

ESTUDO DO DIAGRAMA DE FA
SE Fe-Nb, RICO EM NIÓBIO

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

ESTUDO DO DIAGRAMA DE FA
SE Fe-Nb, RICO EM NIÓBIO

Aluno: José Miguel Zelaya Bejarano
Orientador: Prof. Dr. Len Mei

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-
Graduação da Faculdade de Engenharia de
Campinas, como parte dos requisitos ne-
cessários para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica.

- CAMPINAS -

1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,,
minha esposa e
minha filha

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Len Mei, pela orientação recebida neste trabalho;

- Ao Prof. Sérgio Moehleck, pelas valiosas sugestões e por ser orientador oficial, quando da defesa desta tese;

- Ao Prof. Gunter Zerweck, pela orientação inicial;

- Ao Sr. Remberto Portugal, pela colaboração recebida nas medidas do parâmetro de rede;

- Ao pessoal técnico da TELEBRÁS, ao pessoal técnico do Grupo de Baixas Temperaturas e Oficina Mecânica do Instituto de Física;

- Ao Projeto Nióbio pelo apoio prestado nesta pesquisa;

- Ao Convênio de Cooperação Técnico-Científica - SUBIN/UNICAMP/UMSA e ao CNPq pelo apoio financeiro;

- A todos os amigos e colegas que tornaram a minha estadia mais agradável neste País;

- À minha esposa pelo incansável apoio e pela datilografia.

RESUMO

O sistema binário Fe-Nb, entre as composições 8% a 40% atômico de Fe é investigado por análise de raios X, exame microscópico ótico e eletrônico. Como estudo complementar, se realizam medidas de microdureza destas ligas.

As ligas são temperadas após tratamentos térmicos feitos às temperaturas 1100°C, 1400°C e 1650°C.

Os resultados são apresentados e discutidos; como consequência, temos a solubilidade do Fe dentro do Nb a estas três temperaturas, a presença da fase μ numa composição ~ 11% atômico de Fe entre as temperaturas de 1200°C e 1600°C, aproximadamente e a presença da fase Nb₃Fe₂.

Estudos metalográficos são feitos com exame ótico, análises de microsonda, consistentes de análise de varredura e imagens de raios X, para as diferentes ligas tratadas às três temperaturas.

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
1.1 Generalidades	01
1.2 O diagrama de fase do sistema Fe-Nb	02
1.3 A determinação deste diagrama de fase	06
CAPÍTULO II - SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL	07
2.1 Preparação das amostras	07
2.2 Tratamentos térmicos	13
2.3 Medidas do parâmetro de rede	20
2.4 Metalografia	21
2.5 Microdureza	22
CAPÍTULO III- CONSIDERAÇÕES GERAIS DO MÉTODO DE RAIOS X	23
3.1 Determinação de curvas solvus (método de desaparecimento de fase)	26
3.2 Determinação de curvas solvus (método paramétrico)	27
3.3 Medidas precisas do parâmetro	28
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES DE RAIOS X	31
4.1 O espaçamento interplanar "d"	31
4.2 Cálculo do parâmetro	36
4.3 Comportamento do parâmetro e intensidade com a composição	38
4.4 Discussão	52
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES DA METALOGRAFIA E MICRODUREZA	55
5.1 Exame microscópico	55
5.2 Análises de microsonda	57
5.3 Discussões	58
5.4 Microdureza	60
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	66
BIBLIOGRAFIA	97

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

O conhecimento de ligas de diferentes elementos cobre um extenso campo, e as ligas de Ferro-Niôbio (Fe-Nb), da mesma forma que muitas delas, merece a atenção dos pesquisadores, em virtude da sua importância na tecnologia atual.

O Niôbio, entre eles, formando ligas com o Ferro, pode oferecer uma grande variedade de materiais. De acordo com a sua composição, determina propriedades mecânicas a altas temperaturas.

O Projeto de Niôbio, com sua central em Lorena e com pesquisas complementares na UNICAMP, tem como prioridade, fazer pesquisas sobre Niôbio e suas ligas, sendo este, um dos motivos que nos levou a fazer um trabalho de pesquisa sobre ligas desses metais.

O diagrama de fase destas ligas, não está completamente investigado em muitas partes, em especial, a região rica em Niôbio (Fig. 1-1). Dentro deste trabalho, propomos fazer um estudo mais detalhado do diagrama de fase na faixa compreendida entre 8% a 40% atômico de Ferro.

Conforme as regiões do diagrama de fase, se empregam diferentes métodos de estudo, sendo um dos principais, o comportamento da estrutura atômica, de acordo com a sua composição, ou seja, o estudo de parâmetro de rede com a técnica de raios X, e, também, o estudo metalográfico das composições, para avaliar, qualitativamente, a formação das diferentes microestruturas metalográficas.

O estudo da microdureza dos compostos a diferentes temperaturas e teores, que é uma técnica não muito precisa, mas que dá uma idéia das propriedades mecânicas, possibilita, também, a determinação do diagrama de fase.

Para um melhor conhecimento do atual diagrama de fase desses metais, será conveniente fazer uma breve retrospectiva histórica dos trabalhos anteriores.

1.2 O diagrama de fase do sistema Fe-Nb

R. P. Elliot (1) e F. A. Shunk (2) apresentam os diagramas de fase mais completos. A maioria das pesquisas foi feita objetivando o lado mais rico do Ferro. Dessa forma, os pesquisadores, R. Genders e R. Harrison (3) apresentaram o sistema Fe-Nb muito parecido ao sistema Ta-Fe.

Consideraram que as ligas de Fe-Nb acima de 50% de Nióbio são sistemas constituídos por ligas de Ferro com o composto Nb_2Fe_3 . A solubilidade deste composto (Nb_2Fe_3) em Fe α é pequena a temperatura ambiente, abaixo de 0,36%, subindo tal solubilidade, aproximadamente 1,8%, ao ponto peritectoidal de 989°C.

A solubilidade em Fe γ cresce com a temperatura: de 1,0% a 989°C até 2% no ponto eutético com temperatura 1220°C.

A adição de Nióbio em Ferro produz um incremento na dureza que é de igual efeito ao do Tântálio. Este endurecimento se vê ainda mais incrementado, se o processo de esfriamento se realizar por têmpera.

R. Genders e R. Harrison trabalharam com Ferro-99,95% e Nióbio-99,5% de pureza. As fusões foram feitas em forno indutivo em cadinho de Alúmina, registrando-se impurezas de 0,01% de Si, Pb e outros metais de difícil identificação. Compostos de Alúmina não se registraram em nenhuma das amostras. O estudo foi baseado em análises térmicas, testes microscópicos e microdureza. Este trabalho, serviu para confirmar os resultados obtidos por Eggers e Peter (4) na faixa de 0,5 - 70% de Nb.

Goldschmidt (5) conseguiu quatro resultados importantes:

- a) a existência de uma fase η - carbeto aproximada de 60% atômico de Nb;
- b) a fase Laves (chamada por Eggers, Peter, Genders e Harrison como fase ϵ Nb_2Fe_3 - Peter modificou a $NbFe_2$), tem uma homogeneidade de 22 - 42% atômico de Nb;
- c) a existência de uma fase σ em composição equiatômica;
- d) as solubilidades térmicas são pequenas mas significativas, porque apresentam um endurecimento de envelhecimento no Fe e Nb primários. A possibilidade da existência da fase μ .

A fase η tem composição de Nb_3Fe_2 com uma célula cúbica de 11.239 \AA^3 e associada a componentes intersticiais (car

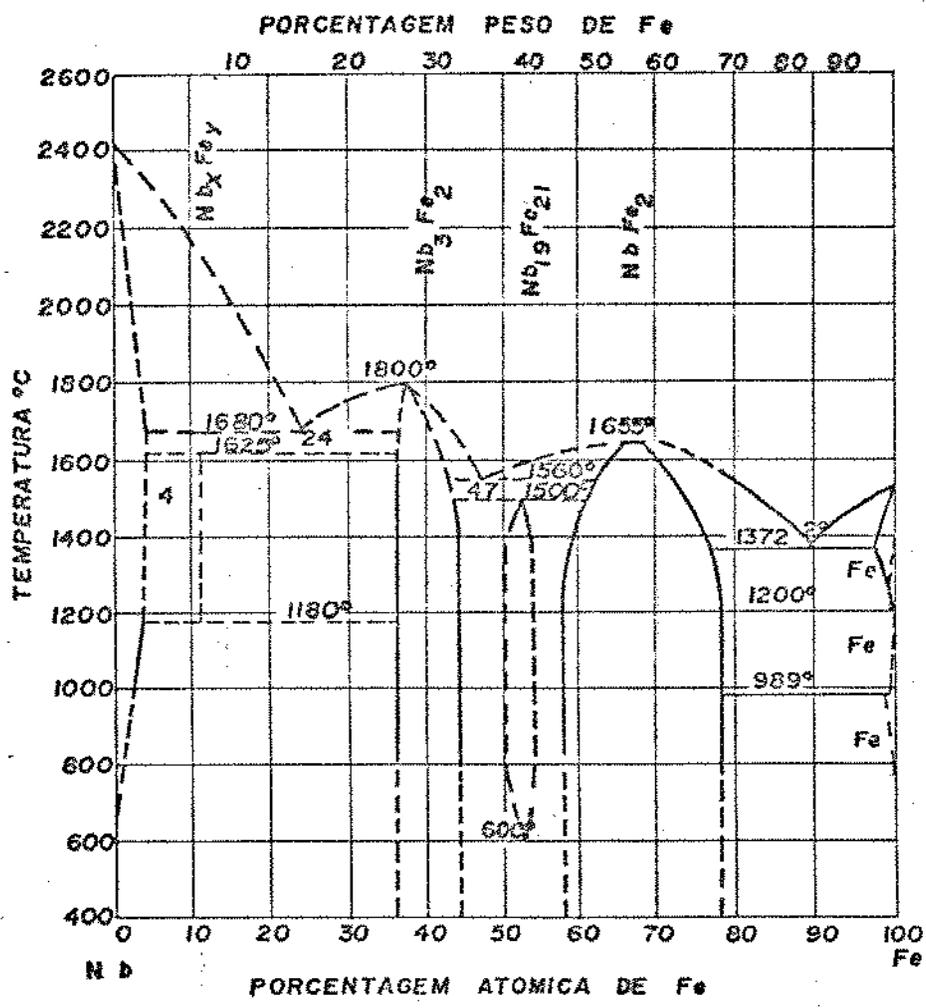


DIAGRAMA DE FASE. Fe-Nb.

FIG. 1.1

bitos, nitritos, óxidos, etc.) como ocorrem em componentes intermetálicos de Ti_2Cu e Ti_2Ni .

Em trabalho posterior, Goldschmidt (6), considerando que os elementos de transição dos grupos IV, V e VI da tabela periódica são de interesse mais crescente, em especial, o Niôbio que merece mais atenção, por sua ductilidade e propriedades a altas temperaturas (por exemplo, este metal sofre pouquíssima resistência de oxidação acima de $500^{\circ}C$), investigou, as ligas que ampliam estas propriedades. Tal adição de elementos pode conduzir aos seguintes casos :

- a) aqueles, como o Si e Al que contribuem à formação de uma proteção oxidante;
- b) os elementos de transição como o Ti, Mo e W, dos grupos IV, V e VI, formam ligas com o Niôbio, por possuírem compatibilidade no tamanho atômico;
- c) o grupo de metais de Ferro, o qual tende a formar compostos intermetálicos com o Niôbio, constituindo agentes potenciais de endurecimento por precipitação,

Goldschmidt fez uma investigação do sistema Fe-Nb-Si que tipifica a combinação dos casos "a" e "c". As ligas foram estudadas por análises de difração de raios X, usando pô fotográfico de ligas em equilíbrio a $1000^{\circ}C$.

Os metais usados foram da Johnson Matthey, espectros copicamente puros, fundidos em forno a arco, em atmosfera de argônio com eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre. Foram fundidas pastilhas de zircônio e titânio, precedendo cada fusão como um "getter". Logo, as amostras foram homogeneizadas por um longo tempo. O pô foi conseguido, limando-se as amostras de acordo com a sua ductilidade e fragilidade de cada liga, as quais foram recozidas e temperadas em água, após permanência a determinadas temperaturas e períodos. Usando o método de raios X, de Debye-Scherrer com uma radiação de CoK_{α} , conseguiu as análises micrográficas das amostras.

Os resultados conseguidos por Goldschmidt neste trabalho, podem ser resumidos, brevemente, como:

- a) a solubilidade de Niôbio no Ferro é menor que 2% de Niôbio. Estas ligas de baixo teor de Niôbio, têm um endurecimento por envelhecimento e propriedades de resistência a escoamento. Ligas de 10% atômico de Nb (2 fases) foram temperadas a $600^{\circ}C$, após 14 dias e o espaçamento atômico foi de

$a_0 = 2.8607 \text{ \AA}^\circ$ (quase igual a Ferro puro) e $a_0 = 2.8616 \text{ \AA}^\circ$ a 1000°C .

- b) a fase Laves (ρ) com uma faixa de homogeneidade de 22-42% de Nióbio a 1000°C , apresentou uma rede hexagonal, expandindo-se com o conteúdo de Nióbio. Os temperados a 1000°C , por 14 dias, deram os seguintes resultados :

20% Nb	$a = 4.801 \text{ \AA}^\circ$	$c = 7.841 \text{ \AA}^\circ$	$c/a = 1.633$
30% Nb	$a = 4.807 \text{ \AA}^\circ$	$c = 7.856 \text{ \AA}^\circ$	$c/a = 1.634$
40% Nb	$a = 4.822 \text{ \AA}^\circ$	$c = 7.855 \text{ \AA}^\circ$	$c/a = 1.629$

Estas grandes variações do parâmetro de rede, corroboraram a existência das fórmulas Nb_2Fe_3 e NbFe_2 , na faixa da fase Laves.

- c) Na fase η - carbitos achou na região de 60% de Nióbio. A célula unitária para esta fase foi de $a_0 = 11.239 \text{ \AA}^\circ$, em uma faixa muito pequena de homogeneidade.
- d) nas concentrações próximas de 90% de Nióbio, achou uma fase μ de alta temperatura não verificada completamente. As fases η - carbitos e Nióbio primário estão em equilíbrio a temperaturas baixas.
- e) a solubilidade do Ferro no Nióbio primário, é pequena, mas importante, tendo variações com a temperatura e ocasionando uma precipitação por endurecimento. A solução é do tipo substitucional, em vista aos tamanhos atômicos relativos do Fe e Nb. O Ferro adicionado ao Nióbio provoca uma contração no parâmetro de rede de 3.2995 \AA° a 3.2909 \AA° a 1000°C e a 3.2845 \AA° a 1200°C . Considerando isto e a contração linear da rede, a solubilidade sólida, será de 1,9% de Fe a 1000°C e 3,4% de Fe a 1200°C . Neste trabalho, o parâmetro de rede medido foi de 3.2995 \AA° a 20°C de Nióbio.

Dos trabalhos mais importantes e de nosso interesse, podem ser citados os de Eggers - Peter, Peter, Gender - Harrison e os dois de Goldschmidt, até 1975.

Diversos trabalhos surgem na literatura sobre estudos do diagrama Fe-Nb. Todos como o de W. G. Gibson (7), R. M. - Forbes Jones (8, 9), K. Wetzig (10), G. R. Speich (11) e P. I.

Kripyakevich (12) fazem estudos do diagrama de fase na região acima de 50% atômico de Fe.

Muitos deles, além de outros pesquisadores comentam de uma fase μ em 50% atômico de Fe com estrutura hexagonal tipo W_6Fe_7 , mas, não fazem referência às regiões ricas em Nb.

A. Raman (13) comenta que a fase η de estrutura Ti_2Ni e σ não foi encontrada no sistema, atribuindo que pequenas quantidades de C, Al, Si não estabilizam estas fases.

1.3 A determinação deste diagrama de fase

Existem vários métodos de estudo de um diagrama de fase; dentre os mais importantes, podemos mencionar os métodos paramétrico de raios X e de desaparecimento de uma fase, análises metalográficas, análises térmicas e variações de microdureza.

Neste trabalho, daremos importância aos métodos de parâmetro de raios X e o de análises metalográficas.

Três aspectos são abordados no presente trabalho. Primeiramente, a determinação dos limites de fase de um diagrama pelo método de raios X, que consiste na variação do parâmetro reticular e intensidades das linhas de espectro.

Para tal finalidade, são preparadas diferentes amostras, tratadas termicamente a diferentes temperaturas e por períodos longos ou curtos, de acordo com a temperatura, findos os quais, são temperadas, pulverizadas e expostas a raios X.

O segundo aspecto é o estudo das estruturas de fase, mediante o exame microscópico e, finalmente, a avaliação de uma propriedade mecânica das diferentes ligas, que é o comportamento da microdureza de cada material, após os tratamentos térmicos.

CAPÍTULO II

SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL

Para a realização da parte experimental, foram preparadas dez ligas, compreendidas numa faixa de 8 a 40% atômico - de Fe, com as seguintes composições: 8, 10, 11, 15, 20, 25, 30, 36, 37,2 e 40% atômico de Fe.

De acordo com o diagrama de fase de Elliot (1) e Shunk (2), as ligas de composições ~ 25% e ~ 37,2% atômico de Fe, correspondem a um eutético e um ponto de fusão congruente, respectivamente. A composição ~ 11% atômico de Fe entre ~ 1180°C a ~ 1625°C forma uma fase de composição $Nb_y Fe_x$, corroborando a existência da fase μ .

2.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras, primeiramente, foi elaborado, em pequena escala, pó de Nb. O Nb, elemento de grande - capacidade de absorção de gases, em especial, o H, muda suas - propriedades mecânicas de forma considerável; este fato faz com que perca sua ductilidade, convertendo-o em um material frágil e quebradiço, quando hidrogenado. Esta propriedade foi aproveitada para se conseguir o pó de Nb com uma homogeneidade muito elevada de pureza, mantendo esta, integralmente, após a deshidrogenação.

Foram cortadas pequenas barras de, aproximadamente, - 20x4x4 mm, cujas arestas de cada base foram limadas em seu centro, para facilitar a fixação de um arame de tungstênio de 62 μ de diâmetro ao seu redor, para melhor suspensão das barras no interior do forno, como indica a Fig. 2-1.

Para retirar as impurezas da superfície das barras, foi utilizado um reagente de .25-HCl, .25-HNO₃, .50-H₂O por um tempo de 2 - 3 minutos, após os quais foram limpas em acetona.

Cada barra foi aquecida até uma temperatura de 1800°C, por um período de 30 minutos, a fim de se extrair possíveis impurezas existentes em sua superfície. Tal processo foi efetuado em um forno indutivo de radio frequência, marca Politron, Mod. IN-50, de 450 KHz. A potência de aquecimento atingida pela fonte, foi de 2,5 Kw.

FORNO INDUTIVO PARA HIDROGENAÇÃO DO Nb

- A - AMOSTRA
- B - FIO W
- C - TUBO DE QUARTZO
- D - BOBINA
- E - SERPENTINA
- F - NITROGÊNIO LÍQUIDO
- G - BOMBA MECÂNICA

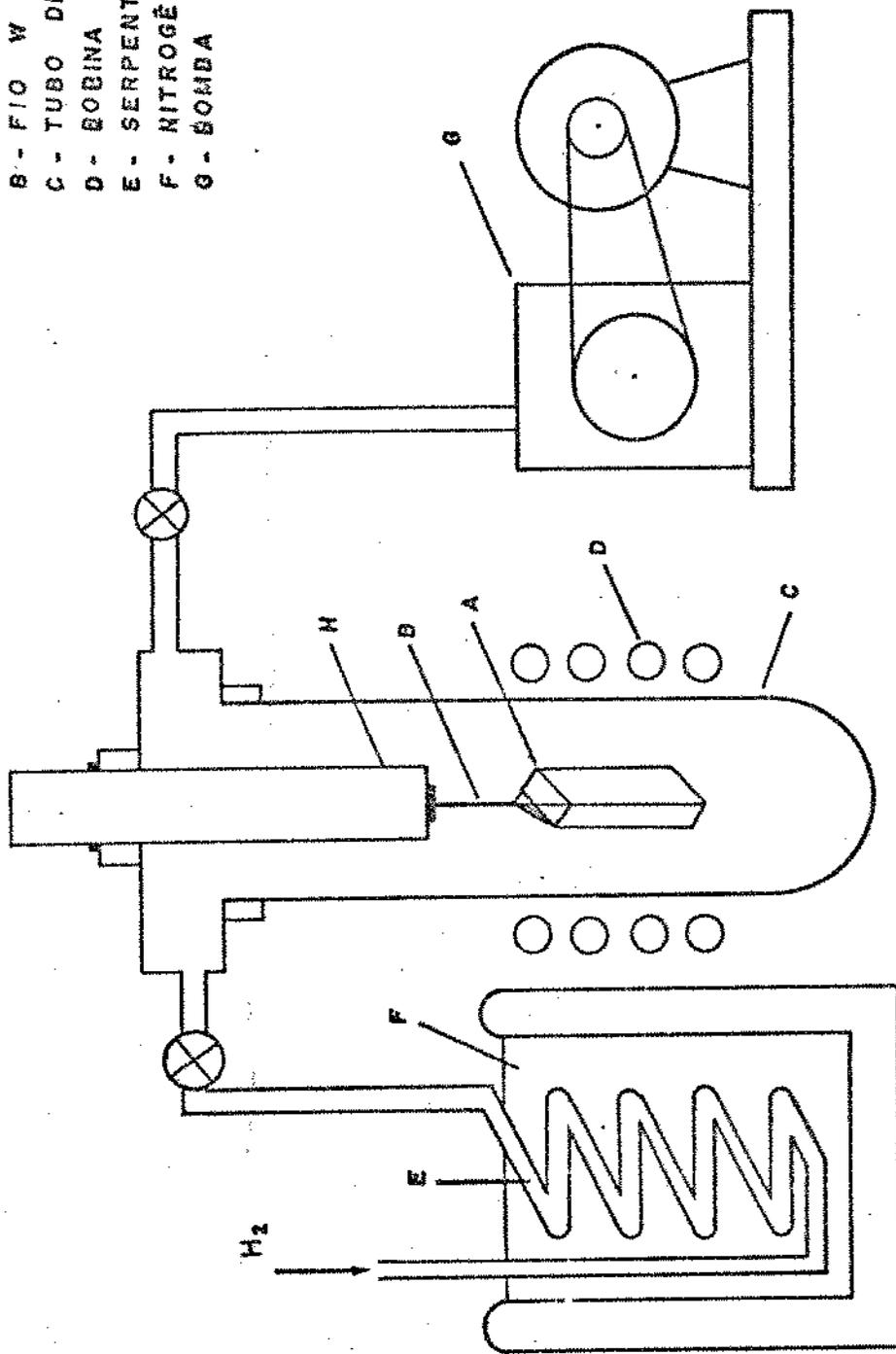


FIG. 2.1

Terminado esse período de tratamento, a temperatura - foi estabilizada a 1300°C , por 20 minutos; após, foi injetada, na cavidade onde se encontrava a barra, uma corrente de H, a uma pressão de 2 Kg/cm^2 .

Para reter o vapor de água, anidrido carbônico e outros gases o H que atravessava uma serpentina, foi introduzido em um banho de nitrogênio líquido, sendo que, este H frio, produzia um esfriamento brusco da barra de Nb.

Decorridos, aproximadamente, 15 minutos, e, à medida que a temperatura descia para ambiente, a barra ficava completamente quebradiça, ou seja, inteiramente hidrogenada.

Os pedaços de Nb hidrogenado foram moídos num pilão - de porcelana, conseguindo-se a seguinte granulometria :

Tabela 1

Designação Mesh	Designação Standard	Porcentagem
Acima de 100	149 micron	14,20
De 100 a 320	149 - 44 micron	64,00
Abaixo de 320	44 micron	<u>20,00</u>
		98,00

os 2% de erro decorreram da seleção de partículas na peneira e na pesagem de cada porção.

Inicialmente, a deshidrogenação foi tentada no mesmo forno indutivo, empregando-se cadinhos cilíndricos, fechados - em ambos os extremos. O repentino vácuo, acionado pela bomba primária, ocasionava perdas apreciáveis do pó de Nb; controla do este problema, surgiu um novo obstáculo: o campo magnético, com sua alta frequência, produzia uma vibração nas partículas, provocando sua expulsão do local de aquecimento.

Ante estes inconvenientes, a deshidrogenação foi feita num forno resistivo. Em um cadinho de chapa de Nb (0,2 mm - de espessura) previamente tratado, colocou-se o Nb hidrogenado, em quantidade de 4 - 5 gr, bem espalhado.

Em virtude da deshidrogenação ser produzida a partir de 600°C para cima, o aquecimento do Nb foi lento; pressões - iniciais de 3×10^{-6} Torr, atingiram, no momento da deshidrogenação, valores de 7×10^{-4} Torr. O processo de deshidrogena

ção durou, para cada porção, 20 minutos.

Espectros de raios X para o Nb não hidrogenado, Nb hidrogenado e Nb deshidrogenado, confirmaram que, após cuidadosos tratamentos para extrair H do Nb, praticamente, este não sofre nenhuma alteração. Assim, tem-se :

Nb não hidrogenado	$a_o = 3.300 \text{ \AA}^o$
Nb hidrogenado	$a_o = 3.345 \text{ \AA}^o$
Nb deshidrogenado	$a_o = 3.303 \text{ \AA}^o$

As barras de Nb usadas originariamente, foram elaboradas no Instituto de Física da UNICAMP e sua pureza foi de 99,8% de Nb e os 0,2% de impureza não foram analisados.

O Ferro usado foi de procedência industrial da firma "Reagem", reduzido por hidrogênio. As especificações são :

Dosagem (Fe) mínimo 93%

Insolúveis em H_2SO_4 máximo 0,20%

Substâncias solúveis na água máximo 0,03%

Nitrogênio (N) máximo 0,003%

Sulfato (S). Passa o teste (máximo 0,02%)

Arsênico (As) máximo 5 ppm

Metais estranhos (Cu, Zn). Passa o teste. (máximo 0,0005%)

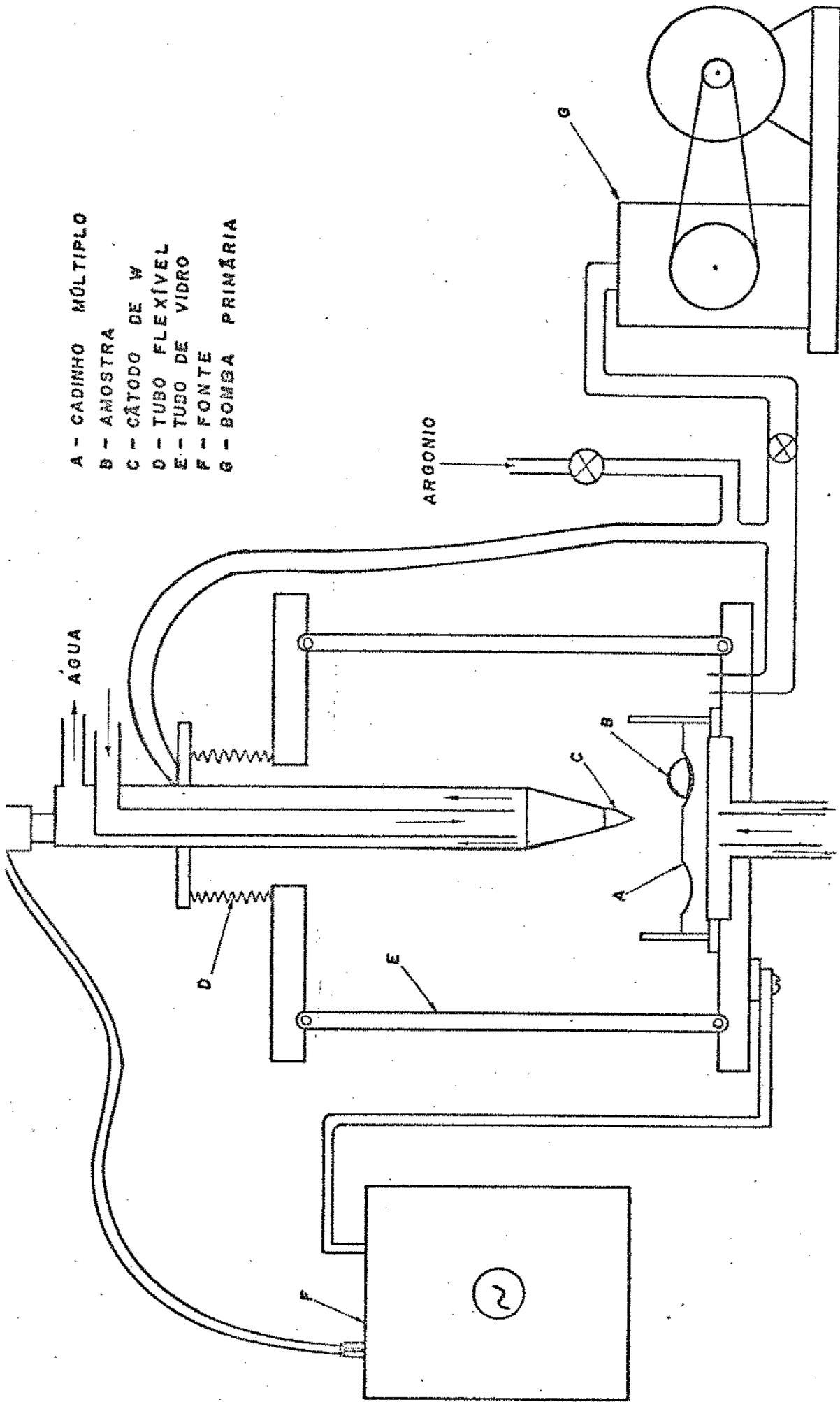
Antes de se misturar os pós de Fe e Nb, estes foram pesados numa balança de 4 decimais de precisão.

A mistura foi feita manualmente, num recipiente de vidro. Logo após, esse pó misturado, foi prensado num dispositivo de aço, similar a um pistão, conseguindo reduzir seu volume a 1/5 de seu volume original. As dimensões finais das misturas foram de 11 mm de diâmetro e 4 mm de altura. Este volume foi conseguido com pressões de 4 - 5 ton.

As fusões foram feitas num forno de arco, em atmosfera de argônio.

O forno (Fig.2-2) é de forma cilíndrica, com suas bases de aço inox e seus lados constituídos de um tubo de vidro pírex. O cátodo se encontra colocado na base superior do cilindro, suportado por um tubo flexível de aço e, na base inferior, se acha um flange de cobre com um cadinho múltiplo e mutável.

Tanto o cátodo com ponta mutável de aço, quanto o cadinho, são refrigerados por uma corrente de água. O vácuo é conseguido, tanto pela parte inferior quanto a superior do for



FORNO A ARCO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

FIG. 2.2

no e a entrada de argônio se encontra na base do forno. As pressões atingidas pela bomba primária fara fazer a "lavagem", são de 10 - 30 militorr.

Previamente a cada fusão se fez uma operação de "lavagem", que consistiu em encher o forno com argônio, por três vezes, pões ter atingido a pressão de 10 ou 20 militorr.

Primeiramente, se fundiu uma porção de Zircônio, a fim de que, durante seu esfriamento, que é rápido, adsorva o oxigênio residual do forno.

Antes de fundir, completamente, cada amostra, um aquecimento superficial lograva sinterizar a parte externa da mesma. Com isto, se evitava que, com a forte pressão do arco, muitas partículas não se espalhassem. Uma vez conseguida a sinterização nos dois lados da amostra, esta se fundiu por 8 vezes sucessivas. Para cada fusão, se inverteu a amostra com o auxílio do mesmo cátodo, de maneira que ficasse no canto do cadinho, e, também, facilitasse a mistura na próxima fusão, ao esregar até o centro do cadinho.

O esfriamento, após a última fusão, durou de 6 - 8 minutos. Ao desmontar o forno, se constatou ainda, uma temperatura de 100 - 150°C nas amostras em forma de pastilhas. As perdas, após a compressão e fusão, foram mínimas. A Tabela 2, mostra essas perdas e a porcentagem total das mesmas.

Tabela 2

Composição % a/o de Fe	Peso original - gr	Prensado gr	Fundido gr	Porcentagem
8	5.0002	4.8992	4.8610	2,78
10	4.9961	4.9786	4.9163	1,48
11	5.0000	4.9460	4.9300	1,40
15	4.9996	4.9560	4.9400	1,19
20	5.0006	4.9785	4.9610	0,77
25	5.0007	4.9689	4.9529	0,95
30	4.9995	4.9866	4.9660	0,67
36	5.0002	4.9460	4.9170	1,66
37,2	5.0001	4.9882	4.9717	0,57
40	5.0002	4.9003	4.8899	2,20

Em vista do esfriamento rápido que sofrem as ligas, ocasionando endurecimento das mesmas, os cortes por métodos convencionais eram de difícil processamento. Assim, referidos cortes foram feitos por eletroerosão, com um cortador servomecânico, da Metals Research, Mod. SMD.

As amostras em forma de pastilhas foram cortadas em fatias, apresentando, finalmente, formas de discos elípticos, com um diâmetro maior de ± 12 mm, diâmetro menor de ± 8 mm e uma espessura de 1,5 a 2 mm. Após o corte, todas as amostras foram limpas em solução de .25HF, .25HNO₃ e .50H₂O, por períodos de 1 - 4 minutos, conforme o aumento de teor de Nb em cada liga. Estes períodos foram suficientes para impedir a formação de uma camada de óxido na superfície da amostra. Após essa limpeza, as amostras foram limpas num equipamento de ultra-som, da Mini-som e, posteriormente, lavadas em acetona, a fim de se eliminar qualquer resíduo de gordura depositada no manuseio.

2.2 Tratamentos térmicos

De acordo à temperatura, os tratamentos térmicos foram feitos em três etapas: a 1100°C, a 1400°C e a 1650°C, todos no vácuo. A Tabela 3, dá as características dos referidos tratamentos :

Tabela 3

Tratamento térmico a 1100°C - 14 dias P $\sim 10^{-5}$ Torr	Tratamento térmico a 1400°C - 5 dias P $\sim 6 \times 10^{-5}$ Torr	Tratamento térmico a 1650°C - 30 minutos P $\sim 3 \times 10^{-5}$ Torr
-	8	8
10	10	10
-	11	11
15	15	15
20	20	20
25	25	-
30	30	30
-	36	-
-	37,2	37,2
-	40	-

Tratamento térmico a 1100°C — Goldschmidt (5-6), para o estudo do diagrama de Fe-Nb, por método de raios X, trabalhou na temperatura de 1000°C , por período de 14 dias, para conseguir uma homogeneização das ligas, tanto ricas em Nb, quanto as em Fe.

Baseando-nos nesta publicação, escolhemos uma temperatura próxima a 1000°C , por um período igual de 14 dias.

Na temperatura de 1100°C foram tratadas as ligas de composições 10, 15, 20, 25, 30% atômico de Fe, por três razões: confirmar a existência da fase Nb_3Fe_2 a esta temperatura, estudar a solubilidade do Fe no Nb primário e verificar a existência de outras fases a esta temperatura.

Para tanto, foi usado um forno resistivo, construído no Instituto de Física da UNICAMP. O mesmo possui a forma cilíndrica horizontal (Fig. 2-3); tanto o seu corpo quanto as suas bases, são feitos de aço inox, acima dos quais passam tubos de cobre para refrigerá-lo. A base posterior está conectada a uma bomba difusora e bomba primária. A base anterior é, na realidade, uma porta, em cujo centro, se acha uma janela de vidro pìrex. Na parte superior do corpo, existem duas aberturas para os medidores de vácuo.

Na abertura posterior do corpo, foi adaptado um sistema que permite a entrada de He frio, para produzir o esfriamento, mediante o controle de uma chave. No mesmo dispositivo, se habilitou uma entrada para o termo-par de Pt.-PtRh 10%.

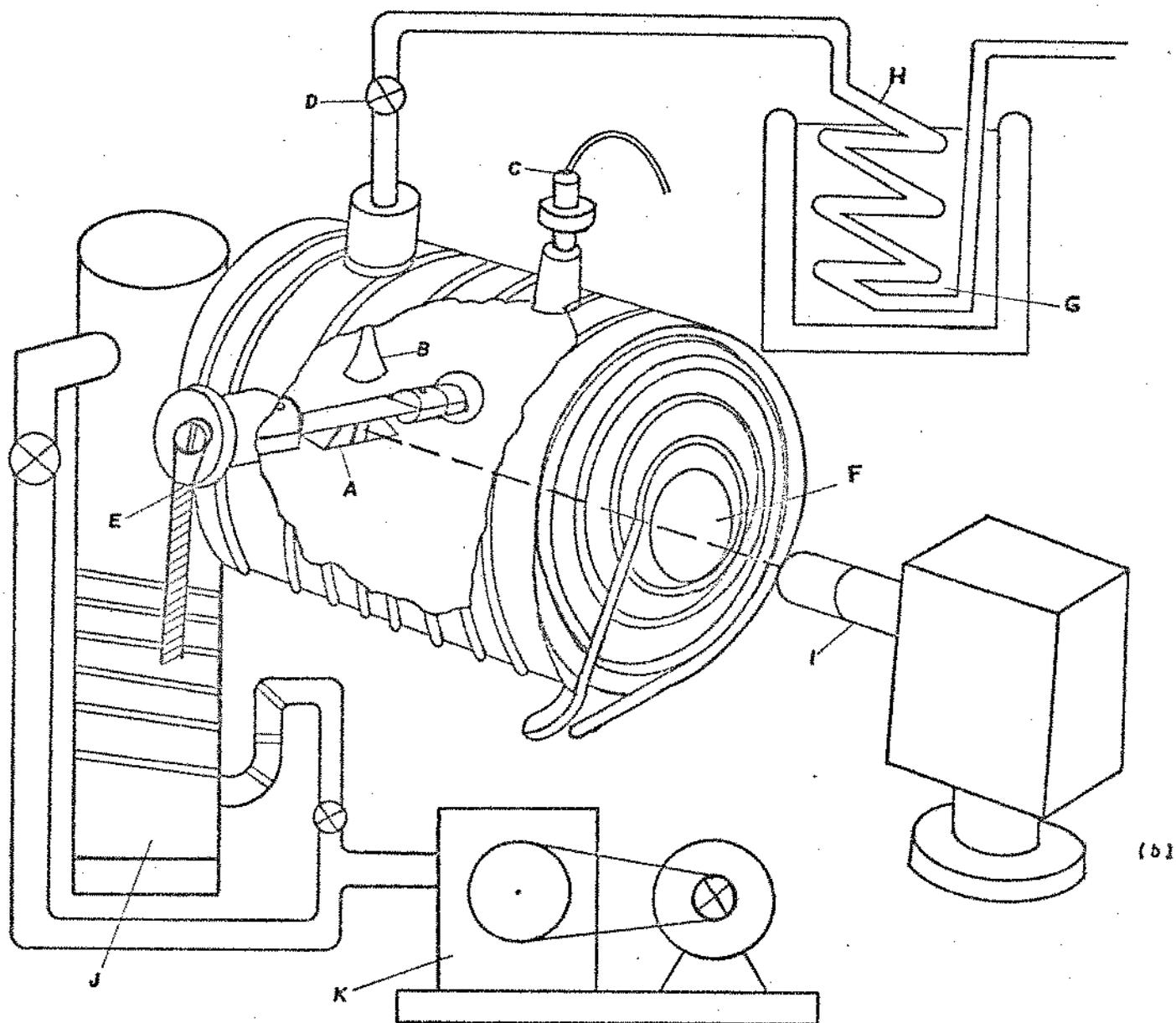
O cadinho de chapa de Nióbio (0,2 mm de espessura) foi construído como uma caixa, com uma abertura de um lado, como mostra a Fig. 2-3, tendo no seu interior, uma outra chapa, perfurada como um ralador, cuja superfície porosa impediu o total apoio da superfície da amostra.

Este cadinho, previamente limpo com a solução de $.25\text{HF}$, $.25\text{HNO}_3$ e $.50\text{H}_2\text{O}$, foi tratado por 6 horas, a 2000°C .

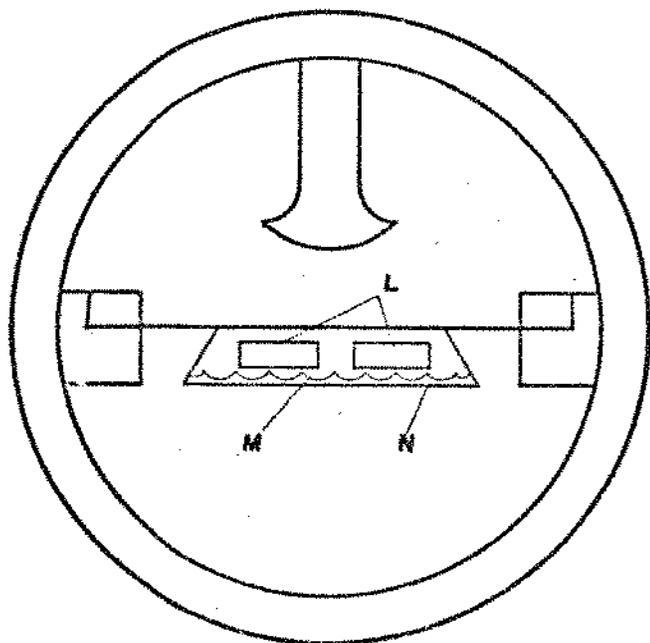
Como consequência da dissipação da energia através dos suportes do cadinho, os tratamentos nesta temperatura foram feitos em duas etapas: a primeira, em atmosfera de He com as composições 10 e 15% e a segunda, com as restantes.

Estas disposições foram feitas a fim de se conseguir que as amostras ficassem no centro do cadinho e tivessem mais ou menos a mesma temperatura.

Para conseguir uma estabilidade da temperatura duran-



- A - CADINHO DE Nb
 B - TUBO PARA ENTRADA DE He
 C - MEDIDOR DE VÁCUO
 D - VÁLVULA PARA ENTRADA DO He
 E - ENTRADA DE FORÇA
 F - JANELA
 G - NITROGÊNIO LÍQUIDO
 H - SERPENTINA
 I - PIRÔMETRO
 J - BOMBA DIFUSORA
 K - BOMBA MECÂNICA
 L - AMOSTRAS
 M - RALADOR DE Nb
 N - CADINHO



(a)

FORNO PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS A 1100°C e 1400°C.

FIG. 2.3

te o tratamento, o controle do milivoltagem do termo-par foi feito cada 2 ou 3 horas. Mas, este controle, através do termo-par, não foi satisfatório, por duas causas : a) o dilatamento da chapa de Nb, ocasionava o distanciamento da ponta do termo-par; b) quando se fixava a ponta na chapa do Nb, ao final de 3 dias, esta sofria uma alteração em suas propriedades, ocasionando grandes erros no controle da temperatura.

A fim de sanar estas dificuldades, o controle da temperatura foi feito com um pirômetro ótico-automático da Leeds-Northrop, Mod. 8642. As medidas do milivoltagem do pirômetro, foram feitas com um multímetro digital, marca Systron-Donner, Mod. 7004.

Nestas condições, onde a foto-célula do pirômetro era focalizado sobre a parte lateral e superior da amostra, através das janelas do cadinho e do forno, as flutuações de temperatura foram na ordem de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Estas variações decorreram da inexistência de um controle automático de temperatura, uma vez que as mudanças de energia elétrica durante o tratamento, eram grandes, em determinadas horas do dia.

Ao fim do tratamento, simultaneamente ao desligamento do forno, um jato de gás de He frio (previamente esfriado numa serpentina introduzida em nitrogênio líquido) incidia sobre o cadinho e as amostras, a uma pressão de 1 kg/cm^2 . A porta anterior do forno ficava aberta, a fim de facilitar a evacuação do He.

Desta forma, a temperatura de 1100°C , descia, no curso de 3 segundos, à temperatura ambiente.

Tratamento térmico a 1400°C — W. S. Gibson (7) fez tratamentos térmicos a 1300°C , por 5 dias, para estudo de ligas ricas em Fe. Baseado nessa publicação, escolhemos a temperatura de 1400°C , por um tempo igual ao do referido pesquisador.

Este tratamento, tem a finalidade de confirmar a existência das fases compreendidas entre a temperatura de 1180°C e 1625°C (com composições de 4% a 36% atômico de Fe). Simultaneamente à existência da fase μ e da fase Nb_3Fe_2 (η) compreendida entre 36 - 43% atômico de Fe.

Os tratamentos térmicos nesta temperatura, foram feitos no mesmo forno como os anteriores e agrupados na seguinte ordem: 10, 15, 20% atômico de Fe; 25, 30, 36% atômico de Fe;-

8, 11% atômico de Fe e 37,2, 40% atômico de Fe.

As condições de controle da temperatura e esfriamento foram as mesmas. As flutuações de temperatura foram de aproximadamente $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

É conveniente aclarar que os cadinhos, após os esfriamentos rápidos, ficavam muito quebradiços, havendo necessidade de elaborar novos cadinhos, a cada dois tratamentos térmicos.

Tratamento térmico a 1650°C — trabalhamos nesta temperatura, para confirmar a existência da fase compreendida entre 1625°C e 1680°C e ~4% atômico de Fe a 36% atômico de Fe. — As ligas 37,2 e 40% atômico de Fe, também foram tratadas a essa temperatura.

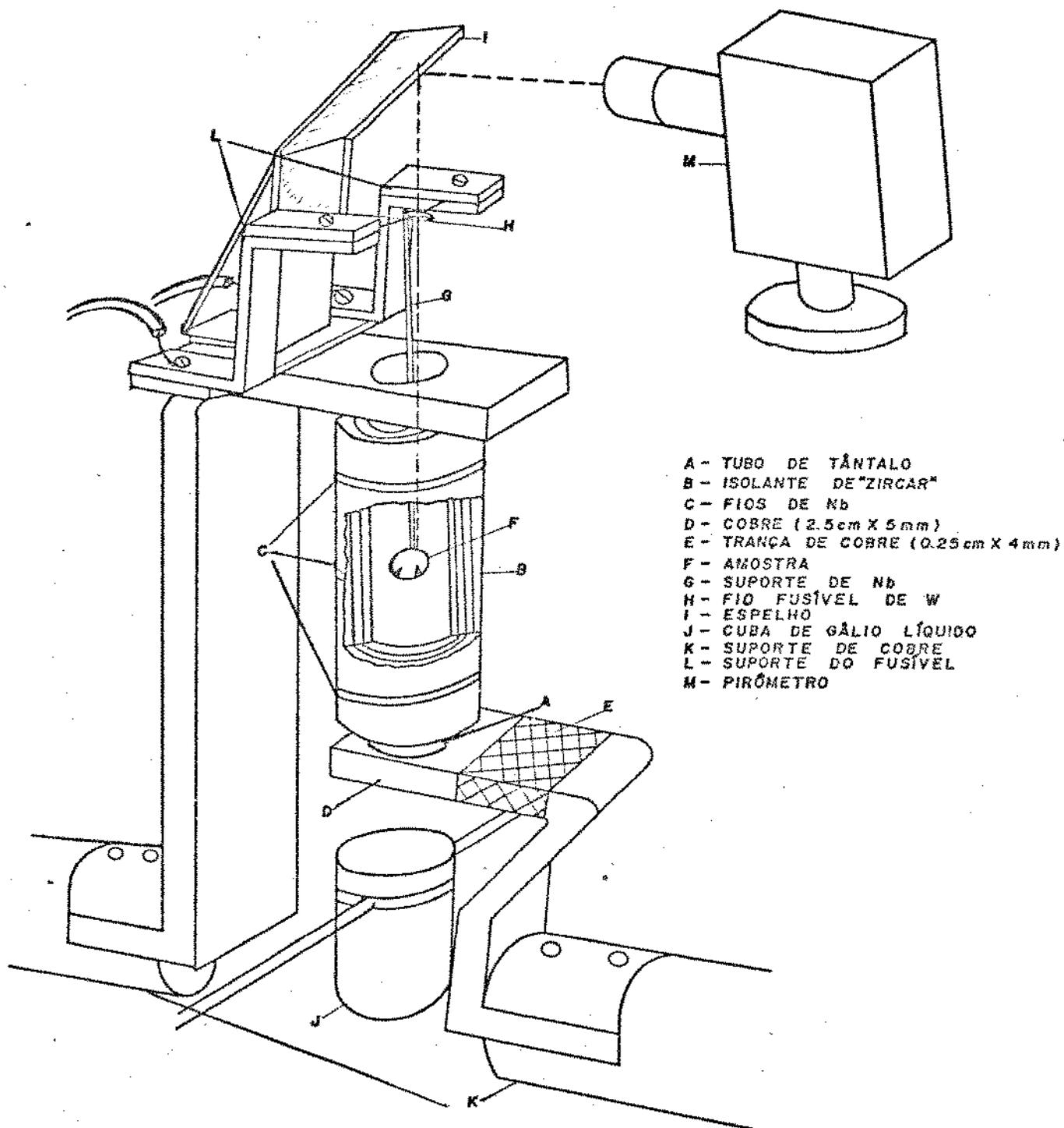
O tempo de tratamento térmico foi de 30 minutos para cada amostra, as mesmas que foram tratadas separadamente, e as flutuações de temperatura foram de, aproximadamente, $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

O sistema usado para este tratamento térmico está esquematizado na Fig. 2-4. Tal sistema está montado em um forno de tratamento térmico de campânula de vidro. O mesmo consiste em um tubo de tântalo (10 cm de comprimento x 12,6 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura) que se aquece resistivamente e um isolante de Zircar (ZrO_2 - Union Carbide - Tuxeda - NY) envolve o redor do tubo.

As amostras usadas para este tratamento, foram as mesmas que sofreram o tratamento térmico a 1400°C .

Estas, de peso três vezes menor que as usadas nos tratamentos anteriores, foram suspensas no centro do tubo, por um arame de Nb, o qual estava pindurado a um fio fino de tungstênio (0,125 mm de diâmetro) que servia de fuzível. Este fio, ao ser submetido a uma voltagem de 30 volts, explodia, provocando a queda da amostra a uma cuba contendo gálio líquido, sob o tubo de tântalo (Fig. 2-4).

Em virtude de não se dispor de um termo-par encapsulado, o controle da temperatura foi feito por meio de um pirômetro automático (Leeds-Northrop, Mod. 8642) e auxílio de um espelho. Primeiramente, se fez uma calibração do pirômetro e multímetro digital (Systron-Donner, Mod. 7004), representando as variações de milivoltagem, com respeito aos pontos de fusão de Ni (1453°C), Fe (1535°C), Ti (1675°C), Zr (1852°C), (Fig. 2-5). Para cada elemento, foi suspenso no centro do tubo de tântalo,



FORNO PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS A 1650°C.

FIG. 2.4

CALIBRAÇÃO DO PIRÔMETRO; MILIVOLTAGEM X TEMPERATURA.

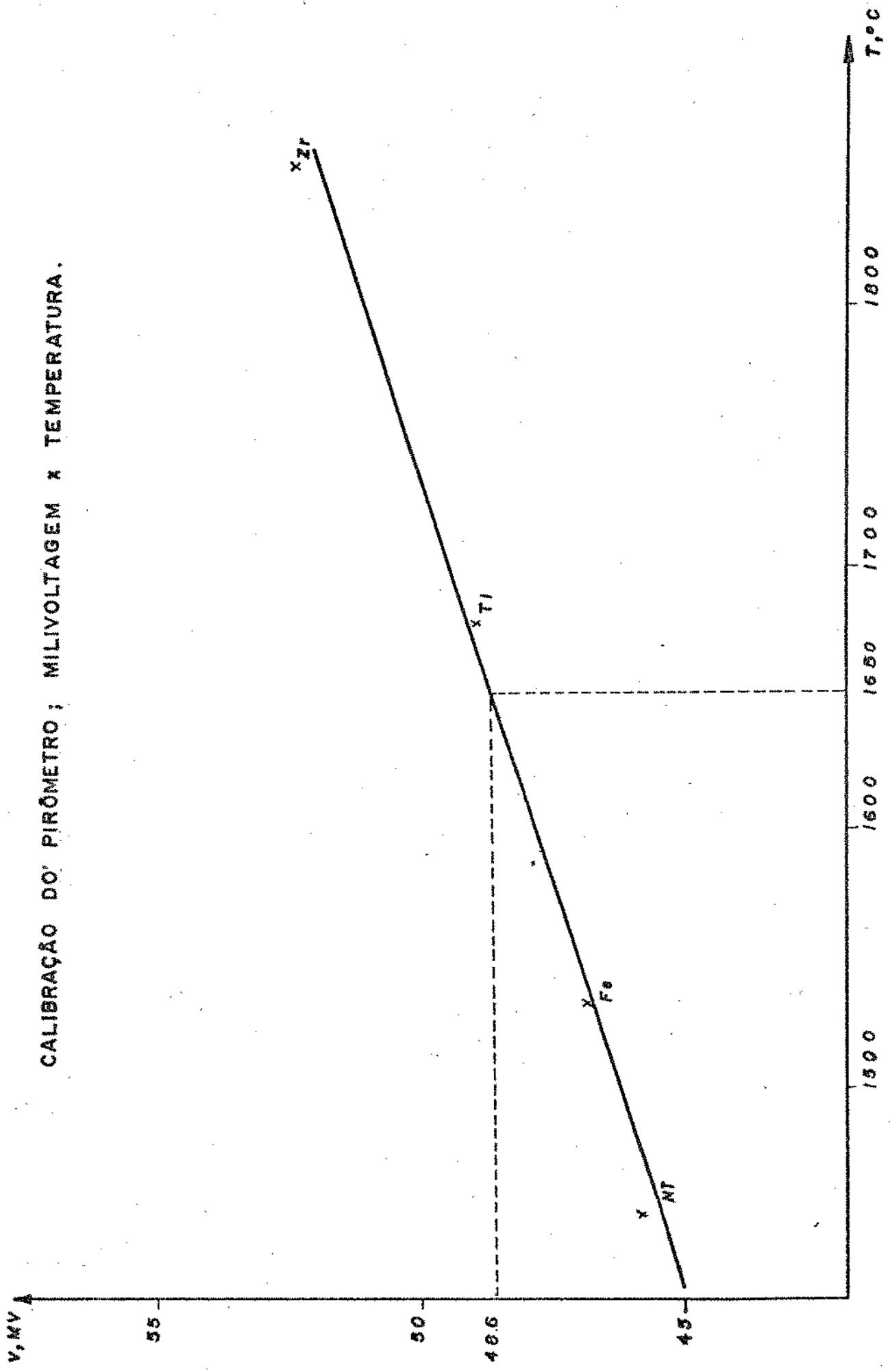


FIG. 2.5

um fio, com seu extremo inferior, dobrado em forma de L.

Aquecendo lentamente, perto do ponto de fusão, o extremo inferior se desdobrava, ficando uma reta vertical, e, logo após, dava formação a uma gôticula. Neste estado, se registrava o milivoltagem, correspondente ao ponto de fusão do elemento.

Com este tipo de tratamento térmico, se conseguiram esfriamentos com variações de temperatura de 1650°C a 300°C , - num tempo de 0,2 segundos, aproximadamente.

Três precauções foram tomadas em conta: a) evitar que o fio suporte de Nb tivesse muito contato com a amostra; b) evitar batidas ou golpes no forno, para não provocar a oscilação da amostra em seu interior, já que o tubo que estava a - mais temperatura, fazia com que a amostra se fundisse ao pequeno contato; c) aproximar, lentamente, a temperatura de 1650°C .

Para atingir a temperatura de 1650°C , os aumentos - eram quase insignificantes.

2.3 Medidas do parâmetro de rede

As amostras temperadas, após diferentes tratamentos - térmicos, apresentavam uma enorme fragilidade, em consequência do endurecimento das mesmas. Este fato, facilitava, de certo - modo, que as mesmas fôsem quebradas e logo moídas num pilão de porcelana.

Considerando que, durante o preparo do pó, as ligas adquirem tensões internas que alteravam o parâmetro, a fim de evitá-las, tentamos, inicialmente, submetê-las à temperatura - que oscilasse na metade do tempo de tratamento e por períodos curtos. As pequenas quantidades de pó (0,02 gr) impediram a - concretização deste objetivo. Nestas tentativas, os pós ficavam grudados nas chapas de Nb, nas quais eram colocados.

Para produzir contínuas e uniformes linhas de difração, as ligas foram moídas de modo que tivessem uma granulometria de 320 Mesh. O encapsulamento foi feito em capilares - (0,5 mm de diâmetro) e expostos em câmara de difração, tipo Debye-Scherrer.

O gerador usado, foi da Rigaku, o qual dispunha de uma válvula de cobre, cuja longitude de onda de radiação $K\alpha$ é $1,54051 \text{ \AA}$. Este fato ocasionou o incremento na fluorescência

das ligas. As radiações mais acertadas deveriam ser as de Fe com 1.93597 ou Cr com 2.28962. A° .

Os filtros utilizados para as exposições, foram de Ni para absorver as radiações K β das válvulas de Cu.

As amostras que sofreram tratamentos térmicos à temperatura de 1100°C , por 14 dias, foram expostas por 24 horas, a proximadamente.

Variamos o tempo de exposição das amostras tratadas a 1400°C , dependendo do teor de Fe das mesmas. As de menor concentração de Fe, foram expostas entre 15 - 20 horas, aumentando, gradativamente, o tempo de exposição, até 25 - 30 horas, - as de maior concentração de Fe.

Nas ligas tratadas a 1650°C , procedemos da mesma forma, diferindo apenas, nos tempos de exposição, que oscilaram - entre 8 a 18 horas, de acordo com o conteúdo de Fe.

2.4 Metalografia

Para fazer a metalografia das amostras, estas foram, primeiramente, embutidas em resina "epoxy" a frio, a fim de - evitar variações de temperatura das mesmas.

A preparação da superfície das amostras para o exame microscópico foi feita de acordo com os métodos convencionais, constantes de polimentos mecânicos com lixas de granulações - 180, 220, 320, 400 e 600, sucessivamente. Após o lixamento, as amostras foram polidas em pasta de diamante e colocadas sobre feltros em politrizes rotativas com granulações de 8-6 μ , 6-4 μ e 4-2 μ . O acabamento foi feito com pó de alúmina a 1 μ .

Todas as ligas fundidas apresentaram muita dificuldade no polimento com as pastas de diamante em virtude do pano - macio das politrizes. Assim, foram necessários períodos de 20 a 30 minutos, por pasta, para cada amostra. Na alúmina houve - necessidade de maior tempo.

As ligas tratadas a 1100°C necessitaram 10 minutos de polimento nas pastas de diamante e, aproximadamente, uma hora nas de alúmina.

As tratadas a 1400°C , apresentaram maior dureza na - sua estrutura, dificultando, sobremaneira, seu polimento, mes - mo quando efetuadas por tempo mais prolongado.

A substituição de feltros de pano macio pelos de nylon para materiais duros, praticamente solucionou este inconvenien -

te, sendo que, somente se necessitavam 5 ou 7 minutos para as pastas de diamante e 20 minutos para as de alúmina.

As amostras tratadas a 1650°C , foram polidas com a mesma facilidade que as de 1400°C , utilizando-se a segunda tentativa referida.

Para se conseguir um contraste apreciável, nos diferentes grãos e fases, o reagente que melhor efeito produziu, foi uma solução de $.30\text{HF}$, $.15\text{HNO}_3$ e $.30\text{HCl}$ (Etchant 60) (14)

Os tempos de reação da solução para as amostras fundidas, foram de 15 a 20 segundos para todas. Quanto mais elevado o conteúdo de Fe e maior a temperatura do tratamento, era necessário maior tempo de ataque químico. Assim, por exemplo, para as tratadas a 1400°C , nas composições 8 e 11% atômico de Fe necessitavam de 2,5 minutos e as de 37,2 e 40%, somente um minuto.

Todas as exposições fotográficas foram feitas em um microscópio metalográfico Olympus PME.

A análise de microsonda foi feita num microscópio CAMEBAX, após um polimento das amostras em alúmina, a fim de tirar todos os compostos formados durante o ataque químico.

Nas amostras tratadas a 1400°C , foi tirado um espectro de varredura Fe e Nb para cada uma.

Também, foram feitas imagens x de Fe e Nb das amostras tratadas a 1650°C , para confirmar as concentrações de Fe e Nb nas diferentes fases.

2.5 Microdureza

Considerando o tamanho e a estrutura micrográfica das amostras, os testes mecânicos consistiram em fazer medidas de microdureza Vicker. O aparelho utilizado foi da Leitz Wetzlar Germany, Mod. 5385, com ponta piramidal.

As cargas usadas nos diferentes testes foram de 300 gr, por período de 20 segundos. Certas amostras, por terem sido polidas por tempo prolongado, algumas de suas fases sofreram muito desgaste, ocasionando desníveis muito acentuados em sua estrutura. Este fato, impossibilitou a tomada de medidas nessas regiões. Para cada amostra foram praticados 10 a 20 ensaios.

Utilizando-se cargas menores, não se conseguiu bons resultados. Em alguns casos foram usadas cargas de 500 gr.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES GERAIS DO MÉTODO DE RAIOS X

Uma liga é a combinação de dois ou mais metais ou metais e não metais. De acordo a esta, se pode formar uma fase simples ou uma mistura de fases, sendo que estas, podem ser de diferentes tipos. Dependendo das variações da composição e temperatura, podem ser convenientemente demonstradas por um diagrama de fase ou diagrama constitucional (15, 16).

O método de raios X para o estudo de um diagrama de fase, particularmente em sistemas binários, pode ser empregado com resultados muito mais precisos que os de análises térmicas e exame microscópico. Mas, hoje em dia, a combinação dos três métodos é usada para um estudo do diagrama de fase. Além destas técnicas, também é possível estudar outras propriedades físicas como, mudanças no comprimento ou mudança na resistência elétrica como função da temperatura.

Dependendo do grau de precisão e da região do diagrama de fase, se escolherá o método adequado. Assim, por exemplo, o de análises térmicas é o melhor método para a determinação de sólidos-líquidos, incluindo eutéticos e peritéticos. Todavia, este método falha, quando se trata de peritetóides e eutetóides porque as reações envolvem pequenos calores efetivos.

A técnica de raios X é muito melhor, da mesma forma que a do exame microscópico, quando se trata de determinar as curvas "solvus" (a solubilidade de sólidos).

O princípio para empregar raios X está em que cada fase produz seu próprio espectro de raios X, independente da presença de outras fases.

Quando um diagrama de fase está sendo investigado, se prepara uma série de ligas em diferentes concentrações; é preparado um espectro de pó para cada liga e o estudo do mesmo poderá ser feito, considerando-se os seguintes princípios:

1. Equilíbrio: cada liga deve estar em equilíbrio à temperatura onde a relação de fase está sendo estudada;
2. Sequência de fase: uma linha horizontal (temperatura constante) no desenho do diagrama de fase deve passar através de uma região de fase simples e regiões de duas fases, al

ternativamente;

3. Região de fase simples: em uma região de fase simples, uma mudança em composição, geralmente, produz uma alteração no parâmetro de rede e, portanto, uma modificação na posição da linha de difração dessa fase;
4. Região de duas fases: em uma região deste tipo, uma alteração na composição da liga, produz uma mudança na quantidade relativa das duas fases mas, não uma modificação em suas composições.

Assim, por exemplo, em um sistema constituído de duas fases simples α, β e uma região bifásica ($\alpha + \beta$) (Fig. 3-1), as composições estão fixadas pelas interseções da linha horizontal pontilhada com a fronteira do campo de duas fases. As composições α e β em equilíbrio à temperatura T_1 são X, Y, respectivamente. O espectro de pó destas duas fases, será a superposição destes dois espectros de α de composição X e β de composição Y. O espectro de uma série de ligas nesta faixa X, Y conterá as mesmas linhas de difração na mesma posição, mas a intensidade das linhas da fase α relativa à intensidade das linhas da fase β decrescerão de uma forma regular, como a concentração das linhas vai de X a Y.

O investigador geralmente faz uma comparação visual das intensidades das linhas, notando quais são comuns. A radiação K_{β} pode dificultar essa visualização em alguns espectros, produzindo aumento nas intensidades das linhas.

A determinação de um diagrama de fase se inicia com a determinação à temperatura ambiente em equilíbrio. Se preparam amostras de diferentes concentrações, homogeneizando-as a uma temperatura abaixo da "solidus" para remoção de segregações e esfriando-as, lentamente, até à temperatura ambiente. Espécimes de pó são preparadas por meios mecânicos e examinadas em raios X. Se o material é frágil, se recoze para a extração de todas as tensões.

Para se conseguir fases a altas temperaturas, espécimes de pó são preparadas e encapsuladas em tubos de quartzo com vácuo. Esquentadas à temperatura desejada, são temperadas e expostas a raios X, à temperatura ambiente. Este método tra

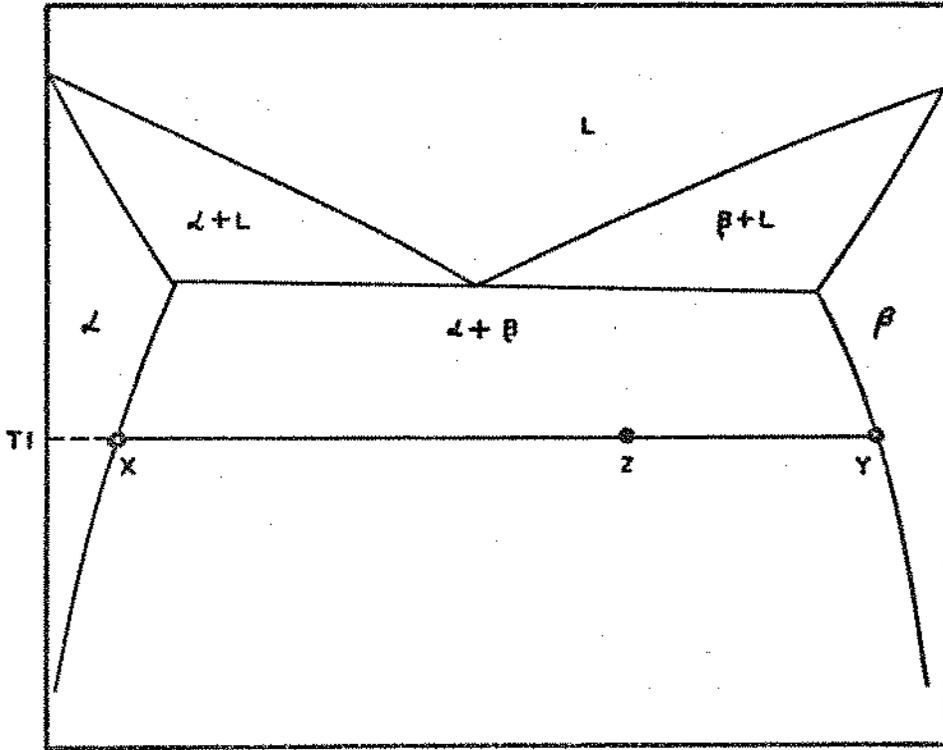
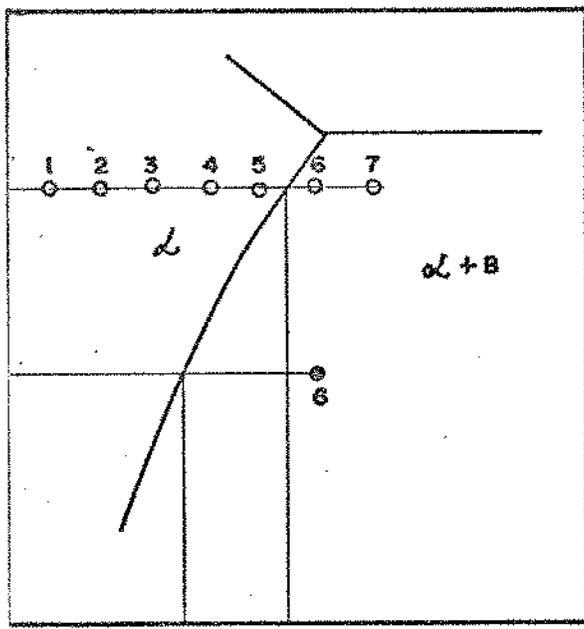


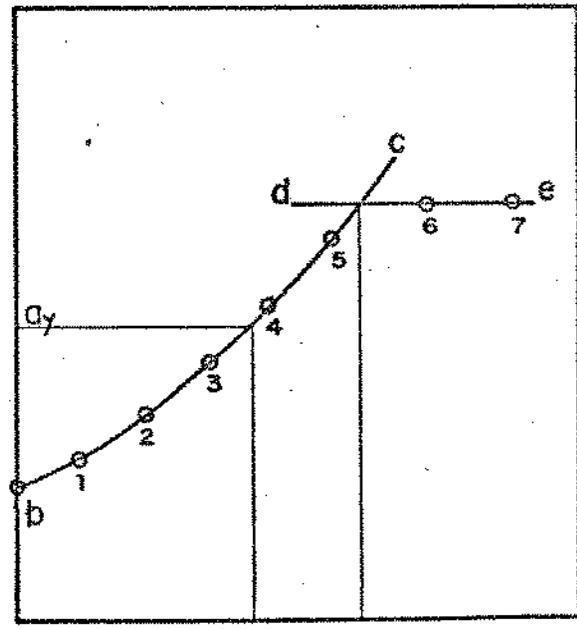
DIAGRAMA DE FASE MOSTRANDO A SOLUBILIDADE PARCIAL DO SÓLIDO.

FIG. 3.1



PORCENTAGEM EM PESO B

(a)



PORCENTAGEM EM PESO B

(b)

MÉTODO PARAMÉTRICO PARA DETERMINAR A CURVA SOLVUS

FIG. 3.2

balha muito bem em muitos sistemas de ligas no qual o pó temperado retém sua estrutura a uma temperatura elevada.

3.1 Determinação das curvas solvus (método de desaparecimento de fase)

Este método está baseado na lei da alavanca para determinar a composição de fases que estabelece que a uma temperatura T_1 , a proporção relativa de α e β em uma liga de composição Z , está dada pelas longitudes das linhas ZY , ZX (Fig. - 3-1), ou seja,

$$W_{\alpha} (Z - X) = W_{\beta} (Y - Z) \quad (3-1)$$

donde W_{α} e W_{β} denota o peso relativo a α e β , e X e Z estão expressos em porcentagem de peso. Da equação (3-1) se segue - que a fração de peso de β varia de 0 no ponto X a 1 no ponto Y . As intensidades das linhas de difração da fase β também varia de 0 no ponto X para um máximo no ponto Y , mas, esta variação de porcentagem de B não é linear, geralmente e nunca pode ser usada para se determinar X . Os espectros de difração de uma série de amostras temperadas, são medidas à temperatura ambiente e a razão de intensidade de I_{β} proveniente da fase β à intensidade I_{α} proveniente da fase α são representados em função da porcentagem de peso B . A composição na qual a razão I_{β}/I_{α} extrapola a zero é tomada como ponto X .

Este método está governado pela alta sensibilidade do método de raios X , detectando pequenas quantidades de uma segunda fase em mistura, variando esta sensibilidade de um sistema de ligas a outro. Esta intensidade das linhas depende da quantidade de outros materiais e do fator f de espalhamento (scattering) o qual é diretamente proporcional ao número atômico Z dos elementos. Portanto, se os elementos A, B têm quase o mesmo peso atômico, seus fatores de espalhamento serão quase iguais, ocasionando similar grau de intensidade. De outro modo, as linhas de difração será indetectáveis se o número atômico de B é consideravelmente menor, com respeito a A ; desta forma, as linhas de intensidade de β serão menores às de α , apesar de conter uma quantidade de β maior, dentro da mistura. Em alguns casos, este pode exceder em 50% e a diferença de A, B em 70 ou -

80 unidades. Nestas circunstâncias, este método é inútil.

3.2 Determinação das curvas solvus (método paramétrico)

Este método depende do fato previamente mencionado de que o parâmetro de rede de uma solução sólida, geralmente muda com a composição, até um limite de saturação, permanecendo constante, a partir deste ponto.

Assim, o método paramétrico está baseado em observações de solução sólida α . Na hipótese de se desejar determinar a exata localização da linha sólida que mostra a fig. 3-2 (a), uma série de ligas de 1 a 7 é esquentada em equilíbrio, à temperatura T_1 e temperada até a temperatura ambiente. Mede-se o parâmetro de rede de cada liga e se representa com a composição, resultando uma curva como da fig. 3-2 (b). Esta curva possui dois segmentos: um segmento inclinado b-c que demonstra como o parâmetro de rede α varia com a composição e outro, d-e, que demonstra que as ligas 6 e 7 estão saturadas porque o parâmetro não altera com a composição. As ligas 6 e 7 estão na região bifásica ($\alpha+\beta$) à temperatura T_1 e a diferença entre elas será somente a quantidade de saturação de α . Este limite da região α à temperatura T_1 é, portanto, dado como interseção dos dois segmentos da curva paramétrica. Desta maneira se determina um ponto da curva solvus, ou seja, X porcentagem de B a T_1 .

Outro ponto da linha solvus pode ser obtido de maneira similar. Assim, por exemplo, a uma temperatura T_2 , são feitos tratamentos térmicos de várias ligas e medidos seus parâmetros de rede; mas, a representação parâmetro-composição será a mesma curva que a anterior, sendo pois, inútil este trabalho.

Desta forma, se deve preparar uma só liga na região bifásica ($\alpha+\beta$); assim, por exemplo, a composição 6 é posta em equilíbrio à temperatura T_2 e logo, temperada. Seu parâmetro de rede será a_y e na curva parâmetro-composição, temos que α de parâmetro a_y contém Y porcentagem de B. Nessa sequência se pode localizar mais pontos da linha solvus trabalhando com a liga de composição 6, a diferentes temperaturas. Desse modo, o segmento b-c da fig. 3-2 (b), é uma curva mestra para a determinação da linha solvus.

Se o segmento b-c tem pouca inclinação, será difícil determinar o ponto X, porque a interseção dos segmentos satura

dos e não saturados da fase α não será bem definida. Portanto, se a curva é mais inclinada, a localização de solvus será completamente exata.

O método paramétrico, ao contrário do anterior, não é influenciado pela presença de uma outra fase. Neste caso, a fase β pode ter outro fator de espalhamento mais alto ou mais baixo que a fase α , ou precipitar em forma de grandes partículas ou pequenas, sem que isto afete o parâmetro da fase α . Este método é útil também, para determinação de soluções sólidas intermediárias de um diagrama de fase.

3.3. Medidas precisas do parâmetro

Muitas experiências necessitam de um método de precisão, sendo o mais importante, a aplicação em soluções sólidas, onde o parâmetro de rede varia com a composição, como visto anteriormente. Também, o coeficiente térmico de expansão de um material e as variações do parâmetro como função das tensões, requerem cálculos precisos do parâmetro de rede.

Em um sistema cúbico que é de interesse para este trabalho, o parâmetro de rede a_0 , é diretamente proporcional ao espaçamento d , de qualquer conjunto de planos reticulares. Se medirmos o ângulo de Bragg θ para este conjunto de planos, podemos usar a lei de Bragg e determinar d , para logo, calcular o parâmetro a_0 . Mas, na lei de Bragg aparece $\sin\theta$ e não θ , e portanto, a precisão da medida depende de $\sin\theta$ e não da quantidade medida θ . A função $\sin\theta$, afortunadamente, varia mais lentamente, em ângulos aproximados a 90° que em ângulos pequenos.

Derivando a lei de Bragg, com respeito a θ e considerando um sistema cúbico, podemos obter:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \Delta\theta \quad (3-2)$$

onde $\text{ctg}\theta$ se aproxima a zero quando θ tende a 90° e $\Delta a/a$ dá um erro fracionário em a_0 causado por um erro dado em θ . Apesar do erro desaparecer como 2θ tende a 180° , não observamos este ângulo refletido no espectro. Assim, quando calculamos o parâmetro de um espectro, de acordo a cada linha, observa-se que, quanto mais cresce 2θ , consegue-se o valor mais verdadeiro de a_0 e encontramos o verdadeiro valor deste, representando os

valores medidos contra 2θ e extrapolando $2\theta = 180^\circ$. Esta curva obtida não é linear o que provoca perda na exatidão da - extrapolação. Para evitar isto, conseguimos uma função de θ - que seja função linear e possa ser extrapolada.

Tomando o espectro das linhas de alto ângulo, podemos conseguir uma precisão de 0.01 \AA° ; usando uma função de extrapolação proposta, podemos melhorar a 0.001 \AA° e, finalmente, - com muito esforço, de tipo experimental e computacional, podemos conseguir uma precisão de 0.0001 \AA° .

Neste trabalho foi usada a câmara tipo Debye-Scherrer para determinar o espectro de raios X do pó das amostras. Assim, estudaremos, brevemente, a precisa obtenção do parâmetro de rede deste caso.

Para se conseguir uma função de extrapolação, é imprescindível considerar as seguintes causas que produzem erros na obtenção do parâmetro de rede. Em uma câmara Debye-Scherrer, - as fontes de erro são:

- a) contração do filme;
- b) raio incorreto da câmara;
- c) descentralização da espécie; e
- d) adsorção da espécie.

A contração do filme é causada pelo processamento e secagem do filme, ocasionando uma diminuição da distância entre as linhas do espectro. Este erro pode ser minimizado, fazendo com que o raio de luz incidente, entre por um orifício do filme, de maneira que a película apresente dois orifícios - aos lados de seu centro. Esta técnica se recomenda, quando o raio da câmara é prescindível.

A descentralização da espécie pode ocasionar um erro no ângulo de reflexão. Este deslocamento pode ser perpendicular e paralelo ao raio incidente.

A absorção da espécie causa o maior erro na medida do parâmetro e, desafortunadamente, é a mais difícil de se calcular. A absorção relativa aumenta, quando o ângulo de reflexão decresce para uma amostra cilíndrica.

O erro causado pela absorção tem um efeito similar ao centralizado da espécie. Então, o erro de absorção pode ser incluído dentro do erro de centralização da espécie.

Fazendo uma análise matemática rigorosa de todos esses erros, podemos obter uma função de extrapolação, como segue:

$$\frac{\Delta d}{d} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3-3)$$

O valor de a_0 pode ser encontrado, representando a_0 contra a função (3-3), o qual se aproxima a zero como θ aproxima a 90° .

Para as medidas do parâmetro, há que tomar outros tipos de erros, como os sistemáticos e aleatórios. Erros sistemáticos variam de uma maneira regular, são a descentralização, - raio incorreto, absorção e contração do filme. Estes erros são quase no mesmo sentido. Erros aleatórios, ao contrário dos sistemáticos, seguem qualquer direção e sentido e estes podem estar na medida das linhas de difração do filme que, em um caso dado, pode ser positivo ou negativo, variando de maneira aleatória.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES DE RAIOS X

As seguintes ligas foram analisadas pelo método de raios X:

<u>Tratamento a</u>	<u>Composição % atômico de Fe</u>
1100°C	10, 20, 25 e 30
1400°C	8, 10, 11, 15, 20, 25, 30 36 e 37,2
1650°C	8, 10, 11, 15, 20, 30 e - 37,2

4.1 O espaçamento interplanar "d"

Dos trabalhos anteriores, temos dois fatos importantes, sobre os quais baseamos esta pesquisa: a existência da fase Nb_3Fe_2 , chamada por Goldschmidt (5) \bar{n} (carbido), compreendida entre 36 - 44% atômico de Fe, aproximadamente, e a solubilidade do Fe dentro do Nb.

De acordo a estas referências, Elliot e Shunk (1, 2), apresentam a solubilidade do Fe dentro do Nb de 1,9% atômico de Fe a 1000°C e 3,4% atômico de Fe a 1200°C. O Nb forma uma estrutura cúbica de corpo centrado (b.c.c.) com um parâmetro de rede de 3.3066 Å. A fase \bar{n} (carbido) é cúbica de fase centrada (f.c.c.) isomorfa tipo Ti_2Ni de composição estequiométrica Nb_3Fe_2 e parâmetro de rede de 11.261 Å.

Na figura 4-1 se apresentam, na parte superior, os distanciamentos interplanares, tanto do Nb quanto do Ti_2Ni , tirados dos microfílm de Powder Diffraction File Search Manual Inorganic (1973) (17), os quais serviram para comparar os distanciamentos das linhas obtidas neste trabalho.

Os espaçamentos aqui obtidos estão apresentados nas figuras 4-1, 4-2 e 4-3, de todas as amostras expostas a raios X.

As linhas de baixo ângulo conseguidas nos filmes, tinham melhor resolução, em comparação às linhas de alto ângulo. Assim, as primeiras tinham largura aproximada de 0,7 mm, em -

ESPAÇAMENTOS INTERPLANARES d. T.T. 1100°C, Ti₂Ni e Nb.

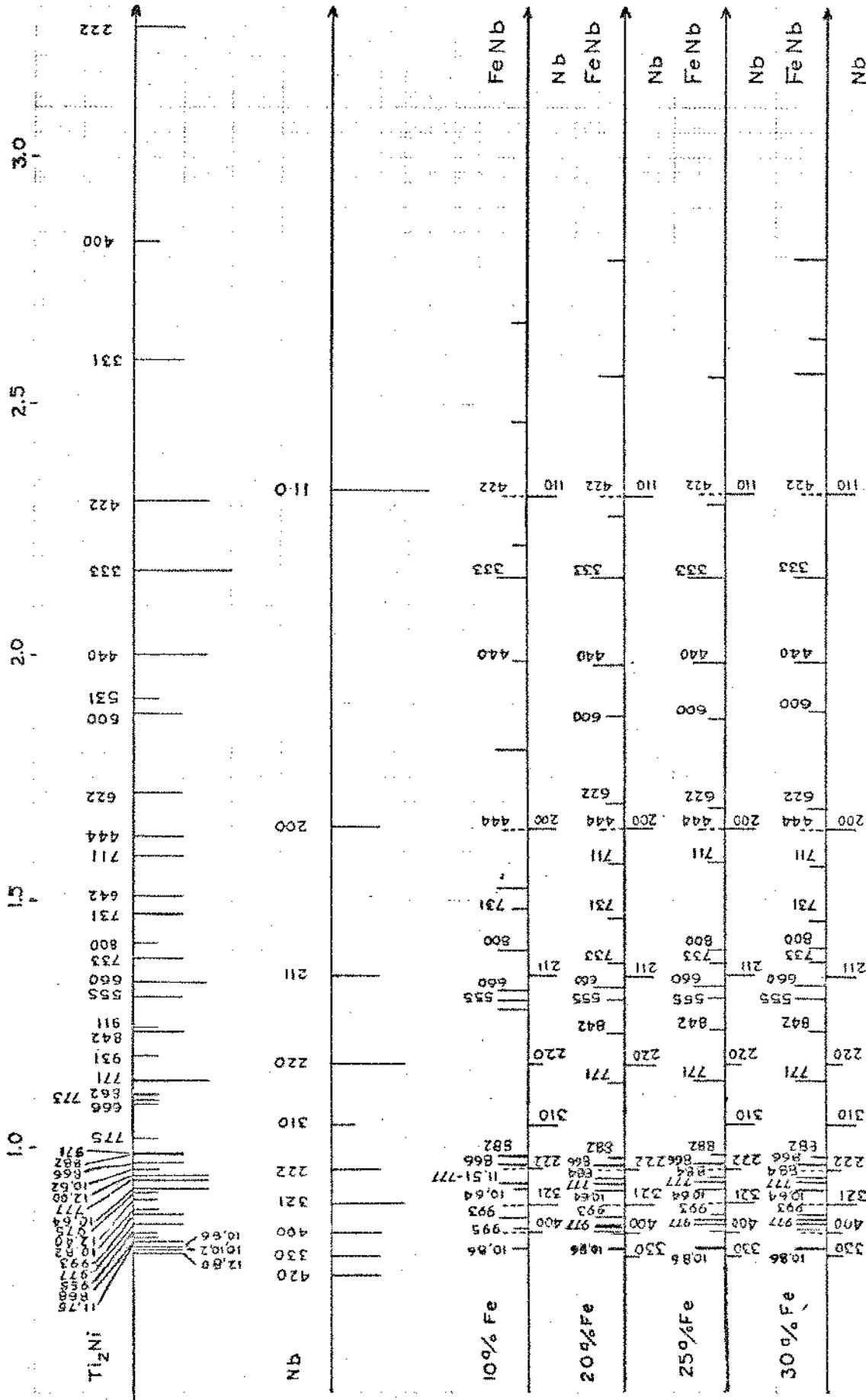


FIG. 4-1

ESPAÇAMENTOS INTERPLANARES d. T.T. 1400 ° C.

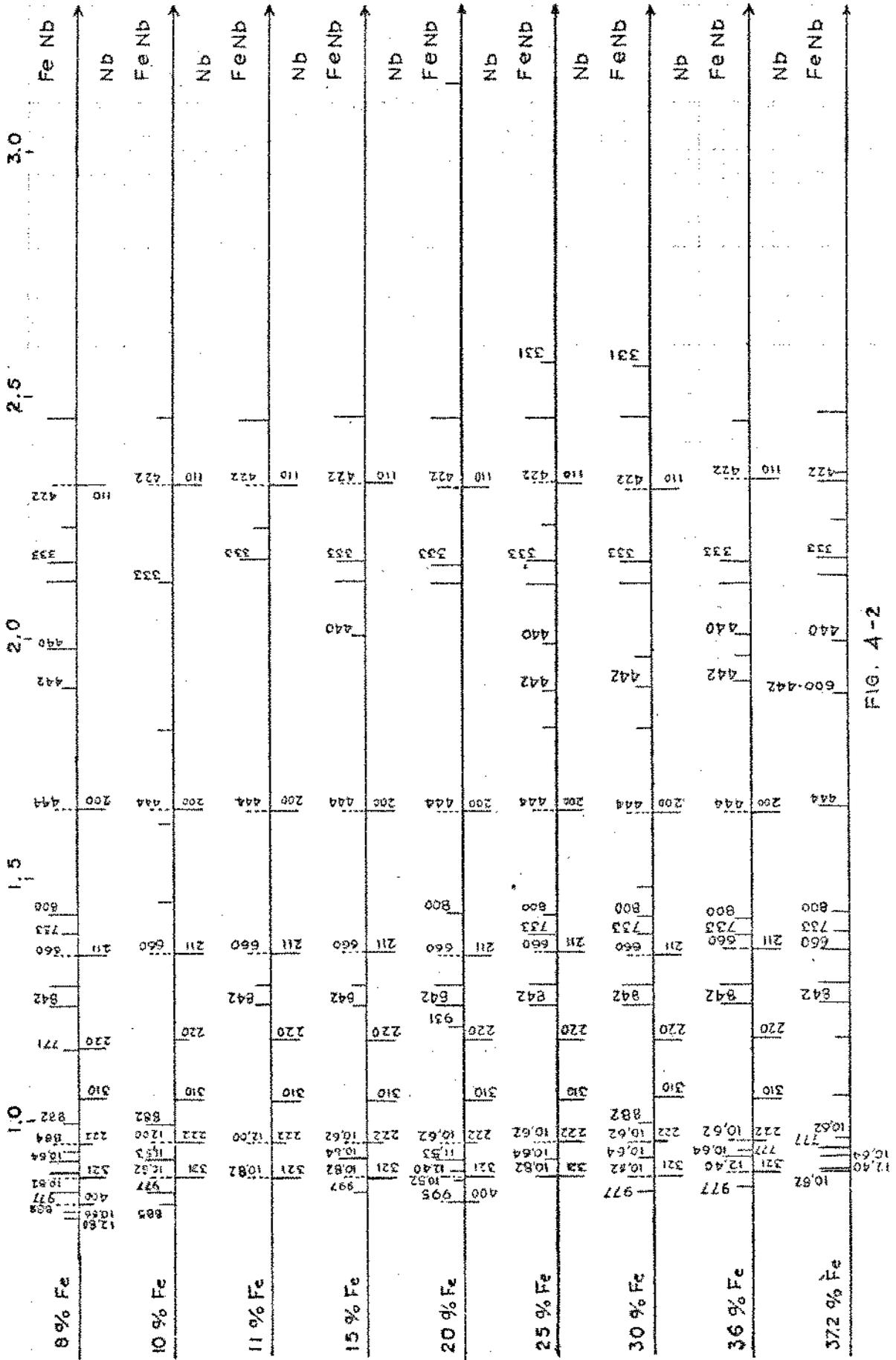


FIG. A-2

ESPAÇAMENTOS INTERPLANARES d. T.T. 1650° C.

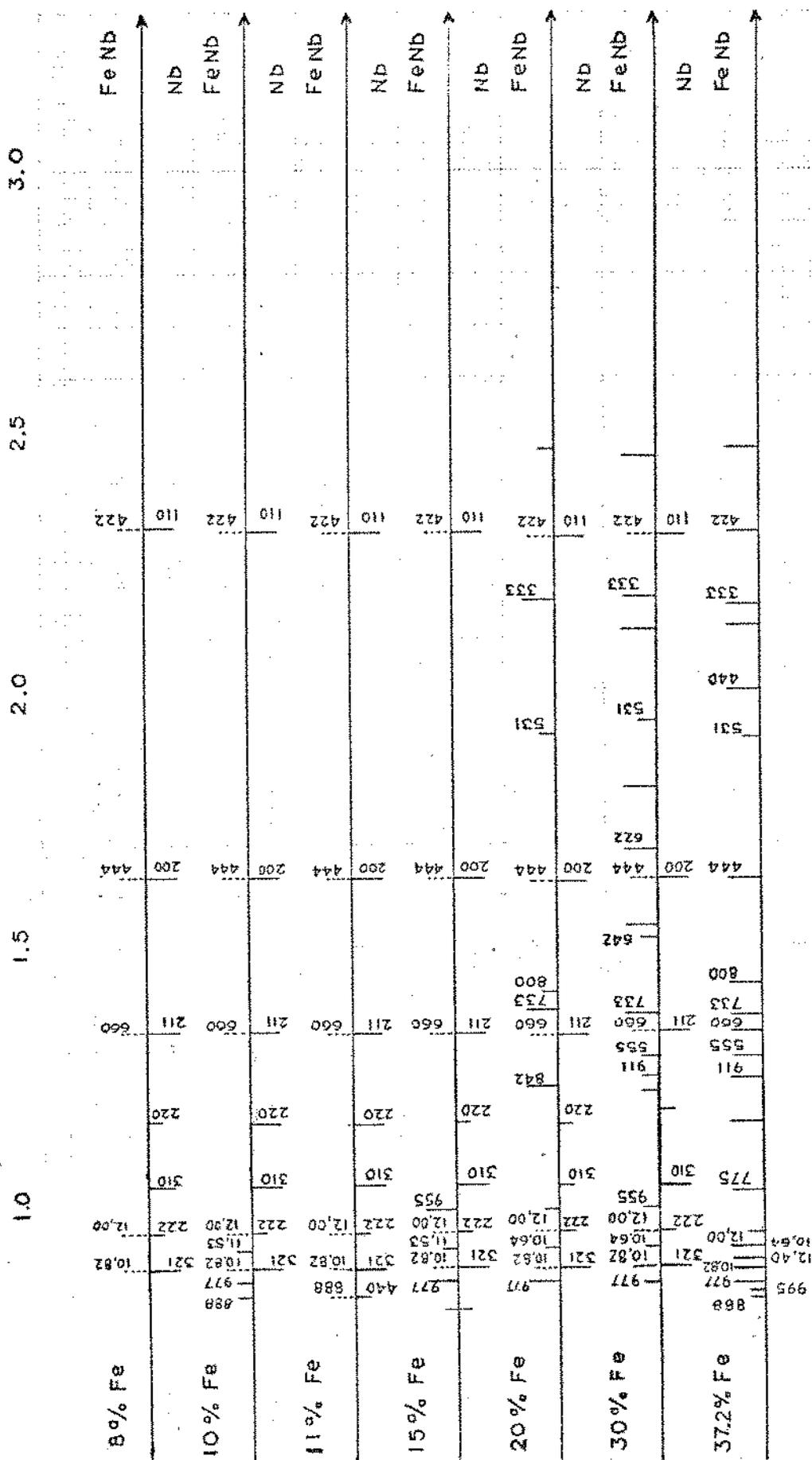


FIG. 4-3

quanto que as de ângulo alto apresentavam largura de 1,5 mm, a proximadamente.

Não foi detectada nenhuma linha entre os ângulos 80 - 90°, assim como linhas em ângulos menores a 10°, em virtude do "background" do feixe principal. Da mesma forma, por condições geométricas da câmara utilizada, os ângulos compreendidos próximos a 45°, foram de difícil consideração, uma vez que, - nesta região, se encontrava o corte do filme.

Como foi mencionado no capítulo anterior, as ligas de Fe, por não terem sido expostas a radiações adequadas, o "background" foi acentuado em quase todos os filmes, sendo - que, nos filmes das ligas tratadas a maior temperatura e ligas com maior concentração de Fe, tal "background" foi mais intenso.

A intensidade das linhas nas ligas tratadas a 1100°C, variavam de acordo com a sua composição, fato este não detectado com boa precisão nas ligas tratadas a 1400°C e 1650°C.

Na figura 4-1 estão demonstradas as intensidades das linhas, em quatro níveis para o Ti_2Ni e Nb, de acordo a Powder Diffraction File Search Manual Inorganic (1973), quais sejam:

- De I/I_1 com 100 como forte (S)
- De I/I_1 com 50 como médio (M)
- De I/I_1 com 20 como fraco (W)
- De I/I_1 com 10 como muito fraco (VW)

Para o Nb as intensidades estão consignadas de 100 no máximo, 60 para os médios, 20 para os fracos e 10 para os muito fracos.

Nos filmes obtidos consignamos somente dois graus de intensidade: fortes e fracos. Esta distinção está demonstrada nas figuras 4-1, 4-2 e 4-3 para todas as ligas estudadas.

De acordo com a temperatura nas ligas tratadas a 1100°C e 1650°C, o nível superior corresponde a fase Nb_3Fe_2 e o nível inferior à fase Nb primário. Para 1400°C, o nível superior corresponde à fase Nb_3Fe_2 e Nb_yFe_x e o nível inferior à fase Nb primário. Chamamos de fase Nb primário, ou simplesmente fase Nb, a que compreende a solubilidade do Fe no Nb.

Os erros sistemáticos cometidos no cálculo do parâmetro estão consignados dentro da função de extrapolação. Os er

ros aleatórios decorrentes das medidas das linhas de difração no filme podem ser apreciados da seguinte forma: se tomarmos - um filme de raios X das amostras tratadas a 1400°C e 1650°C , - em especial, notaremos que as larguras das linhas de baixo ângulo, oscilam entre 0,7 mm e as de ângulo alto, entre 1,5 mm. Considerando isto, os erros na medida do distanciamento das linhas de baixo ângulo podem ser de 0,1 mm em total, o que ocasiona um erro de 0,1% no parâmetro de rede, para os valores - próximos a 3.30 \AA .

Pela resolução e largura das linhas de alto ângulo, os erros na medida, podem ser na ordem de 0,2 mm. Isto ocasiona erros de 0,15% em parâmetros, cujos valores são de 3.30 \AA , e 0,1% em redes de 11.20 \AA , aproximadamente.

4.2 Cálculos do parâmetro

O cálculo do parâmetro de rede foi feito com base nos espaçamentos interplanares.

As figuras 4-1, 4-2 e 4-3, serviram para determinar - os exatos índices de cada espaçamento d , sobre o qual, foi feito o cálculo de a_0 .

A tabela 4-1 é um exemplo de todos os cálculos correspondentes aos ângulos, espaçamentos interplanares e parâmetros de rede, para a amostra de 30% atômico de Fe, tratada a 1100°C .

A primeira coluna corresponde a numeração de todos os pares de linhas vistos no filme do espectro de difração; as colunas 2 e 3 se referem aos valores médios (duas medidas) das distâncias dadas em milímetros, entre os diferentes pares de linhas. A quarta coluna corresponde às intensidades obtidas, empiricamente, das diferentes linhas de difração. Em todos os filmes, as linhas de maior intensidade foram consideradas com valor 100 e, a partir deste, foram comparadas com as linhas restantes. É conveniente esclarecer que não foi possível fazer medidas de intensidade em um aparelho apropriado, em virtude - do acentuado e descontínuo "background" dos filmes. A coluna 5 dá o respectivo ângulo de reflexão do raio incidente e a coluna 6 apresenta os espaçamentos interplanares das amostras. Na sétima coluna, estão apresentados os índices de Miller que correspondem a cada espaçamento interplanar d . Nos filmes das ligas tratadas a 1400°C e 1650°C , nem todas as linhas foram in-

TABELA 4-1

Composição Fe ₁₀ Nb ₉₀ Fase Nb		Radiação Cobre K _α exposição 24 horas					
nº	\bar{X}	\bar{X}'	I	θ	d	Índices de Miller	a ₀ A°
01	300,50	135,10	m 30	41,35	1.1658	220	3.29738
02	287,70	148,00	m 50	34,92	1.3454	211	3.29558
03	273,70	161,85	m 40	27,96	1.6427	200	3.28540
04	256,60	189,00	f 100	19,40	2.3189	110	3.27942
05	173,60	4,40	m 40	47,70	1.0414	310	3.29320
06	172,70	5,20	m 40	-	-	-	-
07	161,75	16,80	md 10	53,76	0,9549	222	3.30787
08	158,00	19,10	md 10	-	-	-	-
09	147,40	30,75	m 50	60,84	0,8821	321	3.30038
10	147,00	31,50	m 50	-	-	-	-
11	130,25	47,60	d 10	69,34	0,82446	400	3.29785
12	-	-	d 10	-	-	-	-

OBS: m = médio; f = forte; d = fraco; md = muito fraco

dexadas. A última coluna se refere ao parâmetro de rede obtido, tomando-se em conta todas as considerações anteriores.

Considerando-se os erros sistemáticos que acarretam este método, os quais podem ser compensados na função de extrapolação, as figuras 4-4 até 4-9, mostram, para cada composição, a cada temperatura e de cada fase, a representação do parâmetro de rede contra a função de extrapolação.

4.3 Comportamento do parâmetro e intensidade com a composição

Para se determinar um diagrama de fase, em especial, nas linhas solidus, os métodos paramétrico acompanhado de desaparecimento de uma fase, são os mais adequados.

Neste trabalho foram feitas, em forma analítica, as variações do parâmetro reticular com a composição. As variações das intensidades puderam ser consideradas qualitativamente.

As figuras 4-10, 4-11 e 4-12 representam os resultados das variações do parâmetro reticular com a composição para todas as ligas tratadas nas diferentes temperaturas. Os critérios usados para a obtenção destes resultados serão discutidos no próximo item. Dos resultados conseguidos por este método, podemos concluir :

- a) Nas ligas tratadas a 1100°C (Fig. 4-10) as variações do parâmetro de rede da fase Nb e fase Nb_3Fe_2 com respeito à composição são insignificantes. Considerando que todas estas ligas foram expostas por 24 horas, aproximadamente, as intensidades das linhas foram as seguintes:
 - a.1 As linhas da fase Nb a 10% atômico de Fe são mais intensas e decrescem, gradativamente, à medida que sobe o teor de Fe;
 - a.2 As intensidades das linhas da fase Nb_3Fe_2 a 10% atômico de Fe, são mais fracas e aumentam conforme o teor de Fe.
- b) O comportamento do parâmetro com respeito à composição nas ligas tratadas a 1400°C (Fig. 4-11) é mais complexo e se pode verificar o decréscimo do parâmetro da fase Nb, inicialmente até 3.290 \AA a 8% atômico de Fe, mantendo-se neste valor até 10%. A partir de 11% atômico de Fe, decai até $\sim 3.280 \text{ \AA}$, mantendo-se quase constante, até 30% atômico -

FASE Nb

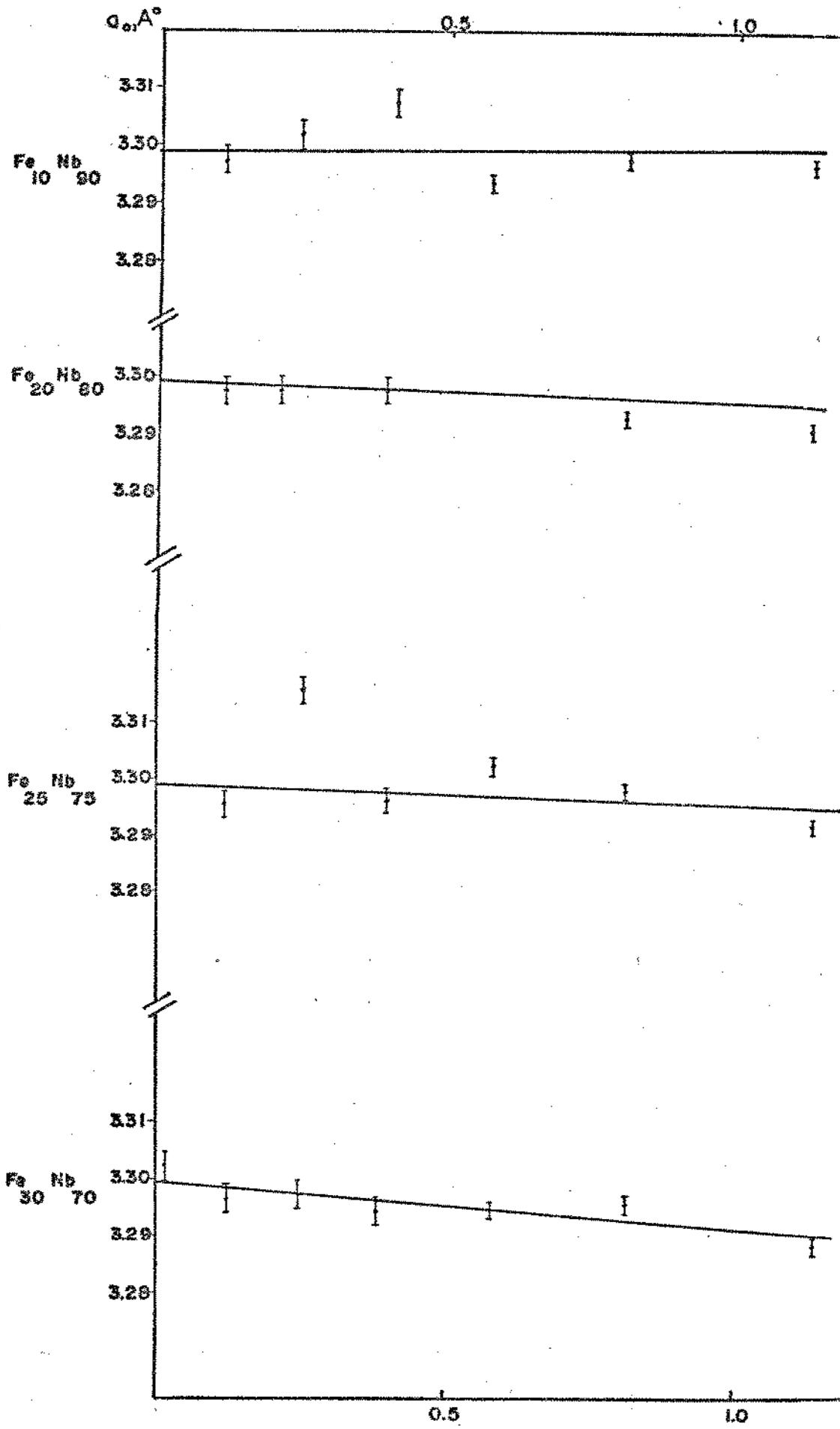


FIG. 4.4

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1100°C)
FASE Fe-Nb

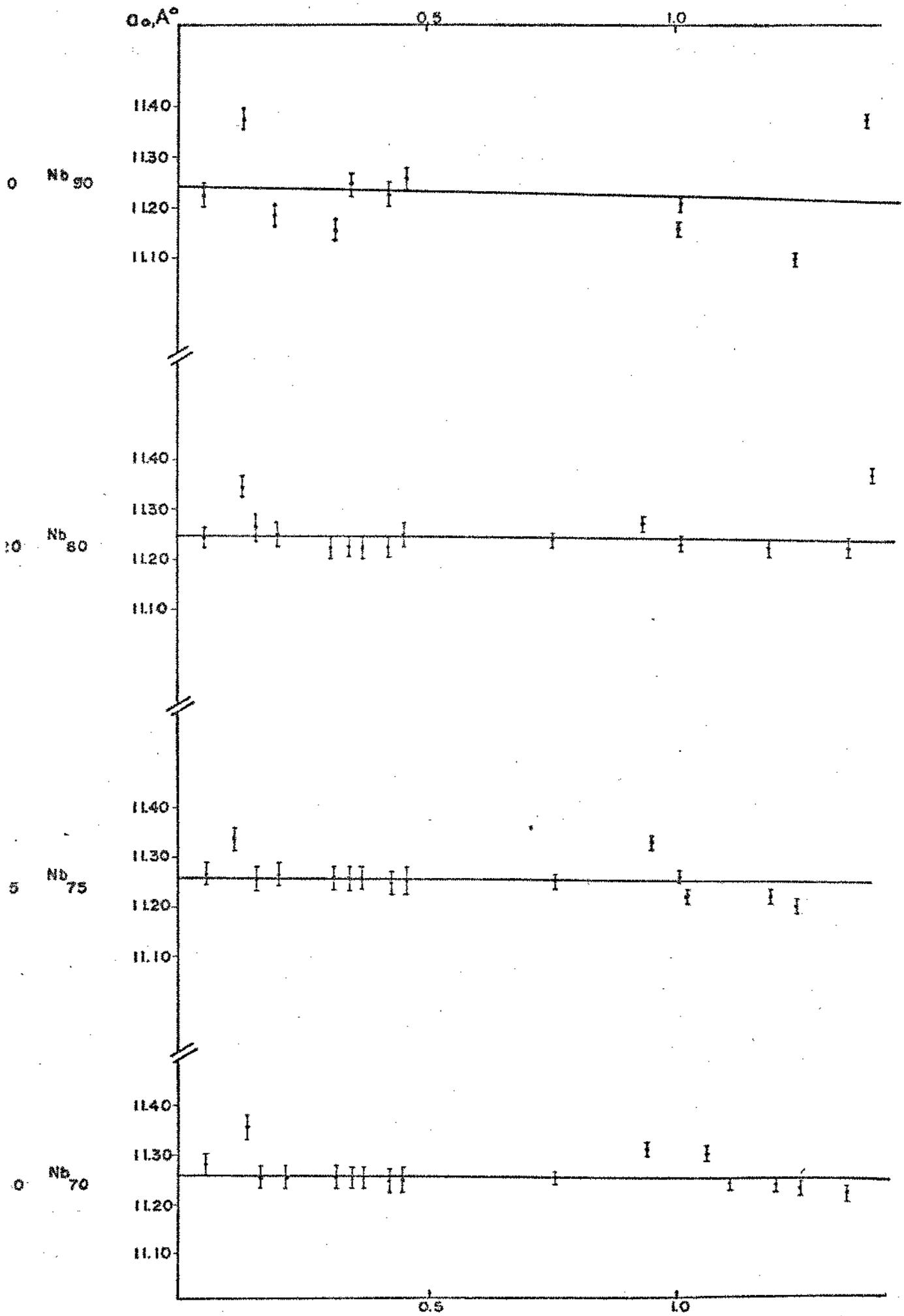


FIG. 4.5

EXTRAPOLAÇÃO DE σ_0 (1400°C)
FASE Nb

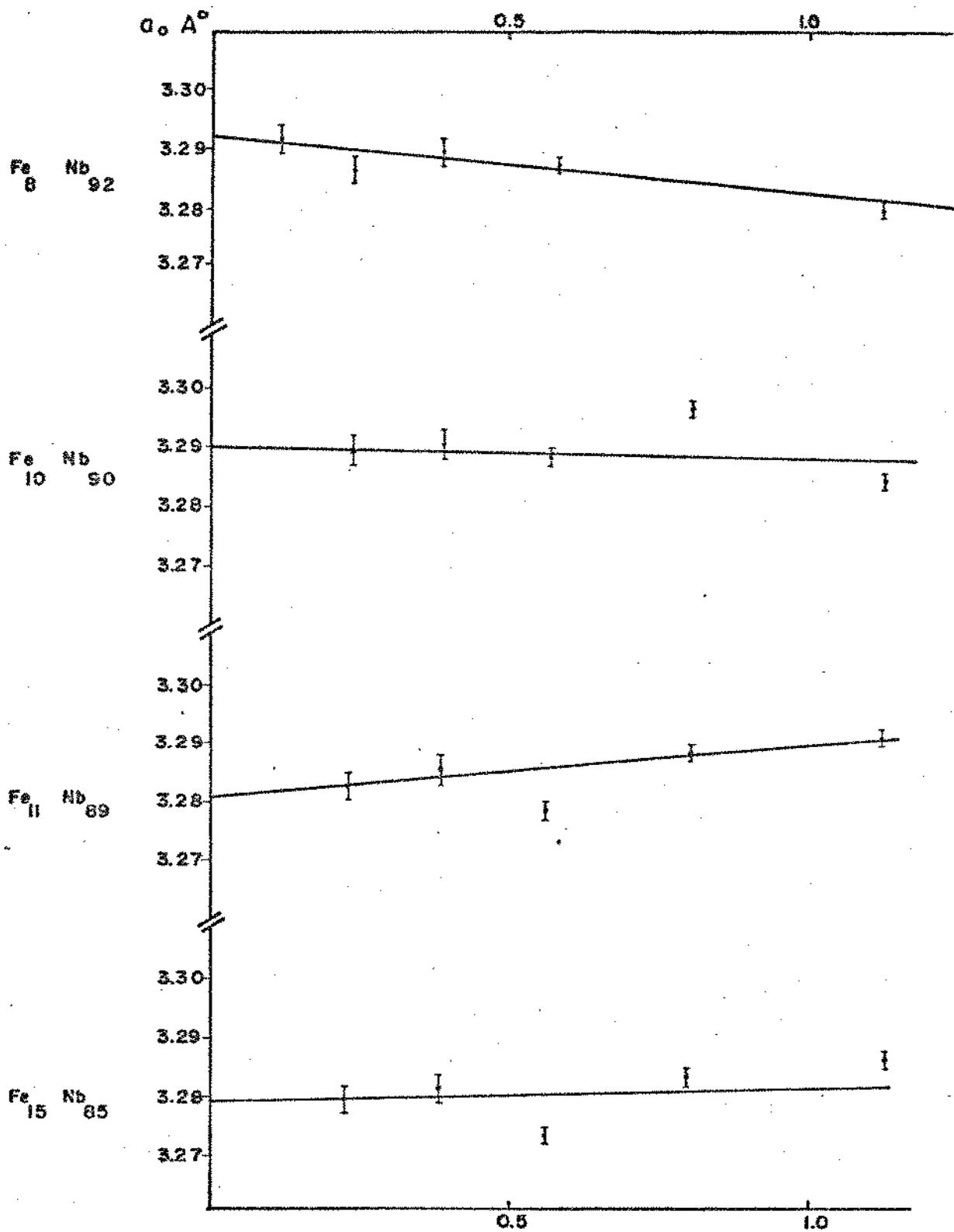


FIG. 4.6 a

EXTRAPOLAÇÃO DE G_0 (1400 °C)

FASE Nb

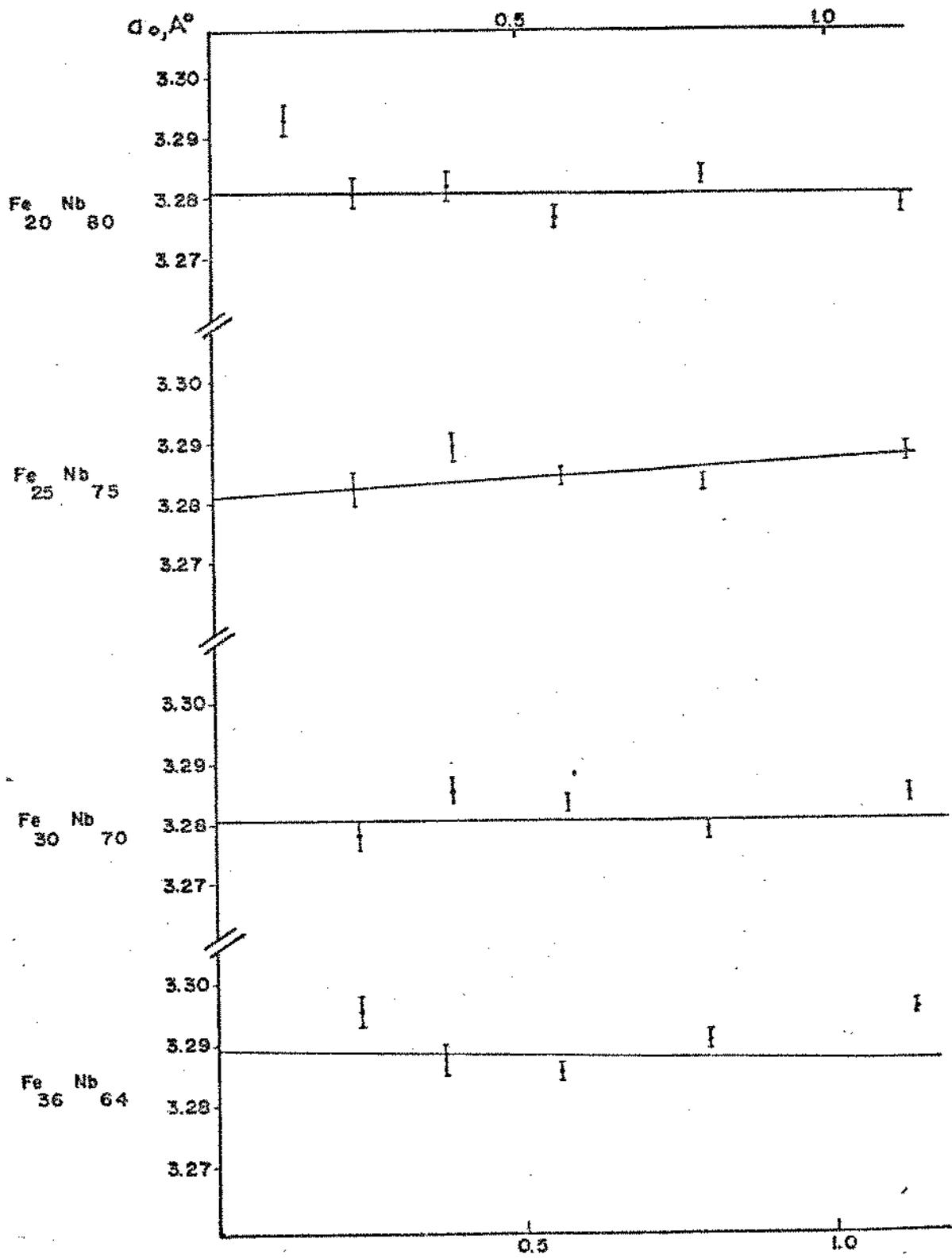


FIG. 4.6 b

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1400°C)
FASE Fe Nb

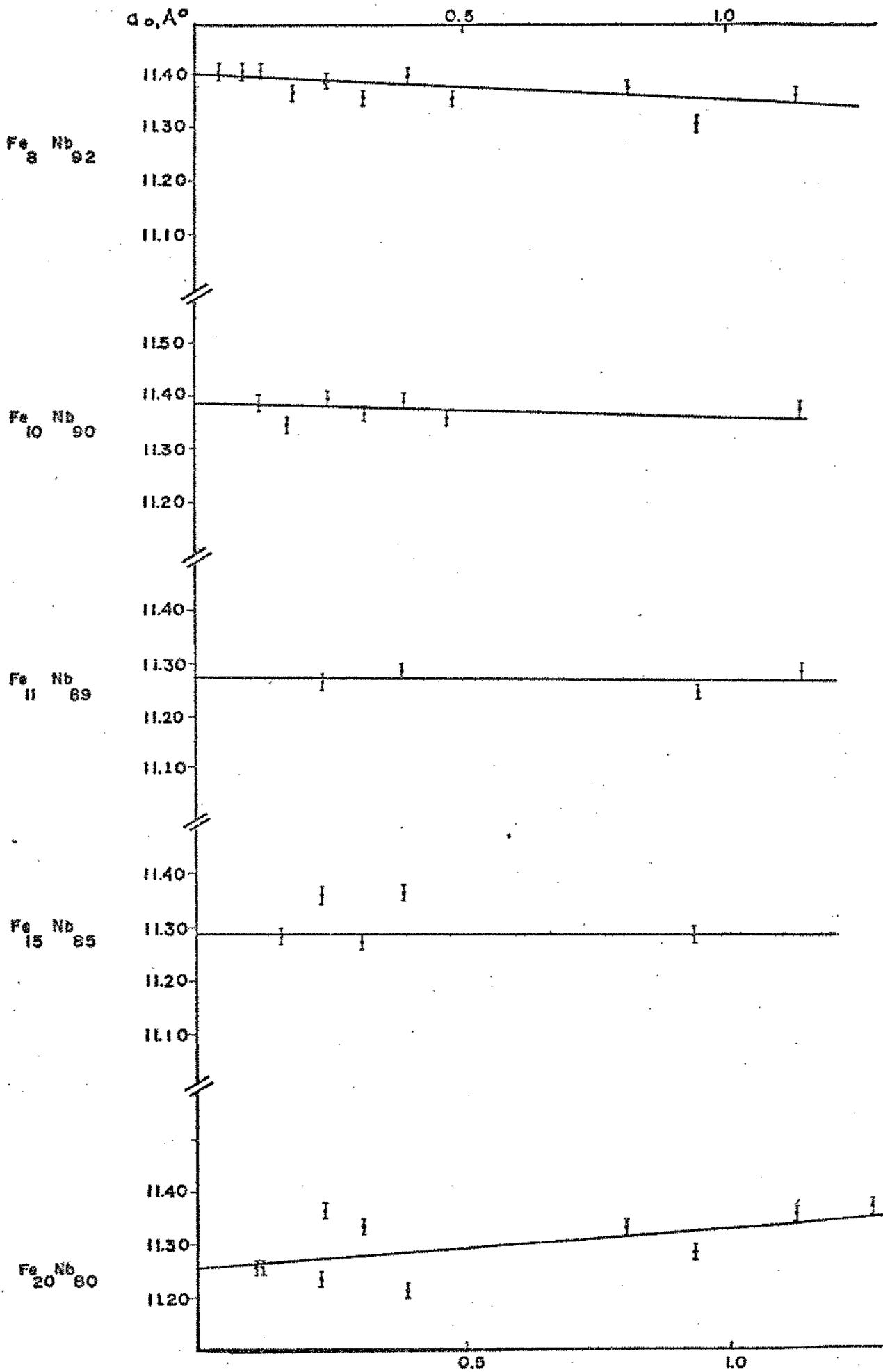


FIG. 4.7a

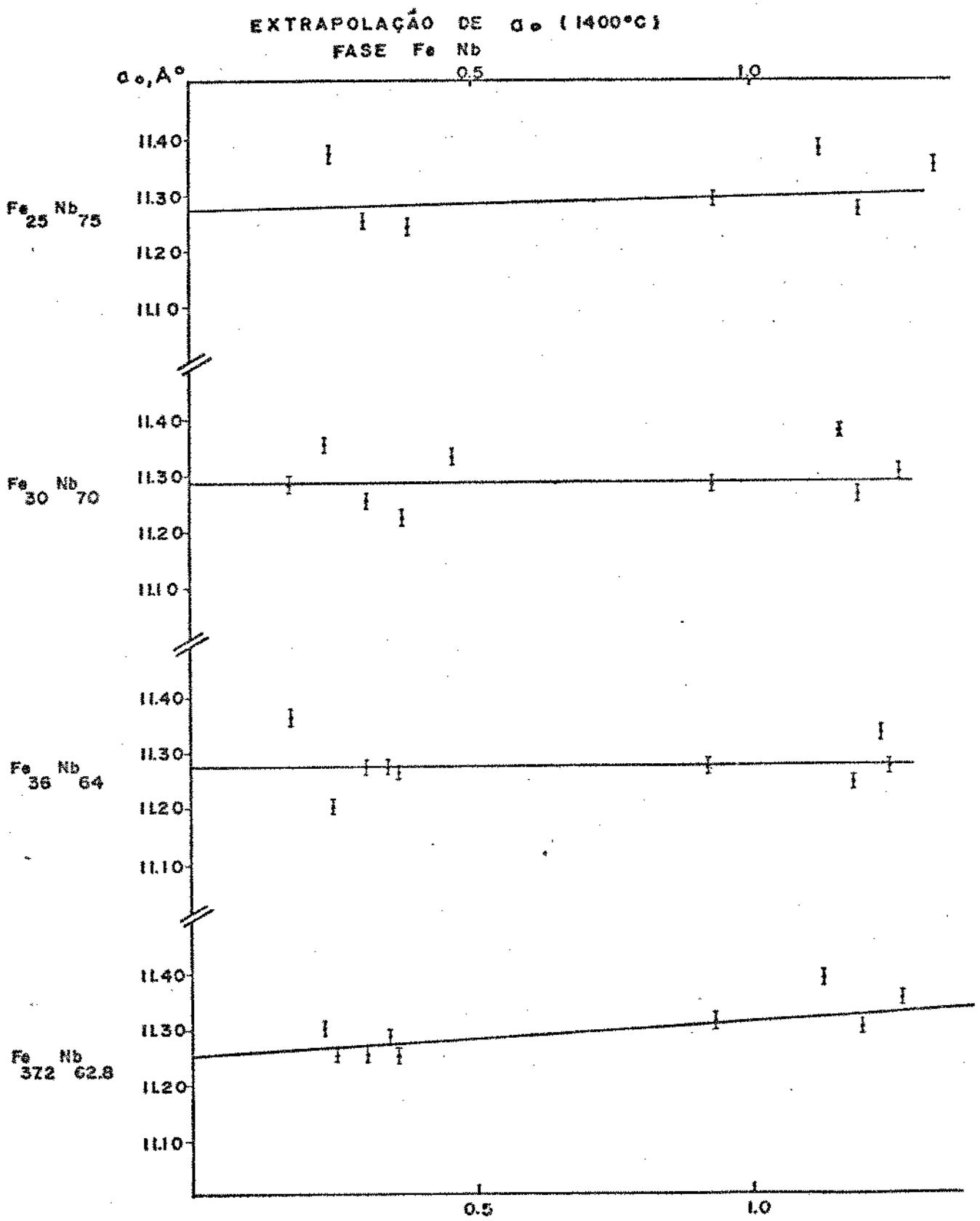


FIG. 4.7b

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1650°C)

FASE Nb

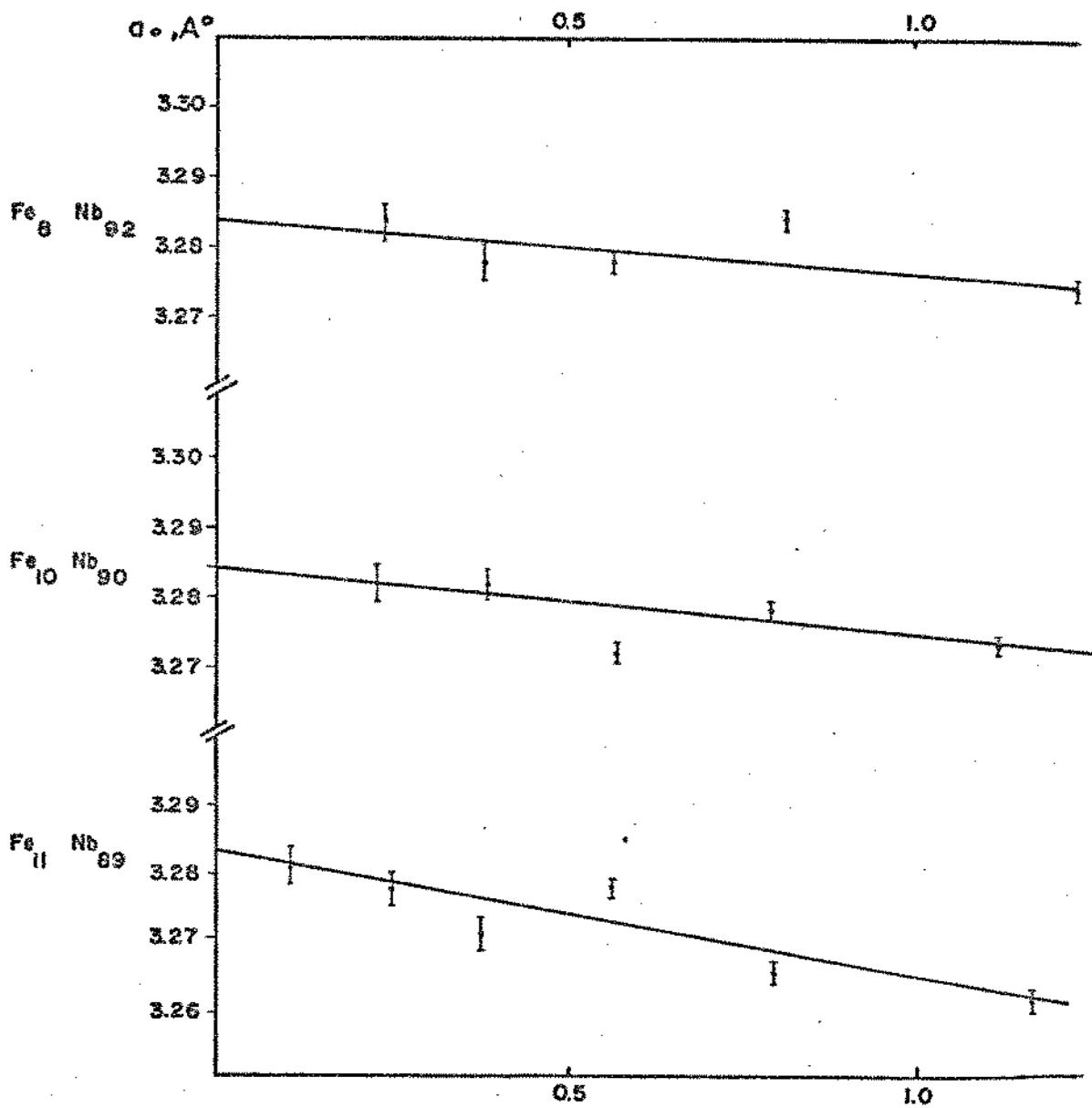


FIG. 4.8a

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1650°C)
FASE Nb

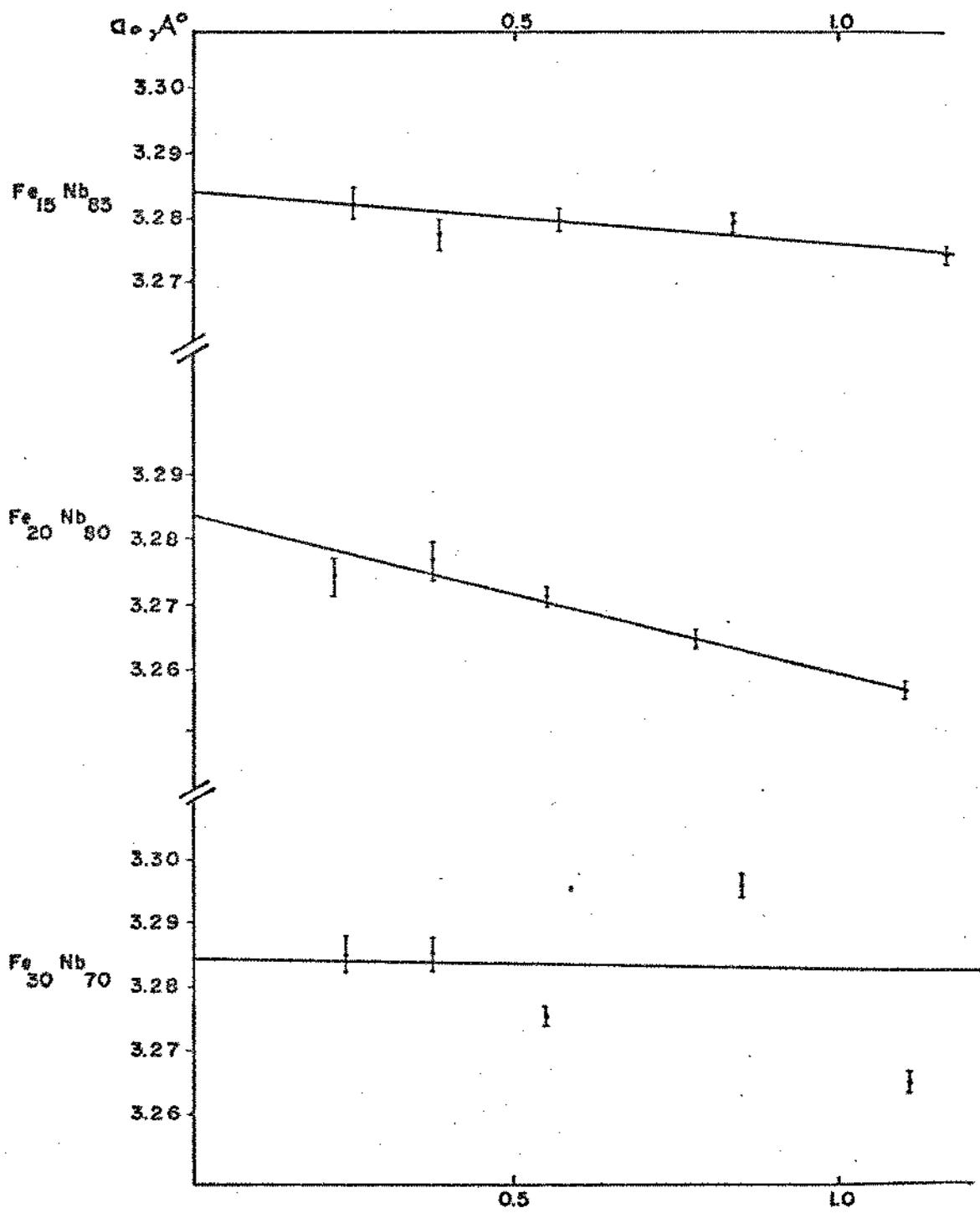


FIG. 4.8 b

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1650°C)

FASE Fe Nb

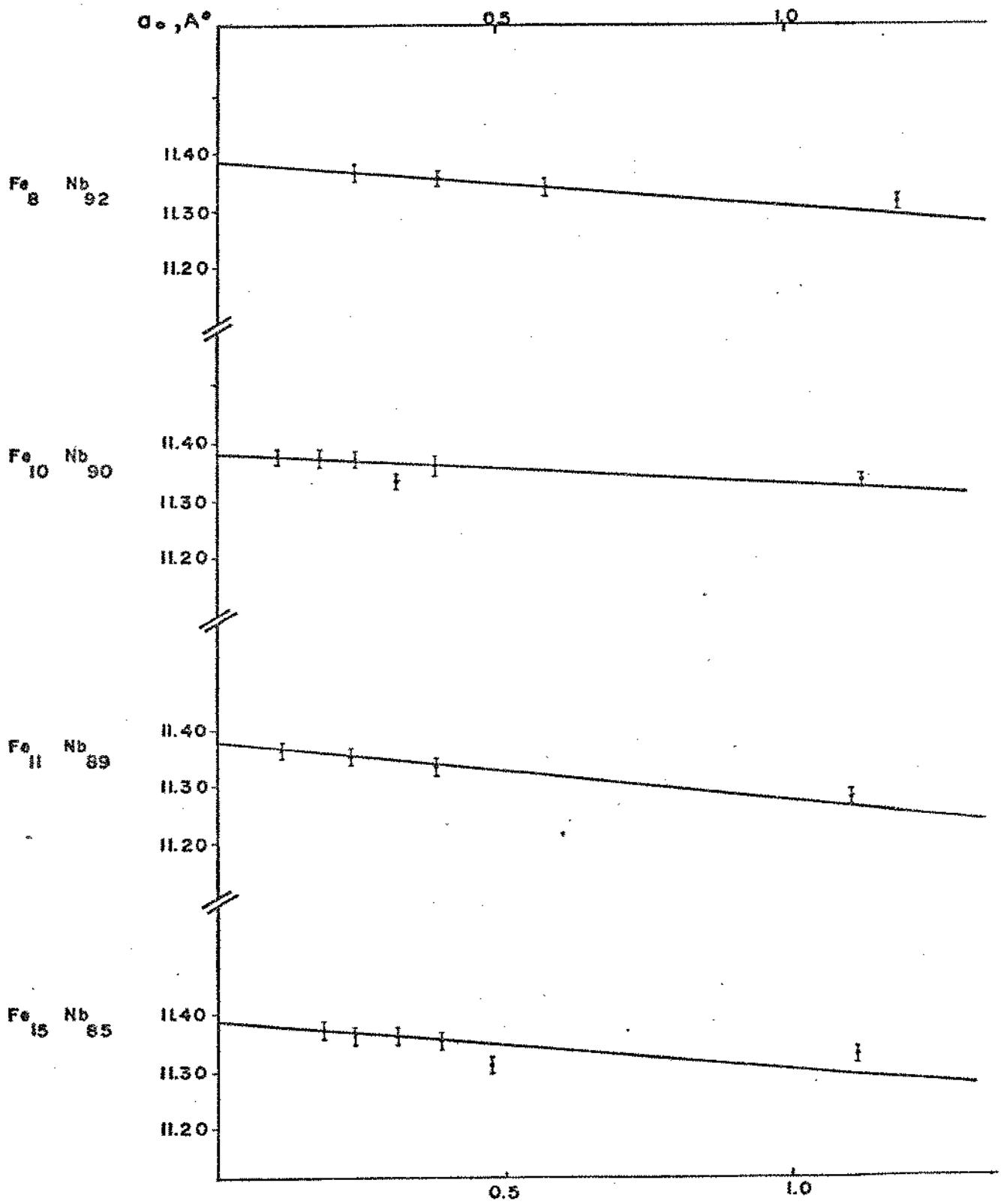


FIG. 4.90

EXTRAPOLAÇÃO DE α_0 (1650 °C)

FASE Fe Nb

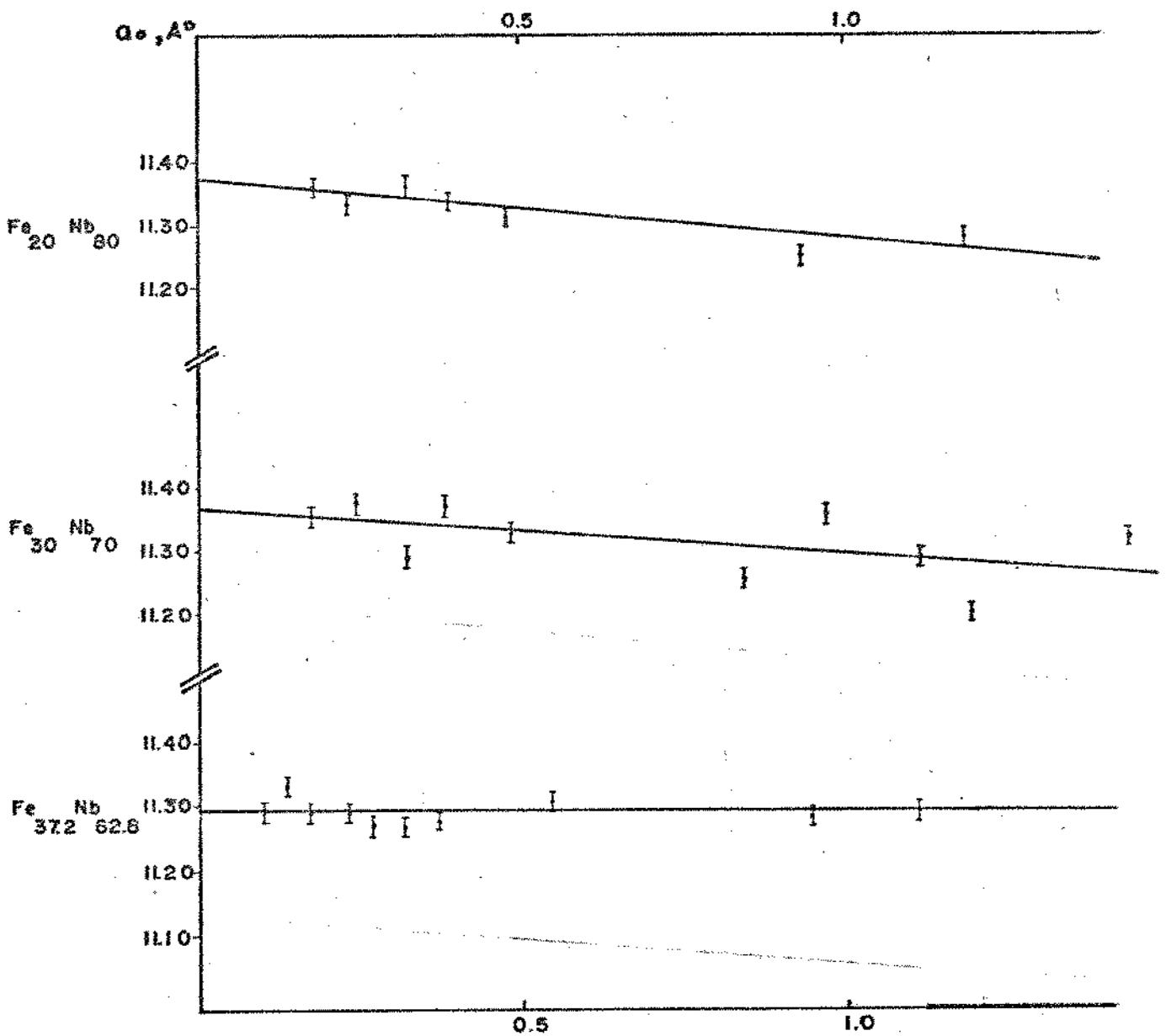


FIG. 4.9b

FIG. 4.9c

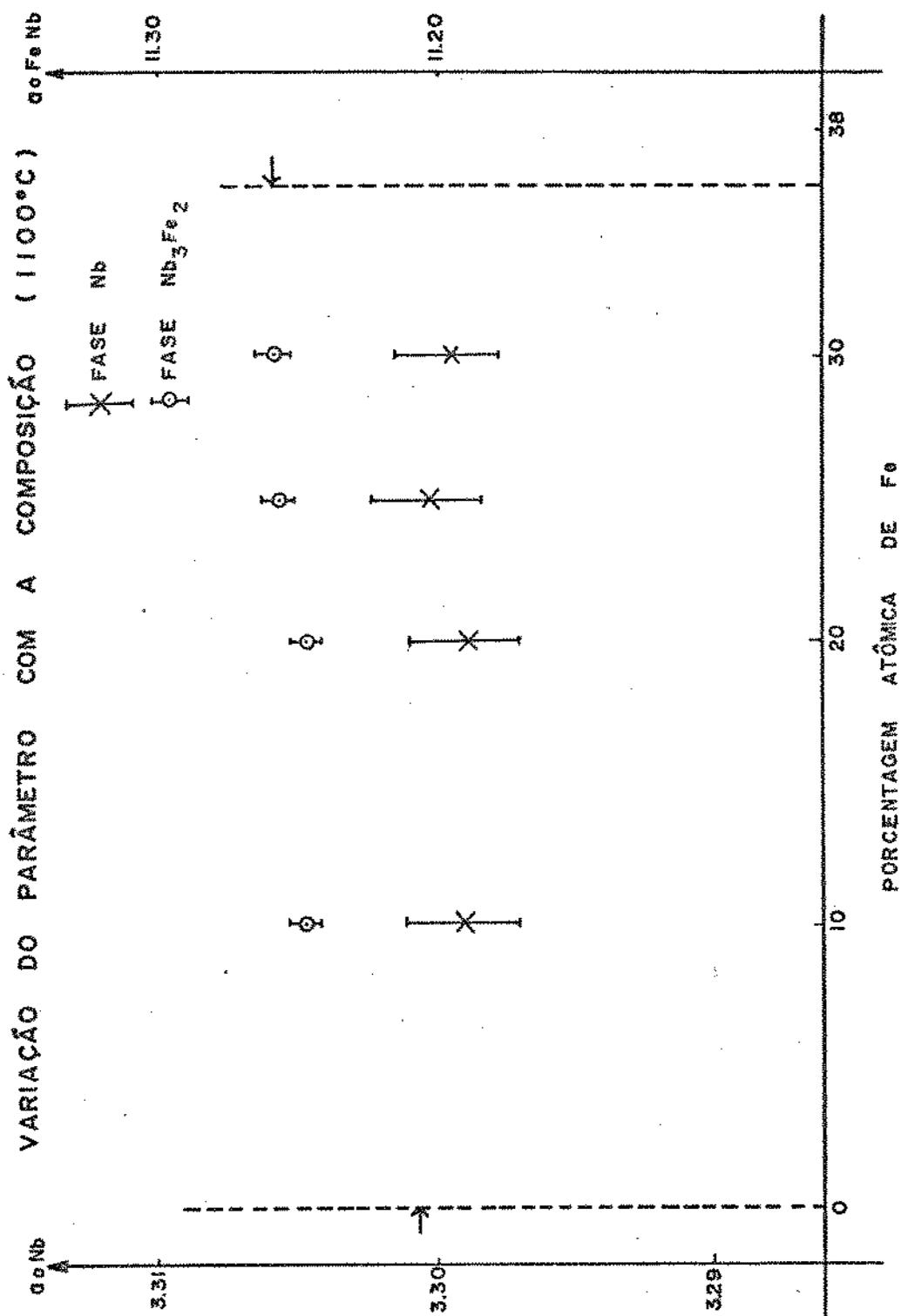


FIG. 4.10

VARIACAO DO PARÂMETRO COM A COMPOSICAO (1400°C)

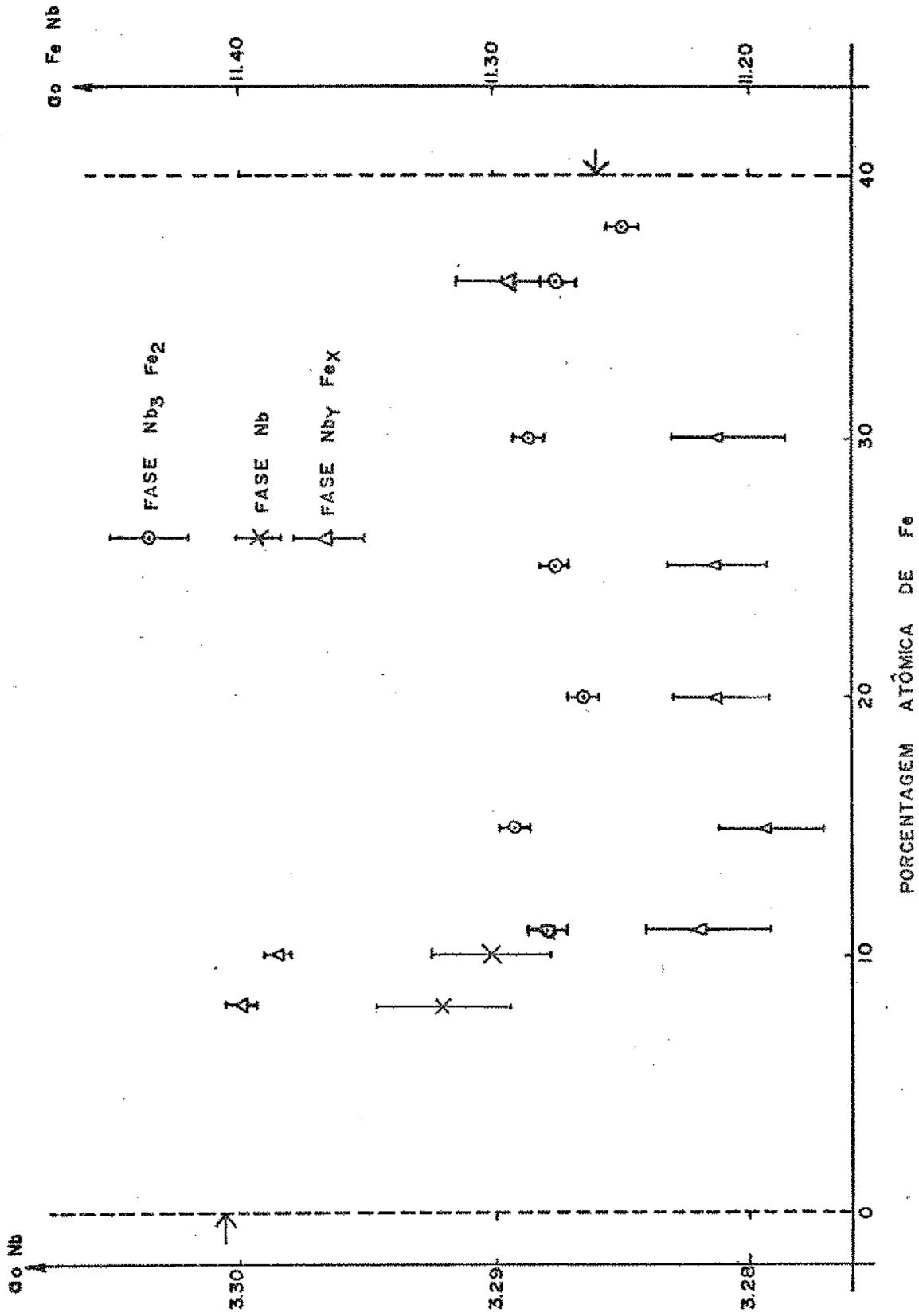


FIG. 4.11

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

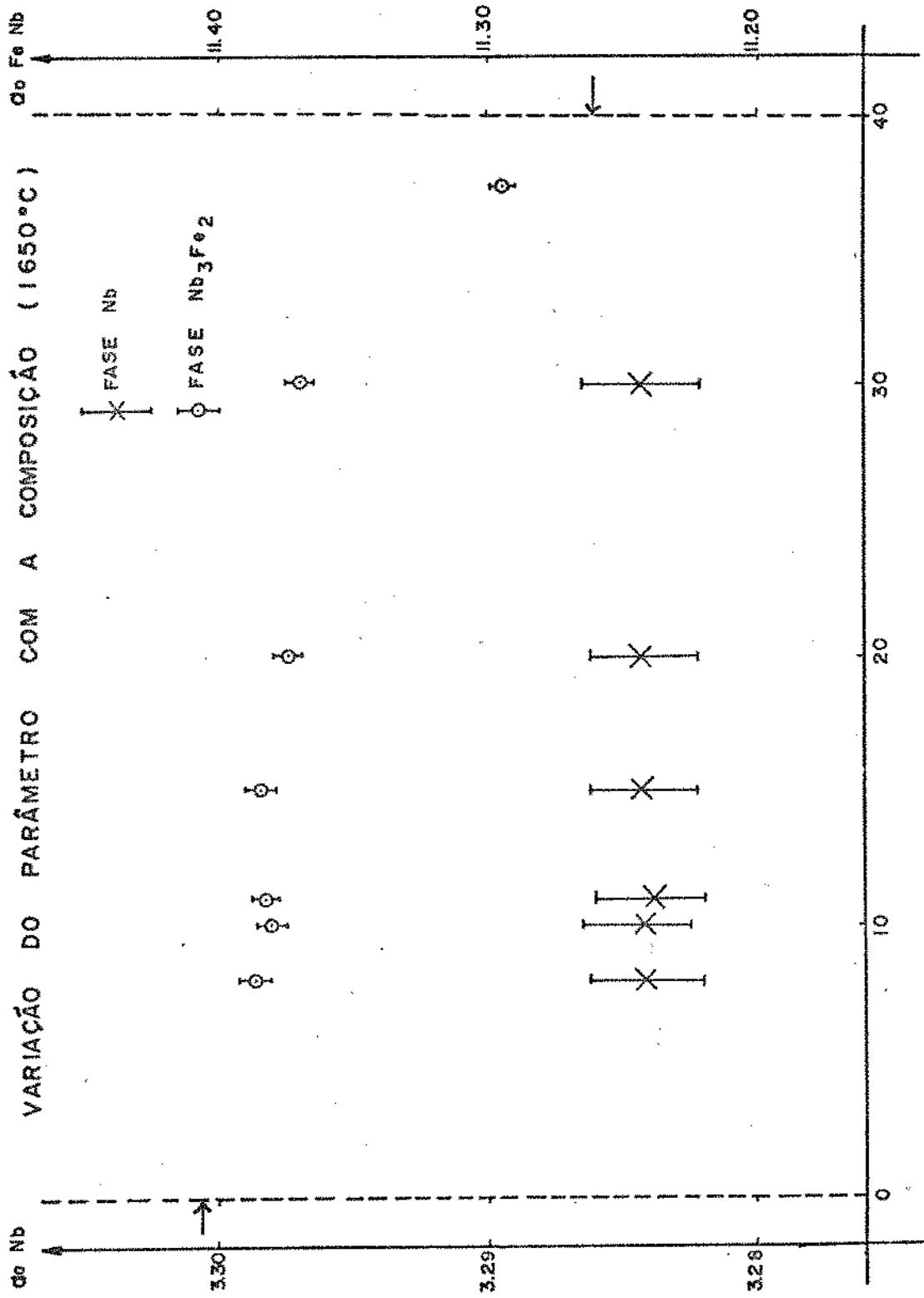


FIG. 4.12

de Fe. Por outro lado, na fase que corresponderia a Nb_3Fe_2 notamos que entre 8 - 10% atômico de Fe, o parâmetro tem um valor de $\sim 11.380 \text{ \AA}^0$, baixando para $\sim 11.280 \text{ \AA}^0$, em 11% mantendo-se neste valor até 36% atômico de Fe.

Sobre as intensidades das linhas podemos dizer :

- b.1 Nos filmes das ligas 8, 10 e 11% atômico de Fe, se observa uma diminuição de intensidade da linha correspondente a fase Nb. Da mesma forma, as linhas da fase Nb_yFe_x (μ) diminuem na intensidade, ao passar de 8 a 10%.
- Neste caso, esta apreciação foi considerada, tomando-se em conta o tempo de exposição de 18, 22 e 21 horas, respectivamente.
- b.2 Nos filmes das ligas de 15 a 30% atômico de Fe se pode apreciar um decréscimo muito leve nas intensidades das linhas correspondentes ao que seria a fase Nb_yFe_x . As linhas da fase Nb_3Fe_2 não sofreram mudanças apreciáveis. Os tempos de exposição variaram de 26, 25, 27 e 33 horas, respectivamente.
- b.3 Nas amostras de 36 e 37,2% atômico de Fe, expostas por 8 horas, não foram detectadas mudanças apreciáveis nas intensidades.
- c) Nas ligas tratadas a 1650°C se verifica que o comportamento do parâmetro de ambas as fases, com respeito à composição é quase constante. O Nb sofre um decréscimo no seu parâmetro a $\sim 3.280 \text{ \AA}^0$ em 8%, mantendo-se constante até 30% atômico de Fe. A fase Nb_3Fe_2 também mantém constante o seu parâmetro de rede em $\sim 11.380 \text{ \AA}^0$, ao longo desta faixa de composição. As variações das intensidades foram coerentes: as linhas da fase Nb_3Fe_2 são perceptíveis a partir de 15%; entre 30 e 37,2% não se verificaram grandes mudanças nas intensidades. Os tempos de exposição em todas, foram de 18 horas, exceto as de 30%, com 10 horas e 37,2%, com 15 horas.

4.4 Discussão

Fatores técnicos fizeram com que os tempos de exposição das amostras fôssem maiores dos previstos. O acentuado "background" nas amostras contendo mais Fe, fez com que as li

gas de maior teor de Fe, fôsem expostas por tempos curtos, - chegando, em alguns casos, a empregar a metade do tempo.

Este "background" podia ser parcialmente eliminado, - usando-se uma radiação mais apropriada e com maior comprimento de onda. Assim, inicialmente, colocamos lâmina de alumínio sobre cada filme, a fim de evitar o "background" produzido pelo Fe.

Entre outros fatores que provocaram o "background" foram:

- o espectro Laue fraco sobre o filme, ocasionado pelos diversos cristais particulares;
- o "scattering" incoerente, que depende do número atômico quando este decresce;
- o "scattering" coerente decorrente das imperfeições dos cristais;
- a presença do ar;
- impurezas de porcelana, incluídas no pó, quando da moagem.

O "background" ocasionado pela radiação imprópria dificultou a exata determinação dos arcos existentes entre duas linhas de difração, assim como as suas intensidades. Para a determinação dos correspondentes índices de Miller a cada espaçamento interplanar, usamos os seguintes critérios:

- a) as linhas da fase Nb primário foram confrontadas diretamente com as da estrutura do Nb. Em todos os filmes, estas linhas apresentavam grande intensidade;
- b) as linhas da fase Nb_3Fe_2 ($\bar{\eta}$) foram confrontadas com as linhas da estrutura Ti_2Ni ;
- c) consideramos que as linhas da fase Nb estão em superposição às linhas da fase Nb_3Fe_2 . Na figura onde constam os espaçamentos interplanares, estas superposições estão representadas por linhas pontilhadas no nível superior.

Usando estas considerações, podemos concluir:

1. Na temperatura de $1100^{\circ}C$, a solubilidade do Fe dentro do Nb, possivelmente é na ordem como apresentam os anteriores pesquisadores (5, 6, 7).

A existência da fase Nb_3Fe_2 ($\bar{\eta}$) a esta temperatura é confirmada e tem um parâmetro de $11.260 \text{ \AA}^{\circ}$, aproximadamente; este valor está de acordo com Elliot (1) quem consigna $11.261 \text{ \AA}^{\circ}$. Chegamos a esta conclusão, considerando as variações do pa-

râmetro e as variações das intensidades das linhas de difração das duas fases.

2. As ligas tratadas a 1400°C experimentam alterações apreciáveis no parâmetro de rede como se verifica na figura 4-11. A contração do Nb até $\sim 3.290 \text{ \AA}$ em 8% sugere que a solubilidade do Fe no Nb a esta temperatura é maior que 4% atômico de Fe. A posterior diminuição a $\sim 3.280 \text{ \AA}$ em 11%, possivelmente, se deve à existência de uma fase que Elliot (1) a chama de Nb_yFe_x (μ). Esta fase tem um limite superior de $\sim 11\%$, sendo que o inferior é de difícil determinação, em virtude da ausência de composições menores a 8%. As variações da fase Nb_3Fe_2 de $\sim 11.280 \text{ \AA}$ entre 36 a 11% atômico de Fe a $\sim 11.380 \text{ \AA}$ entre 10 a 8% atômico de Fe, ratificam esta conclusão.

A fase Nb_3Fe_2 existe a esta temperatura.

De acordo com a presença das linhas de difração nos filmes e a sua indexação, é provável que esta fase Nb_yFe_x seja de estrutura cúbica.

3. A 1650°C se comprovam somente duas fases: a) a fase Nb que sofre uma diminuição a $\sim 3.280 \text{ \AA}$ em 8%, mantendo-se constante até 30%; b) a existência da fase Nb_3Fe_2 a esta temperatura também é confirmada, porque o parâmetro da mesma é registrado ao longo da faixa 8 a 30% atômico de Fe.

A fase Nb_yFe_x inexistente nesta temperatura.

Da mesma forma como no caso 2, a contração da fase Nb a $\sim 3.280 \text{ \AA}$ sugere que a solubilidade do Fe no Nb a esta temperatura atinja a 8% atômico de Fe.

Como consequência da têmpera e moagem durante a preparação das amostras, todas as ligas sofreram uma alteração no parâmetro de rede, acentuando-se esta variação, à medida que a temperatura do tratamento térmico fôsse mais elevada. Assim, por exemplo, na fase Nb_3Fe_2 o acréscimo de 11.260 \AA a 1100°C , 11.280 \AA a 1400°C e 11.380 \AA a 1650°C é atribuído à elevação da temperatura.

Esta última consideração referente às tensões assim como variações decorrentes de erros aleatórios não alteram estas conclusões.

CAPÍTULO VRESULTADOS E DISCUSSÕES DA METALOGRAFIA E MICRODUREZA

Os resultados metalográficos das amostras foram obtidos para as ligas fundidas e tratadas a diferentes temperaturas, incluindo a amostra de 40% atômico de Fe.

5.1 Exame microscópico

O exame microscópico como resultado, serviu para avaliar, qualitativamente, as diferentes estruturas metalográficas apresentadas pelas ligas, nas diferentes temperaturas já mencionadas anteriormente.

Apesar das amostras terem sido fundidas por oito vezes e invertidas constantemente para se conseguir uma completa homogeneização, todas apresentavam estruturas finas e grossas, com respeito ao plano basal de cada pastilha. Assim, primeiramente, se formou uma camada delgada de 0,3 mm, aproximadamente, de espessura, ao redor de toda a secção (após o corte). No interior dessa secção, se formavam, na base, uma pequena região de estrutura fina, no centro, uma grande região de estrutura grossa e, na parte superior, outra estrutura fina, maior que a primeira. Isto, decorrente de uma segregação induzida por gravidade, ocasionada pela diferença de densidades entre o Fe ($7,87 \text{ gr/cm}^3$) e o Nb ($8,57 \text{ gr/cm}^3$) durante a solidificação.

Em vista dessa incompleta homogeneização, as fotografias obtidas foram tiradas das regiões mais representativas e que apresentavam maior superfície (volume) da amostra.

A composição ~ 24% atômico de Fe está em um ponto eutético (1) e as amostras de composições 8 - 36% atômico de Fe, dependendo do lado onde se encontram, com referência ao ponto eutético apresentam configurações hipoeutéticas e hiper-eutéticas.

As figuras 5-5 até 5-19 mostram as fotomicrografias de todas as amostras fundidas e, logo, tratadas a 1100°C , 1400°C e 1650°C .

A figura 5-5(a), mostra a estrutura 8% atômico de Fe fundida e caracteriza uma estrutura dendrítica. A mudança de estrutura e a formação de grãos da figura 5-5(b), são ocasio-

nadas após o tratamento térmico a 1400°C , (5 dias). A figura 5-5(c) mostra a mesma liga, logo após o tratamento térmico a 1650°C (30 minutos) e onde se verifica uma acentuada formação de grãos.

Na composição 10% a amostra fundida também apresenta estrutura dendrítica, com a mesma distribuição que a de 8%. Após o tratamento térmico a 1100°C (14 dias), a amostra, praticamente, muda um pouco a sua estrutura, não se conseguindo uma homogeneização. Com os tratamentos feitos a 1400°C e 1650°C , é visível, em ambos, a formação de grãos.

A composição 11% da liga fundida, possui similar estrutura que as de 8 e 10%. Os tratamentos a 1400°C e 1650°C , nesta composição, provocaram uma recristalização, com a respectiva formação de grãos, sendo estes, menores em tamanho que os de 8 e 10%.

Em 15%, a correspondente fotomicrografia mostra uma estrutura dendrítica não rígida, como nas de 8, 10 e 11%; a 1400°C , se nota uma tendência acentuada à formação de grãos; o tratamento a 1650°C produz grãos de tamanho maior que os anteriores.

Nas amostras fundidas e tratadas a 1100°C , na composição 20% atômico de Fe, não conseguimos fotomicrografias com pequenos aumentos. Porém, verificou-se que as mesmas sofreram uma mudança com respeito às anteriores, na formação dendrítica sendo esta, formação dendrítica celular. O tratamento a 1400°C não favorece a formação de grãos, conseguindo-se esta estrutura granular, somente a 1650°C . A figura 5-11 é uma ampliação de 1100 X das manchas que aparecem na fase Nb.

A 25% atômico de Fe, observa-se uma estrutura similar a de 20%. Em virtude das constantes falhas técnicas no tratamento a 1650°C , não foi possível conseguir fotomicrografias nesta temperatura.

Os diferentes tratamentos feitos com as ligas a 30% atômico de Fe mostram estruturas similares as de 25 e 20 nas diferentes temperaturas.

As ligas de composições 36% atômico de Fe correspondem, segundo Elliot e Shunk (1, 2) a uma fronteira de fase, e na composição 37,2% atômico de Fe, estaria um ponto de fusão congruente. As fotomicrografias das ligas a estas composições, mostram configurações dendríticas muito finas, com uma fase in

terdendrítica de maior superfície que nas anteriores. A amostra 40% atômico de Fe apresenta uma configuração diferente das anteriores como mostram as figuras 5-18 e 5-19.

Uma imagem topográfica feita na microsonda, figura 5-20(a,b) corrobora a diferença de dureza de uma fase com respeito a outra, em duas ligas tratadas a 1400°C. Esta variação de superfície se pode atribuir ao prolongado período de polimento, assim como ao ataque químico sofrido pelas mesmas.

5.2 Análises de microsonda

Para as análises de microsonda, todas as ligas foram embutidas em resina "epoxy" agrupadas, dentro do possível, em um só suporte, a fim de manter as mesmas condições de cada exame.

Este estudo de microsonda foi feito nas ligas de 8, 11, 15, 25, 36 e 37,2% atômico de Fe, tratadas a 1400°C e em todas de 1650°C. Nas primeiras foram feitas análises de varredura (Scanning Electron Microscopy) nas regiões mais apropriadas das amostras e com ampliações mais altas às obtidas na microscopia ótica. Estas ampliações foram tomadas acima de 400 X em virtude da existência de regiões, cujos sinais de espectro da varredura de Fe e Nb serem mais acentuados.

Ampliações pequenas não permitiram espectros corretos por terem registro de sinal de tipo exponencial, ocasionando um aumento do "background" da varredura nos mesmos.

A figura 5-21 (a,b) é uma microanálise de varredura de Fe e Nb, numa fronteira de grão na liga Nb₉₂Fe₈. A figura 5-21 (c) mostra a maior amplificação deste espectro de Fe na mesma região.

A sequência das seguintes fotografias de 5-22 a 5-26 são os espectros de microanálises de varredura de Fe e Nb das ligas restantes, antes mencionadas, mostrando a conformação do eutético e das fases Nb primário e Nb₃Fe₂ (η) das ligas fundidas após o tratamento térmico a 1400°C.

Nas ligas tratadas a 1650°C foram feitas microanálises de imagem X de Fe e Nb, na mesma microsonda. Nestas tomadas de fotografia, todas as amostras foram colocadas em um só suporte, mantendo idênticas condições de exame.

Assim, como no caso anterior, as ampliações tomadas -

foram mais altas em comparação às de microscopia ótica. Isto para se conseguir regiões que permitam melhor visualização de todos os componentes das microestruturas.

No caso da liga $Nb_{92}Fe_8$, figura 5-27, apesar de se ter ampliado 2000 X não se conseguiu identificar a configuração das fases.

As figuras 5-28 a 5-33, mostram a sequência de fotografias das imagens normais, imagem X de Nb e Fe, para as ligas tratadas a $1650^{\circ}C$.

5.3 Discussões

Dos resultados conseguidos tanto na microscopia ótica quanto nas micro-análises qualitativas, é evidente a formação de uma estrutura eutética nas composições de 8 a 36% atômico de Fe, aproximadamente.

Nas ligas da região hipo-eutética as dendritas que formam uma matriz quase contínua correspondem a fase Nb e o precipitado corresponde ao eutético de ~ 24% atômico de Fe (1).

Durante o processo de solidificação o qual não está em equilíbrio, o eutético formado pelas fase Nb e a fase intermediária Nb_3Fe_2 constitui uma estrutura rica em Fe. Isto pode ser corroborado nas micro-análises das ligas tratadas a $1400^{\circ}C$ e $1650^{\circ}C$.

Os tratamentos térmicos a $1100^{\circ}C$ (14 dias), $1400^{\circ}C$ (5 dias) e $1650^{\circ}C$ (30 minutos) produzem uma homogeneização nas amostras provocando a formação de duas fases: Nb e a fase intermediária Nb_3Fe_2 .

As ligas, acima da composição eutética, revelam a formação de uma região hiper-eutética, onde as dendritas que não formam uma matriz contínua, são fases ricas de Fe. Esta fase corresponderia à fase intermediária Nb_3Fe_2 (η). O eutético neste caso é mais rico em Nb.

Os tratamentos térmicos de $1400^{\circ}C$ e $1650^{\circ}C$ produziram um efeito similar às ligas das regiões hipo-eutéticas. Estas conclusões podem ser confirmadas pelas análises de varredura e imagens X das amostras tratadas a $1400^{\circ}C$ e $1650^{\circ}C$ onde se verificam que as dendritas contêm mais concentrações de Fe.

As fotomicrografias das ligas 36 e 37,2% atômico de Fe, mostram uma estrutura dendrítica similar às anteriores da

região hiper-eutética. A liga de composição 37,2% atômico de Fe, de acordo ao diagrama de fase proposto por Elliot (1) corresponderia um ponto de fusão congruente. Durante sua solidificação, o mesmo devia estar constituído por uma única fase. A presença das dendritas e precipitados confirma a existência de duas fases nesta composição. Assim, pode-se dizer que o ponto de fusão congruente inexistente em 37,2% atômico de Fe.

A amostra de composição 40% atômico de Fe não apresenta uma estrutura similar a nenhuma das anteriores como indicam as figuras 5-18 e 5-19. Neste caso, a presença das manchas na estrutura, tanto nas amostras fundidas quanto nas tratadas, - possivelmente, se devem à presença de um componente intermetálico Nb_3Fe_2 .

Além destas considerações podemos dizer :

- a) nas amostras fundidas, nota-se uma alta densidade de dendrita tanto em ligas de baixo como de alto teor de Fe, com preendidas na faixa que propusemos pesquisar. As de baixo conteúdo de Fe, possuem ordenamentos mais rígidos, similar a uma estrutura dendrítica celular, sendo que as de maior conteúdo de Fe, apresentam dendritas não direcionadas;
- b) com tratamentos térmicos a maior temperatura, a têmpera, - ocasiona processos de recristalização, com a formação de grãos maiores;
- c) com maior porcentagem de Fe nas ligas, constata-se maior formação da fase Nb_3Fe_2 nas microestruturas;
- d) os tratamentos térmicos feitos a $1400^{\circ}C$, apesar de terem sido por um tempo de 5 dias, não apresentaram mudanças consideráveis na microestrutura, em especial, em ligas de 8, 10, 11 e 15% atômico de Fe;
- e) nas ligas próximas de 8 e 36% atômico de Fe, nota-se uma acentuada formação dendrítica, por causa da precipitação da fase Nb primário e Nb_3Fe_2 , respectivamente;
- f) as microanálises mostram os processos de micro-segregação durante os tratamentos térmicos das fases Nb primário e Nb_3Fe_2 .

As ligas, 10, 15% tratadas a $1100^{\circ}C$ em atmosfera de He, não apresentam nenhuma mudança com respeito às tratadas em vácuo. Este tratamento em atmosfera de He não foi continuado ,

em virtude de não se dispor de um controle de pressão e temperatura adequado

5.4 Microdureza

As figuras 5-1 até 5-4 correspondem às medidas de microdureza Vickers das ligas fundidas e tratadas a diferentes temperaturas.

As amostras fundidas experimentam um incremento da microdureza, à medida que o teor de Fe aumenta. As ligas 8, 10 e 11% atômico de Fe, fundidas, apresentaram variações na microdureza de uma região a outra, na ordem de 10%. As ligas 15, 20, 25 e 30% consignam, também, essas características tendo, em alguns casos, grandes flutuações; assim, 30% atômico de Fe registram variações de HV de 400 a 700 kg/mm². As ligas 36 e 37,2%, como mostram as fotomicrografias, dão uma estrutura fina e homogênea e as microdurezas obtidas são realmente iguais.

O tratamento térmico a 1100°C, ocasiona um pequeno aumento na microdureza. Em 10% se registraram variações de 100 unidades de uma região a outra; medidas nas dendritas consignam valores na ordem de 625 Kg/mm². Em 25% se registraram variações de 500 até 700 Kg/mm² de uma região dendrítica a uma região dendrítica + interdendrítica.

As amostras tratadas a 1400°C, mantêm, como nas anteriores, um aumento na microdureza com o aumento de Fe. Em 25%, pode-se apreciar flutuações na ordem de 300 Kg/mm².

Dos tratamentos feitos a 1650°C, as composições 8 a 25%, não sofreram variações consideráveis como às tratadas a 1400°C. Na liga 30% atômico de Fe, foi possível medir a dureza nas bordas dos grãos, conseguindo valores de 880 ± 70 Kg/mm².

Os resultados das figuras 5-1 a 5-4 mostram que sucessivas adesões de Fe produzem incrementos na microdureza, acentuando-se quando se aproximam a 37,2 a 40% atômico de Fe.

Em virtude das irregularidades da superfície (figura 5-20) nas regiões mais profundas, tentamos fazer medidas de microdureza Knoop, sem êxito.

Se compararmos os gráficos 5-3 e 5-4, notaremos que as ligas tratadas a 1650°C sofrem, em geral, um aumento maior na microdureza com respeito às tratadas a 1400°C, fato este, aceitável como consequência da diferença de gradiente de temperatura entre elas na têmpera.

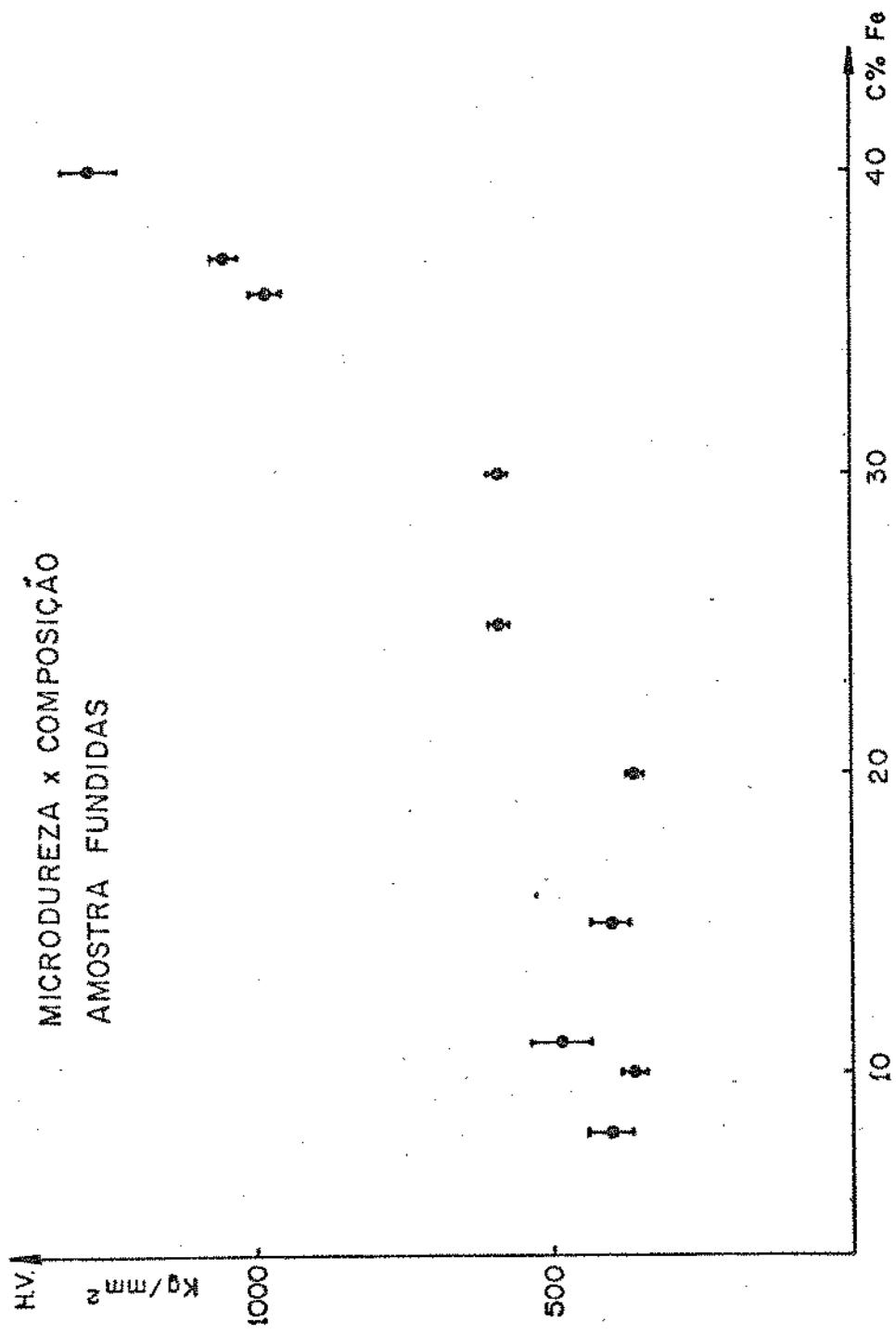


FIG. 5-1

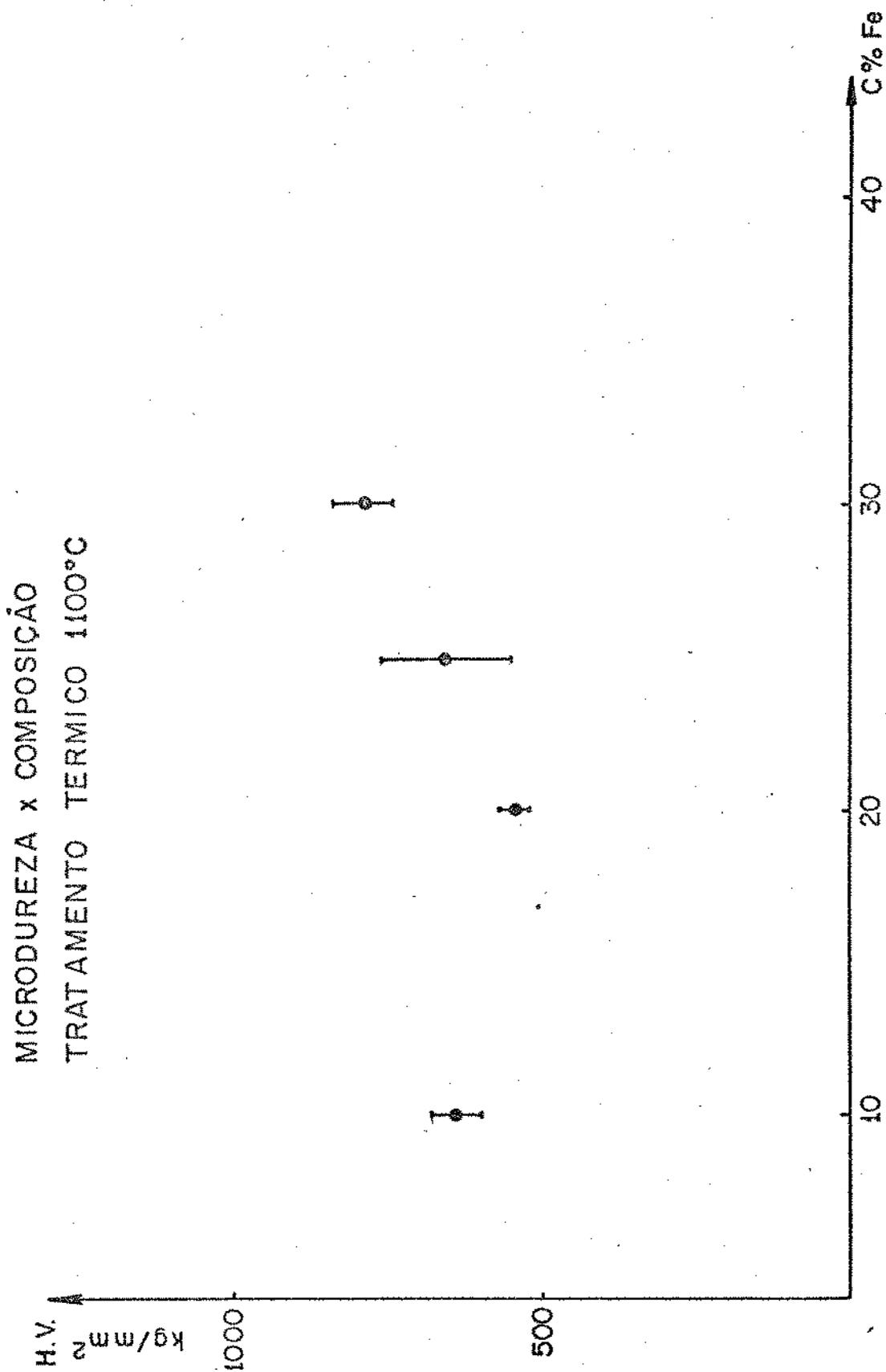


FIG. 5-2

MICRODUREZA x COMPOSIÇÃO
TRATAMENTO TERMICO 1400°

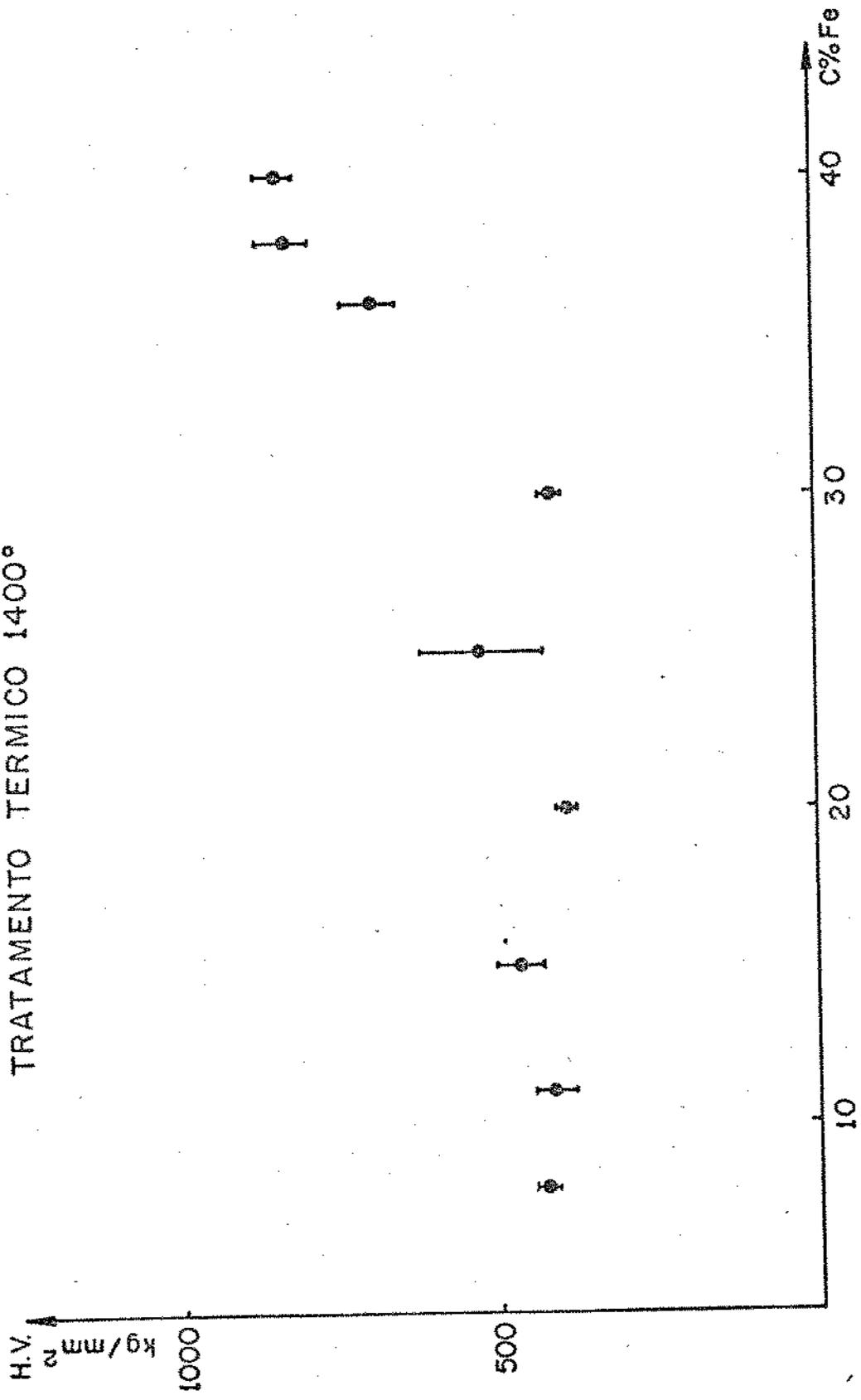


FIG. 5-3

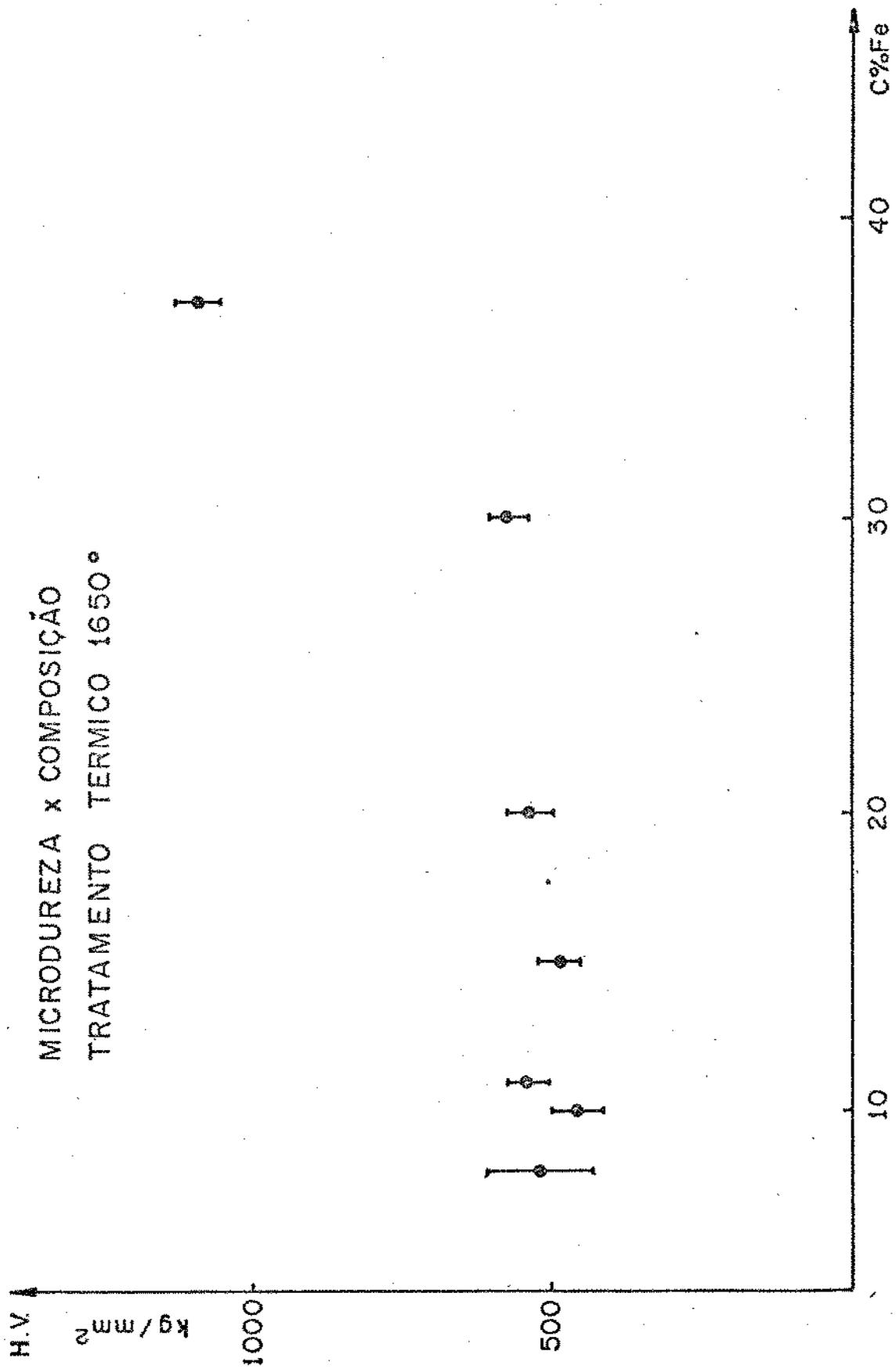


FIG. 5-4

As ligas fundidas na faixa de 8 - 30%, também apresentam este comportamento razoável.

Os possíveis erros decorreram de: a) as amostras, por seu tamanho e forma, foram embutidas em resina, ocasionando de formações plásticas das mesmas; b) o excessivo polimento mecânico de algumas mostras, produz uma deformação na superfície, ocasionando flutuações na dureza de uma liga a outra numa determinada temperatura.

Genders (3) consigna em amostras tratadas a 1250°C , - com lento esfriamento, aumentos da microdureza de ~ 60 até - 700 Kg/mm^2 em ligas compreendidas de 0 a 50% atômico de Nb, respectivamente. Neste trabalho, consignamos aumentos da microdureza de $159 \pm 7 \text{ Kg/mm}^2$ do Nb puro até 1000 Kg/mm^2 em composições próximas a 40% atômico de Nb, fundidas e tratadas a 1650°C .

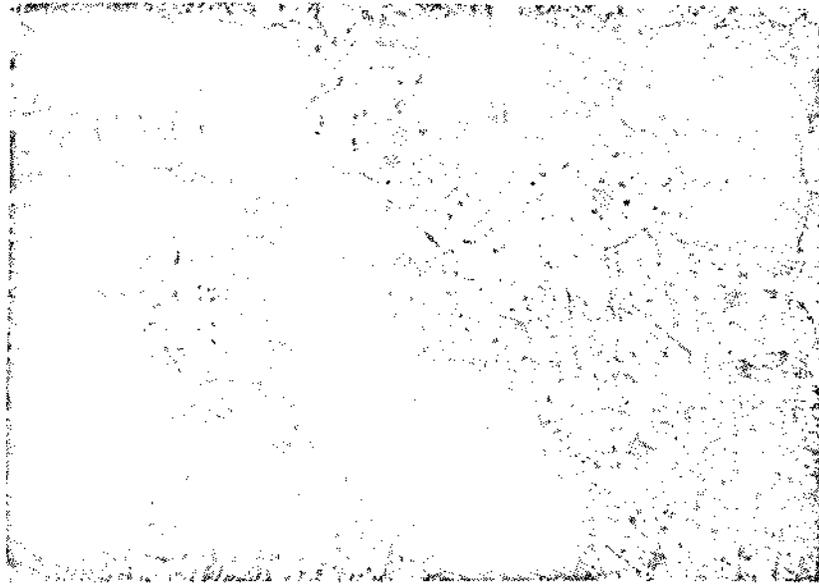
CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Do presente trabalho podemos concluir o seguinte :

- a) a solubilidade do Fe dentro do Nb primário a 1100°C , não é perceptível. Com o tratamento a 1400°C , a solubilidade do Fe é maior que 4% atômico de Fe, atingindo um valor próximo a 8% atômico de Fe, numa temperatura a 1650°C . - Não estão consignados nestes valores, os erros provocados por tensões na têmpera e preparação do pó;
- b) as variações do parâmetro de rede entre 8 a 30% atômico - de Fe, tanto da fase Nb quanto da fase intermediária - Nb_3Fe_2 próximas de 10%, possivelmente confirmam a existência de uma fase Nb_yFe_x (μ) de estrutura cúbica entre as temperaturas de $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ e $\sim 1600^{\circ}\text{C}$;
- c) a existência da fase intermediária Nb_3Fe_2 compreendida entre $\sim 36\%$ a $\sim 44\%$ (1) atômico de Fe é confirmada para as três temperaturas;
- d) de acordo ao estudo das micrografias e microanálises, todas as estruturas das ligas fundidas, compreendidas entre ~ 8 a $\sim 36\%$, apresentam configurações do tipo eutético, - ratificando a presença do eutético entre 20 - 25% atômico de Fe. O ponto de fusão congruente formando uma fase intermediária, possivelmente, esteja entre 37,2 a 40% atômico de Fe. Da mesma forma se pode comprovar a existência - de uma pequena mudança da estrutura de 11 a 15% atômico - de Fe nas ligas tratadas a 1400°C , podendo-se atribuir este fato à existência da fase μ ;
- e) ensaios de microdureza demonstram que aumentos proporcionais de Fe no Nb produzem um aumento considerável na dureza, atingindo grandes valores em composições de 36, 37,2 e 40% atômico de Fe.

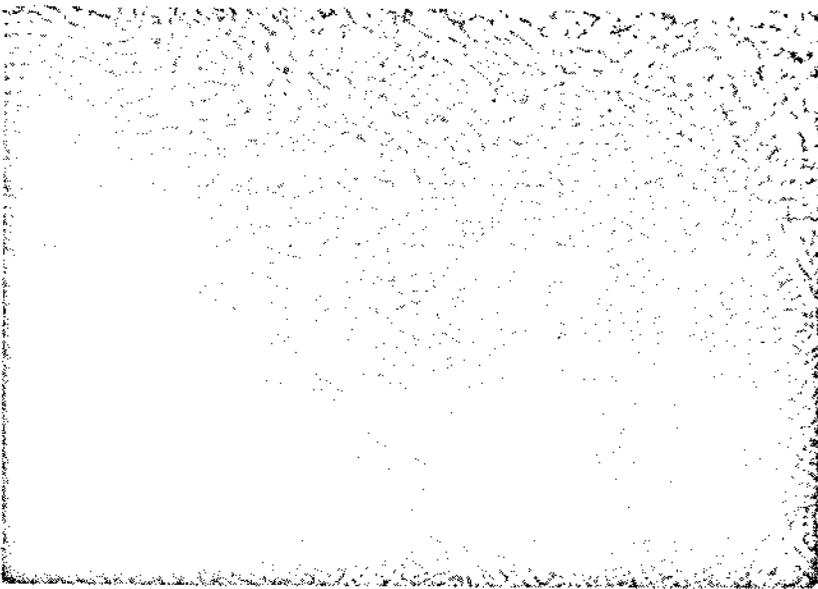
Este estudo não pretende ser completo, pois a exata -
determinação da solubilidade do Fe no Nb primário, assim como
as determinações mais precisas das linhas solvus, são decorrentes
da falta de mais composições em muitas regiões como próximas
a 4, 8, 11, 24 e 36% atômico de Fe.



a



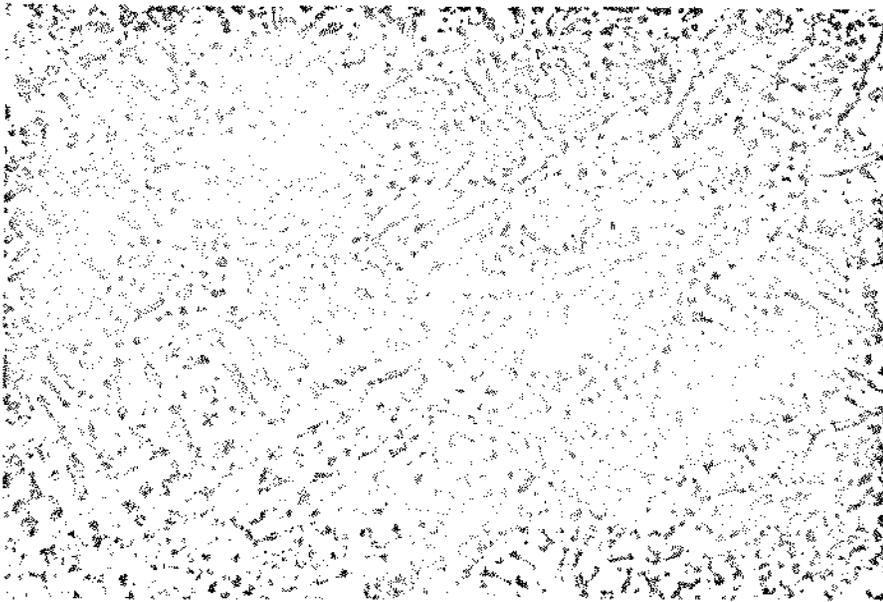
b



c

FIGURA 5-5 : $\text{Fe}_8\text{Nb}_{92}$ 100μ
└───┘

- a) T. T. 1650°C - 100 X
- b) T. T. 1400°C - 100 X
- c) fundida - 100 X



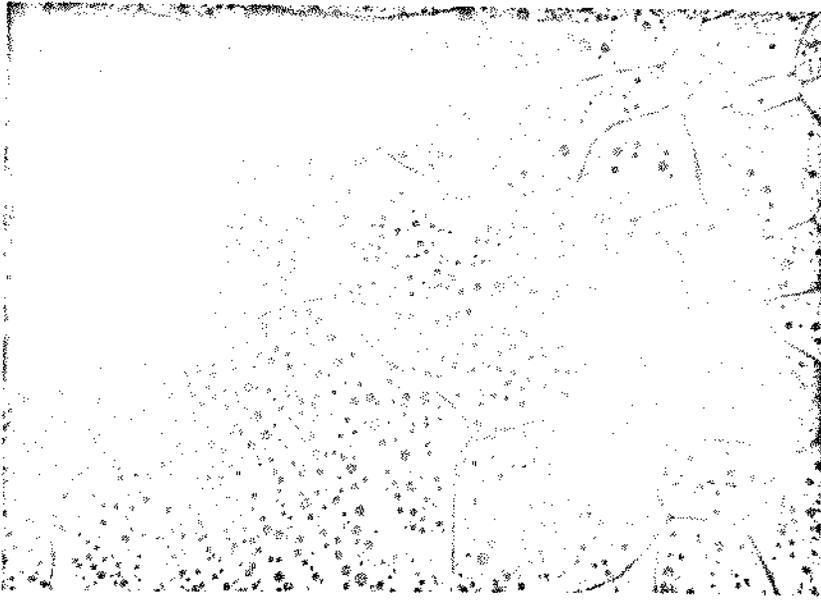
a

100 μ 

b

30 μ FIGURA 5-6 : $\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{90}$ a) T. T. 1100°C - 200 X

b) Fundida - 400 X



a



b

100 μ

FIGURA 5-7 : $\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{90}$

a) T. T. 1650°C - 200 X

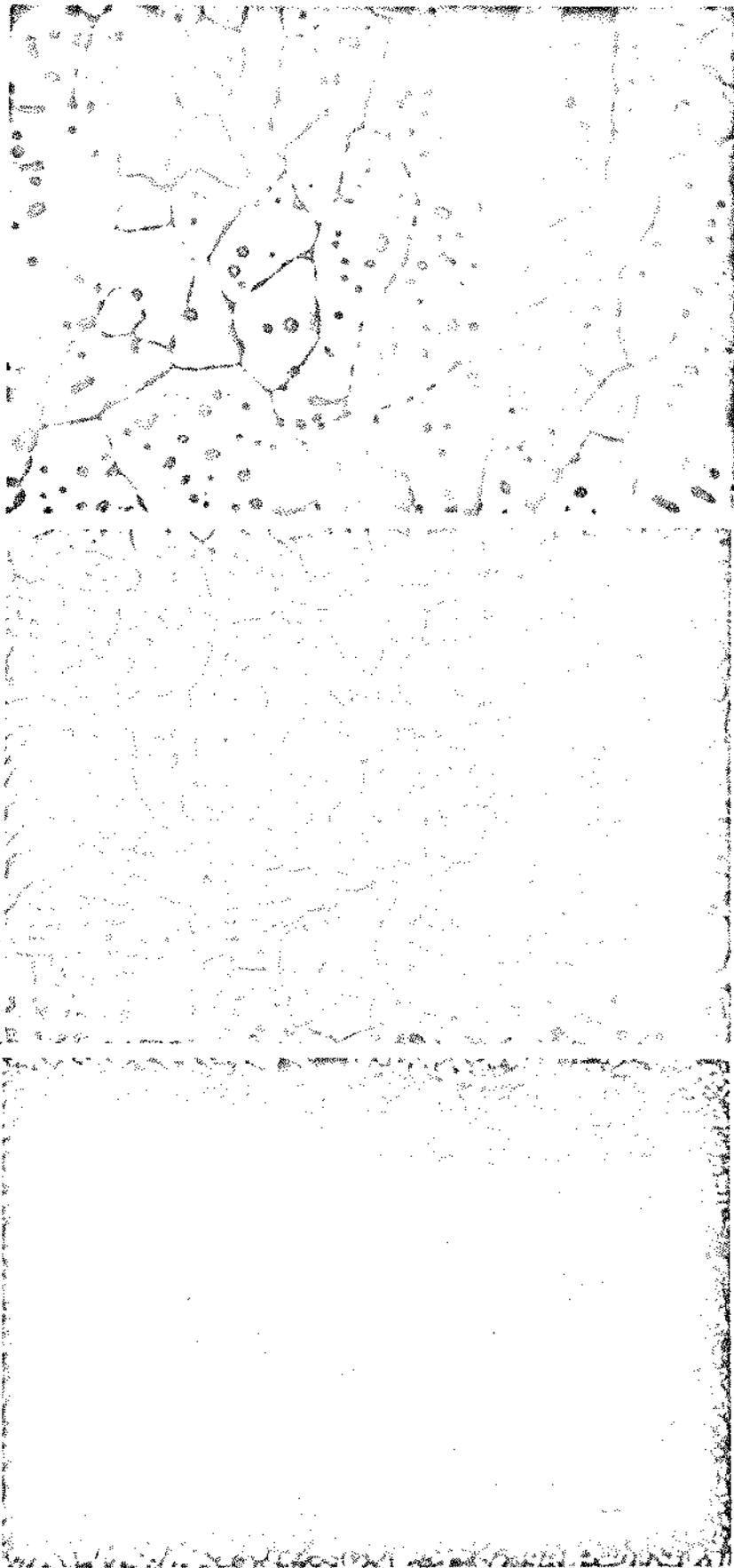
b) T. T. 1400°C - 200 X



FIGURA 5-8 : Fe₁₁Nb₈₉

100μ
└───┘

- a) T. T. 1650°C - 100 X
- b) T. T. 1400°C - 100 X
- c) Fundida - 100 X



a

b

c

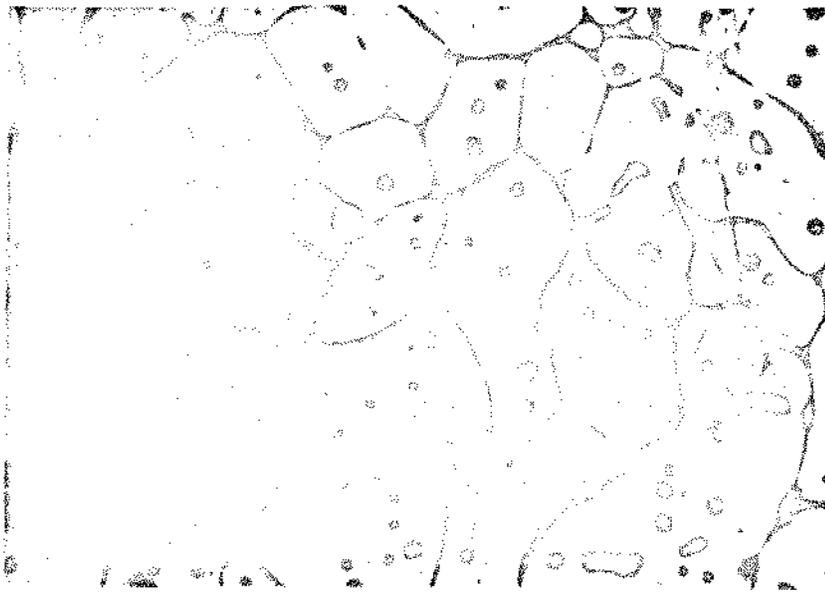
FIGURA 5-9 : Fe₁₅Nb₈₅100 μ

- a) T. T. 1650°C - 100 X
- b) T. T. 1400°C - 100 X
- c) Fundida - 100 X



FIGURA 5-10 : $\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{80}$

- a) T. T. 1400°C - 100 X
- b) T. T. 1100°C - 600 X
- c) Fundida - 600 X



a



b

FIGURA 5-11: $\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{80}$

a) T. T. 1650°C - 100 X

b) T. T. 1650°C - 1100 X

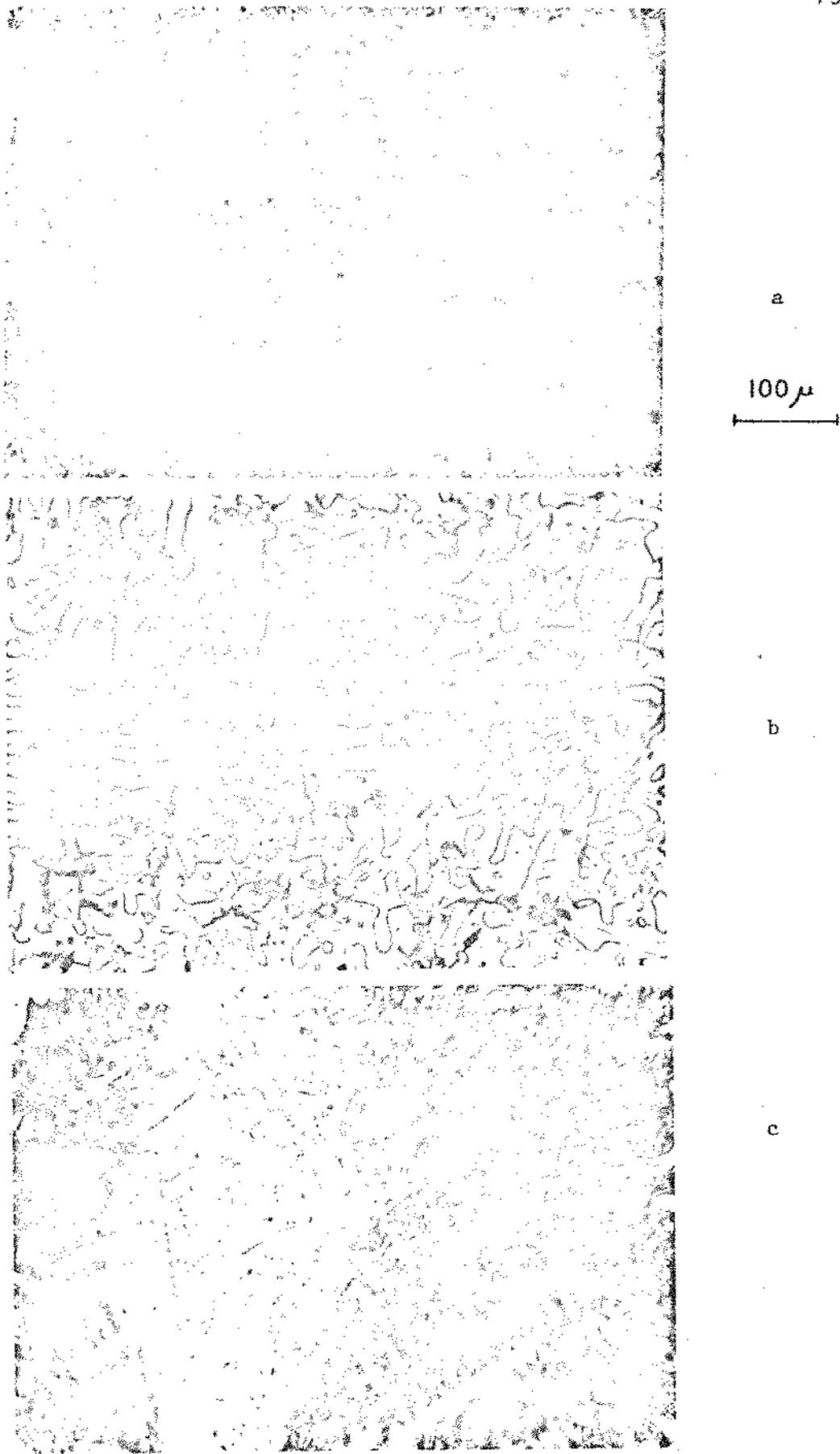
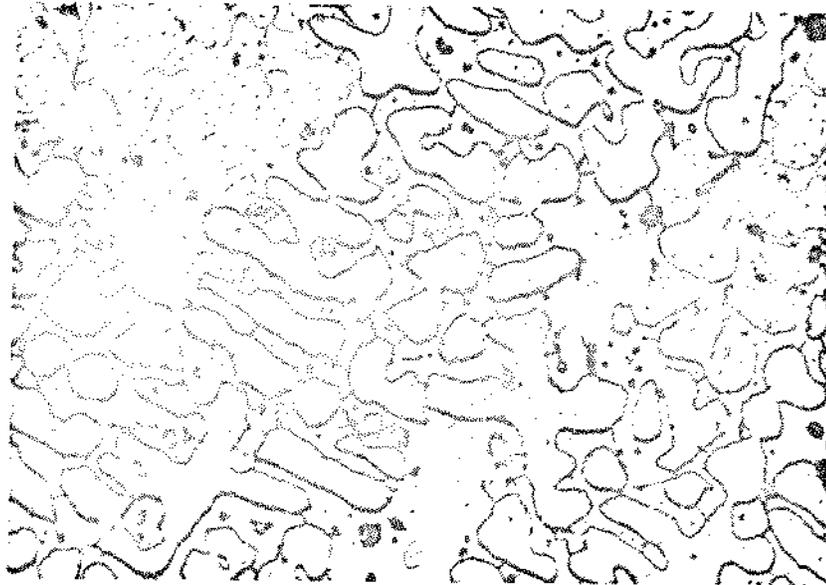


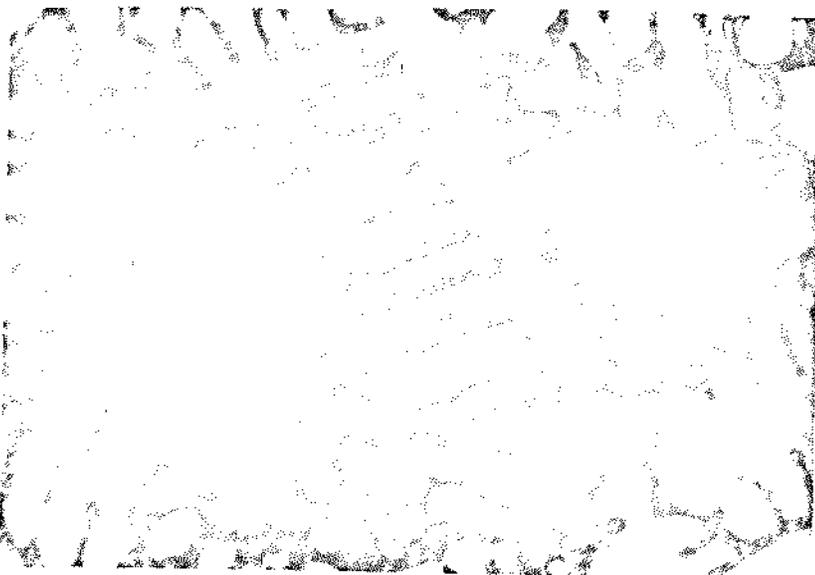
FIGURA 5-12: Fe₂₅Nb₇₅

20 μ

- a) T. T. 1400°C - 200 X
- b) T. T. 1100°C - 600 X
- c) Fundida - 600 X



a



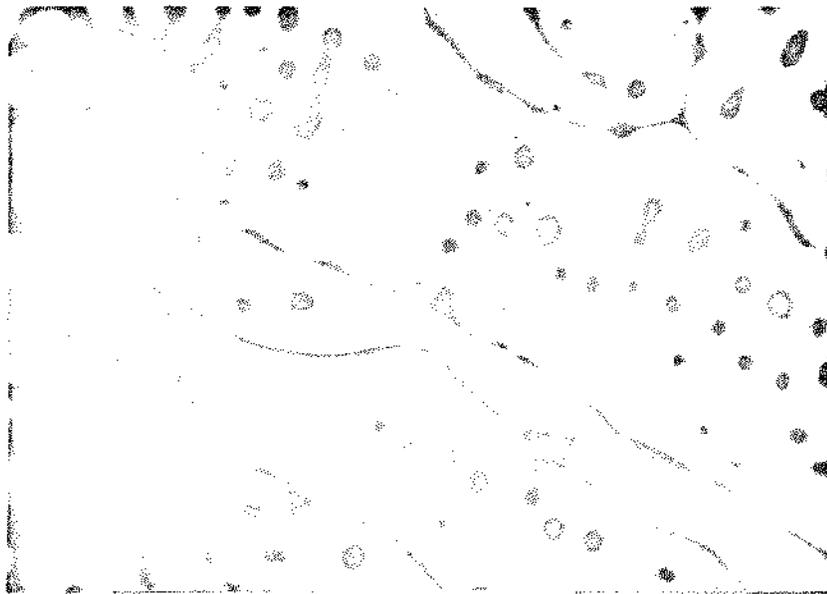
b

20μ

FIGURA 5-13: Fe₃₀Nb₇₀

a) T. T. 1100°C - 600 X

b) Fundida - 600 X



a



b

100 μ

FIGURA 5-14 : $\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{70}$

- a) T. T. 1650°C - 200 X
- b) T. T. 1400°C - 200 X



a



b

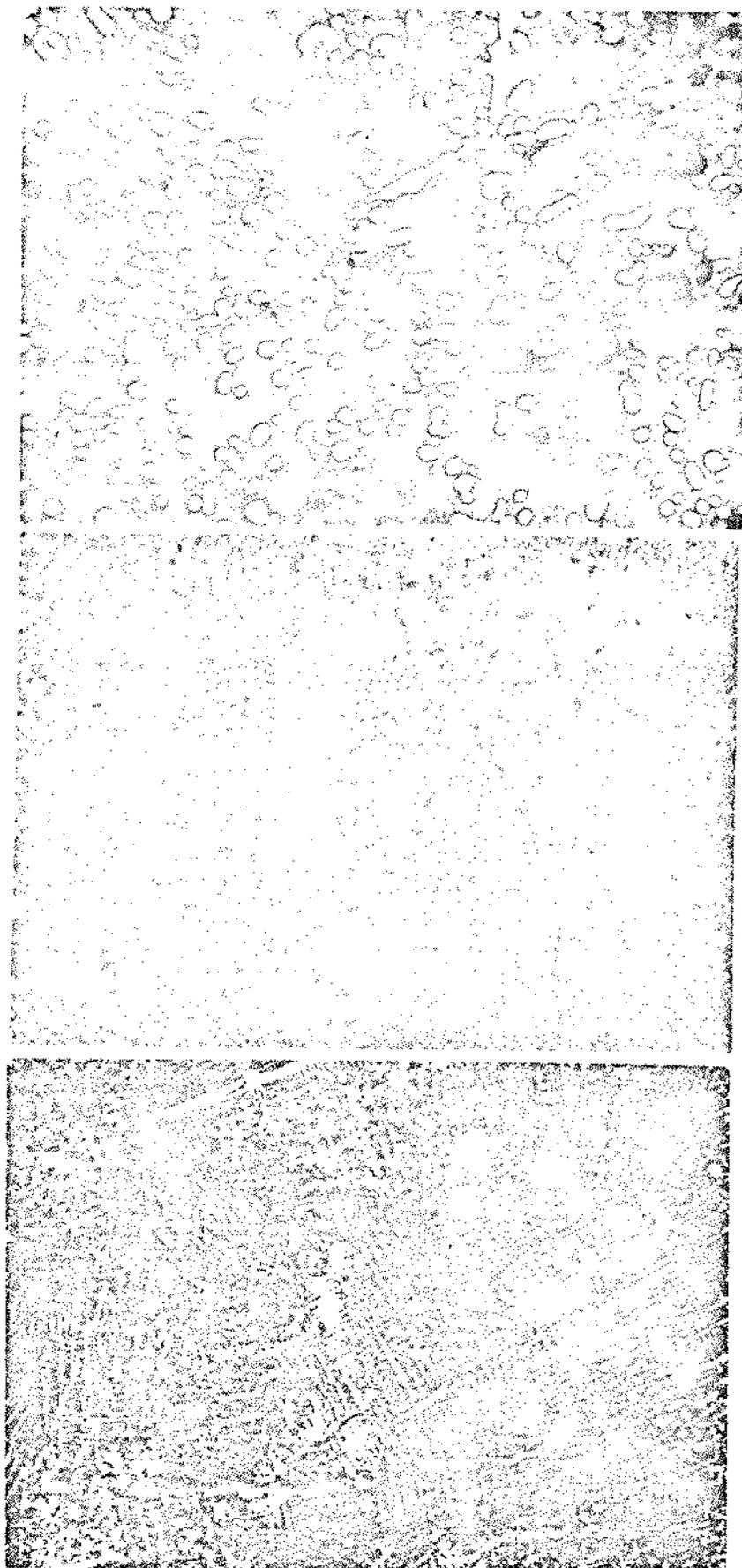
100 μ



FIGURA 5-15 : $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$

a) T. T. 1400°C - 200 X

b) Fundida - 200 X



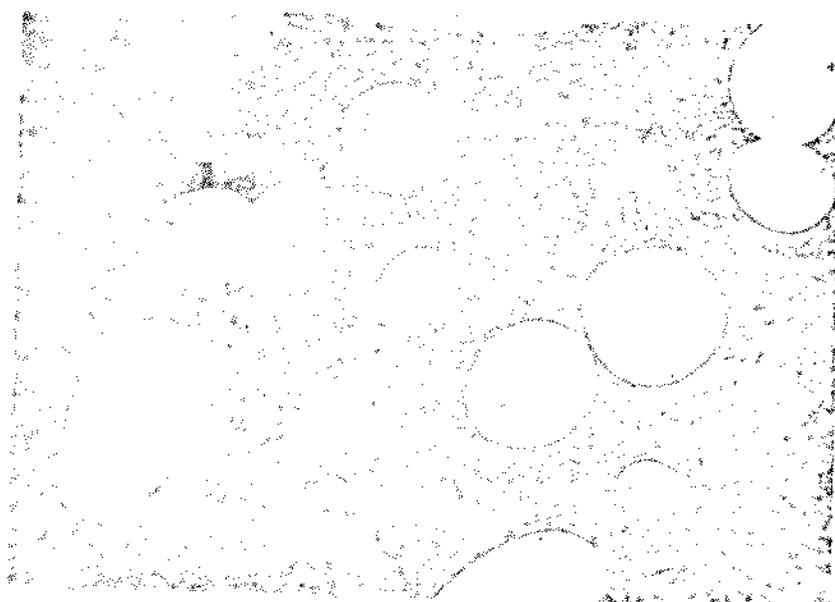
100μ

FIGURA 5-16 : Fe_{37,2}Nb_{62,8}

a) T. T. 1650°C - 100 X

b) T. T. 1400°C - 100 X

c) Fundida - 100 X



a

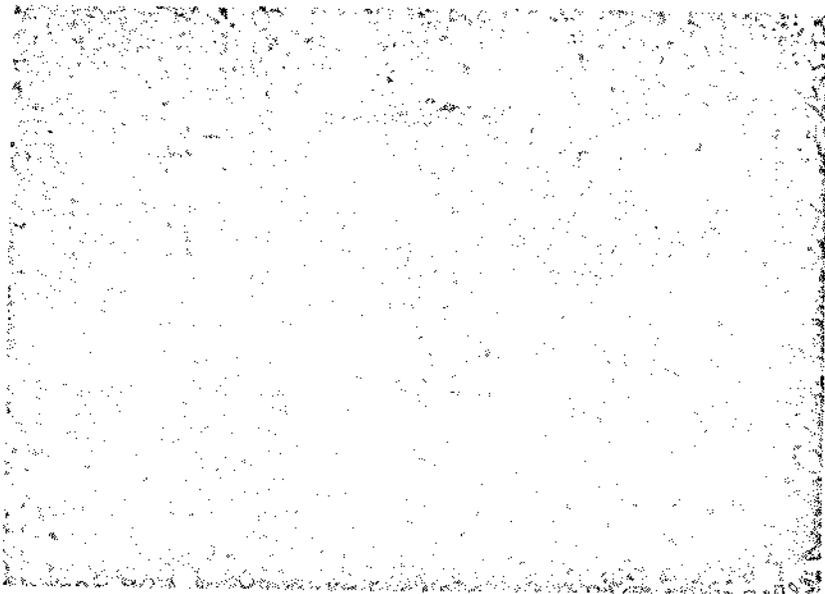


b

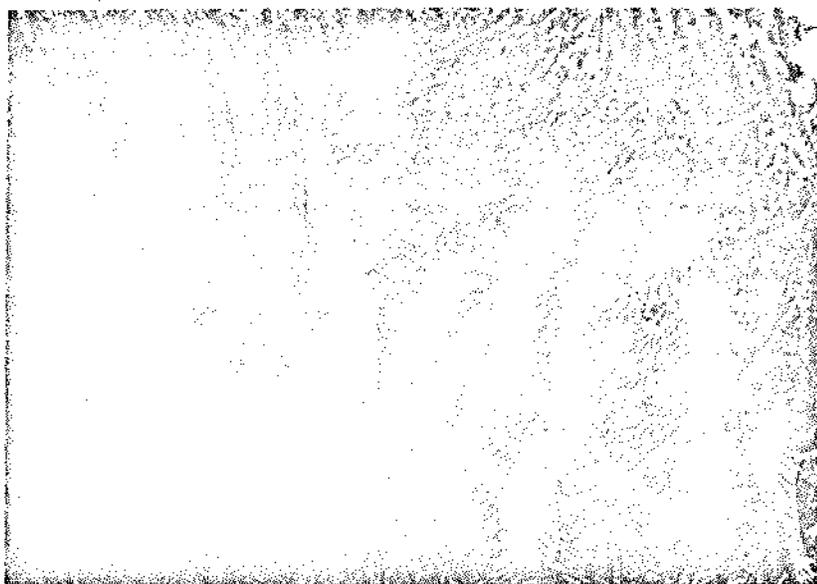
 10μ
—|—FIGURA 5-17 : Fe_{37,2}Nb_{62,8}

a) T. T. 1650°C - 1100 X

b) T. T. 1400°C - 1100 X



a



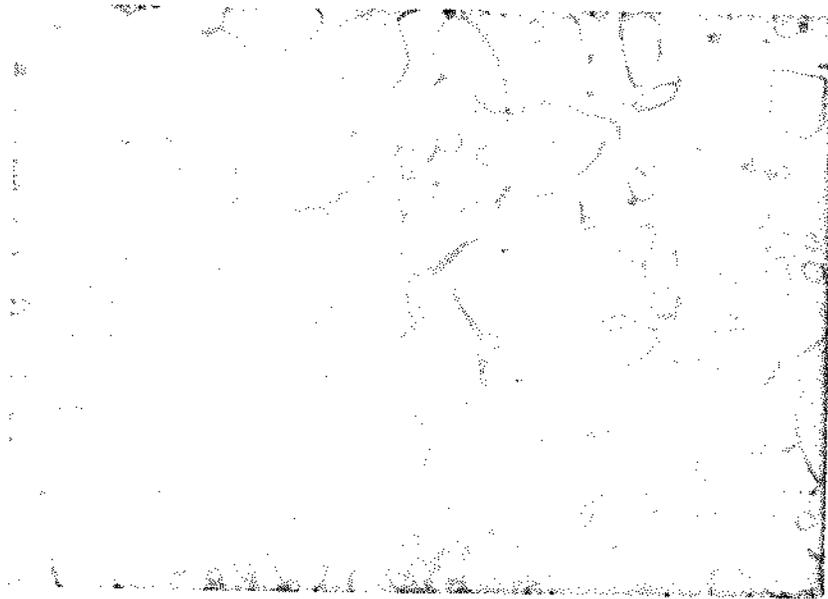
b

100 μ
—

FIGURA 5-18 : $\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{60}$

a) T. T. 1400°C - 100 X

b) Fundida - 100 X



a

10μ



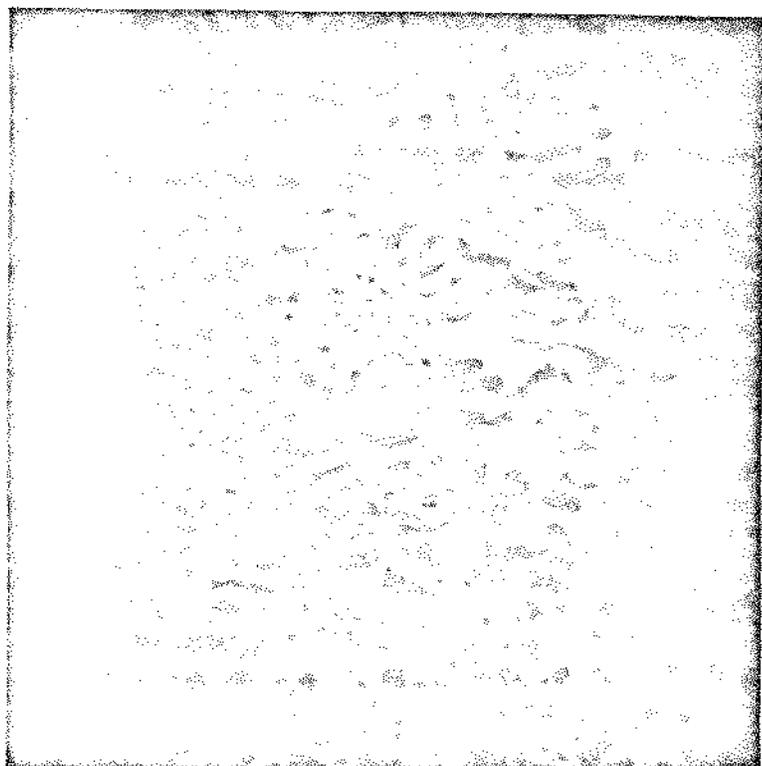
b

4μ

FIGURA 5-19 : $\text{Fe}_{40}\text{Nb}_{60}$

a) T. T. 1400°C - 1100 X

b) Fundida - 4000 X



a



b

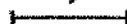
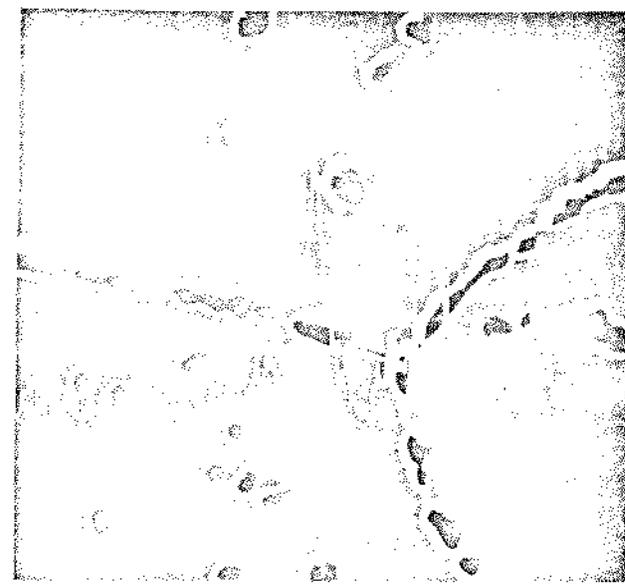
 40μ 

FIGURA 5-20 : a) $\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{80}$ - T. T. 1400°C - 500 X
b) $\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{90}$ - T. T. 1400°C - 500 X



a



b

10 μ 

c

4 μ

FIGURA 5-21 : $\text{Fe}_8\text{Nb}_{92}$ - 1400 $^{\circ}\text{C}$

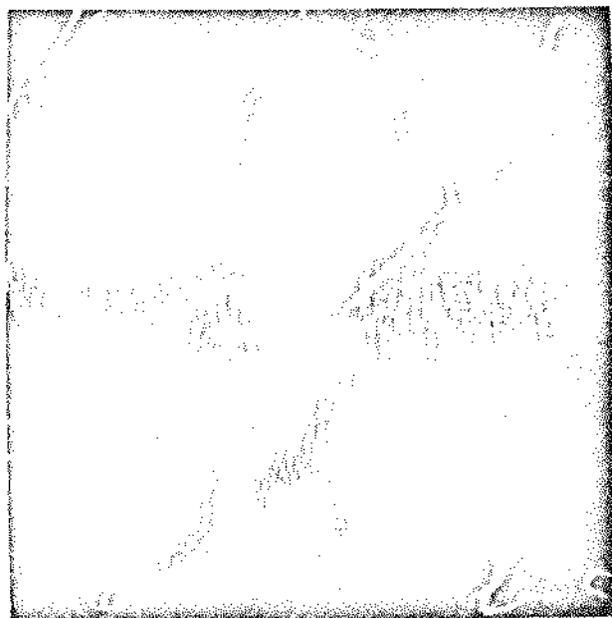
a) Varredura Fe - 1100 X

b) Varredura Nb - 1100 X

c) Varredura Fe - 4000 X



a



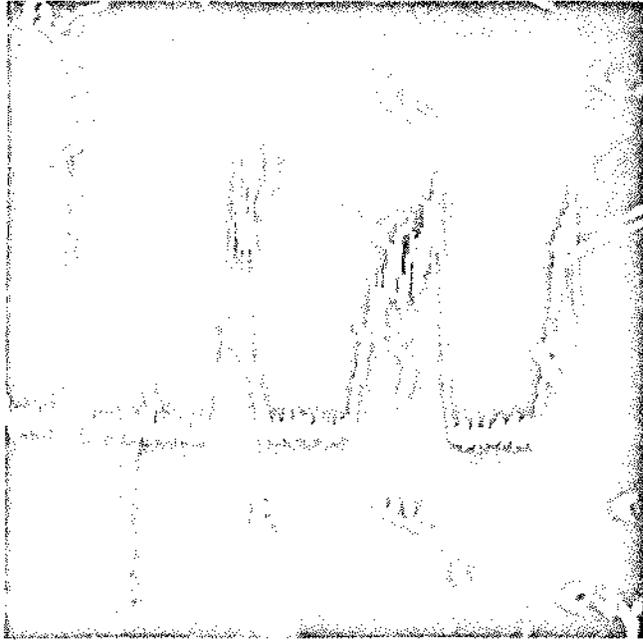
b

10 μ
┌───┐

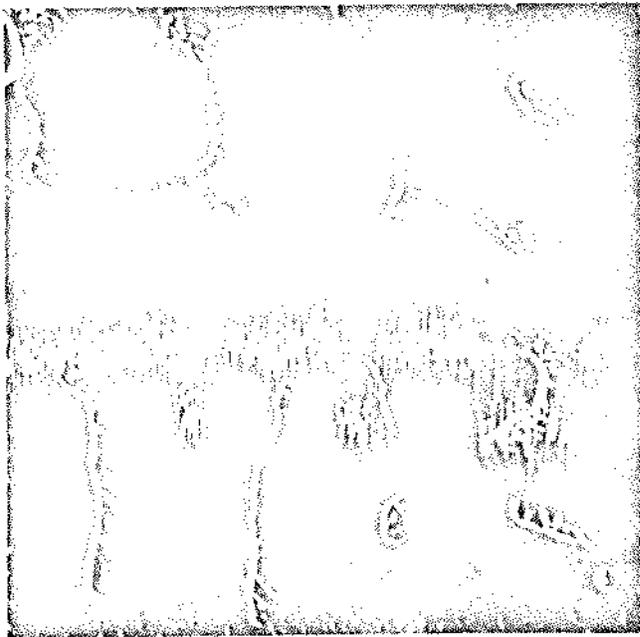
FIGURA 5-22 : Fe₁₁Nb₈₉ - 1400°C

a) Varredura Fe - 1100 X

b) Varredura Nb - 1100 X



a



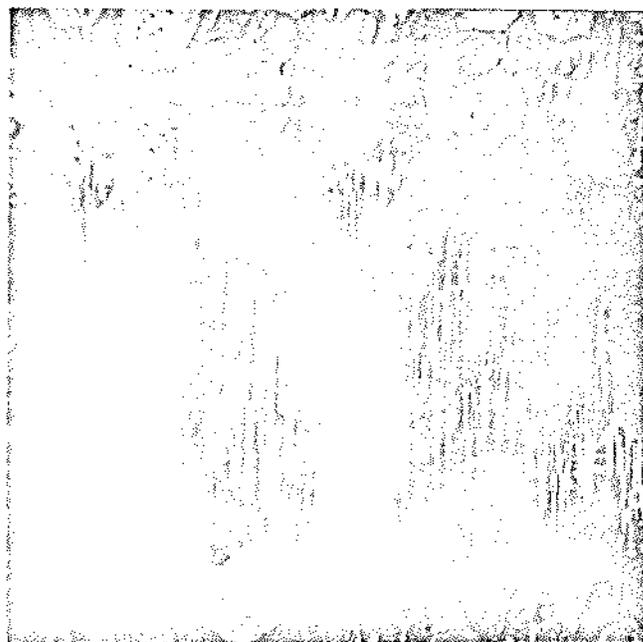
b

40 μ 

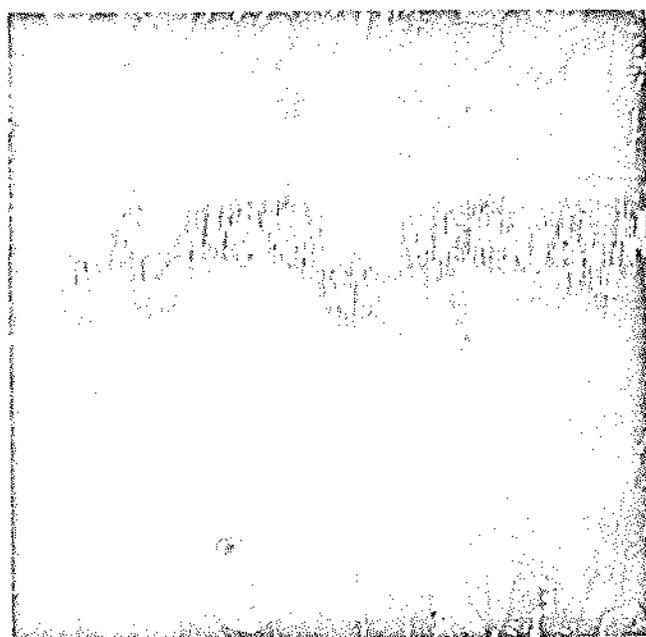
FIGURA 5-23 : $\text{Fe}_{15}\text{Nb}_{85}$ - 1400°C

a) Varredura Fe - 500 X

b) Varredura Nb - 500 X



a

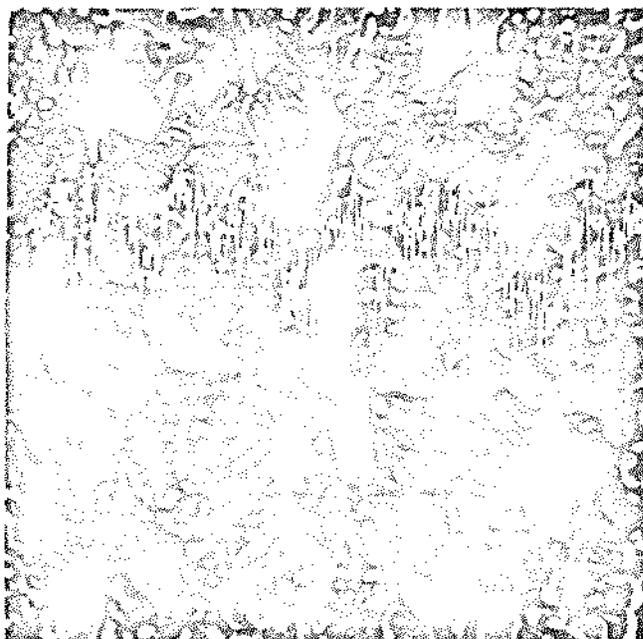


b

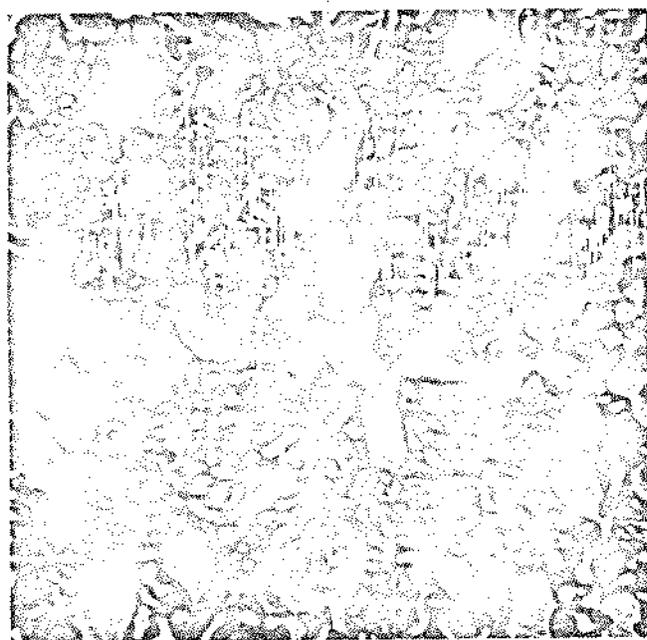
 10μ
—|—FIGURA 5-24 : Fe₂₅Nb₇₅ - 1400°C

a) Varredura Fe - 1100 X

b) Varredura Nb - 1100 X



a



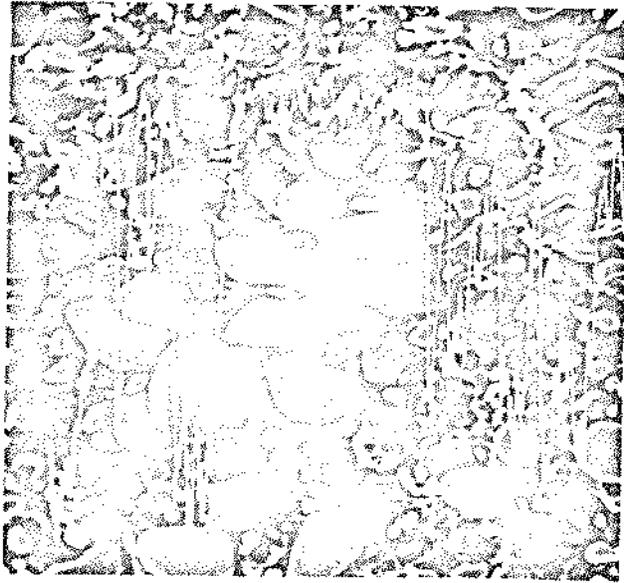
b

 10μ
└───┘

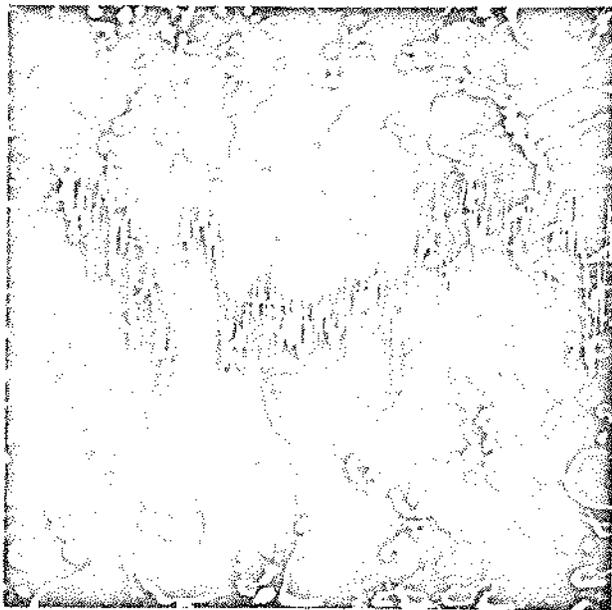
FIGURA 5-25 : $\text{Fe}_{36}\text{Nb}_{64}$ - 1400°C

a) Varredura Nb - 1100 X

b) Varredura Fe - 1100 X



a



b

10 μ
—|—

FIGURA 5-26 : Fe_{37,2}Nb_{62,8} - 1400°C

a) Varredura Fe - 1100 X

b) Varredura Nb - 1100 X

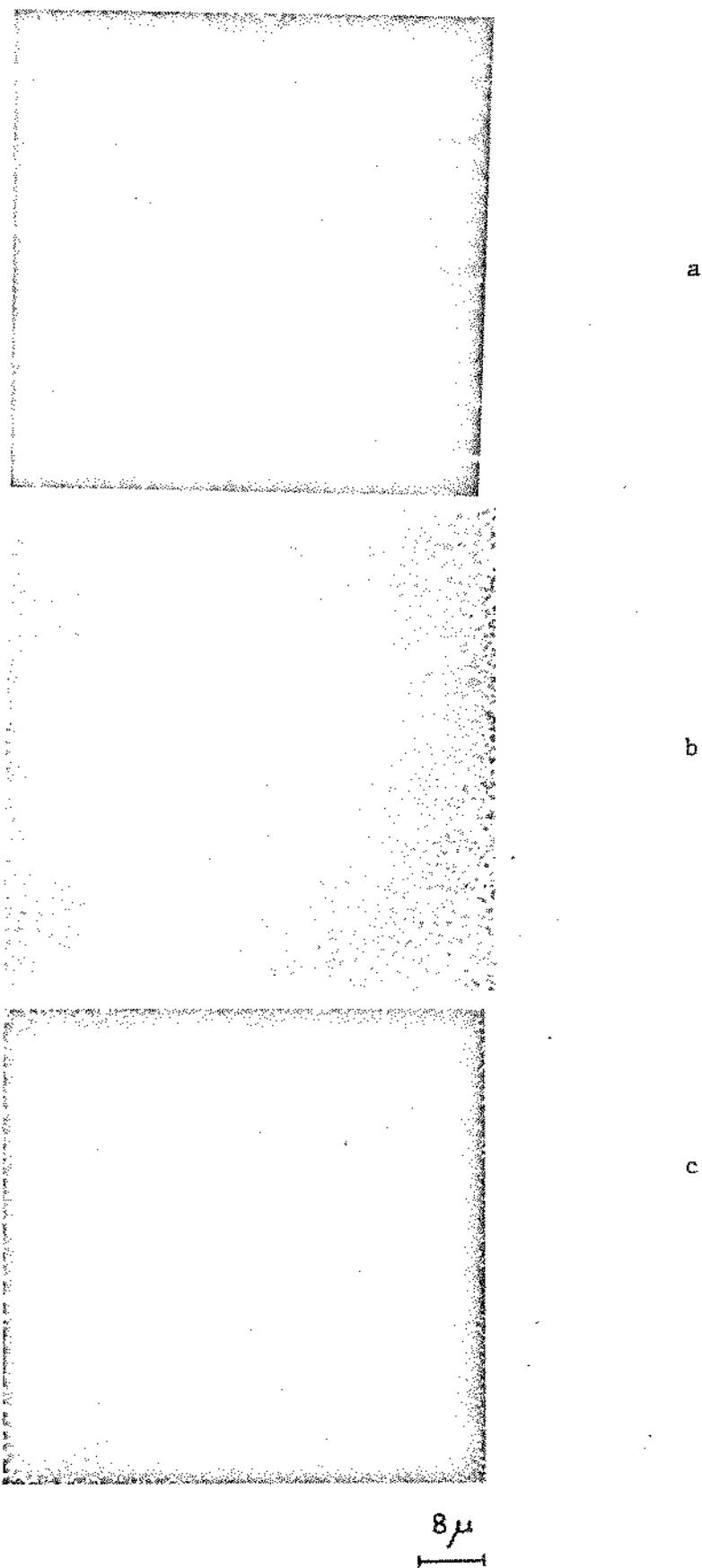


FIGURA 5-27 : $\text{Fe}_8\text{Nb}_{92}$ - 1650°C

- a) Imagem normal - 2000 X
- b) Imagem X - Nb - 2000 X
- c) Imagem X - Fe - 2000 X

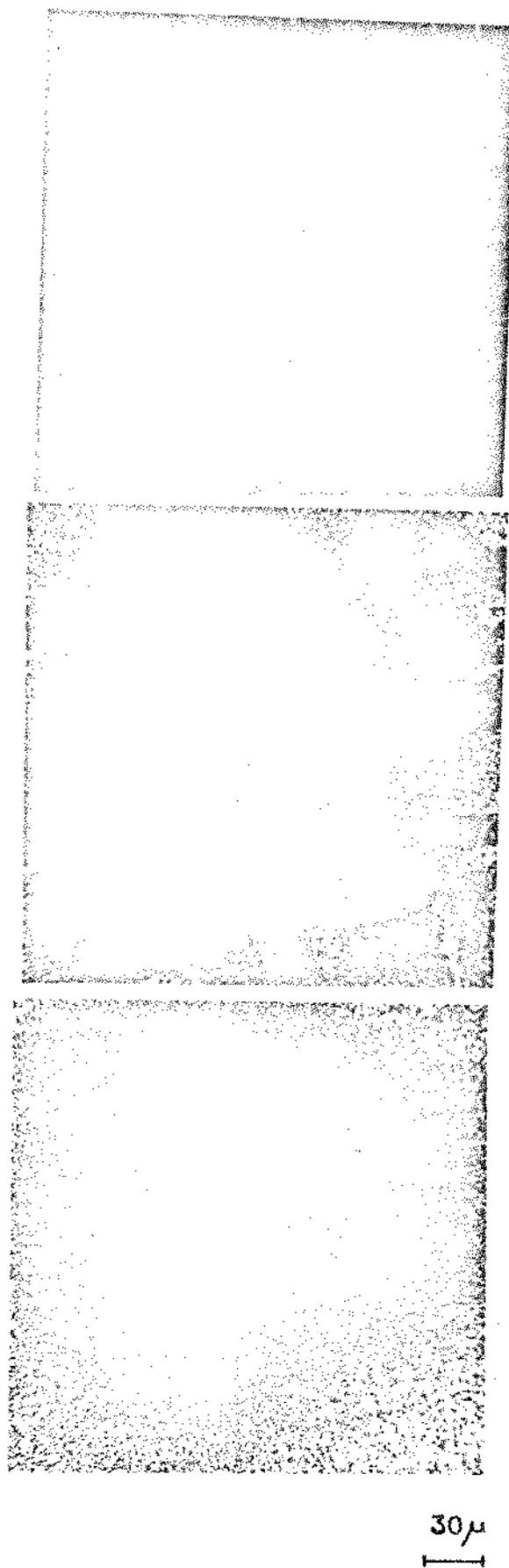


FIGURA 5-28 : $\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{90}$ - 1650°C

- a) Imagem normal - 400 X
- b) Imagem X - Fe - 400 X
- c) Imagem X - Nb - 400 X

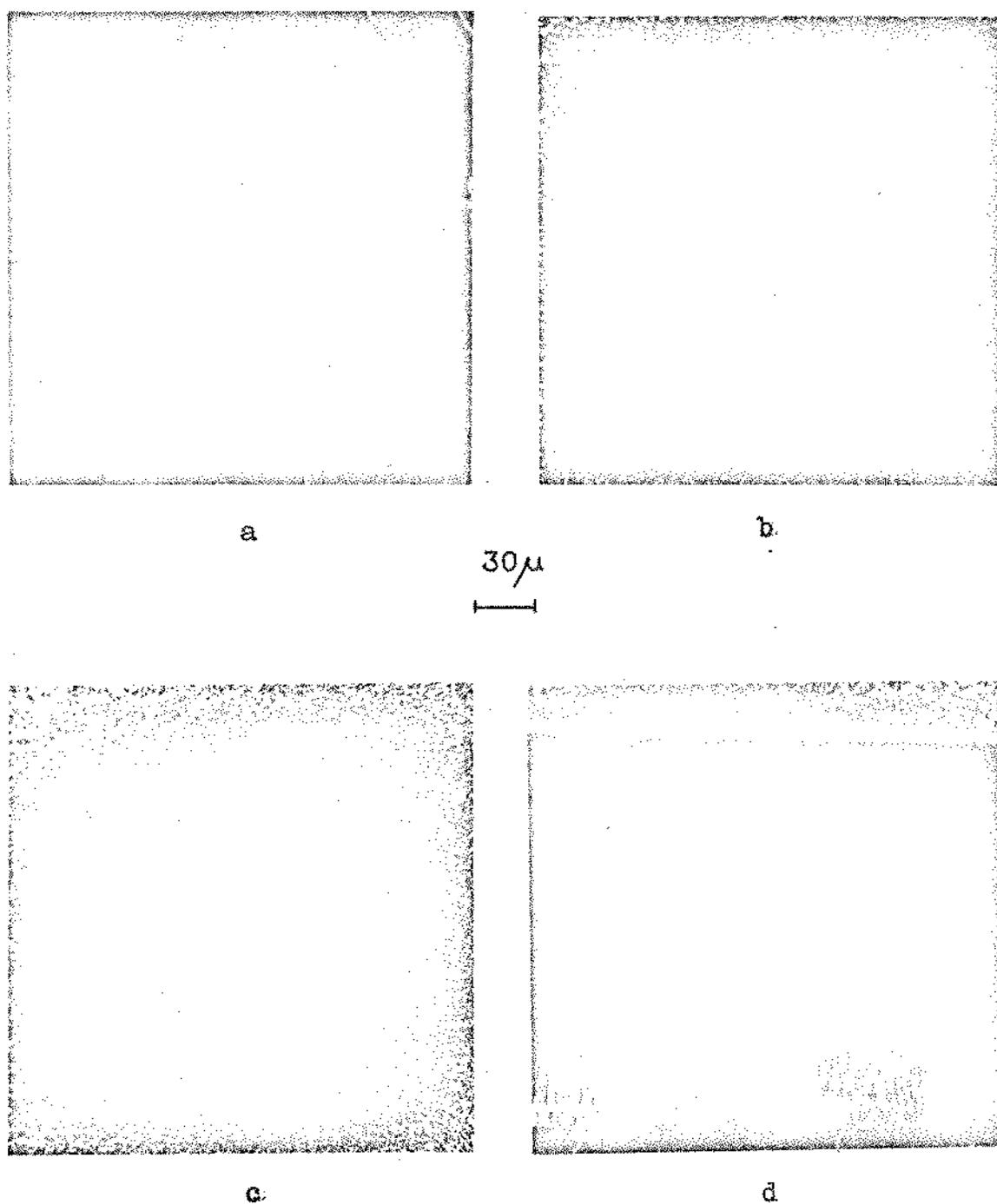


FIGURA 5-29 : $\text{Fe}_{11}\text{Nb}_{89}$ - 1650°C

- a) Imagem normal - 400 X
- b) Imagem X - Fe - 400 X
- c) Imagem X - Nb - 400 X
- d) Varredura - Fe- 400 X

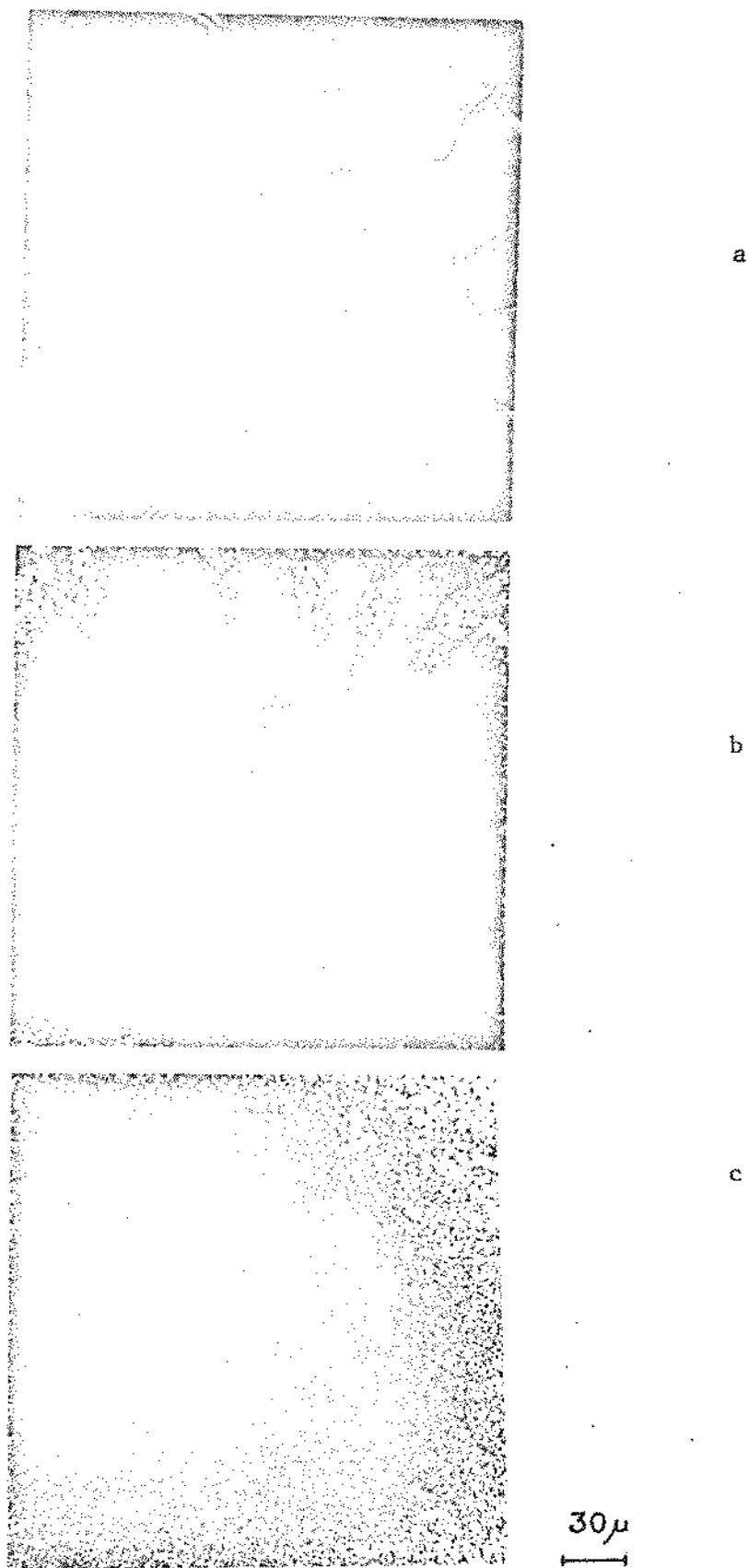


FIGURA 5-30 : Fe₁₅Nb₈₅ - 1650°C

- a) Imagem normal - 400 X
- b) Imagem X - Fe - 400 X
- c) Imagem X - Nb - 400 X

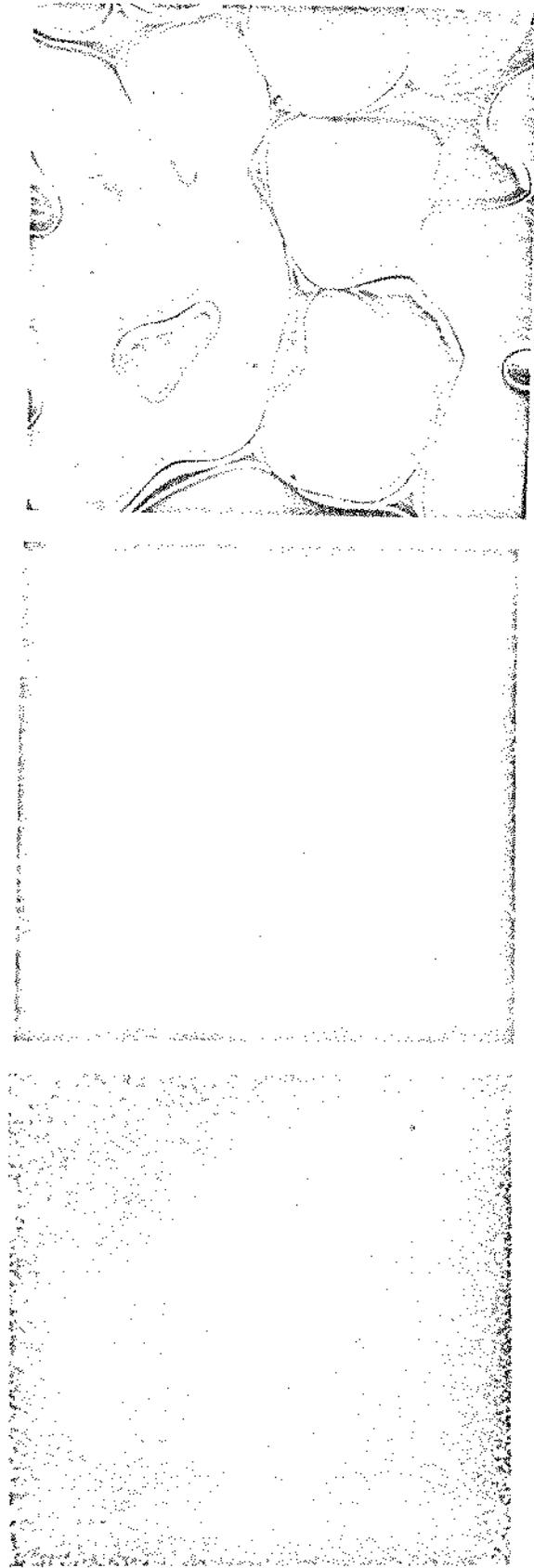


FIGURA 5-31 : $\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{80}$ - 1650°C

- a) Imagem normal - 400 X
- b) Imagem X - Fe - 400 X
- c) Imagem X - Nb - 400 X

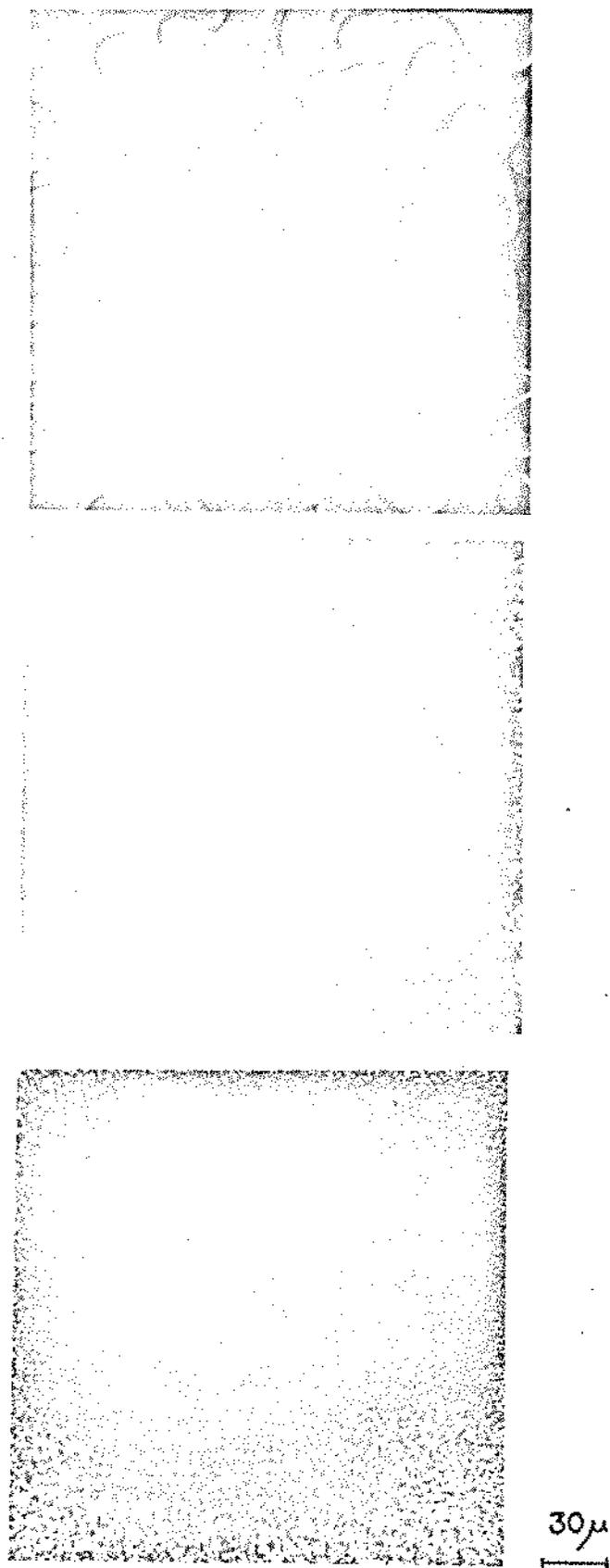


FIGURA 5-32 : $\text{Fe}_{30}\text{Nb}_{70}$ - 1650°C

- a) Imagem normal - 400 X
- b) Imagem X - Nb - 400 X
- c) Imagem X - Fe - 400 X

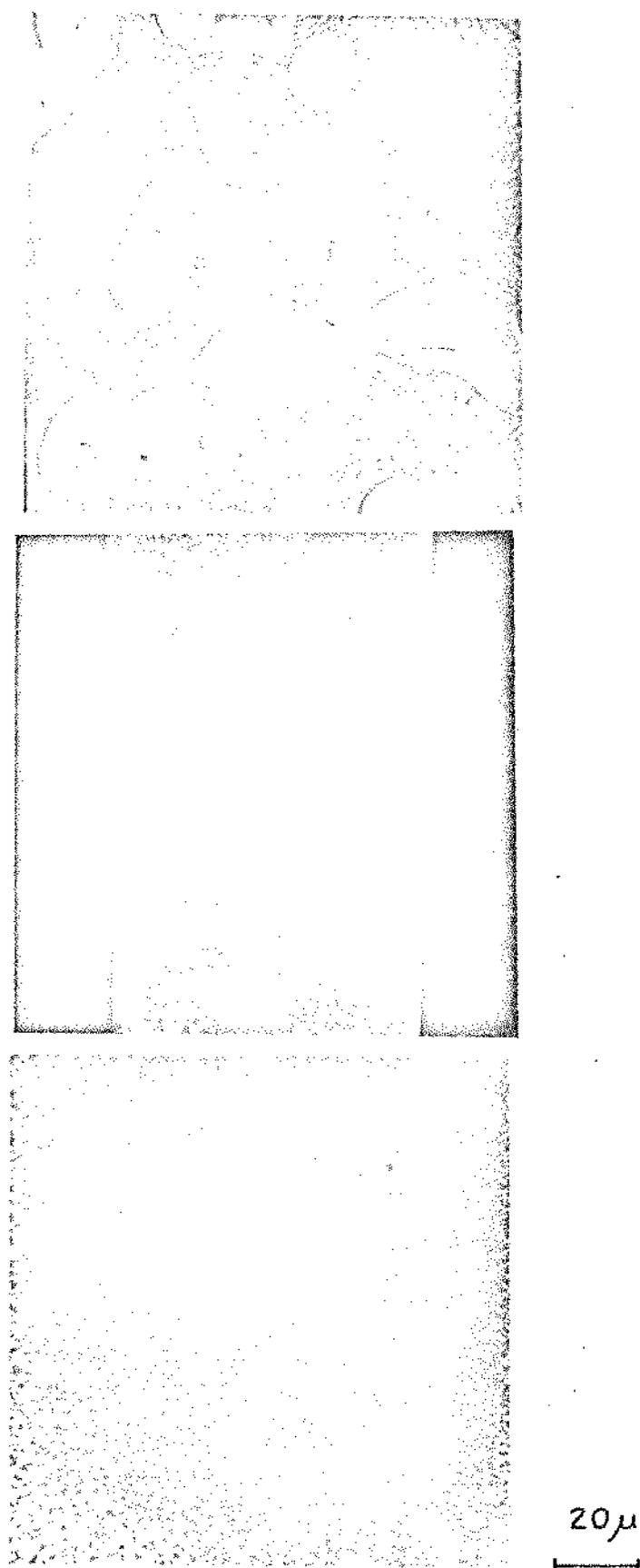


FIGURA 5-33 : $\text{Fe}_{37,2}\text{Nb}_{62,8}$ - 1650 $^{\circ}\text{C}$

- a) Imagem normal - 800 X
- b) Imagem X - Nb - 800 X
- c) Imagem X - Fe - 800 X

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. P. ELLIOT - Constitution of Binary Alloys - First Supplement - Mc Graw Hill (1965)
- (2) F. A. SHUNK - Constitution of Binary Alloys - Second Supplement - Mc Graw Hill (1969)
- (3) R. GENDERS, R. HARRISON - Communication from Research Department - Woolwich - March 3 (1939)
- (4) EGGERS H. e. PETER - W. Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforschg 20 (1938) 199
- (5) H. J. GOLDSCHIMIDT - Research - 10 (1957) 289-291
- (6) H. J. GOLDSCHIMIDT - J. Iron Steel Inst. (London - 194, (1960) - 169 - 180
- (7) W. S. GIBSON, J. R. LEE e W. HUME-ROTHERY - J. Iron. Stell. Inst. (London) - 198 (1961) - 64-66
- (8) R. M. FORBES JONES e D. R. F. WEST - Journal of Iron and Steel Institute - March (1970) - 270 - 274
- (9) R. M. FORBES JONES e D. R. F. WEST - Journal of Iron and Steel Institute - April (1970) - vol. 208 - 387-390.
- (10) K. WETZIG - Physics Status Solidi - 34 - K39 (1969)
- (11) G. R. SPEICH - Trans AIME - (1962) - 224 - 850
- (12) P. I. KRIPYAKEVICH e E. I. GLADYSHEVSKII - Soviet Physics - Crystallography - vol. 12, n° 4 - Jan-Feb (1968)
- (13) A. RAMAN - Proc. Indian Academic Scientific - vol. 65 n° 4 - 256-265 - April (1967)

- (14) Metal - Handbook - vol. 8 - Metallography Techniques for Refractory Metals and Alloys
- (15) B. D. CULLITY - Elements of X-ray diffraction - ADD. Wesley - P. C. I. (1967)
- (16) A. J. C. WILSON - Elements of X-ray Crystallography ADD. Wesley - P.C. (1969)
- (17) Powder Diffraction File Search Manual Inorganic (1973)
- (18) G. A. CHADWICK - Metallography of Phase Transformation The Butterworth Group - London (1972)
- (19) LEONID V. AZAROFF - The powder method in x-ray crystallography -Mc Graw-Hill (1958), NY.
- (20) The Electrochemical Society - The Electron Microprobe- (1964), Washington