

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Joaquim Gonçalves
Costa Neto E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 30/10/91


ORIENTADOR

Tese de Mestrado:
Diagramas de Fases Al-Cr, Cr-Nb e
Secção Al-Cr-Nb a 1000°C.

Autor:
Joaquim Gonçalves Costa Neto

032/91

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Mecânica
Departamento de Engenharia de Materiais

Nº Publicação: 032/91

Tese de Mestrado:

Diagramas de Fases Al-Cr, Cr-Nb e
Secção Al-Cr-Nb a 1000°C.

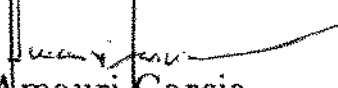
Autor:

Joaquim Gonçalves Costa Neto

Aprovado por:


Prof. Dr. Sergio Gama, Presidente
LMBT-DFESCM-IFGW/DEMA-FEM/UNICAMP


Prof. Dr. Adilson Rodrigues da Costa
DEMET-EMOP/UOP


Prof. Dr. Amauri Garcia
DEMA-FEM/UNICAMP

Campinas-SP. 30 de outubro de 1991.

Pelos meus pais:
Sô Osvaldo e Dona Santa

A:
Suzana

AGRADECIMENTOS

Os meus melhores agradecimentos ao Eng. Gilberto Carvalho Coelho, quem merece a co-autoria deste trabalho, e ao Prof. Sergio Gama, pela impecável orientação e confiança depositada.

São merecedores de especial gratidão: Eng. Jocarly P. Souza e Eng. Edson Santos Acco pela harmonia do convívio; Eng. Carlos Ângelo Nunes; Profa. Taciana Oliveira; todos os membros do LMBT aqui representados pelos funcionários, Téc. Cleuza Barnabé, Téc. Orival F. Silva, Téc. Célia M. B. Anesi, Téc. Walter A. Valongo, D. Helena S. C. Lopes e a Secretária Maria del Carmen Zulueta; funcionários do Cemar-FTI na pessoa do Téc. Rosinei Batista; Fotógrafo Mário Valter; Prof. Dr. Carlos A. Ribeiro (DEA-IFGW); Téc. Rita H. B. Jacon (DEMA) e Mestre Augusto Neiva (IF-USP).

O Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti merece uma referência em separado por dois motivos. Idealizou o LMBT e iniciou o programa de levantamento de diagramas de fases no Brasil.

Este trabalho contou com o suporte financeiro, bolsas de estudo, da FAPESP e CNPq/RHAE.

A todos que contribuíram na realização deste estudo, os justos reconhecimentos.

RESUMO

O sistema Al-Cr-Nb surge como um sistema promissor na produção de superligas. O objetivo deste trabalho foi a revisão da secção a 1000°C do sistema Al-Cr-Nb, passando pela revisão dos binários Al-Cr e Cr-Nb.

O diagrama Al-Cr consiste de uma reação peritética a 1315°C, entre a fase líquido e a fase (Cr), que no resfriamento resulta na formação da fase Al_8Cr_5 . Três outras fases intermediárias são geradas também por reações peritéticas (Al_9Cr_4 , Al_4Cr , Al_7Cr). A 657°C, a fase líquido, rica em alumínio (cerca de 0,4 %at.Cr), decompõe-se em Al_7Cr e (Al). A fase (Cr) sofre uma transformação congruente a 910°C dando origem à fase AlCr_2 . Através de uma reação eutetóide a 872°C e 61 %at.Cr, a fase (Cr) decompõe-se em Al_8Cr_5 e AlCr_2 . A fase γ ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$) não foi encontrada em amostras como fundidas, tratadas ou após análise térmica diferencial (ATD). Os sinais de ATD também não mostram a temperatura de formação de γ ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$). A natureza da reação envolvendo a fase (Al) foi determinada ser eutética ao invés de peritética como mostra a literatura.

O sistema Cr-Nb é caracterizado por uma fase de formação congruente, fase de Laves Cr_2Nb , que forma um eutético com cada uma das soluções sólidas terminais. O eutético rico em cromo foi encontrado para a composição de 20,0 %at.Nb. A existência da fase Cr_2Nb foi confirmada com um largo intervalo de solubilidade. A composição do eutético rico em nióbio foi determinada em 49,0 %at.Nb. Uma fase não estável no sistema Cr-Nb, de crescimento facetado, de estequiometria CrNb , foi encontrada em amostras preparadas para este trabalho. Tentativas de estabilização desta fase, a altas temperaturas ou por tratamento térmico sob atmosfera oxidante, falharam.

O diagrama de fases ternário Al-Cr-Nb foi revisado, com ênfase na secção a 1000°C. Um esquema de reações e as relações de fases para a secção a 1000°C são apresentados. Análises térmicas da liga $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$, e em outras três composições vizinhas a esta, mostram a não existência de um eutético ternário nesta composição. Microanálises quantitativas determinaram campos de equilíbrio na secção a 1000°C. A secção é caracterizada por oito equilíbrios ternários; uma grande solubilidade de Al na fase Cr_2Nb , a nióbio constante; admissão de cerca de 8 e 4,5 %at.Cr nas fases Nb_2Al e Nb_3Al , respectivamente, a nióbio constante; e equilíbrio binário entre Cr_2Nb e Al_3Nb .

ABSTRACT

The Al-Cr, Cr-Nb Phase Diagrams and the Isothermal Section Al-Cr-Nb at 1000°C

The Al-Cr-Nb system appears as an interesting system in the field of superalloys. The purpose of this work is to revise the isothermal section Al-Cr-Nb at 1000°C as well as to verify the binaries Al-Cr and Cr-Nb.

The Al-Cr phase diagram consists of a peritectic reaction at 1315°C, between the liquid and (Cr) phases, which on cooling results in the Al_8Cr_5 phase. Three other intermediate phases have a peritectic formation (Al_9Cr_4 , Al_4Cr and Al_7Cr). The aluminum rich liquid (0.4%atCr) decomposes eutectically in Al_7Cr and (Al). The (Cr) phase transforms congruently in AlCr_2 at 910°C. By means of a eutectoid reaction at 872°C, 61%atCr, the (Cr) phase decomposes in Al_8Cr_5 and AlCr_2 . The γ phase ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$) was not found in as cast or heat treated samples neither in differential thermal analysis (DTA) samples. The DTA signals did not show the formation temperature of γ ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$). The nature of the reaction involving the (Al) phase was verified to be eutectic instead of peritectic as shown in the literature.

The Cr-Nb system is characterized by having a Laves type phase Cr_2Nb , which takes part in both eutectic reactions with the terminal phases (Cr) and (Nb). The chromium rich eutectic was found to be at 20.0%atNb. The existence of the Cr_2Nb phase with a large solubility range was confirmed. The niobium rich eutectic was determined to be at 49%atNb. A CrNb phase was found in some samples of this work. Experiments to verify the stability of this phase at high temperatures or its stabilization by oxygen failed.

The ternary phase diagram Al-Cr-Nb was revised, with emphasis in the section at 1000°C. The phase relations for this section and a scheme of reactions are presented. Thermal analyses of the $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ alloy and of three other surrounding compositions show the non existence of a ternary eutectic. Quantitative microanalyses determined the equilibrium fields in the section at 1000°C. This section has eight equilibrium triangles; a large aluminum solubility for the Cr_2Nb phase at constant niobium; the AlNb_2 and AlNb_3 phases admitting approximately 8.0 and 4.5%atCr, respectively, at constant niobium; and a two phase equilibrium between Cr_2Nb and Al_3Nb .

ÍNDICE

1 Introdução

1.1 Generalidades	1
1.2 Os Novos Materiais	2
1.3 Diagramas de Fases	2
1.4 Superligas	3
1.5 O Trabalho de Tese	5
Bibliografia	8

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Sistema Al-Cr	12
2.2 O Sistema Cr-Nb	26
2.3 O Sistema Al-Nb	32
2.4 O sistema Al-Cr-Nb	36
Bibliografia	44

3 Metodologia Experimental

3.1 Fusão de Amostras	52
3.2 Tratamentos Térmicos	54
3.3 Análise Metalográfica	56
3.4 Medidas de Microdureza	58
3.5 Difração de Raios X	59
3.6 Microanálise Eletrônica	61
3.7 Análise Térmica Diferencial	63
Bibliografia	66

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo Experimental do Diagrama de Fases Al-Cr	69
4.2 Verificação Experimental do Diagrama de Equilíbrio Cr-Nb	
4.2.1 Análise do Diagrama de Fases Cr-Nb	81
4.2.2 Estudo sobre a Fase "CrNb"	85
4.3 Revisão do Diagrama Al-Cr-Nb	
4.3.1 Uma Visão sobre o Diagrama Al-Cr-Nb	89
4.3.2 Verificação da Existência do Eutético Ternário	89
4.3.3 Secção a 1000°C do Ternário Al-Cr-Nb	89
Bibliografia	100

5 Conclusões

5.1 O Diagrama Al-Cr	103
5.2 O Diagrama Cr-Nb	105
5.3 A Secção a 1000°C do Sistema Al-Cr-Nb	107
5.4 Trabalhos Futuros	107
Bibliografia	109

Apêndice

A Conversão %at. em %peso	110
B Resultados de Raios X	116
C Dados Termodinâmicos do Sistema Al-Cr	120

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

O Homem tornou-se Homo Sapiens quando passou além do aproveitamento de objetos como eram encontrados na natureza para modelar e adequá-los a funções específicas, em uma interação inteligente com o meio ambiente e as necessidades de sobrevivência e conforto. As descobertas foram sendo incorporadas à civilização à medida que sobrevivia aquele que tinha a melhor arma e melhor dominava a produção e exploração de víveres [1]. Assim a história da humanidade é também a história dos materiais.

Quando o Homem percebeu que a natureza era compreensível deu-se o primeiro passo para o desenvolvimento da ciência. O número de dados e teorias cresceu, então estes conhecimentos foram separados em blocos para serem estudados com maior resolução e assim nasceram os ramos da ciência como física, química e matemática. Ramos que foram subdivididos, criaram interseções e forneceram um número sem fim de estudos e resultados.

No Século XIX houve o início da Era do Aço, sendo também neste século o começo do desenvolvimento de técnicas de caracterização, tais como ensaios microscópicos, mecânicos, térmicos, elétricos, magnéticos, elásticos e cristalográficos. Técnicas que foram suportadas por teorias vitais à metalurgia como a Teoria Atômica, a Termodinâmica, a Cinética Química e a Física dos Cristais. Com o Século XX vieram as duas Grandes Guerras que detonaram a explosão na corrida do desenvolvimento econômico e tecnológico.

Com o advento do Ano 2000 de nossa Era, temos notícias de metais

fantásticos a bordo de naves espaciais, que transpõem as fronteiras do tempo e espaço. Estes metais, que aparentemente saltam de estórias de ficção, são produtos do êxito da avançada tecnologia metalúrgica ao produzir novas ligas metálicas para os motores a jato, reatores nucleares, circuitos eletrônicos, espelhos e outros equipamentos essenciais ao mundo contemporâneo [2].

Os metais deixaram de ter o mistério, que era a própria essência do segredo da alquimia na transformação de pedras sombrias em metais reluzentes na Idade Média, para serem produto de uma ciência aplicada e coerente, baseada na clara compreensão da estrutura e das propriedades dos metais e ligas.

1.2 Os Novos Materiais

Nos dias atuais o poder pertence a quem domina a Tecnologia. É chegada não a Era do Capitalismo, tampouco do Comunismo ou Socialismo Democrático, mas a Era da Tecnocracia. O Mundo da Idade do Silício e a Terceira Onda exigem os Novos Materiais.

Os novos materiais são aqueles que apresentam alta tecnologia na fabricação ou na utilização, economia de energia, matérias-primas e insumos. São estes: cerâmicas avançadas com microestruturas controladas, compósitos e materiais fotoativos, assim como ligas metálicas resistentes ao calor, à oxidação e à aplicação de cargas [3].

A figura 1.1, apresentada no I Encontro Estadual sobre Novos Materiais, Rio de Janeiro, apresenta o crescimento do mercado para diversos materiais na economia dos E.U.A.. Nota-se que os metais especiais e as superligas vêm crescendo na curva, buscando a substituição do aço no seu estado avançado, inoxidável.

1.3 Diagramas de Fases

Quando dois metais se juntam, ao contrário do que um desatento poderia imaginar, eles formam uma liga que possui propriedades muitas vezes de longe distantes daquelas dos metais originais [4]. Estas propriedades distintas advêm da formação de compostos intermetálicos [5].

Através dos anos um enorme número de informações sobre ligas e transformações de fase foi acumulado. Não somente sobre ligas comerciais como sobre aquelas de utilização menos comum. Um método sistemático e condensado de relacionar estas informações são os Diagramas de Fases. São eles representações gráficas, de eixos temperatura-pressão-composição, envolvendo os campos de diferentes fases fornecendo estruturas e propriedades, parâmetros de produção e condições que devem ser evitadas na obtenção destas fases.

Os diagramas de fases são úteis para predizer as fases que se encontram em equilíbrio para uma dada composição de liga a uma certa temperatura, determinar a composição química de cada fase, e calcular a quantidade de cada fase presente.

Os diagramas de fases são extremamente importantes para a metalurgia, pois proporcionam uma planta dos sistemas de ligas, a partir da qual podemos prever quais as composições que possuem propriedades adequadas ao objetivo, quais os tratamentos que devemos aplicar às ligas para desenvolver ao máximo as propriedades convenientes, e quais os tratamentos que poderão ser prejudiciais e devem, portanto, ser evitados. Representações bidimensionais de um ternário hipotético simples são vistas na figura 1.2 [6].

1.4 Superligas

O desenvolvimento de superligas para turbinas a gás começou com a tentativa de aumentar a resistência mecânica da liga resistente ao calor $Ni_{80}Cr_{20}$, através do endurecimento por precipitação. A investigação efetuada conduziu a descoberta da liga Nimonic. O níquel constitui uma

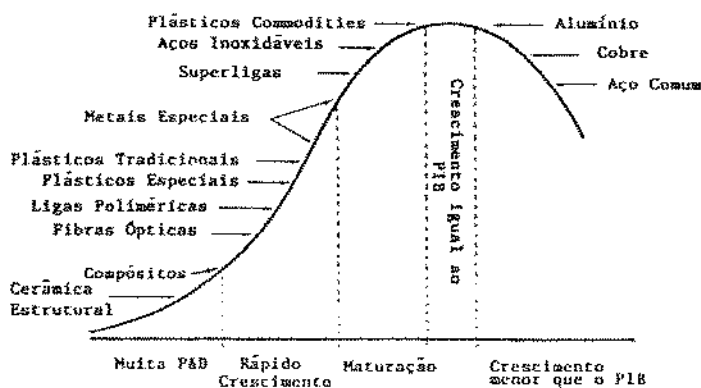


Figura 1.1: Posição Relativa dos Materiais nos E.U.A. [3].

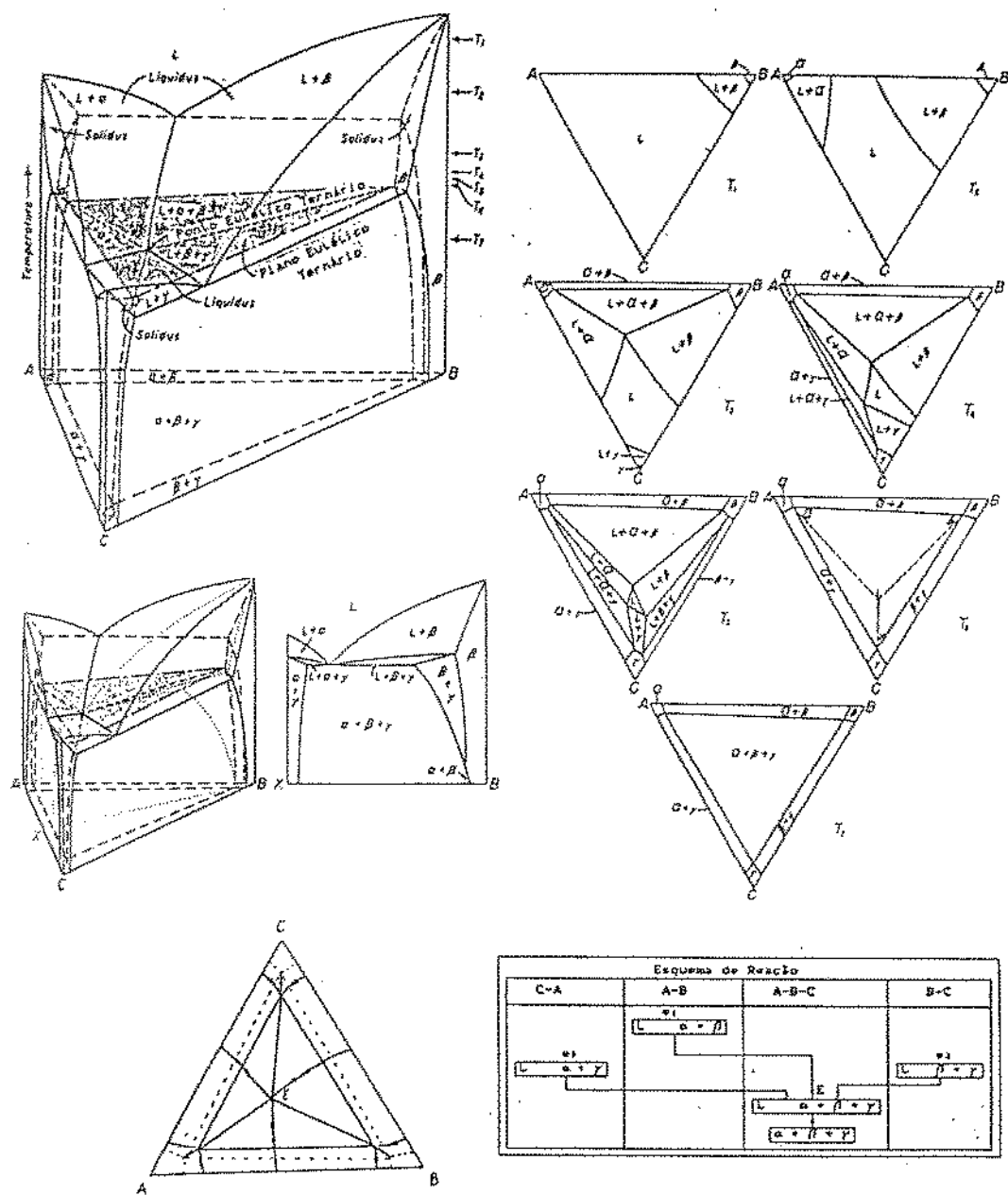


Figura 1.2: Representações Bidimensionais de um Sistema Ternário Simples Hipotético [6].

excelente matriz metálica no caso das ligas de alta temperatura, e conserva uma boa resistência mecânica até temperaturas da ordem de 1100°C. As ligas Nimonic são, em regra, endurecidas por precipitação de compostos intermetálicos, do tipo $Ni_3(Ti, Al)$ [2].

Com o consequente desenvolvimento, adequação a específicas aplicações e surgimento de algumas companhias com marcas registradas, surgiram várias composições e tratamentos de processamento dando origem a nomes comerciais conhecidos como Inconel , Hastelloy , Waspalloy , etc. Estas superligas são à base de níquel, cobalto, ferro e cromo [7].

Um novo grupo de superligas é aquele com base em metais refratários. Os metais refratários como molibdênio e nióbio têm uma boa resistência mecânica e oferecem boas possibilidades de elevação das temperaturas de trabalho das superligas para 1370°C, mas apresentam uma grande desvantagem que é a baixa resistência à oxidação a altas temperaturas. Esta dificuldade é contornada pela adição de elementos de liga ou aplicações de revestimentos. É conhecido que o cromo aumenta a resistência à oxidação do nióbio e esta resistência é ainda melhorada quando é adicionado um terceiro elemento como o alumínio [2,8].

1.5 O Trabalho de Tese

Realizar o levantamento dos diagramas de fases é trabalho que envolve conhecimentos básicos de termodinâmica, teoria da ligação metálica, solidificação dos metais, cristalografia e ainda domínio de técnicas como fusão de amostras, análise metalográfica, análise térmica diferencial, difração de raios X, microanálise eletrônica e utilização de programas de cálculo de diagramas de fases.

A escolha da determinação do diagrama do sistema Al-Cr-Nb é justificada a partir da análise de seus componentes individuais, da antevisão das propriedades dos compostos obtidos neste sistema e pela busca de ligas aplicáveis no campo das superligas.

O nióbio tem especial atenção para a utilização em ligas resistentes a altas temperaturas devido a sua alta ductilidade, boa resistência à corrosão e alto ponto de fusão, 2468°C. O interesse nacional por este metal e suas aplicações advém do fato que 70% das reservas mundiais conhecidas e economicamente aproveitáveis estão em solo brasileiro, cerca de 461,5 mil

toneladas de minério com cerca de 2,50% em Nb_2O_5 . A exploração e comercialização brasileira tem suprido 60% do consumo mundial deste metal. A reserva brasileira é suficiente para abastecer o mercado mundial por pelo menos quatro séculos [9].

O alumínio e o cromo são adicionados ao nióbio com a finalidade de formar um filme protetor contra a oxidação e ainda dar lugar a compostos intermetálicos que contribuam no aumento da resistência mecânica da liga através do endurecimento por precipitação [10].

O alumínio é o mais importante metal não-ferroso, sendo o metal mais abundante na crosta terrestre. O alumínio possui baixa densidade ($2,70 \text{ g/cm}^3$ contra $8,57 \text{ g/cm}^3$ do nióbio e $7,20 \text{ g/cm}^3$ para o cromo), implicando em menor peso de suas ligas, facilitando seu emprego em equipamentos de transporte e materiais transportados. Sua alta resistência à oxidação e fácil conformação proporciona sua utilização nos setores alimentícios, da construção civil e eletrodomésticos [11].

O cromo é um metal de transição. Podendo também ser considerado um metal refratário, ponto de fusão em 1863°C . Possui grande utilização, conferindo propriedades de resistência à corrosão e à oxidação às suas ligas, com destaque aos aços inoxidáveis [12].

Encontramos também fases interessantes no sistema Al-Cr-Nb. A fase Nb_3Al é uma fase supercondutora, $T_c \simeq 18,8 \text{ K}$ [13]. A fase Nb_2Al , que é a fase σ (sigma), e a fase Cr_2Nb , exemplo da conhecida fase de Laves, possuem alto empacotamento e são frágeis, sendo indesejáveis em superligas [14]. E a solução sólida $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Nb})$ que deve possuir interessante evolução da Temperatura de Néel. Vários são os trabalhos sobre quasicristais e amorfos em ligas Al-Cr [15,16,17].

Estudos das relações de fases no sistema Al-Cr-Nb têm sido notados na literatura, sempre buscando a aplicação de ligas do referido sistema para trabalho em altas temperaturas. Loria [8], em publicação sobre superligas a base de nióbio, listou resultados de duas ligas do sistema Al-Cr-Nb, Nb-20Al-15Cr e Nb-15Al-10Cr. Estas ligas se mostraram frágeis embora com alta resistência à oxidação a 1000°C . Sims [7], em histórico sobre as superligas, cita a utilização de revestimentos Al-Cr-Nb. Solidificação unidirecional de ligas com composições próximas a liga $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ foi indicada por Kaufmann [18] e realizada por Thomas [19]. A tentativa baseava na conjugação da resistência de fibras de NbAl_3 em uma matriz de Cr_5Al_8 . No entanto os lingotes obtidos por Thomas eram frágeis, o que impediu a

sua caracterização mecânica. A questão da fragilidade das superligas e dos intermetálicos tem merecido grande atenção atualmente, dando origem a uma verdadeira engenharia de contorno de grão [20].

As secções isotérmicas do diagrama Al-Cr-Nb apresentadas no trabalho de revisão feito por Gama [21], baseadas em estudos sobre o ternário Al-Cr-Nb de Svechnikov [22] e Hunt [23], corrigidas segundo os binários Al-Cr, Cr-Nb e Al-Nb [24,25,26] apresentam incoerências entre si e linhas incógnitas que justificam o trabalho de tese.

Com o domínio da tecnologia, as descobertas acidentais, abundantes em tempos de outrora, se rarefizeram dando lugar ao estudo sistemático e disciplinado. Com a conclusão deste trabalho esperamos que as pessoas ávidas por respostas às suas necessidades de materiais, que deitarem os olhos sobre o sistema Al-Cr-Nb, encontrem um conjunto maior de respostas do que o atualmente oferecido pela literatura.

Bibliografia

- [1] CERQUEIRA LEITE, Rogério C. e colaboradores. Nióbio, Uma Conquista Nacional, DAG Gráfica e Editorial Ltda., Livraria Duas Cidades. (1988), 7-26 e 85-91.
- [2] COTTRELL, Alan H.. Introdução à Metalurgia, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Lisboa (1976), 7-19 e 765-770.
- [3] LONGO, Wladimir P. e MONTEIRO, Sérgio N.. Anais do I Encontro Estadual sobre Novos Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, (1988), 4-8.
- [4] GORDON, Paul. Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, McGraw-Hill Book Company, N.Y., (1968).
- [5] WESTBROOK, J. H. (ed.). Intermetallic Compounds, John Wiley & Sons, Inc. London, (1967), 1-12.
- [6] RHINES, Frederick N.. Phase Diagrams in Metallurgy - Their Development and Application, McGraw-Hill Book Company, N. Y., (1956).
- [7] SIMS, Chester Thomas. *A History of Superalloys Metallurgy for Superalloy Metallurgists*, Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys, AIME, Pennsylvania, USA, (1984), 399.
- [8] LORIA, Edward. *Niobium-base Superalloys via Powder Metallurgy Technology*, Journal of Metals, July, (1987), 22-26.
- [9] CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Catálogos, Araxá-MG, (1989).

- [10] GOLDSCHMIDT, H. J.. J. Iron Steel Inst., London, 194, (1960), 169-180.
- [11] KINGS, Franklin. Aluminium and its Alloys, Chenchister, England, (1988), 1-42.
- [12] A.S.M.. Metals Handbook, Vol. 2, 8th Edition, (1975), 292.
- [13] ALEKSSEVSKI, N. E., AGEEV, N. V. and SHAMRAI, V. F.. *Superconductivity of Certain Ternary Solid Solutions Based on Nb₃Al*, Fisika Metallov i Metalloved, 43, (1977), 1, 29-35, Phys. Met. Metallogr., 43, (1977), 29-35.
- [14] MEYERS, Marc André e CHAWLA, K. K.. Princípios de Metalurgia Mecânica, Editora Edgard Bltcher Ltda. (1982), 418-420.
- [15] INOUE, A. , KIMURA, H. and MASUMOTO, T.. *Formation, Thermal Stability and Electrical Resistivity of Quasicrystalline Phase in Rapidly Quenched Al-Cr Alloys*, Journal of Materials Science, 22, (1987), 1758-1768.
- [16] ZHOU, W. L., LI, X. Z., KUO, K. H.. *A New Hexagonal Metastable Phase Coexisting with the Decagonal Quasicrystal in Al-Cr-Ni and Al-Mn-Ni Alloys*, Scripta Metallurgica, 23, (1989), 1571-1574.
- [17] BENDERSKY, L. et al.. *Rapidly Solidified Al-Cr Alloys: Structure and Decomposition Behaviour*, Journal of Materials Science, 21, (1986), 1889-1896.
- [18] KAUFMAN, L. and NESOR, H.. *Theoretical Approaches to the Determination of Phase Diagrams*, Annual Rev. Mat. Sci. , 3, (1973), 1-30.
- [19] THOMAS, M. K.. *Unidirectional Solidification of a Cr-Nb-Al Eutectic Alloy*, "Conf. In Situ-Composites-II", Lake George, N. Y., (1976), 37-47. Eds.: Jackson, M. R., Walter, J. L., Hertzberg, R. W..
- [20] LIU, C. T.. *Ordered Intermetallic Alloys - Physical Metallurgy, Mechanical Behavior, and Structural Applications*, Lectures in IPEN-SP, (1990).

- [21] GAMA, Sergio. *The Aluminium-Chromium-Niobium System, Ternary Alloys - A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, VCH, (1991). Eds.: G. Petzow and G. Effenberg
- [22] SVECHNIKOV, V. N., SHURIN, A. K., AND DIMITRIEVA, G. P.. *Investigation of Alloys in the Nb-NbCr₂-NbAl₃ System.*(in Russian), Issledovaniya Staloi i Splavov "Study of Steels and Alloys", Publ. "Nauka", Moscow, (1964), 104-107.
- [23] HUNT Jr., C. R. and RAMAN, A.. *Alloy Chemistry of $\beta(\mu-U)$ -Related Phases. I- Extension of μ - and Occurrence of μ' -Phases in the Ternary Systems Nb(Ta)-X-Al ($X = Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo$), Z. Metallkde, 59, (1969), H9, 701-707.*
- [24] MASSALSKI, Thaddeus B. (ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, (1986), vol. 1, 103-104.
- [25] MASSALSKI, Thaddeus B. (ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, (1986), vol. 1, 839-840.
- [26] JORDA, J. L., FLÜKIGER, R., and MÜLLER, J.. *A New Investigation on the Niobium-Aluminium System*, J. Less-Common Met., 75, (1980), 227-239.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Sistema Al-Cr

A primeira sugestão para o diagrama Al-Cr que nós temos notícia é a de Guillet [1], baseada nos experimentos de Hindrichs [2]. Tal diagrama mostra uma linha solidus a 644°C, indo do alumínio puro a 85 %pesoCr, e uma liquidus a 980°C acima de 55 %pesoCr. Para temperaturas maiores que 980°C, uma região de dois líquidos foi indicada bem como a existência de um composto intermetálico Cr_3Al .

O diagrama da figura 2.1 mostra o campo de imiscibilidade de dois líquidos, mas omite outras características do diagrama de Guillet.

Goto e Dogane [3] mostraram que a linha liquidus cresce de um eutético a 1%pesoAl e 654°C para um peritético a 36%pesoCr e 1170°C e encontraram dois compostos intermetálicos, CrAl_7 formado por uma reação peritética a 725°C e CrAl_4 também por reação peritética a 1011°C. Medidas realizadas por Fink e Freche [4] determinaram um peritético a 661°C ao invés de eutético a 654°C [3].

Podemos, no entanto, considerar que o diagrama Al-Cr tomou forma com Bradley e Lu [5]. Trabalhando com materiais com pureza 99,9%, eles realizaram análises de raios X em cerca de 70 amostras do sistema. Amostras foram resfriadas lentamente a partir de 800°C ou temperadas (resfriamento brusco) em água a partir de 1000 e 1100°C. Estes autores determinaram nove fases nas amostras resfriadas lentamente a partir de 800°C e duas outras nas ligas temperadas.

O diagrama da figura 2.2 resume os resultados de Bradley e Lu [5]. A es-

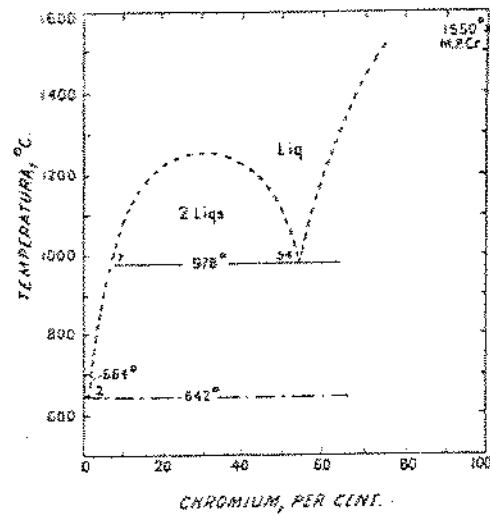


Figura 2.1: Diagrama Al-Cr no ano de 1921 (Internacional Critical Tables), contido na ref. [5].

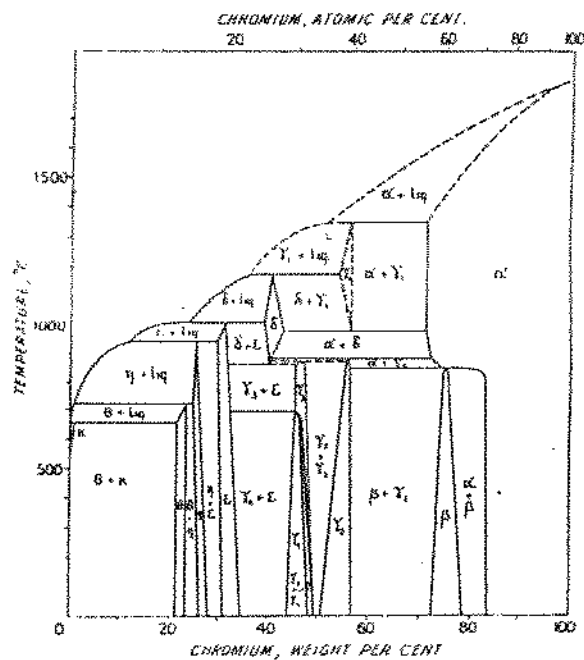
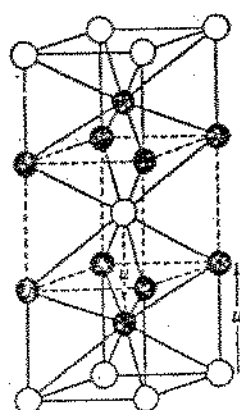


Figura 2.2: Diagrama de Fases Al-Cr, segundo Bradley e Lu [5].

estrutura cúbica de corpo centrado formada pela solução de Al em Cr existe de 0 a 30 %peso Al para temperaturas maiores que 850°C, abaixo desta temperatura, ligas contendo cerca de 75 %pesoCr sofrem transformação estrutural de cúbica de corpo centrado para estrutura tetragonal. O diagrama traz quatro fases do tipo γ -latão, sendo uma de alta temperatura, γ_2 , relacionada como Cr_5Al_8 , que decompõe-se a 890°C. A fase γ_3 (Cr_4Al_9) existe entre as temperaturas de 700 e 870°. Abaixo de 700°C, ocorre uma transformação gradual de γ_3 em γ_4 . Bradley e Lu [5] observaram ainda mais três fases no lado rico em alumínio, às quais atribuíram estequiometrias CrAl_7 , $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$ e CrAl_4 , com pontos de fusão 725, 900 e 1011°C, respectivamente. E mais uma fase, estável a alta temperatura, dada como CrAl_3 , foi indicada existir entre 850 e 1180°C.

Bradley e Lu [5,6] determinaram as estruturas das diferentes fases:
 CrAl_7 - ortorrômbica (pseudo hexagonal);
 Cr_5Al_8 - romboédrica embora a estrutura seja quase idêntica a γ -latão,
 Cu_5Zn_8 , grupo espacial C_{3v}^5 (R3m);
 Cr_2Al - super-rede formada pelo empilhamento de três células cúbicas de corpo centrado nas quais dois planos de átomos de Cr alternam com um de Al, cujo grupo espacial foi dado como D_{4h}^{17} (14/mmm). A figura 2.3 representa esta estrutura.

O diagrama Al-Cr foi revisto por Koster e colaboradores [7]. Estes autores, que haviam estudado a evolução das propriedades magnéticas no Sistema Al-Mn [8], fizeram um estudo similar para o sistema Al-Cr, e por coerência fazem uma revisão do diagrama de fases Al-Cr. Koster e col. [7] usaram os metais refinados eletroliticamente, com quatro noves em porcentagens peso e fundiram as ligas em forno a arco, homogeneizaram com tratamentos térmicos segundo tabela 2.1, e temperaram ligas em água.



Cr_2Al		Elements
Cr-Cr (centre)	2.43 Å	2.49 Å (b. c. c.)
Al-Cr (centre)	2.63 Å	
Al-Cr (edge)	2.75 Å	
Al-Al	2.99 Å	2.86 Å (f. c. c.)



Figura 2.3: Estrutura da Fase Cr_2Al [5].

% at. Cr	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tempo (dias)
14 a 20	700	7
20 a 25	800	14
25 a 60	1000	3
60 a 100	1100 a 1200	2,5 horas

Tabela 2.1 - Tratamentos térmicos utilizados por Koster [7].

As amostras analisadas metalograficamente tiveram a microestrutura revelada por ataque de ácido fosfórico 85%, contendo gotas de ácido clorídrico segundo o teor em cromo. Os estudos de estrutura foram realizados em câmara de Guinier com radiação Cu- $K\alpha$. As fronteiras dos campos de fases foram determinadas através de medidas de susceptibilidade magnética e estrutura microscópica.

O diagrama proposto por Koster e col. [7], apresentado na figura 2.4, consiste de uma reação peritética a $1350^{\circ}C$ em que (Cr) (lê-se cromo solução sólida) reage com líquido dando origem á fase γ_1 (Al_5Cr_5) a aproximadamente 40 %at.Cr. A fase γ_1 por sua vez a $1170^{\circ}C$ origina δ (Al_5Cr_4) numa reação que foi descrita como:

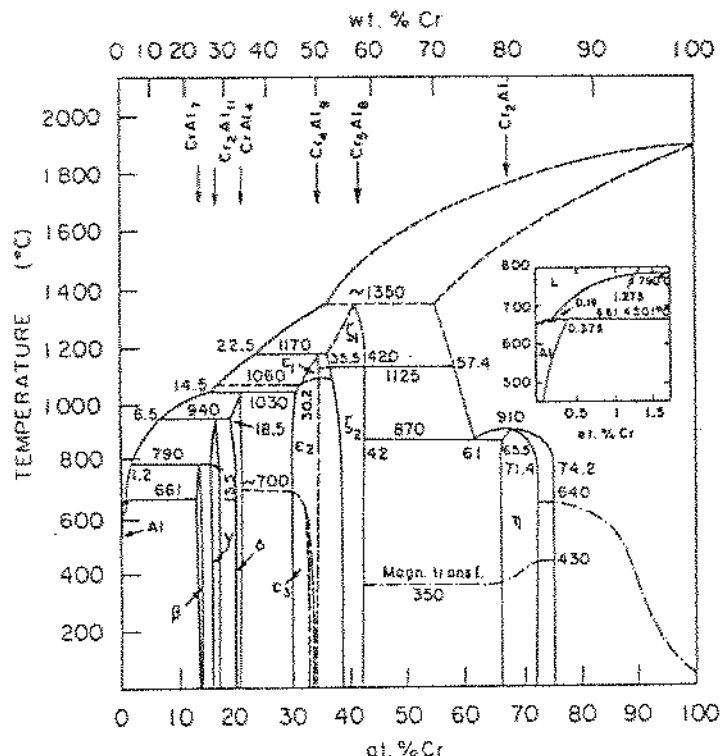
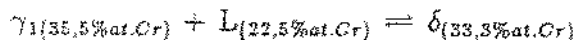
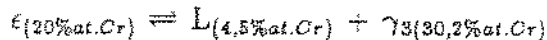


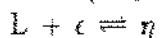
Figura 2.4: Diagrama de Fases Al-Cr segundo Köster [7].



A fase ϵ (Al_4Cr) é resultante de γ_3 (Al_9Cr_4) a 1030°C:



As fases η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$) e θ (CrAl_7) formam-se segundo as reações:



A fase $\text{Cr}-\alpha$ (solução sólida) muda de estrutura (transformação congruente), a 910°C, para Cr_2Al , que é uma fase ordenada. Esta fase participa em uma reação eutetóide:



Os limites dos campos das fases de estrutura γ -latão não foram bem determinados. Os demais limites são indicados abaixo:

$$\delta / (\delta + \gamma_2) \text{ ——— } 33,5 \text{ \%at. Cr}$$

$$(\delta + \gamma_2) / \gamma_2 \text{ ——— } 36,0 \text{ \%at. Cr}$$

$$\gamma_2 / (\gamma_2 + \alpha) \text{ ——— } 42,0 \text{ \%at. Cr}$$

$$(\gamma_2 + \alpha) / \alpha \text{ ——— } 57,4 \text{ \%at. Cr}$$

A dependência das fronteiras de fase com a temperatura no estado sólido é pequena, exceto no caso do Cr- α que muda de 43,7%at.Al a 1200°C para 39 %at.Al a 870°C. A fase δ só é estável entre 1170 e 1060°C. Abaixo desta última temperatura, surge a fase γ_3 , que a temperaturas entre 600 e 800°C, origina a fase γ_4 , possivelmente em uma transformação de ordem. Köster e col. [7] não encontraram a fase CrAl₃ prevista por Bradley e Lu [5]. Hoffmann e Wiehr [9] mostraram que a fase CrAl₇ cristaliza-se monoclinicamente. W. Johnson e col. [10] realizaram medidas de atividade do alumínio em ligas Al-Cr entre 890 e 1126°C e 13 a 80 %at.Al. Foram determinados os limites de composição dos compostos CrAl₄, Cr₄Al₉ e Cr₅Al₈ a 1000°C como sendo 79 a 80, 66 a 70 e 59 a 63 %at.Al, a solubilidade máxima de alumínio em cromo sendo 43 %at.Al. Os resultados de Johnson e col. são reproduzidos na figura 2.5.

As fronteiras de fase foram determinadas como a intersecção das porções da curva de atividade que varia com a composição para uma dada temperatura (campos de uma fase) com as porções que são constantes com a composição (campos de duas fases).

As conclusões de Johnson estão em excelente concordância com os resultados de Köster e col. [7]. Acredita-se que Bradley e Lu [5] não obtiveram completo sucesso na têmpera das amostras. Johnson apresenta em seu trabalho as energias livres parciais molares de alumínio e cromo que foram calculadas a partir das medidas de atividade dos componentes a 1000°C.

Tommie Lindahl [11] fez um estudo sobre as fases γ -latão no Sistema Al-Cr utilizando raios X. Conclui que a fase γ_2 é romboédrica e existe a 1000°C, identificou γ_4 abaixo de 600°C com composição entre 32,8 e 35,1 %at.Cr e estequiometria Cr₉Al₁₇.

Em 1970, Varich e col. [12], usando tão altas taxas de resfriamento quanto 10⁴ a 10⁵ graus/s a partir do estado líquido, para ligas de alumínio com 3,4, 4,0 e 4,6 %peso Cr, determinaram a concentração de saturação das soluções sólidas Al-Cr. Análises de raios X revelaram a fase CrAl₄, metaestável, em fitas formadas a partir da liga 4,6 %pesoCr temperadas a partir de temperaturas da ordem de 920°C.

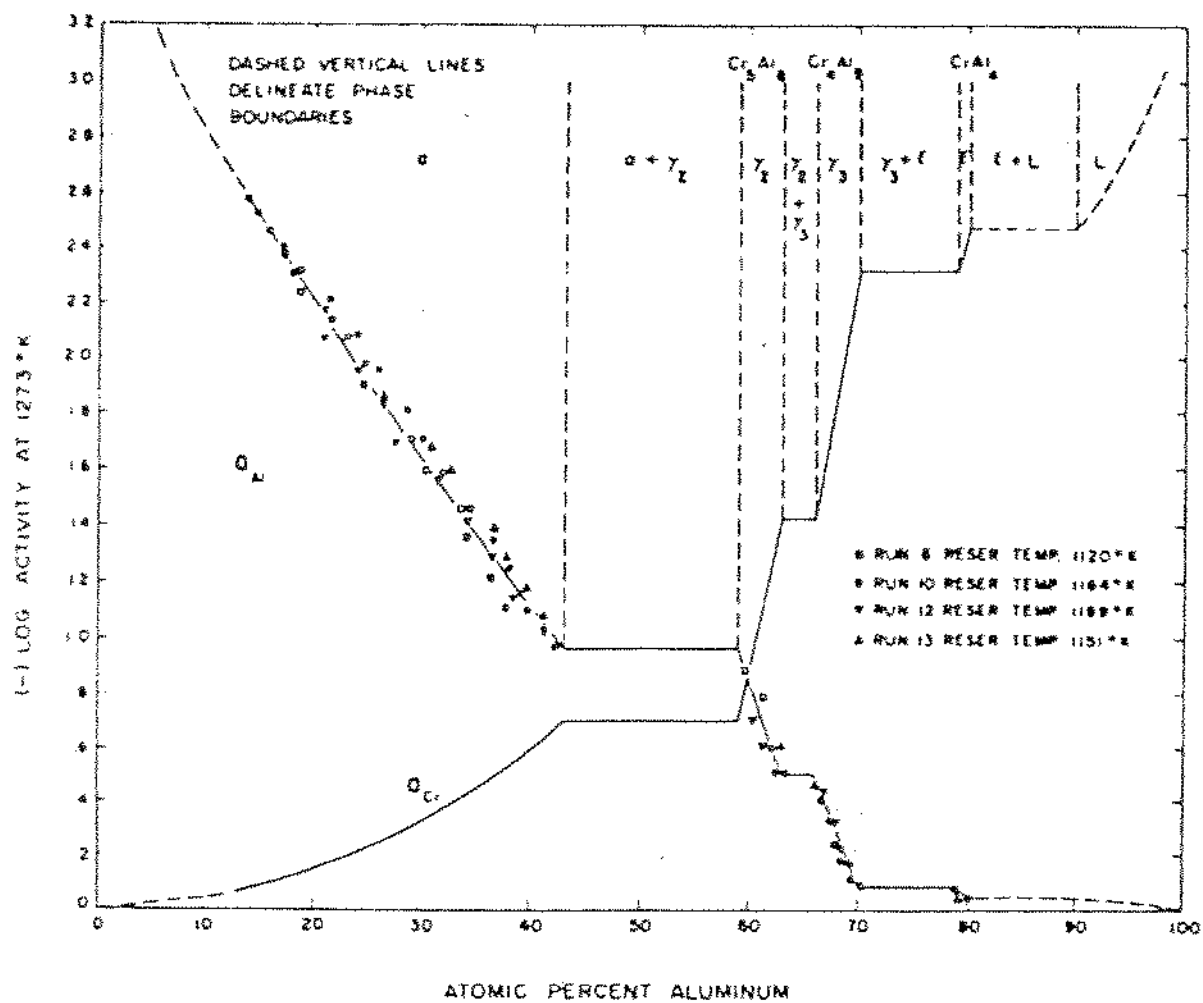


Figura 2.5: Log. atividade do cromo e do alumínio versus a composição a 1000°C [10].

Composição da Liga	Temperatura (°C)	Composição de Fases	Cr em α -Al % peso
90% Al + 10% Cr	710	α -Al + θ	0,70 a 0,72
	865	α -Al + η	2,65 a 2,68
	1100	α -Al + θ + η	1,38 a 1,42
80% Al + 20% Cr	710	α -Al + θ	0,60 a 0,70
	865	α -Al + η	1,78 a 1,82
	960	α -Al + θ + η	1,38 a 1,42

Tabela 2.2 - Grau de supersaturação de alumínio solução sólida e composição de fases nas ligas Al-Cr estudadas por Vengrenovich [13].

Vengrenovich [13,14] estudou a cristalização fora do equilíbrio de ligas Al-Cr (10, 15 e 20 %pesoCr), utilizando taxas de resfriamento da ordem de 400 a 500 graus/s a partir de temperaturas de 700 a 1000°C. Os métodos de análise usados por ele foram raios X, análise térmica e metalografia. Seus resultados são resumidos na tabela 2.2. Na figura 2.6, vemos os termogramas para a liga Al-20%pesoCr. Os efeitos exotérmicos a 620°C e 582°C foram interpretados como correspondentes à transformação da maioria dos precipitados dispersos da fase $Al_{11}Cr_2$ na fase estável Al_7Cr . O pico endotérmico a 660°C corresponde ao início da fusão e a 822°C à transformação peritética de Al_7Cr em $Al_{11}Cr_2$, considerando que ocorreu um sobreaquecimento.

Warlimont e Furrer e col. [15,16] prepararam ligas Al-Cr com 0,27, 1,4, 2,9, 4,2, 5,4, 7,9 e 9,0 %at.Cr¹. As amostras foram fundidas a partir dos elementos com 99,99 %Al e 99,9 %Cr por vários minutos a cerca de 100°C acima da liquidus e em seguida temperadas por "splat-cooling", com

¹ Análises químicas confirmaram as respectivas composições 0,24, 1,2, 2,3, 3,6, 4,6, 6,0, 7,1 %at.Cr

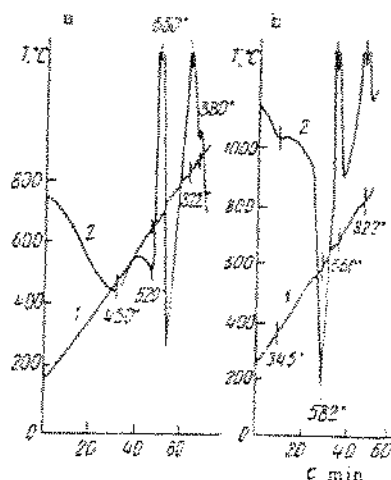


Figura 2.6: Termogramas de Aquecimento de Ligas Al-Cr cristalizadas fora de Equilíbrio

- a - 20 %Cr cristalizada a partir de 800°C,
- b - 20 %Cr, cristalizada a partir de 1100°C.
- 1 - Aquecimento, 2 - Curva Diferencial.

taxas de resfriamento da ordem de 10^7 K/s. Foram produzidas fitas com espessuras variando de 0,1 a 100 μm . A liga 0,27 não apresentou nenhum cristal formado, as ligas Al-1,4Cr e Al-2,9Cr continham cristais de formação primária de Al_7Cr , para as outras ligas de mais altas concentrações de Cr a precipitação primária de $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ foi observada. Os autores notaram que a morfologia das fases $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ e Al_7Cr é próxima, dificultando identificação metalográfica e que também os cristais destas fases possuem padrões de difração de raios X similares. Nas ligas Al-7,9Cr e principalmente Al-9,0Cr foram encontradas linhas referentes possivelmente a Al_4Cr , embora esta fase ainda não tenha sido determinada quanto à sua estrutura.

Tendeloo e Broeder [17,18] realizaram estudos por meio de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X de ligas $\text{Cr}_{100-X}\text{Al}_X$ ($10\% \text{at.} \leq X \leq 33\% \text{at.}$). Os dois artigos discutem a estrutura da fase Cr_2Al e a existência de uma nova fase do lado rico em cromo. Os parâmetros de rede medidos para a esta nova fase são:

$$a = 0,3004 \text{ \AA}, c = 0,8647 \text{ \AA} \text{ e } c/a = 2,878.$$

Esta nova fase foi descoberta graças a imagens de alta resolução de ligas

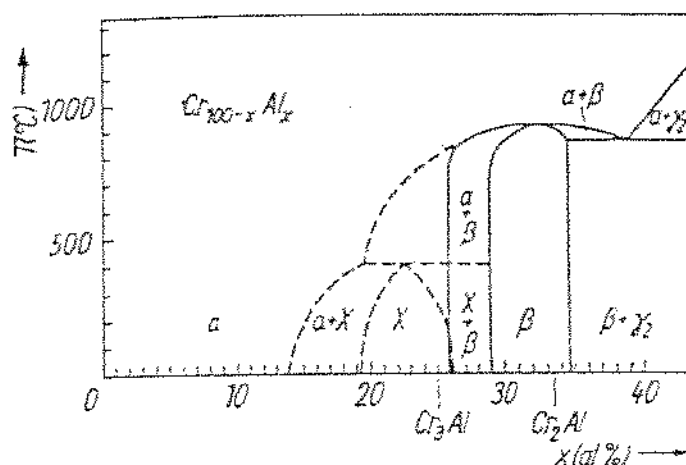


Figura 2.7: Tentativa de Correção do diagrama Al-Cr por Tendeloo [18].

$Cr_{100-x}Al_x$ ($20\%at. \leq X \leq 25\%at.$), veja figura 2.7. A nova fase, assumida com estequiometria Cr_3Al_5 , se forma por uma reação peritética a $400^\circ C$. A estrutura desta fase foi descrita como romboédrica Cr_3Al_3 ou como uma super-rede Cr_3Al ou ainda como um contorno de antifase da fase Cr_2Al .

L. Bendersky e col. [19] estudaram o comportamento de decomposição e estrutural de ligas Al-Cr rapidamente solidificadas. Estes pesquisadores examinaram a microestrutura de fitas de 2 mm de largura por 20 μm de espessura, as quais continham acima de 15 %pesoCr. Botões de ligas contendo 1, 2, 5 e 15 %pesoCr foram preparados por forno a arco usando Al e Cr tão bons quanto 99,999% e 99,5%, respectivamente. O processo de produção das ligas para análise foi "melt-spinning". As técnicas utilizadas para análise foram raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras com 1 e 2 %peso Cr apresentaram apenas uma fase, a solução sólida supersaturada (Al), com solubilidade máxima de equilíbrio 0,77 %pesoCr. A amostra de 5 %peso Cr em algumas regiões apresentou pequenas "esferas" multi-fase vizinhadas por grãos em forma de pétalas, embebidas em uma matriz Al- α , a composição média nas "esferas" sendo 22 %pesoCr. A fase em forma de pétala foi dada como Al_7Cr . A amostra 15 %pesoCr

apresentou pequenas esferas com uma composição entre as das fases Al_7Cr e $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, 22 ± 2 %peso Cr. Concluem que pelo processo de "melt-spinning" a concentração do cromo em Al solução sólida pode ser estendida até aproximadamente 5 %pesoCr.

Vários outros são os trabalhos sobre ligas Al-Cr. Tratando das propriedades magnéticas como a evolução da Temperatura de Néel, ou propriedades de transporte [20], equacionamento na solidificação unidirecional [21], propriedades termoelétricas e elétricas [22,23], propriedades de quasicristalinos [24] e propriedades magnéticas [25,26,27].

Ellner e col. [28] usaram técnicas de raios X para estudar as fases do sistema Al-Cr, no intervalo de 0 a 70 %at.Al. Confirmaram a existência de similaridade entre as estruturas das fases γ -latão previstas por Bradley e Lu [5], determinaram ser a fase γ_3 um isótipo Cu_5Zn_8 com grande intervalo de homogeneidade, utilizando de têmpera com alta taxa de resfriamento. Em uma sequência de três micrografias mostram as transformações de $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, $\gamma_2 \rightarrow \gamma_3$ e a fase γ_3 . O diagrama destes autores é apresentado na figura 2.8.

Alguns autores fizeram compilações acerca do Sistema Al-Cr, como Hansen [29], Elliot [30] e Shunk [31] no "Binary Alloy Phase Diagrams" e seus primeiro e segundo suplementos. O Metals Handbook [32] traz o diagrama Al-Cr e as estruturas das fases do referido Sistema. Massalski [33] reproduz o diagrama do Metals Handbook, figura 2.9.

Os autores destas duas últimas publicações preocuparam-se em corrigir segundo o IPTS 68 as temperaturas de transformação previstas por Köster [7], no entanto Köster havia colocado as temperaturas características do diagrama com final em dezenas redondas, dando a entender uma precisão de 5 graus.

Dados termodinâmicos, principalmente baseados na tese de mestrado de Johnson [10], foram tabelados por Hultgren [34] e Dinsdale [35]. Dados sobre as estruturas das diferentes fases foram tabelados no Metals Handbook [32] e por Pearson [36]. Estes dados são vistos na tabela 2.3 e em apêndice.

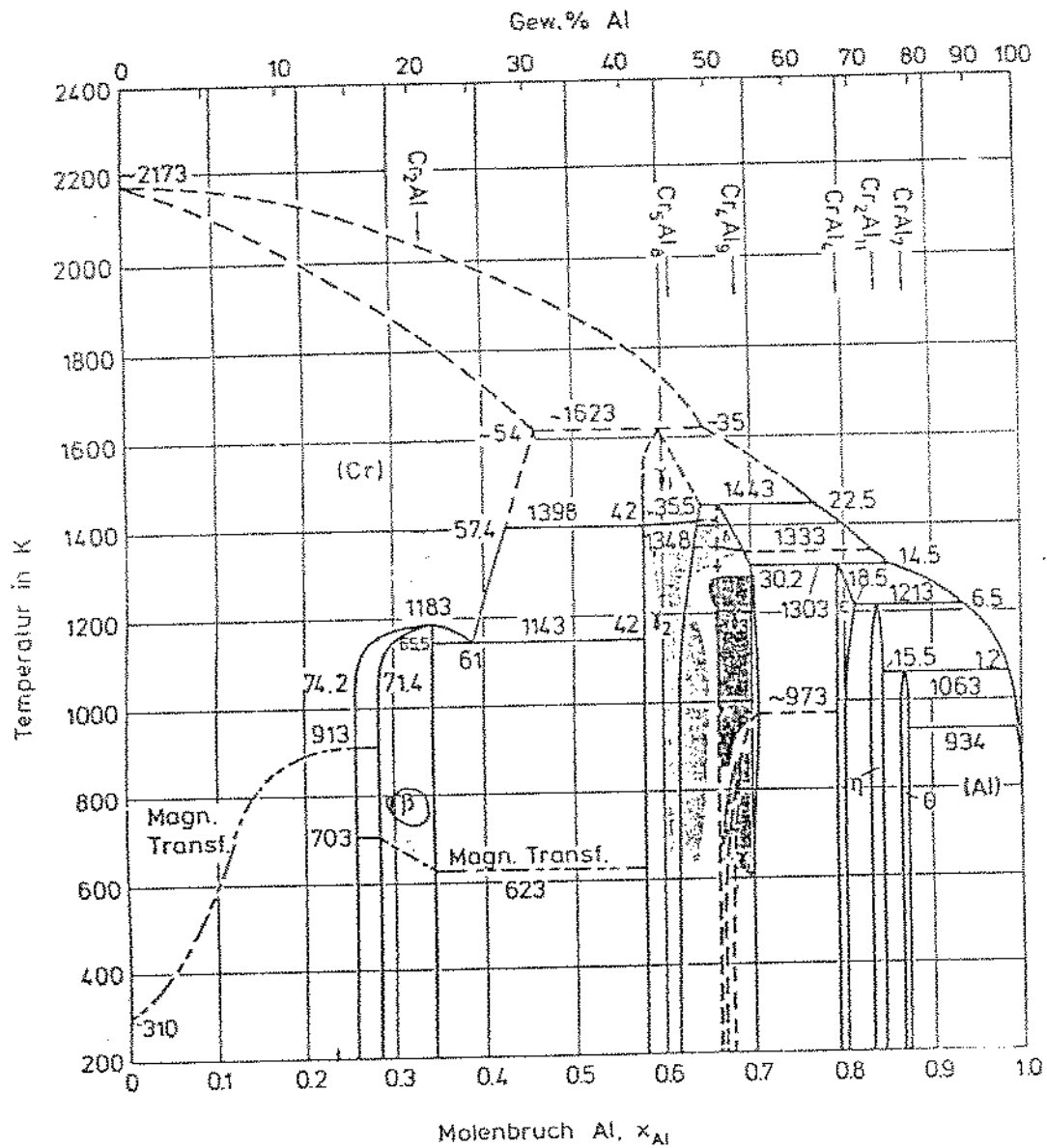
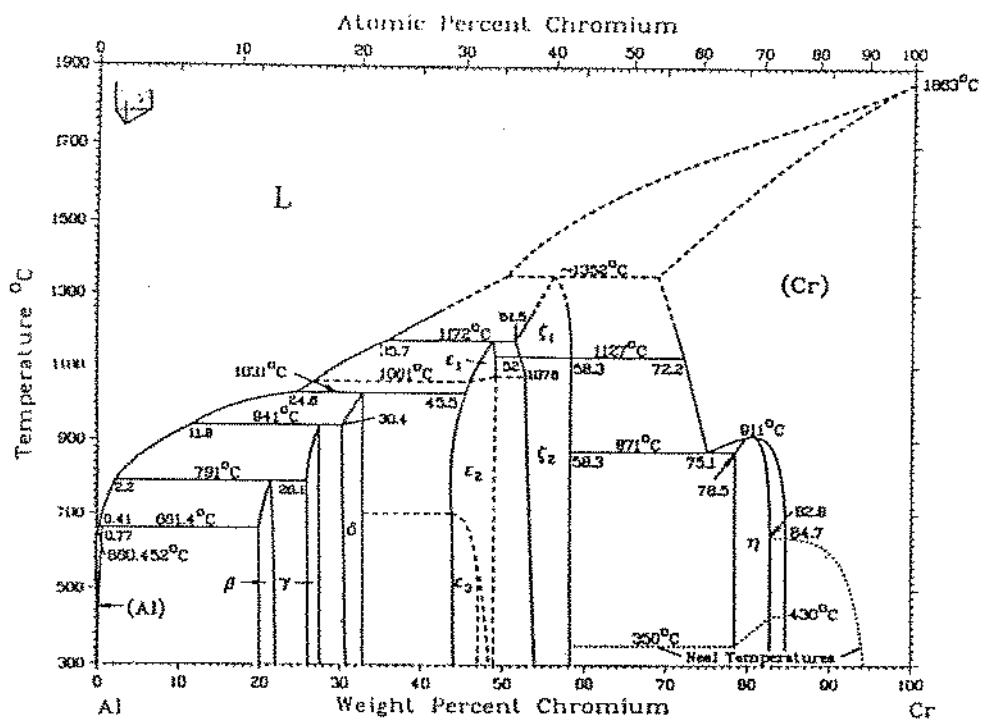
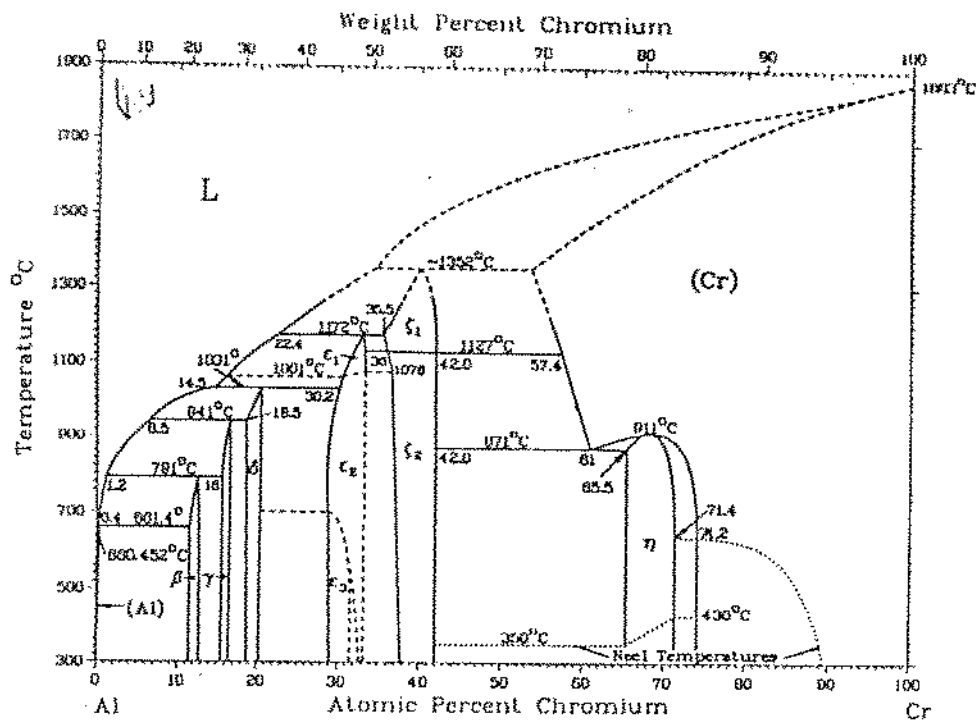


Figura 2.8: Diagrama de Fases Al-Cr apresentado por Ellner e col. [28].



From [Metals].

Figura 2.9: Diagramas de Fases Al-Cr apresentado no "Binary Alloy Phase Diagrams" [33].

Al-Cr (Aluminum-Chromium)

By L. A. WILLEY

The (Al) solubility is from Willey (Gen Ref 1); the remainder of the diagram is from Köster, Wachtel and Grube (1). Crystal-structure data are from Pearson (Gen Ref 2):

Phase	Formula	Symmetry	Symbol	Prototype
β	θ AlCr	ecm	...	α' Al-V
γ	Al_3Cr_2	comp ortho	...	...
δ	...	unknown	...	...
ϵ	...	unknown	...	...
ϵ_2	Al_3Cr_2	comp cu	Related to DB_{12} α	γ brass
ϵ_3	γ Al_3Cr_2 (?)	comp cu	Related to DB_{12} α	γ brass
η	Al_3Cr_2	comp cu	Related to DB_{12} α	γ brass
ζ (a) ...	Al_3Cr_2 (LT)	rhomb	DB_{12}	Al_3Cr_2 (LT)
η	AlCr_2	bct	Cr_{11}	MoSi_2

(a) Phase ζ : has also been reported to have a rhombohedrally distorted pseudo bcc structure with the formula Al_3Cr_2 . (Lindahl *et al.*, Ref 2).

1. W. Köster, E. Wachtel and K. Grube, *Z Metallk*, Vol 54, 1963, p 393-401

2. T. Lindahl, A. Pilotti and S. Westman, *Acta Chem Scand*, Vol 22, 1968, p 748-752

Tabela 2.3 - Estruturas Cristalinas do Sistema Al-Cr [32].

2.2 O Sistema Cr-Nb

O Sistema Cr-Nb (cromo-nióbio) foi revisto por Venkatraman [37] em 1986. O sistema se caracteriza por uma fase, Cr_2Nb , de formação congruente, a qual forma um eutético com cada uma das soluções sólidas terminais (Cr) e (Nb).

A figura 2.10 traz o diagrama revisto por Venkatraman [37], as curvas liquidus são baseadas no trabalho de Goldschmidt [38], as temperaturas eutéticas e a temperatura de fusão congruente selecionadas por Venkatraman [37] são apresentadas nas tabelas 4 e 5.

Autores	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Elyutin [40]	1683 ± 10
Elliot [48]	1713
Misencik [42]	1743
Goldschmidt [38]	1773
Pan [49]	1723 ± 5
Kormilov [51]	1733
Rudy [46]	1730 ± 10
Valor selec.[37]	1770 ± 50

Tabela 2.4 - Temperaturas da Fusão Congruente Cr_2Nb [37].

Autores	Eutético rico em Cr		Eutético rico em Nb	
	Temp. (°C)	%at. Cr	Temp. (°C)	%at. Cr
Elyutin [40]	1602	21 a 22	1662	39
Eremenko [41]	1662	20,1	1713	48,9
Goldschmidt[38]	1620	≈ 12	1602	≈ 53
Pan [50]	1642	19,3	1662	49
Rudy [46]	1668	≈ 19	1703	≈ 48
Selecionado [37]	1620 ± 40	≈ 12	1650 ± 50	≈ 50

Tabela 2.5 - Temperaturas e Composições eutéticas do Sistema Cr-Nb [37].

A solubilidade admitida por (Cr) e (Nb) foi calculada supondo que as curvas solvus correspondessem a uma relação linear entre o logaritmo da solubilidade (% at.) versus $1/T$.

Kubaschewski e Schneider [39] encontraram um composto intermetálico com um largo intervalo de homogeneidade, o qual descreveram como Cr_3Nb_2 . A solubilidade do Nb em (Cr) foi dada como 5 %at.Nb em torno de 1300°C .

Há uma discordância quanto ao intervalo de homogeneidade da fase Cr_2Nb . Enquanto alguns autores [40,41,42] julgam ser o intervalo de homogeneidade extremamente estreito, outros [38,43,44,45] acreditam em várias porcentagens atômicas.

Os pesquisadores do sistema Cr-Nb concordam com a estrutura cúbica tipo MgCu_2 (C15) para Cr_2Nb [42,44,46,47,48,49,50,51], mas entre eles, alguns [48,49,50,51] relatam a ocorrência de uma modificação a altas temperaturas para a forma hexagonal do tipo MgZn_2 (C14). A existência desta transformação é indicada na figura 2.11 por uma linha tracejada. A tabela 2.6 apresenta estas estruturas.

As duas estruturas permitidas para a fase Cr_2Nb tiveram seus parâmetros de rede medidos. Os parâmetros de rede para a fase hexagonal são:

$$a = 0,493 \text{ nm e } c = 0,812 \text{ nm,}$$

já para a fase cúbica:

$a = 0,700 \text{ nm}$ a $0,702 \text{ nm}$ do lado rico em Cr para o lado rico em Nb.

Goldschmidt [38] trabalhou com maior atenção em dados de equilíbrio a 1000°C e pontos da curva liquidus que foram determinados por pirômetro óptico. O diagrama publicado por este autor é reproduzido na figura 2.11.

Elyutin e Funke [40] encontraram uma fase cúbica tipo Laves Cr_2Nb e um composto hexagonal do tipo Cr_3Nb_2 que foi detectado em um largo intervalo de composição.

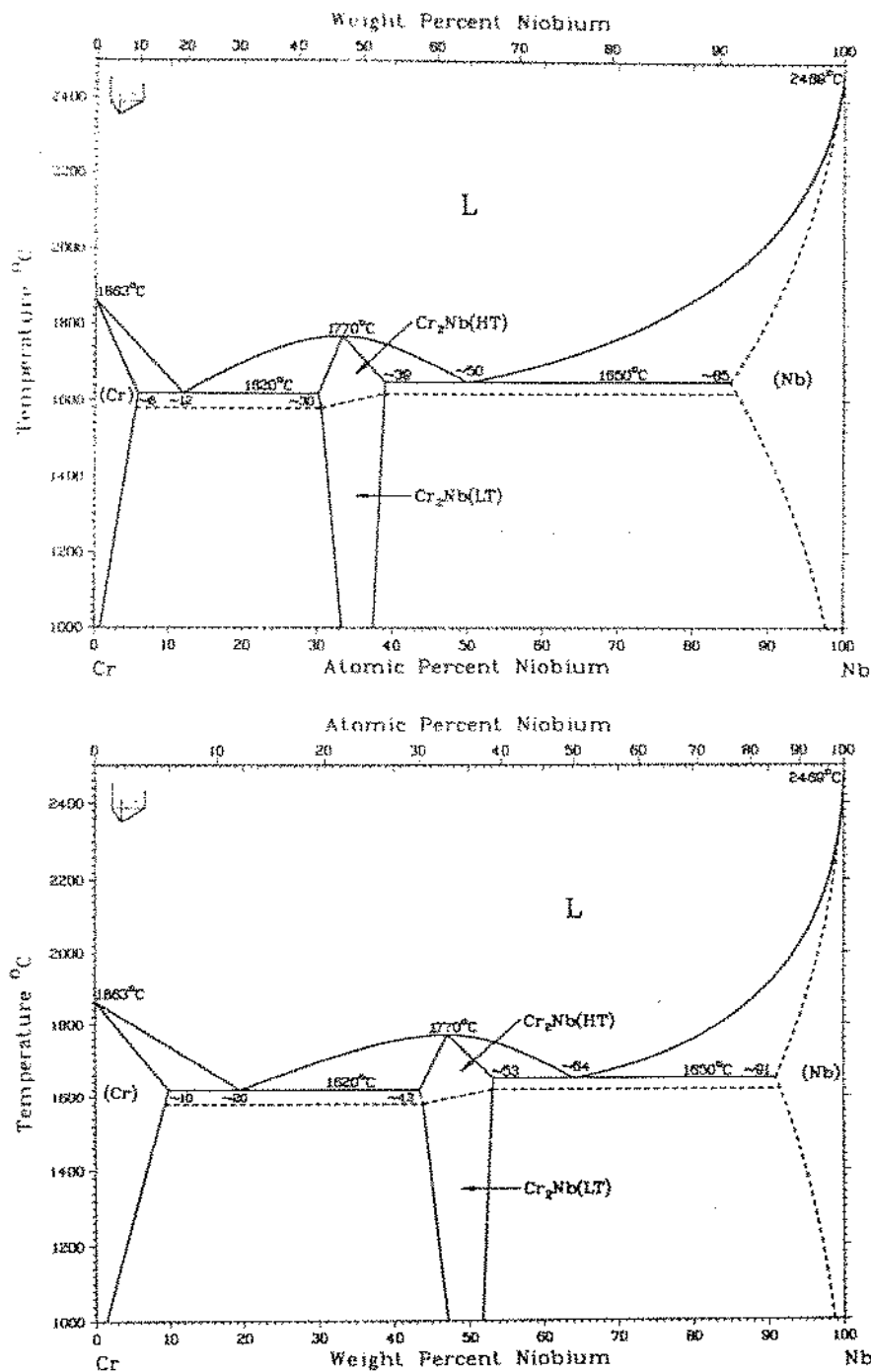
Eremenko e col. [41] publicaram o diagrama da figura 2.12, no qual a fase Cr_2Nb é dada como estequiométrica, a solubilidade do Nb em (Cr) sendo 1,5 %at.Nb a 1350°C e a do Cr em (Nb) 20 %at.Nb a 1600°C e 12,5 %at.Nb a 1500°C .

Pan [49] publicou o diagrama da figura 2.13, onde as temperaturas para as reações invariantes e para as curvas liquidus e solidus foram determinadas a partir de análise térmica diferencial. O primeiro eutético é indicado a 30 %pesoNb, o segundo a 65%pesoNb. A solubilidade máxima, nas temperaturas eutéticas, do nióbio no cromo, é 17%pesoNb e do cromo no nióbio, é 82%pesoNb.

Molokanov [54] realizou o cálculo do diagrama Cr-Nb em termos de aproximação a solução regular. Este autor estimou teoricamente as energias de mistura de excesso, encontrou uma reação eutetóide a 530°C e considerou a fase Cr_2Nb de baixa temperatura sendo formada por reação peritetóide.

Realizando experimentos com pares de difusão, Birks [53] encontrou duas outras fases Cr_7Nb e CrNb . Atribuiu-se a impurezas a presença destas fases [37]. A fase Cr_7Nb pode ser dada como (Cr) (cromo solução sólida), já que sua camada é estreita e não é bem distinta no par de difusão, já a fase CrNb aparece de maneira clara.

Assessed Cr-Nb Phase Diagram



M. Venkatraman and J.P. Neumann, submitted to the APD Program.

Figura 2.10: Diagrama de Fases Cr-Nb apresentado por Venkatraman [37].

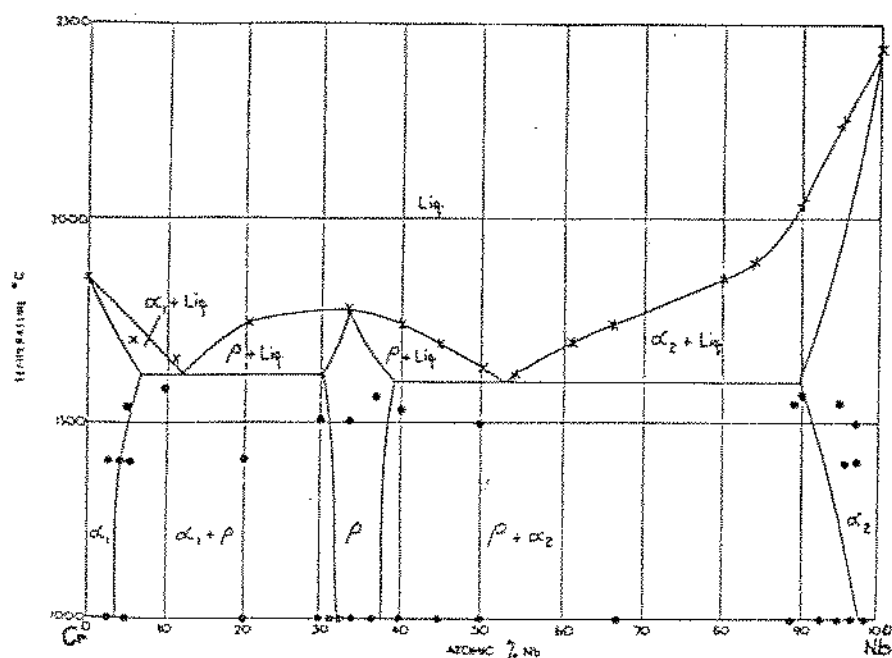


Figura 2.11: Diagrama de Fases Cr-Nb obtido por Goldschmidt [42] x pontos de fusão observados, • ligas tratadas.

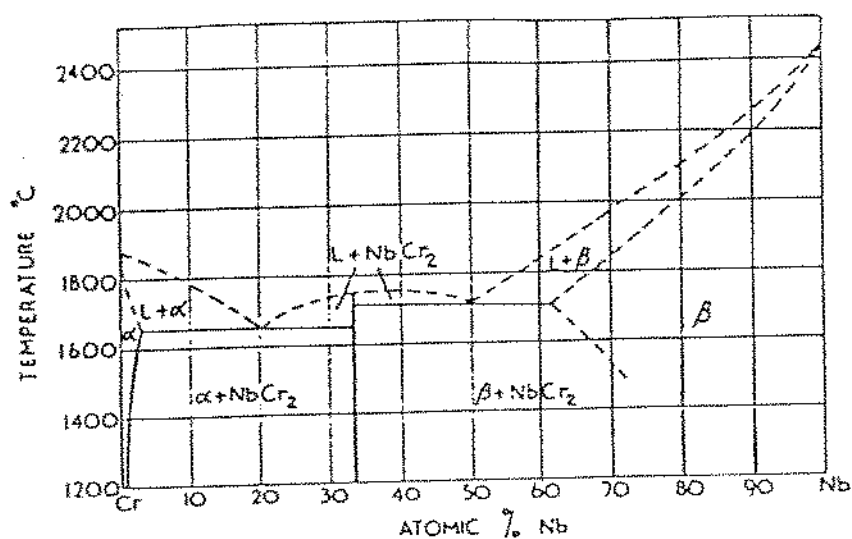


Figura 2.12: Diagrama de Fases Cr-Nb segundo Eremenko [41].

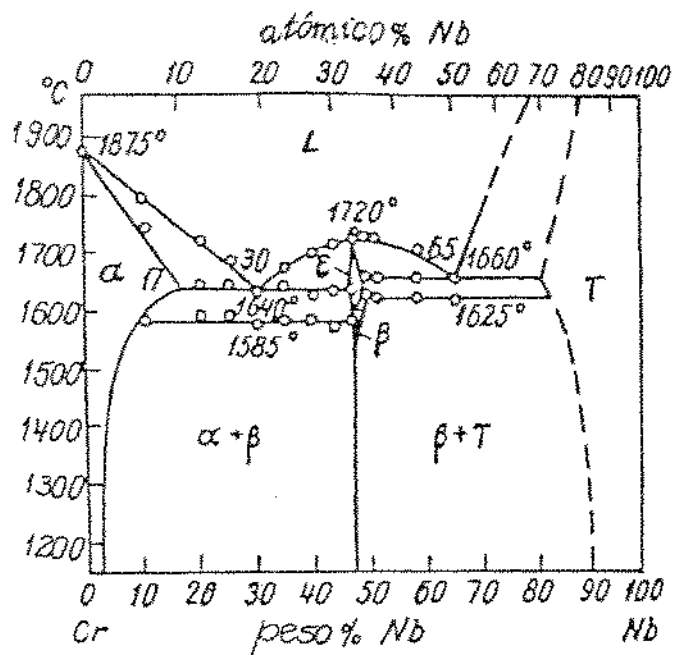


Figura 2.13: Diagrama de Fases Cr-Nb segundo Pan [49].

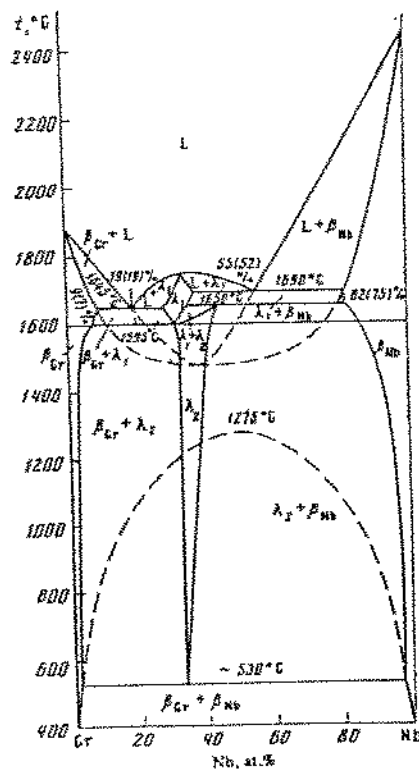


Figura 2.14: Diagrama de Fases Cr-Nb calculado por Molokanov [54].

2.3 O Sistema Al-Nb

Uma avaliação do Sistema Al-Nb, contendo 31 referências, foi feita por Elliot e Shunk em 1981 [55]. Três fases intermediárias são descritas: Al_3Nb , AlNb_2 e AlNb_3 . A primeira de formação congruente e as duas restantes formadas periteticamente.

Para ligas ricas em Al foram relatadas reações eutética [56,57] e peritética [58,59,60,61], sendo aceita esta última conforme figura 2.14.

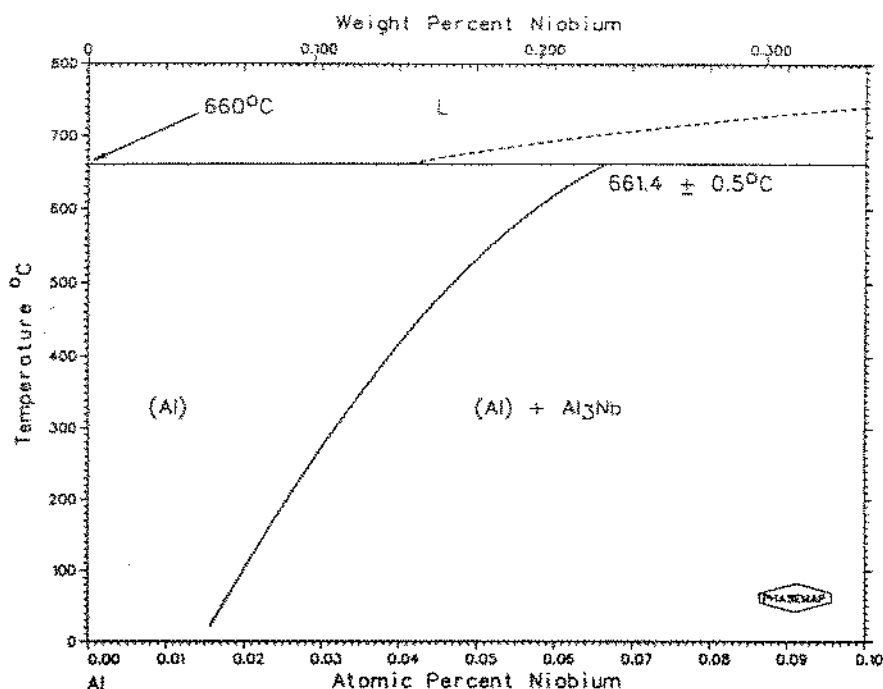


Figura 2.15: Detalhe da porção rica em Al do diagrama Al-Nb [55].

Baseado no trabalho de Lundin [58] o diagrama Al-Nb é dado na figura 2.15. Este diagrama está em desacordo com Richards [57] que previu duas outras fases AlNb_5 e Al_2Nb_5 com mudanças no esquema de reação do sistema.

Jorda e col. [62] através de um estudo envolvendo várias técnicas experimentais redeterminaram os limites de campos e temperaturas de reação

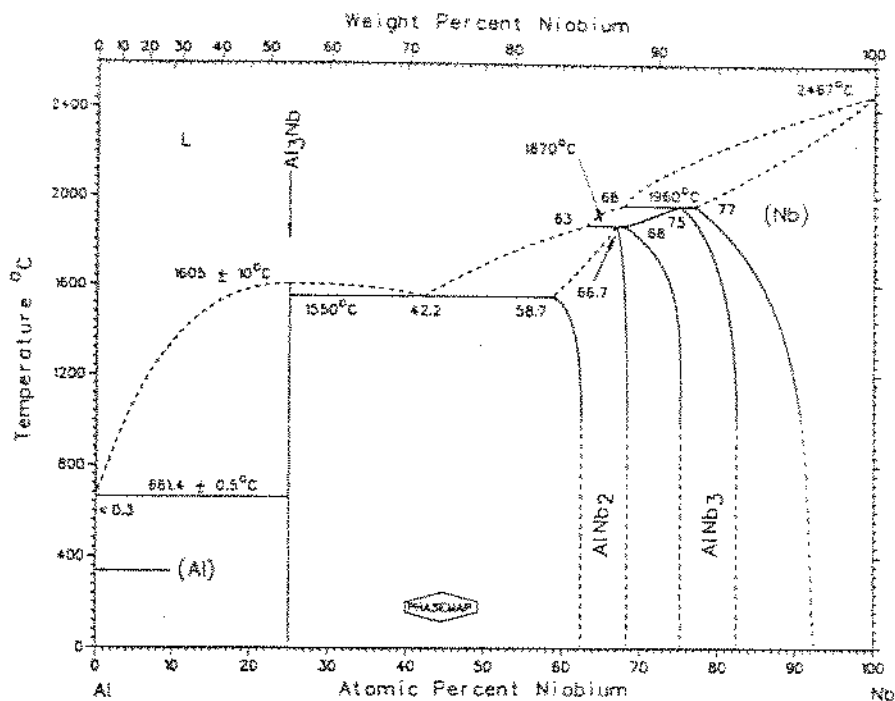
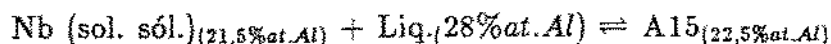


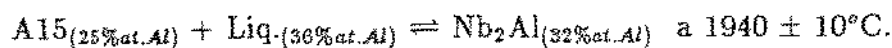
Figura 2.16: Diagrama de fases Al-Nb segundo Elliot e col. [55].

no Sistema Al-Nb, resultando no diagrama da figura 2.16.

Ainda de acordo com Jorda [62], a solução sólida nióbio de estrutura CCC estende-se até 21,5 %at.Al para a temperatura do primeiro peritético a $2060 \pm 10^\circ\text{C}$, sendo que a solubilidade cai para 9 %at. Al a 1000°C . A fase Nb_3Al , de propriedades supercondutoras interessantes ($T_c = 18,8 \text{ K}$), é de formação peritética:

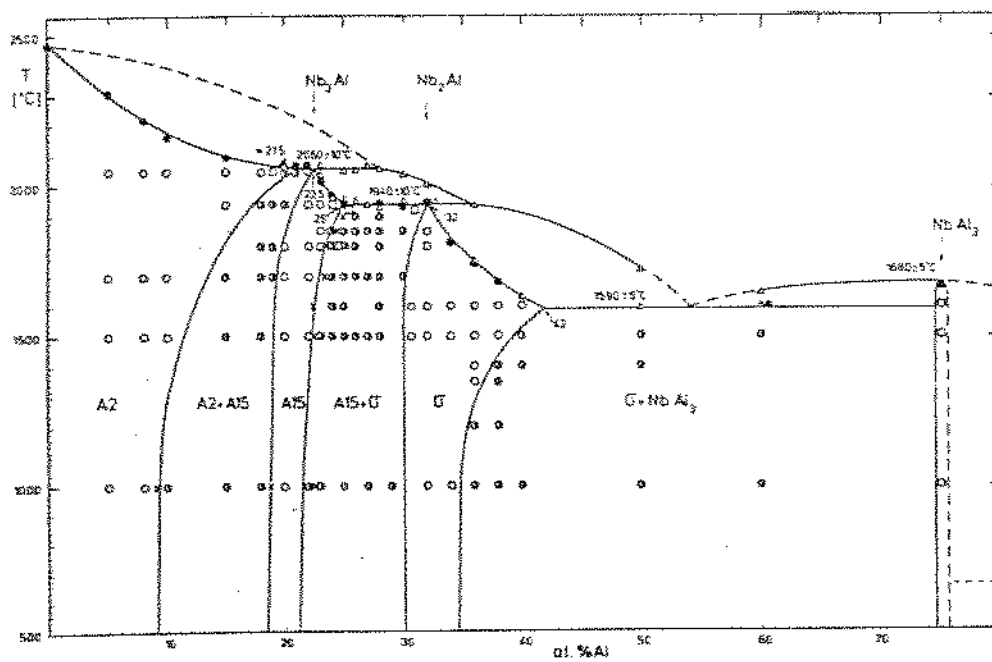


com microdureza medida de $1160 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$. A fase Nb_2Al , fase σ (sigma), tetragonal, é formada por reação peritética:



A microdureza para a fase Nb_2Al é $1250 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$. A fase NbAl_3 funde congruentemente a 1590°C possuindo microdureza Vickers medida de $750 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$, para carga de 100 gf.

A fase Al_3Nb é tetragonal do tipo Al_3Ti (tI8), AlNb_2 também tem



The Nb-Al phase diagram
 O, single phase; □, two phases;
 ●, LTA; △, DTA; ○, microprobe analysis; x, phase boundary determination by X-ray analysis.

Figura 2.17: Diagrama de fases Al-Nb segundo trabalho de Jorda [62].

estrutura tetragonal, (σ - CrFe, tP30), já AlNb_3 é cúbica, protótipo Cr_3Si e símbolo de Pearson cP8. Os dados sobre a estrutura cristalina das fases no sistema Al-Nb são resumidos na tabela 2.7.

Fase	Composição at. %Nb	Símbolo Pearson	Protótipo
(Al)	<0,3	cF4	Cu
Al_3Nb	25	tI8	Al_3Ti
AlNb_2	58,7-68	tP30	σ -CrFe
AlNb_3	68-82	cP8	Cr_3Si
(Nb)	77-100	cI2	W

Tabela 2.7 - Estruturas Cristalinas no Sistema Al-Nb [54]

2.4 O Sistema Ternário Al-Cr-Nb

Uma revisão bibliográfica do Sistema Al-Cr-Nb apresentando secções isotérmicas a 1000, 1200 e 1500°C do Sistema Al-Cr-Nb será publicada em trabalho do Max Planck Institut [63].

Secções a 1200 e 1500°C do sistema Nb-Cr₂Nb-Al₃Nb foram publicadas por Svechnikov [64]. Hunt e Raman [65], pretendendo um maior conhecimento das relações de fase nos sistemas que envolvem superligas, atacaram os sistemas Nb-X-Al (X = Mo, Cu, Ni, Co, Cr). Kaufman e col. [66] calcularam secções a 1000, 1200, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 e 2000°C, assim como a projecção liquidus do Sistema Al-Cr-Nb.

Svechnikov e col. [64] trabalharam 46 ligas ternárias, fundidas em forno a arco a partir de pós com 99,99 %Al, 99,95 %Cr e cavacos de Nb, 99,99 %. Realizaram tratamentos térmicos sob atmosfera inerte de argônio de 17 a 30 horas a 1500°C e 105 horas a 1200°C, e utilizaram das técnicas de difração de raios X e metalografia para gerar as secções isotérmicas. Os resultados deste trabalho são plotados na figura 2.17. A adição de Al estabiliza a fase Cr₂Nb de estrutura hexagonal e as fases AlNb₃ e AlNb₂ estendem-se para dentro do ternário segundo um teor constante de Al, ou seja, o Nb sendo substituído pelo Cr.

Hunt e col. [65] trabalharam 22 ligas delineando a parte Nb-Cr-Al₃Nb da Secção do Ternário a 1000°C, usando amostras fundidas em forno a arco sob atmosfera de argônio a partir de pós de Al 99,999 %, Cr e Nb 99,9 %. Amostras foram recozidas a 1000°C por 168 horas em cápsulas de quartzo sob vácuo e resfriadas ao ar. Somente difração de raios X foi realizada para levantar a secção reproduzida na figura 2.18. Este trabalho sugere que AlNb₃ e AlNb₂ penetram a Nb constante para dentro do ternário, ou seja, o Al sendo substituído por Cr.

Kaufman [66], utilizando de cálculo de diagramas de fases, encontrou, na parte de alta temperatura Cr-Cr₃Al₂-NbAl₃-Nb, um ponto mínimo de fusão a 1317°C para 54at%Al-34at%Cr-12at%Nb. Assim ele sugere que esta composição forneceria propriedades mecânicas interessantes, por consistir de uma liga de precipitados de NbAl₃, que poderiam ser solidificados unidirecionalmente, em matriz de 50at%Al-55at%Cr-5at%Nb. Este composto combinaria resistência mecânica e à oxidação. A projecção liquidus, na figura

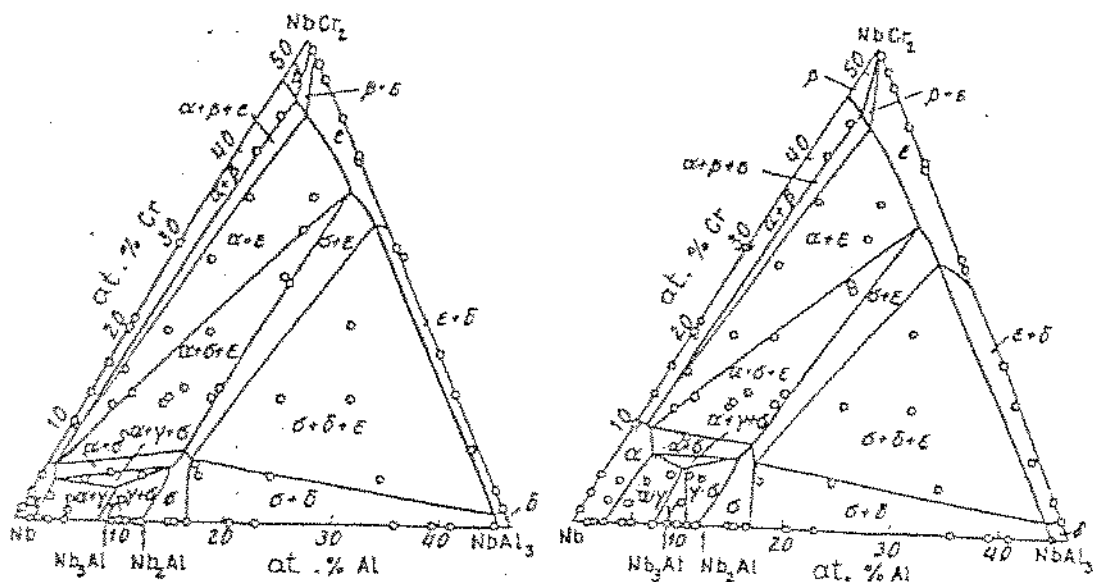


Figura 2.18: Secções a 1200 e 1500°C do Sistema Nb-NbAl₃-NbCr₂ [64].

2.19. ainda mostra um eutético quase binário entre Cr₂Al₃²(ρ) e Al₃Nb (τ) a 1360°C para 63at%Al-30at%Cr-7at%Nb.

Complementando o trabalho de Kaufman, Thomas [67] constatou que aparentemente a composição eutética prevista está localizada em um vale eutético monovariante descendo para um eutético quase binário entre Cr₂Al₃ (ρ) e Al₃Nb (τ). Este autor trabalhou 10 botões a partir de Al 99,95%, Cr 99,99% e Nb 99,8% fundidos em forno a arco sendo que primeiro foram feitas ligas Cr-Nb e então adicionado Al. Os botões foram estudados metalograficamente após pelo menos quatro fusões. Para a solidificação unidirecional, as amostras foram refundidas pelo menos mais duas vezes. A unidade de solidificação unidirecional consistiu de um forno a resistência de molibdênio com molde de cobre refrigerado. A taxa de crescimento de 2,5cm/h foi usada para produzir lingotes de 9,5 mm de diâmetro e 108 mm de comprimento. O ponto de fusão da liga 54at%Al-34at%Cr-12at%Nb foi encontrado estar entre 1346 e 1366°C, cerca de 30 a 50°C acima do previsto por Kaufman [66]. As estruturas observadas neste trabalho são apresentadas na tabela 2.8.

²Parece que uma melhor descrição seria Cr₅Al₈.

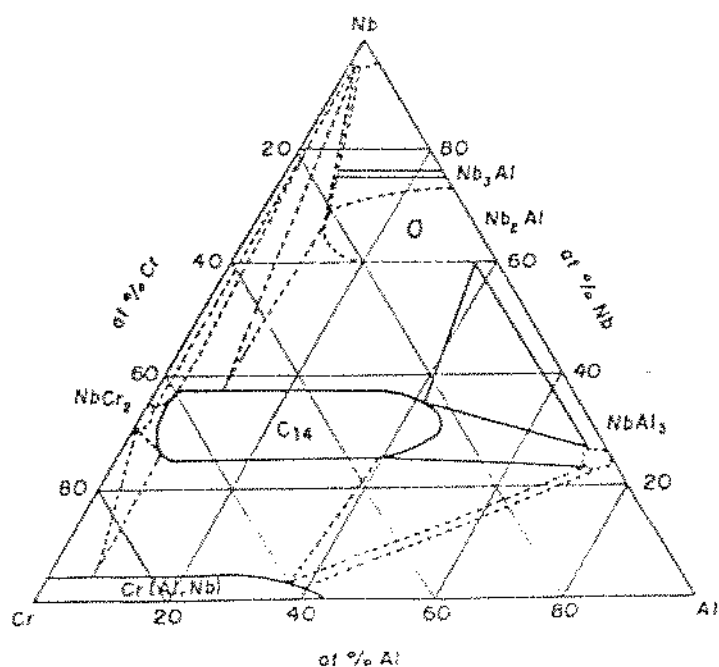


Figura 2.19: Secção a 1000°C do Sistema Al-Cr-Nb segundo Hunt [65].

Amostra at.% Al-Cr-Nb	Fases Observadas
54,4-34,0-11,6 56,4-35,5- 8,0	Eutético (Cr_{22} , $AlCr_2$, Al_3Cr_2 + $NbAl_3$)
51,9-42,8- 5,3 49,5-38,6-12,0	Primário Cr_{22} ($AlCr_2$, Al_3Cr_2) + + Eutético (Cr_{22} , $AlCr_2$, Al_3Cr_2 + $NbAl_3$)
57,1-40,8- 2,1 60,0-36,3- 3,7	$AlCr_2$, Al_3Cr_2 + Eutético (Al_3Cr_2 + $NbAl_3$)
62,6-30,2- 7,2 58,0-30,1-11,8	Primária + Eutético (Al_3Cr_2 + $NbAl_3$)
37,8-46,9-15,3 52,1-32,3-15,6	Dendritas + + Eutético (Cr_{22} , $AlCr_2$, Al_3Cr_2 + $NbAl_3$)

Tabela 2.8 - Estruturas Observadas por Thomas [67].

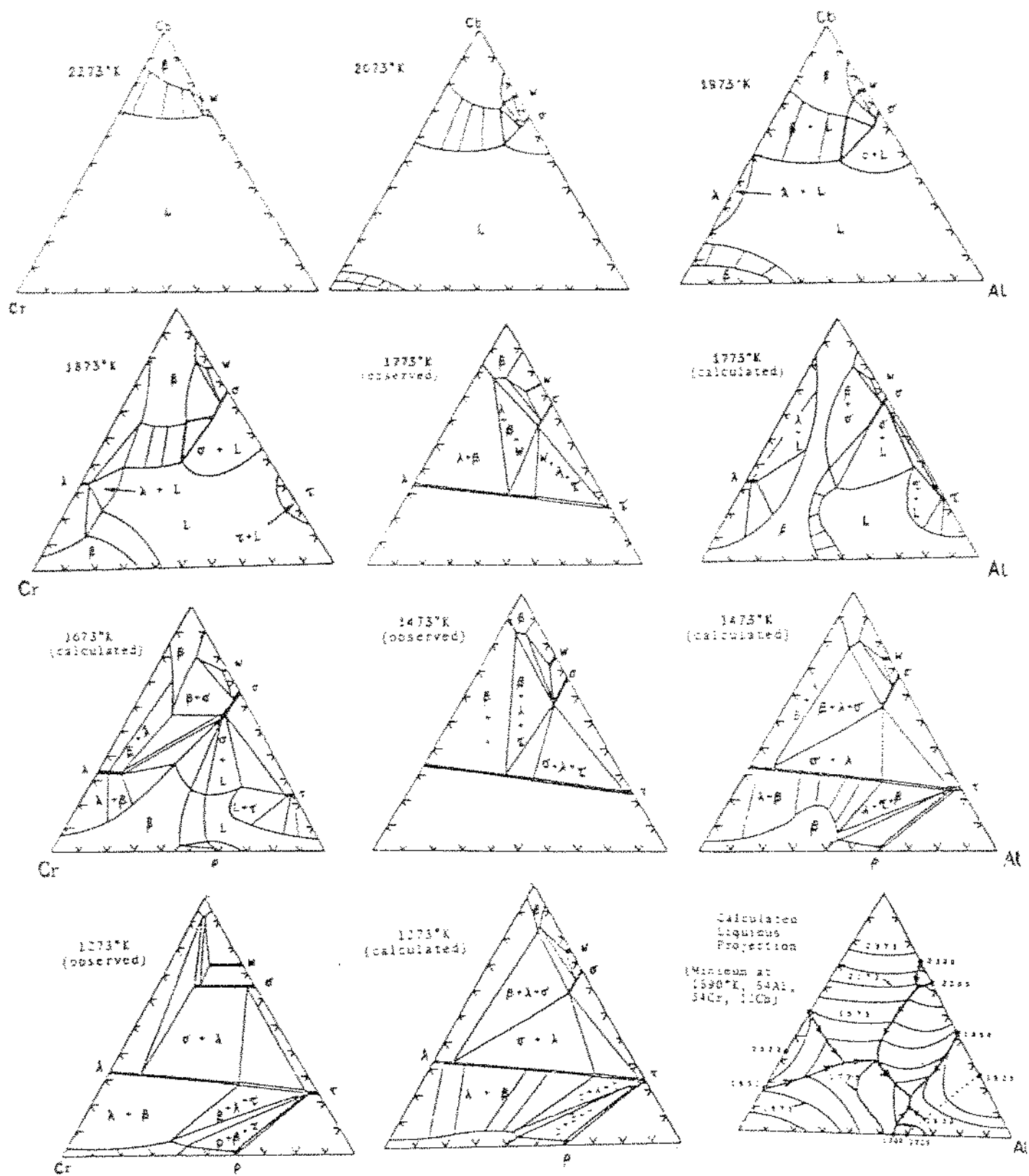
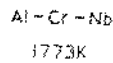


Fig. 2.19 - Secções Isotérmicas e Projeção Liquidus Calculadas por Kaufmann e Comparadas com as Secções Experimentais [65] .

Chart [68] reapresenta a secção isotérmica do Sistema Al-Cr-Nb a 1500°C de Kaufman [66], apresentada neste trabalho como figura 2.20.

Se confrontarmos os resultados obtidos e apresentados por estes diferentes autores [63,64,65,66,67,68], notamos que existem substanciais diferenças entre estes. A secção a 1200°C de Svechnikov [64] e a 1000°C de Hunt [65] apresentam as fases AlNb_3 e AlNb_2 estendendo-se para dentro do ternário a Al constante para Svechnikov e a Nb constante para Hunt. Kaufman [66], na descrição das fases para o cálculo do Sistema Al-Cr-Nb, considerou Nb constante para a fase AlNb_3 [$(\text{Al,Cr})\text{Nb}_3$] e Al constante para a fase AlNb_2 [$\text{Al}(\text{Nb,Cr})_2$]. Segundo Hunt a solubilidade de Cr em ambas as fases é maior que a indicada por Svechnikov. O campo de solubilidade de Cr_2Nb para Hunt é maior que para Svechnikov. Na revisão de Gama [63], as secções foram redesenhadas concordando os campos de homogeneidade para as fases AlNb_3 e AlNb_2 com os binários aceitos no trabalho [33,62], figura 2.21. Blazina e Trojko [69,70] mostraram que Cr_2Nb (h) tem grande extensão ao longo do teor de Cr constante (de Cr_2Nb a $\text{Cr}_2\text{Nb}_{0,4}\text{Al}_{0,60}$). O limite de solubilidade do Cr em AlNb_2 ao longo da secção, a Al constante, foi dado como 4,5 %at.Cr [71,72], determinado através de análises por difração de raios X em amostras homogeneizadas por 5 horas a 1650°C e então recozidas a 700°C por 250 horas. Raman [73] estudou fases presentes em três ligas ($\text{Nb}_7\text{Cr}_{60}\text{Al}_{33}$, $\text{Nb}_{33}\text{Cr}_{33}\text{Al}_{34}$, e $\text{Nb}_{50}\text{Cr}_{17}\text{Al}_{33}$, (índices em %at.) recozidas por 80 horas a 700°C, a fase Cr_2Nb (C14) foi encontrada em proporções de 2, 80 e 30 %, respectivamente.

A secção isotérmica calculada por Kaufman [66] a 1500°C não concorda com a secção observada à mesma temperatura por Svechnikov [64], não mostrando o equilíbrio entre as fases Cr_2Nb e Al_3Nb . Os compostos encontrados na porção Nb-Cr- Al_8Cr_5 - Al_3Nb do ternário Al-Cr-Nb são colocados na tabela 2.9.



40

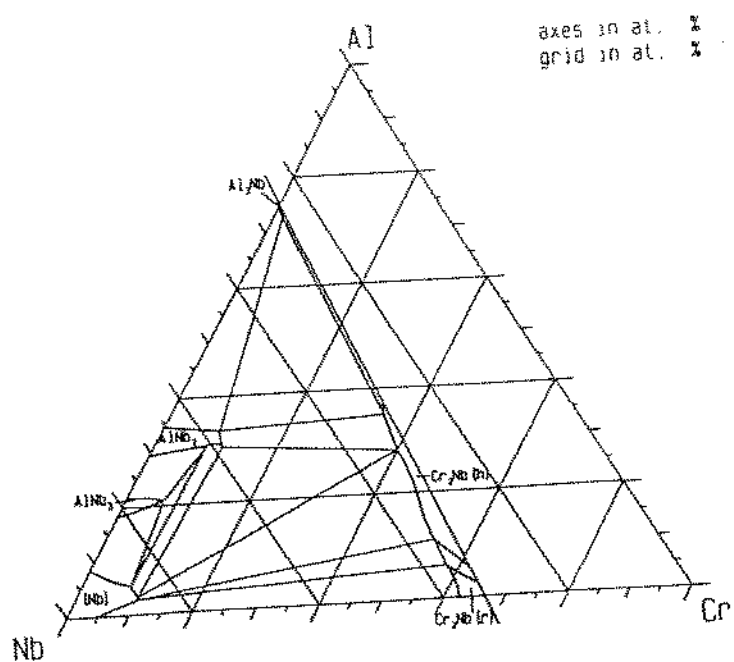
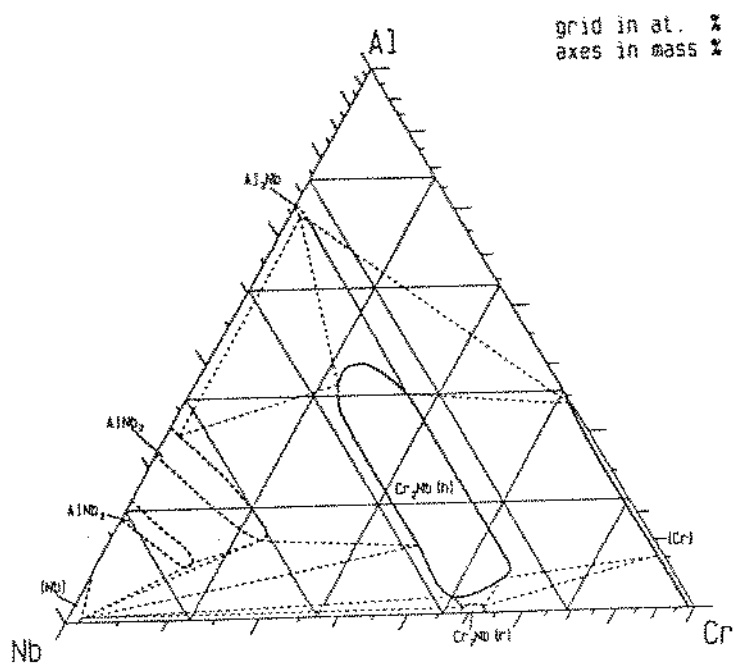


Figura 2.22: Secções a 1000 e 1200°C concordando com os Binários [63].

Phase/ Temperature Range (°C)	Pearson Symbol/ Prototype	Lattice Parameters (pm)	Comments
(Al) < 660	cF4 Cu	a = 404.96	pure elem., 25°C [V-C]
(Cr) < 1860	cI2 W	a = 288.4	pure elem., 25°C [V-C]
(Nb) < 2469	cI2 W	a = 330.66	pure elem., 25°C [V-C]
γ , Al ₅ Cr	mP48 Al ₅ Cr	a = 1288.0 b = 765.2 c = 1063.9 β = 122.2°	[V-C]
β , Al ₄₅ Cr ₇	mC104 Al ₄₅ Cr ₇	a = 2519.6 b = 757.4 c = 1094.9 β = 122.7°	[V-C] (called Al ₁₃ Cr ₂)
Al ₃ Nb < 1680	tI8 Al ₃ Ti	a = 348.1 c = 860.9	[80Jor]
AlNb ₂ < 1940	tP30 σ CrFe	a = 995.2 c = 516.8 to a = 989.6 c = 518.7	Lattice parameters vary linearly in the range 31 to 42 at. % Al [80Jor]
AlNb ₃ < 2060	cP8 Cr ₃ Si	a = 519.7 to a = 518.0	Lattice parameters vary linearly in the range 19 to 25 at. % Al [80Jor]
Cr ₂ Nb(h) 1770–1585	hP12 MgZn ₂	a = 493 c = 807	[V-C]
Cr ₂ Nb(r) < 1625	cF24 MgCu ₂	a = 697.8	[V-C]

Tabela 2.9 - Estruturas dos Compostos do Ternário Al-Cr-Nb [63].

Bibliografia

- [1] GUILLET, L.. Rev. Mét., 18, 1921, 682.
- [2] HINDRICH G.. Z. Anorg. Chem., 59, 1908, 414.
- [3] GOTO, M. and DOGANE, G.. Nihon Kokyokwaishi, 512, 1927, 931; (abs.) World Eng. Congress Tokyo, 1929, *Proc.*, 36, 1931, 31.
- [4] FINK, W. L. and FRECHE, H. R.. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 104, 1933, 325.
- [5] BRADLEY, A. J. and LU, S. S.. *An X-Ray Study of the Chromium Aluminium Equilibrium Diagram*. Journal Inst. Metals, 60, 1937, 319-337.
- [6] BRADLEY, A. J. and LU, S. S.. *The Crystal Structures of Cr_5Al_8 and Cr_2Al* . Journal Inst. Metals, 96, 1937, 20-37.
- [7] KÖSTER, von W., WACHTEL, E., GRUBE, K.. *Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom-Legierungen*. Z. Metallkde, 54, 1963, H7, 393-401.
- [8] KÖSTER, von W., WACHTEL, E., GRUBE, K.. *Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Mangan-Legierungen mit mehr als 25At%Mn*. Z. Metallkde, 1960, H5, 271-280.
- [9] HOFMANN, W., WIEHR, H.. Z. METALLKDE, 33, 1941, 369-372.
- [10] JOHNSON, W., KOMAREK, K. and MILLER, E.. *Thermodynamic Properties of Solid Cr-Al Alloys at 1000 C*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, august 1968, 1685-1688.

- [11] LINDAHL, T., PILOTTI, A., WERTMAN, S.. *Rhombohedrally Distorted Gamma Phases in the Copper-Mercury and Chromium-Aluminium Systems*. Acta Chemica Scandinavica, 22, 1968, 3, 748-752.
- [12] VARICH, N. I. and LYUKEVICH, R. B.. *Phase Formation Al-Cr Alloys Quenched Liq. State* (in russian). Metally (Izvesl. Akad Nauk), 1970, 4, 83-85.
- [13] VENGRENOVICH, R. D. and PSAREV, V. I.. *Phase Transformations in Al-Cr e Al-Mn Alloys Crystallized in Disequilibrium*. Fiz. Metal. Metalloved., 29, 1970, 3, 540-546.
- [14] VENGRENOVICH, R. D. and PSAREV, V. I.. *Non Equilibrium solidification and Structural Transformation*. Izvest. Akad. Nauk, Metally, 5, 1970, 186-193.
- [15] WARLIMONT, H., ZINGG, W., FURRER, P.. *Structure of Splat-Cooled Al-Cr Alloys*. Materials Science Engineering, 23, 1976, 101-105.
- [16] FURRER, P. and WARLIMONT, H.. *Crystalline and Amorphous Structures Rapidly Solidified Al-Cr Alloys*. Materials Science Engineering, 23, 1976, 101-105.
- [17] TENDELOO, G. et al.. *Microstructure of $Cr_{100-X}Al_X$ Alloys [$10at.\% \leq X \leq 33at.\%$] Studied by Means of Transmission Electron Microscopy and diffraction - I. Microstructure of the β -Phase*. Phys. Stat. Sol., (a) 67, 1981, 217-232.
- [18] TENDELOO, G. et al.. *Microstructure of $Cr_{100-X}Al_X$ Alloys [$10at.\% \leq X \leq 33at.\%$] Studied by Means of Transmission Electron Microscopy and diffraction - II. Discovery of a new Phase*. Phys. Stat. Sol., (a) 67, 1981, 233-248.
- [19] BENDERSKY, L et al.. *Rapidly Solidified Al-Cr Alloys: Structure and decomposition behaviour*. Journal of Materials Science, 21, 1986, 1889-1896.
- [20] CHAKRABARTI, D. J. and BECK, P. A.. *Transport Properties of Cr-Al Solid Solutions*. J. Phys. Chem. Solids, 32, 1971, 1609-1615.

- [21] SHIBATA, K., SATO, T., OHIRA, G.. *Morphological Stabilities of Planar Solid-Liquid Interfaces during Unidirectional Solidification of dilute Al-Ti and Al-Cr Alloys*. Journal of Crystal Growth, 44, 1978, 419-434.
- [22] ZHUMAGULOV, A. and VADERNIKOV, M. V.. *On the Electrical and Thermoelectrical Properties of Binary Metallic Alloys*. Fiz. Metal. Metalloved., 49, 1980, 4, 892-894.
- [23] INOUE, A., KIMURA, H. and MASUMOTO, T.. *Formation, thermal stability and electrical resistivity of quasicrystalline phase in rapidly quenched Al-Cr Alloys*. Journal of Materials Science, 22, 1987, 1758-1768.
- [24] ZHOU, W. L., LI, X. Z., KUO, K. H.. *A New Hexagonal Metastable Phase Coexisting with the Decagonal Quasicrystal in Al-Cr-Ni and Al-Mn-Ni Alloys*. Scripta Metallurgica, 23, 1989, 1571-1574.
- [25] SOUSA, J. P. et al.. *Universal Behaviour of Thermal and Electrical transport Coefficients near the Nel Temperature of $\text{Cr}_{9.94}\text{Al}_{0.06}$* . Solid State Communications, 31, 1979, 209-212.
- [26] LENZ, M.. *Negative Magnetoresistivity in Antiferromagnetic B.C.C. Cr-Al Solid Solutions*. Phys. Stat. Sol., (a) 62, 1980, 223.
- [27] KUKHARENKO, B. T.. *The Theory of the Antiferromagnetism of Chromium*. Fiz. Met. Metalloved., 41, 1976, 4, 730-734.
- [28] ELLNER, M., BRAUN, J., PREDEL, B.. *Röntgenographische Untersuchung an Cr-Al-Phasen der W-Familie (X-Ray Study on Cr-Al Phases of the W-Family)* (in German). Z. fuer Metallkunde, 80, 1989, 374-383.
- [29] HANSEN, Max. *Constitution of Binary Alloys*, 1958, 81, 118 e 541.
- [30] ELLIOT, Rodney P.. *Constitution of Binary Alloys - First Supplement*, 1965, 33, 29 e 251.
- [31] SHUNK, Francis A.. *Constitution of Binary Alloys - Second Supplement*, 1969, 21, 18 e 181.

- [32] **Metals Handbook** 8th Edition, 1975, Vol. 8, 243 e 342.
- [33] MASSALSKI, T. B.. **Binary Alloy Phase Diagrams**, 1986, 104, 840.
- [34] HUTGREN, R., DESAI, P. D., HWKINS, D. T., GLEISER, M., KELLEY, K. K. and WAGMANN, D.. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- [35] DINSDALE, A. T.. **SGTE Data for Pure Elements**, National Physical Laboratory, Teddington, UK. 1989, 12 a 15, 58 a 59, 147 a 149.
- [36] PEARSON, W. B.. **Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals** Pergamon Press, vol. 2, 1967, 545, 581 and 836. vol. 4, 1964, 321, 376 and 547.
- [37] VENKATRAMAN, M. and NEUMANN, J. P.. *The Cr-Nb (Chromium-Niobium) System* . **Bulletin Alloy Phase Diagrams**, 7, 1986, 5, 462-466.
- [38] GOLDSCHMIDT, H. J. and BRAND, J. A.. *The Constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System*. **Journal of the Less-Common Metals**, 3, 1961, 34-43.
- [39] KUBASCHEWSKI, O. and SCHNEIDER, A.. *Measurements on the Oxidation- -Resistance of High-Melting-Point Alloys*. **J. Inst. Met.**, 75, 1949, 403-416.
- [40] ELYUTIN, V. P. and FUNKE, V. F.. *Some Data on the Phase Diagram of the Chromium-Columbium System* (in Russian). **Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Tekh. Nauk**, 3, 1956, 68-76. TR: Brucher Translation No. 4304, available from ASM.
- [41] EREMENKO, V. N., ZUDILOVA, G. V. and GAEVSKAYA, L. A.. *Phase Diagram of the Chromium-Niobium System* (in Russian). **Metalloved. Term. Obrab. Met.**, 1, 1958, 11-16. TR: Brucher Translation no.4108, available from ASM
- [42] MISENCIK, J. A.. *"Master's Thesis"*, Massachusetts Institute of Technology, 45 pages, 1959.

- [43] GOLDSCHMIDT, H. J. and BRAND, J. A.. *The Constitution of the Chromium-Niobium-Molybdenum System*. Journal of the Less Common-Metals, 3, 1961, 44-61.
- [44] ZHAKHAROVA, M. I. and PROKOSHIN, D. A.. *An Investigation of the Niobium-Molybdenum-Chromium System*. (in Russian) Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh. Nauk, Metall. Topl., 4, 1961, 59-67.
- [45] SVECHNIKOV, V. M. and PAN, V. M.. *Cr-Nb and Cr-Nb-Ni Phase Diagrams*. (in Russian) Issled. Zharoprochn. Splavam., 8, 1962, 47-56.
- [46] RUDY, E.. *Ternary Phase equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, Part V. Compendium of Phase diagram Data*. Technical Report AFML-TR-65-2, 21, 1952, 127-130.
- [47] DUWEZ, P. and MARTENS, H.. *Crystal Structure of TaCr₂ and NbCr₂*, Trans. AIME, 194, 1952, 72-74.
- [48] ELLIOT, R. P. and ROSTOKER, W.. *The Occurrence of Laves-Type Phases Among Transition Elements*, Trans. ASM, 50, 1958, 617-633.
- [49] PAN, V. M.. *Polymorphic Transformation in NbCr₂*. (in Russian) Fiz. Met. Metalloved., 12, 1961, 3, 455-457.
- [50] PAN, V. M.. *Definition of Equilibrium Diagrams for Cr-Nb and NbCr₂-Ni₃Nb Systems*. (in Ukrainian) Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR., 1961, 332-334.
- [51] KORMILOV, I. I. et al.. *Phase Diagram of the System TiCr₂-NbCr₂*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 149, 1963, 6, 1340-1342.
- [52] GUSEVA, L. N.. *Phase Transformations in Chromium-Tantalum and Chromium-Niobium Alloys*. (in Russian) Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1, 1965, 10, 1743-1747. TR: Inorg. Mater., 1, 1965, 10, 1581-1583.
- [53] BIRKS, L. S. and SEEBOLD, R. E.. *Diffusion of Nb with Cr, Fe, Ni, Mo and Stainless Steel*, Journal Nucl. Mater., 3, 1961, 3, 249-259.

- [54] MOLOKANOV V. V., CHERNOV, D. B., and BULDBERG, P. B.. *Calculations of the Phase Diagrams for the Vanadium-Chromium, Vanadium-Niobium, and Chromium-Niobium Systems in Terms of the Regular Solution Approximation*, Russian Journal of Physical Chemistry, 51, 1977, 8, 1181-1183.
- [55] ELLIOT, R. P. and SHUNK, F. A.. *The Al-Nb (Aluminium-Niobium) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 2, 1981, 1, 75-81.
- [56] BARON, V. V. and SAVITSKII, E. M.. Zh. Neorg. Khim., 6, 1961, 182-185. Russ. J. Inorg. Chem., 6, 1961, 90-92.
- [57] RICHARDS. Mem. Sci. Rev. Met., 61, 1964, 265-270.
- [58] LUNDIN, C. E. and YAMAMOTO, A. S.. Trans. AIME, 236, 1966, 863-872.
- [59] GLAZOV, V. M., VIGDOROVICH, V. N. and KOROLKOV, G. A.. Zh. Neorg. Khim., 4, 1959, 930-932. Russ. J. Inorg. Chem., 4, 1959, 930-932.
- [60] GLAZOV, V. M., LAZAREV, G. P. and KOROLKOV, G. A.. Metalloved. Term. Obrab. Metal., 10, 1959, 48-50. Brucher transl. No. 4989 (1959).
- [61] WILHELM, H. A. and ELLIS, T. G.. U. S. At. Energy Comm. IS-193, 1960, 41-43.
- [62] JORDA, J. L., FLÜKIGER, R. and MÜLLER, J.. *A New Metallurgical Investigation of the Niobium-Aluminium System*. J. Less-Common Met., 75, 1980, 227-239.
- [63] GAMA, Sergio, *The Aluminium-Chromium-Niobium System, Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*. VCH, 1991, Al Part vol. 4, 393-398. Ed. G. Petzow and G. Effenberg.
- [64] SVECHNIKOV, V.N., SHURIN, A. K. and DIMITRIEVA, G. P.. *Investigation of Alloys in the Nb-NbCr₂-NbAl₃ System*. (in Russian), Issledovaniya Staloi i Splavov "Study of Steels and Alloys", Publ. "Nauka", Moscow, 1964, 104-107.

- [65] HUNT jr., C. R. and RAMAN, A.. *Alloy Chemistry of (U)-Related Phases. I- Extension of - and Occurrence of -Phases in the Ternary Systems Nb(Ta)-X-Al (X=Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo)*. Z. Metallkde, 59, 1968, H9, 701-707.
- [66] KAUFMAN, L. and NESOR, H.. *Theoretical approaches to the Determination of Phase Diagrams*. Annual Rev. Mat. Sci., 3, 1973, 1-30.
- [67] THOMAS, M. K.. *Unidirectional Solidification of a Cr-Nb-Al Eutectic Alloy*. Conf. In Situ Composites-II, Lake George, N. Y., 1976, 37-47. Eds.: Jackson, M. R., Walter, J. L., Hertzberg, R. W..
- [68] CHART, T. G.. *The Calculation of Multi-component alloy Phase diagrams at the National Physical Laboratory, in Application of Phase diagrams in Metallurgy and Ceramics*, NBS Special Publ. No. 496, 1977, 1186-1199.
- [69] TROJKO, R. and BLAZINA, Z.. *Metal-Metalloid exchange in some Friauf-Laves Phases Containing two transition Metals*. J. Less-Common Metals, 106, 1985, 293-300.
- [70] TROJKO, R. and BLAZINA, Z.. *Structural Investigations of the $Nb_{1-x}Si_xT_2$ and $Nb_{1-x}Al_xT_2$ ($T = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) Systems*, J. Less-Common Metals, 119, 1986, 297-305.
- [71] SHAMRAI, V. F. and POSTNIKOV, A. M.. *Study of Some Ternary Solid Solutions Based on the Compound Nb_3Al* . (in Russian), Dokl. Akad. Nauk SSSR, 224, 1975, 1130-1133.
- [72] ALEKSEEVSKII, N. E., AGEEV, N. V. and SHAMRAI, V. F.. *Superconductivity of Some Ternary solid solutions Based on the Compound Nb_3Al* , Phys. Met. Metallogr., 43, 1977, 29-35.
- [73] RAMAN, A. and SCHUBERT, K.. *The Occurrence of Zr_2Cu - and Cr_2Al - Type Intermetallic Compounds*. Z. Metallkde, 55, 1964, 798-804.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Amostras foram obtidas a partir de alumínio em cavacos 99,9% da Alcoa, cromo em pó da Fluka Chemika 99,5% e nióbio em cavacos da FTI com pureza 99,99%. Um quadro com o padrão de qualidade dos materiais usados é encontrado na tabela 3.1.

O peso de cada amostra esteve entre 2,0 e 5,0 g. As matérias primas foram pesadas em balança digital Marte 200 com precisão em unidades de miligramas. O fluxograma da figura 3.1 resume a metodologia experimental empregada na execução do trabalho do estudo experimental dos binários Al-Cr e Cr-Nb e da secção isotérmica a 1000°C do sistema Al-Cr-Nb.

Matéria	Elementos Constituintes (máximos - %)								Grana mesh	Fonte
	Al	Cr	Nb	Si	Fe	O	N	C		
Alumínio	bal.	-	-	0,1	0,2	-	-	-	cavacos	Alcoa
Cromo	0,2	bal.	-	0,1	0,3	-	-	0,02	< 100	Fluka
Nióbio*	20	-	bal.	50	1	150	5	20	cavacos	FTI

* composição em ppm

Tabela 3.1 - Padrão de Qualidade das Matérias Primas Usadas.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

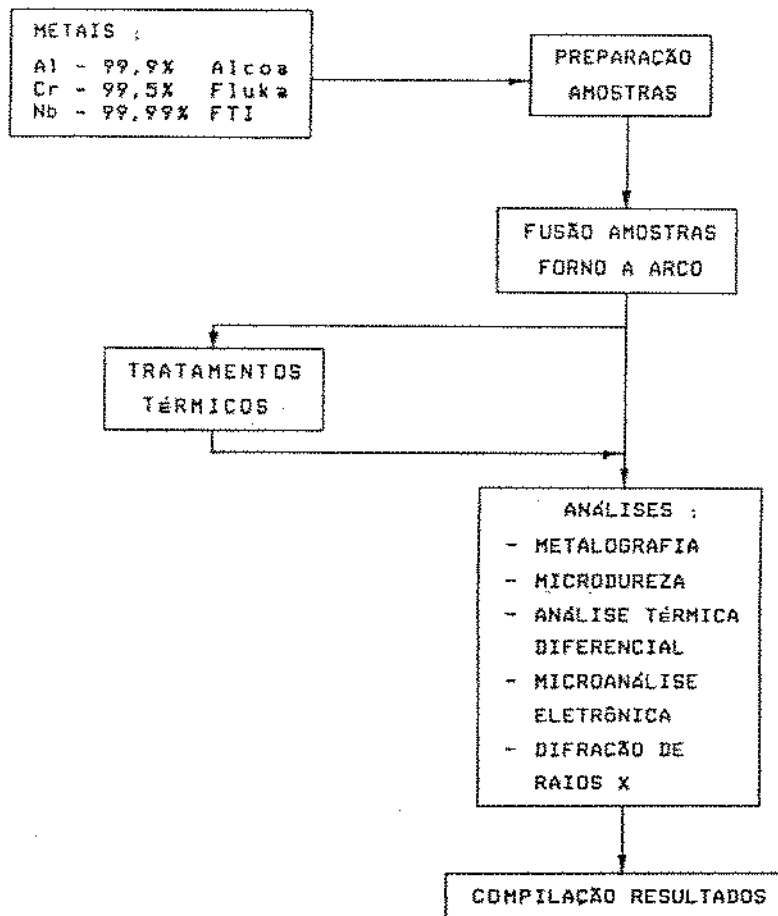


Figura 3.1: Fluxograma Metodologia Experimental

3.1 Fusão de Amostras

Em estudo de diagramas de fases é mister a utilização de amostras de tamanhos da ordem de unidades de grama, evitando consumo desnecessário e contaminação de materiais de assegurada alta pureza. O reduzido tamanho das amostras evita transtornos devido a inomogeneidades, característica comum em peças metálicas, advindas de fenômenos como gradientes de temperatura, rejeição de soluto e granulações diferenciadas [1].

O método de obtenção das amostras dos sistemas Al-Cr, Cr-Nb e Al-Cr-Nb foi a fusão em forno a arco, método extensivamente utilizado em trabalhos desta natureza [2,3,4]. Ilustrações dos fornos utilizados estão na figura 3.2.

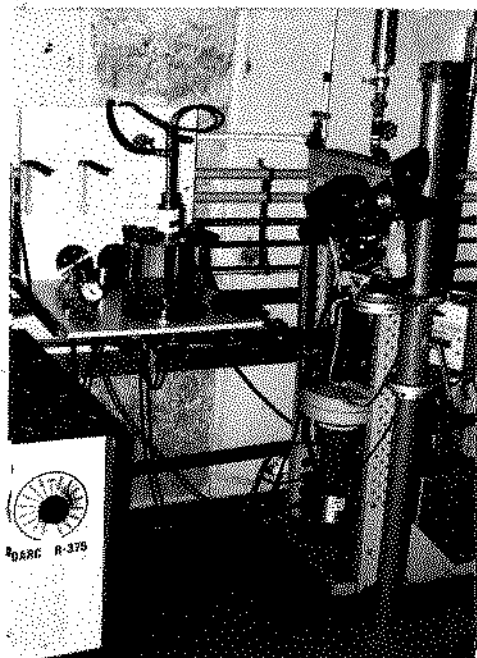


Figura 3.2: Fornos a Arco Empregados na Fusão de Amostras.

O primeiro forno, construído no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da UNICAMP, é constituído de bases de latão e parede em tubo "pirex", $\phi 20 \times 30$ cm. O eletrodo (catodo) é uma ponta de tungstênio, a base inferior (anodo) é refrigerada a água e é usinada para posicionamento de até oito amostras e um absorvedor de gases ("getter", geralmente titânio). O movimento do eletrodo é permitido por um fole

flexível apoiado na base superior do forno.

O outro modelo de forno a arco, recebe o nome de seu idealizador, Flükiger. Existem dois exemplares construídos, no Brasil, um no Cemar-FTI e outro no LMBT-IFGW. Permite fusão de amostras de tamanhos relativamente grandes, até 50 g, e homogeneização da amostra quando em estado fundido através de rotação do forno sobre rolamentos fixos na base. Este forno possui também eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado.

Em ambos os fornos, na obtenção de amostras, é realizado vácuo da ordem de 10^{-2} mbar nas câmaras, argônio é injetado até pressão atmosférica, e após pelo menos 3 vezes esta operação, as amostras são fundidas. Amostras foram fundidas de 3 a 5 vezes, para então serem moídas e retornarem a uma segunda etapa de fusões. A perda percentual foi calculada após cada etapa e para perdas maiores que 2%, as amostras foram descartadas. As tabelas 3.2, 3.3, 3.4, listam as amostras fundidas dos sistemas Al-Cr, Cr-Nb e Al-Cr-Nb, que são mencionadas na elaboração deste texto, com suas respectivas perdas de peso na fusão.

A conversão de percentagens atômica para peso é feita segundo as conhecidas fórmulas:

$$\%at.A = \frac{\%pesoA/Z_A}{\%pesoA/Z_A + \%pesoB/Z_B} * 100$$

e

$$\%pesoA = \frac{\%at.A * Z_A}{\%at.A * Z_A + \%at.B * Z_B} * 100$$

onde : A e B são os elementos constituintes da liga, e

Z_A e Z_B são as massas atômicas destes constituintes.

Se a liga possui mais de dois constituintes, então acrescenta-se ao denominador os termos correspondentes, p. ex. $\%pesoC/Z_C$ ou $\%at.C * Z_C$ [5].

Sistema Al-Cr							
Amostra	%at.Cr	%pesoCr	% perda	Amostra	%at.Cr	%pesoCr	% perda
01	92,5	98,0	1,0	10	26,5	41,0	1,0
02	69,0	81,1	2,0	11	20,5	33,2	0,6
03	61,0	75,1	0,5	12	18,0	29,7	0,1
04	55,0	70,2	0,5	13	15,0	26,8	0,5
05	43,8	60,0	0,1	14	15,0	25,4	0,5
06	40,0	56,2	2,0	15	13,5	23,1	0,1
07	37,0	53,1	1,5	16	12,0	20,8	0,1
08	32,5	48,1	1,0	17	6,5	11,8	0,1
09	31,0	46,4	2,0	18	5,5	10,1	0,4

Tabela 3.2 - Ligas Fundidas do Sistema Al-Cr.

Sistema Cr-Nb			
Amostra	%at.Nb	%pesoNb	% perda
01	3,0	5,0	1,2
02	9,0	15,0	0,8
03	12,5	20,0	0,3
04	19,5	30,0	0,3
05	33,2	47,0	0,6
06	42,3	55,5	1,2
07	43,6	58,0	0,2
08	48,8	63,0	0,2
10	55,0	68,6	0,3
11	91,5	95,0	2,0

Tabela 3.3 - Ligas Fundidas do Sistema Cr-Nb.

Sistema Al-Cr-Nb							
Amostra	%at.Al	%at.Cr	%at.Nb	%pesoAl	%pesoCr	%pesoNb	%perda
01	10,0	60,0	30,0	4,4	50,5	45,2	0,8
02	20,0	30,0	50,0	8,0	23,1	68,9	0,2
03	40,0	10,0	50,0	17,3	6,3	74,4	0,6
04	40,0	40,0	20,0	21,5	41,5	37,0	0,4
05	50,0	30,0	20,0	28,2	32,6	39,1	0,5
06	50,0	40,0	10,0	30,9	47,8	21,3	0,5
07	54,0	34,0	12,0	33,6	40,7	25,7	0,5
08	60,0	30,0	10,0	39,4	38,0	22,6	1,3

Tabela 3.4 - Ligas Fundidas do Sistema Al-Cr-Nb.

3.2 Tratamentos Térmicos

Os diagramas de fases são conhecidos por Diagramas de Equilíbrio, isto porque as estruturas descritas neste *mapa* são estruturas estáveis termodinamicamente. A estabilização de uma amostra envolve principalmente

a difusão atômica, fenômeno termicamente ativado, assim o tratamento térmico de estabilização consiste em manter a amostra a uma determinada temperatura por um tempo adequado.

Foram utilizados três tipos de fornos resistivos construídos no Cemart-FTI e no LMBT-IFGW. O primeiro forno é constituído de elemento resistivo Kanthal A1 para temperaturas até 1200°C. Um segundo, com seis elementos resistivos DTE Global da Carborundum, para até 1550°C. Ambos com carcaças em folhas de flandres, câmaras em tubo de alumina ou quartzo, e isolamento em mantas Kaowool, sendo que o segundo, na parte central, utilizou placas Unifelt-1600. As amostras tratadas nestes dois fornos em temperaturas até 1100°C foram encapsuladas em tubos de quartzo, $\phi 15 \text{ mm} \times 10 \text{ cm}$, sob atmosfera inerte.

Um terceiro forno, para temperaturas até 2000°C, foi construído com uma campânula de "pirex" como câmara e um tubo de tântalo, $\phi 20 \times 120 \text{ mm}$, como elemento resistivo, trabalhando sob vácuo de 10^{-6} mbar ; a amostra era suspensa por um fio de tungstênio, sendo enrolada ou não em folha de tântalo ou nióbio.

O controle de temperatura nestes fornos foi realizado por controladores modelo Indic 50" da Pyrotec, com termopares chromel-alumel ($T_{\text{máx.}} = 1200^\circ\text{C}$, tipo K) e Pt-Pt13%Rh ($T_{\text{máx.}} = 1600^\circ\text{C}$, tipo R). A temperatura das amostras foi realizada em água, no caso das amostras encapsuladas em tubos de quartzo. Já no caso daquelas tratadas no forno de campânula, através do rompimento do fio de tungstênio, a amostra era jogada em uma caneca de aço inox à temperatura ambiente e aí deixada esfriar.

As tabelas 3.5, 3.6 e 3.7, descrevem as condições de tratamento térmico, dadas em função da temperatura e tempo para as amostras segundo os sistemas Al-Cr, Cr-Nb e Al-Cr-Nb.

Amostra	%at.Cr	%pesoCr	Condições de Tratamento
05	43,8	60,0	1000°C por 1 mês
06	40,0	56,2	870°C por 360 horas
09	31,0	46,4	650°C por 450 horas
10	26,5	41,0	1000°C por 100 horas
12	18,0	29,7	650°C por 450 horas
14	15,0	25,4	650°C por 450 horas
17	6,5	11,8	650°C por 450 horas

Tabela 3.4 - Amostras do Sistema Al-Cr Tratadas Termicamente.

Amostra	%at.Nb	%pesoNb	Condições de Tratamento
05	33,2	47,0	1000°C por 1 mês
06	42,3	56,5	1400°C por 40 horas
08	48,8	63,0	1500°C por 50 horas
08	48,8	63,0	1500°C por 50 horas e 800°C por 50 horas em atmosfera oxidante

Tabela 3.5 - Amostras do Sistema Cr-Nb Tratadas Termicamente.

Amostra	%at.Al	%at.Cr	at.Nb	%pesoAl	%pesoCr	%pesoNb	Tratamento
01	10,0	60,0	30,0	4,4	50,5	45,2	1000°C por 1 mês
02	20,0	30,0	50,0	8,0	23,1	68,9	
03	40,0	10,0	50,0	17,3	8,3	74,4	
04	40,0	40,0	20,0	21,5	41,5	37,0	
08	60,0	30,0	10,0	39,4	38,0	22,6	

Tabela 3.6 - Amostras do Sistema Al-Cr-Nb Tratadas Termicamente.

3.3 Análise Metalográfica

A microestrutura dos materiais normalmente apresenta defeitos e constituintes que são em última análise características determinantes das propriedades destes materiais [6]. A morfologia estrutural é uma expressão direta

das relações de fase de determinado diagrama de fases.

A invenção do microscópio, no início do século XIX, teve que esperar os métodos de polimento e ataques químicos para o início do estudo de superfícies metálicas. Henry Clifton Sorby em 1863, um fabricante de aço de Sheffield, foi o primeiro a observar uma microestrutura. Com a possibilidade de revelação de microestruturas veio a determinação do primeiro diagrama constitucional de uma liga. Em 1874, Roberts-Austen, em estudo de verificação de segregação em lingotes para cunhagem, levantou o diagrama Ag-Cu. Cerca de uma década após o mesmo pesquisador refinou os dados do francês Floris Osmond chegando a um bom diagrama Fe-C. Diagrama este que foi corrigido em 1898 pelo físico-químico holandês Roozeboom para concordar com a regra das fases [7]. Hoje, a metalografia é a técnica de caracterização mais extensivamente utilizada pelos metalúrgicos, seja no trabalho industrial ou em escala de laboratório. A larga utilização da metalografia é graças ao avançado estado da arte e ao resultado poder ser expresso por imagens fotográficas. [8,9]

A metalografia pode ser conceituada como o ramo da tecnologia que estuda e interpreta a estrutura interna dos metais e suas ligas, como também a relação entre as suas composições químicas, propriedades físicas e mecânicas. Quando se trata de micrografia, consiste na observação ao microscópio de uma superfície metálica polida [10,11].

Segundo Padilha [6], o exame dos microconstituintes de um metal que é feito por meio óptico, envolve basicamente três estágios de preparação de um corpo de prova:

A obtenção de uma secção plana e polida;
o realce da microestrutura através de um ataque adequado; e
a observação e fotografia ao microscópio.

Neste trabalho, as amostras para preparo metalográfico, seguiram o padrão convencional de preparo [12]. Foram cortadas em máquinas Mesotom-Struers ou Isomet-Büehler com discos diamantados, a segunda de maior precisão e menos rápida. Então estas amostras foram embutidas em resina acrílica, que quando a quente utilizou uma prensa Tempopress-2, com carga de 150 kg/cm^2 e temperatura da ordem de 300°C . As amostras foram lixadas a úmido em politrizes rotativas DP-9U2, segundo a sequência de lixas de carboneto de silício com granulações 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, para após serem limpas em ultrassom e polidas em panos "duros" da Struers com abrasivo de pasta de diamante 15, 7, 3 e $1 \mu\text{m}$. A revelação

das microestruturas foi feita empregando ataques químicos do tipo solução de $\text{HNO}_3\text{:HF:H}_2\text{O}$, 5:1:10 em volume, para amostras do binário Al-Cr com tempos de ataque abaixo de 30 segundos. Para amostras dos sistemas Cr-Nb empregou-se solução $\text{HNO}_3\text{:HF:HCl}$, 2:1:2 em volume, com tempo de ataque em minutos. Para amostras do ternário, do tipo ataque Weck que é uma solução 40g KMnO_4 , 10g NaOH por litro de (H_2O). [14,13,15]

O ataque do tipo Weck proporciona um efeito de cores na revelação da microestrutura fornecendo imagens muito ricas do ponto de vista artístico e na aquisição de informações sobre o sistema Al-Cr-Nb. Para amostras do sistema Cr-Nb foram feitas fotografias por microscopia eletrônica devido a dificuldade de revelação da microestrutura para amostras ricas em cromo e estruturas muito finas geradas nestas amostras.

Fotografias foram tomadas em microscópios Union-Versamet e Neophot-32 Zeiss, ambos com tempo de exposição controlado automaticamente, luz polarizada, e permitindo aumentos máximos de 1000 e 2000 vezes, respectivamente.

3.4 Medidas de Microdureza

A dureza é uma das medidas de caracterização mecânica mais utilizadas em metalurgia, em razão da facilidade e rapidez com que a medida pode ser realizada. Em análise microestrutural, a utilização de microdureza permite a análise de microconstituintes, como por exemplo precipitados em uma matriz ou fases isoladas. A informação obtida por este ensaio é importante na identificação de fases e na antevisão de propriedades mecânicas de uma estrutura [16].

O banco metalográfico Neophot-32 Zeiss apresenta a possibilidade de montagem de aparato para tomada de microdureza Vickers (DPH). Foram empregadas cargas de 5, 10, 15 e 20 gf. Pelo menos cinco ensaios foram executados para cada fase. Os resultados segundo as diferentes fases, para os sistemas Al-Cr e Cr-Nb, são apresentados na tabelas 3.8 e 3.9, respectivamente. Um gráfico mostrando a evolução da microdureza para amostras do sistema Al-Cr é apresentado na figura 3.3.

Fases	Média $\pm$ Desvio (kg/mm ²)	Carga (gf)	Amostra (%at. Cr)
Al	30 $\pm$ 5	5	Al extrudado
β	309 $\pm$ 30	10	Al-6,5Cr TT 650°C/450h
γ	-	-	-
δ	608 $\pm$ 60	10	Al-13,6Cr TT 650°C/450h
ϵ_2	637 $\pm$ 65	20	Al-31,0Cr TT 870°C/264h
ζ_2	800 $\pm$ 80	20	Al-40,0Cr TT 650°C/450h
η	590 $\pm$ 60	15	Al-67,5Cr TT 850°C/360h
Cr _(s)	340 $\pm$ 35	15	Al-91,5Cr TT 650°C/450h
Cr	180 $\pm$ 20	10	Cr fundido sob arco

Tabela 3.8 - Microdureza Fases do Sistema Al-Cr.

Fases	Média $\pm$ Desvio (kg/mm ²)	Carga (gf)	Amostra (%at. Nb)
Cr _(sol)	323 $\pm$ 30	15	Cr-3,0Nb TT 1000°C/1mês
Cr ₂ Nb	936 $\pm$ 50	15	Cr-33,3Nb TT 1000°C/450h
CrNb	1470 $\pm$ 250	15	Cr-42,0Nb TT 1400°C/ 40h
Nb _(sol)	432 $\pm$ 47	15	Cr-91,5Nb TT 1000°C/1mês

Tabela 3.9 - Microdureza Fases do Sistema Cr-Nb.

3.5 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 por Röntgen, na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse ainda bem conhecida (daí o nome), eles foram, devido à alta penetração, quase que imediatamente utilizados para estudar a estrutura interna de objetos opacos. Em 1912, von Laue, previa teoricamente que os raios X podiam ser difratados pelos cristais. Logo após, na Inglaterra, W. H. Bragg e seu filho W. L.

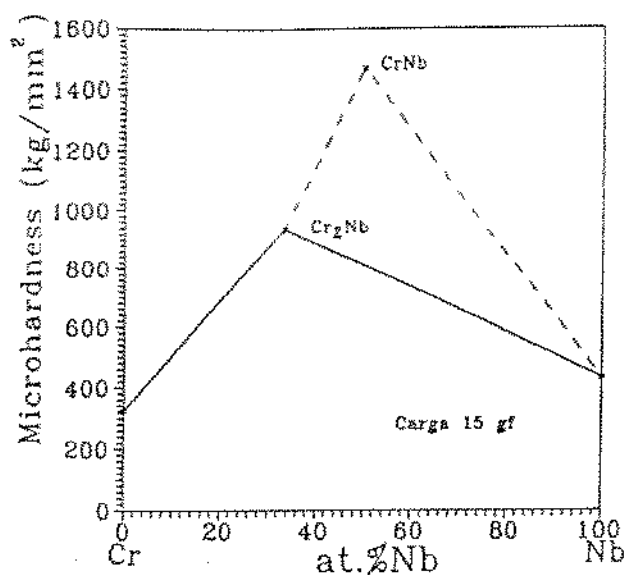


Figura 3.3: Evolução da Microdureza para Amostras do Sistema Cr-Nb.

Bragg, usando uma teoria simples e elegante, tornam o efeito de difração de raios X um importante instrumento no estudo dos sólidos. Eles determinaram experimentalmente o reticulado cristalino do NaCl entre outros cristais. A estrutura cristalográfica se tornou rapidamente alvo da pesquisa científica, dando origem aos padrões estruturais [17]. Nos dias atuais, um difratograma é visto como a ‘impressão digital’ da amostra.

Para os ensaios de difração de raios X, as amostras foram moídas em pilão de aço inox e cerca de 0,2 g de pó por amostra foi ensaiado em aparelho Philips, PW1710, com gerador 1830.

Os resultados foram comparados com os padrões do JCPDS [18] na identificação das diferentes fases dos sistemas Al-Cr e Cr-Nb. Os padrões do JCPDS de interesse estão copiados em apêndice. A tabela 3.10 traz os resultados através dos picos principais das amostras ensaiadas. Curvas para as diferentes amostras ensaiadas estão em apêndice.

AMOSTRA		PICOS PRINCIPAIS			
Alumínio	d(Å)	2,338	2,025	1,432	2,587
	I/Imáx	100	47	15	7
Al-12,0%atCr	d(Å)	2,042	2,137	2,160	2,317
	I/Imáx	100	70	64	57
Al-13,5%atCr	d(Å)	2,056	2,069	2,152	2,177
	I/Imáx	100	96	65	63
Al-15,0%atCr	d(Å)	2,068	2,190	2,165	2,148
	I/Imáx	100	58	48	41
Cr-33,2%atNb	d(Å)	2,107	2,469	1,345	2,016
	I/Imáx	100	59	31	28

Tabela 3.10 - Resultados de Difração de Raios X através dos Picos Principais.

3.6 Microanálise Eletrônica

A informação mais importante a respeito de um material é certamente sua composição química, geralmente o primeiro item da lista de especificação. Tão importante quanto a composição química média do material é o conhecimento da distribuição no volume de seus elementos químicos. A composição química dos microconstituintes é objeto da microanálise.

A microanálise eletrônica faz uso do fato de que átomos na interação com um feixe de elétrons provenientes de um filamento (anodo), originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe excitou. Estes raios X são normalmente analisados ou por seus

comprimentos de onda ou por suas energias (análise por energia dispersiva).

Análises quantitativas pontuais, área e profundidade de feixe em torno de unidades de micrometros, foram realizadas utilizando microscópio Camebax da Cameca do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da UNICAMP, e microscópio Cambridge do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A tensão usada nas análises foi 16 kV. As análises realizadas foram listadas nas tabelas 3.11, 3.12 e 3.13. Nota-se que a precisão dos resultados esteve entre 0,5 a 1,0 %at..

AMOSTRA		COMPOSIÇÕES ANALISADAS (em %at Cr)				CONDIÇÕES
N ^o	%atCr	Al ₇ Cr	Al ₁₁ Cr ₂	Al ₄ Cr	Al _p Cr ₄	
10	26,5			21,4	28,5	TT 1000°C/100h
11	20,5	13,4		20,8	29,7	ATD
12	18,0	13,6		18,2		ATD
14	15,0	13,0		18,3		TT 650°C/450h
15	13,5	13,3		20,1		como fundida
17	6,5	13,5		18,0		ATD
17	6,5	13,0				TT 650°C/450h
PAR DIFUS.		13,8	16,8 (?)	18,5	25,6 (?) 31,6	650°C/170h

Tabela 3.11 - Microanálises Eletrônicas de Amostras Al-Cr.

AMOSTRA		COMPOSIÇÕES ANALISADAS (em %at Cr)				CONDIÇÕES
N ^o	%atNb	(Cr)	Cr ₂ Nb	"CrNb"	(Nb)	
04	19,5		30,5		4,5	como fundida
05	33,2		33,4	44,6		como fundida
06	42,3		35,3	51,9		como fundida
06	42,3		34,2	51,5		TT 1400°C/40h
07	43,6		35,3		77,0	como fundida
08	48,8		35,0		81,5	TT 1500°C/50h
PAR DIFUS.		0,8	32,7		N. MED.	1415°C/65h

Tabela 3.12 - Microanálises Eletrônicas de Amostras Cr-Nb.

Antecipando a discussão dos resultados, nota-se, a partir dos dados obtidos por microanálises, que uma melhor estequiometria para a fase β , tida como Al_7Cr , seria a dada por Calvert-Villas [19], $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ ou $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$, pois evoluiríamos de 12,5%at.Cr para 13,3 ou 13,5%at.Cr, mais em acordo com as medidas.

Os resultados das microanálises permitem observar o intervalo de solubilidade que as fases admitem, observemos, por exemplo, na amostra Al-26,5%at.Cr tratada, a fase δ (Al_4Cr , 20,0 %at.Cr estequiométrico) tem composição acima da estequiometria, 21,4 %at.Cr, e a fase ϵ (Al_9Cr_4 , 30,8 %at.Cr), 28,5 %Cr, abaixo da estequiometria.

3.7 Análise Térmica Diferencial

O princípio de medida da análise térmica diferencial (ATD) é baseado na característica que muitos materiais possuem de reações térmicas de natureza exotérmica ou endotérmica durante tratamento de aquecimento ou resfriamento. A amostra a ser ensaiada é aquecida, simultaneamente com uma substância referência, e a diferença de temperatura entre a referência e a amostra é medida, em função da temperatura. O resultado de ATD é obtido na forma de um termograma. Uma mudança de entalpia da amostra é então sinalizada por um pico na curva de diferença de temperatura, a direção deste pico permite concluir se o processo é endotérmico ou exotérmico [20].

A substância referência é escolhida com comportamento térmico similar ao comportamento da amostra no intervalo de temperatura do ensaio, entretanto a referência não deve mostrar qualquer transição.

O aparelho de ATD é constituído, basicamente, de forno de aquecimento, controlador programável de temperatura, sistema de registro das curvas de temperatura da referência e da diferença de temperatura, sistema de vácuo e injeção de gás inerte.

A leitura de uma temperatura de transformação é feita pelo cruzamento da tangente à entrada de um sinal e o prolongamento da linha base, isto é, a indicação da temperatura de transformação é dada pela deflexão inicial extrapolada a partir do cume do pico. A figura 3.4 ilustra a forma de leitura. Este é o procedimento adotado por Mackenzie [20] seguindo padronização

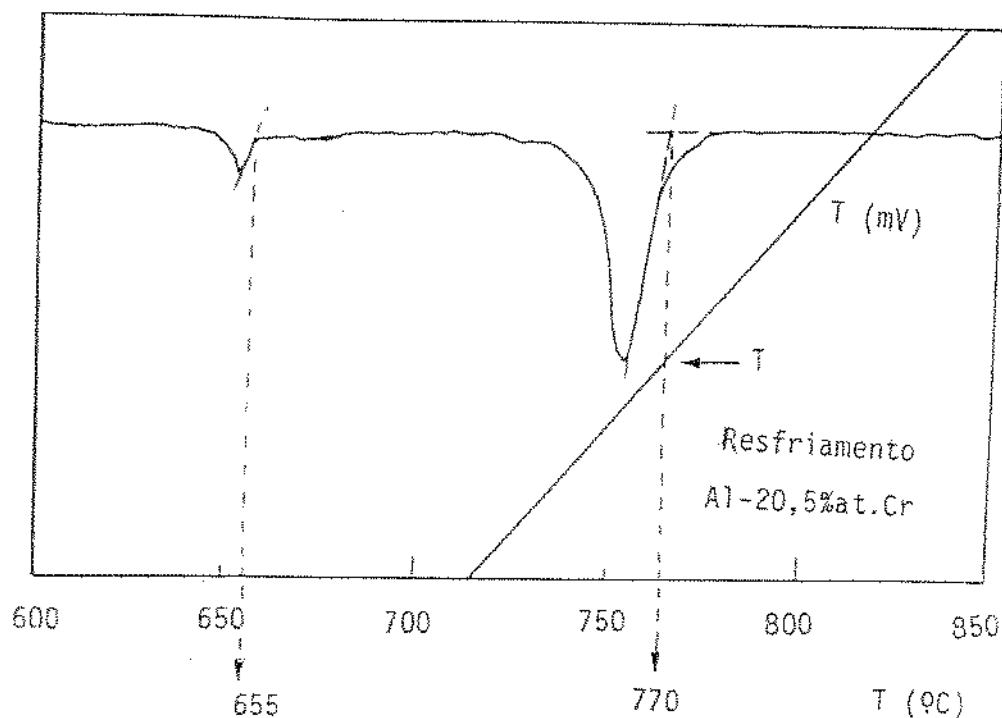


Figura 3.4: Leitura da Temperatura de Transformação em Amostra Al-20,5%at.Cr.

do ICTA ("International Conference on Thermal Analysis" - 1967).

Os aparelhos de ATD utilizados neste trabalho são do tipo Netzsch DTA 404 S/3 do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - USP- e aparelho Netzsch DTA do Max Planck Institut -PML/MPI- da Alemanha, ambos utilizando termopar Pt-Pt13%Rh realizando ensaios até 1550°C, possuindo cadinhos de alumina, atmosfera inerte de hélio e referência de tântalo.

Amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento e resfriamento, a taxas de 10°C/min e 5°C/min, respectivamente. Nas tabelas 4.1 e 4.3, os resultados de ATD para as amostras dos sistemas Al-Cr e Al-Cr-Nb são apresentados.

AMOSTRA(%)		1ª Fase (%atNb)			2ª Fase (%atNb)			3ª Fase (%atNb)		
Nº	Al-Cr-Nb	Al	Cr	Nb	Al	Cr	Nb	Al	Cr	Nb
01	10-50-30	8,6	60,8	32,6	6,8	85,3	7,9	--	--	--
03	40-10-50	32,7	2,4	64,9	41,4	23,8	34,8	71,1	2,4	26,5
04	40-40-20	38,4	28,8	32,8	24,7	74,5	0,8	67,8	10,5	21,9
05	50-30-20	37,4	29,5	33,1	63,9	15,7	20,4	32,6	64,2	3,2
07	54-34-12	74,1	3,9	22,0	40,6	57,4	2,0	55,7	43,9	0,4
nota: as amostras acima foram tratadas termicamente a 1000°C/1mês.										

Tabela 3.13 - Microanálises Eletrônicas de Amostras Al-Cr-Nb.

Bibliografia

- [1] CHADWICK, G. A. Metallography of Phase Transformations. Crane, Russak & Company, Inc., N. Y., 1972, 90-107.
- [2] KÖSTER, von W., WACHTEL, E., GRUBE, K.. *Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom-Legierungen*, Z. Metallkde, 54, 1963, H7, 393-401.
- [3] GOLDSCHMIDT, H. J. and BRAND, J. A.. *The Constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System*, Journal of the Less-Common Metals, 3, 1961, 34-43.
- [4] HUNT Jr., C. R. and RAMAN, A.. *Alloy Chemistry of σ (β U)-Related Phases. I- Extension of μ - and Occurrence of μ' -Phases in the Ternary Systems Nb(Ta)-X-Al (X=Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo)*, Z. Metallkde, 59, 1968, H9, 701-707.
- [5] RHINES, Frederick N.. *Phase Diagrams in Metallurgy - Their development and application*, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1956.
- [6] PADILHA, Angelo Fernando e AMBROZIO Filho, Francisco. *Técnicas de Análise Micro Estrutural*, Hemus Editora Ltda, São Paulo, 1986.
- [7] KALTENBACH, Kurt and GAMA, Sergio. *Phase Diagrams - The Maps of the Materials*, Apostilha de Curso pela FTI-Lorena-SP, 1983.
- [8] VOORT, George F. Vander. *Metallography, Principles and Practice*, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1984.

- [9] COUTINHO, Telmo A.. Metalografia de Não Ferrosos - Análise e Prática, Edgard Blücher Ed., São Paulo, 1980, 4-40.
- [10] FAZANO, Carlos A. T. V.. A Prática Metalográfica. Hemus Ed. Ltda., São Paulo, 1980.
- [11] COLPAERT, Hubertus. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1974, 121-155.
- [12] SILVA, Ubirajara M. C.. Técnicas e Procedimentos na Metalografia Prática, Ivan Rossi Editora, São Paulo, 1978.
- [13] PETZOW, Günter. Metallographic Etching - Metallographic and Ceramographic Methods for Revealing Microstructure, ASM -USA, 1978.
- [14] ASM.Metals Handbook, 8th Edition, 1975, Vol. 8, 109.
- [15] WECK, E. AND LEISTNER, E.. Metallographic Instructions for Colour Etching by Immersion - Part III: Non-ferrous metals, cemented carbides and ferrous metals, nickel-base and cobalt-base alloys, Deutscher Verlag für Schweisstechnik (DVS) GmbH, Düsseldorf, 1986.
- [16] van VLACK, Lawrence Hall. Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais, Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1988.
- [17] CULLITY, B. D.. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1978, 1-29 and 369-380.
- [18] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, By *Total Access Diffraction Database - TADD Software*, Philips Electronic Inc., Netherlands 1990, in Compact Disc.
- [19] GAMA, Sergio. *The Aluminium-Chromium-Niobium System, Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, VCH, 1991, Part of Aluminium and its Alloys, vol. 4, 393-398. Ed.: G. Petzow and G. Effenberg.

- [20] MACKENZIE, R. C.. Differential Thermal Analysis: Vol. 1 - Fundamental Aspects, Vol. 2 - Applications, Academic Press, London, 1978.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Experimental do Diagrama de Fases Alumínio-Cromo.

As análises do sistema Al-Cr iniciaram com a verificação da existência de todas as fases e a natureza das reações que ocorrem no sistema [1].

As análises das amostras do sistema Al-Cr, no intervalo de 50 a 100%Cr, confirmaram o grande intervalo de solubilidade do alumínio em cromo e a formação congruente da fase η (AlCr_2). Estas observações são vistas na sequência de micrografias: Al-92,5%Cr, cromo solução sólida, figura 4.1; Al-69,0%Cr, monofásica fase η , esta fase polariza fracamente e é facilmente atacável, figura 4.2; Al-55,0% mais η , da decomposição eutetóide do cromo, no interior dos grãos, figura 4.3. Nos resultados de ATD, tabela 4.1, observamos a temperatura para a reação eutetóide a 872°C, em boa concordância com os dados da literatura.

A micrografia da amostra Al-43,8%Cr, tratada a 1000°C por 100 horas, figura 4.4, apresenta duas fases identificadas como cromo e fase ζ_2 . A identificação de ζ_2 é facilitada quando observamos as deformações ("twins") características da transformação martensítica $\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$.

A amostra 40,0%Cr, tratada 870°C por 360 horas, figura 4.5, mostra a presença da fase ζ_2 , sendo que as deformações na superfície da amostra, mais uma vez, evidenciam a transformação $\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$.

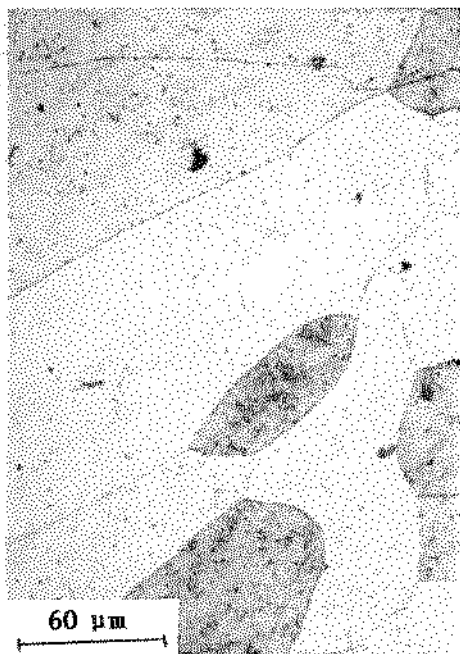


Fig. 4.1 - Amostra Al-92,5%Cr como fundida. Monofásica (Cr). Observa-se contornos de grão.

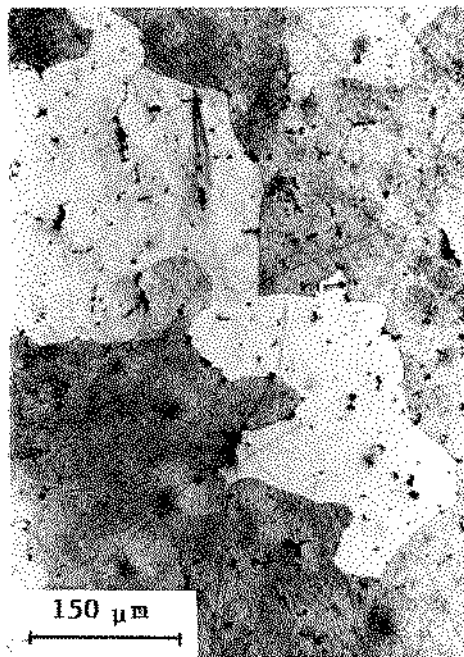


Fig. 4.2 - Amostra Al-69,0%Cr como fundida. Monofásica. Grãos de AlCr₂.



Fig. 4.3 - Amostra Al-55,0%Cr como fundida. Estrutura eutetóide de Al₈Cr₅ e AlCr₂, com Al₈Cr₅ nos contornos.

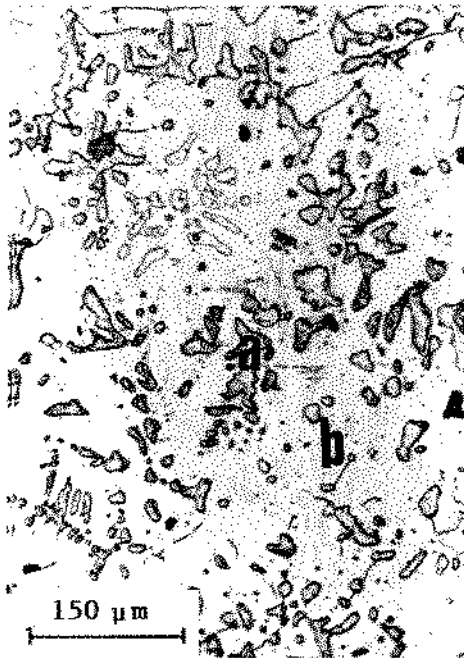


Fig. 4.4 - Amostra Al-43,8%Cr tratada a 1000°C/100h. a) Precipitados de (Cr), b) Matriz Al₈Cr₅.

As medidas de ATD para as amostras de 40 e 44%Cr, tabela 4.1, mostram a reação peritética de formação de ζ_1 ocorrendo a cerca de 1315°C. Observação reforçada pelas temperaturas liquidus medidas em amostras com composições próximas a este intervalo. Estes dados colocam a primeira reação peritética do sistema cerca de 35°C abaixo do valor indicado pela literatura. A temperatura de transformação $\zeta_1 = \zeta_2$ foi obtida a 1115°C, bastante próxima do valor da literatura de 1125°C.

A amostra 31,0%Cr, tratada a 650°C por 450 horas, é monofásica, identificada como fase ϵ , Al_9Cr_4 , figura 4.6. As regiões mais escuras nesta micrografia indicam poros que são, provavelmente, oriundos de efeito Kirkendall. Sinais de ATD em amostra 32,5%Cr mostram a reação peritética de formação de ϵ_1 acontecendo a 1165°C, próxima à temperatura da literatura, 1170°C. A transformação $\epsilon_1 = \epsilon_2$ é detectada ocorrendo a 1065°C, em perfeita concordância com a literatura.

A micrografia da amostra Al-26,5%Cr tratada a 1000°C por 100 horas, figura 4.7, mostra um equilíbrio bifásico de precipitados de ϵ_2 (Al_6Cr_4) e δ (Al_4Cr). Microanálises revelam as composições de 28,5%Cr e 21,4%Cr para estas fases, respectivamente.

A amostra 20,5%Cr após ATD, resfriamento final a 5°C/min., figura 4.8, evidencia a formação peritética de δ (Al_4Cr). A fase primária mais escura é ϵ (Al_9Cr_4), a fase de cor cinza é δ (Al_4Cr) e a mais clara é β (Al_7Cr). Medidas de microanálise eletrônica indicam as composições de 29,7, 20,9 e 13,4%Cr para estas fases, respectivamente. Os sinais de ATD nesta amostra indicam a reação de formação de δ a 1035°C no aquecimento, e no resfriamento esta reação sofre um subresfriamento até 985°C, ocorrendo fortemente exotérmica.

Na amostra 18,0%Cr homogeneizada a 650°C por 450 horas, figura 4.9, observa-se o equilíbrio de duas fases, placas da fase δ em matriz da fase β . Esta composição analisada metalograficamente após ser submetida a ATD, figura 4.10, apresenta três fases: ϵ , δ e β , com composições 28,5, 20,3 e 13,2 at.% Cr, respectivamente.

Na figura 4.11, vê-se a amostra Al-15,0%Cr tratada a 650°C por 450 horas. Esta é a composição da fase γ ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$) apresentada na literatura. Nota-se a presença de duas fases, a interior mais escura é a fase δ (18,2%Cr) e a mais clara é β (13,6%Cr). As regiões negras são poros.

A micrografia da amostra de composição Al-13,5%Cr, como fundida, figura 4.12, revela formas alongadas primárias da fase δ , a fase β de formação

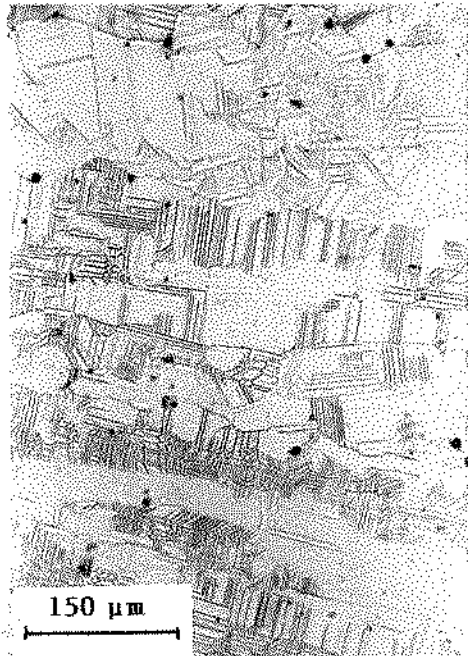


Fig. 4.5 - Amostra Al-40.0%Cr tratada a 870°C/360h. Monofásica Al₈Cr₅. contornos de grão.

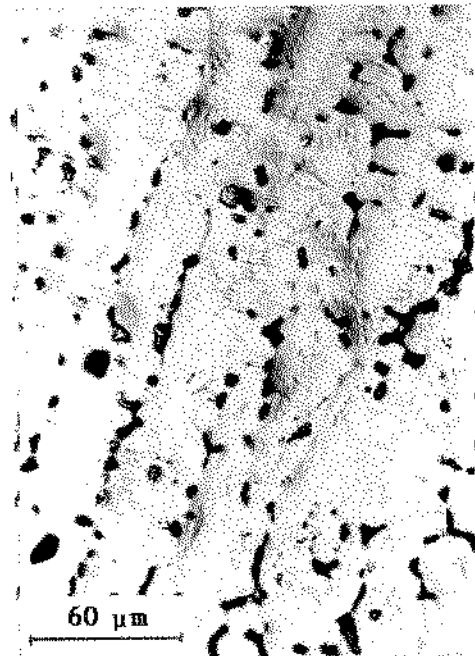


Fig. 4.6 - Amostra Al-31.0%Cr tratada a 650°C/450h. Monofásica Al₉Cr₄.

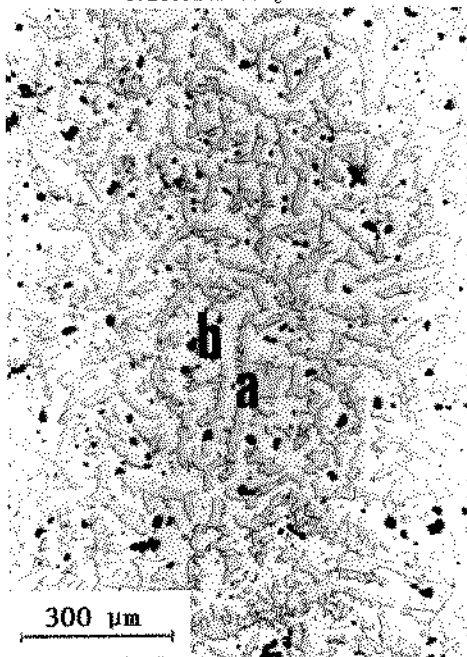


Fig. 4.7 - Amostra Al-26.5%Cr tratada a 1000°C/100h. a) Precipitados de Al₉Cr₄; b) Matriz de Al₄Cr.

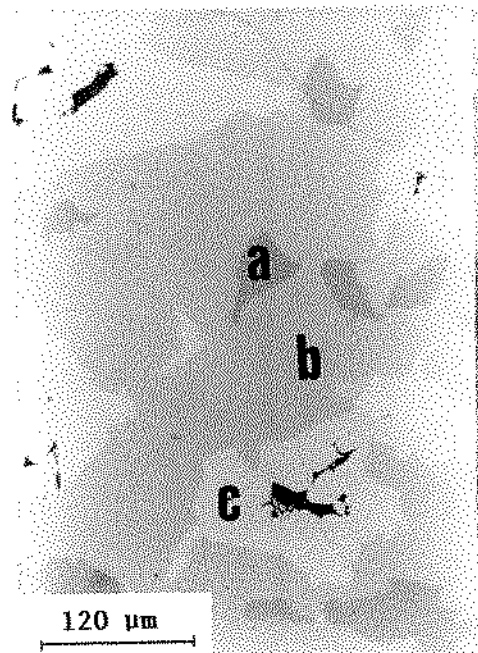


Fig. 4.8 - Amostra Al-20.5%Cr após AFD. Formação peritética de Al₄Cr. a) Al₉Cr₄; b) Al₄Cr; c) Al₇Cr

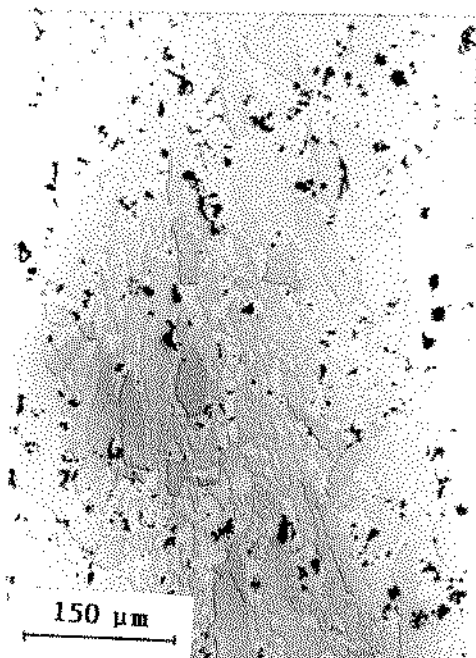


Fig. 4.9 - Amostra Al-18,0%Cr tratada a 650°C/450h. Placas de Al4Cr em matriz de Al7Cr.

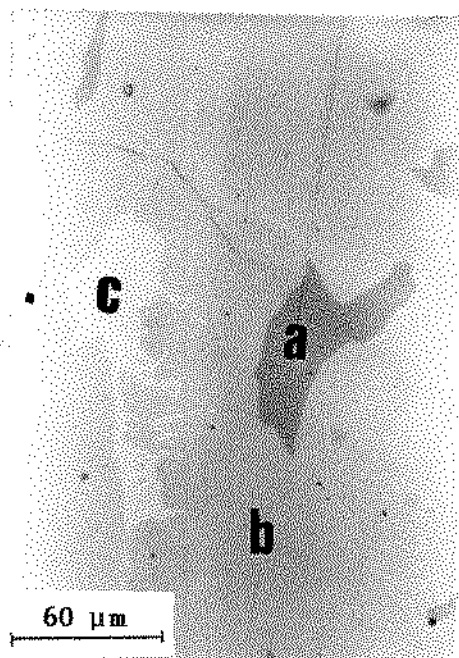


Fig. 4.10- Amostra Al-18,0%Cr após ATG.
a) Al9Cr4; b) Al4Cr; c) Al7Cr.

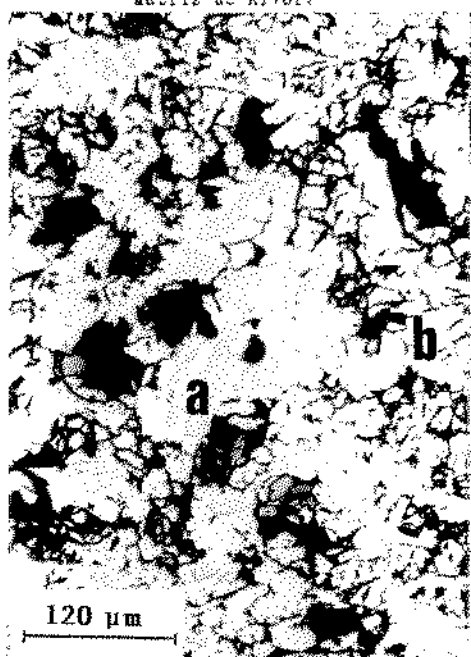


Fig. 4.11- Amostra Al-15,0%Cr tratada a 650°C/450h. a) Al4Cr; b) Al7Cr.

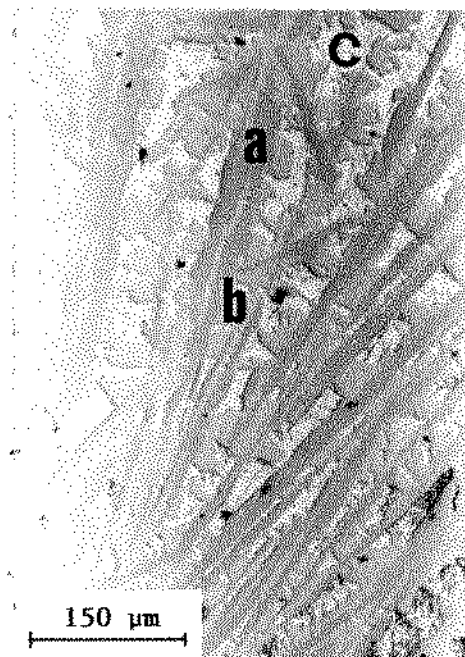


Fig. 4.12- Amostra Al-13,5%Cr como fundida.
a) Al4Cr; b) Al7Cr; c) (Al).

peritética e partes claras identificadas como (Al). As medidas de microanálise eletrônica identificam δ -20,1%Cr, β -13,3%Cr e Al. Quando esta amostra foi tratada, o aspecto mudou para monofásico, como é visto na figura 4.13. As partes escuras são poros ocasionados por efeitos como o Kirkendall.

A amostra Al-12%Cr submetida a ATD forneceu picos da reação de formação de β a 778°C no resfriamento e a 829°C no aquecimento. Este subresfriamento para a reação de $L + \delta \rightleftharpoons \beta$ é observado também nas amostras 5,5, 6,5 e 16,0%Cr. A figura 4.14 mostra o formato deste pico.

A figura 4.15 traz a micrografia da amostra 6,5%Cr após resfriamento final em ATD, 5°C/min. Observa-se três fases, a mais escura e central é δ , de composição medida 18,0%Cr, a de tonalidade intermediária é β , 13,5%Cr, e finalmente a mais clara é (Al), 0,3%Cr. A microestrutura mostra a natureza peritética da formação de β . Esta mesma composição, 6,5%Cr, tratada a 650°C por 450 horas, figura 4.16, mostra o equilíbrio entre as fases β , 13,0%Cr, e (Al), 0,3%Cr.

A amostra 5,5%Cr como fundida mostra duas fases, figura 4.17. Uma de estrutura dendrítica fina, mais escura, estabelecida como β , e a matriz mais clara que é Al solução sólida.

Um par de difusão Al-Cr foi produzido. Através de um furo em um corpo de cromo, foi introduzida uma peça cilíndrica de alumínio. O alumínio foi aprisionado no interior do cromo por uma "rolha" de cromo. Este par de difusão foi tratado em um forno de câmpula, sob vácuo de 10^{-5} mbar, a 700°C por 30 min e então resfriado a 650°C, onde permaneceu por 170 horas. Foram observadas cinco camadas formadas, figura 4.18. No interior do Al, formas poliédricas de β (13,4 %Cr) aparecem precipitadas, figura 4.19, certamente decomposição da solução sólida supersaturada (Al). Microanálises destas camadas revelam que a primeira camada, mais próxima do Al, é β (13,8%Cr). A fase β é seguida por camadas com as seguintes composições: 16,8%Cr (?), 19,5%Cr (δ), 25,6%Cr (?) e 31,6%Cr (ϵ). As camadas marcadas com (?) não concordam com o esperado para o diagrama de equilíbrio, pois as composições medidas na microsonda eletrônica não correspondem a nenhuma das fases observadas nas ligas termicamente equilibradas. Uma possível explicação para o aparecimento destas duas "fases" estranhas ao diagrama é a estabilização destas fases por oxigênio ou nitrogênio, uma vez que o alumínio foi fechado no interior do cromo em ambiente aberto.

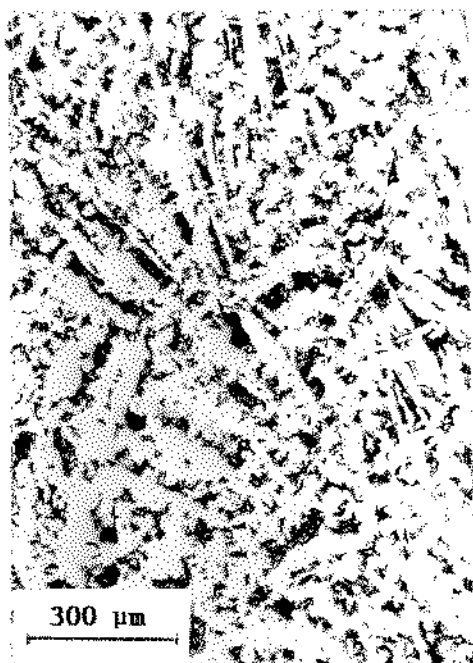


Fig. 4.13- Amostra Al-13,5%Cr tratada a 650°C/450h. Monofásica Al₇Cr.

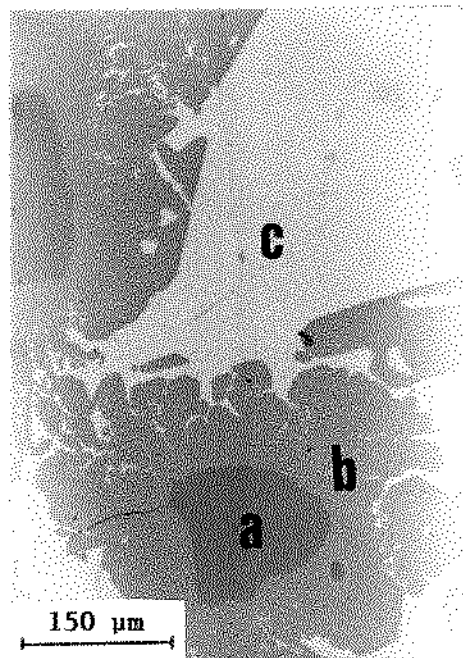


Fig. 4.15- Amostra Al-6,5%Cr após ATD. a) Al₄Cr; b) Al₇Cr; c) (Al).

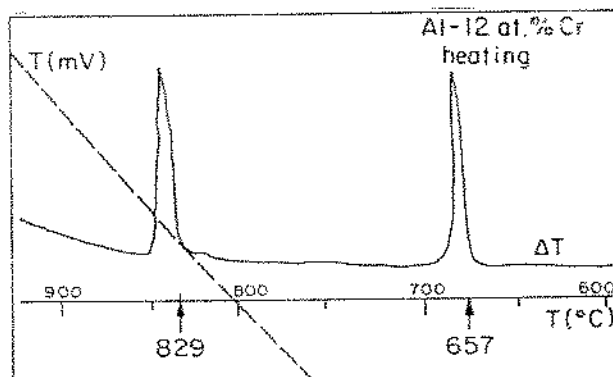


Fig. 4.14- Sinais de ATD para a amostra Al-12%Cr.

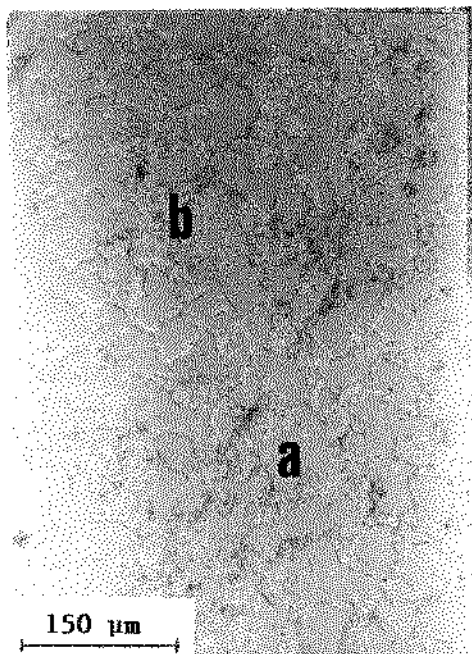


Fig. 4.16- Amostra Al-6,5%Cr tratada a 650°C/450h. a) Al₇Cr; b) (Al).

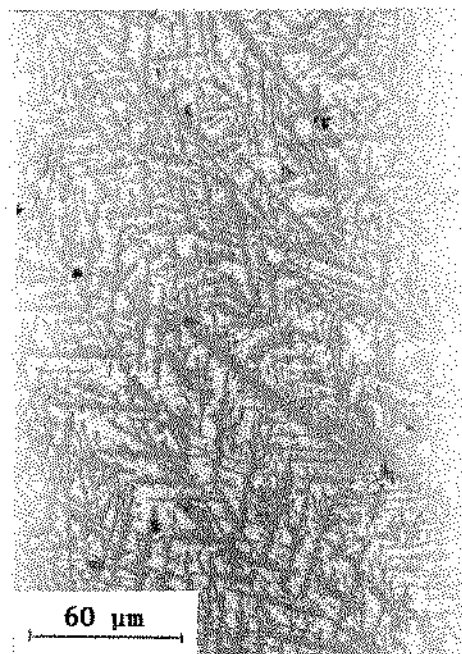


Fig. 4.17- Amostra Al-5,5%Cr como fundida. Dendritas de Al₇Cr em matriz de (Al).

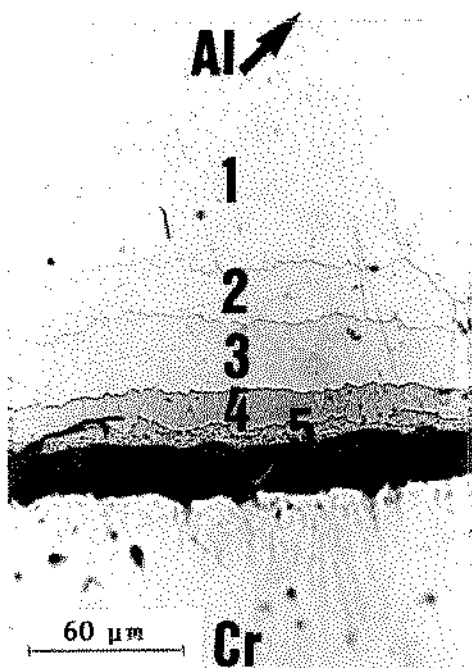


Fig. 4.18- Camadas formadas no par de difusão Al-Cr.

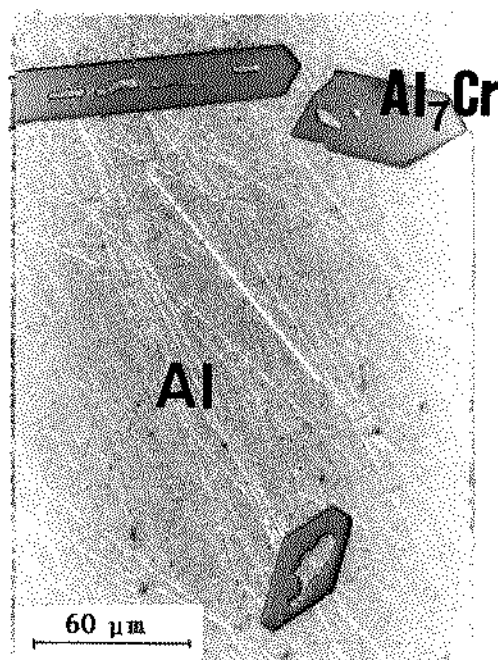


Fig. 4.19- Precipitados de Al₇Cr no interior do (Al). Par de difusão Al-Cr.

Um gráfico mostrando a evolução da microdureza é apresentado na figura 4.20. Nota-se que as fases intermetálicas possuem altas resistências, sendo que esta resistência cai à medida que estas fases se aproximam do alumínio. As amostras que apresentaram os mais altos valores de microdureza, no intervalo de 40 a 60%Cr, mostraram-se muito frágeis e não raro foi observado o rompimento destas amostras durante a fusão em forno a arco.

É esperada uma mudança da reação eutética para peritética em ligas ricas em alumínio à medida que o número atômico do elemento de liga cresce [2]. A literatura sobre diagramas de fases de alumínio com metais de transição (Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti) mostra que, de níquel a manganês, a reação do lado rico em alumínio é eutética, enquanto a reação é peritética para vanádio e titânio [3]. Veja figura 4.21. Assim a reação para o lado rico em alumínio do diagrama Al-Cr parece estar no ponto em que a natureza da reação muda.

O diagrama Al-Cr após este trabalho é apresentado na figura 4.22. Observa-se a ausência da fase γ , a temperatura da primeira reação peritética a 1315°C e a reação de formação de β a 835°C. No detalhe apresentado nota-se a reação eutética entre β e (Al) a 657°C [4].

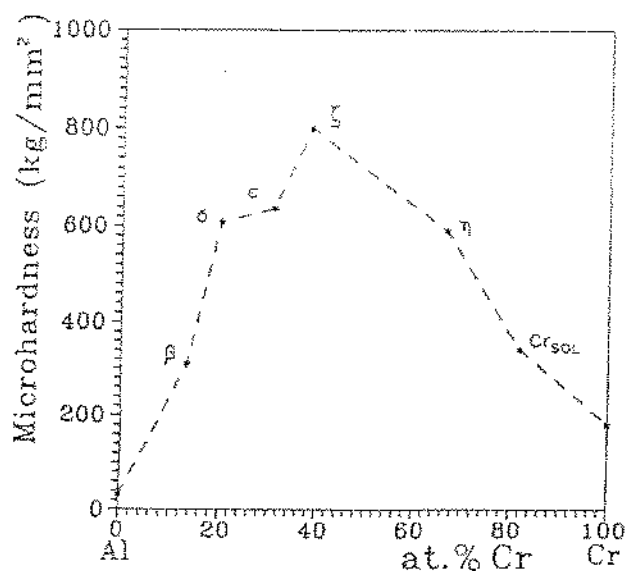


Fig. 4.20 - Evolução da microdureza para ligas Al-Cr.

Resultados ATD Temperaturas (°C)		Amostras Al-Cr (%at Cr)					
Reações		5.5	6.5	12.0	16.0	18.0	20.5
$L + \beta \rightleftharpoons Al$		658/657	655/655	656/658	657/657	-	655/655
$L + \delta \rightleftharpoons \beta$		840/770	831/761	829/778	839/783	- /785	- /770
$L + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$		-	-	-	1033/984	1035/999	1032/985
$\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$		-	-	-	-	-	-
$\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$		-	-	-	-	-	-
$L + \zeta_1 \rightleftharpoons \epsilon_1$		-	-	-	-	-	-
$L + Cr \rightleftharpoons \zeta_1$		-	-	-	-	-	-
$Cr \rightleftharpoons \eta$		-	-	-	-	-	-
$\zeta_2 + \eta \rightleftharpoons Cr$		-	-	-	-	-	-
Curva Liquidus		- /902	- /918	970/963	- /1041	1125/1125	- /1129

Reações		32.5	37.0	40.0	43.8	55.0	61.0
$L + \beta \rightleftharpoons Al$		-	-	-	-	-	-
$L + \delta \rightleftharpoons \beta$		-	-	-	-	-	-
$L + \epsilon_2 \rightleftharpoons \delta$		1035/1035	1035/1035	-	-	-	-
$\epsilon_1 \rightleftharpoons \epsilon_2$		-	1070/ -	-	1064/ -	1065/ -	-
$\zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2$		-	-	1115/1101	1124/1111	-	-
$L + \zeta_1 \rightleftharpoons \epsilon_1$		- /1164	-	-	-	-	-
$L + Cr \rightleftharpoons \zeta_1$		-	-	- /1311	1312/1318	-	-
$Cr \rightleftharpoons \eta$		-	-	-	-	-	-
$\zeta_2 + \eta \rightleftharpoons Cr$		-	-	-	-	872/857	872/825
Liquidus Curve		1267/1273	-	-	-	-	-

Tabela 4.1 - Sinais de ATD obtidos para Amostras Al-Cr

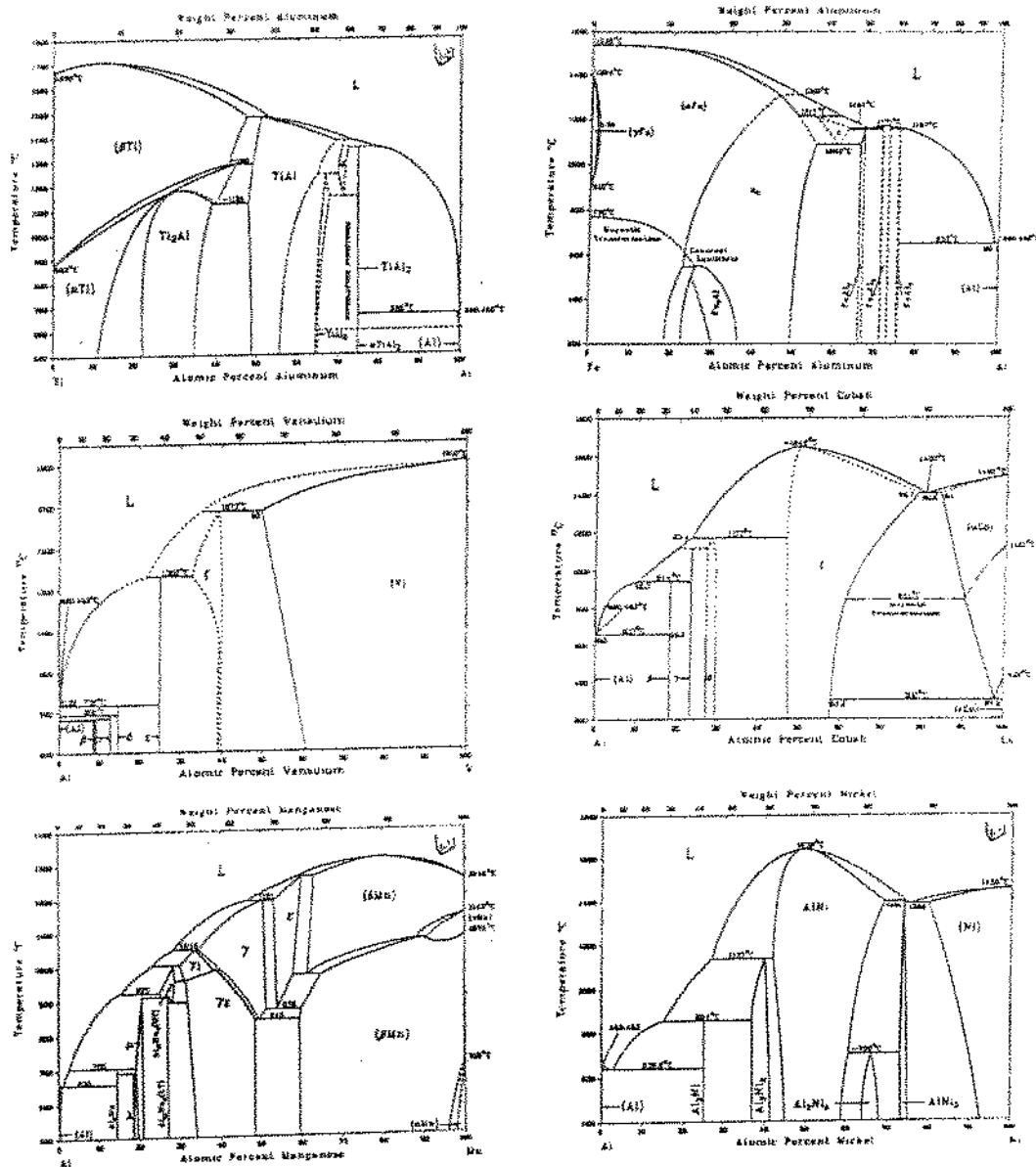


Figura 4.21 - Diagramas Alumínio-Metals de Transição

(Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) [3].

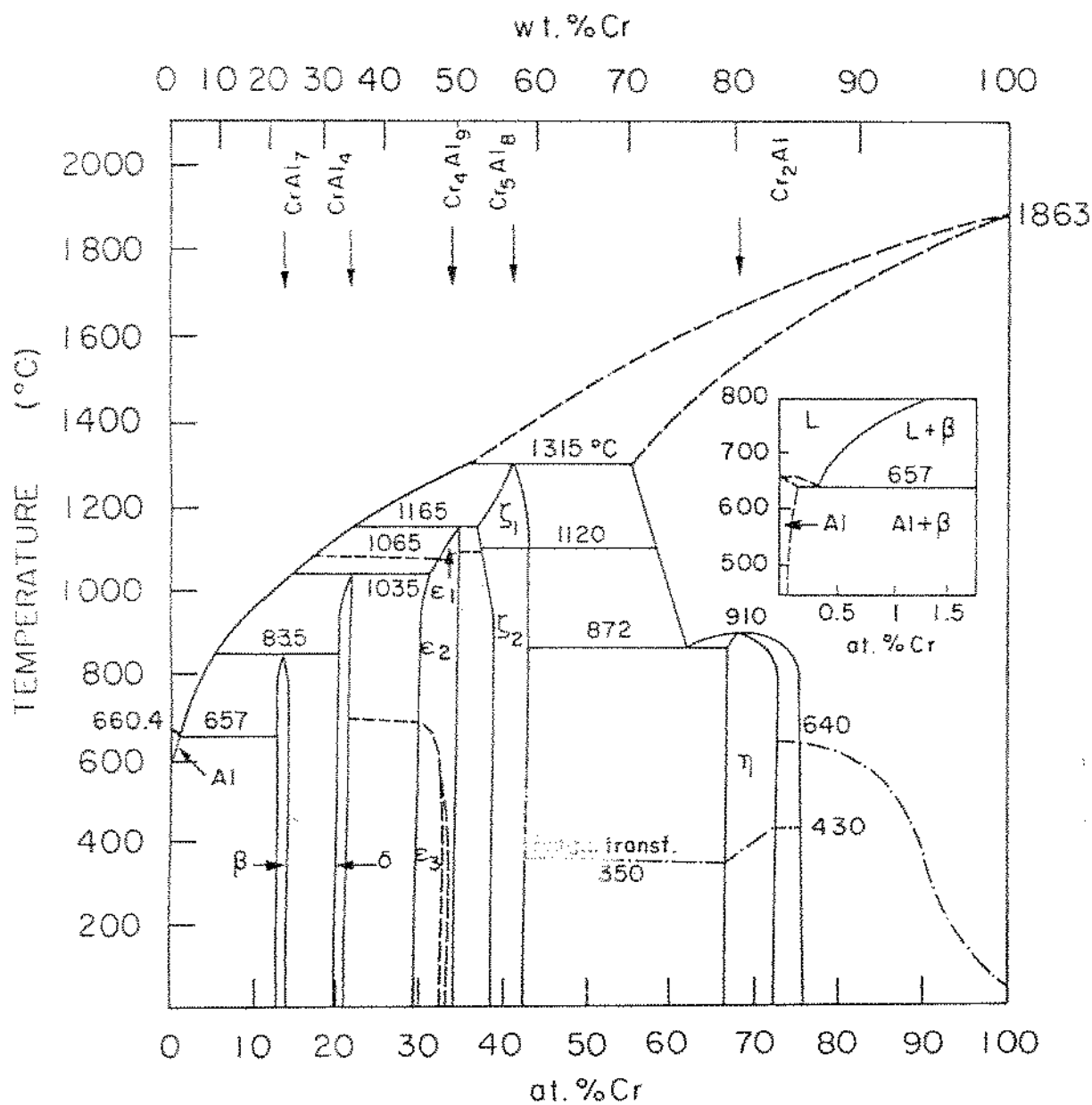


Figura 4.22 - Diagrama de Fases Al-Cr após este trabalho.

4.2 Verificação Experimental do Diagrama de Equilíbrio Cromo-Nióbio

4.2.1 Análise do Diagrama de Fases Cr-Nb

As observações do sistema Cr-Nb neste trabalho são baseadas em análises metalográficas e microanálises. Micrografias foram tomadas em microscópio eletrônico devido a dificuldades com ataques químicos e estruturas muito finas [5]. A análise dos resultados para o sistema segue a variação de composição de cromo para nióbio.

A amostra 3,0%Nb apresentou uma matriz de (Cr) (leia-se cromo solução sólida) com poucos e pequenos precipitados da fase Cr_2Nb . A amostra 9,0%Nb, figura 4.23, é constituída de (Cr) como fase primária, e eutético (Cr) e Cr_2Nb . A composição 12,5%Nb, figura 4.24, é ainda hipoeutética, deixando perceber que a quantidade de eutético está aumentando em relação à quantidade de eutético na amostra 9,0%Nb. Na figura 4.25, a composição 19,5%Nb apresenta estrutura eutética, em acordo com os trabalhos de Pan [6,7], Eremenko [8] e Rudy [9] em contradição com o trabalho de Goldschmidt [10,11] e por consequência com a revisão de Venkatraman [12]. Microanálises das fases constituintes da morfologia eutética mostraram a composição 4,5%Nb e 30,5%Nb.

Na composição da fase Cr_2Nb , 33,2%Nb, o aspecto é praticamente monofásico, deixando, no entanto, perceber finos e raros precipitados, que quando analisados revelaram a composição de 44,5%Nb, enquanto obteve-se 33,4%Nb para a matriz.

A amostra contendo 43,6%Nb, figura 4.26, apresentou a fase primária Cr_2Nb e um eutético. A composição da fase primária foi encontrada ser 34,5%Nb. A composição eutética foi encontrada na amostra Cr-48,8%Nb, figura 4.27, sendo o eutético formado muito fino. Quando esta amostra foi tratada a 1500°C por 50 horas, tivemos o engrossamento do eutético, com composições medidas de 35,0%Nb para a fase Cr_2Nb e 81,5%Nb para a fase (Nb).

A figura 4.28 traz uma amostra hipereutética, 55,0%Nb, com a fase (Nb) primária e o eutético Cr_2Nb e (Nb). A amostra fundida a 91,5%Nb se mostrou monofásica, (Nb).

Foi construído um par de difusão Cr-Nb, figura 4.29. Este foi tratado a 1415°C por 75 horas, e revelou apenas uma fase intermediária com com-

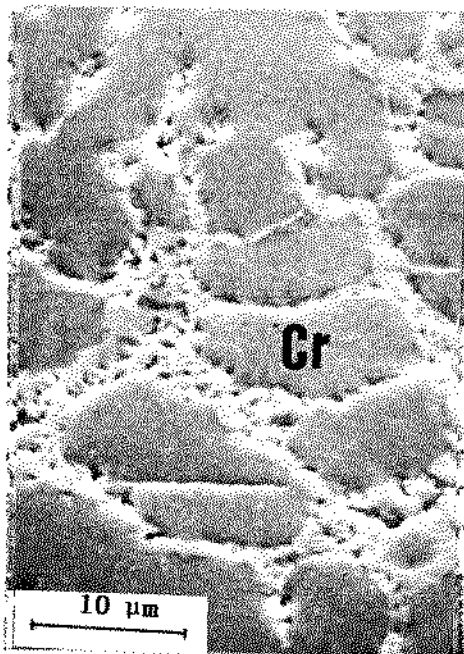


Fig. 4.23- Amostra Cr-9,0%Nb como fundida.
(Cr) primário e
eutético (Cr) + Cr₂Nb.

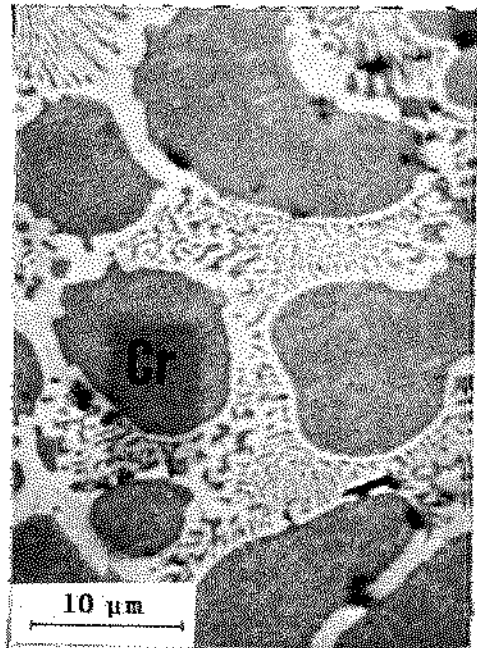


Fig. 4.24- Amostra Cr-12,5%Nb como fundida.
(Cr) primário e
eutético (Cr) + Cr₂Nb.

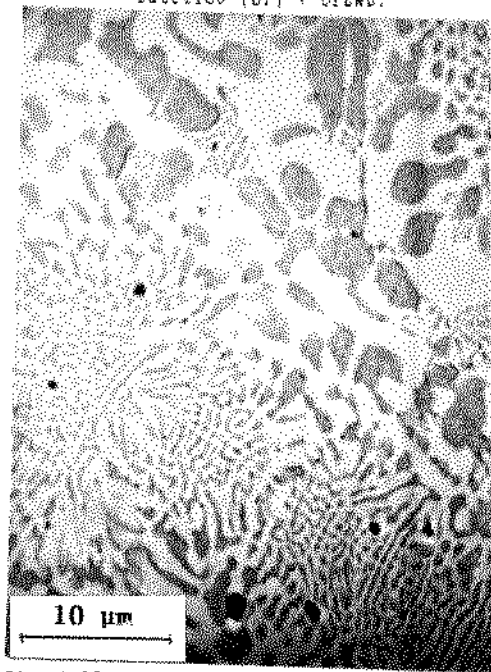


Fig. 4.25- Amostra Cr-19,5%Nb como fundida.
Eutético (Cr) + Cr₂Nb.

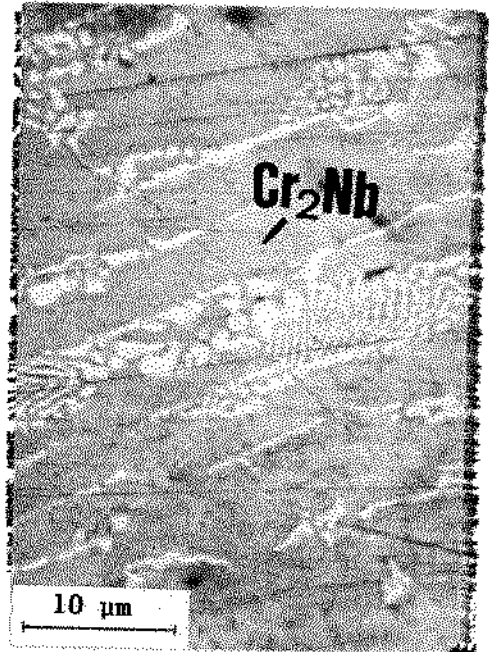


Fig. 4.26- Amostra Cr-43,6%Nb como fundida.
Cr₂Nb primário e
eutético Cr₂Nb + (Nb).

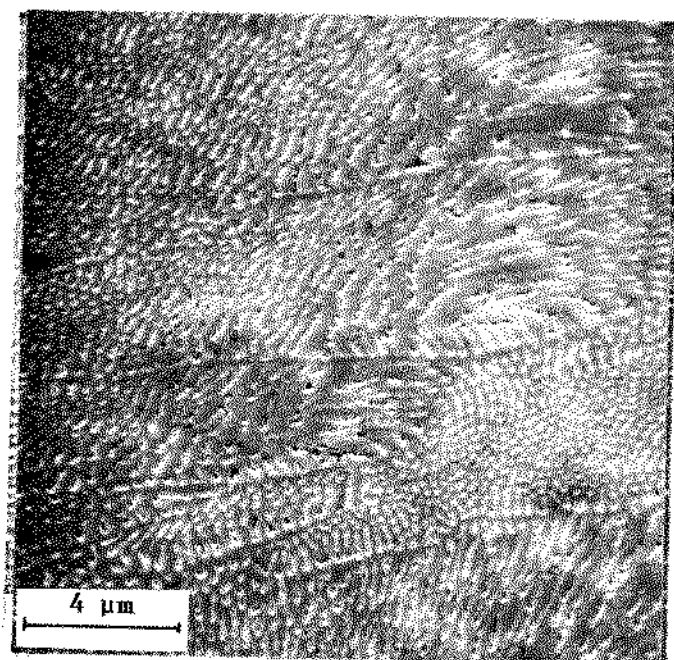


Fig. 4.27- Amostra Cr-46,8%Nb como fundida.
Eutético $\text{Cr}_2\text{Nb} + (\text{Nb})$.

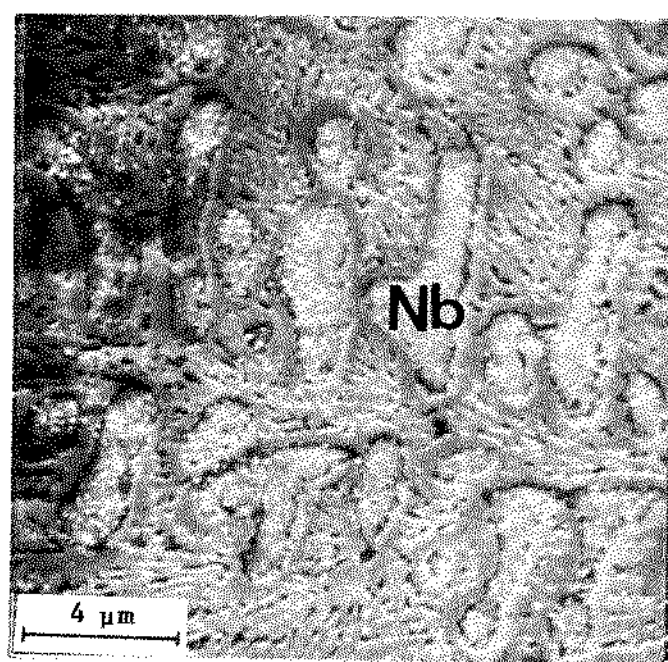


Fig. 4.28- Amostra Cr-55,0%Nb como fundida.
(Nb) primário e
eutético $\text{Cr}_2\text{Nb} + (\text{Nb})$.

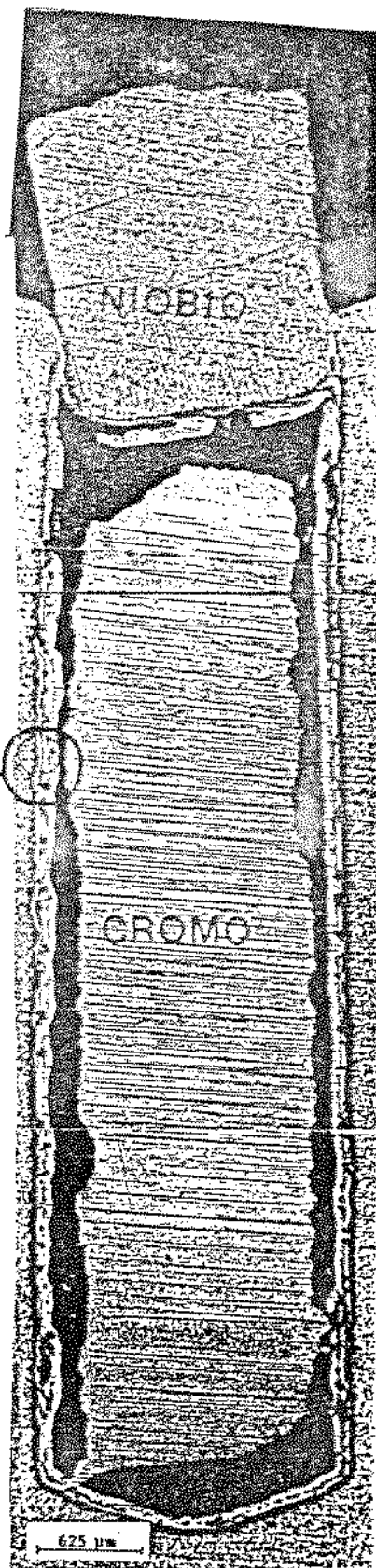
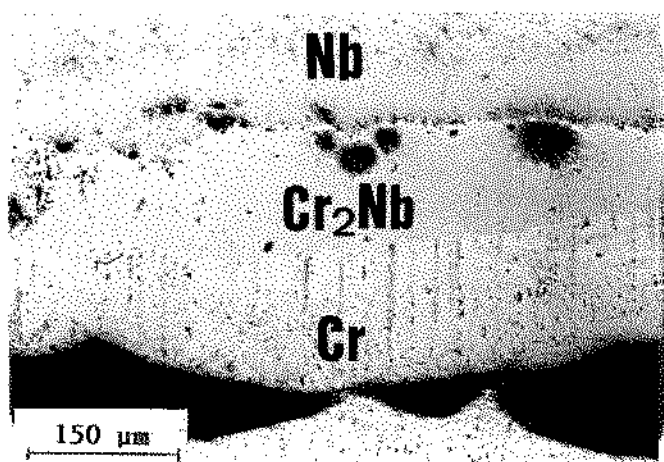


Fig. 4.29 - Par de difusão Cr-Nb.

Tratado a 1415°C/75h.

posição analisada de 34.2%Nb, correspondendo à fase de Laves Cr_2Nb .

De posse dos resultados discutidos nesta seção, apresentamos uma versão do diagrama Cr-Nb na figura 4.30. As temperaturas seguem o trabalho de Pan [6,7] que utilizou análise térmica diferencial, certamente mais exatas que Goldschmidt [10] que usou pirometria óptica. As composições estabelecidas no diagrama foram tomadas levando em consideração os dados de literatura e os resultados obtidos neste trabalho.

4.2.2 Estudo sobre a fase " CrNb "

O fato da amostra com teor 33.2%Nb apresentar precipitados de uma fase com 44.5%Nb levou à confecção de amostras com estequiometrias próximas a esta última composição.

A amostra 42,3%Nb revelou uma fase primária de crescimento dendrítico facetado, figura 4.31, uma segunda fase apresentando formação peritética e um eutético. Microanálises sobre as duas fases indicaram a fase primária (facetada) de composição 51.9%Nb e a segunda fase como sendo a de Laves, 35.3%Nb. A amostra foi então tratada a 1400°C por 40 horas, buscando verificar se a fase primária era metaestável. A amostra tratada revelou um equilíbrio das fases Cr_2Nb (34.2%Nb) e CrNb (51.5%Nb). A fase CrNb após tratamento foi parcialmente dissolvida deixando "linhas" de precipitados, figura 4.32.

A amostra 48,8%Nb foi tratada a 1500°C por 50 horas buscando verificar se a fase CrNb seria estável apenas a altas temperaturas. Como já descrito a amostra só apresentou Cr_2Nb e (Nb) em morfologia eutética. Esta amostra foi, então, submetida a tratamento sob atmosfera de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar de oxigênio, 800°C por 50 horas, para verificar se a fase de estequiometria CrNb seria estabilizada por possível contaminação com oxigênio [13]. Foram formadas três camadas, segundo desenho esquemático na figura 4.33. Microanálises determinaram as composições em Cr, Nb e oxigênio conforme tabela 4.2. Nenhuma das três camadas apresentou estequiometria compatível com a " CrNb ".

posição analisada de 34,2%Nb, correspondendo à fase de Laves Cr_2Nb .

De posse dos resultados discutidos nesta seção, apresentamos uma versão do diagrama Cr-Nb na figura 4.30. As temperaturas seguem o trabalho de Pan [6.7] que utilizou análise térmica diferencial, certamente mais exatas que Goldschmidt [10] que usou pirometria óptica. As composições estabelecidas no diagrama foram tomadas levando em consideração os dados de literatura e os resultados obtidos neste trabalho.

4.2.2 Estudo sobre a fase “CrNb”

O fato da amostra com teor 33,2%Nb apresentar precipitados de uma fase com 44,5%Nb levou à confecção de amostras com estequiometrias próximas a esta última composição.

A amostra 42,3%Nb revelou uma fase primária de crescimento dendrítico facetado, figura 4.31, uma segunda fase apresentando formação peritética e um eutético. Microanálises sobre as duas fases indicaram a fase primária (facetada) de composição 51,9%Nb e a segunda fase como sendo a de Laves, 35,3%Nb. A amostra foi então tratada a 1400°C por 40 horas, buscando verificar se a fase primária era metaestável. A amostra tratada revelou um equilíbrio das fases Cr_2Nb (34,2%Nb) e CrNb (51,5%Nb). A fase CrNb após tratamento foi parcialmente dissolvida deixando “linhas” de precipitados, figura 4.32.

A amostra 48,8%Nb foi tratada a 1500°C por 50 horas buscando verificar se a fase CrNb seria estável apenas a altas temperaturas. Como já descrito a amostra só apresentou Cr_2Nb e (Nb) em morfologia eutética. Esta amostra foi, então, submetida a tratamento sob atmosfera de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar de oxigênio, 800°C por 50 horas, para verificar se a fase de estequiometria CrNb seria estabilizada por possível contaminação com oxigênio [13]. Foram formadas três camadas, segundo desenho esquemático na figura 4.33. Microanálises determinaram as composições em Cr, Nb e oxigênio conforme tabela 4.2. Nenhuma das três camadas apresentou estequiometria compatível com a “CrNb”.

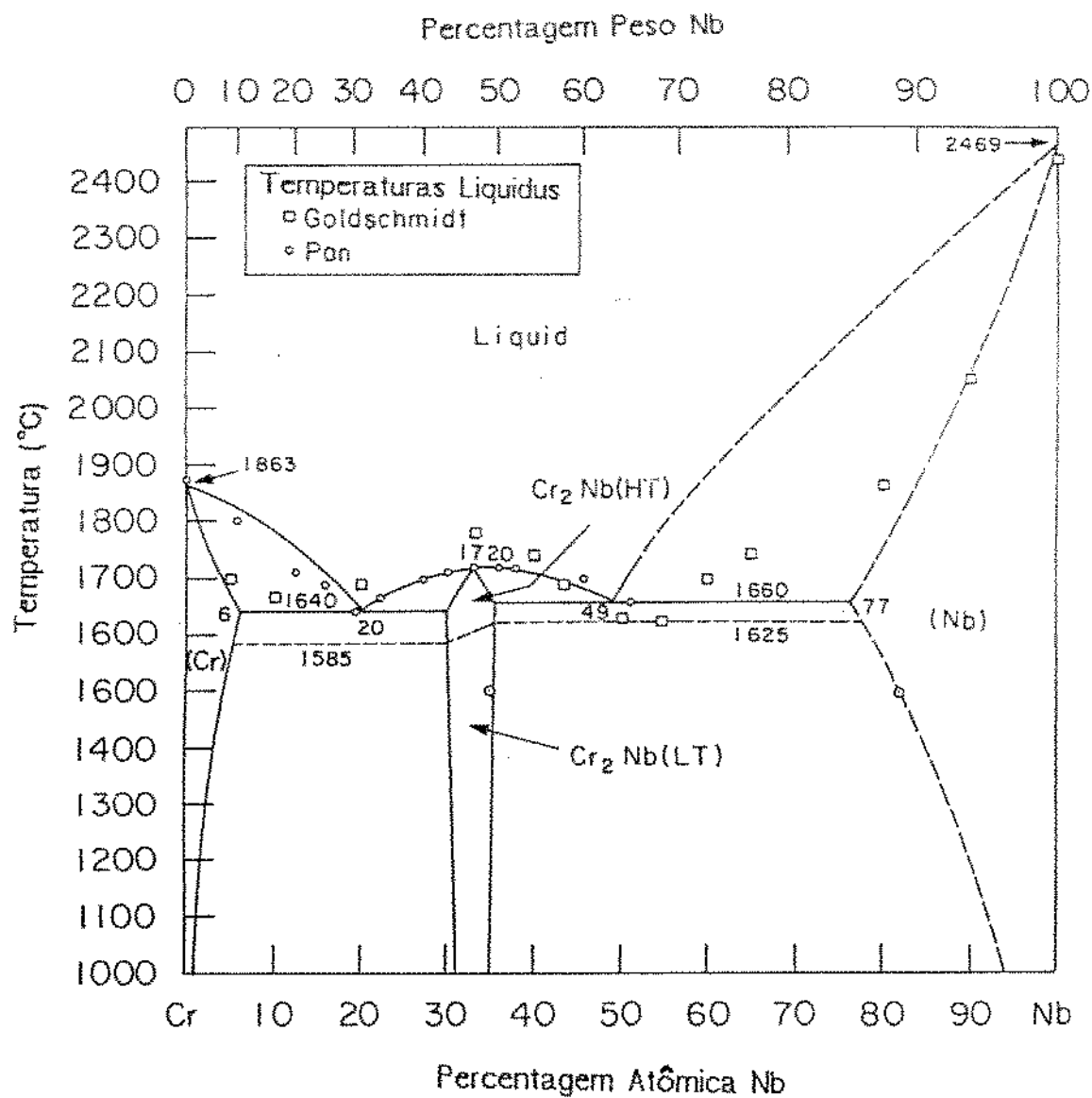


Figura 4.30 - Diagrama Cr-Nb considerando dados próprios e da literatura.

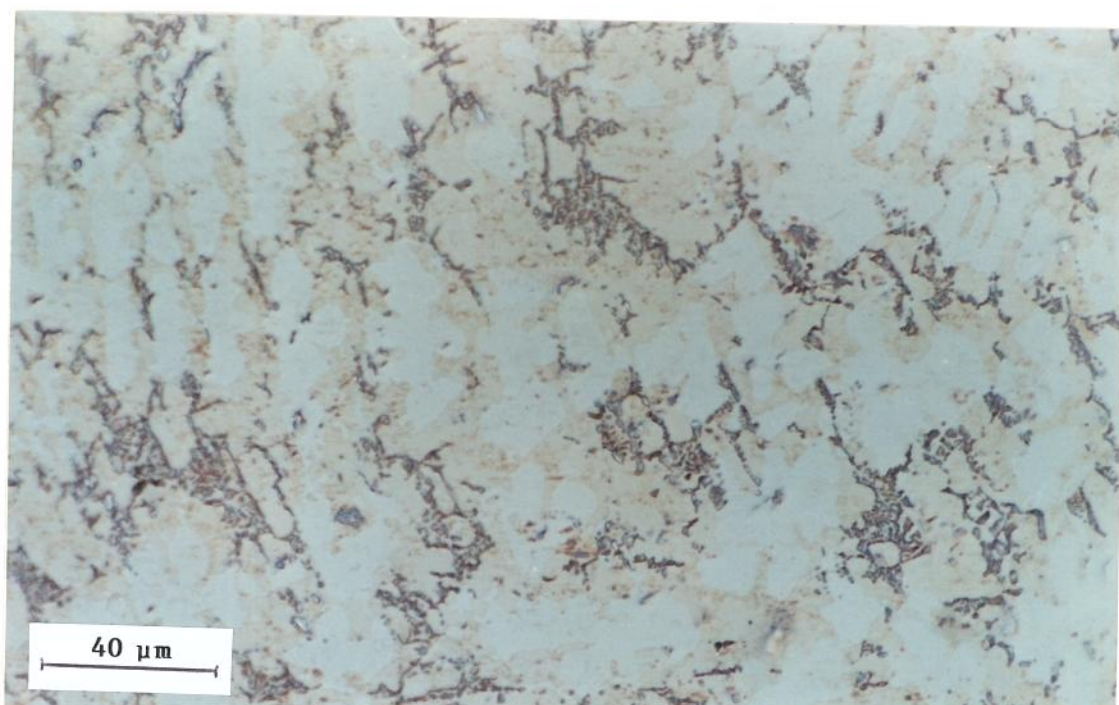


Figura 4.31 - Amostra Cr-42,3at.%Nb, como fundida.

a - Cr-51,9at.%Nb, b - Cr-35,3at.%Nb, c - eutético

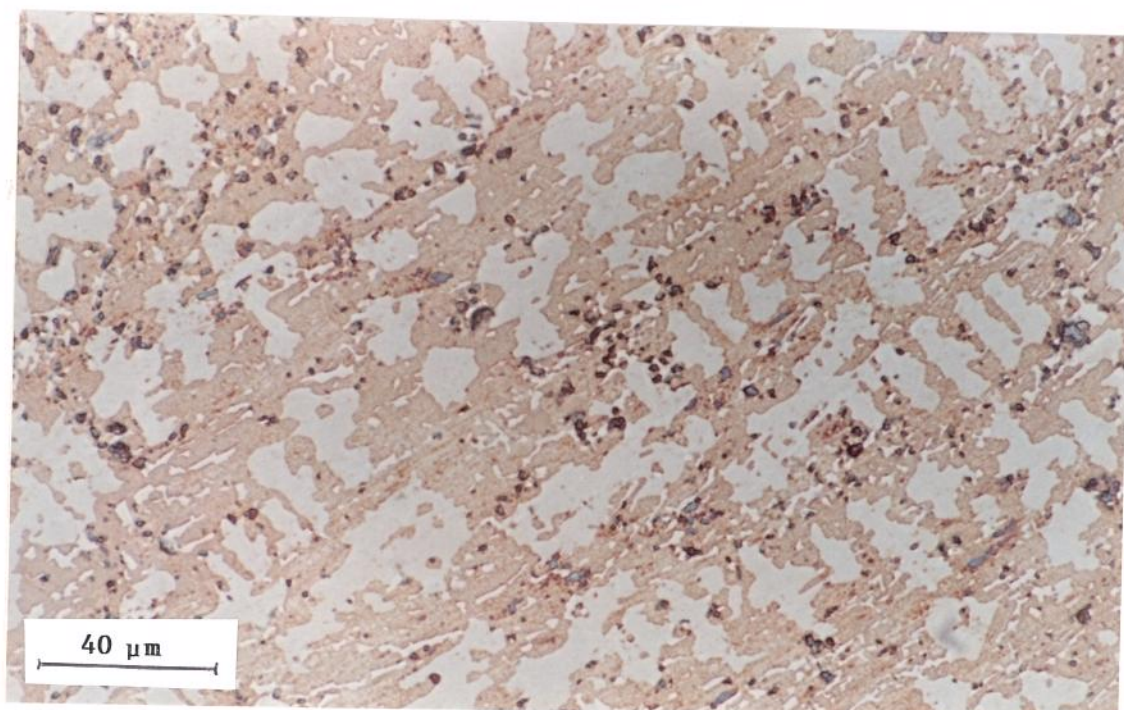


Figura 4.32 - Amostra Cr-42,3at.%Nb tratada a 1400°C por 40 horas.

a - Cr-51,5at.%Nb, b - Cr-34,2at.%Nb

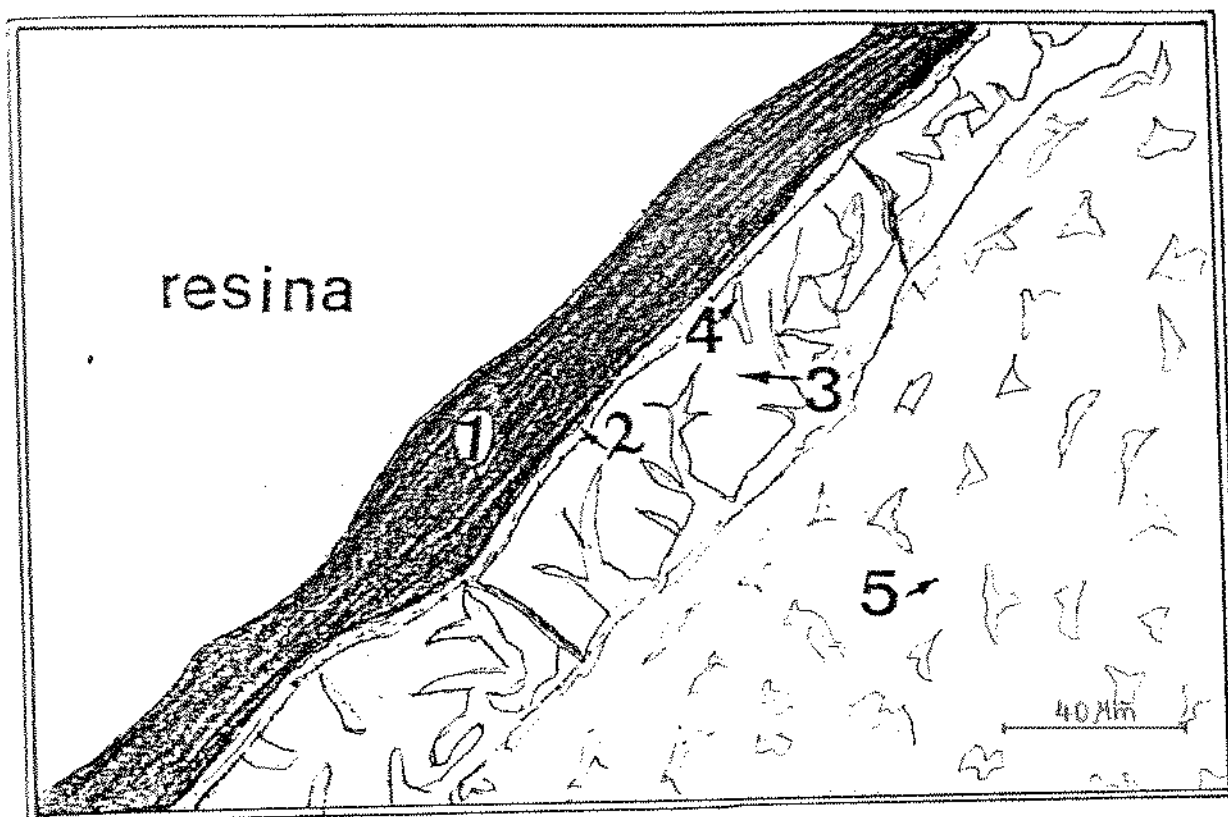


Figura 4.33 - Desenho esquemático das camadas formadas durante tratamento a 870°C/50h sob 2×10^{-2} mbar de O_2 .

Tabela 4.2- Microanálises Amostra Cr-48,8 at.%Nb.
Tratada a 1500°C/50 horas sob argônio e
a 800°C/50 horas sob $2 \cdot 10^{-2}$ mbar de O_2 .

Região	Composição (%at.)		
	Cr	Nb	O
1ª Camada	2,7	21,6	75,7
2ª Camada	0,5	29,7	69,8
3ª Camada	13,0	65,6	21,4
Precipitados 3ª Camada	7,7	41,3	51,0
Matriz interior Amostra	64,7	34,6	0,7

4.3 Revisão do Diagrama Al-Cr-Nb

4.3.1 Uma Visão sobre o Diagrama Al-Cr-Nb

Ligas varrendo todo o sistema Al-Cr-Nb foram fundidas e homogeneizadas termicamente a 1000°C por 1 mês. Análises metalográficas, microanálises e análises térmicas diferencial foram realizadas para algumas amostras.

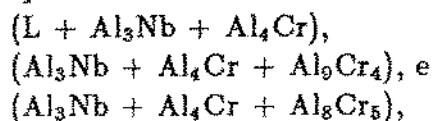
Um esquema de reação para o sistema (diagrama de Scheil) é visto na figura 4.35. As figuras 4.36 [14] e 4.37 ajudam no entendimento do esquema de reações.

4.3.2 Verificação da Existência do Eutético Ternário

Kaufman [14] indicou a existência de um ponto mínimo de fusão para $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ a 1317°C. Thomas [15] verificou que esta composição, com a temperatura de fusão entre 1346 e 1366°C, está localizada sobre um vale eutético monovariante descendo para um eutético quase binário entre Cr_2Al_3 e Al_3Nb . Medidas de ATD, realizadas neste trabalho, determinaram a temperatura de fusão desta liga, $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$, a cerca de 1374°C e estrutura resultante constituída de ((Cr) + Al_3Nb + pequenos e raros precipitados de Al_8Cr_5). Outras três composições circundando a composição $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ foram submetidas a ATD, os sinais obtidos foram interpretados conforme tabela 4.3. Micrografias das estruturas após ATD são observadas nas figuras 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41.

4.3.3 A Secção a 1000°C do Ternário Al-Cr-Nb

Uma proposta ainda preliminar da secção a 1000°C para o sistema Al-Cr-Nb após este trabalho é apresentada na figura 4.42. Os intervalos de existência das fases nos binários [4,5,16], na temperatura de interesse, foram considerados nos lados do triângulo de Gibbs. Na porção rica em alumínio da secção foram considerados três triângulos de equilíbrio:



que são consequência natural da regra de construção de diagramas de fases de se ter, em uma secção isotérmica, um campo ternário com fronteiras em

linha com campos binários e tocando por pontos com campos monofásicos [17].

O triângulo de equilíbrio ($\text{Al}_3\text{Nb}^1 + \text{Al}_8\text{Cr}_5 + (\text{Cr})$) foi confirmado por observações metalográficas e microanálises na amostra $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}^2$. Este triângulo de equilíbrio com vértices nas composições obtidas é apresentado na figura 4.43, junto a outros resultados de microanálise. A microestrutura da amostra $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ é apresentada na figura 4.44.

Duas amostras representando o equilíbrio ($\text{Al}_3\text{Nb} + (\text{Cr}) + \text{Cr}_2\text{Nb}$) foram analisadas por microsonda. As composições medidas nas amostras $\text{Al}_{40}\text{Cr}_{40}\text{Nb}_{20}$, figura 4.45, e $\text{Al}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Nb}_{20}$, figura 4.46, são plotadas na figura 4.43.

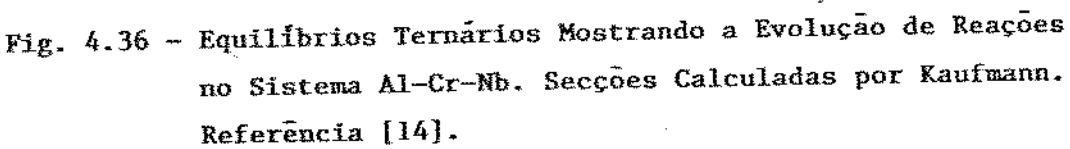
A micrografia da amostra $\text{Al}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{50}$, figura 4.47, mostra o equilíbrio ($\text{Al}_3\text{Nb} + \text{Cr}_2\text{Nb} + \text{AlNb}_2$). A figura 4.43 apresenta este equilíbrio ternário.

A composição $\text{Al}_{10}\text{Cr}_{60}\text{Nb}_{30}$, cuja microestrutura é apresentada na figura 4.48, é quase monofásica, $(\text{Al,Cr})_2\text{Nb}$. Uma linha na figura 4.43 ilustra as composições medidas na fase majoritária e na parte mais clara, contorno de grão. Esta linha, que deveria representar um conóidio ("tie-line") [18], está abaixo da composição global da amostra. Este fato pode ter causa no erro experimental de análise ou por não ter sido possível identificar as duas estruturas cristalográficas da fase de Laves, Cr_2Nb , [19,20], e se assim aconteceu, a amostra representaria um equilíbrio ternário.

A porção da secção rica em nióbio teve sua determinação dificultada pelas semelhantes morfologias das fases presentes. No estabelecimento da região de equilíbrio $((\text{Nb}) + \text{AlNb}_3 + \text{AlNb}_2)$ foram considerados os dados de Alekseevskii e Shamrai [21,22] que determinaram que AlNb_3 admite solubilidade máxima de 4,5 %at.Cr. A amostra $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{30}\text{Nb}_{50}$, figura 4.49, apresenta a fase majoritária AlNb_2 em matriz bifásica ($\text{AlNb}_2 + \text{Cr}_2\text{Nb}$).

¹A fase Al_3Nb polariza fortemente, sendo facilmente identificada em observação microscópica.

²As amostras citadas nesta subsecção foram homogeneizadas a 1000°C por 1 mês.



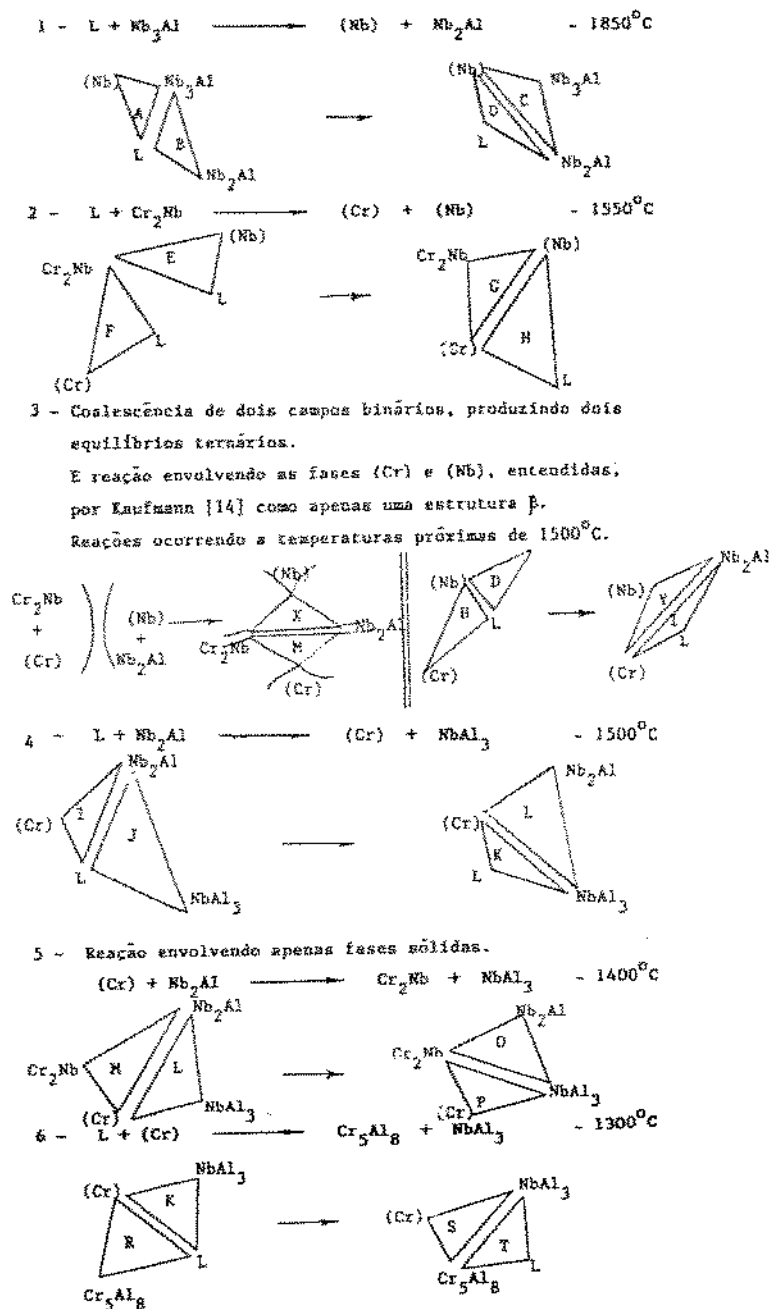
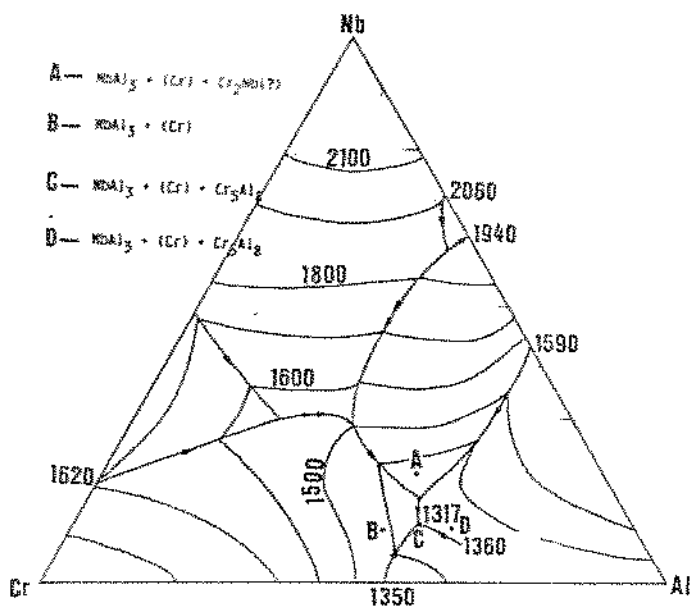


Figura 4.37 - Reações no Sistema Ternário Envolvendo o Equilíbrio de Quatro Fases.



REAÇÕES	Al-Cr-Nb 50-30-20	Al-Cr-Nb 50-40-10	Al-Cr-Nb 54-34-12	Al-Cr-Nb 60-30-10
$(Cr) \rightarrow Cr_5Al_8 + Cr_2Al$	865/862	893/881	873/833	873/833
$L + Cr_5Al_8 \rightarrow Cr_4Al_9 + NbAl_3$				1131/1111
$L + (Cr) \rightarrow Cr_5Al_8 + NbAl_3$			-- /1297	1296/ --
$L + (Cr) \rightarrow Cr_5Al_8$		1347/1350	1319/1346	1306/1304
LIQUIDUS	1352/1355	-- /1398	-- /1374	-- /1333

Tabela 4.2 - Sinais de ATD obtidos com as amostras Al-Cr-Nb.

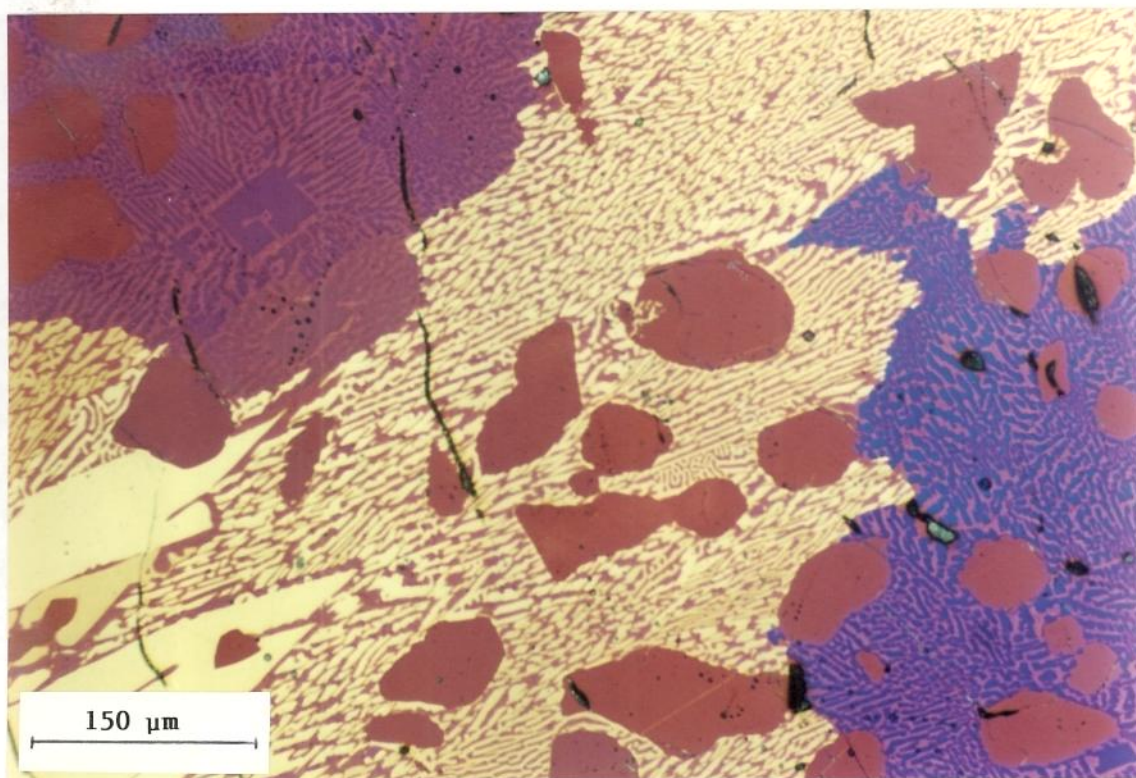


Figura 4.38 - Amostra $\text{Al}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Nb}_{20}$ após ATD.

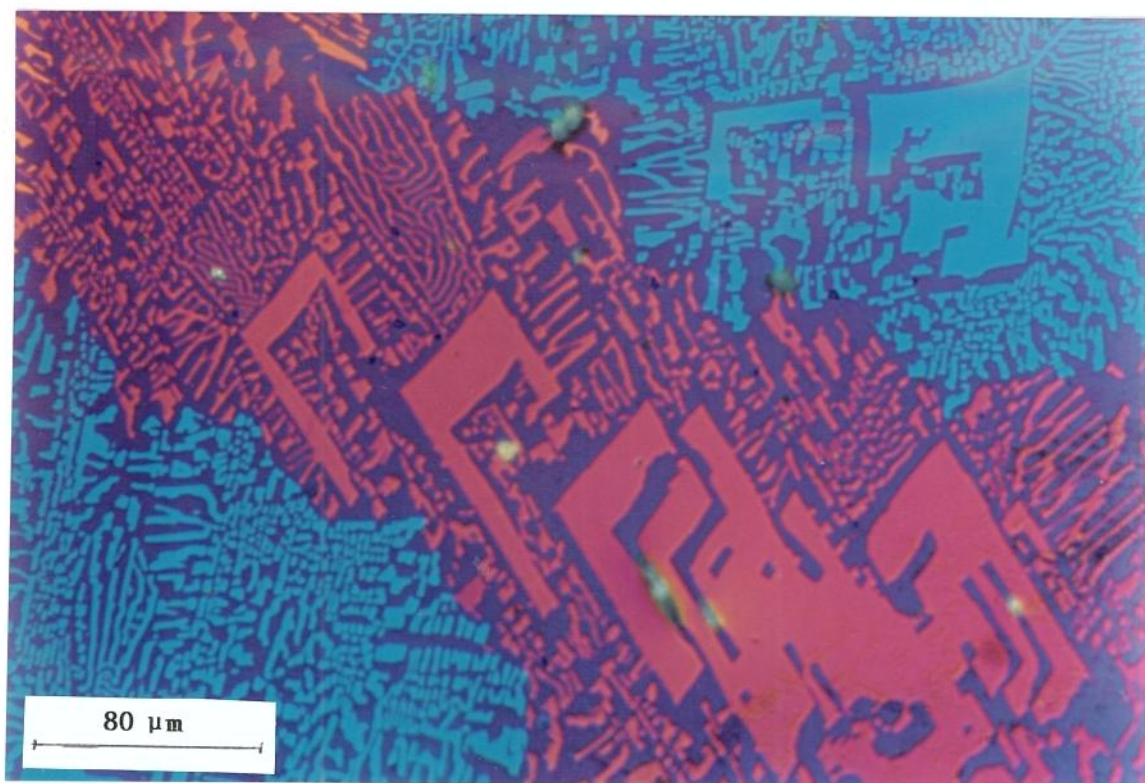


Figura 4.39 - Amostra $\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}\text{Nb}_{12}$ após ATD.

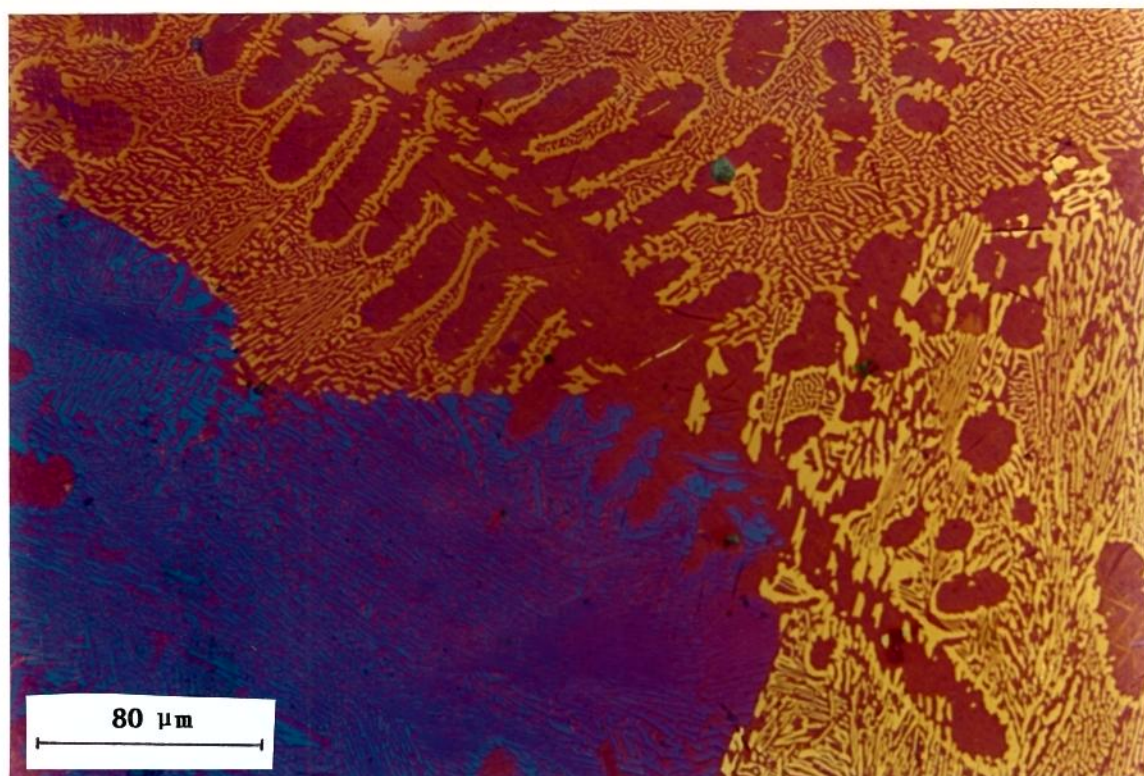


Figura 4.40 - Amostra Al₅₀Cr₄₀Nb₁₀ após ATD.

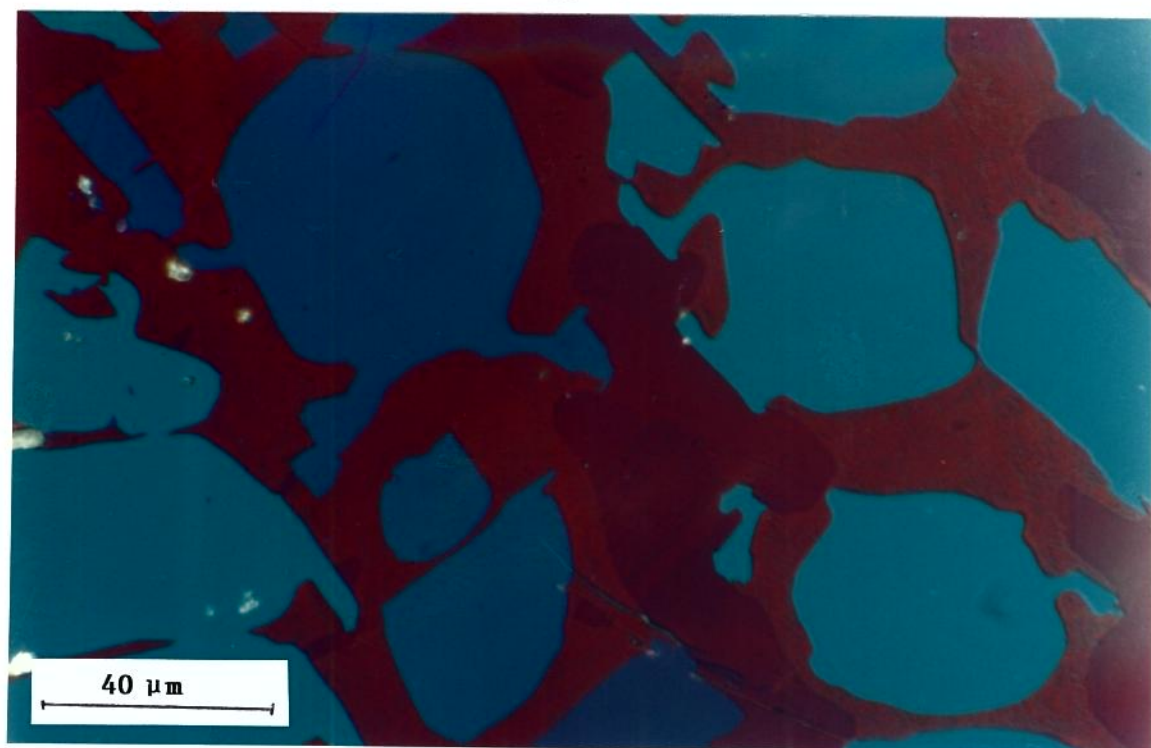


Figura 4.41 - Amostra Al₆₀Cr₃₀Nb₁₀ após ATD.

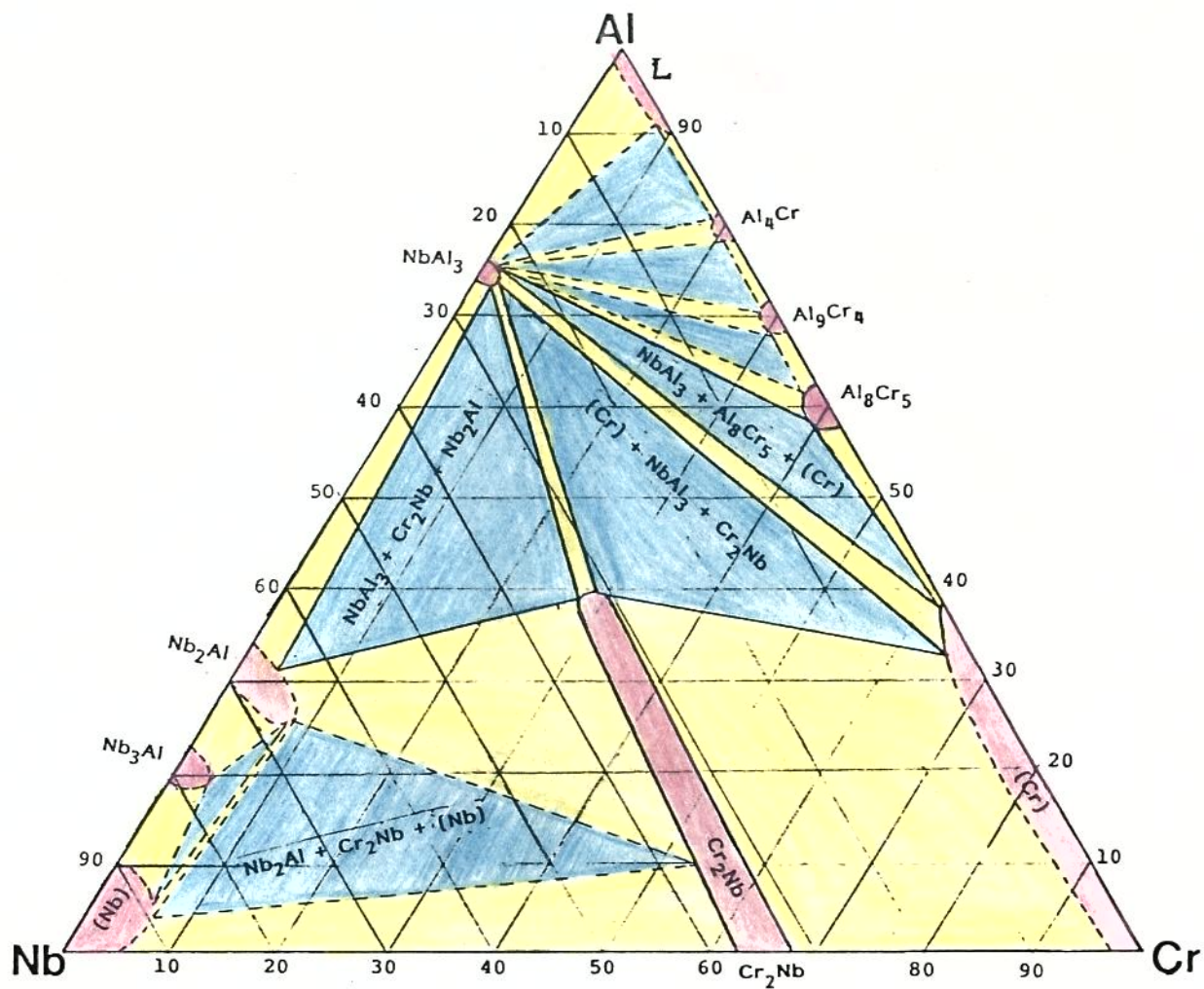


Figura 4.42 - Secção Al-Cr-Nb a 1000°C após este trabalho.

MICROANÁLISES AMOSTRAS TERNÁRIO Al-Cr-Nb

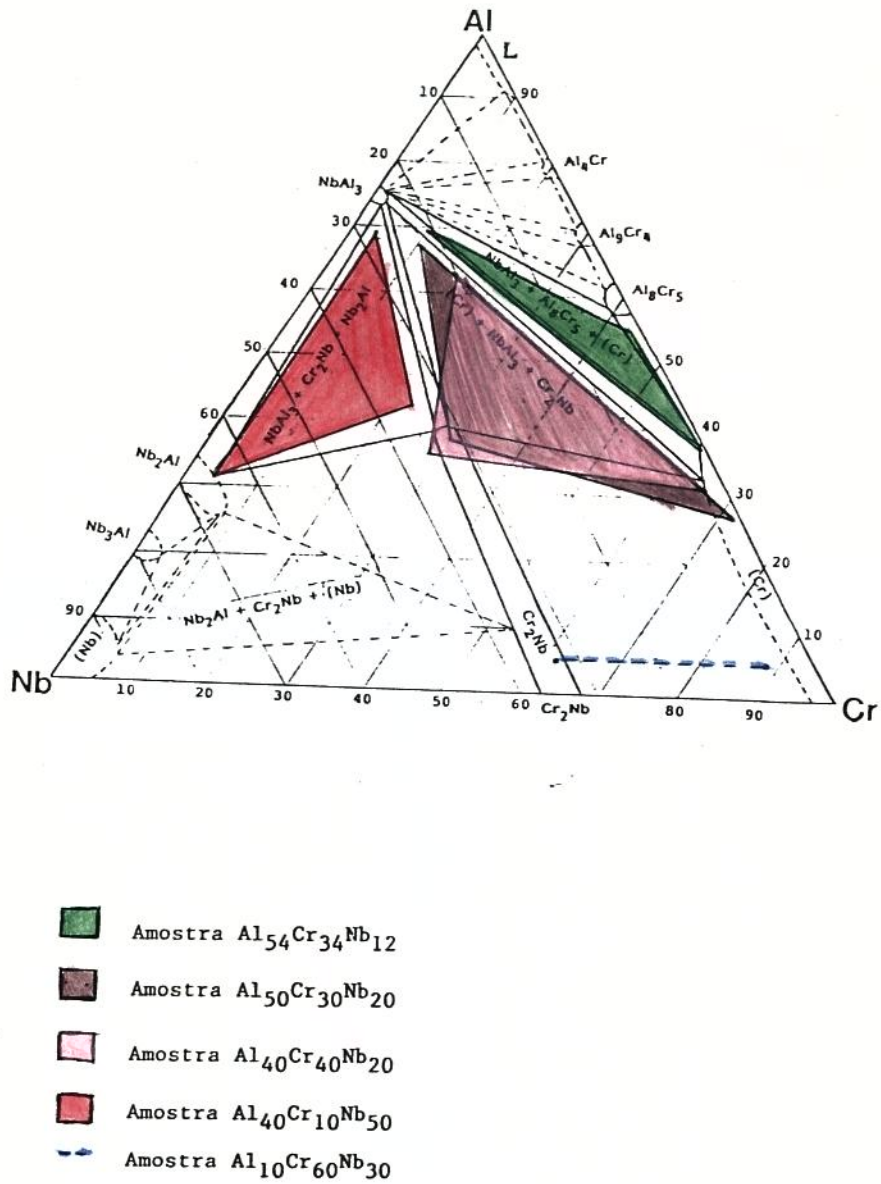


Figura 4.43 - Microanálises em Amostras do Sistema Al-Cr-Nb, Secção a 1000°C .



Figura 4.44 - Amostra Al₅₄Cr₃₄Nb₁₂ Tratada a 1000°C por 1 mês.

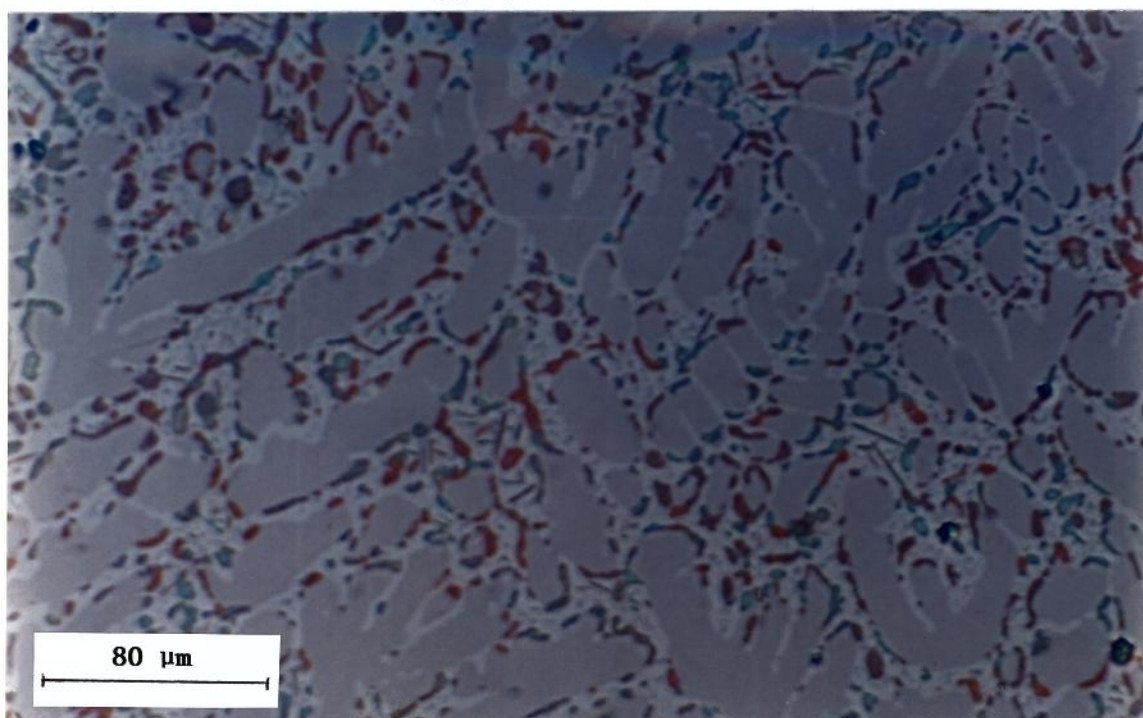


Figura 4.45 - Amostra Al₄₀Cr₄₀Nb₂₀, Tratada a 1000°C por 1 mês.

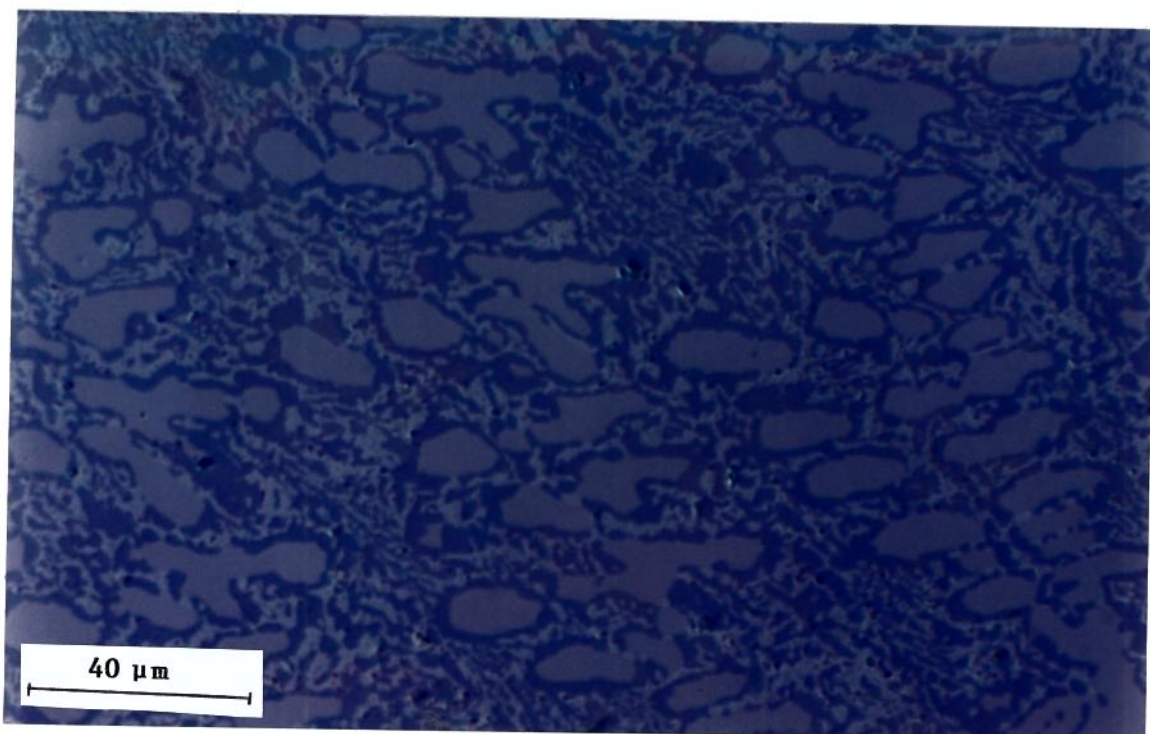


Figura 4.46 - Amostra Al₅₀Cr₃₀Nb₂₀, Tratada a 1000°C por 1 mês.

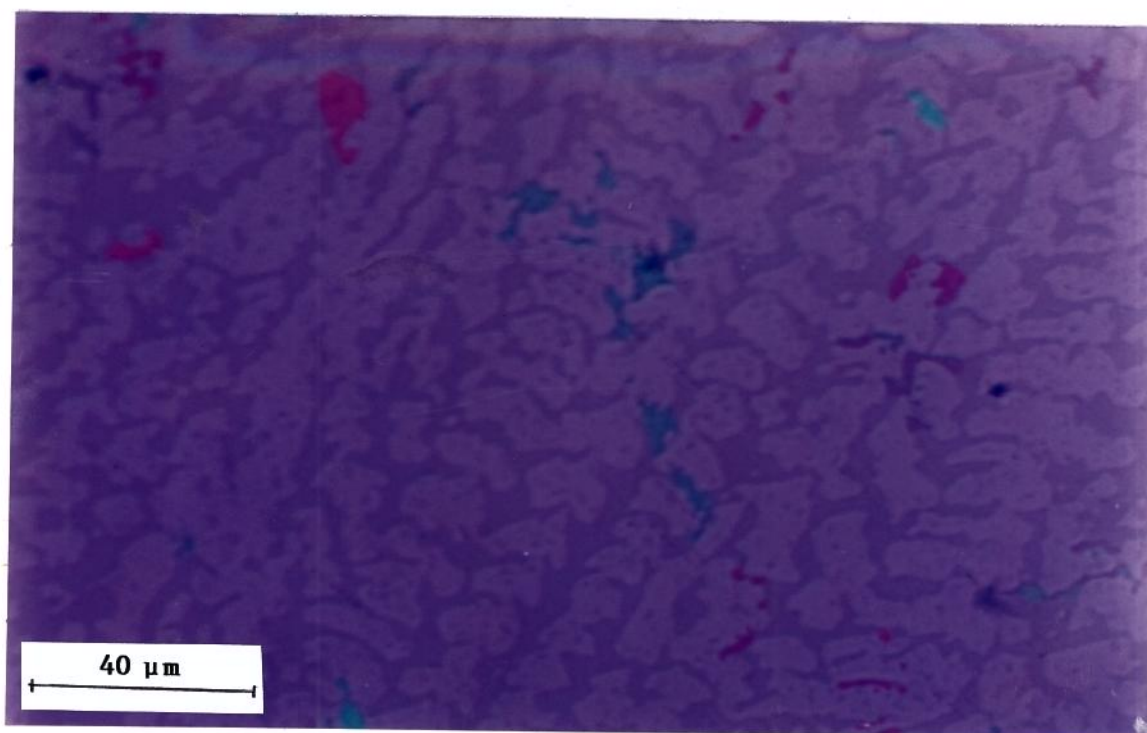


Figura 4.47 - Amostra Al₄₀Cr₁₀Nb₅₀, Tratada a 1000°C por 1 mês.

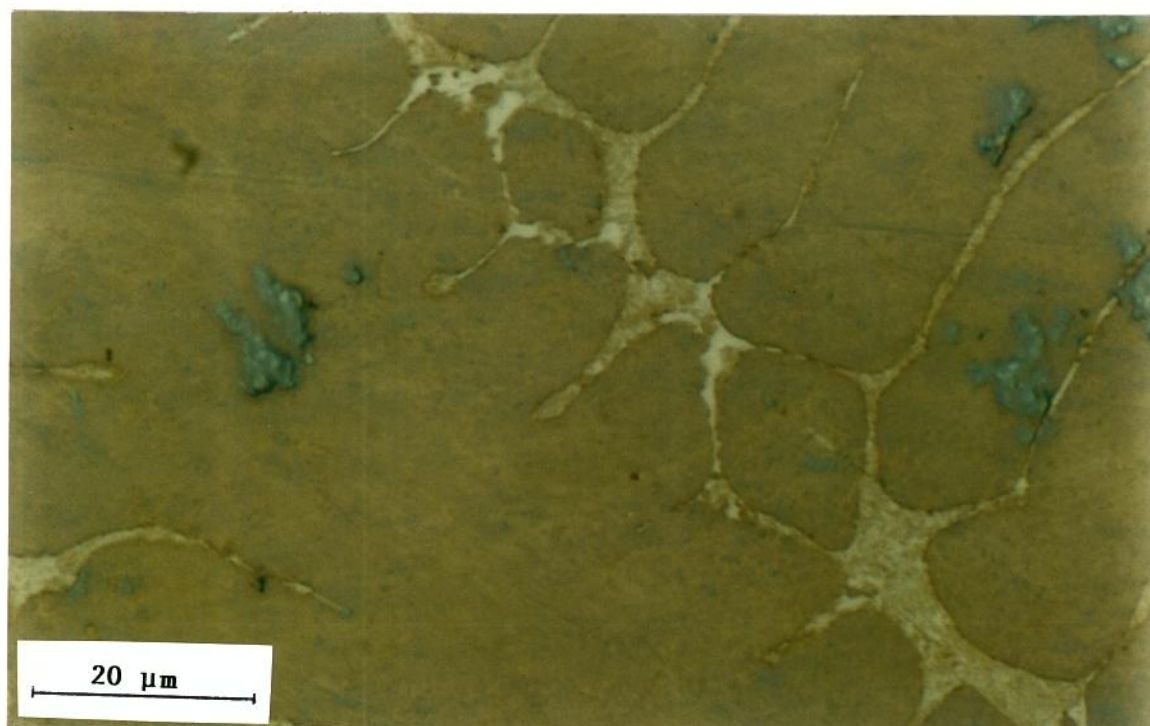


Figura 4.48 - Amostra Al₁₀Cr₆₀Nb₃₀, Tratada a 1000°C por 1 mês.

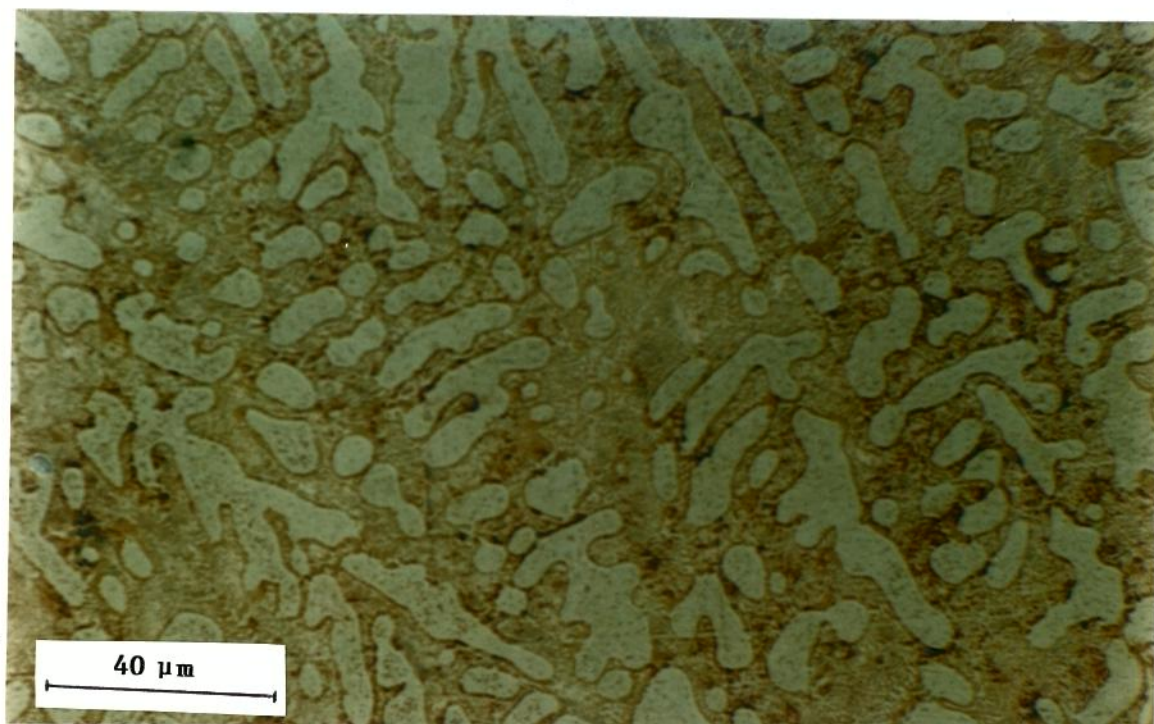


Figura 4.49 - Amostra Al₂₀Cr₃₀Nb₅₀, Tratada a 1000°C por 1 mês.

Bibliografia

- [1] COSTA Neto, Joaquim G. e GAMA, Sergio. *Estudo Experimental do Diagrama de Fases Al-Cr*, Anais do IX CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, 1990, 236-238.
- [2] CHADWICK, G. A.. *Metallography of Phase Transformations*, Crane, Russak & Company, Inc.. New York, 1972, 36-40.
- [3] *Metals Handbook*, Vol.2, 8th Edition, ASM, 1975, 258-265.
- [4] COSTA Neto, Joaquim G., GAMA, Sergio and RIBEIRO, Carlos A.. *Experimental Study of the Aluminium-Chromium Equilibrium Diagram*, Accepted for publication in *Journal of the Less-Common Metals*.
- [5] COSTA Neto, Joaquim G., RIBEIRO, Carlos A. e GAMA, Sergio. *Imagens de Microscopia Eletrônica Aplicadas ao Sistema Cr-Nb*, Resumos do XIII Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, Vol. 3, Caxambu - MG, 1991, 97 e 98.
- [6] PAN, V. M.. *Polymorphic Transformation in NbCr*, (in Russian), *Fiz. Met. Metalloved.*, 12, 1961, 3, 455-457. Translated in: *Phys. Met.Metallogr.*, 12, 1961, 139-141.
- [7] PAN, V. M.. *Definition of Equilibrium Diagrams for Cr-Nb and NbCr-Ni Nb Systems*, (in Ukrainian), *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR.*, 1961, 332-334.
- [8] EREMENKO, V. N., ZUDILOVA, G. V. and GAEVSKAYA, L. A.. *Phase Diagram of the Chromium-Niobium System*, (in Russian), *Metalloved. Term. Obrab. Met.*, 1, 1958, 11-16. TR: Brucher Translation no.4108, available from ASM.

- [9] RUDY, E.. *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, Part V - Compendium of Phase Diagram Data*, Technical Report AFML-TR-65-2, 21, 1952, 127-130.
- [10] GOLDSCHMIDT, H. J. and BRAND, J. A.. *The Constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System*, Journal of the Less-Common Metals, 3, 1961, 34-43.
- [11] GOLDSCHMIDT, H. J. and BRAND, J. A.. *The Constitution of the Chromium-Niobium-Molybdenum System*, Journal of the Less-Common Metals, 3, 1961, 44-61.
- [12] VENKATRAMAN, M. and NEUMANN, J. P.. *The Cr-Nb (Chromium-Niobium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 1986, 5, 462-466.
- [13] LU, F. X. and JACK, K. H.. *The Occurrence of High-Speed Carbide-Type Eta Phases in the Fe-Nb System*, Journal of the Less-Common Metals, 1985, 114, (1), 123-127.
- [14] KAUFMANN, L. and NESOR, H.. *Theoretical Approaches to the Determination of Phase Diagrams*, Annual Rev. Mat. Sci., 3, 1973, 1-30.
- [15] THOMAS, M. K.. *Unidirectional solidification of a Cr-Nb-Al Eutectic Alloy*, Conf. In Situ Composites-II, Lake George, N. Y., 1976, 37-47. Eds.: Jackson, M. R., Walter, J. L., Hertzberg, R. W..
- [16] JORDA, J. L., FLÜKIGER, R. and MÜLLER, J.. *A New Metallurgical Investigation of the Niobium-Aluminium System*, J. Less-Common Metals, 75, 1980, 227-239.
- [17] PRINCE, A.. *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier Publishing Company, N. Y., 1966, chapter 10, 173-198.
- [18] SILVA, Carlos A., GAMEIRO, D. H. e da SILVA, I. A.. *Sistemas Ternários*, Apostilha 174 da UFOP, 1989.
- [19] HUNT Jr., C. R. and RAMAN, A.. *Alloy Chemistry of $\sigma(\beta U)$ -Related Phases. I - Extension of μ - and Occurrence of μ' -Phases in the Ternary*

Systems Nb(Ta)-X-Al ($X = Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo$), Z. Metallkde, 59, 1969, H9, 701-707.

- [20] SVECHNIKOV, V. N., SHURIN, A. K. and DIMITRIEVA, G. P.. *Investigation of Alloys in the Nb-NbCr₂-NbAl₃ System*, in Russian, Issledovaniya Staloi i Splavov, Study of Steels and Alloys, Publ. "Nauka", Moscow, 1964, 104-107.
- [21] SHAMRAI, V. F. AND POSTNIKOV, A. M.. *Study of Some Ternary Solid Solutions Based on the Compound Nb₃Al*, in Russian, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 224, 1975, 1130-1133.
- [22] ALEKSEEVSKII, N. E., AGEEV, N. V. and SHAMRAI, V. F.. *Superconductivity of Some Ternary Solid Solutions Based on the Compound Nb₃Al*, Phys. Met. Metallogr., 43, 1977, 29-35.

Capítulo 5

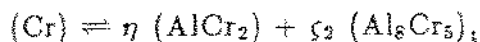
CONCLUSÕES

5.1 O Diagrama Al-Cr

O diagrama Al-Cr foi revisado. A figura 5.1 traz os diagramas Al-Cr após este trabalho [1] e aquele aceito até então pela literatura [2].

Os principais pontos a serem destacados são:

- Foram confirmadas a solubilidade do alumínio em cromo e a reação eutetóide



- a formação peritética das fases ζ_1 (Al_8Cr_5), ϵ_1 (Al_9Cr_4), δ (Al_4Cr) e β (Al_7Cr) também foi confirmada;
- a fase γ ($Al_{11}Cr_2$) não foi encontrada em amostras como fundidas, tratadas termicamente ou após ATD; e
- a reação envolvendo (Al) e a fase β (Al_7Cr) foi encontrada na temperatura de 657°C, portanto de natureza eutética.

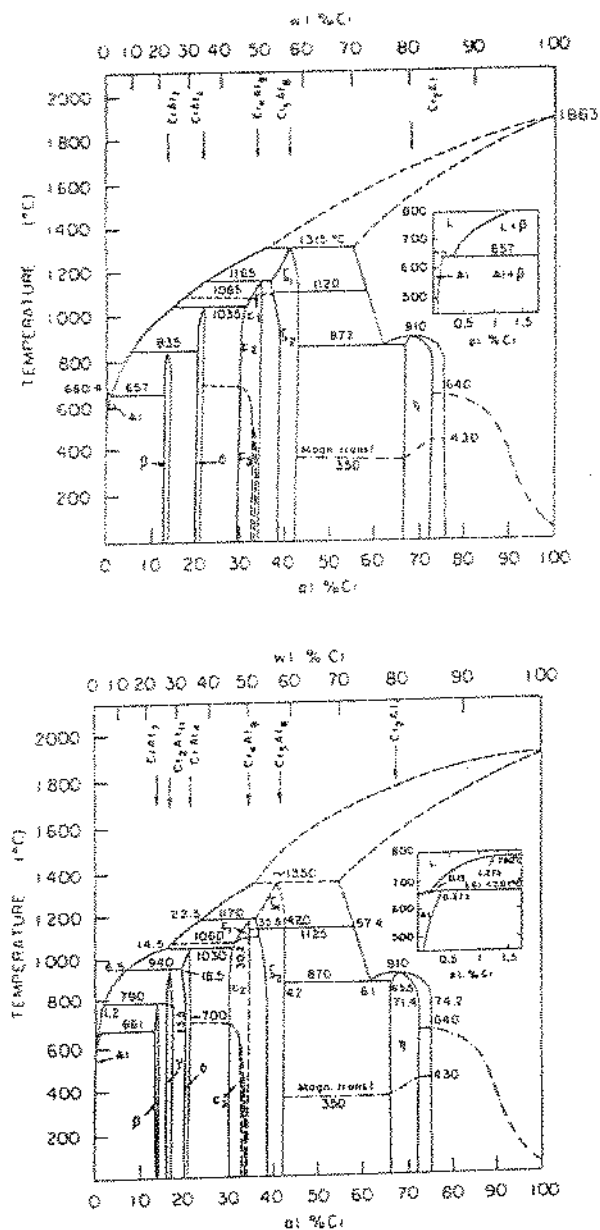


Fig. 5.1 - Diagramas de Fases Al-Cr:
a) Após este trabalho [1];
b) De acordo com o trabalho de Köster [2].

5.2 O Diagrama Cr-Nb

Uma nova versão do diagrama Cr-Nb considerando dados da literatura e resultados obtidos é apresentada na figura 5.2 [3], junto com o diagrama proposto na revisão por Venkatraman [4].

O diagrama proposto neste trabalho considera:

- Uma fase intermediária, Cr_2Nb , com grande intervalo de solubilidade;
- um eutético rico em cromo na composição de 20,0 %at.Nb;
- um eutético rico em nióbio na composição de 49,0 %at.Nb;
- larga solubilidade de cromo no (Nb), 18,4 %at.Cr a 1500°C.

No decorrer do trabalho de revisão do binário Cr-Nb, uma “fase” de estequiometria próxima a CrNb foi encontrada em algumas amostras fundidas. Tentativas de estabilização desta fase, a altas temperaturas ou por tratamento térmico sob atmosfera oxidante, falharam. Esta “fase” foi considerada como não pertencente ao diagrama de equilíbrio Cr-Nb.

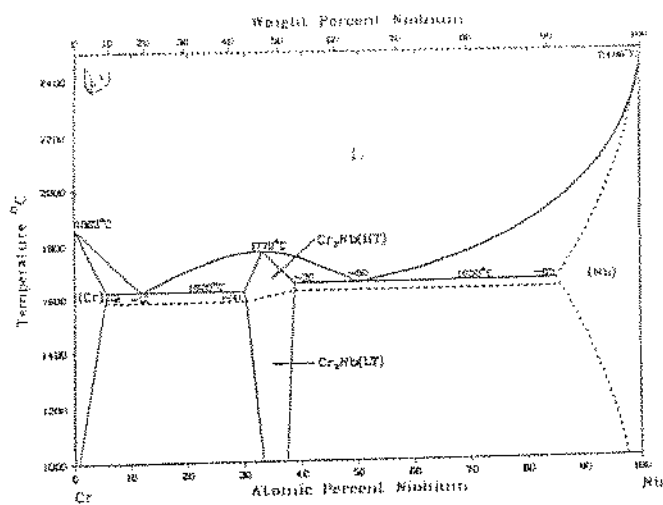
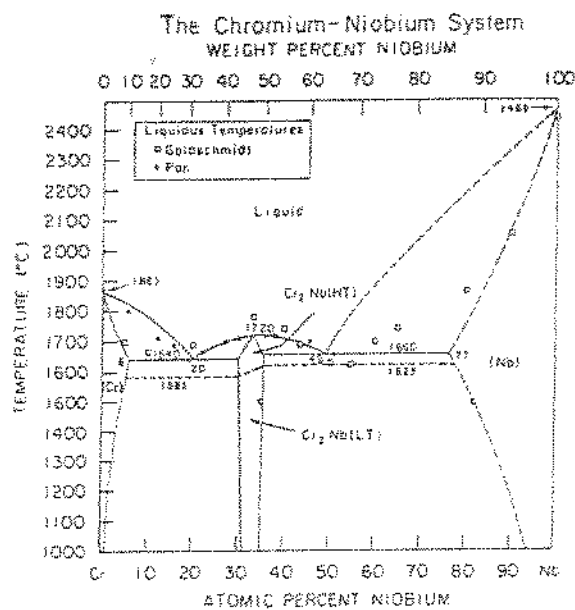
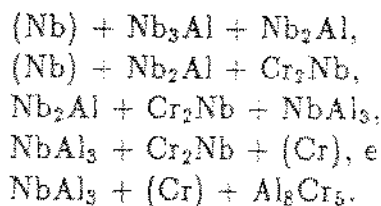


Fig. 5.2 - Diagramas de Fases Cr-Nb:

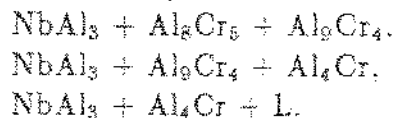
- a) Após este trabalho [3];
- b) De acordo com a revisão de Venkatraman [4].

5.3 A Secção a 1000°C do Sistema Al-Cr-Nb

Uma proposta preliminar para a secção a 1000°C do sistema Al-Cr-Nb após este trabalho é apresentada na figura 5.3. São considerados cinco equilíbrios ternários:



E mais outros três equilíbrios ternários na porção rica em alumínio, portanto de baixa temperatura:



A fase de Laves, Cr_2Nb , tem grande penetração no ternário a nióbio constante, $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{Nb}$, até cerca de 40 %at.Al. As fases Nb_3Al e Nb_2Al foram consideradas como penetrando no ternário a nióbio constante, com solubilidade máxima de 4,5 %at.Cr e abaixo de 10 %at.Cr, respectivamente.

5.4 Trabalhos Futuros

São aspectos interessantes a serem desenvolvidos, o estudo por difração de raios X de ligas Al-Cr ricas em Al, e a determinação do mecanismo de formação da "fase" CrNb .

Um programa de cálculo de diagramas de fases ¹ será utilizado na otimização do sistema Cr-Nb. Medidas em aparelho ATD para temperaturas até 2500°C serão realizadas na determinação das temperaturas características do diagrama de fases Cr-Nb.

Um trabalho maior, plano de doutoramento, será a continuação do estudo das relações de fases no sistema Al-Cr-Nb e a medida de propriedades mecânicas de ligas deste sistema. Pretende-se a caracterização mecânica de ligas envolvendo os componentes NbAl_3 , Cr_2Nb e (Cr) .

¹The Computer Programs BINGSS and BINFKT, by Dr. Hans Leo Lukas (MPI-Germany).

Bibliografia

- [1] COSTA Neto, Joaquim G., GAMA, Sergio and RIBEIRO, Carlos A.. *Experimental Study of the Aluminium-Chromium Equilibrium Diagram*, Artigo aceito para publicação no Journal of the Less-Common Metals, 1991.
- [2] KÖSTER, von W., WACHTEL, E. und GRUBE, K. *Aufbau und Magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom-Legierungen*, Z. Metallkde, 54, 1963, H7, 393-401.
- [3] COSTA Neto, Joaquim G., RIBEIRO, Carlos A. e GAMA, Sergio. *Imagens de Microscopia Eletrônica Aplicadas ao Sistema Cr-Nb*. Resumos do XIII Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, Vol. 3, 31-08 a 04-09-91, Caxambu-MG.
- [4] VENKATRAMAN, M. and NEUMANN, J. P.. *The Cr-Nb (Chromium-Niobium) System*, Bulletin Alloy Phase Diagrams, 7, 1986, 5, 462-466.

APÊNDICE

A Transformações %atômicas em %peso

B Resultados de Raios X e Padrões do JCPDS

C Dados Termodinâmicos para as Ligas Al-Cr

APÊNDICE

A Transformações Quatômicas em Quopo

Transformação %at. em %peso, para o sistema Al-Cr

%at. Cr	%peso Cr	%at. Cr	%peso Cr	%at. Cr	%peso Cr	%at. Cr	%peso Cr
0	0.0	51	66.7	0	0.0	51	35.1
1	1.9	52	67.6	1	0.5	52	36.0
2	3.8	53	68.5	2	1.0	53	36.9
3	5.8	54	69.3	3	1.5	54	37.8
4	7.4	55	70.2	4	2.1	55	38.6
5	9.2	56	71.0	5	2.7	56	39.5
6	10.9	57	71.9	6	3.2	57	40.4
7	12.7	58	72.7	7	3.8	58	41.3
8	14.3	59	73.5	8	4.3	59	42.2
9	15.0	60	74.3	9	4.9	60	43.1
10	17.6	61	75.1	10	5.5	61	44.0
11	19.2	62	75.9	11	6.0	62	44.9
12	20.8	63	76.6	12	6.6	63	45.8
13	22.3	64	77.4	13	7.2	64	46.7
14	23.9	65	78.2	14	7.8	65	47.6
15	25.4	66	78.9	15	8.4	66	48.5
16	26.8	67	79.6	16	9.0	67	49.4
17	28.3	68	80.4	17	9.6	68	50.3
18	29.7	69	81.1	18	10.2	69	51.2
19	31.1	70	81.8	19	10.9	70	52.1
20	32.5	71	82.5	20	11.5	71	53.0
21	33.9	72	83.2	21	12.1	72	53.9
22	35.2	73	83.9	22	12.8	73	54.8
23	36.6	74	84.6	23	13.4	74	55.7
24	37.8	75	85.2	24	14.1	75	56.6
25	39.1	76	85.9	25	14.8	76	57.5
26	40.4	77	86.6	26	15.4	77	58.4
27	41.6	78	87.2	27	16.1	78	59.3
28	42.8	79	87.9	28	16.8	79	60.2
29	44.0	80	88.5	29	17.5	80	61.1
30	45.2	81	89.1	30	18.2	81	62.0
31	46.4	82	89.8	31	18.9	82	62.9
32	47.5	83	90.4	32	19.6	83	63.8
33	48.7	84	91.0	33	20.4	84	64.7
34	49.8	85	91.6	34	21.1	85	65.6
35	50.9	86	92.2	35	21.8	86	66.5
36	52.0	87	92.8	36	22.6	87	67.4
37	53.1	88	93.4	37	23.4	88	68.3
38	54.1	89	94.0	38	24.1	89	69.2
39	55.2	90	94.5	39	24.9	90	70.1
40	56.2	91	95.1	40	25.7	91	71.0
41	57.2	92	95.7	41	26.5	92	71.9
42	58.2	93	96.2	42	27.3	93	72.8
43	59.2	94	96.8	43	28.1	94	73.7
44	60.2	95	97.3	44	29.0	95	74.6
45	61.2	96	97.9	45	29.8	96	75.5
46	62.1	97	98.4	46	30.7	97	76.4
47	63.1	98	99.0	47	31.5	98	77.3
48	64.0	99	99.5	48	32.4	99	78.2
49	64.9	100	100.0	49	33.3	100	79.1
50	65.8			50	34.2		

Transformação Sat. em Xpeso, para o sistema Cr-Nb

Sat.Nb	XpesoNb	Sat.Nb	XpesoNb	Xpeso.Nb	Sat.Nb	XpesoNb	Sat.Nb
0	0.0	51	85.0	36.8	0	0.0	51
1	1.8	52	85.3	37.7	1	0.6	52
2	3.5	53	85.8	38.7	2	1.1	53
3	5.2	54	87.1	39.7	3	1.7	54
4	6.9	55	88.6	40.8	4	2.3	55
5	8.6	56	89.5	41.8	5	2.9	56
6	10.2	57	90.3	42.5	6	3.4	57
7	11.9	58	91.2	43.5	7	4.0	58
8	13.4	59	92.0	44.8	8	4.6	59
9	15.0	60	92.8	45.6	9	5.2	60
10	16.6	61	93.6	46.7	10	5.8	61
11	18.1	62	94.5	47.7	11	6.5	62
12	19.5	63	95.2	48.8	12	7.1	63
13	21.1	64	96.1	49.5	13	7.7	64
14	22.4	65	96.8	51.0	14	8.4	65
15	24.0	66	97.6	52.1	15	9.0	66
16	25.4	67	98.4	53.2	16	9.6	67
17	26.8	68	99.2	54.3	17	10.2	68
18	28.3	69	99.9	55.5	18	10.9	69
19	29.5	70	100.1	56.8	19	11.6	70
20	30.9	71	81.4	57.8	20	12.3	71
21	32.2	72	82.1	58.0	21	13.0	72
22	33.8	73	82.8	60.2	22	13.6	73
23	34.6	74	83.6	61.4	23	14.3	74
24	36.1	75	84.3	62.7	24	15.0	75
25	37.3	76	85.0	63.9	25	15.7	76
26	38.6	77	85.7	65.2	26	16.4	77
27	39.8	78	86.4	66.5	27	17.2	78
28	41.0	79	87.0	67.8	28	17.9	79
29	42.2	80	87.7	69.1	29	18.6	80
30	43.4	81	88.4	70.5	30	19.3	81
31	44.5	82	89.1	71.8	31	20.1	82
32	45.7	83	89.7	73.2	32	20.8	83
33	46.8	84	90.4	74.6	33	21.6	84
34	47.9	85	91.0	76.0	34	22.4	85
35	49.0	86	91.6	77.5	35	23.2	86
36	50.1	87	92.3	78.9	36	23.9	87
37	51.2	88	92.9	80.4	37	24.7	88
38	52.3	89	93.5	81.9	38	25.5	89
39	53.3	90	94.1	83.4	39	26.4	90
40	54.4	91	94.8	85.0	40	27.2	91
41	55.4	92	95.4	86.6	41	28.0	92
42	56.4	93	96.0	88.1	42	28.8	93
43	57.4	94	96.6	89.8	43	29.7	94
44	58.4	95	97.1	91.4	44	30.5	95
45	59.4	96	97.7	93.1	45	31.4	96
46	60.3	97	98.3	94.8	46	32.3	97
47	61.3	98	98.9	96.5	47	33.2	98
48	62.3	99	99.4	98.2	48	34.1	99
49	63.2	100	100.0	100.0	49	35.0	100
50	64.1				50	35.9	

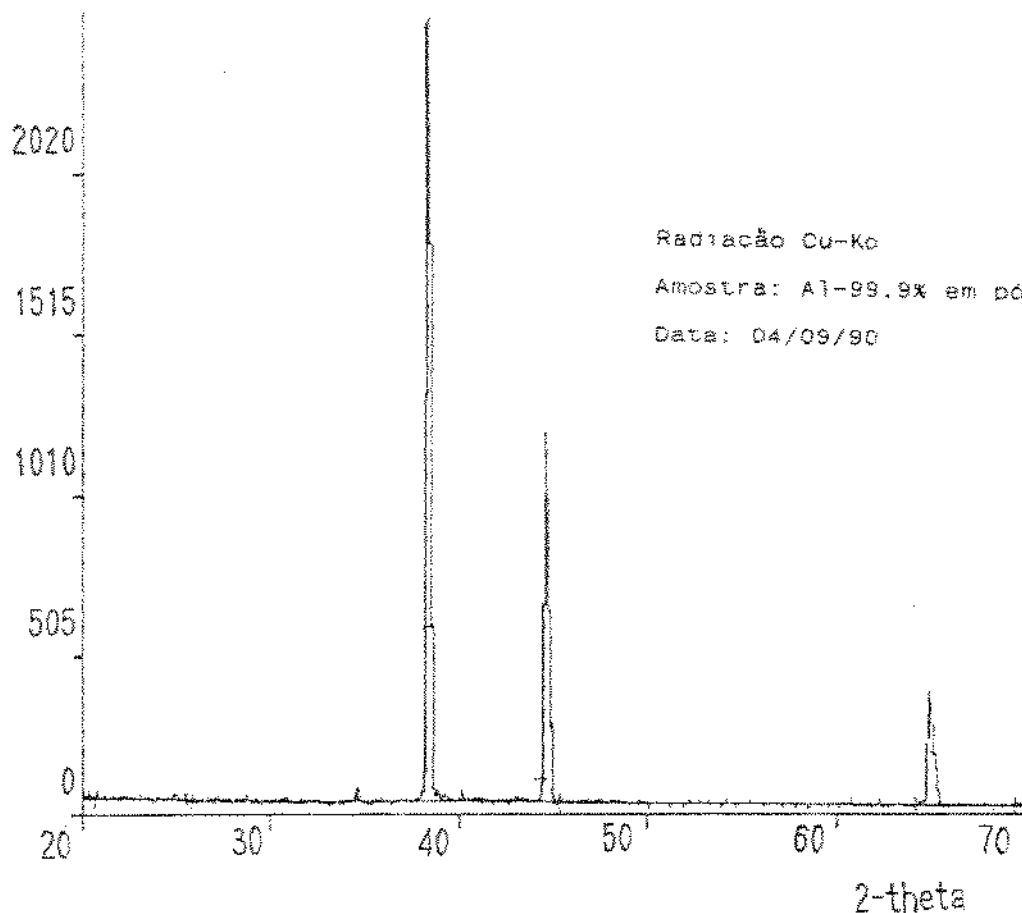
Transformação %at. em %peso, para o sistema Al-Cr-Nb

%at.Al	%at.Cr	%at.Nb	%pesoAl	%pesoCr	%pesoNb
5	5.0	90	1.5	3.0	95.5
5	10.0	85	1.0	6.1	92.3
10	20.0	70	2.0	13.3	83.2
10	30.0	60	3.0	21.1	75.3
10	40.0	50	4.0	29.7	66.4
10	50.0	40	5.0	39.5	56.4
10	60.0	30	6.0	50.5	45.1
10	70.0	20	7.0	63.1	32.2
10	80.0	10	8.0	77.6	17.3
20	10.0	70	9.0	6.9	85.0
20	20.0	60	10.0	14.5	77.9
20	30.0	50	11.0	23.1	66.9
20	40.0	40	12.0	32.8	56.7
20	50.0	30	13.0	43.9	47.0
20	60.0	20	14.0	56.6	33.7
20	70.0	10	15.0	71.3	16.2
30	10.0	60	16.0	7.5	80.6
30	20.0	50	17.0	16.0	71.5
30	30.0	40	18.0	25.6	61.1
30	40.0	30	19.0	36.6	49.1
30	50.0	20	20.0	49.4	35.3
30	60.0	10	21.0	64.2	19.1
40	10.0	50	22.0	8.3	74.4
40	20.0	40	23.0	17.8	63.7
40	30.0	30	24.0	28.8	51.4
40	40.0	20	25.0	41.5	37.0
40	50.0	10	26.0	56.4	20.2
50	10.0	40	27.0	9.3	66.6
50	20.0	30	28.0	20.1	53.9
50	30.0	20	29.0	32.7	39.0
50	40.0	10	30.0	47.7	21.3
60	10.0	30	31.0	10.6	56.6
60	20.0	20	32.0	23.0	41.2
60	30.0	10	33.0	38.0	22.6
70	10.0	20	34.0	12.2	43.6
80	10.0	10	35.0	14.4	25.6
90	5.0	5	36.0	6.3	14.7

APÊNDICE

B Resultados de Raios X e Padrões do JCPDS

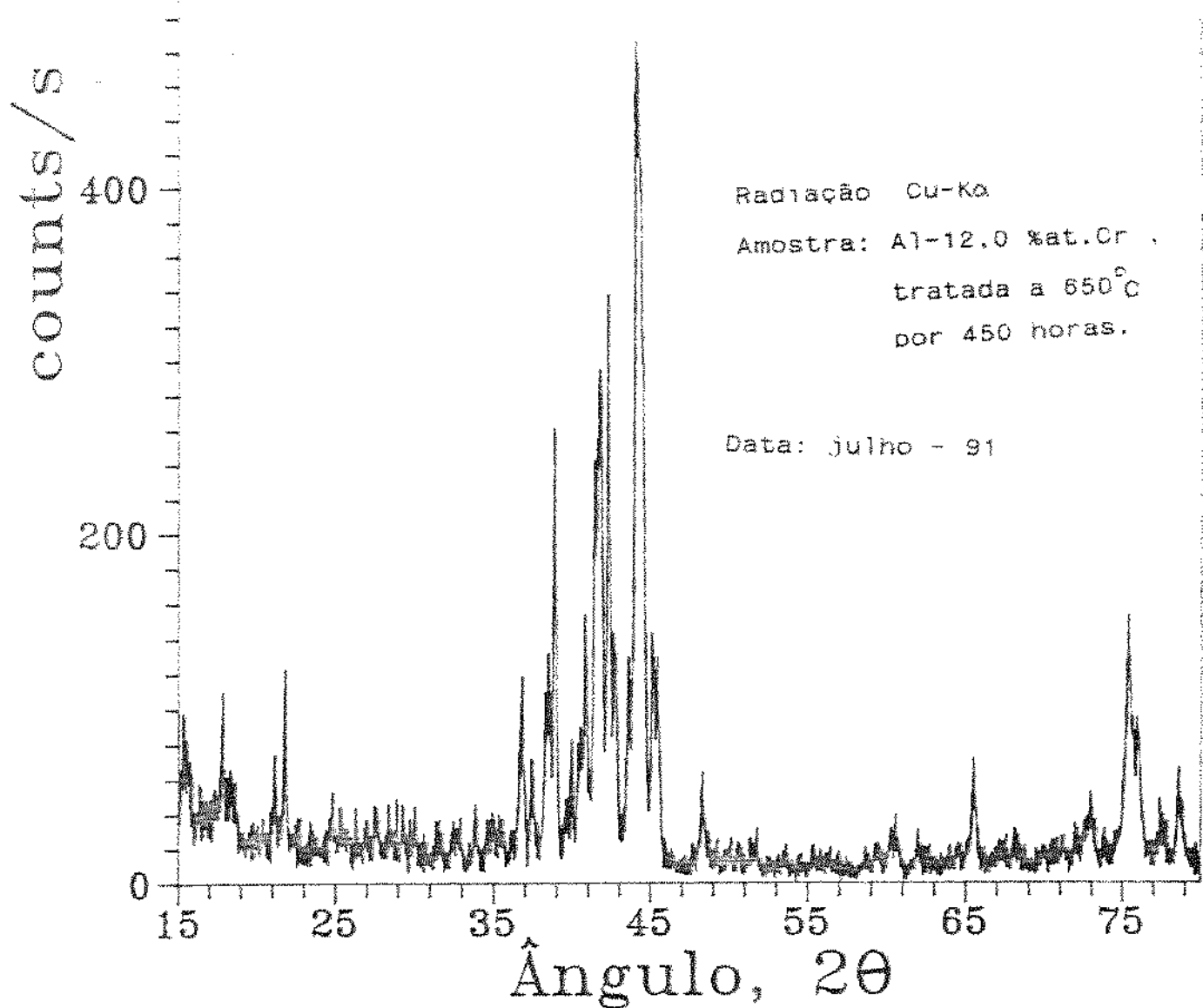
counts/sec



Picos Lidos				
2 θ	38,48	44,72	65,08	34,64
d (Å)	2,338	2,025	1,432	2,587
I rel.	100	47	15	1,7

4-787

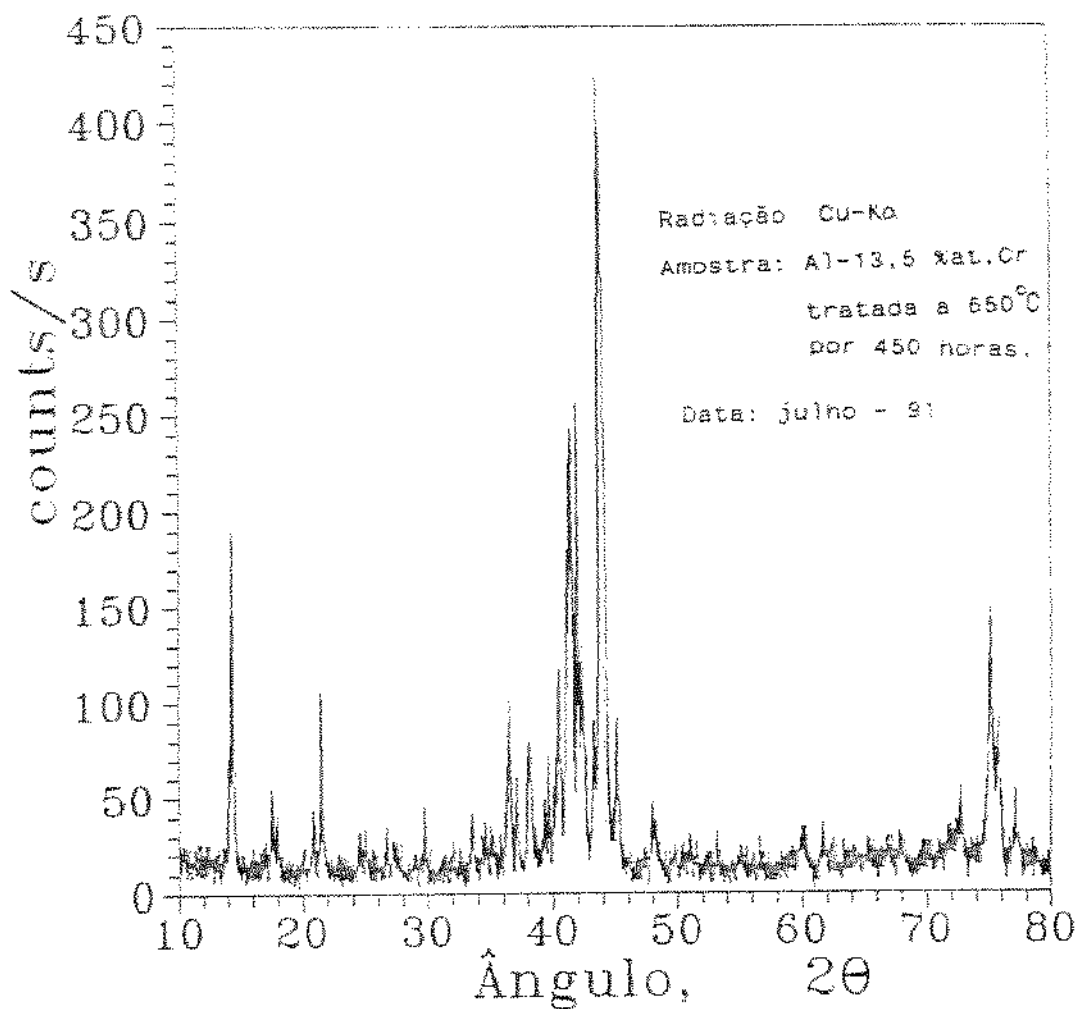
d	2.34	2.02	1.72	1.34	Al1145	Picos JCPDS				
hkl	100	20	24	100	Aluminum	d Å	I	hkl	d Å	I
Rad. CuK α , λ 1.5405 Å, Filter Ni, Slit 0.1 mm, Scint. 11.1, Diffractometer 11.1, Ref. Swanson and Tatge, NBS Circular 539, Vol. 1, 11 (1962)						2.338	100	111		
Sps. Cubic, S.G. Fm $\bar{3}$ m (225)						2.024	47	200		
a ₀ 4.0484 Å, c ₀ 4.0484 Å, Z 4, D _s 2.697 g/cm ³						1.431	22	220		
Ref. Ibid.						1.231	24	311		
Color Tin white						1.1690	7	222		
Ref. Merck Index						1.0124	2	400		
The material used for the NBS sample was a melting-point Standard Sample of aluminum prepared in the chemistry laboratories of the Bureau. The chemical analysis (%) is: Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.0002, S 0.0001, Al 99.98 (by difference), at 25°C.						0.9289	8	331		
Merck Index, 8th Ed., p. 42.						0.9055	8	420		
						0.8266	8	422		



Picos Lidos									
2 θ	15,33	17,88	21,83	36,85	37,46	38,50	38,89	39,93	40,40
d (Å)	5,775	4,957	4,068	2,437	2,399	2,336	2,314	2,256	2,231
I rel.	18	19	22	23	12	23	57	15	14

2 θ	40,82	41,39	41,78	42,26	42,74	43,55	44,32	45,11	45,47
d (Å)	2,209	2,180	2,160	2,137	2,114	2,077	2,042	2,009	1,993
I rel.	30	50	64	70	28	27	100	31	23

2 θ	48,30	65,50	72,96	75,37	76,04	77,41	78,62		
d (Å)	1,883	1,424	1,296	1,260	1,251	1,232	1,216		
I rel.	10	12	8	29	18	8	12		

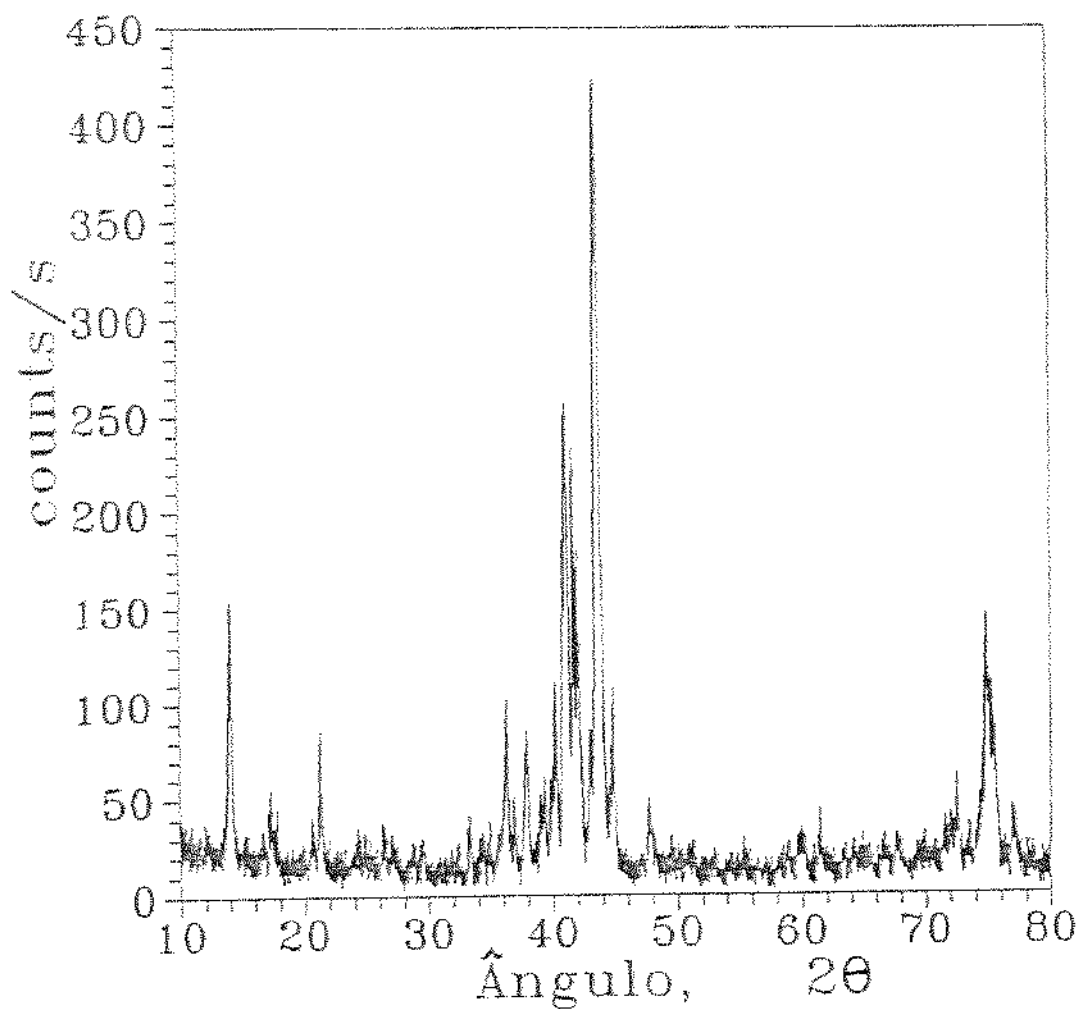


Picos Lidos									
2 θ	14,39	17,53	18,07	20,87	21,51	24,55	25,03	26,72	29,80
d (Å)	6,152	5,055	4,907	4,254	4,129	3,624	3,556	3,334	2,996
I rel.	53	12	6	8	27	5	6	6	8

2 θ	33,57	34,62	36,52	37,06	37,99	38,24	39,58	40,48	41,08
d (Å)	2,667	2,589	2,458	2,424	2,367	2,352	2,275	2,227	2,196
I rel.	8	6	26	11	18	18	14	28	41

2 θ	41,45	41,96	42,37	43,24	43,71	44,01	44,29	45,15	46,00
d (Å)	2,177	2,152	2,132	2,091	2,069	2,056	2,044	2,007	1,894
I rel.	63	65	29	22	96	100	44	23	10

2 θ	59,93	72,80	75,09	75,68	77,13				
d (Å)	1,542	1,298	2,132	2,091	2,069				
I rel.	5	8	36	20	12				



Radiação Cu-K α

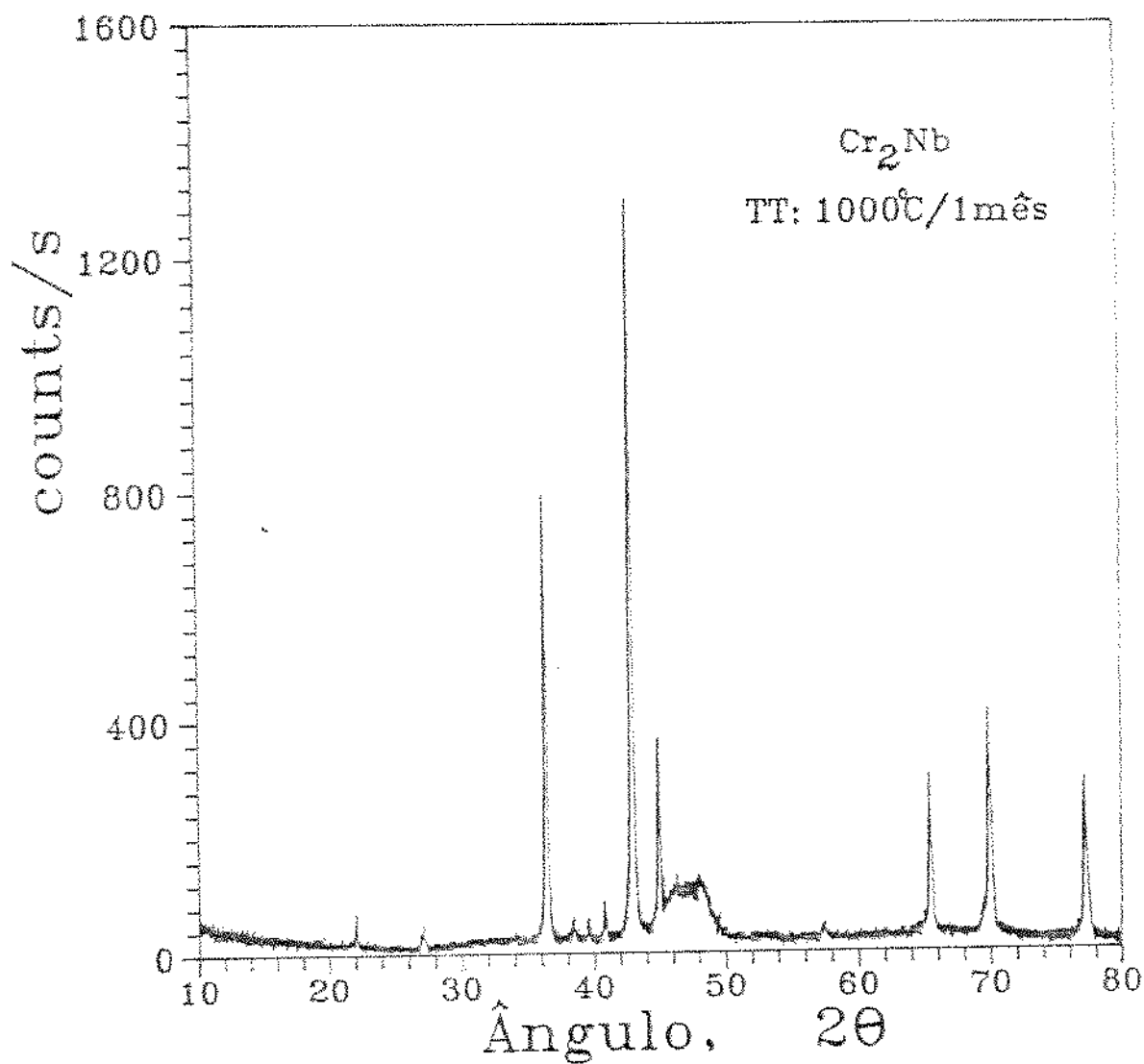
Amostra: Al-15,0 %at.Cr ,

tratada a 650° C por 450 horas.

Data: julho - 91

Picos Lidos									
2 θ	14,13	17,22	21,26	36,31	37,83	40,84	41,19	41,68	42,04
d (Å)	6,263	5,144	4,177	2,473	2,376	2,208	2,190	2,165	2,148
I rel.	33	12	17	20	16	41	58	48	41

2 θ	43,75	44,88	47,69	61,43	72,49	74,85	76,91		
d (Å)	2,068	2,018	1,905	1,508	1,303	1,268	1,239		
I rel.	100	20	8	4	9	32	7		



Radiação Cu-K α

Amostra: Cr-33,2 %at.Nb.

tratada a 1000°C por 1mês.

Data: julho - 91

Picos Lidos											
2 θ	22,04	27,10	36,36	40,81	42,89	44,93	48,09	57,39	65,37	69,89	77,10
d (Å)	4,031	3,288	2,459	2,210	2,107	2,016	1,891	1,604	1,426	1,345	1,236
I rel.	3,5	2,5	59	5	100	28	8,5	1,8	22	31	18

Al
Aluminum
Mineral 2.34/X 2.02/6 1.22/2 1.43/2 0.93/1 0.91/1 0.89/1 1.17/1 1.01/1 0.00/1

Lambda 1.54056		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic	PS CP 4.00	2.338	100	1	1	1					
SO Fm3c	b	2.024	477	2	0	0					
a 4.0494	b	1.431	22	2	2	0					
a	b	1.221	24	3	1	1					
A 4.0484	C	1.169	7	2	2	2					
DX	Em 2.087	1.012	2	4	0	0					
FIN) 92.8	M(20) 592.0 1/1c	.9289	8	3	3	1					
d-80		.9055	8	4	2	0					
Int Diffractometer		.8286	8	4	2	2					

Total d's 9
Color Tin white
Temp Pattern at 25 C.

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 2.863											
b 2.863											
c 2.863											
a 60.00											
a 60.00											
c 60.00											
c 60.00											
Crystal data											
a 4.049											
b 4.049											
c 4.049											
a 80.00											
a 80.00											
c 80.00											

Optical: Herck Index, 8th Ed., p. 42. Mineral species of doubtful validity.
Comments: Am. Mineral., 65, 205 (1980). The material used for the NBS sample was a melting point Standard Sample of aluminum prepared in the chemistry laboratories of NBS. The chemical analysis (X): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9 + (by difference).

PHR: NBSCAA : 1 11/1953; Swanson, Taka.

UCR:

OPR:

Cr Chromium														
Hanawalt 2.05/X 1.87/8 2.30/6 1.44/5 1.23/5 1.27/4 1.02/4 1.00/4 0.91/4 0.85/4														
Lambda 0.7107 Sys. Cubic SG Pm3 PS cP 8.00 a 4.588 b c a β τ A 4.5880 C Z 8 Dx Dm 7.150 V 96.58 F(N) 5.7 M(20) 5.6 I/Ic d-sp Debye-Scherrer Int Visual estimation from film Total d's 20 Color Temp					d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
					2.300	60	2	0	0	1.022	40	4	2	0
					2.049	100	2	1	0	1.002	40	4	2	1
					1.873	80	2	1	1	.9786	20	3	3	2
					1.611	10	2	2	0	.9110	40	4	3	0
					1.441	50	3	1	0	.8533	40	5	2	0
					1.387	10	3	1	1	.8348	30	5	2	1
					1.327	30	2	2	2	.8118	30	4	4	0
					1.274	40	3	2	0	.7877	10	5	3	0
					1.226	50	3	2	1	.7697	40	6	0	0
					1.145	35	4	0	0	.7460	30	6	1	1

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 4.588															
b 4.588															
c 4.588															
a 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															
Crystal data															
a 4.588															
b 4.588															
c 4.588															
a 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															

Optical:
Comments: Melting point transforms to b.c.c. at 450 C (probably metastable at ~20 C). (99.9%) argon at low pressures. Produced by evaporation and condensation of Cr in high purity

PRR: JUPSAU ; 22 744;1967;Kimoto, Nishida.
UCR:
OPR:

Cr															
Chromium															
Chromium, syn															
Hanawalt 2.04/X 1.18/3 1.44/2 0.91/2 1.02/2 0.83/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1															
Lambda 1.5405				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l		
Sys. Cubic															
SG Im3m		PS cI 2.00		2.039	100	1	1	0							
a 2.8839	b	c		1.441	16	2	0	0							
a	β	τ		1.177	30	2	1	1							
				1.019	18	2	2	0							
A 2.8839	C	Z 2		.9120	20	3	1	0							
Dx	Dm 7.200	V 23.99		.8325	6	2	2	2							
F(N) 165.7 M(20) 999.9 I/Ic															
d-sp															
Int Diffractometer															
Total d's 6															
Color Steel gray															
Temp X-ray pattern at 25 C.															
Reduced cell															
	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 2.498															
b 2.498															
c 2.498															
a 109.47															
β 109.47															
τ 109.47															
Crystal data															
a 2.884															
b 2.884															
c 2.884															
a 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															
Optical:															
Comments: Merck Index, 8th Ed., p. 257. Sample was electro-deposited from purified salts, crushed and acid washed for 10 days. Annealed in hydrogen then helium at 1200 C, cooled 100 C per hour to room temperature in helium atmosphere. Spectroscopic analysis: <0.1% Si; 0.01% Cu, Mn, Sn; <0.001% Ag, Fe.															
PRR: NBSCAA ; 5 20;1955;Swanson et al.															
UCR:															
OPR:															

Nb Niobium													
Hanawalt 2.34/X 1.35/2 1.65/2 1.17/1 1.05/1 0.88/1 0.95/1 0.83/1 0.00/1 0.00/1													
Lambda 1.5405981				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic													
SG Im3m PS cI 2.00				2.337	100	1	1	0					
a 3.30660 b c				1.653	16	2	0	0					
a b r				1.349	20	2	1	1					
				1.168	5	2	2	0					
A 3.3066 C Z 2				1.045	4	3	1	0					
Dx Dm V 36.15				.9545	1	2	2	2					
F(N) 145.6 M(20) 999.9 I/Ic				.8837	4	3	2	1					
d-sp Diffractometer				.8266	1	4	0	0					
Int Diffractometer													
Total d's 8													
Color Olive gray													
Temp The mean temperature of data collection was 23.5 C.													
Reduced cell													
a 2.864													
b 2.864													
c 2.864													
a 109.47													
β 109.47													
τ 109.47													
Crystal data													
a 3.307													
b 3.307													
c 3.307													
a 90.00													
β 90.00													
τ 90.00													
Optical:													
Comments: The sample was obtained from Fansteel Metallurgical Corporation, Chicago, Illinois, USA. To replace 16-1. [ST;;ANCHAM ; 31 1922;1959;Nadler, M.R. and Kempter, C.P.]. [ST;;JJAPA5 ; 2 156;1963;Terao, N.]													
PRR: NBSMA6 ; 25 21;1984;													
UCR:													
OPR:													

Nb Niobium															
Hanawalt 2.34/X 1.35/3 1.65/2 0.88/1 1.04/1 1.17/1 0.95/1 0.83/1 0.00/1 0.00/1															
Lambda 1.5405981 Sys. Cubic				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l		
SG Im3m PS cI 2.00				2.336	100	1	1	0							
a 3.30332 b c				1.651	18	2	0	0							
a β τ				1.348	28	2	1	1							
				1.167	8	2	2	0							
A 3.3033 C Z 2				1.044	11	3	1	0							
Dx Dm 8.560 V 36.05				.9535	3	2	2	2							
F(N) 87.7 M(20) 637.1 I/Ic				.8830	13	3	2	1							
d-sp Diffractometer				.8258	2	4	0	0							
Int Diffractometer															
Total d's 8															
Color Dark gray															
Temp Pattern at 25 C.															
Reduced cell															
a 2.861	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
b 2.861															
c 2.861															
a 109.47															
β 109.47															
τ 109.47															
Crystal data															
a 3.303															
b 3.303															
c 3.303															
a 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															
Optical:															
Comments: The sample was obtained from Fansteel Products Company North Chicago, Illinois, USA. To replace 16-1.															
PRR: NBSMA6 ; 19 67;1982;															
UCR:															
OPR:															

AlB Cr6
Aluminum Chromium

Handswelt 2.15/X 5.44/9 2.12/8 2.13/7 5.36/4 1.92/2 3.69/1 1.87/1 3.67/1 1.84/1

Lambda 1.54056													
Sym. Rhombohedral (H or H axes)													
SO N3m	PS	hr	26.00	6.439	88	1	0	1	2.442	4	1	1	3
a 12.718	b	c	7.936	6.359	36	1	1	0	2.421	1	3	1	2
a	b	c	7.936	4.524	2	0	2	1	2.408	7	3	2	1
A 0.6239	C	2 0	Z 0	3.733	1	0	1	2	2.404	4	4	1	0
Dx	Dm 4.264	V 1111.83		3.687	12	2	0	0	2.262	3	0	4	2
F(N) 230.6	M(20) 130.6 1/Ic			3.672	10	2	0	0	2.146	100	3	0	3
d-sp	Calculated spacings			2.851	1	1	3	1	2.120	55	2	3	2
Int	Calculated intensities			2.645	3	0	0	3	2.034	83	3	3	0
Total d's 53				2.601	8	4	0	1	2.013	1	2	4	3
Color													
Temp													

Reduced cell		d		Int		h		k		l	
a	b	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 7.805	b 7.805	1.952	4	1	0	4	1.589	1	4	4	0
c 7.805	1.926	8	5	0	2	1.570	1	0	1	5	6
a 109.13	1.919	17	5	1	1	1.525	2	2	0	5	2
b 109.13	1.866	11	4	2	4	1.508	6	6	0	3	5
c 109.13	1.843	10	4	2	2	1.499	4	6	2	1	8
c 109.13	1.835	5	6	0	0	1.483	1	1	2	5	4
Crystal data	a 1.790	1	2	1	4	1.474	1	0	6	4	3
a 12.719	b 1.778	6	4	1	3	1.467	4	4	2	3	4
b 12.719	c 1.765	2	1	5	2	1.462	0	7	2	2	2
c 7.936	1.765	6	4	3	1	1.458	1	7	1	4	0
a 90.00	1.653	1	1	3	4	1.400	1	5	3	5	5
b 90.00	1.654	1	1	3	3	1.344	1	5	3	5	2
c 90.00	1.643	1	1	6	1	1.328	3	4	5	2	1
c 120.00	1.609	2	4	0	4	1.326	3	2	7	1	1

Optical:
Comments:

PRR: 00GRNT ; 1976;Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands.

UCR: KRISAJ ; 98 20;1937;Bradley, Lu.

OPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

Al Cr2
Aluminum Chromium

Handswelt 2.08/X 2.12/6 4.32/3 1.22/2 1.60/1 1.19/1 1.90/1 2.84/1 1.44/1 1.04/1

Lambda 1.54056												
Sym. Tetragonal												
SO P4/mmm PS tr 6.00												
a 3.001	b	c 6.637										
a	b	c										
A 2.8780	C	2 2										
Dx	Em 5.591	V 77.78										
F(N) 144.3	M(20) 470.7	I/Ic										
d-sp	Calculated spacings											
Int	Calculated intensities											
Total d's 15												
Color												
			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
			4.318	26	0	0	2	1.191	8	1	1	5
			2.835	6	1	0	1	1.141	1	1	1	0
			2.122	56	1	1	0	1.038	5	2	0	6
			2.078	100	1	0	3	.9490	4	3	1	0
			1.904	7	1	1	2	.9449	4	3	0	3
			1.500	14	2	0	0					
			1.497	13	1	0	5					
			1.439	5	0	0	6					
			1.417	2	2	0	2					
			1.216	20	2	1	3					

Reduced cell		d		Int		h		k		l	
a	b	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 3.001	b 3.001										
c 8.637	1.497										
a 90.00	1.439										
b 90.00	1.417										
c 90.00	1.216										
Crystal data	a 3.001										
a 3.001	b 3.001										
c 8.637	1.497										
a 90.00	1.439										
b 90.00	1.417										
c 90.00	1.216										

Optical:
Comments: To replace 2-1239.

PRR: 00GRNT ; 1976;Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands.

UCR: ZEMTAE ; 54 393;1963;Koster et al.

OPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

Cr³ Al17
Aluminum Chromium

Hawthite 2.15/X 2.14/X 1.24/X 3.73/B 6.44/5 3.70/5 1.52/5 4.55/2 1.96/2 1.86/2

Lambda 1.64056		Sya. Rhombohedral (H or H axes)		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
36 R	PS	HR	52.00	c	15.677					6.440	50	1	1	0	1.929
a	12.910	b		c	15.677					5.410	10	0	1	2	1.864
										4.550	20	2	0	2	1.850
										3.733	80	3	0	0	1.621
A	1.2143	C		Z	5					3.700	50	1	0	4	1.518
Bx		Dm	4.079	V	2262.80					2.4438	10	2	3	2	1.317
F(N)	6.2	M(20)	11.3	I/Ic						2.162	100	3	3	0	1.307
d-sp	Guinier									2.147	80	3	2	4	1.240
Int	Visual									2.140	100	3	0	5	1.238
Total	d's	21								1.946	20	1	5	2	1.233
Color															
Temp															

Reduced cell		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
a	9.103		1.123		10		1		9		4		
b	9.103												
c	9.103												
a	90.33												
b	90.33												
c	90.33												
Crystal data													
a	12.910												
b	12.910												
c	15.677												
a	90.00												
b	90.00												
c	120.00												

Optical: Comments: Crystal system rhombohedrally distorted gamma brass type of structure, Homogeneity range, 32.8-35.1 mol. % Cr. Primitive rhombohedral cell, $a' = 7.8984$, $60A' = 109.52$.

PRR: ACS544 : 22 7481968(Lindahl et al).

UCR:

OPR:

Al9 Cr4
Aluminum Chromium

Hawthite 2.13/X 1.23/B 1.62/6 1.31/6 1.92/4 1.85/4 1.34/4 1.29/4 1.11/4 3.65/2

Lambda 1.5418		Sya. Cubic		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
36 I	PS									3.650	20			1.310	60
a	9.123	b		c						2.580	10			1.300	20
										2.130	100			1.290	40
A		C		t						1.920	40			1.240	10
Bx		Dm		Z	4					1.850	40			1.230	80
F(N)		M(20)		V						1.780	20			1.180	20
d-sp				I/Ic						1.520	60			1.110	40
Int	Not									1.480	20			1.070	20
Total	d's	18								1.340	40				
Color										1.330	20				
Temp															

Reduced cell		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
a													
b													
c													
a													
b													
c													
Crystal data													
a													
b													
c													
a													
b													
c													

Optical: Comments: 46.15 wt.% Cr. Another compound $\text{Al}_{15}\text{Cr}_3$ was also reported at 54.65 % Cr with d spacings larger by 2%. This data was previously reported on PDF 2-1192.

PRR: OPR0MC : : Crystallographic Laboratory, Cambridge, England.

UCR:

OPR:

A113 Cr2 Aluminum Chromium

Hawthall 2.08/X 2.05/X 2.07/X 8.17/B 2.15/7 2.18/7 2.19/6 10.5/4 2.23/3 2.17/3

Lambda 1.54056		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
Sv. Monoclinic		PS 105.00		41		-2 0 1		4.132		29		-5 1 1	
a 25.198		b 7.574		8		2 0 0		4.085		3		-1 1 2	
c 128.71		c 10.949		2		0 0 1		3.643		6		-4 0 3	
A 2.6723		Z 7		7.068		1 1 0		3.560		5		-2 2 1	
Dx 3.240		V 1630.44		6.285		-4 0 1		3.490		3		-5 1 0	
M(20) 175.6 r/lc		5.226		75		1 1 1		3.432		3		4 0 1	
d-sp Calculated spacings		5.068		17		2 0 1		3.353		4		-2 0 3	
Int Calculated Intensities		4.929		3		1 1 1		3.277		6		1 1 2	
Total d's 60		4.272		12		0 0 2		3.267		5		-5 1 3	

Color
Temp

Reduced cell		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
a 7.574		3.244		11		-1 0 2		2.182		60		7 1 1	
b 10.949		3.085		27		-1 3 1		2.176		67		-4 2 4	
c 106.25		3.000		7		-2 0 4		2.171		30		-6 0 5	
d 110.19		2.875		9		-8 2 2		2.161		72		3 3 1	
e 90.00		2.792		18		2 0 3		2.136		22		0 0 4	
Crystal data		2.742		14		-1 0 4		2.124		19		-6 3 0	
a 20.230		2.671		16		1 3 1		2.090		23		-1 0 5	
b 7.574		2.589		7		-3 3 2		2.066		95		-1 2 2	
c 10.949		2.564		14		0 2 3		2.062		100		-8 2 0	
d 90.00		2.543		12		1 1 1		2.054		98		-3 3 3	
e 103.74		2.510		14		1 3 2		2.053		65		6 0 2	
f 90.00		2.504		21		-5 3 2		2.048		61		-5 1 5	
g 2.478		2.478		51		-1 1 3							

Optical:
Comments:

PRR: GOURNT ; 1975; Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands.
UCR: AOCRA ; 13 257; 1960; Cooper, J.
GPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

A185 Cr14 Aluminum Chromium

Hawthall 2.12/X 2.23/B 1.31/2 3.99/1 1.54/1 1.19/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1

Lambda 0.7107		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
Sv. Crystal system not assigned *		3.980		6									
a		b		2.230		84							
c		c		2.120		100							
A		B		1.540		5							
Dx		C		1.310		15							
M(20)		V		1.190		4							
I/Ic													
d-sp Diffractometer													
Int Diffractometer													
Total d's 8													

Color
Temp

Reduced cell		d		Int		h k l		d		Int		h k l	
a													
b													
c													
d													
e													
f													
Crystal data													
a													
b													
c													
d													
e													
f													

Optical:
Comments: Considered to be the long-range five fold icosahedral symmetry phase, observed by electron diffraction (Schroeder, D. et al., VITR. Lett., RG, VBR53(RG 1951 (1984), Metastable phase with additional reflections of fcc Al. Rapid solidification from 780 K. O assigned because unindexed.

PRR: CUPAD ; 63 1267; 1985; Dunlap, K., bDini, K.
UCR:
GPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

Cr2 Nb
Chromium Niobium

Hansen 2.24/X 2.08/X 2.44/6 2.04/6 2.11/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1

Lambda 1.5418		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Hexagonal	PS BP 12.00	2.438	60	1	1	0					
SG P63/mmc	b	2.240	100	1	0	3					
a 4.87	c 7.94	2.110	100	2	0	0					
		2.075	100	1	1	2					
		2.040	60	2	0	1					
A 1.6304	C Dm 8.02										
Dx											
F(N) 23.5	M(20) 56.9										
d-sp											
Int Not Given											
Total d's 5											
Color											
Temp											

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 4.870											
b 4.870											
c 7.940											
a 90.00											
b 90.00											
c 120.00											
Crystal data											
a 4.870											
b 4.870											
c 7.940											
a 90.00											
b 90.00											
c 120.00											

Optical: Transforms below 1886 C to cubic (Cu2 Mg) type. Pan extrapolating the parameters of Cr - Nb - Ni alloys quenched from 1100 C finds a=4.93, c=8.12, c/a=1.65, VMG Zn2 type (V, Pan, Fiz. Metal. Metalloved, 12, 455 (1961); Dopovidt Akad. Nauk Ukr. SSR, 332 (1961)), O assigned because of limited number of reflections and limited spread of I's.

PRE: OPOHOC : 1 (TR 59-29, Wright Air Development Center, Dayton, Ohio.

UCR:

OPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

Cr2 Nb
Chromium Niobium

Hansen 2.10/X 2.46/8 1.34/8 0.81/8 2.01/5 1.43/5 1.24/6 0.91/6 0.82/6 1.10/3

Lambda 1.54056		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic	PS CF 24.00	2.460	75	2	2	0	.9350	25	5	4	2
SG Fd3m	b	2.100	100	3	1	1	.9100	50	7	3	1
a 6.990	c	2.010	50	2	2	2	.8740	25	8	0	0
		1.427	50	4	2	2	.8240	50	6	6	0
		1.341	75	5	1	1	.8060	75	7	5	1
A 6.9900	C Dm 7.657	1.235	50	4	4	0	.8020	25	6	6	2
Dx		1.178	10	6	3	1					
F(N) 4.5	M(20) 18.6	1.104	25	6	2	0					
d-sp		1.065	25	5	3	3					
Int Not Given		1.052	25	6	2	2					
Total d's 16											
Color											
Temp											

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 4.943											
b 4.943											
c 4.943											
a 60.00											
b 60.00											
c 60.00											
Crystal data											
a 6.990											
b 6.990											
c 6.990											
a 90.00											
b 90.00											
c 90.00											

Optical: Low temperature form. (Cu2 Mg).

PRE: JOMTAA : 4 72:1952; Duwez, Martens.

UCR:

OPR:

(C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987

APÊNDICE

C Dados Termodinâmicos para as Ligas Al-Cr

Al-Cr

Aluminum-Chromium

Part I. Discussion

Phases and Structures. The phase diagram was taken from Shunk (1969). The solid phase boundaries at 1273°K were slightly adjusted to agree with those from the thermodynamic calculations of Johnson, Komarek, and Miller (1968). Pearson (1967) lists the following intermediate phases:

- θ , " θ -AlCr", $x_{Cr} = 0.132$, with the end-centered monoclinic structure isotypic with α' -Al-V. A misprint in Pearson (1967) lists this phase with the composition, $x_{Cr} = 0.226$. Pearson (1958) reported this phase as " Al_7Cr " and gave three structures for it; one a related monoclinic cell and two orthorhombic.
- γ_4 , " $\gamma_4 Al_9Cr_4(?)$ ", $x_{Cr} = 0.309$, low-temperature phase, with a complex cubic structure similar to $(D8_{1-3})$ isotypic with Fe_3Zn_{10} , Cu_5Zn_8 , or Cu_5Al_4 .
- γ_2 , " $Al_8Cr_5(L.T.)$ ", with the rhombohedral $(D8_{10})$ prototype structure. In addition to this Pearson (1958) reported this phase as rhombohedral (deformed γ -brass type). Lindahl, Piloti, and Westman (1968) reported it to be a rhombohedrally distorted pseudo bcc structure with the true formula $Al_{17}Cr_9$.
- β , " $AlCr_2$ ", with the tetragonal $(C11_b)$ type structure isotypic with $MoSi_2$. Atoji (1965) found a Néel temperature of $598^\circ \pm 5^\circ K$ for this phase (somewhat lower than the shown on the phase diagram).

Pearson (1958) mentions four modifications of the γ -phase; thus, besides γ_4 and γ_2 , there are γ_3 , " Al_9Cr_4 ", and γ_1 , " Al_8Cr_5 ", having a complex cubic structures related to $D8_{1-3}$. Also η , " $Al_{11}Cr_2$ ", with a complex orthorhombic structure, is mentioned.

The structures of ϵ and δ phases have not been reported.

Solid Alloys. Selected values of Table 1 were taken from the Cp measurements of Pessall, Gupta, Cheng, and Beck (1964), $1.4^\circ - 4.2^\circ K$, $x_{Cr} = 0.70 - 1.00$; and of Aoki and Ohtsuka (1969), $1.4^\circ - 4.2^\circ K$, $x_{Cr} = 0.9966 - 0.9985$.

Selected values of Table 2 were taken from direct reaction calorimetric studies of Kubaschewski and Heymer (1960), $298^\circ K$, $x_{Cr} = 0.115 - 0.650$, (see Al-Fe for method).

Selected $\Delta \bar{G}_{Al}$ values of Table 4 were taken from the values of the isopiestic measurements of Johnson, Komarek, and Miller (1968), $1163^\circ - 1399^\circ K$, $x_{Cr} = 0.20 - 0.85$. Other quantities of Tables 3 and 4 were calculated with the aid of the selected ones using the Gibbs-Duhem relation and the phase diagram.

Al-Cr
Part II. Tables

TABLE 1

Low-Temperature Data for (Cr)-Phase Alloys

T,°K	x_{Cr}						
	0.7	0.75	0.8	0.9	0.951	0.9966*	1.00**
	C_p						
2	0.000548	0.000214	0.000245	0.000879	0.00102	0.000748	0.000697
3	0.000912	0.000398	0.000414	0.00135	0.00160	0.00119	0.00108
4	0.00138	0.000677	0.000638	0.00187	0.00227	0.00171	0.00149
$\gamma \times 10^4$	2.5	0.86	1.1	4.3	4.9	3.57	3.4

*According to Aoki and Ohtsuka (1969)

**Values are slightly different from the selected ones (see Cr).

Tabulated for the purpose of comparison.

TABLE 2

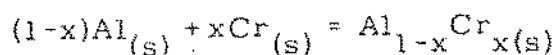
Heats of Formation for Solid Alloys at 298°K



x_{Cr}	Phase	ΔH	x_{Cr}	Phase	ΔH
0.125	θ	-3200	0.31	γ_4	-3800
0.154	η	-3600	0.39	γ_2	-3600
0.2	ϵ	-4100	0.67	β	-2600
					(± 250)

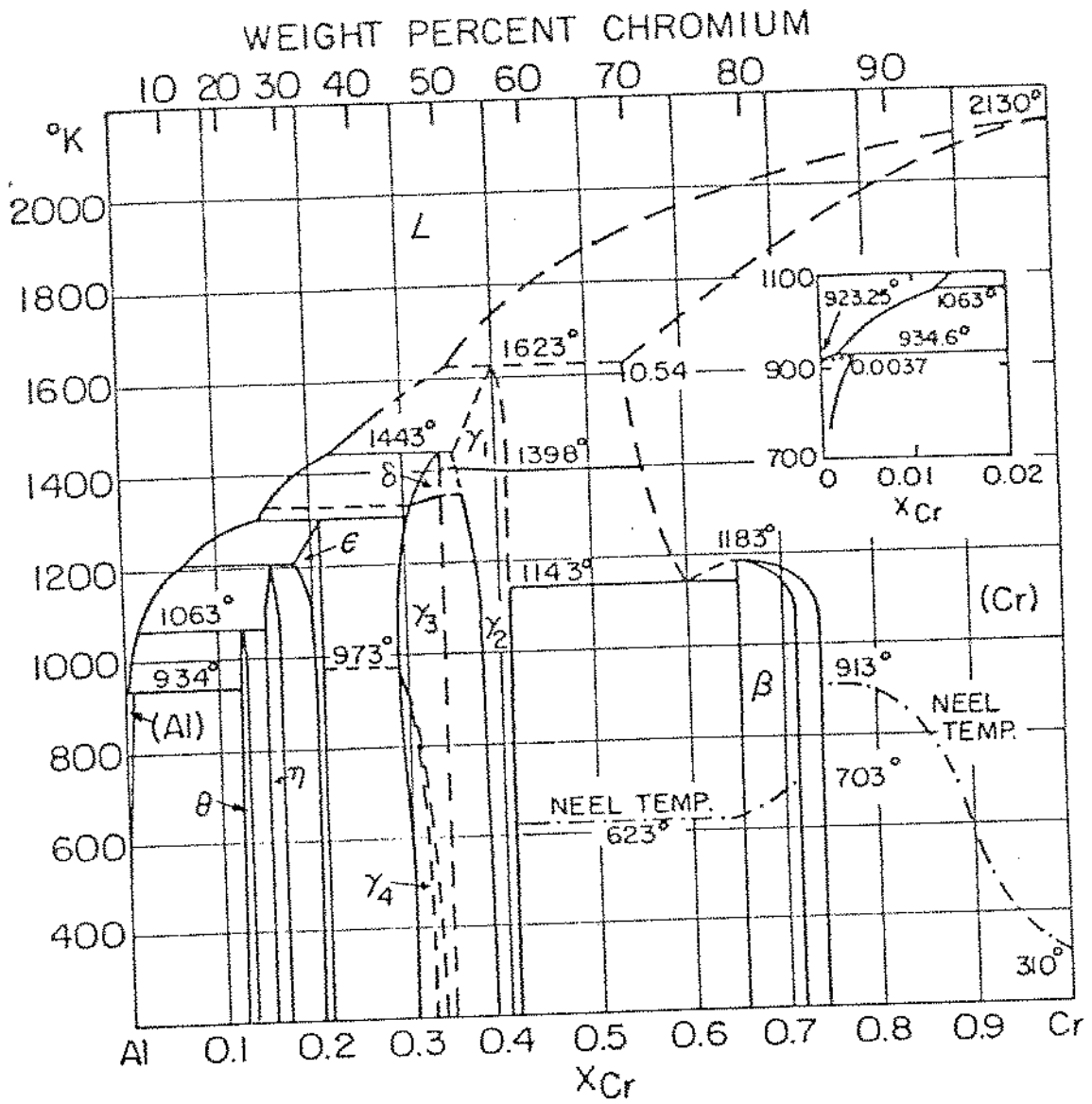
TABLE 3

Integral Quantities for Solid Alloys at 1273°K



x_{Cr}	Phase	ΔG	ΔG^{xs}	x_{Cr}	Phase	ΔG	ΔG^{xs}
0.20*	ϵ	-3891	-2625	0.57*	(Cr)	-5359	-3630
0.21*	ϵ	-4021	-2721			(± 250)	(± 250)
0.30*	γ_3	-5140	-3595	0.6		-5276	-3573
0.34*	γ_3	-5484	-3862	0.7		-4684	-3138
0.37*	γ_2	-5630	-3963	0.8		-3631	-2365
0.41*	γ_2	-5685	-3973	0.9	(Cr)	-2134	-1312

*Phase boundary



ALUMINUM - CHROMIUM SYSTEM

TABLE 4

Partial Molar Quantities for Solid Alloys at 1273°K

x_{Cr}	Phase	Al Component $Al_{(s)} = Al(in\ alloy)_{(s)}$				Cr Component $Cr_{(s)} = Cr(in\ alloy)_{(s)}$			
		a_{Al}	γ_{Al}	$\Delta\bar{G}_{Al}$	$\Delta\bar{G}_{Al}^{xs}$	a_{Cr}	γ_{Cr}	$\Delta\bar{G}_{Cr}$	$\Delta\bar{G}_{Cr}^{xs}$
0.20*	ϵ	0.621	0.777	- 1204	- 639	0.003	0.015	-14641	-10570
0.21*	ϵ	0.573	0.725	- 1409	- 813	0.004	0.020	-13846	- 9898
0.30*	γ_3	0.573	0.818	- 1409	- 507	0.004	0.014	-13846	-10801
0.34*	γ_3	0.221	0.335	- 3820	- 2769	0.032	0.094	- 8713	- 5984
0.37*	γ_2	0.221	0.351	- 3820	- 2651	0.032	0.086	- 8713	- 6198
0.41*	γ_2	0.076	0.129	- 6522	- 5187	0.170	0.415	- 4481	- 2226
0.57*	(Cr)	0.076 (± 0.01)	0.177 (± 0.02)	- 6522 (± 250)	- 4387 (± 250)	0.170 (± 0.02)	0.298 (± 0.03)	- 4481 (± 250)	- 3059 (± 250)
0.6		0.054	0.135	- 7374	- 5056	0.216	0.360	- 3877	- 2584
0.7		0.016	0.053	-10471	- 7426	0.419	0.598	- 2203	- 1301
0.8		0.004	0.021	-13793	- 9722	0.650	0.812	- 1090	- 526
0.9		0.001	0.009	-17799	-11974	0.856	0.951	- 393	- 127
1.0	(Cr)	0.000	0.003	- ∞	-14360	1.000	1.000	0	0

*Phase boundary

Part III. References

(For references not in list, see General References.)

Aoki, R., and T. Ohtsuka (1969) J. Phys. Soc. Japan 26, 651-62.
Cp (1.4°- 4.2°K, $x_{Cr} = 0.9966-0.9985$).Atoji, M. (1965) J. Chem. Phys. 43, 222-5.
Néel temperature ($x_{Cr} = 0.67$).Johnson, W., K. Komarek, and E. Miller (1968) Trans. Met. Soc. AIME
242, 1685-8. Vapor pressure (1163°- 1399°K, $x_{Cr} = 0.20- 0.85$).Kubaschewski, O., and G. Heymer (1960) Trans. Faraday Soc. 56,
473-8. ΔH (298°K, $x_{Cr} = 0.115-0.650$).Lindahl, T., A. Pilotti, and S. Westman (1968) Acta Chem. Scand. 22,
748-52. Crystal structure.Pessall, N., K. P. Gupta, C. H. Cheng, and P. A. Beck (1964) J. Phys.
Chem. Solids 25, 993-1003. Cp (1.4°- 4.2°K, $x_{Cr} = 0.70-1.00$).