiAl-MR (MR=Mo, Nb, Ta, W). Inicialmente, amostras desses sistemas foram preparadas através de fusão a arco e caracterizadas com o objetivo de determinar composições e temperaturas eutéticas, bem como a natureza das microestruturas resultantes. Em seguida, ligas eutéticas dos sistemas NiAl-Ta e NiAl-Mo foram solidificadas direcionalmente em um forno de indução Bridgman. Os resultados obtidos mostraram que apenas o sistema NiAl-Mo produziu microestruturas eutéticas regulares e orientadas na direção de extração de calor. Com o objetivo de avaliar o efeito de outros elementos na microestrutura eutética do sistema NiAl-Mo, foram adicionadas a esse eutético quantidades variáveis dos Cr, Nb, Ta, Ti e V. Os resultados indicaram a formação de precipitados e quebra da regularidade da estrutura eutética. Amostras das ligas NiAl e NiAl-Mo foram caracterizadas mecanicamente, verificando-se que o comportamento mecânico do NiAl é aprimorado com sua combinação com o Mo. Finalmente, amostras da liga eutética NiAl-Mo foram recozidas em altas temperaturas por diferentes períodos de tempo. Os resultados obtidos indicam que a liga NiAl-Mo possui boa resistência à oxidação e ótima estabilidade microestrutural em temperaturas altas.

Palavras-Chave: Liga Eutética, Intermetálico, NiAl, Metal Refratário, Solidificação Direcional, Compósito In Situ.

Abstract:

BATISTA, Wilton Walter, Solidification Microstructures and Properties of the Eutectic Alloys in the Systems NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W), Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 131p. Tese (Doutorado).

The intermetallic compound NiAl shows interesting properties that make it a candidate to be used as a high temperature structural material. These properties are high melting point, high strength, good oxidation resistance at high temperatures, low density and high thermal conductivity. However, NiAl presents low fracture toughness at room temperature and low creep resistance. A way to overcome such deficiencies is to alloy it with refractory metals for promoting eutectic reactions, in order to generate in situ composite materials. In this work, eutectic transformations in the NiAl-MR (MR=Mo, Nb, Ta, W) systems were investigated. Initially, samples of these systems were melted and characterized in order to determine compositions and eutectic temperatures, as well as the nature of the resultant microstructures. Afterwards, eutectic alloys of the systems NiAl-Ta and NiAl-Mo were directionally solidified using a Bridgman induction furnace. Results showed that only the NiAl-Mo system produced regular eutectic microstructures that were oriented in the heat extraction direction. In order to evaluate the effect of other elements in the eutectic microstructure of the NiAl-Mo system, additions of Cr, Nb, Ta, Ti e V were also made. Precipitated particles were identified as well as irregular regions in addition to the eutectic microstructure. Samples of the NiAl and NiAl-Mo alloys had their mechanical properties evaluated, allowing to conclude that the mechanical behavior of NiAl improves when it is alloyed with Mo. Finally, samples of the eutectic alloy NiAl-Mo were annealed for different periods of time. The results indicate that the NiAl-Mo alloy presents good oxidation resistance and excellent microstructural stability at high temperatures.

Key-Words: Eutectic Alloy, Intermetallic, NiAl, Refractory Metal, Directional Solidification, In Situ Composite

Índice

	Página
Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas	VIII
Nomenclatura	IX
1. Introdução	
1.1 Considerações Iniciais	01
1.2 Objetivos do Presente Trabalho	04
2. Introdução aos Compostos Intermetálicos	
2.1 Compostos Intermetálicos	06
2.2 Materiais Compósitos In Situ a partir de Sistemas NiAl-MR (MR=Mo, Nb, Ta e W)	10
2.2.1 Sistema NiAl-Mo	10
2.2.2 Sistema NiAl-Nb	13
2.2.3 Sistema NiAl-Ta	15
2.2.4 Sistema NiAl-W	18
2.3 Mecanismos de Tenacificação em Compósitos In Situ	19
3. Fundamentos do Processo de Solidificação	
3.1 Solidificação de Ligas Monofásicas	26
3.2 Crescimento Eutético	34
4. Materiais e Metodologia	
4.1 Materiais	44
4.2 Metodologia	46
4.2.1 Preparação da Matéria-Prima	46
4.2.2 Obtenção das Amostras no Estado Bruto de Fusão	46
4.2.3 Processamento das Amostras através da Solidificação Direcional	49
4.2.4 Análise Microestrutural	51

4.2.5	Estudo das Transformações de Fase através de Análise Térmica Diferencial	52
4.2.6	Estudo da Estabilidade Térmica em Altas Temperaturas	52
4.2.7	Estudo da Resistência à Oxidação em Altas Temperaturas	53
4.2.8	Estudo do Comportamento Mecânico	53
5. Resultados Experimentais e Discussões		
5.1	Avaliação Preliminar dos Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W) e de suas Microestruturas no Estado Bruto de Fusão.	55
5.1.1	Avaliação do Sistema NiAl-Mo	55
5.1.2	Avaliação do Sistema NiAl-Nb	60
5.1.3	Avaliação do Sistema NiAl-Ta	64
5.1.4	Avaliação do Sistema NiAl-W	70
5.2	Avaliação das Ligas Eutéticas nos Sistemas NiAl-Ta e NiAl-Mo	72
5.2.1	Avaliação de Ligas do Sistema NiAl-Ta	73
5.2.2	Avaliação de Ligas do Sistema NiAl-Mo	88
5.3	Avaliação do Efeito de Adições ao Eutético NiAl-Mo	96
5.4	Avaliação do Comportamento Mecânico de Ligas do Sistema NiAl-Mo	110
5.5	Avaliação da Estabilidade Microestrutural em Altas Temperaturas da Liga Eutética NiAl-Mo	117
5.6	Avaliação da Resistência à Oxidação da Liga Eutética NiAl-Mo	119
6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros		
6.1	Conclusões	122
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	124
Referências Bibliográficas		125

Lista de Figuras

	Página
2.1 Diagrama de fases do NiAl.	08
2.3 Comportamento mecânico do NiAl monocristalino em função da orientação cristalina.	09
2.3 Diagrama pseudobinário parcial NiAl-Mo.	11
2.4 Diagrama de fase pseudobinário NiAl-Nb.	14
2.5 Diagrama pseudobinário parcial NiAl-W.	19
2.6 Modelos do micro-mecanismo de aprisionamento de trinca.	22
2.7 Modelo do micro-mecanismo de conexão de trinca.	22
2.8 Modelo do micro-mecanismo intrínseco.	23
3.1 Interfaces sólido/líquido (a) facetada e (b) não-facetada.	27
3.2 Morfologias não-facetada (a) e facetada (b).	28
3.3 Interfaces instável (a) e estável (b).	30
3.4 Diagrama parcial de equilíbrio exibindo a alteração de composição que uma liga metálica de composição C_0 sofre ao ser solidificada.	31
3.5 Presença do fenômeno de super-resfriamento constitucional, transformando um crescimento estável (a) em crescimento dendrítico (b).	33
3.6 Morfologias (a) celular e (b) dendrítica.	34
3.7 Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.	35
3.8 Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.	38
3.9 Diagrama esquemático do fluxo de átomos no crescimento eutético lamelar.	39
3.10 Tipos de zona de crescimento cooperativo: (a) zona simétrica, típica de eutéticos não facetado/não facetado; (b) zona assimétrica, típica de eutéticos facetado/não facetado.	41

3.11	Degeneração de um crescimento eutético estável.	42
4.1	Diagrama do forno de fusão a arco.	47
4.2	Forno de fusão a arco.	47
4.3	Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional.	50
4.4	Forno de solidificação direcional.	50
5.1	Microestrutura da amostra da liga Mo4.	57
5.2	Microestrutura da amostra da liga Mo8.	57
5.3	Microestrutura da amostra da liga Mo9.	57
5.4	Microestrutura da amostra da liga Mo9.	57
5.5	Microestrutura da amostra da liga Mo10.	58
5.6	Microestrutura da amostra da liga Mo10.	58
5.7	Microestrutura da amostra da liga Mo11.	58
5.8	Microestrutura da amostra da liga Mo13.	58
5.9	Microestrutura da amostra da liga Mo16.	58
5.10	Microestrutura da amostra da liga Mo20.	58
5.11	Microestrutura da amostra da liga Mo25.	59
5.12	Microestrutura da amostra da liga Nb4.	61
5.13	Microestrutura da amostra da liga Nb8.	61
5.14	Microestrutura da amostra da liga Nb11.	61
5.15	Microestrutura da amostra da liga Nb13.	61
5.16	Microestrutura da amostra da liga Nb16.	62
5.17	Microestrutura da amostra da liga Nb16,5.	62
5.18	Microestrutura da amostra da liga Nb17.	62
5.19	Microestrutura da amostra da liga Nb20.	62
5.20	Microestrutura da amostra da liga Nb25.	63
5.21	Microestrutura da amostra da liga Ta4.	65
5.22	Microestrutura da amostra da liga Ta7.	65
5.23	Microestrutura da amostra da liga Ta9.	65
5.24	Microestrutura da amostra da liga Ta11.	65
5.25	Microestrutura da amostra da liga Ta12.	66
5.26	Microestrutura da amostra da liga Ta13,5.	66
5.27	Microestrutura da amostra da liga Ta14.	67

5.28	Microestrutura da amostra da liga Ta14.	67
5.29	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5.	67
5.30	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5.	67
5.31	Microestrutura da amostra da liga Ta15.	68
5.32	Microestrutura da amostra da liga Ta15.	68
5.33	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5.	68
5.34	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5.	68
5.35	Microestrutura da amostra da liga Ta16.	69
5.36	Microestrutura da amostra da liga Ta16.	69
5.37	Microestrutura da amostra da liga Ta17.	70
5.38	Microestrutura da amostra da liga Ta20.	70
5.39	Microestrutura da amostra da liga W1.	71
5.40	Microestrutura da amostra da liga W4.	71
5.41	Termograma da amostra da liga Ta4.	74
5.42	Termograma da amostra da liga Ta7.	74
5.43	Termograma da amostra da liga Ta9.	75
5.44	Termograma da amostra da liga Ta11.	75
5.45	Termograma da amostra da liga Ta12.	76
5.46	Termograma da amostra da liga Ta14.	76
5.47	Termograma da amostra da liga Ta14,5.	77
5.48	Termograma da amostra da liga Ta15.	77
5.49	Termograma da amostra da liga Ta15,5.	78
5.50	Microestrutura da amostra da liga Ta14 solidificada direcionalmente.	80
5.51	Microestrutura da amostra da liga Ta14 solidificada direcionalmente.	80
5.52	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.570 °C).	80
5.53	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.570 °C).	80
5.54	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.640 °C).	81
5.55	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.640 °C).	81
5.56	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5NiTa solidificada direcionalmente.	82
5.57	Microestrutura da amostra da liga Ta14,5NiTa solidificada direcionalmente.	82
5.58	Microestrutura da amostra da liga Ta15 solidificada direcionalmente.	83
5.59	Microestrutura da amostra da liga Ta15 solidificada direcionalmente.	83

5.60	Microestrutura da amostra da liga Ta16 solidificada direcionalmente.	83
5.61	Microestrutura da amostra da liga Ta16 solidificada direcionalmente.	83
5.62	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=0,7$ cm/h.	85
5.63	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=0,7$ cm/h.	85
5.64	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,1$ cm/h.	86
5.65	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,1$ cm/h.	86
5.66	Microestrutura da liga amostra da Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,3$ cm/h.	86
5.67	Microestrutura da liga amostra da Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,3$ cm/h.	86
5.68	Microestrutura da liga amostra da Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,7$ cm/h.	87
5.69	Microestrutura da liga amostra da Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,7$ cm/h.	87
5.70	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=15,0$ cm/h.	87
5.71	Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=15,0$ cm/h.	87
5.72	Termograma da amostra da liga Mo10.	89
5.73	Representação do lingote solidificado direcionalmente, apresentando as regiões: inicial, central e final.	89
5.74	Microestruturas das regiões inicial, central e final da liga Mo10 solidificada direcionalmente.	90
5.75	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=0,8$ cm/h.	91
5.76	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,0$ cm/h.	91
5.77	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$	91

	cm/h.	
5.78	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=2,0$ cm/h.	91
5.79	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=2,5$ cm/h.	92
5.80	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=3,0$ cm/h.	92
5.81	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=3,5$ cm/h.	92
5.82	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=4,0$ cm/h.	93
5.83	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=4,5$ cm/h.	93
5.84	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=5,0$ cm/h.	93
5.85	Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=10,0$ cm/h.	93
5.86	Microestrutura transversal da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h.	94
5.87	Microestrutura transversal da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h.	94
5.88	Região solidificada sob baixa taxa de crescimento, com microestrutura regular e alinhada (a); interface sólido/líquido revelada através da transição de velocidade (b) e região solidificada sob alta taxa de crescimento, com microestrutura irregular (c).	95
5.89	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.	97
5.90	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Cr.	97
5.91	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Cr.	98
5.92	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.	98
5.93	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Nb.	98
5.94	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Nb.	99
5.95	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.	99

5.96	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ta.	99
5.97	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ta.	100
5.98	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.	100
5.99	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ti.	100
5.100	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ti.	100
5.101	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075V.	101
5.102	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15V.	101
5.103	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50V.	101
5.104	Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.	102
5.105	Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.	103
5.106	Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.	103
5.107	Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.	104
5.108	Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075V.	104
5.109	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.	106
5.110	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Cr.	106
5.111	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Cr.	106
5.112	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.	106
5.113	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Nb.	106
5.114	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Nb.	107
5.115	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.	107
5.116	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.	107
5.117	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ta.	108
5.118	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ta.	108
5.119	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.	108
5.120	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ti.	108
5.121	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ti.	109
5.122	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075V.	109
5.123	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15V.	109
5.124	Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50V.	110
5.125	Amostra da liga NiAl (F) no estado bruto de fusão.	112
5.126	Amostra da liga NiAl (Q) no estado bruto de fusão.	112
5.127	Amostra da liga Mo10 (F) no estado bruto de fusão.	112

5.128	Amostra da liga Mo10 (Q) no estado bruto de fusão.	112
5.129	Limite de escoamento das amostras das ligas NiAl e Mo10 no estado bruto de fusão, ensaiadas a frio e a quente.	113
5.130	Amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente, ensaiada a frio.	114
5.131	Limite de escoamento das amostras das ligas NiAl e Mo10 no estado bruto de fusão, ensaiadas a frio e a quente.	115
5.132	Limite de escoamento em função da taxa de solidificação das amostras da liga Mo10 ensaiadas a frio.	116
5.133	Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do tratamento térmico.	117
5.134	Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o tratamento térmico.	117
5.135	Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de 1.360 °C.	118
5.136	Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.360 °C.	118
5.137	Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de 1.440 °C.	118
5.138	Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.440 °C.	118
5.139	Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de 1.520 °C.	119
5.140	Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.520 °C.	119
5.141	Curva da oxidação do composto intermetálico NiAl.	121
5.142	Curva da oxidação da liga eutética Mo10.	121

Lista de Tabelas

	Página
4.1	Propriedades dos metais. 45
4.2	Teores dos metais refratários utilizados na preparação de ligas NiAl-MR. 45
4.3	Pureza química dos metais utilizados na preparação de ligas NiAl-MR. 46
4.4	Etapas de produção das ligas. 48
5.1	Composição das ligas do sistema NiAl-Mo. 56
5.2	Composição das ligas NiAl-Mo determinadas através de EDS-MEV. 59
5.3	Composição das ligas do sistema NiAl-Nb. 60
5.4	Composição das ligas NiAl-Nb determinadas através de EDS-MEV. 63
5.5	Composição das ligas do sistema NiAl-Ta. 64
5.6	Composição das ligas NiAl-Ta determinadas através de EDS-MEV. 69
5.7	Composição das ligas NiAl-W. 71
5.8	Temperaturas eutéticas obtidas no ciclo de resfriamento com taxa de 10 °C/min. 73
5.9	Ligas NiAl-Ta solidificadas direcionalmente. 79
5.10	Composição das ligas solidificadas direcionalmente determinadas no MEV. 84
5.11	Liga Ta15,5 solidificada direcionalmente. 84
5.12	Composição das ligas estudadas. 96
5.13	Composições das ligas e precipitados formados pela adição de elementos ao eutético NiAl-Mo, obtidas através de EDS-MEV. 102
5.14	Temperatura eutética obtida através de análise térmica diferencial. 105
5.15	Densidade superficial de fibras. 116

Nomenclatura

Letras Latinas

A	Constante da lei logarítmica de oxidação	
a	Comprimento das diagonais	μm
C	Constante da lei logarítmica de oxidação	
C	Composição do líquido	[% em átomos]
C	Constante da lei parabólica de oxidação	
C ₀	Composição inicial	[% em átomos]
D _L	Coefficiente de difusão do soluto no líquido	
G	Gradiente de temperatura no líquido à frente da interface	
K ₁	Constantes do sistema eutético	
K ₂	Constantes do sistema eutético	
K _L	Constante da lei linear de oxidação	
K _L	Constante da lei logarítmica de oxidação	
K _P	Constante da lei parabólica de oxidação	
k	Constante de Boltzmann	$[3,3 \times 10^{-24} \text{ cal/K}]$
k ₀	Coefficiente de distribuição de soluto	
m	Inclinação da linha liquidus	[K/%atômica]
N	Número total de posições atômicas no plano interfacial	
p	Fração de átomos ocupando o plano interfacial	
Q	Carga aplicada	
R	Constante universal dos gases	$[1,98 \text{ cal/mol/K}]$
T	Temperatura real no líquido	[K ou °C]
T _F	Temperatura de fusão	[K ou °C]
T _I	Temperatura liquidus na interface	[K ou °C]
T _L	Variação da temperatura liquidus de equilíbrio	

t	Tempo	[s]
V	Taxa de solidificação	[cm/h]
w	Velocidade de oxidação linear	[mg]
w ²	Velocidade de oxidação parabólica	[mg]
w ³	Velocidade de oxidação logarítmica	[mg]
x	Distância à frente da interface	

Letras Gregas

α	Parâmetro de crescimento	
λ	Espaçamento entre fases	
ΔF_i	Varição da energia livre na interface sólido/líquido	
ΔS_i	Varição da entropia na interface	[J/mol K]
ΔT	Resfriamento interfacial	[K ou °C]

Siglas

DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectrometria de Dispersão de Energia
EBF	Estado Bruto de Fusão
EBFf	Ensaio de compressão a frio da liga no estado bruto de fusão
EBFq	Ensaio de compressão a quente da liga no estado bruto de fusão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MR	Metal Refratário
SD	Solidificado Direcionalmente
SDf	Ensaio de compressão a frio da liga solidificada direcionalmente
SDq	Ensaio de compressão a quente da liga solidificada direcionalmente
X	Elemento de Liga
ZCC	Zona de Crescimento Cooperativo

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A necessidade de comportamentos mecânicos específicos pode ser considerada como a força motora no desenvolvimento dos materiais compósitos avançados. Tais materiais encontram aplicação em ramos bastante distintos, como na indústria aeronáutica, na indústria automobilística ou na geração de energia. A definição de material compósito é bastante ampla e a grande maioria desses materiais é constituída de uma fase envolvida por uma matriz, como forma de alcançar características e propriedades particulares. Em um material compósito, as fases constituintes não se dissolvem uma na outra e podem ser identificadas por uma interface bem definida entre as mesmas [Smith, 1990].

Os materiais compósitos são usualmente classificados de acordo com o tipo de matriz, portanto recebem as seguintes denominações: compósitos de matriz polimérica (CMP), compósitos de matriz metálica (CMM) e compósitos de matriz cerâmica (CMC). Um subgrupo dos CMM são os compósitos de matriz intermetálica (CMI). Os compósitos de matriz cerâmica e os de matriz intermetálica constituem-se, atualmente, em objeto de pesquisa, pois sua baixa tenacidade à fratura à temperatura ambiente limita a aplicação dos mesmos. Porém, aplicações potenciais desses materiais residem na confecção de componentes e dispositivos para temperaturas de trabalho elevadas.

Os materiais compósitos também podem ser classificados em função do modo de sintetização das suas fases constituintes. A primeira classe representa os sistemas polifásicos

onde o elemento de reforço é sintetizado dentro da matriz durante a fabricação e devido a sua forma de obtenção, são denominados materiais compósitos *in situ*. Nos materiais compósitos *ex situ*, a fase de reforço é sintetizada separadamente e posteriormente, inserida dentro da matriz durante um processo secundário [Aikin, 1997].

Uma das técnicas mais interessantes de preparação de materiais compósitos *in situ* consiste na aplicação da técnica de solidificação direcional de ligas de composição eutética. Através da transformação eutética é possível obter duas ou mais fases sólidas, crescendo simultaneamente e em alguns casos de forma cooperativa. Em diversos sistemas, o crescimento eutético resulta na mistura de duas fases com características próprias, o que pode resultar em propriedades interessantes, principalmente, as mecânicas [Galasso, 1967]. Como as fases formadas durante a reação eutética exibem equilíbrio próximo ao termodinâmico, a estrutura eutética, teoricamente, não apresenta reações interfaciais entre as fases. Tal situação mostra-se interessante na preparação de materiais compósitos para o uso em altas temperaturas, principalmente no caso dessa transformação produzir compostos intermetálicos de alto ponto de fusão.

Os compostos intermetálicos podem ser definidos como materiais com a rede cristalina distinta daquelas dos seus elementos constituintes. Eles constituem uma classe única de materiais que formam estruturas cristalinas de longo alcance. Suas estruturas cristalinas podem ser formadas por duas ou mais subredes, cada uma formada por átomos distintos [Fleischer, 1989]. A busca por materiais estruturais para aplicações em temperaturas elevadas levou ao estudo desses compostos, pois os mesmos apresentam um número elevado de propriedades atraentes, tais como: baixa densidade, alto módulo de elasticidade e alta resistência à oxidação e à fluência [Metham, 1991]. Entretanto, uma das características principais desse tipo de material é a baixa tenacidade à fratura em baixas temperaturas.

As ligas baseadas no composto intermetálico NiAl são consideradas como materiais possíveis de substituir as superligas à base de níquel em algumas aplicações estruturais em temperaturas elevadas [Johnson, 1995-A], [Johnson, 1995-B], [Yang, 1997-B]. O potencial do NiAl como material para aplicações estruturais em altas temperaturas fundamenta-se em diversas

vantagens que este intermetálico possui sobre as superligas à base de níquel: baixa densidade ($5,95\text{g/cm}^3$), alto ponto de fusão ($1.638\text{ }^\circ\text{C}$), alta condutividade térmica, alto módulo de Young e excelente resistência à oxidação até $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ [Johnson, 1995-A], [Liu, 1995], [Yang, 1997-B]. A temperatura de transição frágil-dúctil para o monocristal e policristal são, respectivamente, $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, que é mais baixa do que outros compostos [Yang, 1997-B].

O NiAl possui desvantagens como baixa ductilidade e baixa tenacidade à fratura na temperatura ambiente e pobre resistência à fluência e baixa resistência mecânica em temperaturas elevadas [Yang, 1997-B], [Liu, 1995], [Johnson, 1995-A]. Melhorias na tenacidade à fratura na temperatura ambiente e resistência mecânica em temperaturas elevadas são necessárias antes do NiAl ser usado em aplicações estruturais [Johnson, 1995-A], [Johnson, 1995-B].

As propriedades mecânicas do NiAl podem ser melhoradas com a adição do reforço de segunda fase. Entretanto, a compatibilidade química e mecânica entre tal reforço e a matriz é extremamente importante e difícil de ser obtida [Yang, 1997-B]. A adição de outras fases ao NiAl objetivando a formação de materiais compósitos in situ é outra forma de melhorar ambas as propriedades [Johnson, 1995-A].

A necessidade de compatibilidade química e mecânica entre a matriz NiAl e os reforços em temperaturas elevadas e na ambiente conduziu ao desenvolvimento de materiais compósitos envolvendo o composto NiAl combinado com metais refratários, obtidos através de uma transformação de fases de natureza eutética. O NiAl forma ligas eutéticas com vários metais refratários, incluindo vanádio, cromo, molibdênio, tungstênio, tântalo, nióbio e rênio. O molibdênio e o tungstênio são de particular interesse devido aos elevados pontos de fusão, alta resistência específica na temperatura ambiente e em temperaturas elevadas e altas temperaturas de transformação eutética com o NiAl [Takahashi, 1995-A].

Resultados da literatura indicam que a formação de uma segunda fase através do emprego de uma transformação eutética é uma forma efetiva de aprimorar as propriedades mecânica do composto intermetálico NiAl. De acordo com Johnson [Johnson, 1995-B], a combinação do NiAl com o elemento cromo resultou no aumento da tenacidade à fratura à temperatura ambiente desse composto.

Um dos maiores problemas na produção de materiais compósitos para o uso em temperaturas elevadas é a seleção de materiais termodinamicamente compatíveis e estáveis. A produção de materiais multifásicos a partir de ligas eutéticas possibilita a obtenção de fases termodinamicamente estáveis até o ponto de fusão. A solidificação direcional de ligas eutéticas permite produzir compósitos *in situ*, onde uma ou mais fases estão alinhadas com a direção de crescimento [Johnson, 1995-C]. As desvantagens em se trabalhar com ligas eutéticas são as limitadas faixas de composições onde o crescimento acoplado ocorre. Além disso, os diagramas de fases de muitos sistemas não são conhecidos [Johnson, 1995-C].

1.2. Objetivos do Presente Trabalho

Considerando que um caminho alternativo para modificar a natureza frágil dos aluminetos de níquel seria a combinação dos mesmos, através de transformações eutéticas, com fases dúcteis utilizando a técnica de solidificação direcional, o objetivo principal do presente trabalho é a possibilidade de utilizar os elementos Mo, Ta, W e Nb na preparação de materiais compósitos para uso em altas temperaturas. Esse objetivo foi alcançado pela execução das seguintes tarefas:

- a. Avaliação preliminar dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Ta, W e Nb), visando identificar, com precisão, possíveis pontos de transformação eutética entre aluminetos de níquel e os metais refratários citados;
- b. Escolha de um dos sistemas metálicos estudados no item *a*, adoção de composições identificadas nesse estudo e investigação dessas ligas no estado bruto de fusão, o que permite avaliar o modo de crescimento do eutético e a natureza de suas fases constituintes;
- c. Preparação de ligas eutéticas escolhidas no item *b*, com microestruturas arranjadas de forma controlada com a utilização da técnica de solidificação direcional;
- d. Avaliação da microestrutura de solidificação, do modo de crescimento eutético e da morfologia das fases sólidas de ligas processadas no item *c*;
- e. Avaliação do efeito de variáveis do processo de solidificação direcional na microestrutura eutética das ligas processadas no item *c*;
- f. Avaliação preliminar das ligas processadas no item *c* em relação a propriedades mecânicas básicas;

- g. Avaliação da estabilidade microestrutural em altas temperaturas das ligas eutéticas identificadas no item *b*;
- h. Avaliação da resistência à oxidação das ligas eutéticas identificadas no item *b*.

Capítulo 2

2. Revisão da Literatura: Introdução aos Compostos Intermetálicos

O estudo aqui proposto, sobre a obtenção e caracterização de materiais compósitos envolvendo o composto intermetálico NiAl e uma fase formada a partir de metais refratários indica a necessidade de se revisar os fundamentos sobre esse tema. Preliminarmente, este capítulo discute aspectos básicos sobre os compostos intermetálicos, em particular sobre o NiAl. Em seguida, são tratadas informações relativas à existência de transformações eutéticas envolvendo o NiAl e os elementos Mo, Nb, Ta e W.

2.1. Compostos Intermetálicos

Os compostos intermetálicos podem ser definidos como materiais monofásicos, com rede cristalina distinta daquelas dos seus elementos constituintes. Esses compostos formam uma classe única de materiais que possuem estruturas cristalinas ordenadas de longo alcance. Suas estruturas podem ser formadas por duas ou mais subredes, cada uma composta por átomos distintos [Fleisher, 1989].

Os compostos intermetálicos são potenciais candidatos para aplicações em altas temperaturas e estudos associados aos mesmos podem ser justificados a partir de dois aspectos: (a) apenas um pequeno número desses compostos já foi exaustivamente investigado e os resultados disponíveis indicam claramente que tais materiais apresentam propriedades interessantes, principalmente as mecânicas, em temperaturas intermediárias e elevadas; (b) existe um amplo conjunto de compostos intermetálicos com elevado ponto de fusão e ainda pouco estudados [Fleischer, 1989]. Atualmente, grande parte dos esforços direcionados ao

desenvolvimento de materiais intermetálicos está ligado aos aluminetos de níquel e titânio, particularmente aos compostos Ni_3Al e NiAl .

A partir do diagrama de fases Ni-Al visto na figura 2.1, é possível notar a formação de diversos compostos intermetálicos, resultantes da mistura em proporções bem definidas do alumínio e do níquel. A solubilidade máxima do alumínio no níquel é próxima a 20 % em átomos. Acima dessa concentração forma-se o composto Ni_3Al , de estrutura CFC, onde os átomos de níquel estão localizados nas faces da célula unitária e os átomos de alumínio nos vértices. Essa estrutura é designada por cP4 ou $L1_2$. Uma outra fase intermetálica surge quando a quantidade de alumínio aumenta e corresponde ao composto NiAl , com estrutura do tipo B2 ou cP2 e proporção atômica igual a 1:1. A estrutura do NiAl é equivalente à estrutura CCC, com um átomo de alumínio no centro e os átomos de níquel nos vértices da célula unitária cúbica. É interessante notar que apesar do NiAl ter estrutura CCC, ele é formado pela combinação do níquel e do alumínio, ambos de estrutura CFC. Para concentrações mais altas de alumínio, outros compostos intermetálicos surgem, como o Ni_2Al_3 de estrutura hexagonal e o Al_3Ni de estrutura ortorrômbica [Fleischer, 1989].

Entre as características do composto intermetálico NiAl pode-se listar sua baixa densidade ($5,95 \text{ g/cm}^3$), que é dois terços da densidade das superligas à base de níquel, alta condutividade térmica (40-80 Wm/K em uma ampla faixa de temperaturas), que é de quatro a oito vezes maior que a condutividade das mesmas superligas, excelente resistência à oxidação até $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$ e estrutura cristalina CCC, que possibilita deformação plástica relativamente mais fácil em relação a outros intermetálicos [Yang, 1997-B], [Darolia, 1991]. O composto intermetálico NiAl possui ainda alto módulo de elasticidade (189 GPa) e temperatura de transição frágil-dúctil entre 300 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [Yang, 1997-A]. A tenacidade à fratura do NiAl à temperatura ambiente e com microestrutura grosseira é inferior a $5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Quando o tamanho médio dos grãos é reduzido, sua tenacidade à fratura aumenta para valores entre 5 a $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. A forte ligação química entre átomos de alumínio e níquel é responsável pela alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, indicando que esse composto possui, em determinadas condições, comportamento mecânico superior às superligas à base de níquel ou mesmo a materiais cerâmicos [Darolia, 1991].

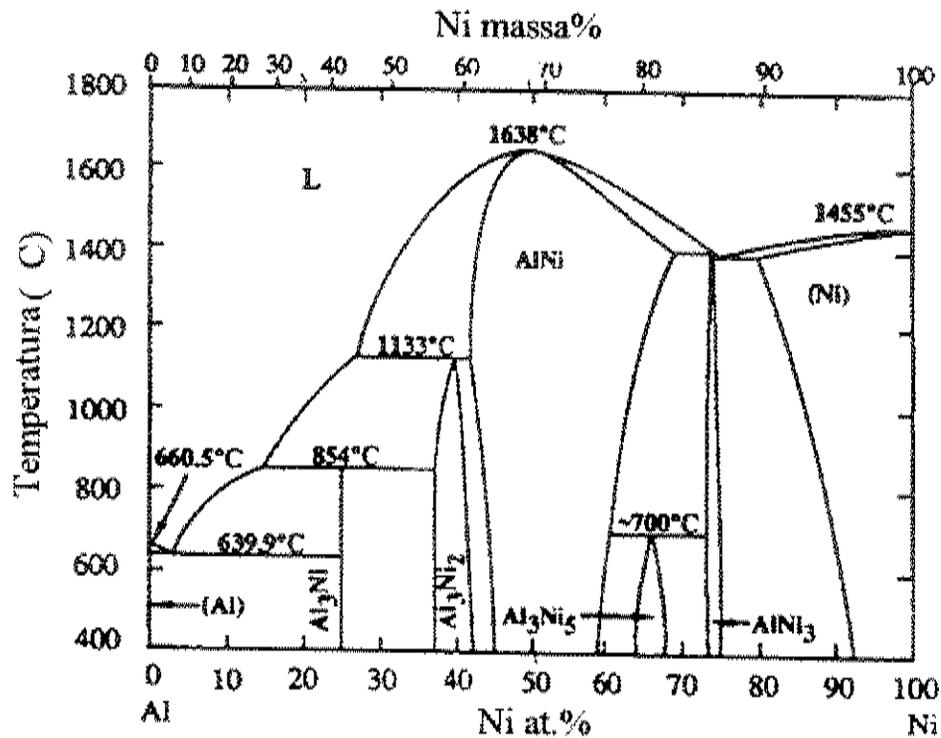


Figura 2.1. Diagrama de fases do NiAl, [Miracle, 1993].

Para que o NiAl seja utilizado como elemento estrutural é necessário solucionar problemas associados a sua insuficiente ductilidade e baixa tenacidade à fratura à temperatura ambiente e inadequada resistência à fluência [Johnson, 1995-A], [Johnson, 1995-C], [Yang, 1997-A]. Melhorar a tenacidade à fratura em temperaturas baixas é mais complexo do que melhorar a resistência em temperaturas altas [Johnson, 1995-B]. Um dos principais pontos de abordagem no aprimoramento do comportamento mecânico do composto intermetálico NiAl refere-se à necessidade de se alcançar um balanço entre ductilidade, tenacidade, resistência mecânica e fadiga.

As propriedades mecânicas do composto NiAl estão diretamente ligadas às características de sua estrutura cristalina. Por exemplo, no caso de monocristais de NiAl, o comportamento mecânico depende diretamente da direção do esforço mecânico. Monocristais desse composto quando ensaiados junto à direção $\langle 100 \rangle$, que é chamada de direção dura, resultam em resistência mecânica superior a outras direções, definidas como direções moles [Noebe, 1993], [Miracle, 1993]. Em relação ao NiAl policristalino, sabe-se que sua deformação plástica em baixas

temperaturas está diretamente ligada aos conjuntos de deslizamento $\{110\}/\langle 100 \rangle$ [Noebe, 1993], [Miracle, 1993]. Considerando que a estrutura CCC exibe apenas três sistemas de deslizamento independentes, observa-se baixa ductilidade. De um modo geral, observa-se que limite de escoamento de NiAl à temperatura ambiente é altamente dependente da proporção de alumínio e níquel, da presença de impurezas e das dimensões da microestrutura [Darolia, 1991]. Além disso, esse limite depende intensamente da temperatura, como é visto na figura 2.2, onde se observa que o aumento da temperatura, como ocorre em alguns metais CCC, provoca a queda da resistência. Vale salientar a mudança brusca de comportamento em temperaturas próximas a 400 °C. Finalmente, é interessante notar que o limite de escoamento de monocristais de NiAl junto à direção $\langle 110 \rangle$ e composição estequiométrica está na faixa entre 165-190 MPa [George, 1990], [Darolia, 1991]. No caso de monocristais com orientação $\langle 100 \rangle$ esse limite é de 980 a 1.400 MPa [Pascoe, 1968].

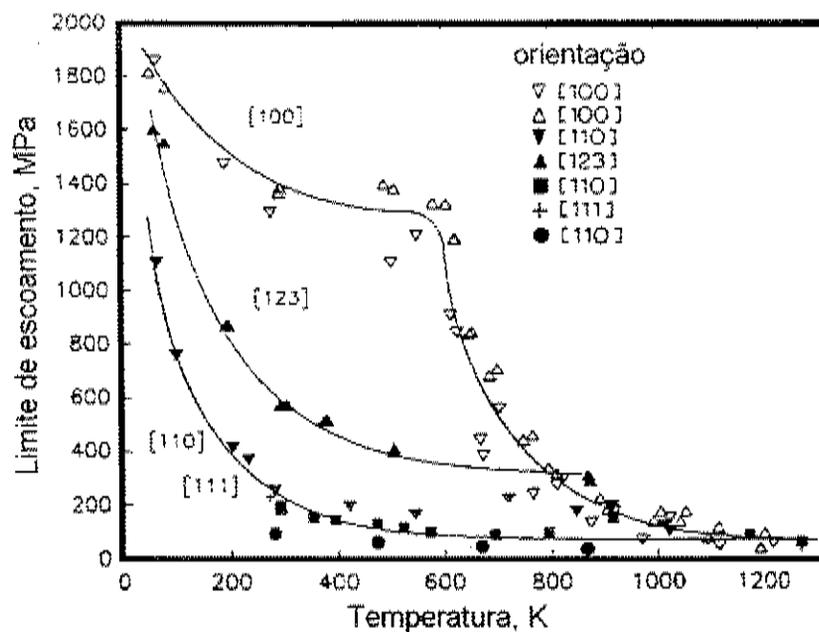


Figura 2.2. Comportamento mecânico do NiAl monocristalino em função da orientação cristalina [Noebe, 1993].

Existem diversas maneiras de se modificar a natureza mecânica do NiAl, quais sejam: eliminação dos contornos de grão, formação de soluções sólidas, formação precipitados metálicos, formação de precipitados intermetálicos e através da geração de materiais compósitos entre o NiAl e outros materiais [Darolia, 1991]. Considerando todas essas alternativas, um compósito gerado a partir da combinação entre o NiAl e uma fase de natureza dúctil, porém com

alta resistência mecânica, aparenta ser um caminho muito profícuo a ser seguido na tentativa de aprimorar as propriedades mecânicas desse composto intermetálico.

2.2. Materiais Compósitos In Situ a partir de Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta e W)

As informações obtidas da literatura mostram que uma forma de modificar o comportamento mecânico do composto intermetálico NiAl é a partir de sua combinação com outra fase, formando um material compósito. Isso pode ser elaborado convenientemente a partir de uma transformação eutética que envolva o NiAl e um metal refratário. Os metais refratários envolvem mais de uma dezena de elementos metálicos com temperaturas de fusão acima de 1.800 °C. Entre tais elementos, o molibdênio, o nióbio, o tântalo e o tungstênio, todos com estrutura CCC, formam reações eutéticas com o composto intermetálico NiAl.

2.2.1. Sistema NiAl-Mo

O diagrama de fases do sistema NiAl-Mo foi recentemente avaliado por Kubaschewski [Kubaschewski, 1.993]. Nesse sistema, junto à região rica em NiAl, existe uma transformação eutética à temperatura de 1.600 °C e composição de 10 % em átomos de Mo [Kubaschewski, 1.993]. Essa transformação leva à formação das fases β (NiAl) e α (Mo). A figura 2.3 mostra o diagrama pseudobinário parcial NiAl-Mo na faixa de composições entre 0 e 20 % em átomos de Mo.

Os resultados de Kubaschewski [Kubaschewski, 1993] confirmam a transformação eutética previamente relatada por Cline [Cline, 1970] e por Pryakhina [Pryakhina, 1971]. De acordo com essas investigações, tal transformação ocorreria junto a composições na faixa entre 9 a 10 % átomos de Mo. Entretanto, no tocante à temperatura dessa transformação, os resultados de Kubaschewski [Kubaschewski, 1993] estão em desacordo com os de Cline [Cline, 1970] e de Pryakhina [Pryakhina, 1971], que obtiveram temperaturas eutéticas de 1.427 e 1.290 °C, respectivamente.

Walter e Cline [Cline, 1970] pesquisando o sistema eutético NiAl-Cr, estudaram o efeito da adição dos elementos Mo, V, W e Fe. Tal estudo também avalia o sistema NiAl-Mo, onde se

constata a existência da citada reação eutética junto à composição NiAl-9Mo (% em átomos). Em investigação posterior, Walter e Cline [Cline, 1971] solidificaram direcionalmente as ligas eutéticas NiAl-34Cr e NiAl-9Mo (composição em porcentagem atômica), obtendo respectivamente microestruturas constituídas por fibras de cromo e molibdênio, respectivamente, alinhadas com a direção de crescimento. Tal estudo envolveu a análise da influência do molibdênio na microestrutura de ligas NiAl-Cr.

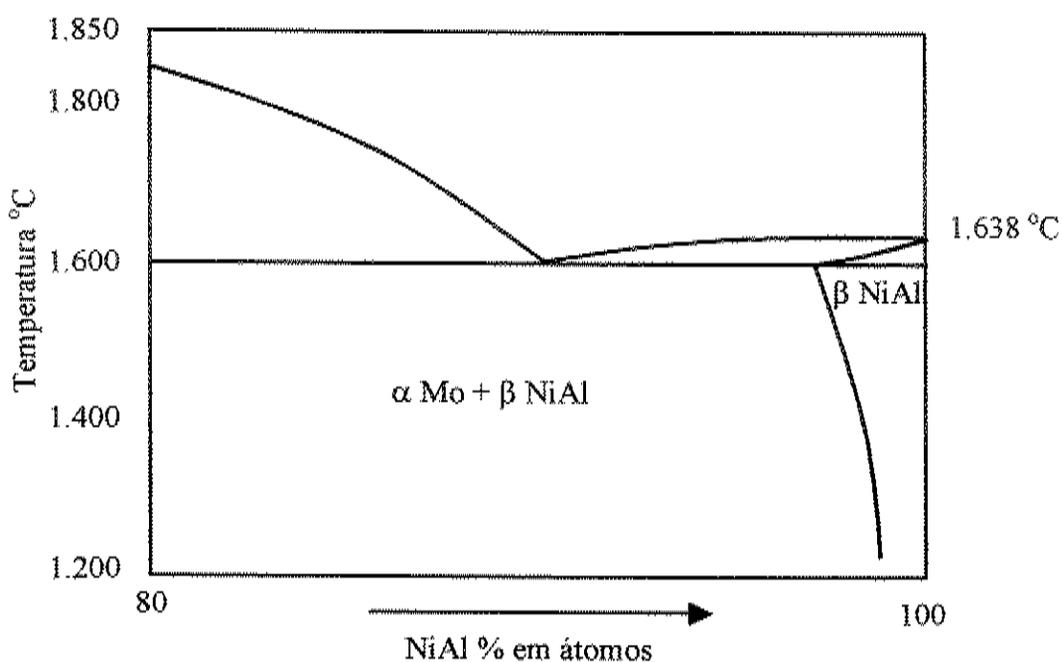


Figura 2.3. Diagrama pseudobinário parcial NiAl-Mo, [Kubaschewski, 1993].

Heredia [Heredia, 1993] estudou a liga eutética NiAl reforçada com metais refratários e solidificadas direcionalmente, com taxa de crescimento de 10 cm/h, obtendo os materiais compósitos in situ NiAl-Mo e NiAl-Cr(Mo). O processamento da liga eutética NiAl-Mo resultou em microestrutura fibrosa, constituída da matriz NiAl com fibras de molibdênio alinhadas com o fluxo de calor. Por outro lado, a liga NiAl-Cr(Mo) resultou em microestrutura lamelar, com camadas alternadas de NiAl e Cr(Mo). Na liga NiAl-Mo, as fibras de Mo apresentaram raio médio de 0,60 μm e fração volumétrica de 0,12. Com relação à liga NiAl-Cr(Mo), as medidas indicaram espaçamento lamelar próximo a 1,10 μm e fração volumétrica de 0,30.

Subramanian [Subramanian, 1994] investigou a microestrutura da liga eutética NiAl-9Mo (% em átomos) e também de ligas hipereutéticas. No caso da liga eutética, obteve-se microestrutura formada por colônias eutéticas, onde as fibras de Mo estavam dispersas na matriz NiAl juntamente com dendritas do Mo nos contornos das colônias. Nas ligas hipereutéticas com composição iguais a 12 e 23 % em átomos de Mo, respectivamente, as microestruturas obtidas após recozimento exibiram dendritas da fase primária Mo e regiões eutéticas, enquanto a liga com 38 % em átomos de Mo apresentou apenas duas fases: a matriz NiAl e dendritas de Mo.

O processamento, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos eutéticos NiAl-Cr e NiAl-(Cr, Mo) foram analisados por Johnson [Johnson, 1995-A]. Nesse estudo também se constatou que a liga eutética NiAl-Cr apresenta estrutura fibrosa, enquanto o NiAl-(Cr, Mo) exibe estrutura lamelar. A transição da estrutura fibrosa para a lamelar iniciou-se com teores de Mo superiores a 0,6 % em átomos. Além da adição de Mo, adicionou-se também o Zr ao eutético NiAl-Cr, o que também resultou em microestrutura lamelar. Yang [Yang, 1997-A] analisou as propriedades mecânicas e a microestrutura do compósito eutético NiAl-Cr(Mo), investigando também a possibilidade de alteração da morfologia fibrosa da liga eutética NiAl-Cr para a morfologia lamelar em razão da adição de Mo. A microestrutura final do compósito NiAl-Cr(Mo) solidificado direcionalmente consistiu de múltiplos grãos eutéticos orientados com a mesma direção cristalográfica, mas mostrando diferentes rotações em torno do eixo de crescimento. Dentro de cada grão, observou-se a estrutura lamelar igualmente espaçada e bem alinhada, paralela à direção de crescimento. Tal compósito in situ foi solidificado sob duas taxas de crescimento. Para a taxa de crescimento de 5,0 cm/h, o espaçamento lamelar médio foi igual a 1,40 μm . Para a taxa de crescimento de 10,0 cm/h, os espaçamentos apresentaram valores próximos a 0,81 μm . Os trabalhos apresentados mostram que o molibdênio quando adicionado ao NiAl produz estrutura fibrosa. Entretanto, ao ser utilizado juntamente com o cromo, é possível obter estrutura lamelar.

O efeito da adição de Re à microestrutura e propriedades mecânicas das ligas eutéticas NiAl-Mo foi analisado por Misra [Misra, 1997], [Misra, 1998]. No estado bruto de fusão, a adição do Re produziu o surgimento de dendritas de Mo nos contornos das colônias eutéticas e o aparecimento de regiões irregulares em amostras solidificadas direcionalmente. Além disso, a morfologia das fibras de Mo transformou-se de facetada para não facetada com o emprego do Re.

O resultado do trabalho desenvolvido por Chen [Chen, 2000], que adicionou Hf à liga eutética NiAl-Mo apresentou resultados semelhantes aos de Misra. As ligas no estado bruto de fusão apresentaram dendritas de Mo nos contornos das colônias eutéticas, enquanto que amostras solidificadas direcionalmente apresentaram microestrutura com regiões eutéticas orientadas com a direção de crescimento, além de regiões sem orientação.

2.2.2. Sistema NiAl-Nb

O diagrama pseudobinário de Kornilov do sistema NiAl-Nb, relatado por Sherman [Sherman, 1986], indica que existe uma reação eutética junto à composição NiAl-16Nb (% em átomos) e temperatura de 1.440 °C. Tal transformação permite produzir as fases sólidas β (NiAl) e a fase de Laves NiAlNb. À temperatura ambiente, a solubilidade máxima do nióbio no NiAl é igual a 1,0 % em átomos. Ainda na temperatura ambiente, entre 1,0 e 32 % em átomos de Nb observa-se o campo bifásico formado pela fase β (NiAl) e pela fase de Laves NiAlNb. A fase NiAlNb existe para composições entre 32 e 38 % em átomos de Nb. Acima de 38 % surge a fase NiAlNb₂. À temperatura da transformação eutética, a solubilidade do nióbio é próxima a 5 % em átomos, o que permite precipitar a fase NiAlNb na matriz NiAl. O diagrama pseudobinário do sistema NiAl-Nb é visto na figura 2.4.

Whittenberger [Whittenberger, 1992] estudou a liga eutética Ni-41,7Al-16,5Nb (% em átomos) e outra liga rica em alumínio e dopada com carbono, com composição Ni-47,5Al-8,9Nb-1,3C (% em átomos). Ambas as ligas foram solidificadas direcionalmente respectivamente sob as velocidades de 0,64 cm/h e 1,9 cm/h. O carbono foi usado na tentativa de elevar a resistência à fluência desse compósito in situ. As ligas foram fundidas por indução, vazadas em molde e solidificadas usando a técnica de processamento por fusão flutuante. A liga eutética apresentou microestrutura alinhada com a direção de crescimento, composta pelas fases NiAl e NiAlNb, contendo 53 % em volume de NiAlNb, com espaçamento lamelar próximo a 3,7 μ m. A liga rica em alumínio apresentou partículas de NiAl, glóbulos de NiAlNb e algumas regiões com microestrutura do eutético NiAl-NiAlNb alinhadas com o fluxo de calor, além de partículas de carboneto de nióbio.

Baseado no trabalho de Whittenberger [Whittenberger, 1989], Reviere [Reviere, 1992] também avaliou as ligas com as composições Ni-41,75Al-16,5Nb (% em átomos) e Ni-47,5Al-8,9Nb-1C (% em átomos). Tal estudo consistiu em estudar as microestruturas e o comportamento mecânico das amostras. A liga rica em alumínio apresentou microestrutura composta por dendritas primárias de NiAl e regiões interdendríticas do eutético NiAl-NiAlNb. A liga quase-eutética resultou em microestrutura constituída por regiões eutéticas de NiAl-NiAlNb, com a presença de dendritas de NiAl. A liga quase eutética, após a solidificação direcional, apresentou microestrutura eutética totalmente alinhada com o fluxo de calor e constituída pelas fases NiAl e NiAlNb, enquanto a liga rica em alumínio resultou em microestrutura constituída de regiões eutéticas orientadas com a direção de crescimento e dendritas primárias de NiAl, com partículas de NiAlNb₂ precipitadas nos contornos da fase NiAl.

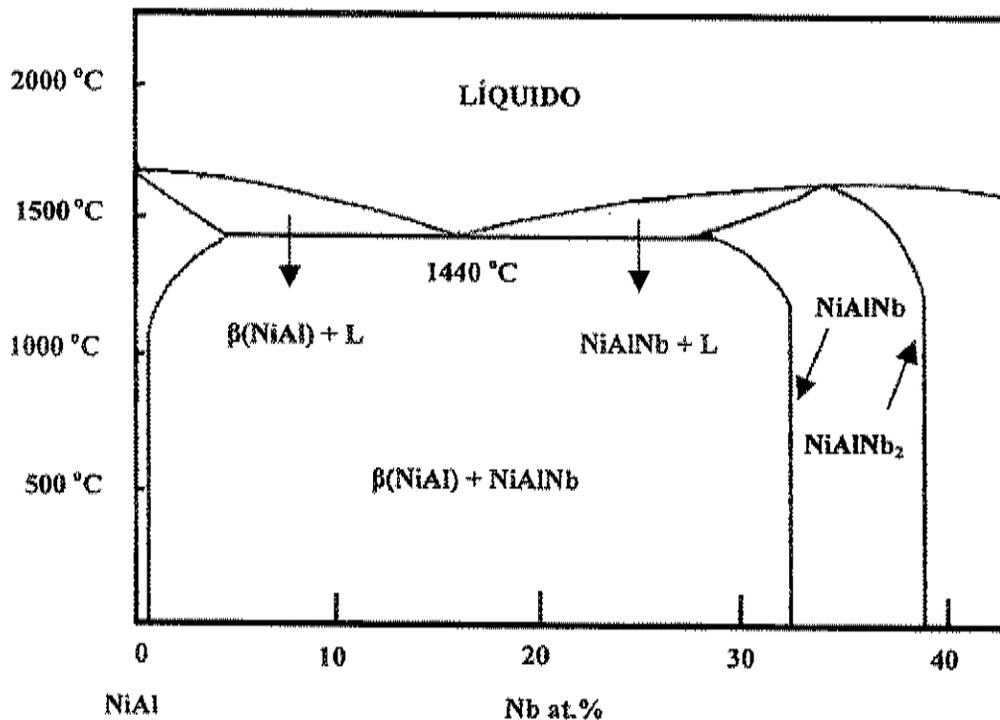


Figura 2.4. Diagrama de fase pseudobinário NiAl-Nb, [Sherman, 1986].

2.2.3. Sistema NiAl-Ta

Diferente dos outros sistemas analisados anteriormente, o diagrama de fases pseudobinário do sistema NiAl-Ta ainda não foi obtido em sua forma definitiva. Zakharov [Zakharov, 1993] realizou um estudo detalhado sobre as informações existentes sobre o sistema Ni-Al-Ta. As informações obtidas referem-se a investigações envolvendo regiões ricas em Ni (acima de 50 % em átomos de Ni), bem como relações entre as fases desse sistema obtidas a partir da análise das isotermas em 1.000 e 1.250 °C, como também da projeção liquidus.

De acordo com Zakharov [Zakharov, 1993], as fases sólidas presentes junto à região avaliada são: fase γ' Ni₃Al, fase γ Ni, fase β NiAl e fase μ TaNi. Em 1.000 °C, a solubilidade máxima do alumínio na fase μ TaNi é próxima a 25 % em átomos. Nessa fase, os átomos de alumínio substituem os átomos de níquel. A solubilidade do tântalo na fase γ' (Ni₃Al) à 1.000 °C é igual a 8 % em átomos.

Nash [Nash, 1979] estudou o equilíbrio de fases do sistema Ni-Al-Ta na região rica em níquel. Em tal estudo foram produzidas 18 ligas, que foram recozidas às temperaturas de 1.000 e 1.250 °C. As ligas foram analisadas em três fases: no estado bruto de fusão, recozidas por 7 dias à temperatura de 1.250 °C e resfriada em água, recozidas por mais 7 dias à temperatura de 1.000 °C e novamente resfriada em água. Nesse trabalho, Nash [Nash, 1979] observou as seguintes fases: γ Ni, γ' Ni₃Al, β NiAl, Ni₈Ta, δ Ni₃Ta, Ni₂Ta, μ NiTa, η Ni₅AlTa, fase de Heusler Ni₂AlTa e fase de Laves NiAlTa. Os dados obtidos dessa investigação mostram a existência de várias fases binárias e de três fases ternárias. Ao se estudar ligas com quantidades equivalente de Ni e Al, foram observadas apenas as fases NiAl, NiAlTa e Ni₂AlTa.

Através da interrupção da solidificação direcional através do resfriamento brusco do líquido remanescente, Peterson [Peterson, 1980] e Kadalbal [Kadalbal, 1980] elaboraram trabalhos complementares sobre a microestrutura de ligas do sistema Ni-Al-Ta. Peterson [Peterson, 1980] solidificou direcionalmente as ligas Ni-18,7Al-1,8Ta, Ni-13,4Al-1,8Ta e Ni-13,4Al-5,1Ta (% em átomos) à velocidade de 25 cm/h. O objetivo principal desse estudo foi a análise da cinética de crescimento dos grãos durante a solidificação direcional. Por outro lado, Kadalbal [Kadalbal, 1980] avaliou a liga Ni-13,1Al-5,1 Ta (% em átomos), que foi solidificada

direcionalmente sob as velocidades 5, 25 e 200 cm/h. Tal investigação permitiu estabelecer a distribuição de elementos de liga durante e após a solidificação direcional, sua dependência com as condições de processamento e aspectos do crescimento dendrítico.

Baldan [Baldan, 1985] estudou o sistema NiAl na região rica em níquel, analisando o efeito da adição de tântalo e háfnio. Foram preparadas ligas com cinco composições diferentes: Ni-28,75Al-2,5Ta, Ni-26,75Al-2,5Ta, Ni-20Al-7,5Ta, Ni-20Al-7,5Hf e Ni-22,5Al-5Hf (% em átomos). Tal análise permitiu observar que o parâmetro de rede da fase Ni₃Al aumentou, pois o alumínio foi substituído pelo Ta e Hf, que possuem tamanhos atômicos maiores. As ligas contendo tântalo apresentaram microestruturas compostas de precipitados da fase Ni₃Al no NiAl. Observou-se ainda que o tântalo e o háfnio podem atuar como obstáculos ao movimento das discordâncias.

Pak [Pak, 1988] estudou as ligas Ni-23,4Al-23,4Ta e Ni-31,7Al-15,1Ta (% em átomos), produzidas por fusão à arco e submetidas ao recozimento por 10 dias à temperatura de 1.250 °C. A liga Ni-23,4Al-23,4Ta (% em átomos) apresentou estrutura monofásica constituída pela fase de Heusler Ni₂AlTa, com precipitados da fase NiAlTa. Por outro lado, a liga Ni-31,7Al-15,1Ta (% em átomos) resultou em estrutura bifásica constituída pela fase NiAl envolvida pela fase Ni₂AlTa.

Johnson [Johnson, 1.994] considerou que a transformação eutética no sistema NiAl-Ta ocorre com a composição 15,5% em átomos de Ta. Para avaliar se essa hipótese estava correta, foram analisadas amostras com as composições NiAl-15,5Ta e NiAl-15Ta (% em átomos). Após serem preparadas através de fusão a arco, essas amostras foram solidificadas direcionalmente. A liga NiAl-15Ta (% em átomos) apresentou estrutura eutética lamelar, constituída pela fase de Laves NiAlTa e pela matriz NiAl. Nos contornos dos grãos lamelares foi encontrada a fase de Heusler Ni₂AlTa. Tais resultados indicam a existência das seguintes transformações:

Reação peritética: NiAl + NiAlTa \rightleftharpoons Ni₂AlTa

Reação eutética: Líquido \rightleftharpoons NiAl + NiAlTa

Reação peritética: NiAl + Líquido \rightleftharpoons Ni₂AlTa

Reação peritética: NiAlTa + Líquido \rightleftharpoons Ni₂AlTa

Em estudo posterior, onde o objetivo foi a análise de propriedades mecânicas, Johnson [Johnson, 1995-B] preparou diversas ligas no sistema NiAl-Ta, dentro da faixa de composições entre 14 e 16 % em átomos de Ta. Os resultados obtidos indicaram que a formação do eutético lamelar constituído pelas fases NiAl e NiAlTa. A partir desses resultados assumiu-se que a transformação eutética ocorre junto à composição NiAl-15,5Ta (% em átomos) e temperatura de 1.550 °C. Amostras com essa composição foram solidificadas direcionalmente sob a taxa de 1,5 cm/h. Tal experimento resultou em microestrutura eutética constituída por lamelas da matriz NiAl e da fase de Laves NiAlTa. Amostras da liga quase-eutética com composição NiAl-14,5Ta (% em átomos) foram solidificada direcionalmente sob a taxa de 1,9 cm/h. A microestrutura resultante foi constituída por dendritas de NiAl envolvidas pelo eutético lamelar NiAl-NiAlTa.

Em outro estudo, Johnson [Johnson, 1995-C] estudou compósitos in situ obtidos a partir da solidificação direcional de ligas eutéticas baseadas no sistema NiAl-Ta-X (X = Cr, Mo, V). A estratégia empregada no desenvolvimento dessas ligas foi baseada na tentativa de combinar as propriedades interessantes do eutético NiAl-metal refratário à temperatura ambiente, com as propriedades interessantes em temperaturas elevadas do eutético NiAl-fase de Laves, ou seja, as ligas foram constituídas pelo NiAl, uma fase de Laves e um metal refratário. As ligas eutéticas ternárias examinadas foram: NiAl-NiAlTa-(Mo,Ta), NiAl-(Cr,Al)NiTa-Cr e NiAl-NiAlTa-V. Foram utilizadas as técnicas de fusão a arco, fusão por indução e solidificação direcional. As microestruturas das ligas obtidas via fusão arco eram muito refinadas, tornando a caracterização microestrutural muito difícil. Por outro lado, a fusão por indução permitiu uma caracterização mais fácil. Para a liga NiAl-NiAlTa-(Mo,Ta), a microestrutura foi constituída pelas fases NiAlTa e NiAl com fibras de Mo. A liga NiAl-(Cr,Al)NiTa-Cr apresentou a microestrutura constituída pelas fases (Cr,Al)NiTa e NiAl com fibras de Cr. A liga NiAl-NiAlTa-V apresentou as fases NiAl, NiAlTa e V. A solidificação direcional da liga NiAl-NiAlTa-(Mo,Ta) resultou em microestrutura eutética com lamelas de NiAl e NiAlTa e fibras de Mo no NiAl. A microestrutura da liga NiAl-(Cr,Al)NiTa-Cr consistiu na fase NiAl contendo fibras de Cr e fibras da fase de Laves (Cr,Al)NiTa.

2.2.4. Sistema NiAl-W

O primeiro estudo realizado com diagramas ternários do sistema NiAl-W foi conduzido por Budberg [Budberg, 1958]. Foram estudadas 60 ligas com os seguintes teores de tungstênio: 0,67; 1,35; 2,7; 5,4; 6,75; 8,1; 9,45; 10,8 (% em átomos). Após a fusão, as ligas foram submetidas a tratamentos térmicos, sob as seguintes condições: quatro lotes foram recozidos por 24 horas em 1.200 °C e um dos lotes foi submetido à têmpera. Os outros três lotes foram mantidos em 1.000 °C por 100 horas e um dos lotes submetido à têmpera. Os dois lotes restantes foram mantidos em 800 °C por 100 horas, um deles submetido à têmpera e o outro resfriado de 800 °C até a temperatura ambiente ao longo de 24 horas.

A partir do diagrama pseudobinário do sistema NiAl-W proposto por Budberg [Budberg, 1958], observou-se a existência de um ponto eutético junto à composição NiAl-10,8 (% em átomos) e temperatura de 1.600 °C. A solubilidade do W no NiAl à temperatura eutética, de acordo com essa investigação, é de 9,8 % e de 6 % em átomos à temperatura de 1.500 °C. O trabalho pioneiro de Budberg [Budberg, 1958] foi corrigido por diversos pesquisadores incluindo Kaufman [Kaufman, 1975], Nash [Nash, 1983] e Alekseeva [Alekseeva, 1993].

Alekseeva [Alekseeva, 1993], com o objetivo de explicar os resultados de solubilidade obtidos por Nash [Nash, 1983], modificou a seção pseudobinária parcial do diagrama NiAl-W sugerida por Budberg [Budberg, 1958]. Enquanto Budberg [Budberg, 1958] observou que solubilidade de W no NiAl era de 10 % em 1.600 °C e 6 % (% em átomos) em 1.500 °C, Nash [Nash, 1983] encontrou valores próximos a 0,2 % em átomos à temperatura de 1.250 °C. A extrapolação dos valores de Budberg para 1.250 °C, forneceu solubilidade de 2 % em átomos, ou seja, dez vezes maior que o resultado de Nash [Nash, 1983]. Dessa maneira, Alekseeva [Alekseeva, 1993] sugeriu que a reação eutética pseudobinária ocorre junto ao teor de 1,4 % em átomos de W, como mostra a figura 2.5.

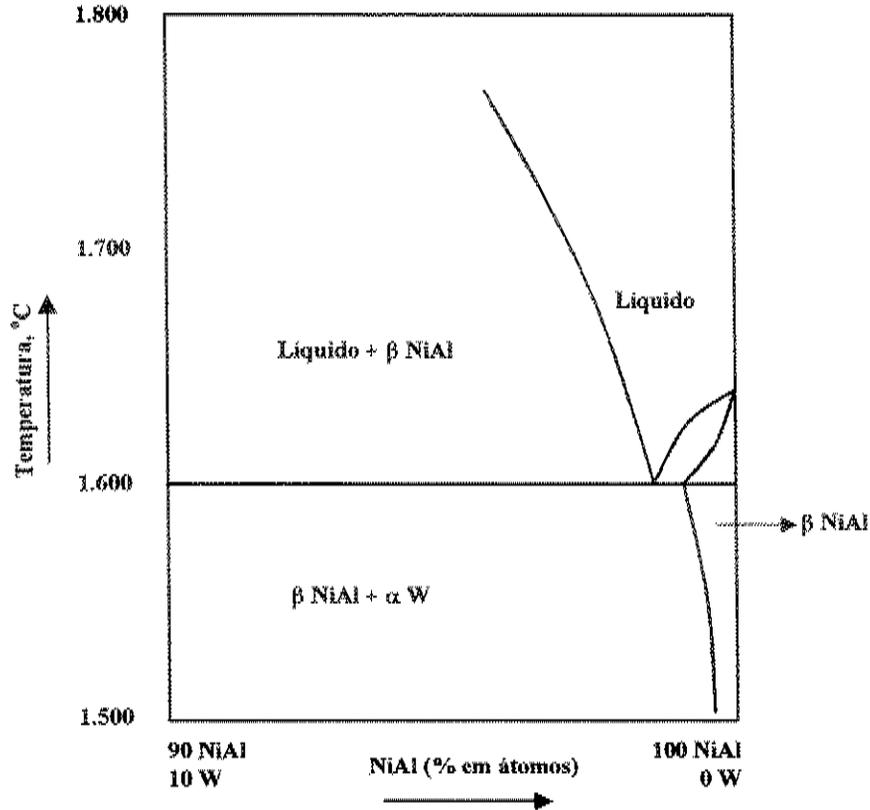


Figura 2.5. Diagrama pseudobinário parcial NiAl-W [Alekseeva, 1993].

2.3. Mecanismos de Tenacificação em Compósitos In Situ

A fratura de um material que possui baixa resistência mecânica e alta ductilidade pode ser evitada se as tensões mecânicas solicitadas são mantidas abaixo do limite de escoamento do material. Nos materiais com elevada resistência mecânica e baixa ductilidade, o emprego do limite de escoamento não é suficiente para garantir a integridade do material, podendo ocorrer falhas catastróficas. O emprego de materiais de alta resistência mecânica é melhor dimensionado quando são utilizados conceitos de tenacidade à fratura, que é definida como a resistência à propagação de uma trinca.

Segundo Heredia [Heredia, 1993] e Joslin [Joslin, 1995], em relação à propagação de trincas, existem duas classes de compósitos binários: fibroso e lamelar. Na estrutura fibrosa, a trinca tem acesso contínuo à matriz, enquanto na estrutura lamelar tal acesso é restrito. A tenacidade à fratura está relacionada com micro-mecanismos extrínsecos e intrínsecos. Os micro-

mecanismos extrínsecos referem-se ao aprisionamento de trinca, à conexão de trinca, ao desvio de trinca, à renucleação de trinca e ao cegamento da ponta da trinca, provocados pela fase de reforço [Heredia, 1993], [Misra, 1997], [Joslin, 1995], [Ramasundaram, 1998]. A função dos mecanismos intrínsecos envolvendo a geração de discordâncias na interface matriz-reforço permanece pouco clara [Misra, 1997]. Os principais mecanismos de tenacificação dos compósitos NiAl-metal refratário envolvem a conexão de trinca, o aprisionamento de trinca e a nucleação de trinca [Heredia, 1993], Yang [Yang, 1997-B], Johnson [Johnson, 1995-A]. Tais mecanismos dependem da geometria e teor do reforço. Nos compósitos fibrosos, os mecanismos de tenacificação são por conexão e aprisionamento de trinca, enquanto nos compósitos lamelares são por nucleação e conexão de trinca.

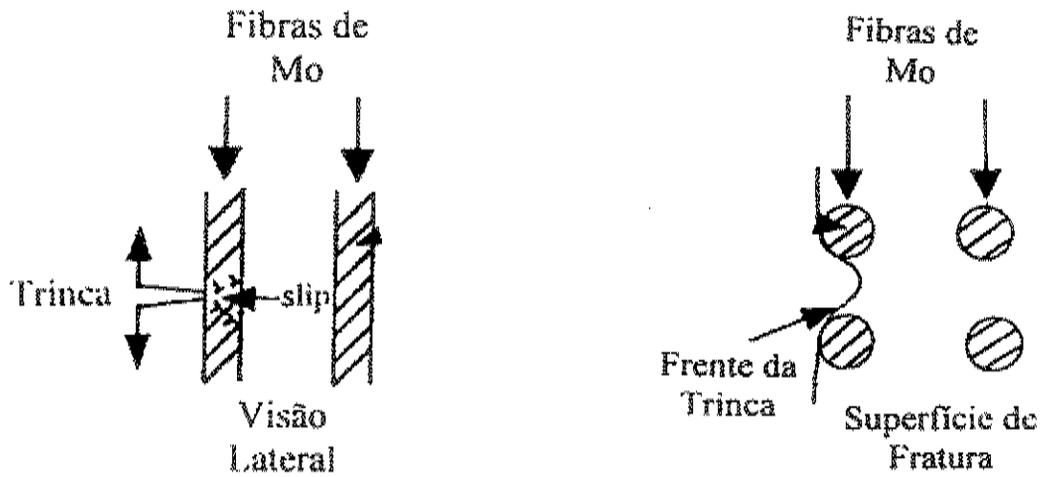
O aprisionamento de trinca ocorre em materiais com estrutura fibrosa. Esse processo ocorre quando a frente da trinca interage com um reforço muito tenaz, requerendo que a trinca penetre entre os reforços. A ponta da trinca é aprisionada ou impedida de prosseguir pelo reforço, cuja tenacidade à fratura excede o fator de intensidade de tensão local [Yang, 1997-B]. A renucleação de trincas ocorre em materiais com estrutura lamelar. A extensão da trinca é limitada na interface entre as camadas alternadas dos materiais frágil e dúctil. A ponta da trinca não pode envolver o reforço da segunda fase, cuja tenacidade é maior e necessita renuclear-se junto à camada frágil adjacente de NiAl [Yang, 1997-B], [Johnson, 1995-A]. O impedimento ocorre por cegamento plástico, quando a interface tem boa integridade ou por separação, quando a interface apresenta fácil separação de fases [Heredia, 1993]. A conexão de trincas ocorre nas estruturas lamelares e fibrosas, no qual o avanço da trinca pode ser eliminado ou desviado pelas fibras ou lamelas dúcteis. Após a renucleação da trinca na estrutura lamelar ou o aprisionamento da trinca na estrutura fibrosa, as fibras ou lamelas não rompidas e ficam atrás da ponta da trinca, formando pontes de ligação ou conexão entre as duas superfícies geradas. O trabalho plástico empregado para deformar essas fases dúcteis durante a propagação da trinca promove a resistência ao crescimento da mesma [Yang, 1997-B], [Johnson, 1995-A]. As principais características de tenacificação são governadas pela fração volumétrica e propriedades de escoamento do elemento de reforço. A tenacidade máxima surge quando a interface é susceptível à ruptura [Johnson, 1995-A], [Heredia, 1993].

Em microestruturas fibrosas, uma trinca tem acesso direto ao material frágil, enquanto nas microestruturas lamelares, a trinca atinge uma camada frágil e renucleia na camada frágil seguinte [Heredia, 1993], [Joslin, 1995]. Como visto anteriormente, a liga eutética NiAl-9Mo (% em átomos) solidificada direcionalmente apresenta microestrutura constituída por fibras de Mo orientadas na matriz NiAl, enquanto a liga eutética NiAl-33Cr-1Mo (% em átomos) possui microestrutura constituída por lamelas de NiAl e Cr(Mo) orientadas na direção de crescimento [Heredia, 1993], [Yang, 1997-a].

A tenacidade à fratura da liga NiAl-9 % em átomos de Mo é de $15,7 \pm 0,8$ MPa \sqrt{m} , enquanto que para a liga NiAl-40 % em átomos de V, que exhibe morfologia lamelar, é de $32,9 \pm 3,6$ MPa \sqrt{m} . A tenacidade à fratura da liga com vanádio é cerca de 3 vezes superior a do NiAl monocristalino e 2 vezes superior à liga com Mo. Entretanto, a fração volumétrica do elemento de reforço da liga NiAl-V é 5 vezes superior a da liga NiAl-Mo, que exhibe fração volumétrica igual a 0,11. Quando os valores da tenacidade à fratura são tomados em relação à fração volumétrica da fase de reforço, o molibdênio revela ser 2,5 vezes mais efetivo que o V [Joslin, 1995]. Em relação às ligas NiAl-9 % em átomos de Mo e NiAl-Cr(Mo), na primeira observa-se que as fibras de Mo alinhadas na direção de crescimento apresentam diâmetro de 1,2 μm e fração volumétrica igual a 0,12, enquanto na segunda, as lamelas de NiAl e Cr(Mo), contínuas na direção de crescimento têm fração volumétrica das lamelas de Cr(Mo) igual a 0,30. Os resultados obtidos indicam valores de tenacidade à fratura das ligas NiAl, NiAl-Mo e NiAl-Cr(Mo) iguais a 6 MPa \sqrt{m} , 15 MPa \sqrt{m} e 22 MPa \sqrt{m} , respectivamente [Heredia, 1993].

Na liga eutética fibrosa, o aprisionamento de trinca aumenta a resistência à iniciação da mesma através da interação das fibras de reforço com a matriz. O aprisionamento de trinca, observado através da análise da superfície de fratura da liga NiAl-Mo, é evidente pela curvatura em forma de arco produzida à frente da trinca, como mostra a figura 2.6. O aprisionamento da trinca também pode ser identificado por sulcos na matriz. A perturbação da ponta da trinca requer um aumento no fator de intensidade de tensão imposto, correspondente ao aumento na resistência de crescimento da trinca. As variáveis importantes nesse mecanismo são a fração volumétrica do reforço e um parâmetro que proporciona a medida combinada da tenacidade do reforço e a integridade da interface [Heredia, 1993]. A conexão de trinca, como apresenta a figura 2.7, pode aumentar a tenacidade à fratura de ambas as estruturas eutéticas, fibrosa e lamelar, desde que a

resistência ao escoamento e a ductilidade da fase de reforço e as características de desligamento na interface sejam apropriadas.



Lateral do corpo de prova.

Superfície da fratura do corpo de prova.

Figura 2.6. Modelos do micro-mecanismo de aprisionamento de trinca.

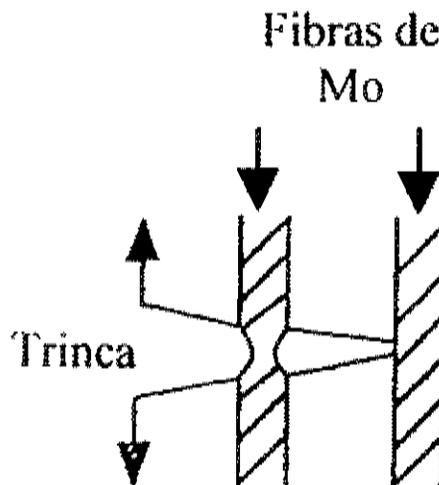


Figura 2.7. Modelo do micro-mecanismo de conexão de trinca.

Na análise da superfície de fratura da liga NiAl-Mo, observa-se um emaranhado de discordâncias e uma densidade de discordâncias muito grande na matriz NiAl, caracterizando o micromecanismo intrínseco, mostrado na figura 2.8 e poucas discordâncias no Mo. A distribuição de discordâncias indica que as fibras de Mo deformam-se localmente apenas no plano de

propagação das trincas. A matriz, ao contrário, apresenta uma zona plástica ampla, evidenciado pela alta densidade de discordâncias fora do plano da trinca. A falha da fibra de Mo ocorre por ruptura dúctil e sua estricção indica uma conexão de trinca.

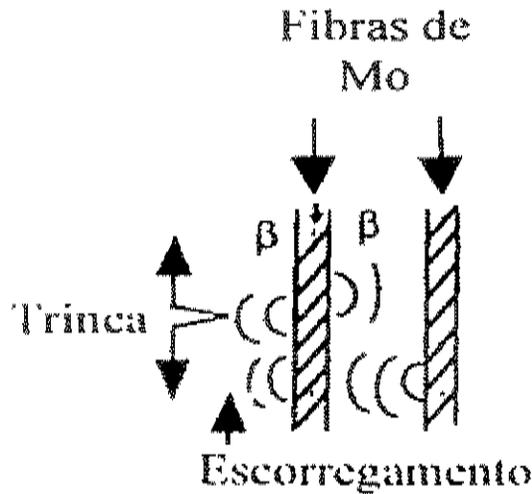


Figura 2.8. Modelo do micro-mecanismo de intrínseco.

Na literatura existem poucas informações em relação ao efeito da adição de elementos de liga na microestrutura e propriedades mecânicas da liga eutética NiAl-Mo. Entretanto, foram encontrados estudos como os realizados por Misra [Misra, 1997], [Misra, 1998] que verificaram o efeito da adição de Re nas características desse compósito, por Subramanian [Subramanian, 1994] que pesquisou a adição de Ti e por Chen [Chen, 2000] que adicionou Hf. A tenacidade à fratura de compósitos NiAl-metal refratário é limitada pela baixa ductilidade do metal refratário à temperatura ambiente. Uma forma de aumentar a ductilidade de metais refratários CCC em baixas temperaturas homólogas é através da adição de Re ao sistema NiAl-Mo. O Re é conhecido como um elemento que eleva a ductilidade através de solução sólida de metais CCC em baixas temperaturas homólogas, bem como permite reduzir a temperatura de transição frágil-dúctil. Misra [Misra, 1997], [Misra, 1998] estudou a tenacidade à fratura das ligas eutéticas NiAl-Mo e NiAl-Mo(Re) solidificadas direcionalmente. Foram avaliadas as ligas NiAl-9Mo; NiAl-8,5Mo-0,5Re; NiAl-8,34Mo-0,66Re e NiAl-8Mo-1Re (% em átomos). A tenacidade à fratura da liga NiAl-9Mo foi de $14,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ na orientação longitudinal, o que representa cerca de 2 a 2,5 vezes maior que a tenacidade à fratura do NiAl monocristalino de pureza comercial. A tenacidade diminuiu entre 40-50% na orientação transversal, ficando em torno de $7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. As ligas NiAl-

Mo(Re) apresentaram tenacidade à fratura menor do que a tenacidade da liga NiAl-9Mo na orientação longitudinal, entretanto, foram superiores transversalmente.

Na orientação longitudinal, a vista da superfície lateral do corpo de prova indica conexão de trinca pelas fibras de Mo orientadas perpendicularmente ao plano da trinca. O comprimento da zona de conexão em relação ao comprimento da trinca é pequeno. A superfície de fratura indica que a fratura do NiAl é por clivagem, enquanto as fibras de Mo falham por estrição. Linhas de detenção de trinca na superfície de fratura indicam o mecanismo de aprisionamento de trincas, onde a frente da trinca foi bloqueada devido ao aprisionamento feito pelas fibras. Em algumas regiões da superfície de fratura foi observado o desligamento da interface, mas as fibras ainda falharam por estrição. Quando as fibras não estavam dispostas perpendicularmente ao plano da trinca, e apresentaram inclinação em relação ao plano da trinca, ocorreu o aumento na distância percorrida pela trinca ao longo da interface, antes da ruptura da fibra por estrição. O Re aumenta a ductilidade das fibras de Mo, o que deveria produzir um aumento na tenacidade à fratura. Entretanto, o Re diminui a orientação das fibras na solidificação direcional, causando a inclinação das fibras. A frente da trinca ao entrar em contato com as fibras inclinadas tende a se deslocar ao longo da interface, diminuindo a eficiência dos mecanismos de aprisionamento e conexão de trincas, e conseqüentemente diminuem a tenacidade à fratura.

Na orientação transversal, a observação da superfície lateral revelou que houve pouca interação das fibras com as trincas. Neste caso, foram observadas: propagação da trinca através da matriz sem interagir com as fibras, desvio das trincas ao longo da interface e cegamento da trinca pela deformação plástica das fibras. Transversalmente, as ligas NiAl-Mo(Re) apresentaram na superfície lateral pouca interação da trinca com as fibras de Mo(Re) e ocorreu o desvio das trincas para a interface. A superfície de fratura indicou que as fibras Mo(Re) foram mais dúcteis que as fibras de Mo, confirmando o efeito de amolecimento por solução sólida que o Re provocou no Mo.

As ligas eutética NiAl-9Mo e hipereutéticas NiAl-12Mo, NiAl-23Mo e NiAl-38Mo (% em átomos) foram analisadas em relação à microestrutura e propriedades mecânicas. A liga hipereutética NiAl-38Mo sem Ti apresentou tenacidade à fratura de 11,7 MPa√m. Entretanto, a adição de Ti resultou em aumento de 40% nessa propriedade, passando para 17,1 MPa√m. A

baixa força de ligação interfacial entre a matriz NiAl e o Mo, que permitiu a avanço da trinca ao longo da interface, configurou-se em um obstáculo ao desenvolvimento desse material compósito. Os motivos da existência da interface pouco resistente não são conhecidos. Reynolds [Reynolds, 1999] sugere que a interface pode ter sido afetada pela presença de impurezas.

Capítulo 3

3. Revisão da Literatura: Fundamentos do Processo de Solidificação

Este capítulo trata de aspectos teóricos relativos à transformação líquido/sólido em ligas metálicas. Inicialmente são apresentados princípios básicos associados à solidificação de ligas monofásicas, incluindo conceitos sobre estabilidade de interfaces sólido/líquido. Em seguida, são apresentados os fundamentos sobre a classificação e o crescimento de ligas de composição eutética.

3.1. Solidificação de Ligas Monofásicas

A solidificação é definida como um processo de transformação de uma fase líquida em uma fase sólida. Os processos de produção baseados na fundição, no lingotamento, no crescimento de cristais e na soldagem envolvem necessariamente a solidificação. O processo de solidificação se desenvolve em duas etapas: a nucleação e o crescimento. A nucleação refere-se ao surgimento da fase sólida estável no interior da fase líquida, na forma de pequenos núcleos cristalinos. A outra etapa, o crescimento, está associada à forma como esses núcleos desenvolvem-se para formar a microestrutura do material solidificado [Kurz, 1992]. Ao ser formado um núcleo da fase sólida, átomos do líquido são progressivamente transferidos ao sólido, gerando uma interface das duas fases, denominada de interface sólido/líquido. A natureza dessa interface é fundamental na definição das características da microestrutura final. Dependendo de características termofísicas da fase em crescimento, a interface sólido/líquido poderá ser de dois tipos:

- a. Interface facetada: ocorre na solidificação de substâncias com elevada entropia de fusão como é o caso de compostos intermetálicos e materiais cerâmicos. Uma ilustração desse tipo de interface é vista na figura 3.1.
- b. Interface não-facetada: ocorre na solidificação de substâncias com baixa entropia de fusão, como é o caso dos metais, conforme também mostra a figura 3.1.

Ainda com relação à figura 3.1, observa-se que durante o crescimento, uma interface facetada é plana ao nível atômico e é facetada na escala microscópica. Por outro lado, a interface não-facetada é plana ao nível microscópico e rugosa ao nível atômico.

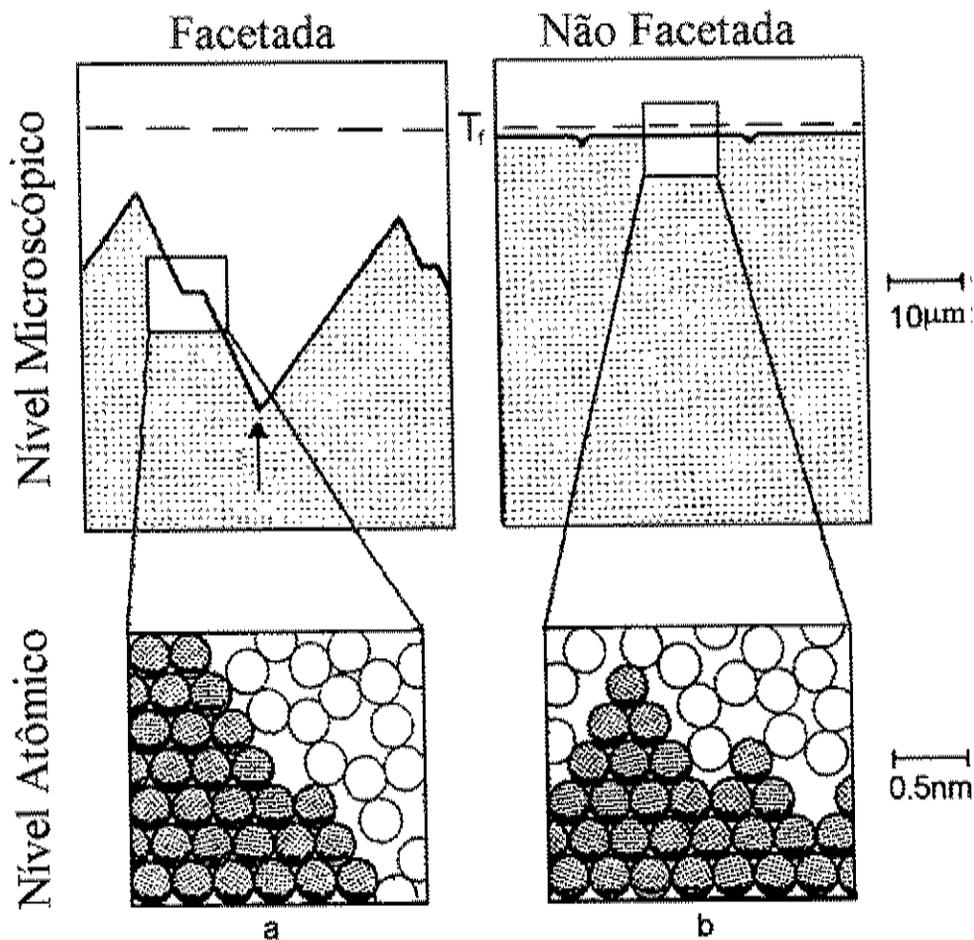


Figura 3.1. Interfaces sólido/líquido (a) facetada e (b) não-facetada, [Kurz, 1992].

O mecanismo de transferência de átomos do líquido ao sólido é diferente nos dois processos. Um material com crescimento não-facetado possui cinética de transferência de átomos do líquido ao sólido rápida, enquanto outro material, de crescimento facetado, possui cinética mais lenta. A classificação das substâncias em facetada e não-facetada é baseada na morfologia de crescimento. Metais normalmente solidificam-se com interface sólido/líquido plana, sem a presença de facetas. Substâncias que exibem estrutura cristalina complexa e ligações direcionais formam cristais com superfícies facetadas. A figura 3.2 mostra os dois tipos de morfologias de crescimento.

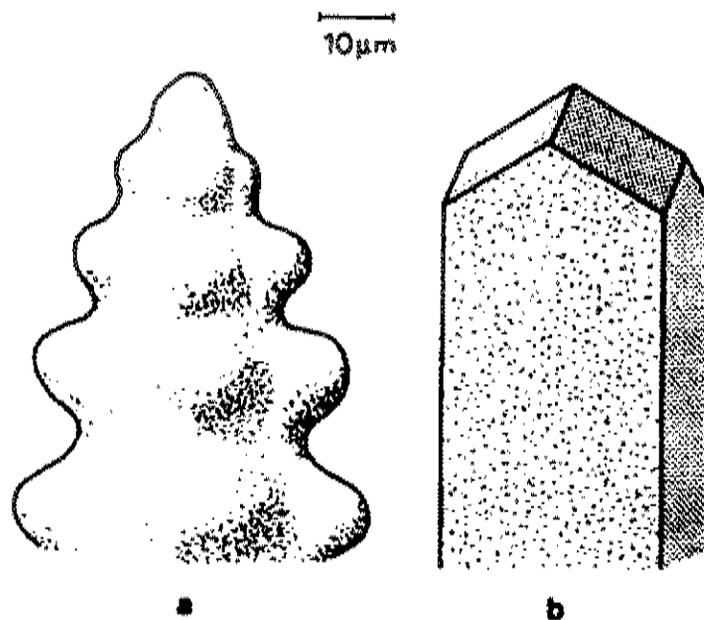


Figura 3.2. Morfologias não-facetada (a) e facetada (b) [Kurz, 1992].

Termodinamicamente, os dois tipos de interface de crescimento podem ser explicados pela equação que relaciona a variação de sua energia livre com a proporção de átomos ordenados na interface:

$$\frac{\Delta F_i}{NkT_f} = \alpha p(1-p) + p \ln p + (1-p) \ln(1-p) \quad (3.1)$$

onde ΔF_i é variação da energia livre na interface sólido/líquido, N é número total de posições atômicas no plano interfacial, p é a fração de átomos ocupando o plano interfacial, T_f é a

temperatura de fusão e k é a constante de Boltzmann ($3,3 \times 10^{-24}$ cal/K). O parâmetro α define a natureza do material no tocante a sua solidificação e é dado por:

$$\alpha = \frac{\Delta S_i}{R} \quad (3.2)$$

onde ΔS_i é variação da entropia na interface e R é a constante universal dos gases (1,98 cal/mol/K). De maneira geral, os metais exibem $\alpha < 2$, os semicondutores, $2 < \alpha < 4$ e, finalmente, os materiais cerâmicos, os compostos intermetálicos e materiais de estrutura cristalina complexa apresentam $\alpha > 4$.

Do ponto de vista microscópico, uma interface é morfologicamente instável se uma perturbação produzida junto a mesma é amplificada com tempo. Por outro lado, se a mesma perturbação desaparece em seguida ao seu surgimento, a interface sólido/líquido é morfologicamente estável. Durante o crescimento, uma interface sólido/líquido é submetida a perturbações aleatórias causadas por partículas insolúveis, flutuações de temperatura ou contornos de grão. Uma interface estável se diferencia de uma interface instável pela sua resposta a tais perturbações. A figura 3.3 exibe duas interfaces sendo submetidas à perturbações. Quando a interface é instável, observada na figura 3.3.a, as perturbações encontram condições de crescimento, enquanto no caso da interface estável, observada na figura 3.3.b, essas perturbações não encontram condições favoráveis e tendem a desaparecer [Kurz, 1992].

No caso da solidificação de um metal puro, a estabilidade da interface sólido/líquido depende da direção do fluxo de calor responsável pelo progresso da transformação de fases. Em se tratando de um processo de solidificação direcional, a temperatura deve aumentar à frente da interface, em direção ao líquido. A direção de extração de calor é oposta à direção do crescimento. Uma perturbação junto à interface sólido/líquido, na forma de uma protuberância da fase sólida em direção ao líquido encontra uma temperatura maior que a temperatura de fusão nessa região, à medida que um gradiente de temperatura positivo deve existir nesse local. Nessa situação, essa protuberância é transformada em líquido, o que propicia a continuidade do crescimento com interface plana. Caso a solidificação não seja direcional, como é o caso de um crescimento equiaxial, o sólido cresce em um líquido super-resfriado, com gradiente de

temperaturas nulo ou mesmo negativo. Nesse caso, as protuberâncias nucleadas na interface e que se projetam ao interior do líquido encontram condições de manutenção, o que leva à degeneração da interface sólido/líquido plana, resultando no crescimento instável. Em condições extremas, tais perturbações junto à interface podem sofrer transformações morfológicas e desenvolver ramificações laterais, passando a crescer de forma dendrítica [Kurz, 1992].

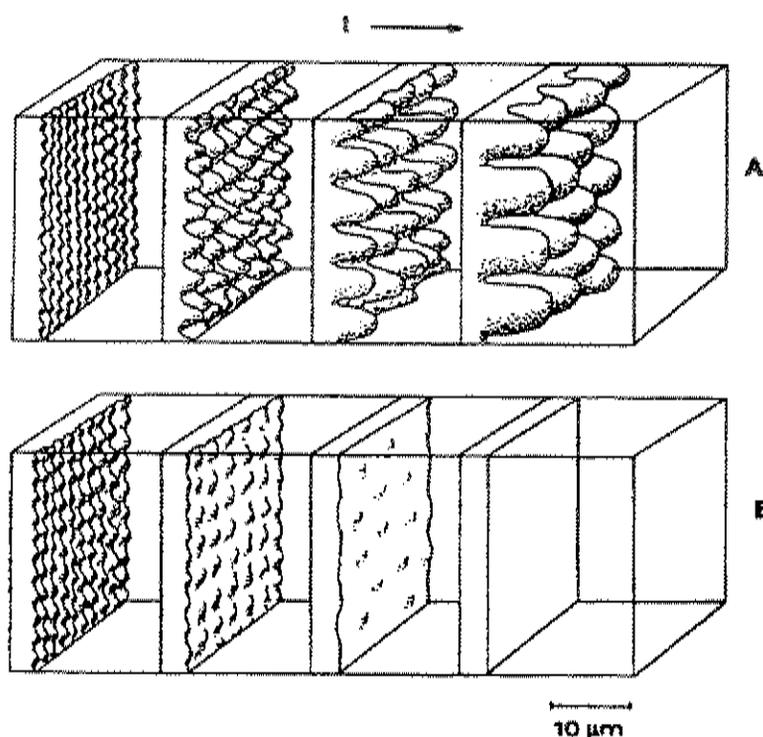


Figura 3.3. Interfaces instável (a) e estável (b), [Kurz, 1992].

Na solidificação presente em um processo de fundição, em geral são observadas condições de crescimento que favorecem a degeneração da interface sólido/líquido plana. A estabilidade da interface sólido/líquido apenas é obtida em casos especiais como na solidificação de metais puros ou durante a solidificação direcional de ligas sob elevados gradientes térmicos.

Das afirmações anteriores sobre a estabilidade de uma interface sólido/líquido fica evidente que a definição do processo está baseada na constituição do material que sofre o processo de solidificação e também, no perfil de temperaturas junto à tal interface. A constituição do material é dinâmica, pois sofre alterações com a ocorrência da redistribuição de soluto durante a transformação de fases. Essa alteração na constituição leva ao super-resfriamento constitucional, como mostra a figura 3.4. Nessa ilustração observa-se que a

variação da temperatura liquidus de equilíbrio, T_L , em função da composição é dada por:

$$T_L = T_F + mC, \quad (3.3)$$

onde T_F é temperatura de fusão do metal em solidificação, C é a composição do líquido e m é inclinação da linha liquidus. Esses parâmetros são obtidos do diagrama de fases do sistema em solidificação. Caso a mistura de soluto no líquido ocorra apenas por difusão, a composição na interface sólido/líquido durante a solidificação de uma liga de composição inicial C_0 será igual a C_0/k_0 , como ilustra a figura 3.4. O parâmetro k_0 corresponde ao coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio. Nesse caso, a temperatura liquidus na interface, T_I , será dada por:

$$T_I = T_F - \frac{mC_0}{k_0} \quad (3.4)$$

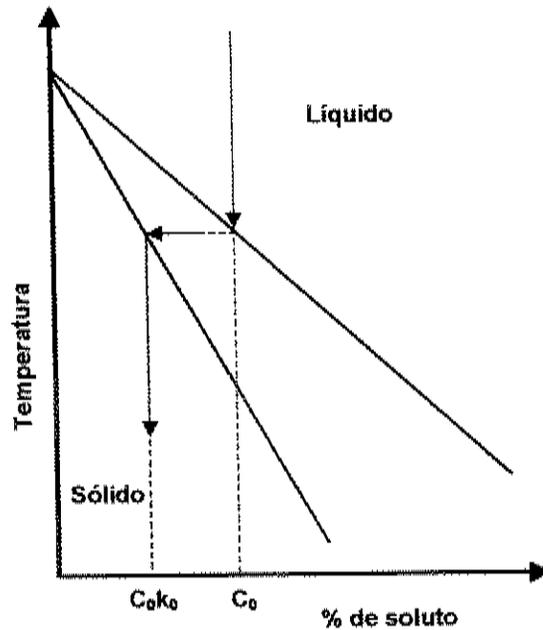


Figura 3.4. Diagrama parcial de equilíbrio exibindo a alteração de composição que uma liga metálica de composição C_0 sofre ao ser solidificada.

Dessa maneira, a temperatura em um ponto do líquido à frente da interface, a uma distância x , será dada por:

$$T_L = T_F - mC_o \left[1 + \frac{1-k_o}{k_o} \exp\left(-\frac{Vx}{D_L}\right) \right] \quad (3.5)$$

onde V é a taxa de solidificação e D_L corresponde ao coeficiente de difusão do soluto no líquido, [Campos, 1978]. Substituindo a equação 3.4 na equação 3.5, é possível obter a seguinte equação:

$$T_L = T_l + \frac{mC_o(1-k_o)}{k_o} \left[1 - \exp\left(-\frac{Vx}{D_L}\right) \right] \quad (3.6)$$

Por outro lado, a temperatura real no líquido será dada por:

$$T = T_l + Gx \quad (3.7)$$

onde G é o gradiente de temperatura no líquido à frente da interface. Quando a temperatura no líquido é maior que a temperatura liquidus, T_L , a interface sólido/líquido crescerá de forma estável. Por outro lado, se o super-resfriamento constitucional produzido pela segregação de soluto for muito acentuado, irá ocorrer a propagação de uma interface instável. Nesse caso, o gradiente térmico, G , não é suficiente para refundir as protuberâncias do sólido em direção ao líquido. A figura 3.5 apresenta as duas formas de crescimento.

Para que não ocorra o super-resfriamento constitucional é necessário que as temperaturas à frente da interface sólido/líquido sejam maiores que as temperaturas liquidus em cada ponto do líquido, ou seja:

$$G \geq \frac{dT_L}{dx} \Big|_{x=0} \quad (3.8)$$

A partir das equações 3.6 e 3.8 é possível obter a condição para que não ocorra o super-resfriamento constitucional:

$$\left(\frac{G}{V}\right) \geq \frac{mC_o}{D_L} \cdot \frac{(1-k_o)}{k_o} \quad (3.9)$$

O primeiro termo da equação 3.9 envolve parâmetros associados à solidificação, enquanto o segundo esta relacionado a características do sistema material. O crescimento dendrítico inicia-se com a degeneração da interface sólido/líquido plana e a formação de uma interface celular. Caso existam condições para que essa degeneração se intensifique, essa interface celular será substituída por outra de características dendríticas. As diferenças entre um crescimento celular e outro dendrítico são bem claras. No crescimento celular o sólido cresce no sentido oposto ao fluxo de calor e em condições próximas ao limite de ocorrência do super-resfriamento constitucional. Por outro lado, o crescimento dendrítico ocorre longe do limite de estabilidade da interface sólido/líquido plana [Kurz, 1992]. As morfologias de crescimento celular e dendrítico são mostradas na figura 3.6.

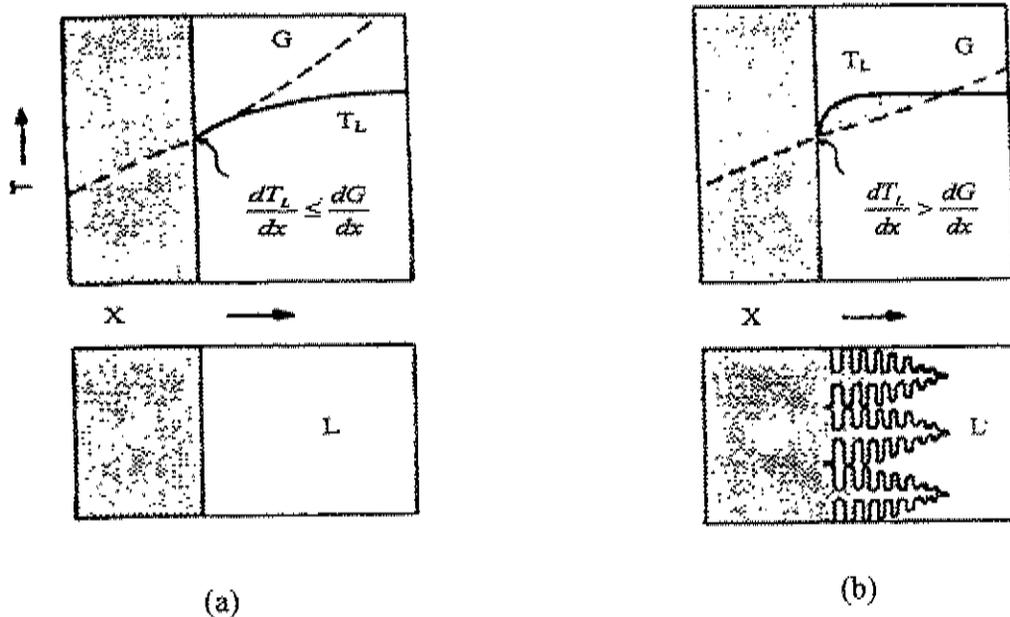


Figura 3.5. Presença do fenômeno de super-resfriamento constitucional, transformando um crescimento estável (a) em crescimento dendrítico (b) [Kurz, 1992].

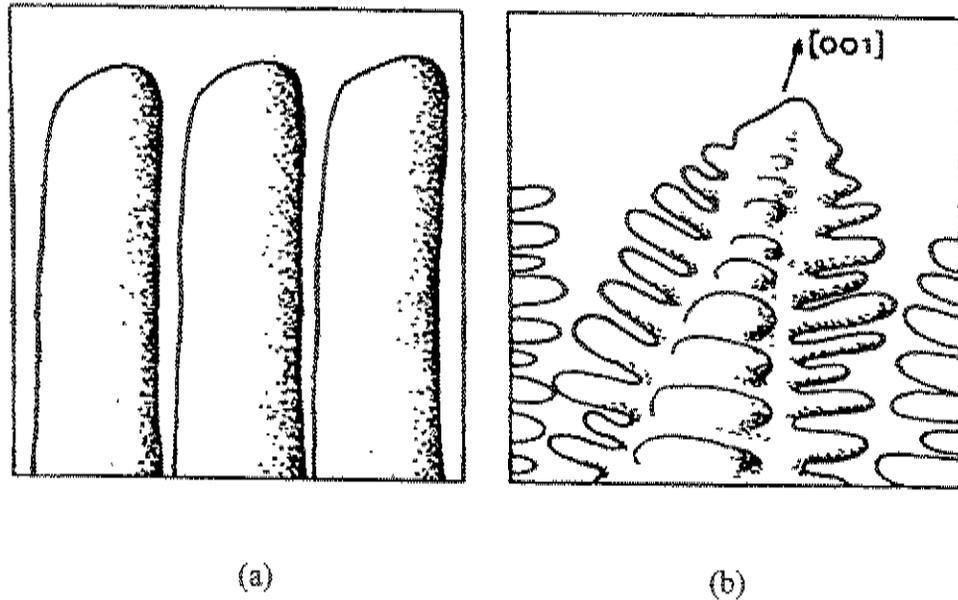


Figura 3.6. Morfologias (a) celular e (b) dendrítica, [Kurz, 1992].

3.2. Crescimento Eutético

Estudos de diagramas de fases formados a partir dos elementos químicos conhecidos indicam que a quase totalidade dos casos está presente a transformação eutética. A transformação de natureza eutética caracteriza um fenômeno muito particular, onde o resfriamento de um líquido permite produzir um sólido polifásico, com arranjo e morfologia de fases peculiares, bem como propriedades anisotrópicas. No caso de um sistema binário, a solidificação de uma liga eutética envolve a transformação de um líquido em duas fases sólidas (α e β) e durante a formação destas, um movimento atômico junto à interface sólido/líquido bastante intrigante é observado. Nesta solidificação, a fase líquida de composição eutética dá origem às fases sólidas através do crescimento, que em determinadas situações pode ser do tipo cooperativo. Como a formação de uma das fases está estreitamente ligada à formação da outra fase, a transformação eutética pode resultar em microestruturas marcadas por arranjos alternados dessas fases. Em condições de equilíbrio, a transformação líquido/sólido de uma liga eutética ocorre junto à temperatura e composição específicas (transformação invariante) e é representada da seguinte forma:



O interesse em se estudar o crescimento de ligas eutéticas é motivado pela possibilidade

da solidificação controlada dessas ligas produzir materiais onde o arranjo de fases pode ser programado. Quando uma liga eutética de natureza regular é processada através da técnica de crescimento direcional, as fibras ou as lamelas apresentam orientação essencialmente única e paralela à direção de resfriamento, o que permite que o sólido resultante seja denominado de material compósito in situ.

O emprego do processo de crescimento direcional de ligas eutéticas teve início na década de 60, estimulada por diversos estudos, dentre os quais destacam-se o de Jackson e Hunt [Jackson, 1966] sobre o crescimento regular de eutéticos, de Hunt e Jackson [Hunt, 1966] a respeito da natureza das microestruturas eutéticas e de Galasso [Galasso, 1967], associado a potenciais usos dessas ligas. Tais investigações estimularam a elaboração de um número considerável de pesquisas tendo como meta principal a concepção de um método eficiente de produção de tais materiais compósitos. As propriedades de interesse dos materiais compósitos obtidos de ligas eutéticas são fundamentalmente influenciadas pela microestrutura de solidificação. Tal fato é observado tanto em compósitos estruturais como em compósitos onde o interesse principal está ligado às propriedades eletrônicas, magnéticas ou ópticas.

Na caracterização da microestrutura dos materiais compósitos in situ, além da regularidade microestrutural, o principal parâmetro a ser investigado é relativo à menor distância entre duas fases ou mais especificamente, os espaçamentos lamelares (λ) e fibrosos (λ ou R), como mostra a figura 3.7. Em tal ilustração, V é a taxa de crescimento.

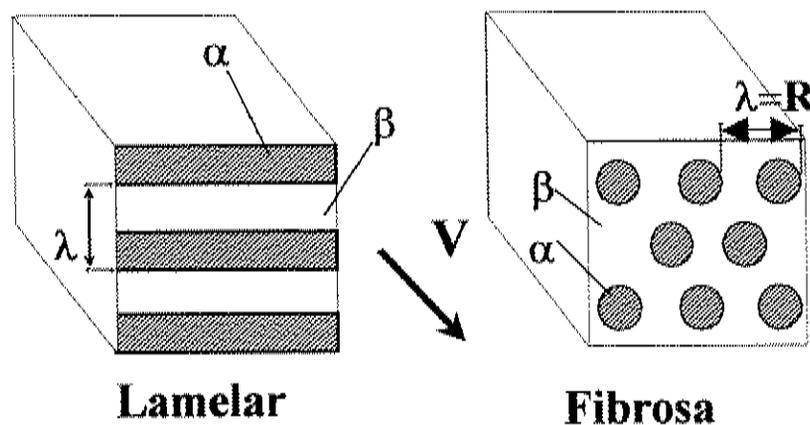


Figura 3.7. Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

A classificação das ligas eutéticas é baseada no fator α das fases componentes, descrito anteriormente pela equação 3.2. As microestruturas são divididas em três grupos dependendo da combinação de baixo fator α (interface não-facetada) ou alto fator α (interface facetada). Dessa maneira, no caso de um eutético binário, tem-se:

a. Fases não facetada/não facetada

Neste grupo, as duas fases constituintes do sistema eutético possuem baixos valores de entropia de fusão e, portanto, ambas crescem de maneira não facetada. No que se refere à morfologia das fases, as microestruturas obtidas são definidas como regulares e podem ser do tipo fibrosa ou lamelar, dependendo da fração volumétrica de cada uma das fases. Como ambas as fases têm crescimento do tipo não facetado, o crescimento de cada uma delas ocorre lado a lado com a outra, ambas com a mesma velocidade. Isto permite que átomos segregados para o líquido durante a solidificação possam ser incorporados na formação da outra fase, o que mostra um perfeito acoplamento entre as fases. Este movimento atômico entre as regiões líquidas à frente de cada fase evidencia a existência de dependência entre as mesmas, o que permite obter as estruturas regulares.

Em sistemas eutéticos com interfaces não facetada/não facetada, as interfaces também são classificadas de atômica e difusas, o que é resultado da possibilidade do crescimento do sólido ocorrer em qualquer direção. O crescimento, neste caso, está diretamente associado à direção do transporte de calor na interface sólido/líquido. Em sistemas onde a fração volumétrica de ambas as fases é elevada (50 %), que é o caso onde o diagrama de fases é do tipo simétrico, existe grande possibilidade da obtenção de estruturas lamelares. Por outro lado, se uma das fases exibe baixa fração volumétrica, a tendência é de serem formadas estruturas fibrosas. Nas estruturas do tipo lamelar, as fases constituintes encontram-se na forma de placas, dispostas umas sobre as outras. Por outro lado, nas estruturas de natureza fibrosa, uma das fases, a de menor fração volumétrica, é envolvida pela matriz. O crescimento de ligas eutéticas com morfologia fibrosa é estável quando a fração volumétrica de uma das fases é suficientemente pequena.

b. Fases não facetada/facetada

Quando uma das fases cresce de forma facetada e a outra não, tanto estruturas irregulares como regulares podem ser obtidas. Dependendo das condições do crescimento e das características dos materiais, pode-se conseguir que a interface sólido/líquido permaneça plana durante o crescimento, possibilitando assim, a obtenção de estruturas ordenadas, como as encontradas no grupo anterior. De acordo com McLean [McLean, 1983], para que isso seja possível, a taxa de solidificação deve ser baixa e a fase não facetada deve exibir fração volumétrica elevada. Por outro lado, o não controle das condições de crescimento pode acarretar na degeneração do crescimento regular.

c. Fases facetada/facetada

Neste tipo de liga eutética, ambas as fases apresentam crescimento com morfologia facetada, e apesar do crescimento ser simultâneo, a evolução de uma fase é independente da evolução da outra e a microestrutura resultante não exibe as características de morfologia e arranjo encontradas nos dois grupos anteriores. As ligas deste grupo possuem estruturas compostas de fases de orientações independentes. Como tais fases não se desenvolvem necessariamente em contato, a estrutura resultante é totalmente irregular. O crescimento eutético com fases facetada/facetada pode ser observado em sistemas metálicos onde existem fases intermetálicas formando reações eutéticas.

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

No caso do crescimento eutético regular, o fluxo de átomo junto à interface sólido/líquido é bastante curioso. Tal movimentação de átomos está ligado à formação simultânea das fases e é denominado de crescimento cooperativo. Conforme ilustra a figura 3.8, a transformação eutética

ocorre a partir do líquido, que se solidifica e promove o surgimento de duas fases sólidas, α e β , com composições diferentes da apresentada pelo líquido.

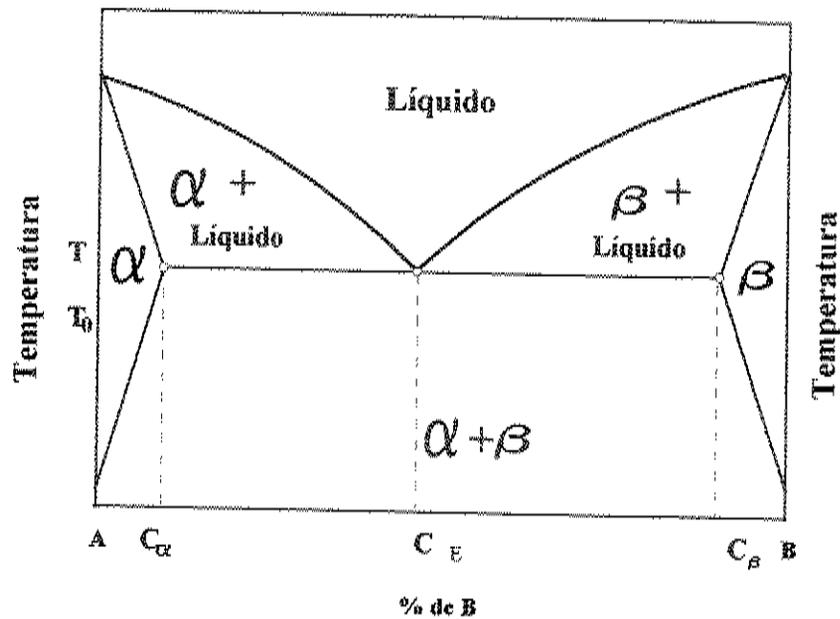


Figura 3.8. Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.

Em tal situação, a fase α é rica no elemento A, enquanto a fase β no elemento B, ambas em relação à composição eutética. Na formação da fase α , a quantidade de átomos do tipo B no líquido a se solidificar deve ser reduzida, o que ocorre a partir da segregação desses átomos para o líquido. Com isso, forma-se uma região rica em átomos B no líquido que se encontra junto à interface, à frente de α . Da mesma maneira, o crescimento da fase β acontece com a diminuição de átomos de A, concentrando-os, da mesma forma, na região líquida junto à interface, à frente da fase β .

Em resumo, átomos B são rejeitados pela fase α e átomos A são rejeitados pela fase β , concentrando os elementos A e B à frente das fases β e α , respectivamente. É interessante notar que a formação das fases α e β consome átomos tipo A e B, respectivamente. Tal situação faz com que a formação de cada uma das fases ocorra a partir do consumo de átomos acumulados à frente da fase adjacente, através de difusão atômica no líquido próximo à interface, em um

processo conhecido como fluxo cruzado. Um diagrama esquemático deste tipo de transporte de massa no crescimento eutético lamelar é mostrado na figura 3.9.

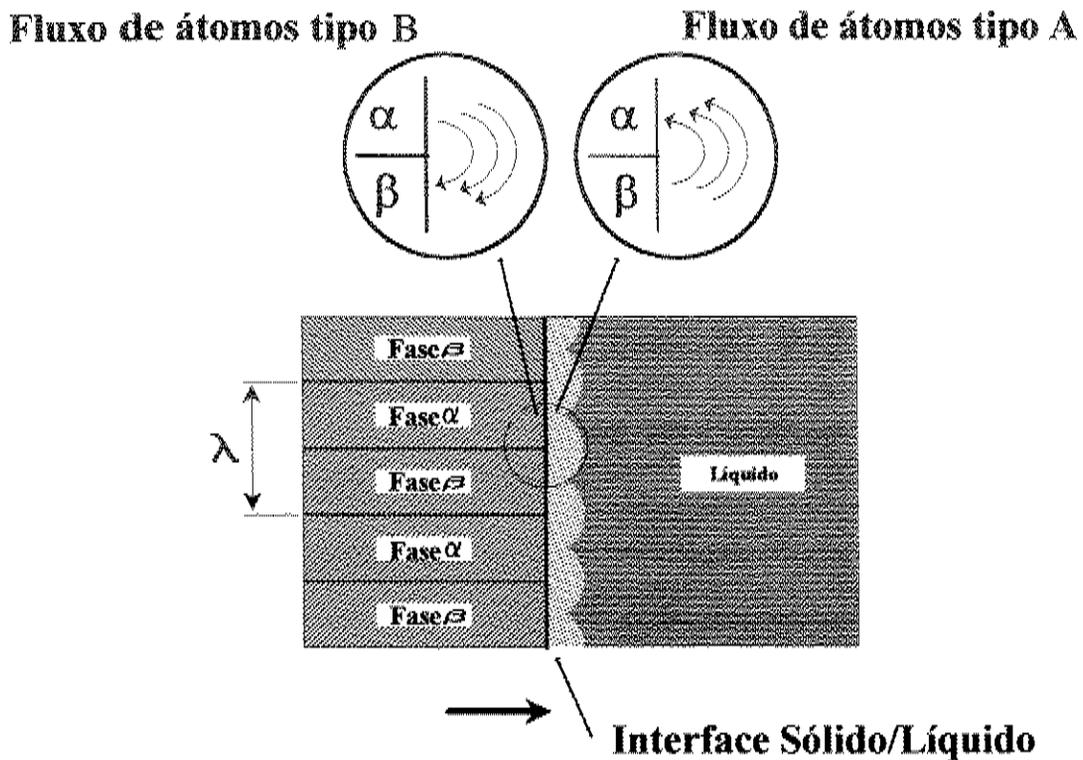


Figura 3.9. Diagrama esquemático do fluxo de átomos no crescimento eutético lamelar.

O acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial promove alterações constitucionais no mesmo, alterando, por conseqüência, a temperatura da transformação eutética. A existência do superesfriamento interfacial leva à ocorrência da transformação em uma temperatura abaixo da eutética. O grau desse superesfriamento é de fundamental importância na compreensão do crescimento eutético.

De acordo com estudo de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], a transformação eutética ocorre sob uma única temperatura, ou seja, com um único grau de super-resfriamento da interface. Como o super-resfriamento deveria se modificar em função da variação constitucional, Jackson e Hunt [Jackson, 1966] compensaram essa variação com a introdução de um outro termo, que é o super-resfriamento correspondente à variação da curvatura da interface e que possui sinal oposto ao super-resfriamento devido à variação constitucional do líquido. Supondo que o super-resfriamento final da interface seja resultado da soma desses dois tipos de super-resfriamentos,

essa análise permite concluir que toda a interface está sujeita a uma única temperatura, ou seja, está uniformemente super-resfriada. Assim, o super-resfriamento total da interface seria dado, basicamente, pela adição de dois termos: um associado ao desvio da composição do líquido à frente da fase considerada, em relação à composição eutética, e outro, ligado ao raio de curvatura da interface sólido/líquido da mesma fase, o que resulta em:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + K_2 / \lambda \quad (3.11)$$

onde ΔT é o resfriamento interfacial, V é a taxa de crescimento e K_1 e K_2 são constantes do sistema eutético. É oportuno observar que o super-resfriamento interfacial também conta com uma parcela de origem cinética, normalmente tida como desprezível na análise de sistemas metálicos. No caso de um crescimento eutético lamelar, o espaçamento entre as fases, λ , é aquele que minimiza o super-resfriamento interfacial, ou seja, o espaçamento interlamelar pode ser obtido fazendo $d\Delta T/d\lambda=0$, o que resulta em:

$$\frac{d\Delta T}{d\lambda} = K_1 V - \frac{K_2}{\lambda^2} = 0 \quad (3.12)$$

ou ainda:

$$\lambda^2 V = \frac{K_2}{K_1} \quad (3.13)$$

A relação fornecida pela equação 3.13 representa um dos aspectos mais interessantes do trabalho de Jackson e Hunt [Jackson, 1966]. A análise desta equação indica que para uma taxa de crescimento constante, o espaçamento interlamelar seria único em toda a estrutura eutética.

A partir de análises de um diagrama de fases conclui-se que microestruturas totalmente eutéticas apenas podem ser obtidas junto ao ponto eutético. Entretanto, resultados experimentais indicam que, em alguns casos, a estrutura eutética pode ser obtida quando líquidos de composição eutética ou próxima à eutética são solidificados em temperaturas inferiores à temperatura eutética. Em tais casos, a transformação ocorre com interface sólido/líquido plana e estável. Essa região, onde o crescimento cooperativo é possível, é denominada de zona de

crescimento cooperativo (ZCC) e a mesma está associada a uma faixa de condições (composição e super-resfriamento) que permitem produzir estruturas totalmente eutéticas, sem a presença de fases primárias. De acordo com Kurz e Fisher [Kurz, 1979], os primeiros trabalhos sobre a ZCC foram elaborados por Tammann e Botschwar em 1926. Tais pesquisadores investigaram relações entre a taxa de crescimento e super-resfriamento em ligas de compostos orgânicos. A interpretação dos resultados obtidos por tais autores levou à conclusão que, em certas condições, o eutético poderia crescer mais rápido que as fases primárias, terminando por inibir o crescimento das mesmas. Assim, estruturas totalmente eutéticas poderiam ser produzidas em composições e temperaturas diferentes do ponto de equilíbrio eutético.

De acordo com Chadwick [Chadwick, 1967], a concepção do conceito de ZCC teve impulso significativo com as investigações elaboradas por Kofler sobre a solidificação de ligas eutéticas baseadas em compostos orgânicos. Segundo tais investigações, em sistemas binários a ZCC pode ocorrer de duas formas básicas: (a) zona simétrica em torno do ponto eutético, como apresenta a figura 3.10.a e (b) zona assimétrica, como mostra a figura 3.10.b.

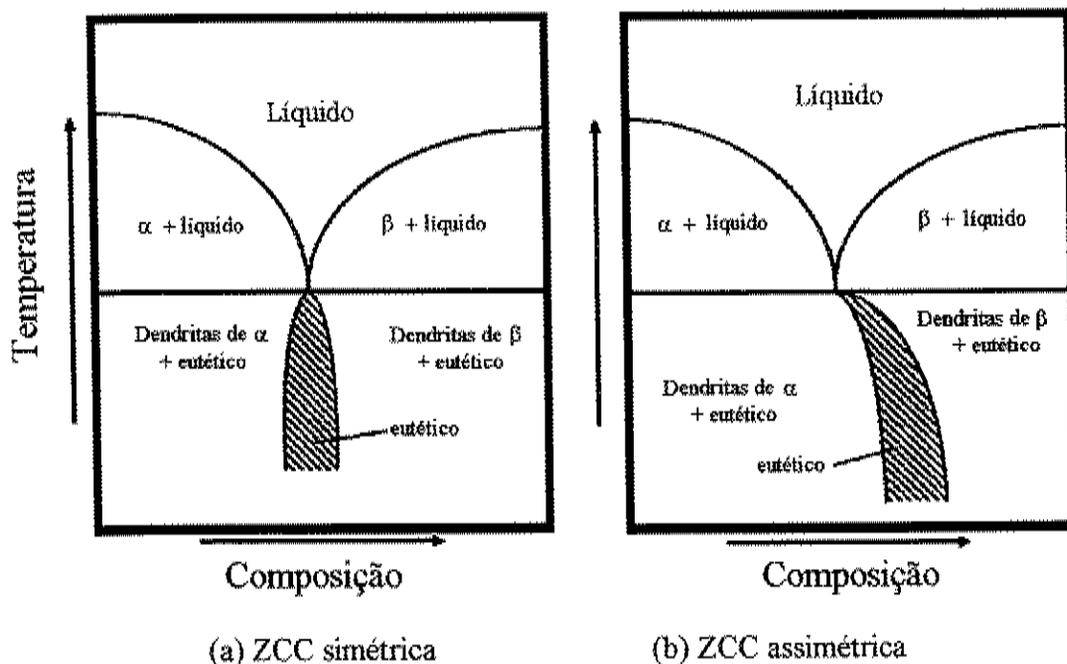


Figura 3.10. Tipos de zona de crescimento cooperativo: (a) zona simétrica, típica de eutéticos não facetado/não facetado; (b) zona assimétrica, típica de eutéticos facetado/não facetado.

Quando uma liga de composição eutética, com diagrama de fases com ZCC simétrica é solidificada, a microestrutura eutética é obtida em uma ampla faixa de super-resfriamentos, que estão associados a diferentes taxas de crescimento. Entretanto, se o diagrama de fases apresentar ZCC assimétrica, a solidificação sob taxas elevadas de crescimento (ou elevados super-resfriamentos) levará à formação de fases primárias, na forma de dendritas da fase α ou da fase β . As ZCC assimétricas estão, em geral, associadas a eutéticos que exibem uma das fases com características de crescimento anisotrópicas (fase facetada). Assim, as ZCC assimétricas estão, normalmente, relacionadas com estruturas eutéticas irregulares [Kurz, 1992].

A ZCC representa a faixa de condições de crescimento, dentro da qual a estrutura eutética pode crescer com interface morfologicamente estável. Quando a solidificação ocorre fora de tal zona, o crescimento eutético estável pode deixar de existir. Na figura 3.11 é apresentado o processo de quebra de um crescimento inicialmente estável. Nessa ilustração são diferenciados dois tipos de degeneração interfacial, causados por fenômenos distintos. No primeiro caso (figura 3.11.a), tem-se a instabilidade em apenas uma das fases, que ocorre, geralmente, em ligas com composições diferentes da eutética e fora da ZCC. Uma das duas fases da estrutura eutética cresce à frente da interface, resultando em uma estrutura contendo dendritas da fase primária e o eutético.

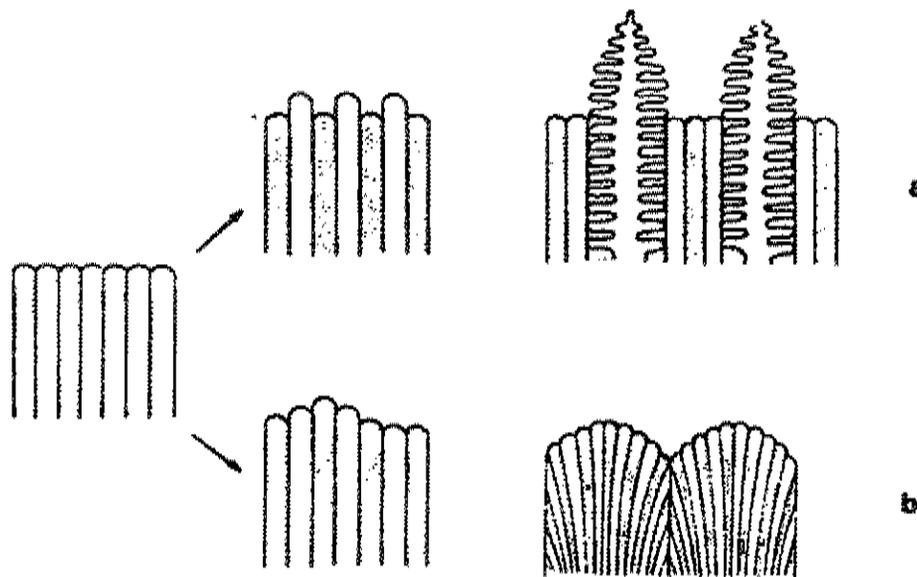


Figura 3.11. Degeneração de um crescimento eutético estável [Kurz, 1992].

No segundo caso (figura 3.11.b), ocorre degeneração do crescimento estável de ambas as fases, que é resultado da presença de um terceiro elemento na liga. Tal elemento, durante a solidificação, é rejeitado por ambas as fases e dependendo do valor da razão G/V , o fenômeno de superesfriamento constitucional pode ocorrer, resultando na degeneração da interface plana, o que pode levar a células ou dendritas eutéticas.

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

O desenvolvimento do presente trabalho envolveu diferentes técnicas de processamento e de caracterização das amostras. Os procedimentos adotados foram os seguintes:

- a. Preparação da matéria-prima;
- b. Obtenção das amostras no estado bruto de fusão;
- c. Processamento das amostras através de solidificação direcional;
- d. Análise microestrutural;
- e. Estudo das transformações de fase através de análise térmica diferencial;
- f. Estudo da estabilidade microestrutural em altas temperaturas;
- g. Estudo da resistência à oxidação em altas temperaturas;
- h. Estudo do comportamento mecânico.

4.1. Materiais

As ligas estudadas foram preparadas a partir de alumínio e níquel na formação da matriz intermetálica, NiAl, e adições dos metais refratários: molibdênio, nióbio, tântalo e tungstênio. Com o objetivo de avaliar o efeito de outros elementos nas ligas eutéticas obtidas, foram adicionados a essas ligas os elementos cromo, nióbio, tântalo, titânio e vanádio. As características dos elementos utilizados são apresentadas na tabela 4.1.

O desenvolvimento experimental foi conduzido com a produção das ligas na seguinte seqüência:

- a. Matriz NiAl;
- b. Ligas dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W);
- c. Ligas NiAl-Mo-X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V).

Tabela 4.1. Propriedades dos metais.

Elemento	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Ebulição (°C)	Estrutura Cristalina	Parâmetro de Rede $a \times 10^{-10} \text{ m}$	Massa Atômica u.m.a	Densidade (g/cm^3)
Al	660	2.480	CFC	4,05	26,9815	2,699
Ni	1.453	3.000	CFC	3,52	58,71	8,90
Mo	2.620	4.650	CCC	3,15	95,94	10,2
Nb	2.468	4.735	CCC	3,30	92,9064	8,57
Ta	3.010	5.240	CCC	3,30	180,9479	16,6
W	3.380	5.500	CCC	3,16	183,85	19,3
Cr	1.875	2.665	CCC	2,88	51,996	7,19
Ti	1.668	3.260	HC	a = 2,95 c = 4,6831	47,9	4,507
V	1.900	3.400	CCC	3,03	50,941	6,1
NiAl	1.638	-	CCC	2,886	-	5,95

Os metais refratários molibdênio, nióbio, tântalo e tungstênio foram adicionados à matriz NiAl com o objetivo de obter ligas hipo, hiper e eutéticas. A faixa de teores dos metais refratários empregados é apresentada na tabela 4.2. Entre os quatro sistemas NiAl-MR analisados, o sistema NiAl-Mo apresentou os melhores resultados em relação à regularidade microestrutural e dessa maneira, esse sistema foi escolhido para receber adições dos elementos X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V) nos teores de: 0,075; 0,15 e 0,50% em átomos de X. A tabela 4.3 apresenta a pureza química dos metais empregados na produção das ligas, segundo os dados dos fornecedores.

Tabela 4.2. Teores dos metais refratários utilizados na preparação de ligas NiAl-MR.

Matriz	Metal Refratário	Teor do Metal Refratário % em átomos
NiAl	Mo	4 até 25
	Nb	4 até 25
	Ta	4 até 20
	W	4 até 12

Tabela 4.3. Pureza química dos metais utilizados na preparação de ligas NiAl-MR.

Metal	Ni	Al	Nb	Mo	Ta	W	Cr	Ti	V
Pureza	99,99	99,97	99,6	99,95	99,96	99,9	99,995	99,7	99,7

4.2. Metodologia

4.2.1. Preparação da Matéria-Prima

A primeira etapa do processo experimental consistiu na preparação da matriz NiAl, na qual foram adicionados os metais refratários molibdênio, nióbio, tântalo e tungstênio. Posteriormente, os elementos cromo, nióbio, tântalo, titânio e vanádio foram adicionados à liga eutética NiAl-Mo. Os nove metais empregados nessa pesquisa foram fornecidos em diferentes formas: fios, placas, cavacos e pó. Antes do início da preparação das ligas foi necessário efetuar o corte de alguns metais para possibilitar o seu manuseio e efetuar a decapagem para eliminar impurezas. O alumínio, fornecido na forma de fios com diâmetro de 5 mm, foi cortado em pequenos pedaços e decapado com solução de 90 % de água + 10 % de NaOH. O níquel e o nióbio, fornecidos na forma de placas, foram laminados até se obter placas de baixa espessura, que permitissem o corte para a obtenção pequenos pedaços. A decapagem do níquel e nióbio foi realizada com a seguinte solução: 50 % de H₂SO₄ + 20 % de HNO₃ + 20 % de HF + 10 % de H₂O, baseado no trabalho de Rios [Rios, 2000]. O tântalo foi fornecido e utilizado na forma de cavacos. O molibdênio e o tungstênio foram utilizados na forma de pó, com granulometrias de 10 e 12 µm respectivamente. O titânio na forma de placas, foi laminado, triturado e decapado com solução de 33 % de HNO₃ + 33 % de HF + 33 % de H₂O. O cromo e o vanádio, na forma de pequenos pedaços, foram decapados com solução respectivamente de: 90 % de HCl + 10 % de H₂O e 66 % HNO₃ + 34 % de H₂O. Após a decapagem dos metais, a pesagem destes visando a produção das ligas foi realizada em uma balança analítica.

4.2.2. Obtenção das Amostras no Estado Bruto de Fusão

As ligas foram produzidas em um forno de fusão a arco voltaico, composto por uma câmara de fusão em aço inoxidável, cuja atmosfera é controlada por uma bomba de vácuo e fluxo de argônio (tipo 5.0 analítico). O forno possui eletrodo não consumível de tungstênio e os metais

a serem fundidos são colocados em um cadinho de cobre refrigerado a água. A fusão da liga é obtida por arco voltaico gerado por um transformador elétrico. As figuras 4.1 e 4.2 exibem respectivamente o diagrama e uma foto do equipamento de fusão a arco em operação.

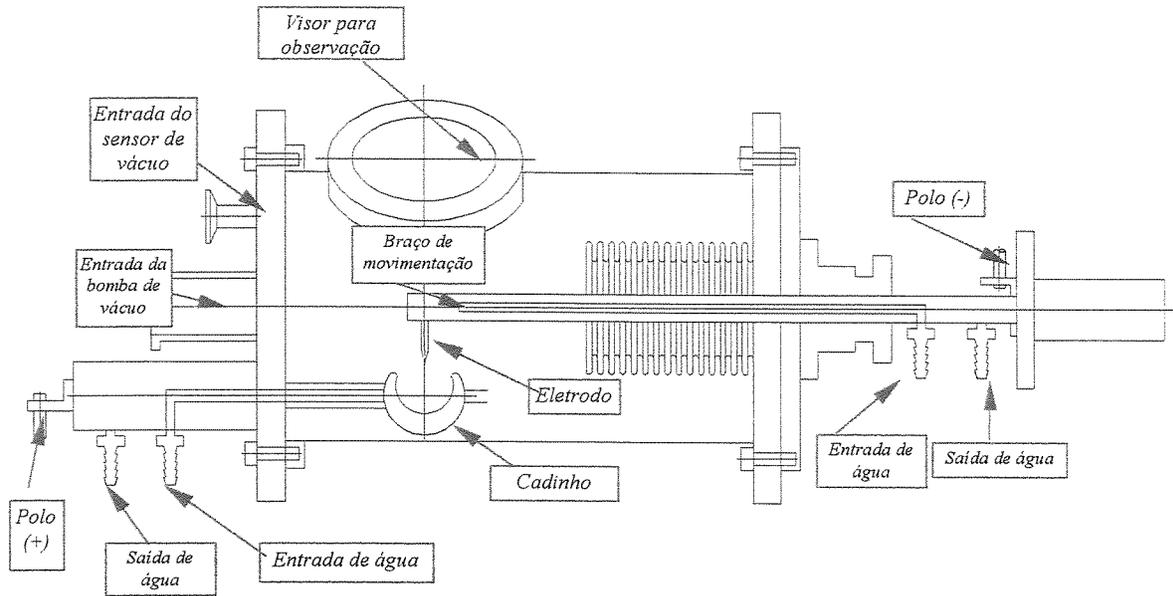


Figura 4.1. Diagrama do forno de fusão a arco.

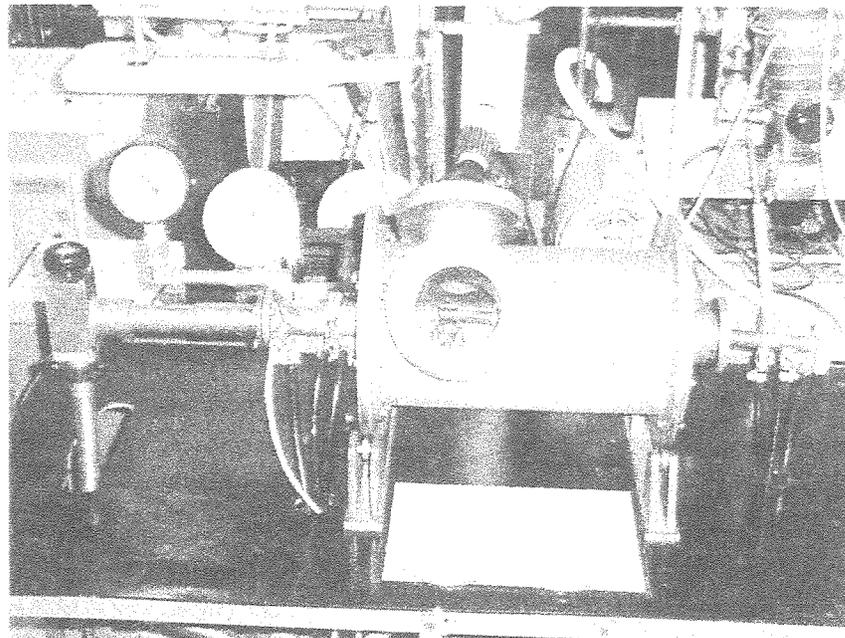


Figura 4.2. Forno de fusão a arco em operação.

Para a preparação das ligas, os pedaços dos metais foram colocados no cadinho de cobre do forno a arco, que foi fechado e submetido ao vácuo. O período de tempo para a obtenção de atmosfera inerte foi de 30 minutos, dividido em três etapas constituídas por 10 minutos de preparação de vácuo seguido pela injeção de argônio para promover a total remoção de oxigênio. Após a abertura do arco voltáico, as ligas são homogeneizadas através da movimentação do metal líquido ao longo do cadinho de cobre. A movimentação é facilitada devido ao movimento giratório que o forno apresenta. A produção das ligas dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W) e NiAl-Mo-X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V) seguiu as etapas apresentadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Etapas de produção das ligas.

Liga	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
NiAl-MR	Produção do NiAl	Trituração do NiAl	Adição dos MR
NiAl-Mo-X	Produção do NiAl	Trituração do NiAl	Adição do Mo + X

Cada amostra produzida apresenta características próprias de processamento relacionadas com a viscosidade da liga no estado líquido, ponto de fusão dos elementos constituintes e ao aspecto físico dos metais refratários: pó e partículas. Visando a obtenção de elevado nível de homogeneização química, foram adotadas as seguintes formas de processamento:

- a. Liga NiAl: submetida a três fusões;
- b. Ligas NiAl-Mo: submetidas a cinco fusões;
- c. Ligas NiAl-Nb: submetidas a cinco fusões;
- d. Ligas NiAl-Ta: submetidas a cinco fusões;
- e. Ligas NiAl-W: fundidas três vezes, retiradas do forno, trituradas e fundidas mais três vezes;
- f. Ligas NiAl-Mo-X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V): submetidas a cinco fusões.

Na produção das ligas é importante considerar a temperatura de volatilização do alumínio, que evapora em temperaturas acima de 1.500 °C. Para minimizar a perda de alumínio e evitar alteração da composição da liga, os elementos são colocados no cadinho de cobre refrigerado de maneira que o elemento de menor ponto de fusão fique sob os outros, ou seja, o alumínio fica sob níquel. Esse procedimento evitou que no início da fusão, o arco voltáico entrasse em contato direto com o alumínio. A fusão do alumínio ocorre através do calor transferido do níquel, quando

este começa a ser fundido. Adotando-se esses cuidados na produção do composto NiAl, a perda máxima de alumínio admitida em amostras de 10 g foi de 0,010 g (0,1 % em peso).

Os metais refratários utilizados possuem temperaturas de fusão elevadas, superiores ao ponto de fusão de 1.638 °C do NiAl e neste caso também ocorre a perda de alumínio. Para solucionar tal problema, a produção das ligas dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W) envolveu a adição de um excesso de 0,02 g (0,2 % em peso) de alumínio à matriz NiAl. As ligas NiAl-MR foram pesadas antes e após a fusão, sendo observada uma perda máxima de 0,4% em peso. Essa forma de processamento foi também adotada na preparação de todas as ligas NiAl-Mo-X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V).

4.2.3. Processamento das Amostras através de Solidificação Direcional

O objetivo da solidificação direcional foi obter microestruturas regulares e orientadas através da solidificação com controle da velocidade de solidificação, da direção de extração de calor e do gradiente térmico. A solidificação direcional foi realizada em forno de indução Bridgman, empregando-se um lingote com peso médio de 8 g, produzido no forno de fusão a arco. O lingote foi colocado em um cadinho de alumina, com diâmetro interno de 7,0 mm e comprimento de 350 mm. O processo de solidificação foi elaborado a partir da passagem do cadinho de alumina contendo a liga a ser processada por um tubo de nióbio que funciona como suscepter. O cadinho de alumina e o suscepter são posicionados dentro de uma câmara de vácuo, constituída por um tubo de quartzo com diâmetro de 50 mm. Todo esse sistema é aquecido através de uma bobina de indução conectada a uma fonte de rádio-freqüência, como mostra a figura 4.3. A atmosfera inerte foi imposta à câmara de vácuo da mesma forma utilizada no caso da fusão através de arco voltáico. A solidificação direcional foi realizada em atmosfera inerte de argônio (tipo 5.0 analítico).

O controle de temperatura foi efetivado por meio do uso de um pirômetro ótico conectado a um controlador eletrônico, que realimenta a fonte de indução. Através de motores de passo, o cadinho de alumina com a amostra a ser processada são movimentados pelo interior do suscepter, que é aquecido pelo sistema de aquecimento por indução. O diagrama esquemático do forno de solidificação e uma foto são apresentados nas figuras 4.3 e 4.4.

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

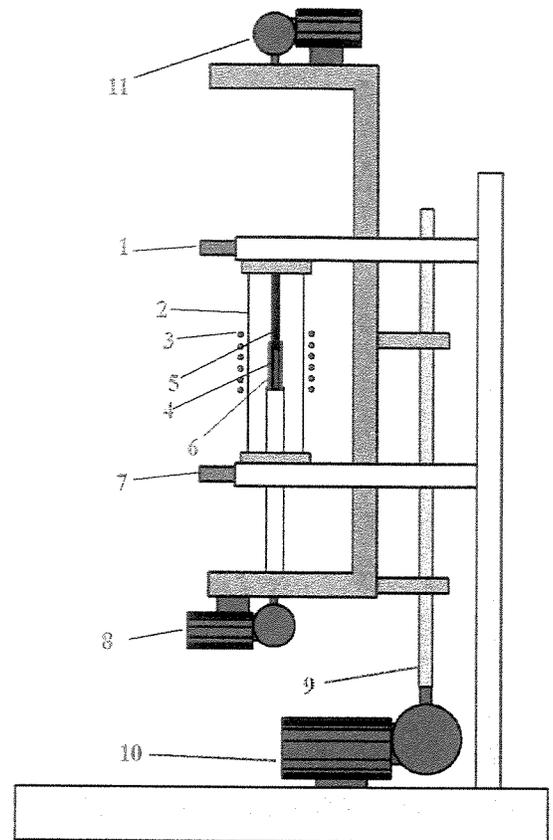


Figura 4.3. Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional.

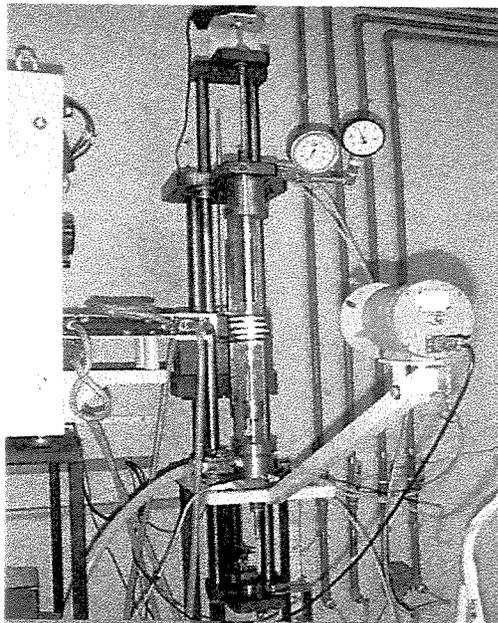


Figura 4.4. Forno de solidificação direcional.

As ligas NiAl-Mo foram solidificadas sob as taxas de crescimento de 0,8 até 10 cm/h, enquanto as ligas NiAl-Ta foram solidificadas entre 0,8 e 1,7 cm/h. Os lingotes solidificados direcionalmente apresentavam comprimento de 3,5 cm e diâmetro de 7 mm. Para a realização da análise microestrutural, os lingotes foram cortados longitudinalmente e transversalmente, sendo analisados através de microscopias ótica e eletrônica de varredura.

4.2.4. Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada com o objetivo de identificar as microestruturas eutéticas, de determinar a natureza das fases constituintes e de medir a quantidade de fases presentes nas amostras. Para realizar a análise microestrutural, as amostras foram seccionadas em uma máquina de corte Isomet, com discos de corte abrasivos de SiC. As amostras foram embutidas a quente em baquelite para facilitar o apoio nos suportes da Isomet, onde os cortes foram realizados à velocidade de 3.500 rpm e carga de 750 g. Em seguida, tais amostras foram embutidas a quente, lixadas, polidas e submetidas ao ataque químico para revelar a microestrutura. No lixamento empregou-se lixas na seqüência: 100, 180, 220, 320, 400, 600, 1.000 e 1.200. O polimento foi realizado com pasta de diamante de 6 e 1 μm e solução de alumina com 0,3 μm . O ataque químico foi determinado empiricamente, sendo empregado a seguinte solução: 5 % HF + 30 % HNO₃ + 65 % H₂O.

Inicialmente, as microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica, empregando-se um microscópio ótico de luz refletida, modelo Olympus Bx 60M, que possibilita uma análise rápida e precisa da microestrutura. Outras análises foram realizadas empregando-se o microscópio Neophot-32, que possui aumento na faixa de 10 a 2.000 vezes. Este microscópio possui um sistema de aquisição de imagens que permite medir vários parâmetros microestruturais. Nesse microscópio foram analisadas as microestruturas no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente e determinada a densidade superficial de fibras e o diâmetro médio das fibras nas ligas eutéticas fibrosas.

A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A. Esse microscópio possui dois dispositivos de análise muito importantes: análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS) que possibilita determinar composições das ligas e análise por emissão de raios-X (XRE) que permite identificar a distribuição de soluto entre as fase. As análises semi-quantitativas das amostras foram realizadas por EDS visando identificar a composição das fases presentes. Este microscópio possibilita aumento máximo de 100.000 vezes, permitindo obter imagens da microestrutura com muita definição. As imagens das microestruturas foram obtidas por elétrons retroespalhados e por elétrons secundários.

4.2.5. Estudo das Transformações de Fase através de Análise Térmica Diferencial

Para se identificar as temperaturas de transformação, as amostras foram submetidas à técnica de análise térmica diferencial (DTA), que registra alterações térmicas causadas por mudanças químicas, estruturais ou por transformações de fase. O princípio dessa técnica consiste em registrar a diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra que está sendo analisada e uma amostra de referência, não reativa, quando submetidas a um processo controlado de aquecimento ou resfriamento. Para realizar essa análise, as amostras foram trituradas e pequenas quantidades pesando em média 150 mg foram analisadas. As amostras trituradas foram colocadas em um cadinho de alumina e ensaiadas em um equipamento de análise térmica Netzch STA 409. Para determinar as transformações de fase as amostras foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto até a temperatura de 1.620 °C, permaneceram nessa temperatura por 5 minutos. O resfriamento até a temperatura ambiente foi conduzido à taxa de resfriamento de 10 °C/minuto. O ensaio foi realizado em atmosfera de argônio, com fluxo de 50 ml/min. O objetivo desse teste foi determinar as temperaturas de transformação eutética de diferentes ligas: NiAl-Ta, NiAl-Mo e NiAl-Mo-0,075 % em átomos de X (X = Cr, Nb, Ta, Ti, V) com o interesse de determinar o efeito da adição dos elementos X.

4.2.6. Estudo da Estabilidade Microestrutural em Altas Temperaturas

Em temperaturas elevadas, a estrutura eutética pode sofrer reações interfaciais, que podem modificar sua morfologia. Para verificar a estabilidade da estrutura eutética, amostras da liga

eutética NiAl-10 % em átomos de Mo foram inseridas em um tubo de quartzo, que foi conduzido ao forno de tratamento térmico, com atmosfera controlada por vácuo e injeção de argônio. O tratamento térmico foi realizado à temperatura de 1.000 °C e por um período de 72 horas. Um outro procedimento empregado para verificar a estabilidade térmica da estrutura eutética consistiu em colocar amostras por um período de 24 horas nas temperaturas de 1.360, 1.440 e 1.520 °C, referentes a 85, 90 e 95 % da temperatura de fusão da liga eutética NiAl-Mo, que é de 1.600 °C. Nesse segundo ensaio, foi empregado o equipamento da análise térmica descrito no item anterior. As amostras empregadas nos ensaios de estabilidade térmica foram lixadas até grana de 1.200 e polidas com solução de alumina 0,3 µm. As microestruturas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura antes e após o ensaio de estabilidade térmica para se verificar as possíveis mudanças microestruturais ocorridas.

4.2.7. Estudo da Resistência à Oxidação em Altas Temperaturas

A resistência à oxidação de um material pode ser avaliada estudando-se suas variações de massa em uma determinada temperatura. Foi empregada a técnica de análise termogravimétrica que determina as variações de massa de uma amostra em função da temperatura. O ensaio de oxidação foi realizado no equipamento de análise térmica, Netzch STA 409, empregando amostras do composto intermetálico NiAl e amostras da liga eutética NiAl-Mo. As amostras foram aquecidas com taxa de 10 °C/minuto até a temperatura de 1.200 °C, permanecendo nessa temperatura por 24 horas. O ensaio foi realizado em ar sintético, com fluxo de 50 ml/min.

4.2.8. Estudo do comportamento mecânico.

Visando determinar o comportamento mecânico básico das amostras, ensaios de compressão foram utilizados. O corte dos corpos de prova a partir das amostras no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente foi semelhante. As amostras no estado bruto de fusão retiradas do forno a arco, inicialmente tiveram suas bases esmerilhadas. As bases das amostras, que ficam em contato com o cadinho do forno de fusão, foram esmerilhadas até se obter uma base plana. Essa amostra foi embutida a quente e sua base foi lixada e polida. A partir dessa superfície plana foi iniciado o corte para a obtenção dos corpos de prova, realizado com a máquina de corte Isomet. Os cortes foram feitos com discos abrasivos, velocidade de 3.500 rpm e

carga de 750 g. Após cada corte das amostras, as superfícies geradas foram lixadas até grana 1.200. O ensaio de compressão com as ligas no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente empregou corpos de prova com as seguintes dimensões: base quadrada medindo $3 \times 3 \text{ mm}^2$ e altura de 6 mm. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaio MTS TestStar II, com capacidade de carga de 100.00 N para ensaios a frio, e 20.000 para ensaios a quente. Empregou-se a taxa de deformação de $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para a realização dos ensaios. Foram realizados ensaios a frio, à temperatura ambiente e a quente, à temperatura de 900 °C.

Nos ensaios de compressão foram determinadas as curvas tensão de compressão-deformação à compressão, que apresentam os resultados do comportamento da cada uma das amostras ensaiadas. A partir dessas curvas foram determinados os limites de escoamento das amostras. Na região elástica dessas curvas, a tensão é linearmente proporcional à deformação. Para se determinar o limite de escoamento traçou uma reta paralela à região elástica da curva, deslocada de uma deformação de 0,2 %. A tensão medida no ponto de interseção da reta paralela com a curva tensão-deformação representa o limite de escoamento da amostra.

Capítulo 5

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

5.1. Avaliação Preliminar dos Sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W) e de suas Microestruturas no Estado Bruto de Fusão.

A primeira parte do trabalho esteve associada ao estudo dos diagramas pseudobinários dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W). Inicialmente, foi produzida a matriz NiAl, na qual os metais refratários seriam adicionados. Os sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W) foram posteriormente estudados para se determinar as composições eutéticas e características de processamento. Nesse caso, as ligas foram produzidas e analisadas através de microscopias ótica e eletrônica de varredura.

5.1.1. Avaliação do Sistema NiAl-Mo

A tabela 5.1 apresenta as composições das ligas do sistema NiAl-Mo avaliadas. No diagrama pseudobinário da liga NiAl-Mo, a reação eutética ocorre com o teor de 10 % em átomos de Mo, à temperatura de 1.600 °C [Kubaschewski, 1993]. Junto à temperatura eutética, a solubilidade máxima de molibdênio é de 3 % em átomos. As microestruturas das ligas hipoeutéticas Mo4 e Mo8 mostradas nas figuras 5.1 e 5.2 apresentam as fases escura e clara. A região escura corresponde à fase primária, que é uma solução sólida de molibdênio no NiAl. A solubilidade do Mo no NiAl foi de 0,5 % em átomos. Kubaschewski [Kubaschewski, 1993] afirmou que a solubilidade máxima do Mo no NiAl é de 1,5 % em átomos. A liga Mo9 mostrada

na figura 5.3 apresenta poucas fases primárias. Essa liga possui composição próxima da composição eutética e sua microestrutura apresenta elevado grau de regularidade, observado na figura 5.4. A região clara representa a estrutura eutética, constituída por fibras de Mo na matriz NiAl. Através dessas composições observa-se a evolução microestrutural em direção à microestrutura eutética. Na composição eutética, liga com composição NiAl-10 % em átomos de Mo, a microestrutura é formada por células eutéticas fibrosas constituídas por uma grande densidade de fibras de molibdênio na matriz NiAl, vistas nas figuras 5.5 e 5.6. Nos contornos das colônias eutéticas são observadas pequenas dendritas de Mo. Os trabalhos de Chen [Chen, 2000] e Subramanian [Subramanian, 1994] também exibem essa microestrutura. Nas ligas hipereutéticas Mo11 a Mo25 foram constatadas mudanças microestruturais à medida que as composições se afastavam do ponto eutético. As ligas Mo11 e Mo13, respectivamente figuras 5.7 e 5.8, apresentam microestruturas eutéticas essencialmente semelhantes, constituídas por fibras de molibdênio na matriz NiAl e pequenos precipitados da fase primária rica em molibdênio nos contornos das colônias eutéticas. Nas ligas Mo16, Mo20 e Mo25, figuras 5.9 a 5.10, as partículas segregadas possuem grandes dimensões, havendo diminuição das regiões eutéticas e do NiAl. Essa fase primária possui teores de molibdênio acima de 80 % em átomos, como mostra a tabela 5.2.

Tabela 5.1. Composição das ligas do sistema NiAl–Mo.

Liga	Ni % em átomos	Al % em átomos	Mo % em átomos
Mo4	47,76	47,76	4,48
Mo8	45,92	45,92	8,16
Mo9	45,50	45,50	9,0
Mo10	45,00	45,00	10,0
Mo11	44,40	44,40	11,2
Mo13	43,10	43,10	13,8
Mo16	42,00	42,00	16,0
Mo20	40,00	40,00	20,0
Mo25	37,50	37,50	25,0

A microestrutura das ligas Mo11 e Mo13 assemelha-se mais à microestrutura da liga eutética Mo10 do que às ligas Mo16, Mo20 e Mo25, onde o caráter hipereutético é mais pronunciado. Através de microscopia eletrônica de varredura, MEV, foram confirmadas as microestruturas observadas no microscópio ótico, bem como foram realizadas análises semi-quantitativas usando microssonda EDS, com resultados apresentados na tabela 5.2. A composição da matriz NiAl foi constante nas ligas, sendo caracterizada pelo baixo teor de Mo dissolvido, em torno de 0,5 % em átomos de Mo. A fase segregada possui alto teor de Mo, acima de 80 % em átomos de Mo, porém os teores de Al e Ni nessas fases variam.

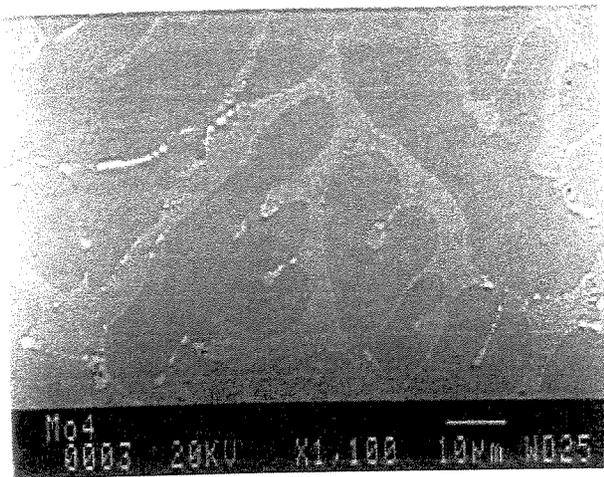


Figura 5.1. Microestrutura da amostra da liga Mo4.

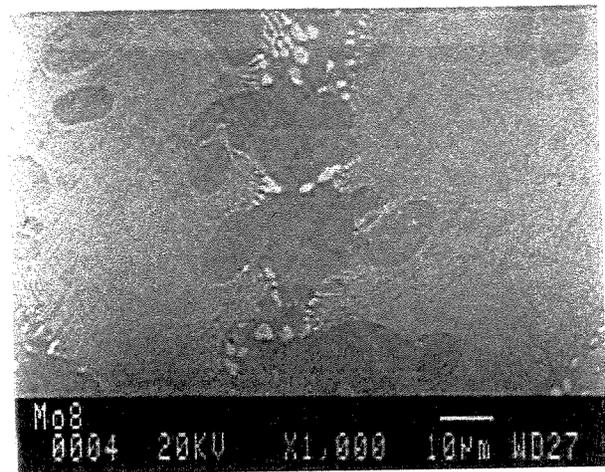


Figura 5.2. Microestrutura da amostra da liga Mo8.

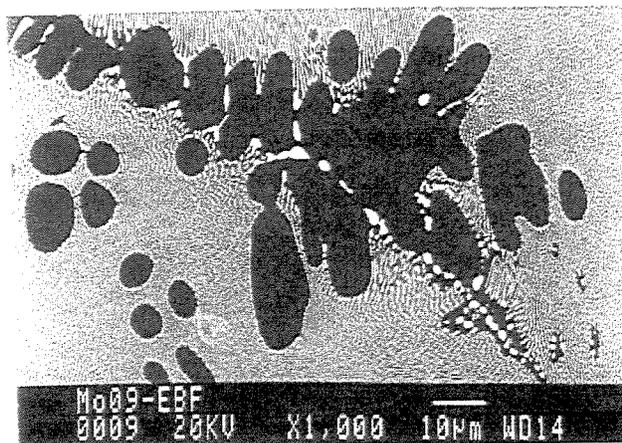


Figura 5.3. Microestrutura da amostra da liga Mo9.

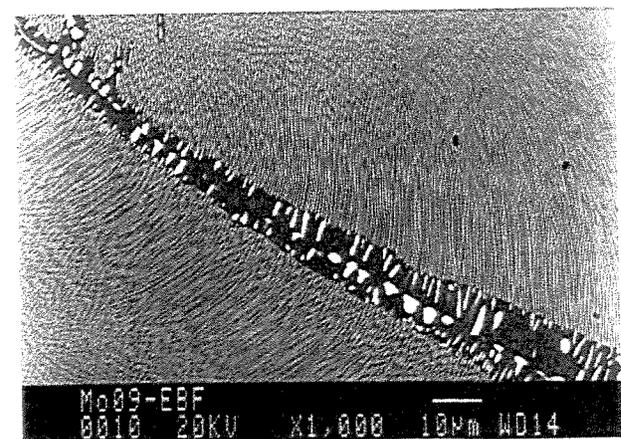


Figura 5.4. Microestrutura da amostra da liga Mo9.

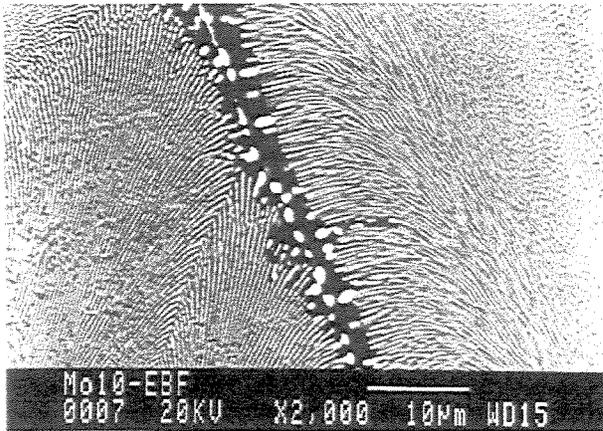


Figura 5.5. Microestrutura da amostra da liga Mo10.

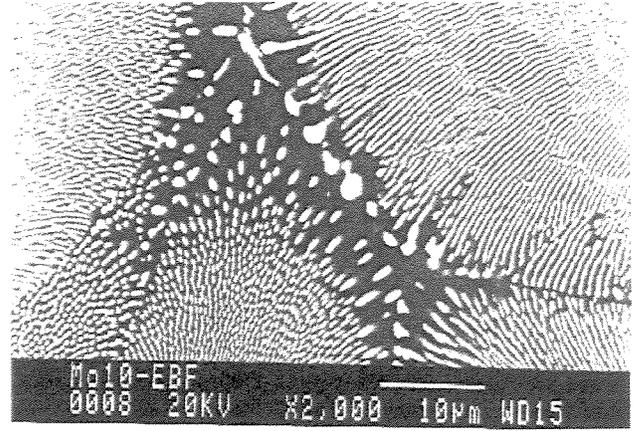


Figura 5.6. Microestrutura da amostra da liga Mo10.

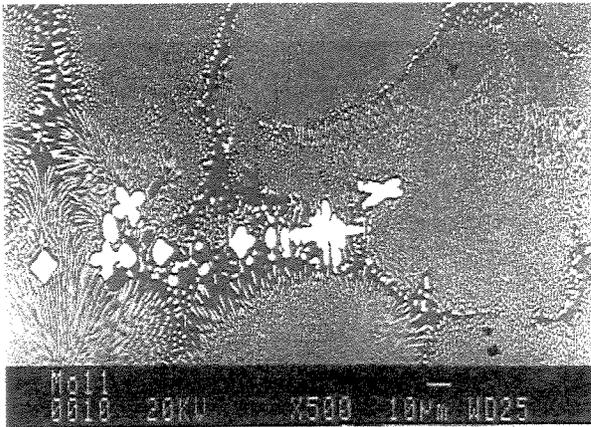


Figura 5.7. Microestrutura da amostra da liga Mo11.

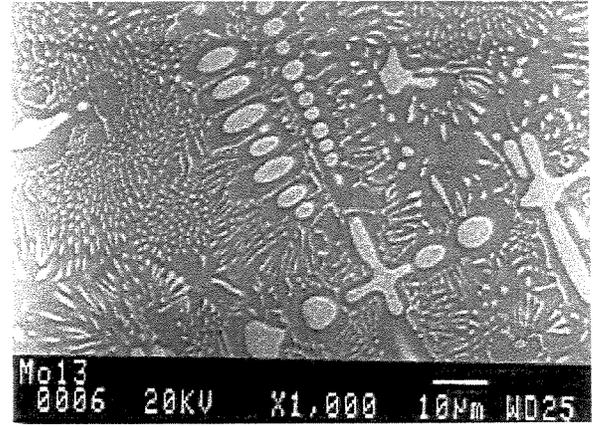


Figura 5.8. Microestrutura da amostra da liga Mo13.

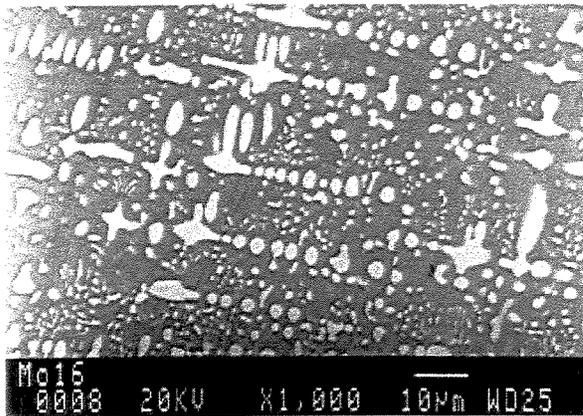


Figura 5.9. Microestrutura da amostra da liga Mo16.

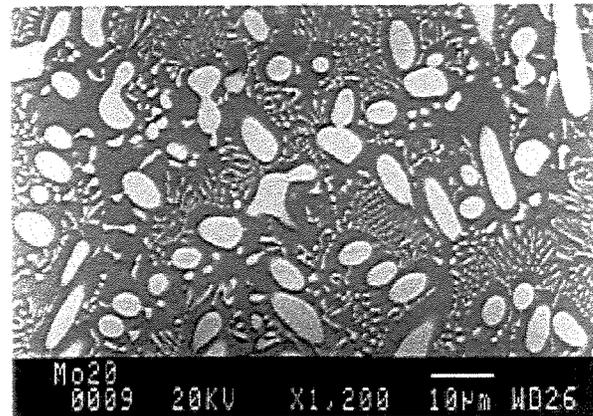


Figura 5.10. Microestrutura da amostra da liga Mo20.

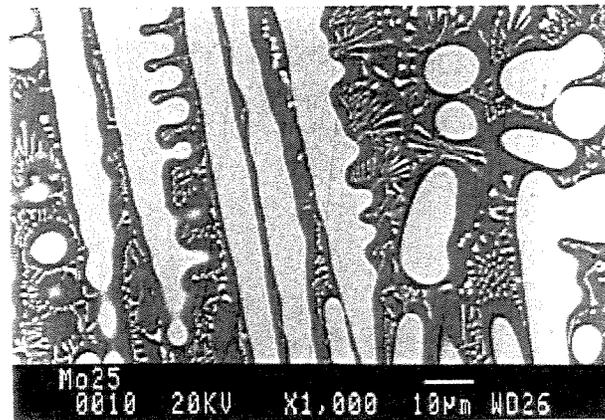


Figura 5.11. Microestrutura da amostra da liga Mo25.

Tabela 5.2. Composição das ligas NiAl-Mo determinadas através de EDS-MEV.

Liga	Matriz NiAl % em átomos	Estrutura Eutética % em átomos	Precipitados % em átomos
Mo4	53,3Ni-46,2Al-0,6Mo	46,6Ni-40,1Al-13,2Mo	9,6Ni-10,0Al-80,3Mo
Mo8	52,9Ni-46,5Al-0,6Mo	47,2Ni-41,2Al-11,5Mo	6,6Ni-8,8Al-84,6Mo
Mo9	-	49,9Ni-40,6Al-9,5Mo	-
Mo10	-	49,0Ni-40,7Al-10,3Mo	-
Mo11	51,1Ni-45,3Al-0,6Mo	49,0Ni-42,0Al-9,0Mo	4,5Ni-8,8Al-86,7Mo
Mo13	53,7Ni-45,9Al-0,5Mo	51,1Ni-40,2Al-8,7Mo	4,5Ni-8,2Al-87,3Mo
Mo16	56,8Ni-42,6Al-0,5Mo	51,8Ni-38,1Al-10,8Mo	6,1Ni-8,8Al-85,5Mo
Mo20	53,3Ni-46,2Al-0,5Mo	47,2Ni-43,8Al-8,9Mo	3,7Ni-2,5Al-95,5Mo
Mo25	52,8Ni-46,7Al-0,5Mo	47,8Ni-41,9Al-10,3Mo	3,9Ni-8,6Al-87,5Mo

A produção das ligas contendo molibdênio foi complexa devido à dificuldade em misturar esse elemento na forma de pó, com o NiAl na forma de pequenos pedaços. Quando o pó de molibdênio entrava em contato com o cadinho de cobre antes do início fusão, permanecia aderido ao cadinho e não se misturava com a liga. A solução adotada para se produzir essa liga foi triturar parte do NiAl até que se obtivesse partículas muito pequenas. Essas partículas forravam o cadinho do forno para que o molibdênio não entrasse em contato com este. As partículas maiores de NiAl cobriam o pó de molibdênio para que o arco voltaico não o espalhasse. Quando fundidas,

as ligas NiAl-Mo apresentavam grande viscosidade, mas permitiam seu movimento no cadinho de cobre para efetuar a homogeneização.

5.1.2. Avaliação do Sistema NiAl-Nb

As composições das ligas do sistema NiAl-Nb produzidas para o estudo das microestruturas no estado bruto de fusão são apresentadas na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Composição das ligas do sistema NiAl-Nb.

Liga	Ni % em átomos	Al % em átomos	Nb % em átomos
Nb4	47,76	47,76	4,48
Nb8	45,90	45,90	8,20
Nb11	44,34	44,34	11,32
Nb13	43,05	43,05	13,90
Nb16	41,90	41,90	16,20
Nb16,5	41,75	41,75	16,50
Nb17	41,50	41,50	17,00
Nb20	40,00	40,00	20,00
Nb25	37,50	37,50	25,00

De acordo com o diagrama pseudobinário proposto por Kornilov para o sistema NiAl-Nb, existe uma reação eutética junto à temperatura de 1.440 °C, no teor de 16 % em átomos de Nb [Shermam, 1986]. Nesse diagrama pseudobinário, o NiAl apresenta 1 % em átomos Nb dissolvido e o eutético é composto por lamelas da matriz NiAl e da fase de Laves NiAlNb. As ligas hipoeutéticas Nb4 a Nb13 apresentam microestruturas constituídas por três regiões: a fase primária NiAl, representada pela região escura na microestrutura, o eutético lamelar e uma fase clara nos seus contornos, conforme pode ser observado nas figuras 5.12 até 5.15. A fase primária NiAl é uma solução sólida de nióbio na matriz NiAl. A solubilidade do nióbio foi inferior à 1 % em átomos, como apresenta a tabela 5.4.

O diagrama pseudobinário dessa liga indica que a composição eutética ocorre com 16 % em átomos de Nb. Entretanto, foi observado que as ligas na faixa de 16 a 17 % em átomos de Nb apresentam microestruturas eutéticas. As micrografias das ligas Nb16, Nb16,5 e Nb17 mostram colônias eutéticas lamelares, como indicam as figuras 5.16 a 5.18. Através da análise semi-quantitativa por EDS realizada através de MEV, foram determinadas as composições das fases presentes, mostradas na tabela 5.4. A fase clara é a fase de Laves NiAlNb e o eutético é composto por lamelas de NiAl e NiAlNb, respectivamente lamelas escuras e claras. As ligas hipereutéticas Nb20 e Nb25 apresentam três fases: o NiAl, a estrutura eutética lamelar e a fase de Laves, como exibem as figuras 5.19 e 5.20.

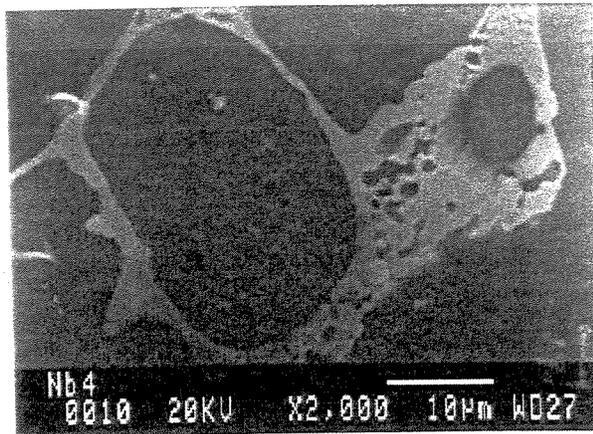


Figura 5.12. Microestrutura da amostra da liga Nb4.

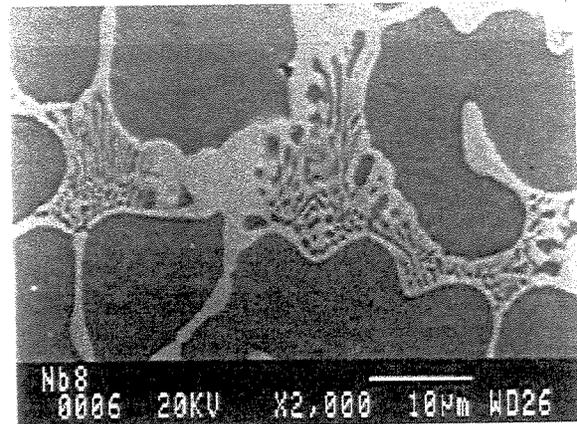


Figura 5.13. Microestrutura da amostra da liga Nb8.

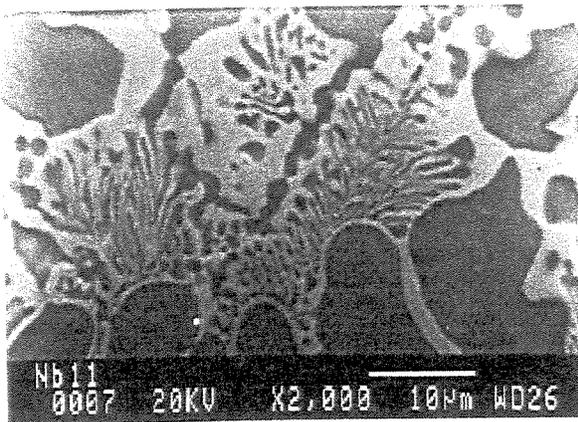


Figura 5.14. Microestrutura da amostra da liga Nb11.

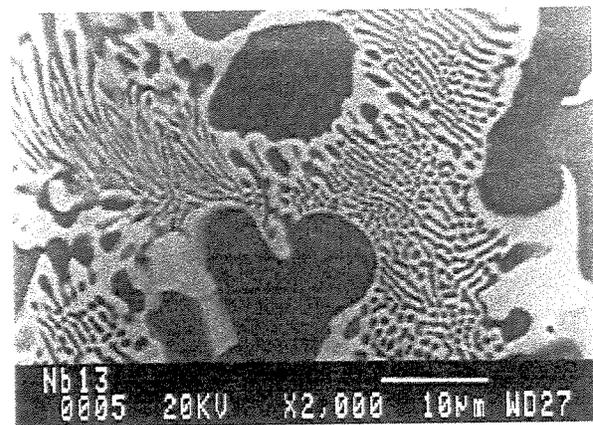


Figura 5.15. Microestrutura da amostra da liga Nb13.

A análise por EDS revelou que a solubilidade do Nb no NiAl é baixa, inferior a 1 % em átomos de Nb nas ligas hipoeutéticas e eutéticas, enquanto nas ligas hipereutéticas a solubilidade foi de 1,5 % em átomos de Nb, concordando com os trabalhos de Sherman [Sherman, 1986], Whittenberger [Whittenberger, 1989], [Whittenberger, 1992], Reviere [Reviere, 1992].

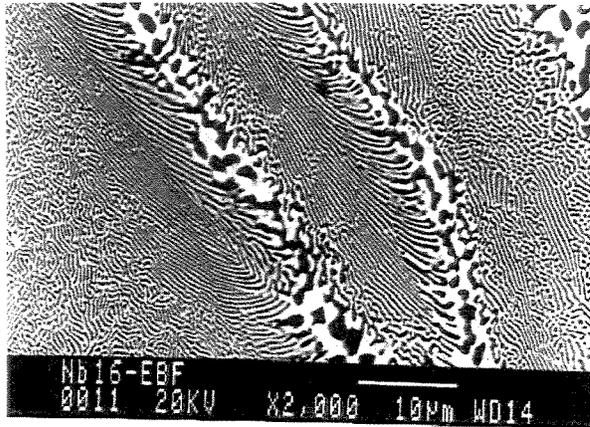


Figura 5.16. Microestrutura da amostra da liga Nb16.

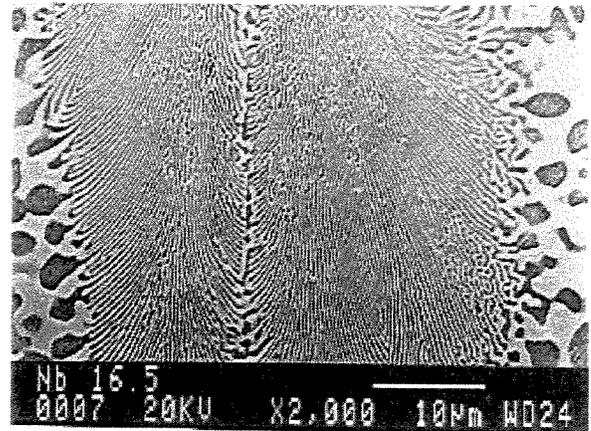


Figura 5.17. Microestrutura da amostra da liga Nb16,5.

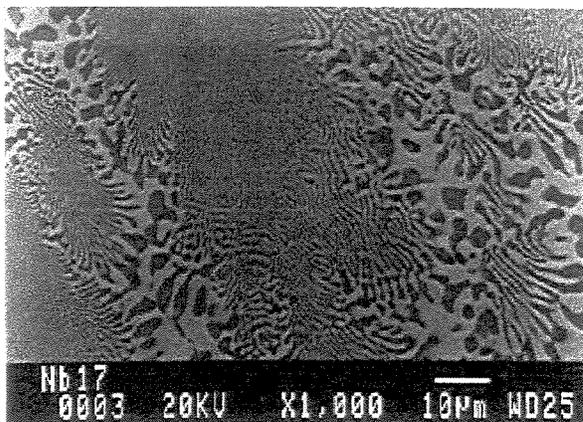


Figura 5.18. Microestrutura da amostra da liga Nb17.

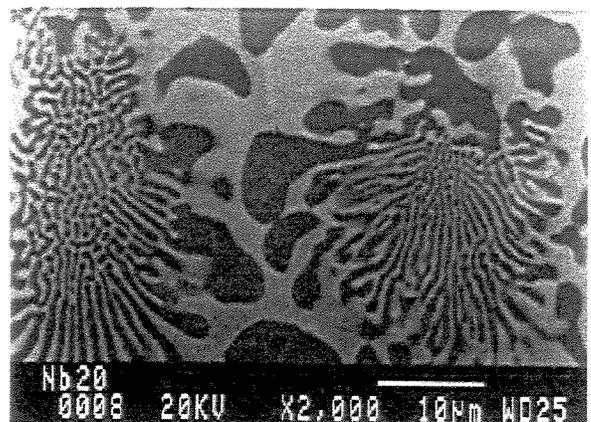


Figura 5.19. Microestrutura da amostra da liga Nb20.

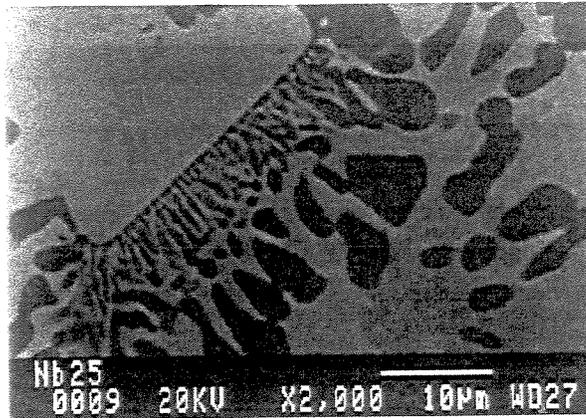


Figura 5.20. Microestrutura da amostra da liga Nb25.

Tabela 5.4. Composição das ligas NiAl-Nb determinadas através de EDS-MEV.

Liga	Matriz NiAl % em átomos	Composição Eutético % em átomos	Fase Clara NiAlNb % em átomos
Nb4	58,8Ni-41,7Al-0,3Nb	-	32,9Ni-36,4Al-30,7Nb
Nb8	58,7Ni-40,9Al-0,8Nb	44,0Ni-38,9Al-17,1Nb	36,0Ni-33,5Al-30,5Nb
Nb11	59,0Ni-40,6Al-0,4Nb	44,4Ni-38,4Al-17,2Nb	36,4Ni-33,2Al-30,3Nb
Nb16	59,4Ni-40,0Al-0,6Nb	44,1Ni-39,3Al-16,5Nb	40,1Ni-29,2Al-30,4Nb
Nb16,5	54,9Ni-44,3Al-0,8Nb	43,3Ni-40,5Al-16,2Nb	37,4Ni-28,6Al-34,0Nb
Nb17	59,7Ni-39,3Al-0,7Nb	46,5Ni-40,9Al-12,6Nb	25,3Ni-27,7Al-46,9Nb
Nb20	54,5Ni-43,9Al-1,5Nb	47,4Ni-41,0Al-11,6Nb	30,9Ni-34,4Al-34,7Nb
Nb25	53,9Ni-44,4Al-1,7Nb	46,3Ni-41,6Al-12,1Nb	35,0Ni-31,3Al-33,8Nb

A dificuldade em se determinar a composição eutética no sistema NiAl-Nb, a partir do diagrama pseudobinário, também foi verificada no trabalho de Araujo [Araujo, 2002], que realizou seu estudo baseando-se no diagrama pseudobinário do sistema NiAl-Nb apresentado por Sherman [Sherman, 1986]. Segundo tal diagrama pseudobinário, a composição eutética ocorre com 16 % em átomos de Nb o que levou Araujo [Araujo, 2002] a adicionar à matriz NiAl, diversos teores de nióbio em torno da composição eutética, ou seja, foi investigado a faixa de 15 à 18 % em átomos de Nb. Apesar desse amplo estudo, as microestruturas eutéticas continuaram sendo obtidas apenas dentro de uma faixa de composições limitada. Araujo [Araujo, 2002] usou teores de nióbio na faixa de 15,5 à 16,5 % em átomos em uma matriz não estequiométrica de

NiAl. De acordo com tal estudo, a liga que possui o comportamento mais próximo da composição eutética apresenta a composição: 40,7Ni-43,2Al-16,1 % em átomos de Nb.

5.1.3. Avaliação do Sistema NiAl-Ta

O estudo do sistema NiAl-Ta foi elaborado de forma similar aos anteriores. Inicialmente, foi realizado o estudo da microestrutura no estado bruto de fusão, com o fim de se determinar a composição eutética. As composições das ligas do sistema NiAl-Ta produzidas para a realização desse estudo são apresentadas na tabela 5.5.

Tabela 5.5. Composição das ligas do sistema NiAl-Ta.

Liga	Ni % em átomos	Al % em átomos	Ta % em átomos
Ta4	47,94	47,94	4,12
Ta7	46,49	46,49	7,02
Ta9	45,41	45,41	9,18
Ta11	44,58	44,58	10,84
Ta12	43,92	43,92	12,16
Ta13,5	43,25	43,25	13,5
Ta14	43,0	43,0	14,0
Ta14,5	42,75	42,75	14,5
Ta15	42,5	42,5	15,0
Ta15,5	42,25	42,25	15,5
Ta16	42,0	42,0	16,0
Ta17	41,5	41,5	17,0
Ta20	40,0	40,0	20,0

Nas figuras 5.21 a 5.38 são observadas as microestruturas das ligas no estado bruto de fusão. A análise geral apresenta ligas hipoeutéticas entre 4 e 13,5 % em átomos de Ta, eutéticas na faixa de 14 a 15,5 % em átomos de Ta e hipereutéticas a partir de 16 % em átomos de Ta. A análise através de microscopia ótica e eletrônica de varredura permitiu verificar as diversas microestruturas obtidas em função do teor de tântalo na liga.

As ligas hipoeutéticas, Ta4 a Ta13,5, apresentam microestrutura constituída pela matriz NiAl, representada pela fase escura, cujos contornos possuem uma estrutura eutética lamelar e uma fase clara, rica em tântalo, como indicam as figuras 5.21 a 5.26. As fases presentes nessas ligas foram quantificadas através de MEV e os resultados são apresentados na tabela 5.6. A fase escura é uma solução sólida de tântalo no NiAl, com teores de 0,9 até 1,9 % em átomos de Ta dissolvido, enquanto a fase clara é rica em tântalo. Foram encontradas outras fases cujas composições foram determinadas através de MEV, porém essas fases não estavam presentes em todas as ligas e não eram fáceis de ser identificadas.

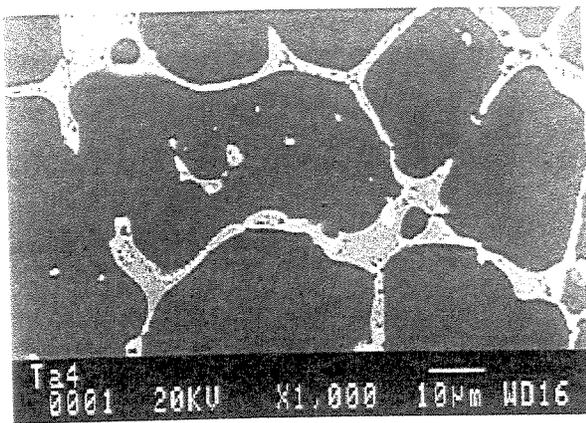


Figura 5.21. Microestrutura da amostra da liga Ta4.

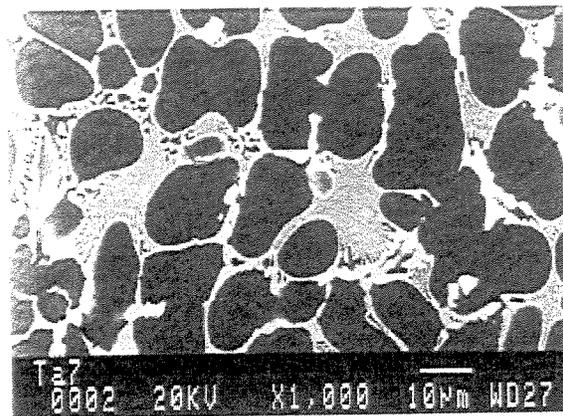


Figura 5.22. Microestrutura da amostra da liga Ta7.

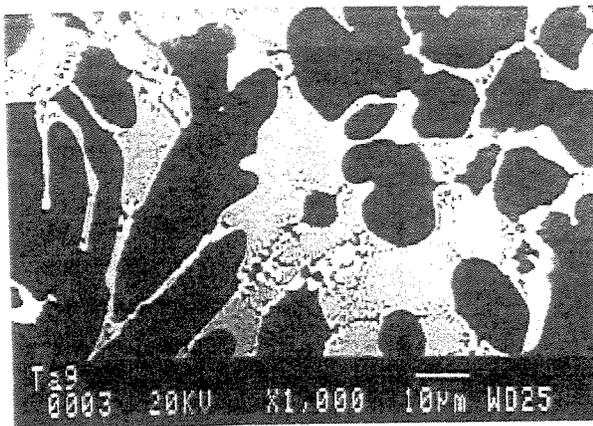


Figura 5.23. Microestrutura da amostra da liga Ta9.

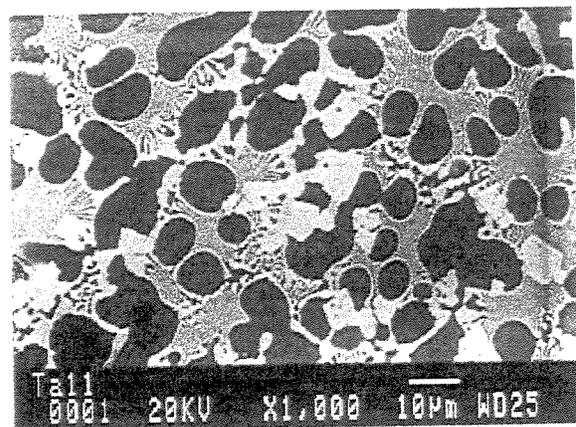


Figura 5.24. Microestrutura da amostra da liga Ta11.

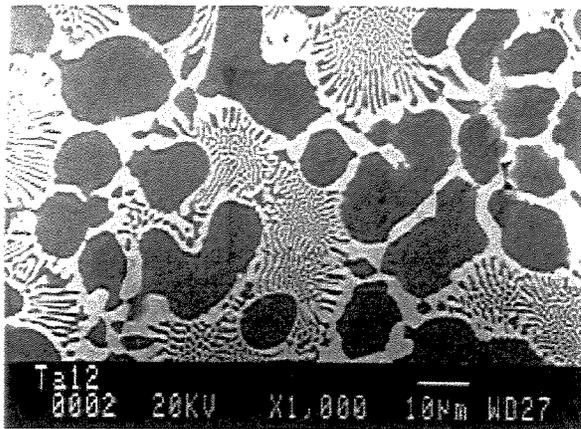


Figura 5.25. Microestrutura da amostra da liga Ta12.

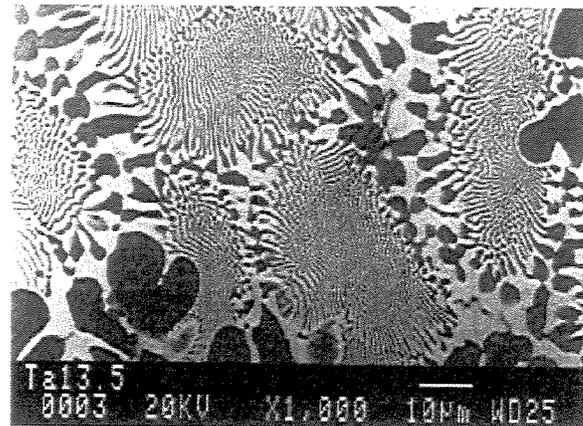


Figura 5.26. Microestrutura da amostra da liga Ta13,5.

O resultado desse estudo constatou que a determinação da composição eutética nesse sistema foi complexo, pois encontrou-se uma faixa de composições, entre 14 e 15,5 % em átomos de Ta, onde ocorreu a formação da estrutura eutética. Johnson [Johnson, 1995-B] encontrou microestruturas eutéticas no estado bruto de fusão com teores de tântalo entre 14 e 16 % em átomos de Ta. No presente trabalho, o teor de 16 % em átomos de Ta forneceu estrutura hipereutética, o que caracteriza-se como divergência em relação aos resultados de Johnson [Johnson, 1995-B]. Dentro dessa faixa de teores de tântalo (14 e 16 % em átomos de Ta), a liga NiAl-15,5 % em átomos de Ta apresentou a microestrutura eutética mais refinada. Os resultados obtidos da literatura mostram que não existe consenso em relação à temperatura e composição eutéticas. De acordo com Johnson [Johnson, 1994], [Johnson, 1995-B], a reação eutética no sistema NiAl-Ta ocorre junto à composição 15,5 % em átomos de Ta e temperatura de 1.550 °C. De acordo com Zeumer [Zeumer, 1997-A], essa reação eutética ocorre junto à composição 14 % em átomos de Ta e temperatura de 1.500 °C e Whittenberger [Whittenberger, 1997] sugere que a transformação eutética ocorre na composição 15,5 % em átomos de Ta. As ligas Ta14, Ta14,5, Ta15 e Ta15,5, com microestruturas mostradas nas figuras 5.27 a 5.34, mostram estruturas lamelares, com partículas segregadas nos contornos de grão. A lamela escura é uma solução sólida de Ta em NiAl, enquanto a lamela clara é a fase de Laves NiAlTa, como indica a tabela 5.6. Johnson [Johnson, 1994], [Johnson, 1995-B], utilizando a composição NiAl-15,5 % em

átomos de Ta, obteve uma estrutura eutética lamelar, constituída por lamelas de NiAl e lamelas da fase de Laves NiAlTa. Por outro lado, o mesmo autor, ao utilizar a composição NiAl-15 % em átomos de Ta, além do eutético NiAl-NiAlTa, observou a fase de Heusler, Ni₂AlTa, segregada nos contornos das células eutéticas. Zeumer [Zeumer, 1997-A] trabalhando com a composição NiAl-14 % em átomos de Ta obteve uma microestrutura eutética lamelar constituída pelas fases NiAl e NiAlTa.

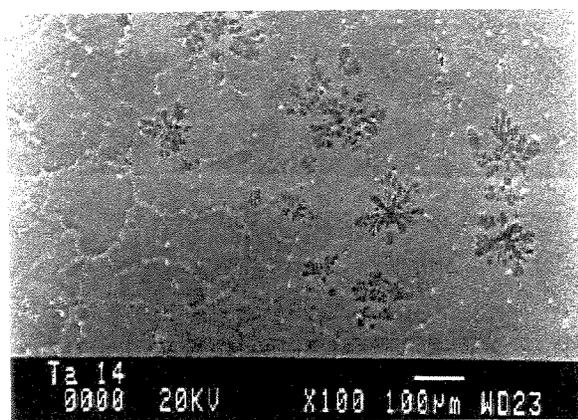


Figura 5.27. Microestrutura da amostra da liga Ta14.

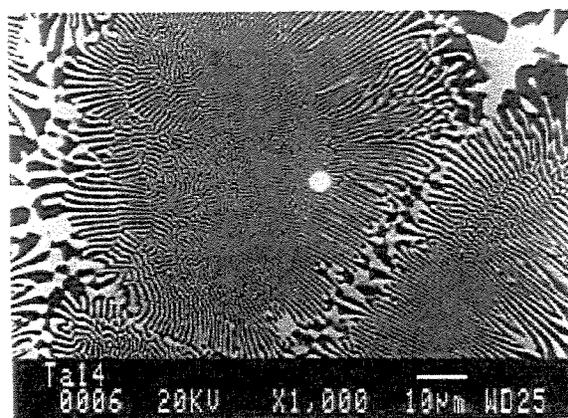


Figura 5.28. Microestrutura da amostra da liga Ta14.

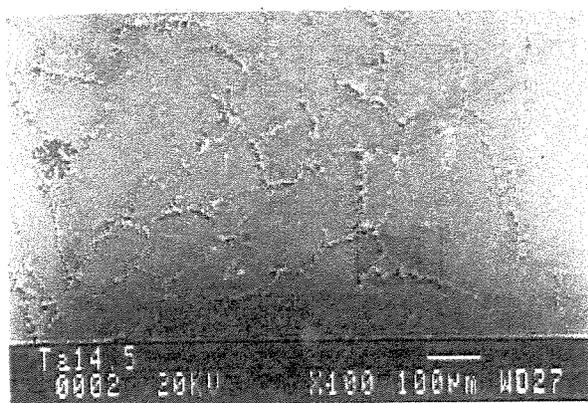


Figura 5.29. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5.

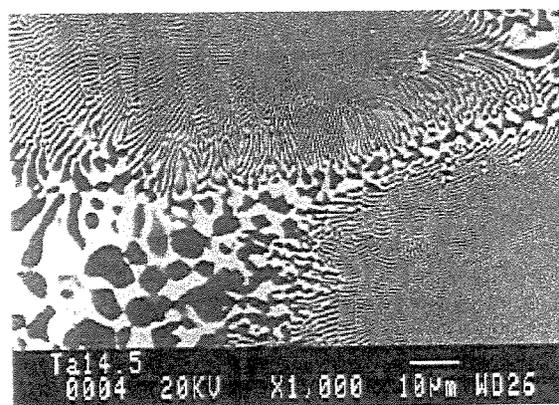


Figura 5.30. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

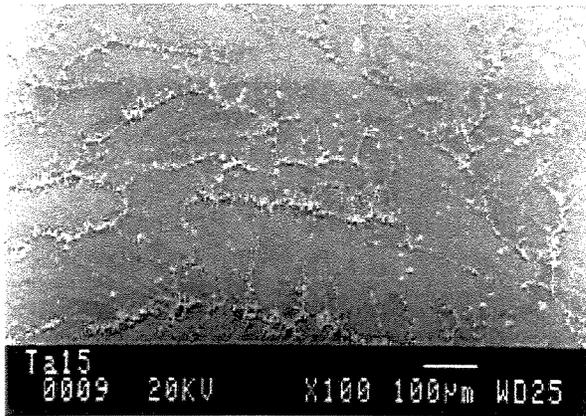


Figura 5.31. Microestrutura da amostra da liga Ta15.

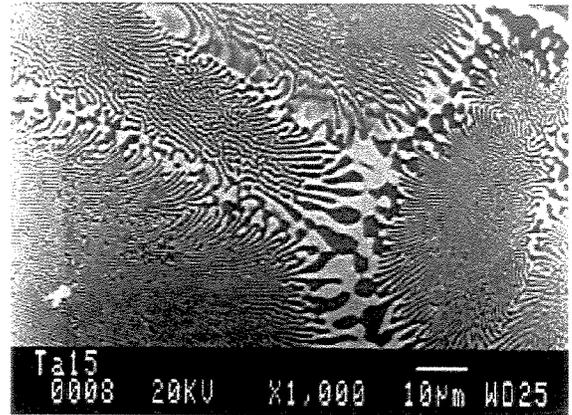


Figura 5.32. Microestrutura da amostra da liga Ta15.

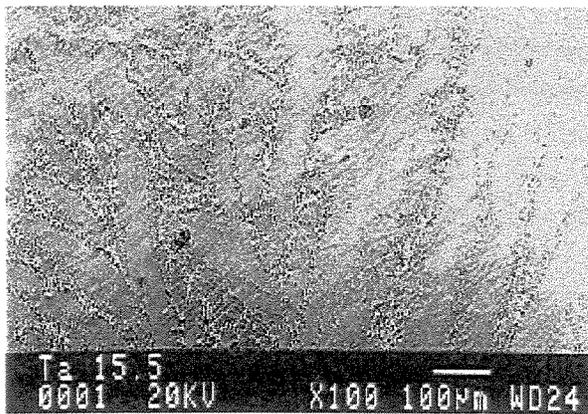


Figura 5.33. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5.

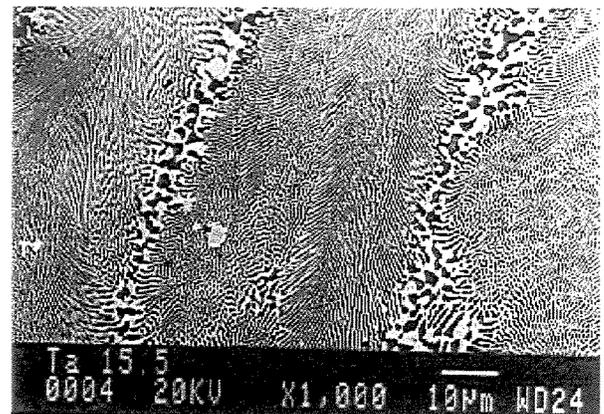


Figura 5.34. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5.

Utilizando ligas com maiores teores de tântalo, Ta16 a Ta20, com microestruturas mostradas nas figuras 5.35 a 5.38, obteve-se a precipitação da fase rica em tântalo, localizada nos contornos das células eutéticas. Na liga Ta20, figura 5.38, a estrutura eutética e a fase rica em tântalo se apresentam em quantidades equivalentes na microestrutura. A análise semi-quantitativa realizada com EDS no MEV das ligas NiAl-Ta com teores de tântalo variando de 4 a 20 % em átomos de Ta é apresentada na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Composição das ligas NiAl-Ta determinadas através de EDS-MEV.

Liga	Composição Geral % em átomos	Matriz NiAl % em átomos	Eutético % em átomos	Fase Clara NiAlTa % em átomos
Ta4	45,9Ni-50,3Al-3,2Ta	51,6Ni-47,4Al-0,9Ta	-	38,0Ni-26,5Al-35,5Ta
Ta7	46,5Ni-48,3Al-5,2Ta	51,7Ni-47,4Al-0,9Ta	55,9Ni-23,2Al-20,9Ta	30,6Ni-17,6Al-51,9Ta
Ta9	48,0Ni-45,1Al-7,0Ta	51,7Ni-47,3Al-1,1Ta	53,8Ni-25,6Al-20,6Ta	30,1Ni-17,4Al-52,5Ta
Ta11	51,7Ni-38,6Al-9,7Ta	53,0Ni-46,0Al-1,0Ta	55,2Ni-24,2Al-20,6Ta	30,6Ni-16,9Al-52,5Ta
Ta12	53,2Ni-35,5Al-11,3Ta	51,6Ni-48,0Al-1,1Ta	54,1Ni-26,7Al-19,3Ta	28,9Ni-17,4Al-53,6Ta
Ta13,5	48,3Ni-38,6Al-13,1Ta	52,9Ni-46,7Al-1,4Ta	39,1Ni-43,4Al-17,6Ta	26,8Ni-37,5Al-35,6Ta
Ta14	46,9Ni-38,2Al-14,9Ta	-	45,7Ni-39,7Al-14,6Ta	36,4Ni-26,3Al-36,8Ta
Ta14,5	45,2Ni-38,6Al-16,2Ta	-	44,1Ni-40,2Al-15,7Ta	41,4Ni-21,4Al-37,1Ta
Ta15	46,4Ni-37,4Al-16,3Ta	-	45,2Ni-35,6Al-15,2Ta	34,3Ni-29,1Al-36,6Ta
Ta15,5	46,7Ni-37,2Al-16,1Ta	-	45,3Ni-38,9Al-15,8Ta	37,7Ni-25,6Al-36,6Ta
Ta16	43,9Ni-38,9Al-17,2Ta	-	44,3Ni-40,8Al-14,8Ta	29,8Ni-33,9Ni-36,3Ta
Ta17	46,8Ni-36,7Al-16,4Ta	52,6Ni-45,5Al-1,9Ta	45,9Ni-38,9Al-15,1Ta	32,1Ni-31,5Al-36,5Ta
Ta20	44,6Ni-35,3Al-20,1Ta	53,0Ni-45,7Al-1,3Ta	46,8Ni-38,4Al-14,8Ta	32,2Ni-31,1Al-36,7Ta

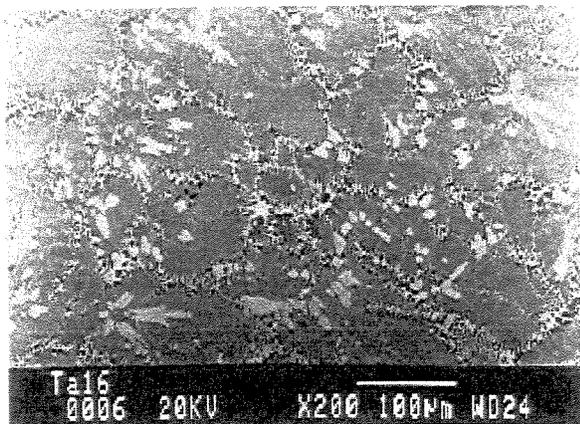


Figura 5.35. Microestrutura da amostra da liga Ta16.

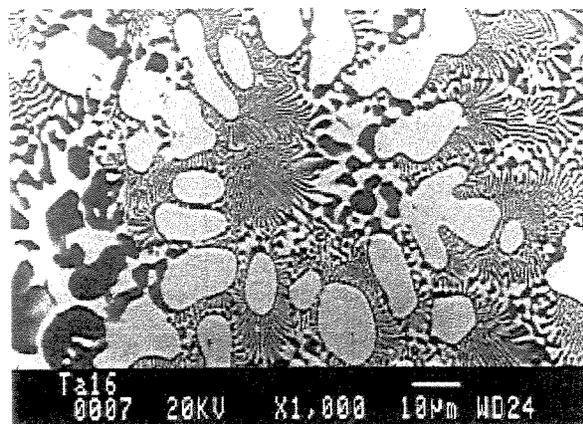


Figura 5.36. Microestrutura da amostra da liga Ta16.

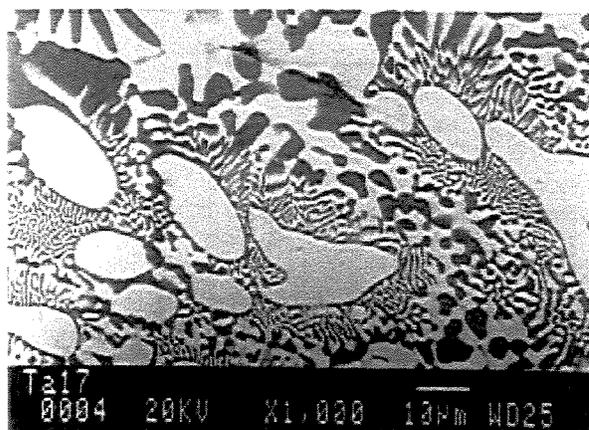


Figura 5.37. Microestrutura da amostra da liga Ta17.

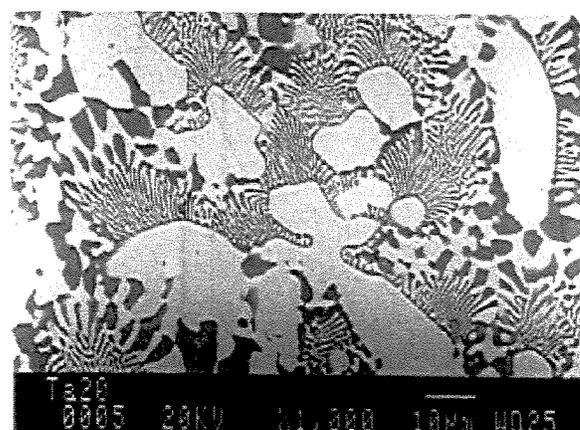


Figura 5.38. Microestrutura da amostra da liga Ta20.

5.1.4. Avaliação do Sistema NiAl-W

As informações sobre essa transformação eutética são limitadas. De acordo com o diagrama pseudobinário da liga NiAl-W proposto por Budberg [Budberg, 1958], a transformação eutética ocorre junto à composição igual a 10 % em átomos de W e temperatura de 1.600 °C. Ainda segundo esse estudo, a solubilidade do tungstênio no NiAl é de 9 % em átomos de W na temperatura eutética. Tratando-se de um trabalho pioneiro, diversas publicações citam os resultados obtidos por Budberg, tecendo comentários e fazendo correções. Kaufman [Kaufman, 1975], Nash [Nash, 1983] e Chakravorty [Chakravorty, 1986], [Chakravorty, 1989] propuseram correções às informações fornecidas por Budberg. Aleksseva [Aleksseva, 1993] em uma revisão abrangente sobre o sistema NiAl-W, compatibilizou os resultados apresentados por Budberg com aqueles obtidos por Nash [Nash, 1983]. De acordo com Aleksseva [Aleksseva, 1993], a transformação eutética ocorre com o teor de 1,4 % em átomos de W, na temperatura de 1.600 °C. A solubilidade do tungstênio no NiAl na temperatura eutética é de 1 % em átomos e de 0,2 % em átomos na temperatura de 1.250 °C.

A tabela 5.7 apresenta o conjunto de composições avaliado. Os resultados mostram que não foi obtida estrutura eutética em nenhum caso. As microestruturas no estado bruto de fusão

são constituídas pela matriz NiAl com partículas de tungstênio aleatoriamente distribuídas. Algumas regiões apresentaram um alto teor dessas partículas, enquanto outras regiões continham apenas o NiAl, como mostram as figuras 5.39 e 5.40. Os resultados obtidos com a composição NiAl-1,4 % em átomos de W, presente na figura 5.39, indica que não ocorreu a formação de regiões eutéticas. Através de MEV foi observado que o composto NiAl não dissolveu o W, resultado que contradiz os resultados de Budberg [Budberg, 1958] e de Aleksseva [Aleksseva, 1993]. Como todas as ligas apresentaram o mesmo tipo de microestrutura, as ligas W1 e W4 caracterizam toda a faixa de composições produzidas.

Tabela 5.7. Composição das ligas do sistema NiAl-W.

Liga	Ni % em átomos	Al % em átomos	W % em átomos
W1	49,30	49,30	1,40
W4	47,95	47,95	4,10
W7	46,50	46,50	7,00
W9	45,43	45,43	9,14
W11	44,62	44,62	10,76
W12	43,97	43,97	12,06

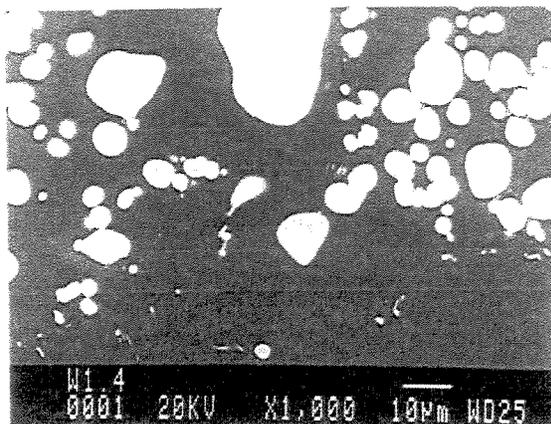


Figura 5.39. Microestrutura da amostra da liga W1.

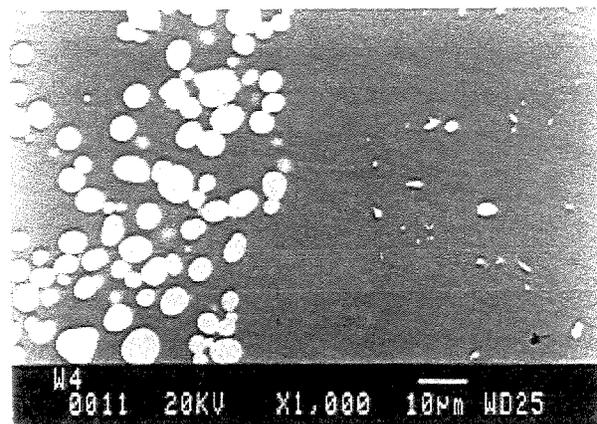


Figura 5.40. Microestrutura da amostra da liga W4.

A preparação das ligas do sistema NiAl-W revelou ser bastante complexa. O tungstênio na forma de pó, semelhante ao molibdênio, dificultou sua mistura com o NiAl. Outro problema foi o elevado ponto de fusão do tungstênio (superior a 3.400 °C), que provocava a perda de alumínio das amostras. Para teores acima 12 % em átomos de W não se conseguia processar a amostra. Neste caso, apenas parte da liga em contato com o arco voltáico era fundida, permanecendo o restante da liga no estado sólido, inviabilizando sua preparação.

Alguns fatos podem ser observados na análise global dos resultados obtidos. A investigação do sistema NiAl-Mo revelou concordância com dados presentes na literatura, em particular com o diagrama pseudobinário utilizado [Kubaschewski, 1993]. As microestruturas obtidas são formadas por colônias eutéticas fibrosas, onde as fibras de Mo estão dispersas na matriz NiAl. O estudo do sistema NiAl-Nb revelou discrepâncias com dados da literatura, em particular com o diagrama pseudobinário de Kornilov [Shermam, 1986], que sugere transformação eutética em 16 % em átomos de Nb. Foram obtidas microestruturas eutéticas lamelares na faixa de 16 até 17 % em átomos de Nb. Com relação ao sistema NiAl-Ta, seu estudo resultou na obtenção de microestruturas eutéticas do tipo lamelar. Porém, não foi possível determinar uma única composição eutética, mas uma faixa de composições, entre 14 e 15,5 % em átomos de Ta, onde ocorriam transformações eutéticas. Finalmente, a avaliação do sistema NiAl-W envolveu grandes dificuldades, à medida que a fusão do W é complexa. Não foi possível obter microestruturas eutéticas.

5.2. Avaliação das Ligas Eutéticas nos Sistemas NiAl-Ta e NiAl-Mo

Considerando o conjunto de resultados obtidos através da análise das microestruturas no estado bruto de fusão, optou-se por estudar em detalhes as ligas eutéticas dos sistemas NiAl-Ta e NiAl-Mo. Esse estudo envolveu o emprego de análise térmica diferencial e da técnica de solidificação direcional, onde é possível controlar os vários aspectos da transformação líquido/sólido.

5.2.1. Avaliação de Ligas do Sistema NiAl-Ta

Foram realizados ensaios de análise térmica diferencial de ligas com diversas composições. O objetivo desses ensaios foi determinar as temperaturas de transformação das ligas dentro da faixa de composição eutética, de 14 a 15,5 % em átomos de Ta. Houve também interesse em observar o comportamento das ligas hipoeutéticas Ta4 até Ta12. Todas as ligas apresentaram um comportamento semelhante, como indicam os termogramas apresentados nas figuras 5.41 a 5.49. As temperaturas de transformação eutética obtidas são apresentadas na tabela 5.8.

Tabela 5.8. Temperaturas de transformação eutética obtidas no ciclo de resfriamento com taxa de 10 °C/min.

Liga	Temperatura de Transformação Eutética °C
Ta4	1.518,5
Ta7	1.513,8
Ta9	1.516,8
Ta11	1.516,1
Ta12	1.520,3
Ta14	1.521,5
Ta14,5	1.523,9
Ta15	1.531,5
Ta15,5	1.525,8

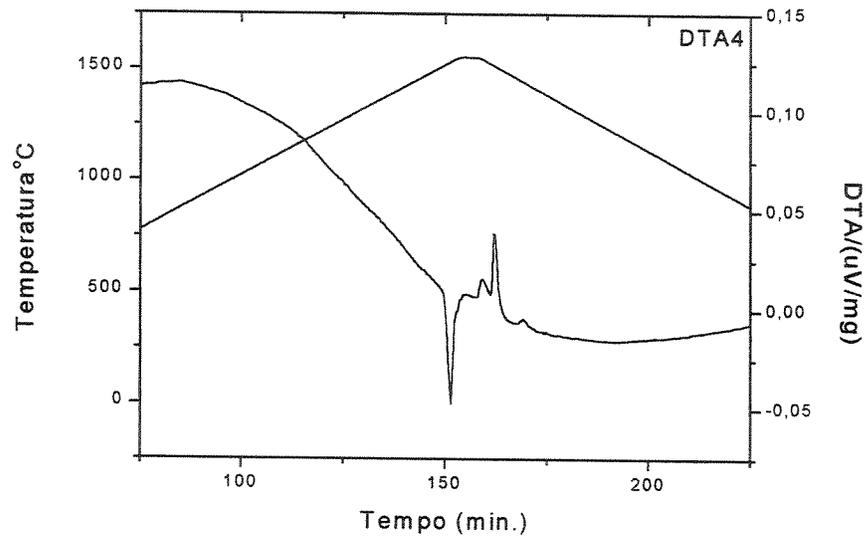


Figura 5.41. Termograma da amostra da liga Ta4.

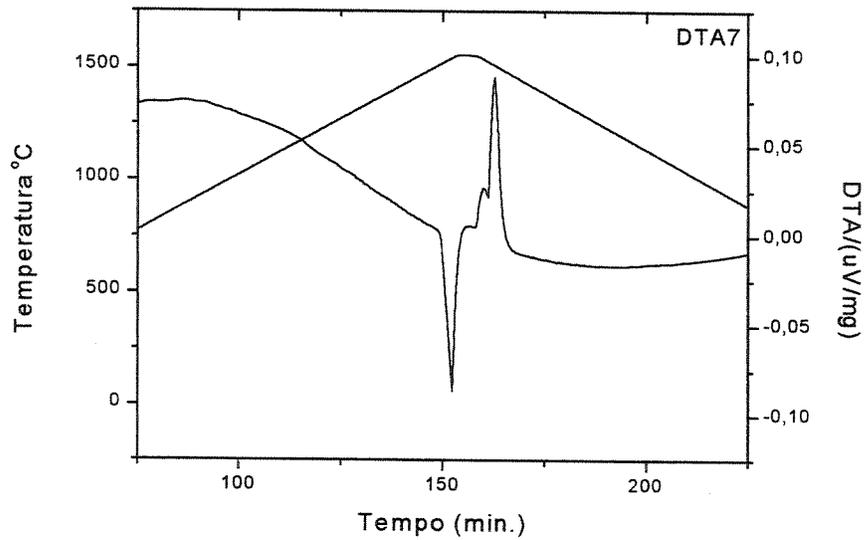


Figura 5.42. Termograma da amostra da liga Ta7.

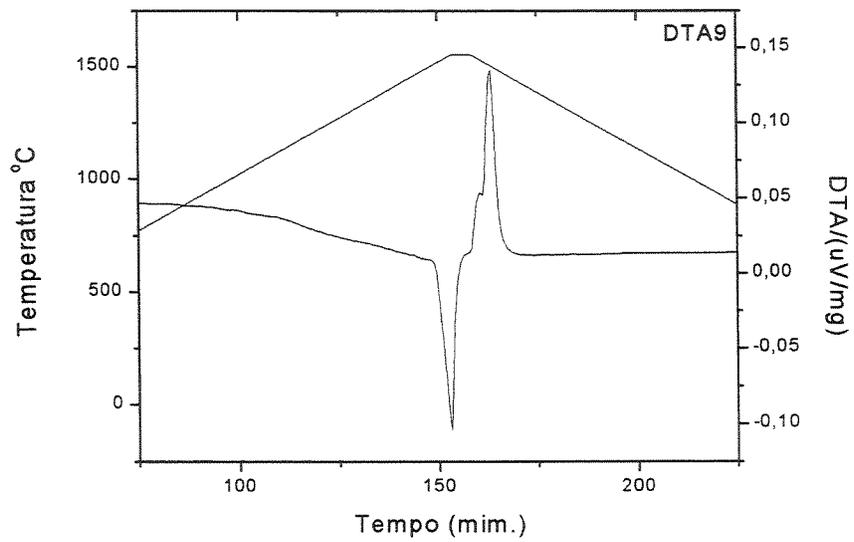


Figura 5.43. Termograma da amostra da liga Ta9.

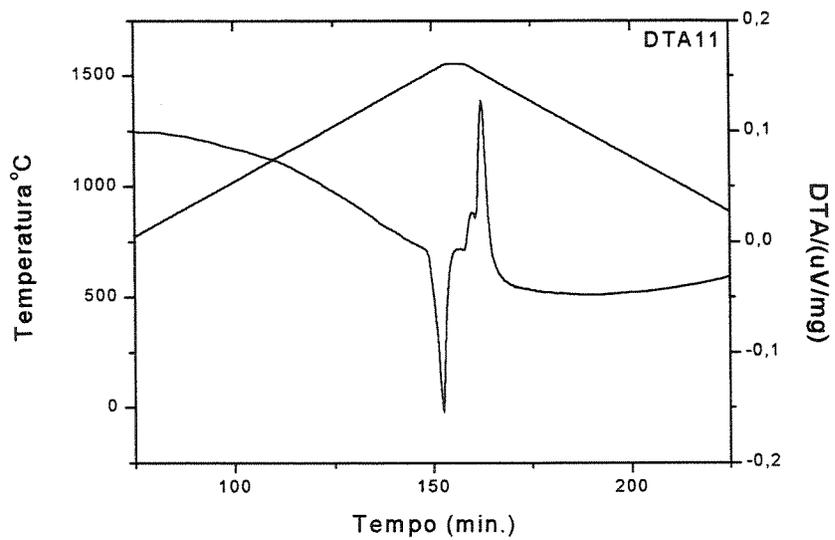


Figura 5.44. Termograma da amostra da liga Ta11.

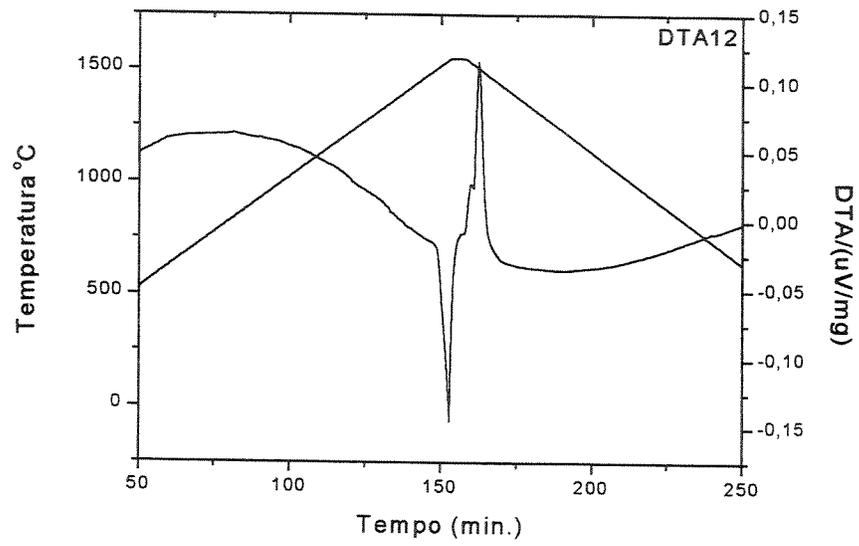


Figura 5.45. Termograma da amostra da liga Ta12.

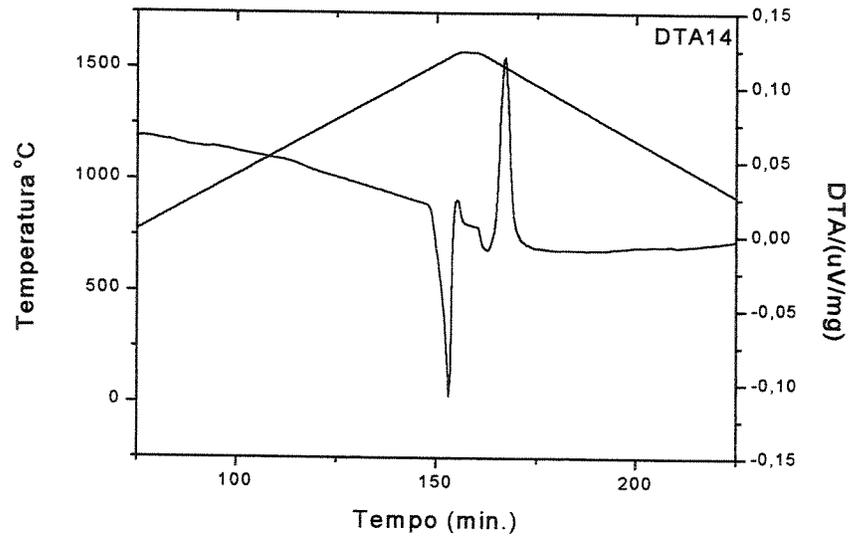


Figura 5.46. Termograma da amostra da liga Ta14.

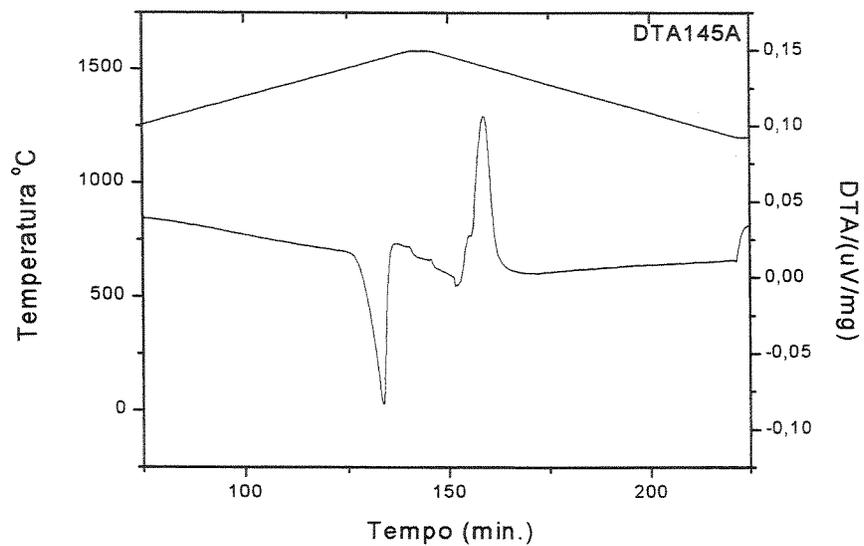


Figura 5.47. Termograma da amostra da liga Ta14,5.

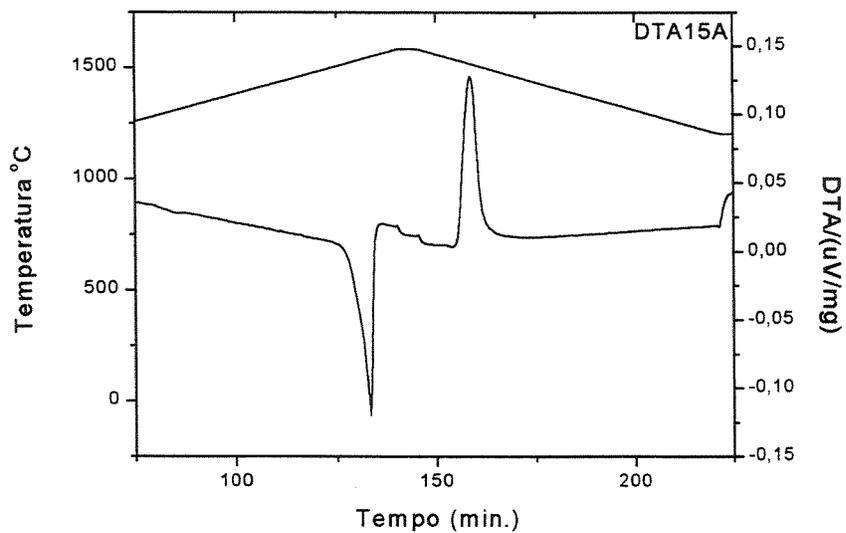


Figura 5.48. Termograma da amostra da liga Ta15.

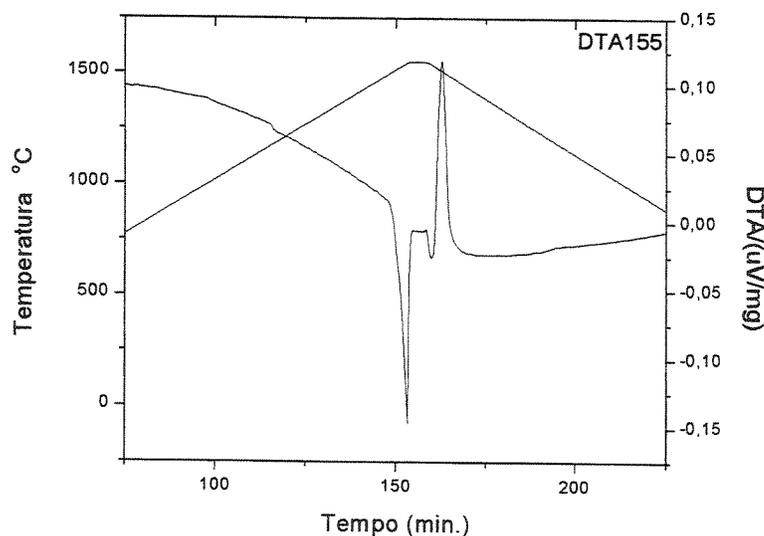


Figura 5.49. Termograma da amostra da liga Ta15,5.

As ligas Ta4, Ta7, Ta9, Ta11 e Ta12 exibem, claramente, durante o resfriamento, um pico referente à formação da fase primária. Por outro lado, na liga Ta14 não foi constatada a formação de fase primária. O único pico é o de solidificação do eutético no resfriamento. As ligas Ta14,5, Ta15 e Ta15,5 também apresentaram o mesmo comportamento da liga Ta14. Dentro da faixa de composição eutética, 14 a 15,5 % em átomos de Ta, as ligas ensaiadas apresentaram temperaturas eutéticas muito próximas. A liga NiAl-15,5 % em átomos de Ta que será estudada com maior profundidade, apresentou temperatura eutética em torno de 1.526 °C. Para Johnson [Johnson, 1995-B], a temperatura dessa transformação eutética é de 1.550 °C e composição igual a 15,5 % em átomos de Ta. Por outro lado, Zeumer [Zeumer, 1997-A] sugere temperatura igual a 1.500 °C e composição igual 14 % em átomos de Ta, o que indica que os valores obtidos no presente trabalhos estão corretos.

Para a solidificação direcional foram selecionadas as ligas que apresentaram estrutura eutética, obtidas na faixa de 14 até 15,5 % em átomos de Ta. A tabela 5.9 apresenta as ligas solidificadas direcionalmente, as velocidades de solidificação e as temperaturas de processamento.

Tabela 5.9. Ligas NiAl-Ta solidificadas direcionalmente.

Liga	Velocidade de Solidificação (cm/h)	Temperatura de Processamento (°C)
Ta14DS	1,7	1.570
Ta14,5DS	1,7	1.570
Ta14,5DS1	1,7	1.640
Ta14,5DSNiTa	1,7	1.585
Ta15DS	2,0	1.570
Ta16DS	1,7	1.570

Foram realizados alguns experimentos dentro de uma faixa de temperaturas, sendo observado que alguns cadinhos de alumina se deformavam ou quebravam durante os experimentos. Neste caso surgiram duas questões: os cadinhos de alumina apresentavam problemas ou o pirômetro ótico do forno Bridgman apresentava algum erro de medida ? As medidas de temperatura foram confrontadas com medidas obtidas a partir de um outro pirômetro, de maior precisão, mostrando que as temperaturas inicialmente obtidas eram superiores ao indicado. A correção dessa temperatura minimizou os problemas com os cadinhos. As microestruturas das ligas solidificadas direcionalmente foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura.

A liga NiAl-14 % em átomos de Ta, após ser solidificada direcionalmente à temperatura de 1.570 °C, apresentou microestrutura irregular e sem orientação com relação à direção de solidificação. No estado bruto de fusão, conforme mostram as figuras 5.27 e 5.28, a microestrutura foi totalmente eutética, enquanto na solidificação direcional, conforme a figura 5.50, constituiu-se de dendritas da matriz NiAl, regiões eutéticas lamelares e a fase rica em tântalo. A degeneração microestrutural das ligas solidificadas direcionalmente, próxima do estado de equilíbrio, mostrou que microestrutura eutética obtida no estado bruto de fusão, fora do equilíbrio, necessita de ajustes de composição. A ampliação de uma região eutética mostra o seu aspecto geral, onde são vistos segmentos parcialmente orientados, como indica a figura 5.51.

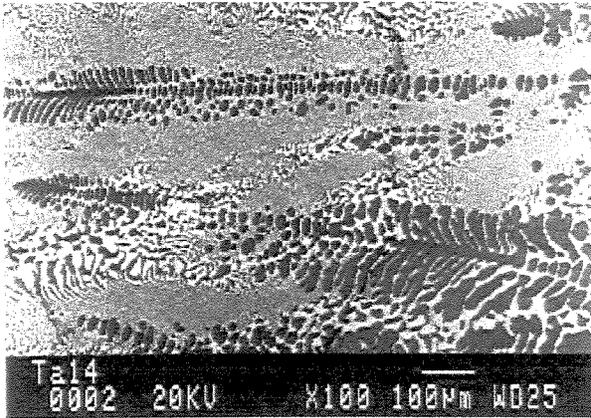


Figura 5.50. Microestrutura da amostra da liga Ta14 solidificada direcionalmente.

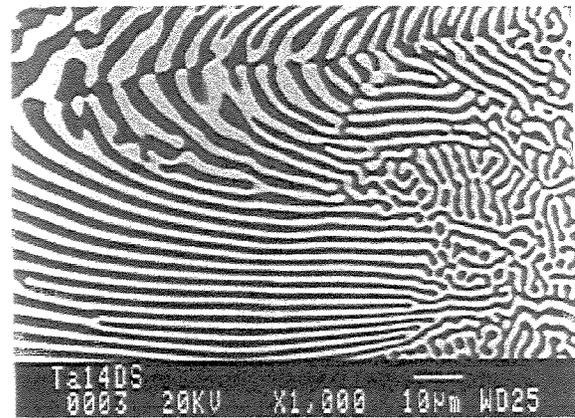


Figura 5.51. Microestrutura da amostra da liga Ta14 solidificada direcionalmente.

Ao se processar a liga Ta14,5 através da técnica de solidificação direcional sob diferentes temperaturas (1.570 e 1.640 °C), o que implica em diferentes gradientes térmicos na interface sólido/líquido, não se observou aumento da regularidade microestrutural. Nesse caso, a microestrutura eutética obtida anteriormente (figuras 5.29 e 5.30), tornou-se parcialmente eutética, como indicam as figuras 5.53 a 5.53.

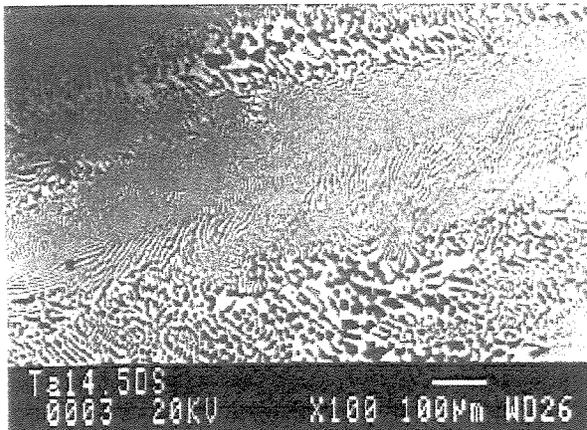


Figura 5.52. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.570 °C).

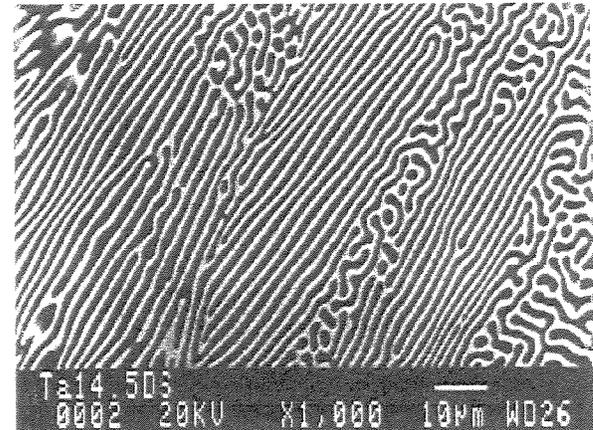


Figura 5.53. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.570 °C).

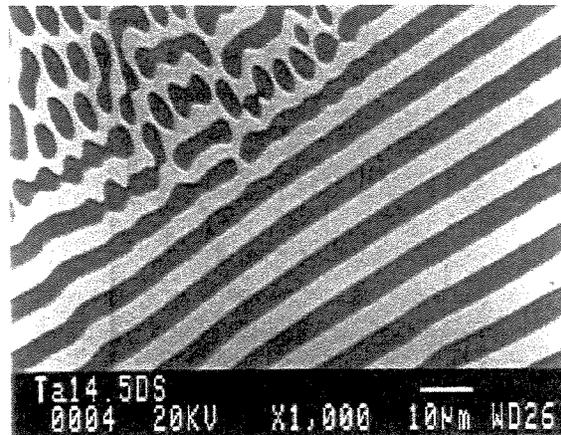
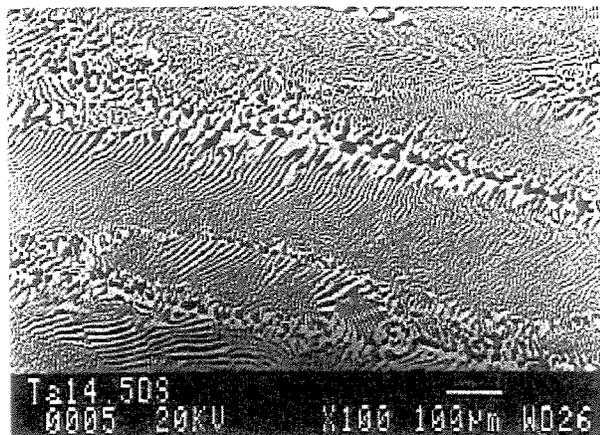


Figura 5.54. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.640 °C). Figura 5.55. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5 solidificada direcionalmente (1.640 °C).

Em comparação com os resultados obtidos da solidificação direcional da liga Ta14, as microestruturas nas duas temperaturas não apresentaram dendritas de NiAl. Porém, observou-se regiões alongadas de estrutura eutética lamelar, com contornos constituídos por regiões constituídas pelo composto NiAl e pela fase rica em tântalo. No estado bruto de fusão, a estrutura eutética não apresentava orientação, porém suas lamelas eram mais refinadas. Isso indica que o processamento através da retirada unidirecional e controlada de calor tem influência sobre a estrutura eutética. Nas regiões de estrutura eutética que apresentaram orientação ocorreu a formação de lamelas com espessuras maiores quando o processamento se deu à temperatura de 1.640 °C, como indicam as figuras 5.54 e 5.55, em comparação com a temperatura de processamento de 1.570 °C, conforme as figuras 5.52 e 5.53. O objetivo perseguido ao se aumentar a temperatura foi produzir um gradiente térmico maior na interface sólido/líquido, que favorece maior estabilidade à interface permitindo o crescimento de microestruturas mais estáveis.

Os resultados do presente trabalho estão em concordância com os resultados apresentados por Johnson [Johnson, 1995-B], que obteve a microestrutura no estado bruto de fusão da liga NiAl-14,5 % em átomos de Ta totalmente eutética. Entretanto, a microestrutura dessa liga solidificada direcionalmente consistiu de dendritas de NiAl envolvidas por regiões eutéticas alinhadas. Por outro lado, os resultados obtidos por Whittenberger [Whittenberger, 1997] indicam que a solidificação direcional da liga NiAl-14,5 % em átomos de Ta produziu microestrutura constituída por dendritas de NiAl em uma estrutura eutética lamelar constituída pelas fases NiAl

e NiAlTa. As composições das lamelas solidificadas direcionalmente foram determinadas através de MEV, empregando microsonda EDS e são mostradas na tabela 5.10. A lamela escura é a solução sólida de Ta na matriz NiAl, com 1,3 % em átomos de Ta dissolvido e composição média igual a 52,0%Ni+46,7%Al+1,3 % em átomos de Ta. A lamela clara é a fase rica em tântalo, cuja composição média é de 35,6%Ni+29,1%Al+35,3 % em átomos de Ta. As composições das lamelas escura e clara da liga NiAl-15,5 % em átomos de Ta determinadas por Johnson [Johnson, 1995-B] foram respectivamente de 48,5%Ni-50,5%Al-1 % em átomos de Ta para o NiAl e 36%Ni-34%Al-30 % em átomos de Ta para fase Laves NiAlTa. De acordo com Johnson [Johnson, 1995-B], microestruturas eutéticas regulares e alinhadas com o fluxo de calor são possíveis de serem obtidas no sistema NiAl-Ta. Entretanto, três observações devem ser feitas: em tal trabalho não foi utilizada a composição eutética, a técnica de processamento (zona flutuante) foi diferente da empregada no presente trabalho e utilizou-se uma quantidade adicional de tântalo para facilitar a solidificação direcional. Johnson [Johnson, 1995-B] utilizou a liga quase-eutética NiAl-14,5 % em átomos de Ta e no processamento foi empregada a técnica de fusão por zona flutuante. No presente trabalho o procedimento foi diferente. Considerando o diagrama binário Ni-Ta, observa-se que a liga Ni-50 % em átomos de Ta (Ni-75 % em peso de Ta) possui temperatura de fusão de 1.350 °C. O procedimento empregado consistiu em adicionar 1 g da liga Ni-50 % em átomos de Ta à liga NiAl-14,5 % em átomos de Ta. A solidificação direcional dessa liga, denominada Ta14,5NiTa não apresentou microestrutura regular, como indicam as figuras 5.56 e 5.57, divergindo dos resultados obtidos por Johnson [Johnson, 1995-B]. Possivelmente, a técnica de solidificação direcional empregada no presente trabalho influenciou os resultados.

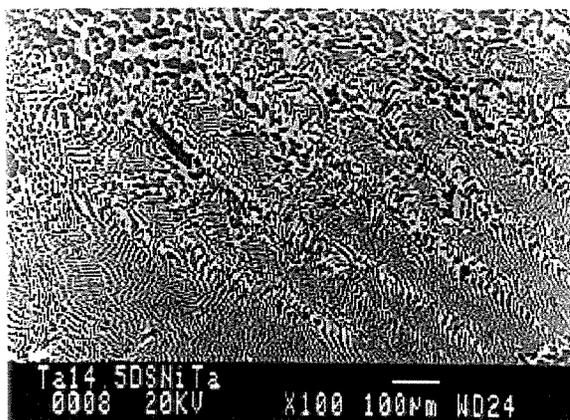


Figura 5.56. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5NiTa solidificada direcionalmente.

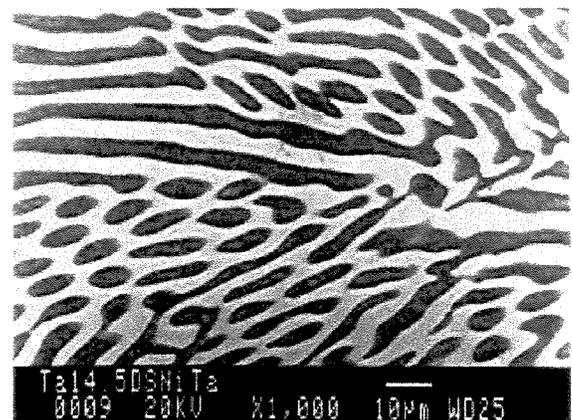


Figura 5.57. Microestrutura da amostra da liga Ta14,5NiTa solidificada direcionalmente.

Novamente, a liga Ta15 solidificada na temperatura de 1.570 °C não produziu uma microestrutura orientada com o fluxo de calor. No estado bruto de fusão, a microestrutura dessa liga foi eutética lamelar observadas nas figuras 5.31 e 5.32. Após o processamento por solidificação direcional obteve-se uma microestrutura parcialmente eutética, como mostra a figura 5.58. A figura 5.59 apresenta uma região eutética alinhada com a direção de solidificação. A liga Ta16, embora não esteja dentro da faixa de composição eutética, também foi solidificada direcionalmente. Nas figuras 5.60 e 5.61, observa-se que ocorre a predominância das fase clara, rica em tântalo, precipitada nos contornos das células eutéticas, refletido o aspecto hipereutético dessa composição. As regiões eutéticas lamelares da microestrutura solidificada direcionalmente apresentam orientação parcial.

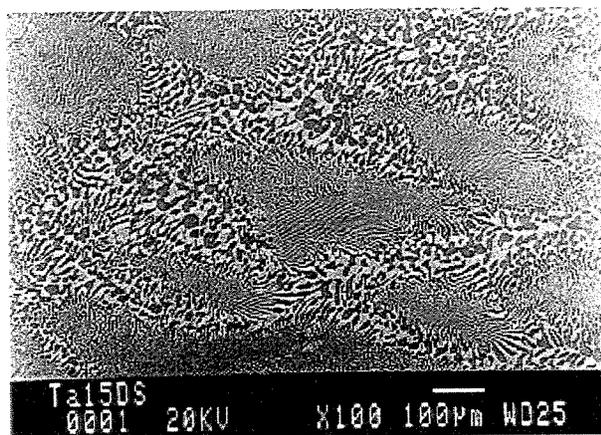


Figura 5.58. Microestrutura da amostra da liga Ta15 solidificada direcionalmente.

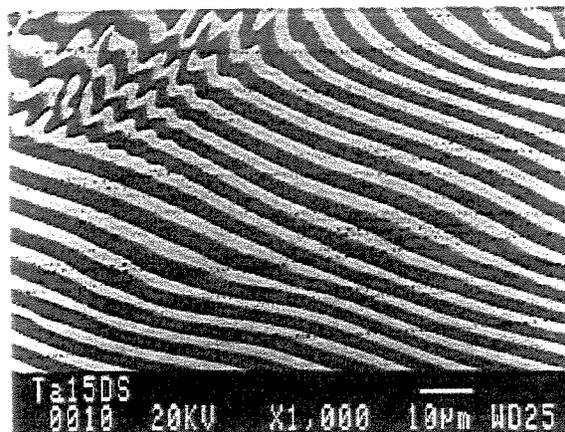


Figura 5.59. Microestrutura da amostra da liga Ta15 solidificada direcionalmente.

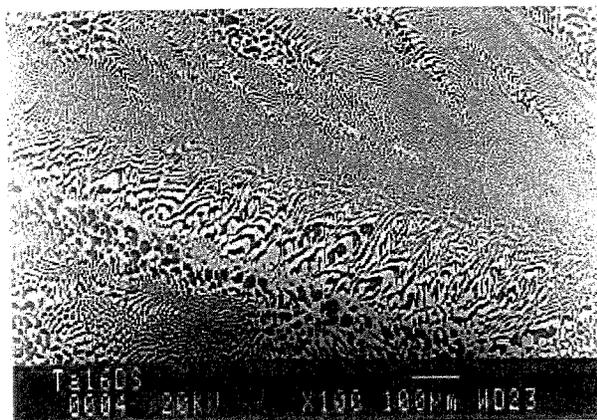


Figura 5.60. Microestrutura da amostra da liga Ta16 solidificada direcionalmente.

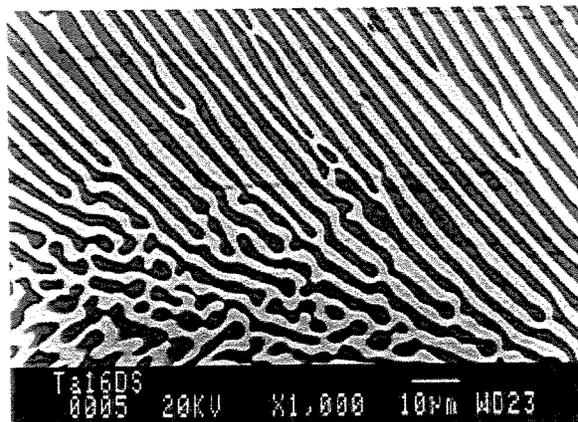


Figura 5.61. Microestrutura da amostra da liga Ta16 solidificada direcionalmente.

Tabela 5.10. Composição das ligas solidificadas direcionalmente determinadas no MEV.

Liga	Lamela Escura NiAl % em átomos	Lamela Clara Fase de Laves % em átomos
Ta11DS	54,1Ni-44,7Al-1,2Ta	41,0Ni-17,2Al-41,8Ta
Ta14DS	51,3Ni-47,5Al-1,2Ta	33,1Ni-32,0Al-34,9Ta
Ta14,5DS	52,7Ni-45,8Al-1,5Ta	37,2Ni-25,8Al-37,1Ta
Ta15DS	52,6Ni-46,1Al-1,3Ta	36,7Ni-29,9Al-33,4Ta
Ta14,5DS1	52,6Ni-46,0Al-1,5Ta	36,4Ni-28,5Al-35,1Ta
Ta15,5DS1	50,8Ni-48,0Al-1,3Ta	34,6Ni-29,4Al-36,1Ta

Uma comparação entre as microestruturas correspondentes às várias amostras no estado bruto de fusão (Ta14, Ta14,5, Ta15 e Ta15,5), permitiu observar que a amostra Ta15,5 apresentou microestrutura do tipo eutética lamelar e refinada. Por outro lado, na solidificação direcional das ligas Ta14, Ta14,5 e Ta15 não se obteve microestruturas com lamelas alinhadas com a direção do fluxo de calor. Essas duas considerações induziram à decisão de submeter a liga Ta15,5 ao processo de solidificação direcional sob diferentes taxas de solidificação, como indica a tabela 5.11.

Tabela 5.11. Liga Ta15,5 solidificada direcionalmente.

Liga	Velocidade cm/h	Temperatura °C
Ta15,5	0,7	1.545
	0,9	1.545
	1,1	1.545
	1,3	1.545
	1,5	1.545
	1,6	1.545
	1,7	1.590
	15,0	1.545

O primeiro resultado obtido foi bastante intrigante. A liga Ta15,5 no estado bruto de fusão exibe microestrutura eutética do tipo lamelar. Após a solidificação direcional com a taxa de solidificação equivalente a 0,7 cm/h, observou-se a degeneração da microestrutura, que perdeu seu caráter eutético lamelar, resultando em uma microestrutura constituída por duas fases aleatoriamente distribuídas, como mostra figura 5.62. Em algumas regiões da amostra foi observado o aspecto eutético lamelar, conforme indica a figura 5.63.

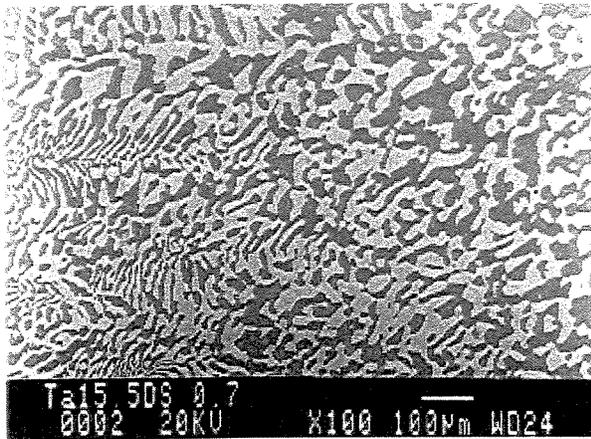


Figura 5.62. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=0,7$ cm/h.

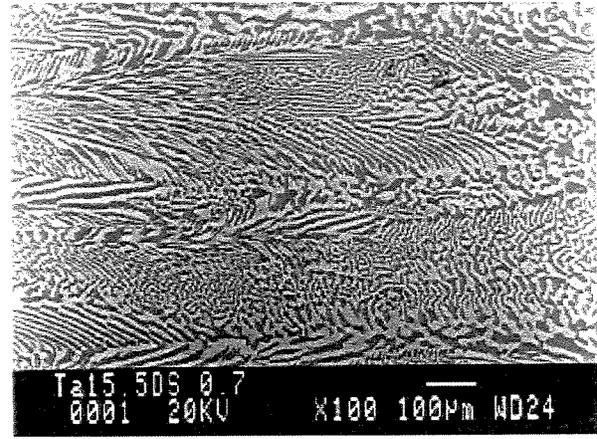


Figura 5.63. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=0,7$ cm/h.

As ligas solidificadas sob as taxas de 0,9; 1,5 e 1,6 cm/h apresentaram problemas experimentais relacionados com o cadinho, impossibilitando a obtenção de resultados confiáveis.

A microestrutura da liga solidificada sob a taxa de 1,1 cm/h foi observada através de MEV, resultando nas microestruturas apresentadas pelas figuras 5.64 e 5.65, porém esses resultados não permitiram obter informações relevantes sobre o comportamento dessa liga. Sob a taxa de solidificação de 1,3 cm/h, a liga Ta15,5 resultou em microestrutura parcialmente eutética lamelar, possuindo fases separadas e aleatoriamente distribuídas entre as regiões eutéticas, como mostra figura 5.66. Neste caso, a microestrutura eutética lamelar foi mais preservada do que no caso da amostra processada sob a taxa de 0,7 cm/h. Entretanto, no comportamento geral, a liga tornou-se parcialmente alinhada com a direção do fluxo de calor, observando-se que as regiões

eutéticas estavam alongadas na direção de crescimento. A figura 5.67 exibe uma região eutética parcialmente orientada.

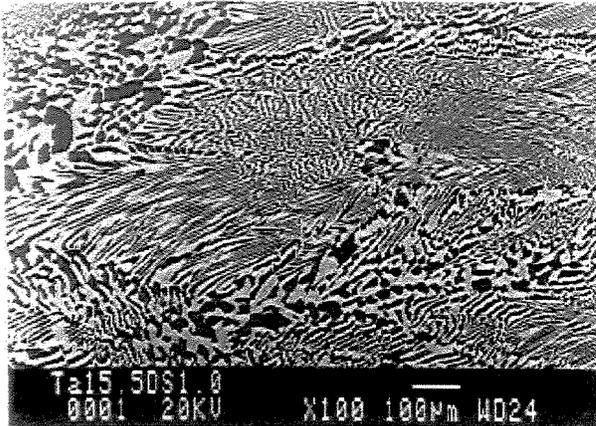


Figura 5.64. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,1$ cm/h.

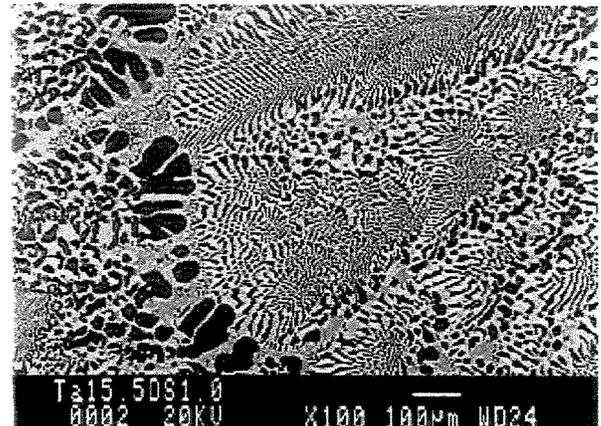


Figura 5.65. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,1$ cm/h.

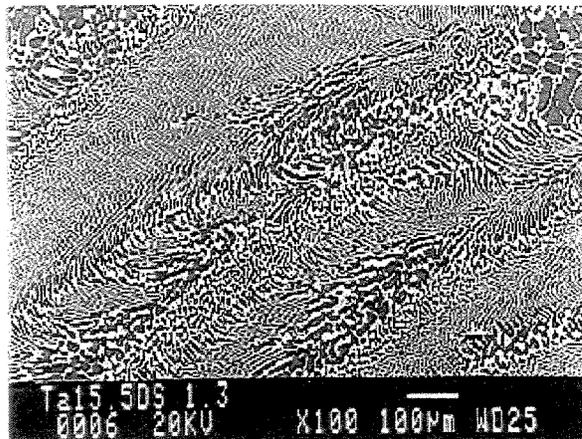


Figura 5.66. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,3$ cm/h.

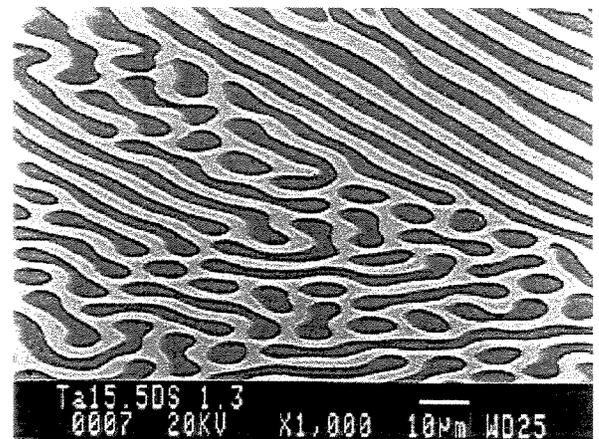


Figura 5.67. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,3$ cm/h.

A liga solidificada sob a taxa de 1,7 cm/h apresentou microestrutura parcialmente eutética em relação à amostra no estado bruto de fusão. O aspecto eutético lamelar foi um pouco mais intenso do que o obtido com a taxa de solidificação de 1,3 cm/h. Nessa amostra, as regiões eutéticas foram alongadas na direção de crescimento, como mostram as figuras 5.68. A figura

5.69 mostra uma ampliação de uma região eutética com lamelas alinhadas com a direção de crescimento.

A taxa de solidificação de 15 cm/h forneceu uma microestrutura semelhante a do estado bruto de fusão, conforme indicam as figuras 5.70 e 5.71. Nessa amostra, três aspectos devem ser observados: maior quantidade de colônias eutéticas, regiões eutéticas menos alongadas na direção de crescimento e a existência de fases claras nos contornos das colônias eutéticas.

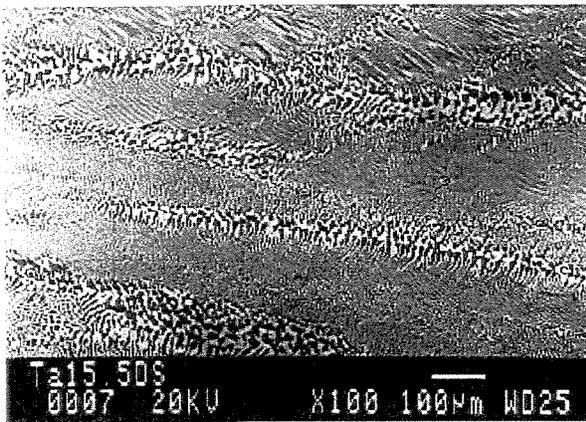


Figura 5.68. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,7$ cm/h.

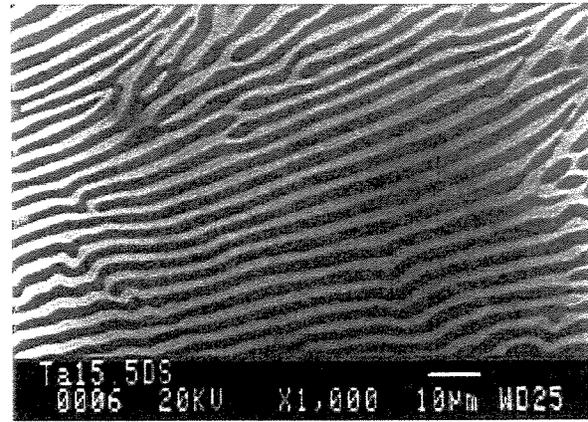


Figura 5.69. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=1,7$ cm/h.

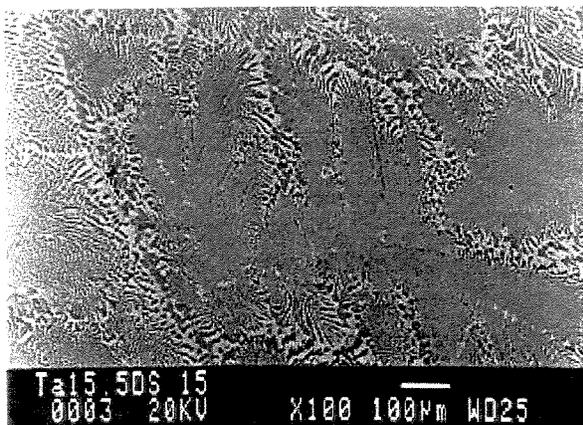


Figura 5.70. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=15,0$ cm/h.

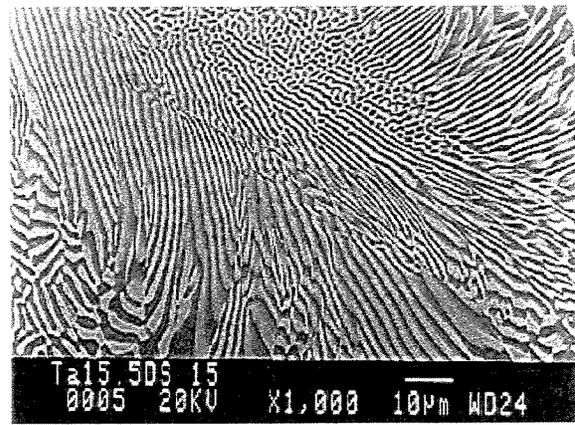


Figura 5.71. Microestrutura da amostra da liga Ta15,5 solidificada direcionalmente sob $v=15,0$ cm/h.

Desses experimentos, conclui-se preliminarmente que a solidificação direcional das ligas contendo tântalo não possibilita o crescimento de estruturas eutéticas regulares e alinhadas com o fluxo de calor, indicando que as ligas no estado bruto de fusão necessitam de algum ajuste de composição, de modo a permitirem a obtenção de microestruturas eutéticas ordenadas quando solidificadas direcionalmente. Essas ligas, no estado bruto de fusão resultaram em microestruturas tipicamente eutéticas, enquanto na solidificação direcional produziu ligas com estruturas irregulares, indicando uma zona de crescimento cooperativo assimétrica.

5.2.2. Avaliação de Ligas do Sistema NiAl-Mo

Em função dos resultados anteriores com ligas do sistema NiAl-Mo, optou-se pelo estudo da liga Mo10 de maneira aprofundada. Esse estudo envolveu a análise térmica diferencial (DTA) dessa liga e seu processamento através da técnica de solidificação direcional sob diversas taxas de crescimento. O objetivo dessa análise de DTA foi confirmar a temperatura de transformação eutética da liga Mo10. Baseando-se no trabalho de Kornilov [Sherman, 1986], conclui-se que essa reação eutética ocorre junto à temperatura de 1.600 °C. A medida da temperatura no início da transformação (onset) revelou uma temperatura de 1.600 °C, concordando plenamente com o diagrama pseudobinário de Kornilov. Esse ensaio de DTA foi realizado com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min e optou-se por utilizar o ciclo de resfriamento na obtenção da temperatura da transformação. O termograma obtido é visto na figura 5.72.

Antes de iniciar o processamento através da técnica de solidificação direcional da liga Mo10 foi necessário resolver os problemas associados à quebra de cadinhos de alumina durante os experimentos. No processo de solidificação direcional, os cadinhos apresentaram algumas falhas, tais como: cadinhos com colorações diferentes após o experimento e cadinhos apresentando trincas, quebra do cadinho durante o experimento, cadinhos que liberaram gases e que reagem com as ligas. Para minimizar esses problemas, antes do processamento por solidificação direcional, tais cadinhos foram recozidos por 5 horas à temperatura de 1.000 °C. Após tal recozimento, amostras da liga Mo10 foram solidificadas direcionalmente sob as seguintes taxas de crescimento: 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 10,0 cm/h. Esse processamento foi realizado em um forno Bridgman com aquecimento por indução, com atmosfera inerte de argônio.

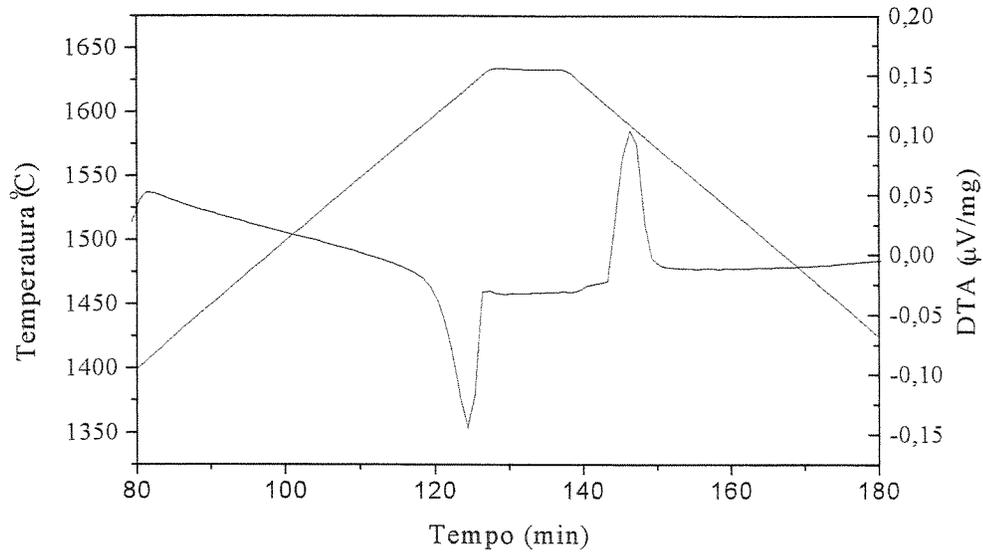


Figura 5.72. Termograma da amostra da liga Mo10.

A análise longitudinal das amostras obtidas após a solidificação direcional revelou que o lingote apresentou três regiões distintas: inicial, central e final, como indica a figura 5.73. As regiões inicial e final possuem microestruturas irregulares e sem orientação, enquanto a região central apresenta uma microestrutura regular e alinhada com o fluxo de calor. Esse fato já foi observado em outros sistemas eutéticos e está ligado a variações na taxa de crescimento que ocorrem no início e no fim do processamento. Na região central, nota-se a presença de fibras de Mo envolvidas pelo NiAl e orientadas com a direção de crescimento, como apresenta a figura 5.74. A microestrutura obtida nessa região é constituída por diversos grãos que cresceram ao longo da direção de solidificação. As fibras estão alinhadas com a direção de crescimento, exceto próximo aos contornos de grãos e nas bordas do lingote. As figuras 5.75 a 5.85 mostram as microestruturas de todas as ligas solidificadas sob as diferente taxas de solidificação entre 0,8 e 10 cm/h, em cortes longitudinais em relação à direção de solidificação.

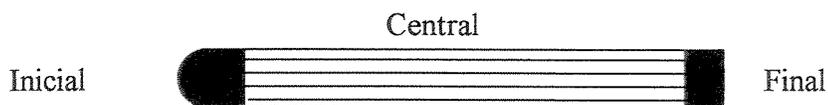


Figura 5.73. Representação do lingote solidificado direcionalmente, apresentando as regiões: inicial, central e final.

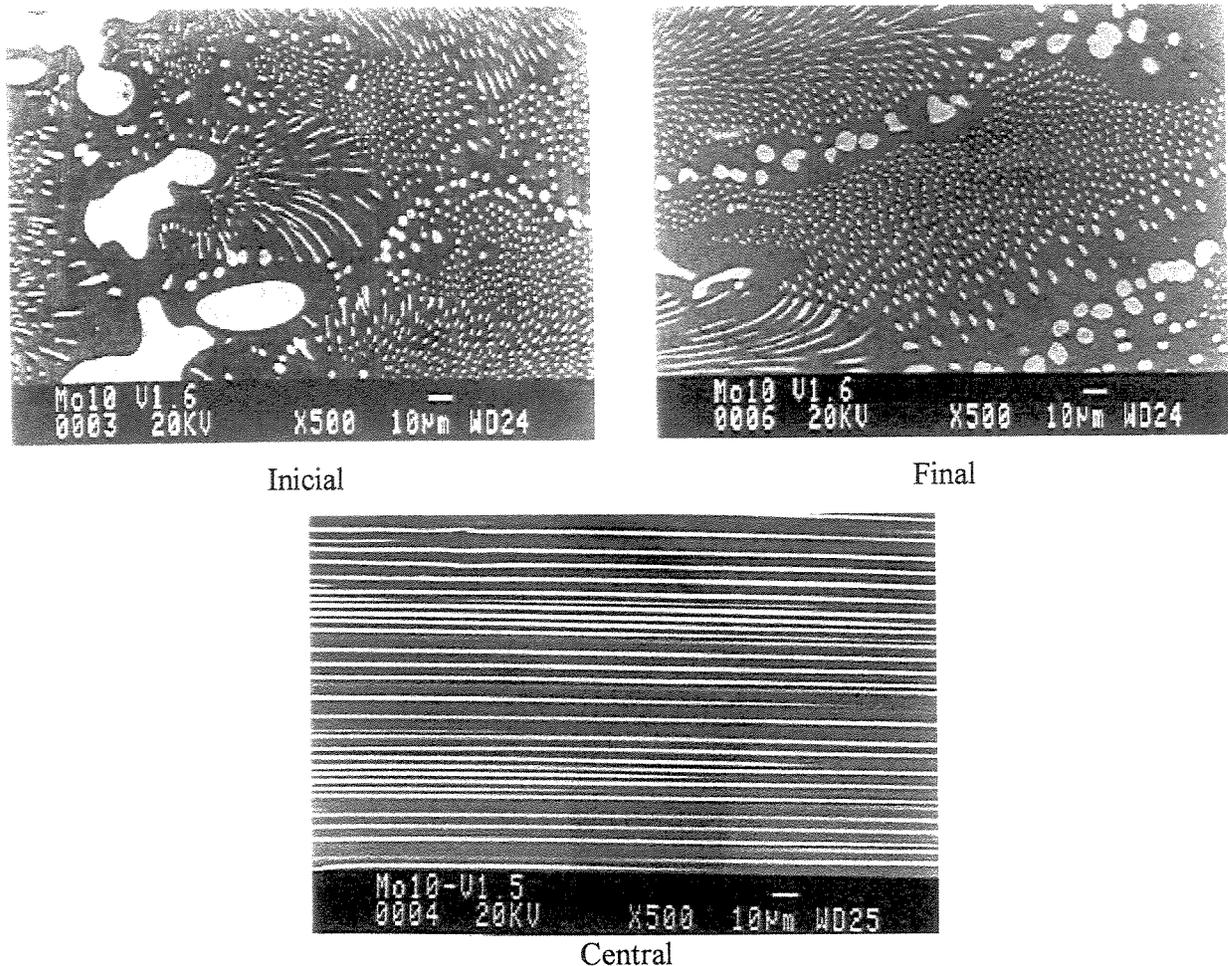


Figura 5.74. Microestruturas das regiões inicial, central e final da liga Mo10 solidificada direcionalmente.

Na figura 5.75, que se refere à amostra solidificada sob taxa de 0,8 cm/h, são observadas fibras com direção de crescimento desviada junto aos contornos de grãos. Este comportamento também ocorre nas bordas do lingote solidificado direcionalmente. No interior dos grãos, a microestrutura apresenta-se regular e orientada. A figura 5.76 retrata uma região central do lingote, solidificado sob taxa de 1,0 cm/h, onde não existem contornos de grãos e dessa forma, a microestrutura está totalmente alinhada.

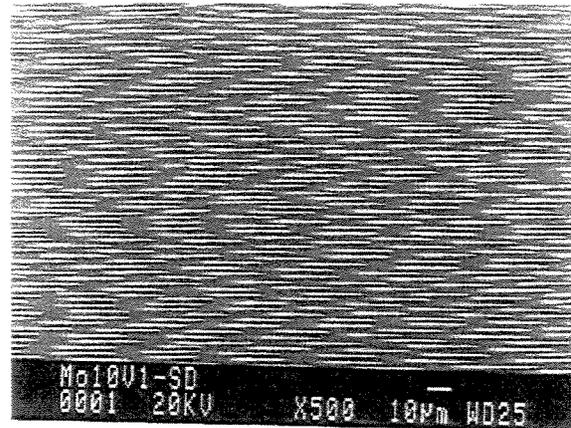
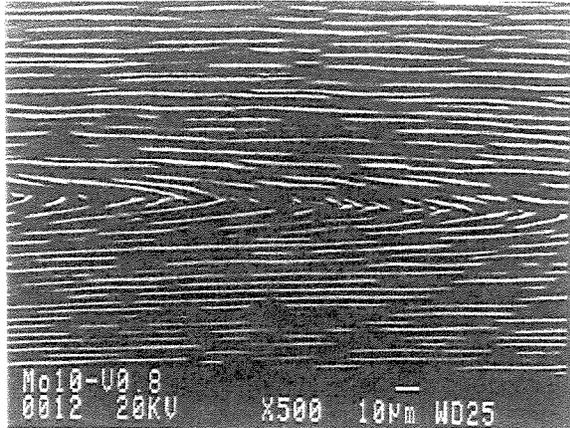


Figura 5.75. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=0,8$ cm/h. Figura 5.76. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,0$ cm/h.

A figura 5.77 refere-se à amostra solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h, e apresenta uma microestrutura totalmente orientada com a direção de extração do fluxo de calor, enquanto a figura 5.78, obtida sob $v=2$ cm/h, apresenta fibras alinhadas com direção de crescimento, mas com ondulações.

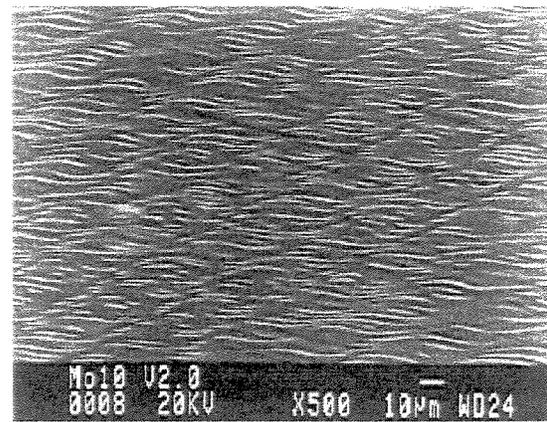
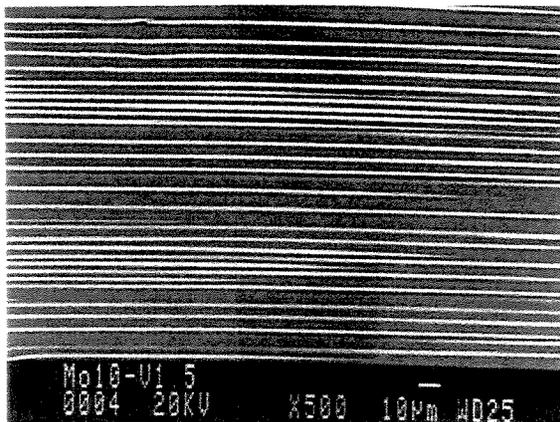


Figura 5.77. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h. Figura 5.78. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=2,0$ cm/h.

Provavelmente, essas ondulações estão associadas à instabilidades que ocorreram durante o crescimento. As figuras 5.79, 5.80 e 5.81 referem-se a amostras solidificadas sob as taxas 2,5; 3

e 3,5 cm/h, respectivamente e também apresentam microestruturas regulares e ordenadas. O aumento das taxas de crescimento resultou claramente na diminuição do espaçamento entre as fases (λ), o que está de acordo com a teoria de Jackson e Hunt, na qual é proposta que a relação: $\lambda^2 v = \text{constante}$, seja válida.

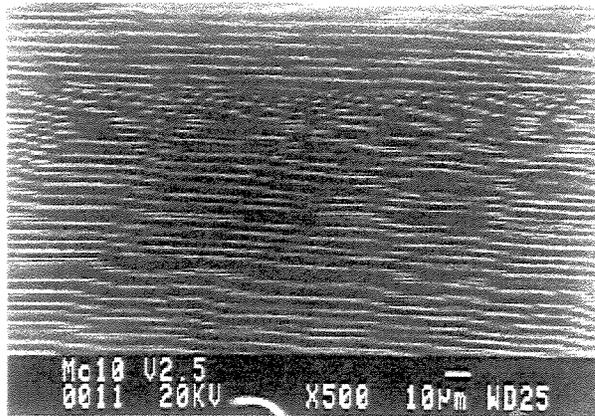


Figura 5.79. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=2,5$ cm/h.

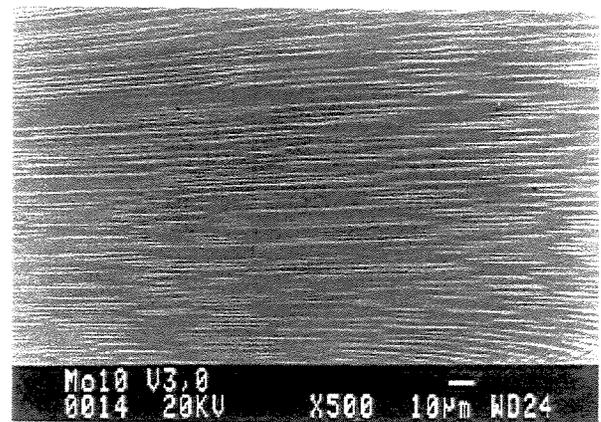


Figura 5.80. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=3,0$ cm/h.

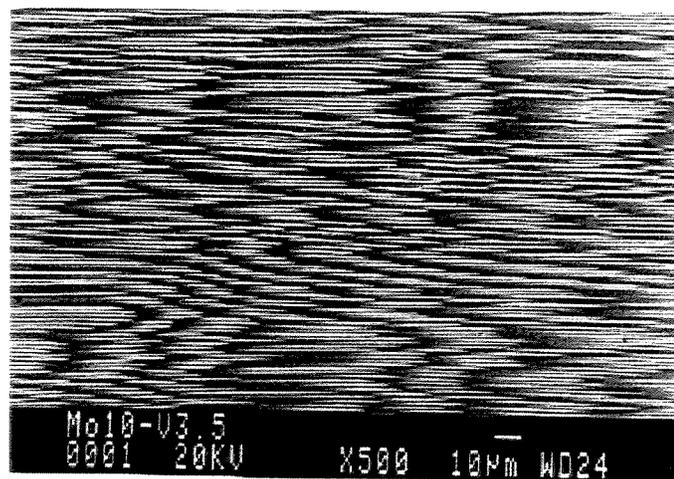


Figura 5.81. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=3,5$ cm/h.

As microestruturas das ligas solidificadas direcionalmente sob taxas de crescimento acima de 3,5 cm/h apresentaram irregularidades microestruturais. A figura 5.82, correspondente a microestrutura da amostra solidificada sob $v=4$ cm/h, apresenta fibras de Mo segmentadas e não

totalmente alinhadas com a direção do fluxo de calor, além de regiões irregulares e descontínuas. Com o aumento da taxa de crescimento, o comportamento microestrutural foi o mesmo. As amostras solidificadas sob $v=4,5$ e $5,0$ cm/h apresentaram regiões regulares e alinhadas combinadas com regiões irregulares e sem orientação, como mostram as figuras 5.83 e 5.84. Sob a taxa de crescimento de $10,0$ cm/h, a microestrutura apresentou pouquíssimas regiões orientadas, sendo predominante a presença de colônias eutéticas e regiões irregulares, visto na figura 5.85.

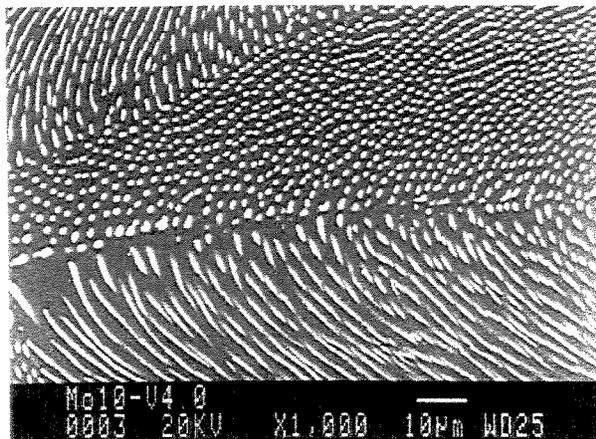


Figura 5.82. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=4,0$ cm/h.

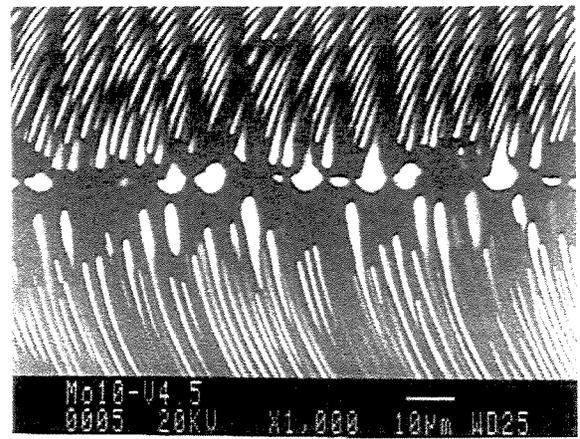


Figura 5.83. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=4,5$ cm/h.

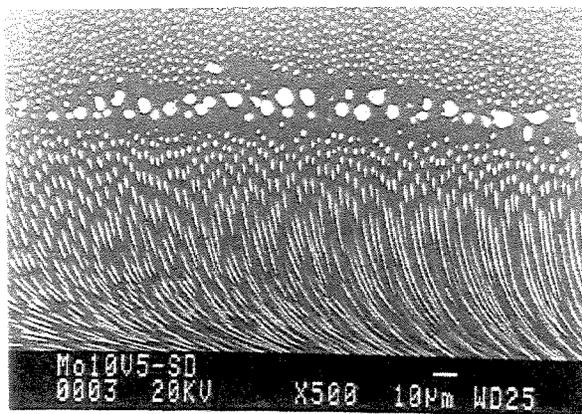


Figura 5.84. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=5,0$ cm/h.

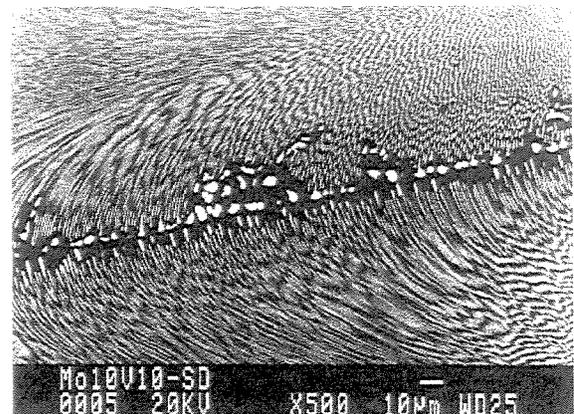


Figura 5.85. Microestrutura da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=10,0$ cm/h.

As microestruturas das secções transversais ao fluxo de calor apresentaram diversos grãos

eutéticos, nos quais é observada a distribuição uniforme das fibras. As microestruturas apresentadas nas figuras 5.86 e 5.87 são caracterizadas pela presença das fibras de Mo uniformemente distribuídas na matriz NiAl, dispostas perpendicularmente ao plano analisado. Na figura 5.86 são observados alguns grãos e em seus contornos podem ser vistas descontinuidades no arranjo das fibras. Por outro lado, na figura 5.87, observa-se uma região homogênea onde as fibras apresentam distribuição totalmente uniforme no NiAl.

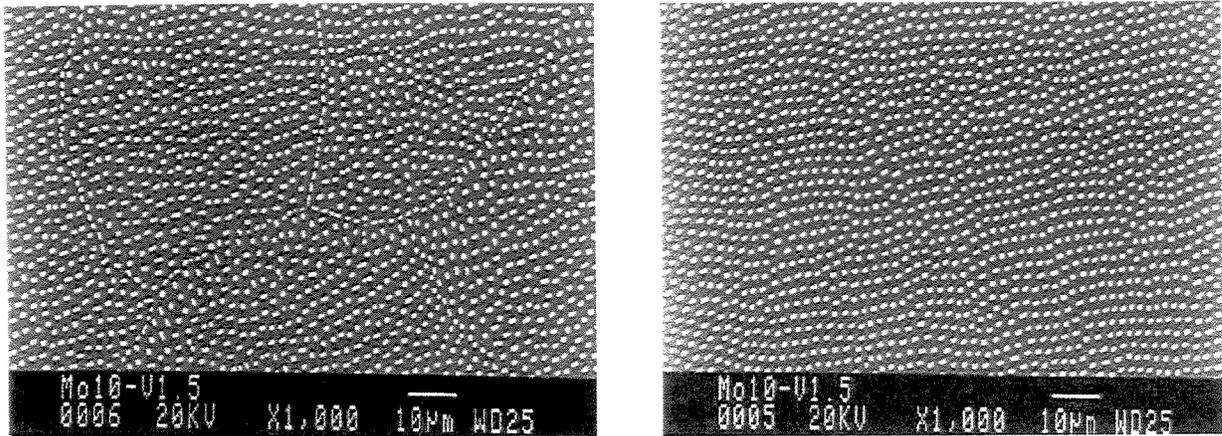
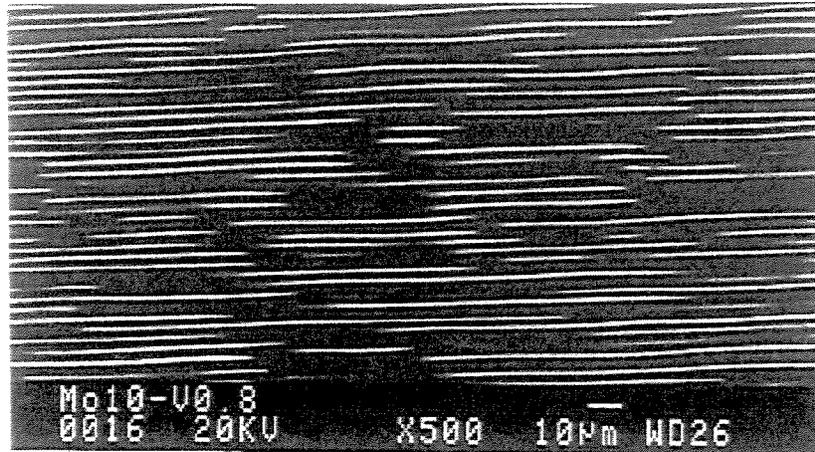
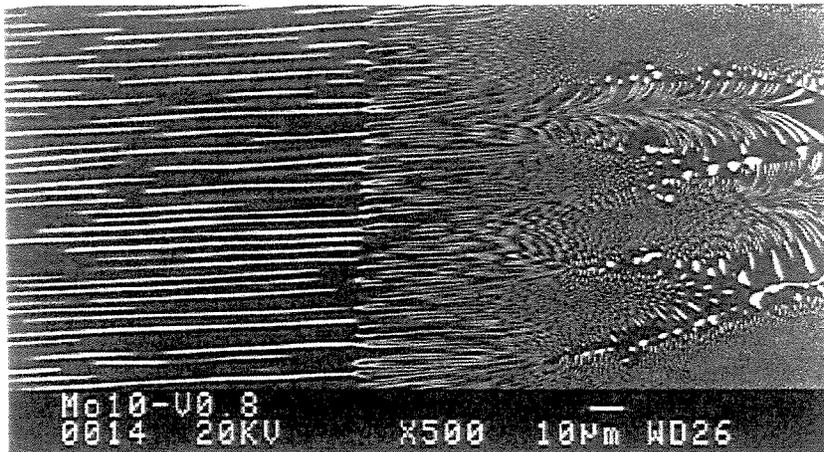


Figura 5.86. Microestrutura transversal da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h. Figura 5.87. Microestrutura transversal da amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente sob $v=1,5$ cm/h.

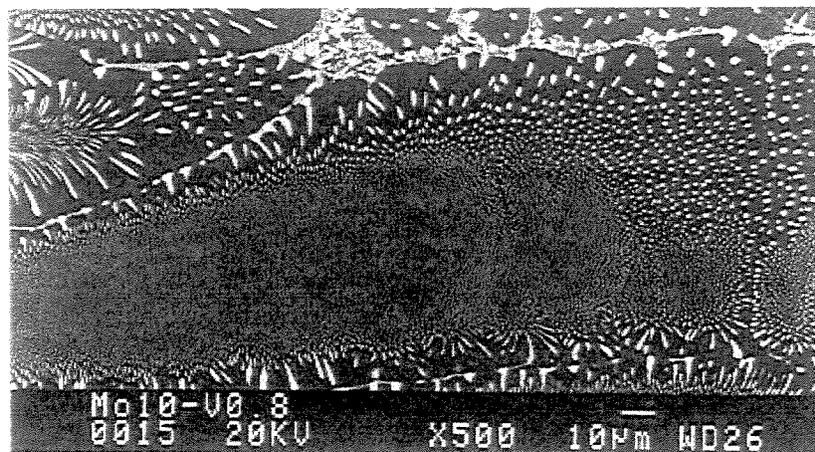
O processo de solidificação direcional é realizado em condições muito próximas ao equilíbrio termodinâmico, o que permite obter informações adicionais sobre o comportamento da solidificação de ligas. Na solidificação direcional da liga Mo10, sob taxa de crescimento de 0,8 cm/h, foi analisada a forma da interface sólido/líquido. O procedimento experimental consistiu em efetuar a solidificação direcional no forno de aquecimento por indução em apenas 2,0 cm do lingote, deixando a parte final do mesmo resfriando em condições fora do equilíbrio. A microestrutura, observada na figura 5.88, é caracterizada pela presença de três regiões: uma região regular e orientada, uma região onde se observa a interface sólido/líquido e as regiões irregulares e eutéticas. Nessa figura, a transição de velocidade de crescimento permitiu revelar a interface sólido/líquido. Junto à interface, observa-se a diminuição abrupta do diâmetro das fibras de Mo. Observou-se também que a forma dessa interface é praticamente plana ao nível macroscópico.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.88. Região solidificada sob baixa taxa de crescimento, com microestrutura regular e alinhada (a); interface sólido/líquido revelada através da transição de velocidade (b) e região solidificada sob alta taxa de crescimento, com microestrutura irregular (c).

No momento em que a fonte de aquecimento foi desligada, ocorreu a diminuição do gradiente térmico a partir da interface sólido/líquido para o interior do líquido. Observa-se que a queda de temperatura do líquido provocou instabilidades, que é caracterizado pelo surgimento de uma região mais refinada, o que está associado a pontos de nucleação no líquido. A instabilidade térmica produziu a degeneração microestrutural.

5.3. Avaliação do Efeito de Adições ao Eutético NiAl-Mo

A avaliação dos resultados obtidos com a solidificação das ligas do sistema NiAl-Mo sob diferentes condições indicam que o eutético desse sistema é do tipo fibroso e muito regular. O fato da morfologia ser fibrosa está associado à baixa fração volumétrica das fibras na microestrutura eutética. Com o objetivo de avaliar o efeito de outros elementos nesse sistema, foram adicionados à liga eutética Mo10, os elementos Cr, Nb, Ta, Ti e V. O presente estudo foi dividido em duas partes: (a) avaliação das microestruturas no estado bruto de fusão e (b) solidificação direcional das ligas. Nas ligas preparadas contendo os elementos citados, a relação entre os elementos Al, Ni e Mo, constituintes da liga Mo10, foi mantida constante. A tabela 5.12 apresenta as composições das ligas estudadas.

Tabela 5.12. Composição das ligas estudadas.

Liga	Ni % em átomos	Al % em átomos	Mo % em átomos	X X=Cr, Nb, Ta, Ti, V % em átomos
NiAl	50	50	-	-
Mo10	45	45	10	-
Mo10 + 0,075X	44,966	44,966	9,992	0,075 X
Mo10 + 0,15X	44,932	44,932	9,985	0,15 X
Mo10 + 0,50X	44,775	44,775	9,950	0,50 X

Baseando-se nas informações dessa tabela, observa-se que a relação entre os elementos constituintes da liga Mo10 permaneceu constante, ocorrendo a substituição de parte da liga Mo10

(45Ni + 45Al + 10 Mo em porcentagem atômica) pelos elementos X. As composições das ligas relacionadas aos teores de Mo10 e dos elementos X é a seguinte:

- 99,925Mo10 + 0,075 % em átomos de X
- 99,85Mo10 + 0,15 % em átomos de X
- 99,50Mo10 + 0,50 % em átomos de X

Todas as ligas no estado bruto de fusão, com teores de 0,075 % em átomos de X (X=Cr, Nb, Ta, Ti, V) apresentaram microestruturas constituídas por colônias eutéticas fibrosas. Nos contornos das colônias foram observados precipitados com tamanhos diferentes e que dependiam do tipo de metal refratário empregado. Em relação aos teores de 0,15 e 0,5 % em átomos de X, houve o aumento da quantidade de precipitados e o surgimento de regiões irregulares na microestrutura.

Os três teores de Cr empregados resultaram na geração de precipitados nos contornos das colônias, como indicam a figuras 5.89 até 5.91. Utilizando o teor de 0,5 % em átomos de Cr, além dos precipitados, foram observadas regiões irregulares onde são vistos segmentos da matriz NiAl, região escura da figura 5.91.

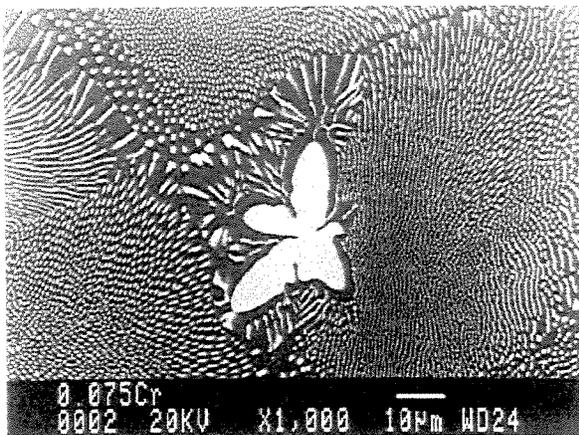


Figura 5.89. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.

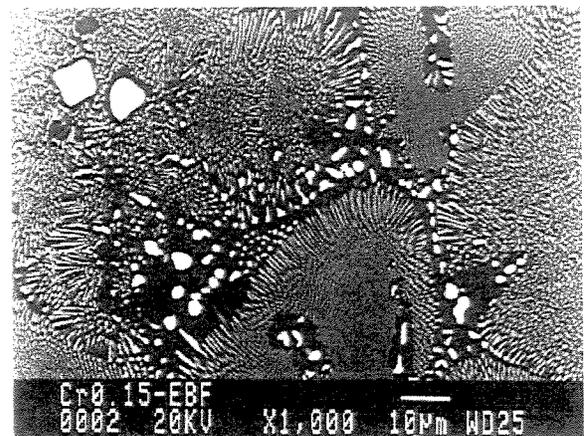


Figura 5.90. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Cr.

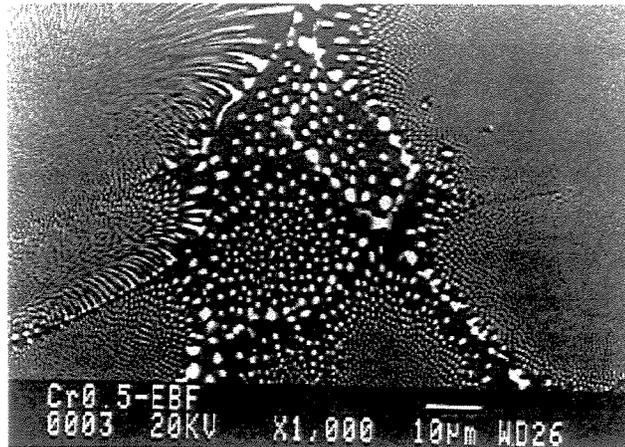


Figura 5.91. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Cr.

Em relação à adição de nióbio, os três teores empregados produziram microestruturas com grande volume de precipitados nos contornos das colônias eutéticas, como mostram as figuras 5.92 a 5.94. As microestruturas com os teores de 0,15 e 0,50 % em átomos de Nb, mostradas nas figuras 5.93 e 5.94, indicam a presença de precipitados de grandes dimensões e que se apresentam entre os grãos, semelhante ao resultado produzido pelo Cr.

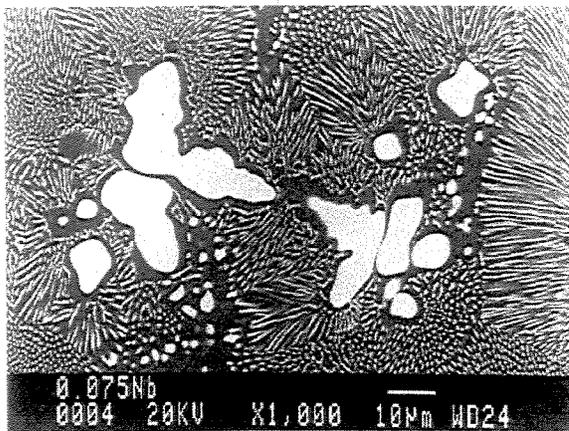


Figura 5.92. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.

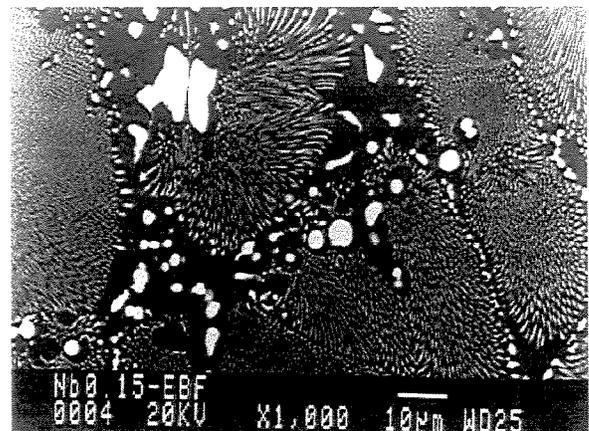


Figura 5.93. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Nb.

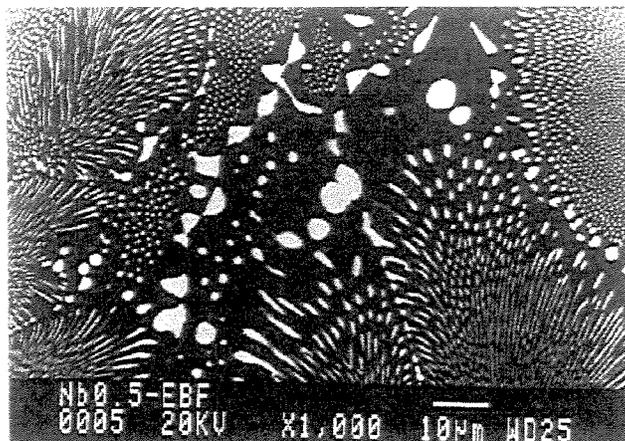


Figura 5.94. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Nb.

Utilizando o teor de 0,075 % em átomos de Ta, como mostra a figura 5.95, a microestrutura obtida indicou novamente a presença de precipitados juntos aos contornos de grão. Para os teores de 0,15 e 0,50 % em átomos de Ta, com respectivas microestruturas apresentadas na figuras 5.96 e 5.97, os precipitados são maiores, porém o eutético fibroso aparentou ser mais refinado. A adição do tântalo também provocou a degeneração da microestrutura eutética da liga Mo10. A adição de Ti resultou em regiões eutéticas aparentemente mais refinadas que nos casos anteriores, conforme mostram as figuras 5.98 a 5.100. Entretanto, para as ligas com teores de 0,15 e 0,50 % em átomos de Ti foram obtidas microestruturas com muitas regiões irregulares, principalmente a presença da matriz NiAl nos contornos de grãos, como indicam a figuras 5.99 e 5.100.

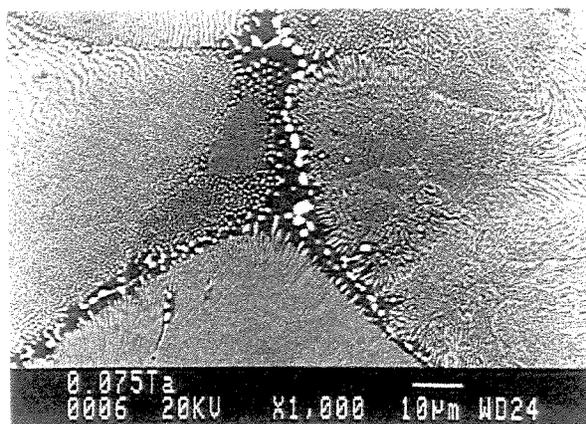


Figura 5.95. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.

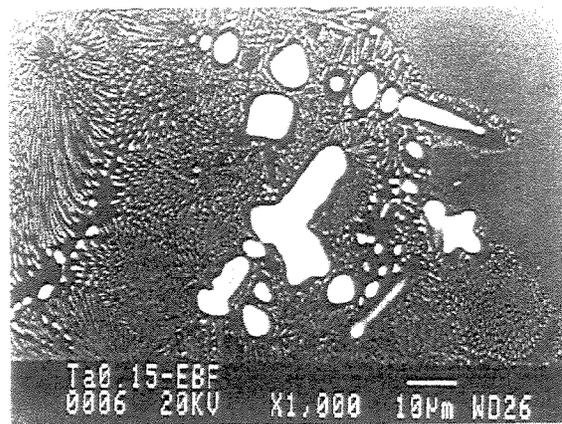


Figura 5.96. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ta.

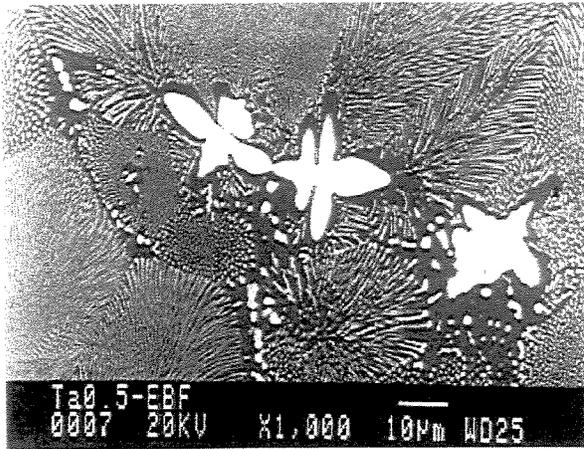


Figura 5.97. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ta.

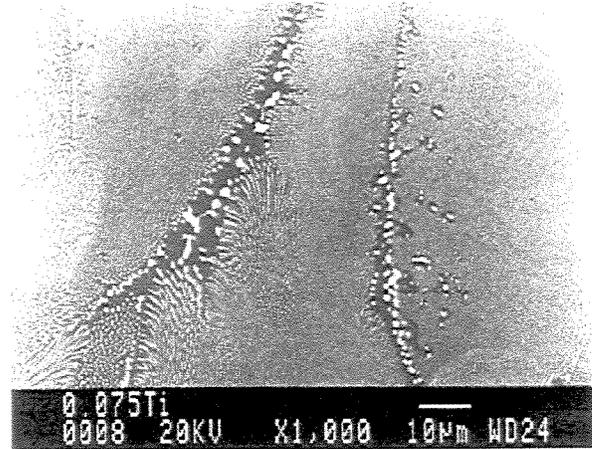


Figura 5.98. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.

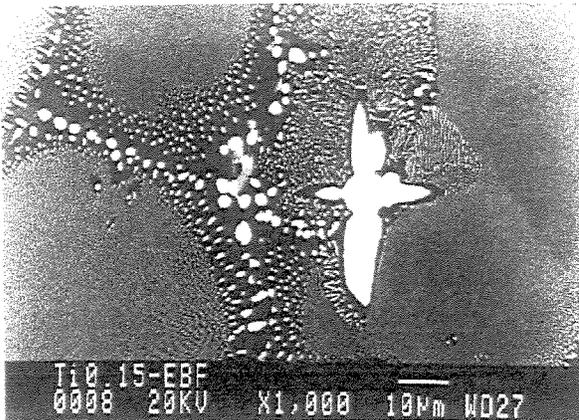


Figura 5.99. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ti.

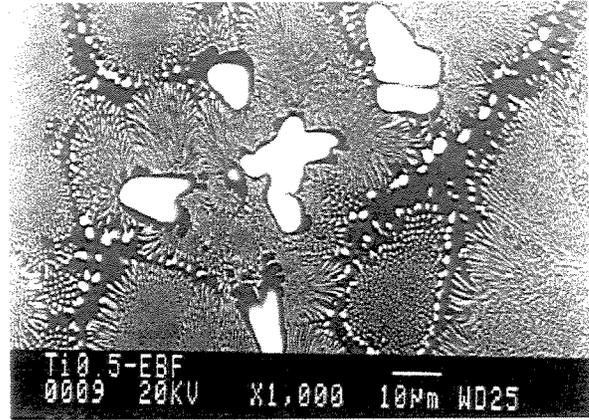


Figura 5.100. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ti.

O comportamento da liga com a adição de V, com microestruturas presentes nas figuras 5.101 a 5.103, é semelhante ao obtido com a adição de Ta. Nesse caso, nota-se a presença de regiões eutéticas fibrosas, com precipitados de menor volume que aqueles das partículas obtidas com a adição de Ti. As microestruturas das ligas com Ta, Ti e V são mais regulares que as obtidas com a adição dos elementos Cr e Nb. Entre os metais analisados, o Nb induziu as mudanças microestruturais mais profundas.

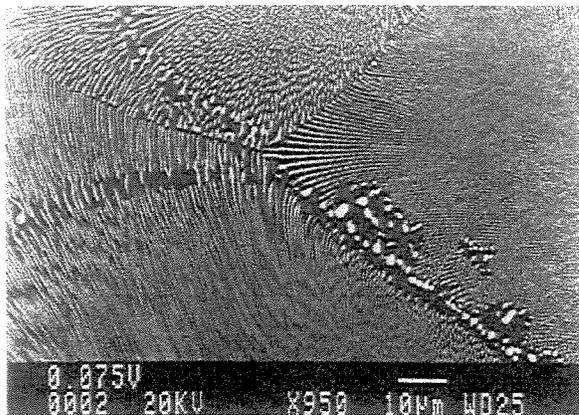


Figura 5.101. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075V.

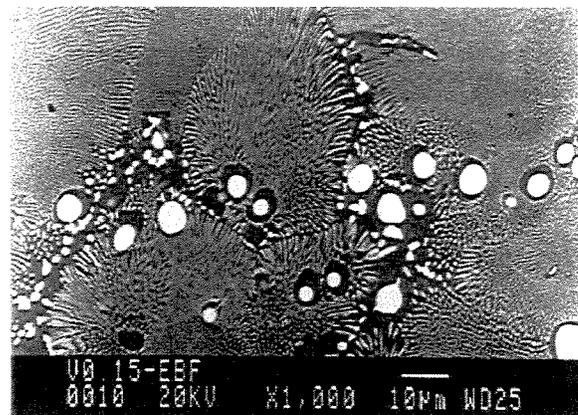


Figura 5.102. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15V.

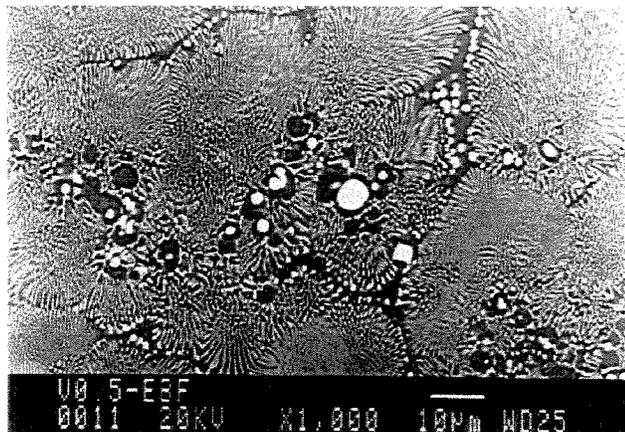


Figura 5.103. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50V.

A análise semiquantitativa realizada nos precipitados usando EDS-MEV não permitiu a detecção dos elementos Cr, Nb, Ta, Ti e V nos precipitados, pois o microscópio eletrônico de varredura utilizado permite registrar teores de elementos apenas acima de 0,1 % em átomos. Os precipitados são soluções sólidas de Al e Ni no metal refratário Mo, onde observa-se que o Mo dissolve mais Al que Ni, conforme mostra a tabela 5.13.

Além da análise microestrutural, decidiu-se pela realização de ensaios de análise térmica diferencial das ligas Mo10 contendo os elementos Cr, Nb, Ta, Ti ou V. Os resultados obtidos

mostram que o comportamento apresentado pelas ligas é semelhante, exceto a liga contendo Ta que apresentou valor um pouco inferior. As Figuras 5.104 até 5.108 apresentam as curvas resultantes dos ensaios de análise térmica diferencial. Os valores das temperaturas de transformação eutética determinadas nesses ensaios, mostrados na tabela 5.14, estão próximos ao valor obtido para a liga Mo10.

Tabela 5.13. Composições das ligas e precipitados formados pela adição de elementos ao eutético NiAl-Mo, obtidas através de EDS-MEV.

Liga	Precipitado % em átomos
Mo10 + 0,075Cr	5,65Al-4,19Ni-90,17Mo
Mo10 + 0,075Nb	5,72Al-4,84Ni-89,44Mo
Mo10 + 0,075Ta	5,31Al-4,25Ni-89,83Mo
Mo10 + 0,075Ti	6,02Al-5,88Ni-88,06Mo
Mo10 + 0,075V	5,53Al-4,28Ni-89,19Mo

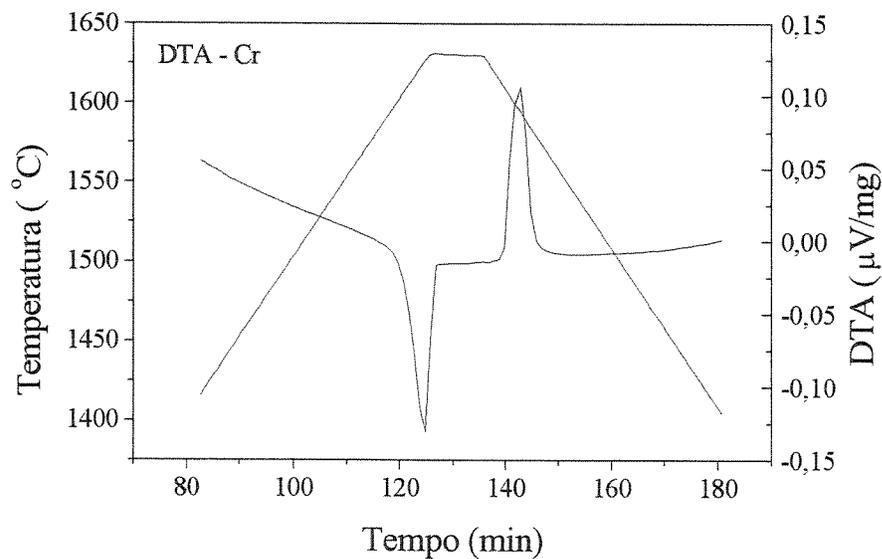


Figura 5.104. Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.

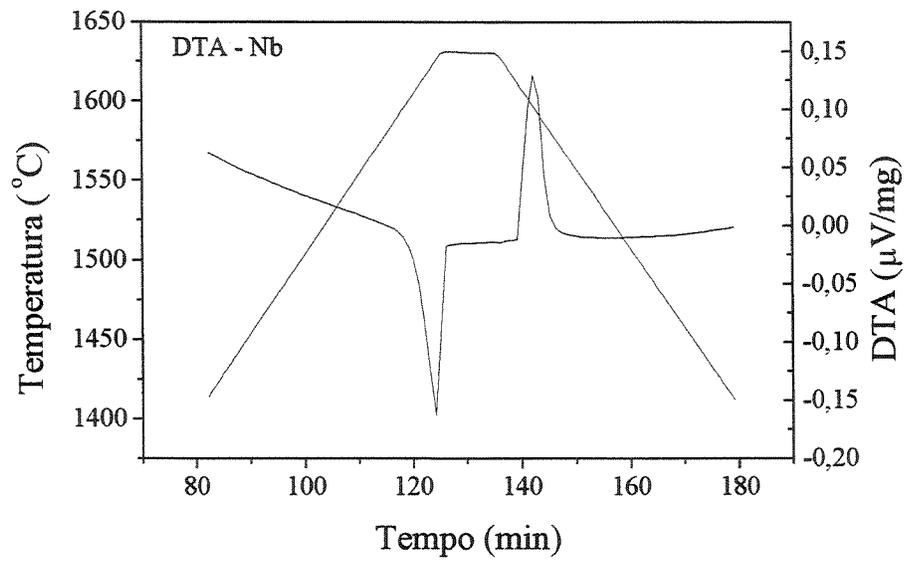


Figura 5.105. Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.

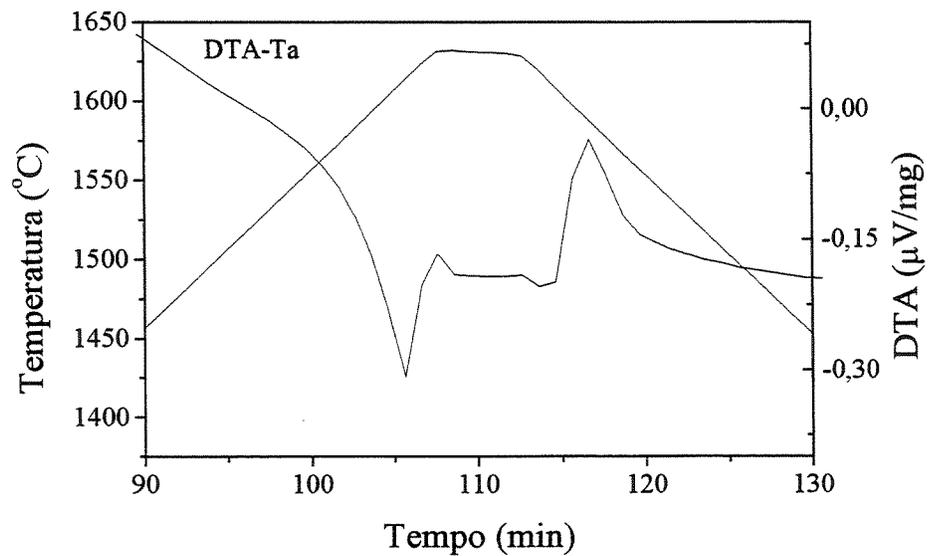


Figura 5.106. Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.

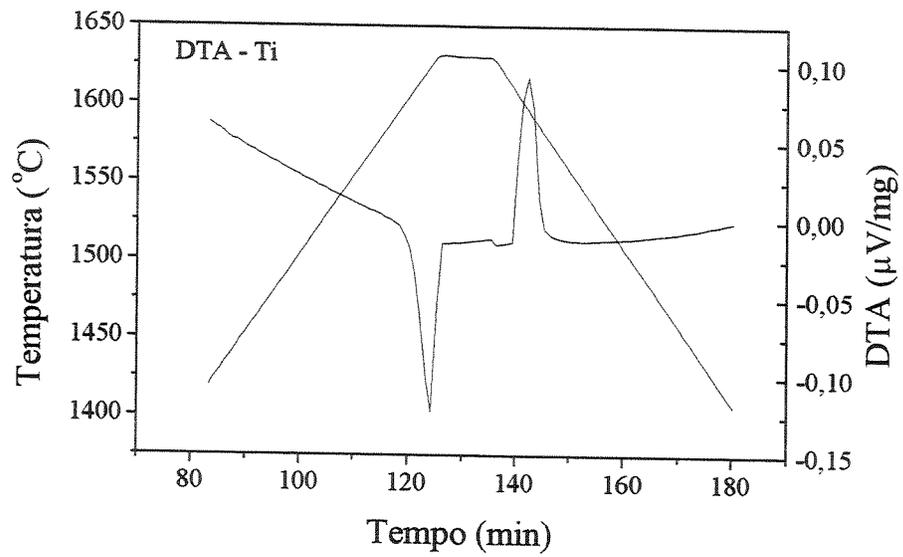


Figura 5.107. Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.

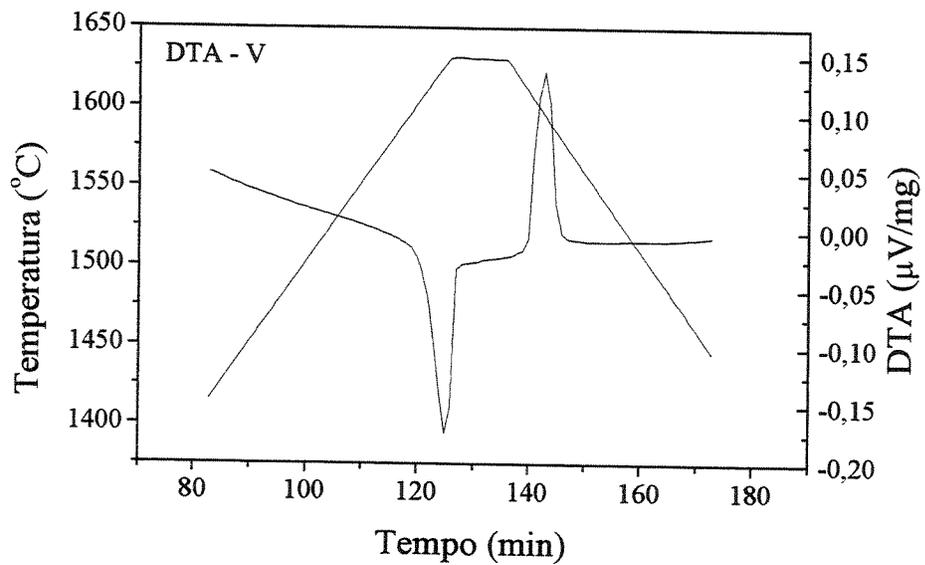


Figura 5.108. Termograma da amostra da liga Mo10 + 0,075V.

Tabela 5.14. Temperatura eutética obtida através de análise térmica diferencial.

Liga	Temperatura Eutética °C
Mo10	1.600
Mo10 + 0,075Cr	1.607
Mo10 + 0,075Nb	1.606
Mo10 + 0,075Ta	1.585
Mo10 + 0,075Ti	1.607
Mo10 + 0,075V	1.608

Com o objetivo de verificar a influência da adição de elementos à liga Mo10 na solidificação em condições mais próximas ao equilíbrio, as ligas estudadas no estado bruto de fusão foram solidificadas direcionalmente sob taxa de crescimento de 2,5 cm/h. Utilizou-se apenas essa taxa de crescimento, pois o objetivo desses experimentos consistiu em determinar quais as ligas Mo10-X (X=Cr, Nb, Ta, Ti, V) apresentariam regularidade e orientação microestrutural na direção de crescimento.

A liga Mo10 com 0,075 % em átomos de Cr, com microestrutura exposta na figura 5.109, apresentou pequenas regiões com irregularidades. Entretanto, no geral, a estrutura eutética regular foi mantida. Para os teores de 0,15 e 0,50 % em átomos de Cr, conforme mostram as figuras 5.110 e 5.111, as microestruturas exibem maior volume de regiões com irregularidade microestrutural.

As ligas Mo10 com teores de 0,075, 0,15 e 0,5 % em átomos de Nb apresentaram regiões com orientação microestrutural na direção de crescimento e também, regiões com irregularidades. Regiões com descontinuidades microestruturais significativas foram observadas para os teores mais elevados (0,15 e 0,5 % em átomos de Nb), como mostram as figuras 5.113 e 5.114.

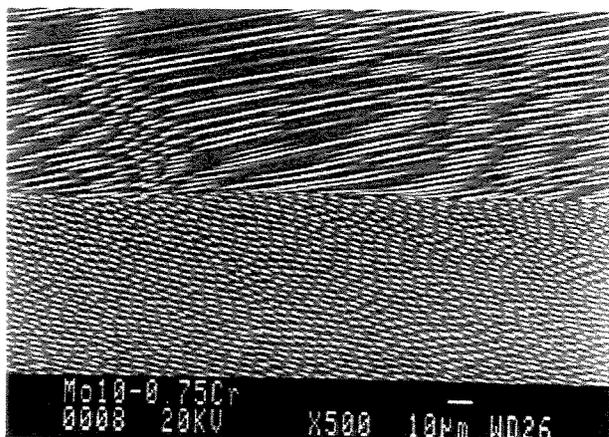


Figura 5.109. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Cr.

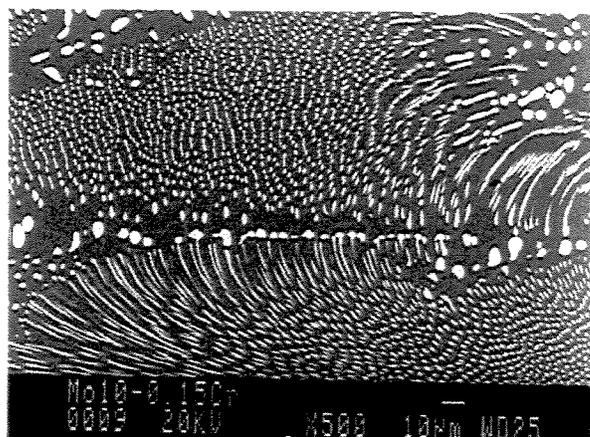


Figura 5.110. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Cr.

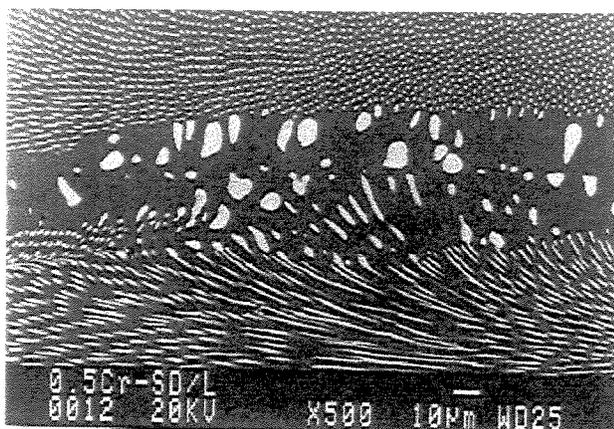


Figura 5.111. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Cr.

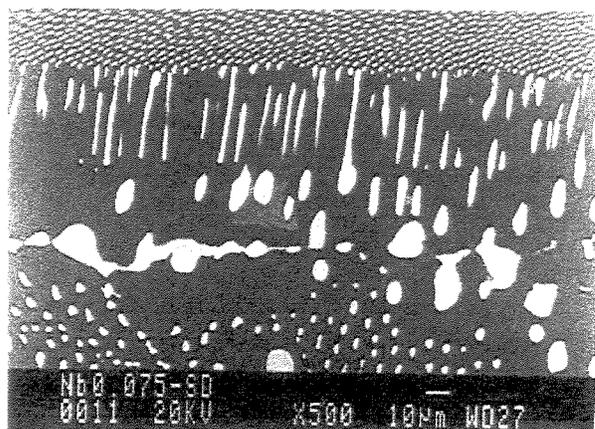


Figura 5.112. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Nb.

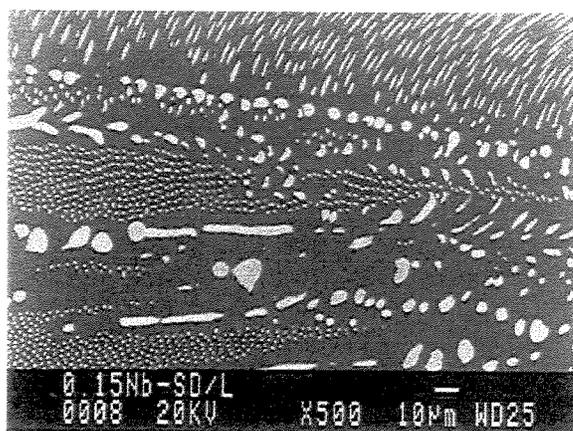


Figura 5.113. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Nb.

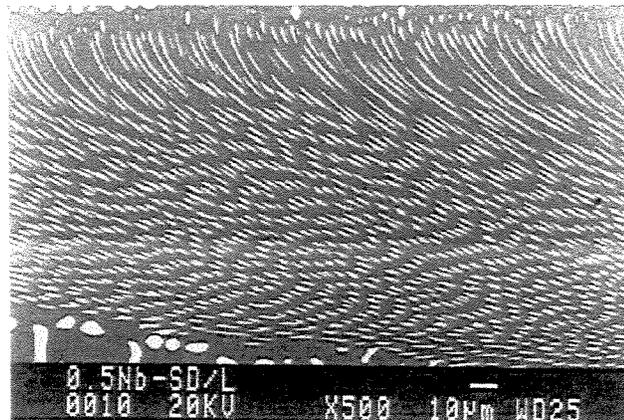


Figura 5.114. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Nb.

A adição do tântalo à liga Mo10 resultou em estruturas eutéticas parcialmente regulares, como mostram as figuras 5.115 a 5.118. A microestrutura da figura 5.115 apresenta-se essencialmente irregular, enquanto a da figura 5.117 mostra um contorno de grão muito bem definido, onde as fibras estão alinhadas com o fluxo de calor, porém exibem desvio na direção de crescimento provocado pela proximidade do contorno de grão. As figuras 5.117 e 5.118 mostram as regiões sem orientação microestrutural decorrentes da adição de 0,15 e 0,50 % em átomos de Ta.

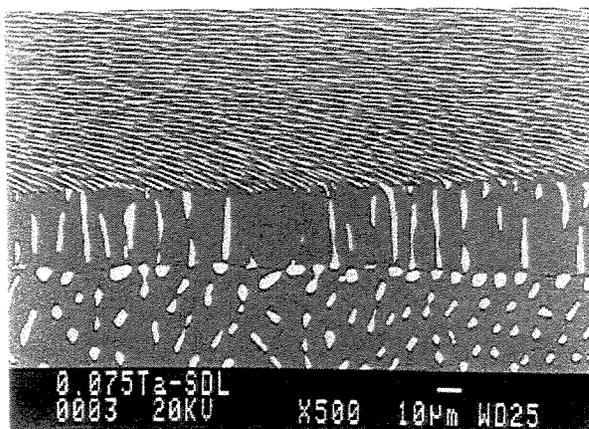


Figura 5.115. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.

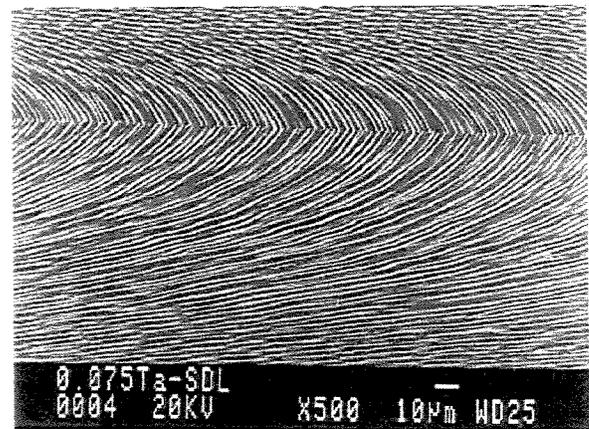


Figura 5.116. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ta.

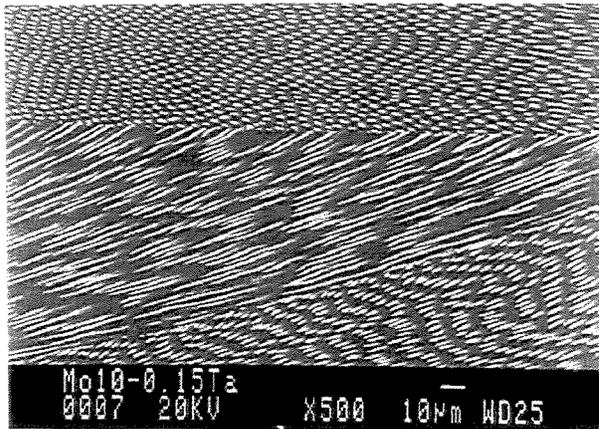


Figura 5.117. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ta.

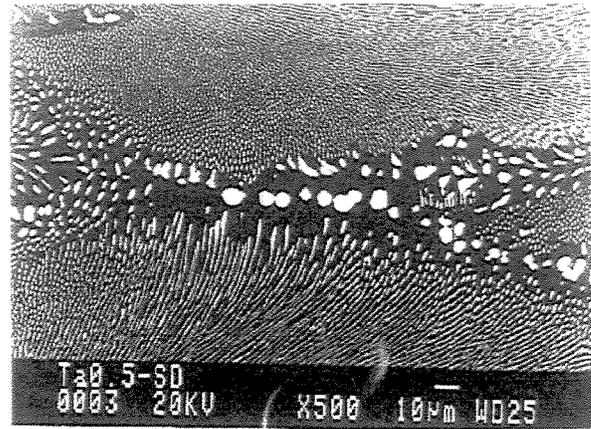


Figura 5.118. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ta.

As microestruturas das ligas Mo10 com Ti, mostradas nas figuras 5.119 a 5.121, apresentam irregularidades em relação a uma microestrutura eutética regular. As ligas com teores de 0,15 e 0,5 % em átomos de Ti apresentam alto nível de desordem microestrutural, com várias regiões descontínuas ao lado de regiões ordenadas.

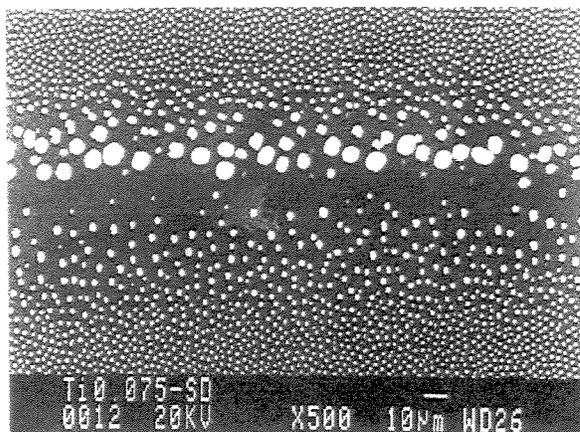


Figura 5.119. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075Ti.

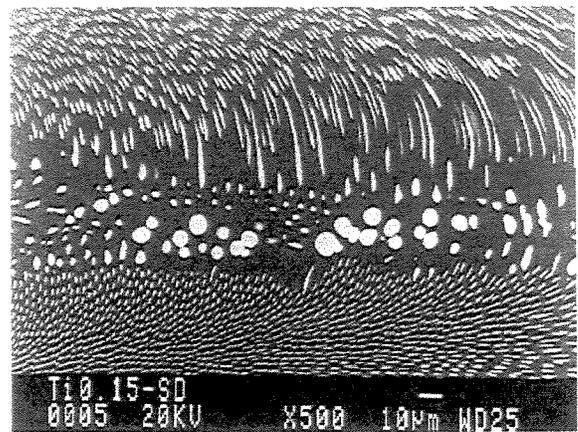


Figura 5.120. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15Ti.

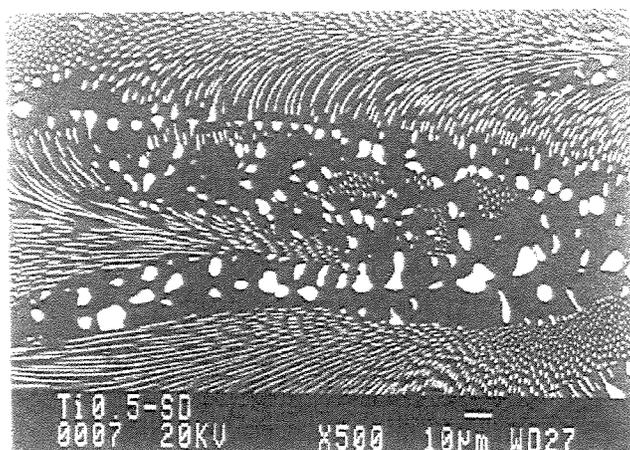


Figura 5.121. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,50Ti.

Com relação à adição de vanádio, os resultados mostram que a quantidade de irregularidades foi pequena para os teores de 0,075 e 0,15 % em átomos. A figura 5.122 mostra regiões irregulares para o teor de 0,075 % em átomos de V. Para o teor de 0,15 % em átomos de V, obteve-se regiões eutéticas bem alinhadas com a direção do fluxo de calor, como apresenta a figura 5.123. Em relação à adição de 0,5% em átomos de V, obteve-se nível elevado de irregularidades, mostrando que a quantidade de vanádio presente na liga superou os valores de solubilidade nas fases constituintes, como é mostrado na figura 5.124.

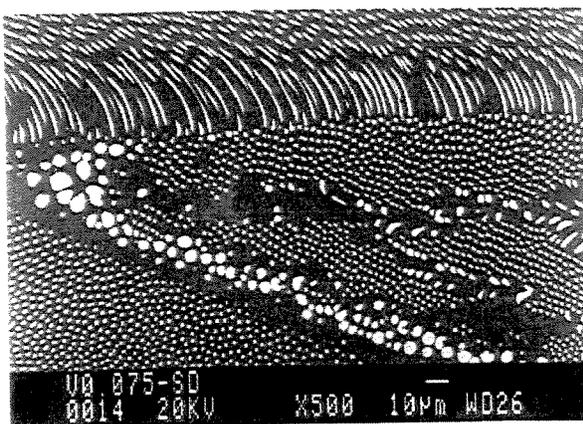


Figura 5.122. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,075V.

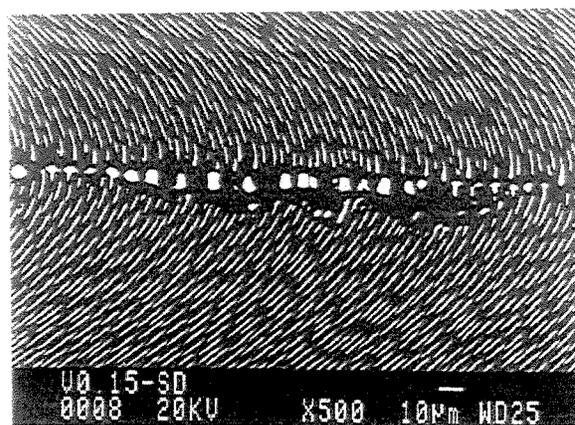


Figura 5.123. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15V.

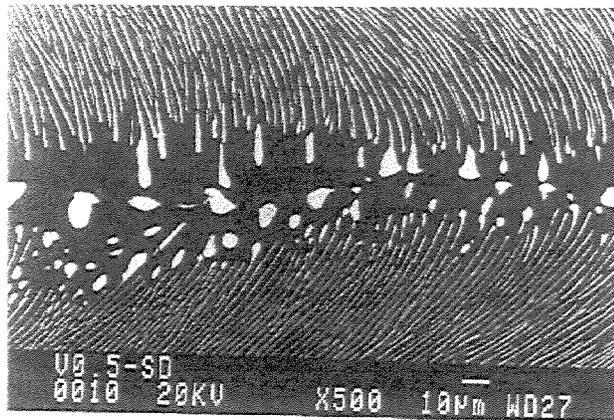


Figura 5.124. Microestrutura da amostra da liga Mo10 + 0,15V.

Em geral, pode-se afirmar que a adição dos elementos X (X=Cr, Nb, Ta, Ti, V) à liga Mo10 provocou a quebra da estabilidade da interface sólido/líquido, produzindo estruturas eutéticas irregulares. Esse fato, provavelmente está ligado à ocorrência do fenômeno de super-resfriamento constitucional (SRC). A minimização do SRC poderia ser implementada a partir do aumento do gradiente térmico na interface sólido/líquido. Entretanto, ao se elevar esse gradiente, danos ao cadinho de alumina podem ocorrer.

5.4. Avaliação do Comportamento Mecânico de Ligas do Sistema NiAl-Mo

Foram avaliados os comportamentos mecânicos das ligas no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente através da realização de ensaios de compressão. A tentativa de se produzir corpos de prova para ensaios de tração não obteve êxito completo. As dimensões reduzidas das amostras, associada à fragilidade das ligas, dificultaram a preparação dos corpos de prova. Nas amostras das ligas contendo molibdênio, embora a adição desse elemento ao NiAl tenha resultado em ligas menos frágeis, esse aumento na ductilidade não foi suficiente para permitir a obtenção de amostras com forma e dimensões pré-estabelecidas. A dureza dessas ligas foi outra característica que interferiu na produção dos corpos de prova. Como resultado desses fatos, os corpos de prova de tração obtidos apresentavam irregularidades dimensionais, bem como falhas em suas superfícies. Devido aos problemas relacionados à produção dos corpos de prova de tração, adotou-se o ensaio de compressão em função da maior facilidade de produção de seus corpos de prova.

A primeira consideração a ser feita sobre os resultados obtidos dos ensaios de compressão está associada à interpretação dos resultados obtidos. Esses resultados não podem ser empregados na determinação das propriedades mecânicas para aplicações estruturais, pois o ensaio de compressão, da forma utilizada, deve ser empregado com o objetivo de comparar o comportamento mecânico das amostras analisadas. Os ensaios de compressão foram empregados na análise de amostras do composto NiAl, da liga eutética NiAl-Mo10 no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente, sob taxa de crescimento de 2,5 cm/h. Foram realizados ensaios de compressão a quente e a frio. Nos ensaios a quente, foi utilizada a temperatura de 900 °C, onde as amostras foram deformadas em até 15%, enquanto os ensaios a frio foram elaborados à temperatura ambiente, até a ruptura do corpo de prova. Todos os ensaios foram realizados com taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Os corpos de prova empregados apresentavam base quadrada e possuíam as dimensões 3,0 x 3,0 x 6,0 mm.

Inicialmente são apresentados os resultados de amostras do composto NiAl e da liga eutética Mo10 no estado bruto de fusão, ensaiadas a frio e a quente. As amostras receberam a denominação NiAl (F) e Mo10 (F) para o ensaio a frio e NiAl (Q) e Mo10 (Q) para o ensaio a quente. Os resultados mostram que ocorreu o aumento contínuo da resistência mecânica do NiAl, conforme indicam as figuras 5.125 e 5.126. A diferença entre a tensão máxima alcançada no ensaio a frio, que foi de 800 MPa e a tensão máxima no ensaio a quente, que foi 100 MPa, é acentuada pelo ensaio a quente ter sido realizado acima da temperatura de transição frágil-dúctil do NiAl. O composto NiAl apresenta essa transição entre 300 e 600 °C e acima dessa faixa de temperaturas a ductilidade da liga é claramente maior. No caso da liga eutética Mo10, o encruamento foi contínuo apenas no ensaio a frio, como é mostrado na figura 5.127. No ensaio a quente foi observado encruamento acentuado até a deformação de 0,04, seguido por um valor de tensão necessária à deformação constante, como é visto na figura 5.128.

Na amostra eutética Mo10 a tensão máxima alcançada no ensaio a frio foi de 1.400 MPa, enquanto que no ensaio a quente, foi de 300 MPa. Quando são comparados os resultados relativos às amostras de NiAl e eutética, algumas observações podem ser feitas. Nos ensaios a frio observa-se que o comportamento das curvas é semelhante, caracterizado pelo encruamento contínuo. A adição do Mo ao NiAl aumentou a tensão de compressão em 75%, em relação ao ensaio a frio.

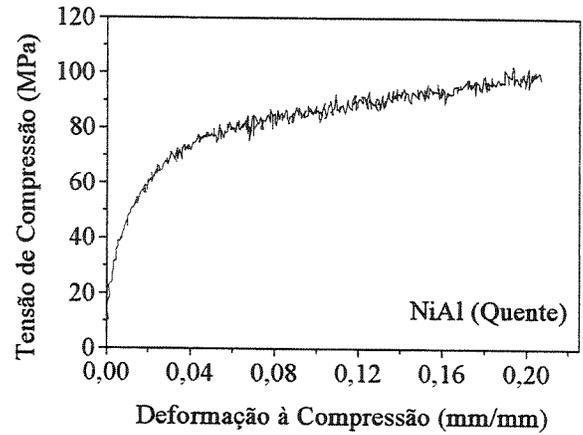
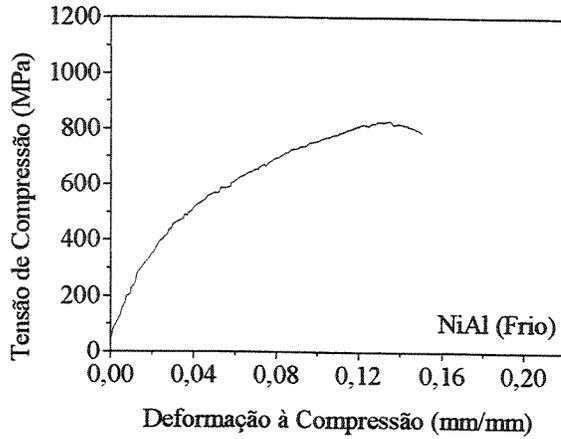


Figura 5.125. Amostra da liga NiAl (F) no estado bruto de fusão.

Figura 5.126. Amostra da liga NiAl (Q) no estado bruto de fusão.

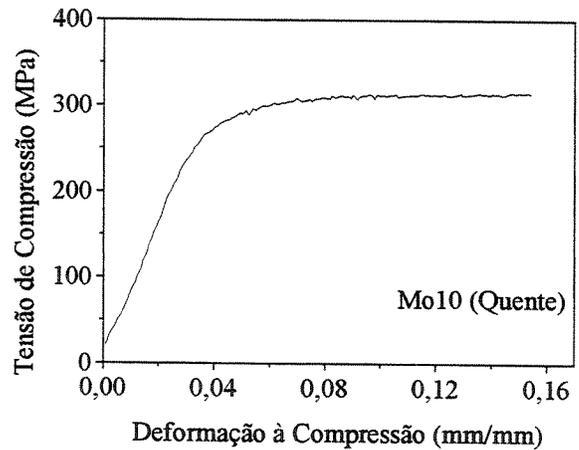
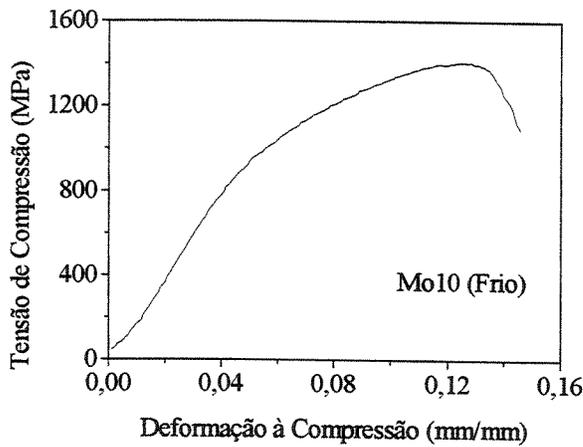


Figura 5.127. Amostra da liga Mo10 (F) no estado bruto de fusão.

Figura 5.128. Amostra da liga Mo10 (Q) no estado bruto de fusão.

No ensaio a quente, as curvas possuem comportamentos diferentes, observados através do aumento acentuado da tensão de compressão necessária à deformação plástica da amostra Mo10, visto na figura 5.126, e tensão constante resultante do ensaio do NiAl, apresentado na figura 5.128. O aumento da resistência em alta temperatura e da tenacidade do NiAl é proporcionado pela presença de uma fase contínua e resistente na sua microestrutura, neste caso representada pelo molibdênio e através da interação direta das trincas da matriz frágil NiAl com as fibras de

molibdênio. É interessante salientar que a fase rica em molibdênio permite o fácil movimento de discordâncias.

A partir das curvas tensão x deformação sob compressão foram determinados os limites de escoamento das ligas. Os resultados são apresentados na figura 5.129, na qual observa-se que a adição de 10 % em átomos de Mo ao NiAl resultou no aumento do limite de escoamento desse composto em quase 200%. A carga aplicada à matriz NiAl, de comportamento frágil, é transferida para as fibras de Mo, de natureza dúctil, que absorvem essa carga e aumentam a resistência do NiAl. No ensaio a quente, os valores da tensão de escoamento diminuíram significativamente devido ao efeito da temperatura, que facilita o movimento das discordâncias e diminui o encruamento produzido durante o ensaio.

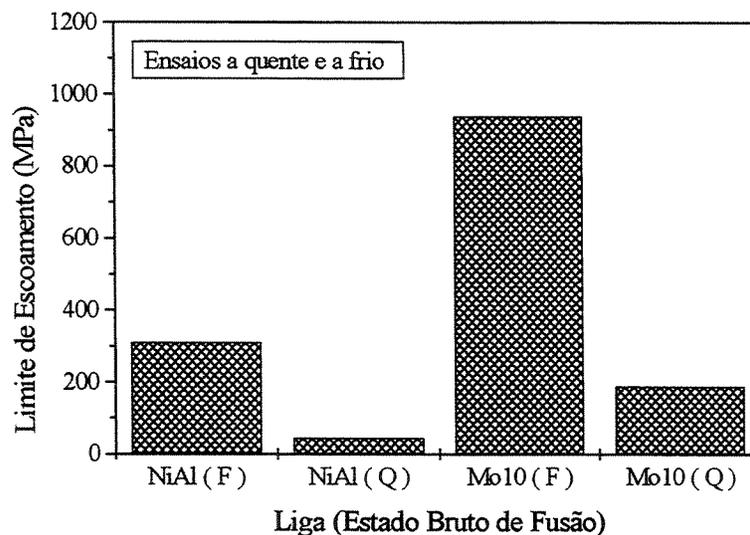


Figura 5.129. Limite de escoamento das amostras das ligas NiAl e Mo10 no estado bruto de fusão, ensaiadas a frio e a quente.

Com o objetivo de investigar o efeito da estrutura orientada no comportamento mecânico da liga eutética NiAl-Mo10, procedeu-se também ensaios de compressão de amostras solidificadas direcionalmente. Os corpos de prova utilizados nesses ensaios foram obtidos de cortes longitudinais aos lingotes, de maneira que as fibras de Mo da estrutura eutética estivessem alinhadas na mesma direção da aplicação da carga. A figura 5.130 exhibe as curvas tensão x deformação em compressão.

Em comparação com a curva da figura 5.127, são observadas algumas diferenças marcantes. A liga solidificada direcionalmente possui resistência mecânica superior a da liga no estado bruto de fusão, resultado que é devido à ordenação microestrutural das amostras. Além disso, nota-se que a liga solidificada direcionalmente exibe módulo de elasticidade maior, resultado da presença do molibdênio na direção da sollicitação mecânica, o que nem sempre ocorre com a liga no estado bruto de fusão. O maior encruamento da liga solidificada direcionalmente indica que as fibras de molibdênio orientadas na direção de crescimento possuem maior capacidade de reforço, pois atuam em conjunto na direção de aplicação da carga. Nas ligas no estado bruto de fusão, a carga aplicada encontra fibras em diversas orientações, o que explica sua menor resistência. Nos ensaios a quente o comportamento mecânico foi semelhante ao ensaio a frio.

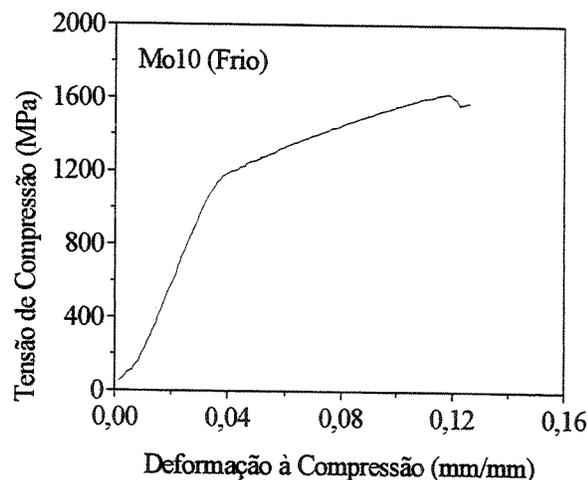


Figura 5.130. Amostra da liga Mo10 solidificada direcionalmente, ensaiada a frio.

A figura 5.131 mostra o limite de escoamento das ligas no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente, onde é confirmado o efeito de reforço das fibras de Mo. No ensaio a frio, o limite de escoamento da liga solidificada direcionalmente Mo10 (SDf) é 25% superior ao da liga no estado bruto de fusão Mo10 (EBFf), enquanto no ensaio a quente da liga solidificada direcionalmente Mo10 (SDq) é 40% superior ao da liga no estado bruto de fusão Mo10 (EBFq). A diferença de 40% registrada nos ensaios a quente confirma que a regularidade microestrutural é importante no processo de reforço em temperaturas elevadas.

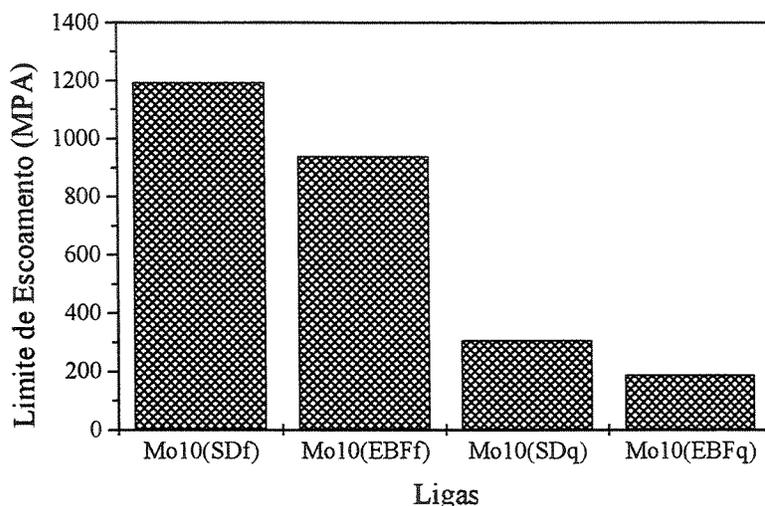


Figura 5.131. Limite de escoamento das amostras das ligas NiAl e Mo10 no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente, ensaiadas a frio e a quente.

A taxa de solidificação afeta de maneira profunda a microestrutura eutética. Conforme salientado pelos resultados anteriores, à medida que tal taxa é incrementada, a microestrutura torna-se mais refinada, até que ocorra a degeneração do crescimento regular e alinhado com a direção do fluxo de calor. Objetivando relacionar o efeito da taxa de solidificação no comportamento mecânico das amostras solidificadas direcionalmente, foram realizados ensaios de compressão da liga eutética processada sob taxas 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5; 5,0 e 7,5 cm/h. As amostras solidificadas sob taxas entre 1,0 e 3,5 cm/h apresentaram microestruturas regulares e alinhadas. Acima de 3,5 cm/h, além de regiões regulares e orientadas, as amostras possuem regiões irregulares e sem orientação.

Os resultados dos ensaios de compressão a frio indicam que o limite de escoamento cresce com o aumento da taxa de solidificação entre 1,0 e 5,0 cm/h, como é observado na figura 5.132. A diminuição do espaçamento entre as fases produz a diminuição do diâmetro das fibras e conseqüentemente, aumenta sua densidade superficial, como é observado na tabela 5.15. A redução do diâmetro das fibras produz o aumento na razão de aspecto das fibras, que é definida como a relação entre comprimento e diâmetro do reforço. Uma razão de aspecto maior das fibras de Mo produzirá maior reforço da matriz NiAl. Além disso, de acordo com a teoria clássica de

movimento de discordâncias, fases mais refinadas levam ao aumento da resistência mecânica. Com o aumento da taxa de crescimento, ocorre a degeneração da estrutura eutética, o que leva à queda da resistência mecânica.

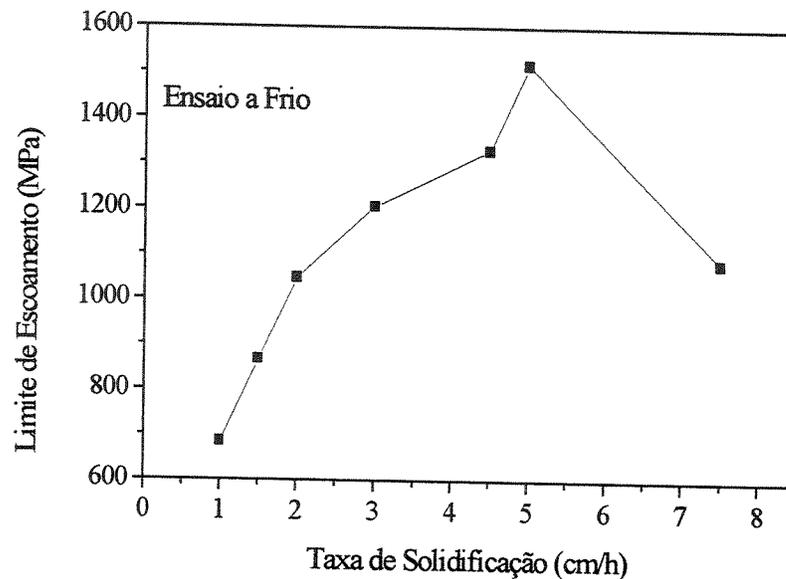


Figura 5.132. Limite de escoamento em função da taxa de solidificação das amostras da liga Mo10 ensaiadas a frio.

Tabela 5.15. Densidade superficial de fibras.

Velocidade de Solidificação (cm/h)	Densidade Superficial de Fibras (fibras/cm ²)
0,8	11,0 x 10 ⁶
1,0	18,5 x 10 ⁶
1,5	23,3 x 10 ⁶
2,5	31,3 x 10 ⁶
3,0	38,3 x 10 ⁶
4,5	49,2 x 10 ⁶
5,0	66,3 x 10 ⁶

5.5. Avaliação da Estabilidade Microestrutural em Altas Temperaturas da Liga Eutética NiAl-Mo

As ligas eutéticas com potencial para aplicações em temperaturas elevadas devem manter sua microestrutura inalterada por longos períodos de tempo. Com o objetivo de verificar a estabilidade da microestrutura em altas temperaturas, implementou-se o tratamento térmico da liga NiAl-10 % em átomos de Mo. Essa liga foi solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento de 2,5 cm/h. Em seguida, o lingote obtido foi cortado longitudinalmente em duas partes. Uma das partes foi tratada termicamente à temperatura de 1.000 °C por 72 horas, em atmosfera de argônio. A microestrutura foi registrada antes e após o tratamento térmico para se observar modificações microestruturais, conforme mostram as figuras 5.133 e 5.134. Os resultados obtidos evidenciam que os diâmetros das fibras não sofreram variação significativa, sendo que o diâmetro médio dessas fibras, com e sem tratamento térmico, foram respectivamente de 0,63 e 0,66 μm . Para se obter o diâmetro médio das fibras foram realizadas medidas de dez fibras. Essa pequena diferença nos diâmetros médios das fibras está dentro da margem de erro existente nessas medições, que dependem das posições na microestrutura onde são feitas as medidas.

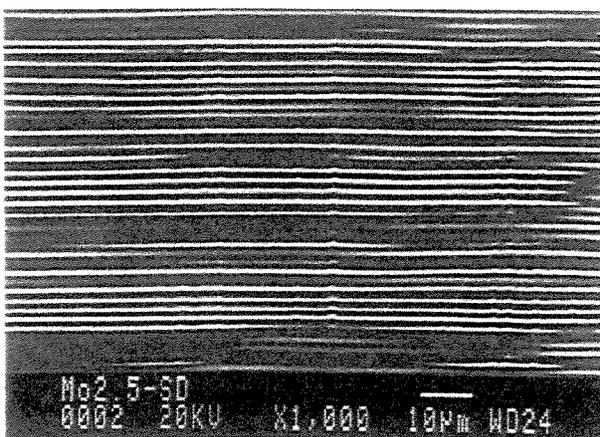


Figura 5.133. Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do tratamento térmico.

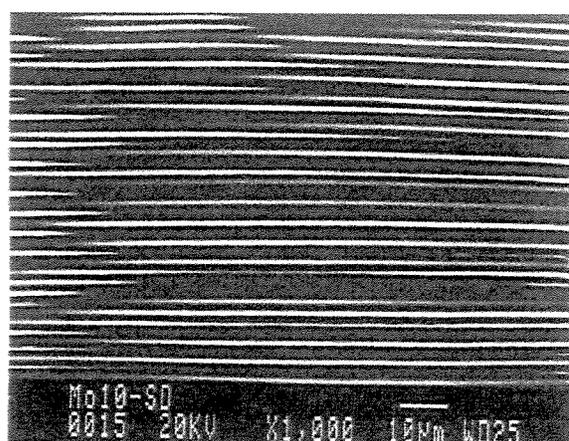


Figura 5.134. Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o tratamento térmico.

Objetivando avaliar essa estabilidade microestrutural em temperaturas mais elevadas, foram avaliadas três outras amostras da liga Mo10, também solidificadas direcionalmente. O período de tempo de tratamento térmico foi de 24 horas. As temperaturas de ensaio foram iguais

a 1.360, 1.440 e 1.520 °C, que correspondem respectivamente a 85 %, 90 % e 95 % da temperatura de transformação eutética da liga Mo10. As figuras 5.135 a 5.140 mostram as microestruturas antes e após o ensaio de estabilidade térmica.

A utilização das temperaturas de 1.360 e 1.440 °C indicam que não houve mudanças microestruturais, pois a distribuição das fibras em toda superfície foi uniforme e não ocorreram modificações na geometria das fibras, como mostram as figuras 5.135 a 5.138.

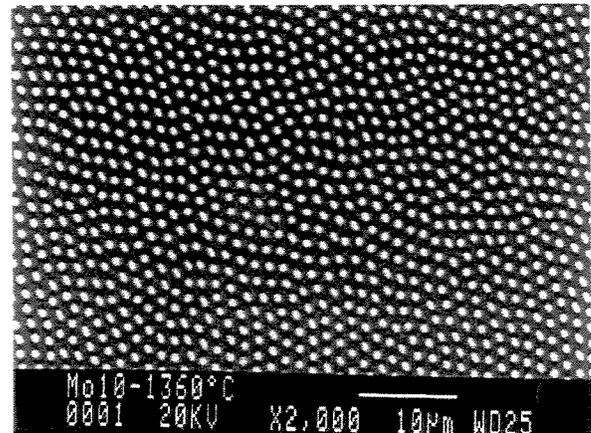
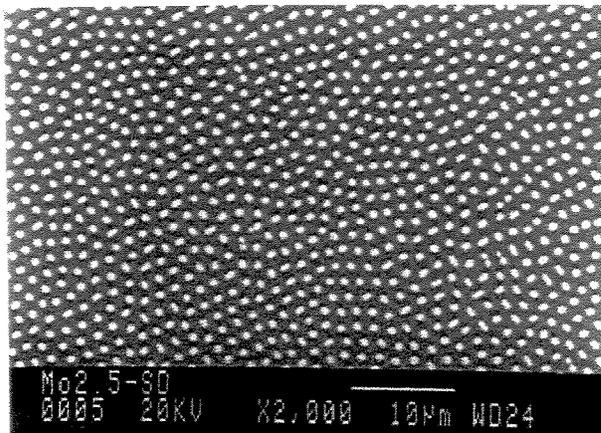


Figura 5.135. Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de 1.360 °C.

Figura 5.136. Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.360 °C.

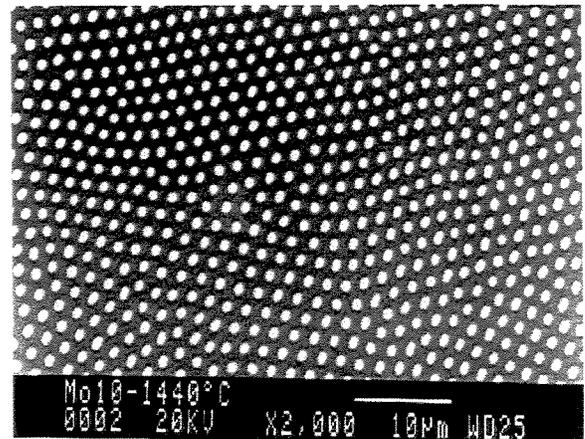
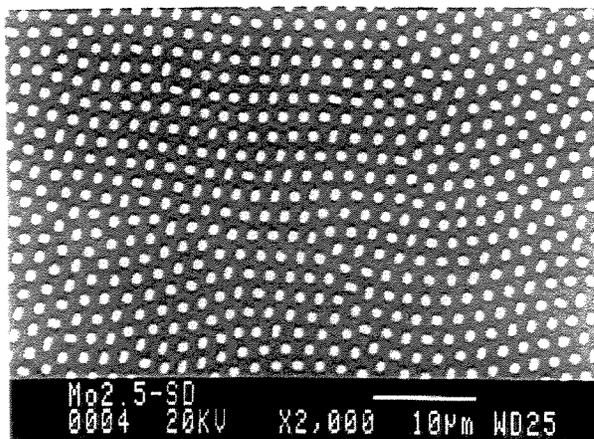


Figura 5.137. Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de 1.440 °C.

Figura 5.138. Microestrutura da amostra da liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.440 °C.

A análise das amostras apresentam modificações microestruturais apenas na liga que permaneceu à temperatura de 1.520 °C. Comparando-se as figuras 5.139 e 5.140, observa-se que após o ensaio de estabilidade ocorreu a modificação no arranjo das fibras de molibdênio. Através da figura 5.140 observa-se que a microestrutura não apresenta distribuição uniforme de fibras, caracterizado pela presença de pequenas regiões sem fibras de Mo, cercadas por fibras de maior diâmetro. A figura 5.140 mostra que o diâmetro das fibras não é uniforme, indicando que houve a absorção de fibras menores pelas maiores.

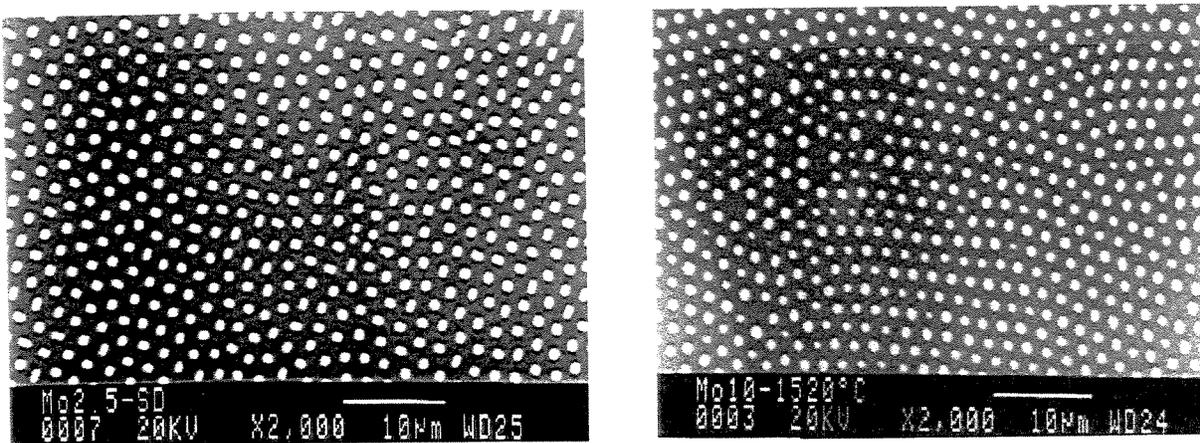


Figura 5.139. Microestrutura da amostra da Figura 5.140. Microestrutura da amostra da liga Mo10 antes do ensaio à temperatura de liga Mo10 após o ensaio à temperatura de 1.520 °C.

5.6. Avaliação da Resistência à Oxidação da Liga Eutética NiAl-Mo

Com o objetivo de avaliar a resistência à oxidação da liga eutética Mo10, foram realizados ensaios com essa liga e com o composto intermetálico NiAl. Os ensaios de oxidação foram realizados em um equipamento de análise térmica. As amostras foram aquecidas com a taxa de 10 °C/min até a temperatura de 1.200 °C, permanecendo nessa temperatura por 24 horas. Os ensaios foram realizados em ar sintético, com fluxo de 50 ml/min. Os resultados desses ensaios fornecem a velocidade de oxidação, que é medida através do aumento de peso por unidade de área. A velocidade de oxidação pode seguir vários tipos de leis empíricas. A lei mais simples para velocidade de oxidação é a lei linear:

$$w = K_L t \quad (5.1)$$

onde t refere-se ao tempo e K_L corresponde a uma constante. O comportamento à oxidação do tipo linear ocorre em metais que possuem filmes óxidos porosos ou com fissuras. Os óxidos que crescem de acordo com essa equação são chamados de óxidos não protetores. Quando a camada de óxido formada é contínua em toda a superfície do metal, ocorre a proteção dessa superfície à medida que a espessura da camada óxida aumenta. Esses óxidos crescem de acordo com uma lei do tipo parabólica:

$$w^2 = K_P t + C \quad (5.2)$$

onde t é o tempo e K_P e C correspondem a constantes que dependem da temperatura. Os metais que se oxidam de acordo com a lei parabólica formam óxidos coerentes e espessos. Alguns metais oxidam-se à temperatura ambiente e em temperaturas um pouco mais elevadas, originando filmes finos que seguem uma lei logarítmica:

$$w^2 = K_L \log (Ct + A) \quad (5.3)$$

onde t é o tempo e K_L e C , constantes. Tais metais, quando expostos ao oxigênio, oxidam-se de maneira inicialmente rápida, porém, após um intervalo de tempo de exposição, a velocidade diminui para um valor inferior.

As figuras 5.141 e 5.142 mostram que as amostras de NiAl e Mo10 possuem um comportamento parabólico. Quando os resultados obtidos são comparados é necessário considerar as características dos seus constituintes. Uma das propriedades do NiAl é a sua elevada resistência à oxidação, enquanto o Mo possui fraca resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Utilizando o NiAl, os resultados do ensaio de oxidação indicam que esse material apresenta resistência à oxidação superior à liga Mo10, observada através do ganho de massa da liga Mo10. Tal ganho de massa no ensaio da liga Mo10 foi maior que o ganho de massa do NiAl. Os termogramas das amostras contendo NiAl, visto na figura 5.141, e contendo Mo10, visto na figura 5.142, indicam que houve ganho de massa respectivamente iguais a 0,33 e 3,57%.

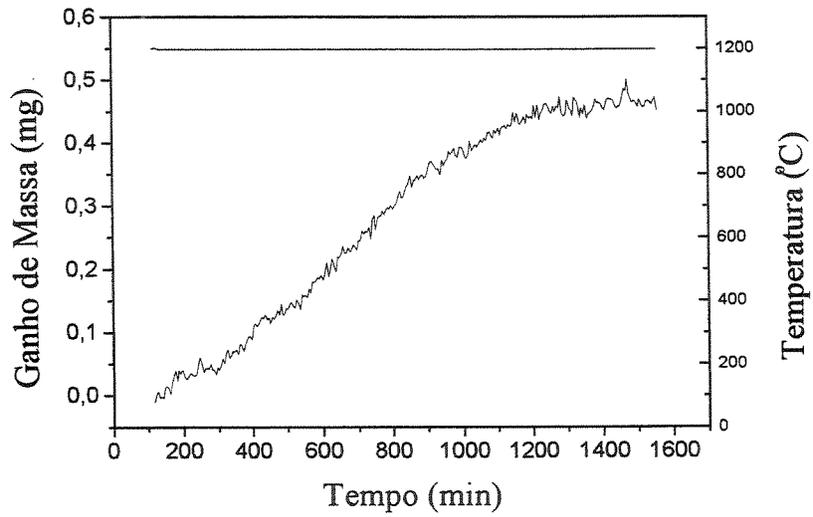


Figura 5.141. Curva da oxidação do composto intermetálico NiAl.

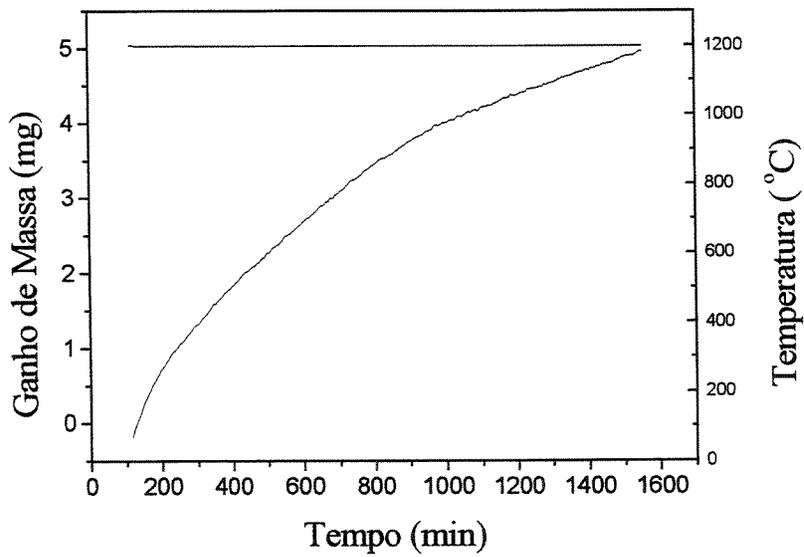


Figura 5.142. Curva da oxidação da liga eutética Mo10.

Capítulo 6

6. Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

6.1. Conclusões

O presente trabalho teve como meta investigar transformações eutéticas nos sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W). Os resultados obtidos conduziram às seguintes conclusões:

- a. Avaliação dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo; Ta; W e Nb) permitiu constatar que: No sistema NiAl-Mo existe transformação eutética junto à composição Ni-45Al-10Mo (% em átomos) e temperatura de 1.600 °C, formando as fases NiAl e Mo. As microestruturas no estado bruto de fusão apresentaram colônias eutéticas fibrosas regulares, onde as fibras de Mo estavam dispersas na matriz NiAl. A transformação eutética no sistema NiAl-Nb ocorre na faixa de composições entre 16 e 17 % em átomos de Nb, temperatura de 1.440 °C e resulta nas fases sólidas NiAl e NiAlNb. No estado bruto de fusão foram obtidas microestruturas eutéticas lamelares com pouca regularidade. A transformação eutética no sistema NiAl-Ta ocorre dentro da faixa de composições entre 14 e 15,5 % em átomos de Ta e temperatura de 1.526 °C, formando as fases NiAl e NiAlTa. A microestrutura eutética nesse sistema é do tipo lamelar, com baixa regularidade. A preparação de ligas no sistema NiAl-W envolveu grande dificuldade, relacionada à solubilização do W, o que não permitiu obter microestruturas eutéticas;
- b. O crescimento direcional de ligas no sistema NiAl-Mo e NiAl-Ta permitiu constatar que: Amostras da liga eutética NiAl-10Mo (% em átomos) processadas sob taxas de crescimento entre 0,8 e 3,5 cm/h produziram microestruturas eutéticas regulares e orientadas com o fluxo de calor e constituídas por fibras de Mo alinhadas na matriz NiAl.

- Acima de 3,5 cm/h, a microestrutura resultou em quebra da regularidade. Constatou-se que o aumento da taxa de crescimento provoca o refino da microestrutura. Amostras eutéticas do sistema NiAl-Ta na faixa de composição entre 14 e 15,5 % em átomos de Ta, processadas sob diversas taxas de crescimento, resultaram em microestruturas lamelares com baixa regularidade e pouco orientadas com a extração de calor;
- c. A adição dos elementos Cr, Nb, Ta, Ti e V à liga eutética NiAl-10Mo (% em átomos) provocou importantes modificações microestruturais. No estado bruto de fusão, as amostras revelaram a formação de precipitados nos contornos das células eutéticas. Após a solidificação direcional, as microestruturas resultantes exibiram estruturas eutéticas com pouca regularidade;
 - d. A comparação de resultados obtidos dos ensaios de compressão das ligas NiAl e NiAl-10Mo (% em átomos) no estado bruto de fusão indicaram que o limite de escoamento do NiAl aumenta em quase 200 % com a adição de molibdênio. Tal comportamento foi observado nos ensaios à temperatura ambiente e a quente, na temperatura de 900 °C. No caso dos ensaios de amostras solidificadas direcionalmente, tal limite de escoamento foi superior ao das amostras no estado bruto de fusão, o que está associado ao arranjo das fibras de Mo, apresentando aumento de 25 % à temperatura ambiente e 40 % à 900 °C. Essa diferença confirma a importância que a regularidade microestrutural possui nos mecanismos de reforço em temperaturas elevadas. Ensaio a frio de amostras solidificadas direcionalmente sob diferentes taxas de crescimento mostraram que o limite de escoamento aumenta à medida que a taxa de solidificação aumenta, desde que a regularidade da microestrutura seja mantida;
 - e. Tratamentos térmicos em altas temperaturas (1.360 °C e 1.440 °C) da liga eutética NiAl-10Mo (% em átomos) não resultaram em modificações na microestrutura dessa liga. Aumentando-se a temperatura de tratamento para valores próximos ao da temperatura eutética (1.600 °C), ocorreram modificações onde fibras de maior diâmetro absorveram fibras menores. Tais resultados indicam alta estabilidade microestrutural em altas temperaturas;
 - f. Tratamentos térmicos à temperatura de 1.200 °C por 24 horas, em atmosfera oxidante, revelaram que as ligas NiAl e NiAl-10Mo (% em átomos) apresentam comportamento parabólico em relação à oxidação. A resistência à oxidação do NiAl foi superior à da liga NiAl-Mo.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

A realização da presente investigação permite identificar vários estudos complementares que permitiriam aprofundar o conhecimento sobre ligas eutéticas dos sistemas NiAl-MR (MR = Mo; Ta; W e Nb) e dentre os quais podem ser mencionados:

- a. Elaborar estudos sobre o sistema NiAl-W, utilizando técnicas ou procedimentos de preparação de ligas que permitam dissolver de forma eficiente o W;
- b. Elaborar ensaios mecânicos de tração, a frio e a quente, da liga eutética NiAl-10Mo (% em átomo), procurando estabelecer valores confiáveis do limite de escoamento, da resistência mecânica e do módulo de elasticidade;
- c. Elaborar estudos de difração de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão que permitam estabelecer direções de crescimento e direções de planos interfaciais das fases sólidas do eutético NiAl-Mo;
- d. Elaborar estudos visando o aumento da resistência à oxidação da liga eutética NiAl-10Mo (% em átomo) em altas temperaturas, através da adição de elementos de liga sem provocar a degeneração da microestrutura eutética regular;
- e. Elaborar estudos de solidificação rápida da liga eutética NiAl-10Mo (% em átomo), avaliando tal transformação eutética em condições distantes do equilíbrio e comparar os resultados obtidos com a transformação em condições próximas ao equilíbrio.

Referências Bibliográficas

Aikin, M. R. The mechanical properties of in-situ composites. *Journal of Metals*, v.49, n.8, p.35-41, august 1997.

Alekseeva, Z. M. In Petzow, G., Effenberg, G. (eds.). *Ternary Alloys*, v.8, p.40, VCH, New York, 1993.

Araujo, F. L. G. U. Avaliação do diagrama de fases Ni-Al-Nb e obtenção da estrutura eutética NiAl-NiAlNb. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, 2002.

Baldan, A. Some effects of Ta and Hf additions on the room temperature mechanical properties of Ni-base Ni-Al-Ta and Ni-Al-Hf superalloys. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, v.76, n.1, p.24-27, 1985.

Budberg, P. B. Study of alloys of the ternary system nickel-aluminum-tungsten. *Journal of Inorganic Chemistry*, v.III, n.3, p.694-698, 1958.

Campos Filho, M. P. de, Davies, G. J. *Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas*. LTC/EDUSP. 1978.

Chadwick, G. A. Controlled eutectic growth. *Proceedings of the Conference on the Solidification*. London: The Iron and Steel Institute, 1967. p. 138-145.

Chakravorty, S., West, D. R. F. Constitution of the Ni₃Al-Ni₃Mo-Ni₃W section of Ni-Al-Mo-W system. *Materials Science and Technology*, v.2, p.989, 1986.

- Chakravorty, S., Sadiq, S., West, D. R. F. Constitution of the Ni₃Cr-Ni₃Al-Ni₃W system. *Journal of Materials Science*, n.24, p.577-583, 1989.
- Chen, R. S., Guo, J. T., Zhou, J. Y. Elevated temperature compressive behavior of cast NiAl-9Mo(1Hf) eutectic alloys. *Materials Letters*, v.42, p.75-80, 2000.
- Cline, H. E, Walter, J. L. The effect of alloy additions on the rod-plate transition in eutectic NiAl-Cr. *Metallurgical Transactions*, v.1, p.2907-2917, october 1970.
- Cline, H. E, Walter, J. L., Lifshin, E., Russell, R. R. Structure, faults, and rod-plate transition in eutectics. *Metallurgical Transactions*, v.2, p.189-194, january 1971.
- Darolia, R. NiAl alloys for high-temperature structural applications. *Journal of Metals*, v.43, n.3, p.44-49, march 1991.
- Elliot, R. Eutectic solidification. *International Metallurgical Reviews*, v.29, n.9, p.161, september 1977.
- Fleischer, R. L., Taub, A. I. Selecting high-temperature structural intermetallic compounds: The materials science approach. *JOM*, p.8-11, september 1989.
- Galasso, F. S. Unidirectional solidified eutectics for optical, electronic and magnetical application, *Journal of Metals*, v.19. p.17, 1967.
- George, E. P., Liu, C. T. Brittle-fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl. *Journal of Materials Research*, v.19, p.17, 1967.
- Heredia, F. E., He, M. Y., Lucas, G. E., Evans, A. G., Deve, H. E., Konitzer, D. The fracture resistance of directionally solidified dual-phase NiAl reinforced with refractory metals. *Acta Metallurgica e Materialia*, v. 41, n.2, p.505-511, 1993.

- Hunt, J. D., Jackson, K. A. Binary eutectic solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.96, n.6, p.843-852, 1966.
- Jackson, M. R., Bewlay, B. P., Rowe, R. G., Skelly, D. W., Lipsitt, H. High-temperature refractory metal-intermetallic composites. JOM, p.39-44, january 1996.
- Johnson, D. R., Oliver, B. F. Ternary peritectic solidification in the NiAl-Ni₂AlTa-NiAlTa system. Materials Letters, 20, p.129-133, 1994.
- Johnson, D. R., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr,Mo) eutectic systems. Intermetallics, 3, p.99-113, 1995-a.
- Johnson, D. R., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D. Directional solidification and mechanical properties of NiAl-NiAlTa alloys. Intermetallics, v.3, p.141-152, 1995-b.
- Johnson, D. R., Oliver, B. F., Noebe, R. D. e Whittenberger, J. D. NiAl-based polyphase in-situ composite in the NiAl-Ta-X (X=Cr, Mo or V) systems. Intermetallics, v.3, p.493-503, 1995-c.
- Joslin, S. M., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D. Fracture behavior of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-V eutectics. Materials Science and Engineering A, 196, p.9-18, 1995.
- Kadalbal, R., Montoya-Cruz, J. J., Kattamis, T. Z. Solute redistribution during and after solidification of Ni-Al-Ta dendritic monocrystals. Metallurgical Transactions A, v.11A, p.1547-1553, 1980.
- Kaufman, L., Nesor, H. Calculation of the Ni-Al-W, Ni-Al-Hf and Ni-Cr-Hf systems. Canadian Metallurgical Quarterly, v.14, n.3, 1975.

- Kubaschewsky, O. In Petzow, G. and Effenberg, G. (eds.). Ternary Alloys, v.7, p.199, VCH, New York, 1993.
- Kurz, W., Fisher, D. J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. International Metallurgical Reviews, v.242, n.5-6, p.177, 1979.
- Kurz, W., Fisher, D. J. Fundamentals of Solidification. 3ed., Switzerland, Trans Tech Publications, 1992.
- Liu, C. T., Horton Jr., J. A. Effect of refractory alloying additions on mechanical properties of near-stoichiometric NiAl. Materials Science and Engineering - A, 192/193, p.170-178, 1995.
- McLean, M. Directionally Solidified Materials for High Temperature Service, The Metals Society, London, 1983.
- Metham, G. W., Journal of Materials Science, v.26, p.853, 1991.
- Miracle, D. B. The physical and mechanical properties of NiAl. Acta Metallurgica e Materialia, v.41, n.3, p.649-684, 1993.
- 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, 239/240, p.75-87, 1997.
- Misra, A., Wu, Z. L., Kush, M. T., Gibala, R. Deformation and fracture behavior of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-Mo(Re) eutectic composites. Philosophical Magazine A, v.78, n.3, p.533-550, 1998.
- Nash, P., West, D. R. F. Phase equilibria in the Ni-Ta-Al system. Metal Science, v.00, december 1979.

- Nash, P., Fielding, S., West, D. R. F. Phase equilibria in nickel rich Ni-Al-Mo and Ni-Al-W alloys. *Metal Science*, v.17, april 1983.
- Noebe, R. D., Bowman, R. R., Nathal, M. V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *Internacional Materials Reviews*, v.38, n.4, p. 193 –231, 1993.
- Pak, H.-R., Chen, C.-W., Inal, O. T., Okazaki, K., Suzuki, T. Microstructure and mechanical properties of polycrystalline B2 and L2₁ compounds in the Ni-Al-Ta system. *Materials Science and Engineering – A*, 104, p.53-60, 1988.
- Palm, M., Sanders, W., Sauthoff, G. Phase equilibria in the Ni-Al-Ta system. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, v.87, n.5, p.390-398, 1996.
- Pascoe, R. T., Newey, C. W. A. Deformation modes of intermediate phase NiAl. *Journal of Metals Science*, v.12, p.138, 1968.
- Peterson, P. W., Kattamis, T. Z., Giamei, A. F. Coarsening kinetics during solidification of Ni-Al-Ta dendritic monocrystals. *Metallurgical Transactions A*, v.11A, p.1059-1065, 1980.
- Ramasundaram, P., Bowman, R., Soboyejo, W. An investigation of fatigue and fracture in NiAl-Mo composites. *Materials Science and Engineering -A*, 248, p.132-146, 1998.
- Raynolds, J. E., Roddick, E. R., Smith, J. R., Srolovitz, D. R. Impurity effects on adhesion at an interface between NiAl and Mo. *Acta Metallurgica e Materialia*, v.47, n.11, p.3281-3289, 1999.
- Reviere, R. D., Noebe, R. D., Oliver, B.F. Processing, microstructure and low-temperature properties of directionally solidified NiAl/NiAlNb alloys. *Materials Letters*, 14, p.149-155, 1992.

- Rios, C. T. Obtenção, crescimento direcional e caracterização das estruturas eutéticas $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, 2000.
- Sherman, M., Vedula, K. High temperature dispersion strengthening of NiAl. *Journal of Materials Science*, v.21, p.1974-1980, 1986.
- Smith, F. *Principles of Materials Science and Engineering*. N.Y., Mc Graw-Hill, 1990.
- Subramanian, P. R., Mendiratta, M.G., Miracle, D. B. Microstructures and mechanical behavior of NiAl-Mo and NiAl-Mo-Ti two-phase alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.25 A, p.2769-2781, 1994.
- Takahashi, T., Dunand, D. C. Nickel aluminide containing refractory-metal dispersoids: 1: Synthesis by reactive mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 192/193, p.186-194, 1995.
- Walter, J. L., Cline, H. E. Stability of the directionally solidified eutectics NiAl-Cr and NiAl-Mo. *Metallurgical Transactions*, v.4, p.33-38, january 1973.
- Whittenberger, J. D., Westfall, L. J., Nathal, M. V. Compressive strength of directionally solidified NiAl-NiAlNb intermetallic at 1200 and 1300 K. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.23, p.2127-2130, 1989.
- Whittenberger, J. D., Reviere, R., Noebe, R. D., Oliver, B. F. Compressive strength of directionally solidified NiAl-NiAlNb intermetallics at 1200 and 1300 K. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.26, p.987-992, 1992.
- Whittenberger, J. D., Noebe, R. D., Johnson, D.R., Oliver, B. F. Compressive and tensile creep of directionally solidified NiAl-14,5(at.%)Ta alloy. *Intermetallics*, v.5, p.173-183, 1997.

Yang, J.-M., Jeng, S. M., Bain, K., Amato, A. Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite. *Acta Metallurgica e Materialia*, v.45, n.1, p.295-305, 1997-a.

Yang, J.-M. The mechanical behavior of in-situ NiAl-refractory metal composites. *JOM*, p.40-43, august 1997-b.

Zakharov, A., in Petzow, G. and Effenberg, G. (eds.). *Ternary Alloys*, v.7, p.199, VCH, New York, 1993.

Zeumer, B., Sauthoff, G. Intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties. *Intermetallics*, v.5, p.563-577, 1997.