

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR J. M. Zelaya  
Bejarano E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 16/12/93

  
ORIENTADOR

Tese de Doutorado:

ESTUDO DO DIAGRAMA TERNÁRIO FERRO-ALUMÍNIO-NIÓBIO.

Autor:

José Miguel Zelaya Bejarano

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Mecânica  
Departamento de Engenharia de Materiais

Tese de Doutorado

ESTUDO DO DIAGRAMA TERNÁRIO FERRO-ALUMÍNIO-NIÓBIO

Autor:

José Miguel Zelaya Bejarano

Orientador:

Prof. Dr. Sergio Gama

Co-orientador:

Profa. Dra. Ana Maria Martinez Nazar

Trabalho apresentado à Comissão de  
Pos-Graduação da Faculdade de  
Engenharia Mecânica como parte dos  
requisitos para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas-SP, 16 de Dezembro de 1993.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Mecânica  
Departamento de Engenharia de Materiais

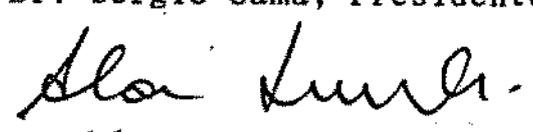
PUBLICAÇÃO Nº: 49/93

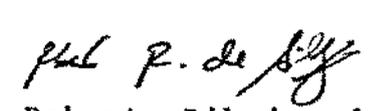
Tese de Doutorado:  
ESTUDO DE DIAGRAMA TERNÁRIO FERRO-ALUMÍNIO-NIÓBIO

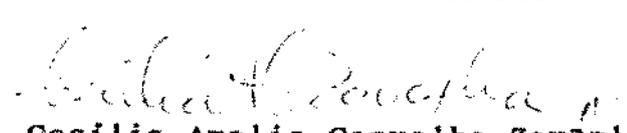
Autor:  
José Miguel Zelaya Bejarano

Aprovado por:

  
Prof. Dr. Sergio Gama, Presidente.

  
Prof. Dr. Abá Israel Cohen Persiano.

  
Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez.

  
Profa. Dra. Cecilia Amelia Carvalho Zavaglia.

  
Prof. Dr. Roberto Toledo de Assumpção.

Campinas-SP, 16 de Dezembro de 1993.

*Dedicado à minha família:  
Yumi, Cláudia e Helena e  
aos meus amigos.*

*À memória do meu pai.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Gama que, aceitando ser meu orientador, foi mais que um amigo, demonstrando a sua dedicação, paciência e incentivo

Aos Professores Dr. Claudio Santos e Dr. C. Alberto Ribeiro, sem cuja colaboração não teria obtido muitos resultados. Ao Prof. Dr. Roberto R. de Avilez pela colaboração nas experiências R.B.S.

Ao pessoal do Laboratório de Baixas Temperaturas: Maria del Carmen Zulueta, Cleusa Barnabe, Celia M. B. Anesi, Walter A. Valongo, Orival F. Silva e D. Helena S.C. Lopes. Também faço extensivo este agradecimento às pessoas de outras unidades desta Universidade.

Meu agradecimento para Laurence Allirand que, durante seu estágio na Unicamp, materializou as experiências referentes ao sistema Ferro-Alumínio.

Um agradecimento para os colegas do Centro de Tecnologia que, de uma forma ou de outra, coadjuvaram para a materialização deste trabalho.

Ao Dr. Günter Effenberg e à Profa. Dra. Suzana G. Fries que, durante o meu estágio na Alemanha ajudaram a concretizar várias experiências. Este agradecimento se faz extensivo ao pessoal do Instituto Max Planck PML/PMI Stuttgart-Alemanha.

O presente trabalho foi financiado, inicialmente, pelo CNPq e FAPESP e durante meu estágio na Alemanha, pela Fundação KFA Jülich. Meus agradecimentos a estas Instituições.

Finalmente, aos amigos e aos familiares um sincero reconhecimento.

## RESUMO

O diagrama de fases ternário Ferro-Alumínio-Nióbio é estudado usando técnicas experimentais como metalografia, Análise Térmica Diferencial (ATD), microanálises pontuais quantitativas (MEV) e difratometria de raios-X. Primeiramente se faz um estudo do sistema binário Fe-Nb, uma avaliação rápida do sistema Fe-Al e finalmente se constroi a isoterma a 1000°C do sistema Fe-Al-Nb, assim como a superfície líquidus deste sistema ternário.

Para o sistema Fe-Nb foram usados dois métodos: a fabricação de pares de difusão com tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e a preparação de ligas de diferentes composições tratadas a várias temperaturas. Os resultados mostram que o diagrama está constituído por duas fases intermediárias: a fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ( $\epsilon$ ) de formação congruente (1640°C) e a fase  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  ( $\mu$ ) de formação peritética (1520°C). A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  é metaestável, forma-se periteticamente a 1490°C e decompõe-se euteticamente a 1460°C. Existe uma reação eutética a 1500°C próxima da composição 59 at% Nb. Não foi observada a fase  $\text{Fe}_{11}\text{Nb}_{89}$  de alta temperatura, porém a solubilidade do Fe no Nb aumenta com a temperatura até 9 at% Fe a 1500°C.

A suposta fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  não precipita com a presença do Al. As faixas de solubilidade das fases  $\mu$  e  $\epsilon$  no campo ternário são de 27 e 49 at% Al respectivamente. Os resultados preliminares mostram a existência de uma fase ternária próxima à  $\text{Fe}_8\text{Al}_{20}\text{Nb}_{72}$ , rica em Nb. Na região rica em Al não foram observadas mudanças consideráveis na isoterma de 1000°C. A superfície líquidus foi avaliada até temperaturas abaixo de 1550°C. No sistema binário Fe-Al praticamente não foram observadas mudanças significativas na sua configuração.

## ABSTRACT.

The Iron-Niobium-Aluminium ternary phase diagram is studied using experimental techniques as metallographic and Differential Thermal Analysis (DTA), quantitative Scanning Electron Microanalysis (SEM) and X-ray diffractometry. First the Fe-Nb system is studied, second our assesment of Fe-Al system is done and finally the isotherm at 1000°C of the Fe-Nb-Al was built. The scketch of the liquidus surface of this system is proposed.

The Fe-Nb system was studied using two methods: through a) the preparation of difusion couples heat treated at differents temperatures; b) with different compositions heat treated at several temperatures. The results confirm the existence of two intermediate phase in this system: the  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ( $\epsilon$ ) phase of congruent formation (1640°C) and  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  ( $\mu$ ) phase of peritectic formation. The phase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  is metastable; it has peritectoidal formation (1490°C) and eutectoidal decomposition at 1460°C. There is an eutectic reaction at 1500°C around 59 at% Nb. The  $\text{Fe}_{11}\text{Nb}_{89}$  phase was not observed at high temperatures. The solubility of Fe in Nb rises with temperatures up to 9 at% Nb at 1500°C.

The  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  phase doesn't form with Al adittion. The solubility ranges of  $\mu$  and  $\epsilon$  phases are 27 and 49 at% Al, respectively, into the ternary field. Our preliminary results show a ternary phase around  $\text{Fe}_8\text{Al}_{20}\text{Nb}_{72}$  composition. In the Aluminium rich region, we didn't observe great changes in the 1000°C isotherm. The liquidus surface was sketched below to 1550° C.

No significative changes were observed for the Fe-Al binary system.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

### Introdução

1.1 - Algumas considerações gerais .....	1
1.2 - O trabalho de tese .....	2

## CAPÍTULO 2

### Revisão Bibliográfica

2.1 - Sistema Ferro-Nióbio .....	5
2.2 - Sistema Ferro-Alumínio .....	17
2.3 - Sistema Nióbio-Alumínio .....	22
2.4 - Sistema Ternário Ferro-Alumínio-Nióbio .....	27

## CAPÍTULO 3

### Procedimento Experimental

3.1 - O Sistema Binário Ferro-Nióbio .....	49
3.1.1 - Preparação dos pares de difusão .....	50
3.1.2 - Preparação das ligas Ferro-Nióbio .....	52
3.1.3 - Tratamento térmico .....	53
3.1.4 - Análises metalográficas e de microsonda .	55
3.1.5 - Análises térmicas .....	57
3.1.6 - Análise de Raios-X .....	58
3.1.7 - Outras análises .....	58
3.2 - O Sistema Ternário Ferro-Alumínio-Nióbio .....	59
3.2.1 - Preparação das amostras Fe-Al-Nb .....	59
3.2.2 - Tratamentos térmicos .....	61
3.2.3.- Análises metalográficas e de microsonda .	61
3.2.4 - Análises térmicas e de Raios-X .....	62
3.3 - O Sistema Ferro-Alumínio .....	62

## CAPÍTULO 4

### Resultados e discussões do Sistema Binário

4.1 - Sistema Ferro-Nióbio .....	79
4.1.1 - Pares de difusão .....	79
4.1.2 - Ligas fundidas e tratadas termicamente ...	83
4.1.2.1 - Análises metalográficas e de microsonda	83
4.1.2.1.1 - Composições entre 20 a 45 at% Nióbio .	83
4.1.2.1.2 - Composições entre 45 a 60 at% Nióbio .	84
4.1.2.1.3 - Composições entre 60 a 100 at% Nióbio	85
4.1.2.2 - Análises térmicas .....	86
4.1.2.3 - Análises de Raios-X .....	89
4.1.2.4 - Análise magnética .....	91
4.1.2.5 - Outras análises.....	92
4.1.2.5.1 - Microdureza .....	92
4.1.2.5.2 - Análises RBS .....	93
4.1.3 - Discussões .....	93
4.2 - Resultados do Sistema Ferro-Alumínio .....	96

## CAPÍTULO 5

### Resultados e discussões do Sistema Ferro-Nióbio-Alumínio

5.1 - Análise metalográfica e de microsonda .....	119
5.1.1 - Primeira região .....	121
5.1.2 - Segunda região .....	123
5.1.3 - Terceira região .....	125
5.2 - Análise térmica .....	127

## CAPÍTULO 6

### Conclusões

6.1 - Sistema Ferro-Nióbio .....	140
6.2 - Sistema Ferro-Nióbio-Alumínio .....	141
6.3 - Sistema Ferro-Alumínio .....	141

TRABALHOS FUTUROS .....	142
-------------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	143
----------------------------------	-----

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO.

### 1.1 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES GERAIS.

Os desenvolvimentos científico e tecnológico propiciaram duas consequências imediatas: o aprimoramento dos materiais tradicionais e o aparecimento dos chamados novos materiais. Este processo iniciou-se praticamente durante a segunda guerra mundial acentuando-se muito nos últimos 30 anos. Tanto nos materiais tradicionais quanto nos novos, as exigências a novas solicitações foram-se tornando maiores.

Dentro deste processo tecnológico e científico existe uma relação entre as possibilidades de processamento para os diferentes tipos de uso e a obtenção, a nível industrial, dos mesmos. A grande maioria dos conhecimentos nos materiais tradicionais e nos novos materiais foram iniciados mediante técnicas de laboratório, em pequena escala, para logo incursionar à escala industrial. Este tipo de processo ocorreu, por exemplo, com os materiais de grau eletrônico (os semicondutores) e, provavelmente, venha a acontecer com as cerâmicas supercondutoras.

Esta etapa laboratorial, pelo menos no início, se torna imprescindível já que as quantidades de massa com as quais se trabalha, assim como o grau de pureza dos elementos e os equipamentos utilizados, são fatores preponderantes para uma adequada e ótima caracterização dos materiais.

Os materiais metálicos não fogem deste processo de desenvolvimento. A sua caracterização desde o ponto de vista da sua constituição é importante. Hoje em dia, não se pode falar das propriedades físicas ou mecânicas de um material metálico unicamente com parâmetros, como por exemplo, de dureza, de

resistência mecânica, de condutividade elétrica ou das propriedades magnéticas. É necessário conhecer sua microestrutura, ou seja, as fases com as quais está constituído. A fase é uma porção fisicamente homogênea e distinta dentro de um determinado material. Quando fazemos referência, por exemplo, a uma fase ferrítica num aço comum, estamos caracterizando com ela algumas propriedades intrínsecas da mesma. Isto significa que estamos falando sobre a estrutura cristalográfica, a solubilidade com outros materiais, além de outras características, como por exemplo, suas propriedades magnéticas.

Os diagramas de fase são representações gráficas que constituem os campos de fase, as reações de formação e decomposição, para combinações de dois ou mais elementos metálicos em diferentes proporções. Em geral, para materiais metálicos, estes diagramas estão constituídos pelas variáveis temperatura e composição.

## 1.2 - O TRABALHO DE TESE.

Este trabalho de tese surgiu como uma das primeiras iniciativas de um grupo de trabalho no Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas do Depto de Física de Estado Sólido e Ciência dos Materiais do Instituto de Física da UNICAMP. Isto, com o intuito de se estudar, por métodos experimentais e teóricos, diagramas de fase de materiais metálicos. Esta iniciativa foi fruto de uma interação com a Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena (Brasil), assim como com outras instituições a nível nacional e internacional. Desta forma, foi constituído um grupo de trabalho sobre diagramas de fase de metais refratários como Nb, Ta, V, W e Zr ligados a metais de transição como Fe, Cr e Ni, além de adições de outros elementos como Al ou C.

O presente trabalho de tese é um estudo experimental do sistema ternário Ferro-Alumínio-Nióbio, cujos objetivos são:

- a) - A determinação do diagrama de fases do sistema binário

Ferro-Nióbio (Fe-Nb) entre as composições de 20 a 100 at% de Nb dentro de uma faixa de temperaturas de 900 a 1700°C.

b) - O estudo, a modo de confirmação, das fases intermediárias existentes no sistema binário Ferro-Alumínio (Fe-Al), entre as composições 50 a 80 at% Al e 600 a 1300°C.

c) - A construção da isoterma a 1000°C do sistema ternário Ferro-Alumínio-Nióbio (Fe-Al-Nb), com a determinação dos campos monofásicos, bifásicos e trifásicos dentro da isoterma.

d) - O levantamento da superfície líquidus nas regiões com temperaturas inferiores a 1600°C.

e) - A determinação das estruturas cristalográficas das fases binárias Fe-Nb e seu comportamento ante a adição do elemento Al.

Foi escolhido este sistema porque os elementos constitutivos oferecem propriedades significativas como:

O Nióbio pode ser utilizado em ligas resistentes a altas temperaturas. Possui uma boa ductilidade e boa resistência à corrosão. Além disso, o Brasil possui grandes reservas se comparado com outros países. A adição deste elemento nos aços, melhora, consideravelmente, as propriedades mecânicas. O Nióbio faz parte de um número razoável de superligas, de grande interesse tecnológico hoje em dia.

O Alumínio ocupa o terceiro lugar dos elementos mais abundantes na crosta terrestre [81 Pra], sendo superado somente pelo oxigênio e silício. Este elemento apresenta uma densidade baixa, alta resistência à oxidação, além de oferecer uma boa ductilidade. Combinado com outros elementos como o Nb, forma ligas que possuem excelentes propriedades mecânicas a alta temperatura, como é o caso das superligas.

O Ferro está também dentro dos elementos que encontramos em grandes quantidades na crosta terrestre (quarto lugar) [81 Pra]. A resistência mecânica, dureza, assim como suas propriedades magnéticas são significativas quando ligados a outros elementos. Combinado com o carbono, principalmente, e outros elementos,

forma os aços.

Portanto, as ligas formadas por estes três elementos (Fe, Nb e Al), constituem parte das chamadas superligas, de grande interesse tecnológico na atualidade, [87 Lor].

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

#### 2.1 - SISTEMA FERRO-NIÓBIO.

Os primeiros trabalhos do sistema Ferro-Nióbio foram estudados mais na região rica em Ferro, para ver a relação do comportamento do Nióbio nos aços de baixa liga, dando especial atenção ao que se refere às propriedades mecânicas. Vamos fazer um resumo dos mais relevantes trabalhos deste sistema.

Uma das primeiras publicações experimentais sobre ligas Ferro-Nióbio foi apresentado por Voronor [37 Vor]. Este estudo abrange uma faixa de composições de 0 a 60 at% Nb e a maioria dos resultados está enfocada no comportamento da solubilidade do Nb no Fe. Voronor [37Vor] apresenta uma reação eutética a 1365°C próximo de 9.8 at% Nb, de acordo com a relação:



assim como a existência de uma fase intermediária de estequiometria  $Fe_3Nb_2$ , denominada  $\beta$ , de formação congruente, apesar de não ser conclusiva essa afirmação. Os resultados estão baseados em análises metalográficas, térmicas, análises de raios-X e resistividade elétrica.

Egger e Petter [38 Egg], trabalhando com análise térmica, microscopia ótica e raios-X, numa faixa de composições de 0 a 59 at% de Nb, apresenta um diagrama mais elaborado na região rica em Fe, com alguns resultados nas regiões intermediárias. A Fig. 2-1 mostra o diagrama proposto por estes autores. O eutético neste trabalho está a 1356°C e próximo a 11 at% de Nb. Transformações a 1220 e 965°C foram observadas, assim como a transformação magnética a 760°C. A fase intermediária  $Fe_3Nb_2$  ( $\epsilon$ ) forma congruentemente entre 1650 a 1660°C. Estas temperaturas foram obtidas por extrapolação do ponto de fusão de ligas próximas à

estequiometria  $Fe_3Nb_2$ . Estes autores sugerem a existência de uma fase intermediária de maior teor de Nb, consignada como  $Fe_xNb_y$ , e um outro eutético próximo a 55 at% Nb (67 wt% Nb) e 1560°C. A existência da fase  $Fe_xNb_y$  foi obtida pelo método de raios-X, apesar da não determinação da estrutura cristalográfica e da estequiometria. Posteriormente, Peters [45 Pet], numa comunicação não publicada, modifica a estequiometria da fase  $Fe_3Nb_2$  para  $Fe_2Nb$  (fase tipo Laves).

Paralelamente aos trabalhos de Eggers e Peters [38 Egg], Vogel e Ergang [38 Vog] fizeram um estudo do sistema Fe-Nb baseado em análises térmicas e microscopia. A fase  $Fe_3Nb_2$  é apresentada com uma estequiometria  $Fe_5Nb_3$  de formação congruente. A região rica em Fe não é detalhada no que diz respeito às solubilidades das fases  $\delta$ ,  $\gamma$  e  $\alpha$  com o Nb. A estequiometria  $Fe_5Nb_3$  foi obtida por análise metalográfica em ligas tratadas e fundidas.

Genders et al [39 Gen] trabalhou entre a faixa de 0 a 37 at% Nb utilizando análises metalográfica, térmica e microdureza num total de 23 ligas tratadas a diferentes temperaturas. Os resultados da análise térmica entre 900 a 1250°C confirmam as temperaturas de transformação obtidas por Eggers e Peters [38 Egg]. Nestas análises metalográficas [39 Gen] trabalhou com uma sequência fina de composições entre a 0 e 13 at% Nb. Os diferentes tratamentos térmicos destas ligas foram feitos para determinar, com maior precisão, os limites de solubilidade das regiões bifásicas e monofásicas como  $\alpha + \gamma$ ,  $\gamma$  e o eutetóide em torno de 2,5 at% Nb. Este é um dos primeiros trabalhos em que se faz um estudo do comportamento da microdureza com as variações de Nb. Adições de Nb no Fe aumentam, significativamente, a dureza Vickers, atingindo variações não lineares de 100 a 700 unidades de dureza entre 0 a 37 at% de Nb.

Goldschmidt [57 Gol] [60 Gol], estudando o sistema ternário Fe-Nb-Si, é o primeiro autor que trabalha no sistema Fe-Nb de 0 a 99 at% de Nb, usando técnicas de raios-X, pirometria ótica e

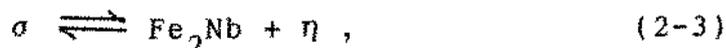
medidas de magnetismo. Para a determinação das estruturas cristalográficas, utiliza radiação de Co K $\alpha$  em amostras na forma de pós, tratadas termicamente a 1000°C por 14 dias. Os resultados apresentados por este autor mostram um sistema constituído por quatro fases intermediárias, Fig. 2-2.

A existência da fase Laves Fe<sub>2</sub>Nb ( $\rho$ ) (já apresentada por [45 Pet]) é confirmada numa faixa de composições de 22 a 42 at% de Nb, com formação congruente em torno de 1600°C.

Uma segunda fase de alta temperatura (1400°C) forma-se de acordo a reação peritetóide:



e decomposição eutetóide conforme a reação:



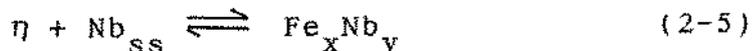
em torno de 600°C. Esta fase  $\sigma$  possui uma estequiometria Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub>. A fase  $\sigma$  é isomorfa com o FeCr e FeMo.

Acima desta reação peritetóide ocorre uma transformação eutética governada pela reação:

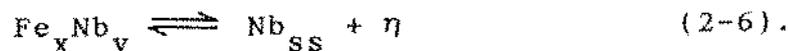


A terceira fase apresentada está em torno de 60 at% de Nb (denotada como  $\eta$ ) com formação congruente próxima a 1450°C; relacionada a uma estrutura cúbica do tipo Ti<sub>2</sub>Ni, com um parâmetro de rede a<sub>0</sub> = 11.262 Å e uma faixa de solubilidade pequena ( $\approx$  7 at%).

A quarta fase proposta é de alta temperatura, de formação peritetóide de acordo a reação:



e decomposição eutetóide conforme a reação:



A faixa de temperaturas é de 100°C, entre 1300 e 1200°C. [60 Gol] apresenta uma reação eutética próxima a 65 at% Nb e 1400°C de acordo com a relação:



A solubilidade do Fe no Nb é estreita (do tipo substitucional, com tamanhos atômicos próximos).

As fronteiras das fases foram determinadas pelo método de desaparecimento das linhas no espectro de difração e pela variação do espaçamento reticular; dando como consequência, uma considerável incerteza nos seus limites, assim como na determinação das temperaturas de transformação.

A fase Laves,  $Fe_2Nb$ , é dividida em duas regiões;  $\rho_m$ , ferromagnética, de 22 at% Nb até a estequiometria  $Fe_2Nb$  e  $\rho_n$ , paramagnética, de  $Fe_2Nb$  até 44 at% Nb. Este comportamento magnético é projetado no campo ternário com a adição do elemento Si. Os pontos de fusão foram determinados por pirometria ótica com erros de  $\pm 15^\circ C$ , previamente calibrados com metais puros (não esclarecidos).

A Tabela 2-1 contém um resumo das estruturas cristalinas obtidas por [60 Gol].

W. S. Gibson et al [61 Gib], A. Ferrier et al [64 fer] e E. P. Abrahamsam [66 Abr] fizeram estudos experimentais como análise térmica, microscopia ótica, susceptibilidade magnética e raios-X em composições ricas em Fe (até 14 at% Nb).

V. N. Drobyshev [66 Dro] baseado em análises de raios-X em ligas tratadas entre 1100 a 1150°C e nas composições 15 a 66.3 at% Nb, levanta as primeiras discrepâncias com o diagrama de [60 Gol]. Os resultados de raios-X confirmam a existência das fases intermediárias  $Fe_2Nb$  ( $\epsilon$ ) com uma faixa de solubilidade de 7 at% e a fase  $Fe_2Nb_3$  ( $\eta$ ). A fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  ( $\sigma$ ) não foi encontrada na região de composição equiatômica, porém não descarta a possibilidade da sua existência. Simultaneamente determina algumas propriedades termodinâmicas do componente  $Fe_2Nb$ , por métodos experimentais de eletroquímica.

A. Raman [67 Ram] apresenta um trabalho experimental, que abrange quase a totalidade do diagrama, baseado em técnicas metalográficas e métodos de raios-X em ligas tratadas a 1000°C (atmosfera de Ar) e 1300°C (vácuo,  $10^{-6}$  Torr). Os resultados mostram duas fases intermediárias, Fig. 2-3.

[67 Ram] não apresenta mudanças significativas na região

rica em Fe. A fase Laves  $Fe_2Nb$  está entre 30 a 36 at% Nb e está de acordo com [66 Dro]. Esta fase tem uma estrutura hexagonal do tipo  $MgZn_2$  ( $a = 4.874 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.942 \text{ \AA}$  e  $c/a = 1.629$ ) e formação congruente ( $1650^\circ\text{C}$  aproximadamente).

A segunda fase está entre as composições 48 a 50 at% Nb e apresenta uma estrutura romboédrica do tipo  $W_6Fe_7$  ( $\mu$ ). A liga  $Fe_{55}Nb_{45}$  é heterogênea, bifásica, compreendida entre  $\mu$  e  $\epsilon$ . Sobre a formação da fase  $\mu$ , não sugere nada concreto, apesar de que no diagrama esquematiza como de formação congruente com um eutético entre  $\epsilon$  e  $\mu$  de acordo com a reação:



As ligas  $Fe_{50}Nb_{50}$ ,  $Fe_{48}Nb_{52}$ ,  $Fe_{55}Nb_{45}$  e  $Fe_{40}Nb_{60}$ , tratadas termicamente a  $1300^\circ\text{C}$  por 5 dias, foram heterogêneas constituídas pelas fases  $\mu$  e  $Nb_{ss}$ . Uma microestrutura semelhante a um eutético foi encontrada na liga  $Fe_{33.4}Nb_{66.6}$  (tratada a  $1300^\circ\text{C}$  por 5 dias), de morfologia diferente do eutético da liga  $Fe_{55}Nb_{45}$ . [67 Ram] afirma a presença de um eutético em 62 at% Nb, entre  $\mu$  e  $Nb_{ss}$ , conforme a reação:



Na liga  $Fe_{33.4}Nb_{66.6}$  observou que no padrão de difração aparecem linhas que poderiam pertencer a uma nova fase, designada como  $\mu'$ , e a fase  $Nb_{ss}$ . Estas linhas ocorrem nas mesmas posições que as linhas da fase  $\mu$ . A Tabela 2-2 mostra um resumo das estruturas cristalinas obtidas por [67 Ram].

A liga 94 at% de Nb tratada termicamente a  $1300^\circ\text{C}$ , é totalmente homogênea; porém não faz considerações sobre a faixa de solubilidade do Fe no Nb. Entre 50 a 90 at% de Nb não observou nenhuma estrutura tipo  $Ti_2Ni$ .

Adições de 4 at% de C e Si no sistema Fe-Nb (nas proporções 2:1 e 1:1 para Fe-Nb) não propicia a formação das fases  $Fe_2Nb_3$  e  $\sigma$ . Isto significa que estes elementos não estabilizam estas fases como sugerido pelo trabalho de [60 Gol].

Posteriormente A. W. Denham [67 Den] faz uma investigação sobre o sistema Fe-Nb-Si, trabalhando com ligas tratadas a  $1000^\circ\text{C}$  e

1300°C por 14 dias, nas composições Fe<sub>2</sub>Nb. Os resultados acusam a presença da fase  $\mu$  próxima a  $\epsilon$ , mas não encontra novamente a fase  $\sigma$ , mencionada por Goldschmidt [60 Gol]. Os parâmetros de rede da fase Fe<sub>2</sub>Nb ( $a = 4.844$  e  $c = 7.889$  Å) não concordam com os de [60 Gol] ( $a = 4.817$  e  $c = 7.872$  Å), considerando que provavelmente este último autor cometeu erro de composição.

O trabalho de P. I. Kripyakavich [68 Kri] confirma, como foi proposto por [67 Ram], a existência da fase  $\mu$  com uma estrutura W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> e a fase  $\epsilon$  com uma do tipo MgZn<sub>2</sub>. Esta estrutura W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> é extensiva para os sistemas Fe-Ta e Fe-Co. K. Wetzig [69 Wet] também encontra as fases  $\epsilon$  e  $\mu$ , afirmando que entre as mesmas existe um eutético, porém não descarta a possibilidade de formação peritética para  $\mu$ .

W. A. Fischer [70 Fis] e K. Bewilogua [72 Bew] trabalharam na regiões ricas em Fe.

F. X. Lu [85 Lu] trabalha no sistema Fe-Nb para elucidar a existência das fases Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> e Fe<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub> e determinar as estruturas das fases  $\sigma$  e  $\mu$ . Este autor usa técnicas de raios-X em pós tratados a 1000 e 1200°C por 20 dias. O seu trabalho mostra a concordância da fase  $\epsilon$  com respeito aos autores anteriores. Nas composições equiatômicas FeNb, obtém a estrutura romboédrica tipo W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> ( $\mu$ ), idêntica à obtida por [68 Kri]. Os seus resultados mostram que as fases  $\mu$  e Nb<sub>ss</sub> estão presentes entre as composições FeNb<sub>1.5</sub> e FeNb<sub>9</sub>, não sendo observada as fases Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> e Fe<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>.

Este trabalho estuda simultaneamente a influência da introdução deliberada de N, O e C em ligas Fe-Nb. Em três ligas de composições FeNb e FeNb<sub>2</sub> nitretadas a 850°C não observa a formação da fase Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> pura. K. M. Nutter [62 Nut] obteve nitreto ternário por redução em óxidos de Ni e Mo misturados a altas temperaturas em atmosfera de H (não esclarecidas totalmente). Lu [85 Lu], usando esta mesma técnica, obtém a fase  $\eta$  a 1000 e 1200°C com parâmetros de rede  $a = 11.347 \pm 0.001$  Å (semelhante a fase Ti<sub>2</sub>Ni de Goldschmidt [60 Gol]), porém com

composição  $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{N}$ .

Para estudar a influência do oxigênio, Lu [85 Lu] trabalha com ligas Fe-Nb e FeO a  $1000^\circ\text{C}$  por 48 h. Na composição  $\text{FeNb}_{1.5}$ , misturado com FeO, obteve a fase  $\eta$  mais Nb e misturado com  $\text{FeNb}_3$  a mesma fase com parâmetro de rede de 11.251 Å. Outras experiências com adição de O mostraram a formação de compostos ternários e não a fase  $\eta$ . Com respeito às adições de C, ele não teve sucesso na obtenção da fase  $\eta$ .

As conclusões de [85 Lu] mostram que provavelmente o uso de determinados tubos de quartzo induzem a reações de decomposição dos mesmos, contaminando a atmosfera de Ar e produzindo os óxidos e nitretos tipo  $\eta$ . Este autor considera que provavelmente Goldschmidt [60 Gol] cometeu este erro.

As compilações e avaliações críticas do sistema Fe-Nb podem ser resumidas em 5 trabalhos importantes.

Hansen [58 Han] no seu "Constitution of Binary Alloys", apresenta o diagrama até 60 at% Nb. A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ( $\epsilon$ ) tem estrutura do tipo  $\text{MgZn}_2$ , formação congruente ( $1665^\circ\text{C}$ ) e faixa de solubilidade em torno de 7 at%. Este diagrama mostra duas reações eutéticas; a primeira em 11.5 at% Nb e  $1360^\circ\text{C}$  e a segunda próxima a 55 at% Nb com  $1560^\circ\text{C}$ . O diagrama também apresenta detalhes na região rica em Fe compilados com base nos resultados de vários autores.

R. P. Elliot [65 Ell] no primeiro suplemento de "Constitution of Binary Alloys" apresenta uma compilação do diagrama Fe-Nb, baseado integralmente nos resultados de Goldschmidt [60 Gol] e W. S. Gibson [61 Gib], mostrando 4 fases intermediárias  $\epsilon$ ,  $\sigma$  e  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  e uma fase de alta temperatura  $\text{Fe}_x\text{Nb}_y$ . No segundo suplemento, F. A. Shunk [69 Shu] só faz referências à região rica em Fe e à fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ .

O. Kubaschewski [82 Kub], numa avaliação crítica do sistema Fe-Nb, apresenta um diagrama baseado nos resultados de Goldschmidt [60 Gol], Fig. 2-4, porém com algumas modificações. Na região rica em Fe mantém a configuração dos primeiros

trabalhos. O sistema tem três reações eutéticas: a primeira a 10.6 at% Nb e 1370°C, a segunda entre as fases  $\epsilon$  e  $\mu$  próxima a 52 at% Nb e 1550°C e a terceira próxima a 76 at% Nb e 1665°C. As fases  $\epsilon$  e  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  fundem congruentemente a 1630 e  $\approx$  1800°C respectivamente. A fase  $\sigma$  ( $\mu$ ) se forma com uma reação peritetóide a 1500°C e decompõe-se a 600°C por uma reação eutetóide. Kubaschewski inclui a fase  $\text{Fe}_x\text{Nb}_y$  entre 1180 a 1600°C, próxima à composição 89 at% Nb. As solubilidades do Fe no Nb são crescentes com a temperatura atingindo um máximo em 5 at% Fe.

E. Paul [86 Pau] faz uma avaliação no diagrama baseando-se nos resultados de Raman [67 Ram]. A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  forma congruentemente a 1627°C e tem uma faixa de solubilidade entre 27 a 37 at% de Nb (10 at%). A fase  $\mu$ ,  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  apresenta intervalo pequeno de solubilidade. O eutético entre  $\epsilon$  e  $\mu$  está próximo a 42 at% de Nb e ocorre a 1535°C. A fase  $\mu$  não está definida em sua formação. O eutético entre  $\mu$  e Nb está em 64 at% de Nb e 1400°C. A máxima solubilidade do Fe no Nb atinge 7.6 at% de Fe, a 1400°C. A Tabela 2-3 mostra uma compilação dos parâmetros de rede do sistema Fe-Nb apresentados por [86 Pau].

Massalski [86 Mas] numa das últimas avaliações deste sistema, apresenta o diagrama baseado nos resultados de Raman [67 Ram], Fig. 2-5.

As propriedades magnéticas das fases  $\epsilon$  e  $\mu$  foram estudadas por A.S. Ahmed et al [83 Ahm] e D.A. Read et al [77 Rea], os quais empregaram métodos de difração de neutrons, espectrometria Mössbauer e medidas de susceptibilidade magnética. A fase  $\epsilon$  (na composição estequiométrica) é ferromagnética, com uma temperatura de Curie de 10°K e um momento magnético de  $0.046 \mu_B$  por átomo de Fe, além de apresentar um aumento grande deste momento sobre ambos lados da composição estequiométrica. A fase  $\mu$  é antiferromagnética com uma temperatura de Néel de  $275 \pm 7^\circ\text{K}$  e um momento magnético de  $2.5 \pm 0.4 \mu_B$ , [77 Rea].

TABELA 2-1.

Estruturas cristalinas no sistema Fe-Nb segundo [60 Gol]

Fase	Faixa Comp at% Nb	Tipo	Parâmetro de rede (Å)	Comentários Temp. T.T.
Fe <sub>ss</sub>	< 2 em Fe(α)	W	a = 2.8665	600°C
Fe <sub>2</sub> Nb	22 - 42	MgZn <sub>2</sub>	a = 2.8674	1000°C
			a = 4.811	1000°C
			c = 7.857	
			c/a = 1.633	20 at% Nb
			a = 4.817	1000°C
			c = 7.872	
			c/a = 1.634	30 at% Nb
			a = 4.832	1000°C
			c = 7.871	
			c/a = 1.629	40 at% Nb
σ	≈46 e ≈49	FeCr FeMo	-- --	1000°C
Fe <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub>	≈56 e ≈62	Ti <sub>2</sub> Ni	a = 11.262	1000°C
Fe <sub>x</sub> Nb <sub>y</sub>	---	---	---	
Nb <sub>ss</sub>	1.9		a = 3.3061	1000°C
			→ 3.2975	
	3.4		a = 3.2911	1200°C

TABELA 2-2.

Estruturas cristalinas do sistema Fe-Nb segundo [66 Ram]

Fase	Faixa Comp. at% Nb	Tipo	Parâmetro de rede (Å)	Comentários Temp. T. T.
$Nb_{ss}$ $Fe_7Nb_6$	47 → 49	W $W_6Fe_7$	a = 3.282 a = 4.926 c = 26.8 c/a = 5.441	1000 → 1300°C rico Nb
$Fe_2Nb$	28 → 36	$MgZn_2$	a = 4.952 c = 26.67 c/a = 5.386 a = 4.926 c = 26.63 c/a = 5.406	1000 → 1300°C rico Fe
$Fe_{ss}$	---	W	a = 4.874 c = 7.942 c/a = 1.629 a = 4.816 c = 7.853 c/a = 1.63 a = 2.876	64 at% Fe 1000 → 1300°C 80 at% Fe 1000 → 1300°C 80 at% Fe

TABELA 2-3.

Dados de parâmetro de rede do sistema Fe-Nb [86 Pau]

Fase	Faixa Comp. at% Nb	Parâmetro de rede-Temp.			Referência
		a(Å)	c (Å)	°C	
$\alpha$ (Fe)	0	2.8664		20	[Pearson2]
	0.1	2.8669		T.A.	[66 Abr]
	0.2	2.8676		T.A.	[66 Abr]
	0.3	2.8683		T.A.	[66 Abr]
	0.4	2.8690		T.A.	[66 Abr]
	0.5	2.8697		T.A.	[66 Abr]
	0.6	2.8704		T.A.	[66 Abr]
	0.7	2.8711		T.A.	[66 Abr]
$\gamma$ (Fe)	0	3.6486		916	[Pearson2]
$\delta$ (Fe)	0	2.9322		1394	[Pearson2]
$Fe_2Nb$ ( $\epsilon$ )	27 → 38	4.82	7.86	T.A.	[67 Ram]
	33	4.831	7.882	T.A.	[41 Wal]
	33	4.834	7.879	T.A.	[58 Ell]
	33	4.829	7.877	T.A.	[62 Spe]
	33	4.83	7.88	T.A.	[69 Wet]
	33	4.840	7.895	T.A.	[69 Kan]
	20 *	4.811	7.857	T.A.	[57 Gol]
	30	4.818	7.872	T.A.	[60 Gol]
	40 *	4.832	7.871	T.A.	[57 Gol]
	20 *	4.816	7.852	T.A.	[67 Ram]
	36	4.874	7.942	T.A.	[67 Ram]
32.7	4.8414	7.8933	T.A.	[67 Den]	

TABELA 2-3. (Continuação)

Fase	Faixa Comp. at% Nb	Parâmetro de rede-Temp.			Referências
		a (Å)	c (Å)	°C	
FeNb ( $\mu$ )	47 + 29	4.93	26.8	T.A.	[66 Ram]
	50	4.93	----	T.A.	[69 Wet]
	50	4.928	26.83	T.A.	[68 Kri]
	48	4.932	26.81	T.A.	[79 Dry]
	48	4.926	26.80	T.A.	[66 Ram]
	Rico Nb	4.952	26.67	T.A.	[67 Ram]
	Rico Fe	4.926	26.63	T.A.	[67 Ram]
Nb	**	3.282		T.A.	[67 Ram]
	$\cong 97$	3.2911		1200	[57 Gol]
	$\cong 98$	3.2975		1000	[57 Gol]
	100	3.3062		T.A.	[60 Gol]
	100	3.3066		T.A.	[Pearson2]

\* Região de duas fases

\*\* No limite de solubilidade

T.A. Temperatura ambiente

## 2.2 - SISTEMA FERRO-ALUMÍNIO.

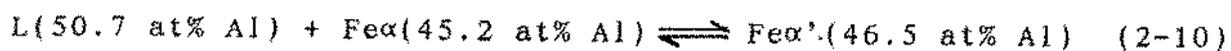
M. Hansen [58 Han] no seu "Constitution of Binary Alloys" apresenta uma avaliação crítica do sistema Fe-Al em toda sua extensão, Fig 2-6. As solubilidades do Al no Fe( $\gamma$ ) não estão determinadas com precisão, assim como a solubilidade do Al no Fe( $\alpha$ ). Nesta região, rica em Fe, as fases de baixas temperaturas, como a fase  $Fe_3Al$ , não estão bem esclarecidas, considerando que ainda faltam fazer muitas medidas nesta região. As linhas líquidus e sólidas também mostram incertezas na sua configuração. Na região rica em Al o limite superior da fase  $\alpha$  também é incerto; entretanto [58 Han] apresenta as fases intermediárias  $\epsilon$  de formação peritética e decomposição eutetóide em altas temperaturas, a fase  $FeAl_2$  ( $\zeta$ ) de formação peritética, a fase  $Fe_2Al_5$  ( $\eta$ ) de formação congruente e a fase  $FeAl_3$  ( $\theta$ ) de formação peritética. Entre as fases  $\epsilon$  e  $\eta$  existe uma reação eutética. Finalmente, na região rica em Al mostra uma segunda reação eutética próxima à 99.1 at% Al e 655°C.

J.R. Lee [60 Lee], trabalhando com análise térmica, mostra nos seus resultados que a adição de Al ao Fe aumenta a temperatura de fusão (linha líquidus) até 1536°C em 10 at% Al (o autor não faz comentários sobre a determinação da temperatura de fusão do Fe puro), Fig. 2-7 e Fig. 2-8. [60 Lee] considera que este fenômeno é uma característica do sistema Fe-Al e não decorrente da presença do oxigênio nas amostras (como um terceiro elemento). A região rica entre as linhas líquidus e sólidas é estreita se compararmos com o diagrama de [58 Han], Fig 2-6.

Na região rica em Al [60 Lee] confirma as reações de formação e decomposição da fase  $\epsilon$ , como apresentado por [58 Han], com pequenas modificações nas temperaturas de transformação, Fig 2-8. A fase  $FeAl_2$  ( $\zeta$ ) forma periteticamente a uma temperatura menor que a apresentada por [58 Han] (de 1158 para 1138°C). A fase  $Fe_2Al_5$  ( $\eta$ ) forma congruentemente em temperatura menor (1573 para 1536°C). Para [60 Lee], a fase  $FeAl_3$  ( $\theta$ ) tem formação

congruente existindo um eutético entre  $\eta$  e  $\theta$ .

E. Schürmann et al [80 Shc] num estudo conjunto dos sistemas Fe-Al e Fe-P determina as linhas líquidus e sólidas do diagrama Fe-Al com métodos de análise térmica e "holding test", Fig 2-9. Os limites de solubilidade das fases são determinados com microanálise puntual. De acordo com este autor, a linha líquidus não aumenta a temperatura com a adição de Al (10 at% Al) como afirma [60 Lee]. [80 Sch] mostra que existe uma reação peritética na região rica em Fe de acordo com a reação:



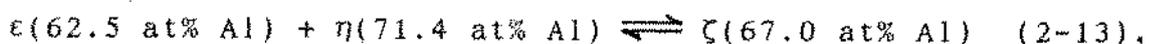
e confirma o equilíbrio termodinâmico entre as fases L(60.2 at% Al),  $Fe\alpha'$ (49.9 at% Al) e  $\epsilon$ (56.1 at% Al) a 1215°C já obtido por [61 Lih], onde estaria presente a reação:



Esta fase de alta temperatura forma periteticamente a 1230°C aproximadamente e decompõe eutetoidicamente a 1094°C. A fase  $Fe_2Al_5$  ( $\eta$ ) forma congruentemente a 1171°C. Entre  $Fe_2Al_5$  e  $\epsilon$  existe um eutético a 1164°C e 66.5 at% Al, que obedece a reação:



[80 Sch] também conclui a existência de uma reação peritética conforme a relação;



com uma temperatura inferior à da reação eutética. Uma outra transformação peritética está presente a 1157°C;



Na região rica em Al concorda com os resultados de [30 Age] e [38 Bra] no que diz respeito à presença de um eutético a 655°C e 99.1 at% Al.

R. P. Elliot [65 Ell] e F.A. Shunk [69 Shu] nos seus "Constitution of Binary Alloys" (primeiro e segundo Suplemento) apresentam uma compilação dos resultados de vários autores com pequenas modificações na região rica em Al e sem contribuições significativas no que se refere à região rica em Fe.

Na região rica em Fe existem vários trabalhos referentes à solubilidade do Fe( $\gamma$ ) para o Al e à existência dos diferentes campos das fases  $\alpha$  e FeAl<sub>3</sub>. Entre eles podemos citar, por exemplo, os de P.L. Rimlinge [65 Rim] e de P.R. Swann et al [69 Swa] que, usando técnicas como análise térmica, raios-X e dilatométrica conseguem elaborar parcialmente a configuração desta região rica em Fe.

W. Köster e T. Gödecke [80 Kös] apresentam um dos trabalhos melhor executados na região que compreende, em especial, a fase Fe<sub>3</sub>Al e sua relação com os outros campos de fase vizinhos. [80 Kös] usando técnicas de análise térmica (com medidas de calor de transformação, coeficiente de expansão e módulo de elasticidade com respeito à temperatura) levanta, na região rica em Fe, um diagrama mais aprimorado, Fig. 2-10.

O. Kubaschewski [82 Kub], numa avaliação crítica, apresenta o diagrama Fe-Al, Fig 2-11, em base a uma compilação de dados de vários autores. Na região rica em Fe( $\gamma$ ) (de alta temperatura) apresenta os resultados de Rocquet et al [67 Roq] baseados em experiências de microscopia ótica e dilatométrica. Estes resultados estão de acordo com os cálculos de Oelsen [49 Oel] e confirmados com medidas magnéticas do próprio Rocquet [71 Roq].

As formas das linhas líquido e sólido são aceitas de acordo com os resultados de J.R. Lee [60 Lee] e de E. Schurmann [80 Sch], Figs. 2-7 e 2-9, onde considera um pequeno aumento de temperatura na linha líquido próxima à 10 at% Al e onde a zona bifásica sólido-líquido é estreita.

Na região inferior da fase  $\alpha$  são aceitos todos os resultados obtidos por W. Köster et al [80 Kös], Fig 2-10. Aqui são discutidas as transformações ordem-desordem e as relações de

coexistência das fases  $\alpha$ ,  $\alpha'_2$ ,  $\alpha_2(h)$  (FeAl),  $\alpha_2(l)$  (FeAl) e  $Fe_3Al$ , assim como o comportamento da temperatura de Curie ( $T_c$ ) com respeito à composição (fenômeno chamado como "ponto duplo de Curie" causado pela coexistência de fases ferro e paramagnéticas). D.A. Contreras et al [88 Con] calcula o diagrama de fase Fe-Al, na região rica em Fe, usando um modelo termodinâmico. Os seus cálculos não reproduzem os resultados experimentais no que se refere à solução sólida da fase desordenada FeAl e a fase paramagnética  $\alpha_2(FeAl)(B2)$ .

Na região compreendida entre as fases  $\epsilon$ ,  $FeAl_2(\zeta)$ ,  $Fe_2Al_3(\eta)$  e  $FeAl_3(\theta)$  praticamente são aceitos quase todos os resultados de [80 Sch], Fig.2-9, salvo a temperatura de decomposição da fase  $\epsilon$  (1094°C [80 Sch] para 1092°C (sem autor)). As faixas de solubilidade destas fases intermediárias não foram bem esclarecidas por [82 Kub]. Na região rica em Al são aceitos os valores de [60 Lee], onde está presente uma reação eutética a 99.1 at% Al e 652°C.

T.B. Massalski [86 Mas] no seu "Binary Alloy Phase Diagrams" Vol 1, apresenta praticamente o mesmo diagrama de [82 Kub].

A fase  $Fe_3Al$  tem uma estrutura do tipo  $DO_3$ , a fase  $\epsilon$  de alta temperatura tem uma estrutura complexa bcc [58 Han] ou do tipo hexagonal de acordo com outros autores (Taylor e Jones [58 Tay]). As fases  $FeAl_2$  e  $Fe_2Al_3$  são reportadas como romboédricas [82 Kub], [58 Han] e a fase  $FeAl_3$  como monoclinica.

V. Raghavan [87 Rag] numa avaliação do sistema ternário Fe-Al-Nb apresenta uma compilação de alguns dados das estruturas cristalinas do sistema Fe-Al. A tabela 2-4 mostra esta informação.

Neste trabalho nós optamos pelo sistema Fe-Al de [82 Kub]. Para elucidar a existência das fases intermediárias ricas em Al, assim como suas faixas de solubilidade, foram preparadas algumas ligas na região rica em Al e tratadas a temperaturas entre 700 e 1300°C.

TABELA 2-4.  
Estruturas cristalinas do sistema Fe-Al, [87 Rag]

Fase	Faixa Comp. at% Al	Tipo	Parâmetro de rede (Å)		
			a	b	c
Fe <sub>3</sub> Al ( $\alpha_1$ )	22.5 → 36.5	BiF <sub>3</sub>	--	--	--
FeAl ( $\alpha_2$ )	22.0 → 54.5	CsCl	--	--	--
$\epsilon$	54.5 → 62.5	---	--	--	--
FeAl <sub>2</sub>	65.5 → 67.0	---	--	--	--
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	71.0 → 72.5	---	7.675	6.403	4.203
FeAl <sub>3</sub>	74.5 → 75.5	---	15.489	8.083	12.476

### 2.3 - SISTEMA NIÓBIO-ALUMÍNIO.

Os primeiros trabalhos do sistema Nb-Al se iniciam praticamente a partir de fins da década de 50. A. Nedunov e B. J. Rabiezeva [61 Ned] apresentam um diagrama constituído por três fases intermediárias; a fase  $Nb_3Al$  de formação peritética a  $2120 \pm 10^\circ C$ , a fase  $Nb_2Al$  de formação congruente a  $1800^\circ C$  e a fase rica em Alumínio  $NbAl_3$  de formação congruente a  $1750^\circ C$ .

V. N. Svechnikov et al [68 Sve] apresentam um diagrama com três fases intermediárias. A fase  $Nb_3Al$  de formação peritetóide a  $1750^\circ C$ , a fase  $Nb_2Al$  de formação congruente a  $1850^\circ C$  e a fase  $NbAl_3$  de formação congruente a  $1750^\circ C$ . As faixas de solubilidade de cada fase mostram algumas discrepâncias entre estes dois trabalhos.

V.V. Baron e E.M. Savitskit [61 Bar] usando métodos de raios X, análise térmica, microscopia ótica, dureza e resistividade elétrica constroem um diagrama com 3 fases intermediárias, Fig. 2-12. Os pontos de fusão são determinados pelo método "drop-method". Neste diagrama a solubilidade do Al no Nb é de 6 wt% Al (18 at% Al) a  $2120 \pm 10^\circ C$ , descendo para 4.5 wt% Al (13.9 at% Al) à temperatura ambiente.

A fase  $Nb_3Al$  forma periteticamente a  $2120 \pm 10^\circ C$  e 8.8 wt% Al (25 at% Al). A fase  $Nb_2Al$  forma periteticamente a  $1890 \pm 10^\circ C$  e 12.4 wt% Al (33.3 at% Al) e finalmente, a fase  $NbAl_3$  forma congruentemente na composição 46.3 wt% Al (75 at% Al) e  $1650 \pm 10^\circ C$ . O trabalho não faz comentários sobre as faixas de solubilidade das fases intermediárias. Na região rica em Al determinaram um eutético a 1 wt% Al (3.4 at% Al) e  $656^\circ C$ , afirmando que não existe solubilidade do Nb no Al.

Os resultados de raios-X mostram que  $Nb_3Al$  é cúbica do tipo  $\beta$ -W com um parâmetro de rede  $a = 5.17 \text{ \AA}$ .  $NbAl_3$  é tetragonal do tipo  $TiAl_3$ ; com  $a = 5.42 \text{ \AA}$  e  $c/a = 1.58$ . Com respeito à fase  $Nb_2Al$ , os valores da rede são:  $a = 9.957 \text{ \AA}$  e  $c = 5.167 \text{ \AA}$ , obtidos por E. I. Gladysheksii [61 Gla].

Um dos primeiros trabalhos elaborados de forma mais completa no sistema Nb-Al é de C.F. Lundin e S. Yamamoto [66Lun], Fig. 2-13. Num estudo experimental baseado em métodos de microscopia ótica, raios-X, dureza e análise térmica entre 0 e 100 at% Al (127 ligas), Lundin [66 Lun] determina um diagrama praticamente com a mesma configuração do que [61 Bar], porém com algumas modificações importantes no que diz respeito às temperaturas de transformação das fases intermediárias, assim como as faixas de solubilidade.

Na região rica em Nb a solubilidade do Al no Nb atinge 23 at% Al (8 wt% Al) a 1960°C, 9.6 at% Al (3.0 at% Al) a 1000°C e 8 at% Al (2.5 wt% Al) na temperatura ambiente.

A fase Nb<sub>3</sub>Al forma periteticamente a 1960°C na composição de 25 at% Al de acordo com a reação  $Nb_{ss} + L \rightleftharpoons Nb_3Al$ . Sua faixa de solubilidade atinge 33 at% Al a 1870°C. A temperaturas inferiores a 1000°C sua faixa está entre 17.5 a 22 at% Al.

Em 33.3 at% Al e 1870°C ocorre a formação da fase Nb<sub>2</sub>Al de acordo com a reação peritética  $Nb_3Al + L \rightleftharpoons Nb_2Al$ . A máxima solubilidade está em 41.3 at% Al e 1550°C. A solubilidade abaixo de 1000°C está entre 32 a 37.5 at% Al.

Entre Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al [66 Lun] determinou-se um eutético a 57.8 at% Al e 1550°C com a reação  $L \rightleftharpoons Nb_2Al + NbAl_3$ .

A fase NbAl<sub>3</sub> forma-se por uma reação congruente na composição 75 at% Al e 1605°C. Para esta fase não foi detetada nenhuma faixa de solubilidade.

[66 Lun] na região rica em Al apresenta um peritético a 0.3 at% Nb e 661°C, de acordo com a reação:  $NbAl_3 + L \rightleftharpoons Al_{ss}$ .

Este resultado confirma a proposta de Glazov [59 Gla] e concorda com os de outros sistemas como Al-Ta e Al-V [58 Han] [65 Ell]. Neste estudo experimental não foi detetado nenhuma faixa de solubilidade do Nb no Al.

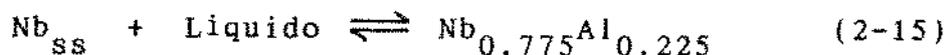
Com respeito aos resultados de raios-X, [66 Lun] obtem os mesmos resultados dos autores anteriores, salvo pequenas modificações nos parâmetros de rede. No que se refere aos

resultados de microscopia, existe uma satisfatória coerência entre a morfologia e a presença de microconstituintes com a composição da liga relativa aos campos bifásicos ou monofásicos do diagrama e sua relação com o tipo de tratamento térmico de cada liga analisada.

J.L. Jorda [80 Jor], usando técnicas diretas de observação, como análise térmica diferencial (DTA), análise térmica de levitação (LTA) e "simultaneous stepwise heating" (SSH) e métodos indiretos, como raios-X, microscopia ótica e eletrônica e dureza, apresenta um diagrama de fase entre 0 a 80 at% Al.

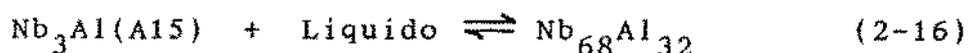
A Fig 2-14 corresponde ao diagrama construído de acordo com os resultados de [80 Jor]. As faixas de solubilidade do Al no Nb sofrem algumas modificações, a 1000°C e 9 at% Al e a 2060 ± 10°C é 21.5 at% Al.

A fase Nb<sub>3</sub>Al forma-se periteticamente a 2060 ± 10°C na composição 22.5 at% Al de acordo com a reação:



e tem uma faixa de solubilidade de 19 a 21.5 at% Al abaixo de ≈ 1500°C.

A fase Nb<sub>2</sub>Al forma periteticamente a 1940 ± 10°C na composição 32 at% Al de acordo a reação:



A faixa de solubilidade no lado rico em Nb é praticamente constante de 1600°C até a temperatura ambiente; entretanto, no lado rico em Al a faixa de solubilidade muda consideravelmente.

A fase NbAl<sub>3</sub> forma congruentemente a 1680°C e possui uma faixa de solubilidade em torno de 1 at%. Entre as fases Nb<sub>2</sub>Al e NbAl<sub>3</sub> [80 Jor] apresenta uma reação eutética sem esclarecer a composição da mesma:



[80 Jor] faz muitos comentários e considerações sobre os cuidados e precauções no que se refere ao uso de métodos diretos como DTA, SSH e LTA para a determinação das temperaturas de transformação das fases ricas em Nb ( $Nb_3Al$  e  $Nb_2Al$ ) e das faixas de solubilidade, em virtude das perdas de massa por vaporização do Al. As análises de raios-X das estruturas cristalográficas das três fases intermediárias, estão de acordo com os trabalhos de C.F. Lundin [66 Lun], assim como de outros autores, salvo variações pouco significativas do parâmetro de rede, em especial, das fases  $Nb_3Al$  e  $Nb_2Al$ .

Elliot [81 Ell] numa avaliação crítica do sistema Nb-Al, apresenta o diagrama de [66 Lun] colocando como referência adicional, o sistema de [80 Jor]. Na região rica em Al, [81 Ell] apresenta uma reação peritética baseada nos trabalhos de [66 Lun], H.A. Wilhelm [60 Wil] e V.M. Glazov [59 Gla], Fig 2-15. A reação peritética apresentada nesta figura, não obedece a uma configuração típica do tipo peritética. Nela não está incluída a região bifásica Líquido-Alumínio.

A tabela 2-5 mostra um resumo das estruturas cristalinas deste sistema avaliados por [81 Ell].

T.B. Massalki [86 Mas] no seu "Binary Alloys Phase Diagrams" apresenta o mesmo diagrama de Lundin [66 Lun]

Para este trabalho de tese optamos pelo diagrama de Jorda [80 Jor], porque consideramos que a precisão na determinação das temperaturas de transformação, assim como nas faixas de solubilidade das fases primária ( $Nb_{SS}$ ) e intermediárias estão melhor determinadas e também porque, ao usar métodos semelhantes como a análise DTA em ligas ternárias Fe-Al-Nb próximas à região das fases  $Nb_3Al$  e  $Nb_2Al$ , poderemos encontrar uma relação mais estreita com os nossos resultados.

TABELA 2-5.  
Estruturas cristalinas do sistema Nb-Al [81 E11]

Fase	Faixa Comp. at% Nb	Tipo	Parâmetro de rede		Composições at% Nb
			a(Å)	c(Å)	
(Al)	< 0.3	Cu	4.052		Sat Nb.
Al <sub>3</sub> Nb	25	Al <sub>3</sub> Ti	3.844	8.605	Medido em 26.3 at% Nb
		ccc	3.752		-----
AlNb <sub>2</sub>	58.7-68	σ-CrFe	9.91	5.17	62.2 at% Nb
			9.935	5.169	66.2 at% Nb
			9.98	5.16	67.8 at% Nb
AlNb <sub>3</sub>	68-82	Cr <sub>3</sub> Si	5.178		73.2 at% Nb
			5.183		75.0 at% Nb
			5.189		80.6 at% Nb
(Nb)	77-100	W	3.175		87.1 at% Nb
			3.305		100 at% Nb

## 2-4. SISTEMA TERNÁRIO FERRO-ALUMÍNIO-NIÓBIO.

Os trabalhos referentes ao sistema ternário Fe-Al-Nb são muito limitados. Praticamente existem dois trabalhos experimentais que fazem cortes isotérmicos a determinadas temperaturas.

A. Raman [66 Ram], numa investigação usando métodos de raios-X nos sistemas T-T<sup>5</sup>-Al, constrói as isotermas dos sistemas ternários Ti-V-Al (1100°C), Zr-V-Al (1100°C), Mo-V-Al (1000°C), Nb-Ta-Al (1000°C), Ta-V-Al (1000°C), Ti-Ta-Al (1000°C) e Nb-Fe-Al (1000°C), com um grau de aproximação mais do tipo de orientação (isto significa que tais isotermas não têm muita precisão nos seus limites de solubilidade).

[66 Ram], trabalhando com elementos de alta pureza (especificado somente para o Al (99.999 at%) e os outros elementos, mas não para o Fe e Nb), funde um total de 24 amostras num forno a arco com atmosfera de Ar, com perdas de massa desprezíveis. As amostras, em forma de pó como fundidas e tratadas, foram analisadas com radiação de Cr K $\alpha$  numa câmara cilíndrica Siemens ou por difratometria.

Os seus resultados, no caso do sistema Fe-Al-Nb (1000°C), Fig 2-16, mostram que os átomos de Al substituem os átomos de Fe das fases binárias Fe-Nb. No caso da fase Fe<sub>2</sub>Nb e  $\mu$ , elas se estendem em direção paralela ao sistema binário Fe-Al, ou seja, a teor constante de Nb.

A liga Fe<sub>20</sub>Al<sub>46.7</sub>Nb<sub>33.3</sub> (N° 19, Fig 2-16) tratada termicamente (1000°C, 7 d) era homogênea e continha a fase Laves (Fe<sub>2</sub>Nb) atingindo uma solubilidade de até 50 at% Al na fase Fe<sub>2</sub>Nb.

A liga de composição Fe<sub>52</sub>Nb<sub>48</sub>, pertencente à fase  $\mu$  do binário Fe-Nb, atinge uma solubilidade de até 20 at% Al, sendo que a liga Fe<sub>37</sub>Al<sub>15</sub>Nb<sub>48</sub> (N° 3, Fig 2-16) era quase homogênea e continha a fase  $\mu$  com traços da fase Fe<sub>2</sub>Nb em solução.

A liga Fe<sub>25</sub>Al<sub>25</sub>Nb<sub>50</sub> (N° 8, Fig 2-16) como fundida e tratada termicamente era quase homogênea e estava constituída por uma

nova fase ternária. De acordo com [66 Ram] esta fase foi detectada também no sistema binário Fe-Nb (ver sistema Fe-Nb). A maioria das linhas da nova fase encontrava-se na mesma posição que as linhas da fase  $\mu$ . Algumas linhas importantes da fase  $\mu$  faltavam e algumas novas linhas apareciam. No sistema Fe-Nb esta fase foi denominada como  $\mu'$  e a sua estrutura não foi esclarecida. Ambas fases  $\mu$  e  $\mu'$  estão em equilíbrio com a fase  $\sigma$  do sistema Nb-Al.

De acordo com [66 Ram] a fase  $\sigma$  dissolve até 10 at% Fe. Neste caso, os átomos de Fe substituem os átomos de Al e Nb. Esta fase  $\sigma$  está em equilíbrio com  $\text{NbAl}_3$ ,  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}$  e  $\text{Nb}_{ss}$ .

Sobre a fase  $\text{Nb}_3\text{Al}$  não faz comentários apesar de apresentar na isoterma de 1000°C, Fig 2-16, o equilíbrio com as fases  $\sigma$  e  $\text{Nb}_{ss}$ .

A fase  $\text{NbAl}_3$  dissolve pouco Fe e está em equilíbrio com  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_2$  e  $\alpha$ . O lado rico em Al não foi pesquisado por [66 Ram].

V.V. Burnashova et al [70 Bur], num trabalho que objetiva a interação do Al com os sistemas Fe-Nb e Nb-Co, apresenta um corte isotérmico a 800°C, Fig 2-17.

[70 Bur] constroi a isoterma mediante métodos de análise de raios-X (Cr  $K\alpha$ ) e metalografia em 153 amostras. Alumínio, Ferro e Nióbio com purezas de 99.999 % são utilizados nas amostras preparadas num forno de arco com perdas de massa entre 0.1 e 0.3 wt%.

Os seus resultados mostram que a fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  dissolve até 56 at% Al e a fase  $\mu$  até 26 at% Al. Neste corte isotérmico apresenta uma região homogênea entre  $\approx 50$  e 52 at% Nb paralela à fase  $\mu$  e atingindo a composição  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{50}$ . A esta região denomina como a fase  $\mu'$ , com estrutura desconhecida, além de considerar que a mesma se forma a partir da fase  $\mu$ .

A fase  $\text{Nb}_2\text{Al}$  atinge uma solubilidade de 2 at% Fe no campo ternário e está em equilíbrio com as fases  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}_{ss}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  e  $\mu$ .

Z. Blazina [86 Bla] estuda o comportamento das estruturas cristalinas dos sistemas  $Nb_{1-x}Si_xT_2$  e  $Nb_{1-x}Al_xT_2$  ( $T = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) com a substituição dos elementos Al(Si) em sistemas que contenham fases Laves com elementos de transição.

Ligas com matérias primas de até 4 nozes de pureza foram fundidas em forno de arco (perdas de 1 wt%), tratadas termicamente a 800°C (170 h) e 1200°C (170 h) e analisadas por difratometria de raios-X (Cu  $K\alpha$ ), metalografia e microdureza.

Os seus resultados mostram que o Al pode substituir o Nb até a composição  $Fe_2Al_{0.5}Nb_{0.5}$ , afirmando que dita substituição contrae o parâmetro de rede da fase Laves. Os resultados de microdureza mostram uma leve diminuição da dureza à medida que o Al substitui o Fe.

V. Raghavan [87 Rag] faz uma avaliação do sistema a 800°C e redesenha a isoterma considerando a presença da fase  $Fe_2Nb_3$ , a mesma que não foi considerada em trabalhos anteriores. A Fig 2-18 corresponde a esta isoterma baseada parcialmente nos resultados de [66 Ram] e [70 Bur].

[87 Rag] adota os sistemas Fe-Al e Fe-Nb de [82 Kub] e o sistema Nb-Al de [81 Ell]. No caso do diagrama Nb-Al considera que existem diferenças significativas entre os sistemas de [81 Ell] e [80 Jor], porém, que à temperatura de 800°C a presença das fases assim como suas faixas de solubilidade, não afetam a configuração nesta temperatura.

Com referência ao sistema Fe-Nb, ao adotar o sistema de [82 Kub] ([60 Gol]) confere à fase equiatômica FeNb a estrutura da fase  $\mu$  ( $Fe_7W_6$ ) de [66 Ram] e não a estrutura da fase  $\sigma$  (FeCr ou FeMo) de [60 Gol].

No campo ternário a fase Laves  $Fe_2Nb$  dissolve até 50 at% Al com substituição do Fe pelo Al. Esta fase está em equilíbrio com as fases  $\sigma$  ( $Nb_2Al$ ),  $FeAl_3$ ,  $\alpha(Fe)$  e  $\mu$ . Dos resultados de [70 Bur] descreve a relação de comportamento do parâmetro de rede da fase  $Fe_2Nb$  com o teor de Al em solução entre 0 e 55 at% Al como:

$$a = 0.4826 + 0.00039 \text{ nm} * \text{at\% Al}$$

$$c = 0.7872 + 0.000665 \text{ nm} * \text{at\% Al}.$$

O Al dissolve até 25 at% na fase  $\mu$  mantendo constante o teor de Nb e admite a presença de uma fase  $\mu'$  de acordo com a configuração apresentada por [70 Bur], Fig 2-16.

A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  (tipo  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) é incluída na isoterma de 800° C com uma solubilidade de até 2 at% Al. Esta fase está em equilíbrio com  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  e  $\mu$ .

A faixa de solubilidade da fase  $\sigma$  ( $\text{Nb}_2\text{Al}$ ) está em torno de 5 at% Fe e apresenta equilíbrio com as fases  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ .

Finalmente, [87 Rag], apresenta estreitas faixas de solubilidade das fases intermediárias  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_3$  e  $\alpha$ .

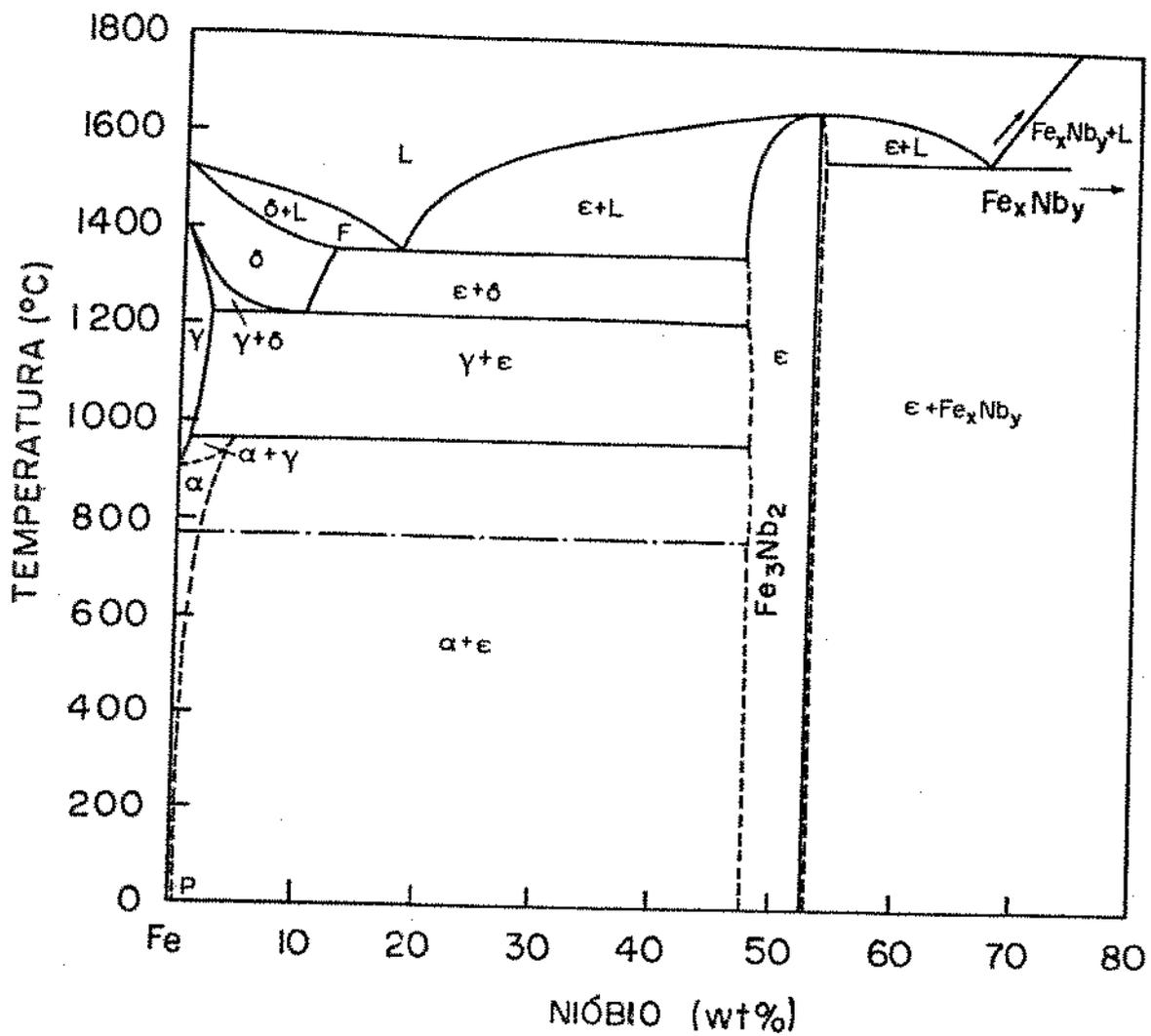


Figura 2-1. Diagrama de fase Ferro-Nióbio segundo [38 Egg].

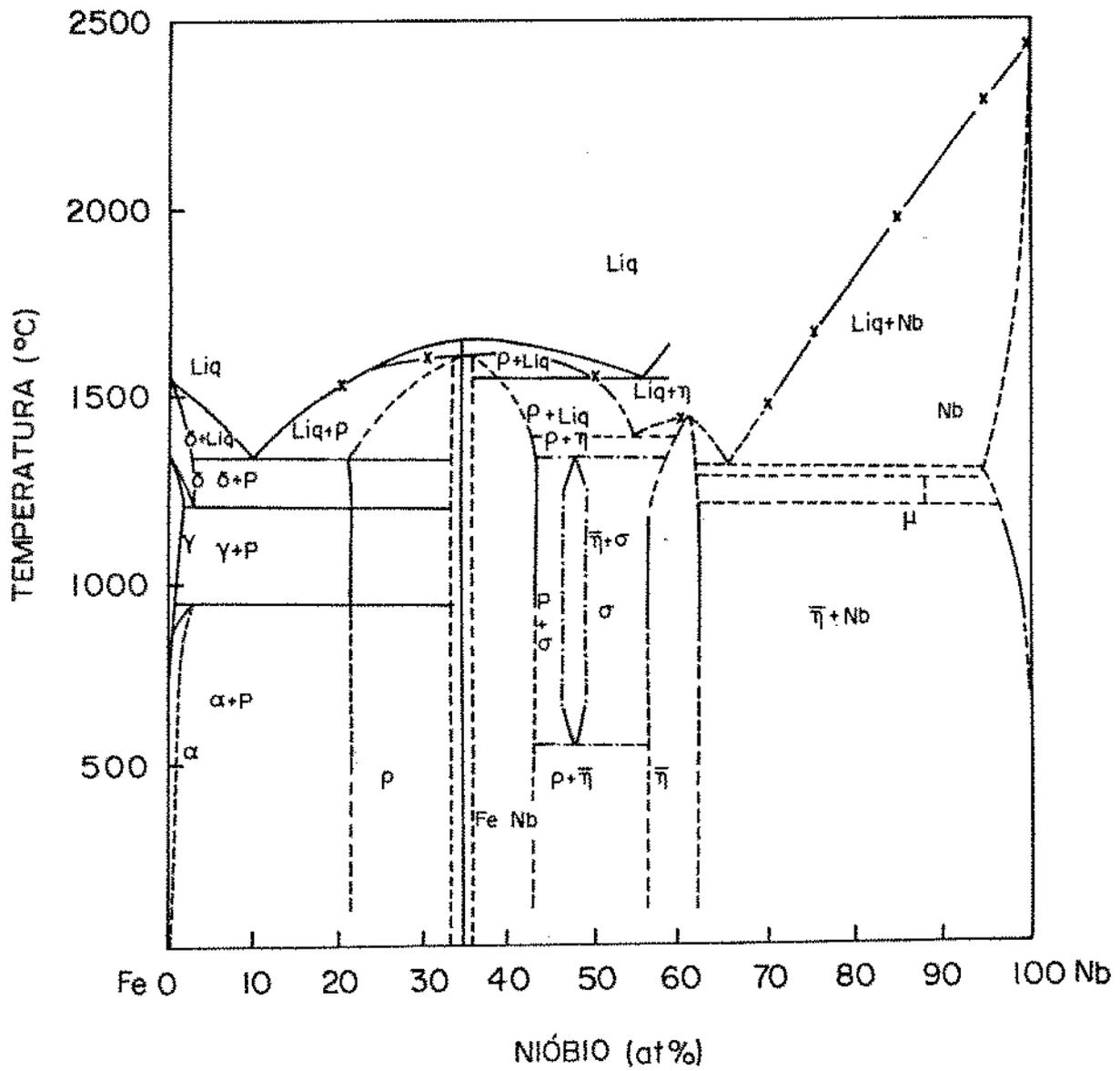


Figura 2-2. Diagrama de fase Ferro-Nióbio de acordo com [60 Gol].

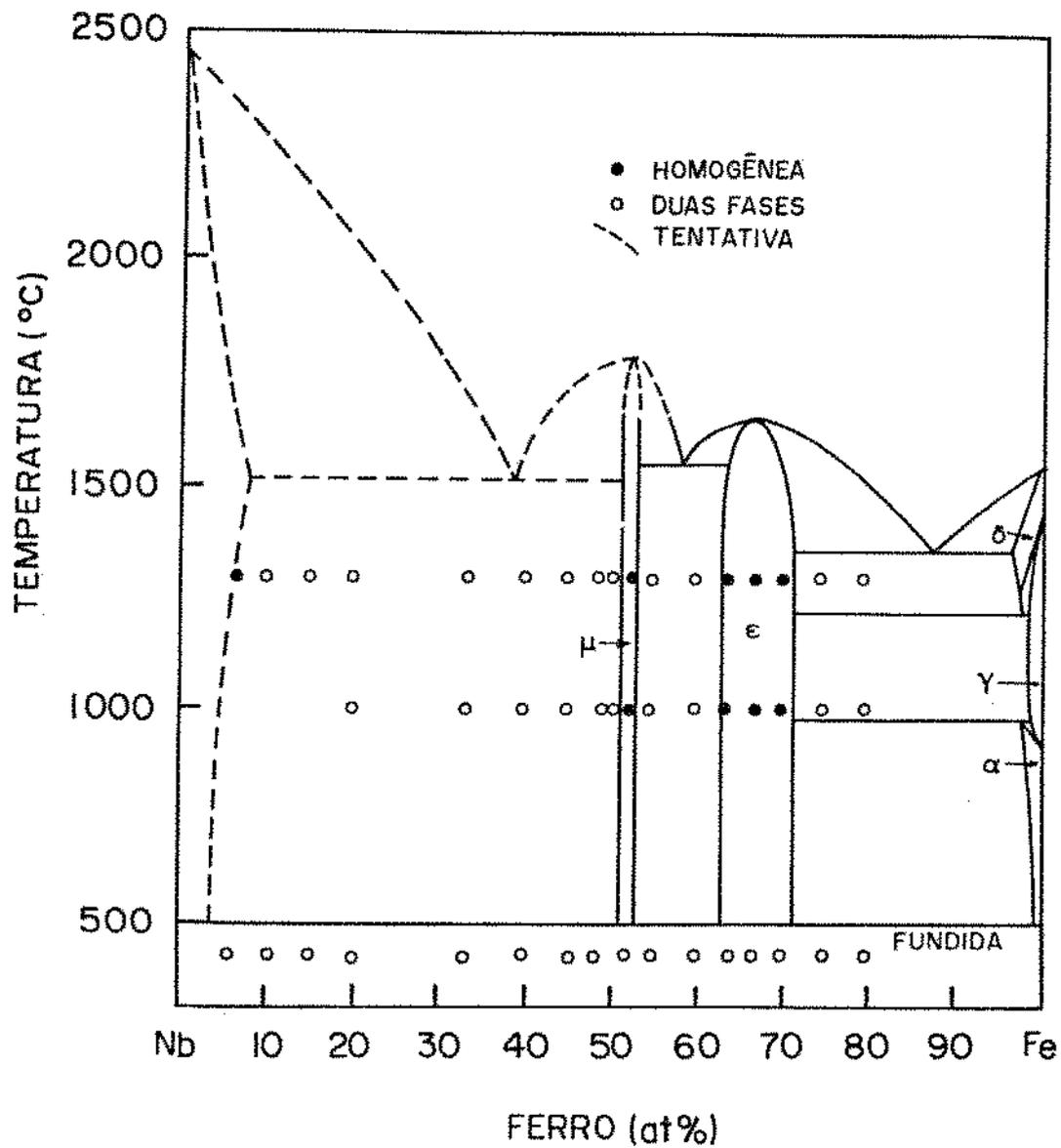


Figura 2-3. Sistema Ferro- Nióbio segundo [67 Ram]

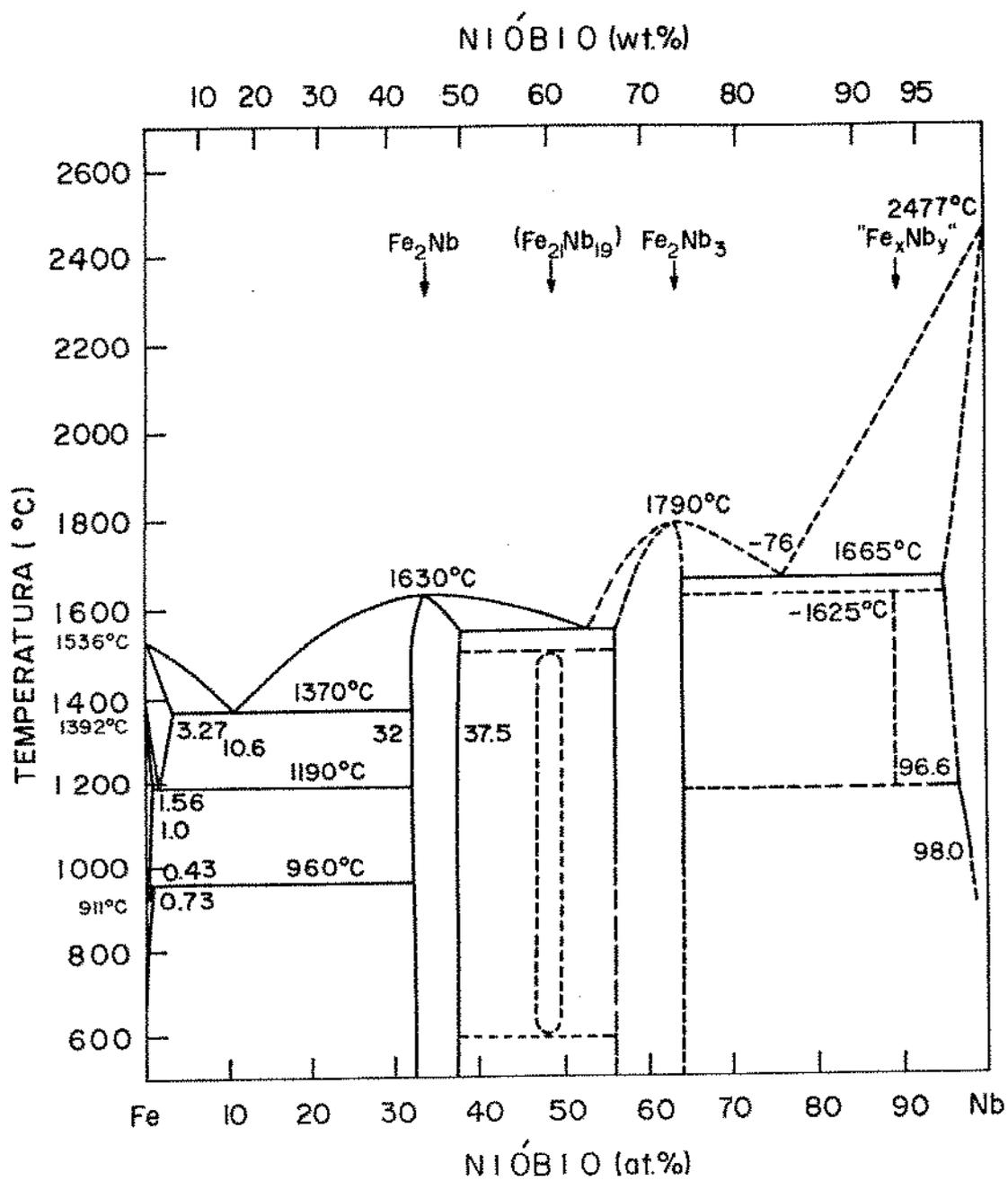


Figura 2-4. Avaliação crítica do sistema Ferro-Nióbio de acordo com [82 Kub].

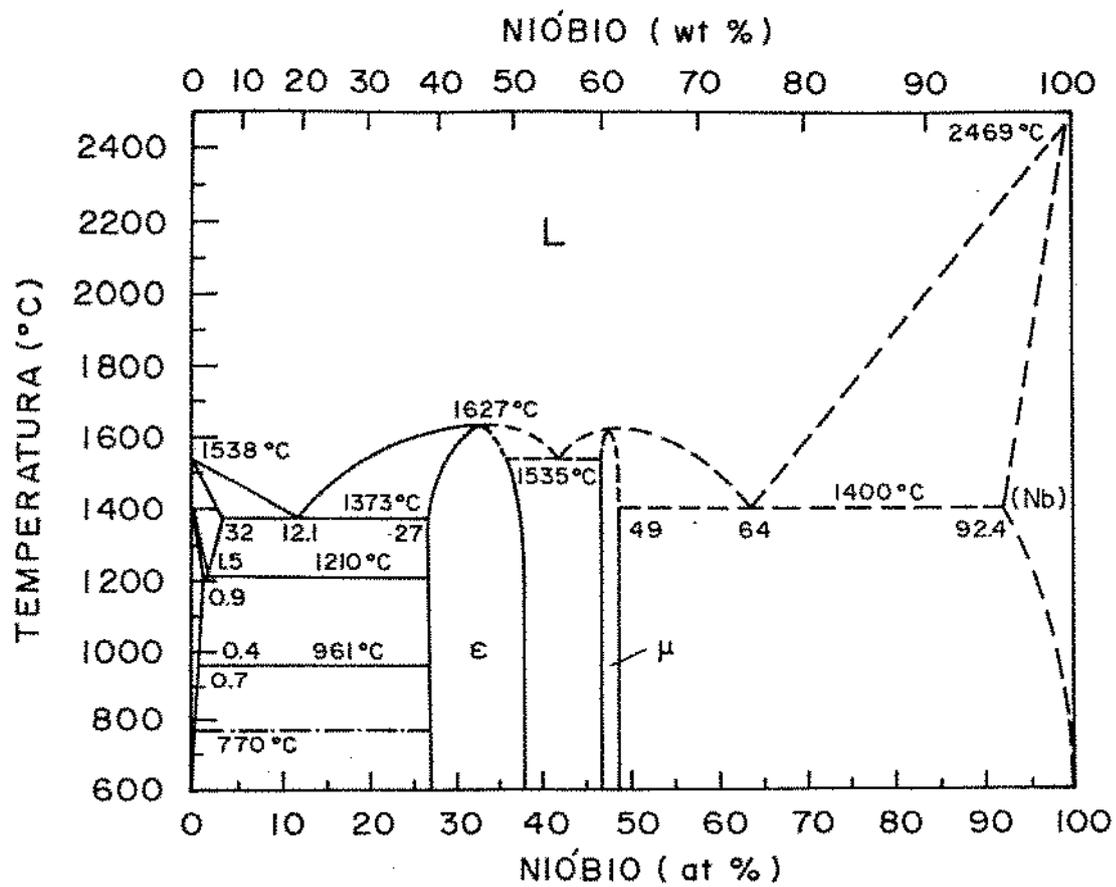


Figura 2-5. Avaliação crítica do sistema Ferro-Nióbio segundo [86 Mas].

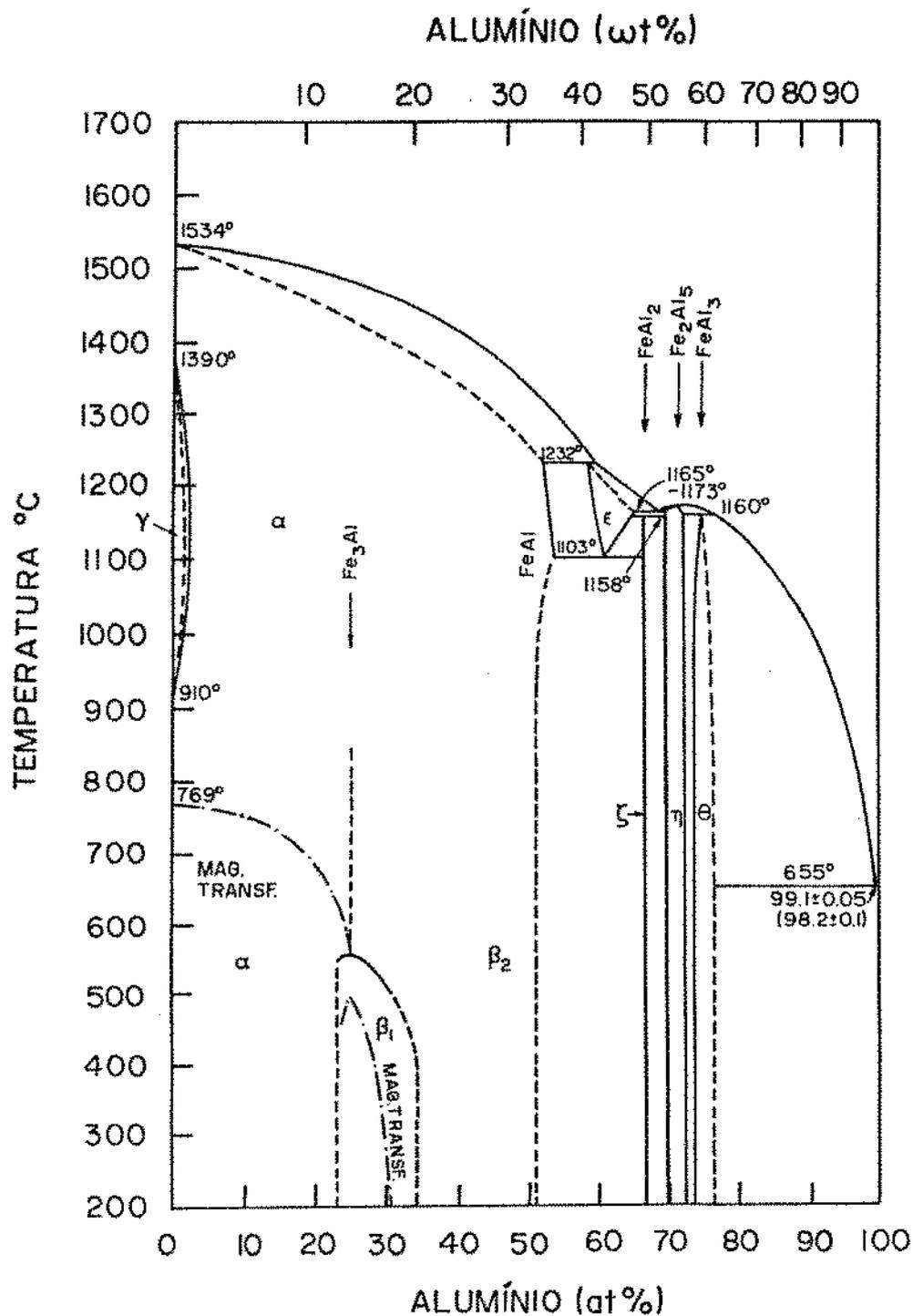


Figura 2-6. Diagrama de fase Ferro-Alumínio [58 Han].

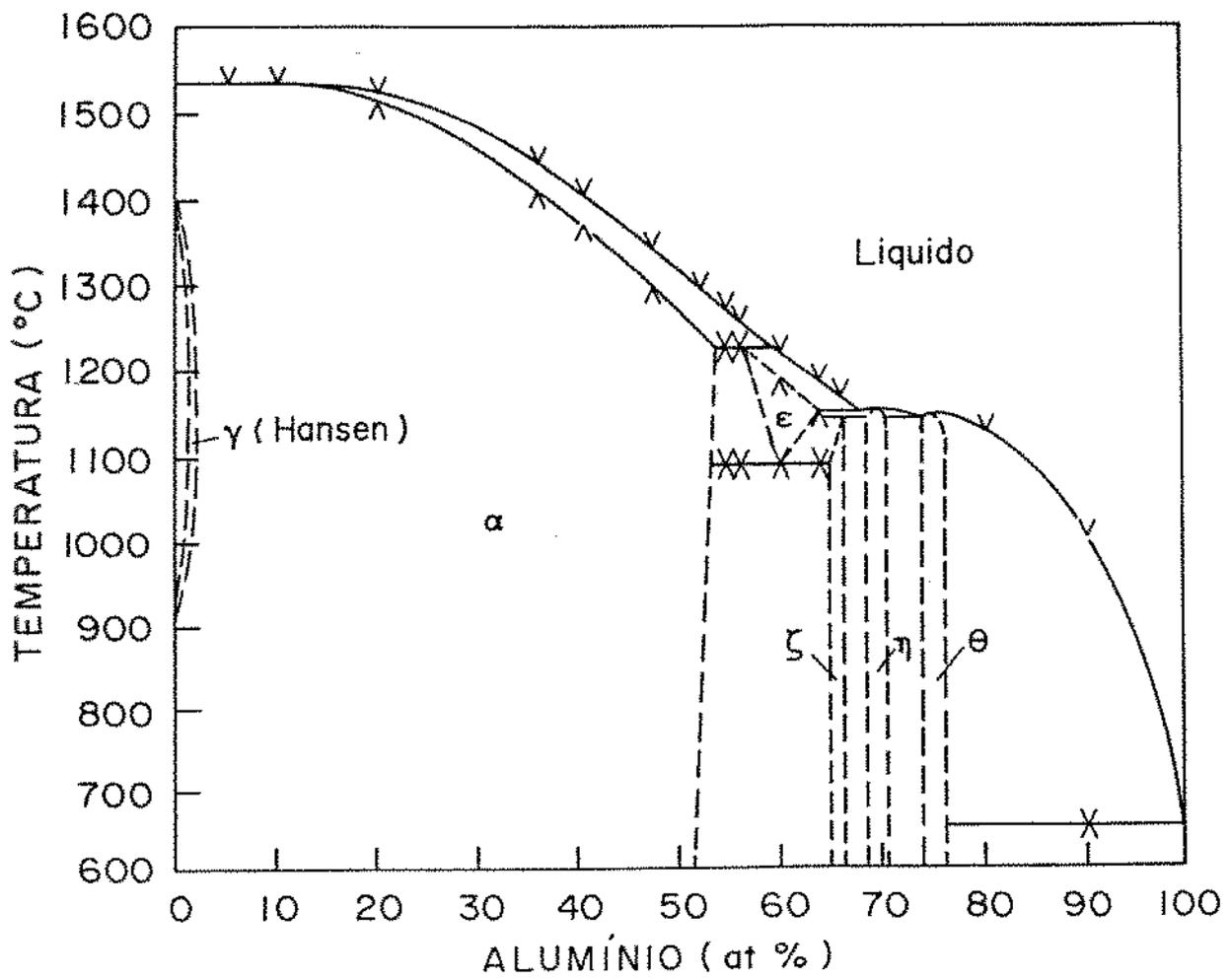


Figura 2-7. Diagrama de fase Ferro-Alumínio segundo [60 Lee].

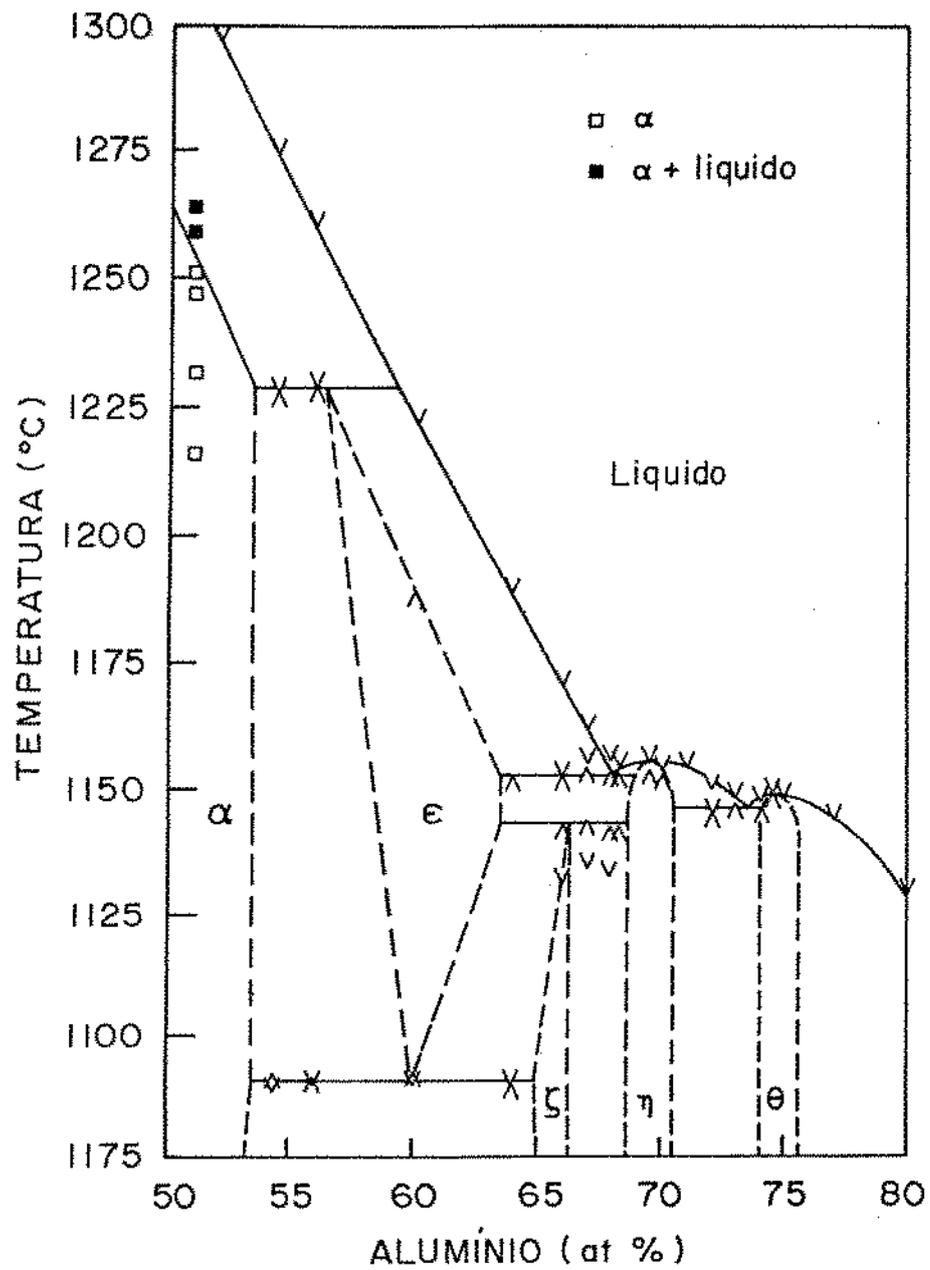


Figura 2-8. Região rica em Al no sistema Ferro-Alumínio segundo [60 Lee].

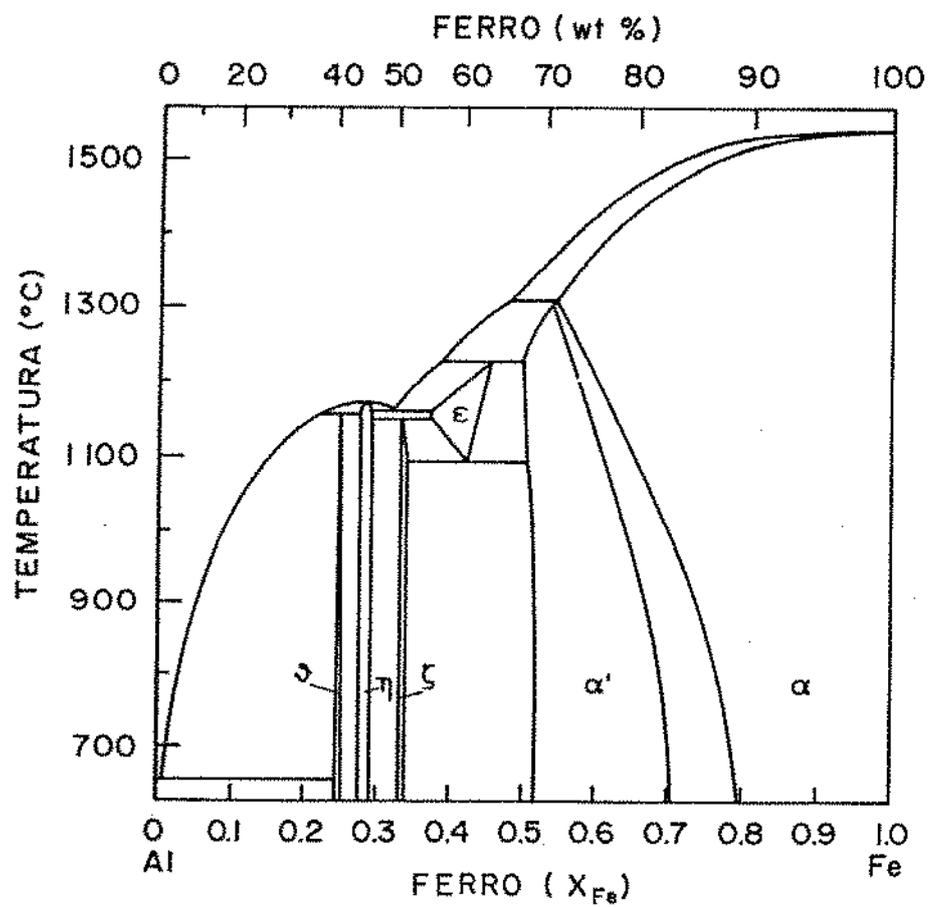


Figura 2-9. Diagrama de fase Ferro-Alumínio de acordo com o trabalho de [80 Sch].

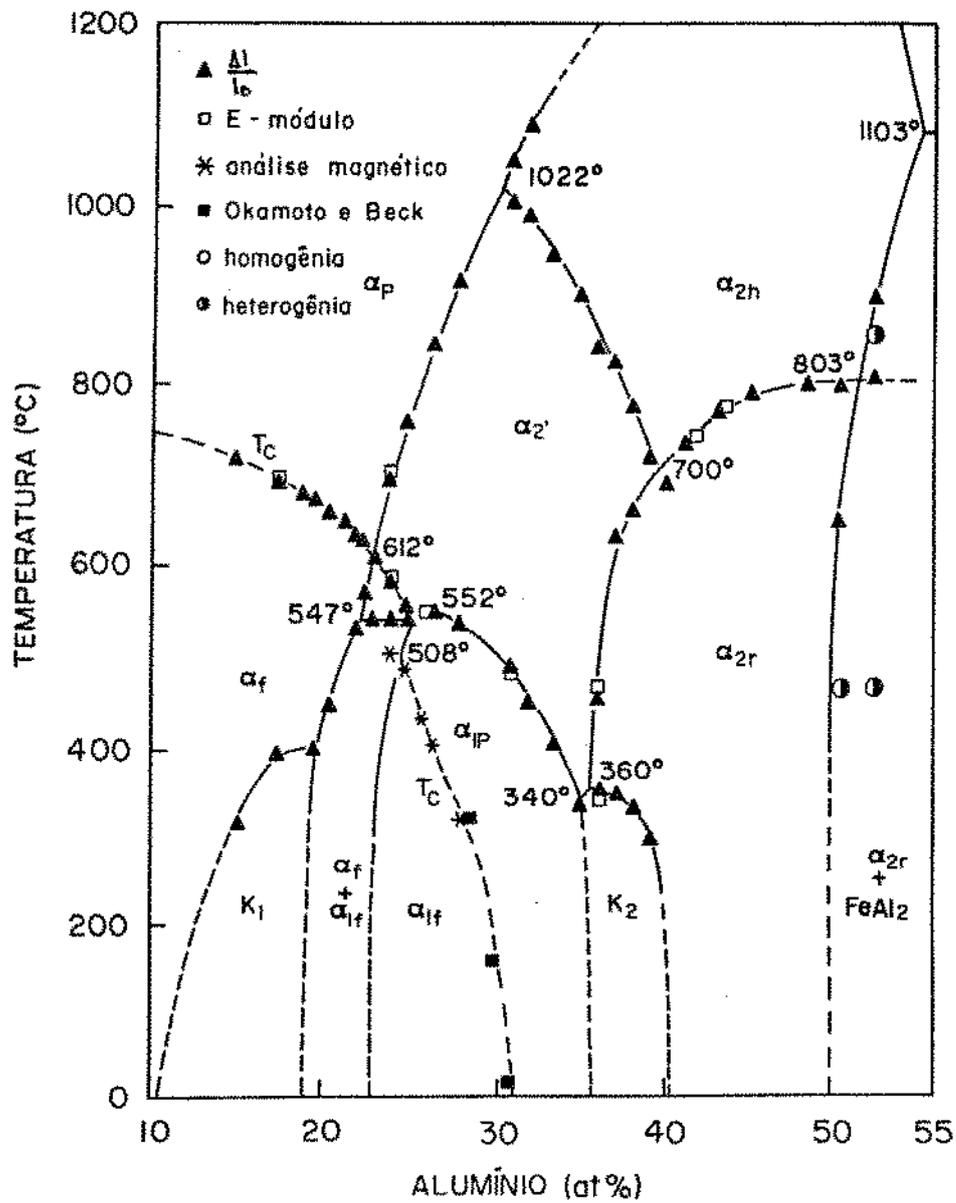


Figura 2-10. Região rica em Fe do sistema Ferro-Alumínio segundo [80 Kös].

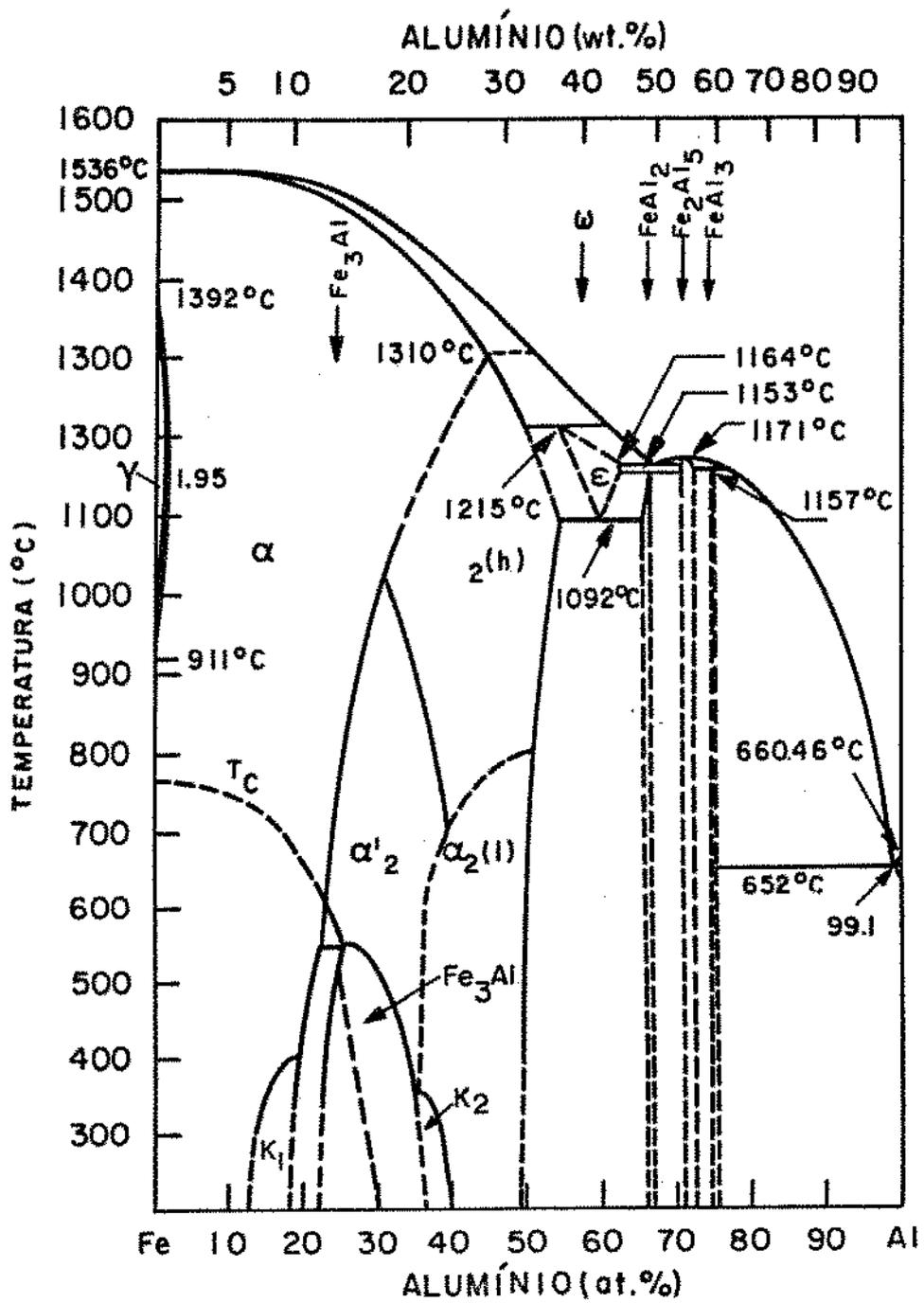


Figura 2-11. Avaliação crítica do sistema Ferro-Alumínio segundo [82 Kub].

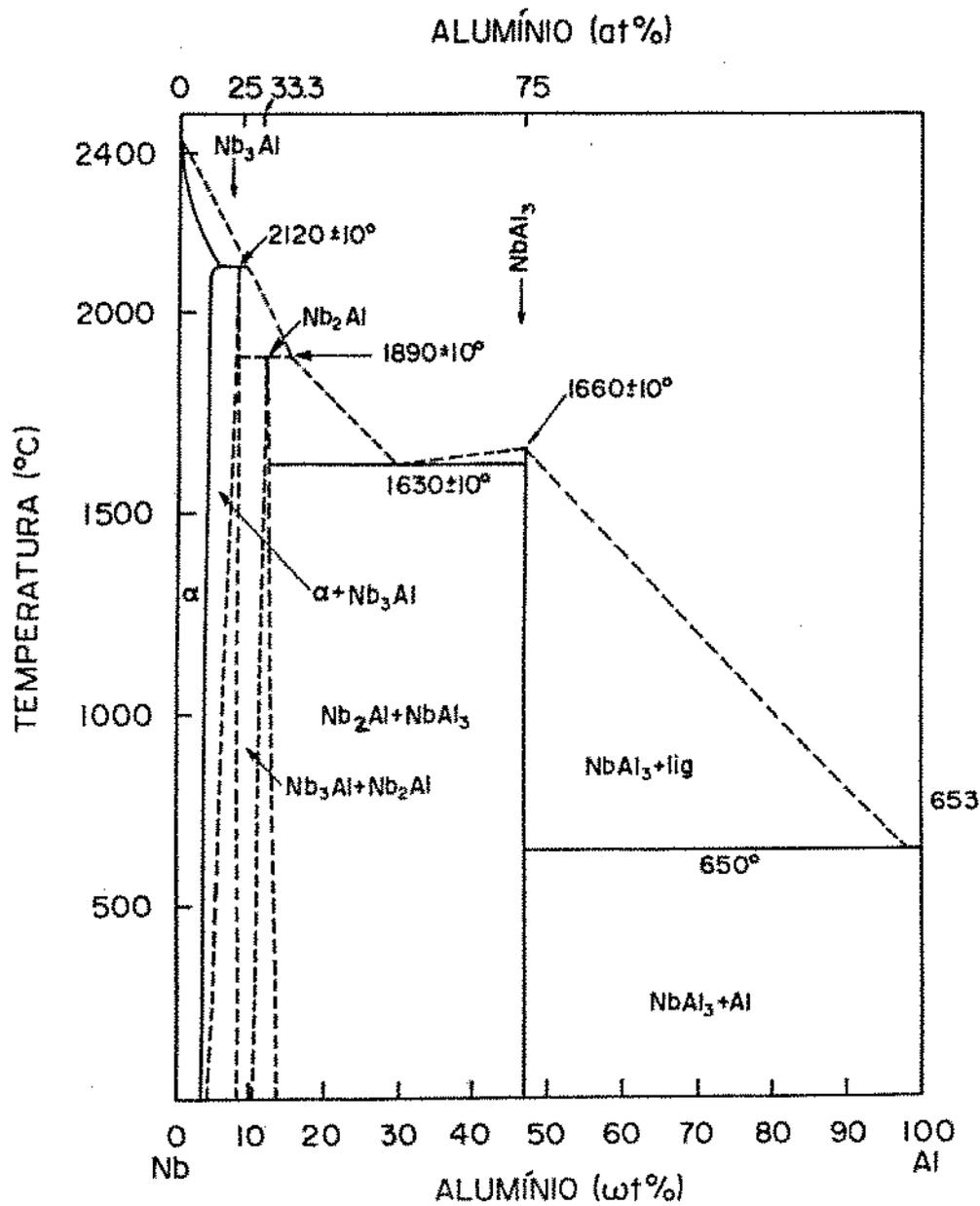


Figura 2-12. Diagrama de fase Nióbio-Alumínio segundo [61 Bar].

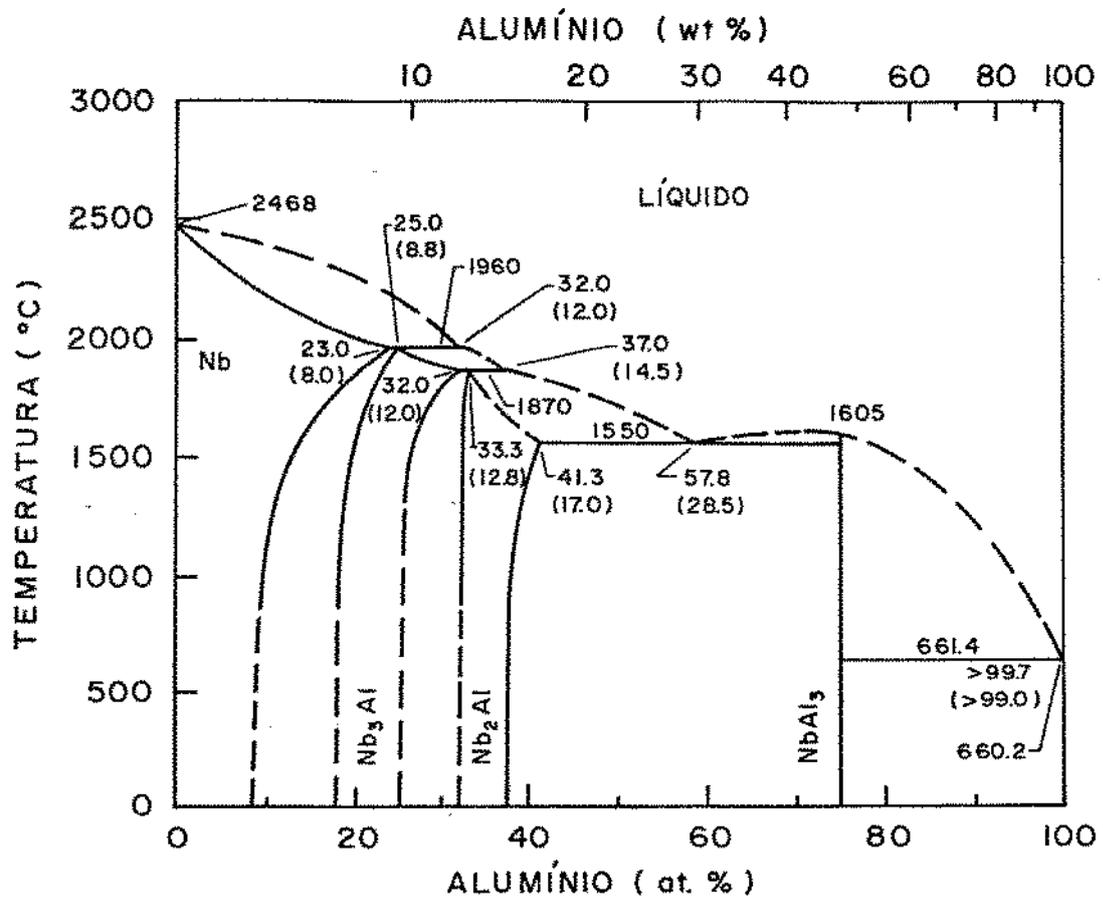


Figura 2-13. Diagrama Nióbio-Alumínio segundo [66 Lun].

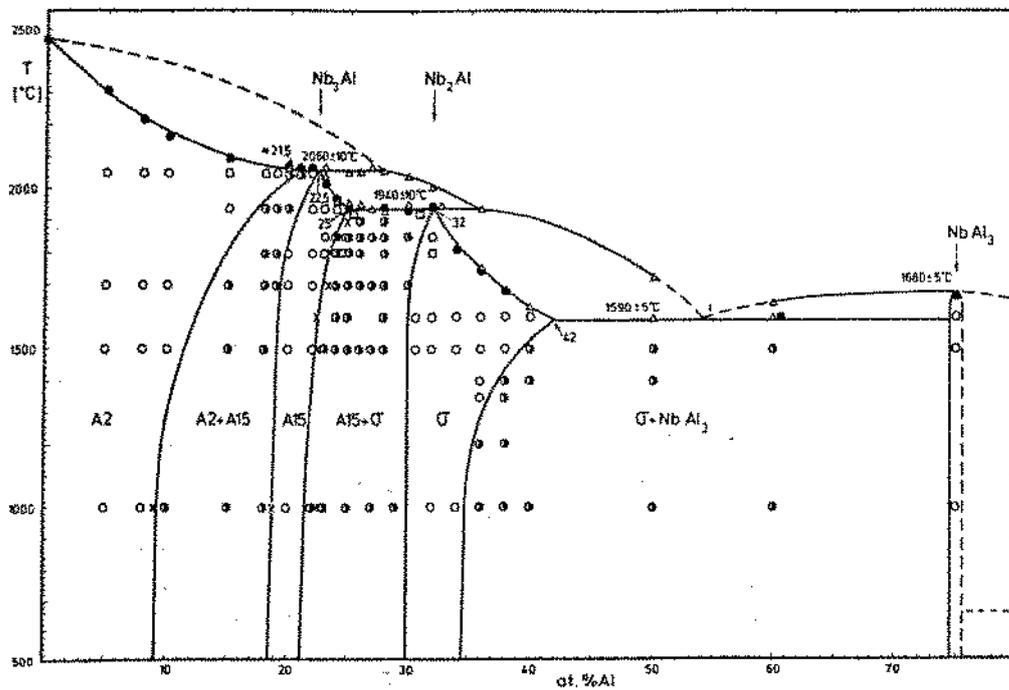


Figura 2-14. Sistema Nióbio-Alumínio de acordo com o trabalho de [80 Jor].

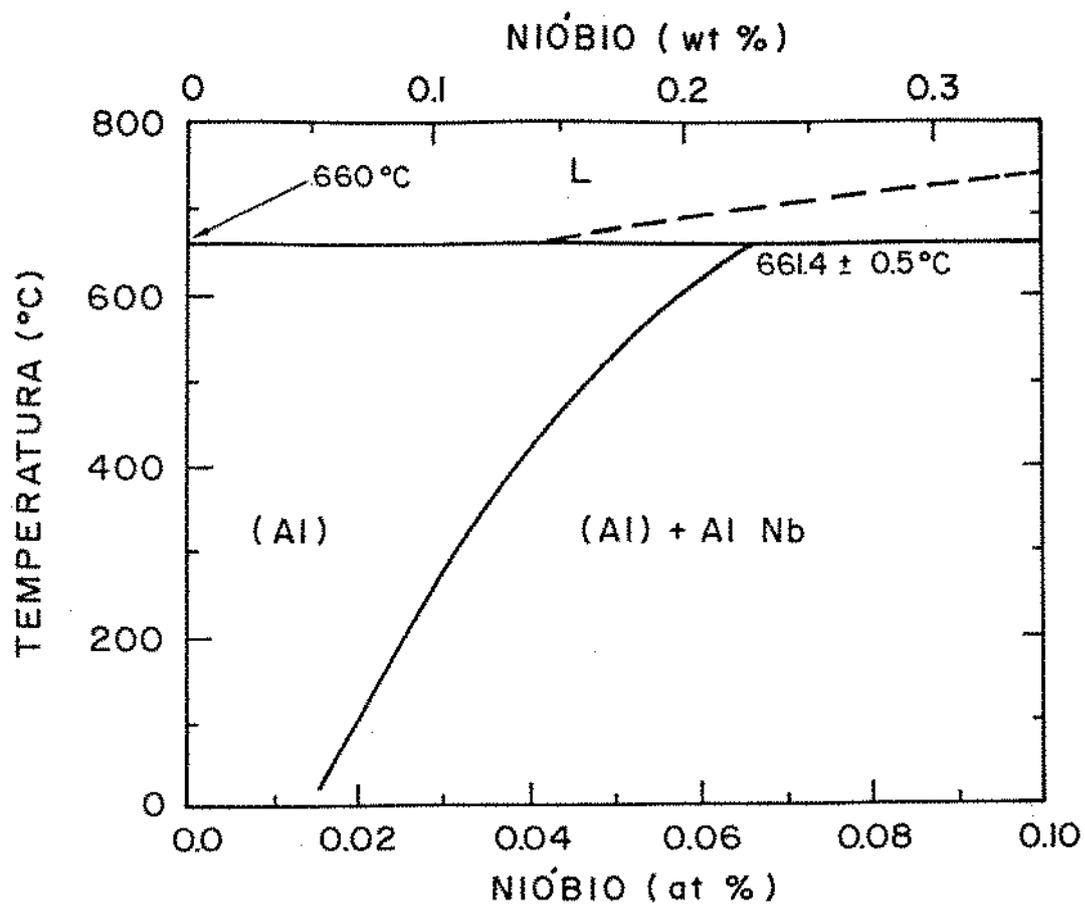


Figura 2-15. Detalhe na região rica em Al no sistema Nióbio-Alumínio segundo [81 Ell]. Vide texto.

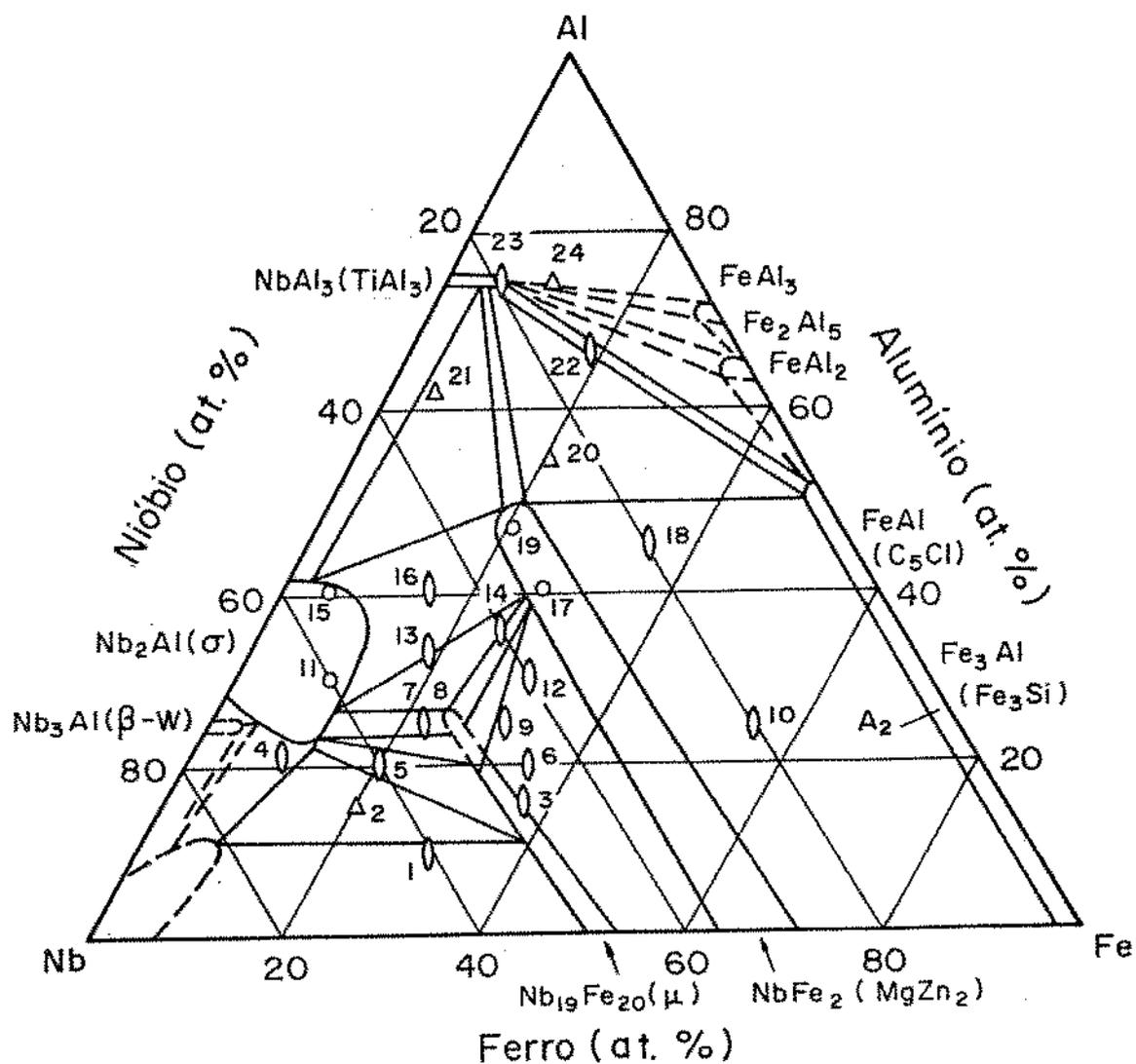


Figura 2-16. Isoterma a 1000°C do sistema Ferro-Alumínio-Nióbio de acordo com o trabalho de [66 Ram].

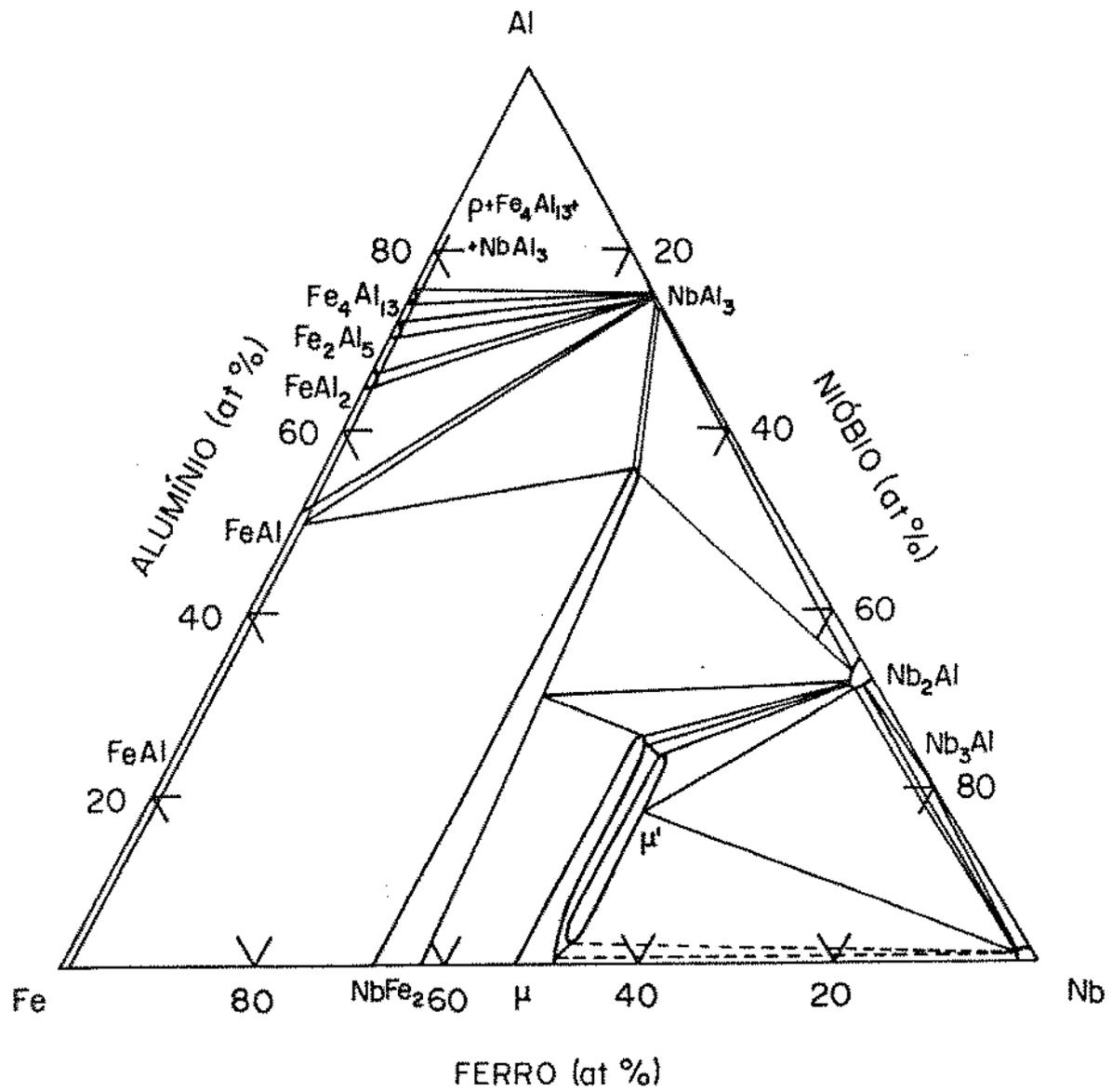


Figura 2-17. Isoterma a 800°C do sistema Ferro-Alumínio-Nióbio segundo [70 Bur].

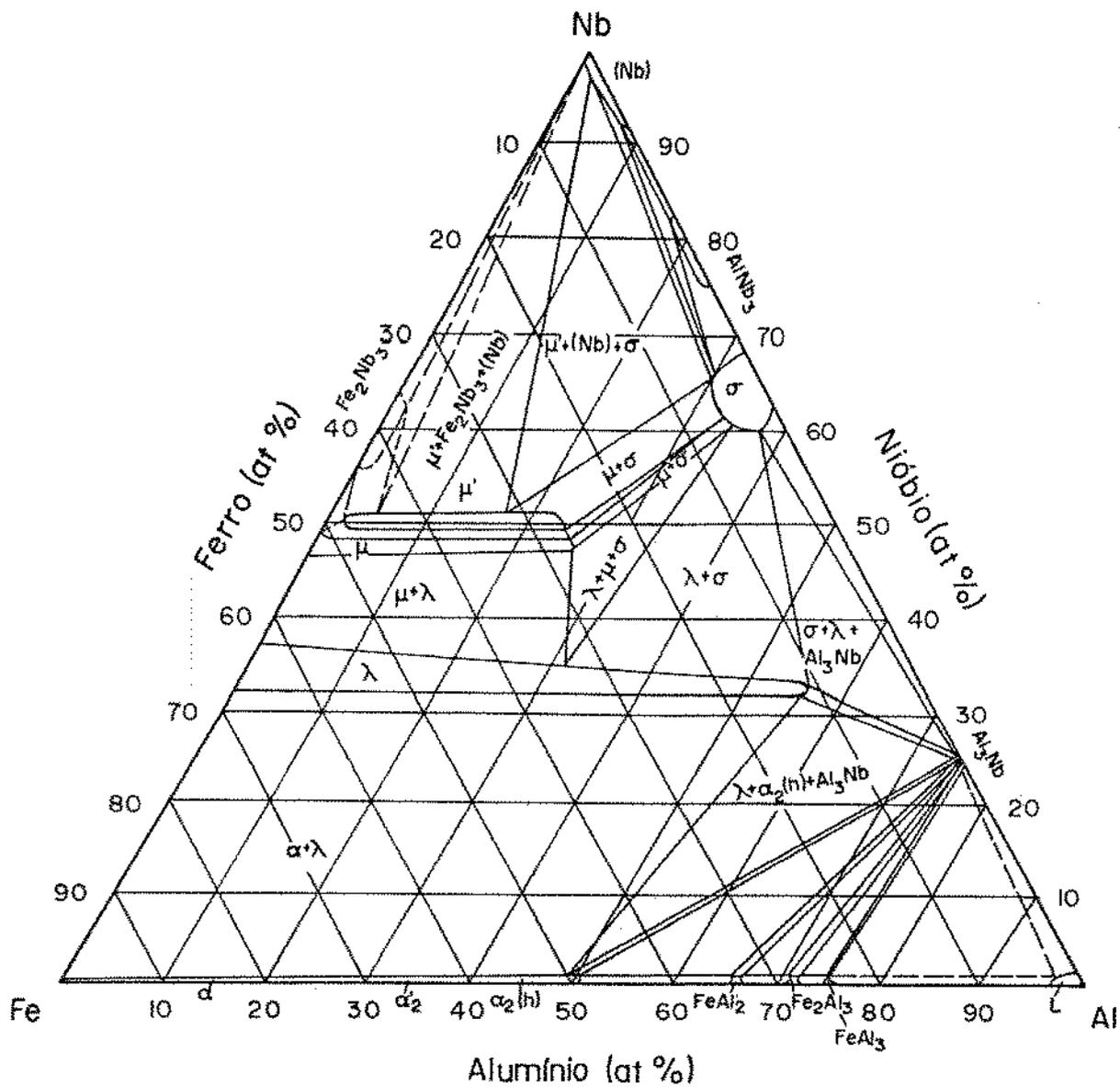


Figura 2-18. Isotherma a 800°C do sistema Ferro-Alumínio-Nióbio de acordo com a avaliação crítica de [87 Rag].

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

O trabalho experimental desta tese está constituído principalmente por duas partes: a primeira, relacionada ao diagrama de fase binário Ferro-Nióbio (Fe-Nb) e a segunda ao sistema ternário Ferro-Alumínio-Nióbio (Fe-Al-Nb). Foram preparadas algumas ligas no sistema binário Ferro-Alumínio (Fe-Al) para elucidar algumas dúvidas referentes às fases intermediárias deste sistema.

#### 3.1 - O SISTEMA BINÁRIO FERRO-NIÓBIO.

Este sistema foi abordado sob dois métodos diferentes: o primeiro, com a construção de pares de difusão Fe-Nb e análises destes pares como preparados e tratados termicamente a diferentes temperaturas; o segundo, com a preparação de ligas em diferentes composições e analisadas como fundidas e tratadas termicamente a diferentes temperaturas. Também foram preparados filmes finos de Nb sobre Fe. Os pares de difusão foram analisados por metalografia e microanálise eletrônica, e os filmes por metalografia e análise RBS (Rutherford Back Scattering) e difração de raios-X. As ligas, por metalografia, análise térmica diferencial, microanálise eletrônica, difração de raios-X, medidas de susceptibilidade magnética e, em poucos casos, microdureza.

A tabela 3-1 mostra a análise química dos materiais Ferro e Nióbio usados neste trabalho. O Ferro de grau eletrolítico foi obtido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), SP, e o Nióbio em grau comercial com oito fusões num forno Electron Beam, obtido na Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) de Lorena, SP, Brasil. Tanto para a preparação dos pares de difusão quanto para

as ligas, o Fe foi limpo numa sequência de soluções de Nital 10, Nital 5 e Nital 2 em ultra som, e logo depois, em éter de petróleo. O Nb foi limpo no reagente 1, ver tabela 3-2, e posteriormente em acetona.

### 3.1.1 - PREPARAÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO.

Foram realizadas várias tentativas para uma adequada preparação dos pares de difusão Fe-Nb. Nós vamos mencionar as 5 mais importantes. A primeira, consistiu na fusão num forno a arco, Fig 3-1, de uma chapa de Fe sobre uma outra de Nb, de forma que o Fe molhasse a chapa de Nb. A segunda tentativa foi a introdução sob pressão mecânica de um cilindro levemente cônico de Fe num cadinho de Nb e, logo depois, tampado por um outro cilindro de Nb. Este conjunto foi aquecido até atingir a temperatura de fusão do Fe, de forma a molhar a superfície interna do cadinho de Nb. Esta técnica também foi usada para preparar pares de difusão com cadinhos de Nb contendo ligas de composições  $Fe_2Nb$  e  $Fe_2Nb_3$  no seu interior. Na terceira tentativa foram preparados pares de difusão por solda elétrica por descarga capacitiva entre duas chapas de Fe e Nb.

Os dois primeiros métodos não resultaram satisfatórios em virtude da alta reactividade do Fe com o Nb. A primeira porção de Fe fundido reage com o Nb formando zonas de composição eutética, as quais tem temperatura de fusão menor que as do Fe e Nb. Isto ocasiona que na região da interface se formam componentes eutéticos ou de outra natureza, que posteriormente complicam tanto a análise metalográfica quanto a microanálise puntual. No método de solda também surgiram problemas na interface de contacto, em geral por se obter pequenas áreas de contato.

A quarta tentativa consistiu na vaporização de Fe sobre chapas de Nb (4x5x1.5 mm) num forno de Electrom Beam a vácuo. A chapa de Nb ficou a 5 ou 6 cm do cadinho de onde o Fe foi vaporizado. As camadas de Fe depositadas por esta técnica atingiram espessuras de alguns milímetros, chegando a formar em

algumas regiões texturas de fiapos de Fe perpendiculares à lâmina de Nb. Imediatamente após o processo de vaporização, as amostras foram laminadas num laminador comum para conseguir uma compactação melhor dos fiapos de Fe.

Na última tentativa, os pares de difusão foram construídos por eletrodeposição, [91 San]. O Fe na forma de uma barra (70x4x2 mm) foi montada como cátodo. Uma mistura eutética de sais de LiF-NaF-KF (26.2-10.5-47.1 em peso) foi seca a 300°C por 120 h ( $10^{-6}$  mbar) na célula de eletrólise. Posteriormente esta célula foi aquecida a 550°C por 24 h em fluxo de Ar ultra-puro para a fusão dos sais. O soluto  $K_2NbF_7$  (16.1 % em peso) foi adicionado sobre a mistura LiF-NaF-KF à temperatura ambiente e este conjunto foi novamente aquecido a 130°C por 24 h ( $10^{-6}$  mbar). Finalmente, a célula foi aquecida a 750°C sob fluxo de Ar ultra-puro para o início do processo de eletrólise. Uma corrente da ordem de 50 mA/cm<sup>2</sup> por um período de algumas horas (40 h) foi necessária para a obtenção de espessuras de 1 e 2 mm de Nb. A camada formada era densa, lisa e compacta, apresentando uma densidade igual à do Nb comercial, com uma pureza de 99.9997 %.

Os filmes de Nb sobre Fe, como tratados termicamente, foram estudados como pares de difusão. Eles foram preparados por "sputtering" com a deposição de Nb sobre pequenas lâminas de Fe (1x10x15 mm). As lâminas foram previamente recristalizadas a 870°C por 18 h para se obter grãos homogêneos e maiores do que os da amostra simplesmente deformada. Este tratamento de recristalização foi para conseguir filmes mais uniformes sobre cada grão de Fe.

Os filmes foram feitos numa unidade Z-400 da Leybold Heraeus com alvo de Nb de procedência dos Laboratórios Brookhaven dos Estados Unidos. O processo foi feito sob pressões de Ar de  $9 \times 10^{-2}$ ,  $7 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  e  $3 \times 10^{-2}$  Torr para se formar o plasma. Todas as superfícies das lâminas de Fe foram limpas ionicamente por 5 min antes da deposição (Glow Discharge). Desta forma foram preparados filmes de 1000, 2000 e 4000 Å de espessura.

### 3.1.2 - PREPARAÇÃO DAS LIGAS FERRO-NIÓBIO.

Para a preparação das ligas foram usados pedaços de Fe e Nb, pesados nas quantidades convenientes com precisão de até um miligrama e fundidos num forno a arco, Fig 3-1, com eletrodo de Tungstênio não consumível, em cadinho de cobre refrigerado por água e em atmosfera de Ar. As amostras foram fundidas em conjuntos de 5 ou 6 ligas, cada uma delas num cadinho separado. Antes de iniciar a fusão foi fundido previamente um "getter" de Titânio para limpar a possível presença de oxigênio residual no forno.

A tabela 3-3 mostra uma relação de todas as ligas preparadas para o estudo do diagrama Fe-Nb. Foram fundidas um total de 48 ligas, em diferentes composições, abrangendo de 20 até 98 at% Nb. Entre as composições 45 e 65 at% Nb, foram preparadas ligas numa seqüência com variações de 0.5 at%. Estas amostras foram feitas com o intuito de ver-se as mudanças de morfologia nas estruturas como fundidas.

As ligas foram preparadas com massas de 3 g e em alguns casos de 5 g. A tabela 3-3 mostra a relação das ligas com 3 g. Dependendo da composição, alguns cuidados foram considerados durante a fusão; assim, as ligas entre 10 e 40 at% Nb foram de fácil execução, podendo efetuar-se até 6 fusões em cada uma delas para se obter uma boa homogeneidade. As ligas entre 40 e 55 at% Nb ofereceram alguns problemas. A primeira fusão foi fácil, no entanto, as posteriores, após a inversão do botão, apresentavam choque térmico provocando trincas na amostra e até despreendimentos violentos de material, ocasionando perdas de massa. Algumas vezes estes problemas foram contornados com a lenta aproximação do feixe no botão de forma a produzir um aquecimento lento. Estas ligas não atingiram o número de fusões do conjunto anterior.

As ligas entre 55 e 75 at% Nb, apresentaram quase o mesmo comportamento durante a preparação que as do primeiro conjunto,

apesar de terem trincado certas ligas (tabela 3-3). As ligas entre 75 e 98 at% Nb foram de fácil fusão, mas pelo alto teor de Nb (ponto de fusão: 2477°C) os botões não foram homogêneos. Em muitos casos, após 4 ou 5 fusões, foi necessário tirar a amostra do forno, quebrá-la, e realizar uma nova série de 4 ou 5 fusões. Também neste caso, o controle de peso foi feito após cada estágio (primeira e segunda série de fusões) para lograr um seguimento cuidadoso da composição. Períodos de 0.5 e 1 minuto foram usados em cada fusão.

As variações de composição foram avaliadas de acordo com as alterações em peso da liga após a fusão. A tabela 3-3 mostra as massas antes e depois da fusão. Em geral é possível observar que as perdas em massa são da ordem de alguns miligramas, e isto significa alguns décimos de variação da porcentagem atômica. Esta apreciação pode ser feita se considerarmos, como primeira aproximação, que todas as perdas são produzidas pelo elemento de menor ponto de fusão (Fe), sem considerar efeitos de pressão de vaporização durante a fusão. As avaliações com respeito à homogeneidade dos botões foram feitas por metalografia. Quase todas as amostras, em maior ou menor grau, mostraram variações no tamanho dos grãos decorrente do processo de resfriamento e solidificação.

### 3.1.3 -TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Tanto os pares de difusão quanto as ligas mais representativas do ponto de vista da localização em regiões bifásicas ou monofásicas, foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

Com os pares de difusão trabalhamos a 800, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1470, 1480 e 1500°C. Várias ligas foram tratadas a 1100°C e as mais significativas a 1400 e 1500°C. Excepcionalmente, algumas ligas foram tratadas a 1000, 1460 e 1480°C; consideramos que estas temperaturas, tanto para os pares de difusão quanto para as ligas, abrangem uma faixa de

temperaturas apropriadas para a determinação das fases intermediárias deste sistema.

As amostras originais dos pares de difusão foram cortadas em fatias de 2 mm de espessura aproximadamente, envolvidas em finas folhas de Nióbio ou Tântalo e montadas num forno tubular, vertical e resistivo (tubo de Tântalo) em vácuo ( $5 \times 10^{-5}$  Torr), forno tipo 1, Fig 3-2 (a) e (b). A amostra ficou pendurada no centro geométrico do tubo de Ta. Um sistema de fusível montado na parte superior permitiu a queda da amostra num recipiente vazio (chapa) ou com óleo de bomba difusora no final do tratamento.

A tabela 3-4 é um resumo dos pares de difusão mais importantes com os quais obtivemos os resultados mais significativos. Nela incluímos também os filmes tratados termicamente e os pares de difusão  $\text{Fe}_2\text{Nb-Nb}$  e  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3\text{-Nb}$ . Neste trabalho foram preparados 65 pares de difusão aproximadamente, sendo que 40 % foram considerados como defeituosos por terem sofrido oxidação ou reações indesejáveis, como a formação de eutéticos durante os tratamentos (em geral temperaturas acima de  $1370^\circ\text{C}$ ).

Praticamente os resultados mais significativos foram obtidos dos pares de difusão preparados por vaporização e eletrodeposição. Como mencionamos anteriormente, os pares construídos por solda a ponto ou por fusão do Fe no cadinho ou chapa de Nb aparentemente foram satisfatórios, mas durante a sua análise metalográfica e de microsonda apresentaram dúvidas na identificação das fases intermediárias.

Com referência às ligas, para se conseguir melhor homogeneização das mesmas, elas foram tratadas por períodos mais longos do que os pares de difusão. Assim, por exemplo, enquanto os pares de difusão de  $1100^\circ\text{C}$  foram tratados por 110 h, as ligas foram tratadas por 860 h ( $\approx$  36 dias). Em virtude deste problema, os botões originais das ligas foram cortados ou quebrados em 3 ou 4 partes, envolvidos em finas folhas de Ta ou Nb, identificadas

sobre a folha, e encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera de Ar para serem tratadas em fornos resistivos convencionais, forno tipo 2, Fig 3-3. Após o tratamento térmico foram temperadas em água fria.

Vários tratamentos a 1000, 1100, 1200 e 1250°C foram realizados. Pelos longos períodos de tempo de permanência nessas temperaturas o quartzo se decompõe formando uma parede porosa que permite a difusão do oxigênio e nitrogênio do ar e, conseqüentemente a oxidação das amostras. O conjunto de ligas tratadas a 1100°C foi um dos poucos resultados satisfatórios. Os tratamentos acima de 1400°C foram feitos por algumas horas no forno tipo 1, Fig 3-2.

#### 3.1.4 - ANÁLISES METALOGRÁFICAS E DE MICROSSONDA.

Todos os pares de difusão como preparados e tratados termicamente foram analisados metalograficamente. Os pares mais importantes preparados por vaporização, eletrodeposição e outras técnicas, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Da mesma forma todas as ligas, como fundidas e tratadas, foram analisadas por metalografia. No entanto, as ligas mais representativas, assim como as de morfologia duvidosa, foram analisadas na microsonda.

Os pares de difusão foram embutidos em resinas termoplásticas ou resinas a frio de forma que a interface Fe-Nb fosse observada transversalmente. As amostras foram lixadas em uma seqüência de papéis abrasivos de 180, 220, 320, 400 e 600 Mesh, posteriormente polidas em pastas de diamante de 15, 8, 3, 1 e 0.5  $\mu\text{m}$  e atacadas eletroliticamente em uma solução de 100 ml de ácido fosfórico, 70 ml de etanol e 30 ml de ácido tartárico (solução de 1 g por 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ), reagente 2, (tabela 3-2), sob uma tensão de 37 V, por períodos de 5 a 40 segundos. O par difusor foi conectado no ânodo e uma lâmina de aço inoxidável (3x3 cm) no cátodo.

As ligas, tanto fundidas como tratadas, foram preparadas

metalograficamente da mesma forma que os pares de difusão; usou-se dois tipos de reagentes para o ataque químico: o primeiro, com 30 ml de HF, 15 ml HNO<sub>3</sub> e 10 a 30 ml de H<sub>2</sub>O, reagente 3 (tabela 3-2) e o segundo com 20 ml de HF, 10 ml HNO<sub>3</sub>, 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 70 ml de H<sub>2</sub>O, reagente 4 (tabela 3-2), [78 Pet]. As análises metalográficas foram executadas num microscópio Versamet da Union e Neophot 32 da Zeiss Jena.

Numa segunda oportunidade, tanto os pares de difusão quanto algumas ligas foram preparados metalograficamente no Instituto Max Planck-PML/MPI-Stuttgart-Alemanha, usando o seguinte processo: embutimento em resina termoplástica condutora (Resin 2 adicionado com cobre, da Struers), desbastadas em lixas 220, 320 e 400 em água, lixas 500, 800, 1200 e 2400 a seco, com parafina, ou eventualmente, com parafina e um pouco de água. O polimento foi feito numa politriz vibratória com suspensão de carbeto de silício de 0.5 µm, por períodos de 15 a 30 min. O ataque foi realizado numa câmara de contraste com deposição de um filme de Pt sob atmosfera de oxigênio. Algumas amostras foram atacadas com o reagente 5, tabela 3-2. O ataque na câmara de contraste foi utilizado para identificar melhor as morfologias dos microconstituintes e verificar a provável atividade ótica das fases intermediárias dos sistemas Fe-Nb, Fe-Al e Al-Nb no campo ternário.

Todas as amostras corridas no Analisador Térmico Diferencial (ATD) até 1550°C (ver item 3.1.5) foram analisadas metalograficamente tanto no Brasil quanto na Alemanha. Em ambos os casos foram empregadas as mesmas técnicas mencionadas anteriormente.

As microanálises eletrônicas foram efetuadas no Brasil e Alemanha. No primeiro caso trabalhamos com o método WDX (análise por comprimento de onda), utilizando padrões de Fe e Nb da mesma matéria prima usada para a preparação das ligas ou pares de difusão. Estas medidas foram feitas com uma microssonda eletrônica de varredura Camebax da Cameca do Departamento de

Física Aplicada do I.F. G.W. da Unicamp. Numa segunda oportunidade, utilizou-se o método EDX (análise por energia dispersiva) usando como referência a radiação de Co K $\alpha$ . Nesta oportunidade trabalhamos com uma microsonda Cambridge do Instituto Max Planck-PML/MPI.

Para a fácil localização das regiões a serem analisadas, foram feitas impressões de microdureza nas zonas próximas aos pontos de interesse. Em todas as microanálises feitas no Instituto Max Planck trabalhamos com a ajuda de imagem secundária ou imagem por elétrons retroespalhados. O cálculo da porcentagem de cada fase foi ajustada com o programa ZAF (Número atômico, Absorção atômica e Fluorescência). Os valores obtidos tem uma precisão de 0.5 at% para composições entre 30 e 60 at% Nb e 1 at% para as ligas mais ricas em Nb.

### 3.1.5 - ANÁLISES TÉRMICAS.

Foram realizadas análises térmicas diferenciais em 10 amostras no sistema Fe-Nb. Estas amostras foram corridas num Analizador Térmico Diferencial (ATD), marca Netzsch do Instituto Max Planck da Alemanha. Trabalhamos sob as seguintes condições: máxima temperatura de 1550°C, corridas entre as faixas de 800-1550 ou 1000-1550°C em ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento com taxas de 10 e 5°C/min, dentro de cadinhos de alumina, referência de Ta e atmosfera de He estático. As tabelas 4-3 e 4-4, do capítulo 4, apresentam a relação das amostras corridas no ATD.

Excepcionalmente as amostras Fe<sub>2</sub>Nb, Fe<sub>57.5</sub>Nb<sub>42.5</sub>, Fe<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> e Fe<sub>35</sub>Nb<sub>65</sub> foram analisadas até 1750°C, num ATD da Companhia Setaram da França, e as ligas Fe<sub>55</sub>Nb<sub>45</sub> e Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> até 1700°C no equipamento ATD do Laboratório de Avaliação da Companhia Netzsch da Alemanha (Selb). Nas duas oportunidades se trabalhou sem referência e em atmosfera estática de He, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5, 10 e 15°C/min.

Anteriores a todas estas análises, várias amostras foram

analisadas num DTA construído no Laboratório de Baixas Temperaturas do I.F.G.W. da Unicamp. Estas corridas foram feitas com referência de Nb, até 1100°C, em vácuo e com taxas de aquecimento e resfriamento de acordo com a inércia térmica do forno.

Também foram feitas análises DSC até 600°C nas amostras Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> e Fe<sub>8</sub>Nb<sub>92</sub> com velocidades de 20 e 10°C/min respectivamente, prévia calibração com Índio metálico. Utilizamos um DSC Dupont 1090 do Instituto de Química da Unicamp.

### 3.1.6 - ANÁLISES DE RAIOS-X.

Todas as amostras tratadas a 1100°C por 860 h foram analisadas por difratometria de raios-X. As amostras foram moídas num almofariz de ágata ou porcelana, até atingir granulometrias bastante finas. A moagem das ligas entre 30 e 65 at% Nb foi fácil. As ligas entre 70 e 98 at% Nb, pela sua maior ductilidade, ficaram com partículas de maior tamanho. As amostras foram expostas à radiação de Cu K $\alpha$ , (45 kV, 25 mA) com filtro de Ni e monocromador para a filtragem da radiação K $\beta$ . Para estas análises utilizamos um difractômetro Philips PW 1370 de goniômetro horizontal do Instituto de Física da Unicamp. As amostras foram corridas a 1°/min entre 20 e 90°. Também foram expostos os filmes de Nb sobre Fe sob as mesmas condições; porém, com dois ângulos diferentes (90°) com respeito à direção de laminação (Fe recristalizado).

Algumas amostras foram re-analisadas na Alemanha num difractômetro Siemens de goniômetro vertical com radiação de Cu K $\alpha$  (40 kV, 25 mA) em de suporte de Al. Nesta oportunidade as amostras foram corridas a 0.12°/min, atingindo períodos de 10 e 12 h de exposição.

### 3.1.7 - OUTRAS ANÁLISES.

O sistema Fe-Nb foi abordado por dois métodos complementares. Foram realizadas análises de retroespalhamento de partículas

$\alpha$  ou RBS (Rutherford Back Scattering) nos filmes de 2000 Å de espessura de Nb depositados sobre Fe recristalizado, tratados a 1100°C por 5 min. Foi utilizado o gerador Van den Graff do Instituto de Física da PUCR, Rio de Janeiro, em colaboração com o Prof. Dr Roberto Avilez.

O segundo estudo esteve relacionado ao comportamento magnético das ligas  $Fe_{60}Nb_{40}$ ,  $Fe_{65}Nb_{35}$ ,  $Fe_{21}Nb_{19}$ ,  $Fe_{50}Nb_{50}$  e  $Fe_{55}Nb_{45}$ , com massas em torno de 0.015 g. Para isto, foram determinadas as susceptibilidades magnéticas, mediante medidas de momento magnético contra campo magnético, pela técnica de amostra vibrante, em campos de até 15000 Oe, à temperatura ambiente. O magnetômetro foi previamente calibrado com Ni ultra-puro.

### 3.2 - O SISTEMA TERNÁRIO FERRO-ALUMÍNIO-NIÓBIO.

O sistema Fe-Al-Nb foi estudado mediante a preparação de ligas em diferentes composições dentro do campo ternário. Estas amostras foram analisadas metalograficamente como fundidas e tratadas termicamente a 1000, 1060 e 1100°C. As microanálises eletrônicas foram feitas nas amostras mais significativas do ponto de vista microestrutural e da possível presença delas dentro de campos monofásicos, bifásicos e trifásicos. As análises térmicas foram realizadas em algumas ligas fundidas que eventualmente apresentassem transformações abaixo de 1550°C (limite da temperatura do ATD).

#### 3.2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS Fe-Al-Nb.

Foram preparadas um total de 62 ligas com diferentes composições. Um conjunto de ligas foi fundido no Brasil e um segundo na Alemanha.

A tabela 3-5 apresenta uma relação das composições das amostras ternárias. Estas ligas foram classificadas como FAN (Ferro-Alumínio-Nióbio), seguido de um número. As ligas entre 1 a 20 e 60 a 86 foram fabricadas no Brasil e as ligas entre 21 a 59 na Alemanha. Nesta tabela estão apresentadas as composições

nominais, as composições finais após a fusão, o número de fusões e o grau de homogeneidade das amostras, com exceção das ligas entre os números 60 e 86. Algumas amostras não foram preparadas, porém, a numeração nominal inicial foi mantida no decorrer do trabalho; por isso, na tabela 3-5 a classificação das amostras não segue a sequência dos números.

As composições finais foram determinadas, no caso das ligas feitas no Brasil, considerando que as perdas em massa são decorrentes da vaporização do Al durante a fusão (todas as matérias primas foram utilizadas na forma de pedaços). No caso das ligas feitas na Alemanha, foram consideradas perdas em massa por manuseio do Fe e Nb (na forma de pós) e perdas de Al por fusão.

Para um controle mais rigoroso nas mudanças de composição das ligas, após a fusão, algumas delas foram analisadas por espectrometria atômica de emissão no Instituto Max Plank PML/MPI-Alemanha. A tabela 3-6 mostra uma relação de composições de 10 ligas. Estes últimos resultados mostram que mesmo depois do manuseio e fusão das ligas, elas não sofreram mudanças significativas de composição.

Na tabela 3-5 a coluna de comentários mostra as condições de homogeneidade de cada amostra, esta avaliação foi feita a partir de análise metalográfica em cada amostra.

Para uma melhor visualização das composições das ligas ternárias, a Fig 3-4 mostra as localizações das ligas no campo ternário.

As ligas feitas no Brasil foram preparadas com pedaços de Fe e Nb (com purezas dadas na tabela 3-1), e Al, com 99.999 % de pureza, usando-se os mesmos procedimentos e equipamentos que os usados para as ligas binárias Fe-Nb. Botões de 3 e 5 g foram fundidos por 3 ou 4 vezes, cada uma delas durante 1 minuto aproximadamente. Em geral todas as ligas ternárias próximas do sistema binário Fe-Nb, entre 40 e 55 at% Nb, apresentaram problemas de fragilidade pelo choque térmico na segunda fusão. As

ligas ricas em Al, assim como as ligas ricas em Nb, foram fáceis de fundir. As ligas entre os números 60 e 86, após uma série de fusões, foram quebradas e novamente fundidas.

Uma segunda sequência de ligas foram preparadas na Alemanha, para se obter uma maior resolução microestrutural na localização dos campos monofásicos, bifásicos ou trifásicos. Neste segundo conjunto as ligas foram fundidas em botões de 10, 15 e 20 g. Foram usados Fe (99.9 %) e Nb (99.9 %) na forma de pó e Al (99.99 %) na forma de pedaços cilíndricos.

As amostras desta segunda série foram compactadas isostaticamente, por um minuto, a uma pressão de 350 Bar. A compactação foi realizada de forma que os pós de Fe e Nb, previamente misturados, fossem montados rodeando os pedaços de Al. Desta forma evitaríamos que, na primeira fusão, houvesse perda de Al pelo feixe do arco, assim como pelo choque térmico. Este conjunto de ligas foi fundido num forno a arco com eletrodo de Tungstênio não consumível, sob atmosfera de Ar ultra-puro, prévia fusão de um "getter" de Zircônio. Cada liga foi fundida durante 1 a 3 minutos. Algumas amostras de alta fragilidade foram fundidas só uma vez por 2 ou 3 minutos.

### 3.2.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Todas as ligas ternárias foram tratadas termicamente nas temperaturas de 1000°C por 42 dias, 1060°C por 40 dias e 1100°C por 11 dias.

Os botões foram quebrados dentro de um dispositivo cilíndrico de aço, sendo que os mais ricos em Nb foram cortados por electroerosão. Um pedaço de cada liga foi envolvido em folha de Nb, previamente identificado; a seguir, encapsulado em ampolas de quartzo com atmosfera de Ar e tratado em fornos tubulares convencionais. Após a finalização prevista do tratamento, as amostras foram temperadas em água.

### 3.2.3 - ANÁLISE METALGRÁFICA E DE MICROSSONDA.

Da mesma forma que as amostras do sistema Fe-Nb, as ligas ternárias foram analisadas tanto no Brasil quanto na Alemanha. Na primeira tentativa (no Brasil), tanto as ligas fundidas quanto as tratadas foram embutidas em resinas termoendurecíveis, preparadas metalograficamente e atacadas com uma solução de 20 ml  $\text{HNO}_3$ , 5 ml HF e 50 ml de ácido acético, tabela 3-2.

Numa segunda tentativa (na Alemanha), foram preparadas metalograficamente com as mesmas técnicas que as ligas binárias. As amostras mais significativas foram analisadas por microsonda eletrônica de varredura, sem serem atacadas. Foi utilizado o mesmo procedimento e equipamentos já mencionados no item 3.1.4.

### 3.2.4 - ANÁLISE TÉRMICA E DE RAIOS-X.

No sistema Fe-Al-Nb foram analisadas termicamente um total de 17 amostras até  $1550^\circ\text{C}$ , com velocidades de aquecimento e resfriamento de 10 e  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , referência de Ta, atmosfera estática de He e cadinhos de alumina. Utilizamos o mesmo DTA que das ligas binárias. A Fig. 3-4 mostra as ligas analisadas termicamente.

As análises de raios-X foram feitas no difractorômetro Siemens de goniômetro vertical com radiação de Cu  $K\alpha$  (40 kV, 25 mA) em suporte de Al e velocidades de  $0.12^\circ/\text{min}$ , períodos de 10 e 12 h.

### 3.3 - O SISTEMA FERRO-ALUMÍNIO.

Para a confirmação da co-existência das fases intermediárias do sistema Fe-Al, foram preparadas 8 ligas na seguinte sequência: duas ligas na região de solubilidade da fase  $\alpha$ , a 25 e 45 at% Al e seis ligas na região das fases intermediárias, a 60, 66.5, 68, 72, 74 e 80 at% Al, [92 Al]. Foram fundidas duas séries de amostras nestas composições, sendo que em ambos os casos as perdas em massa foram desprezíveis.

Tratamentos térmicos a  $700^\circ\text{C}$  (504 h),  $1000^\circ\text{C}$  (264 h) e

1130°C (168 h) foram executados em pedaços de amostras envolvidas em folhas de Ta e encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera de Ar. Todas as amostras como fundidas e tratadas foram analisadas metalograficamente, com preparação metalográfica por técnicas convencionais. Para o ataque químico foram usados os reagentes 6 a 9 da tabela 3-2, de acordo com a composição da liga e temperatura de tratamento térmico. As ligas mais significativas do ponto de vista de composição e temperaturas foram analisadas por microsonda eletrônica.

TABELA 3-1.

Análises químicas do Ferro e Nióbio (valores em ppm)

	Fe	Nb		Fe	Nb		Fe	Nb
Al	-	< 20	Mo	-	< 20	Si	70	33
C	20	18	N	-	20	Sn	-	< 5
Cr	60	-	Ni	150	1	Ta	-	< 1700
Co	-	< 1	O	-	< 70	Ti	-	< 10
Cu	250	1	P	60	-	W	-	< 94
H	-	4	Pb	-	5			
Mn	60	-	S	50	18			

TABELA 3-2.

Relação de reagentes químicos para metalografia

Reagente	Composição
Reagente 1	1 HNO <sub>3</sub> , 1 HF, 1 H <sub>2</sub> O.
Reagente 2	100 ml HPO <sub>3</sub> , 70 ml etanol, 30 ml ácido tartárico (Solução 1 g por 10 ml H <sub>2</sub> O)
Reagente 3	30 ml HF, 15 ml HNO <sub>3</sub> , 10 → 30 ml H <sub>2</sub> O.
Reagente 4	20 ml HF, 10 ml HNO <sub>3</sub> , 15 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70 ml H <sub>2</sub> O.
Reagente 5	20 ml HNO <sub>3</sub> , 5 ml HF, 50 ml ácido acético
Reagente 6	Nital 5 % : 95 ml etanol, 5 ml HNO <sub>3</sub> .
Reagente 7	2 ml HNO <sub>3</sub> , 1 ml HCl, 1 ml HF, 96 ml H <sub>2</sub> O.
Reagente 8	10 ml H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 90 ml H <sub>2</sub> O. T = 50°C.
Reagente 9	20 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 ml H <sub>2</sub> O. T = 70°C.

TABELA 3-3.

Relação das ligas fundidas no sistema Ferro-Nióbio.

N°	Composição at %	N° de fusões	Peso anterior à fusão. g.	Peso posterior à fusão. g.
01	Fe <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub>	6	3.002	2.998
02	Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	6	3.002	3.001
03	Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub>	6	3.000	2.994
04	Fe <sub>2</sub> Nb	5	3.000	2.990
05	Fe <sub>62.5</sub> Nb <sub>37.5</sub>	5	3.002	2.982
06	Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>	5	3.000	2.996
07	Fe <sub>57.5</sub> Nb <sub>42.5</sub>	5	3.001	2.987
08	Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	5	3.000	2.995
09	Fe <sub>54</sub> Nb <sub>46</sub>	4	3.000	2.992
10	Fe <sub>53</sub> Nb <sub>47</sub>	4	3.000	2.991
11	Fe <sub>52.5</sub> Nb <sub>47.5</sub>	5	2.999	2.936
12	Fe <sub>52</sub> Nb <sub>48</sub>	3	3.000	* 2.778
13	Fe <sub>51.5</sub> Nb <sub>48.5</sub>	3	2.999	2.996
14	Fe <sub>51</sub> Nb <sub>49</sub>	4	3.000	2.973
15	Fe <sub>50.5</sub> Nb <sub>49.5</sub>	4	3.000	2.964
16	Fe <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	5	3.001	2.988
17	Fe <sub>49.5</sub> Nb <sub>50.5</sub>	3	2.999	2.980
18	Fe <sub>49</sub> Nb <sub>51</sub>	3	3.000	2.986
19	Fe <sub>48.5</sub> Nb <sub>51.5</sub>	4	3.001	2.996
20	Fe <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub>	4	3.001	2.981

TABELA 3-3.  
(Continuação)

N°	Composição at %	N° de fusões	Peso anterior à fusão. g.	Peso posterior à fusão. g.
21	Fe <sub>47</sub> Nb <sub>53</sub>	4	3.000	2.985
22	Fe <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub>	4	2.999	2.987
23	Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	4	2.999	2.997
24	Fe <sub>44</sub> Nb <sub>46</sub>	4	2.999	2.991
25	Fe <sub>43</sub> Nb <sub>57</sub>	4	2.999	2.988
26	Fe <sub>42</sub> Nb <sub>58</sub>	4	3.001	2.989
27	Fe <sub>41.5</sub> Nb <sub>58.5</sub>	4	3.001	2.996
28	Fe <sub>41</sub> Nb <sub>59</sub>	5	3.000	2.990
29	Fe <sub>40.5</sub> Nb <sub>59.5</sub>	5	3.000	2.990
30	Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	5	3.002	2.997
31	Fe <sub>39.5</sub> Nb <sub>60.5</sub>	5	3.003	2.972
32	Fe <sub>39</sub> Nb <sub>61</sub>	5	2.998	2.981
33	Fe <sub>38.5</sub> Nb <sub>61.5</sub>	5	3.000	** 2.423
34	Fe <sub>38</sub> Nb <sub>42</sub>	6	3.000	** 2.871
35	Fe <sub>37.5</sub> Nb <sub>62.5</sub>	6	3.000	** 2.121
36	Fe <sub>37</sub> Nb <sub>63</sub>	6	2.993	2.899
37	Fe <sub>36</sub> Nb <sub>64</sub>	6	3.001	2.902
38	Fe <sub>35</sub> Nb <sub>65</sub>	6	3.003	** 2.564
39	Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub>	5	3.001	2.999
40	Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>	7	3.002	2.998

TABELA 3-3.  
(Continuação)

N°	Composição at %	N° de fusões	Peso anterior à fusão. g.	Peso posterior à fusão. g.
41	Fe <sub>15</sub> Nb <sub>65</sub>	7	3.001	2.991
42	Fe <sub>11</sub> Nb <sub>89</sub>	8	3.000	2.995
43	Fe <sub>9</sub> Nb <sub>91</sub>	8	2.999	2.994
44	Fe <sub>8</sub> Nb <sub>92</sub>	9	2.998	2.988
45	Fe <sub>6</sub> Nb <sub>94</sub>	9	2.999	2.989
46	Fe <sub>5</sub> Nb <sub>95</sub>	8	3.000	2.999
47	Fe <sub>3</sub> Nb <sub>97</sub>	8	3.001	3.000
48	Fe <sub>2</sub> Nb <sub>98</sub>	9	3.000	2.997

\* - Amostra trincada na segunda fusão com pequena perda de massa.

\*\* - Amostras trincadas na segunda ou posteriores fusões, perdas de massa por choque térmico.

TABELA 3-4.

Relação dos pares de difusão Fe-Nb mais significativos  
tratados termicamente

Par difusor N°	Temp./Tempo °C/h	Meio de têmpera	Atmosfera cm-Hg/Torr	Método de fabricação
PDFN-1	800 200	Água	Ar	Forno arco
PDFN-2	800 500	Água	Ar	Vaporização
PDFN-3	1000 200	Água	Ar	Vaporização
PDFN-4	1100 110	Óleo	30 Ar	Vaporização
PDFN-5 C *	1100 96	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Eletrodep.
PDFN-6	1200 48	Óleo	10 <sup>-5</sup>	Vaporização
PDFN-7	1200 50	Óleo	30 Ar	Vaporização
PDFN-8 C *	1200 96	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Eletrodep.
PDFN-9	1250 48	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Cadinho
PDFN-10	1300 6	Óleo	30 Ar	Ch. soldada
PDFN-11	1300 38	Óleo	30 Ar	Vaporização
PDFN-12 S **	1300 38	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Eletrodep.
PDFN-13 C *	1300 48	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Eletrodep.
PDFN-14	1350 12	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Cadinho
PDFN-15	1350 30	Chapa	10 <sup>-5</sup>	Eletrodep.

TABELA 3-4.  
(Continuação)

Par difusor N°	Temp./Tempo °C/h	Meio de têmpera	Atmosfera cm-Hg/Torr	Método de fabricação
PDFN-16	1400 44	Chapa	$6 \times 10^{-6}$	Eletrodep.
PDFN-17	1450 22	Chapa	$10^{-5}$	Eletrodep.
PDFN-18	1450 --	Esf.For.	$10^{-5}$	Eletrodep.
PDFN-19	1470 1	Chapa	$10^{-5}$	Eletrodep.
PDFN-20	1500 20	Chapa	$10^{-5}$	Vaporização
PDFN-21	1600 1 min	Esf.For.	$10^{-5}$	Cadinho
Filme 1	1100 40 min	Óleo	$5 \times 10^{-4}$	Deposição
Filme 2	1100 5 min	Óleo	$5 \times 10^{-4}$	Deposição

C\* - O par difusor foi cortado de forma que o núcleo de Fe fique com forma de uma cunha, permitindo que a espessura de Fe diminuísse gradativamente.

S\*\* - Um par difusor foi fabricado na forma de um "sandwich", de forma que uma chapa delgada de Fe seja eletrodepositada com Nb em ambos os lados da lâmina.

TABELA 3-5.

Relação das ligas fundidas para o sistema Fe-Al-Nb

Liga N°	Comp. inicial			Composição final			Comentários	Fus. N°
	Al	Fe	Nb	Al	Fe	Nb		
	at %			at %				
FAN 01	--	40	60	--	38.9	61.1	Homogênea	2
FAN 02	3	37	60	1.8	37.4	60.8	Homogênea	2
FAN 03	10	30	60	7.9	30.7	61.3	Homogênea	2
FAN 04	20	20	60	17.3	20.6	62.0	Homogênea	2
FAN 05	25	20	55	23.9	20.2	55.9	Par. Hom.	2
FAN 06	10	40	50	7.0	41.3	51.7	Homogênea	2
FAN 07	15	35	50	13.2	35.7	51.1	Homogênea	2
FAN 08	22	28	50	20.9	28.4	50.7	Homogênea	1
FAN 09	26	24	50	24.7	24.5	50.8	Homogênea	1
FAN 10	--	52	48	--	51.6	48.4	Homogênea	2
FAN 11	12	40	48	5.4	42.3	52.3	Homogênea	1
FAN 12	24	28	48	22.2	28.6	49.1	Homogênea	1
FAN 13	30	25	45	28.4	25.5	46.0	Homogênea	1
FAN 14	20	40	40	19.1	40.4	40.5	Homogênea	1
FAN 15	--	65	35	--	64.7	35.3	Homogênea	1
FAN 16	26	40	34	24.3	40.9	34.8	Homogênea	1
FAN 17	40	27	33	39.1	27.4	35.5	Homogênea	1
FAN 18	55	17	33	53.9	12.3	33.7	Par. Hom.	2
FAN 19	40	40	20	39.5	40.4	20.1	Homogênea	1
FAN 20	60	20	20	59.8	20.1	20.1	Homogênea	2

TABELA 3-5.  
(Continuação)

Liga N°	Comp. inicial			Composição final			Comentários	Fus. N°
	Al	Fe	Nb	Al	Fe	Nb		
	at %			at %				
FAN 21	18	2	80	14.1	2.1	83.8	Par. Hom.	2
FAN 22	20	--	80	15.8	--	84.2	Par. Hom.	2
FAN 24	20	4	76	17.6	4.1	78.3	Par. Hom.	1
FAN 25	--	25	75	--	24.5	75.5	Homogênea	2
FAN 26	20	7	73	17.8	7.3	74.9	Par. Hom.	2
FAN 27	3	27	70	2.3	27.2	70.5	Homogênea	1
FAN 29	33	--	67	30.9	--	69.1	Homogênea	2
FAN 30	31	4	65	28.0	4.2	67.8	Homogênea	2
FAN 32	34	4	62	31.2	4.2	64.6	Par. Hom.	2
FAN 33	1	39	60	0.7	39.1	60.2	Homogênea	1
FAN 25	4	36	60	2.0	36.7	61.3	Par. Hom.	1
FAN 36	7	38	55	6.6	38.5	54.9	Homogênea	2
FAN 39	24	26	50	23.4	26.3	50.3	Homogênea	1
FAN 40	28	22	50	27.3	22.2	50.5	Homogênea	1
FAN 41	--	52	48	--	51.9	48.1	Homogênea	2
FAN 43	20	32	48	19.3	32.3	48.4	Homogênea	1
FAN 45	27	25	48	25.9	25.4	48.7	Par. Hom.	1
FAN 46	--	58	42	--	53.8	46.2	Homogênea	2
FAN 47	31	31	38	30.4	31.3	38.3	Homogênea	1
FAN 48	57	5	38	56.8	5.0	38.1	Homogênea	2

TABELA 3-5.  
(Continuação)

Liga N°	Comp. inicial			Composição final			Comentários	Fus N°
	Al	Fe	Nb	Al	Fe	Nb		
	at %			at %				
FAN 49	47	21	32	46.6	21.2	32.2	Par. Hom.	1
FAN 50	52	16	32	51.7	16.1	32.2	Par. Hom.	1
FAN 51	54	14	32	52.8	14.4	32.8	Homogênea	2
FAN 52	65	10	25	64.5	10.1	25.4	Homogênea	2
FAN 54	73	2	25	72.5	2.0	25.5	Homogênea	2
FAN 55	78	--	22	77.9	--	22.1	Par. Hom.	2
FAN 56	50	45	5	49.9	45.1	5.0	Homogênea	1
FAN 58	51	49	--	50.9	49.3	--	Homogênea	1

TABELA 3-5.  
(Continuação)

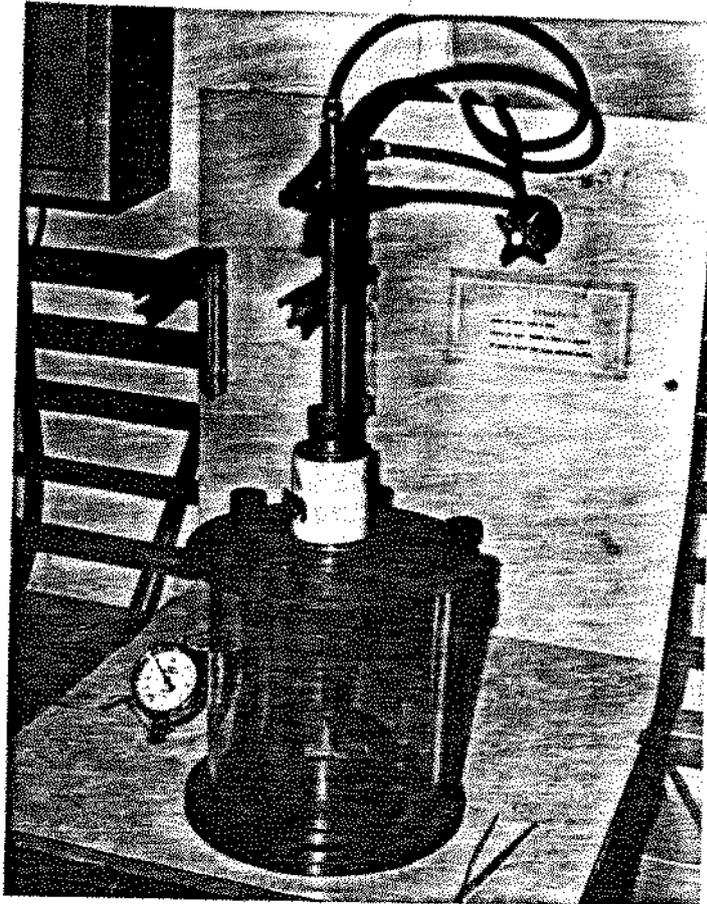
Liga N°	Comp. inicial			Composição final			Número de fusões
	Al	Fe	Nb	Al	Fe	Nb	
	at %			at %			
FAN 60	14	5	81	2.1	5.7	92.2	2
FAN 61	24	--	76	18.5	--	81.5	2
FAN 62	24	3	73	21.0	3.1	75.9	2
FAN 63	24	5	71	20.0	5.2	74.8	2
FAN 64	30	--	70	24.4	--	75.6	2
FAN 65	26	8	66	20.9	8.5	70.5	2
FAN 66	30	5	65	23.3	5.5	71.2	2
FAN 67	38	2	60	35.8	2.1	62.2	3
FAN 68	33	17	50	28.6	18.2	53.2	2
FAN 69	40	10	50	36.1	10.7	53.2	3
FAN 70	45	15	40	43.6	15.4	41.0	3
FAN 80	10	37	53	9.0	37.4	53.6	3
FAN 81	10	39	51	9.4	39.3	51.3	2
FAN 82	10	41	49	8.5	41.6	49.9	2
FAN 83	10	43	47	5.1	45.4	49.5	2
FAN 84	10	45	45	5.2	47.5	47.3	2
FAN 85	10	47	43	6.7	48.9	44.4	2
FAN 86	10	49	41	--	--	-- *	2

\* - Perda em massa durante a quebra antes da segunda sequência de fusões.

TABELA 3-6.

Análises por espectrometria atômica de emissão de algumas ligas do sistema Fe-Al-Nb.

Liga N°	Composição nominal			Composição final		
	Al	Fe	Nb	Al	Fe	Nb
	at %			at %		
FAN 03	10	30	60	10.45	30.60	59.00
FAN 04	20	20	60	20.43	19.09	60.47
FAN 05	25	20	55	28.66	18.70	52.60
FAN 11	12	40	48	12.14	40.90	46.90
FAN 43	20	32	48	14.70	35.60	49.66
FAN 32	34	4	62	34.64	3.70	61.70
FAN 16	26	40	34	26.05	40.05	33.88
FAN 18	55	17	33	54.25	12.00	33.72
FAN 50	52	16	32	56.3	15.00	28.80
FAN 51	54	14	32	53.6	14.3	32.50

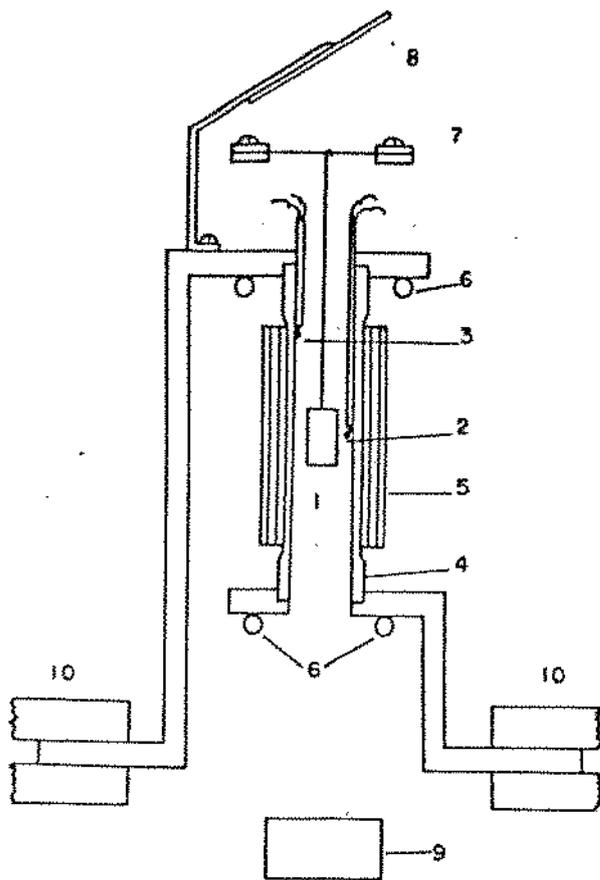


(a)



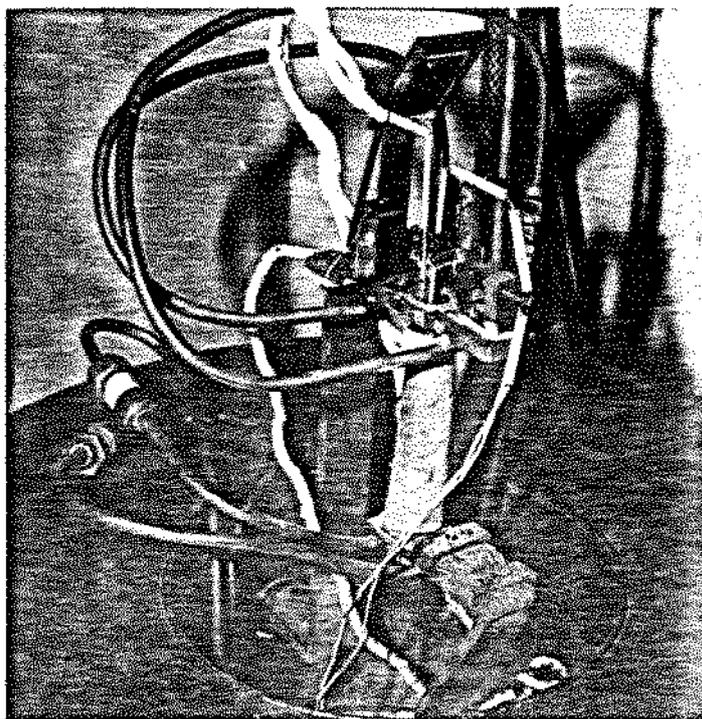
(b)

Figura 3-1. Forno a arco para a preparação das amostras:  
a) Vista geral, b) Detalhe na disposição dos  
cadinhos para a fusão de várias ligas.



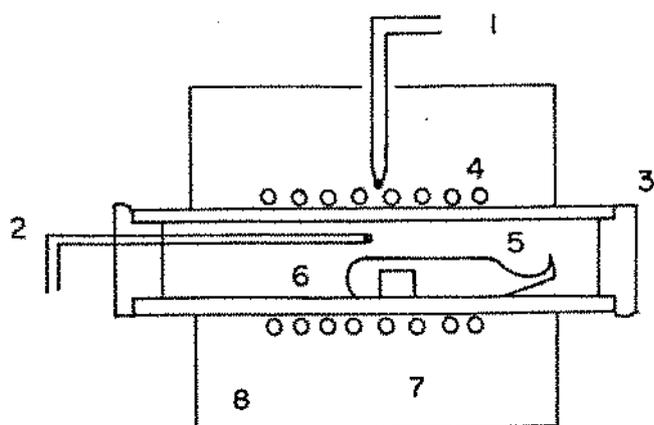
(a)

1. Par difusor.
2. Termopar de medida.
3. Termopar de controle.
4. Tubo de Tântalo.
5. Isolante Zircar.
6. Refrigeração de água.
7. Sistema de fusível.
8. Espelho.
9. Bacia com óleo de vácuo.
10. Bornes.



(b)

Figura 3-2. Forno Tipo 1, vácuo: a) Descrição, b) Vista geral.



1. Termopar de controle.
2. Termopar de medida.
3. Tubo cerâmico.
4. Resistência de Kantal.
5. Tubo de quartzo, Ar.
6. Amostra.
7. Isolante térmico.
8. Carcaça.

Figura 3-3. Disposição esquemática do forno resistivo Tipo 2.

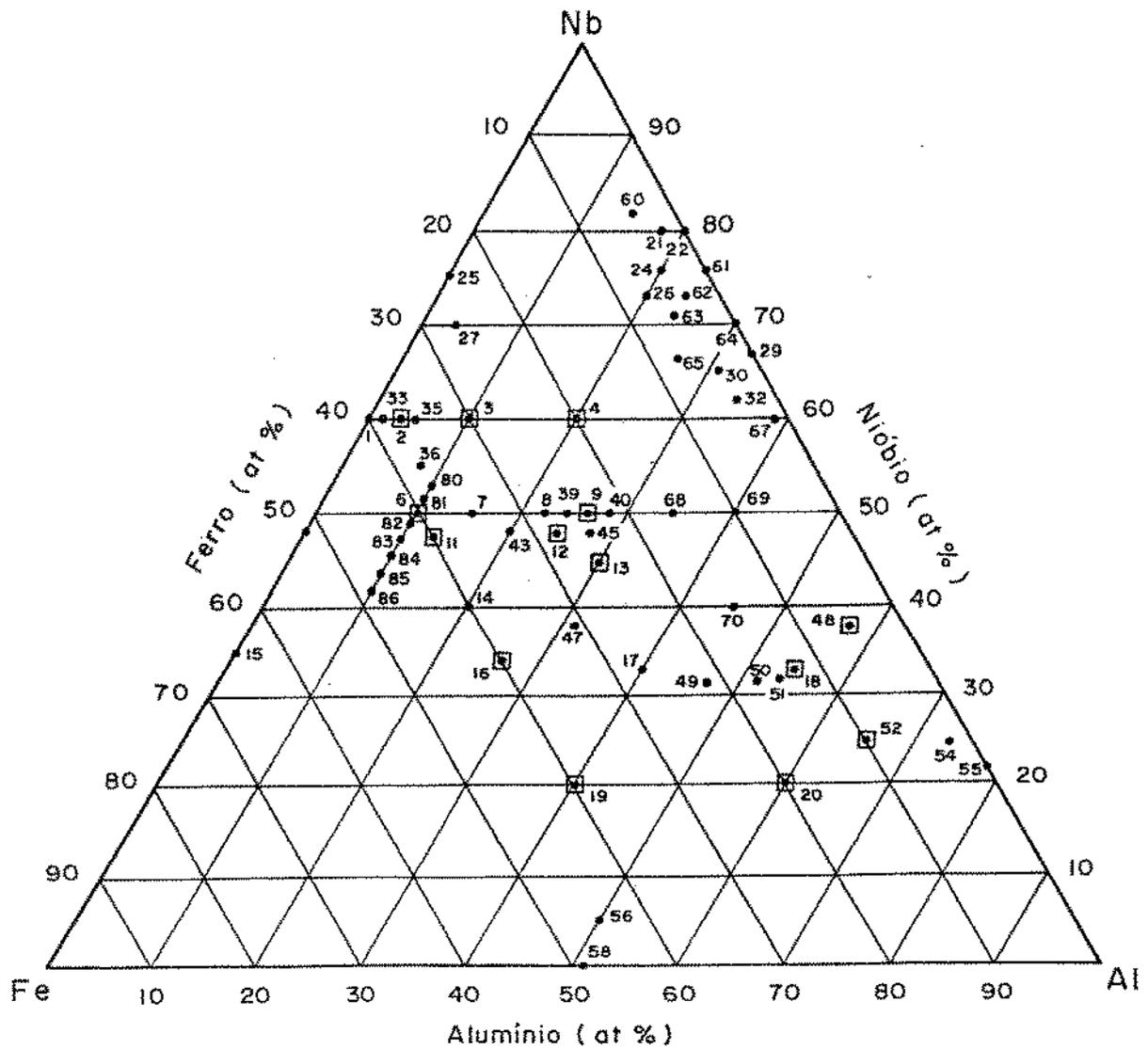


Figura 3-4. Ligas de composição ternária Fe-Al-Nb.

☐ Amostras corridas no ATD.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS SISTEMAS BINÁRIOS.

#### 4.1 - SISTEMA FERRO-NIÓBIO.

##### 4.1.1 - PARES DE DIFUSÃO.

Como foi mencionado no capítulo 3, os resultados obtidos mediante os métodos de pares de difusão estão baseados nas amostras preparadas pelas técnicas de vaporização e eletrodeposição. Os pares de difusão construídos mediante forno a arco produzem a formação de camadas constituídas por 2 microconstituintes na região de interface Fe-Nb. Tratamentos térmicos a 800, 900 e 1000°C simplesmente formaram a camada correspondente à fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ). Consideramos que a formação de constituintes eutéticos na interface é decorrente do difícil controle de temperatura do arco, durante a fusão do pedaço de Fe sobre o Nb e da alta reatividade do Fe com o Nb.

No caso dos pares de difusão obtidos pela técnica de vaporização, a interface Fe-Nb não apresentava a formação de camadas com dois microconstituintes durante a sua construção. Neste caso a interface é constituída por uma linha fina, contínua e levemente dentada. Nos pares de difusão preparados por eletrodeposição a interface apresentava as mesmas características do que nos preparados por vaporização, além de uma fileira fina e descontínua de microporos a uma determinada distância da interface Fe-Nb (do lado do Fe). Esta última é formada por vacâncias decorrente da maior difusão do Fe com respeito ao Nb a 750°C (efeito Kirkendall).

O par difusor PDFN-2 (Tabela 3-4) tratado a 800°C por 500 h obtido pela técnica de vaporização, Fig 4-1, mostra uma camada bem definida (cor amarelo) correspondente à fase  $\epsilon$ . Pequenos precipitados de cor roxa, formados na interface  $\epsilon$  - Nb

correspondem, provavelmente, à fase equiatômica  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ). O par difusor tratado a  $1000^\circ\text{C}$  por 200 h mostra características semelhantes ao de  $800^\circ\text{C}$ . Não foram feitas análises de microsonda nestes dois pares de difusão.

No par difusor PDFN-4 (Tabela 3-4), tratado a  $1100^\circ\text{C}$  por 110 h, mostrou a formação de 4 camadas, além dos elementos Fe e Nb originais. Duas delas correspondem às fases  $\epsilon$  e  $\mu$ . A terceira camada é formada por dois constituintes de difícil identificação e a quarta camada correspondente à solubilidade do Fe no Nb.

A preparação metalográfica feita na Alemanha (polimento vibracional com suspensão coloidal de SiC) deste par difusor (PDFN-4,  $1100^\circ\text{C}$  e 110 h) apresentou uma morfologia bem mais aprimorada, Fig 4-2. A região inferior escura corresponde ao Fe, a camada azul claro à fase  $\epsilon$ , a camada azul escura à fase  $\mu$ , a terceira camada laranja com precipitados azuis e a quarta camada, de espessura irregular, mostrando uma espécie de penínsulas ou bolsões, penetrando na região do Nb, correspondem à solubilidade do Fe no Nb,  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ . Na parte superior se observa o Nb.

Cuidadosas análises de microsonda realizadas neste par difusor mostraram que a quarta camada, tanto na matriz laranja quanto nos precipitados azuis, estão constituídos pela fase  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ . As análises de microsonda de imagem de elétrons retroespalhados não mostraram contraste entre os precipitados e a matriz, concluindo que as diferenças de cor, por ataque eletroquímico, são consequência da orientação de cristais dentro da própria camada. A Tabela 4-1 mostra um resumo destes resultados, além dos pares de difusão de  $1200$  e  $1300^\circ\text{C}$ .

Pares de difusão preparados a  $1200$ ,  $1300$  e  $1350^\circ\text{C}$  mostraram a formação das fases  $\epsilon$  e  $\mu$  somente, porém, com estreitas camadas da fase  $\mu$ . Em alguns pares de difusão foi observado que nos seus extremos existia uma tendência ao aumento da espessura de determinadas camadas. Consideramos que efeitos como cinética de crescimento de multicamadas ou grandes espessuras de Fe, poderiam dificultar a formação de outras fases intermediárias do sistema

Fe-Nb. Então foram construídos pares na forma de cunhas onde a camada de Fe diminuía gradativamente.

O par difusor PDFN-8 C\* tratado a 1200°C por 96 h é um exemplo deste caso, Fig 4-3. Nele, formaram-se somente as fases  $\epsilon$  e  $\mu$ , e a camada da fase  $\mu$  é maior na região onde o Fe é estreito. Pares de difusão com o formato de cunha tratados a 1100, 1300 e 1350°C mostraram resultados semelhantes.

Em virtude dos resultados obtidos nos pares de difusão com formato de cunha, foi construído um par de difusão na forma de um "sandwich", onde a barra de Fe foi substituída por uma lâmina de 0.5 mm de espessura e eletrodepositada em ambos os lados com Nb. O par difusor PDFN-12 de 1300°C e 38 h, Fig 4-4, é o resultado desta experiência. Neste caso, todo o Fe, no núcleo, é transformado em três camadas bem definidas: a camada do meio correspondente à fase  $\epsilon$ , as duas camadas da esquerda e da direita correspondem à fase  $\mu$ , e finalmente temos o Nb nos extremos. Os resultados das análises de microsonda estão apresentados na tabela 4-1.

Nos pares de difusão de 1400, 1450, 1470 e 1500°C, apesar das irregularidades quanto ao formato das camadas, foram observadas, por análise metalográfica, regiões constituídas por dois tipos de áreas, uma de cor azul claro e uma segunda de cor azul escuro, além do Fe e Nb originais. Concluímos que tais regiões, se comparadas com as de outras temperaturas inferiores a 1400°C, correspondem às fases  $\epsilon$  e  $\mu$ .

Os resultados obtidos nos filmes com deposição de Nb sobre Fe recristalizado, tratados a 1100°C não apresentaram os resultados esperados. A camada cor roxa formada já durante a fabricação não aumentou de espessura após o tratamento, nem mostrou a formação de uma segunda camada correspondente a outra fase intermediária. Consideramos que esta deposição de 4000 e 2000 Å de espessura não formou uma camada compacta e densa que permitisse a interdifusão dos elementos Fe e Nb.

F.J.J.van Loo e G.R.Rieck [73 Loo], num estudo sobre difusão

de Titânio-Alumínio levantam várias considerações sobre os métodos de estudo de diagramas de fase em base a pares de difusão. Num estudo sobre interdifusão entre Ti e Al, e ligas Ti-Al e Al, eles obtêm várias fases intermediárias deste sistema, chegando a construir o diagrama de fases Ti-Al entre as temperaturas de 500 e 1200°C.

[73 Loo] conseguiu estabilizar unicamente a fase  $TiAl_3$  a temperaturas inferiores a 650°C. G.V. Kidson et al [64 Kid] num estudo sobre Zr-Al obteve resultados semelhantes com a formação somente da fase  $ZrAl_3$ . M.M.P. Jansen et al [67 Jan] trabalhando com o sistema Ni-Al obteve resultados diferentes aos dois anteriores. [73 Loo] considera que esta diferença é atribuível à formação de uma camada de óxido no Titânio. Provavelmente a camada de  $TiAl_3$  está constituída em alguma escala pelo óxido. Inicialmente esta camada fica saturada de Al, até romper a mesma, e iniciar a interdifusão dos elementos Ti e Al.

Nossas experiências mostraram que os pares de difusão de 800 e 1000°C (preparados por vaporização e forno a arco) apresentam características semelhantes; a grande facilidade na formação da fase  $\epsilon$  é a "dificuldade" da formação da fase  $\mu$  nestas temperaturas, mesmo com períodos de até 500 h. Entretanto, a 1100°C já é possível se obter as fases com tempos bem menores. Provavelmente fenômenos semelhantes aos dos sistemas Ti-Al e Zr-Al possam estar acontecendo com o sistema Fe-Nb. Não se descarta a possibilidade da formação da fase  $\mu$  a 800 e 1000°C com espessuras tão finas que não permita a análise ótica ou de microsonda das mesmas. Fenômenos cinéticos de formação de multicamadas a determinadas temperaturas podem estar em jogo simultaneamente [73 Loo].

Para temperaturas acima de 650°C [73 Loo] consegue estabilizar até 4 fases intermediárias no sistema Ti-Al. Nossos resultados mostram que, entre 1100 e 1500°C, foi possível formar as duas fases intermediárias estáveis do sistema Fe-Nb, [91 Zell].

#### 4.1.2 - LIGAS FUNDIDAS E TRATADAS TERMICAMENTE.

##### 4.1.2.1 - ANÁLISES METALOGRAFICAS E DE MICROSSONDA.

###### 4.1.2.1.1 - Composições entre 20 e 45 at% de Nióbio.

Nesta faixa de composições foram estudadas 7 amostras. As ligas entre  $Fe_{80}Nb_{20}$  e  $Fe_{70}Nb_{30}$  como fundidas apresentam a precipitação da fase primária  $\epsilon$  ( $Fe_2Nb$ ) e um eutético ( $\approx 10.6$  at% Nb) constituído pelas fases  $\epsilon$  e  $Fe(\delta)$ . À medida que o teor de Nb aumenta, a fase primária  $\epsilon$  aumenta. Estas ligas como tratadas a  $1100^\circ C$  por 860 h apresentam morfologias similares às fundidas, constituídas pelas fases  $\epsilon$  e as regiões eutéticas. A Fig 4-5 corresponde à microestrutura da amostra  $Fe_{80}Nb_{20}$  como tratada a  $1100^\circ C$  por 860 h.

A liga com estequiometria  $Fe_2Nb$  apresenta uma estrutura monofásica tanto como fundida quanto como tratada a  $1100^\circ C$  por 860 h, Fig 4-6. Diminutos precipitados foram observados dentro da matriz  $\epsilon$ . Pequenas perdas de Fe durante a fusão provavelmente deslocaram a composição do ponto de formação congruente desta fase. Em virtude do tamanho dos precipitados, as análises MEV não foram satisfatórias.

A Tabela 4-2 mostra um resumo das análises de microsonda das ligas mais significativas tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

As ligas  $Fe_{62.5}Nb_{37.5}$ ,  $Fe_{60}Nb_{40}$ ,  $Fe_{57.5}Nb_{42.5}$  e  $Fe_{55}Nb_{45}$ , como fundidas, apresentam a fase primária  $\epsilon$ , na forma de dendritas dentro da fase  $\mu$  ( $Fe_{21}Nb_{19}$ ). Nenhuma morfologia do tipo eutético foi observada nesta faixa de composições. O aumento do teor de Nb produz uma diminuição da fase primária  $\epsilon$  e o aumento da fase  $\mu$ , matriz. Os tratamentos térmicos a  $1100^\circ C$  por 860 h mostram morfologias semelhantes às fundidas. A Fig 4-7 corresponde à liga  $Fe_{55}Nb_{45}$  tratada a  $1100^\circ C$  e 860 h. As análises MEV mostraram que a matriz corresponde à fase  $\mu$  e as áreas escuras à fase  $\epsilon$ , tabela 4-2. Tratamentos térmicos a temperaturas

de 1400°C de ligas nestas composições, mostram a presença das fases  $\epsilon$  e  $\mu$ , tabela 4-2. De acordo com os nossos resultados de microsonda e análises metalográficas, a faixa de existência da fase  $\epsilon$  está entre 32 a 37 at% Nb, entre as temperaturas de 1100 a 1500°C.

#### 4.1.2.1.2 - Composições entre 45 e 60 at% de Nióbio.

Até a composição  $Fe_{55}Nb_{45}$  para as amostras em estado de fundidas somente coexistem as fases  $\epsilon$  primária e a matriz  $\mu$ . Entretanto, na amostra  $Fe_{54}Nb_{46}$  se observa pequenas colônias de um eutético dentro das áreas da fase  $\mu$ , além da fase  $\epsilon$ . As ligas  $Fe_{21}Nb_{19}$  (composição da fase equiatômica  $\mu$ ),  $Fe_{50}Nb_{50}$  e  $Fe_{47}Nb_{53}$  apresentam a mesma morfologia, só que com o eutético em maior proporção. Este eutético corresponde a uma reação que veremos posteriormente. A Fig 4-8 corresponde à liga  $Fe_{52}Nb_{48}$  como fundida e mostra a morfologia anteriormente mencionada.

Dentro desta faixa de composições e algumas acima de 60 at% Nb, foi preparada uma sequência fina de composições com variações de 0.5 e 1 at% Nb para verificar as mudanças morfológicas das ligas como fundidas. Pequenos precipitados da fase  $\epsilon$  foram analisados por metalografia e por microsonda. Os resultados mostram que a fase primária  $\epsilon$  aparece até a composição  $Fe_{44}Nb_{56}$ . A partir desta composição são observadas precipitações da fase  $\mu$  primária com morfologia de rígidos grãos colunares rodeados por um eutético. A Fig 4-9 corresponde à liga  $Fe_{45}Nb_{55}$  como fundida e mostra este tipo de morfologia. O incremento do teor de Nb aumenta a quantidade do microconstituente eutético chegando a formar, na composição  $Fe_{40}Nb_{60}$ , uma liga integralmente eutética, Fig 4-10.

As ligas  $Fe_{55}Nb_{45}$  e  $Fe_{21}Nb_{19}$  tratadas a 1100°C por 860 h mostram as fases  $\epsilon$  e  $\mu$ . A amostra  $Fe_{21}Nb_{19}$  é quase monofásica. Nela estão presentes, como uma matriz, a fase  $\mu$  e pequenos precipitados da fase  $\epsilon$ . A fig 4-11 mostra a microestrutura desta liga tratada termicamente. É importante mencionar que esta liga,

como tratada, apresenta quase o mesmo aspecto do que a amostra  $Fe_{55}Nb_{45}$ , também tratada termicamente (Fig 4-7). As áreas cinza escuro na micrografia da Fig 4-11 correspondem à própria fase  $\mu$  e, quando falamos da presença de pequenos precipitados da fase  $\epsilon$ , estes estão presentes em pouca quantidade e em tamanhos bem menores do que as áreas cinza expostas na micrografia da Fig 4-11. Acontece que o ataque químico nestas ligas revela uma morfologia bifásica, quando na realidade é monofásica. Resultados similares foram obtidos por A. Raman [66 Ram].

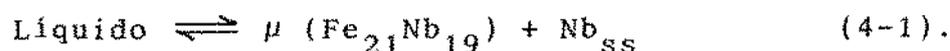
Os mesmos pequenos precipitados foram observados na liga  $Fe_{21}Nb_{19}$  tratada a  $1400^{\circ}C$  por 72 h e  $1500^{\circ}C$  por 24 h. Isto pode explicar que a estequiometria 21:19 está sobre o limite rico em Fe da fase  $\mu$ , de tal forma que pequenos desvios de composição resultam na formação de regiões bifásicas constituídas pelas fases  $\epsilon$  e  $\mu$ . Isto significa que a estequiometria 21:19 não pertence à existência da fase  $\mu$ . De acordo com os nossos resultados de microanálise puntual quantitativo (MEV) e de análise metalográfica, a faixa de existência desta fase está entre 48 e 52 at% Nb, entre as temperaturas de 1100 e  $1500^{\circ}C$ .

A liga  $Fe_{45}Nb_{55}$  tratada a  $1100^{\circ}C$  por 860 h, localizada no lado rico em Nb da fase  $\mu$ , apresenta as fases  $\mu$  e a solubilidade do Fe no Nb,  $Nb_{ss}$ , ver tabela 4-2.

#### 4.1.2.1.3 - Composições entre 60 e 100 at% de Nióbio.

Nesta faixa de composições foram estudadas 7 ligas, sendo que nem todas elas foram homogêneas após a fusão, em especial as mais ricas em Nb. Para lograr maior homogeneidade, como foi explicado no capítulo anterior, as ligas foram quebradas e refundidas.

A liga  $Fe_{40}Nb_{60}$ , como fundida, Fig 4-10, apresenta em toda sua extensão um fino eutético que obedece à seguinte reação:



A partir da composição 60 at% Nb um novo tipo de morfologia está presente nestas ligas. A liga  $Fe_{35}Nb_{65}$  mostra uma diminuição do eutético e a presença da fase primária Nb. A Fig 4-12 mostra esta característica na liga  $Fe_{24}Nb_{76}$  como fundida, constituída tipicamente por dendritas da fase primária Nb e o eutético. Os grãos dendríticos nesta faixa de composições são globulares, em comparação aos grãos dendríticos do outro lado do eutético, colunares e rígidos, Fig 4-9. A liga  $Fe_8Nb_{92}$  apresenta a mesma morfologia, mas com pequenas quantidades do eutético. As ligas  $Fe_6Nb_{94}$  e  $Fe_3Nb_{97}$  são constituídas somente pela fase  $Nb_{ss}$ .

As amostras como tratadas termicamente apresentam ligeiras modificações, em geral com grãos levemente maiores e mais arredondados. A Fig 4-13 mostra a microestrutura da liga  $Fe_6Nb_{94}$  tratada termicamente a 1460°C, constituída por uma estrutura tipicamente monofásica.

Na tabela 4-2 estão incluídas as análises de microsonda das mais importantes amostras nesta faixa de composições. As ligas tratadas termicamente a 1100, 1400 e 1500°C mostram a coexistência das fases  $\mu$  e  $Nb_{ss}$ . Da mesma forma a amostra  $Fe_{35}Nb_{65}$  tratada a 1460 e 1480°C por 20 h salienta a existência só das fases  $\mu$  e  $Nb_{ss}$ .

Com base nos resultados de análise metalográfica e de microsonda foi determinada a variação da solubilidade do Fe no Nb em função da temperatura. Estes valores mostram que a solubilidade é de 3 at% Fe a 1100°C, 6 at% Fe a 1400°C e 7 at% Fe a 1500°C.

#### 4.1.2.2 - ANÁLISES TÉRMICAS.

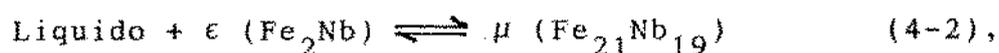
Na tabela 4-3 estão reportados os resultados das análises térmicas das ligas como tratadas e fundidas, compreendidas entre as composições  $Fe_{80}Nb_{20}$  e  $Fe_{21}Nb_{19}$ . Estes dados confirmam a reação eutética de 1370°C no lado rico em Fe do diagrama de fase. A liga  $Fe_2Nb$  mostra um evento a 1645°C durante o aquecimento e 1620°C durante o resfriamento, quando corrida num ATD com

capacidade de até 2400°C.

Nas regiões do lado rico em Nb foram observados intensos picos a 1520°C, seguidos de sinais de maior temperatura (1530°C) em várias composições. Estes eventos de maior temperatura não foram bem definidos. Consideramos que podem ser formadas em virtude do ATD estar no limite máximo de temperatura de trabalho (1550°C). Assim não atingiu a temperatura do líquidus nesta região de composições. Neste caso, a amostra permanece na região bifásica líquidus-ε, antes de descer a temperatura. Foi possível observar que ditos sinais, em geral, estavam quase na mesma faixa de temperaturas, mesmo com ligas de diferentes composições.

Todas estas hipóteses foram confirmadas quando as ligas Fe<sub>57.5</sub>Nb<sub>42.5</sub>, Fe<sub>55</sub>Nb<sub>45</sub>, Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> e Fe<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>, foram analisadas em equipamentos de maior temperatura de trabalho que 1550°C (ver capítulo 3). A Tabela 4-3 inclui, na parte final, as ligas corridas a temperaturas acima de 1550°C. À medida que o teor de Nb aumenta o sinal da linha líquidus diminui gradativamente. Uma transformação repetitiva e de forte intensidade é detetada em torno de 1520°C, em todas as ligas nesta faixa de composições.

O sinal de 1520°C corresponde à formação da fase μ mediante uma transformação peritética governada pela seguinte reação:



Também foram observados pequenos sinais em torno de 1480°C em algumas amostras, à exceção da liga Fe<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>, que mostrou um pico forte a 1480°C. Consideramos que este sinal corresponde à reação eutética que comentaremos depois.

A tabela 4-4 é uma continuação dos dados de análise térmica das ligas entre Fe<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> e Fe<sub>11</sub>Nb<sub>89</sub> como fundidas e tratadas termicamente. A Fig 4-14 corresponde a uma região do diagrama de fase, rico em Nb, onde estão detalhados os vários sinais obtidos em quatro amostras, [91 Zel].

A amostra Fe<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> tratada termicamente mostra eventos a

1520 e 1487°C. Quando tirada do ATD verifica-se que a amostra funde de tal forma que molha as paredes do cadinho de alumina. O termograma da liga  $Fe_2Nb_3$  mostra dois sinais a 1508 e 1498°C e, da mesma forma, funde completamente, molhando as paredes do cadinho. A liga  $Fe_{24}Nb_{76}$ , como tratada, salienta dois eventos a 1489 e 1496°C demonstrando também, que sofreu fusão total.

As três ligas tratadas mostram em comum um pico intenso em torno de 1500°C indicando um forte evento térmico. Na liga  $Fe_{45}Nb_{55}$  foram observados eventos intensos em torno de 1520°C, correspondendo à transformação peritética e, provavelmente, à linha líquidus. Na liga  $Fe_2Nb_3$  a diferença entre os dois picos é pequena, indicando que a linha líquidus está muito próxima do sinal do eutético. Para a liga  $Fe_{24}Nb_{76}$  o pico correspondente à linha líquidus está muito acima da temperatura de trabalho do ATD.

Estas ligas, como fundidas, apresentam resultados similares às tratadas termicamente, além de outros sinais. Este é o caso da amostra  $Fe_2Nb_3$ , a qual mostra quatro eventos bem definidos a 1504, 1498, 1493 e 1461°C, todos eles em torno da reação eutética. No caso da liga  $Fe_{30}Nb_{70}$  foi observado um só evento. A liga  $Fe_{35}Nb_{65}$ , corrida até 1750°C, mostra um sinal duplo próximo a 1490°C, mas não foi detetado sinais da linha líquidus, como era de se esperar.

Todas as ligas corridas no ATD foram analisadas metalograficamente para observar a formação de fases em condições de lento resfriamento. A tabela 4-5 corresponde a um resumo das mais importantes amostras analisadas por microsonda, após serem corridas no ATD.

A liga  $Fe_{21}Nb_{19}$  tratada a 1100°C por 860 h e corrida no ATD até 1550°C está constituída, após a corrida, pelas fases  $\epsilon$  e  $\mu$ , Fig 4-15. A morfologia desta liga, sob condições de lento esfriamento, mostra as mesmas características do que a liga tratada termicamente a 1100°C por 860 h, Fig 4-11. A fase  $\mu$  se apresenta como se estivesse constituída por duas fases mas, na

realidade, é a mesma fase com grãos diferentes. Cuidadasas análises de microsonda mostram que as duas áreas da matriz são constituídas pela fase  $\mu$  e as áreas escuras (levemente achureadas) correspondem à fase  $\epsilon$ . Outras ligas nesta região do diagrama mostram características semelhantes.

A liga  $Fe_{45}Nb_{55}$  tratada a  $1100^{\circ}C$  por 860 h e corrida no ATD está constituída pelas fases  $\epsilon$ ,  $\mu$  e pequenas áreas de Nb. A liga  $Fe_{11}Nb_{89}$  apresenta uma típica morfologia de reação peritetoïdal, Fig 4-16. Três regiões bem definidas estão presentes: a primeira correspondente à fase  $\mu$  (49 at% Nb), a segunda à fase  $Nb_{ss}$  (6.9 at% Nb) e a terceira região compreendida entre as duas anteriores correspondente à fase  $Fe_2Nb_3$  (38.6 at% Nb). Neste tipo de morfologia as áreas (volumes) da fase  $\mu$  não fazem fronteira com a fase  $Nb_{ss}$ .

A amostra  $Fe_2Nb_3$ , Fig 4-17, não exibe uma morfologia tipicamente peritetoïde como a liga  $Fe_{11}Nb_{89}$ . Porém, as análises de microsonda mostram a presença das fases  $\mu$ ,  $Fe_2Nb_3$  e  $Nb_{ss}$ . As outras ligas corridas no ATD, nesta região de composições, mostram a existência das três fases anteriores.

As mudanças de morfologia de uma composição a outra podem ser decorrentes das condições da análise térmica, como por exemplo: composição, velocidade de aquecimento e resfriamento e quantidade de massa de cada amostra. Estudos de análises térmicas mostram que o registro de alguns eventos durante uma corrida são influenciados pelos fatores anteriormente mencionados. Por exemplo, em determinadas ligas, foi possível detetar a presença de vários eventos de forma repetitiva e igualmente em diferentes ligas da mesma composição. Entretanto, outras ligas só apresentaram dois ou três sinais. Provavelmente, sob condições apropriadas em cada liga, são possíveis de serem detetados todos os eventos pela técnica de ATD, ou usando outros métodos de análise térmica.

#### 4.1.2.3 - ANÁLISES DE RAIOS-X.

Os resultados da análise de raios-X não foram totalmente

satisfatórios. Entre as ligas analisadas no Brasil (50° em 1 hora, 0.84°/min) e na Alemanha (70° em 10 h, 0.12°/min) foram observadas algumas diferenças na resolução dos espectros de difração, em especial no que diz respeito ao ruído de fundo e nas intensidades dos picos.

Inicialmente, algumas ligas como fundidas foram analisadas por difractometria de raios-X no Brasil. Posteriormente, fizemos outras análises após tratamentos térmicos a 1100°C por 860 h. As diferenças dos espectros nos dois casos não foram acentuadas, salvo algumas variações de intensidades entre alguns picos.

Na liga Fe<sub>2</sub>Nb, como tratada, foi possível enquadrar todos os picos com a estrutura obtida por [60 Gol] (estrutura do tipo MgZn<sub>2</sub>). As posições dos picos (distâncias interplanares) apresentaram pequenas variações na casa dos centésimos de Å. Da mesma forma, as intensidades apresentaram pequenas variações com respeito aos resultados de [60 Gol], salvo o pico correspondente ao plano (213) com distância interplanar 1.35 Å. Este pico, quando corrido no Brasil, foi classificado, qualitativamente, como de intensidade média. Após a corrida na Alemanha, a sua intensidade atingiu o máximo valor com respeito aos outros picos. No resto do espectro foi observada uma coerência razoável tanto na intensidade quanto nas distâncias interplanares.

Na liga de composição Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> não foi observada praticamente nenhuma diferença entre os dois espectros corridos tanto na Alemanha quanto no Brasil. Foram tentadas as indexações dos picos com a estrutura hexagonal do tipo W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> obtida por [66 Ram] e confirmadas por [68 Kri] e a estrutura tetragonal do tipo FeMo obtida por [60 Gol]. No primeiro caso (W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>), a indexação em vários picos não foi satisfatória nas posições e nas intensidades. No segundo caso (FeMo), achamos maior coerência na relação das posições e das intensidades dos picos. Uma conclusão preliminar parece indicar que esta fase estaria mais relacionada com a estrutura do tipo FeMo.

A liga Fe<sub>40</sub>Nb<sub>60</sub> (Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>) como fundida e tratada apresenta o

mesmo espectro, salvo pequenas diferenças; entretanto a amostra corrida a baixa velocidade (Alemanha) apresenta uma resolução bem mais aprimorada. Não foi possível indexar esta amostra de acordo com a estrutura cúbica do tipo  $Ti_2Ni$ , [60 Gol]. As variações das intensidades e as posições dos picos são incoerentes. Alguns picos podem ser indexados como a fase Nb e outros como a fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  de acordo com a estrutura FeMo. Todas as ligas nas composições intermediárias às já mencionadas apresentaram o mesmo comportamento.

#### 4.1.2.4 - ANÁLISE MAGNÉTICA.

A liga  $Fe_{70}Nb_{30}$  apresenta um comportamento típico ferromagnético, cujo resultado confirma as nossas análises metalográficas, de microsonda e de raios-X, estando a liga no campo bifásico  $Fe(\alpha)$  e  $Fe_2Nb$ . Este comportamento é a superposição de um sinal ferromagnético do  $Fe(\alpha)$  e um outro paramagnético da fase  $Fe_2Nb$  [88 Zell].

A Fig 4-18 mostra os resultados de magnetização de dois conjuntos de ligas como fundidas. O primeiro conjunto corresponde às ligas  $Fe_2Nb$ ,  $Fe_{65}Nb_{35}$  e  $Fe_{60}Nb_{40}$  (esta última localizada na região bifásica  $\epsilon$  e  $\mu$ ) e o segundo às ligas  $Fe_{55}Nb_{45}$  (no campo bifásico),  $Fe_{50}Nb_{50}$  e  $Fe_{21}Nb_{19}$ .

No primeiro conjunto, os momentos magnéticos atingem valores de até 0.2 emu/g para campos de 15000 Oe e suscetibilidades magnéticas entre 1.4 e  $0.85 \times 10^{-5}$  emu/gOe. Na segunda série, a magnetização é mais regular, evidenciando um comportamento paramagnético com momentos magnéticos bem mais altos do que a primeira série. A suscetibilidade magnética está em torno de  $4.5 \times 10^{-5}$  emu/gOe, portanto três vezes superior ao anterior conjunto.

A diferença de comportamento nesta série provém do fato apresentado por [83 Ahm] de que a fase  $\mu$  ( $Fe_{21}Nb_{19}$ ) é ordenada antiferromagneticamente a temperaturas inferiores a  $T_N$ , enquanto que a fase  $\epsilon$  ( $Fe_2Nb$ ) é paramagnética simples. Nas curvas da Fig

4-18, se observa um comportamento não esperado na liga  $Fe_{60}Nb_{40}$ , que estando no campo bifásico  $\epsilon$  e  $\mu$ , deveria apresentar susceptibilidade magnética maior que  $Fe_2Nb$ , e a liga  $Fe_{65}Nb_{35}$  deveria estar muito próxima da  $Fe_2Nb$ , como acontece nas ligas próximas à fase  $\mu$ . Inicialmente se pensou na possibilidade de que o campo da fase  $\epsilon$  poderia abranger uma faixa de solubilidade maior, mas os resultados das outras análises contradizem esta possibilidade.

#### 4.1.2.5 - OUTRAS ANÁLISES.

##### 4.1.2.5.1 - Microdureza.

Nas amostras tratadas termicamente a  $1100^\circ C$  por 860 h foram realizados ensaios de microdureza Vickers em cada fase considerando a relação do tamanho da área ensaiada com a indentação.

A liga  $Fe_2Nb$ , monofásica, tem um valor  $HV = 1250 \text{ Kg/mm}^2$ , sob uma carga de 200g. As ligas  $Fe_{55}Nb_{45}$ ,  $Fe_{21}Nb_{19}$  e  $Fe_{50}Nb_{50}$  nas regiões da matriz (correspondente à fase  $\mu$ ) apresentam valores de 1240, 1180 e  $1205 \text{ Kg/mm}^2$ , para uma carga de 100 g. Na amostra  $Fe_{55}Nb_{45}$  obtivemos na segunda fase (fase  $\epsilon$ ) um valor de  $1530 \text{ Kg/mm}^2$  e nas outras ligas não foi possível medir em virtude das áreas serem muito pequenas. Este valor de  $1530 \text{ Kg/mm}^2$  foi obtido sob uma carga de 50 g.

Nas ligas entre as composições  $Fe_{45}Nb_{55}$  e  $Fe_{35}Nb_{65}$  não foram feitas medidas de microdureza tendo em vista as pequenas áreas dos microconstituintes (precipitação da fase primária  $\mu$  e do eutético de 60 at% Nb). Nas ligas  $Fe_{30}Nb_{70}$ ,  $Fe_{24}Nb_{76}$  e  $Fe_{11}Nb_{89}$  foram ensaiadas somente as áreas compreendidas pela fase primária Nb. Valores de 440, 570 e  $360 \text{ Kg/mm}^2$  correspondem a tais medidas, respectivamente.

Estes resultados não concordam com os obtidos por [39 Gen], os quais, provavelmente, foram medidos, não em cada fase por separado, e sim em regiões bifásicas ou trifásicas conjuntas. Uma outra diferença está na temperatura de tratamento de 1100 para  $1250^\circ C$ .

#### 4.1.2.5.2 - Análise RBS.

As análises de Retroespalhamento Rutherford de Partículas  $\alpha$  (RBS) não apresentaram os resultados esperados.

Qualitativamente, o espectro RBS se caracteriza por uma região limitada de valores de energia de partículas retro-espalhadas (eixo das abscissas) com o número de contagens (eixo das ordenadas). O lado de maior energia das partículas retro-espalhadas está na superfície do alvo, e quanto maior o peso atômico do elemento, mais à direita estará. A largura deste sinal será em função da espessura do filme. A seção de choque de Rutherford é proporcional a  $Z$ ; portanto, esta técnica trabalha melhor com elementos de maior peso atômico. Se os pesos atômicos do substrato e do filme são diferentes, Fe (55.85) e Nb (92.91) é possível formar uma abertura (gap) entre o substrato e o filme.

Nossos resultados de RBS mostram que a formação de uma fase intermediária não é evidente no "gap" entre o Fe e o filme de Nb. A Fig 4-19 mostra um resultado obtido para o filme de 2000 Å de espessura e  $8 \times 10^{-3}$  mbar de pressão de gas Ar. Neste caso o "gap" é bem definido, porém não se observa a presença de nenhum degrau decorrente da formação de uma fase intermediária.

#### 4.1.3 - DISCUSSÕES.

Nossos resultados mostram algumas diferenças substanciais no sistema Ferro-Nióbio e confirmam ou modificam, substancialmente, alguns resultados anteriormente obtidos.

A reação eutética próxima a 10 at% Nb e 1370°C é confirmada. Nossos resultados mostram que a fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) possui uma faixa de solubilidade de 32 até 37 at% Nb para temperaturas entre 1100 e 1500°C aproximadamente, sendo possível estender esta faixa de solubilidade a temperaturas inferiores a 1100°C. Estas faixas de solubilidade são comparáveis aos resultados apresentados por [82 Kub] e [86 Mas]. As análises térmicas mostram que a fase  $\epsilon$  tem formação congruente próxima a 1640°C.

A fase  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ) possui uma faixa de solubilidade entre 48 e 52 at% Nb dentro do mesmo intervalo de temperaturas da fase  $\epsilon$ . Os valores do lado rico em Fe são reforçados pelas análises metalográficas e de microsonda nas ligas com a estequiometria 21:19 tratadas a 1100, 1400 e 1500°C. As microestruturas mostram diminutos precipitados da fase  $\epsilon$  na composição  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ , evidenciando que esta estequiometria está no campo bifásico  $\epsilon$ - $\mu$ . A possibilidade que a fase  $\epsilon$  não tenha se dissolvido durante os tratamentos térmicos não se pode descartar, sendo que a temperaturas de 1400 e 1500°C isto não parece plausível. Estes resultados concordam com os de [67 Ram] e [87 Mas].

As análises térmicas, acompanhadas das metalográficas, de uma sequência fina de composições, mostram que a fase  $\mu$  tem formação peritética a 1520°C. Análises térmicas, em máquinas ATD de maior limite de temperatura de trabalho, reforçam esta possibilidade. A liga  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  funde a 1640°C; a temperatura líquidus da sequência de ligas diminui gradativamente à medida que o teor de Nb aumenta, atingindo um patamar de 1500°C em ligas ricas em Nb. As análises térmicas e metalográficas mostram que na composição de 59 at% de Nb está localizada a reação eutética governada pela reação (4-1).

Na região rica em Nb obtivemos resultados importantes sobre a existência de fases e uma nova configuração do diagrama nesta parte. Todas as análises nos pares de difusão tratados a 800, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300 e 1350°C demonstram a existência das fases  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) e  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ). Este é um resultado importante para provar a não existência da fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ , mas não o suficiente se tomarmos em conta que fenômenos de cinética de crescimento podem influir na formação de fases intermediárias, como sugere [73 Loo].

Todas as análises nas ligas tratadas termicamente a 1100, 1400, 1460, 1480 e 1500°C mostram, também, a existência das fases  $\epsilon$  e  $\mu$ , mas as mesmas ligas corridas no ATD, sob condições de lento aquecimento e resfriamento, mostram grandes áreas da fase

$Fe_2Nb_3$ . Simultaneamente, as análises ATD não mostram de forma evidente, em várias ligas desta região, sinais de formação e decomposição desta fase, exceto para a liga  $Fe_{40}Nb_{60}$ , nas temperaturas de 1460 e 1490°C.

Deste conjunto de observações se pode concluir que a fase  $Fe_2Nb_3$  não é estável no sistema Fe-Nb, sendo observada somente em condições de lentas mudanças de temperatura apresentando simultaneamente em algumas amostras típicas morfologias peritetóides, [91 Zel].

A. Adachi [88 Ada], num estudo sobre caracterização de ligas Ferro-Nióbio, analisa por metalografia, microsonda e raios-X vários pontos de um lingote grande (forma de botão) de uma liga FeNb. Os resultados mostraram a presença da fase  $Fe_2Nb_3$  em vários pontos do lingote. A formação da fase  $Fe_2Nb_3$  é decorrente de taxas de resfriamento lento em lingotes de grandes dimensões. Sob este ponto de vista podemos concluir que dita fase é metaestável no sistema Fe-Nb e que sob condições apropriadas de resfriamento se forma periteticamente a 1490°C e se decompõe eutetoicamente a 1460°C.

[66 Ram] sugeriu a possibilidade da formação desta fase pela presença de elementos de impureza. No capítulo 5 desta tese apresentaremos os resultados relacionados à presença do Al. Outros elementos como Ti, Si ou O citados no trabalho de [88 Ada] podem estabilizar esta fase. É importante lembrar a possibilidade de que a fase  $Fe_2Nb_3$  estabiliza com a presença de nitrogênio e oxigênio, formando compostos ternários com estequiometrias  $Fe_3Nb_3N$  e  $Fe_6Nb_6O$ , [85 Lu].

Em todas as amostras ricas em Nb não foi observada a presença da fase  $Fe_{11}Nb_{89}$  proposta por [60 Gol]. Nossos resultados reforçam as observações feitas por [67 Ram] e [85 Lu] no sentido da não existência desta fase e a presença de uma alta solubilidade do Fe no Nb à medida que a temperatura aumenta.

Os resultados sobre o sistema Ferro-Nióbio estão resumidos na Fig 4-20, baseados principalmente, em análises térmica,

metalográfica e de microsonda, [93 Zel]. Para fins de ilustração, neste diagrama foi incluída a fase metaestável  $Fe_2Nb_3$ .

#### 4.2 - RESULTADOS DO SISTEMA FERRO-ALUMÍNIO.

As composições 25 e 45 at% Al, confirmam a existência da grande solubilidade do Al no Fe. Estas ligas tratadas a 700, 1000 e 1130°C são constituídas por estruturas monofásicas, correspondendo às fases  $\alpha$ ,  $\alpha_2(h)$  e  $\alpha_2(l)$  de acordo com a temperatura de tratamento.

A Fig 4-21 mostra o diagrama de fase Fe-Al na região entre 50 a 90 at% Al, de acordo com os nossos resultados, [92 All]. Nesta figura foram incluídas algumas temperaturas e faixas de solubilidade do diagrama de [82 Kub].

As amostras entre as composições 60 e 80 at% Al, como fundidas, apresentam morfologias compatíveis aos diagramas propostos por ambos autores, [82 Kub] e [58 Han].

As análises térmicas das ligas como fundidas, entre 60 e 80 at% Al, apresentam algumas modificações. Na amostra  $Fe_{40}Al_{60}$  foram observados dois eventos a 1080 e 1200°C, o primeiro com um sinal fino e pontiagudo, e o segundo mais intenso porém alargado.

Na amostra  $Fe_{32}Nb_{68}$  foram observados três sinais superpostos próximo a 1000°C. Com velocidades de aquecimento da ordem de 3°C/min, foi possível separar dois picos superpostos a 1100°C e um terceiro a 1130°C. Estes resultados demonstram que o primeiro, de 1100°C, corresponde à transformação peritética de formação da fase  $FeAl_2$  e o segundo, de 1130°C, à reação eutética presente nesta composição. Na liga  $Fe_{28}Nb_{72}$  foram detectados 3 sinais tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Perdas de Al durante a fabricação desta liga, provavelmente, deslocaram a sua composição para regiões entre as fases  $FeAl_2$  e  $Fe_2Al_5$ . Na amostra  $Fe_{20}Al_{80}$  foi detectado um sinal intenso a 1150°C durante o resfriamento.

As ligas entre 60 e 70 at% Al, assim como a liga Fe<sub>26</sub>Al<sub>74</sub> sofreram total fusão durante o tratamento térmico a 1130°C. Este resultado demonstra que as transformações nesta região do diagrama acontecem a temperaturas inferiores às propostas por outros autores, [82 Kub], [58 Han] e [80 Sch].

TABELA 4-1.

Análises de microsonda de alguns pares de difusão.

Par de Difusão	Temp. (°C)	Tempo h	Composição (at%)			Fase
			Camada	Fe	Nb	
PDFN-4	1100	110	1	99.9	0.1	Fe
			2	68.2	31.8	ε
			3	46.2	53.8	μ
			4	1.4	98.6	Nb <sub>ss</sub>
			5	1.1	98.9	Nb <sub>ss</sub>
			6	0.2	99.8	Nb
PDFN-8 C*	1200	96	1	3.3	96.7	Nb <sub>ss</sub>
			2	48.0	52.0	μ
			3	64.5	35.5	ε
			4	98.9	1.1	Fe <sub>ss</sub>
PDFN-12 S**	1300	38	1	2.5	97.5	Nb <sub>ss</sub>
			2	50.6	49.4	μ
			3	64.5	35.5	ε
			4	51.0	49.0	μ
			5	0.5	99.5	Nb <sub>ss</sub>

TABELA 4-2.

Análises de microsonda das ligas tratadas termicamente.

Liga	Temp. °C	Tempo h	Composição at%		Fase
			Fe	Nb	
Fe <sub>2</sub> Nb	1100	860	66.2	33.8	ε
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	1100	860	63.0	37.0	ε
			52.4	47.6	μ
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1100	860	64.1	35.9	ε(a)
			52.6	47.4	μ
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1100	860	46.2	53.8	μ
			8.8	91.2	Nb <sub>SS</sub>
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	1100	860	46.2	53.8	μ
			2.9	97.1	Nb <sub>SS</sub>
Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>	1100	860	3.3	96.7	Nb <sub>SS</sub>
			-	-	μ(b)
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	1000	1008	43.5	56.6	μ
			8.3	91.6	Nb <sub>SS</sub>
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	1400	48	63.7	36.3	ε
			54.3	45.7	μ
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1400	72	63.7	36.3	ε(a)
			54.0	46.0	μ

TABELA 4-2.  
(Continuação)

Liga	Temp. °C	Tempo h	Composição at%		Fase
			Fe	Nb	
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	1400	39	49.6	50.4	μ Nb <sub>ss</sub>
			8.7	91.3	
Fe <sub>36</sub> Nb <sub>74</sub>	1400	120	49.0	51.0	μ Nb <sub>ss</sub>
			6.7	93.3	
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1500	24	62.2	37.8	ε(a) μ
			52.2	47.8	
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	1500	48	48.9	51.1	μ Nb <sub>ss</sub>
			8.3	91.5	
Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>	1500	90	49.0	51.0	μ Nb <sub>ss</sub>
			8.8	91.2	
Fe <sub>8</sub> Nb <sub>92</sub>	1500	30	48.0	52.0	μ Nb <sub>ss</sub>
			7.5	92.5	
Fe <sub>3</sub> Nb <sub>97</sub>	1500	30	2.1	97.9	Nb <sub>ss</sub>
Fe <sub>6</sub> Nb <sub>94</sub>	1460	22	6.3	93.7	Nb <sub>ss</sub>
Fe <sub>35</sub> Nb <sub>65</sub>	1480	20	6.9	93.1	Nb μ
			50.3	49.7	

(a) Pequenos precipitados.

(b) Fino eutético constituído pelas fases μ e Nb<sub>ss</sub>.

TABELA 4-3.

Resultados do ATD do sistema Ferro-Nióbio.

Liga	Aquecimento (°C)	Resfriamento (°C)	Vel. (K/min)	Trans- formação
Amostras Tratadas 1100°C / 860 h.				
Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	1367 GP	1368 GP	10	Eutético
Fe <sub>80</sub> Nb <sub>20</sub>	1370 GP		10	Eutético
	1206			
Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>	1518 GP	1521 GP	10	Peritético
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	1519 GP	1523 GP	10	Peritético
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	1515 GP	1516 GP	5	Peritético
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1523 GP	1523 GP	10	Peritético
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1522 GP	1522 GP	5	Peritético
Amostras Fundidas				
Fe <sub>57.5</sub> Nb <sub>42.5</sub>	1533 *	1514	10	Peritético
Fe <sub>57.5</sub> Nb <sub>42.5</sub>	1533 *	1546 *	10	Peritético
	1507 SP	1510 SP		
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1513 GP	1512 GP *	10	Peritético
		1475 SP		
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	1498 GP	1509 GP *	10	Peritético
Fe <sub>52</sub> Nb <sub>48</sub>	1515 GP	1519 GP	5	Peritético
	1476 GP	1480 GP		
Fe <sub>47</sub> Nb <sub>53</sub>		1528 GP	10	Líquidus
	1482 GP	1482 GP		Eutético
Fe <sub>47</sub> Nb <sub>53</sub>	Sinal Grande	1529 GP	10	Líquidus
	1480 GP	1480 GP		Eutético
Fe <sub>42.5</sub> Nb <sub>47.5</sub>	1508 GP	1511 GP	10	Eutético

TABELA 4-3.  
(Continuação)

Liga	Aquecimento (°C)	Resfriamento (°C)	Vel (K/min)	Trans- formação
	Amostras Fundidas corridas até 1700°C			
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>		1640 SP	10	
	Sinal Grande	1621 GP		Líquidus
	1513 GP	1515 GP		Peritético
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	Sinal Grande	1590 GP	10	Líquidus
	1518 GP	1520 GP		Peritético
		1473 SP		
	Amostras Fundidas corridas até 1750°C			
Fe <sub>2</sub> Nb	1645 GP	1620 GP	15	Congruente
Fe <sub>57.5</sub> Nb <sub>42.5</sub>	1583 GP	1613 GP	15	Líquidus
	1520 GP	1516 GP		Peritético
	1483 SP			
Fe <sub>57.5</sub> Nb <sub>42.5</sub>	1580 GP	1617 GP	15	Líquidus
	1520 GP	1520 GP		Peritético
	1480 SP			
Fe <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	Sinal	1555 GP	15	Líquidus
	1522 GP *	1517 GP		Peritético
		1480 GP		Eutético
Fe <sub>35</sub> Nb <sub>65</sub>	1493 GP *	1487 GP *		Eutético

GP; Pico Intenso. SP; Pico Pequeno.

\*; Pico Duplo (Sobreposto).

TABELA 4-4.

Resultados de ATD do sistema Fe-Nb (Região rica em Nb).

Liga	Aquecimento (°C)	Resfriamento (°C)	Vel (K/mni)	Trans- formação
Amostras Tratadas 1100°C / 860 h				
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1513	1520	5	Líquidus
	1485 GP	1487 GP		Eutético
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1508	5	Líquidus
	1485 GP	1498 GP		Eutético
Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>		1496 *	5	Eutético
	1492 GP	1489 GP *		Peritetóide
Fe <sub>11</sub> Nb <sub>89</sub>	1488 GP		5	Eutético
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1525	1523	10	Líquidus
	1487 GP	1490 GP		Eutético
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	1498 *		10	Líquidus
	1493 *	1495 GP		Eutético
Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>	1493 GP	1497 GP *	10	Eutético
Fe <sub>11</sub> Nb <sub>89</sub>	1490 GP *	1499	10	Eutético

GP; Pico Intenso

SP; Pico Pequeno

\*; Pico Duplo (Sobreposto)

TABELA 4-4.  
(Continuação)

Liga	Aquecimento (°C)	Resfriamento (°C)	Vel (k/min)	Trans- formação
	Amostras Fundidas			
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1511 *	1530	5	Líquidus
		1500 GP		Eutético
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1482	1484	5	Peritetóide
		1529		Líquidus
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>		1500 GP	5	Eutético
	1484 *	1488		Peritetóide
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1504	5	Líquidus
	1474 GP	1496 GP		Eutético
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1483	5	Peritetóide
		1461		Eutetóide
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1504	5	Líquidus
	1471 GP	1498 GP *		Eutético
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1493 *	5	Peritetóide
	1455	1461		Eutetóide
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1504	5	Líquidus
	1477 GP	1495 GP		Eutético
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>		1455	5	Eutetóide
	1485 GP	1498 GP		Eutético
Fe <sub>30</sub> Nb <sub>70</sub>	1484 GP	1502 GP	5	Eutético
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>		1523	10	Líquidus
	1496 *	1494 GP		Eutético
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	1477 *		10	---
	1480 GP	1502 GP		Eutético

TABELA 4-5.

Análises de microsonda das amostras coridas no ATD.

Liga	Fase Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub> Fe at% Nb at%	Fase Fe <sub>2</sub> Nb Fe at% Nb at%	Fase (Nb) Fe at% Nb at%
Fe <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	50.2 49.8	-- --	5.8 94.2
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub>	48.9 51.1 (1)	63.6 36.4 (2)	-- --
Fe <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	51.4 48.9	63.2 36.8	-- --
Fe <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>	48.7 51.3	66.1 33.9	2.6 97.4
Liga	Fase Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub> Fe at% Nb at%	Fase Fe <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> Fe at% Nb at%	Fase (Nb) Fe at% Nb at%
Fe <sub>11</sub> Nb <sub>89</sub>	49.0 51.0 (1)	38.6 61.4 (2)	6.9 93.1 (3)
Fe <sub>24</sub> Nb <sub>76</sub>	49.5 50.5	40.1 59.9	6.1 93.9
Fe <sub>40</sub> Nb <sub>60</sub>	49.7 50.3 (2)	38.8 61.2 (3)	5.5 94.5 (1)

( ) Pontos representados nas fotomicrografias das ligas coridas no ATD.

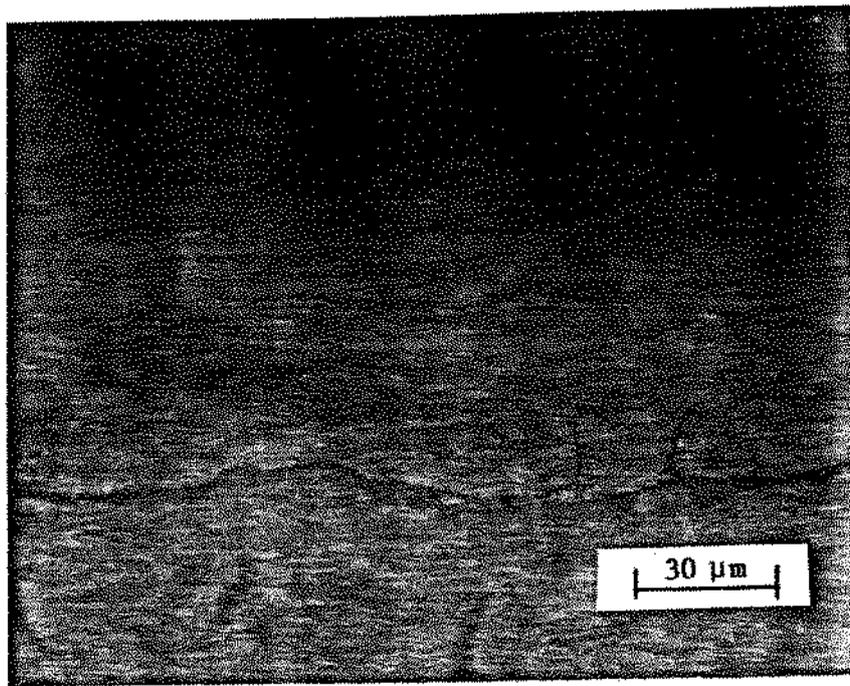


Figura 4-1. Par difusor PDFN-2 tratado a 800°C e 500 h. Obtido por vaporização. Camada azul escuro, Nb; faixa amarela, fase  $\epsilon$ ; e amarela, Fe. Ataque eletrolítico.

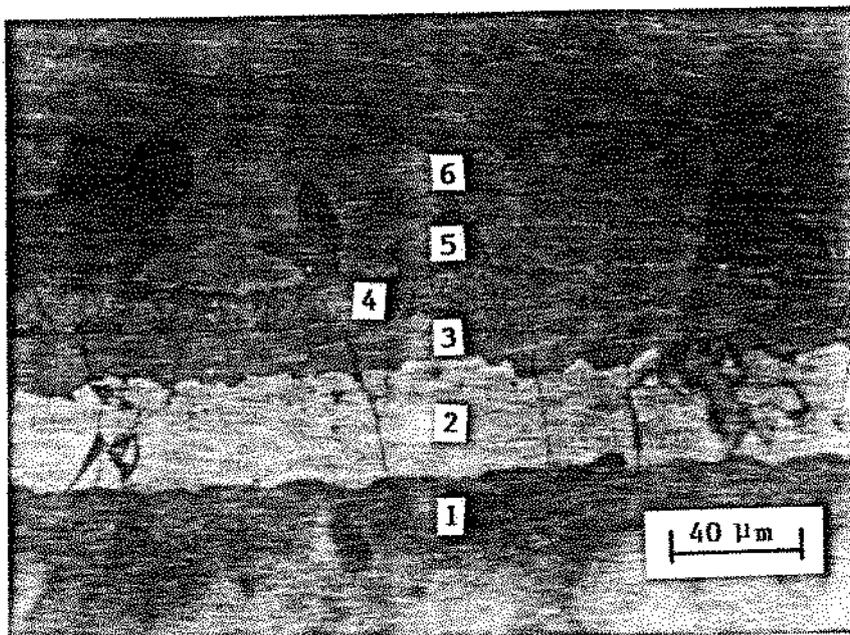


Figura 4-2. Par difusor PDFN-4 tratado a 1100°C por 110 h. Obtido por vaporização. Ponto 1, camada de Fe; 2, fase  $\epsilon$ ; 3, fase  $\mu$ ; 4 e 5 Nb<sub>ss</sub> e ponto 6 camada de Nb. Ataque eletrolítico.

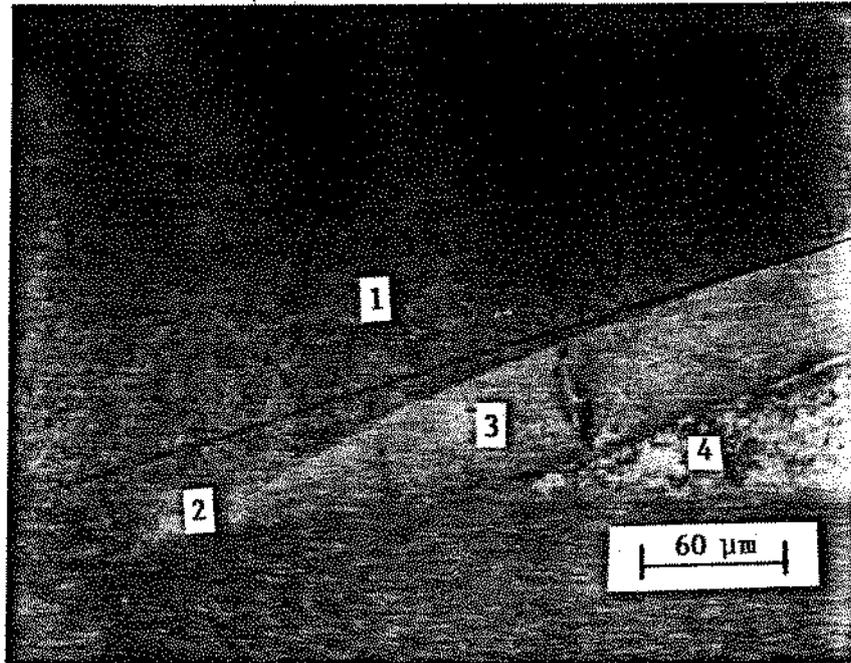


Figura 4-3. Par difusor PDFN-5 C\* tratado a 1100°C e 96 h. Forma de cunha. Obtido por eletrodeposição. Região amarela, Fe; azul claro,  $\epsilon$ ; roxa,  $\mu$ ; e azul escuro, Nb. Ataque eletrolítico.

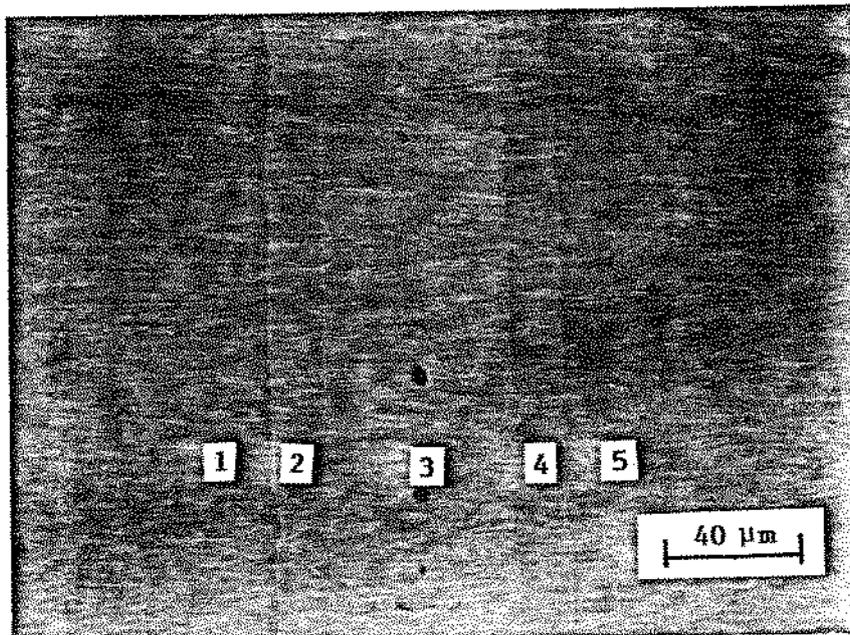


Figura 4-4. Par difusor PDFN-12 S\*\*. Forma de "sandwich". Obtido por eletrodeposição. Pontos 1 e 5, Nb<sub>SS</sub>; pontos 2 e 4, fase  $\mu$ ; e ponto 3, fase  $\epsilon$ . Ataque eletrolítico.

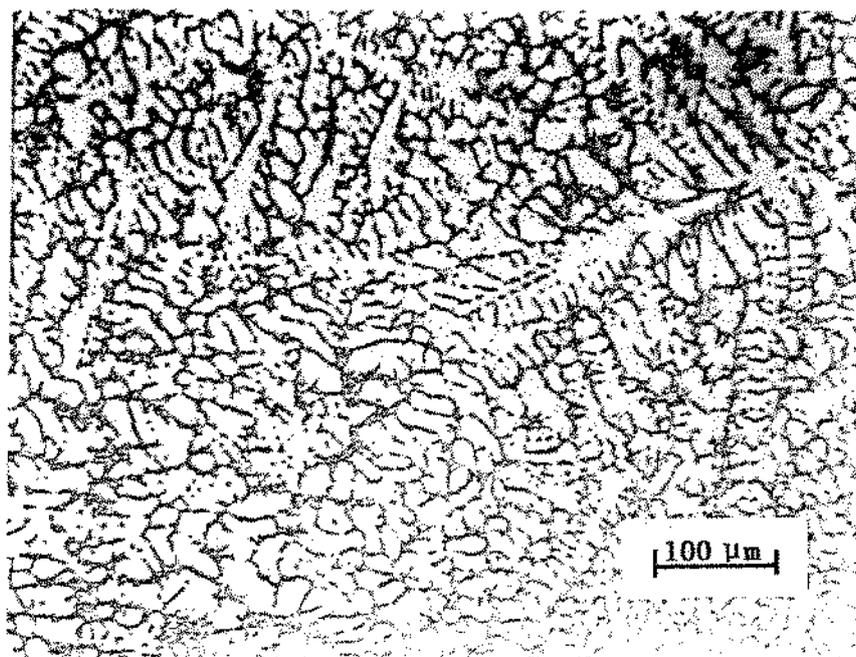


Figura 4-5. Microestrutura da liga Fe<sub>80</sub>Nb<sub>20</sub> tratada termicamente a 1100°C por 860 h. Reagente 3.

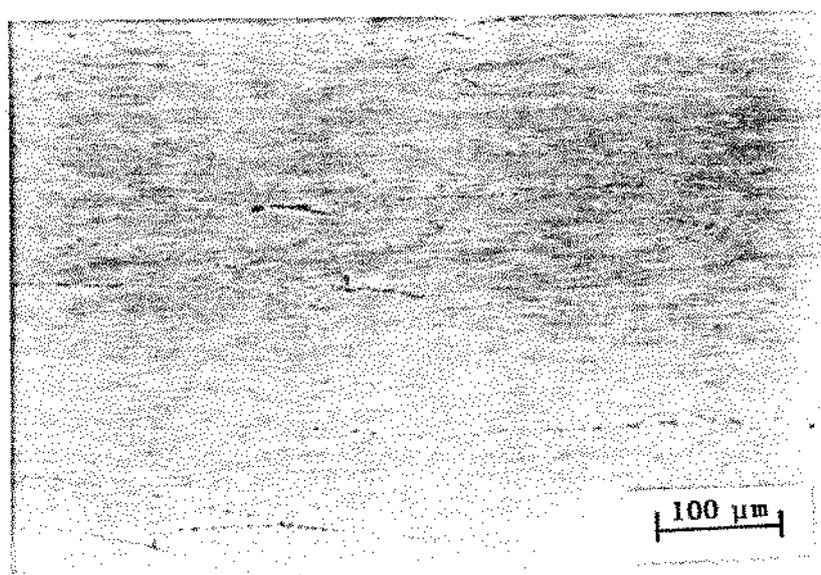


Figura 4-6. Microestrutura da liga Fe<sub>2</sub>Nb tratada termicamente a 1100°C por 860 h. Reagente 3.

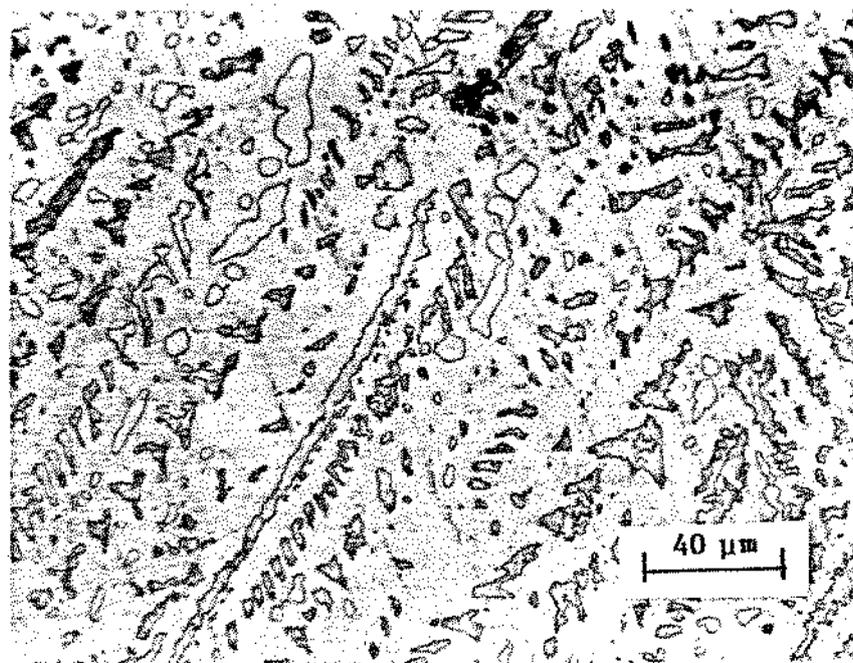


Figura 4-7. Amostra Fe<sub>55</sub>Nb<sub>45</sub> tratada termicamente a 1100° C por 860 h. Constituída por duas fases:  $\epsilon$  e  $\mu$ . Reagente 3.

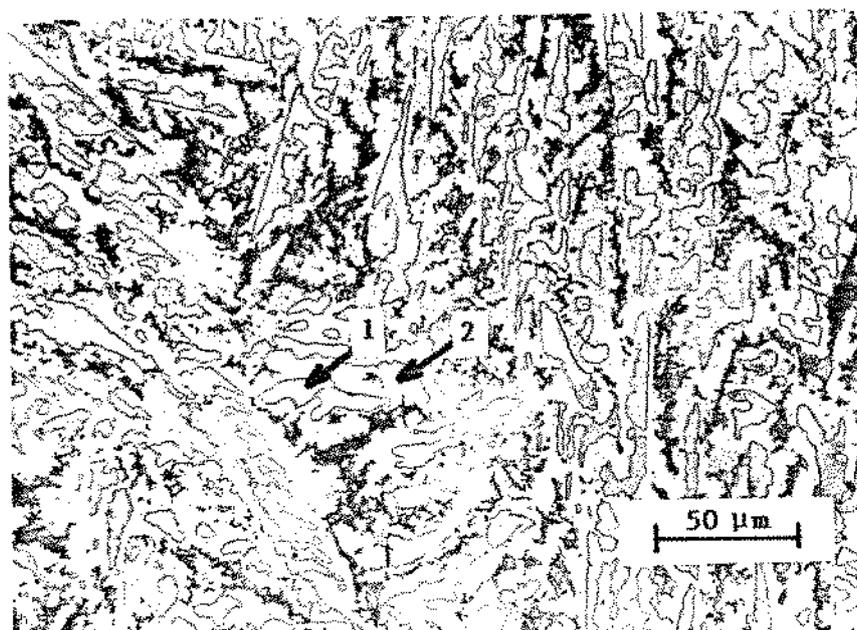


Figura 4-8. Microestrutura da liga Fe<sub>52</sub>Nb<sub>48</sub> como fundida. O ponto 1 corresponde à fase  $\epsilon$ , o ponto 2 à fase  $\mu$  e as áreas escuras ao eutético:  $L \rightleftharpoons \mu + Nb_{ss}$ . Reagente 3.

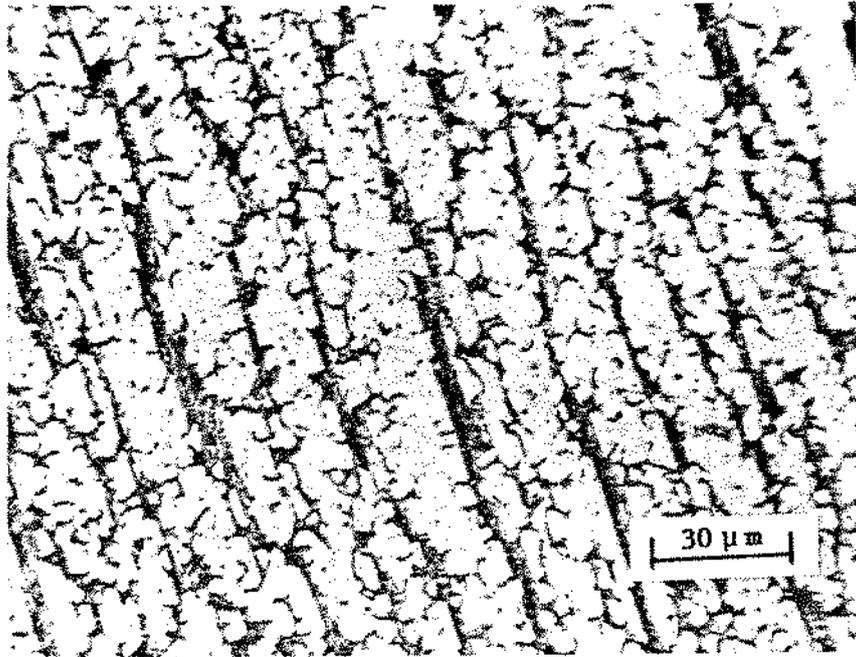


Figura 4-9. Microestrutura da liga Fe<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> como fundida.  
Reagente 3.

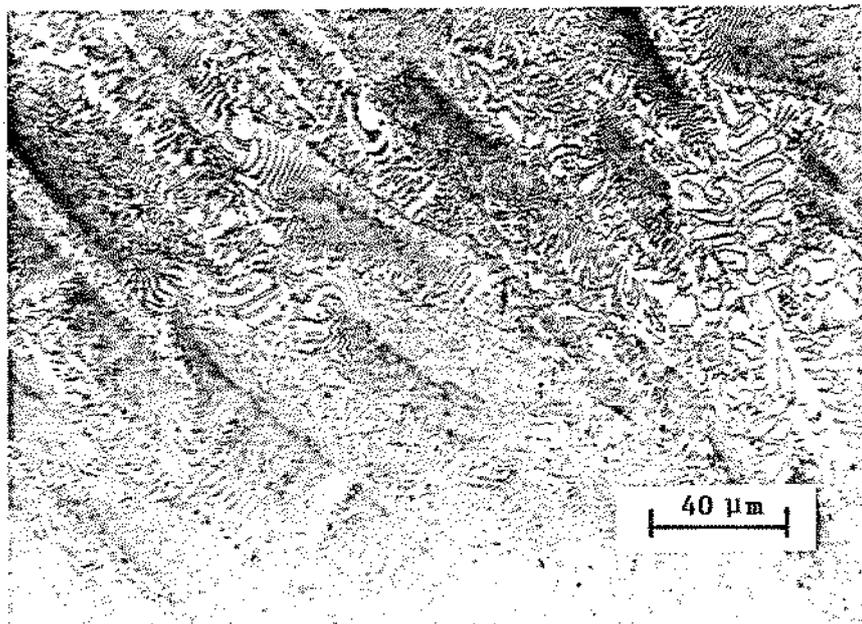


Figura 4-10. Microestrutura da liga Fe<sub>40</sub>Nb<sub>60</sub> como fundida.  
Reagente 3.

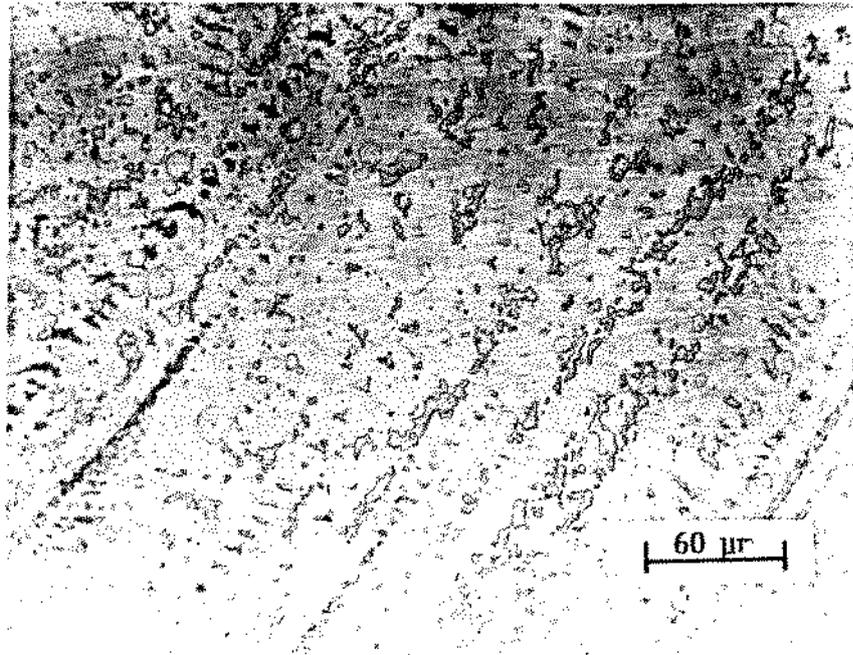


Figura 4-11. Microestrutura da liga Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> tratada termicamente a 1100°C por 860 h. Vide o texto. Reagente 3.

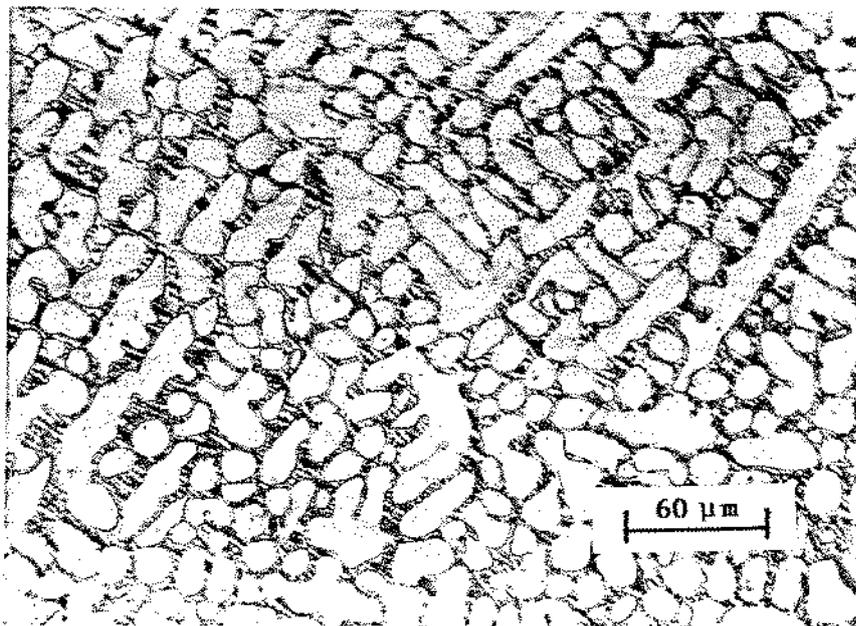


Figura 4-12. Microestrutura da liga Fe<sub>24</sub>Nb<sub>76</sub> como fundida. Compare a morfologia com a liga Fe<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>, Fig 4-9. Reagente 3.

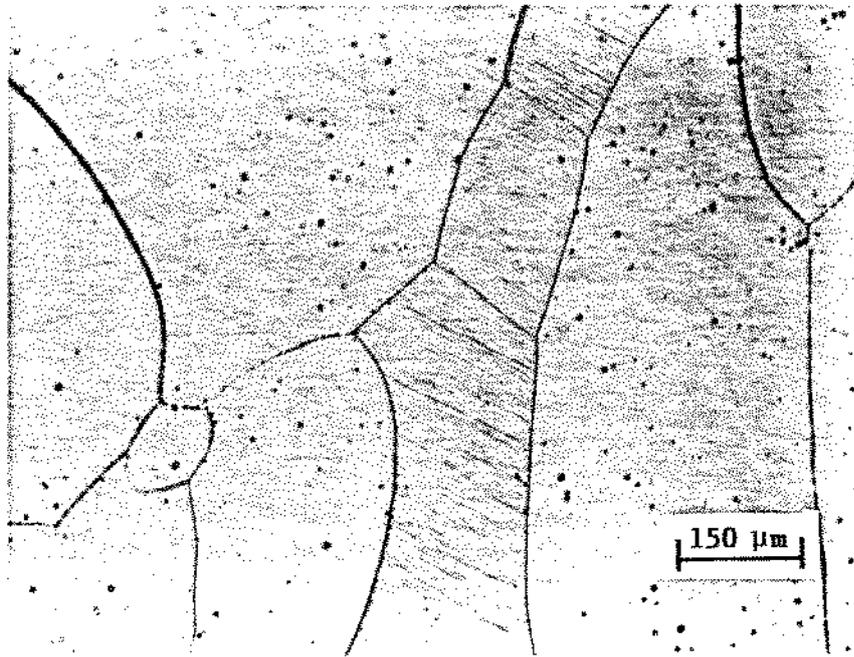


Figura 4-13. Microestrutura da liga Fe<sub>6</sub>Nb<sub>94</sub> tratada termicamente a 1460°C por 22 h. Reagente 3.

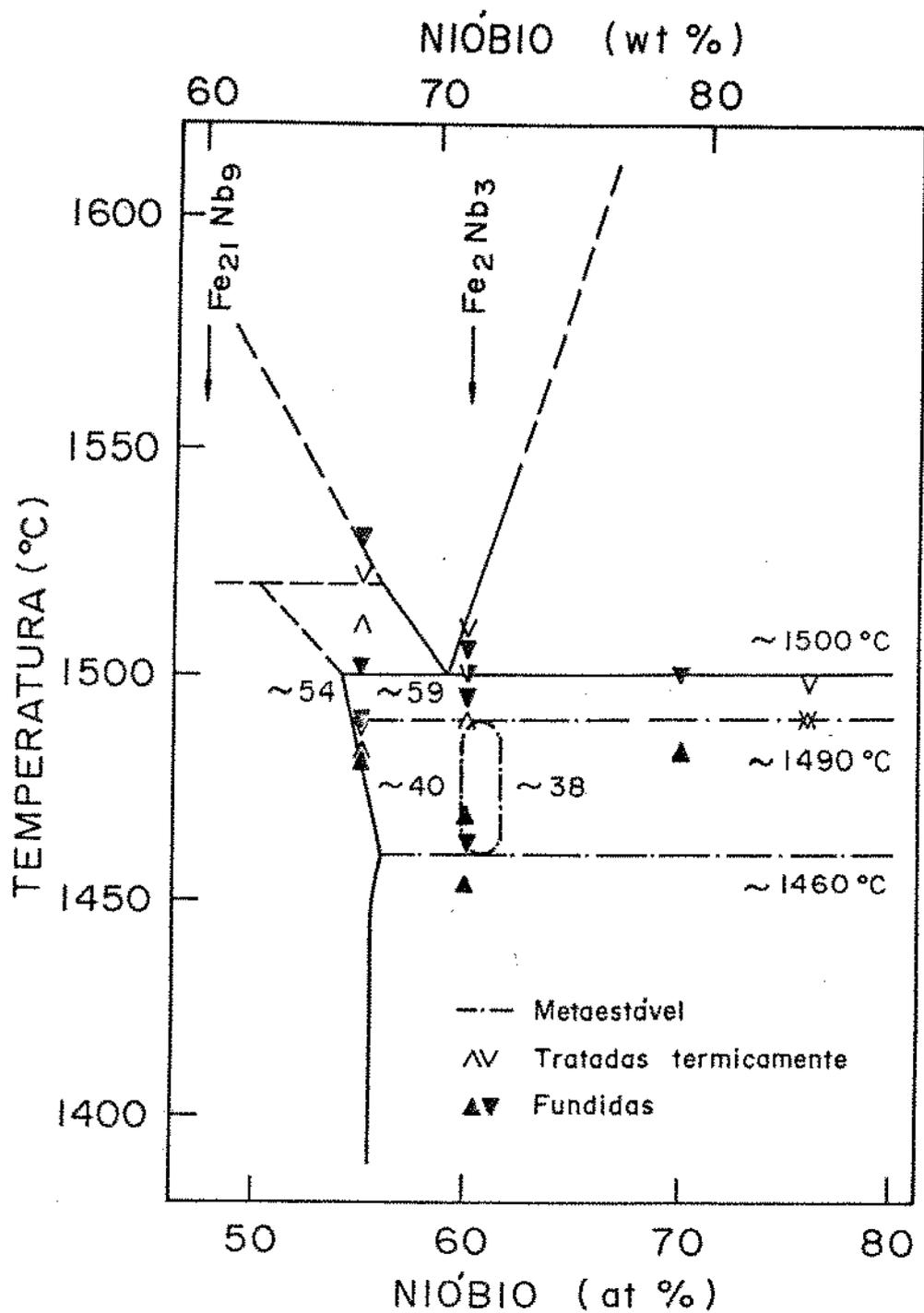


Figura 4-14. Resultados parciais do sistema Ferro-Nióbio na região rica em Nióbio, mostrando os detalhes sobre a existência metaestável da fase Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>.

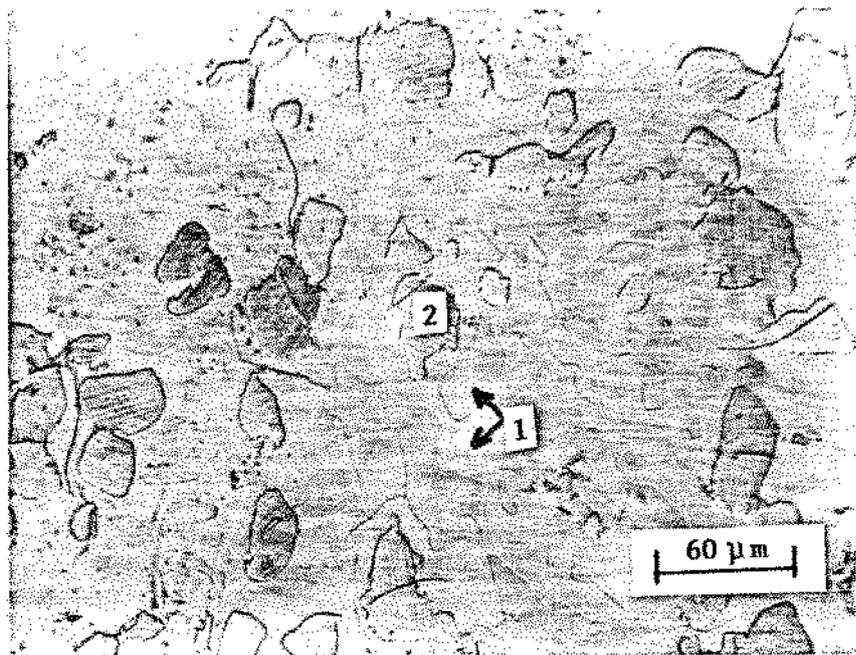


Figura 4-15. Microestrutura da liga  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  tratada termicamente a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 860 h e corrida no ATD até  $1550^{\circ}\text{C}$ . As áreas marcadas com 1 correspondem à fase  $\mu$  e as áreas "2" à fase  $\epsilon$  (vide texto). Micrografia obtida com Contraste de Interferência Diferencial. Reagente 4.

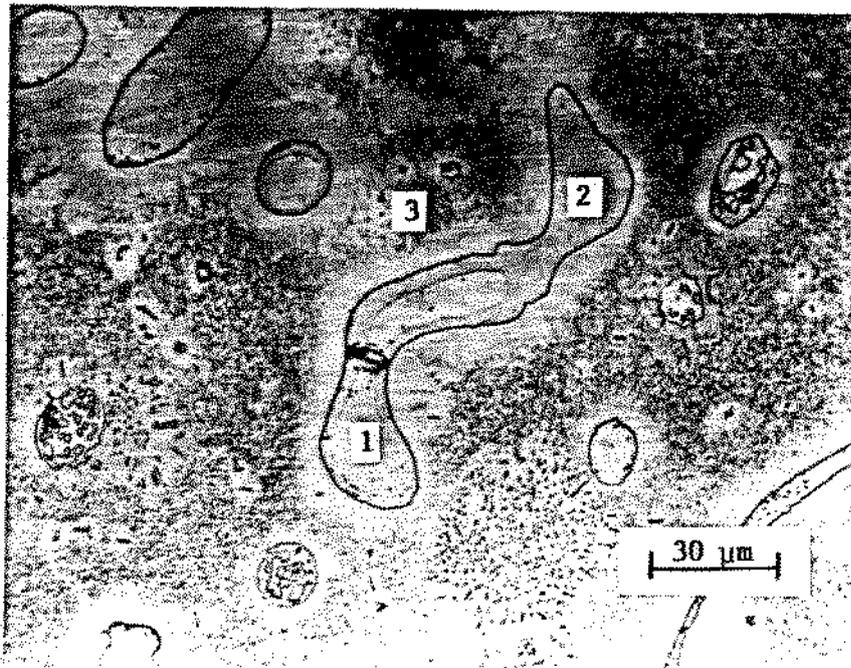


Figura 4-16. Micrografia da liga Fe<sub>11</sub>Nb<sub>89</sub> tratada termicamente a 1100°C por 860 h e corrida no ATD até 1550°C. Ponto 1, fase μ; ponto 2, fase Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>; e ponto 3, Nb<sub>ss</sub>. Reagente 4.



Figura 4-17. Microestrutura da liga Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> (fundida) corrida no ATD até 1550°C. Ponto 1, fase Nb<sub>ss</sub>; ponto 2, fase μ; e ponto 3, fase Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>. Reagente 4.

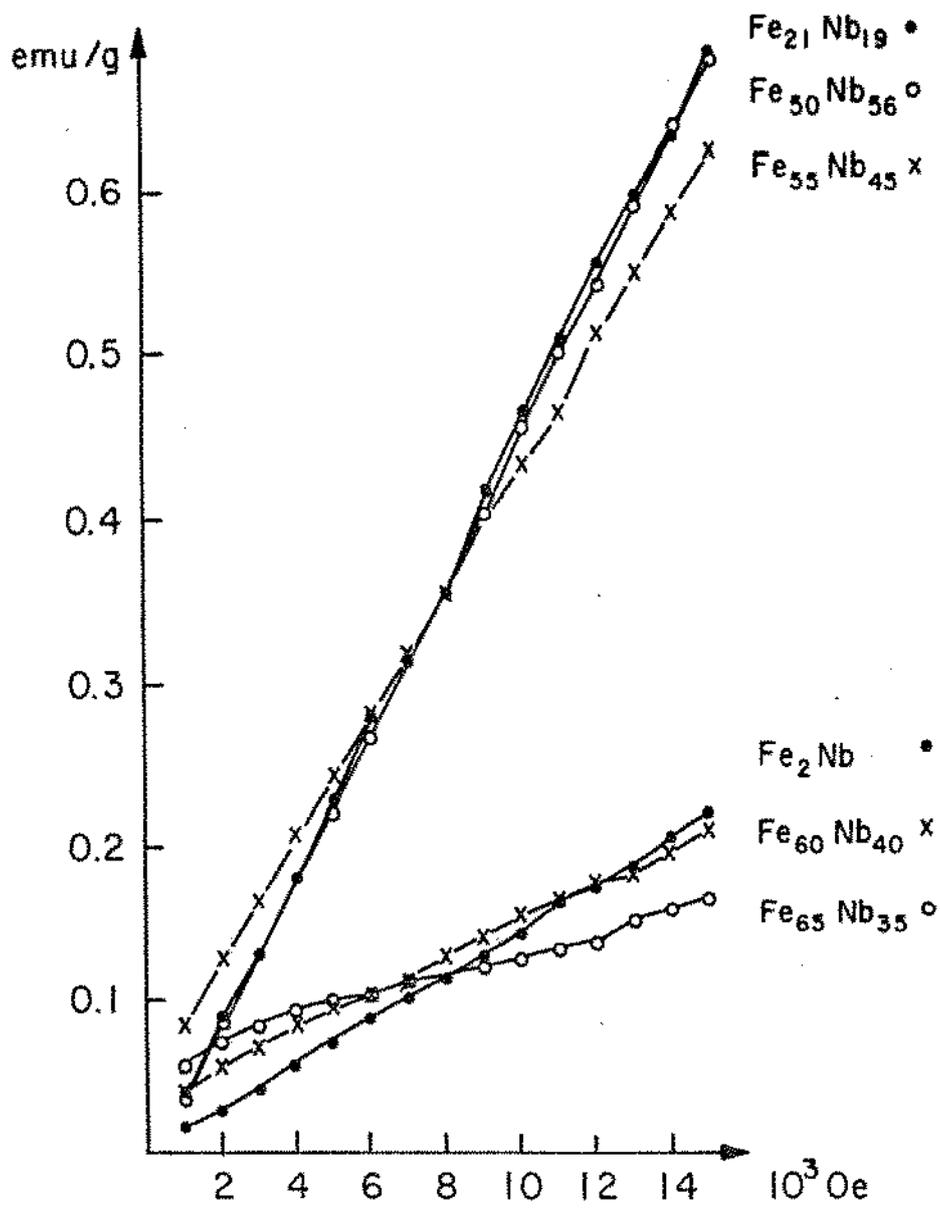


Figura 4-18. Momento magnético contra campo magnético na região paramagnética do sistema Ferro-Nióbio.

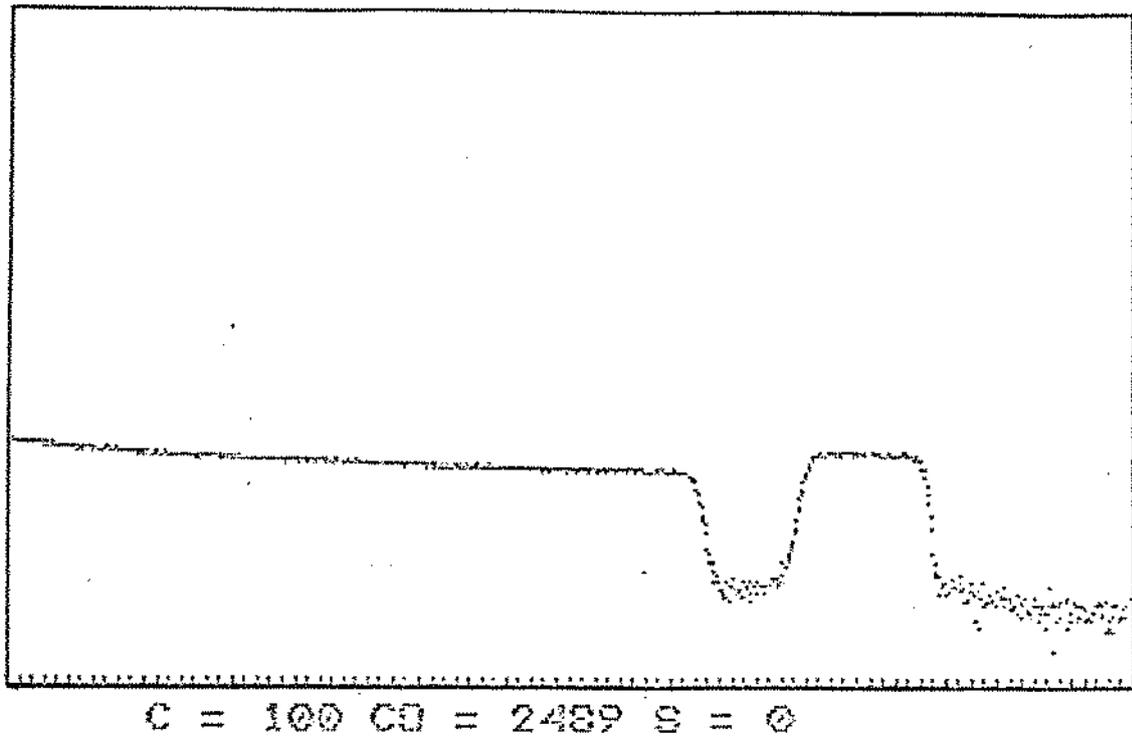


Figura 4-19. Análise de Rutherford Back Scattering (RBS) em filmes de 2000 Å de Nb sobre Fe recristalizado. Pressão  $8 \times 10^{-3}$  mbar. Eixo das abscissas; energia, eixo das ordenadas; contagem por segundo.

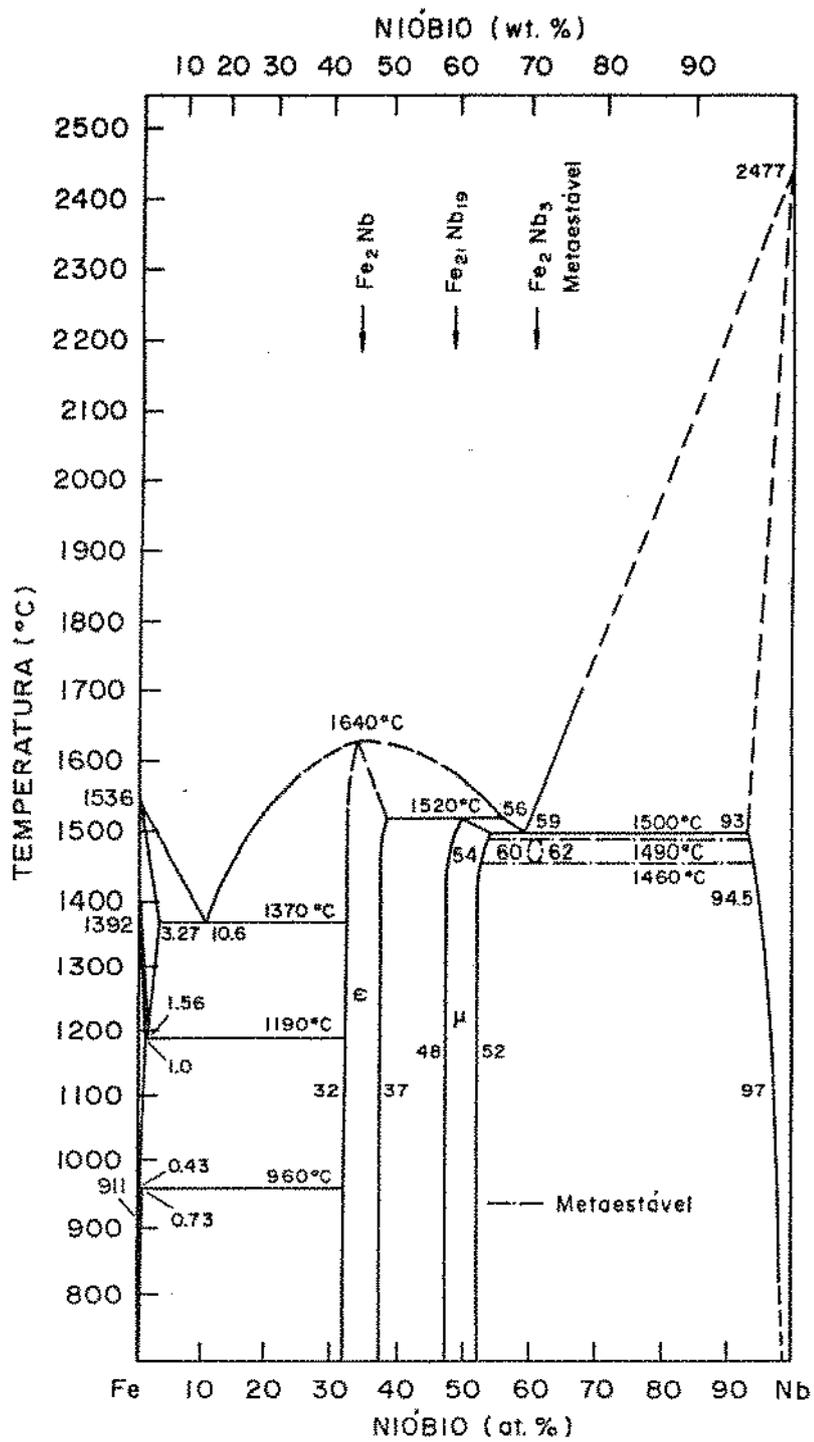


Figura 4-20. Diagrama de fase Ferro-Nióbio obtido neste trabalho, [93 Zell].

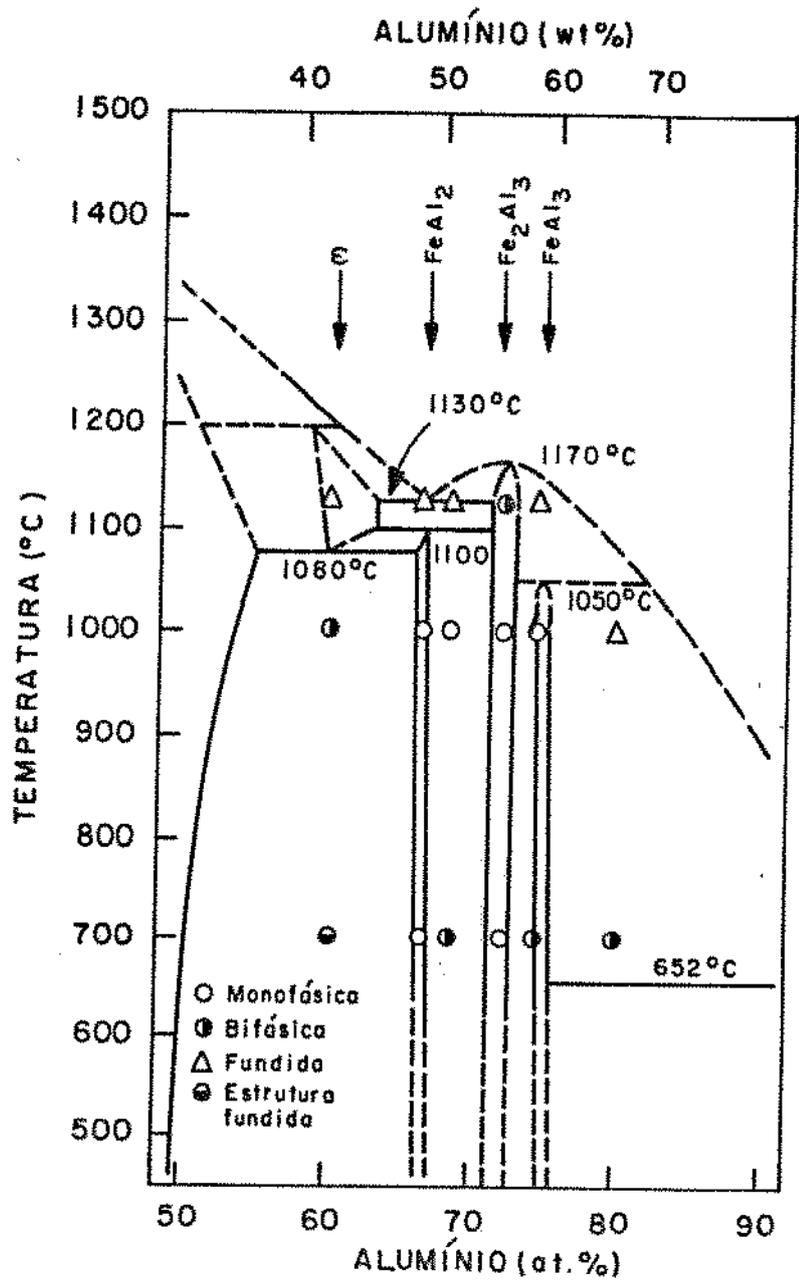


Figura 2-21. Diagrama de fase Ferro-Alumínio de acordo com os nossos resultados preliminares, [92 A11].

## CAPÍTULO 5.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA FERRO-NIÓBIO-ALUMÍNIO.

#### 5.1 - ANÁLISE METALOGRÁFICA E DE MICROSSONDA.

A seção isotérmica do sistema ternário foi dividida em três regiões. A primeira abrange: a) a solubilidade da fase binária  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ); b) a possível existência da fase  $\mu'$ , paralela à  $\mu$ , proposta por [70 Bur] e [87 Rag], Fig 2-18; c) parte da solubilidade da fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ); e d) a formação da fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  pela presença do elemento Al. Nas fronteiras desta região podem ser incluídas as ligas FAN 16, 14, 13, 8, 12, 3 e 27, Fig 3-4.

A segunda região compreende as projeções no campo ternário das fases binárias  $\text{Nb}_3\text{Al}$  e  $\text{Nb}_2\text{Al}$  incluindo a máxima solubilidade da fase  $\mu$  e a possível existência da fase  $\mu'$  proposta por [67 Ram], Fig 2-16. Nos contornos desta região podemos incluir as ligas FAN 48, 70, 13, 45, 39, 9, 4 e 60, Fig 3-4.

Finalmente, a terceira região, que abrange todas as ligas ricas em Al, incluindo a máxima solubilidade da fase  $\epsilon$  no campo ternário, a fase  $\text{NbAl}_3$  e a fase  $\alpha_2$ (h) do sistema Ferro-Alumínio. As ligas FAN 48, 58, 19, 55 e 17 são consideradas neste grupo além de outras composições, Fig 3-4.

A tabela 3-5 mostra, na última coluna, o grau de homogeneidade de cada liga após a fusão. Esta avaliação qualitativa foi feita mediante análise metalográfica, tanto nas amostras preparadas no Brasil, quanto na Alemanha. Algumas ligas foram preparadas nas duas oportunidades e os resultados quanto à homogeneidade foram reprodutivos.

É conveniente esclarecer que, quando comentamos sobre homogeneidade, homogeneidade parcial e heterogeneidade fazemos referência à uniformidade da amostra quando observada numa área da seção transversal. Os efeitos de segregações decorrentes dos

processos de solidificação da base do botão (contato com o cadinho de cobre refrigerado com água) com respeito à parte superior são inevitáveis. Isto produz finas camadas em torno da superfície da amostra com leves mudanças de morfologia com referência ao centro. Foram classificadas como homogêneas todas as ligas que, no seu interior, apresentaram microestrutura uniforme; heterogêneas, aquelas que tinham significativas mudanças microestruturais e parcialmente homogêneas, aquelas com leves variações.

Este problema de homogeneidade não foi relevante nas ligas binárias Fe-Nb a exceção das ligas ricas em Nióbio (acima de 85 at% Nb). Nas amostras ternárias foi possível observar maior tendência à heterogeneidade nas ligas ricas em Alumínio.

A Fig 5-1 é um resumo esquemático dos resultados de microsonda das ligas ternárias mais importantes tratadas a 1000, 1060 e 1100°C. Não foram observadas mudanças estruturais entre as ligas tratadas a estas temperaturas, o que significa que uma determinada amostra tratada, tanto a 1000 ou 1100°C, não apresenta alterações de estrutura.

Na Fig 5-1, os pontos vermelhos cheios correspondem à composição nominal da liga. As linhas de cores diferentes projetadas de cada liga até um determinado ponto, correspondem às composições de cada uma das fases presentes numa amostra tratada termicamente. Isto significa que, após o tratamento térmico, a liga está em equilíbrio dentro de um determinado campo de fases. De acordo com estas considerações poderemos ter amostras incluídas dentro de um triângulo de equilíbrio de três fases, e cada uma delas será projetada num vértice do triângulo. No caso de amostras bifásicas só serão observadas duas projeções.

A identificação das áreas a serem analisadas foram inicialmente avaliadas por metalografia, e para facilitar a localização de cada fase indentações de microdureza foram feitas nas áreas de interesse. Durante a análise por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas imagens secundárias de

elétrons, de forma que permita a identificação das fases mediante as variações de tonalidade, entre branco e preto, conforme o peso atômico médio da fase a ser analisada.

Nas amostras que apresentaram homogeneidade parcial ou heterogeneidade, antes de iniciar a análise pontual de cada fase, optamos por avaliar a composição média da região de interesse. Para isto procedemos à escolha da área mais representativa da amostra, sendo feita a análise quantitativa de uma superfície de 0.5 a 1 mm<sup>2</sup>, e a localização desta composição média é colocada no triângulo isotérmico. Posteriormente, procedemos à análise pontual de cada fase separadamente com maiores ampliações. Este método foi necessário para saber se a área a ser analisada estaria num campo monofásico, bifásico ou trifásico. Este critério foi mais utilizado nas ligas ricas em Al.

#### 5.1.1 - Primeira região.

No sistema binário Fe-Nb foram observadas duas morfologias diferentes entre as ligas hipoeutéticas e hipereutéticas do ponto de vista da reação eutética de 1500°C e 59 at% Nb. No campo ternário foram observadas as mesmas duas morfologias com relação à linha de projeção do eutético binário. Assim, as ligas ternárias que estão do lado rico em Nb são constituídas pela fase primária Nb<sub>SS</sub> com dendritas de aspecto globular e um fino eutético ternário. Do outro lado, as mais pobres em Nb, são constituídas pelos rígidos grãos colunares (semelhantes ao do sistema binário (fase  $\mu$ )) e o eutético ternário.

Um exemplo desta situação está presente nas amostras FAN 3, Fig 5-2 e FAN 7, Fig 5-3, tratadas a 1000°C por 42 dias (ver as localizações das composições na Fig 3-4). No primeiro caso, a fase primária (Nb<sub>SS</sub>) apresenta aspecto dendrítico globular (áreas vermelhas) e o fino eutético distribuído como matriz. Na amostra 7, os rígidos grãos primários correspondem à fase  $\mu$  projetada no campo ternário e o eutético está presente de forma mais escassa. Esta microestrutura é semelhante à liga Fe<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>, Fig 4-9, do

sistema Fe-Nb. Os grãos da fase  $\mu$  mostram pequena atividade ótica e as áreas vermelhas, Fig 5-3, também correspondem à fase primária.

Análises de microsonda nas ligas FAN 3, 36, 7, 11, 43 e 14 tratadas termicamente a 1000 e 1060°C mostram a presença das fases  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ),  $\text{Nb}_{\text{SS}}$  e a fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) projetada no campo ternário. A Fig 5-4 corresponde a uma fotomicrografia de imagem secundária de elétrons da amostra FAN 11 de 1000°C e 42 dias obtida na microsonda. As pequenas áreas brancas correspondem à fase  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ , as áreas cor cinza à fase  $\mu$  e as áreas escuras à fase  $\epsilon$ .

Todas as ligas próximas à composição  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ , tanto como fundidas como tratadas, não precipitaram a fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  como consequência da presença de baixos (2 at% Al) ou altos (12 at % Al) teores de Al. Tanto as análises metalográficas quanto as de microsonda não revelaram a formação de dita fase [60 Gol].

Nas amostras FAN 11 tratadas a 1000°C por 42 dias, e FAN 82 de 1000°C por 46 dias estão presentes as fases  $\mu$  e  $\epsilon$  de forma majoritária, além de pequenos precipitados da fase  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ . Estes resultados demonstram que ditas ligas se encontram no campo bifásico entre as projeções das fases  $\mu$  e  $\epsilon$ ; porém, a presença de  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ , sugere que a configuração do sistema binário Fe-Nb (um eutético a 1500°C e 59 at% Nb e um peritético a 1520°C e 50 at% Nb) também se projetam no campo ternário pelo menos até 20 at% de Al. A amostra FAN 43 possui a mesma morfologia que a 11 e 82. Da mesma forma a liga FAN 8 tem a morfologia da amostra FAN 7.

Nas ligas binárias Fe-Nb, entre as fases  $\mu$  e  $\epsilon$ , e após tratamentos térmicos de 860 h a 1100°C não se observou nenhum vestígio da fase  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ . Nas ligas ternárias, apesar dos longos períodos de tratamento térmico, é visível a presença da fase  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ . Provavelmente, os períodos de tratamento térmico não foram suficientes para dissolver os pequenos precipitados da fase  $\text{Nb}_{\text{SS}}$ . Isto não descarta o fato de que as outras fases presentes não estejam estabilizadas e reforça ainda mais a formação peritética

da fase  $\mu$ , mesmo dentro do campo ternário.

Estas análises de microsonda não permitiram mostrar, de forma evidente, a diferença entre as fases  $\mu$  e  $\mu'$  sugerida por [87 Rag]. Na Fig 5-1 os pontos correspondentes à fase  $\mu$  (azuis) estão distribuídos numa largura de 7 unidades de porcentagem atômica aproximadamente, paralelas ao lado Fe-Al.

### 5.1.2 - Segunda região.

A amostra FAN 12 tratada termicamente a 1000°C, por 42 dias, possui uma microestrutura diferente da amostra FAN 8 tratada sob as mesmas condições. Nesta, não é possível distinguir o eutético presente nas ligas anteriores. As análises de microsonda mostram que é constituída, em sua maioria, pela fase  $\mu$  e uma nova fase próxima à composição  $\text{Fe}_8\text{Al}_{20}\text{Nb}_{72}$  que, por enquanto, denominamos como fase  $\beta$  e será discutida posteriormente.

A amostra FAN 13 tratada a 1000°C, por 42 dias, apresenta a fase  $\mu$  (maioria), grandes porções da fase  $\epsilon$  e pequenos precipitados correspondente à fase  $\beta$ . Dentro desta configuração é possível observar colônias de um eutético fino, mesmo como tratada. Estes resultados demonstram que FAN 13 está num triângulo de equilíbrio entre as fases  $\mu$ ,  $\epsilon$  e  $\beta$ .

A amostra FAN 9, Fig 5-5, é constituída em toda sua integridade por um fino eutético com grande atividade ótica. Na micrografia da Fig 5-5, observa-se no extremo inferior direito, uma área com morfologia monofásica constituída por vários grãos, quando observada com luz polarizada. Se a amostra é girada entre 60 ou 90° esta área muda para um eutético igual ao resto da amostra. Destes resultados metalográficos é possível afirmar que esta composição se encontra sobre uma linha eutética no campo ternário. Estas características não foram observadas nas ligas FAN 12, 39 e 45.

A amostra FAN 4 tratada a 1000°C, por 42 dias, Fig 5-6, apresenta uma morfologia peritética típica. Uma fase rica em Nb, cor branca, a fase  $\mu$  de cor preta e a fase  $\beta$  predominante de cor

cinza. Entre as fases  $\beta$  e  $\mu$  não existem pontos de contato.

As análises de microsonda das amostras FAN 24 e 26 tratadas a 1000°C, por 42 dias, mostram, de forma mais evidente, a possível existência da fase  $\beta$ .

A Fig 5-7 é uma fotomicrografia obtida na microsonda (imagem secundária de elétrons), correspondente à amostra FAN 26 tratada a 1000°C, por 42 dias. A amostra apresenta três microconstituintes bem definidos: a fase  $Nb_{SS}$ , de cor branca, com uma morfologia semelhante a um aglomerado de fios; a fase  $\beta$  constituída pelas grandes áreas cor cinza; e, finalmente, a fase  $\mu$  formada pelas áreas cinza escuro. Os pontos pretos correspondem a óxidos de Al. A amostra FAN 24 tratada a 1000°C, por 42 dias, que está próxima ao limite máximo de solubilidade da fase binária  $Nb_3Al$  [87 Rag] [67 Ram], é constituída pelas fases  $Nb_{SS}$ ,  $\beta$  (em grande escala) e a solubilidade da fase  $Nb_3Al$ .

A amostra FAN 32 tratada a 1000°C, por 42 dias, Fig 5-8, localizada no limite máximo da fase binária  $Nb_2Al$ , é constituída pelas fases  $Nb_2Al$  (cor cinza),  $\epsilon$  (áreas pretas) e pequenos precipitados (cor branca) correspondente a  $Nb_3Al$ . Por serem as áreas da fase  $Nb_3Al$  muito pequenas, os resultados das composições sofrem um deslocamento, tornando-os duvidosos. Provavelmente, esta fase pode corresponder também à fase  $\beta$ .

Todos estes resultados parecem confirmar a existência da fase  $\beta$  nesta região do diagrama, descartando-se a possibilidade de que as fases binárias ricas em Nb tenham grandes faixas de solubilidade com a presença do elemento Fe. Para esclarecer estas dúvidas foram preparadas uma série de ligas (FAN 60 até 70) nesta região, as quais ainda não foram analisadas por microsonda.

Outro resultado significativo é referente à amostra FAN 5 tratada a 1060°C, por 40 dias. De acordo com [87 Rag] esta composição deveria estar num campo bifásico entre as fases  $\mu$  e  $Nb_2Al$  ( $\sigma$ ). No entanto, nossos resultados mostram que, após tratamentos térmicos a 1060°C, por 40 dias, ela está no campo bifásico entre  $\mu$  e  $\beta$ .

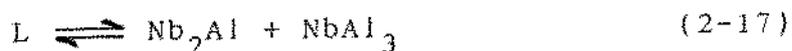
### 5.1.3 - Terceira região.

As amostras FAN 16 e 17 tratadas a 1060°C, por 40 dias são monofásicas. Estas composições estão dentro da solubilidade da fase  $\epsilon$  (fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  no campo ternário). A amostra FAN 49 tratada a 1000°C por 42 dias, Fig 5-9 (parcialmente homogênea), é constituída pela fase  $\epsilon$ , (matriz), e pequenos precipitados correspondentes às fases  $\text{NbAl}_3$  e  $\alpha_2(\text{h})$  (sistema Fe-Al).

A liga FAN 50 apresenta a mesma homogeneidade parcial, como a amostra anterior. Durante a análise quantitativa por microsonda foi feita uma avaliação da composição numa área de  $0.5 \text{ mm}^2$ . Esta área apresentou um deslocamento em composição para uma região mais rica em Al, 59 at% Al, (linha pontilhada com círculo em vermelho na Fig 5-1). As microanálises pontuais demonstraram que a liga é constituída somente pelas fases  $\epsilon$  e  $\text{NbAl}_3$ .

Uma situação semelhante foi observada com a amostra FAN 54 que, mesmo apresentando homogeneidade microestrutural na análise metalográfica (Tabela 3-5), está levemente deslocada para maiores teores de Al. As microanálises pontuais demonstraram somente a existência das fases  $\epsilon$  e  $\text{NbAl}_3$ .

A amostra FAN 18 com um teor nominal de 54 at% Al após análise de microsonda em áreas de  $0.5 \text{ mm}^2$ , mostrou uma mudança para 50 at% Al e uma variação de 2 at% em Nb. Este deslocamento de composição localizou a amostra no triângulo de equilíbrio constituído pelas fases:  $\epsilon$ ,  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , e  $\text{NbAl}_3$ . As Fig 5-10 (a) e (b) correspondem a esta liga como fundida e tratada termicamente a 1060°C, por 40 dias. No primeiro caso, as áreas cor marrom correspondem à fase primária  $\epsilon$ , as áreas amarelas à fase  $\text{NbAl}_3$  e o terceiro microconstituente é o eutético binário:



de 1550°C e 60 at% Al, [66 Lun], projetado no campo ternário. Esta liga como tratada, Fig 5-10 (b), dissolve completamente o eutético formando uma microestrutura constituída pelas três fases

$\epsilon$ ,  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{Al}$ .

As amostras FAN 20 e 52, após tratamentos térmicos a  $1100^\circ\text{C}$ , por 11 dias, e  $1000^\circ\text{C}$  por 40 dias, respectivamente, estabilizam-se no triângulo de equilíbrio das fases  $\epsilon$ ,  $\text{NbAl}_3$  e  $\alpha_2(\text{h})$ . A Fig 5-11 é uma micrografia obtida na microssonda mostrando estes constituintes em equilíbrio. A Fig 5-12 corresponde à amostra FAN 52 como fundida. Esta amostra, atacada na câmara de contraste, revela a fase  $\epsilon$  de cor vermelho; a fase  $\text{NbAl}_3$ , cor amarelo ocre, com morfologia de dendritas e, finalmente, as áreas azuis correspondem à fase  $\alpha_2(\text{h})$ . É possível observar pequenas colônias com arranjo eutético muito próximas das áreas azuis.

Na liga FAN 20, como fundida, este eutético está em maior proporção. Na liga FAN 56, Fig 5-13, a presença é ainda bem mais acentuada. Na realidade, esta última liga é constituída pela fase primária  $\alpha_2(\text{h})$  e o eutético governado pela reação:



de  $1164^\circ\text{C}$  e 66.5 at% Al [87 Kuv], projetado no campo ternário.

A amostra FAN 48 como tratada a  $1000^\circ\text{C}$ , por 42 dias, é constituída pelas fases  $\epsilon$ ,  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . A Fig 5-14 é uma micrografia desta liga como fundida, onde se mostra que os grãos dendríticos primários (majoritários) correspondem justamente à fase  $\text{NbAl}_3$ . No meio destes grãos primários encontra-se a fase  $\epsilon$  e nas regiões interdendríticas o eutético de  $1550^\circ\text{C}$  e 60 at% Al, do sistema Nb-Al. As amostras FAN 20, 52 e 56 não apresentam este eutético.

Destas observações podemos obter algumas conclusões preliminares, afirmando que o eutético de  $1550^\circ\text{C}$  e 60 at% Al do sistema Nb-Al, não se projeta na região que compreende o triângulo das fases  $\text{NbAl}_3$ ,  $\epsilon$  e  $\alpha_2(\text{h})$ . A superfície liquidus, neste caso, forma uma espécie de "muro divisório" entre os máximos das fusões congruentes formados pelas fases  $\epsilon$  e  $\text{NbAl}_3$ .

A amostra FAN 54, de composição muito próxima à fase  $\text{NbAl}_3$ , tratada a  $1000^\circ\text{C}$ , por 42 dias, está dentro do triângulo de

equilíbrio das fases  $\epsilon$ ,  $\alpha_2(h)$  e  $NbAl_3$ . Isto demonstra que a solubilidade desta fase com a presença do Fe é mínima, podendo se concluir que não ultrapasa os 2 at% Fe, [67 Ram] e [87 Rag]. A título de ilustração, colocamos na Fig 5-15 uma fotomicrografia da amostra FAN 54 como fundida para demonstrar a intensa atividade ótica desta fase. As áreas verdes mudam para cor rosa e vice-versa se girarmos a amostra uns 60 ou 90° quando observadas no microscópio com luz polarizada. Este efeito diminui um pouco quando observada com luz normal.

De toda a avaliação metalográfica e de microsonda das várias ligas observadas nesta região foi possível concluir que a máxima solubilidade da fase  $\epsilon$  no campo ternário está próximo a 49 at% Al e não a 54 at% Al como propõem [67 Ram] e [87 Rag]. Estes resultados também mostram estreitas faixas de solubilidade das fase  $\alpha_2(h)$  a 1000°C.

A Fig 5-16 é um resumo dos resultados preliminares da isoterma de 1000°C obtida das análises metalográfica e de microsonda, [91 Zel].

## 5.2 - Análise térmica.

Treze ligas ternárias foram analisadas termicamente. Todas foram corridas até o limite máximo do Analisador Térmico Diferencial (ATD), 1550°C, à exceção das amostras FAN 19, 20 e 52. Na Fig 5-17 estão representadas as composições analisadas termicamente. Junto a cada uma delas estão indicadas as temperaturas dos eventos térmicos observados. Todas as ligas marcadas com SE, correspondem a corridas nas quais não foi observado nenhum evento até 1550°C. As letras A e R, do lado de cada temperatura, correspondem a reações térmicas de aquecimento ou resfriamento, respectivamente.

Tanto no sistema Fe-Nb como no Fe-Al os resultados da análise térmica estão baseados mais nos sinais de resfriamento, pois, em geral, estes eventos apresentam maior resolução e definição, além de serem mais repetitivos quando a amostra é

corrida várias vezes. Uma outra característica favorável aos sinais de resfriamento é que o cruzamento da tangente à entrada de um sinal e o prolongamento da linha base forma deflexões bem mais definidas. Em geral, nos sinais de aquecimento esta deflexão não é tão acentuada, tornando-se ainda mais difícil a obtenção de temperaturas de reações térmicas se existir uma superposição de eventos.

Nossos resultados sobre o sistema Fe-Nb mostram uma reação eutética em 59 at% Nb e 1500°C. A amostra FAN 2 indica uma reação térmica a 1519°C e as ligas FAN 6 e 11 a 1529 e 1532°C, respectivamente. Em todas estas ligas ternárias, os sinais de resfriamento estavam levemente mais altos. No caso da amostra FAN 3, o pico de 1529°C corresponde a um sinal de aquecimento. O evento de resfriamento estava acima do limite de temperatura de trabalho do ATD.

Estes resultados mostram, de forma evidente, que a adição do Al nas ligas binárias Fe-Nb aumenta a temperatura da reação eutética anteriormente mencionada.

As amostras FAN 19, 20 e 52 apresentam reações térmicas a temperaturas inferiores a 1500°C. Os sinais superiores destas três ligas correspondem à transformações da superfície líquidus. Os eventos de menor temperatura das ligas FAN 20 e 52, provavelmente correspondem à reações eutéticas.

Na Fig 5-17 foram incluídas as projeções das reações binárias no campo ternário (linhas cheias), das composições mais ricas em Nb (30 at% Nb). No lado mais pobre em Nb, estas projeções estão esquematizadas com linhas pontilhadas. Esta configuração é um resultado preliminar do que seria a superfície líquidus do sistema Ferro-Nióbio-Alumínio.

Neste trabalho de tese não estão incluídos os resultados das análises de raios-X das amostras ternárias, em virtude, principalmente, dos desacordos com referência à fase  $\mu$  do sistema Fe-Nb.

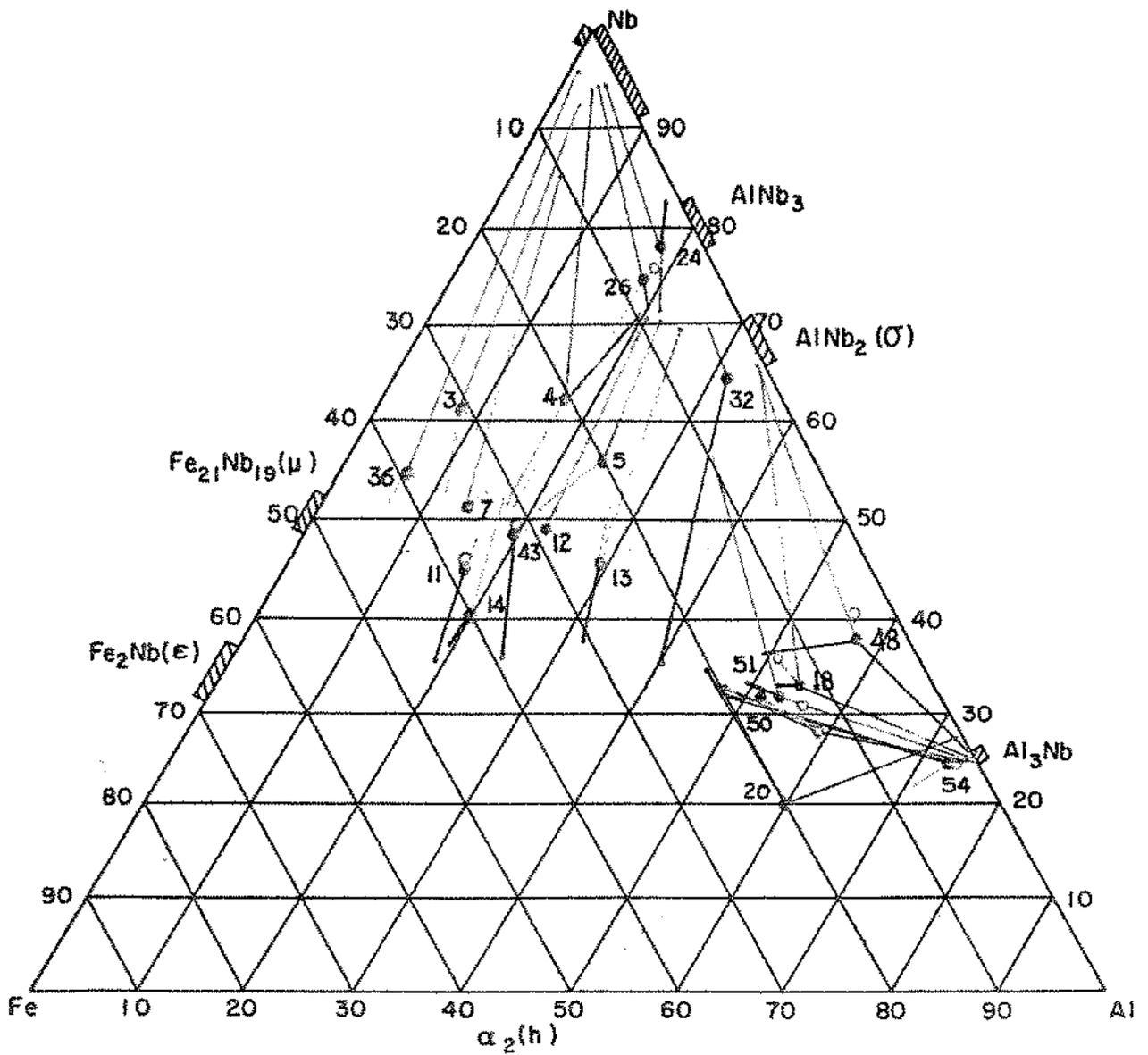


Figura 5-1. Resultados da microanálise eletrônica quantitativa das ligas ternárias mais representativas. Os pontos correspondem às composições nominais. Os círculos às mudanças de composição avaliadas na microsonda em áreas de  $\approx 0.5 \text{ mm}^2$ .

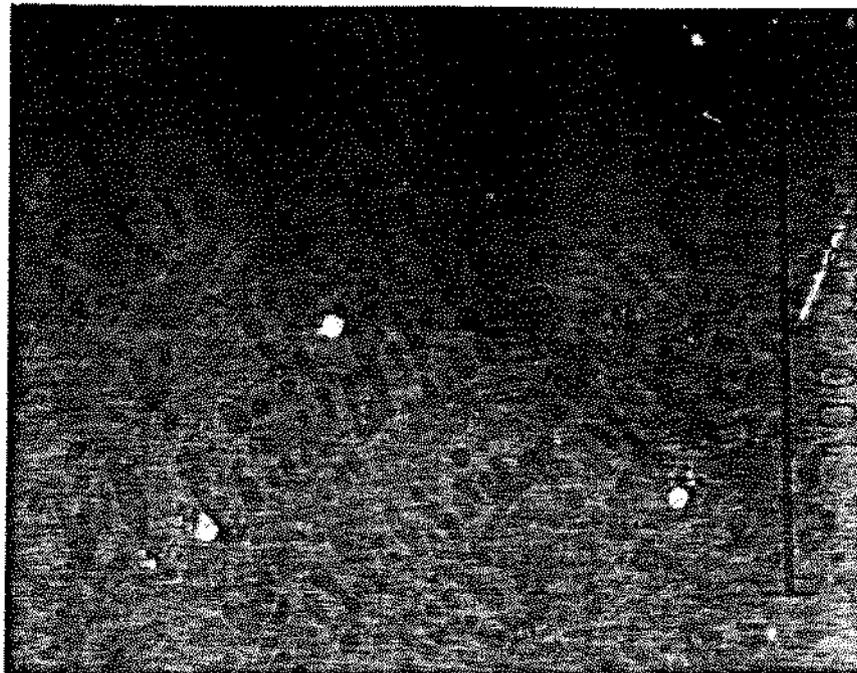


Figura 5-2. Microestrutura da amostra FAN 3 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Ataque na câmara de contraste.

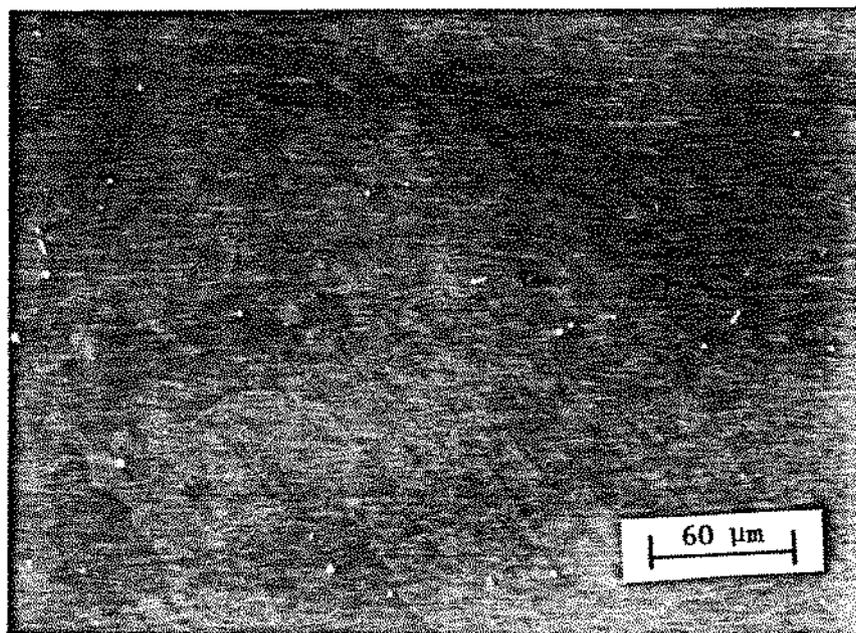


Figura 5-3. Microestrutura da liga FAN 7 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

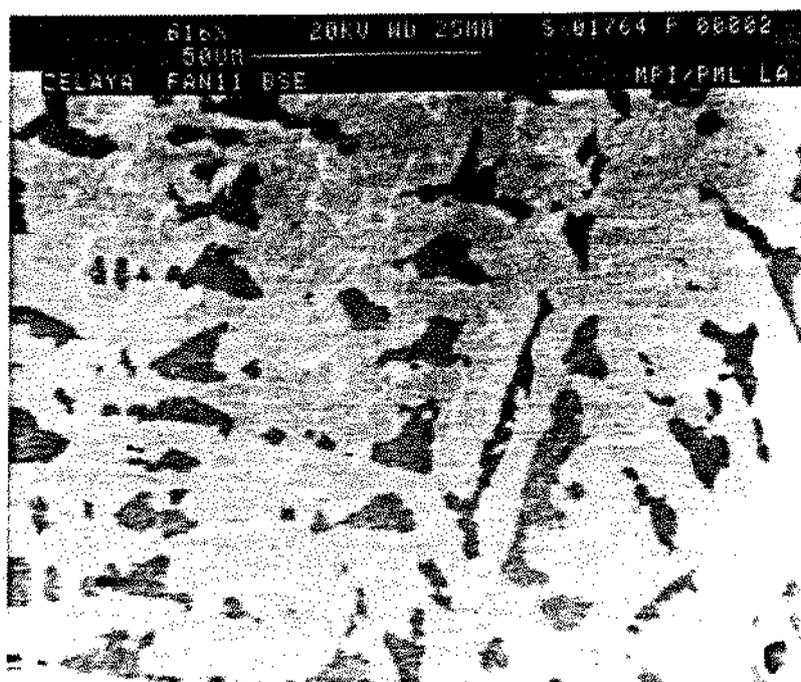


Figura 5-4. Micrografia da amostra FAN 11 tratada termicamente a 1060°C por 40 dias. Imagem secundária de elétrons (vide texto).

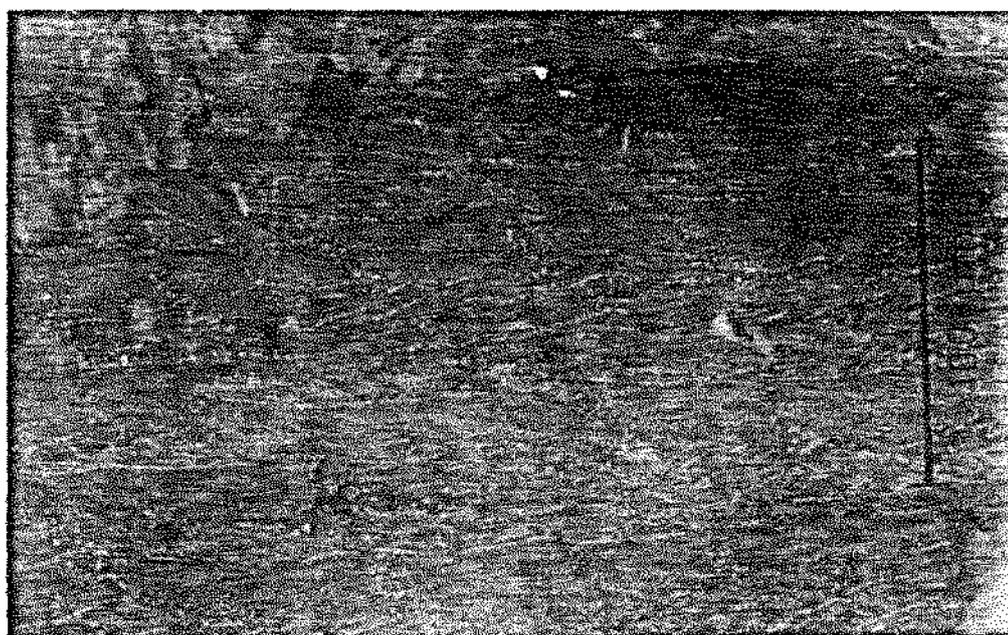


Figura 5-5. Micrografia da amostra FAN 9 tratada termicamente a 1060°C por 40 dias. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada, (vide texto).

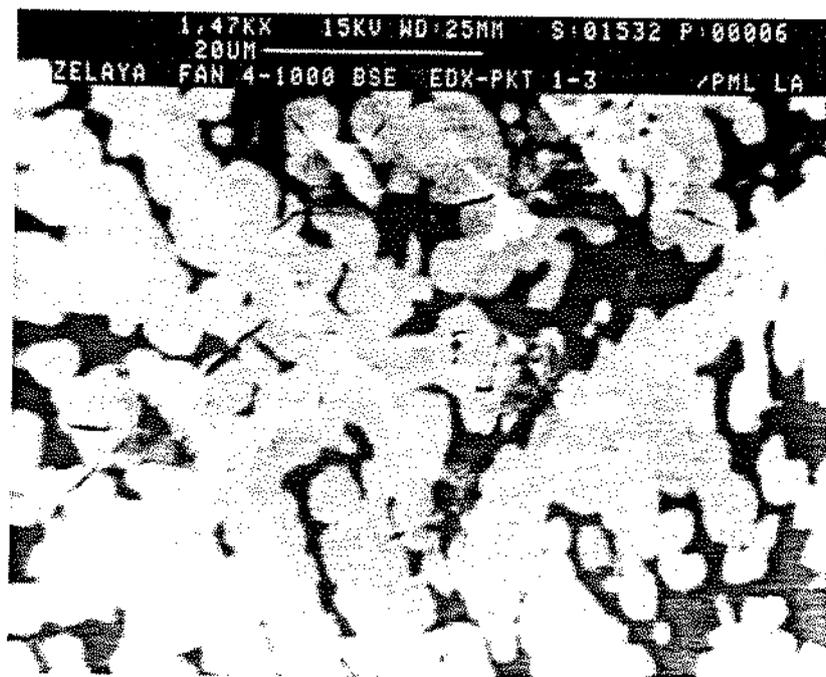


Figura 5-6. Micrografia de imagem secundária de elétrons da liga FAN 4 tratada termicamente a 1060°C por 40 dias. Observe-se a morfologia peritética (vide texto).

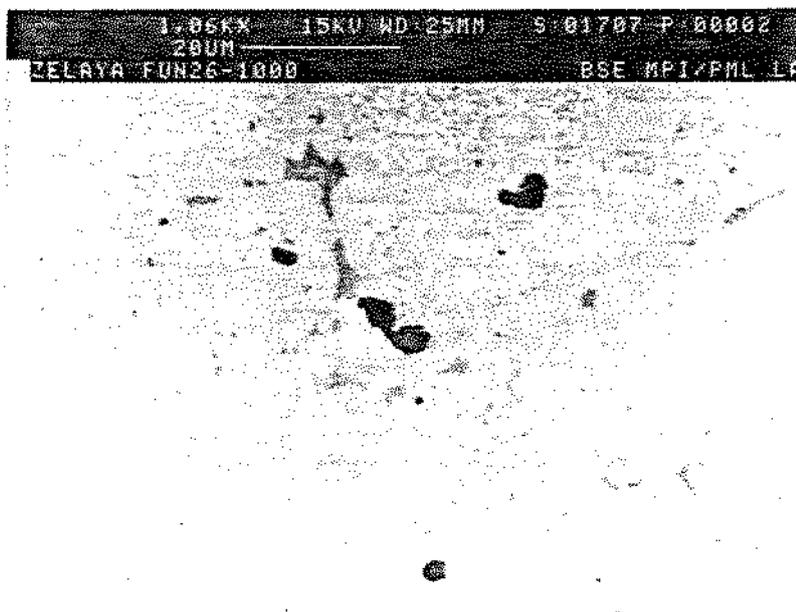


Figura 5-7. Micrografia da amostra FAN 26 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Imagem secundária de elétrons.

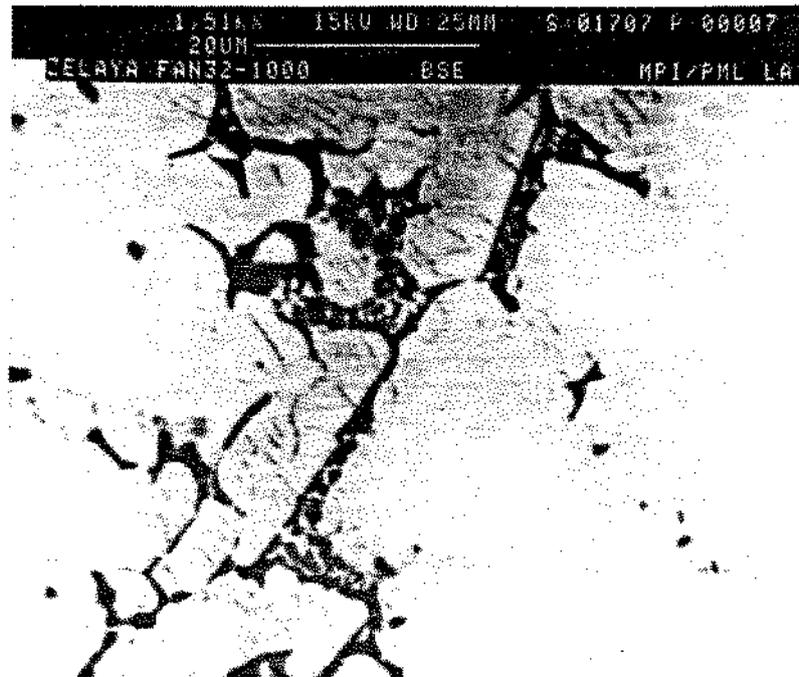


Figura 5-8. Microestrutura da amostra FAN 32 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Imagem secundária de elétrons.

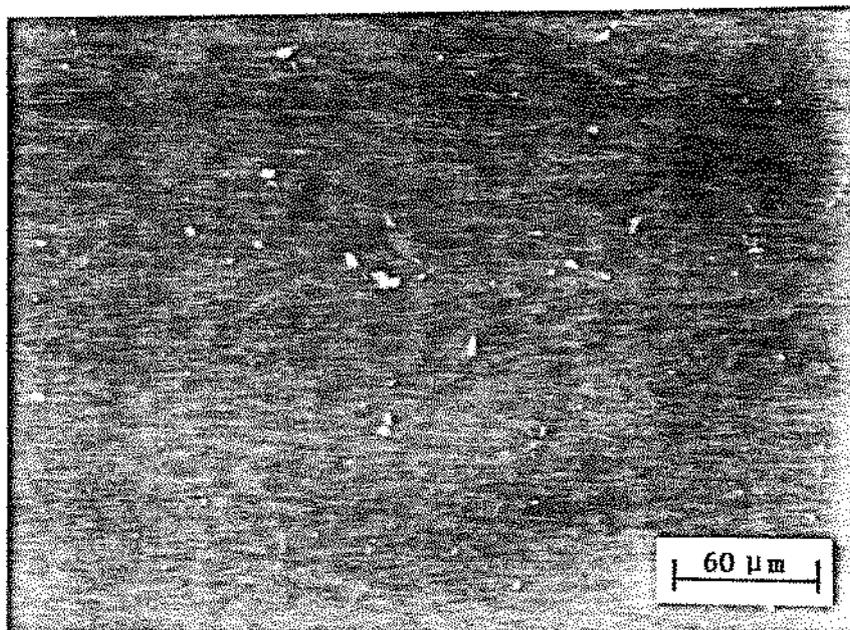
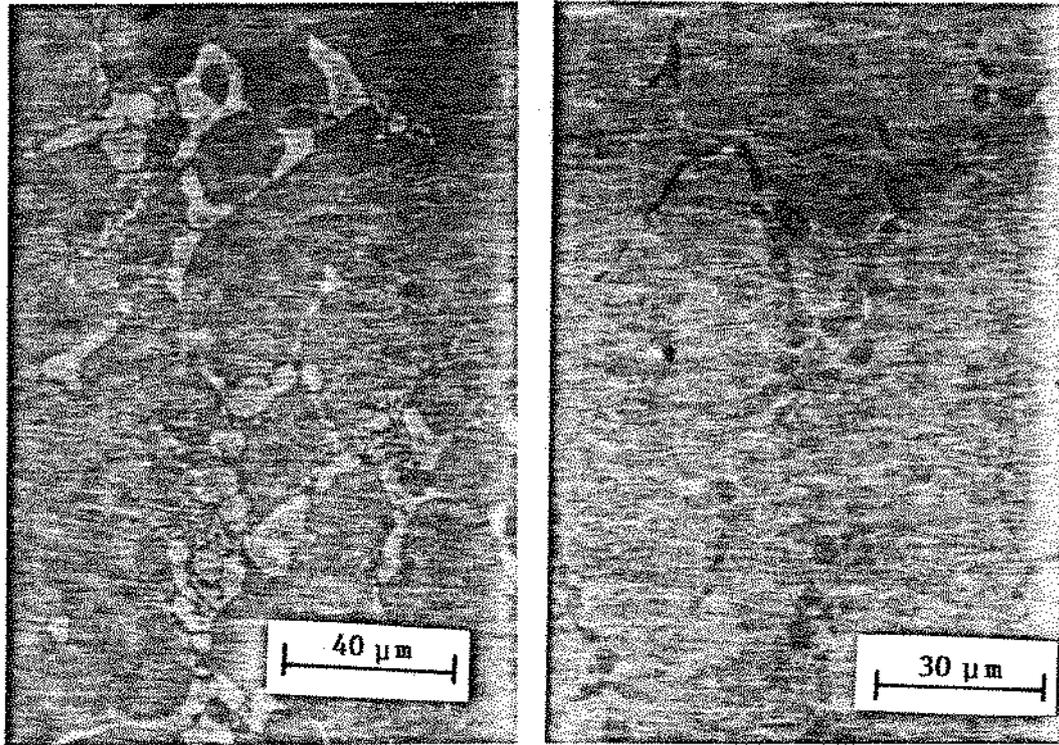


Figura 5-9. Micrografia da amostra FAN 49 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.



(a)

(b)

Figura 5-10. Microestruturas da amostra FAN 18: a) Como fundida, b) Tratada termicamente a 1060°C por 40 dias. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

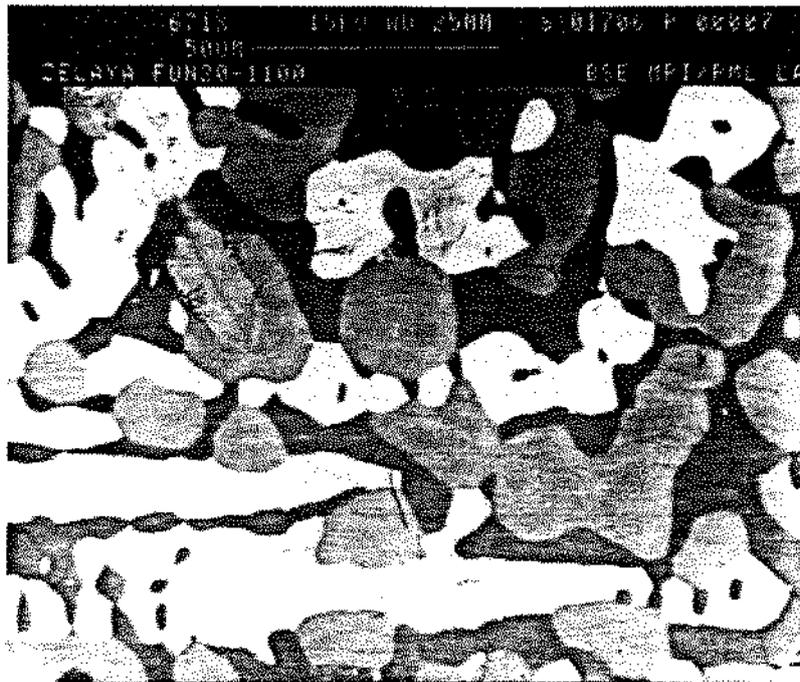


Figura 5-11. Amostra FAN 20 tratada termicamente a 1100°C por 11 dias. Imagem secundária de elétrons.

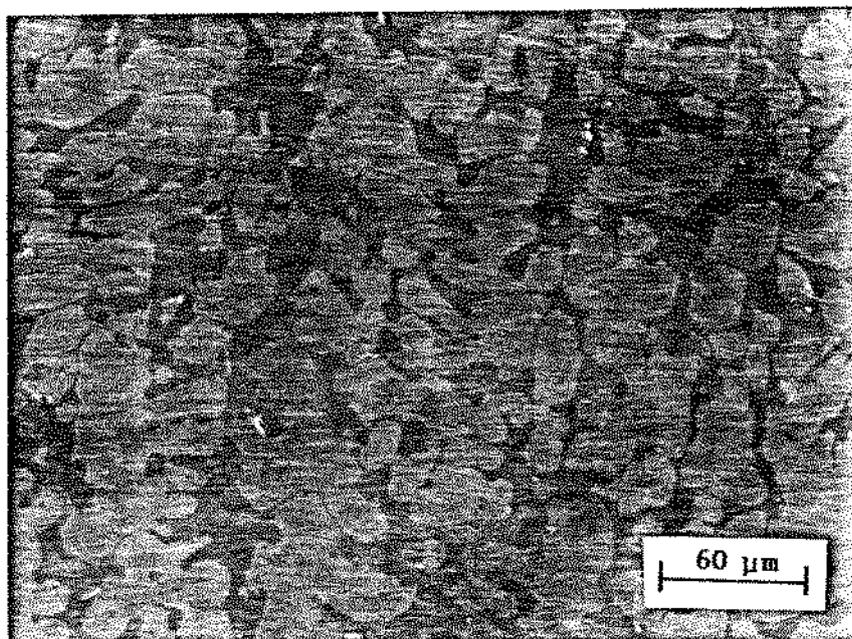


Figura 5-12. Micrografia da amostra FAN 52 como fundida. As áreas cor amarelo correspondem à fase  $\text{NbAl}_3$ , de alta actividade ótica; as vermelhas à fase  $\epsilon$ ; no meio das duas fases primárias o eutético. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

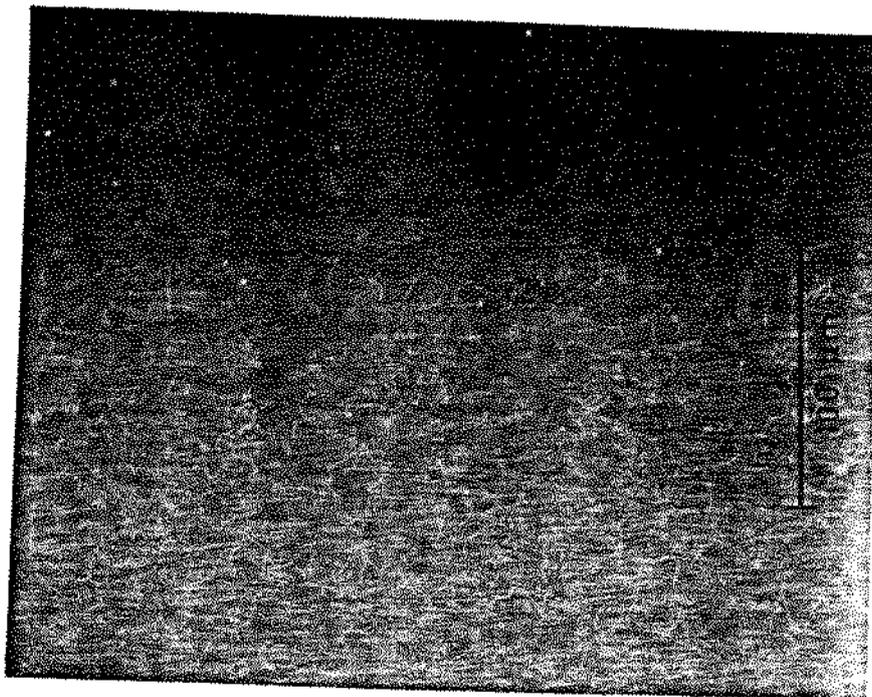


Figura 5-13. Micrografia da amostra FAN 56 tratada termicamente a 1000°C por 42 dias. Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

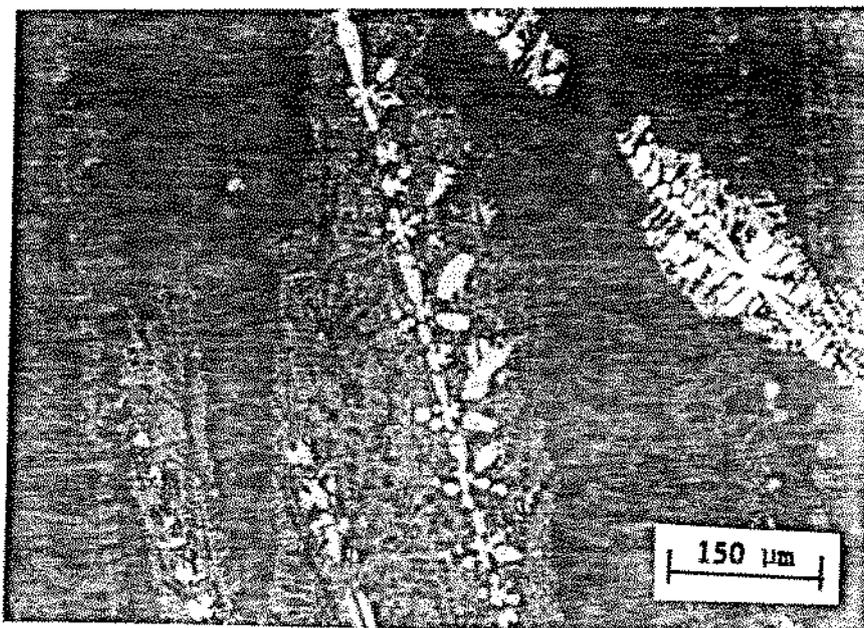


Figura 5- 14. Amostra FAN 48 como fundida. Todas as dendritas mostram uma alta atividade ótica (fase  $\text{NbAl}_3$ ). Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

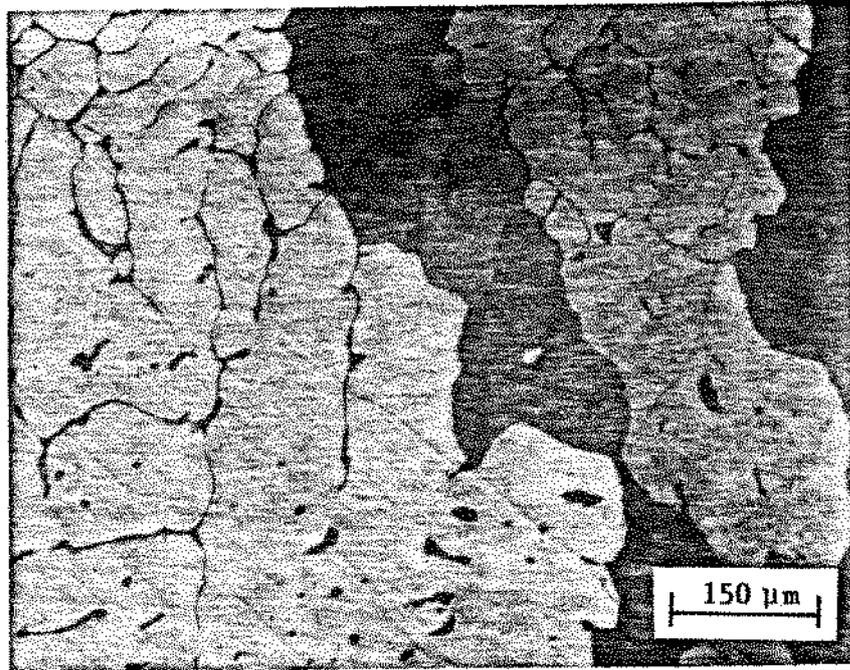


Figura 5-15. Micrografia da amostra FAN 54 como fundida. Constituída quase que integralmente pela fase  $NbAl_3$ . Ataque na câmara de contraste. Luz polarizada.

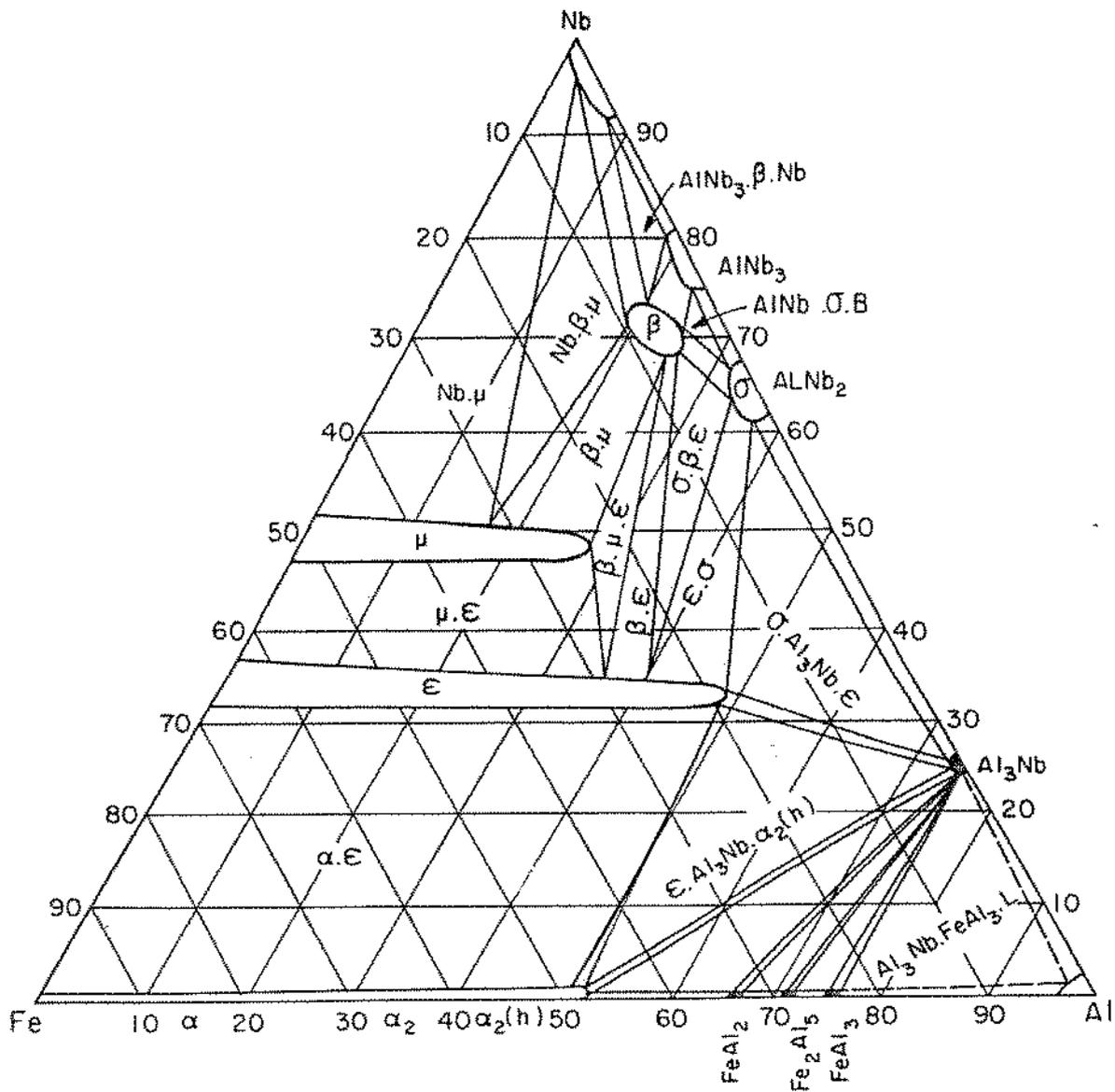


Figura 5-16. Isoterma a 1000°C do sistema Ferro-Alumínio-Niôbio obtida em base aos nossos resultados preliminares, [91 Zel].

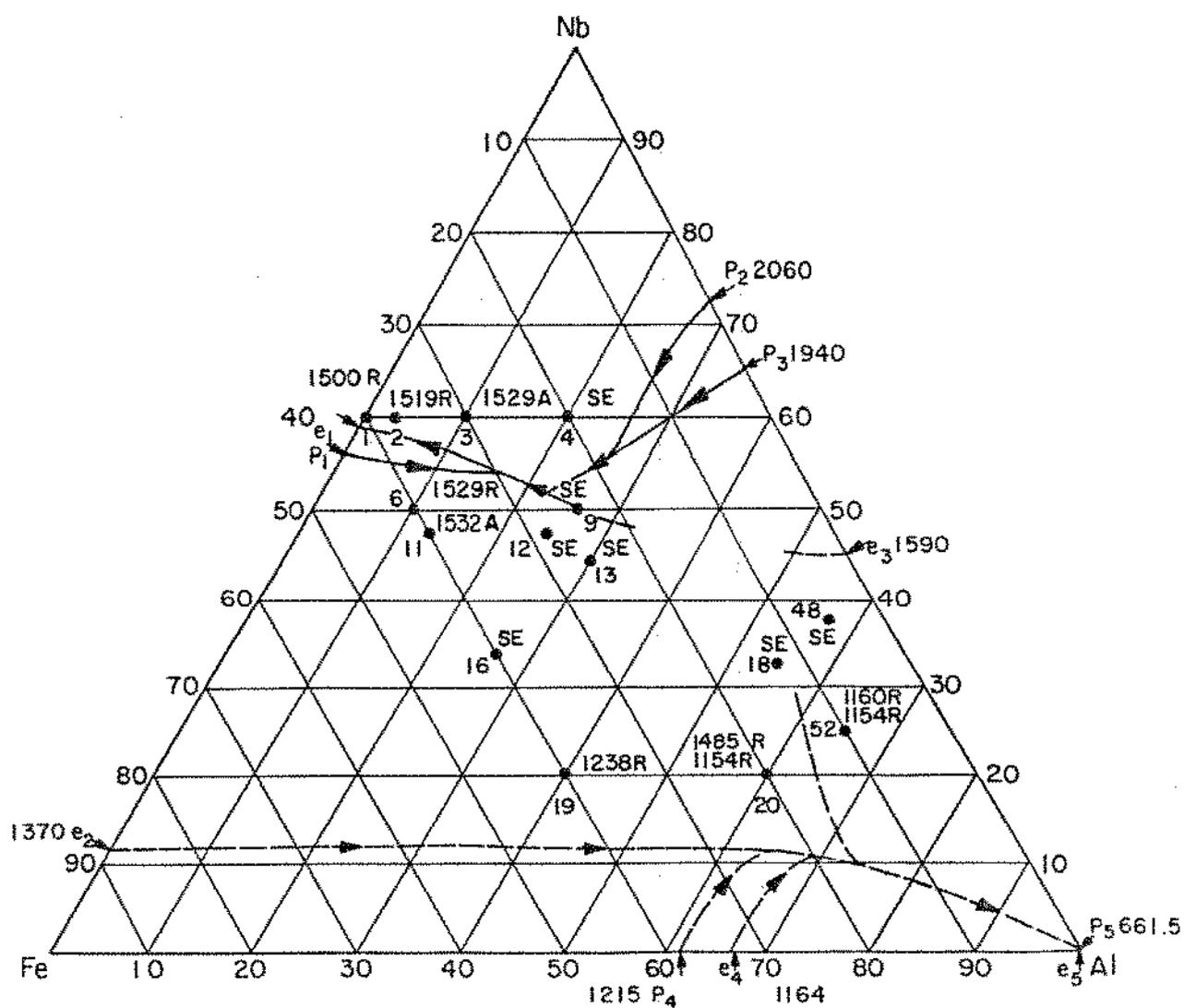


Figura 5-17. Resultados parciais da superfície liquidus do sistema Ferro-Alumínio-Nióbio.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES.

#### 6.1 - SISTEMA FERRO-NIÓBIO.

Podemos obter as seguintes conclusões sobre o sistema Ferro-Nióbio:

- A fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) existe numa faixa de composições de 32 até 37 at% Nb, entre as temperaturas de 1100 a 1400°C.

- A fase  $\epsilon$  se forma congruentemente à temperatura de 1640°C.

- A fase  $\mu$  ( $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ) tem uma faixa de existência de 48 até 52 at% Nb, num intervalo de temperatura de 1100 a 1400°C.

- A fase  $\mu$  se forma periteticamente a 1520°C através da reação  $L + \epsilon \rightleftharpoons \mu$ . O limite, em composição, desta reação está aproximadamente em 56 at% Nb.

- Uma transformação eutética está presente a 59 at% Nb e 1500°C, e é descrita pela reação  $L \rightleftharpoons \mu + \text{Nb}_{\text{ss}}$ .

- A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  não é estável no sistema Fe-Nb.

- A fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  pode formar-se metaestavelmente quando resfriada a velocidades muito baixas, tanto em amostras de alta pureza (como é nosso caso) ou em amostras obtidas por redução aluminotérmica com composições de  $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{50}$ , [88 Ada].

- Resultados de análise térmica demonstram que esta fase se forma por uma reação peritetóide a 1490°C e se decompõe por uma reação eutetóide a 1460°C.

- As análises de microscopia eletrônica de varredura mostram uma faixa de solubilidade de 38.6 até 40 at% Fe da fase metaestável  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ .

- A fase  $\text{Fe}_{11}\text{Nb}_{89}$  não foi observada pelos métodos de análise utilizados neste trabalho.

- A faixa de solubilidade do Fe no Nb aumenta com a

temperatura até um limite máximo de 7 at% Fe, a 1500°C.

## 6.2 - SISTEMA FERRO-NIÓBIO-ALUMÍNIO.

Sobre o sistema Fe-Nb-Al podemos obter algumas conclusões definitivas e outras preliminares.

-A fase  $Fe_2Nb_3$  não se precipita com a presença de baixos ou altos teores de Alumínio.

-A faixa de solubilidade máxima da fase  $\mu$ , no campo ternário, é de 27 at% Al

-As análises metalográficas e de microsonda não demonstraram a existência da fase  $\mu'$ .

-A faixa de solubilidade da fase  $\epsilon$  no campo ternário atinge somente 49 at% Al.

-É bem provável a existência de uma fase próxima à composição  $Fe_8Al_{20}Nb_{72}$ , denominada por enquanto como  $\beta$ .

- As faixas de solubilidade das fases binárias  $Nb_3Al$ ,  $Nb_2Al$  e  $NbAl_3$  são pequenas.

- A faixa de solubilidade da fase  $\alpha_2(h)$ , do sistema Fe-Al é pequena.

- A temperatura da reação eutética do sistema Fe-Nb de 1500°C e 59 at% Nb aumenta com a adição do Al.

## 6.3 - SISTEMA FERRO-ALUMÍNIO.

Praticamente não foram obtidas conclusões relevantes sobre este sistema. Elas são preliminares.

Podemos concluir que os limites de solubilidade das fases intermediárias, ricas em Al, estão de acordo com os de outros autores [82 Kub], [80 Lee] e [80 Sch].

As temperaturas de formação das fases  $Fe_2Al$  e  $FeAl_3$  são de 1100 e 1050°C respectivamente.

A reação eutética próxima à fase  $FeAl_2$  ocorre em 1130°C e a decomposição eutetóide da fase  $\epsilon$  está em 1080°C.

## TRABALHOS FUTUROS.

Os trabalhos que ficaram incompletos ou alguns aspectos que possam ser de interesse no futuro relacionado com este trabalho podemos resumir na seguinte sequência:

1 - Um estudo que contemple as análises de raios-X com a determinação das estruturas cristalográficas da fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  ( $\mu$ ) e da fase metaestável  $Fe_2Nb_3$  de alta temperatura.

2 - O comportamento da estrutura cristalográfica das fases  $\mu$  e  $Fe_2Nb$  ( $\epsilon$ ) no campo ternário com a adição do elemento Alumínio.

3 - A análise quantitativa por microscopia eletrônica de varredura de toda a região que compreende a fase denominada por enquanto como  $\beta$ , próxima às fases binárias  $Nb_3Al$  e  $Nb_2Al$ .

4 - A análise térmica de algumas amostras próximas à fase  $\beta$ . Análises térmicas nas amostras onde não obtivemos resultados conclusivos sobre a superfície líquidas.

5 - Pretende-se estudar com maior detalhe toda a região das ligas pobres em Nióbio no triângulo das fases ternárias (composições próximas ao sistema binário Fe-Al). Esta pesquisa tem por objetivo estudar o comportamento mecânico deste tipo de ligas pelos seguintes motivos: os baixos pontos de fusão destas ligas; as características físicas e mecânicas do elemento Alumínio, como baixa densidade e resistência à oxidação a baixas temperaturas; além disso, o Ferro oferece as tradicionais e bem conhecidas propriedades físicas e mecânicas.

6 - Um outro estudo complementar pode estar relacionado a possível formação da fase  $Fe_2Nb_3$  com a adição do elemento Carbono. Inicialmente, nesta tese, trabalhamos com o sistema Fe-Nb-C. No momento, temos disponível amostras, como fundidas, com diferentes composições próximas às fases  $Fe_2Nb_3$  e  $\mu$  do sistema Fe-Nb as quais poderão ser aproveitadas em futuras pesquisas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [30 Age] N. W. Ageew and O. I. Vher, J. Inst. Metals 44 (1930) 83 - 96.
- [37 Vor] N.M.Voronov, "Alloys of Iron and Niobium", Izv. Akad. Nauk SSSR, Moskva, ser. chemic., 1 (1937) 1369 - 1379.
- [38 Egg] H. Eggers and W. Peter, "The Iron-Niobium Phase Diagram". Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch., 20 (1938) 199 - 203.
- [38 Bra] A. J. Bradley and A. Taylor, Proc. roy. Soc. London, Ser. A, 166 (1938) 353 - 375.
- [38 Vog] R. Vogel and R. Ergang, "The Iron-Niobium System". Arch. Eisenhüttenwes., 12(3) (1939) 155 - 156.
- [39 Gen] R. Genders and R. Harrison, "Niobium-Iron Alloys", J. Iron Steel Inst., 140 (1939) 29 - 37.
- [45 Pet] Comunicação não publicada.
- [49 Oel] W. Oelsen and S.Eisen 69 (1949) 468.
- [57 Gol] H. J. Goldschmidt. Research 10 (1957) 289.
- [58 Han] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" McGraw-Hill, New York, 2nd edn, (1958) 675 - 677.
- [58 Han] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" McGraw-Hill, New York, 2nd edn, (1958) 90 - 94.
- [58 Tay] A. Taylor and R. M. Jones, J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 21.
- [59 Gla] V. M. Glazov, G. P. Lazarev and G. Korolkov "Metalloved. Term. Obrab. Metal". 10 (1959) 48 - 50. Brucher transl. n. 4989, (\*).
- [60 Gol] H. J. Goldschmidt. "The Constitution of the Iron-Niobium-Silicon System", J. Iron Steel Inst., 194 (1960) 169 - 180.
- [60 Lee] J. R. Lee, "Liquidus-Solidus Relations in the System Iron-Aluminium", J. Iron Steel Instit., (1960) 222 - 224.

- [60 Wil] H. A. Wilhelm and T. G. Ellis, U. S. At. Energy Comm. IS-193 (1960) 41 - 43. (\*).
- [61 Gib] W. S. Gibson, J. R. Lee, W. Hume-Rothery, "Liquidus-Solidus Relations with Iron-Rich Iron-Niobium and Iron-Molybdenum Alloys". J. Iron Steel Inst., 198 (1961) 64-66.
- [61 Lih] F. Lihl and H. Ebel, Arch. Eisenhüttenwes 32 (1961) 483-487.
- [61 Bar] V. V. Baron and E. M. Savitskii, "Structure and Properties of Niobium-Aluminium Alloys", Russ. J. Inorg. Chem. 6, (1961) 90 - 92.
- [61 Gla] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, M. Yu Teslyuk, O.S. Zarechnyuk and Yu. B. Kuz'ma, Sov. Phys.-Crystallogr., 6 (1961) 207 - 208.
- [61 Ned] N. A. Nedomov and V. I. Rabezova, Izv. Nauk SSSR (1961) 68 - 70. (\*).
- [64 Fer] A. Ferrier, E. Wachtel, "Study of the Fe-Nb Phase Diagram Between 0 and 12 at% Nb from 1200 to 1535 degrees C", C. R. Acad. Sci (Paris), 258 (1964) 5424 - 5427
- [64 Kid] G. V. Kidson and G. D. Miller, J. nucl. Mater, 12 (1964) 61.
- [65 Ell] R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw-Hill, New York (1965) 254-256 Fe-Nb.
- [65 Ell] R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw-Hill, New York (1965) 35-37. Fe-Al.
- [65 Ell] R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw-Hill, New York (1965) 29-30. Nb-Al.
- [65 Rim] L. Rimlinger, "Compt. Rend. Acad. Sci." (1965), vol. 261, 4090. (\*).
- [66 Abr] E. P. Abrahamson and S. L. Lopata, "The Lattice Parameters and Solubility Limits and Alpha Iron as Affected by Some Binary Transition - Element Additions", Trans. AIME, 236 (1966) 85 - 89.

- [66 Dro] V. N. Drobyshev, T. N. Rezukhina, "X-Ray Investigation of the Fe-Nb System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe<sub>2</sub>". Russ. Metall., 2 (1966) 85 - 89.
- [66 Ram] A. Raman, "The  $\mu$  Phases", Z. Metallkd. 57 (1966) 301.
- [66 Ram] A. Raman, "X - Ray Investigations in Some T-T<sup>5</sup>-Al Systems" Z. Metallkd. 57(7) in German (1966) 535 - 540.
- [66 Lun] C. E. Lundin and A. S. Yamamoto, "The Equilibrium Phase Diagram, Niobium (Columbium)-Aluminium" Trans. AIME, 236 (1966) 863 - 872.
- [67 Ram] A. Raman, "Structural Study of Niobium-Iron Alloys", Proc. Indian Acad. Sci. A, 65 (1967) 256 - 264.
- [67 Den] A. W. Denham. "Extent and Lattice Parameters of the Laves Phase Field in the Fe-Nb-Si System", J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 435 - 436.
- [67 Roc] P. Rocquet, G. Jegaden and J. C. Petit, J. Iron Steel Inst. 205 (1967) 437.
- [67 Jan] M. M. P. Janssen and G. D. Rieck, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 239 (1967) 1372.
- [68 Kri] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, and R. V. Skolozdra. "W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> Type Compounds in the Nb-Fe, Ta-Fe, and Ta-Co Systems", Sov. Phys. Crystallogr. 7 (1968) 165.
- [68 Sve] V. N. Svechnikov, B. M. Pan and B. I. Latiesheva, Metallofizika, 2 (1968) 54. (\*).
- [69 Swa] P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher, "The Diagram of State for Iron-Aluminium Solid Solutions", Trans. Met. Soc. Aime, Vol. 245, (1969) 851 - 853.
- [69 Wet] K. Wetzig, "Investigations of Intermetallic Compounds in the Binary Systems, Nb-Fe and Ta-Co by Means of an Emission Electron Microscope." Phys. Status Solidi, 34, K79-K81 (1969).
- [69 Nut] K. M. Nutter, "Ph D. Thesis", University Newcastle-upon-Type, (1969), (\*).

- [69 Shu] F. A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill, New York (1969) 182. Fe-Nb.
- [69 Shu] F. A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill, New York (1969) 24-25. Fe-Al.
- [69 Shu] F. A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill, New York (1969) 18-20. Nb-Al.
- [70 Fis] W.A. Fischer, K. Lorenz, H. Fabritius, D. Schlegel, "Examination of the Alpha/Gamma Transformation in Very Pure Binary Alloys of Iron with Mo, V, W, Nb, Ta, Zr and Co", Arch. Eisenhüttenwes, 41 (1970) 489 - 498.
- [70 Bur] V. V. Burnashova, V. R. Ryabov and V. Ya. Markiv. "Investigation of the Nb-Fe-Al and Nb-Co-Al Systems", Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR A (8) (1970) 747 - 750.
- [71 Roc] P. Rocquet and J. C. Petit, J. Iron Steel Inst. 209/1 (1971) 69.
- [72 Bew] K. Bewilogua, R. Reichelt, K. Wetzig, H. Wittig, "Electron Microscopic Study of the Fe-Nb Binary Alloys", Kristall Tech., 7 (5) (1972) 601 - 609.
- [73 Loo] F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Aluminium System - I", Acta Metallurgica, Vol. 21 (1973) 61 - 71.
- [73 Loo] F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Aluminium System - II", Acta Metallurgica, Vol. 21 (1973) 73 - 84.
- [77 Rea] D. A. Read, G. C. Hallam, M. S. Sahota and A. Mustaffa, "The Magnetic Properties of Fe-Nb Alloys", Physica, 86 - 88B, (1977) 77 - 68.
- [78 Pet] G. Petzow, "Metallographic Etching - Metallographic and Ceramographic Methods for Revealing Microstructure", ASM USA, (1978)
- [80 Kös] W. Köster and T. Gödecke, "Physical Measurements on Iron-Aluminium-Alloys Between 10 and 50 at.% Al". Z. Metallkd, 71 (1980) 765 - 769.
- [80 Sch] E. Schürmann, H. P. Kaiser, "On the Melting Equilibria

- of the Iron-Aluminium and Iron-Phosphorus alloys", Arch. Eisenhüttenwes, 51 (1980) 325 - 327.
- [80 Jor] J. L. Jorda, R. Flukiger and J. Muller, "A New Metallurgical Investigation of the Niobium-Aluminium System", J. Less-Common Metals, 75 (1980) 227 - 239.
- [81 Ell] R. P. Elliot, "The Al-Nb System", Bull. of Alloy Phase Diagrams, Vol. 2 n. 1 (1981) 75 - 81.
- [81 Pra] M. Prates de Campos Filho, "Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia", Livr. Tec. Cient. Edit. S.A. - FUNCAMP (1981).
- [82 Kub] O. Kubaschewski, "Iron Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag, New York, (1982) 70 - 73. Fe-Nb.
- [82 Kub] O. Kubaschewski, "Iron Binary Phase Diagrams", Springer-Verlag, New York, (1982) 5 - 9. Fe-Al.
- [83 Ahm] M. S. Ahmed, G. C. Hallam and D. A. Read, "Antiferromagnetism of the FeNb and FeTa  $\mu$  Phases", J. Magn. Mater. 37 (1983) 101 - 109.
- [85 Lu] F. X. Lu and K. H. Jack, "The Occurrence of High-Speed Steel, Carbide-Type  $\eta$  Phases in the Fe-Nb System". J. Less-Common Metals, 14 (1985) 123 - 127.
- [86 Pau] E. Paul and L. J. Swartzendruber, "The Fe-Nb (Iron-Niobium) System", Bull. of Alloy Phase Diagrams, Vol. 7, N° 3 (1986) 248 - 254.
- [86 Mas] T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 1, ASM (1986) 1083 - 1084. Fe-Nb.
- [86 Mas] I. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 1, ASM (1986) 111 - 112. Fe-Al.
- [86 Mas] I. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 1, ASM (1986) 139 - 140. Nb-Al.
- [86 Bla] Blazina and R. Trojko, "Structural Investigations of the  $Nb_{1-x}Si_xT_2$  and  $Nb_{1-x}Al_xT_2$  ( $T \equiv Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) Systems", J. Less-Common Metals, 119 (1986) 297 - 305.
- [87 Rag] V. Raghavan, "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys", Mon. Series on Alloy Phase Diagrams, ASM (1987) 3 - 6.

- [87 Lor] E. A. Loria, "Niobium-Base Superalloys via Powder Metallurgy Technology", J. Metals, (1987) 22 - 26.
- [88 Ada] A. Adachi, "Caracterização do Fe-Nb", Relatório Técnico Escola Politécnica-USP, SP (1988).
- [88 Zel] J.M. Zelaya Bejarano, S. Gama, F. O. Cabral, "Paramagnetismo em ligas Fe-Nb", ABM. (Nov, 1988).
- [88 Con] D. A. Contreras-Solorio, F. Mejia-Lira and J. L. Moran-Lopez, "Modeling of the Fe-Al Phase Diagram", Phys. Rev. B, Vol. 38, 16 (1988) 481 - 485.
- [91 Zel] J. M. Zelaya Bejarano, C. A. Ribeiro e S. Gama, "Determinação de Fronteiras de Fase por Microanálise Eletrônica no Sistema Fe-Nb", XIII Colóquio da Soc. Bras. Microsc. Eletrônica, Caxambu - MG (1991).
- [91 San] C. Santos, J. L. Castro, S. Gama, O. F. Lima, J. M. Zelaya Bejarano e W. Gielen, "Utilização de Eletrólise de Metais Refratários na Preparação de Amostras", Rev. Bras. Aplicação de Vácuo, Vol. 10, n. 1 (1991) 75 - 80.
- [91 Zel] J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro, G. Effenberg and C. Santos, "On the Existence of the  $Fe_2Nb_3$  Phase in the Fe-Nb System", Z. Metallkd, 82 (1991) 615 - 620.
- [91 Zel] J. M. Zelaya Bejarano. S. Gama, C. A. Ribeiro e G. Effenberg, "Estudo do Diagrama de Fase Ternário-Nb-Al", CONAFI-ABIFA (Out. 1991), São Paulo - SP,
- [92 All] L. Allirand, J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro e J. Costa Neto "Estudo do Diagrama de Fase Fe-Al", XI CBECIMAT, SP (Dez, 1992).
- [93 Zel] J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro and G. Effenberg, "The Iron -Niobium Phase Diagram", Z. Metallkd, 84 (1993) 160 - 164.

(\*) Referências não consultadas diretamente, porém, mencionadas por outros autores.

ooo----ooo