

TESE DEFENDIDA POR MARILSA APARECIDA
MOTA E APROVADA
COMISSÃO JULGADORA EM 05/11/02.
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Microestrutura de Solidificação e Propriedades de Ligas Eutéticas no Sistema Fe-Al-Nb

Autora: **Marilsa Aparecida Mota**
Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**
Co-Orientador: **Prof. Dr. Sergio Gama**

11/2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

Microestrutura de Solidificação e Propriedades de Ligas Eutéticas no Sistema Fe-Al-Nb

**Autora: Marilsa Aparecida Mota
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior
Co-Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama**

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

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

**Campinas, 2002
S.P. – Brasil**

UNIDADE	<u>Be</u>
Nº CHAMADAT/UNICAMP	<u>M856m</u>
V	EX
TOMBO BCI	<u>54202</u>
PROC.	<u>124103</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>12/06/03</u>
Nº CPD	

CN00185217-3

BIB ID 293092

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

M856m

Mota, Marilsa Aparecida

Microestrutura de solidificação e propriedades de ligas eutéticas no sistema Fe-Al-Nb / Marilsa Aparecida Mota. - Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientadores: Rubens Caram Junior e Sergio Gama.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Cristais - Crescimento. 2. Materiais compostos. 3. Solidificação. 4. Compostos metálicos. 5. Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II. Gama, Sergio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

TESE DE DOUTORADO

**Microestrutura de Solidificação e Propriedades de
Ligas Eutéticas no Sistema Fe-Al-Nb**

Autora: **Marilsa Aparecida Mota**

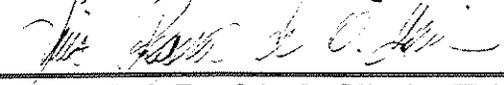
Orientador: **Rubens Caram Júnior**


Prof. Dr. **Rubens Caram Júnior**, Presidente
Instituição: **FEM/UNICAMP**


Prof. Dr. **Itamar Ferreira**
Instituição: **FEM/UNICAMP**


Profa. Dra. **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**
Instituição: **FEM/UNICAMP**


Prof. Dr. **Gilberto Carvalho Coelho**
Instituição: **DEMAR/FAENQUIL**


Prof. Dr. **Luis Rogério de Oliveira Hein**
Instituição: **FEG/UNESP**

Campinas, 05 de novembro de 2002

Dedicatória:

Dedico este trabalho especialmente à minha mãe Maria Madalena Mota, ao meu pai Mauro Mota, aos meus irmãos: Mário, Márcia, Marcos e Marcelo, e ao meu marido Marlus Pinheiro Rolemberg.

Agradecimentos

A realização deste trabalho, merece meus sinceros agradecimentos às pessoas que estiveram ao meu lado:

Ao meu orientador Prof. Rubens Caram Junior, pela orientação, apoio, dedicação e amizade durante o decorrer deste trabalho;

Ao meu co-orientador Prof. Sergio Gama, pelo apoio, incentivo, amizade e colaboração na realização do presente trabalho;

Ao Adelino Aguiar Coelho e José Miguel Zelaya Bejarano, pela atenção e colaboração na realização dos experimentos, e também pela amizade;

À Cleusa Barnabé, pelo apoio e auxílio na preparação de amostras. À Célia M. B. Anesi, Clotilde P. M. Diogo, Walter A. Valongo e Orival F. Silva, pelo suporte técnico e atenção;

À Rita Helena B. Jacon, Sergio Gomez da Cruz, José Luís Lisboa, Claudenete V. Leal e Jiomar G. Pereira, pela atenção e auxílio na caracterização de amostras;

À Maria do Carmo M. Ferreira e José Daniel P. Castro, pela gentileza dos constantes avisos para assinar a lista de frequência do DEMA;

Aos amigos de trabalho, Juraci, Cleber, Esmet, Ariana, Alexandre, Rockefeller, Daniel, Edson, Juan, Peterson, Carlos, Marcelo, Srdjan, Wilton, Antônio, Gisela, pelos chás da tarde, cervejinhas, pelo carinho, e ajuda nas mais diversas tarefas;

Aos meus amigos Maria das Graças Henrique, Renata Torres, Jair Maggioni, Alberto J. Lemos, Sirlânia Peterle, Édna S. B. Santos, Everaldo S. dos Santos, Cíntia Pilenso, Alexandre de P. Peres, Vanessa Sial, pelo carinho e apoio na conquista dos meus objetivos;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*O mais belo que podemos observar são os mistérios do mundo.
A verdadeira fonte da arte da ciência. Onde as emoções mais estranhas,
onde podemos sem pressa refletir sobre a vida, assim como a morte,
e avaliar nossa verdadeira existência.*

Albert Einstein

Resumo

MOTA, Marilsa Aparecida, *Microestrutura de Solidificação e Propriedades de Ligas Eutéicas no Sistema Fe-Al-Nb*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 120p. Tese (Doutorado)

A fabricação de componentes estruturais para aplicações em altas temperaturas e em meios agressivos envolve o emprego de materiais que mantenham suas propriedades químicas, mecânicas e físicas em temperaturas acima de 1.000 °C. Em diversos sistemas, a estrutura eutética exhibe estabilidade térmica inerente e permite obter um material compósito *in situ*, com microestrutura alinhada através do processo de solidificação direcional. No presente trabalho, ligas do sistema Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb(Mo) foram obtidas e processadas. Inicialmente, investigou-se a microestrutura de solidificação no estado bruto de fusão através de técnicas metalográficas convencionais com o objetivo de verificar o comportamento das fases do eutético. Observou-se que a fase (FeAl)₂Nb solidifica de forma facetada com o aumento do teor de alumínio na liga (~ 41%). Em seguida, as ligas eutéicas Fe_{67,5}Al_{22,8}Nb_{9,7} e Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{9,1} foram solidificadas direcionalmente através do processo Bridgman em forno com aquecimento indutivo. As amostras resultantes tiveram suas microestruturas caracterizadas com relação às condições de solidificação e ao comportamento mecânico através de ensaios de dureza, e de compressão nas temperaturas: ambiente, 600 °C e 1.000 °C. Em uma etapa final, essas ligas foram avaliadas quanto à sua resistência à oxidação e quanto à estabilidade de suas microestruturas em alta temperatura. Os resultados obtidos possibilitaram a compreensão das principais características essenciais em um material para uso estrutural, tais como: propriedades anisotrópicas relacionadas ao alinhamento das fases do eutético e o comportamento mecânico em diferentes meios.

Palavras-Chave: Materiais Compósitos, Solidificação Direcional, Fases Intermetálicas, Sistema Eutético Fe-Al-Nb.

Abstract

MOTA, Marilsa Aparecida, *Solidification Microstructure and Properties of Eutectic Alloys in the Fe-Al-Nb System*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 120p. Tese (Doutorado)

The manufacture of structural components for application in high temperatures and aggressive environments involves the use of materials that maintain their chemical, mechanical and physical properties in temperatures above 1,000 °C. The eutectic microstructure of many systems possesses inherent thermal stability and it may result in an in situ composite material, with an aligned microstructure by directional solidification process. In the present work, alloys in the Fe-Al-Nb and Fe-Al-Nb(Mo) systems were obtained and processed. Initially, the microstructures in the as-cast condition were analyzed by through conventional metallographic techniques, with the aim to investigate the eutectic phase behavior. Were noted that the $(\text{FeAl})_2\text{Nb}$ phase solidifies in a faceted form with increasing aluminum content (~ 41 %). Further, the eutectic alloys ($\text{Fe}_{67,5}\text{Al}_{22,8}\text{Nb}_{9,7}$ e $\text{Fe}_{49,7}\text{Al}_{41,2}\text{Nb}_{9,1}$) were directionally solidified using Bridgman process in furnace with inductive heating. The resultant microstructures were characterized in terms of solidification conditions and in terms of mechanical behavior by hardness testing and compressing at temperatures: environment, 600 °C e 1,000 °C. In a final stage, the oxidation resistance and the high temperature microstructure stability of the alloys were evaluated. The results obtained allowed to understand the main characteristics to use some material as structural component like: anisotropic properties, mechanical behavior in different conditions.

Key-words: Composite Materials, Directional Solidification, Intermetallic Phases, Eutectic Alloys.

Sumário

Sumário.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xvi
Introdução.....	1
1.1 Considerações Iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Considerações Iniciais.....	5
2.2 Compostos Intermetálicos.....	7
2.3 Diagramas binários Fe-Al, Fe-Nb e Al-Nb.....	10
2.4 Sistema ternário Fe-Al-Nb.....	16
2.5 Solidificação de Ligas Eutéticas.....	22
2.6 Métodos de Processamento Controlado.....	28
2.6.1 Forno e Fundido Estáticos.....	29
2.6.2 Forno e Fundido em Movimento.....	30
Materiais e Métodos.....	35
3.1 Considerações Iniciais.....	35
3.2 Preparação de amostras.....	35
3.3 Processo de Solidificação Direcional.....	37
3.4 Análise Microestrutural.....	41
3.4.1 Microscopia Óptica.....	42
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.4.3 Difração de Raios-X.....	44

3.5	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	44
3.6	Análise Termogravimétrica (TG).....	45
3.7	Caracterização Mecânica	45
Resultados e Discussão.....		48
4.1	Considerações Iniciais.....	48
4.2	Análise Microestrutural de Amostras no Estado Bruto de Fusão do Sistema Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb (Mo).....	48
4.3	Solidificação Direcional da FeAlNb22	52
4.4	Solidificação Direcional da FeAlNb41	69
4.5	Análise Térmica das Ligas com Molibdênio.....	72
4.6	Avaliação das Propriedades Mecânicas	75
4.7	Avaliação da Resistência à Oxidação das Ligas Eutélicas: FeAlNb22 e FeAlNb41	88
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros		95
5.1	Conclusões	95
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	97
Referências Bibliográficas.....		98

Lista de Figuras

Figura 2-1 – Estruturas cristalinas de intermetálicos mais comuns derivadas de estruturas ccc e cfc, respectivamente [Sauthoff, 1989].	10
Figura 2-2 - Arranjo atômico das estruturas (a) C_{14} , (b) C_{15} e (c) C_{36} [Haasen, 1983].	13
Figura 2-3 – Diagrama de fases Fe-Al [Massalski, 1990].	14
Figura 2-4 - Diagrama de fases Fe-Nb [Bejarano, 1993b].	15
Figura 2-5 - Diagrama de fases Nb-Al [Massalski, 1990].	16
Figura 2-6 - Diagrama ternário Fe-Al-Nb. Corte isotérmico a 800 °C [Raghavan, 1987].	18
Figura 2-7 – Diagrama ternário Fe-Al-Nb. Corte isotérmico a 1.000 °C [Bejarano, 1993a].	20
Figura 2-8 – Diagrama ternário Fe-Al-Nb [Mota, 1998].	21
Figura 2-9 - Esquema de microestruturas eutéticas regulares em seções transversais ao crescimento.	22
Figura 2-10 – Classificação da microestrutura eutética com relação à entropia de fusão, fração volumétrica e velocidade de crescimento [Elliott, 1977].	26
Figura 2-11 – Ilustração esquemática da solidificação direcional em um molde cilíndrico com uma base de extração de calor e paredes isoladas termicamente.	30
Figura 2-12 – Diagrama esquemático do processo de crescimento de cristais pelo método Bridgman.	32
Figura 2-13 - Diagrama esquemático do processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski.	33
Figura 2-14 - Diagrama esquemático do processo de Fusão Zonal.	33
Figura 2-15 – Esquema do processo Bridgman vertical, mostrando o perfil da temperatura para o estado estacionário.	34

Figura 3-1 – (a) forma dos elementos utilizados para a preparação das ligas eutéticas e (b) fotografia do cadinho de cobre (c) forno de fusão a arco e (d) botão obtido após fusão.	38
Figura 3-2 - (a) Esquema do processo de crescimento de cristais pelo método Bridgman, (b) Forno de rádio frequência (equipamento A), (c) Câmara do forno de rádio frequência (equipamento B) e (d) Lingote obtido na solidificação direcional e cadinho de alumina.	39
Figura 3-3 - (a) Visualização da montagem: bobina, susceptor, na qual mediu-se a temperatura em seu interior e (b) perfil de temperatura medido, típico do forno Bridgman vertical.	41
Figura 3-4 - (a) corpos de prova antes e após o ensaio de compressão a quente, (b) máquina de teste com as matrizes preservadas após o ensaio a quente.	47
Figura 4-1 -Microestruturas da liga eutética FeAlNb22 como fundida, onde a fase escura é a $(Fe,Al,Nb)_{ss}$ e a fase clara é a $(Fe,Al)_2Nb$ (a) hipoeutética $(Fe_{68,5}Al_{23,5}Nb_8)$ (b) hipereutética $(Fe_{67}Al_{21,5}Nb_{11,5})$ (c) eutética $(Fe_{67,5}Al_{22,8}Nb_{9,7})$ (d) com adição de molibdênio $(Fe_{67,1}Al_{22,7}Nb_{9,7}Mo_{0,5})$	51
Figura 4-2 - Microestruturas da liga eutética FeAlNb41 como fundida, onde a fase escura é a $(Fe,Al,Nb)_{ss}$ e a fase clara é a $(Fe,Al)_2Nb$ (a) hipoeutética $(Fe_{50,5}Al_{42}Nb_{7,5})$ (b) hipereutética $(Fe_{48,9}Al_{40,4}Nb_{10,7})$ (c) eutética $(Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{9,1})$ (d) com adição de molibdênio $(Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{8,6}Mo_{0,5})$	53
Figura 4-3 - Aspecto geral dos lingotes solidificados direcionalmente da liga eutética FeAlNb22, seção longitudinal do lingote (a) região ampliada da base do lingote, (b) região ampliada do meio do lingote, (c) região ampliada dos defeitos de linha, (d) alteração microestrutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento.	55
Figura 4-4 - Macroestrutura do lingote obtido para a liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente, mostrando a forma da interface sólido/líquido. O sentido de movimentação da interface é da esquerda para a direita.	56
Figura 4-5 – Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 6$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	56
Figura 4-6 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 5$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	57
Figura 4-7 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 2,5$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	57

Figura 4-8 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 1,1$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	58
Figura 4-9 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 0,5$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	58
Figura 4-10 - Exemplos de regiões lamelares e fibrosas onde realizaram-se avaliações das frações volumétricas das fases do eutético. Liga solidificada com $v = 1,6$ mm/h.	59
Figura 4-11 - Interface entre colônias constituídas por lamelas em diferentes direções com relação ao eixo da amostra ($v = 2,5$ mm/h), (a) seção longitudinal, (b) seção transversal mostrando a formação de uma colônia lamelar adjacente a uma colônia de fibras.	60
Figura 4-12 - Evolução do espaçamento entre as fases do eutético em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.	62
Figura 4-13 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 0,5 mm/h.	64
Figura 4-14 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 1,1 mm/h.	64
Figura 4-15 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 5 mm/h.	65
Figura 4-16 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 12,7 mm/h.	65
Figura 4-17 - Formato do lingote obtido por solidificação direcional e posição das regiões analisadas por espectrometria de energia dispersiva.	66
Figura 4-18 - Mapas da distribuição dos elementos na liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento de 5 mm/h: (a) região analisada de seção longitudinal, (b) distribuição do elemento alumínio, (c) distribuição do elemento ferro e (d) distribuição do elemento nióbio.	68
Figura 4-19 - Seção longitudinal da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente sob taxa de 2 mm/h com adição de Mo (0,5% em átomos).	69
Figura 4-20 - Microestrutura da liga eutética do sistema binário Fe-Nb, solidificada direcionalmente com $v = 5$ mm/h. (a) seção longitudinal (b) seção transversal.	70
Figura 4-21 - Micrografia da liga eutética FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de 1,5 mm/h (a) seção longitudinal e (b) seção transversal.	71

Figura 4-22 - Micrografia de seções transversais da liga eutética FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de 5 mm/h (a) $G \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ e (b) $G \sim 110 \text{ }^{\circ}\text{C/cm}$.	73
Figura 4-23 - Mapas da distribuição dos elementos na liga FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento de 1,5 mm/h.: (a) região analisada de seção longitudinal, (b) distribuição do elemento alumínio, (c) distribuição do elemento ferro e (d) distribuição do elemento nióbio.	73
Figura 4-24 - ATD da amostra FeAlNb22Mo em estado bruto de fusão.	74
Figura 4-25 - ATD da amostra FeAlNb41Mo em estado bruto de fusão.	75
Figura 4-26 - Curvas tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22 no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), em temperatura ambiente.	77
Figura 4-27 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), na temperatura de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	77
Figura 4-28 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), na temperatura de $1.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	78
Figura 4-29 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41 em temperatura ambiente, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$).	79
Figura 4-30 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), na temperatura de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	80
Figura 4-31 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), na temperatura de $1.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.	81
Figura 4-32 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura para a liga FeAlNb22.	81
Figura 4-33 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura para a liga FeAlNb41.	82
Figura 4-34 - Fractografia da liga FeAlNb22 em estado bruto de fusão.	83
Figura 4-35 - Fractografia da liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente ($v=2 \text{ mm/h}$); (a) fratura interlamelar e (b) padrões de rios.	84
Figura 4-36 - Fractografia da liga FeAlNb41 - BF; (a) fratura interlamelar e (b) deformação.	85
Figura 4-37 - FeAlNb41 solidificada direcionalmente ($v=2 \text{ mm/h}$); (a) fractografia de uma seção transversal à sollicitação mecânica, (b) interface entre fases e (c) aspecto da fase $(\text{FeAl})_2\text{Nb}$.	86

Figura 4-38 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb22 em atmosfera de oxigênio.....	90
Figura 4-39 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb22 ao ar (80 % O ₂ + 20 % N ₂).	90
Figura 4-40 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio.....	92
Figura 4-41 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio.....	92
Figura 4-42 - Micrografias da superfície oxidada da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio, em várias temperaturas, (a) 900 °C e (b) 1200 °C.....	93
Figura 4-43 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 ao ar (80 % O ₂ + 20 % N ₂).	94

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Compostos Intermetálicos de alta temperatura de fusão [Anton, 1992].	9
Tabela 2.2 – Propriedades dos aluminetos de níquel, ferro e titânio [Liu, 1990].	11
Tabela 2.3 – Relação entre a entropia de fusão, fração volumétrica e microestruturas de alguns sistemas eutéticos [Elliot, 1977].	25
Tabela 3.1 – Informações sobre os elementos utilizados neste trabalho.	36
Tabela 3.2 - Composições nominais utilizadas na realização de experimentos e análises.	37
Tabela 4.1 – Análise da composição por EDS da liga eutética FeAlNb ₂₂ solidificada direcionalmente com velocidade de crescimento $v = 2,5$ mm/h.	67
Tabela 4.2 – Análise de composição por EDS da distribuição do Fe, do Al e do Nb nas fases (Fe,Al) ₂ Nb e (Fe,Al,Nb) _{ss} .	67
Tabela 4.3 - Análise da composição por EDS da liga eutética FeAlNb ₄₁ solidificada direcionalmente com velocidade de crescimento $v = 2,5$ mm/h.	72
Tabela 4.4 - Análise de composição por EDS da distribuição do Fe, do Al e do Nb nas fases (FeAl) ₂ Nb e (FeAlNb) _{ss} .	72
Tabela 4.5 – Valores da dureza e microdureza para as ligas eutéticas FeAlNb ₂₂ e FeAlNb ₄₁ no estado bruto de fusão com carga de 5 kg e 500 gf por 15 segundos, respectivamente.	87
Tabela 4.6 – Valores da microdureza das fases presentes nas ligas eutéticas do sistema FeAlNb, com carga de 50 gf por 15 segundos.	88

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Desde o início da civilização, os materiais são utilizados pelo homem para melhorar seu padrão de vida. Os materiais são fundamentais na história humana. De fato, os nomes dados às eras da Terra – “era da pedra”, “era do bronze”, “idade do ferro” – refletem a posição dos materiais disponíveis naquela época para a sobrevivência e padrão de vida dos humanos. Esses materiais evoluíram ao longo dos últimos séculos, trazendo melhorias de vida para a sociedade. Uma vez que os produtos manufaturados requerem materiais, estes devem ser selecionados convenientemente para uma determinada aplicação, o que envolve um compromisso entre as propriedades desejadas e as características específicas dos materiais disponíveis. O desenvolvimento de novos materiais, ou a modificação das propriedades dos já existentes, faz-se necessária à medida que suas aplicações tornam-se mais sofisticadas, o que aumenta as dificuldades em encontrar em um material monofásico um conjunto de propriedades e características que satisfaça às várias exigências requeridas por um determinado produto.

Na indústria aeronáutica e de energia, a necessidade de máquinas térmicas eficientes no tocante à potência produzida, com baixo peso de operação em altas temperaturas, revela que as superligas de Ni atualmente em uso estão com sua capacidade de futuros desenvolvimentos esgotada. Tal fato faz com que o interesse por novos materiais estruturais para uso em temperaturas elevadas seja direcionado a outras classes de materiais e uma dessas refere-se aos compostos intermetálicos. Significativos esforços têm sido aplicados no desenvolvimento desses

materiais e dentre esses compostos destacam-se os aluminetos de níquel, de titânio e de ferro. Entretanto, se os compostos intermetálicos podem ser ideais para operar em altas temperaturas, eles têm uma desvantagem inerente, que se traduz pela alta fragilidade em baixa temperatura. Uma das formas de contornar essa desvantagem é a adição de uma segunda fase mais tenaz, formando um material compósito.

Os compósitos podem ser obtidos basicamente de duas maneiras. Produzindo-se individualmente seus constituintes e em seguida combinando-os, o que resulta na denominação de compósito de natureza “ex-situ”, ou através de uma outra alternativa, que é exemplificada pelo crescimento de ligas de composição eutética, no qual o material ao solidificar-se produz duas ou mais fases arranjadas lado a lado. A vantagem dos eutéticos é que suas fases (matriz e reforço) solidificam-se conjuntamente conferindo-lhes equilíbrio termodinâmico, portanto, não apresentam o problema de reações interfaciais encontrado nos compósitos “ex-situ”, que leva à degradação do mesmo em altas temperaturas.

A utilização de ligas eutéticas ainda permite a manipulação da sua morfologia via o controle do modo de solidificação. A técnica de solidificação direcional quando aplicada a ligas que solidificam para formar duas ou mais fases pode ser usada para produzir uma nova classe de materiais – denominados de material compósito “in situ”. Essa maneira de produção de um material foi patenteada por Kraft em 1960, e é extremamente vantajosa, uma vez que o processo de fabricação ocorre em uma única etapa.

A possibilidade de obter materiais com propriedades superiores às de seus constituintes por meio do controle dos parâmetros da solidificação motivou o desenvolvimento de materiais para substituir as superligas de níquel com o objetivo de aumentar o desempenho das turbinas a gás. O objetivo dessas pesquisas está relacionado ao desenvolvimento de ligas para aplicações em altas temperaturas, uma exigência que vem principalmente da indústria aeronáutica.

Elevado volume de pesquisas foi realizado com o objetivo de compreender a solidificação de tais materiais. Um desenvolvimento bastante interessante foi a liga eutética NiTaC, com uma matriz de níquel contendo 3% em volume de fibras de carboneto de tântalo. A resistência à

fluência e tenacidade à fratura dessa liga eutética é significativamente superior às superligas monocristalinas. Entretanto, a capacidade de utilização desta liga é limitada pela temperatura de fusão da matriz de níquel [Chang, 1992].

A crescente demanda por materiais com melhor resistência à fluência em altas temperaturas despertou o interesse em estabelecer relações entre a microestrutura, a fração volumétrica da fase de reforço e propriedades mecânicas dos materiais compósitos. Um grupo de materiais que está sendo utilizado para estabelecer essas relações são as ligas eutéticas contendo fases intermetálicas e solidificadas direcionalmente. O método de solidificação direcional é efetivo na obtenção de microestruturas alinhadas, o que produz efeitos importantes no aumento da resistência mecânica dessas ligas. Um exemplo de material dessa natureza é encontrado no sistema Fe-Al-Nb. No sistema ternário Fe-Al-Nb encontra-se um vale eutético com origem no eutético binário do sistema Fe-Nb. Através desse vale eutético produz-se ligas eutéticas constituídas pela fase desordenada (Fe,Al,Nb), que tem uma limitada solubilidade para o elemento Nb, mais a fase Laves, ordenada, $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ [Mota, 1998].

1.2 Objetivos

Considerando as características das ligas eutéticas contendo fases intermetálicas, que as fazem promissoras para o uso como materiais estruturais em altas temperaturas, o objetivo principal do presente trabalho é estudar os aspectos ligados ao processamento e caracterização de ligas eutéticas no sistema Fe-Al-Nb.

Tal objetivo será alcançado a partir da execução das seguintes tarefas:

- a. Preparação de amostras em duas composições eutéticas e próximas a estas no sistema Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb(Mo);
- b. Estudo da microestrutura de solidificação, do modo de crescimento do eutético e de suas fases sólidas nas ligas do item a;

- c. Processamento das ligas estudadas no item a através da técnica de solidificação direcional e estudo da morfologia das fases sólidas dessas ligas, objetivando a produção de estruturas eutéticas alinhadas;
- d. Avaliação do efeito de parâmetros do processo de solidificação direcional na microestrutura das ligas do item c;
- e. Determinação do comportamento mecânico à compressão, à temperatura ambiente e altas temperaturas, das ligas eutéticas Fe-Al-Nb solidificadas direcionalmente e em estado bruto de fusão, através do estudo da deformação plástica de suas fases;
- f. Verificação da natureza da microestrutura eutética no comportamento mecânico à compressão das ligas Fe-Al-Nb solidificadas direcionalmente;
- g. Avaliação da resistência à oxidação em altas temperaturas das ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Considerações Iniciais

O estudo de microestruturas de solidificação é de grande importância no campo da engenharia uma vez que as propriedades de muitos produtos, como fundidos, forjados e soldados, dependem do grau de controle que se exerce durante a transformação líquido/sólido. A importância da solidificação pode ainda ser confirmada pela grande variedade de bens de consumo obtidos pelo processo de fundição de metais, um método econômico de fabricação. Controlar os parâmetros de solidificação em processos de fabricação não é uma tarefa das mais simples. Muitos fatores podem afetar a microestrutura final e, conseqüentemente, seu comportamento em serviço. A seguir alguns desses fatores serão discutidos.

Durante um processo de solidificação, as taxas de resfriamento envolvidas podem variar imensamente, desde valores reduzidos como 10^{-5} K/s, observados durante o crescimento de monocristais semicondutores, até elevadas taxas como 10^{10} K/s encontradas na preparação de metais amorfos através de solidificação rápida. Dependendo do grau de extração de calor utilizado, uma ampla variedade de microestruturas pode ser obtida, como as equiaxiais, as dendríticas, as celulares ou mesmo as amorfas. Esse último tipo de microestrutura é encontrado quando a taxa de resfriamento é suficientemente elevada para evitar que a nucleação de sólidos cristalinos ocorra. O fenômeno de nucleação é extremamente importante no estágio inicial da solidificação e sua energia de ativação é fortemente afetada pela presença de partículas estranhas

(impurezas) no sistema em transformação de fase. A velocidade de nucleação e, portanto, o tamanho do grão é muito sensível à presença de partículas heterogêneas. De acordo com a teoria da nucleação pode-se obter o diagrama de transformação-temperatura-tempo (TTT) para o início da solidificação de uma substância, o que permite, entre outras coisas, explicar a formação das fases amorfas mencionadas anteriormente.

Após essa fase inicial em que os primeiros cristais são formados, ocorrerá o crescimento destes. A cinética de agregação interfacial dos átomos está relacionada com o plano cristalino envolvido. Substâncias como metais, que têm baixa entropia de fusão, crescem de maneira não-facetada, ou seja, átomos podem ser adicionados em qualquer ponto da sua interface sólido/líquido com facilidade. Algumas substâncias orgânicas (transparentes) que se comportam como metais, nesse aspecto, são especialmente usadas para observações *in situ* de sua solidificação. Com base nessas observações, o provável comportamento de um sistema metálico pode ser previsto, sem as dificuldades oriundas da opacidade e do alto ponto de fusão dos metais. Nas substâncias que possuem alta entropia de fusão, não é certo que o termo cinético domine o processo de crescimento, pois a cinética de agregação dos átomos depende do plano cristalino envolvido (cristais facetados).

A estabilidade morfológica da interface sólido/líquido é de fundamental importância para o controle da microestrutura do material solidificado. Perturbações da interface sólido/líquido podem ser causadas por partículas insolúveis, flutuações de temperatura ou contornos de grão. Interfaces estáveis distinguem-se das instáveis devido à maneira como respondem a essas perturbações, favorecendo-as ou não, respectivamente. Na solidificação presente em processos de fundição, em geral, a interface sólido/líquido é instável. Interfaces estáveis somente são obtidas em casos especiais, como na solidificação colunar de metais puros ou na solidificação direcional de ligas (método de Bridgman), com a utilização de altos gradientes de temperatura, G .

Uma classe especial de microestruturas de solidificação é formada pelas ligas eutéticas, as quais possuem características peculiares para a produção de materiais de interesse industrial. Morfologias eutéticas são caracterizadas pela solidificação simultânea de duas ou mais fases sólidas. Os eutéticos permitem a combinação de fases de interesse tecnológico, formando

materiais com propriedades diferentes daquelas de seus constituintes, que são os chamados materiais compósitos “in situ”.

Os aspectos da solidificação, acima abordados, serão discutidos a seguir em maiores detalhes para as ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb, estudado ao longo do presente trabalho. Esse sistema possui ligas eutéticas formadas pelas fases $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$ e $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$. Esta última fase corresponde a um composto intermetálico com características de extrema relevância para a obtenção de um material com propriedades mecânicas de interesse. Serão apresentados aspectos sobre a natureza desse sistema ternário e características de suas fases constituintes. Também será examinado o uso do processo de solidificação direcional dessas ligas na obtenção de materiais com alta resistência mecânica, para uso estrutural em altas temperaturas.

2.2 Compostos Intermetálicos

O termo intermetálico refere-se aos compostos metálicos ou fases metálicas que resultam da combinação de vários elementos metálicos com proporção atômica bem definida, estequiométricos, ou dentro de um intervalo de composições formando os compostos intermetálicos não estequiométricos [Askeland, 1996]. Os compostos Fe_3Al e Fe_3C podem ser citados como exemplos de compostos estequiométricos, por outro lado, o FeAl e o NiAl são compostos não estequiométricos. Um composto intermetálico caracteriza-se por possuir estrutura cristalina diferente daquelas de seus metais constituintes. Esses compostos formam estruturas cristalinas com arranjos atômicos particulares de longo alcance abaixo de uma determinada temperatura crítica, geralmente definida como temperatura crítica de ordenação (T_c), onde ocorre a transição de ordem-desordem. Nos anos 50 e 60, os mecanismos de deformação de muitas ligas com baixa temperatura crítica de ordenação foram intensivamente estudados e relacionados ao efeito destes sobre as propriedades mecânicas [Stoloff, 1966]. Defeitos na rede cristalina de longo alcance, como domínios e contornos de antifase exercem forte influência nas propriedades dos compostos intermetálicos. No entanto, o fator limitante para a aplicação desses compostos é a sua elevada fragilidade e baixa resistência à clivagem e à fratura intergranular em baixas temperaturas [Liu, 1990].

A formação de compostos intermetálicos deve-se ao fato das ligações entre os átomos diferentes serem mais intensas que aquelas entre átomos iguais. Conseqüentemente, intermetálicos formam estruturas cristalinas especiais com distribuições de átomos ordenadas onde estes preferivelmente possuem átomos vizinhos diferentes. Várias das estruturas cristalinas podem ser descritas em termos da seqüência de planos compactos, com vários modos de ordenação, variando em função das diferenças das ligações químicas e das propriedades mecânicas e físicas. A princípio, é possível esperar de um composto intermetálico boa resistência à fluência, uma vez que esses compostos exibem estruturas cristalinas ordenadas, tornando a difusão de átomos e a movimentação de discordâncias mais difíceis [Kumar, 1994].

Um grupo importante de compostos intermetálicos são as fases de estruturas compactas, que estão relacionadas a estruturas complexas, as quais podem ser descritas em termos de variações no arranjo atômico. Esses compostos podem ser caracterizados como tendo um grande intervalo de solubilidade para os elementos de transição, tanto em soluções binárias como de maior ordem. Eles constituem a maior classe de intermetálicos. Na Tabela 2.1 encontram-se informações sobre as estruturas cristalinas, as temperaturas de fusão e as densidades de compostos dessa classe [Anton, 1992]. A designação de Strukturbericht foi adotada (C15, C14, C36 e D8_b), a qual especifica o cristal através de uma letra seguida de um número que, de forma geral, segue a ordem cronológica do estudo do cristal. Geralmente, a letra A representa uma estrutura monoatômica, a letra B uma estrutura diatômica com razão de átomos de 2:1, o símbolo DO apresenta uma razão de 3:1, e etc., as letras D, E, ..., K, são compostos mais complexos.

Uma classificação baseada no tipo de estrutura cristalina do intermetálico é preferível a fim de compreender a existência de características comuns ao comportamento físico, às relações de fase e ao potencial da adição de elementos [Fleischer, 1989]. Cinco dos principais grupos de intermetálicos refratários identificados pelo tipo de estrutura cristalina são: A15 (Nb₃Al, Cr₃Si), D8_b Sigmas (Nb₂Al), C14/C15/C36 Laves (Cr₂Nb), Silicetos (Mo₅Si₃, Nb₅Si₃) e Dissilicetos (MoSi₂) [Shah, 1995]. Em geral, intermetálicos baseados em ligas de Nb exibem alta solubilidade de elementos adicionais, porém baixa resistência à oxidação e inferior resistência à fluência. Por outro lado, os silicetos apresentam maior resistência à oxidação e à fluência que os aluminetos, mas solubilidade limitada de elementos adicionais.

Tabela 2.1 – Compostos Intermetálicos de alta temperatura de fusão [Anton, 1992].

<i>Composto</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Temperatura de Fusão</i> (°C)	<i>Densidade</i> (g cm ⁻³)
Cr ₂ Nb	C14/C15	1720	7,7
Co ₂ Nb	C15	1520	9,0
Fe ₂ Nb	C14	1627	8,2
Cr ₂ Hf	C14/C15	1870	...
Fe ₂ Zr	C15	1645	7,7
Co ₂ Zr	C15	1560	8,2
Mo ₂ Hf	C36	2170	11,4
Nb ₂ Al	D8 _b	1871	6,9

Muitos compostos intermetálicos exibem propriedades como baixa densidade, altos pontos de fusão, boa condutividade térmica e excelente resistência mecânica em altas temperaturas. Em muitos casos, existem limites anormais, nos quais a resistência aumenta ao invés de diminuir com a temperatura como, por exemplo, o Cu₃Au [Pope, 1971], o que sugere que tais compostos sejam apropriados para aplicações estruturais em altas temperaturas. Os compostos intermetálicos não foram intensamente usados como materiais estruturais no passado por causa de sua alta fragilidade, mas por outro lado, foram bem sucedidos no uso como reforços de uma segunda fase em algumas ligas estruturais. Em geral, esses intermetálicos podem ser caracterizados por alta dureza e estabilidade térmica, bem como por suas propriedades químicas. Por exemplo, o primeiro desenvolvimento bem sucedido de materiais estruturais foi baseado nos aluminetos de titânio (Ti₃Al e TiAl), e teve início nos anos 70, com estudos fundamentais sobre a deformação dos mesmos, uma vez que o potencial destas fases para aplicações em altas temperaturas já tinha sido reconhecido nos anos 50.

Outro desenvolvimento similar foi baseado em aluminetos de níquel, que podem ser usados como reforço em superligas, e que foram também bastante estudados durante os anos 50. Mais recentemente, com a adição de boro, constatou-se que esses compostos intermetálicos poderiam tornar-se mais dúcteis. Tal fato levou o composto Ni₃Al a ser intensamente investigado. No início

da década de 70, foi realizado um estudo ulterior com a fase quaternária $(\text{Fe, Co, Ni})_3\text{V}$, a qual tem a mesma estrutura cristalina do Ni_3Al [Liu, 1979]. Esses desenvolvimentos bem sucedidos estimularam a realização de investigações de outras fases menos comuns, cujo objetivo foi a obtenção de baixa densidade e resistência mecânica em altas temperaturas [Sauthoff, 1989].

Os aluminetos de níquel, ferro e titânio têm uma série de atributos atrativos para aplicações em altas temperaturas. Eles contêm quantidades suficientes de alumínio para que em ambientes oxidantes possam formar filmes protetores de alumina (Al_2O_3). Esses materiais têm baixa densidade, altos pontos de fusão e boa resistência mecânica em altas temperaturas (Tabela 2.2) [Liu, 1990]. Estruturas cristalinas, mostrando arranjos ordenados dos átomos, presentes em vários desses aluminetos estão ilustradas na Figura 2-1.

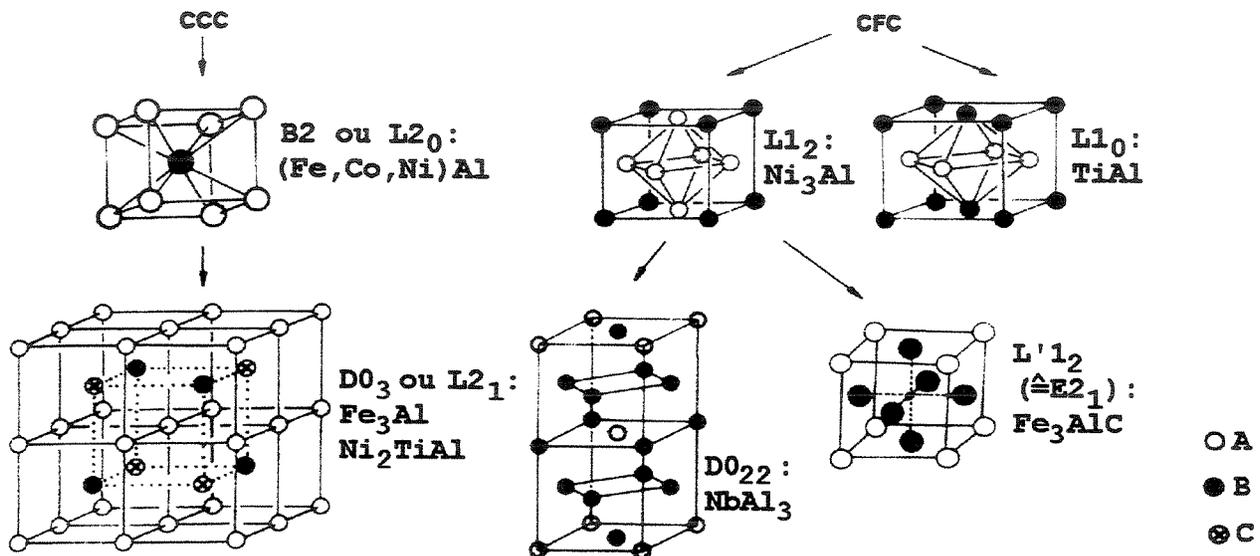


Figura 2-1 – Estruturas cristalinas de intermetálicos mais comuns derivadas de estruturas ccc e cfc, respectivamente [Sauthoff, 1989].

2.3 Diagramas binários Fe-Al, Fe-Nb e Al-Nb

Os diagramas binários Fe-Al, Fe-Nb e Al-Nb serão brevemente discutidos em relação à adição de um terceiro elemento em suas fases binárias de interesse para o presente trabalho. Tais fases dizem respeito à região do vale eutético no campo ternário do sistema Fe-Al-Nb.

Tabela 2.2 – Propriedades dos aluminetos de níquel, ferro e titânio [Liu, 1990].

<i>Liga</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Temperatura Crítica (°C)</i>	<i>Temperatura de Fusão (°C)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Módulo de Young (GPa)</i>
Ni ₃ Al	L1 ₂ (ordenada cfc)	1390	1390	7,5	179
NiAl	B2 (ordenada ccc)	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	DO ₃ (ordenada ccc)	540	1540	6,72	141
Fe ₃ Al	B2 (ordenada ccc)	760	1540
FeAl	B2 (ordenada ccc)	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	DO ₁₉ (ordenada hcp)	1100	1600	4,2	145
TiAl	L1 ₀ (ordenada tetragonal)	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	DO ₂₂ (ordenada tetragonal)	1350	1350	3,4	...

As fases ordenadas do diagrama de fases Fe-Al, Fe₃Al e FeAl, têm sido selecionadas para o desenvolvimento de materiais devido a suas interessantes propriedades físicas, mecânicas e químicas. A fase Fe₃Al é formada por reações de ordenamento no estado sólido com a transformação da solução sólida desordenada cúbica de corpo centrado, estável acima de 800 °C, para a estrutura B2 (FeAl), estável entre 800 °C e 550 °C e então, na estrutura DO₃ (Fe₃Al) (Figura 2-1). A estrutura da fase B2 pode ser representada por uma célula cúbica de corpo centrado, na qual o átomo de alumínio ocupa o centro. A estrutura DO₃ pode ser descrita como a superposição de oito células cúbicas de corpo centrado, quatro abaixo e quatro acima, com átomos de alumínio e ferro alternando-se nos centros destas. A temperatura crítica para a formação de estrutura ordenada, a qual atinge 550 °C no caso do sistema binário [Massalski, 1990], pode sofrer uma alteração de até 250 °C por meio da adição de elementos de liga, por exemplo, Cr, Mo, Mn, Ti ou Si [Prakash, 1993]. A utilização dessa fase é considerada não somente devido à sua alta permeabilidade magnética no uso como material magnético [Nachman, 1954], como também para materiais estruturais, por apresentar alta resistência mecânica e resistência à corrosão em ambientes oxidantes e sulfatizantes. Aplicações dessas ligas encontram barreiras devido a sua baixa ductilidade em temperatura ambiente e diminuição da sua resistência mecânica acima da temperatura de transformação ordem-desordem.

No entanto, a baixa ductilidade não é uma característica inerente ao material, mas preferivelmente uma função das impurezas de liga ou do processamento das mesmas, portanto, uma ductilidade adequada pode ser obtida [Mendiratta, 1987]. De acordo com Morris [Morris, 1993], é possível ductilizar a fase Fe_3Al através da adição dos elementos Cr e Ni. Caso a quantidade desses elementos exceda o limite de solubilidade, uma segunda fase precipitará, por exemplo, a fase tipo Heusler com estrutura cúbica $L2_1$ ou a fase de Laves com estrutura hexagonal C14, as quais tornam melhor a resistência mecânica da Fe_3Al [Dimiduk, 1988]. Por outro lado, adições de Nb não tiveram sucesso no aumento da resistência mecânica da fase NiAl, devido em parte à pequena solubilidade do nióbio nesta fase e à formação da fase de Laves NiAlNb, extremamente frágil.

As fases de Laves, às vezes designadas como fases Friauf-Laves, formam um grupo abrangente de compostos intermetálicos com estruturas compactas de composição aproximada AB_2 , as quais apresentam três tipos diferentes de estruturas cristalinas: C14 com estrutura hexagonal, C15 com estrutura cúbica ou a C36 com estrutura dihexagonal [Laves, 1967]. Esquemas de células dessas estruturas podem ser visualizados na Figura 2-2. A adição de um terceiro elemento nessas fases resulta no aumento da sua já alta resistência mecânica [Sauthoff, 1989]. Os elementos de liga podem substituir ambos os átomos A ou B na fase AB_2 , e em particular a adição de Al ou Si leva a melhor resistência à oxidação [Meier, 1992]. A adição de ambos elementos (Al e Si) induz a mudanças na estrutura cristalina, a qual alterna entre as estruturas C14, C15 e C36. Uma situação semelhante foi encontrada para a liga ternária $Nb(CrFe)_2$ que forma as estruturas C14, C15 ou C36 dependendo da temperatura e do conteúdo de Fe [Grujicic, 1993]. Entretanto, para as ligas $Ta(Fe_{1-x},Al_x)_2$, $Nb(Fe_{1-x},Al_x)_2$, $Nb(Fe_{1-x},Si_x)_2$, $Ti(Fe_{1-x},Al_x)_2$, e $Ti(Fe_{1-x},Si_x)_2$ foram encontradas somente as estruturas C14 [Raghavan, 1987].

A fase FeAl apresenta estrutura B2 e completa miscibilidade de seus elementos. A subdivisão do campo de existência desta fase (0 a 50 % em átomos de Al), foi proposta através do uso de análises térmicas, dilatométrica e medidas do módulo de elasticidade em amostras tratadas termicamente [Koster, 1980] [Godecke, 1986]. Esses autores comprovaram o diagrama Fe-Al para um intervalo entre 22 a 35 % em átomos de Al e abaixo de 600 °C. No entanto, as mudanças observadas em suas propriedades físicas não estão relacionadas a mudanças na simetria do cristal

ou em sua ordem atômica, portanto, o entendimento desta subdivisão ainda não está totalmente claro. A adição de Mo às fases B2 (FeAl) permite o aumento da temperatura ordem-desordem [Prakash, 1991]. A Figura 2-3 apresenta o diagrama binário do sistema Fe-Al segundo Massalski [Massalski, 1990].

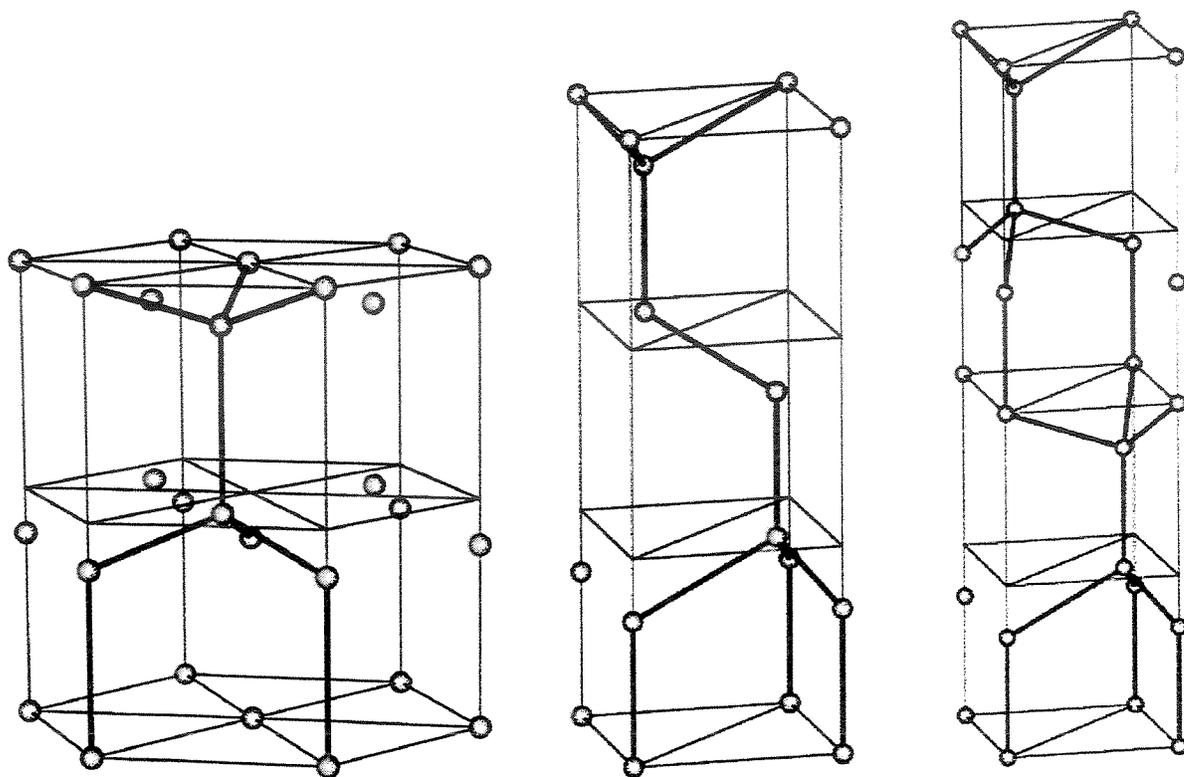


Figura 2-2 - Arranjo atômico das estruturas (a) C_{14} , (b) C_{15} e (c) C_{36} [Haasen, 1983].

Dos estudos realizados sobre o sistema Fe-Nb, destaca-se a fase Fe_2Nb . Essa fase de Laves tem uma estrutura hexagonal do tipo $MgZn_2$ e formação congruente a aproximadamente 1.650 °C. Esta fase está dentro de um intervalo de homogeneidade entre 28 e 36 % em átomos de Nb [Raman, 1967] [Drobyshev, 1966]. A substituição de átomos de um tipo pelo outro pode ser levada em consideração observando-se que existe uma contração no parâmetro de rede em direção à região rica em ferro. Portanto, átomos de nióbio substituem os de ferro na rede do composto e vice-versa, pois o intervalo de solubilidade estende-se de ambos os lados da composição estequiométrica.

Do estudo realizado por Bejarano [Bejarano, 1993a], confirmou-se a reação eutética próxima a 10 % em átomos de Nb e a 1.370 °C e a faixa de solubilidade para a fase ϵ (Fe_2Nb) como sendo de 32 até 37 % em átomos de Nb, para temperaturas entre 1.100 e 1.500 °C. Resultados de análises térmicas mostraram que a fase ϵ tem formação congruente próxima a 1.640 °C, que é pouco menor que a temperatura encontrada por Raman [Raman, 1967]. Foram realizados ensaios de microdureza Vickers em amostras tratadas termicamente, dentre as quais, para a liga monofásica Fe_2Nb . Tais ensaios revelaram o valor de microdureza $\text{HV} = 1.250 \text{ kg/mm}^2$, encontrado com o uso de uma carga de 200 g. O diagrama binário Fe-Nb obtido nesse trabalho está apresentado na Figura 2-4. A avaliação termodinâmica do sistema Fe-Nb, feita por Srikanth [Srikanth, 1994], concorda bem com os dados experimentais obtidos por Bejarano.

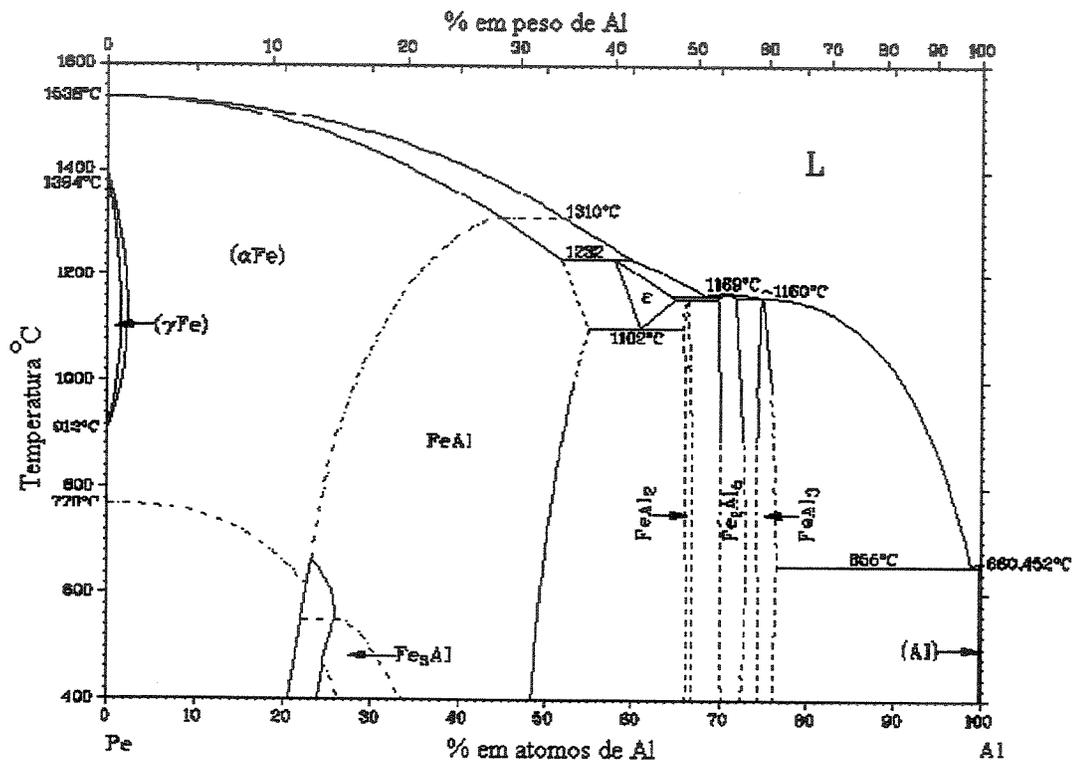


Figura 2-3 – Diagrama de fases Fe-Al [Massalski, 1990].

O diagrama de fases Al-Nb está apresentado na Figura 2-5 [Massalski, 1990] como complemento aos diagramas binários que constituem o ternário Fe-Al-Nb. A fase Al_3Nb apresenta estrutura tetragonal ordenada do tipo DO_3 semelhante ao TiAl_3 , com reação congruente a $1.680 \pm 5 \text{ °C}$ e apresenta faixa de homogeneidade em torno de 1 %. Essa fase foi encontrada em

ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb com alto teor de alumínio (~ 45 % em átomos) [Mota, 1998], daí a sua relevância.

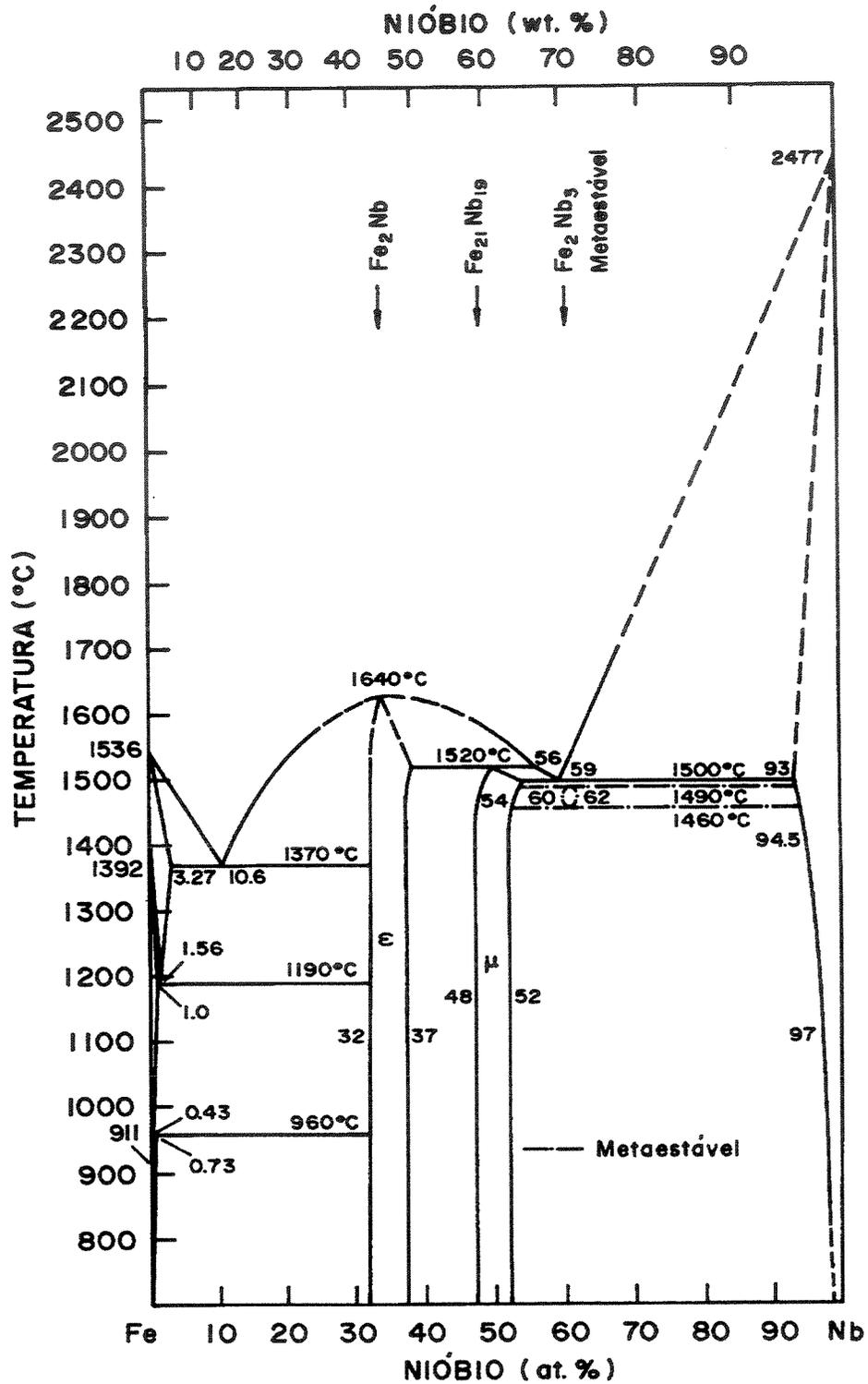


Figura 2-4 - Diagrama de fases Fe-Nb [Bejarano, 1993b].

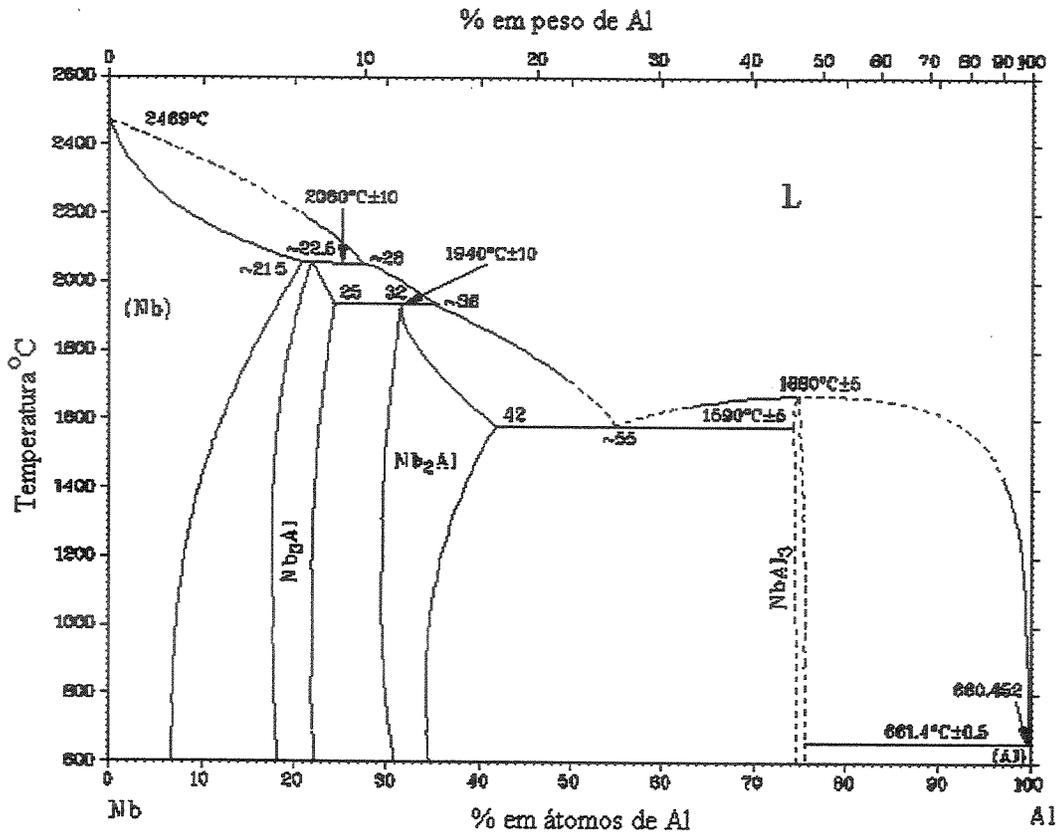


Figura 2-5 - Diagrama de fases Nb-Al [Massalski, 1990].

2.4 Sistema ternário Fe-Al-Nb

O objetivo principal do presente trabalho consiste em obter um material composto de duas fases, usando intermetálicos como uma segunda fase, a fase de reforço. A produção in situ de tal microestrutura, composta por duas fases cujas propriedades mecânicas podem ser associadas de maneira adequada, torna-se possível através de sistemas que tenham reações eutéticas. O termo “in situ” refere-se à formação conjunta das fases do material, ou seja, numa mesma etapa, diferentemente dos materiais compósitos reforçados por fibras ou particulados, onde as duas fases são mecanicamente unidas. Os eutéticos promovem desta maneira, uma interessante alternativa para o uso dos compostos intermetálicos como reforços de uma segunda fase. O potencial dos silicetos e das fases de Laves são especialmente considerados por apresentarem alta resistência à oxidação e alto ponto de fusão.

Fases com características promissoras na formação de materiais compósitos “in situ” podem ser encontradas no sistema ferro-alumínio-nióbio. Para este sistema encontra-se na literatura um número limitado de informações, consistindo de trabalhos experimentais, que tratam as relações de fases desse sistema, apresentando cortes isotérmicos em temperaturas específicas.

Raman [Raman, 1966] obteve a isoterma a 1.000 °C do sistema Fe-Al-Nb, entre outros, utilizando técnicas de raios-X, porém sem preocupar-se com a precisão dos limites de solubilidade das fases envolvidas. Observou em seu estudo que as fases Fe_2Nb e μ (Fe_7Nb_6) estendem-se em direções paralelas ao sistema binário Fe-Al, mantendo o teor de nióbio constante. As ligas estudadas nesta região do diagrama Fe-Al-Nb mostraram que os átomos de alumínio substituem os átomos de ferro destas fases binárias do sistema Fe-Nb. Essa substituição pode atingir até cerca de 50 % em átomos de Al.

Um estudo mais detalhado sobre o sistema Fe-Al-Nb foi realizado por Burnashova et al. [Burnashova, 1970], onde a isoterma deste diagrama ternário foi obtida a 800 °C. Utilizou-se para tal a metalografia de 153 amostras fundidas em forno a arco com perdas de massa de 0,1 a 0,3 % em peso e análise por raios-X. Os elementos ferro, alumínio e nióbio possuíam pureza de 99,999 %. Esse trabalho mostra que a fase Fe_2Nb dissolve até 56 % em átomos de alumínio.

O diagrama de fases para o sistema ternário Fe-Al-Nb apresentado por esses dois autores, Raman e Burnashova [Raman, 1966] [Burnashova, 1970], são muito similares. Raghavan [Raghavan, 1987] reconstruiu a isoterma a 800 °C para esse sistema levando em consideração a presença da fase Fe_2Nb_3 , a qual não foi considerada nesses trabalhos anteriores.

Raghavan [Raghavan, 1987] avaliou a solubilidade do terceiro elemento para as muitas fases dos sistemas binários Fe-Al, Fe-Nb e Al-Nb, respectivamente, baseados em Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] e Elliot [Elliot, 1981]. A fase de Laves Fe_2Nb dissolve até 56 % de Al em átomos, estando de acordo com Burnashova et al [Burnashova, 1970], ocorrendo a substituição do Fe pelo Al, em valores constantes de Nb. Seus parâmetros de rede são encontrados como função do conteúdo de alumínio ($a = 0,4826 + 0,0003 \times \% \text{ at. Al}$ e $c = 0,7872 + 0,000665 \times \% \text{ at. Al}$). O diagrama de Raghavan [Raghavan, 1987] é apresentado na Figura 2-6.

Um trabalho experimental mais recente sobre o sistema Fe-Al-Nb foi realizado por Bejarano [Bejarano, 1993], usando técnicas de metalografia, análise térmica diferencial (DTA), microanálise eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X. Neste trabalho, a isoterma a 1.000 °C foi construída, assim como sua superfície liquidus. Esse trabalho também contém um estudo do sistema binário Fe-Nb e uma rápida avaliação do sistema Fe-Al.

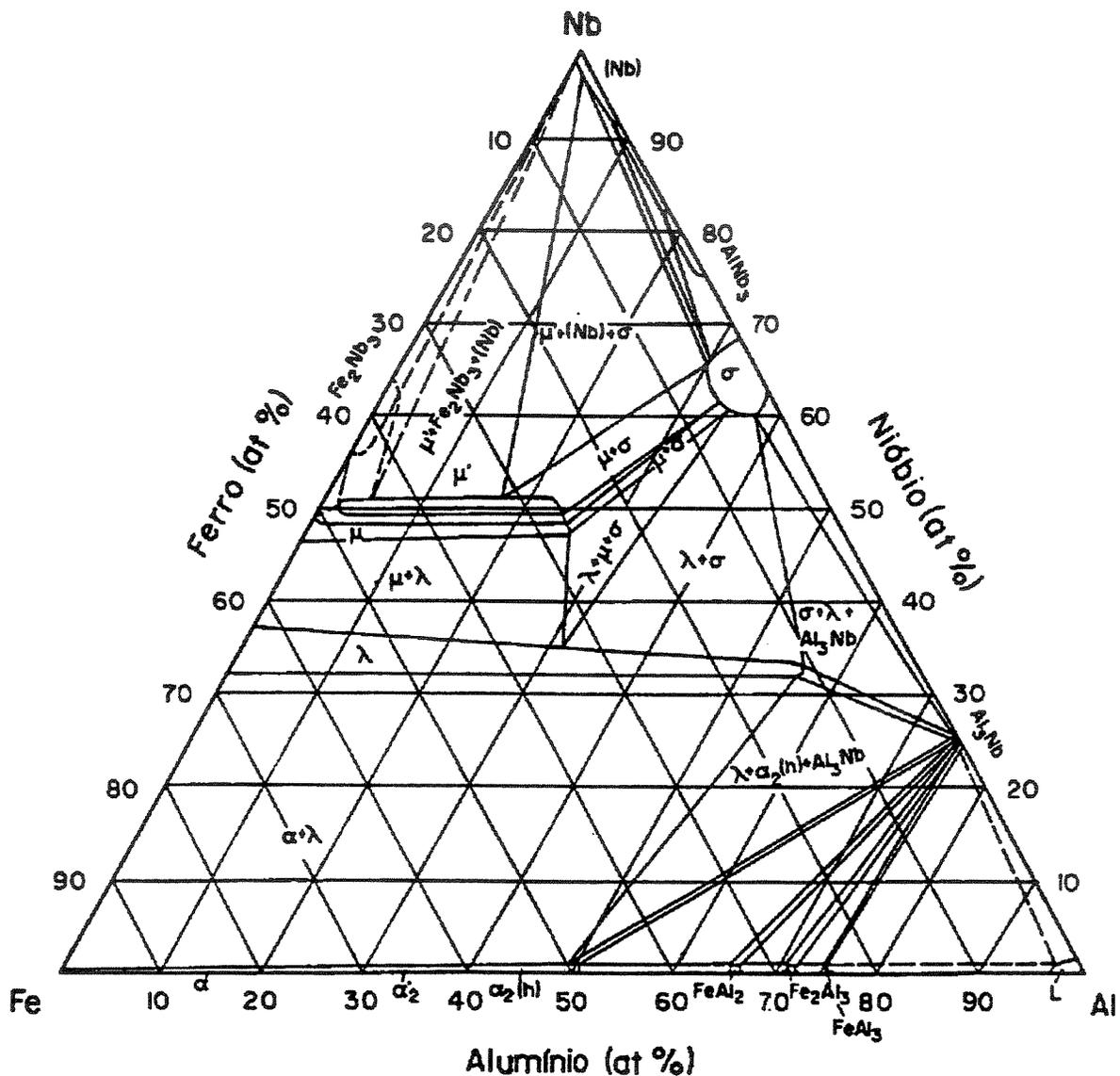


Figura 2-6 - Diagrama ternário Fe-Al-Nb. Corte isotérmico a 800 °C [Raghavan, 1987].

Das avaliações metalográficas e através de microscopia eletrônica de varredura das ligas ricas em alumínio, foi possível concluir que a máxima solubilidade da fase ϵ (Fe_2Nb) no campo ternário está próxima a 49 % em átomos de Al e não a 56 %, como proposto por Burnashova et al. [Burnashova, 1970] e Raghavan [Raghavan, 1987]. Estes resultados também mostram faixas de solubilidade das fases $\alpha_2(h)$ do sistema Fe-Al a 1.000 °C (Figura 2-7). Embora a região rica em nióbio tenha sido o objeto principal desse trabalho, considerações sobre a superfície liquidus na região mais pobre em nióbio foram também elaboradas. O vale eutético tem início no eutético rico em ferro do sistema Fe-Nb, caminhando paralelamente ao sistema Fe-Al até aproximadamente 50 % em átomos de Al.

O vale eutético no campo ternário dessa região foi proposto por Mota [Mota, 1998]. Foram analisadas 24 ligas preparadas por fusão a arco, sendo os elementos utilizados de pureza comercial. As análises consistiram em medidas de raios-X, microanálise eletrônica de varredura (WDS) e análises térmicas diferenciais (DTA), as quais possibilitaram a construção do vale eutético do sistema ternário Fe-Al-Nb na região rica em ferro. As ligas eutéticas obtidas nesse vale são constituídas pelas fases $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$. Verificou-se que nas ligas ternárias preparadas com 45 % em átomos de alumínio já ocorria a precipitação em pequena quantidade da fase Al_3Nb e que o vale eutético caminha inclinando-se em direção ao sistema Fe-Al até aproximadamente 45 % em átomos de Al, portanto, não mantém constante o teor de nióbio como inicialmente sugerido por Bejarano [Bejarano, 1993a]. A Figura 2-8 representa uma ampliação da região do vale eutético, no diagrama Fe-Al-Nb proposto por Bejarano, com os resultados obtidos por Mota sobrepostos.

Outro trabalho interessante sobre o sistema Fe-Al-Nb, mais especificamente sobre a formação das fases FeAl e Fe_2Nb , foi realizado por Mohmood [Mohmood, 1993], através de medidas de raios-X em ligas $\text{FeAl}_{1-x}\text{Nb}_x$, com $x = 0,1; 0,2$ e $0,3$. Esse autor mostrou que a formação da fase cúbica FeAl, com estrutura do tipo CsCl, é dominante para valores pequenos de x e ainda mantém-se quando x aumenta, ocorrendo também a formação da fase hexagonal Fe_2Nb (C14). Os valores dos parâmetros de rede e de medidas Mossbauer indicam que ambas as fases contêm impurezas, isto é, as fases são (Fe,Al,Nb) e $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$. O parâmetro de rede da fase cúbica FeAl encontrado foi de $a = 2,91 \text{ \AA}$ para todos os valores de x , diferindo pouco do caso da

fase FeAl pura ($a = 2,89 \text{ \AA}$). A fase Fe_2Nb foi identificada como hexagonal (C14), onde a e c decrescem gradualmente de $a = 4,96$ a $4,91 \text{ \AA}$ e $c = 8,12$ a $8,00 \text{ \AA}$ quando x aumenta de 0,1 a 0,3. Sendo esses valores um pouco maiores que aqueles reportados na literatura para a Fe_2Nb [Wada, 1990].

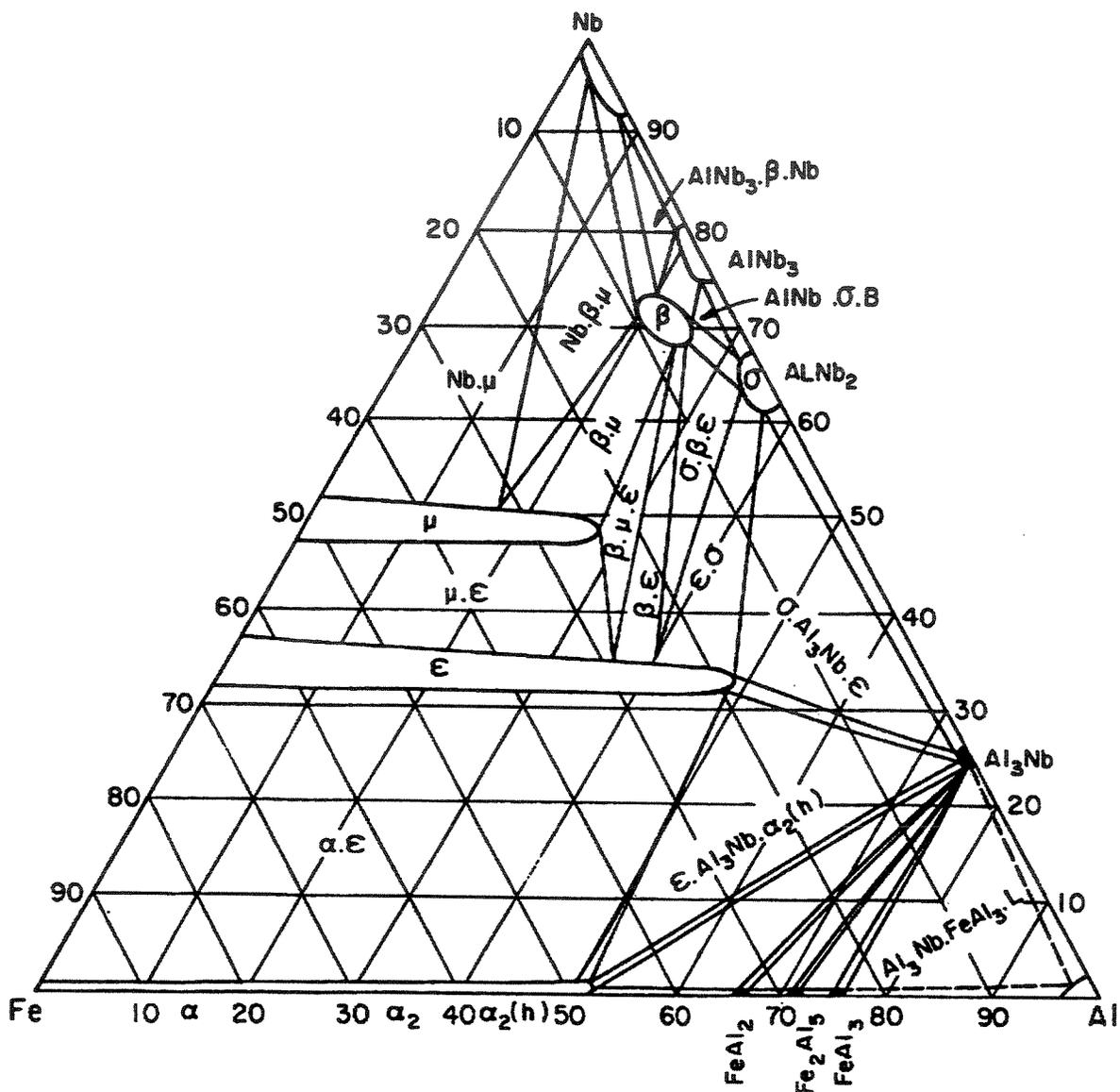


Figura 2-7 – Diagrama ternário Fe-Al-Nb. Corte isotérmico a 1.000 °C [Bejarano, 1993a].

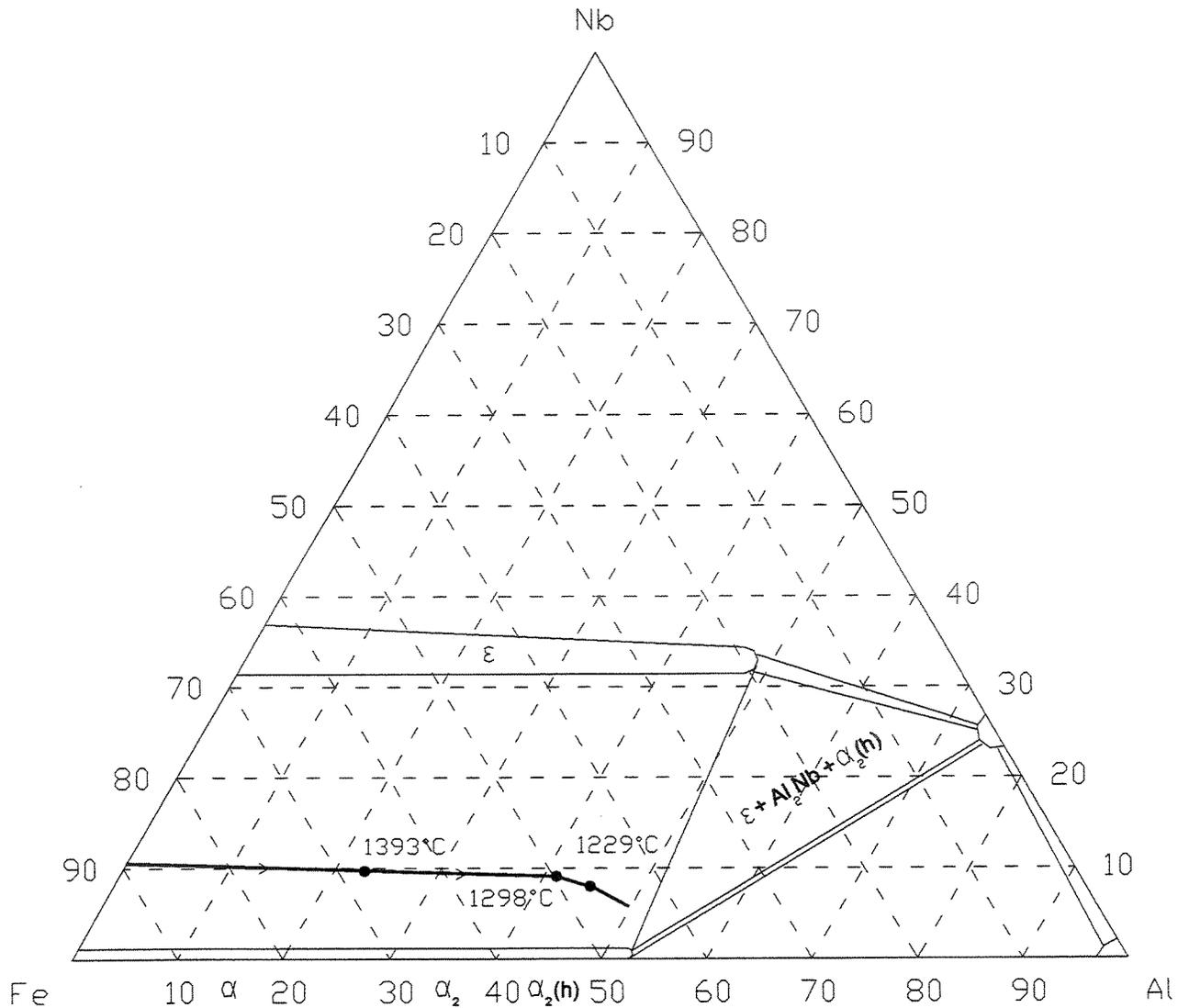


Figura 2-8 – Diagrama ternário Fe-Al-Nb [Mota, 1998].

O eutético formado pela fase desordenada $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, que dissolve uma pequena quantidade de Nb, mais a fase de Laves ordenada $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, apresenta-se promissor para a produção de materiais estruturais baseados em intermetálicos refratários. O intermetálico $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ é a fase de reforço no composto formado e a fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$ forma a matriz. Vale ressaltar que a calha eutética do sistema ternário Fe-Al-Nb tem início no eutético rico em ferro do sistema Fe-Nb, constituído pelas fases (Fe) e Fe_2Nb . Uma particularidade das fases do eutético do composto estudado é que ambas dissolvem grandes quantidades de alumínio, o que permite a obtenção de um compósito in situ com alto teor deste elemento e, portanto, baixa densidade.

2.5 Solidificação de Ligas Eutéticas

A solidificação de uma liga eutética abrange a formação simultânea de duas ou mais fases sólidas a partir de uma fase líquida, produzindo uma microestrutura formada por cristais alternados das fases componentes. Essas fases podem ser constituídas por metais puros, compostos intermetálicos ou soluções sólidas, as quais crescem lado a lado, através de uma interface sólido/líquido plana ou aproximadamente plana. Diferentes morfologias são formadas dependendo das condições de crescimento e do sistema eutético.

O controle da microestrutura de ligas eutéticas é essencial para se obter as propriedades requeridas no estado sólido. Tiller [Tiller, 1958] em seu trabalho sobre solidificação de ligas multifásicas despertou o interesse na solidificação de ligas eutéticas. Kofler em 1950 [Kofler, 1950], seguindo os trabalhos de Tammam e Botschawar [Tammam, 1932], [Botschawar, 1933], realizou medidas em eutéticos orgânicos, as quais forneceram muitas informações sobre os aspectos do crescimento eutético.

Devido aos eutéticos serem constituídos por mais de uma fase, eles podem exibir uma variedade de arranjos geométricos. Foi observado o crescimento simultâneo de até quatro fases no eutético. Entretanto, as ligas com maior interesse tecnológico, atualmente, são compostas por duas fases [Kurz, 1992]. A Figura 2-9 mostra um esquema de seções transversais à direção de crescimento do eutético, onde as microestruturas podem ser regulares do tipo fibrosa ou lamelar.

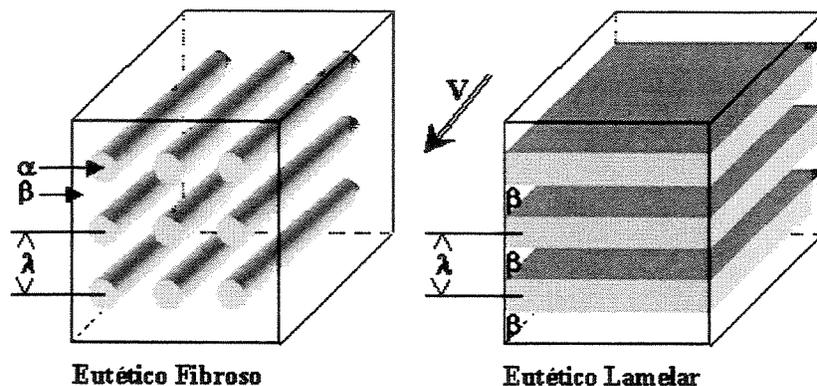


Figura 2-9 - Esquema de microestruturas eutéticas regulares em seções transversais ao crescimento.

As primeiras tentativas de classificar as microestruturas eutéticas partiram de Scheil [Scheil, 1954] e Chadwick [Chadwick, 1963] que se basearam na descrição da aparência morfológica destas ligas. Tais classificações tornaram-se ambíguas quando de sua utilização. Alguns sistemas considerados descontínuos de acordo com Scheil, foram identificados como contínuos em certos experimentos. Hunt e Jackson [Hunt, 1966a] propuseram uma classificação mais ambiciosa, baseada na entropia de fusão dos elementos componentes. A idéia desta classificação resume-se à análise mecânica-estatística da interface sólido/líquido sugerindo que os materiais possam ser agrupados de duas maneiras, dependendo do seu calor latente de fusão. Se a entropia de fusão do material for menor que $2R$, onde R é a constante dos gases, a interface sólido/líquido será não-facetada. Os metais fazem parte deste grupo. Para materiais com entropia de fusão maior que $2R$, por outro lado, a interface será cristalograficamente facetada. Chadwick [Chadwick, 1968] reformulou a classificação de Jackson e Hunt de uma forma mais pedagógica, aceitando a separação dos materiais em dois grupos de acordo com suas características de crescimento, porém classificando a microestrutura eutética de acordo com as características de crescimento de cada fase componente. Desta maneira, os eutéticos dividem-se em grupos de interfaces:

a. Ligas eutéticas não-facetada/não-facetada: Como no crescimento individual das fases, a estrutura da interface sólido/líquido das fases do eutético é não facetada, portanto, o seu crescimento não é controlado pela adição de átomos em um plano cristalográfico específico. As duas fases crescem lado a lado, de forma cooperativa, permitindo um fluxo de átomos à frente de cada fase, o que mostra a interdependência entre as mesmas. O crescimento ocorre preferencialmente na direção de transporte local de calor e de massa através de uma interface sólido/líquido quase plana [Jackson, 1966]. As fases não-facetada/não-facetada geralmente produzem microestruturas regulares lamelares ou fibrosas (Figura 2-9), como por exemplo, os eutéticos dos sistemas Pb-Sn e Sn-Zn.

b. Ligas eutéticas não-facetada/facetada: O princípio cinético e termodinâmico para a solidificação dessas ligas é o mesmo que para as não-facetada/não-facetada. A diferença consiste nas diferentes e muitas morfologias obtidas, devido a diferentes mecanismos atômicos de

crescimento das fases. Estas ligas formam microestruturas irregulares ou regulares complexas, tais como as exibidas pelas ligas de Al-Si e Bi-Tl [Crocker, 1975].

c. Ligas eutéticas facetada/facetada: Estas ligas resultam em morfologias que são meramente agregações de cristais independentes dos dois componentes, embora suas fases componentes cresçam simultaneamente. Segundo Jackson e Hunt [Jackson, 1966] estruturas regulares não podem ser obtidas nessas ligas. O composto orgânico benzil-azobenzeno é um exemplo típico deste tipo de liga eutética.

Muitas reações eutéticas envolvem compostos intermetálicos para os quais a entropia de fusão não está geralmente determinada, portanto, o critério de entropia de fusão da interface sólido/líquido não pode ser aplicado. Entretanto, podem ser feitas observações diretas da forma de crescimento das fases do eutético, antecipando que cada fase componente solidificaria da mesma maneira que individualmente.

Existem exceções a essas regras gerais. O eutético constituído pelos componentes orgânicos ciclohexano e canfeno têm morfologia regular complexa [Hunt, 1966], embora ambos os componentes solidifiquem como os metais, ou seja, com interface sólido/líquido não facetada. Miller e Chadwick [Miller, 1968] mostraram que cristais primários de bismuto mudam sua forma de crescimento, com respeito aos sistemas Bi-Sn e Bi-Pb. Os mesmos autores também mostraram que dendritas primárias de alumínio crescendo em concentrações ricas em estanho tornam-se facetadas, com o grau de facetas aumentando com a proximidade da composição eutética, sendo que o eutético Al-Sn em condições de equilíbrio (estado estacionário) forma microestrutura lamelar.

Outros fatores do processo de crescimento podem influenciar a microestrutura do eutético formado. Muitas ligas eutéticas com fases facetada/não-facetada foram estudadas por Crocker et al. [Crocker, 1975], [Crocker, 1973], as quais foram classificadas de acordo com a entropia de solução, onde $\Delta S_{\alpha} > 23 \text{ J/mol/K}$ foi usado para indicar o comportamento facetado e distinguir entre grupos de estruturas normais e anômalas. As estruturas que ocorrem dentro de cada grupo dependem da fração volumétrica das fases (V_f), e da velocidade de crescimento (v). A Figura

2-10 ilustra o efeito na microestrutura das ligas eutéticas da Tabela 2.3, da entropia de solução, velocidade de crescimento e da fração volumétrica de suas fases. Essa classificação foi a primeira a considerar as estruturas anômalas e sua dependência das condições de solidificação.

Tabela 2.3 – Relação entre a entropia de fusão, fração volumétrica e microestruturas de alguns sistemas eutéticos [Elliot, 1977].

<i>Região</i> (Fig. 2-10)	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	$\Delta S_{\alpha 1}$ $J mol^{-1} K^{-1}$	$\Delta S_{\alpha 2}$ $J mol^{-1} K^{-1}$	V_f <i>Fase 1</i>	<i>Estrutura Eutética</i>
A	CuAl ₂	Al	15,1	12,9	0,46	Lamelar
A	Pb	Sn	0,37	Lamelar
AB	Cd	Pb	22,7	8,9	0,18	Lamelar, Fibrosa
C	Zn	Sn	31,8	15,4	0,08	Lamelar Quebrada
C	Ag	Bi	37,8	20,5	0,02	Lamelar Quebrada
C	Al	Sn	51,2	13,9	0,01	Lamelar Quebrada
D	Ge	Fe	0,07	Irregular
DE	Sb	Pb	33,8	8,5	0,13	Lamelar Curto Alcance, Irregular
DE	Si	Al	0,13	Lamelar Curto Alcance, Irregular
E	Ge	Al	41,0	14,3	0,34	Irregular
E	Bi	Pb ₂ Bi	24,3	10,3	0,27	Irregular
F	Bi	Cd	26,2	16,7	0,57	Quase Regular
F	Fe ₃ C	Fe	0,51	Quase Regular

O grupo das estruturas normais está dividido numa região lamelar (região A) e outra fibrosa (região B). A delimitação entre essas regiões segue para valores menores de V_f com o aumento de ΔS_{α} , devido à energia na interface entre fases, responsável pela estabilidade da estrutura lamelar, aumentar com a tendência ao facetamento. A subdivisão da região anômala inclui as lamelares quebradas (região C), onde $V_f < 10\%$, sendo que as estruturas irregulares ocorrem com um pequeno aumento da quantidade da fase facetada (região D). Na região G encontram-se as estruturas de fibras freqüentemente observadas em altas taxas de crescimento nos sistemas

constituídos de lamelas quebradas ou irregulares. Para $V_f > 20\%$, a formação celular na interface torna-se dominante e a região E contém quantidades maiores de estrutura lamelar de curto alcance com o aumento de V_f . Quando V_f excede cerca de 40 %, estruturas quase regulares contendo dispersões regulares da fase facetada são encontradas e eventualmente, acima de 50%, a fase com alta entropia torna-se a matriz, o facetamento é inibido e o crescimento ocorre de maneira similar ao normal. Também observa-se nessa figura a influência da velocidade de crescimento, refletida no relativo movimento das linhas delimitadoras das regiões microestruturais.

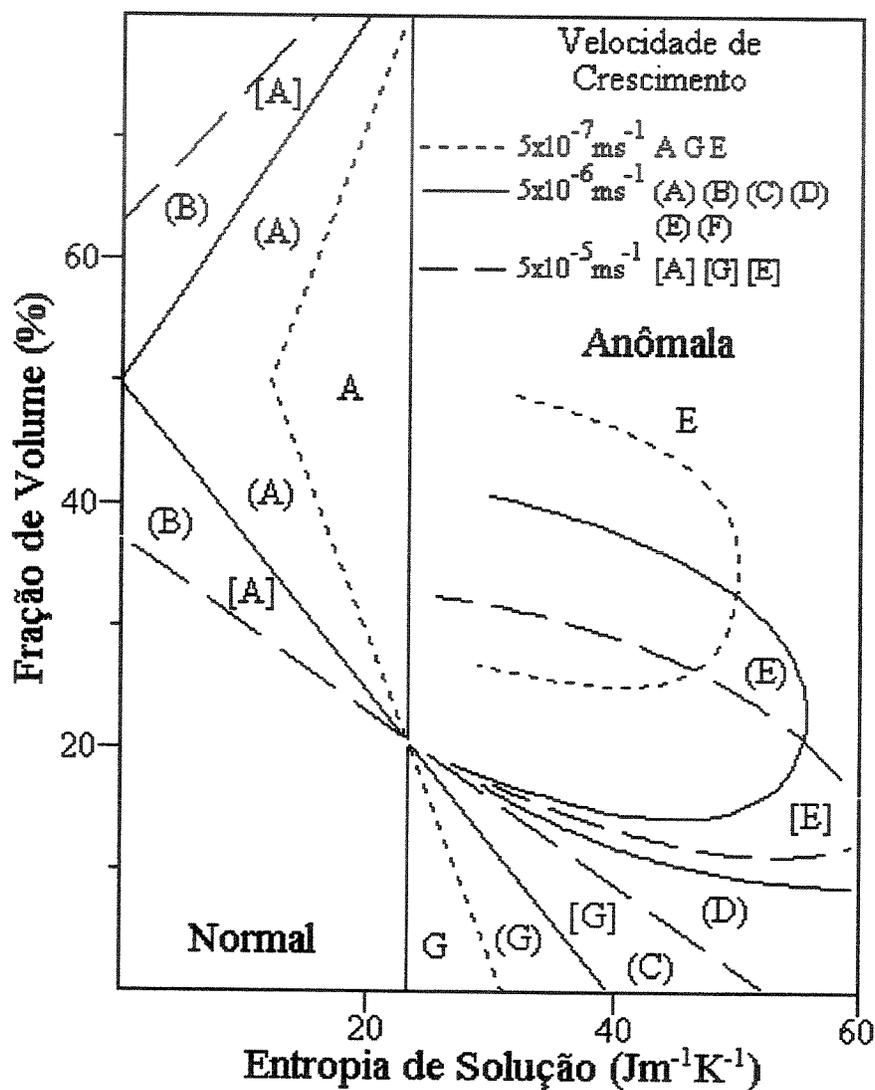


Figura 2-10 – Classificação da microestrutura eutética com relação à entropia de fusão, fração volumétrica e velocidade de crescimento [Elliott, 1977].

Um dos primeiros trabalhos a analisar os aspectos básicos do crescimento eutético foi elaborado por Jackson e Hunt [Jackson, 1966]. A teoria proposta por esses autores assume que: (a) o espaçamento lamelar ou fibroso é muito menor que a distância de difusão (D/V), onde D é o coeficiente de difusão do soluto no líquido e V é a velocidade da interface sólido/líquido; (b) o superesfriamento na interface é suficientemente pequeno permitindo que relações de equilíbrio de fases sejam aplicadas e a composição na interface é aproximadamente a mesma que a composição eutética (C_E). Trabalhos mais recentes basearam-se na teoria de Jackson e Hunt com o objetivo de obter teorias mais gerais sobre o crescimento eutético [Series, 1977], [Magnin, 1991] e [Zheng, 2000].

Diferentes microestruturas podem ser observadas em ligas eutéticas solidificadas direcionalmente [Chadwick, 1972]. As mais comuns são a lamelar, a fibrosa, a lamelar quebrada, a lamelar de curto alcance e as irregulares. A transição da microestrutura lamelar para fibrosa e de irregular para fibrosa, são exemplos de modificações estruturais, as quais podem ser observadas como resultado de mudanças na velocidade de crescimento, no gradiente de temperatura e na composição da amostra [Rutter, 1977].

Quando uma liga eutética solidifica ocorre o superesfriamento de sua interface sólido/líquido [Chadwick, 1963]. Segundo Hunt e Chilton [Hunt, 1963] um tipo de estrutura será formada, lamelar ou fibrosa, e esse tipo corresponderá à estrutura com menor superesfriamento. Na literatura, sugere-se através de cálculos aproximados, que o superesfriamento para as fibras é menor que para lamelas quando a fração volumétrica da fase fibrosa (V_A) for menor que $\pi(\sigma_L/\sigma_F)^2$, onde σ_L é a energia interfacial por unidade de área das lamelas e σ_F é a energia interfacial por unidade de área ao redor das fibras. Essa relação permite prever que fibras são preferivelmente formadas em sistemas onde V_A for pequena. Outra condição é que uma interface de mínima energia desenvolve-se entre as lamelas. Essa condição provavelmente não ocorre para o caso das fibras. Consequentemente $\sigma_F \geq \sigma_L$. Entretanto, para certas orientações e direções de crescimento das fases do eutético, σ_L satisfará a condição para a formação de lamelas, mas para uma outra condição, ou seja, outra orientação, pode estar próxima do valor de σ_F e fibras serão formadas. Portanto, ambas as estruturas podem ser obtidas em certos eutéticos [Hunt, 1966b].

O efeito da adição de elementos de liga na transição microestrutural foi avaliado para o sistema Ni-Al-Cr [Cline, 1970]. Nesse estudo, ligas eutéticas NiAl-34% at. Cr com adições de Mo, V, W e Fe foram solidificadas direcionalmente com o objetivo de determinar o efeito da adição desses elementos e da taxa de crescimento na microestrutura de solidificação. A liga NiAl-Cr solidificada direcionalmente consiste de grãos com fibras orientadas na direção $\langle 001 \rangle$. A adição de 0,6% at. de Mo ou 0,7% at. de W ou 1,3% at. de V causa a transição de grãos fibrosos para grãos com fibras facetadas e lamelas de (Cr,Mo), (Cr,W) ou (Cr,V), orientadas na direção $\langle 111 \rangle$. Nessas composições, os parâmetros de rede da fase rica em cromo e da matriz NiAl são aproximadamente iguais. Adições de ferro produziram estruturas constituídas apenas por fibras, onde a diferença entre os parâmetros de rede das fases foi aumentada.

O comportamento individual das fases do eutético durante a solidificação produz reações complexas, que são muito sensíveis às mudanças nas condições de solidificação. Para o caso das estruturas regulares existe um entendimento dos fatores que controlam a formação destas estruturas e previsões podem ser feitas com um certo grau de confiança. Estruturas eutéticas com espaçamentos desejados podem ser produzidas a partir do líquido com composição conhecida. Maiores avanços nesse assunto advêm de estudos específicos. O estudo dessas estruturas foi movido pelo esforço em desenvolver ligas eutéticas solidificadas direcionalmente para produzir compósitos in situ, particularmente para aplicações em tecnologia aeronáutica e espacial.

2.6 Métodos de Processamento Controlado

Com o objetivo de manter o controle sobre a distribuição de soluto em uma liga fundida, primeiramente deve-se obter o controle sobre o evento de nucleação e subsequente, sobre o processo de crescimento. Isso não é fácil de ser obtido, principalmente em escala industrial, mas é possível no caso particular do crescimento direcional ao longo de lingotes, sob condições nas quais a taxa de crescimento e o fluxo de calor são controlados por fatores externos e com a ausência de correntes convectivas no líquido. O soluto presente é, portanto, deslocado ao longo do comprimento do lingote enquanto a interface sólido/líquido permanecer plana. Entretanto, é possível que a interface sólido/líquido torne-se instável devido à rejeição de soluto na interface e

então uma distribuição de característica celular é gerada no sólido normal à direção de crescimento [Chadwick, 1972].

A seguir serão descritos arranjos típicos para fornos na solidificação direcional, os quais permitem estabelecer um gradiente térmico através da interface de solidificação e o controle de translação ao longo do fundido. Como discutido anteriormente, a magnitude do gradiente no líquido (G_L) e da taxa de crescimento (V_I), controlam a microestrutura resultante do material solidificado. Entretanto, o arranjo do forno na solidificação direcional deve fornecer um adequado controle de G_L e V_I a fim de atingir a microestrutura desejada durante a solidificação [McLean, 1983]. Geralmente, o desenvolvimento dos processos de solidificação direcional estão diretamente relacionados a:

- a. Manutenção de um gradiente de temperatura (G_L) constante durante a solidificação direcional – para manter uma microestrutura coerente ao longo do componente;
- b. Obtenção de altos valores de G_L , os quais permitem altos valores de V_I – desta maneira microestruturas finas serão produzidas ocasionando melhores propriedades mecânicas e;
- c. Controle independente de G_L e V_I – cujo objetivo concentra-se em manter a microestrutura requerida através do fundido e prover economia na operação, ou seja, com maiores valores da taxa de crescimento (V_I) obtém-se menores tempos de processamento.

Os tipos de equipamentos serão descritos segundo a divisão em fornos estacionários e naqueles com movimentação do próprio forno ou do molde contendo o material processado.

2.6.1 Forno e Fundido Estáticos

Um método simples de impor direcionalidade na solidificação é colocar o material em um molde, que tenha eficiente extração de calor em um extremo e bom isolamento térmico nas paredes laterais. A Figura 2-11 representa um molde cilíndrico com uma base extratora de calor mantida a temperatura constante (T_0) e laterais isolantes, através das quais nenhum calor flui.

Quando a liga em sua temperatura de fusão (T_f) é vazada no molde, o calor somente será extraído pela base, portanto, o fluxo de calor é direcionado ao longo do eixo do cilindro e a solidificação ocorre da base para o topo. Nesse processo a microestrutura resultante não é uniforme ao longo da amostra, devido ao decréscimo da taxa de crescimento e do gradiente de temperatura com a distância da base de resfriamento [McLean, 1983].

Variações do processo descrito envolvem o superaquecimento do material líquido com subsequente redução da temperatura de maneira controlada. Uma vez que a velocidade de solidificação depende da diferença entre o calor fornecido ao molde e o calor retirado do mesmo, esta pode ser mantida constante através do controle da fonte de calor. Esse controle pode ser obtido com o uso de materiais exotérmicos que circundem o molde ou através do controle da potência da fonte fornecedora de calor.

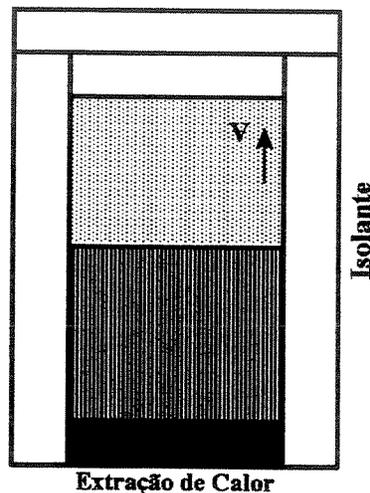


Figura 2-11 – Ilustração esquemática da solidificação direcional em um molde cilíndrico com uma base de extração de calor e paredes isoladas termicamente.

2.6.2 Forno e Fundido em Movimento

Existem três categorias de fornos para solidificação direcional, onde ambos forno ou material processado movimentam-se um relativamente ao outro [Flemings, 1974]. Nessa

categoria encontram-se os métodos Bridgman, o Czochralski e Fusão Zonal, Figura 2-12, Figura 2-13, e Figura 2-14, respectivamente.

No método Bridgman, o material processado contido em um cadinho é inteiramente fundido e então transladado ao longo do gradiente de temperatura proporcionado pelo forno. Uma variação desse método usa uma barqueta horizontal. O método Czochralski é bastante usado no crescimento de monocristais de silício, germânio e de não metais. Uma semente do cristal, presa na extremidade de uma haste, é mergulhada parcialmente no fundido e então puxada. À medida que a haste emerge e gira numa taxa apropriada, o cristal cresce. No método da fusão zonal, o material não é fundido totalmente e não há a necessidade de um cadinho, sendo bastante útil no caso de materiais reativos e com temperatura de fusão muito alta. Uma pequena porção da barra do material é fundida, o que ocorre comumente por aquecimento indutivo. Esse processo é muito utilizado em escala laboratorial, porém seu uso é limitado para uma pequena quantidade de carga e ao fato de não serem produzidos componentes de formatos específicos.

A maioria dos processos comerciais e de laboratório para a solidificação direcional são variantes da técnica Bridgman-Stockbarger para crescimento de cristais. Como mencionado anteriormente, tanto o forno como o fundido pode movimentar-se, um em relação ao outro, provocando a remoção de maneira controlada do material a ser solidificado da zona quente. Nesse processo a condução de calor para a parte resfriada domina no início, porém a transferência por radiação torna-se significativa à medida que a solidificação prossegue atingindo um estado estacionário. Refletores podem ser posicionados na junção entre a zona quente e a fria do forno, com o objetivo de maximizar o gradiente de temperatura, minimizando a perda de calor por radiação para a zona fria. O forno Bridgman é ilustrado na Figura 2-12.

A interface sólido/líquido está localizada a uma distância x da junção entre as zonas de aquecimento e resfriamento do forno. A velocidade de movimentação do material V , no estado estacionário, torna-se igual à velocidade de solidificação V_I . Quando V_I aumenta, a interface sólido/líquido aproxima-se da junção entre as zonas, ou seja, x decresce. Para que a solidificação direcional ocorra deve existir um fluxo de calor longitudinal, devido à condução ao longo do lingote, na interface sólido/líquido, restringindo a interface na zona quente ($x > 0$). Tal fluxo

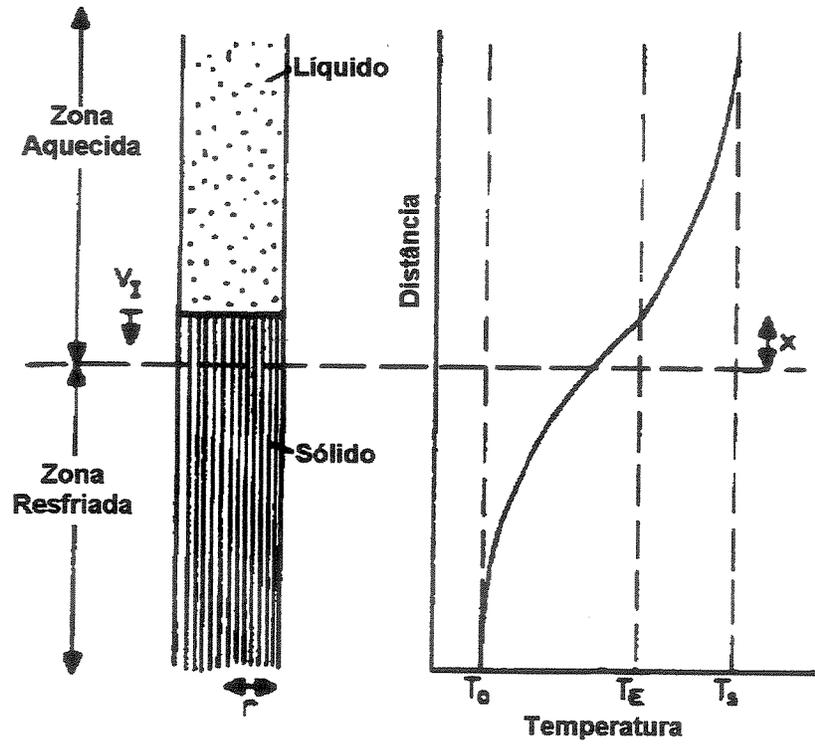


Figura 2-15 – Esquema do processo Bridgman vertical, mostrando o perfil da temperatura para o estado estacionário.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Considerações Iniciais

No presente trabalho, o procedimento experimental consistiu primeiramente na produção de ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb, a partir da limpeza e pesagem de seus elementos puros. As ligas foram fundidas em forno a arco e posteriormente submetidas à solidificação direcional (método Bridgman). Após isso, o material foi caracterizado utilizando-se os recursos de técnicas de microscopia ótica e eletrônica para a caracterização microestrutural. Subsequentemente, foram realizadas análises térmicas diferenciais e termogravimétricas, testes mecânicos de compressão a quente e dureza Vickers.

3.2 Preparação de amostras

Para a preparação das amostras em forno a arco foram usados os elementos Fe, Al, Nb e Mo, com grau de pureza comercial (Tabela 3.1). O ferro e o alumínio encontravam-se na forma de pequenos pedaços, e o nióbio, inicialmente na forma de barras, foi laminado e utilizado na forma de pequenas chapas (Figura 3-1). Devido à laminação, foi necessário realizar a limpeza do nióbio, o que foi implementado pelo uso de solução de 35 ml de HF, 35 ml de HNO₃ e 30 ml de H₂O. A limpeza do alumínio foi feita com solução de 10 ml de HCl, 15 ml de HF, e 90 ml de H₂O. Quanto ao ferro, como o mesmo foi mantido em vácuo, nenhuma limpeza foi necessária. O molibdênio encontrava-se na forma de pó. Todos os materiais foram manuseados com o devido

cuidado, a fim de preservar suas purezas. As matérias primas utilizadas, bem como seus fornecedores e respectivos graus de pureza, estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Informações sobre os elementos utilizados neste trabalho.

Elemento	Fornecedor	Pureza
Fe	Aldrich Chemical Co. Inc.	99,98
Al	ALCOA	99,9
Nb	DEMAR – Lorena	99,9
Mo	Aldrich Chemical Co. Inc.	99,95

Os elementos (matérias primas) foram pesados em quantidades que visaram atingir as composições desejadas, em balança com precisão de milésimos de gramas e, em seguida, foram fundidos em forno a arco com eletrodo de tungstênio não consumível, em cadinho refrigerado a água, e em atmosfera de argônio à pressão atmosférica. O forno possui câmara de fusão em formato cilíndrico, com rolamentos fixos em suas bases, o que permite a sua rotação durante a fusão. O eletrodo também possui grau de liberdade nos três eixos. Esses movimentos, assim como o cuidado em dispor os elementos uns em cima dos outros no cadinho, deixando o nióbio sob o ferro, e este sob o alumínio, possibilitou a homogeneização das amostras. O forno a arco pode ser visto na Figura 3-1c.

A câmara do forno possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão, e permitem a colocação do material. Essas janelas são vedadas convenientemente, para que o vácuo seja feito (vácuo da ordem de 10^{-2} mbar) por pelo menos 20 minutos, quando permite-se a injeção de argônio até 40 mbar, voltando-se a fazer vácuo por alguns minutos. Faz-se essa injeção de argônio por pelo menos três vezes (chama-se a esse procedimento de lavagens). Por fim, o preenchimento com argônio ultrapuro, até pressão bem próxima da atmosférica, cria um ambiente inerte para a fusão, evitando-se a formação de óxidos no material.

A alimentação do arco é feita através de uma fonte de corrente de intensidade variável. Correntes da ordem de 70 a 120 A foram utilizadas na fusão das ligas.

As composições das ligas preparadas no presente trabalho encontram-se na Tabela 3.2. As composições eutéticas sem adição de molibdênio foram determinadas em estudo anterior [Mota, 1998]. O molibdênio foi adicionado em pequenas proporções a fim de verificar a preservação da estrutura eutética, ou seja, avaliar a solubilidade deste nas fases do eutético. Para avaliar uma possível variação na composição, as amostras foram pesadas após a fusão, apresentando uma variação da ordem de 10^{-2} g. Em média, as amostras apresentaram uma variação máxima de 0,8% em átomos, que poderia ser atribuída ao elemento de menor ponto de fusão, o alumínio.

Tabela 3.2 - Composições nominais utilizadas na realização de experimentos e análises.

Ligas em %		Fe	Al	Nb	Mo
22	at.	67,46	22,85	9,69	-
	peso	71,29	11,67	17,04	-
41	at.	49,69	41,19	9,12	-
	peso	58,65	23,48	17,92	-
22Mo	at.	67,08	22,73	9,64	0,55
	peso	70,58	11,56	16,87	0,99
41Mo	at.	49,70	41,18	8,62	0,5
	peso	58,65	23,48	16,92	1
22 Hipo	at..	68,5	23,5	8,0	-
	peso	73,5	12,2	14,3	-
22 Hiper	at.	67,0	21,5	11,5	-
	peso	69,4	10,8	19,8	-
41 Hipo	at.	50,5	42	7,5	-
	peso	60,6	24,4	15,0	-
41 Hiper	at.	48,9	40,4	10,7	-
	peso	56,7	22,6	20,7	-

3.3 Processo de Solidificação Direcional

A solidificação direcional foi aplicada em duas ligas eutéticas de diferentes composições, com o objetivo de obter o crescimento controlado dessas ligas. A taxa de crescimento e o gradiente térmico foram os parâmetros avaliados no processo. Diferentes taxas de crescimento, variadas entre 0,5 mm/h e 7 mm/h, foram impostas ao material solidificado, por meio de um mecanismo de translação do forno de rádio frequência. O processo de solidificação direcional é

similar ao procedimento para o crescimento de monocristais (método Bridgman vertical). Os fornos utilizados para a solidificação direcional podem ser visualizados na Figura 3-2b e c. A Figura 3-2d mostra o lingote obtido nestes fornos, sendo seu diâmetro limitado pelo diâmetro do cadinho, enquanto seu comprimento pode variar de acordo com a quantidade de material e num intervalo máximo de 5 cm, limite este imposto pelo eixo do forno.

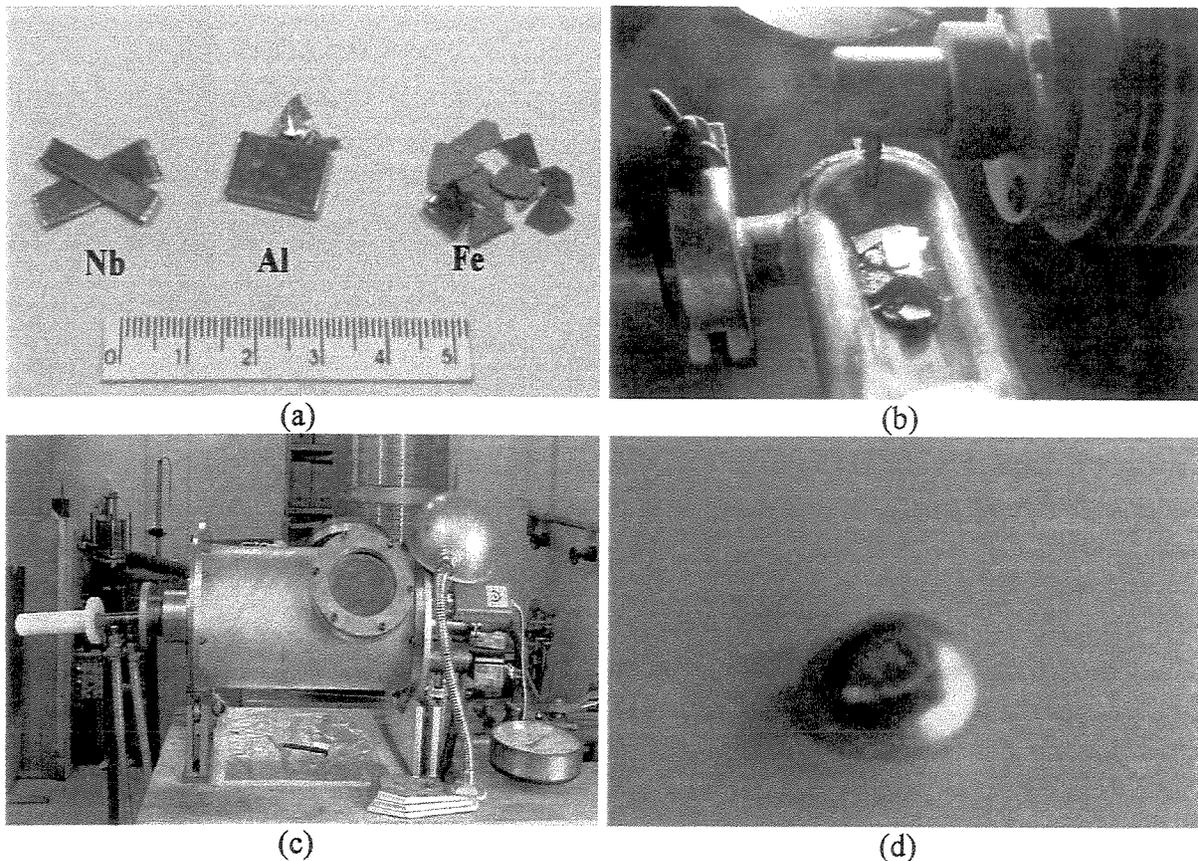
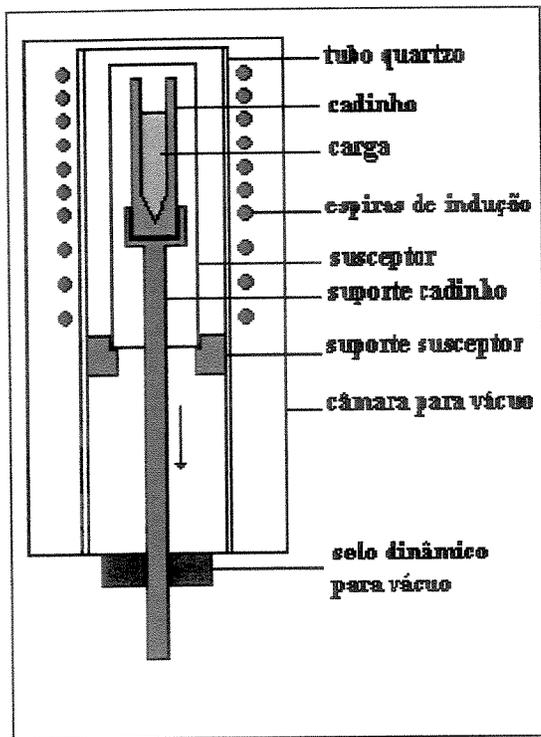
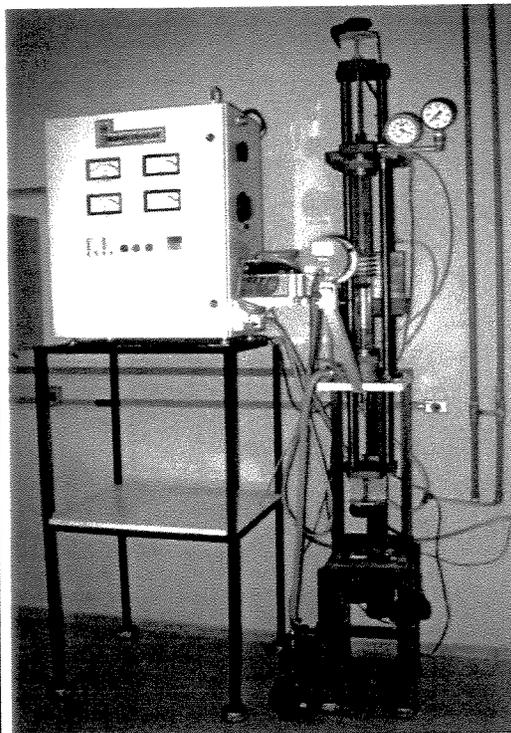


Figura 3-1 – (a) forma dos elementos utilizados para a preparação das ligas eutéticas e (b) fotografia do cadinho de cobre (c) forno de fusão a arco e (d) botão obtido após fusão.

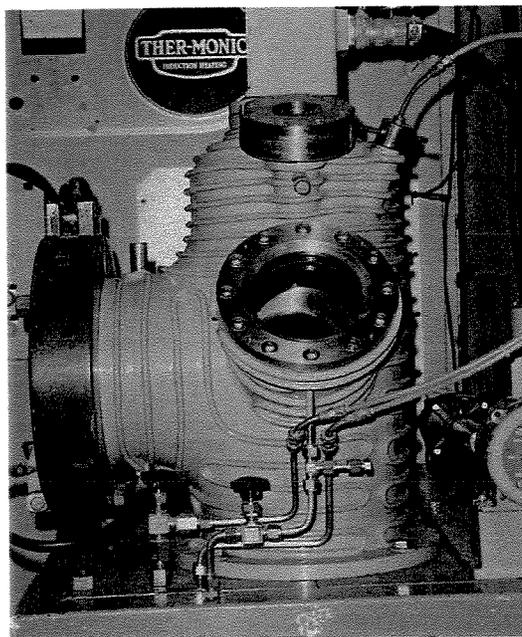
Os experimentos foram realizados sob atmosfera controlada, obtida através de sistema de vácuo associado à injeção de argônio. O forno possui um mecanismo de rotação e translação da amostra, o qual permite o movimento do cadinho contendo o material de carga (amostra). A bobina indutora, assim como o cadinho contendo a amostra, encontra-se em câmara selada para vácuo. A potência de rádio frequência é acoplada a um susceptor, de tântalo ou de nióbio, que circunda o cadinho. Desta maneira, obtém-se um bom controle da temperatura no interior do susceptor. Assim, translada-se a amostra lentamente provocando sua solidificação direcional.



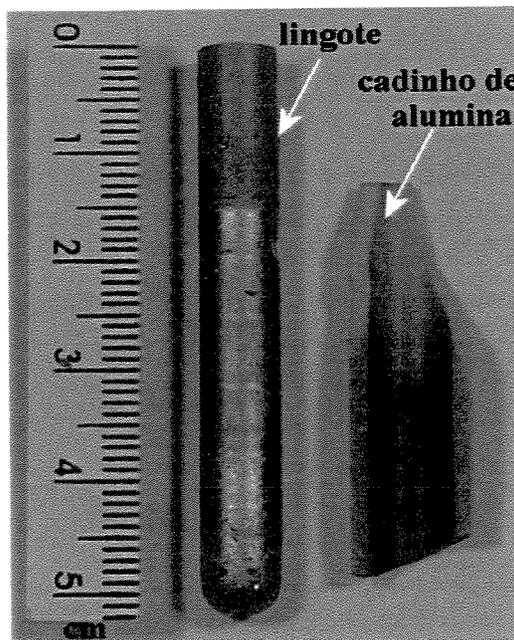
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3-2 - (a) Esquema do processo de crescimento de cristais pelo método Bridgman, (b) Forno de rádio frequência (equipamento A), (c) Câmara do forno de rádio frequência (equipamento B) e (d) Lingote obtido na solidificação direcional e cadinho de alumina.

As ligas solidificadas direcionalmente possuem a grande vantagem de fornecer vários tipos de microestruturas anisotrópicas em um único estágio de produção. As propriedades dos materiais compósitos, obtidos de ligas eutéicas, são diretamente influenciadas pela microestrutura de solidificação, o que torna o processo de obtenção destes compósitos no presente trabalho extremamente relevante para a aplicação desses compósitos in situ. A microestrutura de uma liga eutéica é dependente das condições de crescimento, bem como da natureza das fases constituintes, e de detalhes do diagrama de fases do sistema envolvido.

Foram realizadas medidas do gradiente térmico, ao qual as amostras foram submetidas. Para tal utilizou-se um termopar tipo S (platina vs platina-10% ródio). Os termoelementos foram acomodados em isoladores cerâmicos (alumina), usualmente denominados de miçangas. A junção de medição foi montada por soldagem dos termoelementos, para garantir o contato entre eles. O termopar foi inserido na câmara de vácuo e uma de suas extremidades (junção de medição) posicionada na região interna ao susceptor, onde estaria a amostra no momento de sua solidificação. A Figura 3-3a apresenta um esquema dessa montagem. Por meio de uma tabela de referência (mV x °C) que relaciona a voltagem termoelétrica e a temperatura em °C, foi possível traçar um perfil da mesma na região interna ao susceptor ao longo da bobina de indução. Bobinas com diferentes espaçamentos e números de espiras foram utilizadas a fim de proporcionar diferentes gradientes. Também mediu-se o perfil de temperatura variando-se a potência de rádio frequência para cada bobina.

Inicialmente, as amostras foram fundidas em forno a arco. Os lingotes foram produzidos com forma alongada, parecidos com um bastão, e foram esmerilados para ser colocado no cadinho. Utilizou-se cadinho de alumina por este ser inerte ao material líquido nas temperaturas utilizadas, bem como capaz de suportá-las.

Usando o mesmo procedimento utilizado na obtenção das amostras em forno a arco, a câmara do forno de R.F. foi evacuada, e o procedimento de lavagens com argônio foi efetuado. Em seguida, tal câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 2 bar, para evitar a evaporação do material e a conseqüente variação da composição. O material era aquecido elevando-se a potência R.F. do forno manual e lentamente, até que a fusão ocorresse. Neste

estágio, a temperatura da região mais quente do susceptor, era superior à de fusão da amostra. Uma vez que o material encontrava-se liquefeito, o movimento de descida era iniciado, por meio do mecanismo de translação do eixo inferior do forno, que consiste de um motor com ajuste de velocidade, e um sistema de engrenagens que possui várias reduções, sendo a máxima de 1/1000. Este sistema permite ajuste de velocidade de 0,05 mm/h até 1200 mm/h (equipamento B).

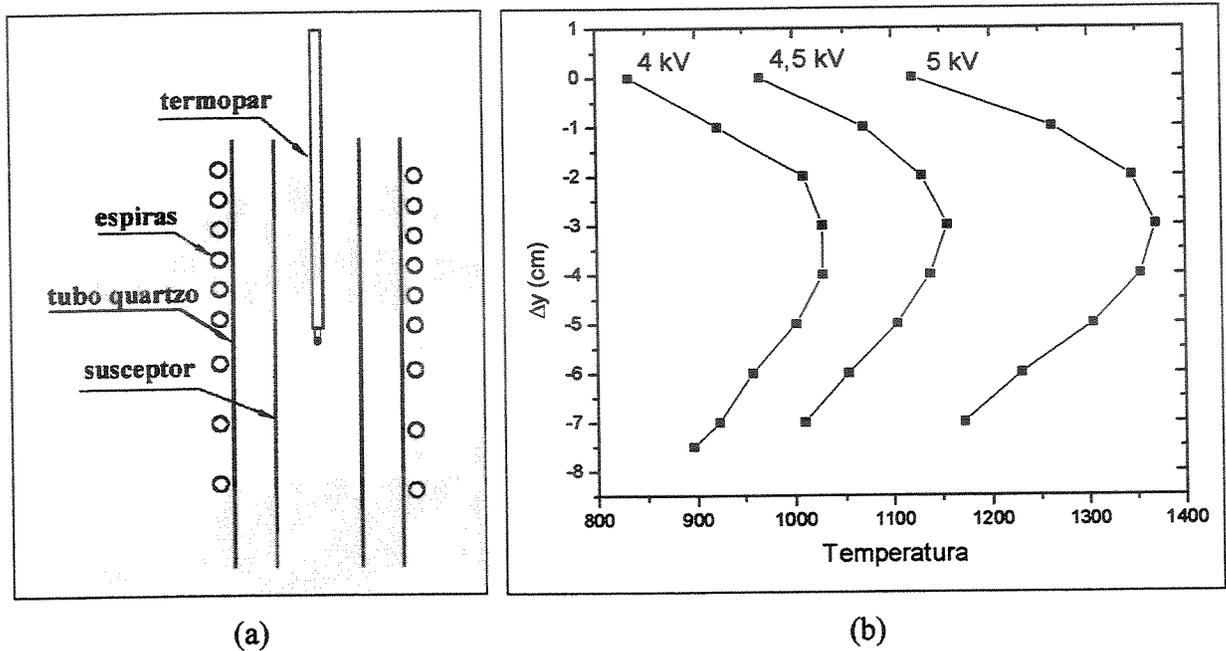


Figura 3-3 - (a) Visualização da montagem: bobina, susceptor, na qual mediui-se a temperatura em seu interior e (b) perfil de temperatura medido, típico do forno Bridgman vertical.

3.4 Análise Microestrutural

A análise microestrutural teve como objetivo avaliar a microestrutura obtida através do controle de parâmetros no processo de solidificação direcional e relacioná-la ao modo de crescimento eutético. As amostras foram submetidas à análise por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios-X. A identificação das fases presentes nas diferentes amostras, a observação da natureza da estrutura eutética e a determinação de espaçamentos lamelares fizeram-se por meio de preparo adequado para análise metalográfica. As amostras foram cortadas com auxílio de disco diamantado, em cortadeira Isomet de alta

velocidade com água como refrigerante, e embutidas a quente em resina acrílica, sob pressão de 150 kgf/cm².

O procedimento metalográfico consistiu no lixamento com abrasivos à base de SiC em granulometrias de 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2400, sucessivamente, tendo como lubrificante a água. A seguir, ocorreu o polimento em panos de nylon com pasta de diamante de 6 µm, 3 µm e 1 µm. Algumas amostras foram preparadas em politriz automática com lixas de granas 220, 320, 400 e 600, e carga aplicada entre 10 e 13 kgf/cm², variada de acordo com o desgaste desejado. Em sequência, realizou-se o polimento em panos de 6 µm, 3 µm e 1 µm, e polimento final com sílica coloidal em politriz vibracional Vibromet2, Buehler. Deste modo as amostras atingiram a planeza necessária para análise metalográfica.

Com a finalidade de obter melhor contraste entre as fases da liga eutética em estudo, realizou-se ataques químicos com soluções de: 25 ml de H₂SO₄, 10 ml de HNO₃, 10 ml de HF e 20 ml de H₂O; e, 20 ml de H₂SO₄ e 80 ml de H₂O (a 70 °C), em tempos de imersão de 10 e 30 segundos, respectivamente. Nas ligas com menor conteúdo de alumínio a segunda solução, a qual foi aquecida até a temperatura indicada, apresentou maior eficiência no ataque que a outra. Posteriormente utilizou-se uma solução de 10 ml de HF, 30 ml de HNO₃ e 60 ml de ácido láctico, aplicando-a com um chumaço de algodão muito rapidamente, esta foi mais eficiente que as anteriores e pôde ser utilizada para as duas composições.

3.4.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica consiste basicamente na observação de uma superfície plana, para a qual utiliza-se um microscópio óptico de luz refletida. Esse microscópio não possui boa profundidade de foco, daí a necessidade da superfície da amostra estar o mais plana possível.

No presente trabalho, empregou-se um microscópio óptico Neophot-32 Carl-Zeiss, que permite aumento de até 2.000 vezes (com utilização de óleo de imersão). Acoplado a este

microscópio, existe uma câmera fotográfica e um sistema de aquisição de imagens, através do qual foi possível medir vários parâmetros relacionados à microestrutura das ligas eutéticas.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura permite aumentos de até 300.000 vezes, além do acréscimo na resolução. A utilização desta técnica traz ainda algumas outras vantagens como imagens topográficas com profundidades de foco até 300 vezes superior ao da microscopia óptica, imagens por contraste de peso atômico e de raios-X, indicando a distribuição de cada elemento na superfície da amostra.

O princípio de operação do microscópio eletrônico consiste em gerar elétrons por um filamento de tungstênio, sob um potencial de 20-30 kV. Tais elétrons, forçados a passar por uma coluna, são colimados por lentes eletromagnéticas em um feixe com diâmetro final de aproximadamente 2 nm. O feixe eletrônico, ao atingir um ponto na superfície, também interage com os átomos da amostra, o que resulta na emissão de elétrons e/ou fótons. Parte dos elétrons emitidos é coletada por detectores, cujos impulsos, com maior ou menor intensidade, são visualizados com maior ou menor brilho em um tubo de raios catódicos (tela de visualização da imagem). Os impulsos de entrada no tubo são sincronizados com o sinal emitido, de modo que cada ponto que o feixe atinge na superfície tem o seu correspondente na tela, produzindo uma imagem da superfície da amostra.

A técnica de microanálise eletrônica foi aplicada com o objetivo de conhecer a microestrutura do material, intimamente ligada às propriedades do mesmo. As análises foram realizadas em um microscópio Jeol, modelo JXA 840-A, com microssonda EDS Noram, equipado com detectores XRE (emissão de raios-x) e EDS (espectrometria de energia dispersiva) os quais permitem a realização de microanálises semiquantitativa e quantitativa. Amostras preparadas de maneira semelhante à da análise metalográfica foram utilizadas. Entretanto, neste caso, as amostras não foram quimicamente atacadas.

Esta análise possibilitou identificar a composição das fases constituintes do eutético e a distribuição dos elementos de liga nas micro-regiões de interesse na amostra. A conversão dos valores dos elementos em porcentagens atômicas foi feita pelo programa de correção MAGIC-IV.

3.4.3 Difração de Raios-X

Os raios-X, quando encontram a superfície de um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos dentro do cristal, produzindo um feixe de difração em uma direção θ , o qual dependerá do ângulo de incidência, do comprimento de onda (λ) e da distância interplanar (d_{hkl}). De acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, a produção de picos de difração está associada à equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de difração. Na maioria dos casos $n = 1$ (difração de primeira ordem).

No presente trabalho, foi analisada uma face plana e polida das amostras como solidificadas direcionalmente e como fundidas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e varredura de $0,02^\circ/\text{min}$, com ângulo inicial de 20° e final de 130° , com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) foi consultado para a devida identificação dos planos difratados dos constituintes microestruturais, por comparação.

3.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis), registra a diferença de temperatura entre a amostra (reativa) e a referência (não reativa), a qual é determinada em função do tempo, provendo informações sobre as temperaturas de transformação, assim como sobre processos termodinâmicos e cinéticos. De uma maneira geral, um experimento de análise térmica

consiste em investigar algum efeito ou propriedade de um determinado material, à medida que a temperatura do mesmo muda.

Devido à adição de molibdênio, mesmo em pequena proporção, realizou-se análises térmicas diferenciais para a determinação da temperatura de fusão da liga com este elemento.

3.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG, Thermogravimetric Analysis) consiste no registro das variações de massa (ganho ou perda) de uma amostra com a temperatura ou com o tempo. Esta técnica é extremamente útil para transformações envolvendo a absorção ou produção de gases. Os equipamentos utilizados em TGs possuem câmara para vácuo onde a atmosfera pode ser controlada. As balanças são extremamente sensíveis, com resoluções da ordem de 1 µg.

Metais e ligas reagem com o ar a temperaturas elevadas, portanto a resistência à oxidação deve ser considerada na grande maioria das aplicações metalúrgicas. No presente trabalho ligas eutéicas do sistema Fe-Al-Nb foram testadas quanto à sua resistência à oxidação. Tal estudo envolveu testes isotérmicos das amostras como fundidas em temperaturas que variaram de 900 a 1200 °C, em atmosferas de oxigênio e ar sintético (80% de O₂ e 20% de N₂) com fluxo de 60 cm³. min⁻¹. Neste experimento as amostras possuíam formato de pequenas chapas, com dimensões de 5 mm x 5 mm x 1 mm, e suas massas variaram entre 130 e 190 mg. As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento de DTA/TG da marca Netzsch, modelo STA 409C, em isotermas de 24 horas e em cadinhos de alumina.

3.7 Caracterização Mecânica

Pode-se melhorar as propriedades mecânicas de um material através do controle de sua microestrutura e composição. Os compósitos “in situ”, os quais formam um novo tipo de material altamente anisotrópico, melhoram suas propriedades mecânicas em altas temperaturas por meio da combinação de mecanismos de reforço (resistência). A fim de caracterizar as ligas eutéicas

em estudo quanto a algumas propriedades mecânicas, realizou-se ensaios de microdureza e dureza Vickers, de compressão a quente e em temperatura ambiente.

O ensaio de dureza consiste em produzir uma impressão na superfície do material, por meio de um penetrador. A carga aplicada deve produzir uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível com a medida de suas dimensões no visor da máquina, o que determina a precisão das medidas [Souza, 1974]. A dureza por penetração é a mais utilizada no ramo da Metalurgia e da Mecânica. A microdureza e dureza Vickers não apresentam diferenças significativas e “a priori” deveriam apresentar o mesmo resultado. As impressões, realizadas por um penetrador de diamante, são semelhantes entre si, ou seja, possuem a mesma forma e o valor da dureza obtido é o mesmo independente da carga aplicada, para materiais homogêneos. Na microdureza as cargas utilizadas são menores que 1 kgf, e as impressões são microscópicas, o que induz a maiores erros nas medidas. Nas medidas de dureza deve-se considerar a carga e o tempo de aplicação da mesma.

As medidas de dureza Vickers foram realizadas em durômetro Herckert-WPM (HPO250) em temperatura ambiente com carga de 5 kg, mantida por 18 segundos. A superfície do material era plana e polida, para tornar nítida a impressão e os constituintes individuais da microestrutura. Foram feitas 8 medidas para cada liga de composição eutética e 6 medidas em aço ferramenta (H13) para posterior comparação. As ligas eutéticas encontravam-se como fundidas e o aço ferramenta foi uma amostra fornecida pela Belmetal Indústria Com Ltda. A dureza Vickers foi determinada utilizando-se a equação:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot Q}{L^2} \left(\frac{\text{gf}}{\mu\text{m}^2} \right) \quad (3.2)$$

onde Q é a carga em gramas-força e L é o comprimento das diagonais em μm .

Os ensaios de compressão das ligas eutéticas foram baseados em requisitos para a forma e tamanho da amostra de acordo com a norma E-209, ASTM [ASTM, 1997]. A amostra deve ser representativa do material, sendo produzida na forma e condições em que será utilizada; deve ser

adequada ao conjunto de controle de temperatura e à taxa de deformação; e deve estar alinhada com o eixo e sofrer carregamento uniforme. Suas dimensões são opcionais, devendo o comprimento ter no mínimo uma vez e meia o diâmetro no caso de amostras cilíndricas.

Os corpos de prova usados no ensaio de compressão foram cilíndricos e preparados a partir de lingotes obtidos na solidificação direcional. O formato cilíndrico dos corpos de prova tiveram as dimensões de 3 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento, e foram retirados preferencialmente da região central dos lingotes.

Foram realizados ensaios com as ligas eutéticas em estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente com taxa de crescimento de 2,0 mm/h, em temperatura ambiente, a 600 e a 1000 °C. O equipamento utilizado foi uma máquina hidráulica MTS TEST STAR II, com capacidade de carga igual a 10.000 kgf. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,005 mm/s, com fundo de escala de 2.000 kgf. Para os ensaios a quente foi utilizado um forno resistivo de alta temperatura da MTS (Material Testing System). Entre as placas da máquina, a fim de preservá-las, e o corpo de prova, foram inseridas matrizes de liga de níquel (inconel), as quais resistem bem à oxidação nas condições do ensaio: ambiente atmosférico (ar) e temperaturas elevadas. A Figura 3-4 ilustra os corpos de prova antes e após o ensaio, e também a configuração do corpo de prova na máquina de teste.

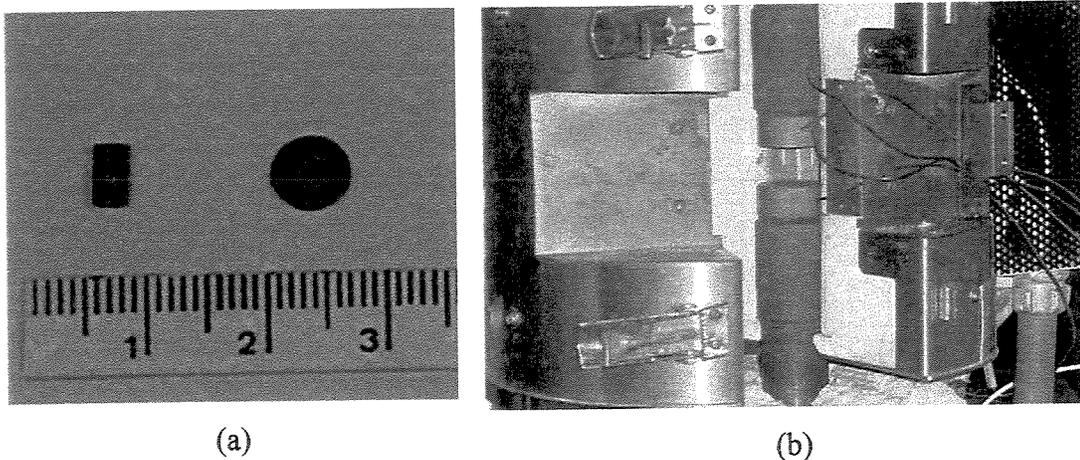


Figura 3-4 - (a) corpos de prova antes e após o ensaio de compressão a quente, (b) máquina de teste com as matrizes preservadas após o ensaio a quente.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Considerações Iniciais

Inicialmente, tratou-se da obtenção, processamento e caracterização da liga eutética $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}/(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ com 22 % em átomos de alumínio, no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente. O mesmo tratamento foi dado à liga eutética com conteúdo de 41 % em átomos de alumínio. O objetivo foi analisar a morfologia microestrutural e o efeito da taxa de crescimento, composição e gradiente térmico na microestrutura de solidificação das ligas eutéticas. Posteriormente, analisou-se o efeito da adição de molibdênio nessas ligas, com a finalidade de avaliar a influência desse elemento na morfologia eutética no estado bruto de fusão e após a solidificação direcional. Na etapa seguinte, encontram-se os resultados referentes às propriedades mecânicas das ligas eutéticas: dureza, microdureza e testes de compressão a quente e à temperatura ambiente, nos estados brutos de fusão e solidificadas direcionalmente. Finalmente, os resultados dos ensaios de oxidação das ligas eutéticas com conteúdos de 22 e 41 % em átomos de alumínio são apresentados.

4.2 Análise Microestrutural de Amostras no Estado Bruto de Fusão do Sistema Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb (Mo)

Inicialmente, foram preparadas ligas em duas composições eutéticas do sistema Fe-Al-Nb: $\text{Fe}_{67,5}\text{Al}_{22,8}\text{Nb}_{9,7}$ e $\text{Fe}_{49,7}\text{Al}_{41,2}\text{Nb}_{9,1}$, em porcentagem atômica. As amostras foram classificadas

como FeAlNb (ferro, alumínio, nióbio) seguidas de um algarismo que indica a quantidade aproximada em átomos do elemento alumínio, por exemplo a liga $Fe_{67,5}Al_{22,8}Nb_{9,7}$ será identificada como FeAlNb22 e a $Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{9,1}$ como FeAlNb41. Essa nomenclatura será adotada no texto a seguir. A Figura 4-1c e a Figura 4-2c mostram microestruturas típicas dessas ligas eutéticas. Essas composições foram determinadas em estudo anterior [Mota, 1998]. A região que compreende o vale eutético no sistema Fe-Al-Nb, forma as fases $Fe_3Al(Nb)$ ou $(Fe,Al,Nb)_{ss}$ dependendo do conteúdo de alumínio na liga preparada, e a fase $(Fe,Al)_2Nb$. Os compostos intermetálicos exibem várias propriedades físicas e mecânicas que são atrativas para aplicações em altas temperaturas. A adição de elementos de liga a estes compostos forma precipitados que propiciam a melhora das propriedades mecânicas em altas temperaturas, enquanto mantém a ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente [Dimiduk, 1988]. O presente material reúne as características de dois compostos, através de reação eutética, para formar um material com características que vão além da mera soma de suas partes constituintes.

A característica comum na solidificação de ligas eutéticas é que esta forma uma mistura íntima de duas fases sólidas, embora a morfologia resultante desta combinação dependa do comportamento individual de cada uma das fases, as quais podem apresentar crescimento facetado ou não-facetado de acordo com seu caráter químico e cristalográfico. Diversas microestruturas são observadas em diferentes sistemas eutéticos, cujas morfologias podem ser entendidas através do conhecimento adquirido do crescimento das fases individualmente. Várias reações eutéticas envolvem compostos intermetálicos para os quais a entropia de fusão não é conhecida, não sendo possível aplicar esse critério na descrição da interface sólido/líquido. Deve-se em último caso observar a forma de crescimento dos dois constituintes do eutético separadamente. Pode-se, portanto, descrever o eutético em termos das características individuais das fases, antecipando que suas características de crescimento permaneçam inalteradas quando juntas. Em muitos casos isto é verdade, porém existem muitos exemplos onde a fase primária facetada torna-se não facetada quando presente no eutético, e vice-versa [Chadwick, 1972].

Quando uma liga eutética é superesfriada abaixo da sua temperatura de equilíbrio, um cristal primário de uma das fases cresce de maneira independente no líquido. A extensão desse cristal primário depende da facilidade da segunda fase em nuclear sobre a primeira. Como

conseqüência, forma-se um filme da segunda fase envolvendo parcial ou completamente a primeira. Esse filme é formado pela rejeição de soluto na interface sólido/líquido, pela incapacidade da fase primária nuclear a outra fase do eutético, possivelmente devido à existência de uma zona de crescimento cooperativa. A rejeição de soluto e, conseqüentemente, a formação do filme da segunda fase, muda a composição do líquido em direção a um intervalo de composições no qual o crescimento cooperativo é possível, ou seja, irá ocorrer dentro da zona cooperativa. Uma vez que ambas as fases estão presentes e o líquido na composição eutética, a solidificação do eutético pode prosseguir. As duas fases crescem por um mecanismo cooperativo, mesmo que uma delas cresça com interface facetada, enquanto a outra cresce com interface não-facetada [Chadwick, 1972].

Ligas fora da composição eutética foram preparadas com o objetivo de investigar o comportamento das fases do eutético, tabela 3.2. Tais microestruturas foram obtidas em condições de não equilíbrio, pois a fusão em forno a arco não permite o controle sobre o modo de resfriamento da amostra. As microestruturas da Figura 4-1 apresentam as características da morfologia da liga eutética FeAlNb22 e de pequenas variações em sua composição.

Tomando como referência a composição eutética, a diminuição do elemento nióbio (8 % em átomos) provoca a formação primária da fase (Fe,Al,Nb)_{ss}, Figura 4-1a, e a liga formada é hipoeutética. Com o aumento desse elemento (11,5 % em átomos) observa-se grande quantidade de dendritas da fase (Fe,Al)₂Nb, o que resulta em uma liga hipereutética, Figura 4-1b. Essas fases crescem de maneira isotrópica e aleatória, não apresentando nenhuma direção preferencial de crescimento. A microestrutura típica da composição no ponto eutético, ou seja, sem a presença de fases primárias, Figura 4-1c, é bastante fina e constituída por células com lamelas de curto alcance. Ao acrescentar uma pequena quantidade de um quarto elemento, o molibdênio (0,5 % em átomos), a microestrutura eutética permaneceu inalterada, como pode ser visto na Figura 4-1d. Indicando que o Mo foi dissolvido em uma ou ambas as fases, não formando nenhum novo composto [Prakash, 1991].

Observa-se ainda na Figura 4-1b que, em volta da fase primária (Fe,Al)₂Nb, ocorre a formação de um filme (acúmulo de soluto) da fase (Fe,Al,Nb)_{ss}, ao passo que o inverso não

ocorre com a liga hipoeutética, como mostra a Figura 4-1a. Esse fato indica que a zona de crescimento cooperativa é assimétrica, e está situada do lado da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ no diagrama de fases.

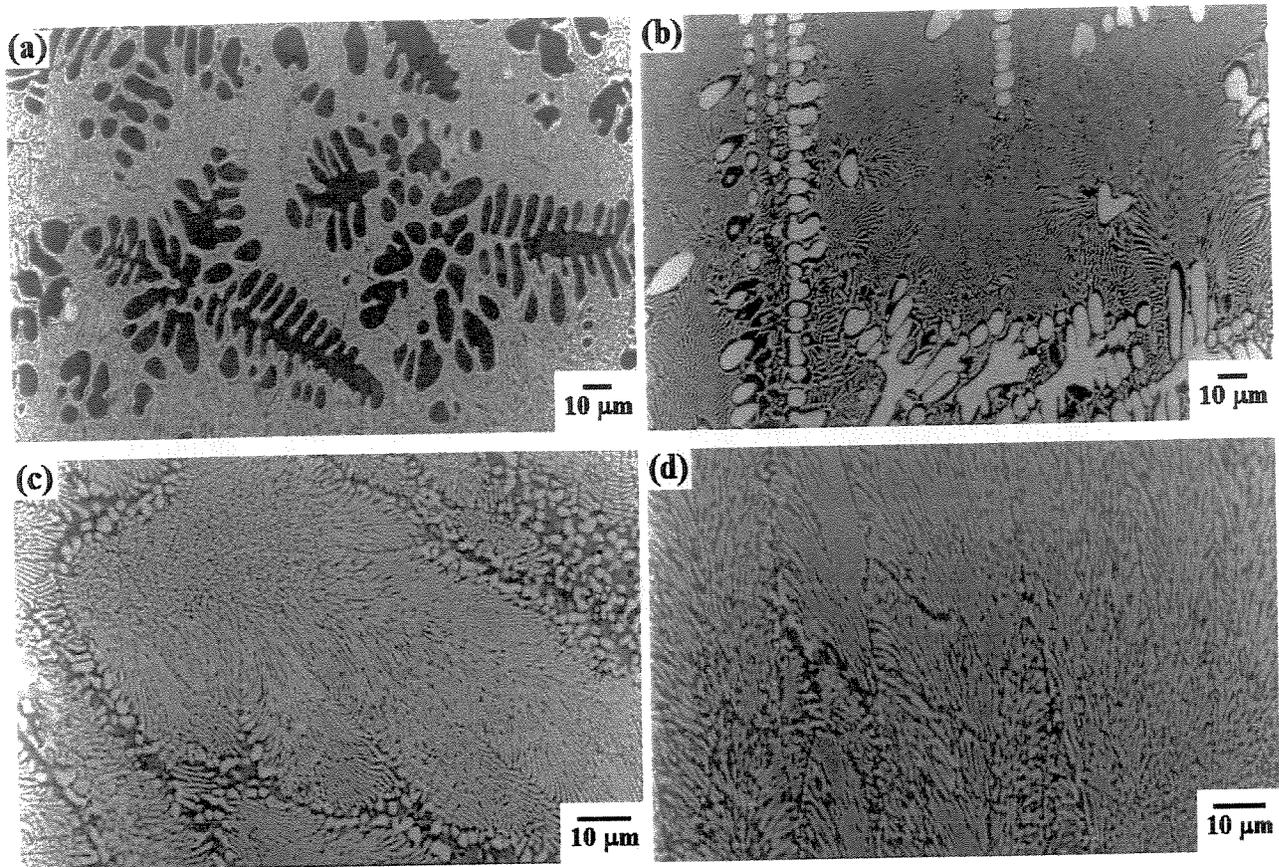


Figura 4-1 -Microestruturas da liga eutética FeAlNb22 como fundida, onde a fase escura é a $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$ e a fase clara é a $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ (a) hipoeutética ($\text{Fe}_{68,5}\text{Al}_{23,5}\text{Nb}_8$) (b) hipereutética ($\text{Fe}_{67}\text{Al}_{21,5}\text{Nb}_{11,5}$) (c) eutética ($\text{Fe}_{67,5}\text{Al}_{22,8}\text{Nb}_{9,7}$) (d) com adição de molibdênio ($\text{Fe}_{67,1}\text{Al}_{22,7}\text{Nb}_{9,7}\text{Mo}_{0,5}$).

No sistema Fe-Al-Nb tem-se, no campo ternário um vale eutético representado por uma linha que caminha com uma suave inclinação na direção do sistema binário Fe-Al, gerando microestruturas eutéticas até aproximadamente 45 % em átomos de alumínio. A partir dessa composição entra-se em um campo trifásico, ou seja, além das fases $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$ e $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ do eutético, forma-se também a fase Al_3Nb [Mota, 1998], [Bejarano, 1993].

A liga FeAlNb41 possui maior conteúdo de alumínio e foi preparada em conjunto com a liga anterior com o objetivo de avaliar a influência do conteúdo de alumínio nas fases do eutético. A fase Fe_2Nb é intermetálica, portanto, possui alta entropia de fusão e dissolve até 50 % em átomos de Al [Raghavan, 1987]. Na Figura 4-2c pode-se observar uma microestrutura mais complexa para a liga com cerca de 41 % em átomos de Al. O aumento desse elemento provoca um comportamento facetado da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, como esperado para uma fase intermetálica. Sua microestrutura consiste de uma complexa unidade na estrutura eutética, crescendo de maneira anisotrópica e controlando a morfologia do eutético.

Ligas hipo e hipereutéticas foram também preparadas para esta composição eutética com maior conteúdo de alumínio. Essas ligas possuíam conteúdos de 7,5 e 10,7 % em átomos de nióbio, respectivamente. A Figura 4-2a mostra a formação primária da fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$ para a liga hipoeutética e a Figura 4-2b a formação da $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, na qual pode-se ver claramente o comportamento facetado desta fase. A essa liga também acrescentou-se uma pequena quantidade de molibdênio (0,5 % em átomos) e a microestrutura não apresentou a formação de nenhum precipitado quando analisada em microscópio ótico e eletrônico de varredura (Figura 4-2d).

4.3 Solidificação Direcional da FeAlNb22

Com o objetivo de obter estruturas orientadas, com fases alinhadas com a direção do fluxo de calor, após a preparação de ligas eutéticas no estado bruto de fusão, foi realizada a solidificação direcional em forno tipo Bridgman vertical com aquecimento indutivo. A liga eutética FeAlNb22 foi processada sob taxas de crescimento que variaram entre 0,5 e 6 mm/h. Lingotes com cerca de 25 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro, os quais possuíam formato aproximadamente cilíndrico, foram obtidos. A análise microestrutural dessas amostras forneceu resultados interessantes a respeito da morfologia e da regularidade da microestrutura.

A Figura 4-3 apresenta um aspecto geral dos lingotes obtidos. Cortes longitudinais e transversais possibilitaram a investigação da evolução da microestrutura ao longo desses. Os lingotes estão divididos basicamente em três regiões. A primeira diz respeito à base do mesmo, onde ocorre o início da solidificação, e é constituída por dendritas da fase primária $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$

mais eutético irregular. Esta região varia em extensão com o aumento da velocidade de crescimento empregada, até ~ 7 mm distante do extremo inferior do lingote, estando a fase primária precipitada em maior ou menor concentração. A morfologia da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ nesta liga apresenta comportamento não facetado, como pode ser observado na Figura 4-3a (região da base do lingote), em acordo com a discussão da seção anterior.

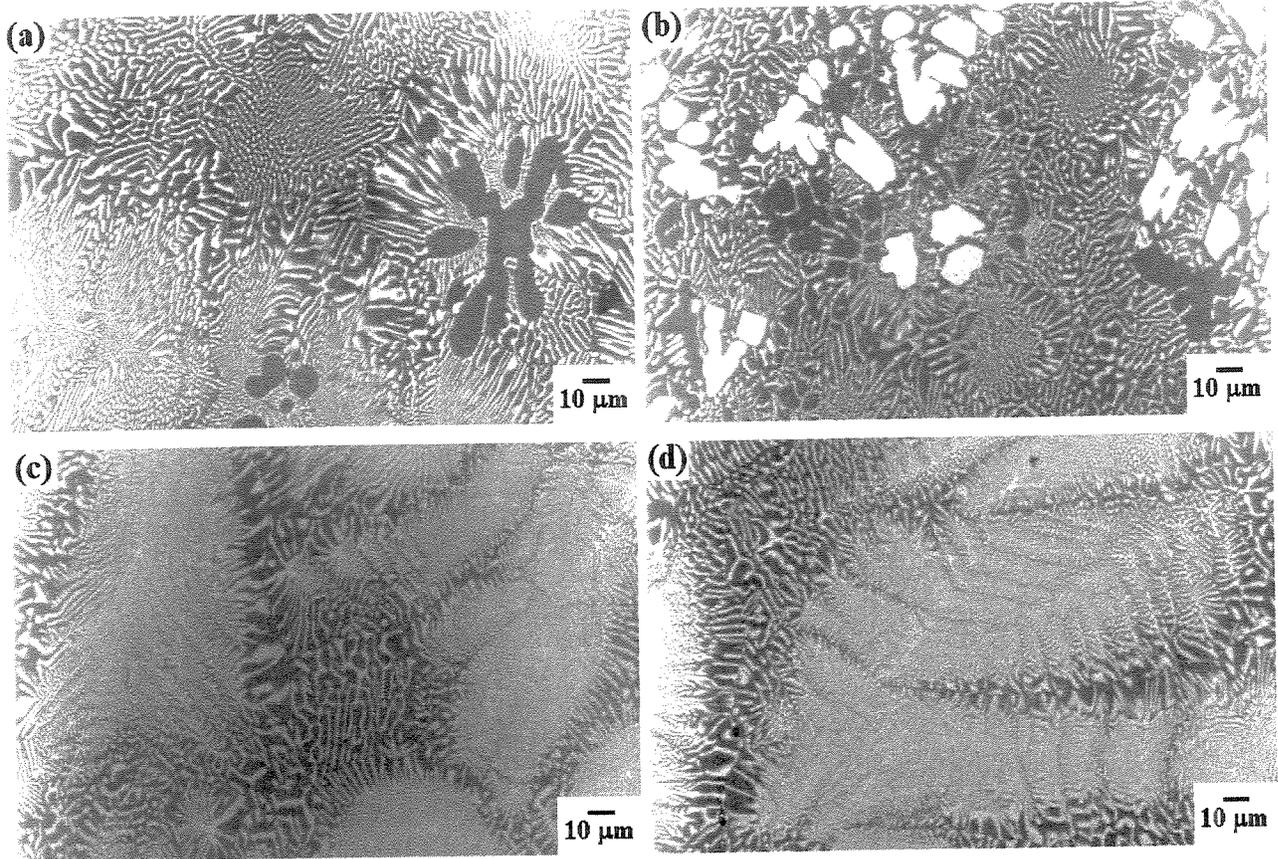


Figura 4-2 - Microestruturas da liga eutética FeAlNb41 como fundida, onde a fase escura é a $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$ e a fase clara é a $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ (a) hipoeutética ($\text{Fe}_{50,5}\text{Al}_{42}\text{Nb}_{7,5}$) (b) hipereutética ($\text{Fe}_{48,9}\text{Al}_{40,4}\text{Nb}_{10,7}$) (c) eutética ($\text{Fe}_{49,7}\text{Al}_{41,2}\text{Nb}_{9,1}$) (d) com adição de molibdênio ($\text{Fe}_{49,7}\text{Al}_{41,2}\text{Nb}_{8,6}\text{Mo}_{0,5}$).

A formação primária da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ no início da solidificação segrega soluto para o líquido durante a sua solidificação, o que leva a composição do líquido a deslocar-se em direção à composição eutética. Esse fato pode estar relacionado a uma composição inicial fora da eutética, devido à dificuldade em estabelecer a proporção exata na preparação dessas ligas. Porém, a falta

de informação sobre o diagrama de fases do sistema Fe-Al-Nb leva a especulações sobre a zona de crescimento cooperativo deste sistema. Segundo Kofler [Kofler, 1950], sistemas onde as fases componentes possuem pontos de fusão muito diferentes levam a uma zona cooperativa fora da posição de simetria com relação à composição eutética. Dentro da zona de crescimento cooperativo, as duas fases são capazes de crescer lado a lado por meio de um mecanismo de difusão de curto alcance, em uma razão de crescimento que exceda a de ambas as fases. Para estabelecer o crescimento eutético um conjunto de condições deve ser atingido (composição e superesfriamento), e tais condições estão relacionadas com a formação de uma interface sólido/líquido em equilíbrio com uma frente plana de solidificação. Esta condição pode ser alcançada pela região da Figura 4-3b, a qual é constituída por lamelas ou fibras de curto alcance e alinhadas com a direção de retirada do fluxo de calor.

Nesta região também observa-se um tipo de defeito de solidificação na forma de uma faixa de interrupção nas lamelas, perpendicular à direção da retirada do fluxo de calor (Figura 4-3c). Não evidencia-se após este defeito nenhuma alteração no espaçamento das lamelas, como aquele decorrente da variação na taxa de solidificação. Esse defeito também é encontrado em outros sistemas eutéticos solidificados direcionalmente, como por exemplo, o Ni-Al-Fe [Chen, 1995]. No presente caso, a utilização de um equipamento antigo, leva à hipótese de um desgaste no eixo do motor que movimenta a amostra causar rápidas paradas, as quais interrompem o crescimento direcional das fases.

No caso de ligas eutéticas, pode-se identificar a morfologia da interface de solidificação em uma amostra que tenha a sua velocidade de crescimento alterada. A separação das fases do eutético tem íntima relação com essa velocidade, sendo a microestrutura mais fina em velocidades maiores (Figura 4-3d). Nas amostras preparadas, algumas vezes o topo do lingote, onde reside o último líquido a solidificar-se, foi resfriado muito rapidamente produzindo uma microestrutura muito fina e não direcionada, delimitando a forma da interface sólido/líquido. A Figura 4-4 mostra uma interface plana de solidificação, indicando que a condição ideal de superesfriamento, velocidade de crescimento e gradiente térmico, para o crescimento direcional, foi alcançada. Neste caso, as fases crescem perpendicularmente à interface sólido/líquido e alinhadas com o eixo principal da amostra.

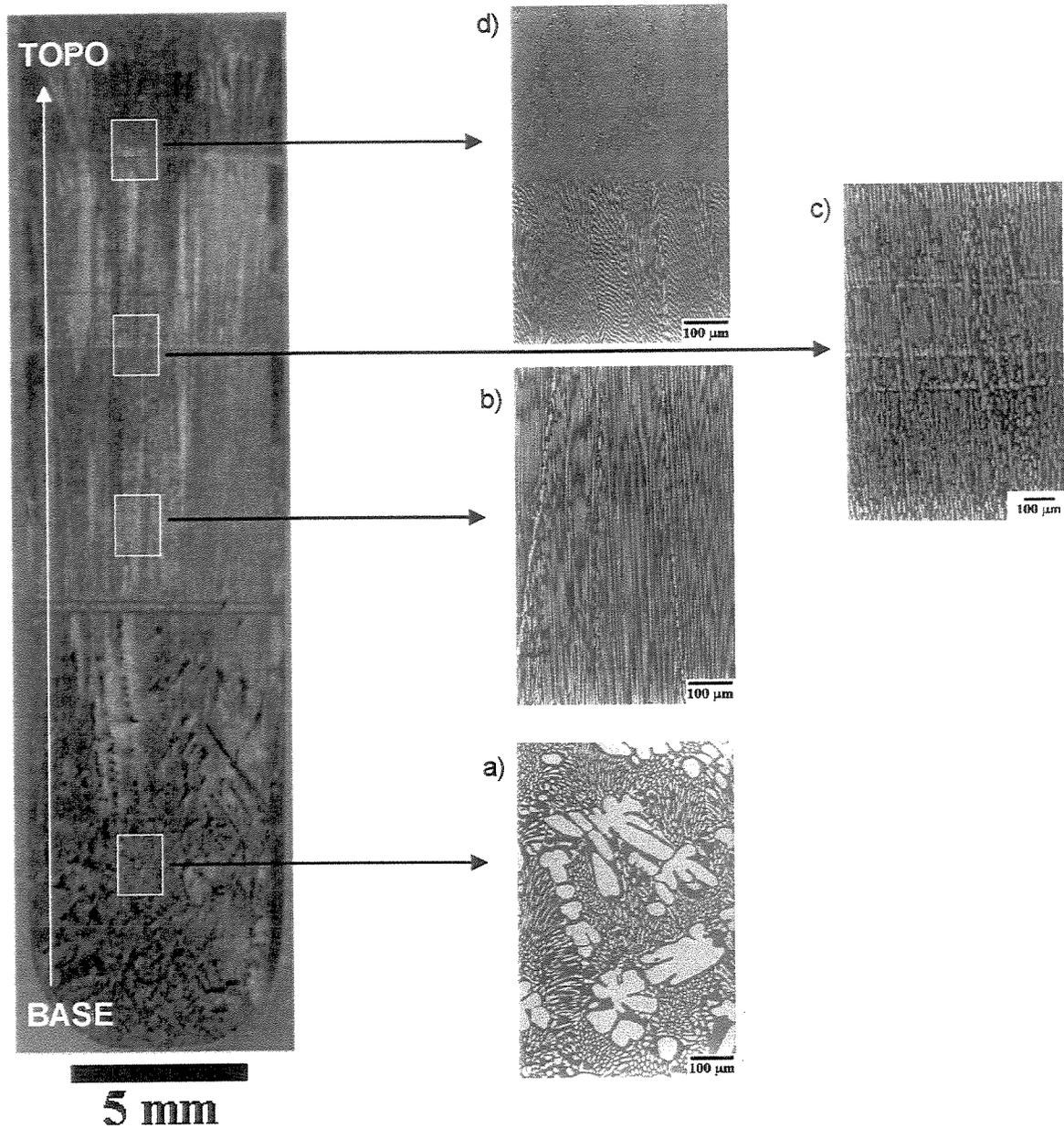


Figura 4-3 - Aspecto geral dos lingotes solidificados direcionalmente da liga eutética FeAlNb₂₂, seção longitudinal do lingote (a) região ampliada da base do lingote, (b) região ampliada do meio do lingote, (c) região ampliada dos defeitos de linha, (d) alteração microestrutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento.

As microestruturas obtidas para a liga eutética FeAlNb₂₂, em condições de crescimento direcional sob taxas de 6, 5, 2,5, 1,1 e 0,5 mm/h são mostradas nas Figura 4-5 a Figura 4-9. A taxa de crescimento tem importante função na formação da microestrutura de uma liga eutética.

O aumento ou decréscimo desse parâmetro pode formar microestruturas regulares lamelares ou fibrosas, e irregulares. No presente caso, as taxas mais elevadas (2,5; 5 e 6 mm/h) apresentaram morfologia constituída de lamelas e fibras em proporções equivalentes. A morfologia lamelar foi dominante em 1,1 mm/h apresentando lamelas de curto alcance. A transição lamelar/fibrosa ainda não é completamente entendida.

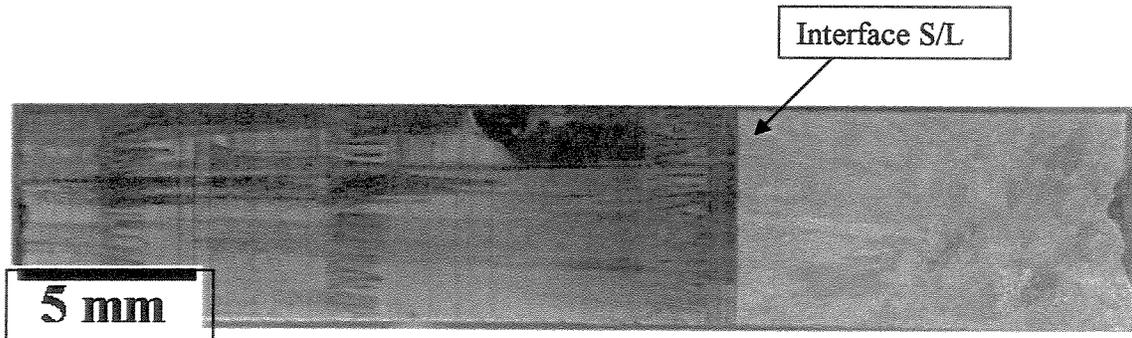


Figura 4-4 - Macroestrutura do lingote obtido para a liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente, mostrando a forma da interface sólido/líquido. O sentido de movimentação da interface é da esquerda para a direita.

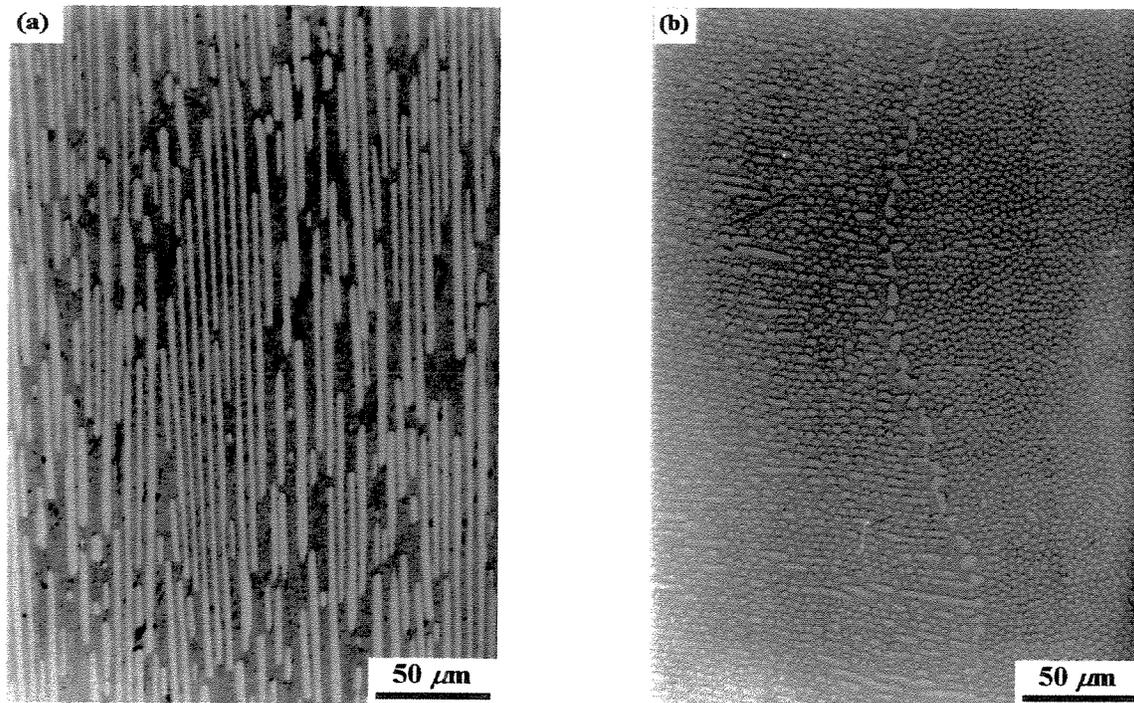


Figura 4-5 – Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 6$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.

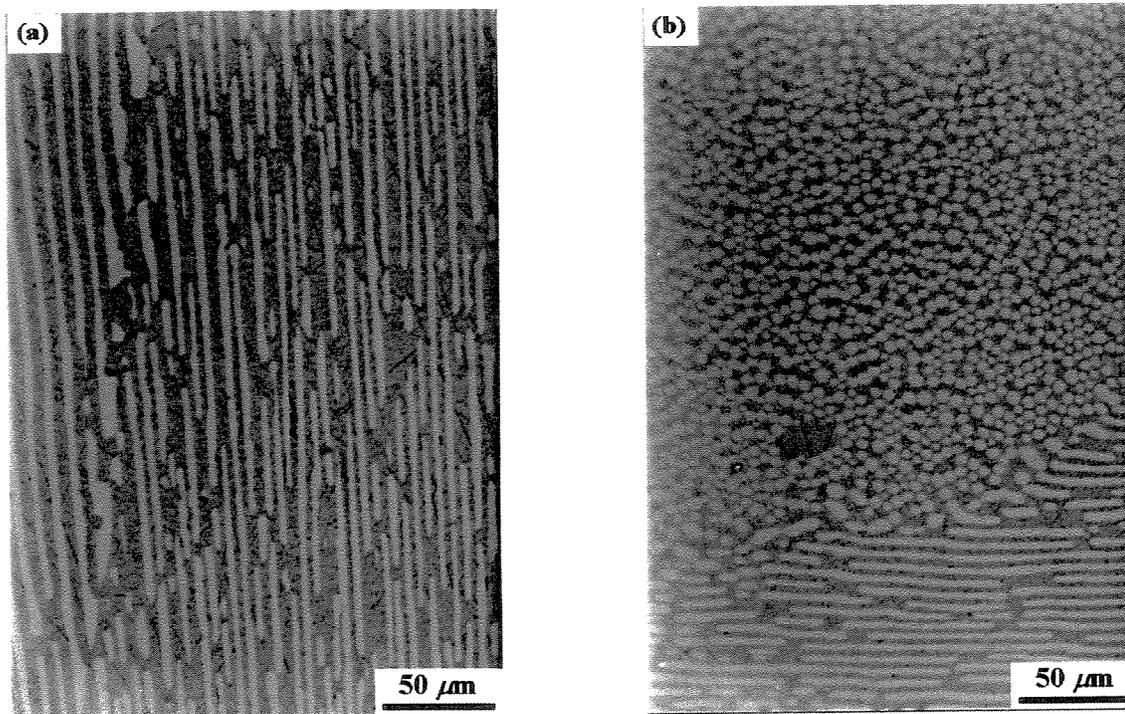


Figura 4-6 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 5$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.

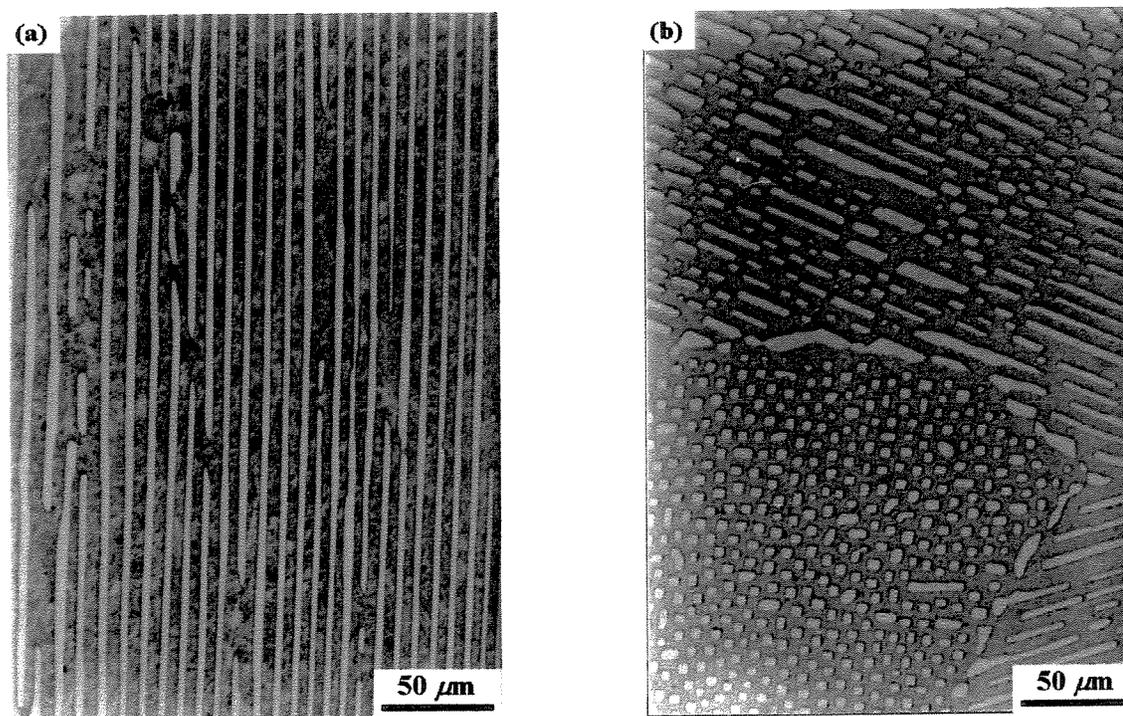


Figura 4-7 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 2,5$ mm/h (a) seção longitudinal (b) seção transversal.

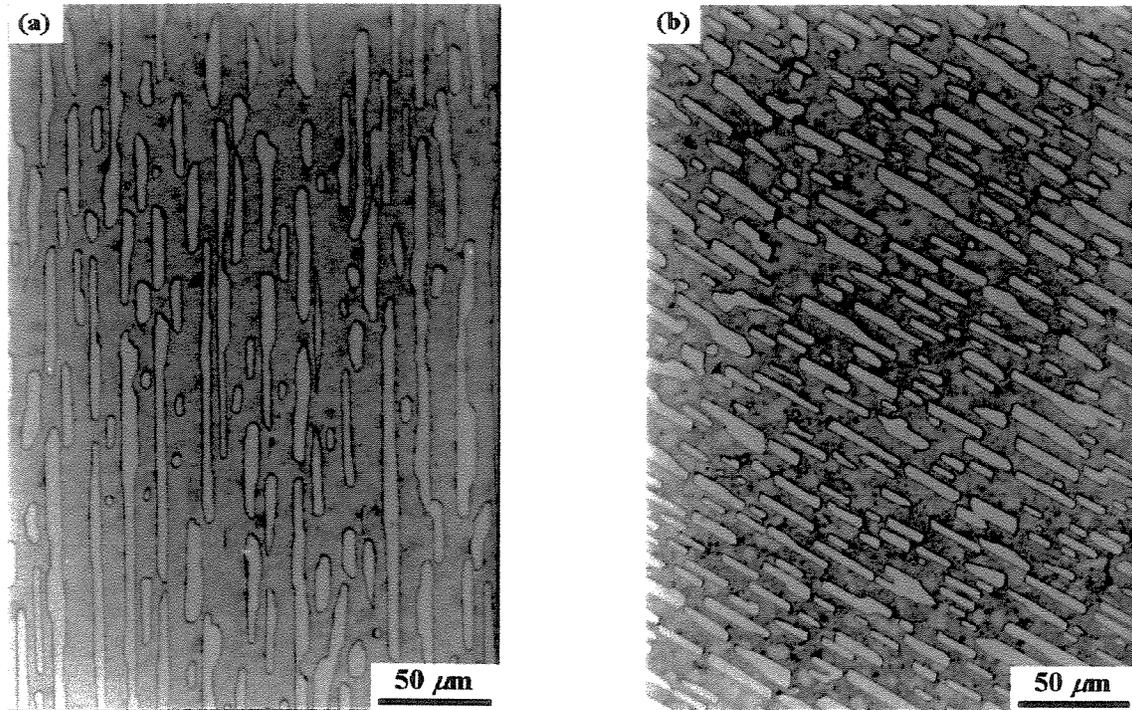


Figura 4-8 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 1,1$ mm/h
(a) seção longitudinal (b) seção transversal.

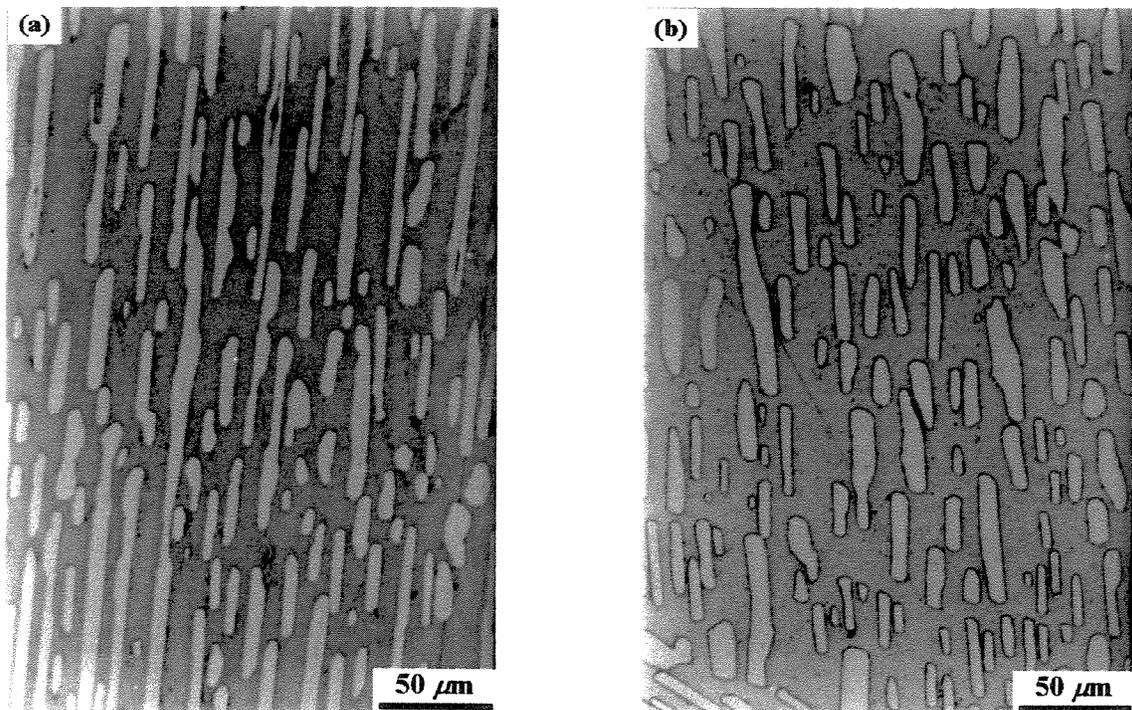


Figura 4-9 - Micrografia da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente, $v = 0,5$ mm/h
(a) seção longitudinal (b) seção transversal.

Para Hunt e Chilton [Hunt, 1963], a direção de crescimento é um fator determinante, a lamela transforma-se em fibra somente quando uma nova direção de crescimento não está no plano lamelar. Os mesmos autores consideram a previsão da transição lamelar/fibrosa através da análise da fração volumétrica das fases do eutético (f_v). Se f_v for maior que 32 %, serão formadas apenas lamelas, se f_v for menor que 32 % pode-se encontrar estruturas com lamelas e fibras. Também contribuem para a transição a presença de fases primárias e de impurezas que levam ao crescimento com interface tipo celular.

Medidas da fração volumétrica das fases em amostras solidificadas direcionalmente foram realizadas. Sob as taxas de crescimento avaliadas (0,5; 2,5 e 4 mm/h), a fração da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ nas colônias lamelares variou entre ~29 e 35 %, e nas colônias fibrosas de ~31 a 33 %. Estes valores ficaram no limite estabelecido por Hunt e Chilton para o favorecimento da formação da microestrutura lamelar [Hunt, 1963]. Na Figura 4-10 pode-se observar colônias com fibras e colônias com lamelas, onde medidas da fração volumétrica da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ foram feitas.

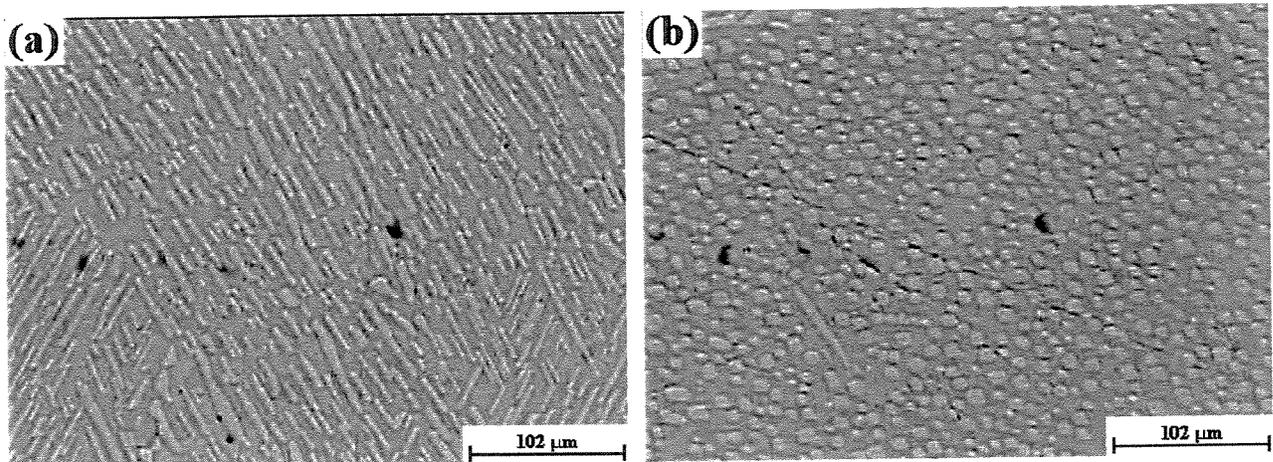


Figura 4-10 - Exemplos de regiões lamelares e fibrosas onde realizaram-se avaliações das frações volumétricas das fases do eutético. Liga solidificada com $v = 1,6$ mm/h.

A amostra processada sob taxa de 0,5 mm/h mostrou um comportamento interessante. Em sua seção longitudinal pode-se observar regiões com estrutura eutética orientada, intercaladas com regiões de eutético celular. A interface celular pode ocorrer em presença de pequenas quantidades de impurezas. Isso acontece quando a razão entre o gradiente térmico e a taxa de

solidificação (crescimento), G/R , na interface sólido/líquido é muito pequena para evitar o superesfriamento constitucional [Kraft, 1966]. Essa estrutura é mais proeminente em lingotes solidificados em taxas de crescimento baixas que nas mais altas. Pequenas perturbações, como leves alterações na taxa de crescimento, podem produzir colônias no material solidificado direcionalmente. Depois de estabelecida a frente plana de solidificação ou mesmo a celular, o regime de crescimento deveria manter-se, o que pressupõe a ocorrência de pequenas perturbações no sistema de crescimento, as quais tornam-se mais evidentes sob taxas de crescimento mais baixas.

A Figura 4-11 mostra contornos de colônias eutéticas em seções longitudinal e transversal da amostra FeAlNb22 solidificada direcionalmente com taxa de 2,5 mm/h. São observadas colônias com diferentes morfologias e direções de crescimento com relação ao eixo da amostra. Na seção transversal da amostra (Figura 4-11b) observa-se duas colônias eutéticas, sendo uma constituída por lamelas e outra por fibras. Uma explicação para essa coexistência é exatamente o desvio na direção das lamelas observado na Figura 4-11a, acompanhado por uma mudança na direção cristalográfica das lamelas [Davies, 1977].

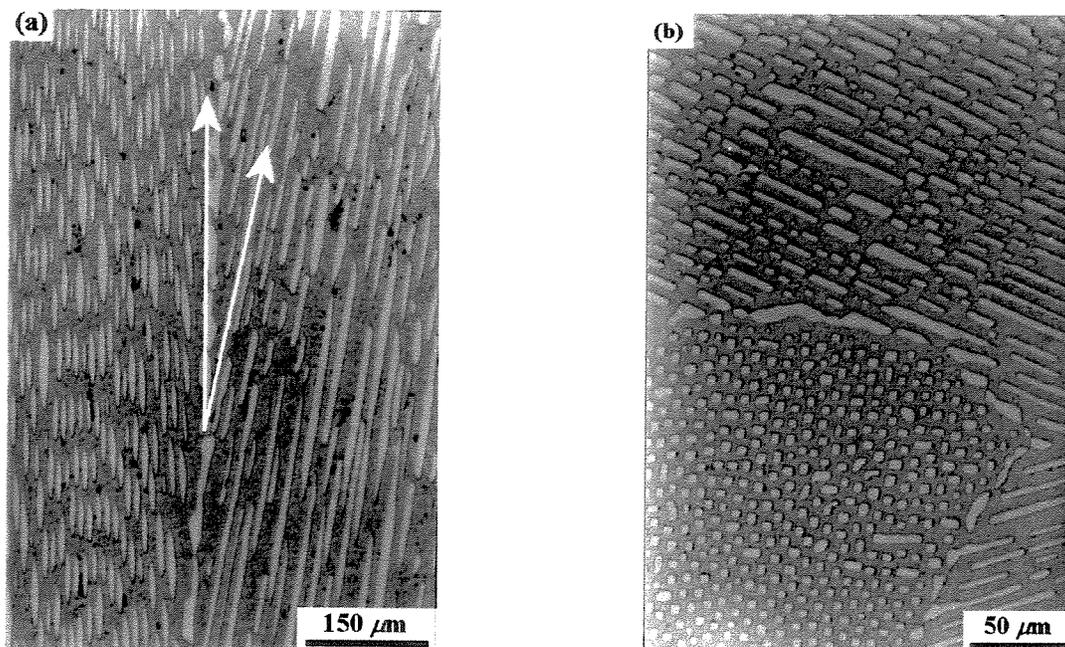


Figura 4-11 - Interface entre colônias constituídas por lamelas em diferentes direções com relação ao eixo da amostra ($v = 2,5$ mm/h), (a) seção longitudinal, (b) seção transversal mostrando a formação de uma colônia lamelar adjacente a uma colônia de fibras.

Orientações lamelares podem desenvolver-se em colônias eutéticas por diferentes razões. Muitas fases exibem razões de crescimento anisotrópicas e as duas fases tendem a crescer em direções cristalográficas particulares. A estabilidade da morfologia lamelar com respeito à fibrosa está relacionada à seleção de interface entre as fases, durante o crescimento, de baixa energia. É possível que as fases estejam orientadas de maneira que a energia mínima entre elas não possa ser produzida em qualquer plano. Entretanto, uma energia interfacial suficientemente baixa pode estar presente e produzir lamelas dentro de um pequeno intervalo de direções de crescimento. Tal direção não é paralela a ambos os planos de menor índice das fases e o processo de crescimento irá favorecer a seleção de mínima energia interfacial [Elliott, 1977].

O mesmo material foi solidificado direcionalmente com taxas de crescimento iguais em equipamentos diferentes, tendo sido observadas algumas alterações na microestrutura do mesmo. Esses equipamentos estão descritos no capítulo 3 (seção 3.3), sendo denominados de equipamento A e equipamento B. Utilizando-se taxa de crescimento igual a 5 mm/h, pôde ser constatada maior regularidade e homogeneidade na microestrutura da liga processada no equipamento A. Esse equipamento possuía bobina com espaçamentos iguais e também proporcionava um gradiente de temperatura maior. No equipamento B, utilizado no preparo da maioria das amostras, a bobina tinha espaçamento variável, sendo possível o aumento do gradiente térmico por meio do aumento da potência da fonte de rádio frequência. No entanto, um gradiente compatível ou mesmo maior que o obtido no equipamento A não foi alcançado nas condições testadas para o equipamento B. Essas condições, descritas no capítulo 3, consistiram em utilizar diferentes bobinas e variar a potência da fonte do forno.

A Figura 4-12 mostra a evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento. Esses resultados apresentam valores obtidos em um mesmo gradiente para a liga eutética FeAlNb22, sendo possível avaliar o efeito da taxa de crescimento na microestrutura eutética. A relação entre a taxa de crescimento e o espaçamento entre as fases do eutético está em concordância com a equação clássica de Jackson e Hunt, $\lambda^2 v = \text{constante}$ [Jackson, 1966]. Essa constante pôde ser estimada através dos valores obtidos nos experimentos onde foram aplicadas as velocidades de crescimento iguais a 0,5; 1,6; 2,5; 4 e 5 mm/h. O valor da constante neste trabalho é de aproximadamente $1,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{h}$.

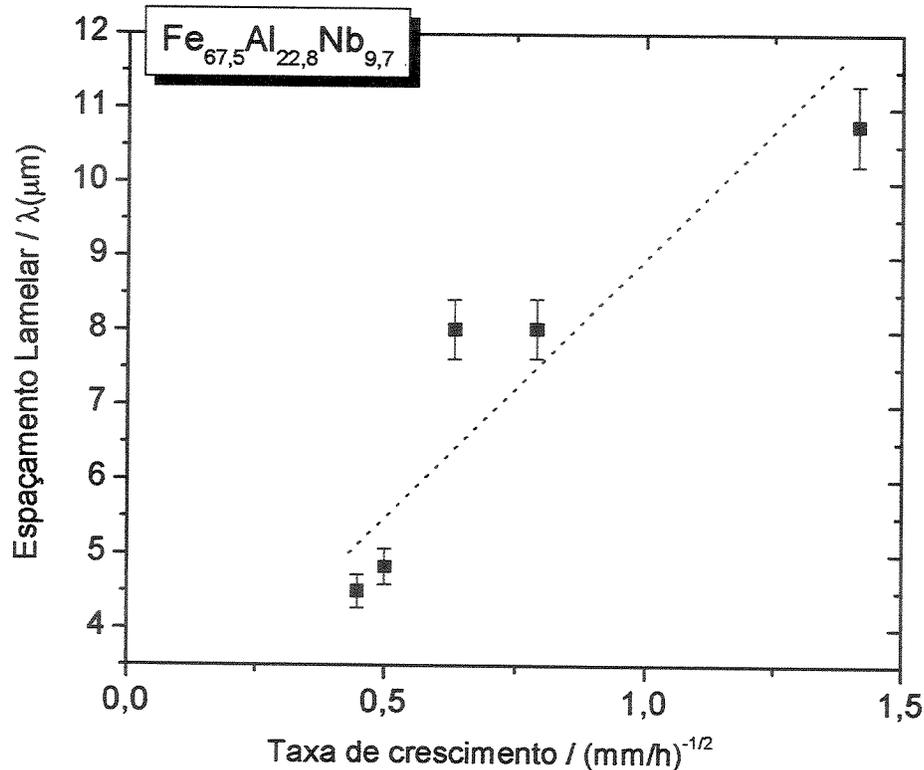


Figura 4-12 – Evolução do espaçamento entre as fases do eutético em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

Ao aplicar-se o processo de solidificação direcional a uma liga eutética tem-se como objetivo alinhar as fases da mesma em uma certa direção, que é a do fluxo de calor, formando um material com propriedades anisotrópicas. Considerando-se o formato aproximadamente cilíndrico das amostras obtidas no presente trabalho, o ideal seria as fases estarem alinhadas com o eixo do cilindro. Isso não ocorre para a amostra em sua totalidade, como pode ser visualizado na Figura 4-11a. Tal fato significa que para uma certa colônia eutética ocorre um desvio na direção de crescimento da fase com relação à direção de retirada de calor (mesma direção do eixo do cilindro). A solidificação de eutéticos ocorre com a formação de centros dúplices, que crescem simultaneamente, onde as lamelas estendem-se lateralmente com interface sólido/líquido bem definida até entrar em contato com outro núcleo, o qual cresce de maneira similar resultando na formação de contornos entre colônias e, portanto, em uma estrutura de colônias [Elliott, 1977].

Assim, uma colônia eutética é aquela que exibe regularidade espacial entre as suas fases constituintes.

A análise de difração de raios-X de amostras processadas por solidificação direcional mostra características interessantes sobre o modo de solidificação das fases $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$. Na solidificação direcional, diferentemente do processamento por fusão a arco, condições próximas ao equilíbrio são atingidas. Nesses dois casos, a direção de crescimento é a do fluxo de calor durante a solidificação, ou seja, a orientação dos planos cristalográficos das fases também é governada pela direção do fluxo de calor. Estudos mostram que existe uma tendência preferencial de crescimento dos planos cristalográficos das fases, cujo objetivo é atingir uma energia interfacial mínima, pois o processo de crescimento favorece a seleção de contornos de interface semicoerentes e de baixa energia. Por exemplo, no sistema Al-CuAl_2 a orientação das lamelas durante o crescimento direcional varia de 8 a 12°, [Elliott, 1977].

Difratogramas das seções transversais da liga eutética FeAlNb_{22} solidificada direcionalmente sob várias taxas de crescimento, são mostrados na Figura 4-13 a Figura 4-16. Nesses difratogramas, alguns picos observados no estado bruto de fusão são eliminados quando a amostra é solidificada direcionalmente. O desaparecimento de tais picos está relacionado à textura do compósito, devido a direcionalidade imposta no crescimento. O difratograma da Figura 4-13 apresenta como picos mais intensos da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, os picos localizados nos planos (110) e (220). Porém a fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$ (matriz) tem o pico mais intenso no plano (110). Em velocidades maiores (1,1 e 5 mm/h), embora apresentando menor intensidade, o plano (110) da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ continua sendo o mais intenso (Figura 4-14 e Figura 4-15). Sob taxa de 17,5 mm/h a liga possui microestrutura degenerada, ou seja, não alinhada com a direção do fluxo de calor, neste caso o difratograma de raios-X é semelhante ao da amostra como fundida, onde o pico mais intenso para a fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ é o do plano (112). Tal comportamento pode ser relacionado à regularidade obtida nas amostras para as quais a fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ cresce preferencialmente no plano (110). As orientações preferenciais mudam com relação às condições de solidificação.

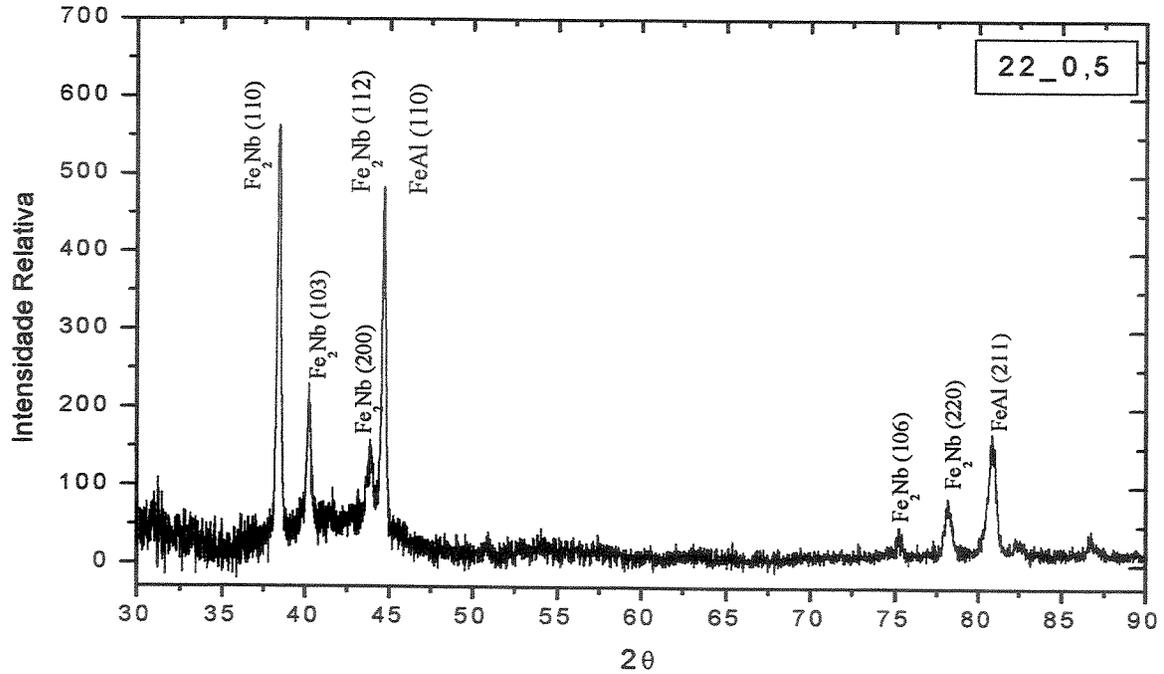


Figura 4-13 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 0,5 mm/h.

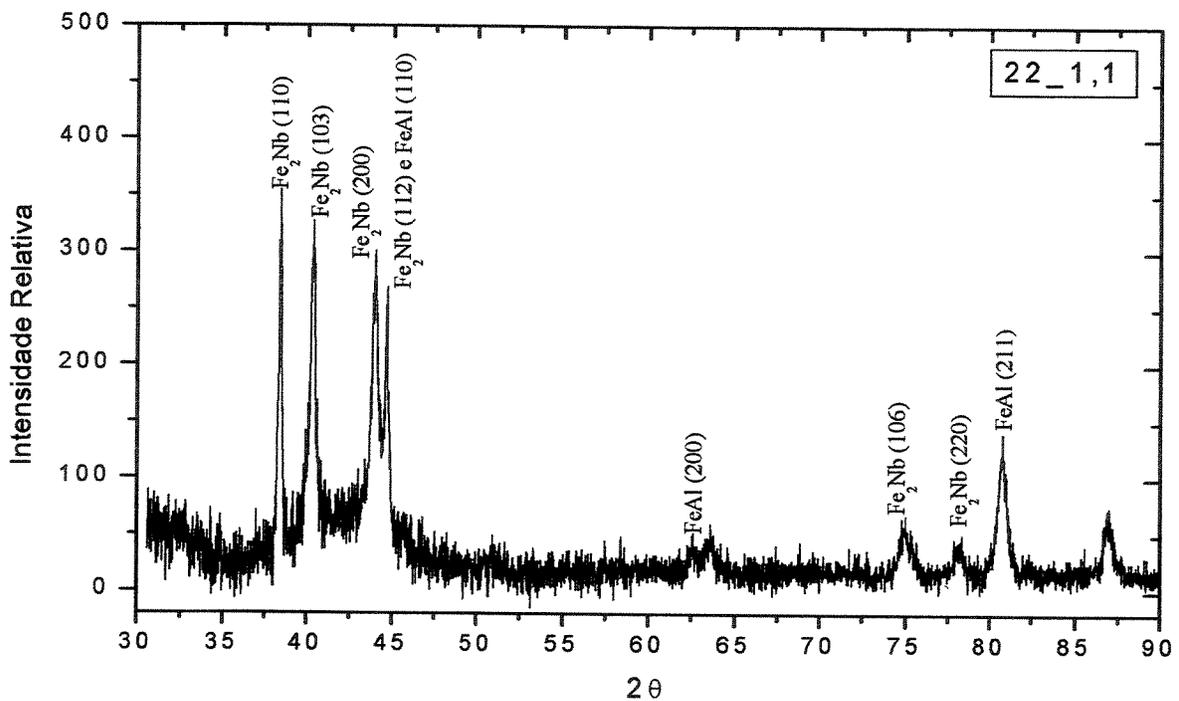


Figura 4-14 - Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb22, sob taxa de crescimento de 1,1 mm/h.

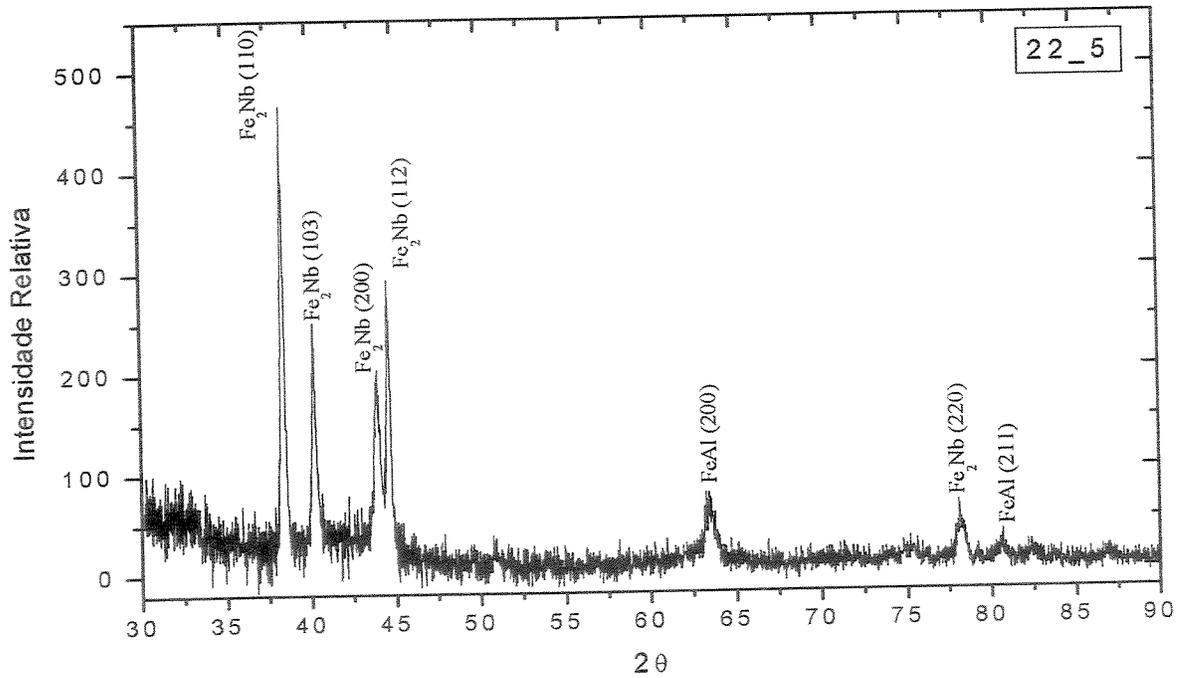


Figura 4-15 – Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb₂₂, sob taxa de crescimento de 5 mm/h.

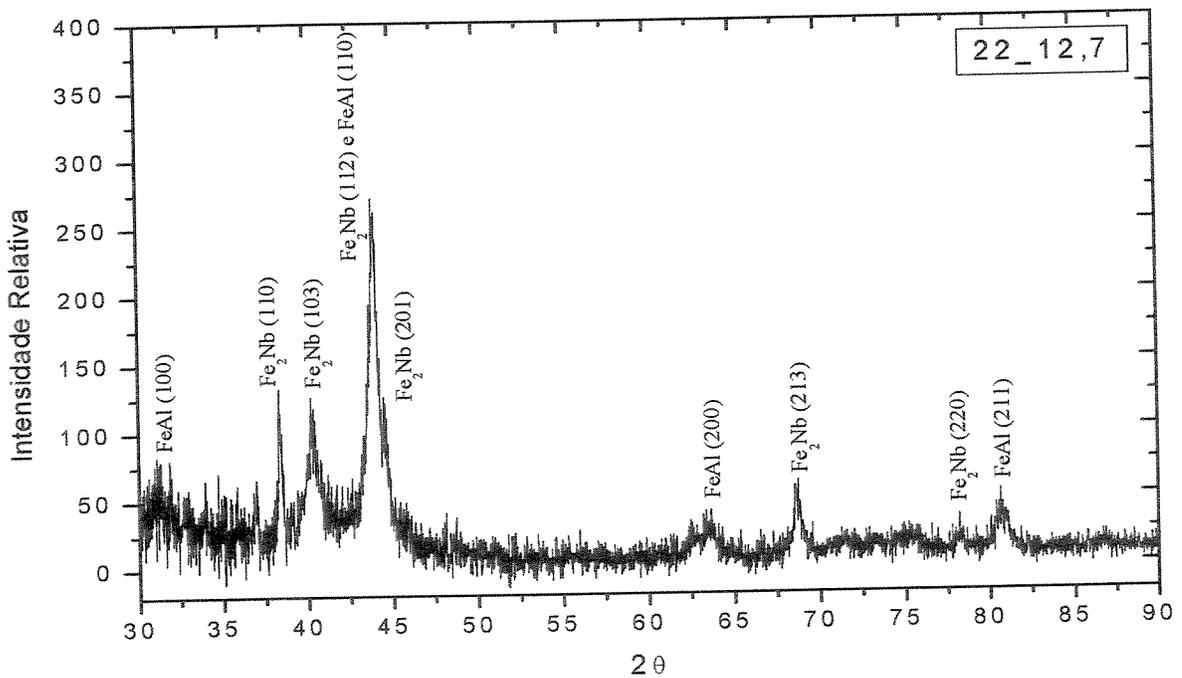


Figura 4-16 – Difratoograma de análise de raios-X feita em seção transversal à direção de solidificação da liga FeAlNb₂₂, sob taxa de crescimento de 12,7 mm/h.

Após a solidificação direcional as amostras foram submetidas a microanálise eletrônica (EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva) fazendo-se uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), que possibilitou a análise semiquantitativa da composição química das ligas eutéticas ternárias. Da mesma forma, foi possível avaliar a composição de cada fase constituinte do eutético Fe-Al-Nb e também examinar a distribuição dos elementos Fe, Al e Nb na microestrutura do lingote solidificado. Seções de área longitudinais, livres de ataque químico, das amostras solidificadas direcionalmente foram analisadas. A Tabela 4.1 e a apresentam os resultados obtidos para a amostra FeAlNb22 com velocidade de crescimento igual a 2,5 mm/h. As regiões 1, 2, 3 e 4 especificadas na Tabela 4.1 referem-se a regiões da base ao topo do lingote obtido. Essas regiões podem ser visualizadas na Figura 4-17.

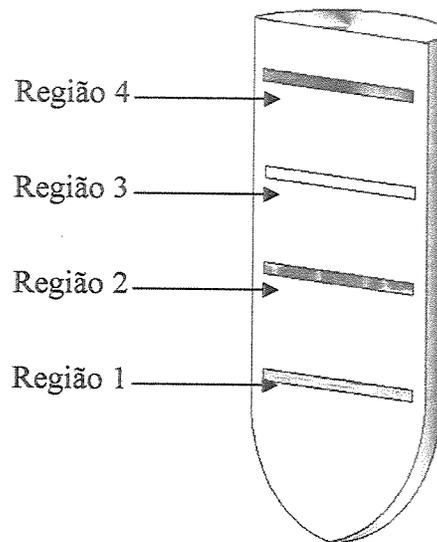


Figura 4-17 – Formato do lingote obtido por solidificação direcional e posição das regiões analisadas por espectrometria de energia dispersiva.

Na micrografia da Figura 4-18a observa-se o contraste entre as fases que formam o eutético na liga FeAlNb22. As lamelas de cor cinza clara constituem a fase $(Fe,Al)_2Nb$ e as lamelas de cor escura a fase $(Fe,Al,Nb)_{ss}$. Tomando como referência a composição nominal da liga eutética, composição em que a amostra foi preparada, observa-se uma pequena, mas significativa variação no teor medido dos elementos Fe, Al e Nb, principalmente nos elementos Al e Nb (Tabela 4.1). Tal variação em relação à composição nominal pode ser conseqüência da diferença entre os números atômicos (Z) do Al ($Z = 27$) e do Nb ($Z = 41$) e do programa computacional utilizado

para o cálculo das composições. As medidas das composições químicas para as fases dessa liga eutética mostram que, como esperado, o alumínio se divide igualmente entre as fases, mantendo a proporção Fe/Al em ambas. As fases são $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, estando o alumínio em solução sólida na fase Fe_2Nb , e $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, que é uma solução sólida de alumínio e nióbio em ferro.

Tabela 4.1 – Análise da composição por EDS da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente com velocidade de crescimento $v = 2,5$ mm/h.

FeAlNb22	EDS (% atômica)			Composição nominal		
	Fe	Al	Nb	Fe	Al	Nb
1	67,57	21,13	11,30	67,5	22,8	9,7
2	68,37	21,95	9,68	67,5	22,8	9,7
3	67,85	20,91	11,24	67,5	22,8	9,7
4	67,26	22,27	10,47	67,5	22,8	9,7

Tabela 4.2 – Análise de composição por EDS da distribuição do Fe, do Al e do Nb nas fases $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$.

FeAlNb22	$(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$		$(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$	
	% at.	D_m^*	% at.	D_m^*
Fe	54,58	0,25	74,22	0,36
Al	16,94	0,25	24,57	0,31
Nb	28,48	0,07	1,12	0,09

D_m^* - Desvio padrão da porcentagem em átomos.

Mapas da distribuição dos elementos foram feitos por imagens de raios-X, em microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de avaliar como os elementos de liga estavam distribuídos nas fases do eutético. A Figura 4-18 mostra micrografias da região eutética analisada e a distribuição de cada elemento (Fe, Al e Nb) nessa seção da amostra. O elemento alumínio apresenta-se distribuído de maneira praticamente uniforme nas fases $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, enquanto o nióbio concentra-se mais na $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e o ferro encontra-se numa concentração pouco mais acentuada na fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$.

A liga FeAlNb22 foi solidificada direcionalmente com a adição de 0,5 % em átomos de molibdênio, cujo objetivo foi avaliar a influência desse elemento na morfologia do eutético. Sabe-se que a adição de elementos de liga em sistemas eutéticos pode causar mudanças na microestrutura, por exemplo, no sistema NiAl-Cr a adição do molibdênio (0,6 % em átomos) causa a formação de fibras e lamelas facetadas da fase (Cr,Mo), em vez das fibras não facetadas encontradas no NiAl-Cr [Cline, 1971]. Como discutido anteriormente (item 1.2), a adição de molibdênio à liga FeAlNb22 não formou novas fases, indicando que este elemento foi dissolvido em uma ou ambas as fases do eutético $(Fe,Al)_2Nb/(Fe,Al,Nb)_{ss}$. Mais especificamente, com o objetivo de observar alguma transição morfológica (lamelar-fibrosa), foi realizada a solidificação direcional da FeAlNb22Mo sob taxa de 2 mm/h. A microestrutura obtida apresentou-se parcialmente alinhada com a direção do fluxo de calor, sendo formada em sua maioria por células eutéticas (Figura 4-19). Tal comportamento mostra a sensibilidade da microestrutura, quando solidificada de maneira controlada, quanto a elementos de liga.

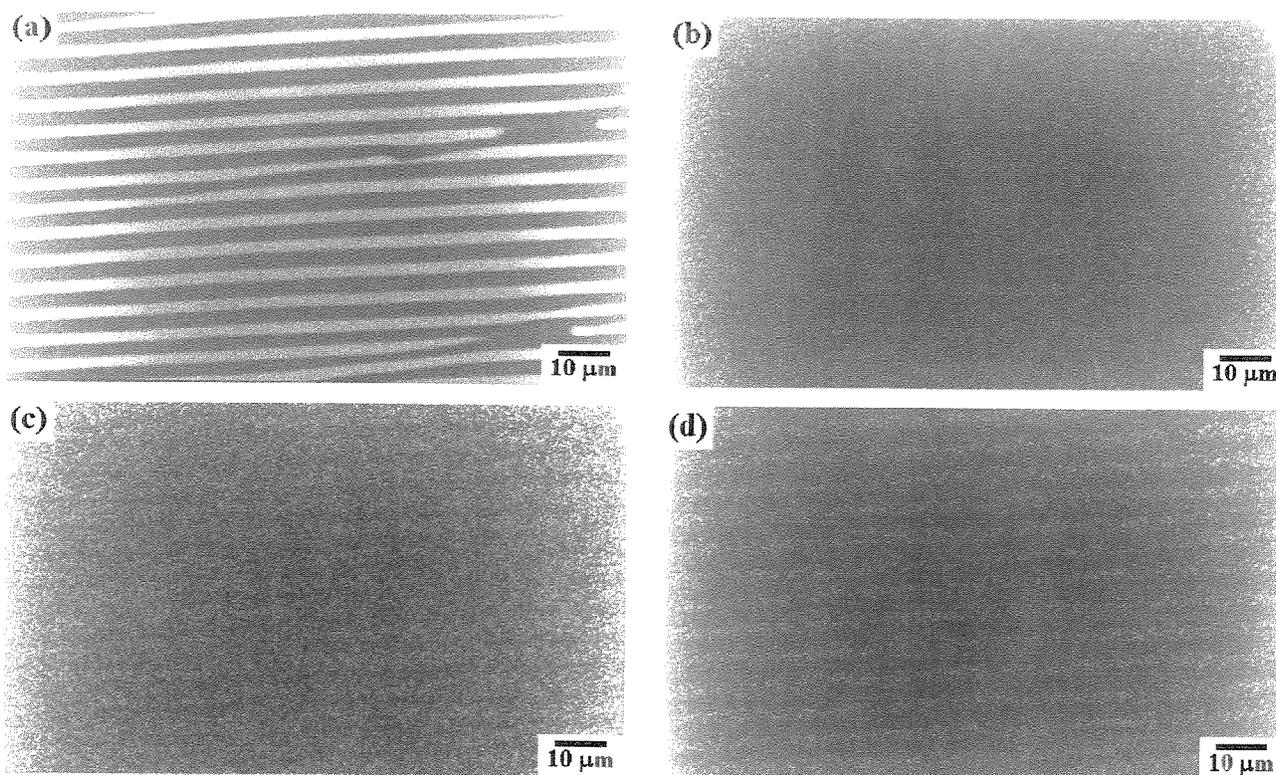


Figura 4-18 – Mapas da distribuição dos elementos na liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento de 5 mm/h: (a) região analisada de seção longitudinal, (b) distribuição do elemento alumínio, (c) distribuição do elemento ferro e (d) distribuição do elemento nióbio.

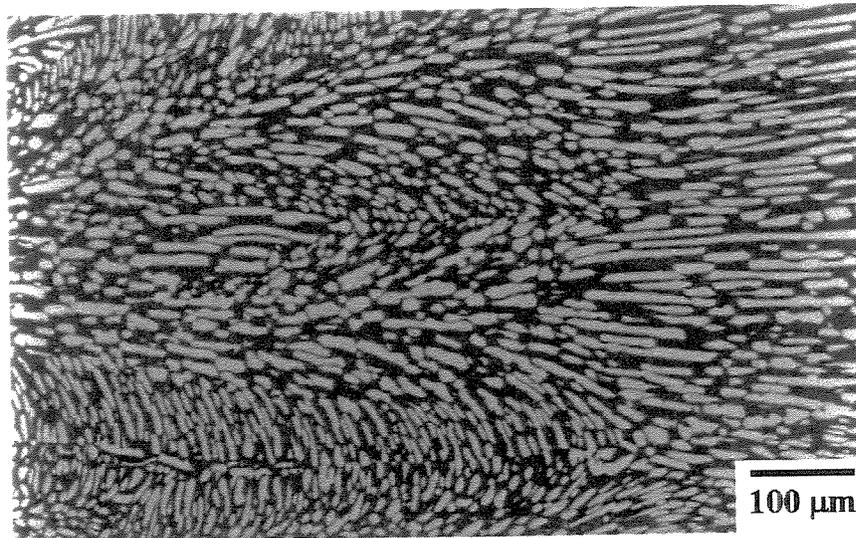


Figura 4-19 – Seção longitudinal da liga eutética FeAlNb22 solidificada direcionalmente sob taxa de 2 mm/h com adição de Mo (0,5% em átomos).

4.4 Solidificação Direcional da FeAlNb41

Esta liga contém maior quantidade do elemento alumínio e embora tenha sido objeto de trabalho anterior [Mota, 1998], ainda exige maior estudo sobre seu comportamento. No estudo anterior foram obtidos resultados preliminares sobre alguns aspectos dessa liga. No presente trabalho essa liga foi utilizada principalmente para se conceber uma análise comparativa entre seu comportamento durante o crescimento com o da liga FeAlNb22.

A liga FeAlNb41 foi processada sob taxas de crescimento que variaram de 1,5 a 6 mm/h. Lingotes com formatos semelhantes aos da liga FeAlNb22 foram obtidos, ou seja, aproximadamente cilíndricos. A análise microestrutural dessas amostras possibilitou a avaliação da composição na microestrutura das ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb, apresentando resultados bastante peculiares. A precipitação primária da fase $(Fe,Al)_2Nb$ também ocorre na base do lingote no início da solidificação direcional dessa liga. Na solidificação de eutéticos essa precipitação constitui-se em uma particularidade destes sistemas. Nas micrografias dessa liga observa-se claramente o comportamento facetado da fase $(Fe,Al)_2Nb$, com o aumento do conteúdo de alumínio.

Com o objetivo de verificar a influência do alumínio, também foi preparada a liga eutética $\text{Fe}_{89,4}\text{Nb}_{10,6}$, em porcentagem de átomos, do sistema binário Fe-Nb, a qual foi solidificada direcionalmente com $v = 5$ mm/h. No trabalho realizado por Azhazha [Azhazha, 1974], essa liga foi solidificada direcionalmente com $v = 8$ mm/h, obtendo-se uma microestrutura orientada, mas com formação de colônias lamelares e fibrosas. No presente trabalho, realizou-se a solidificação direcional da liga $\text{Fe}_{89,4}\text{Nb}_{10,6}$ com taxa de crescimento igual a 5 mm/h e gradiente térmico de ~ 100 °C/cm. A microestrutura de solidificação obtida também apresentou alinhamento das fases com o eixo da amostra, assim como colônias lamelares e fibrosas. A fase Fe_2Nb , tanto no trabalho de Azhazha como neste, não apresenta comportamento facetado. A Figura 4-20 mostra a microestrutura dessa liga obtida no presente trabalho.

A influência da taxa de crescimento na microestrutura de solidificação da liga FeAlNb41 foi estudada anteriormente [Mota, 1998], tendo como resultado o refino da microestrutura com o aumento da taxa de crescimento. Complementando esse trabalho, no qual foram preparadas amostras sob as taxas de 2,5; 5; 7,5; 12,7 e 17,5 mm/h, realizou-se ao longo do presente estudo a solidificação direcional dessa liga sob taxa de crescimento de 1,5 e 6 mm/h. Observou-se que sob taxa de 1,5 mm/h a microestrutura formada foi regular (Figura 4-21) e em 6 mm/h ocorreu a degeneração da microestrutura, com a formação da morfologia celular. A regularidade na liga FeAlNb41 é complexa quando comparada com a da liga FeAlNb22 . Nessa liga, além da formação de lamelas e fibras, o comportamento facetado da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ produz uma microestrutura com lamelas duplas, como pode ser visto na Figura 4-21b.

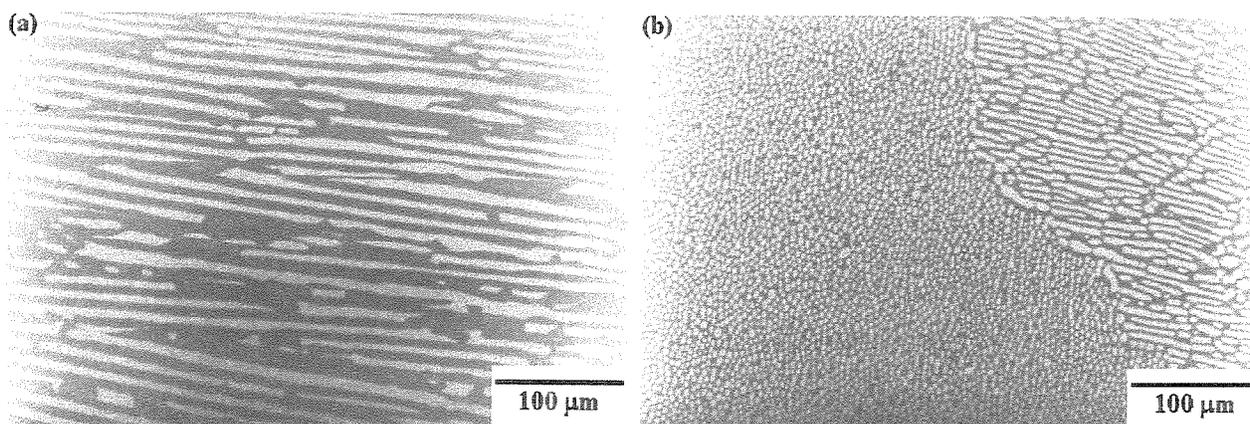


Figura 4-20 - Microestrutura da liga eutética do sistema binário Fe-Nb, solidificada direcionalmente com $v = 5$ mm/h. (a) seção longitudinal (b) seção transversal.

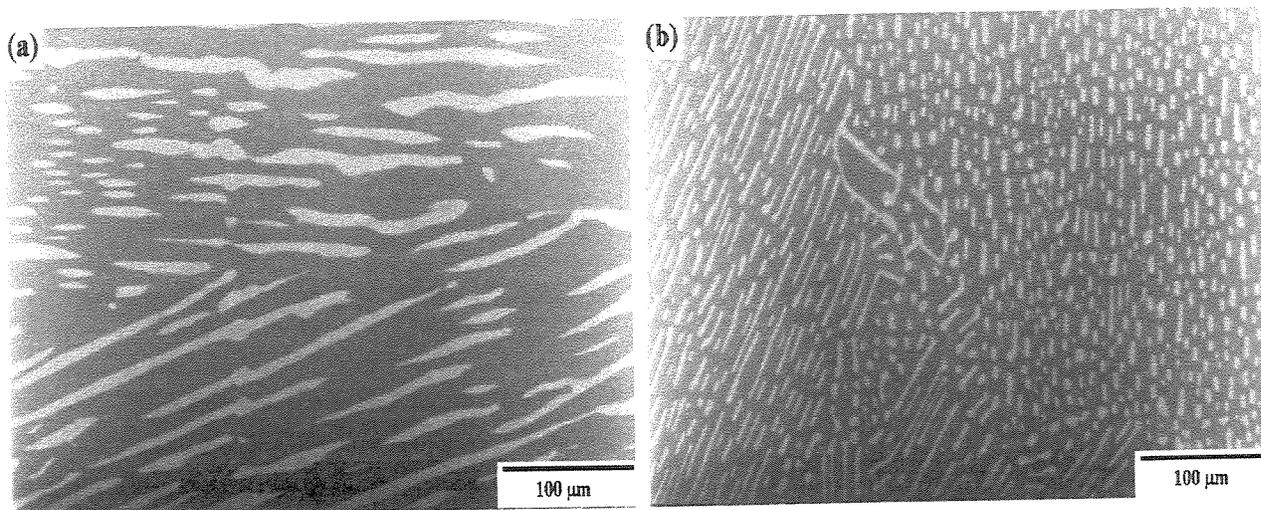


Figura 4-21 – Micrografia da liga eutética FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de 1,5 mm/h (a) seção longitudinal e (b) seção transversal.

Outro fato bastante interessante foi o comportamento da liga FeAlNb41 com a variação do gradiente térmico. Utilizando-se a taxa de crescimento de 5 mm/h, realizou-se a sua solidificação direcional com os gradientes de ~ 40 °C/cm e ~ 110 °C/cm. Obteve-se respectivamente, microestrutura regular e microestrutura celular (Figura 4-22).

Da mesma forma que a liga com menor conteúdo de alumínio, a liga FeAlNb41, após a solidificação direcional sob taxa de 2,5 mm/h, foi submetida a microanálise eletrônica (EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva). A análise semiquantitativa da composição química das fases do eutético nessa liga forneceu os valores em porcentagem atômica apresentados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4. Esses resultados mostram que as fases são $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, onde cada uma dissolve uma quantidade praticamente duas vezes maior que na liga FeAlNb22. O alumínio continua distribuindo-se igualmente entre as fases, mantendo a proporção Fe/Al em ambas.

Mapas da distribuição dos elementos Fe, Al e Nb feitas por imagens de raios-X, em microscópio eletrônico de varredura, podem ser observados nas micrografias da região eutética analisada (Figura 4-23). A fase clara novamente representa a $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e a fase escura a $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$. O elemento alumínio apresenta-se distribuído nessas duas fases, enquanto o nióbio

concentra-se mais na $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e o ferro encontra-se em uma concentração mais acentuada na fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$. O fato das fases nessa liga dissolverem maior quantidade de alumínio, assim como distribuí-lo proporcionalmente entre suas fases, atribui a mesma maior leveza e resistência à oxidação.

Tabela 4.3 - Análise da composição por EDS da liga eutética FeAlNb41 solidificada direcionalmente com velocidade de crescimento $v = 2,5$ mm/h.

FeAlNb22	EDS (% atômica)			Composição nominal		
	Fe	Al	Nb	Fe	Al	Nb
1	47,60	34,43	17,97	49,7	41,2	9,1
2	49,59	42,61	7,80	49,7	41,2	9,1
3	47,62	43,78	8,61	49,7	41,2	9,1

Tabela 4.4 - Análise de composição por EDS da distribuição do Fe, do Al e do Nb nas fases $(\text{FeAl})_2\text{Nb}$ e $(\text{FeAl,Nb})_{ss}$.

FeAlNb22	$(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$		$(\text{Fe,Al,Nb})_{ss}$	
	% at.	Dm^*	% at.	Dm^*
Fe	34,33	3,28	54,12	1,97
Al	35,20	2,71	43,18	2,44
Nb	30,47	0,44	2,70	0,43

Dm^* - Desvio padrão da porcentagem em átomos.

4.5 Análise Térmica das Ligas com Molibdênio

As amostras contendo o elemento molibdênio, mesmo em pequenas quantidades, foram examinadas através de análise térmica diferencial (ATD). Tais análises térmicas tiveram como objetivo determinar qualquer alteração na temperatura de fusão das ligas FeAlNb22 e FeAlNb41, devido à adição desse elemento, bem como detectar a formação de alguma fase além daquelas participantes do eutético.

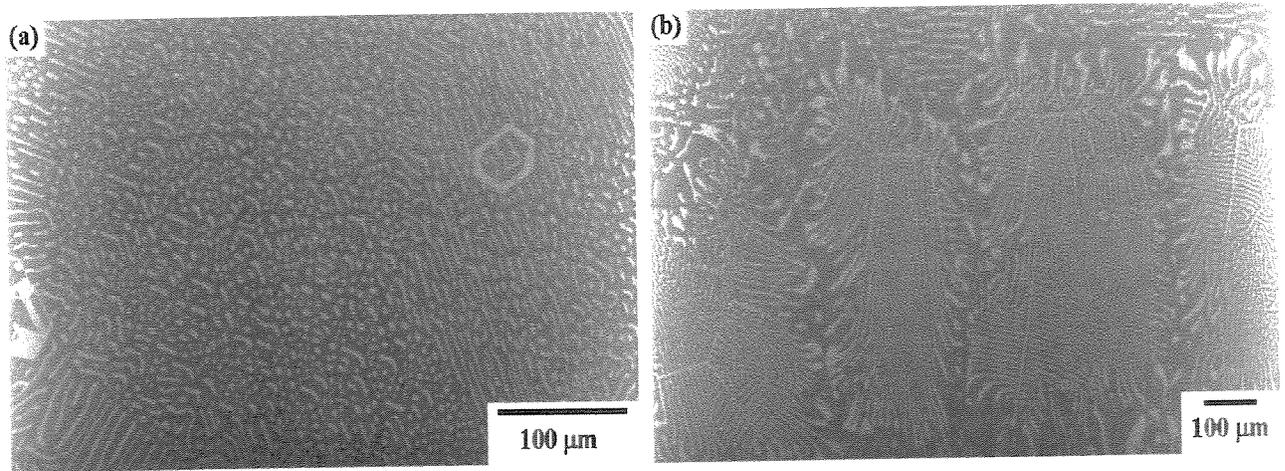


Figura 4-22 - Micrografia de seções transversais da liga eutética FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de 5 mm/h (a) $G \sim 40 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ e (b) $G \sim 110 \text{ }^\circ\text{C/cm}$.

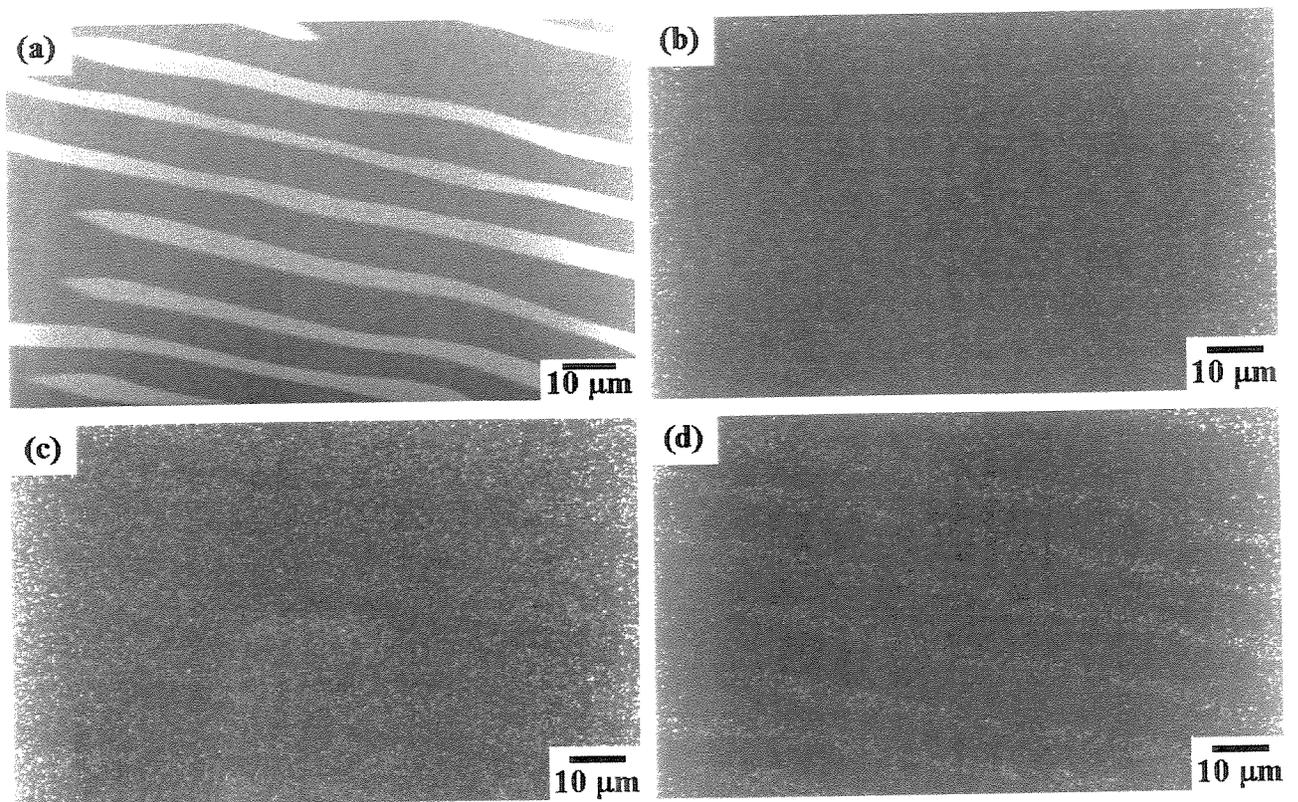


Figura 4-23 - Mapas da distribuição dos elementos na liga FeAlNb41 solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento de 1,5 mm/h.: (a) região analisada de seção longitudinal, (b) distribuição do elemento alumínio, (c) distribuição do elemento ferro e (d) distribuição do elemento nióbio.

A Figura 4-24 e a Figura 4-25 mostram as curvas de ATD de aquecimento e resfriamento com taxas de 10 °C/min. Essas curvas correspondem ao segundo ciclo da análise, o qual foi realizado com o objetivo de obter um melhor contato térmico entre a amostra e o cadinho de alumina. Tal contato ocorre após a solidificação do material devido à realização do primeiro ciclo. As temperaturas eutéticas foram determinadas na etapa de aquecimento. No resfriamento, a reação eutética envolve fluxos de soluto no líquido interfacial, o que produz alterações de composição e, conseqüentemente, superresfriamento na interface sólido/líquido.

A análise das ligas FeAlNb22Mo e FeAlNb41Mo, tomando-se as etapas de aquecimento, resultaram nas temperaturas de 1.365 °C e 1.256 °C, respectivamente. Com a adição do elemento molibdênio (0,5 % em átomos), não foi observada alteração significativa na temperatura de fusão dessas ligas eutéticas. As temperaturas obtidas para as ligas sem a adição do elemento molibdênio foram de 1.363 °C e de 1.258 °C, para as ligas FeAlNb22 e FeAlNb41, respectivamente [Mota, 1998].

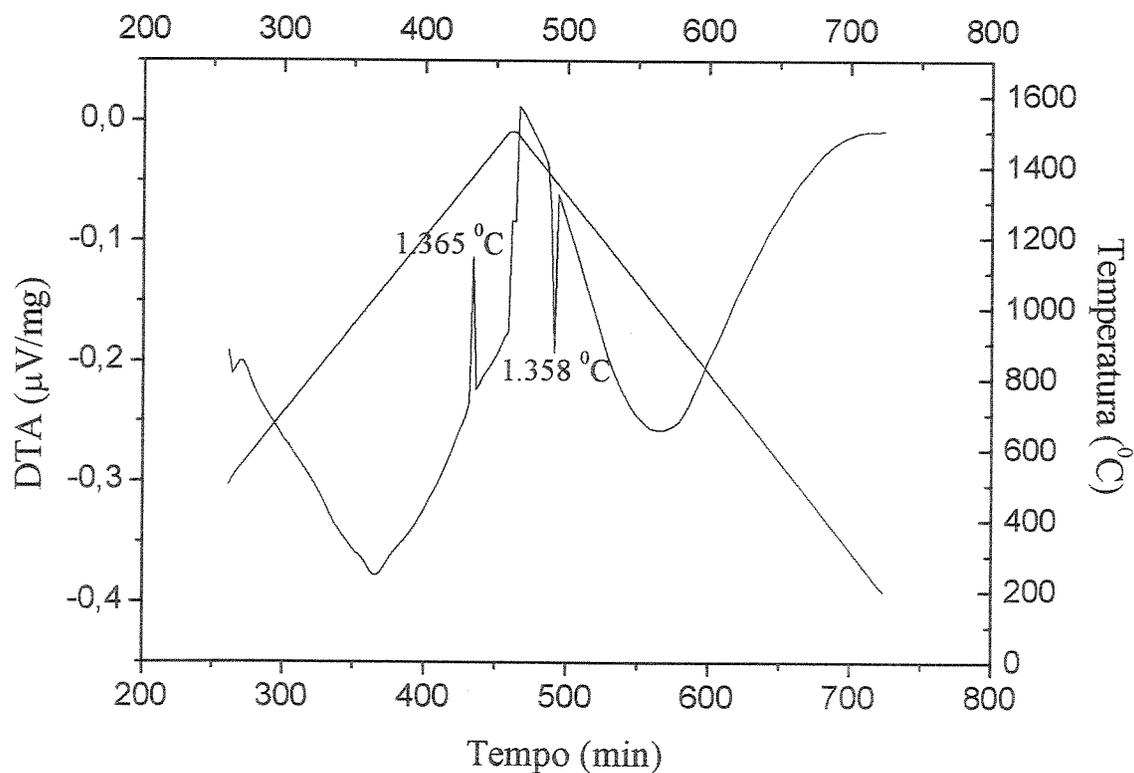


Figura 4-24 - ATD da amostra FeAlNb22Mo em estado bruto de fusão.

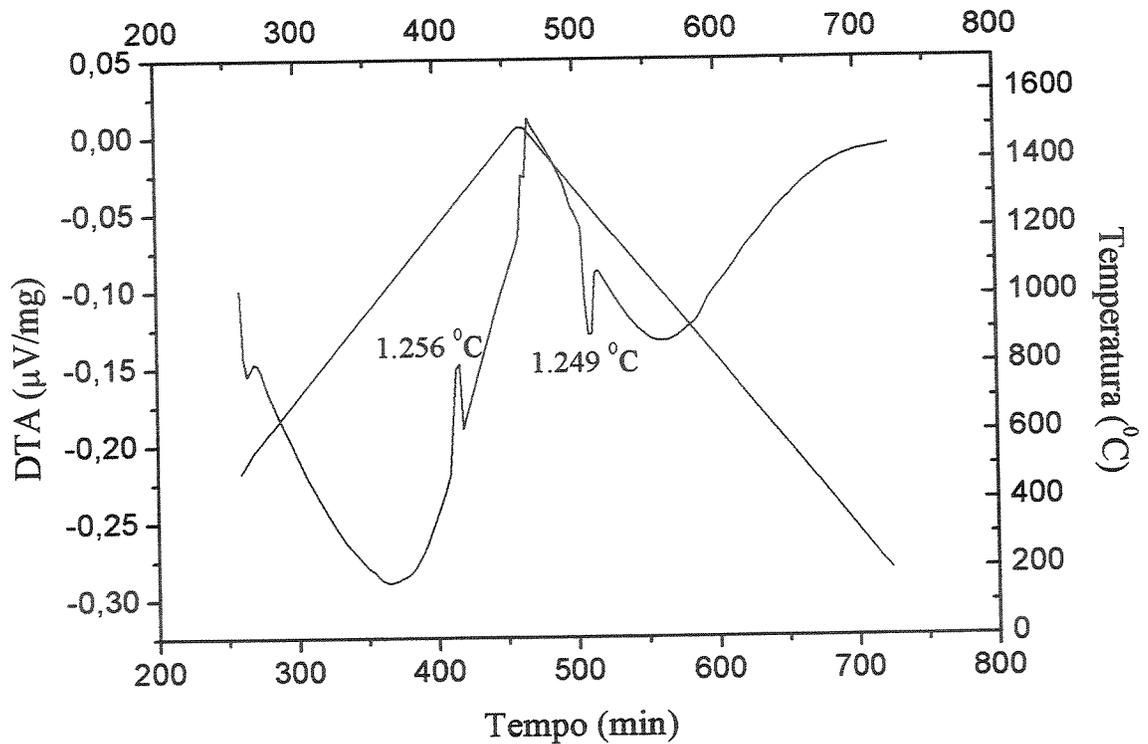


Figura 4-25 - ATD da amostra FeAlNb41Mo em estado bruto de fusão.

4.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

As características microestruturais dos materiais, alteradas pelo processo de solidificação direcional, tais como direções cristalográficas preferenciais, redução de microporosidades e a morfologia dos grãos, resultam no aprimoramento de propriedades mecânicas dos mesmos, as quais por sua vez podem resultar da combinação desses aspectos. Os compósitos in situ exibem propriedades mecânicas otimizadas em altas temperaturas através da combinação de mecanismos de reforço. O estudo de mecanismos de deformação e fratura desses materiais são imprescindíveis, por exemplo, para proporcionar o controle da composição e da microestrutura de materiais estruturais.

Para a caracterização mecânica das ligas eutéticas no presente trabalho foram realizados ensaios de compressão, devido à relativa facilidade em se produzir os corpos de prova. As

dimensões reduzidas das amostras obtidas na solidificação direcional (~7 mm de diâmetro e ~25 a 35 mm de comprimento) não permitiram confeccionar corpos de prova dentro das especificações das diferentes normas técnicas, e inviabilizou a realização de ensaios de tração. Através do ensaio de compressão foram obtidos dados sobre o limite de escoamento, o módulo de elasticidade e informações sobre a ductilidade das ligas testadas. As amostras FeAlNb22 e FeAlNb41 foram preparadas no formato cilíndrico (3 mm de diâmetro e 5 mm de altura) e testadas como fundidas em forno a arco e solidificadas direcionalmente a 2 mm/h, nas temperaturas: ambiente, 600 °C e 1.000 °C. Foram utilizados vinte e quatro corpos de prova em doze condições de ensaio, ou seja, cada condição foi reproduzida uma vez. Para todos os ensaios a taxa de carregamento foi de 0,005 mm/s. O objetivo foi estimar a influência da microestrutura e da temperatura no comportamento mecânico das ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb.

A Figura 4-26 mostra as curvas de tensão × deformação obtidas para a liga FeAlNb22 no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente sob taxa de 2 mm/h, à temperatura ambiente. Os ensaios 1 e 2 referem-se às curvas apresentadas para a mesma condição de ensaio. Pode-se observar que no estado bruto de fusão a liga eutética apresenta maiores limite de escoamento e tensão de fratura. Esse fato pode ser explicado pela diferença nos espaçamentos entre as fases nas amostras testadas, provenientes das diferentes condições de processamento. A maior taxa de resfriamento, a qual a liga no estado bruto de fusão foi submetida, produz uma estrutura mais refinada que a da liga solidificada direcionalmente, resultando em uma maior dificuldade ao movimento de discordâncias, conseqüentemente, em maior resistência mecânica.

Nos ensaios a quente, entre as temperaturas de 600 °C e 1000 °C, observa-se a inversão no comportamento da liga solidificada direcionalmente, a qual passa a apresentar maior resistência que a liga no estado bruto de fusão. Além disso, nota-se maior módulo de elasticidade para a liga solidificada direcionalmente, resultado da presença da fase $(Fe,Al)_2Nb$ na direção de sollicitação mecânica, a qual mantém sua resistência em altas temperaturas dominando o comportamento geral da liga. Nas ligas no estado bruto de fusão, a carga aplicada encontra a fase de reforço em diversas orientações, o que explica a sua menor resistência. As curvas de tensão-deformação para esses ensaios podem ser observadas na Figura 4-27 e na Figura 4-28.

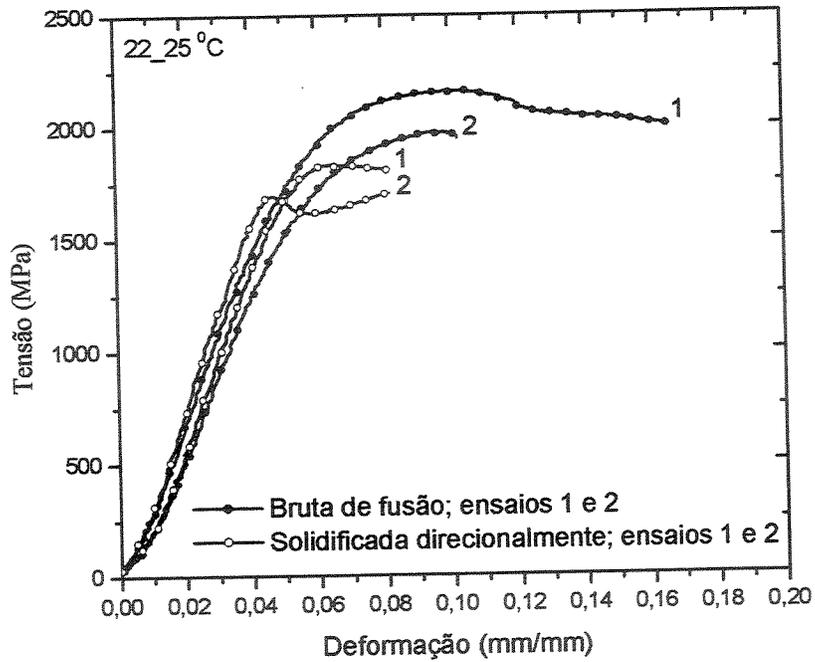


Figura 4-26 – Curvas tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22 no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), em temperatura ambiente.

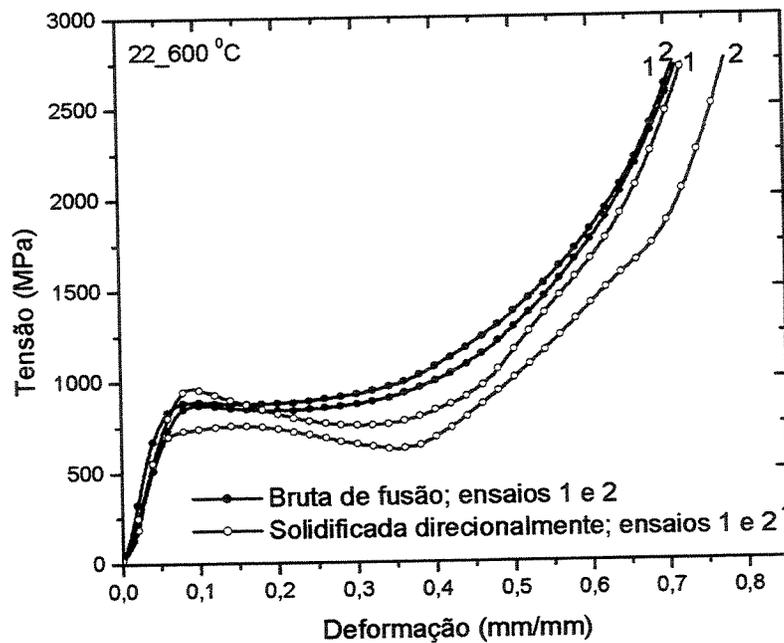


Figura 4-27 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$), na temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

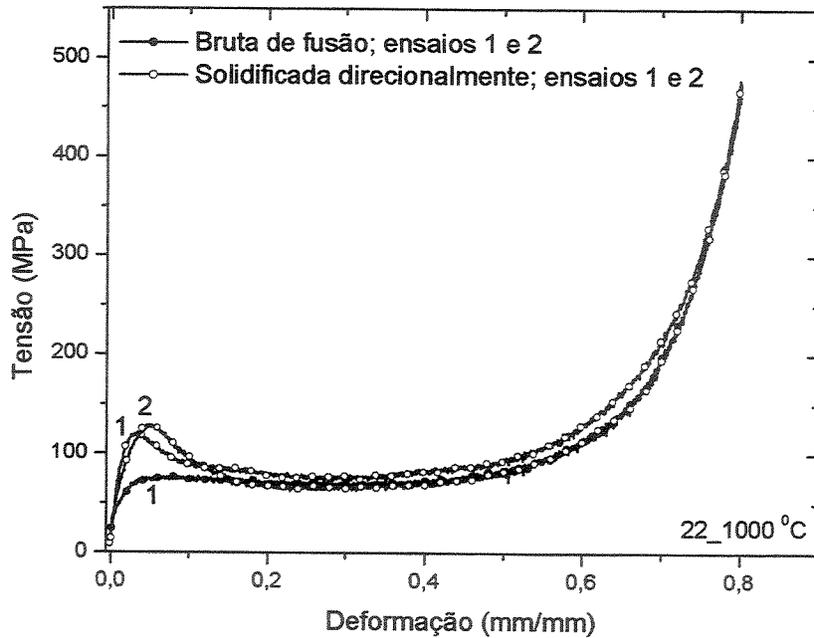


Figura 4-28 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb22, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2\text{mm/h}$), na temperatura de $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A liga eutética FeAlNb22 é constituída pelas fases $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ e a $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$. As propriedades mecânicas dessa liga reúnem as características das suas fases constituintes, a fase de Laves $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, que é altamente resistente, porém frágil, mais a fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, que é uma solução sólida de Al e Nb em Fe, esta última constituindo a matriz do compósito. Os aluminetos em geral apresentam baixa ductilidade e fratura frágil em temperatura ambiente e a sua maneira de fraturar depende do conteúdo de alumínio [Liu, 1990]. Vários estudos têm demonstrado que a incorporação de uma fase dúctil a uma matriz intermetálica pode aprimorar as propriedades mecânicas de um material essencialmente frágil e vice-versa. Durante a formação e propagação das trincas, a fase dúctil deforma-se plasticamente, consumindo boa parte da energia de deformação e, portanto, contribui com o aumento da ductilidade do material.

As curvas de tensão-deformação para a liga FeAlNb41, apresentadas na Figura 4-29, mostram o comportamento dessa liga quanto à condição de ensaio em temperatura ambiente. Solidificada direcionalmente, a mesma apresenta uma diminuição do limite de escoamento e aumento no módulo de elasticidade. Mostrando o efeito da interação entre suas fases, onde

inicialmente a fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$, altamente resistente, sofre a sollicitação mecânica do ensaio e, posteriormente, quando se inicia o processo de fratura desta fase, a matriz $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, mais dúctil, deforma-se plasticamente aumentando a ductilidade do material. Esse comportamento individual das fases presentes nessa liga eutética não é tão evidente no estado bruto de fusão, onde as fases não se encontram alinhadas com a direção de aplicação da carga. O efeito da temperatura para a FeAlNb41 é semelhante ao da FeAlNb22, onde a fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ domina o comportamento geral da liga (Figura 4-30 e Figura 4-31).

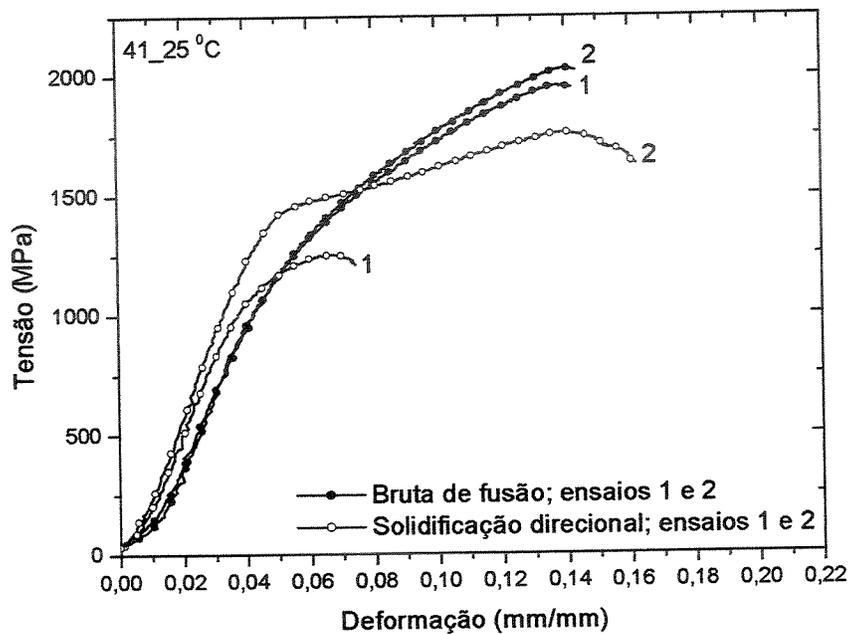


Figura 4-29 – Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41 em temperatura ambiente, nos estados bruta de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2\text{mm/h}$).

A Figura 4-32 e a Figura 4-33 apresentam a evolução do limite de escoamento com a temperatura para as ligas eutéticas Fe-Al-Nb. Observa-se nessa figura a diminuição do mesmo com a temperatura de ensaio, o que é comum, considerando-se que com o aumento da temperatura as ligações interatômicas tornam-se fracas, ocorrendo a deformação plástica em tensões menores. Além disso, em temperaturas elevadas, o número de sistemas de cisalhamento ativos torna-se maior, facilitando a deformação plástica. Outra observação diz respeito às ligas solidificadas direcionalmente a 2 mm/h . Também ocorre a diminuição do limite de escoamento

com a temperatura nesse caso, porém se comparados os valores dessas com as brutas de fusão, na solidificação direcional foram obtidos melhores resultados em altas temperaturas. Na temperatura ambiente a liga solidificada direcionalmente apresentou menor limite de escoamento que a bruta de fusão. A 600 °C, atingiu-se um valor bem próximo, e a 1.000 °C superou o limite de escoamento apresentado pela amostra bruta de fusão. Esse comportamento com relação à temperatura ocorre para as duas composições eutéticas avaliadas, mostrando que as propriedades mecânicas do eutético $(Fe,Al)_2Nb/(Fe,Al,Nb)_{ss}$ são superiores a de seus constituintes devido ao efeito proveniente da coerência interfacial e da microestrutura.

Deve-se salientar que a taxa de solidificação afeta de maneira profunda a microestrutura eutética. À medida que tal taxa aumenta, a microestrutura torna-se mais refinada, até que ocorra a degeneração do crescimento regular e alinhado com a direção do fluxo de calor. A taxa de solidificação de 2 mm/h, utilizada nas ligas dos ensaios de compressão, indica que uma melhor relação entre direcionalidade e espaçamento entre fases deve ser atingida, a fim de tornar a solidificação direcional dessas ligas mais efetiva.

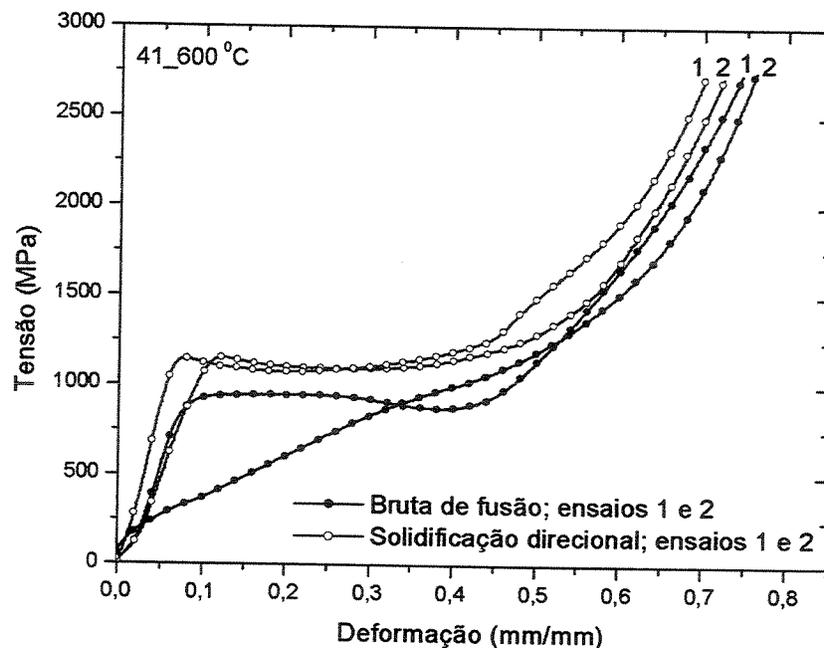


Figura 4-30 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41, nos estados bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2\text{mm/h}$), na temperatura de 600 °C.

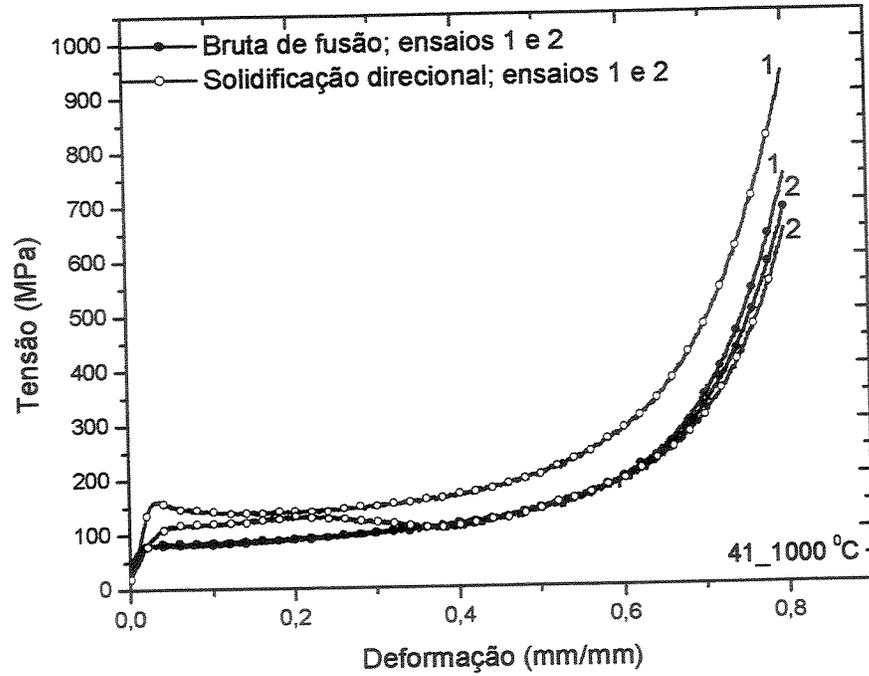


Figura 4-31 - Curvas de tensão-deformação da liga eutética FeAlNb41, nos estados bruta de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2\text{mm/h}$), na temperatura de $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

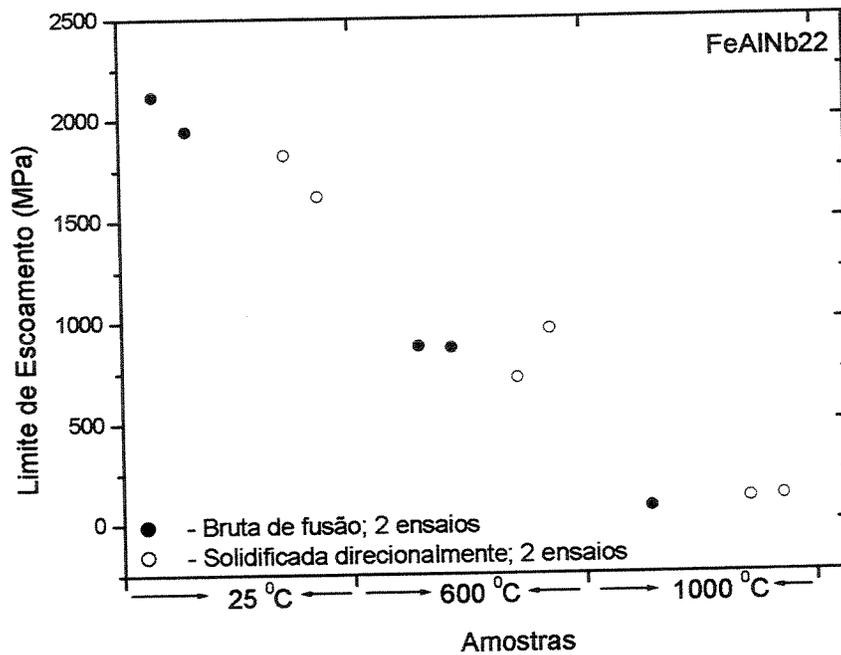


Figura 4-32 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura para a liga FeAlNb22.

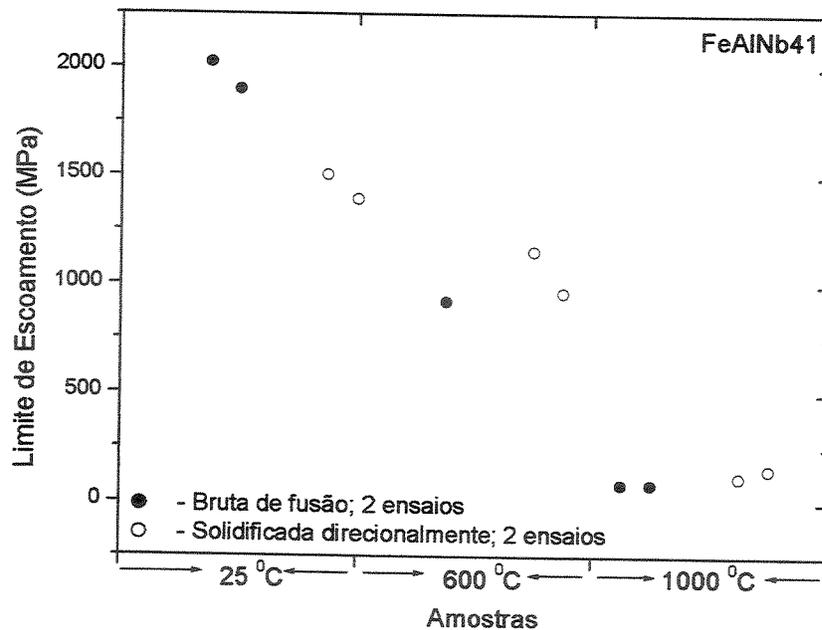


Figura 4-33 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura para a liga FeAlNb41.

Informações importantes sobre a natureza da fratura podem ser obtidas através da análise microscópica da superfície de fratura. A análise detalhada da superfície de fratura com o objetivo de determinar a causa da fratura e a relação entre o modo de fratura e a microestrutura do material é comumente chamada de fractografia. Essa técnica é usada para identificar a origem da trinca e que tipo de carga causou a iniciação da mesma. Também, através da fractografia é possível determinar a direção de propagação da trinca. A fractografia pode fornecer também informações úteis à avaliação de novos materiais e na determinação da resposta dos mesmos a solicitações mecânicas, químicas, térmicas ou termomecânicas. A análise da superfície de fratura é usualmente feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) devido a sua alta profundidade de foco, a qual permite a observação topográfica de superfícies.

Dos ensaios de compressão em temperatura ambiente foi possível analisar as superfícies de fratura das ligas testadas, uma vez que, nesta condição ocorreu o rompimento dos corpos de prova. Em temperaturas elevadas o corpo de prova deformou até atingir a forma aproximada de um disco, portanto, não foi possível nenhuma análise da superfície de fratura nessas condições. A Figura 4-34 mostra a superfície de fratura longitudinal obtida para a liga FeAlNb22 no estado

bruto de fusão e a Figura 4-10 da liga como solidificada direcionalmente ($v = 2$ mm/h). Nessas figuras observa-se que a fratura é do tipo interlamelar. Não foi encontrado indício de deformação na superfície analisada nessa liga, embora a curva tensão-deformação desse ensaio mostre uma pequena região de deformação plástica.

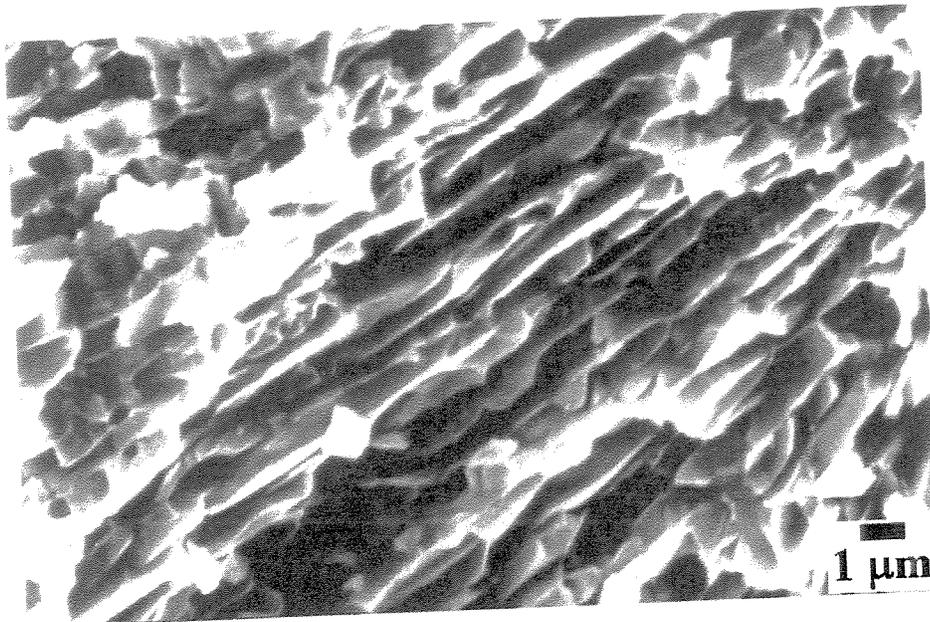


Figura 4-9 – Fractografia da liga FeAlNb22 em estado bruto de fusão.

A superfície de fratura para a liga FeAlNb41 no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente ($v = 2$ mm/h), estão apresentadas na Figura 4-11 e na Figura 4-12, respectivamente. Na Figura 4-11a, as setas indicam a ocorrência de fratura interlamelar, e na Figura 4-11b nota-se indícios de deformação plástica, a seta nesta figura indica a região deformada. Nas fractografias da liga solidificada direcionalmente torna-se evidente o comportamento das fases do eutético. Na Figura 4-12a pode-se observar o comportamento da fase $(Fe,Al,Nb)_{ss}$. O aspecto superficial dessa fase não é constituído por faces claramente planas como no caso da fase $(Fe,Al)_2Nb$, parece haver uma certa deformação anterior à clivagem. O aspecto superficial dessas fases pode ser melhor observado na Figura 4-12b, tirada de outra região da superfície em maior ampliação. Essa deformação pode ser observada na curva tensão-deformação para essa amostra. Observa-se que a fase $(Fe,Al)_2Nb$ fraturou por clivagem, pois vê-se superfícies planas com padrões de rios, os quais representam a mudança de plano de

propagação da trinca (Figura 4-12c), um micromecanismo típico de fratura frágil. Na liga FeAlNb41 percebe-se a diferença de tenacidade entre suas fases constituintes. O aumento do elemento alumínio atribuí à fase $(Fe,Al,Nb)_{ss}$ maior ductilidade que na liga FeAlNb22.

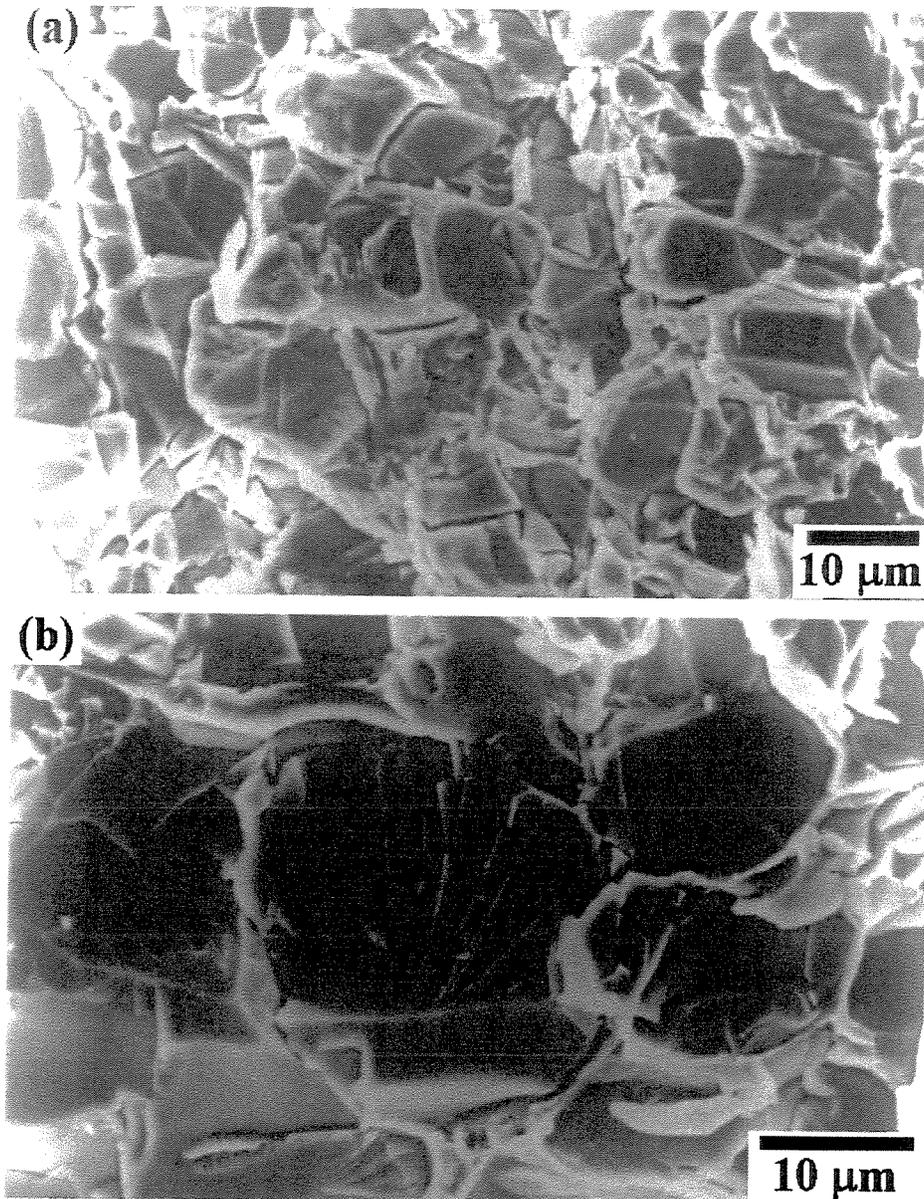


Figura 4-10 - Fractografia da liga FeAlNb22 solidificada direcionalmente ($v=2$ mm/h); (a) fratura interlamelar e (b) padrões de rios.

Em complementação, objetivando fornecer uma visão mais completa das propriedades mecânicas das ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb, foram determinadas a dureza e microdureza

das ligas FeAlNb22 e FeAlNb41, no estado bruto de fusão. As ligas no estado bruto de fusão foram escolhidas para as medidas por apresentarem microestrutura mais refinada, ou seja, o espaçamento entre fases é bem menor que nas ligas solidificadas direcionalmente. Também são apresentados os valores obtidos para as fases presentes nessas ligas. Devido às dimensões das lamelas serem muito reduzidas, utilizou-se nesse caso ligas solidificadas direcionalmente por apresentarem na base do lingote, início da solidificação, precipitação primária da fase $(Fe,Al)_2Nb$, o que tornou as dimensões microestruturais da fase apropriadas para a realização do ensaio. Uma impressão muito pequena, obtida com carga muito baixa, pode provocar erros no ensaio, resultando em valores de dureza maiores que os verdadeiros.

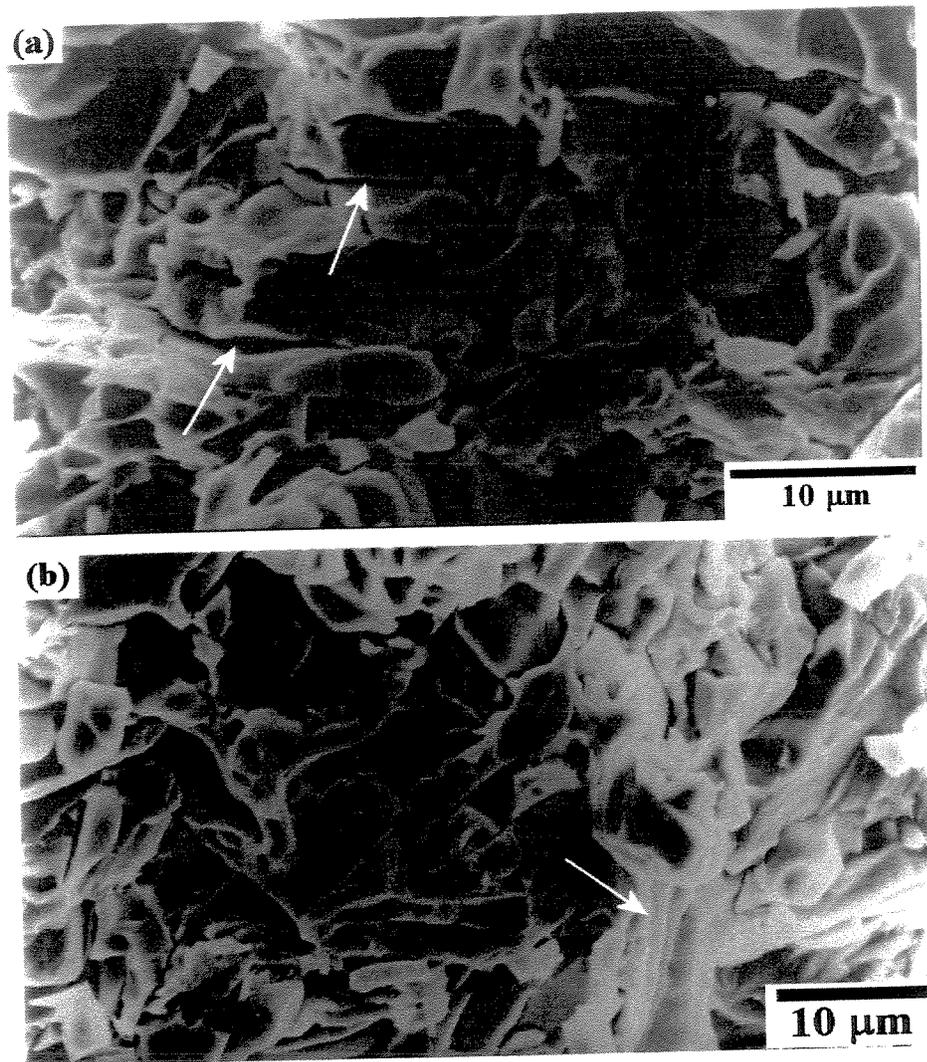


Figura 4-11 - Fractografia da liga FeAlNb41 - BF; (a) fratura interlamelar e (b) deformação.

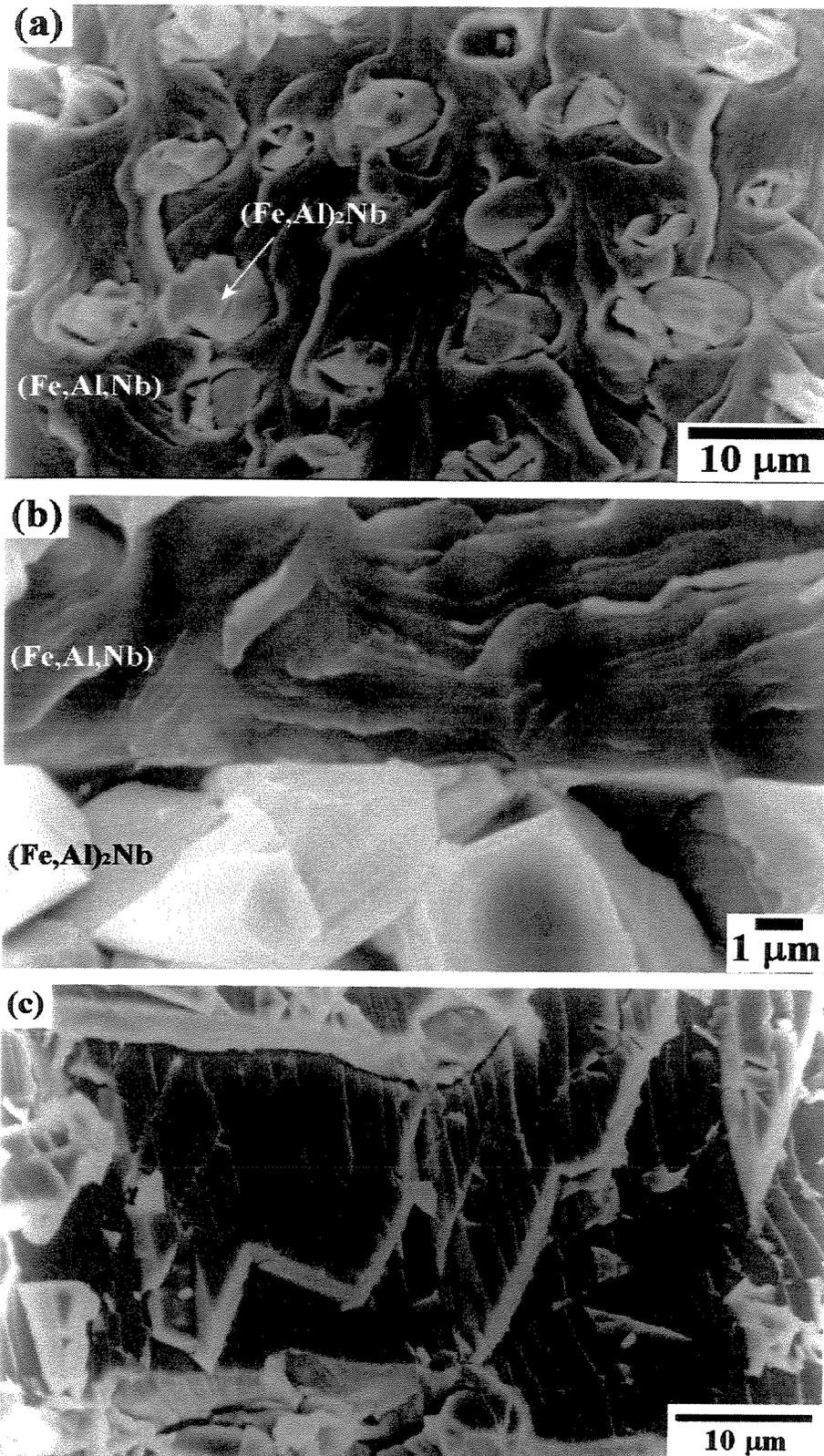


Figura 4-37 – FeAlNb41 solidificada direcionalmente ($v=2\text{ mm/h}$); (a) fractografia de uma seção transversal à solitação mecânica, (b) interface entre fases e (c) aspecto da fase $(FeAl)_2Nb$.

A Tabela 4.5 mostra os resultados da microdureza e dureza, obtidas com carga de 500 gf e 5 kg, respectivamente. Encontra-se também para comparação o valor obtido para o aço ferramenta H13. A análise mostra que os valores obtidos para as ligas eutéticas são da mesma ordem desse aço. Com relação ao conteúdo de alumínio nas amostras, pode-se dizer que este não influi significativamente na dureza do material, uma vez que a diferença entre os valores para as ligas com 22 e 41 % em átomos de Al encontra-se dentro do desvio médio padrão das medidas. Para verificar a influência do alumínio, também foram realizadas medidas da microdureza na liga eutética Fe/Fe₂Nb (Fe_{89,4}Nb_{10,6}). O valor encontrado para a fase Fe₂Nb é pouco menor que para esta fase quando com alumínio em solução. Por outro lado, o comportamento geral das ligas eutéticas Fe-Al-Nb apresenta maiores valores de dureza que a Fe-Nb. Os ensaios de dureza Vickers foram realizados com o objetivo de obter uma maior precisão nas medidas, pois a impressão obtida neste ensaio possui dimensões maiores, sendo mais representativa. Porém, não foram notadas discrepâncias entre os valores, indicando que o ensaio de microdureza forneceu valores confiáveis.

Tabela 4.5 – Valores da dureza e microdureza para as ligas eutéticas FeAlNb22 e FeAlNb41 no estado bruto de fusão com carga de 5 kg e 500 gf por 15 segundos, respectivamente.

	Fe/Fe ₂ Nb – Estado Bruto de Fusão	FeAlNb22 – Estado Bruto de Fusão	FeAlNb41 – Estado Bruto de Fusão	Aço Ferramenta (H13) – Estado Bruto de Fusão
Microdureza - HV (kg/mm ²)	318	525	508	-
Dm*	14	10	14	-
Dureza – HV (kg/mm ²)	-	535	541	556
Dm*	-	9	22	20

Dm* - Desvio padrão.

Os valores da microdureza das fases presentes nas ligas eutéticas (FeAlNb22 e FeAlNb41), estão apresentados na Tabela 4.6. A fase (Fe,Al)₂Nb é mais dura, exibindo o valor de 872 ± 46 HV para a liga com ~ 22 % at. de Al e 908 ± 65 HV para a liga com ~ 41 % at. de Al, seguida dos valores 366 ± 18 HV e 370 ± 35 HV para a fase (Fe,Al,Nb)_{ss} (matriz), também nas ligas com 22 e 41 % at. de Al, respectivamente. Os valores obtidos no presente trabalho indicam que os

compósitos na forma de liga eutética do sistema Fe-Al-Nb exibem um balanço de dureza entre suas fases constituintes.

Tabela 4.6 – Valores da microdureza das fases presentes nas ligas eutéticas do sistema FeAlNb, com carga de 50 gf por 15 segundos.

	Fe/Fe ₂ Nb	FeAlNb22		FeAlNb41	
	Fe ₂ Nb	(Fe,Al) ₂ Nb	(Fe,Al,Nb) _{ss}	(Fe,Al) ₂ Nb	(Fe,Al,Nb) _{ss}
Microdureza - HV (kg/mm ²)	856	872	366	908	370
Dm*	31	46	18	65	35

Dm* - Desvio padrão.

4.7 Avaliação da Resistência à Oxidação das Ligas Eutéticas: FeAlNb22 e FeAlNb41

No início do processo de oxidação forma-se uma fina camada de óxido na superfície do metal em temperaturas moderadas. Os íons metálicos são formados na interface metal/filme e o oxigênio é adsorvido e reduzido a íons de oxigênio na interface filme/gás. Como todos os óxidos metálicos conduzem ambos íons e elétrons, essa reação eletroquímica ocorre sem a necessidade de um condutor de elétrons externo entre o anodo e o catodo local. Posteriormente, em temperaturas elevadas, o crescimento da camada de óxido ocorre por difusão térmica de íons do metal em associação com defeitos da rede. O desenvolvimento da resistência à oxidação em ligas é baseado na adição de um elemento que oxide seletivamente e produza uma superfície óxida protetora. A formação desta camada requer que o óxido seja mais estável que o óxido do metal base. Os óxidos Al₂O₃ e SiO₂ são extremamente interessantes, pois exibem baixa difusividade para ambos cátions e ânions, assim como são altamente estáveis. A concentração do elemento adicionado para a resistência à oxidação deve ser suficiente para a formação de seu respectivo óxido como uma camada externa contínua preferivelmente à sua precipitação interna [Meier, 1992].

Sobre as características da oxidação de materiais compósitos poucas informações estão disponíveis. Uma liga que consista de duas fases, terá seu comportamento quanto à oxidação

afetado pelas características individuais das fases. Os fatores que devem ser analisados para tal fenômeno incluem o modo de difusão através da camada óxida e as relativas razões de oxidação das duas fases. A diferença entre a oxidação das duas fases constituintes pode resultar em complexos estados de tensão, os quais provocam a separação de camadas e formação de lacunas [Chiang, 1992] [Stringer, 1975].

Uma maneira efetiva para desenvolver ligas resistentes à oxidação (ou corrosão) em altas temperaturas implica na formação de produtos durante a oxidação, que agem como barreiras através das quais os reagentes seriam difundidos, ou seja, formam-se camadas óxidas protetoras. Desta maneira, deve-se enfatizar os fatores que afetam a formação do produto de oxidação e seu conseqüente crescimento, assim como sua aderência ao metal base [Birks, 1987].

Os experimentos de oxidação para as amostras FeAlNb22 e FeAlNb41 foram realizados em atmosferas de oxigênio e de ar sintético. Aqueceu-se as amostras até as temperaturas de 900, 1.000 e 1.200 °C, mantendo as mesmas em períodos de vinte e quatro horas, após os quais as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Taxas de 20 °C/min foram utilizadas tanto para aquecer até a temperatura desejada quanto para resfriar as amostras após as isotermas. Nessa etapa, quando a temperatura está sendo aumentada, na maioria dos casos ocorreu o maior ganho de massa. Na fase isotérmica o ganho de massa foi pequeno, o que evidencia a dificuldade de difusão dos íons de oxigênio através da camada óxida formada.

A liga FeAlNb22 possui uma quantidade de alumínio de ~22 % em átomos, estando este elemento dissolvido nas duas fases do eutético. É esperado que esse elemento reaja seletivamente com o oxigênio, em altas temperaturas, formando filme óxido protetor. Os experimentos realizados em temperaturas de 900 a 1.200 °C e em atmosferas de oxigênio e de ar sintético desta liga estão apresentados na Figura 4-38 e na Figura 4-39, respectivamente. Um comportamento interessante da curva de oxidação ocorre a 1.200 °C, em ambos ambientes de oxigênio e de ar sintético. As curvas apresentam comportamentos diferentes, porém o ganho de massa não difere muito. Considerando o período inicial do experimento, onde ocorre o aquecimento da amostra a uma certa taxa até a temperatura na qual será mantida por 24 horas, nesta fase o comportamento do gráfico será definido. Em atmosfera de oxigênio ocorre um ganho rápido, ou seja, a adsorção

de moléculas de oxigênio não encontra nenhum obstáculo, adsorve e a uma certa temperatura, não muito alta, começa a dissociar-se e a formar compostos com o alumínio, com o qual possui maior afinidade. Uma camada de óxido de Al será formada e passará a dificultar a difusão dos íons de oxigênio.

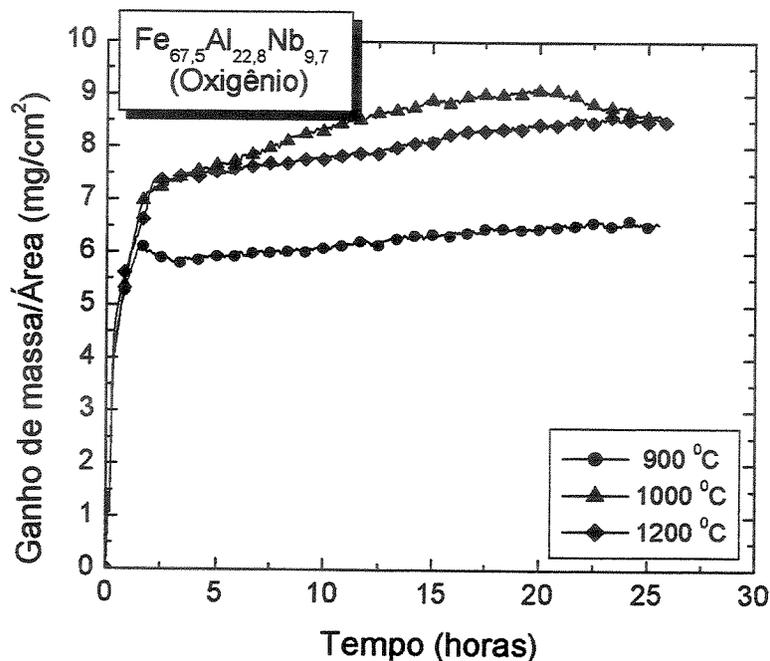


Figura 4-38 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb22 em atmosfera de oxigênio.

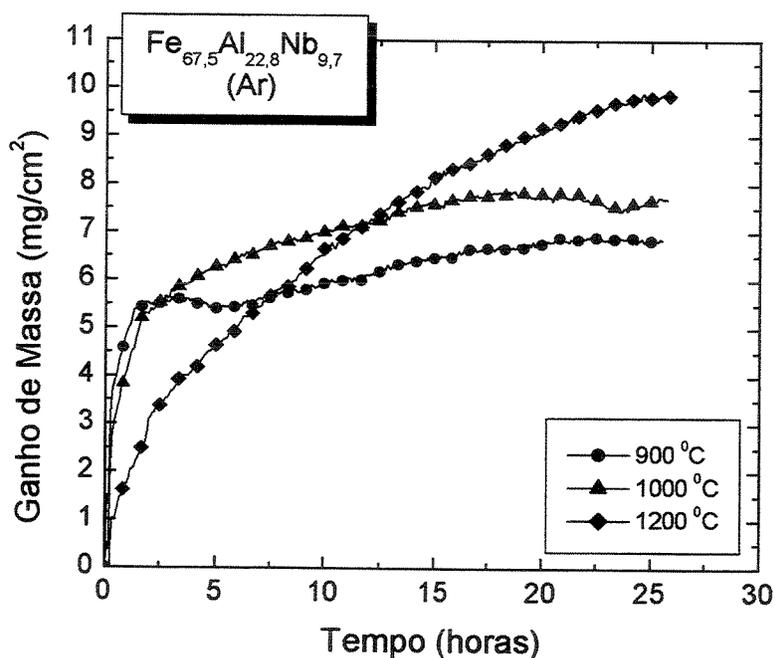


Figura 4-39 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb22 ao ar (80 % O₂ + 20 % N₂).

Em atmosfera de ar sintético, o ganho de massa no primeiro estágio ocorre gradativamente como se o nitrogênio controlasse a taxa de formação do óxido de Al, fazendo com que a taxa de oxidação tenha um comportamento parabólico. O átomo de nitrogênio é muito menor que o de oxigênio, portanto, a probabilidade deste entrar nos interstícios da rede cristalina das fases do eutético é muito grande, e isso ocorrendo irá dificultar a difusão do oxigênio logo no início do processo de oxidação.

A liga FeAlNb41 possui ~41 % em átomos de alumínio, estando este elemento dissolvido em ambas fases do eutético, assim como na liga eutética com menor conteúdo de Al. Era esperado para essa liga uma resistência à oxidação ainda maior se comparada com a liga anterior. A concentração de um elemento adicionado para a resistência à oxidação deve ser suficiente para formar uma camada óxida externa contínua, preferivelmente a precipitados internos ou ao óxido do elemento com menos afinidade com o oxigênio (elemento base). Experimentos nas mesmas condições que as utilizadas para a FeAlNb22 foram realizados com essa liga, e os resultados estão apresentados na Figura 4-40, Figura 4-41 e na Figura 4-43.

Na Figura 4-40 observa-se a cinética de oxidação da liga eutética FeAlNb41 nas temperaturas de 900, 1.000 e 1.200 °C. No estágio de aquecimento deve-se levar em consideração o efeito de “flutuabilidade”, o qual tem como característica intensificar um ganho de massa aparente nesse período, apresentando um resultado não confiável, que não é real. A taxa de aquecimento foi de 30 °C/min, uma taxa alta, pois o objetivo foi alcançar o mais rapidamente possível a temperatura da isoterma. No entanto, não deve ser descartada a formação de óxidos no aquecimento, pois o fluxo de oxigênio já estava sendo utilizado nesse estágio. Devido a esse efeito considerou-se apenas as isotermas dos experimentos para avaliar o efeito da temperatura na razão de oxidação da liga (Figura 4-41). O ganho de massa é maior em maiores temperaturas. Em temperaturas mais elevadas é esperada uma difusão mais acelerada dos componentes que formam os óxidos. Esse fato corresponde a uma aceleração na conversão para a alumina- α com o aumento da temperatura, a qual possui um crescimento mais lento que a alumina- θ (metaestável) [Rommerskirchen, 1996]. Camadas de θ -Al₂O₃ crescem a uma razão maior que a α -Al₂O₃. Acredita-se que a difusão do alumínio no estágio inicial da oxidação promove a formação mais rápida de θ -Al₂O₃ [Zhenyu, 1998].

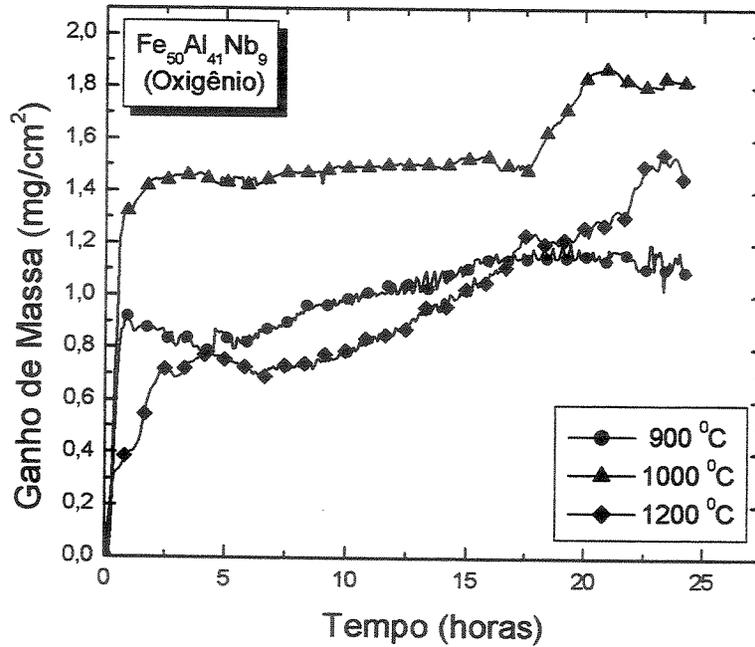


Figura 4-40 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio.

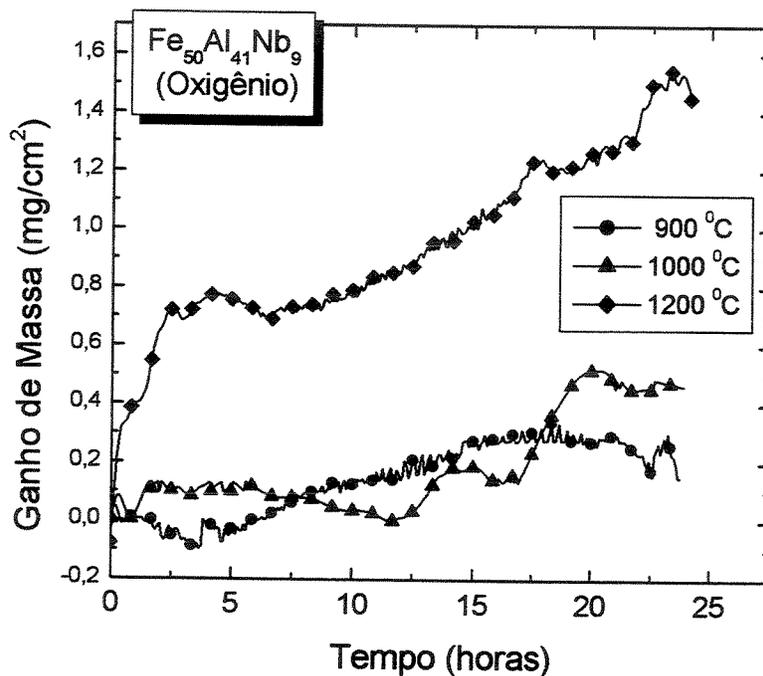


Figura 4-41 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio.

As morfologias da camada óxida formada nas temperaturas 900 °C e 1.200 °C após os ensaios de oxidação podem ser observadas nas micrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura com elétrons retro-espalhados, Figura 4-42. A 900 °C (Figura 4-42a) o óxido é

caracterizado por “agulhas”, as quais encobrem parte da liga base, uma morfologia típica da θ - Al_2O_3 . Também são vistas regiões ou vales não protegidos pela camada de alumina formada. A 1.200 °C (Figura 4-42b) a morfologia tem um aspecto de “sulcos”, um óxido mais compacto. Em algumas regiões da superfície da amostra observa-se o desprendimento da alumina.

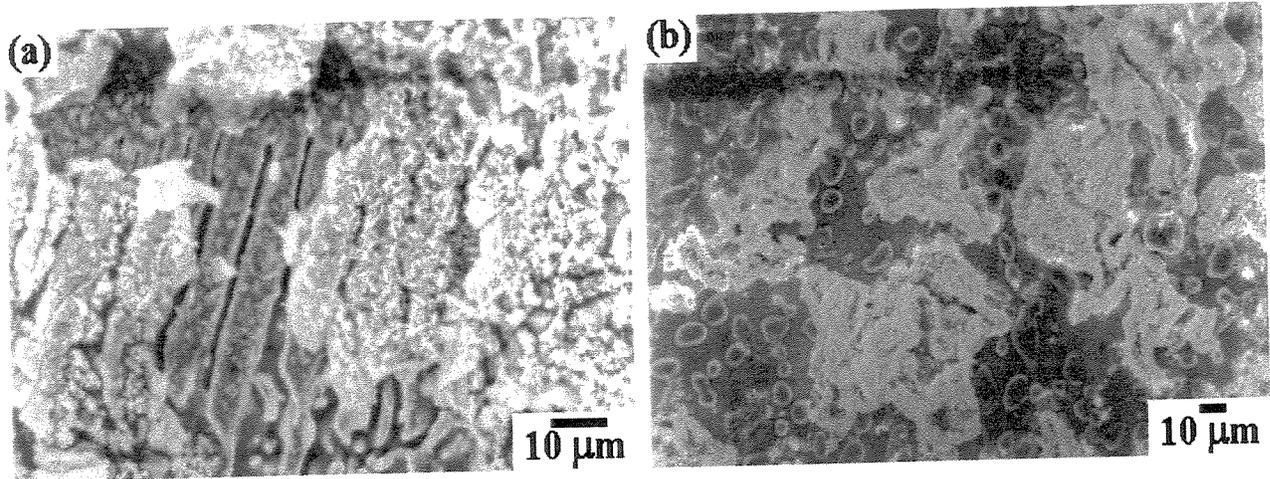


Figura 4-42 - Micrografias da superfície oxidada da liga FeAlNb41 em atmosfera de oxigênio, em várias temperaturas, (a) 900 °C e (b) 1200 °C.

A pressão e a composição da atmosfera reativa pode ocasionar efeitos substanciais no comportamento de oxidação de muitos compostos intermetálicos. Efeitos adicionais da atmosfera podem ocorrer se esta conter um segundo componente reativo, como o nitrogênio. Nos experimentos termogravimétricos realizados em atmosfera de ar sintético (80 % O_2 e 20 % N_2) notou-se maiores ganhos de massa que na atmosfera de oxigênio (Figura 4-43). A 1.200 °C, o efeito foi mais pronunciado e o ganho de massa foi o maior atingido dentre as condições ensaiadas ($\sim 7 \text{ mg/cm}^2$). Tal fato pode estar relacionado à pressão parcial do oxigênio. Em geral, o efeito de substituir a quantidade de oxigênio está em diminuir a velocidade da reação, somente se a pressão parcial do oxigênio foi reduzida devido à diluição com um gás inerte, mas esta diminuição pode produzir efeitos secundários, como alterar a estrutura da camada óxida ou sua aderência [Bérnard, 1964] [Meier, 1992].

A espessura muito fina da camada óxida formada sobre as amostras dificultou a análise dos óxidos formados, quando do uso da microscopia óptica. Uma seção transversal, onde fosse

possível observar camadas de óxidos, não foi obtida. O embutimento de tal região da amostra não permitiu a visualização da camada óxida, muito fina. Analisou-se, portanto, a superfície da amostra oxidada por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e raios-x. A utilização desses dois métodos permitiu a identificação dos óxidos formados.

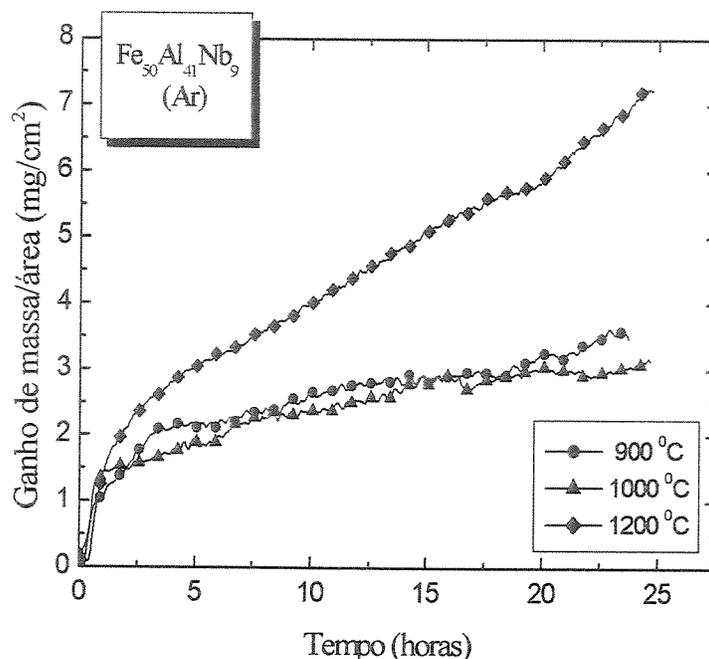


Figura 4-43 - Curvas de oxidação da liga FeAlNb41 ao ar (80 % O₂ + 20 % N₂).

Nos difratogramas de raios-x das amostras oxidadas não foi observada a presença de qualquer composto formado com o nitrogênio, mas o óxido Al₂O₃ foi identificado. A formação de Al₂O₃ indica que o alumínio presente nas duas fases constituintes do eutético oxida seletivamente, produzindo um filme óxido protetor. A 1.200 °C, em ambas atmosferas, nota-se o desprendimento de parte da fina camada de óxido formado e uma coloração branca foi observada. Essa tendência ao desprendimento do óxido atribui-se a alta razão de ganho de massa atingida nesta temperatura. Nas temperaturas de 900 e 1.000 °C não observa-se esse desprendimento e a coloração da superfície das amostras apenas perdeu o brilho.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O desenvolvimento do presente trabalho teve como objetivo avaliar os aspectos ligados à obtenção, processamento e caracterização de ligas eutéticas no sistema Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb(Mo). A análise dos resultados permitiu obter as seguintes conclusões:

- a. A análise de ligas hipoeutéticas e hipereutéticas do sistema Fe-Al-Nb mostrou que a fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ apresenta comportamento facetado na liga com maior conteúdo de alumínio (Fe,Al,Nb41) e comportamento não facetado para a liga FeAlNb22 ;
- b. A adição de 0,5% em átomos do elemento molibdênio não forma novas fases nas ligas eutéticas estudadas. Quando a liga FeAlNb22Mo foi solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento igual a 2 mm/h, a influência do molibdênio tornou-se evidente e causou a degeneração da morfologia regular obtida para a liga sem a adição deste elemento;
- c. Durante a solidificação direcional da liga FeAlNb22 , as taxas mais elevadas (2,5; 5 e 6 mm/h) produziram morfologia constituída de lamelas e fibras em proporções equivalentes. A morfologia lamelar foi dominante em 1,1 mm/h apresentando lamelas de curto alcance. O aumento dessa taxa causou o decréscimo no espaçamento entre as fases e a degeneração dessas microestruturas. A variação do espaçamento em função da

taxa de crescimento mostrou concordância com a equação clássica de Jackson e Hunt: $V\lambda^2 = \text{constante}$, para o eutético $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}/(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, com $\sim 22\%$ em átomos de Al. A constante na equação foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{h}$;

- d. O micromecanismo de fratura à temperatura ambiente para a liga FeAlNb22, no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente sob taxa de 2 mm/h, é por clivagem, típico de materiais frágeis, ou seja, as amostras apresentaram superfícies de fratura planas sem sinais de deformação e o desenvolvimento das trincas foi preferencialmente do tipo interlamelar. No entanto, a liga FeAlNb41 apresenta sinais de deformação, o que confere a esta liga certa ductilidade, provavelmente relacionada à fase $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}$, que constitui a matriz do eutético;
- e. Os ensaios de compressão a quente (600 e 1.000 °C) das ligas eutéticas FeAlNb nos estados brutos de fusão e solidificadas direcionalmente ($v = 2 \text{ mm/h}$) mostraram que ambos os compósitos exibem melhor resistência mecânica quando solidificados direcionalmente, onde as fases encontram-se alinhadas com a direção de aplicação da carga. Esse comportamento é resultado da presença da fase $(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ na direção de sollicitação mecânica, a qual mantém sua resistência em altas temperaturas dominando o comportamento geral da liga.
- f. O eutético $(\text{Fe,Al,Nb})_{\text{ss}}/(\text{Fe,Al})_2\text{Nb}$ apresenta maior dureza que o eutético $(\text{Fe})/\text{Fe}_2\text{Nb}$, devido à adição do alumínio, responsável por este efeito. Os valores de dureza obtidos no presente trabalho indicam que os compósitos na forma de liga eutética do sistema Fe-Al-Nb exibem um balanço da dureza entre suas fases constituintes.
- g. A realização de ensaios de oxidação, em altas temperaturas e em atmosferas de ar sintético e oxigênio mostrou que o alumínio, presente nas duas fases das ligas eutéticas FeAlNb, oxida seletivamente formando uma camada protetora de óxido de Al_2O_3 ;
- h. Em atmosfera oxidante, à temperatura de 1.200 °C, as taxas de oxidação atingidas para ambas ligas eutéticas FeAlNb22 e FeAlNb41 foram mais elevadas que nas temperaturas

de 900 e 1.000 °C. A resistência à oxidação da liga eutética FeAlNb41 foi maior que a da FeAlNb22, por conter uma maior quantidade de alumínio. Essa liga apresenta menores taxas de oxidação;

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A análise dos resultados deste trabalho permite identificar vários estudos que poderão aprofundar o conhecimento sobre as ligas dos sistemas Fe-Al-Nb e Fe-Al-Nb(Mo), os quais poderiam ser conduzidos através de pesquisas associadas a:

- a. Aprofundar os estudos a respeito das direções de crescimento das fases do eutético e a relação das mesmas com a direção do fluxo de calor na solidificação direcional;
- b. Avaliação do efeito do conteúdo de alumínio na estrutura cristalina da fase intermetálica Fe₂Nb;
- c. Aprofundar a investigação sobre a transição lamelar-fibrosa por meio de um estudo interfacial das fases constituintes do composto proveniente das ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb;
- d. Estimar a influência da adição de outros elementos na microestrutura eutética (Fe,Al,Nb)_{ss}/(Fe,Al)₂Nb, avaliando também o limite de solubilidade destes em suas fases constituintes;
- e. Solidificação rápida das ligas eutéticas do sistema ternário Fe-Al-Nb, procurando avaliar a reação eutética em condições distantes do equilíbrio;

Referências Bibliográficas

- Annual Book of American Society for Testing and Materials. E384-89, v.2, p.1, 1997.
- Anton, D. L., Shah, D. M. High temperature evaluation of topologically close packed intermetallics. *Materials Science and Engineering A*, v.153, pp.410-415, 1992.
- Askeland, D. R. The science and engineering of materials. London: Chapman & Hall, 1996, 854p.
- Azhazha, V. M., Berdnik, A. P., Svinarenko, A. P., Somov, A. I. Directional crystallization and microstructure of eutectic alloy Fe-Fe₂Nb. *Fiz. Metal. Metalloved.*, (4), pp.766-772, 1974.
- Bejarano, J. M. Zelaya, Gama, S., Ribeiro, C. A., Effenberg, G. The iron–niobium phase diagram. *Z. Metallkd.*, v.84, pp.160-164, 1993b.
- Bejarano, J. M. Zelaya. *Estudo do diagrama ternário Ferro-Alumínio-Nióbio*. Campinas: FEM, Unicamp, 1993a, Tese (Doutorado).
- Bérnard, J. The oxidation of metals and alloys. *Metallurgical Reviews*, v.9, (36), pp.473-503, 1964.
- Birks, N., Méier, G. H., Pettit, F. S. High-temperature corrosion resistance. *Journal of Metals*, pp.28-31, 1987.

- Burnashova, V. V., Ryabov, V. R., Markiv, V. Y. Investigation of the Nb-Fe-Al and Nb-Co-Al system. *Dop. Akad. Nauk. Ukr.*, v.8, pp.489-498, 1970.
- Chadwick, G. A. Controlled eutectic growth. *The Solidification of Metals: Iron and Steel Institute*, London, pp.138, 1968.
- Chadwick, G. A. Solidification of CuAl₂ – Al eutectic alloy. *J. Institute of Metals*, v.91, pp.169, 1962-63.
- Chadwick, G. A. *Metallography of Phase Transformations*. London: Butterworth & Co., 1972, 302p.
- Chang, K. M., Bewlay, B. P., Sutliff, J. A., Jackson, M. R. Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics. *J. of Metals*, pp.59-63, 1992.
- Chen, J., Zheng, Q., Li, Y. A., Yu, Y., Tang, Y. J., Hu, Z. Q. The effect of directionally solidification parameter on the structure and property of Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀. *Acta Metallurgica*, v.33, (4), pp.675-680, 1995.
- Chiang, K. T., Kallenborn, K. J., Yen, J. L., Paton, N. E. Oxidation behavior of Cu-Nb microcomposites. *Materials Science Engineering A*, v.156, pp.85-90, 1992.
- Cline, H. E., Walter, J. L. The effect of alloy additions on the rod plate transition in the eutectic NiAl-Cr. *Metallurgical Transactions*, v.1, pp.2907-2917, 1970.
- Cline, H. E., Walter, J. L., Lifshin, E., Russel, R. R. Structures, faults, and the rod-plate transition in eutectics. *Metallurgical Transactions*, v.2, pp.189-194, 1971.
- Crocker, M. N., Fidler, R. S., Smith, R. W. Characterization of Eutectic Structures. *Proc. Royal Soc. A*, v.335, pp.15, 1973.

- Crocker, M. N., McParlan, M., Baragar, D., Smith, R. W. Anomalous eutectic growth. *J. Crystal Growth*, v.29, pp.85-97, 1975.
- Davies, I. G., Double, D. D. Orientations and interfaces in directionally solidified eutectic systems. In: Sheffield International Conference on Solidification and Casting, Ranmoor House Sheffield University, 1977, v.1, pp.18-21.
- Dimiduk, D. M., Mendiratta, M. G., Banerjee, D., Lipsitt, H. A. A structural study of ordered precipitates in an ordered matrix within the Fe-Al-Nb system. *Acta Metall. Mater.*, v.36, pp.2947-2958, 1988.
- Drobyshev, V. N., Rezhukhina, T. N. X-ray investigation of the Nb-Fe system and the determination of the thermodynamic properties of the compound NbFe₂. *Russ. Metall.*, v.2, pp.85-89, 1966.
- Elliott, R. Eutectic solidification. *International Metals Reviews*, pp.161-186, 1977.
- Elliott, R. P. The Al-Nb system. *Bull. of Alloy Phase Diagram*, v.2, n.1, pp.75-81, 1981.
- Fleischer, L. R., Taub, I. A. Selecting high-temperature structural intermetallic compound: the materials science approach. *Journal of Metals*, p.8, 1989.
- Flemings, M. C. New solidification process and products. *Metals Technology*, v.6, p.56-61, 1979.
- Flemings, M. C. *Solidification processing*. New York: Mc Graw-Hill, 1974, 364p.
- Godecke, T., Koster, W. Physical measurements on iron-aluminum-alloys between 10 and 50 at. % Al. XI. Confirmation measurements of hardness and modulus of elasticity in the field of the B2-structure. *Z. Metallkd.*, v.77, pp.408-411, 1986.

- Grujicic, M., Tangirala, S., Cavin, O. B., Porter, W. D., Hubbard, C. R. Effect of iron additions on structure of Laves Phases in Nb-Cr-Fe alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v.160, pp.37-48, 1993.
- Haasen, Cahn *Physical Metallurgy I*. Germany, North-Holland, 1983, 243p.
- Hunt, J. D. The lamella rod transformation in eutectics. *J. Inst. Metals*, v.94, pp.125-129, 1966b.
- Hunt, J. D., Chilton, J. P. An investigation of the lamella rod transition in binary eutectics. *J. Inst. Metals*, v.91, pp.338-342, 1963.
- Hunt, J. D., Jackson, K. A. Binary eutectic solidification. *Transactions Metall Soc of AIME*, v.236, pp.843, 1966a.
- Jackson, K. A. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v.236, pp.1129-1142, 1966.
- Kofler, A. Über die ausscheidungsanomalien in unterkühlten binären schmelzen, insbesondere über die sogenannte hofbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.41, pp.221, 1950.
- Koster, W., Godecke, T. Physical measurements on iron-aluminum-alloys between 10 and 50 at. % Al. I. Confirmation of and additional contribution to the iron-aluminum phase diagram. *Z. Metallkd.*, v.71, pp.765-769, 1980.
- Kraft, R. W. Controlled eutectics. *Journal of Metals*, pp.192-200, 1966.
- Kubashevski, O. *Iron binary phase diagram*. Springer-Verlag, New York, 1982, pp.70-73. Fe-Al, Fe-Nb.
- Kumar, K. S., Bao, G. Intermetallic-matrix composites: an overview. *Composites Science and Technology*, v.52, pp.127-150, 1994.

- Kurz, W., Fisher, D.J. *Fundamentals of Solidification*. 3.ed.Switzerland, TransTech Publications, 1992.
- Laves, F. Intermetallic compounds, in Westbrook, J. H. New York: Willey, pp.129-143, 1967.
- Liu, C. T., Inouye, H. Control of ordered structure and ductility of $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{V}$ alloys. *Metall. Trans. A*, v.10, pp.1515-1525, 1979.
- Liu, C. T., Stiegler, J. O., Froes, F. H. Ordered intermetallics, in Metals Handbook. ASM. V.2, 10^A edição, pp.913-942, 1990.
- Magnin, P., Trivedi, R. Eutectic Growth – a modification of the Jackson and Hunt theory. *Acta Metall. Mater.*, v.39, (4), pp.469-480, 1991.
- Mahmood, S. H., Awawdeh, M. A., Saleh, A. S. Structural and mossbauer studies of the alloy system $\text{FeAl}_{1-x}\text{Nb}_x$. *J. Appl. Phys.*, v.73, (10), pp.5663-5665, 1993.
- Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H. *Binary phase diagrams*. Materials Park, 1990.
- McLean, M. *Directionally solidified materials for high temperature service*. London: The Metals Society, 1983, 336p.
- Meier, G. H., Pettit, F. S. The oxidation behavior of intermetallic compounds. *Mater. Sci. Eng. A*. v.153, pp.548-560, 1992.
- Mendiratta, M. G., Law, C. C. Dislocation energies and mobilities in B2-ordered Fe-Al alloys. *J. Mater. Sci.*, v.22, (2), pp.607-611, 1987.
- Miller, W. A., Chadwick, G. A. Growth forms and equilibrium shapes of crystals in the melt. *The Solidification of Metals Iron and Steel Institute*, v.110, 1968.

- Morris, D. G., Dadras, M. M., Morris, M. A. The influence of Cr addition on the ordered microstructure and deformation and fracture behavior of a Fe-28-percent-Al intermetallic. *Acta Metall. Mater.*, v.41, (1), pp.97-111, 1993.
- Mota, M. A. Obtenção e caracterização de materiais compósitos in situ no sistema Fe-Al-Nb. Campinas: FEM, Unicamp, 1998, 80 p. Tese (Mestrado).
- Nachman, J. F., Buehler, W. J. 16-percent aluminum-iron alloy cold rolled in the order-disorder temperature range. *J. Appl. Phys.*, v.25, (3), pp.307-313, 1954.
- Pope, D. P. The flow stress of Cu₃Au. *The Philosophical Magazine*, v.25, (4), pp.917-927, 1971.
- Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H. Effect of molybdenum substitution on crystal structure of ordered Fe-Al alloys. *Mater Sci Tech. Ser.*, v.9, pp.16-20, 1993.
- Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H., et al. Structure and properties of ordered intermetallics based on the Fe-Al system. *ISIJ Int.*, v.31, pp.1113-1126, 1991.
- Raghavan, V. Phase diagrams of ternary iron. *Monograph Series on Alloy Phase Diagrams*, pp.3-7, 1987.
- Ramam, A. Structural study of niobium-iron alloys. *Proc. Indian Acad. Sci.*, pp.256-264, 1967.
- Ramam, A. X-ray investigation in some T-T⁵-Al systems. *Z. Metallkd.*, v.57, pp.535-540, 1966.
- Rommerskirchen, I., Eltester, B., Grabke, H. J. Oxidation of β -FeAl and Fe-Al alloys. *Materials and Corrosion*, v.47, pp.646-649, 1996.
- Rutter, J. W. Modification of eutectic morphology. *J. Crystal Growth*, v.42, pp.515-525, 1977.

- Sahm, P. R., Lorenz, M. Strongly coupled growth in faceted-nonfaceted eutectics of monovariant type. *J. Mater. Sci*, v.7, p.793, 1972.
- Sauthoff, G. A. Intermetallic phases – materials developments and prospects. *Z. Metallkd.*, v.80, pp.337-344, 1989.
- Sauthoff, G. A. *Intermetallics*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VHC, 1995.
- Scheil, E. Über die eutektische Kristallisation. *Z. Metallkde.*, v.45, pp.298, 1954.
- Series, R. W., Hunt, J. D., Jackson, K. A. Use of an electric analog to solve lamellar eutectic diffusion problem. *J. Crystal Growth*, v.40, (2), pp.221-233, 1977.
- Shah, D. M., Anton, D. L., Pope, D. P., Chin, S. In-situ refractory intermetallic-based composites. *Materials Science and Engineering A*, v.192/193, pp.658-672, 1995.
- Souza, S. A. *Ensaio mecânico de materiais metálicos*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1974, 197p.
- Srinanth, S., Petric, A. A thermodynamic evaluation of the Fe-Nb system. *Z. Metallkd.*, v.85, pp.164-170, 1994.
- Stoloff, N. S., Davies, R. G. Mechanical properties of ordered alloys. *Prog. Mater. Sci.*, v.13, (1), p.3, 1966.
- Stringer, J., Corkish, P. S., Whittle, D. P. In: Cathcart, J. V. Stress effects and the oxidation of metals. AIME, New York, 1975, 75p.
- Tiller, W. A. *Liquid Metals and Solidification*. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958, pp.276.

Wada, H., Hada, M., Shiga, M., Nakamura, Y. Low-temperature specific-heat of Laves phase NbFe₂, TaFe₂, TiFe₂ compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v.59, pp.701, 1990.

Zheng, L. L., Larson Jr., D. L., Zhang, H. Revised form of Jackson-Hunt theory: application to directional solidification of MnBi/Bi eutectics. *J. Crystal Growth*, v.209, pp.110-121, 2000.

Zhenyu, L., Gao, W., Wang, F. Oxidation behavior of FeAl intermetallic coatings produced by magnetron sputter deposition. *Scripta Materialia*, v.39, (11), pp.1497-1502, 1998.