

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Ana Paula Rosifini  
Alves E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 03,07,98

Rubens Caram  
ORIENTADOR

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

**Preparação de Materiais Compósitos In situ**  
**a partir de Ligas Eutéicas nos Sistemas**  
**Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr**

Autora **Ana Paula Rosifini Alves**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram**

Co-orientador: **Prof. Dr. Sérgio Gama**

24/98

AL87p

35499/BC

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

# **Preparação de Materiais Compósitos In-situ a partir de Ligas Eutéticas nos Sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr**

**Autora: Ana Paula Rosifini Alves**

**Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Gama**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos

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

Campinas, 1998

S.P. – Brasil



08 22 056

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	AL87p
V. Ex.	
TOMBO BC/	35499
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/10/98
N.º CPD	

CM-00117576-7

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

AL87p Alves, Ana Paula Rosifini  
Preparação de materiais compósitos in-situ a partir de ligas eutéticas nos sistemas Nb-Al-Ti- e Nb-Al-Cr. / Ana Paula Rosifini Alves.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Rubens Caram, Sérgio Gama  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas resistentes ao calor. 2. Materiais compostos.  
3. Solidificação. I. Caram, Rubens. II. Gama, Sérgio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

**Preparação de Materiais Compósitos In-situ a  
partir de Ligas Eutécticas nos Sistemas  
Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr**

Autora: Ana Paula Rosifini Alves

Orientador : Prof. Dr. Rubens Caram

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Gama



---

Prof. Dr. Rubens Caram, Presidente  
Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP

---

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei  
Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP



---

Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia  
Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP



---

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar



---

Prof. Dr. Viktor A. Pastoukhov  
Departamento de Matemática e Física, UNITAU

Campinas, 03 de julho de 1998.

## **Dedicatória:**

A Roberto, meu marido, a Ana Carolina e Pedro, meus filhos, que souberam compreender as minhas ausências em busca deste ideal, e a meus pais e irmãs, companheiros de outras batalhas que contribuíram para que alcançasse mais esta vitória.

## Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao meu orientador, Rubens Caram, pela grande convivência e amizade estabelecida ao longo destes anos.

Ao meu co-orientador, Sérgio Gama, pela grande ajuda e amizade durante o transcorrer do trabalho.

Aos amigos do Instituto de Física, UNICAMP, especialmente Cleusa e Adelino, não só pelo apoio técnico, como também pela grande amizade.

Aos colegas e amigos do Departamento de Materiais, da Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, especialmente a José Luiz, Rita e Cláudia.

Aos colegas e amigos da UNITAU, principalmente Luiz Flávio e José Arauto, pela grande ajuda e apoio no final deste trabalho.

Ao amigo Prof. Dr. Rogério de O. Hein, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, pela grande ajuda em alguns pontos do trabalho.

Ao Prof. Milton de Freitas Chagas por ter acreditado no meu potencial.

À UNITAU pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutoramento, e à FAPESP pelo financiamento do trabalho.

Enfim a todos que ajudaram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho.

*Sucesso é uma questão de não desistir,  
fracasso é uma questão de desistir cedo demais*

## Resumo

TREVISAN, Eduardo Antonio Oliveira, *Crescimento Direcional e Caracterização Microestrutural do material Compósito In Situ  $Al_3Nb-Nb_2Al$* , Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 71 p. Dissertação (Mestrado)

O emprego de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente constitui uma alternativa interessante na construção de dispositivos e equipamentos para operar em temperaturas acima de  $1000^{\circ}C$ . Um sistema com potencial na obtenção desses materiais estruturais é o eutético formado pelos elementos Al e Nb e que exhibe as fases  $Nb_2Al$  e  $Al_3Nb$ . A presente investigação teve como objetivo fundamental o estudo da microestrutura de solidificação de ligas Al-Nb, eutética e próximas à composição eutética. O trabalho envolveu a elaboração de experimentos associados à preparação e crescimento direcional dessas ligas. Numa etapa seguinte, as amostras processadas tiveram suas microestruturas caracterizadas no tocante às condições de solidificação. Foram empregadas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, bem como de difração de raios-x, para estudo da microestrutura cristalina, e de EDS, para determinação das composições em alguns pontos das amostras. Os resultados obtidos possibilitaram a compreensão do modo de solidificação das ligas estudadas, bem como da influência da taxa de crescimento na microestrutura de solidificação.

### *Palavras Chave*

- Liga Eutética, Crescimento de Cristais, Compósito, Solidificação

## Abstract

ALVES, Ana Paula Rosifini, *Preparation of In Situ Composites from Eutectic Alloys from the Nb-Al-Ti and Nb-Al-Cr Systems*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 124 p. Tese (Doutorado)

The manufacturing of devices to operate at high temperature requires the use of special materials, which are able to exhibit and maintain specific mechanical, physical and chemical characteristics, even beyond 1000°C. The directionally solidification of eutectic alloys is a very promissor technique. It permits to produce *in situ* composites. The ternary systems of Nb-Al-Ti and Nb-Al-Cr were studied by X-ray diffraction, EDS Electron Scanning Microscopy, Differential Thermal Analysis to determinate the chemical composition with specific eutectic structure. The Directional Solidification Bridgman Method was used to produce the eutectic alloys. The mechanical properties of these alloys were characterized by hot compression and microhardness test. The oxidation resistance was also investigated. The results obtained in this work suggest that the alloys from the systems Nb-Al-Ti and Nb-Al-Cr are able to work as composite materials for high temperature.

## *Key-words*

- Eutectic Alloy, intermetallic, directional solidification

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	
1.1	Considerações Iniciais	01
1.2	Objetivos do Presente Trabalho	05
<b>2</b>	<b>COMPOSTOS INTERMETÁLICOS</b>	
2.1	Considerações Gerais	06
2.2	Estrutura Cristalina	07
2.3	Propriedades Mecânicas	09
2.4	Fases Intermetálicas - Os aluminetos Sistemas Nb-Al-X	09
2.5	Técnicas de Processamento	13
<b>3</b>	<b>SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL DE LIGAS EUTÉTICAS PARA A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS IN-SITU</b>	
3.1	Considerações Gerais	16
3.2	Reações Eutéticas	18
3.3	Natureza do Crescimento Eutético	20
	3.3.a. Ligas Eutéticas com Fases Não Facetada/Não Facetada; 3.3.b. Ligas Eutéticas com Fases Não-Facetada/Facetada; 3.3.c. Ligas Eutéticas com Fases Facetada/Facetada.	
3.4	Zona de Crescimento Cooperativo	27
3.5	Crescimento Eutético Regular	30
3.6	Perfil dos Constituintes no Líquido Interfacial	31
3.7	Análise e Solução de Jackson e Hunt	34

<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	
4.1	Considerações Iniciais	46
4.2	Elaboração das Amostras	47
4.3	Solidificação Direcional das Amostras	51
4.4	Caracterização Microestrutural	57
	4.4.1 Microscopia Óptica	58
	4.4.2. Microscopia Eletrônica e Análise Qualitativa/Quantitativa	59
	4.4.3. Análise por Difração de Raios-X	60
4.5	Caracterização Térmica	62
	4.5.1. Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA)	62
	4.5.2. Análise Termogravimétrica	63
4.6	Caracterização Mecânica	64
	4.6.1. Ensaio de Compressão a Quente	64
	4.6.2. Ensaio de Microdureza	66
	<b>RESULTADOS</b>	
5.1	Introdução	68
5.2.	Sistema Nb-Ti-Al	
	5.2.1. Análise das Amostras no estado Bruto de Fusão	68
	5.2.2. Solidificação Direcional	74
5.3.	Sistema Nb-Cr-Al	
	5.3.1. Análise das Amostras no Estado Bruto de Fusão	77
	5.3.2. Solidificação Direcional	81
5.4.	Avaliação das Propriedades Mecânicas	96
5.5	Avaliação da Resistência à Oxidação	110
	<b>CONCLUSÕES</b>	113
6.1.	Sugestão para Trabalhos Futuros	114

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>página</b>
1.1	Detalhe de uma turbina utilizada na indústria aeronáutica.	01
2.1	Estrutura cristalina do alumineto de titânio.	10
2.2	Célula unitária da estrutura A15 exibida pela fase Nb <sub>3</sub> Al.	10
2.3	Célula unitária exibida pela fase Cr <sub>2</sub> Al.	11
2.4	Diagrama mostrando as projeções liquidus propostas por Perepezko [Perepezko, 1990] e por Kattner [Kattner, 1992].	12
3.1	Diagrama de fases do tipo eutético.	18
3.2	Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.	19
3.3	Arranjo das fases nas ligas de composição eutética: (a) Liga Co-Ta-C [May, 1975]; (b) Liga Al-Ge [Hogan, 1971].	20
3.4	Diagrama esquemático das estruturas eutéticas regulares e irregulares: (a) estrutura regular lamelar; (b) estrutura regular fibrosa; (c) estrutura irregular com fase facetada de alta fração volumétrica; (d) estrutura irregular com fase facetada de baixa fração volumétrica.	21
3.5	Interface sólido/líquido na solidificação de compostos orgânicos transparentes: (a) Interface facetada do salol; (b) Interface não facetada do tetrabrometo de carbono.	23
3.6	Variação de energia livre na adição de átomos a uma fase sólida, a partir do líquido, em função de $x$ e $\alpha$ [Caram, 1993].	24
3.7	Diagrama esquemático dos tipos de ZCC: (a) ZCC simétrica; (b) ZCC assimétrica.	28
3.8	Tipos de quebra da estabilidade interfacial: (a) Quebra da estabilidade de apenas uma fase; (b) Quebra da estabilidade de ambas as fases [Kurz, 1992].	29
3.9	Microestruturas da liga eutética Al-12,5%Si: (a) solidificação	29

	sob baixo valor de superesfriamento; (b) solidificação sob valor de superesfriamento elevado [Santos, 1977].	
3.10	Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.	31
3.11	Fluxos atômicos presentes durante a solidificação direcional de ligas eutéticas lamelares.	33
3.12	Meias espessuras das interfaces das fases $\alpha$ e $\beta$ , $S_\alpha$ e $S_\beta$ , respectivamente [Jackson, 1966].	38
3.13	Diagrama esquemático do valor de $\theta$ e $S$ no crescimento lamelar [Jackson, 1966].	39
3.14	Distribuição de soluto e superesfriamento interfacial no crescimento eutético [Kurz, 1992].	42
3.15	Superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar, no crescimento eutético.	43
3.16	Diagrama esquemático de uma falha lamelar com possibilidade de movimentação	44
4.1	Fluxograma do metodologia experimental utilizada nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr.	46
4.2	Projeção liquidus do sistema Nb-Al-Ti.	47
4.3	Forno de fusão a arco e diagrama esquemático do forno.	49
4.4	Diagrama do corte transversal do cadinho refrigerado e lingote.	50
4.5	Amostra típica obtida durante a fusão no forno a arco.	51
4.6	Forno de indução em operação.	52
4.7	Diagrama esquemático do forno de indução utilizado para o crescimento através do Método Bridgman.	53
4.8	Forno indutivo construído para a solidificação direcional de amostras	54
4.9	Representação esquemática do forno construído para solidificação direcional.	55

4.10	Representação esquemática da seção transversal de um grão atacado.	58
4.11	Microscópio Eletrônico utilizado na caracterização das amostras.	60
4.12	Difração de raios-x por um cristal.	61
4.13	Equipamento utilizado para a análise térmica diferencial.	63
4.14	Representação esquemática dos cortes efetuados no lingote após a S.D..	65
4.15	Máquina servo-hidráulica MTS utilizada no ensaio de compressão a quente.	65
4.16	Detalhe do forno utilizado no ensaio de compressão a quente.	66
5.1	Micrografia da amostra 1, $Nb_{34}Al_{51}Ti_{15}$ , no estado bruto de fusão.	69
5.2	Micrografia da amostra 2, $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ , no estado bruto de fusão.	69
5.3	Micrografia da amostra 3, $Nb_{32}Al_{48}Ti_{20}$ , no estado bruto de fusão.	70
5.4	Micrografia da amostra 4, $Nb_{25}Al_{55}Ti_{20}$ , no estado bruto de fusão.	70
5.5	Micrografia da amostra 5, $Nb_{36}Al_{54}Ti_{10}$ , no estado bruto de fusão.	71
5.6	Microestrutura da liga $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ obtida através da microscopia eletrônica de varredura, 20kV.	72
5.7	Linha de transformação obtida no presente trabalho comparada com os resultados de Kattner[Kattner,1992] e Perepesko [Perepesko,1990].	73
5.8	Lingote obtido através da solidificação direcional para a liga $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ .	75
5.9	Detalhe da formação de ítria, liga $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ , 20kV, 3000x.	75
5.10	Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), obtido para o precipitado na liga $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ .	76
5.11	Detalhe da seção transversal da microestrutura eutética obtida	76

	para o liga $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ .	
5.12	Microestrutura da liga $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ apresentando morfologia eutética.	77
5.13	Análise por difração de Raios-X para a liga $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ , no estado bruto de fusão.	78
5.14	Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), utilizado na análise quantitativa da fase $NbAl_3$ , 20kV.	79
5.15	Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) utilizado na análise quantitativa da fase $Cr_2Al$ , 20KV.	79
5.16	Sinal obtido no DTA para a liga $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ .	81
5.17	Lingote obtido através da solidificação direcional, velocidade de solidificação de 15,0 mm/h.	82
5.18	Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 2,5 mm/h.	84
5.19	Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 2,5 mm/h.	84
5.20	Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 10,0 mm/h.	85
5.21	Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 10,0 mm/h.	85
5.22	Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 15,0 mm/h.	86
5.23	Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 15,0 mm/h.	86
5.24	Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 20,0 mm/h.	87
5.25	Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 20,0 mm/h.	87
5.26	Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 30mm/h.	88
5.27	Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada	88

	direcionalmente, velocidade de solidificação de 30mm/h.	
5.28	Evolução dos espaçamentos lamelares em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.	90
5.29	Microestrutura da seção transversal da amostra da liga $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ , obtida através de microscopia eletrônica (MEV), detalhe da formação lamelar.	90
5.30	Microscopia eletrônica da fase facetada $NbAl_3$ encontrada após a solidificação direcional, com uma velocidade de 15,0 mm/h.	91
5.31	Fase $NbAl_3$ formada durante a solidificação direcional, velocidade de solidificação de 2,5 mm/h.	92
5.32	Seção transversal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 25,0 mm/h.	93
5.33	Seção longitudinal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 25,0 mm/h.	94
5.34	Seção transversal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 19,0 mm/h	94
5.35	Seção longitudinal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 19,0 mm/h.	95
5.36	Detalhe da deformação sofrida pela matriz confeccionada em Inconel 718, após ensaio de compressão a quente do material.	97
5.37	Amostra obtida após ensaio de compressão a quente com matriz confeccionada com a liga inconel 718, e gráfico tensão x deformação.	98
5.38	Detalhe da matriz confeccionada com aço ferramenta após o ensaio de compressão a quente.	99
5.39	Aspecto exibido pela amostra após ensaio de compressão a quente realizado a 850°C. A amostra foi extraída de um lingote solidificado com uma velocidade de 30,0 mm/h.	100
5.40	Fractografia obtida para a amostra após o ensaio de compressão a quente a 850°C, fratura transgranular.	101
5.41	Fractografia obtida para a amostra após o ensaio de compressão	101

	a quente a 850°C, fratura transgranular.	
5.42	Aspecto exibido pela amostra após ensaio de compressão a quente realizado a 1000°C. A amostra foi extraída de um lingote solidificado com uma velocidade de 5,0 mm/h.	102
5.43	Curva tensão-deformação obtida após ensaio de compressão a quente, realizado em uma amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 5,0 mm/h.	103
5.44	Fratura mista exibida pela amostra após ensaio de compressão a quente.	105
5.45	Curva tensão-deformação obtida após ensaio de compressão a quente, realizado em uma amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 2,5 mm/h.	106
5.46	Curva tensão-deformação obtida após ensaio de compressão a quente, realizado em uma amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 10,0 mm/h.	106
5.47	Detalhe da trinca exibida pela amostra após ensaio de compressão, temperatura do ensaio 850°C.	107
5.48	Micrografia obtida por congelamento da microestrutura após ensaio de compressão a quente, para a amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 2,5 mm/h	108
5.49	Micrografia da seção transversal da amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 10,0 mm/h.(a) após a solidificação direcional; (b) após ensaio de compressão a quente.	108
5.50	Micrografia da seção transversal da amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 30,0 mm/h.(a) após a solidificação direcional; (b) após ensaio de compressão a quente.	109
5.51	Ensaio de oxidação para amostra mantida a 1100°C, por 24 horas.	111
5.52	Ensaio de oxidação para amostra mantida a 1100°C, durante 24 horas.	112

## Lista de Tabelas

<b>Tabela</b>	<b>Descrição</b>	<b>página</b>
1.1	Evolução de temperaturas de trabalho de propulsores na indústria aeronáutica. [Steinberg, 1986].	02
1.2.	Sistemas eutéticos refratários do tipo metal-siliceto [Chang,1992].	04
2.1	Símbolos de Pearson [Pearson, 1972].	07
2.2	Símbolos de Strukturbericht para os tipos de estrutura.	08
2.3	Composições e Técnicas de Processamento empregadas em Ligas Intermetálicas Comerciais.	14
3.1	Valores de $\alpha/x$ para diversas substâncias [Fisher, 1978].	25
3.2	Valores de P apresentado por Jackson e Hunt [Jackson, 1966].	37
4.1	Composições estudadas para o sistema Nb-Al-Ti	48
4.2	Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas.	48
4.3	Algumas propriedades de materiais utilizados na elaboração de cadinhos.	56
4.4	Temperaturas de reações entre material do cadinho e fundido.	57
4.5	Ataques químicos utilizados na análise microestrutural das amostras	59
5.1	Fases primárias obtidas através da difração de Raios-X.	72
5.2	Materiais utilizados para os cadinhos e reações ocorridas.	74
5.3	Análise Quantitativa (EDS) para a composição Nb <sub>12</sub> Al <sub>54</sub> Cr <sub>34</sub> .	79
5.4	Análise quantitativa (WDS) segundo Costa [Costa,1991].	80
5.5	Fases presentes nos trabalhos de Thomas [Thomas,1976], Kaufmann [Kaufmann,1973], Costa [Costa,1991] e no presente trabalho.	81
5.6	Velocidades de crescimento utilizadas na solidificação direcional em forno de indução para crescimento de cristais, Arthur D. Little.	82
5.7	Microestruturas obtidas para as diversas velocidades de solidificação.	89

5.8	Porcentagem da fração volumétrica da fase NbAl <sub>3</sub> para as velocidades de solidificação utilizadas.	96
5.9	Parâmetros utilizados nos primeiros ensaios de compressão a quente.	97
5.10	Parâmetros utilizados nos ensaios de compressão a quente	100
5.11	Análise de microdureza realizada na liga Nb <sub>12</sub> Al <sub>54</sub> Cr <sub>54</sub> .	110

### LETRAS LATINAS

- a Constante de Jackson e Hunt
- a Parâmetro de rede (m)
- B<sub>0</sub>** Constante de Jackson e Hunt
- c Parâmetro de rede (m)

<b>C</b>	Composição - componente B (peso%)
<b>C<sub>0</sub></b>	Composição inicial - componente B (peso%)
<b>C<sub>∞</sub></b>	Composição longe da interface sólido/líquido - componente B (peso%)
<b>C<sub>E</sub></b>	Composição eutética - componente B (peso%)
<b>E</b>	Eutético
<b>HV</b>	Microdureza Vickers (Kg/mm <sup>2</sup> )
<b>k</b>	Constante de Boltzmann (J/K)
<b>k<sub>0</sub></b>	Coefficiente de distribuição de soluto no líquido
<b>L</b>	Líquido
<b>L</b>	Média dos comprimentos das diagonais utilizada em ensaios de dureza (μm)
<b>m<sub>α</sub></b>	Inclinação da curva liquidus - fase α (K/peso%)
<b>m<sub>β</sub></b>	Inclinação da curva liquidus - fase β (K/peso%)
<b>n</b>	Número total de átomos na interface sólido/líquido
<b>Q</b>	Carga utilizada para provocar impressão em ensaio de dureza (g)
<b>R</b>	Constante dos gases (J/mol.K)
<b>S</b>	Sólido
<b>T<sub>E</sub></b>	Temperatura Eutética
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de Fusão
<b>t</b>	Tempo
<b>V</b>	velocidade ou taxa de crescimento (mm/h)
<b>x</b>	Fração de átomos ocupando o plano interfacial
<b>x,y</b>	Distância no eixo x (m)
<b>z</b>	Distância em direção ao líquido a partir da interface
<b>α</b>	Fase Alfa
<b>α</b>	Parâmetro de Jackson sobre o crescimento
<b>β</b>	Fase Beta
<b>ΔE</b>	Variação de energia livre na interface (J/m <sup>3</sup> )
<b>ΔS<sub>f</sub></b>	Entropia de fusão do material (J/m <sup>3</sup> K)
<b>ΔT</b>	Superesfriamento devido à curvatura da interface sólido/líquido (K)

$\Delta T_C$	Superesfriamento constitucional (K)
$\Delta T_R$	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
$\xi$	$S_\beta / S_\alpha$
$\theta$	Ângulo da tangente à curvatura interfacial (°)
$\theta$	Ângulo de incidência de raios-X
$\eta$	Número de vizinhos de um átomo localizado na interface sólido/líquido

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Considerações Iniciais

As últimas décadas foram marcadas pelo desenvolvimento dos “novos materiais”, incluindo aqueles capazes de suportar ambientes bastante severos, como altas temperaturas de trabalho e meios corrosivos, sem deterioração de suas propriedades. Tais materiais encontram aplicação em uma série de equipamentos, particularmente em máquinas térmicas, utilizadas na geração de energia e em propulsão na indústria aeroespacial. A figura 1.1 apresenta um propulsor utilizado na indústria aeronáutica. Em geral, partes de tal equipamento podem ser expostas à temperaturas superiores a 1000°C.

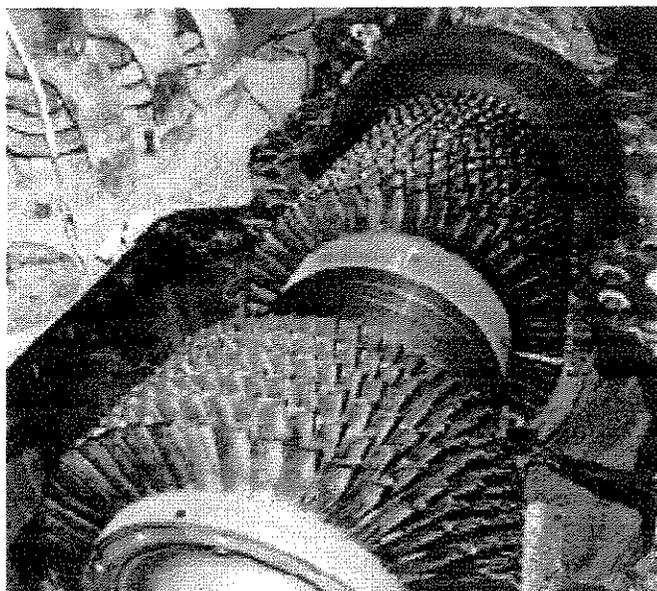


Figura 1.1. Detalhe da turbina utilizada na indústria aeronáutica.

Dentre os materiais visando aplicação em temperaturas elevadas destacam-se as superligas à base de níquel, as quais foram bastante utilizadas nos últimos anos na fabricação de componentes de motores a jato. Todavia, essa situação tem sofrido modificações profundas nos últimos anos, uma vez que o desenvolvimento destes materiais não acompanhou a evolução de temperaturas de trabalho dessas máquinas, limitada pela temperatura de fusão do níquel. O acréscimo na temperatura de trabalho desses equipamentos está relacionado com a necessidade de aumento de sua eficiência [Forbes, 1996]. A tabela 1.1 apresenta dados relativos à evolução na temperatura de trabalho de propulsores na indústria aeronáutica.

Tabela 1.1. Temperaturas de trabalho em propulsores aeronáuticos. [Steinberg, 1986].

Tipo de Propulsor	Refrigerado à Água (Anos 10)	Refrigerado a Ar (Anos 30)	Fan-Jato	Turbo-Jato	SCRAM-Jato
Temperatura de Operação (°C)	150	315	650	1.100	1.900

A necessidade de operação em temperaturas elevadas tem impulsionado pesquisas visando o desenvolvimento de materiais capazes de suportar temperaturas de trabalho próximas a 1500°C, e esses estudos indicam que uma possível alternativa seria a utilização de ligas metálicas constituídas essencialmente por compostos intermetálicos [Anton, 1989]. Esse fato poderia sugerir a utilização unicamente de compostos intermetálicos em funções estruturais, o que é inviabilizado pela baixa tenacidade à fratura dos mesmos [Davidson, 1996]. Porém, a combinação desses compostos com outros materiais, principalmente com aqueles de ductilidade maior, poderia originar um material compósito com propriedades aprimoradas.

Os materiais compósitos caracterizam-se pela combinação de dois ou mais constituintes, onde as suas fases são arrançadas de tal forma que o material resultante possui características e propriedades não encontradas individualmente em seus elementos formadores. Geralmente são constituídos de apenas duas fases: uma delas é a matriz, a qual é contínua e circunda a outra fase, freqüentemente chamada de reforço. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas das fases, e da geometria do reforço (forma, distribuição e orientação).

A solidificação controlada de ligas de composição eutética constitui-se em uma alternativa bastante promissora para produzir materiais compósitos para uso em altas temperaturas. A solidificação de uma liga eutética resulta no equilíbrio de uma fase líquida com duas ou mais fases sólidas, em uma condição única de composição e temperatura. Caso tal transformação de fases ocorra em uma condição de crescimento direcional, a microestrutura final será constituída pelas fases sólidas arranjadas de acordo com a direção de solidificação, o que pode levar à obtenção dos materiais compósitos *in situ* [Dietchek, 1985]. A definição de compósitos *in situ* envolve materiais multifásicos onde o reforço é sintetizado dentro da matriz, em uma única etapa de fabricação do compósito.

Pesquisas envolvendo a solidificação de ligas eutéticas receberam considerável atenção nas décadas de 60 e 70. Apesar de largamente utilizadas em processos de fundição há muito tempo, esse interesse surgiu da possibilidade de produzir-se materiais compósitos estruturais e não estruturais em uma única etapa, o que levaria a um custo de produção reduzido. O uso de solidificação direcional no processamento dessas ligas foi estimulado por uma série de investigações, dentre as quais podem ser citadas a de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], que conceberam um modelo de crescimento para as ligas eutéticas, de Hunt e Jackson [Hunt, 1966] sobre a classificação das ligas eutéticas e de Galasso [Galasso, 1967], que sugeriu a utilização das ligas eutéticas como materiais compósitos.

Esses estudos deram origem a um conjunto significativo de pesquisas, que avaliaram como objetivo básico, a possibilidade de produção de materiais polifásicos com propriedades aprimoradas. As dificuldades associadas aos processos de fabricação e à natureza da estrutura eutética, que é governada pelas características do diagrama de fases, inibiram o desenvolvimento e aproveitamento em escala da técnica de solidificação direcional de ligas eutéticas.

Recentemente, com a evolução de pesquisas associadas à solidificação, com a introdução de métodos modernos de análise de diagramas de fases, incluindo o conhecimento adquirido em relação a sistemas ternários e quaternários e com a necessidade crescente de obtenção de materiais estruturais para operação em altas temperaturas, os esforços aplicados no estudo das ligas eutéticas cresceram consideravelmente.

Os compósitos *in situ* produzidos através de reações eutéticas, com microestruturas formadas por compostos intermetálicos com alto ponto de fusão, estão sendo intensamente

investigados e a utilização comercial desses materiais como refratários está tornando-se um fato muito provável. Essa previsão é elaborada em função das características do material a ser produzido quando o mesmo é comparado com as superligas à base de níquel. Por serem estáveis do ponto de vista termodinâmico, as estruturas eutéticas não apresentam reações interfaciais entre as fases, e também, na maioria das vezes, a reação eutética leva à formação de compostos intermetálicos.

Existem inúmeros sistemas metálicos com reações eutéticas que já são ou podem ser empregados na preparação de materiais compósitos *in situ*. Desses sistemas, destaca-se o formado pelos metais alumínio e nióbio [Trevisan, 1997], onde a transformação eutética ocorre junto à composição Al-42%Nb em átomos e à temperatura de 1.580°C. A transformação eutética, nesse caso, produz as fases Nb<sub>2</sub>Al NbAl<sub>3</sub>. Uma aplicação comercial dos compósitos *in situ* utilizada com sucesso a partir dos anos 70 foi a fabricação de partes de turbinas aeronáuticas a partir do sistema Nb-Ni-Al [May, 1975]. Neste caso, a liga processada produz a estrutura eutética Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>Nb.

Em termos de perspectivas, materiais compósitos *in situ* formados pelo silício e alguns metais de alto ponto de fusão têm recebido a atenção de inúmeros pesquisadores. Chang et al. [Chang, 1992] investigaram diversos sistemas eutéticos formados pelo silício e metais de elevado ponto de fusão, concluindo que diversos deles exibem microestruturas regulares, que poderiam ser utilizadas como materiais compósitos. Os sistemas investigados por Chang et al. estão apresentados na tabela 1.2.

Tabela 1.2. Sistemas eutéticos refratários do tipo metal-siliceto [Chang, 1992].

Metal	Siliceto	Ponto Eutético		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
		Temperatura (°C)	% át. de Silício	
Ti	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1.330	13,5	4,2
Zr	Zr <sub>4</sub> Si	1.630	8,0	6,2
V	V <sub>3</sub> Si	1.870	13,0	5,6
Nb	Nb <sub>3</sub> Si	1.883	18,7	7,4
Ta	Ta <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>	2.320	13,0	14,7
Cr	Cr <sub>3</sub> Si	1.705	15,0	6,5

Finalmente, um dos materiais compósitos in situ preparados através de solidificação direcional e com grande sucesso, é o eutético obtido do sistema Ni-Ta-C [Chang, 1992]. Na solidificação, a estrutura eutética é formada por carbonetos de tântalo, que desempenham o papel de fase de reforço de uma matriz formada por superliga de níquel e possibilita a fabricação de componentes de turbinas aeronáuticas de alto desempenho.

Em função do exposto, pode-se assumir que as estruturas metálicas obtidas a partir solidificação de ligas eutéticas e constituídas por fases com propriedades interessantes, no tocante a propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, constituem alternativa bastante viável na preparação de componentes e sistemas submetidos a altas temperaturas. Dentre diversos sistemas metálicos que exibem reações eutéticas, que resultam na formação de compostos intermetálicos, os sistemas ternários Nb-Al-X (Ti, Cr) são bastante interessantes por possuírem diversas características a serem estudadas.

## **1.2. Objetivos do Presente Trabalho**

Visando avaliar criteriosamente este comportamento, planejou-se como meta principal do presente trabalho, a análise da solidificação de ligas eutéticas oriundas dos sistemas Nb-Al-X (Ti, Cr). Como objetivos específicos, foram programados os seguintes itens:

- I. certificação das composições eutéticas dos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr, através da caracterização microestrutural (microscopia óptica e microscopia eletrônica) e do estudo das transformações de fase (análise térmica diferencial) das amostras fundidas em forno a arco;
- II. avaliação da viabilidade de uso da técnica de solidificação direcional para as composições eutéticas obtidas, objetivando a obtenção de estruturas eutéticas com microestruturas controladas no tocante à direção e taxa de crescimento;
- III. estudo da microestrutura de solidificação das ligas com composição eutética obtidas por solidificação direcional e avaliação da influência da taxa de crescimento na microestrutura;
- IV. avaliação do comportamento mecânico e a resistência à oxidação das ligas obtidas.

## Capítulo 2

### Compostos Intermetálicos

#### 2.1. Considerações Gerais

Os compostos intermetálicos são formados por dois ou mais elementos onde predominam ligações atômicas com forte afinidade entre eles. Estas ligações possuem uma natureza metálica, porém com caráter iônico, o qual é influenciado pela diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes. Consistem em uma classe única de materiais metálicos com estrutura cristalina de longo alcance, o que significa que cada elemento possui uma posição preferencial na rede, abaixo de uma dada temperatura crítica. As posições preferenciais são denominadas subredes, e a combinação de uma ou mais subredes é denominada superrede [Liu, 1996].

Os compostos intermetálicos vêm sendo estudados como materiais alternativos desde a década de 50, embora a pesquisa para a sua utilização como materiais estruturais tenha sido maior apenas nos últimos dez anos. Em geral, não possuem capacidade para suportar temperaturas tão elevadas quanto os materiais cerâmicos, porém, as fortes ligações atômicas existentes resultam em propriedades superiores, o que torna-os mais interessantes do que outros sistemas metálicos para aplicações em temperaturas elevadas.

Os requisitos básicos para um material trabalhar em temperaturas elevadas são:

- a. possuir um elevado ponto de fusão;
- b. possuir alto grau de resistência a degradação do meio;
- c. manter sua estabilidade química e estrutural em temperaturas elevadas;
- d. apresentar boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas [Tien, 1991].

De um modo geral, os compostos intermetálicos apresentam estas propriedades, exibindo, no entanto, baixa ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente [Bewlay, 1995]. Estas características fazem com que estes materiais apresentem dificuldades de processamento através de processos convencionais, como por exemplo, deformação a quente e a frio [Alman, 1995]. Diversos estudos estão sendo realizados visando minimizar estes problemas, o que inclui a adição de microligantes, o que pode causar o aumento do número de planos de deslizamentos, o controle do tamanho do grão e morfologia, além do crescimento direcional objetivando a obtenção de monocristais [Sen, 1991].

## 2.2. Estrutura Cristalina

Um critério bastante utilizado para a representação da célula unitária de fases intermetálicas é o símbolo de Pearson [Pearson, 1972]. Esta simbologia é composta por duas letras, minúscula e maiúscula, respectivamente, e por um número. A primeira letra corresponde ao sistema cristalino, a segunda refere-se ao tipo de rede, e o número corresponde à quantidade de átomos presentes na célula unitária. Por exemplo, o símbolo tP10, representa uma estrutura tetragonal, primitiva, com dez átomos. A tabela 2.1 ilustra os símbolos utilizados de acordo com o sistema e o tipo de rede.

Tabela 2.1. Símbolos de Pearson [Pearson, 1972].

Símbolo do sistema		Símbolo da rede	
<b>a</b>	triclínico	<b>P</b>	primitiva
<b>m</b>	monoclínico	<b>I</b>	corpo centrado
<b>o</b>	ortorrômbico	<b>F</b>	faces centradas
<b>t</b>	tetragonal	<b>C</b>	lados centrados
<b>h</b>	hexagonal	<b>R</b>	romboédrica

De acordo com a estequiometria e com a maneira com que as fases intermetálicas cristalizam-se, é possível o seu agrupamento, e uma classificação baseada nos tipos de estrutura. Uma das classificações das estruturas dos compostos intermetálicos bastante empregadas utiliza a designação de Strukturbericht [Ferro, 1996] adotada no período da Segunda Guerra Mundial. De acordo com esta classificação, cada tipo de estrutura é

representada por um símbolo geralmente composto por uma letra (A, B, C, etc) e um número. A letra está relacionada com a estequiometria de acordo com a seguinte forma:

- A : fases únicas (ou com este comportamento)
- B: compostos binários razão 1:1
- C: compostos binários razão 1:2
- D, E,...K - compostos mais complexos
- O: compostos orgânicos
- S: silicatos

A tabela 2.2 ilustra uma relação parcial dos símbolos de Strukturbericht para alguns tipos de sistemas metálicos mais utilizados.

Tabela 2.2. Símbolos de Strukturbericht para os tipos de estrutura.

<b>A</b>	<b>A1:</b> cF4-Cu; <b>A2:</b> cI2-W; <b>A3:</b> hP2-Mg; <b>A4:</b> cF8-C (diamante); <b>A5:</b> tI4-βSn; <b>A6:</b> tI2-In; <b>A7:</b> hR6-αAs;...; <b>A9:</b> hP4-C (grafite);...; <b>A12:</b> cI58-αMn;...; <b>A15:</b> cP8-Cr <sub>3</sub> Si; ... A estrutura A15 foi previamente considerada como sendo uma modificação de W
<b>B</b>	<b>B1:</b> cF8-NaCl; <b>B2:</b> cP2-CsCl; <b>B3:</b> cF8-ZnS (esfalerita); <b>B4:</b> hP4-ZnS...; <b>B8:</b> hP6-Ni <sub>2</sub> In; ...
<b>C</b>	<b>C1:</b> cF12-CaF <sub>2</sub> ; <b>C1<sub>b</sub>:</b> cF12-AgMgAs; <b>C2:</b> cP12-FeS <sub>2</sub> (pirita);...; <b>C11<sub>a</sub>:</b> tI6-CaC <sub>2</sub> ; <b>C11<sub>b</sub>:</b> tI6-MoSi <sub>2</sub> ;...; <b>C14:</b> hP12-MgZn <sub>2</sub> ; <b>C15:</b> cF24-Cu <sub>2</sub> Mg; ...; <b>C32:</b> hP3-AlB <sub>2</sub>
<b>D</b>	<b>D0<sub>2</sub>:</b> cI32-CoAs <sub>3</sub> ;...; <b>D0<sub>18</sub>:</b> hP8-Na <sub>3</sub> As; <b>D1<sub>a</sub>:</b> tI10-MoNi <sub>4</sub> ; <b>D1<sub>b</sub>:</b> oI20-UAl <sub>4</sub> ;...; <b>D1<sub>3</sub>:</b> tI10-BaAl <sub>4</sub> ;...
<b>E</b>	<b>E1<sub>a</sub>:</b> oC16-MgCuAl <sub>2</sub> ;...; <b>E9<sub>a</sub>:</b> tP40-FeCu <sub>2</sub> Al <sub>7</sub>
<b>H</b>	<b>H2<sub>4</sub>:</b> cP8-Cu <sub>3</sub> VS <sub>4</sub>
<b>L</b>	<b>L1<sub>0</sub>:</b> tP2-AuCu (I); <b>L1<sub>2</sub>:</b> cP4-AuCu <sub>3</sub> ; <b>L2<sub>1</sub>:</b> cF16-MnCu <sub>2</sub> Al; <b>L1<sub>a</sub>:</b> cF32-CuPt <sub>3</sub> ;...; <b>L2<sub>a</sub>:</b> tP2-δCuTi;...; <b>L6<sub>0</sub>:</b> tP4-CuTi <sub>3</sub>

Além dos compostos intermetálicos com estrutura cúbica, intermetálicos com estruturas A15 (Nb<sub>3</sub>Al, Cr<sub>3</sub>Si), D8b Sigmas (Nb<sub>2</sub>Al), as fases Laves (Cr<sub>2</sub>Nb) e os silicatos

( $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ), têm sido extensivamente pesquisados [Shah, 1995].

### 2.3. Propriedades Mecânicas

Os compostos intermetálicos possuem propriedades melhoradas quando sujeitos a temperaturas elevadas, que viabilizam a sua aplicação, como: elevado limite de escoamento, resistência à fratura, além de possuírem resistência mecânica superior a das ligas desordenadas. Devido à estrutura ordenada, os compostos intermetálicos possuem menor coeficiente de difusão do que as ligas desordenadas, o que leva a um aumento da estabilidade microestrutural em temperaturas elevadas.

No entanto, apesar das excelentes propriedades exibidas por estes materiais, o maior agravante está na sua baixa ductilidade e tenacidade em baixas temperaturas. Em alguns casos, a fragilidade é resultante da elevada resistência à movimentação de discordâncias, o que favorece a fratura intergranular ou a clivagem. A fragilidade de alguns intermetálicos, como o alumineto de ferro, pode também estar associada à reação do vapor d'água presente na atmosfera com os elementos reativos do material, alumínio por exemplo.

### 2.4. Fases Intermetálicas - Os aluminetos

Nas últimas décadas, os compostos intermetálicos formados por alumínio e outro elemento com elevada temperatura de fusão, foram alvo de pesquisas intensas. Isto porque a possibilidade de obtenção de uma fase com baixa densidade e elevada temperatura de fusão, tornam tais materiais aplicáveis em equipamentos submetidos a temperaturas elevadas.

Dentre os compostos mais pesquisados estão aqueles pertencentes aos sistemas binários Nb-Al, Ti-Al e Cr-Al, dentre outros. Os aluminetos de titânio (figura 2.1) exibem baixa densidade associada a elevada resistência mecânica em altas temperaturas, o que o tornaram materiais bastante estudados para aplicação na indústria aeronáutica [Alman, 1995]; [Umakoshi, 1992].

Um dos maiores problemas que limita a utilização destes materiais em aplicação estruturais é a baixa ductilidade e resistência ao impacto em baixas temperaturas, ou seja, baixa tenacidade. Atualmente, as pesquisas têm sido direcionadas na melhoria dos métodos de processamento, com a conseqüente melhora microestrutural.

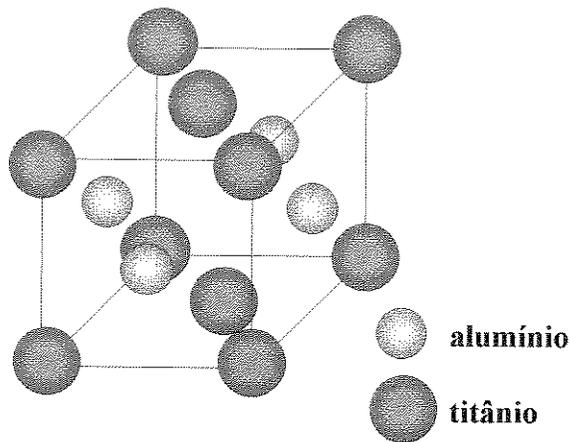


Figura 2.1. Estrutura cristalina do alumineto de titânio.

Os compostos intermetálicos à base de nióbio constituem-se em uma família potencial de materiais estruturais para aplicação em temperaturas elevadas. As ligas Nb-Al possuem pontos de fusão mais elevados do que os aluminetos de titânio e uma densidade mais baixa do que os aluminetos de ferro e níquel [Smith, 1992]. O  $Nb_3Al$ , por exemplo, possui alto ponto de fusão e baixa densidade, o que viabiliza a sua utilização em substituição às superligas à base de níquel. Entretanto, como a estrutura A15 (figura 2.2) é muito frágil à temperatura ambiente, o aumento da ductilidade e tenacidade são características muito importantes para que seja possível sua aplicação. [Abe, 1995]; [Mehl, 1993]. Os compósitos formados pelas fases  $NbAl_3$  e  $Nb_2Al$  foram processados através da solidificação direcional apresentando melhoria de suas propriedades mecânicas [Kumagai, 1992].

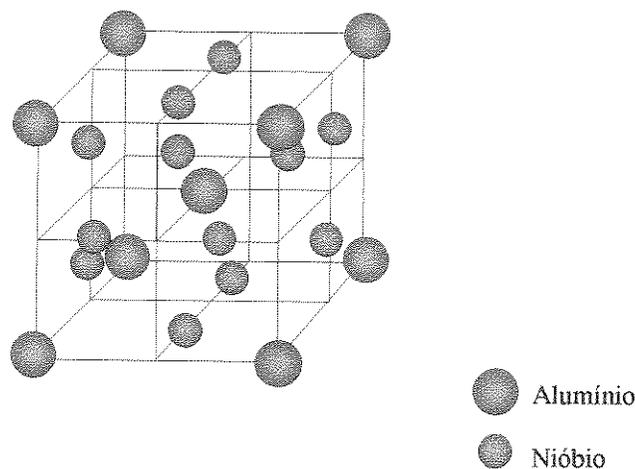


Figura 2.2. Célula unitária da estrutura A15 exibida pela fase  $Nb_3Al$ .

Por outro lado, apesar da sua fragilidade, o composto  $\text{NbAl}_3$  apresenta excelente resistência à oxidação viabilizando a sua pesquisa. Os sistemas binários Cr-Nb e Cr-Al, também exibem fases intermetálicas bastante interessantes caracterizadas por excelente resistência à oxidação, por exemplo as fases Laves  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  (figura 2.3).

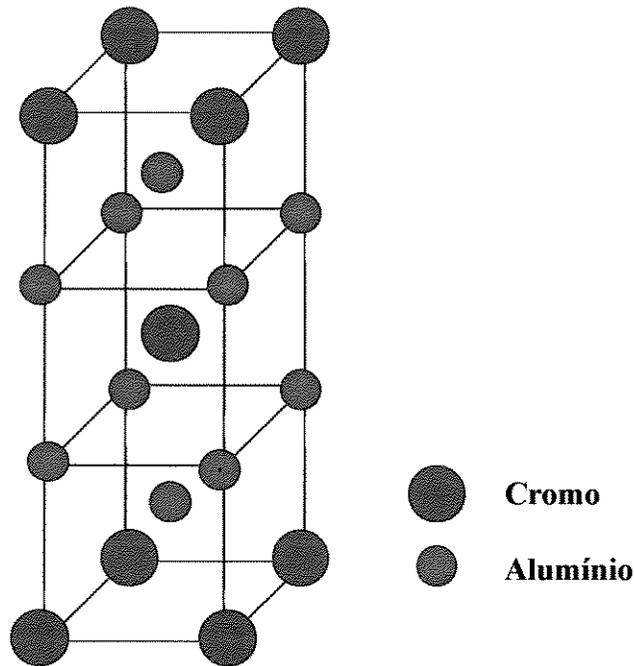


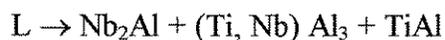
Figura 2.3. Célula unitária exibida pela fase  $\text{Cr}_2\text{Al}$ .

### Sistemas Nb-Al-X

O sistema ternário Nb-Al-Ti apresenta os compostos intermetálicos pertencentes aos sistemas binários Nb-Al e Ti-Al, o que resulta em excelentes propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. A possibilidade de combinar estes compostos em uma única microestrutura, arranjada de forma conveniente, permite conceber um material com propriedades melhoradas com relação aos seus elementos formadores. Este tipo de material pode ser obtido através da solidificação direcional de ligas pertencentes ao sistema Nb-Al-Ti com composição eutética binária ou ternária.

Entretanto, existem inúmeros estudos com relação às transformações que ocorrem para estes sistemas, os quais são extremamente contraditórios entre si. Kattner [Kattner, 1992] estabeleceu cálculos termodinâmicos computacionais para a projeção liquidus do sistema Nb-

Al-Ti, onde detectou-se a presença da reação eutética ternária:



No entanto, os estudos experimentais conduzidos por Perepezko [Perepezko, 1990] levaram à reação de transição:



e não mais à reação eutética ternária calculada por Kattner. A figura 2.4 mostra o aspecto das projeções calculadas por estes autores, bastante contraditórias com relação ao ponto de transformação localizado entre as fases  $\text{Nb}_2\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  e  $\text{NbAl}_3$ .

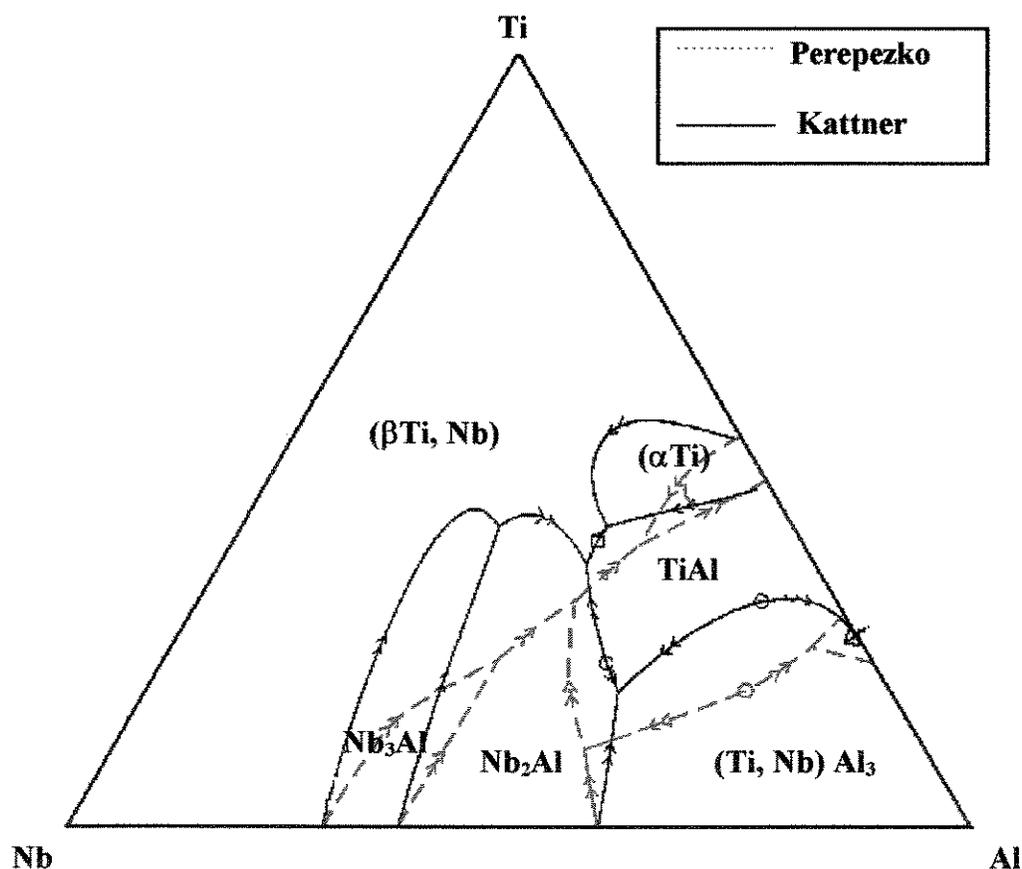


Figura 2.4. Diagrama mostrando as projeções liquidus propostas por Perepezko [Perepezko, 1990] e por Kattner [Kattner, 1992].

Recentemente, Zdziobek [Zdziobek, 1995] reavaliou as transformações propostas por Kattner e Perepesko e conclui que a reação neste ponto é de natureza peritética.

Da mesma forma que o sistema Nb-Al-Ti, o sistema ternário Nb-Al-Cr, apresenta diversas fases intermetálicas pertencentes aos sistemas Nb-Al, Nb-Cr e Cr-Al que direcionam a sua utilização para sistemas visando aplicação em temperaturas elevadas.

Kaufmann [Kaufmann, 1973], através de métodos computacionais, calculou diferentes isotermas para o sistema Nb-Cr-Al, assim como a projeção liquidus. Em seus estudos, para a composição 54Al-12Nb-34Cr (% em átomos), encontrou um ponto de fusão equivalente a 1.317°C, sendo verificadas as fases Cr, Cr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, NbAl<sub>3</sub> e Nb. Segundo o autor, para esta composição e temperatura seria possível a obtenção de um compósito in situ formado por uma matriz 50Al-55Cr-5Nb (% em átomos), reforçada por fibras de NbAl<sub>3</sub>.

O trabalho experimental de análise do diagrama ternário Nb-Cr-Al desenvolvido por Thomas [Thomas, 1976], foi realizado com o intuito de verificar a teoria computacional desenvolvida por Kaufmann [Kaufmann, 1973]. Nele, as amostras foram fundidas em um forno a arco, para diversas composições, sendo fundido primeiro o nióbio e o cromo, adicionando-se em seguida o alumínio. Thomas [Thomas, 1976] estabeleceu que o diagrama ternário Nb-Al-Cr apresenta um ponto de transformação entre 1.346°C e 1.366°C, localizado sobre um vale eutético monovariante descendo para um eutético quase binário entre Cr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NbAl<sub>3</sub>, correspondente à composição Nb<sub>12</sub>Al<sub>54</sub>Cr<sub>34</sub>.

Partindo dos estudos de Kaufmann [Kaufmann, 1973] e Thomas [Thomas, 1976], Costa [Costa, 1991] elaborou um levantamento das diversas isotermas do sistema Nb-Cr-Al. A partir da análise de Kaufmann [Kaufmann, 1992], Costa [Costa, 1991] através de análise térmica diferencial estabeleceu a temperatura de 1374°C, como sendo a da transformação eutética. No entanto, em seu estudo Costa [Costa, 1991] encontrou as fases Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> e NbAl<sub>3</sub>.

## 2.5. Técnicas de Processamento

Inúmeros compostos intermetálicos possuem em sua composição elementos reativos (por exemplo, titânio), muitas vezes associados a elementos susceptíveis à oxidação, o que tem levado a um estudo mais elaborado dos métodos de processamento destes materiais. A tabela 2.3 ilustra os intermetálicos disponíveis no mercado com os processos de fusão empregados.

Tabela 2.3. Composições e Técnicas de Processamento empregadas em Ligas Intermetálicas Comerciais.

<b>Liga (% em peso)</b>	<b>Processo de Fusão</b>
<b>IC-50</b> (11,3% Al; 88,0% Ni; 0,1% Zr; 0,02 %B)	<b>VIM</b> <i>(Vacuum Induction Melting)</i>
<b>IC-218</b> (8,5 %Al; 82,8 %Ni; 7,8 %Cr; 1,7% Zr; 0,02% B)	<b>ESR</b> <i>(Electroslag Refining)</i>
<b>IC-72</b> (11,7% Al; 84,3% Ni; 0,5% B; 3,5% Hf)	<b>VIM</b> <i>(Vacuum Induction Melting)</i>
<b>Ti-33,5Al</b> (66,4% Ti; 0,04% O; 0,01% Si; 0,02% Mn)	<b>PSC</b> <i>(Plasma Skull Casting)</i>

O processo VIM (Vacuum Induction Melting) é indicado para a fusão de elementos reativos ao oxigênio e nitrogênio, que precisam ser fundidos em atmosferas inertes, sendo atualmente empregado na fusão de superligas e de alguns compostos intermetálicos. A maior vantagem da utilização deste processo está na escória contínua, o que conduz a uma segregação dos elementos voláteis para a superfície, levando a um refino do processo. Como o vazamento do metal líquido é realizado em um molde estático, a microestrutura produzida caracteriza-se pela presença de micro e macrosegregação, sendo necessária a refusão do lingote para que o mesmo possa posteriormente ser deformado a quente ou a frio.

O refino dos lingotes obtidos no processo VIM, geralmente, é feito através do processos ESR-Electroslag Refining. A característica mais importante deste processo é a solidificação direcional da microestrutura, a qual é realizada da base do lingote em direção ao topo. A microestrutura resultante é homogênea, não ocorrendo a presença de segregações ou

defeitos, o que viabiliza a sua utilização.

Outro processo empregado para a fusão de compostos intermetálicos é o Processo de Fusão por Plasma (PFP), o qual caracteriza-se pela ionização de um gás através da passagem de uma corrente elétrica. A ionização do gás ocorre através da abertura do arco entre dois eletrodos, o que gera um calor intenso o qual é utilizado para a fusão do material. O princípio utilizado para a obtenção de ligas contendo titânio é o mesmo, exceto que os cadinhos utilizados são de cobre, refrigerados, além disso, três tochas são utilizadas para a obtenção do plasma. Este processo é conhecido como Plasma Skull Casting-PSC. A vantagem da utilização do plasma está na minimização da perda de elementos voláteis, uma vez que o processo é realizado em uma atmosfera controlada.

Além dos processos citados, a solidificação direcional tem sido extensivamente estudada como um método alternativo de obtenção de ligas intermetálicas, visando melhorar a ductilidade destes materiais à temperatura ambiente. Diversos tipos de métodos de solidificação têm sido pesquisados destacando-se o método Bridgman e Czochralski.

## **Capítulo 3**

### **Solidificação Direcional de Ligas Eutéticas para a Obtenção de Compósitos In Situ**

#### **3.1. Considerações Gerais**

O conceito de material compósito é bastante amplo. A maioria desses materiais consiste de uma fase envolvida por uma matriz, com o objetivo de obter características e propriedades específicas. Geralmente, os componentes ou fases não se dissolvem um no outro e podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre eles. Na prática, esta definição não pode ser aplicada de modo genérico. Ao nível atômico, as ligas metálicas e os polímeros poderiam ser classificados como compósitos, pois resultam da associação de diferentes elementos químicos. Ao nível microscópico, as ligas metálicas apresentam diferentes fases, como é o caso dos aços, que em determinadas condições de processamento apresentam a estrutura perlítica, que é formada pelas fases ferrita e cementita. Estas duas fases podem ser facilmente identificadas em um microscópio e dessa forma, tais ligas poderiam ser classificadas como materiais compósitos. Ao nível macroestrutural, os plásticos reforçados podem ter seus constituintes identificados sem auxílio de microscopia e assim, poderiam ser considerados como materiais compósitos. Assim, a definição de material compósito está necessariamente associada ao nível de grandeza considerado. Uma das definições mais apropriadas de material compósito está ligada a materiais sólidos que exibem mistura ou combinação de dois ou mais constituintes, diferentes em forma e composição e insolúveis um no outro. Em geral, um material compósito representa a combinação de dois ou mais materiais para resultar em um material que apresente propriedades e características superiores às de seus constituintes [Caram, 1993]; [Smith, 1990].

Existem diversas classes de material compósito. Atualmente, aqueles definidos como materiais compósitos de matriz metálica (CMM) podem ser considerados como os mais indicados na fabricação de componentes estruturais para operação em temperaturas elevadas e aparentam ser a melhor alternativa a curto prazo para tais aplicações. Os CMM, em função da técnica de obtenção empregada, podem ser de dois tipos, quais sejam: *in situ* e *ex situ*. Os materiais compósitos *in situ* são sistemas polifásicos onde o elemento de reforço é sintetizado juntamente com a matriz, durante a obtenção do produto final. Este fato se contrapõe com os materiais compósitos *ex situ*, onde a fase de reforço é sintetizada separadamente e em seguida, inserida na matriz em um processo subsequente, como nas técnicas de infiltração ou de consolidação de pós. As técnicas de preparação de materiais compósitos *in situ* permitem produzir uma variedade significativa de fases, incluindo as contínuas e descontínuas ou ainda, fases dúcteis ou frágeis [Aikin, 1997].

A utilização de métodos convencionais de produção de materiais compósitos, ou seja, aqueles métodos que resultam no tipo *ex situ*, é problemática quando o produto final é empregado em temperaturas elevadas. Nesse caso, a interface entre as fases constituintes do compósito, em geral, estão sujeitas à presença de reações interfaciais, o que indica instabilidade térmica entre as mesmas. No caso dos materiais compósitos *in situ* tal problema é minimizado à medida que a formação das fases ocorre, geralmente, dentro de um equilíbrio termodinâmico.

Dentre os materiais compósitos *in situ*, é possível classificá-los em duas classes principais, de acordo com o processo utilizado na formação de suas fases, quais sejam: formação no estado sólido e formação a partir da fase líquida. Como exemplo de formação no estado sólido, destacam-se a transformação eutetóide em aços. No caso de formação a partir do líquido, um dos processos mais eficientes é o obtido usando técnicas de solidificação de ligas metálicas com composições apropriadas. A partir da solidificação direcional de ligas eutéticas, é possível a obtenção de compósitos *in situ* com aplicações estruturais e não estruturais, sendo que o primeiro termo refere-se a materiais que podem ser submetidos a altas solicitações mecânicas, enquanto o segundo termo refere-se a materiais visando aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas, respectivamente. Os requisitos básicos para que um sistema eutético produza um material compósito *in situ* estão associados às propriedades mecânicas de suas fases e à possibilidade do mesmo ser transformado, de forma economicamente viável, em partes estruturais com geometrias específicas.

### 3.2. Reações Eutéticas

A solidificação de uma liga eutética constitui-se em um fenômeno bastante interessante, caracterizado pela formação de duas ou mais fases sólidas a partir do líquido eutético, com arranjo e morfologia microestrutural não observados em outros tipos de ligas. A figura 3.1 mostra um diagrama de fases para estas ligas, onde a reação eutética (eutético significa “fusão mais fácil”) ocorre na temperatura e composição eutéticas, sendo descrita pela seguinte relação:



ou seja, durante o resfriamento, uma fase líquida é transformada em duas fases sólidas distintas ( $\alpha$  e  $\beta$ ), ocorrendo a situação reversa no aquecimento.

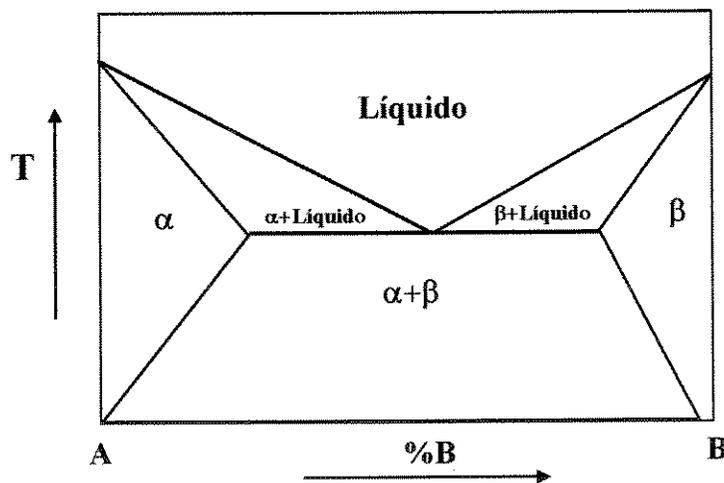


Figura 3.1. Diagrama de fases do tipo eutético.

A formação de uma das fases está diretamente associada à formação da outra, através da difusão atômica dos constituintes no líquido interfacial. As fases formadas possuem arranjos alternados e dimensões (largura) inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . A existência de duas ou mais fases, coexistindo em uma mesma microestrutura, leva à ocorrência de formas morfológicas muito distintas, as quais são influenciadas pela relação volumétrica entre as fases e pelas suas características interfaciais.

Devido ao tipo de crescimento, as microestruturas eutéticas envolvem uma série de morfologias, incluindo as microestruturas designadas de regulares. Essas microestruturas, por

apresentarem arranjos onde as fases ocupam posição definidas, uma em relação a outra, são de grande interesse. Basicamente, as estruturas regulares são classificadas em lamelares ou fibrosas, conforme ilustra a figura 3.2. Além dessas estruturas, existem ainda aquelas definidas como irregulares, onde o arranjo regular entre as fases é comprometido. No crescimento de eutéticos irregulares essa situação resulta em microestruturas com regularidade limitada e com arranjo de fases distante da forma ordenada encontrada nos eutéticos regulares. A figura 3.3. exibe dois exemplos extremos de microestruturas eutéticas. No primeiro caso, apresenta-se a microestrutura da liga eutética CoTaC, crescida direcionalmente e caracterizada por um arranjo bastante regular de fibras de TaC, em matriz de Co. A outra microestrutura foi obtida da liga eutética Al-Ge, que é do tipo irregular.

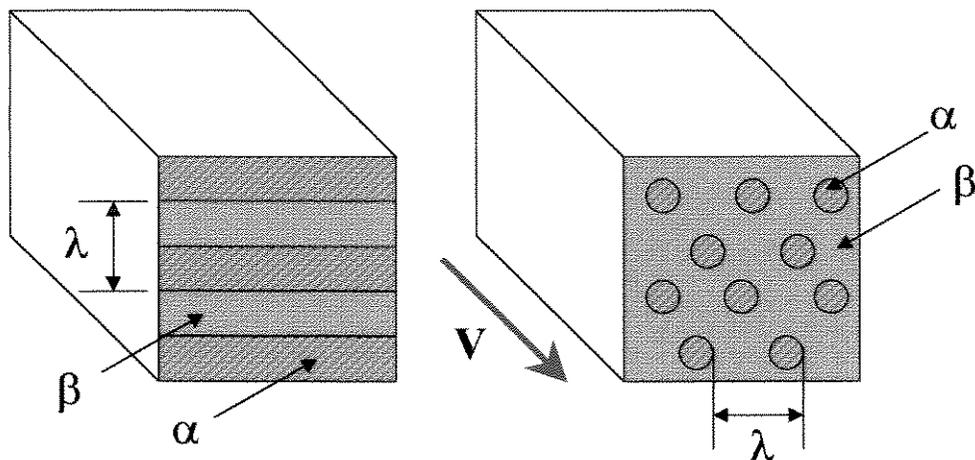


Figura 3.2. Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

A grande motivação em investigar as características envolvidas na formação de estruturas eutéticas é resultante da possível utilização delas na preparação de materiais compósitos. Nesse tipo de aplicação, o controle das variáveis do processo de solidificação é essencial na definição das características microestruturais do material solidificado, especialmente as dimensões das fases, sintetizadas no parâmetro que representa a menor distância entre duas fases ou mais especificamente, espaçamentos lamelares e fibrosos, que são vistos na figura 3.2.

A formação da microestrutura de ligas eutéticas está intimamente relacionada à natureza do crescimento que as fases apresentam durante a solidificação e à distribuição dos constituintes junto

ao líquido interfacial, que por sua vez afeta o superesfriamento da interface sólido/líquido.

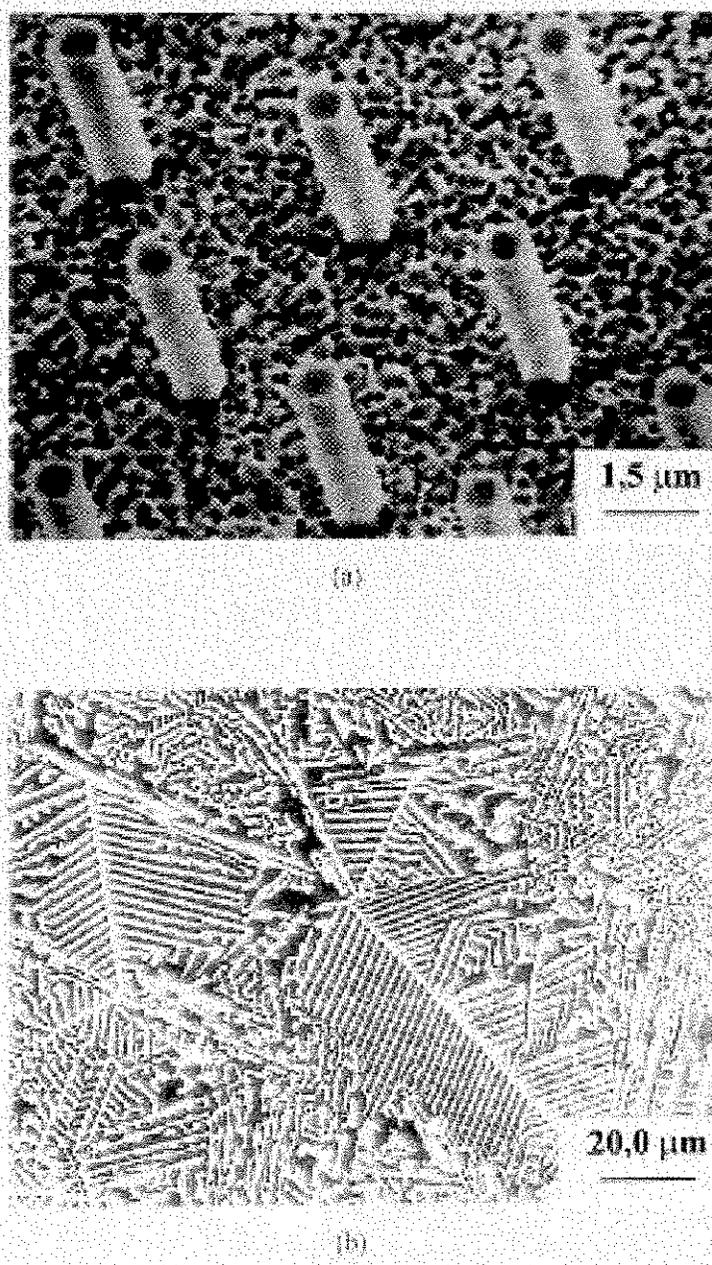


Figura 3.3. Arranjo das fases nas ligas de composição eutética: (a) Liga Co-Ta-C [May, 1975]; (b) Liga Al-Ge [Hogan, 1971].

### 3.3. Natureza do Crescimento Eutético

As transformações eutéticas podem ser observadas na maioria dos sistemas binários ou sistemas de maior grau. Esse tipo de transformação permite que o líquido de composição

eutética, ao solidificar-se, resulte em um sólido polifásico, envolvendo fases formadas por compostos intermetálicos ou soluções sólidas.

O fato do sólido formado ser polifásico torna a classificação das microestruturas eutéticas muito difícil, pois as características individuais das fases constituintes quase sempre são alteradas na presença da outra fase, o que limita a previsão da natureza dessas ligas. A morfologia das microestruturas eutéticas é resultado de diversos fatores, incluindo as condições de solidificação, das características das fases constituintes e do diagrama de fases do sistema.

A figura 3.4 exemplifica, de forma simplificada, os tipos de microestruturas eutéticas mais comuns. Nesse diagrama, as figuras 3.4.a e 3.4.b apresentam estruturas do tipo regular, enquanto que as figuras 3.4.c e 3.4.d mostram estruturas irregulares. As diferenças dos tipos microestruturais exibidos nas figuras 3.4.a e 3.4.b, e também entre 3.4.c e 3.4.d estão ligadas às frações volumétricas das fases. Enquanto que em 3.4.a e 3.4.c, as frações volumétricas têm valores semelhantes, em 3.4.b e 3.4.d, as frações volumétricas são bastante diferentes.

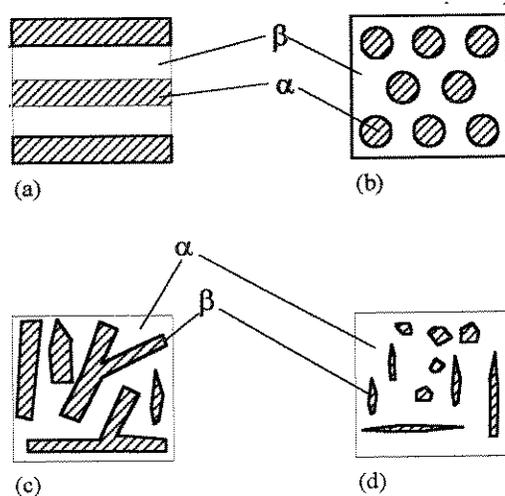


Figura 3.4. Diagrama esquemático das estruturas eutéticas regulares e irregulares: (a) estrutura regular lamelar; (b) estrutura regular fibrosa; (c) estrutura irregular com fase facetada de alta fração volumétrica; (d) estrutura irregular com fase facetada de baixa fração volumétrica.

As primeiras tentativas de classificar as microestruturas eutéticas foram elaboradas há

mais de 80 anos [Taran, 1992]. De acordo com Hogan e co-autores [Hogan, 1971], somente meio século mais tarde é que as investigações sobre a formação das estruturas eutéticas tornaram-se mais aprofundadas, quando o modo de crescimento de cada fase foi levado em consideração, destacando-se os estudos elaborados por Scheil [Scheil, 1954]. Scheil elaborou uma nova tentativa de classificação, dividindo as microestruturas eutéticas em: normais, anômalas e globulares.

Na proposta de Scheil, nas ligas normais, as fases podiam crescer paralelas, uma em relação a outra, e com a mesma taxa de crescimento. As estruturas anômalas eram descritas como aquelas onde as fases sólidas não exibiam as mesmas velocidades de crescimento, e assim, as morfologias resultantes não exibiam arranjos ordenados. O fenômeno interessante observado por Scheil relaciona-se aos contornos de grãos nessas microestruturas. Enquanto que em microestruturas definidas como anômalas, não era possível identificar os contornos de grão, nas normais, esses contornos eram perfeitamente visíveis. Finalmente, as estruturas globulares limitavam-se aos casos de ligas contendo carbono como uma das fases. O principal trabalho associado à identificação e previsão de microestruturas eutéticas foi elaborado em meados dos anos 60, por Hunt e Jackson [Hunt, 1966]. O modelo proposto envolvia a classificação das microestruturas em função das características de solidificação de suas fases, de forma individual. Após mais de três décadas e inúmeras novas tentativas de classificação, o modelo de Hunt e Jackson permanece como o mais aceito. Os princípios desta análise foram baseados no modelo de crescimento concebido por Jackson [Jackson, 1958].

O modelo de Jackson afirma que na solidificação, a interface sólido/líquido depende da entropia de fusão do material e de suas características cristalográficas, o que pode resultar em duas morfologias interfaciais: interface difusa ou não facetada, onde ocorre completa anisotropia cristalográfica, e interface facetada, onde o crescimento ocorre em direções preferenciais, associadas a superfícies interfaciais atômicamente planas. A figura 3.5 apresenta dois exemplos clássicos dessas interfaces, obtidos da solidificação dos compostos orgânicos salol e  $\text{CBr}_4$ , que em crescimento apresentam as morfologias facetada e não facetada, respectivamente [Hunt, 1966]. De acordo com o modelo de Jackson, as interfaces não facetadas ocorrem quando o material exibe baixo valor de entropia de fusão ( $\Delta s_f = L_f/T_f$ ), enquanto que as interfaces facetadas são exibidas por materiais de alto valor de entropia de fusão.

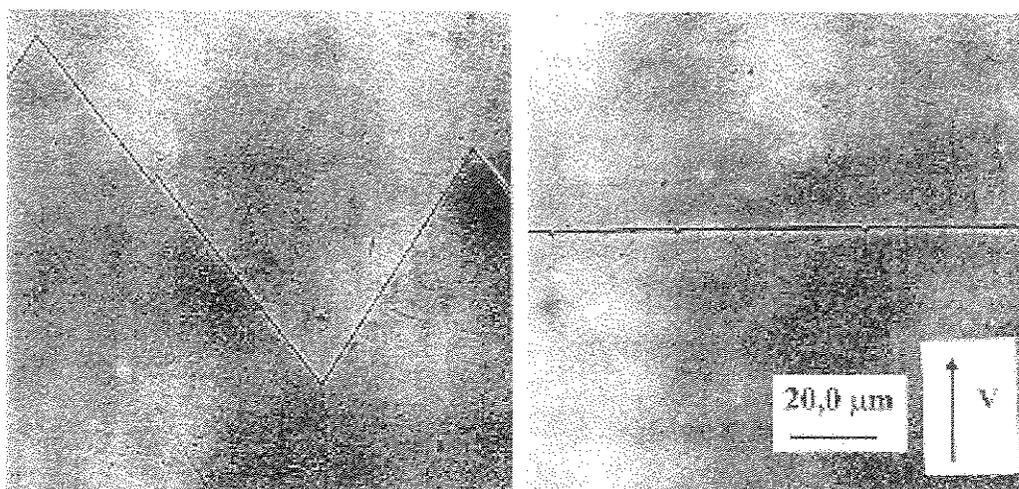
(a) Salol ( $\alpha \approx 7$ )(b) Tetrabrometo de Carbono ( $\alpha \approx 1$ )

Figura 3.5. Interface sólido/líquido na solidificação de compostos orgânicos transparentes: (a) Interface facetada do salol; (b) Interface não facetada do tetrabrometo de carbono.

O modelo de Jackson foi formulado a partir dos mecanismos envolvidos na formação do sólido, quando átomos do líquido são transferidos à fase sólida. As características envolvidas nessa transferência determinam a estrutura interfacial e a morfologia do sólido formado. A partir de considerações termodinâmica, esse modelo assume que a solidificação é função da variação da energia livre da interface, de acordo com o número de átomos presentes no plano limite das fases sólidas e líquida. De acordo com Jackson, essa variação é calculada pela equação:

$$\frac{\Delta E}{nR T_f} = \alpha x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) \quad (3.2)$$

onde  $\Delta E$  é a variação da energia livre na interface,  $n$  é o número de posições atômicas no plano interfacial,  $R$  é a constante dos gases,  $T_f$  é a temperatura de fusão,  $x$  é calculado a partir do número de átomos no plano interfacial e  $\alpha$  está associado à entropia de fusão do material e a sua estrutura cristalina, e pode ser calculado pela relação:

$$\alpha = \frac{S_f}{R} \xi \quad (3.3)$$

onde  $s_f$  é a entropia de fusão e  $\xi$  varia entre 0,5 e 1,0 e representa a relação entre número de vizinhos de um átomo, no plano interfacial e o número de coordenação.

A partir da equação 3.2, a variação de energia livre interfacial é calculada em função de  $\alpha$  e da fração de átomos ocupando o plano interfacial,  $x$  [Caram, 1993]. A figura 3.6 exibe o comportamento da variação da energia em função de  $\alpha$  e  $x$ . De acordo com a análise dessa superfície, a solidificação ocorre, para valores de  $\alpha$  constantes, quando a variação de energia tem seus pontos de mínimo.

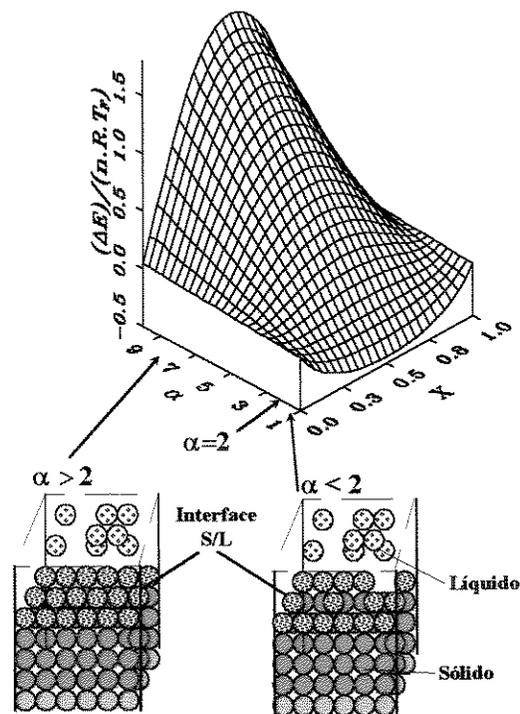


Figura 3.6. Variação de energia livre na adição de átomos a uma fase sólida, a partir do líquido, em função de  $x$  e  $\alpha$  [Caram, 1993].

Portanto, conclui-se que a solidificação pode ocorrer de duas maneiras básicas. Quando a energia livre da interface é mínima para valores de  $x$  próximos a 0,5. Tal condição de transformação ocorre quando a formação de um novo plano atômico no sólido sem que haja necessidade de que o plano anterior esteja completo. Esta situação é observada durante o crescimento difuso ou não facetado. Quando a variação de energia livre é mínima para  $x$  igual a 1,0, o crescimento ocorre se um novo plano atômico surgir, o que resulta em nucleação

sobre o plano interfacial anterior, e conseqüentemente, superesfriamento cinético significativo. Tal situação é observada no crescimento facetado. A tabela 3.1 exibe valores de  $\alpha/x$  para diversos materiais. A partir da interpretação da figura 3.6, define-se que quando  $\alpha$  for inferior a 2, a microestrutura resultante é do tipo não facetada, comum em metais. Se  $\alpha$  for superior a 2, a microestrutura será formada por fases facetadas, normalmente observada em materiais cerâmicos, poliméricos e compostos intermetálicos. Utilizando a teoria desenvolvida por Jackson, Hunt e Jackson [Hunt, 1966] classificaram as estruturas eutéticas em três classes:

- a. Ligas eutéticas com fases não facetada/não facetada;
- b. Ligas eutéticas com fases facetada/não facetada;
- c. Ligas eutéticas com fases facetada/facetada.

Tabela 3.1. Valores de  $\alpha/x$  para diversas substâncias [Fisher, 1978].

Substância	$\alpha/x$
SiO <sub>2</sub>	0,84
Fe	0,91
P	0,95
Al	1,34
Ga	2,21
H <sub>2</sub> O	2,63
C	3,07
NaCl	3,12
Si	3,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,64
MgZn <sub>2</sub>	5,91
ThO <sub>2</sub>	41,60

### **3.3.a. Ligas Eutéticas com Fases Não Facetada/Não Facetada**

Quando as duas fases do sistema eutético exibem baixos valores de entropia de fusão, ambas crescem de maneira não facetada. Nesse caso, as microestruturas obtidas são do tipo regular. Dependendo da fração volumétrica das fases, a microestrutura resultante pode ser do tipo fibrosa ou lamelar. No crescimento regular, as fases crescem lado a lado, permitindo que átomos segregados para o líquido por uma fase, sejam agregados no crescimento da outra fase. Quando as interfaces não facetada/não facetada estão presentes, o crescimento do sólido pode ocorrer em qualquer direção, dependendo basicamente do fluxo de calor. Caso as frações volumétricas das fases sejam equivalentes, as microestruturas podem ser lamelares. Caso seus valores sejam muito diferentes, a microestrutura resultante será do tipo fibrosa. A estrutura lamelar é formada por placas das fases constituintes e colocadas lado a lado. Na estrutura fibrosa, a fase de menor fração volumétrica é envolvida pela de maior fração.

### **3.3.b. Ligas Eutéticas com Fases Não Facetada/ Facetada**

Caso uma das fases constituintes exiba alta entropia de fusão, e conseqüentemente, tem solidificação do tipo facetada, a microestrutura resultante pode ser do tipo regular ou irregular, dependendo das condições de crescimento associadas à taxa de crescimento e ao gradiente térmico, e ainda, à fração volumétrica das fases. Quando a taxa de crescimento é baixa, e a fase facetada é de pequena fração volumétrica, a estrutura eutética pode ser regular [McLean, 1983]. Caso as condições de crescimento não sejam favoráveis, a microestrutura será do tipo irregular.

### **3.3.c. Ligas Eutéticas com Fases Facetada/Facetada**

Quando as duas fases constituintes do eutético exibem alto valor de entropia de fusão, ambas as fases são do tipo facetada e o crescimento ocorre de forma independente, para cada uma das fases. Como o crescimento dessas fases nem sempre ocorre lado ao lado, formam-se microestruturas irregulares. O crescimento eutético com fases facetada/facetada pode ser observado em sistemas metálicos onde existem fases intermetálicas formando reações eutéticas.

A teoria proposta Hunt e Jackson [Hunt, 1966], apesar de apresentar algumas limitações, é a mais completa disponível na literatura. Segundo Elliot [Elliot, 1977], essa proposta é incompleta por não envolver a alteração das características termofísicas de uma fase na outra. Nos últimos 30 anos, após a apresentação do modelo de classificação elaborado por

Hunt e Jackson [Hunt, 1966], diversos trabalhos de classificação das ligas eutéticas foram propostos e dentre os mesmos, apenas aquele concebido por Podolinsky e co-autores [Podolinsky, 1989] pode ser considerado importante. De acordo com esse estudo, a classificação e previsão de microestruturas eutéticas apenas torna-se possível quando o efeito de uma fase em outra, especificamente a adsorção entre as fases, é considerada. Desse modelo de classificação surgem duas classes de ligas eutéticas: as regulares, que são formadas quando a natureza não facetada de uma das fases é incrementada com a presença da outra fase, e as anômalas, que ocorrem quando a natureza não facetada das duas fases é eliminada com a presença da outra fase.

### **3.4. Zona de Crescimento Cooperativo**

Considerando os conceitos apresentados, conclui-se que estruturas eutéticas somente podem ser obtidas em amostras exibindo composição exatamente igual à eutética. Porém, na prática, microestruturas totalmente eutéticas são obtidas a partir de líquidos com composição em uma faixa de valores próximos à composição eutética e em temperaturas inferiores à eutética. Esse tipo de fenômeno está associado ao conceito de zona de crescimento cooperativo. Essa faixa de composições e temperaturas, onde a formação do eutético ocorre a partir de crescimento cooperativo, é designada de zona de crescimento cooperativo (ZCC), e ela representa um conjunto de condições (composição e superesfriamento) que permitem produzir estruturas totalmente eutéticas, sem a presença de fases primárias. Segundo Kurz e Fisher [Kurz, 1979], os primeiros trabalhos sobre a ZCC foram elaborados por Tammann e Botschwar em 1926. Esses pesquisadores avaliaram as correlações entre taxa de solidificação e temperatura de crescimento eutético em ligas formadas a partir de compostos orgânicos. Os resultados obtidos por esses pesquisadores levaram à conclusão que, em certas condições, a estrutura eutética poderia ser formada mais rapidamente que as fases primárias, em um processo competitivo que limitaria o crescimento dessas fases. Dessa forma, microestruturas constituídas essencialmente por eutéticos seriam formadas a partir de líquidos com composições não eutéticas e em temperaturas inferiores à eutética. De acordo com Chadwick [Chadwick, 1967], o conceito de ZCC foi consolidado a partir dos estudos elaborados por Kofler a respeito do crescimento eutético em ligas orgânicas. Tais estudos possibilitaram concluir que existem, em sistemas binários, dois tipos de ZCC, quais sejam: (a) ZCC simétrica em relação ao ponto eutético (figura 3.7.a) e (b) ZCC assimétrica (figura 3.7.b). Se uma liga de composição exatamente igual à eutética e com diagrama de fases contendo ZCC simétrica, é

solidificada, a microestrutura eutética é obtida em uma ampla faixa de temperaturas iguais e inferiores à eutética. Essas temperaturas estão ligadas a diferentes taxas de crescimento. À medida que a taxa de crescimento aumenta, a temperatura da transformação diminui. Porém, quando uma liga exibe ZCC assimétrica, a transformação sob taxas elevadas de crescimento leva à formação de fases primárias, com morfologias dendríticas da fase  $\alpha$  ou da fase  $\beta$ . Em geral, as ZCC assimétricas são formadas em sistemas onde uma das fases solidifica-se com características facetadas. De acordo com Kurz [Kurz, 1992], as ZCC assimétricas são observadas em sistemas eutéticos que produzem eutéticos irregulares.

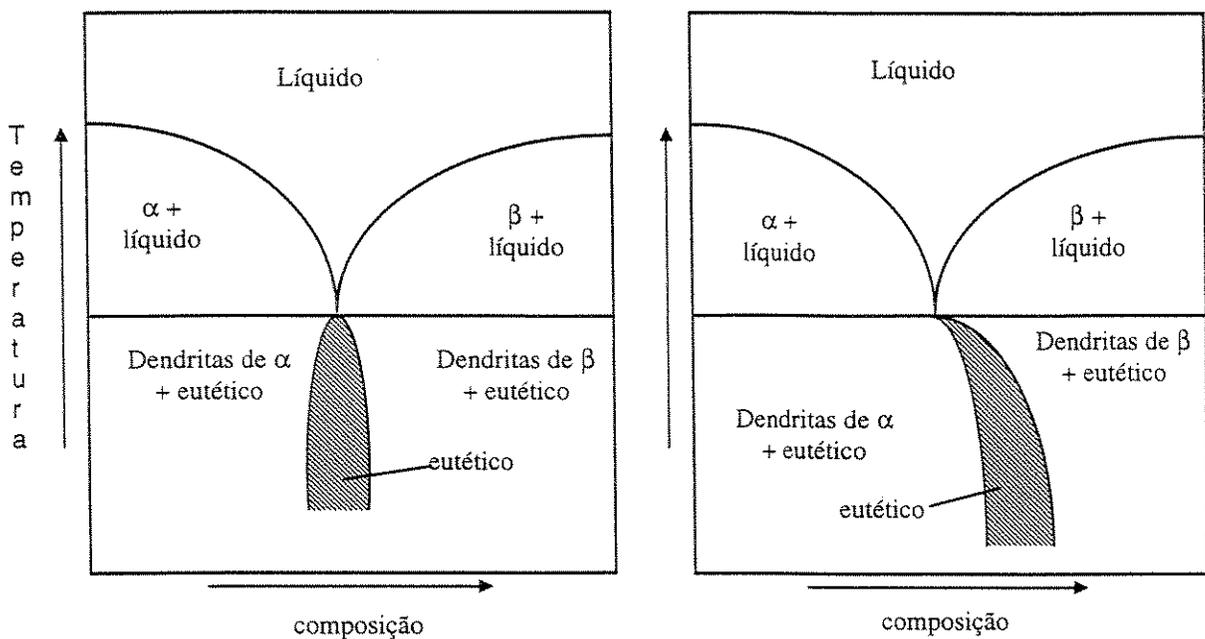


Figura 3.7. Diagrama esquemático dos tipos de ZCC: (a) ZCC simétrica; (b) ZCC assimétrica.

A ZCC está ligada ao crescimento dentro de uma faixa de condições, onde a interface desenvolve-se com morfologia plana e estável. Se o crescimento ocorrer fora dessas condições, a interface plana deixa de ser estável. Na figura 3.8 é apresentado o processo de quebra da estabilidade de uma interface inicialmente plana. Nessa ilustração, são diferenciados dois tipos de quebra de estabilidade, causados por fenômenos distintos. No primeiro caso (figura 3.8.a), tem-se a quebra da estabilidade em apenas uma das fases, que ocorre, geralmente, em ligas com composições diferentes da eutética e fora da ZCC. Uma das duas fases da estrutura eutética cresce à frente da interface, resultando em uma estrutura contendo dendritas da fase primária e o eutético. No segundo caso (figura 3.8.b), ocorre a quebra da estabilidade de ambas as fases, que é resultado da presença de um terceiro elemento na liga.

Tal elemento, durante a solidificação, é rejeitado por ambas as fases, e dependendo do valor da razão  $G/V$ , o fenômeno de superesfriamento constitucional pode ocorrer, resultando na degeneração da interface plana, o que pode levar a células ou dendritas eutéticas.

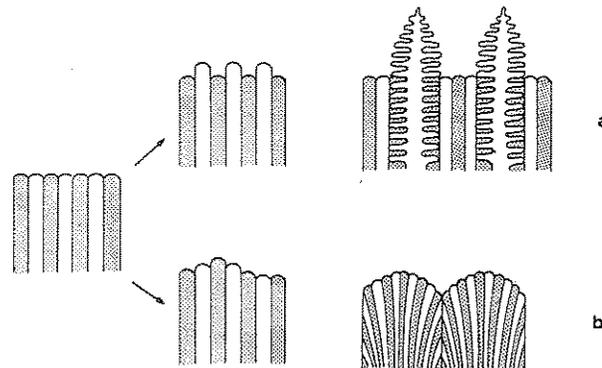
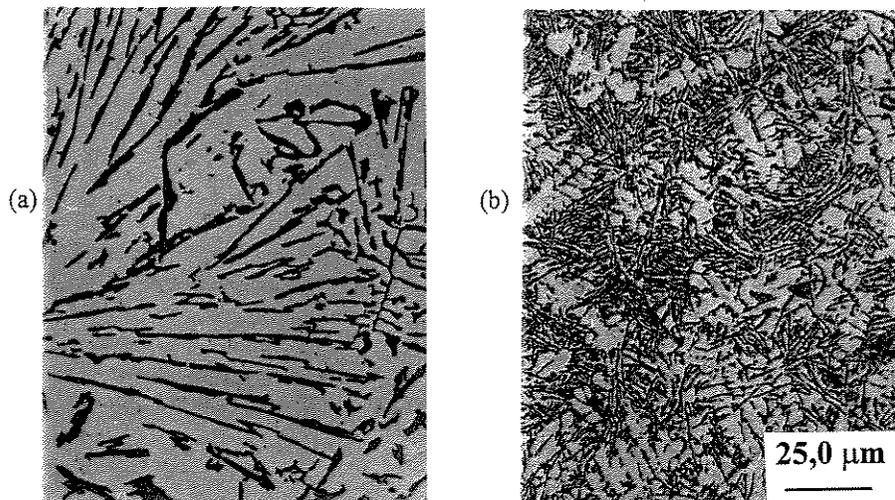


Figura 3.8. Tipos de quebra da estabilidade interfacial: (a) Quebra da estabilidade de apenas uma fase; (b) Quebra da estabilidade de ambas as fases [Kurz, 1992].

A microestrutura da liga eutética Al-Si (12,5%Si em peso) é um exemplo bastante interessante da existência da ZCC. A figura 3.9 exibe microestruturas dessa liga solidificada sob diferentes condições.



(a)

(b)

Figura 3.9. Microestruturas da liga eutética Al-12,5%Si: (a) solidificação sob baixo valor de superesfriamento; (b) solidificação sob valor de superesfriamento elevado [Santos, 1977].

No primeiro caso (a), a solidificação ocorreu sob baixas taxas de crescimento, o que está associado a pequenos valores de superesfriamento interfacial. O resultado é uma microestrutura eutética do tipo irregular formada dentro da ZCC. No segundo caso (b), o crescimento foi obtido sob elevada taxa de resfriamento (elevado valor de superesfriamento), o que levou à formação de dendritas da fase primária rica em alumínio, envolvida por uma estrutura eutética bastante fina. Nesse último caso, o crescimento ocorreu fora da ZCC.

### 3.5. Crescimento Eutético Regular

Em algumas ligas, o crescimento eutético é bastante distinto dos demais casos e a formação das fases sólidas envolve mecanismos bastante intrigantes. Em tal situação, o crescimento de cada uma das fases depende do crescimento da outra fase. Tal fenômeno está associado à rejeição e consumo de soluto junto ao líquido interfacial e é chamado de denominado de crescimento cooperativo. A figura 3.10 exibe um diagrama de fases com as composições envolvidas na análise do crescimento cooperativo.

A solidificação do líquido de composição eutética leva à formação de duas fases sólidas,  $\alpha$  e  $\beta$ , com quantidades distintas de A e B, em relação à composição eutética. Neste caso, a fase  $\alpha$  é rica no elemento A, enquanto a fase  $\beta$  no elemento B, ambas em relação à composição eutética. Na formação da fase  $\alpha$ , a quantidade de átomos do tipo B no líquido a se solidificar deve ser reduzida, o que ocorre a partir da segregação desses átomos, para o líquido. Com isso, forma-se uma região rica em átomos B no líquido que encontra-se junto à interface, à frente de  $\alpha$ . Da mesma maneira, o crescimento da fase  $\beta$  acontece com a diminuição de átomos de A, concentrando-os, da mesma forma, na região líquida junto à interface, à frente da fase  $\beta$ . A quantidade de átomos rejeitados durante a formação de cada fase pode ser obtida através do diagrama de fases.

O crescimento cooperativo faz com que a formação de cada uma das fases aconteça a partir do consumo de átomos acumulados à frente da fase adjacente, através de difusão atômica no líquido próximo à interface, em um processo conhecido como fluxo cruzado.

O acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial promove alterações constitucionais no mesmo, alterando, por conseqüência, a temperatura da transformação eutética. A existência do superesfriamento interfacial leva à ocorrência da transformação em uma temperatura abaixo

da eutética.

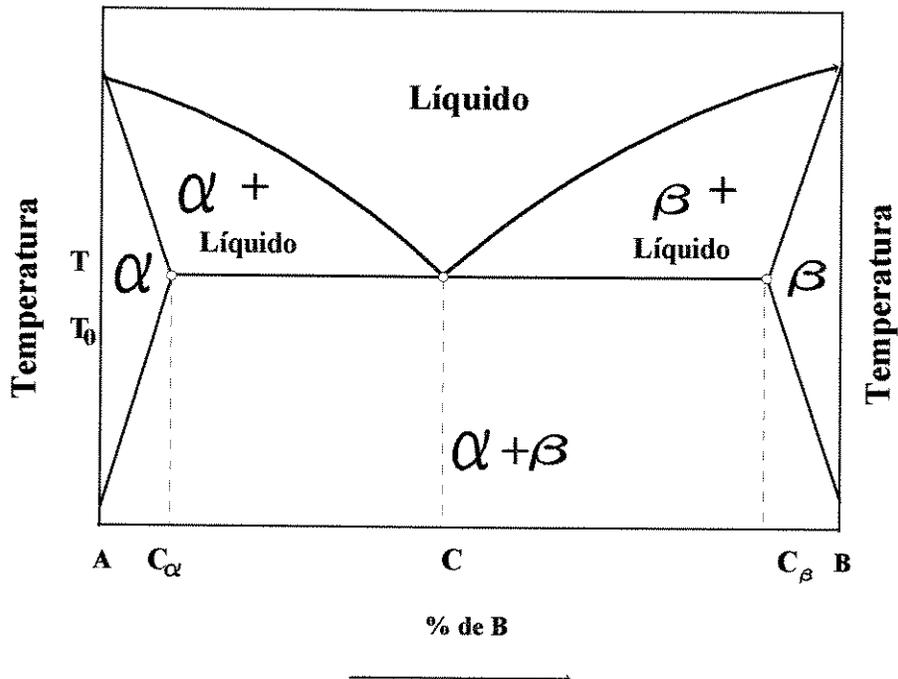


Figura 3.10. Diagrama de fases de sistema binário contendo transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.

### 3.6. Perfil dos Constituintes no Líquido Interfacial

Quando considera-se o fluxo atômico de um ponto à frente de uma fase, para outro ponto à frente da fase adjacente, é importante considerar o fato que a distância percorrida pelos átomos é variável. Certamente, um átomo localizado à frente da região central da lamela percorre um percurso maior, até a outra lamela, do que um localizado à frente da interface das fases sólidas. Esta distribuição do soluto acarreta em diferentes superesfriamentos ao longo da interface.

De acordo com Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o crescimento eutético realiza-se em uma única temperatura na interface sólido/líquido, ou seja, com um único grau de superesfriamento. Para compensar a variação que existe na composição do líquido, que provocaria diferentes superesfriamentos, foi adicionado a este superesfriamento uma parcela correspondente à curvatura da interface sólido/líquido (associado ao efeito de capilaridade de

Gibbs-Thomson). O superesfriamento devido à curvatura apresenta sinal oposto ao superesfriamento devido à variação constitucional do líquido. Como a natureza da microestrutura eutética depende do superesfriamento interfacial total, a determinação da distribuição de soluto durante o crescimento eutético é fundamental.

A distribuição de soluto junto ao líquido interfacial pode ser determinada pela análise dos fluxos atômicos junto à interface. No caso do crescimento eutético regular lamelar, tais fluxos envolvem apenas duas dimensões, enquanto que o crescimento fibroso envolve as três dimensões. No caso do crescimento lamelar, os fluxos ocorrem de três formas distintas:

- a. Fluxo atômico na direção normal à interface, em direção ao líquido;
- b. Fluxo atômico normal à direção de crescimento, de um ponto à frente da fase  $\alpha$  para um ponto à frente da fase  $\beta$ ;
- c. Fluxo atômico normal à direção de crescimento, de um ponto à frente da fase  $\beta$  para um ponto à frente da fase  $\alpha$ .

A análise do crescimento de ligas eutéticas pode ser efetuada através da adoção da solidificação direcional. Na elaboração de tal análise, considera-se que o regime estacionário foi atingido, que o transporte de massa na fase líquida acontece apenas por difusão atômica e que a difusão atômica na fase sólida é nula. Em tal caso, dois tipos de fluxo de massa no líquido podem ser constatados, como mostra a figura 3.11:

- a. Fluxo atômico devido à variação da composição do líquido e dado pela 1ª lei de Fick:

$$J_1 = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.4)$$

onde  $x$  é a distância paralela à interface,  $y$  é a distância normal a essa interface,  $C$  é a composição do líquido e  $D$  é o coeficiente de difusão atômica no líquido, que aqui será considerado constante em relação à temperatura e posição;

- b. Fluxo resultante do movimento da interface sólido/líquido:

$$J_2 = -VC \quad (3.5)$$

onde  $V$  é a velocidade de solidificação.

O fluxo total de massa, que é representado por  $J_T$ , é resultado da soma das duas parcelas:

$$J_T = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) - VC \quad (3.6)$$

O balanço de massa em um elemento diferencial no líquido conduz à seguinte relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J_T \quad (3.7)$$

onde  $t$  é o tempo.

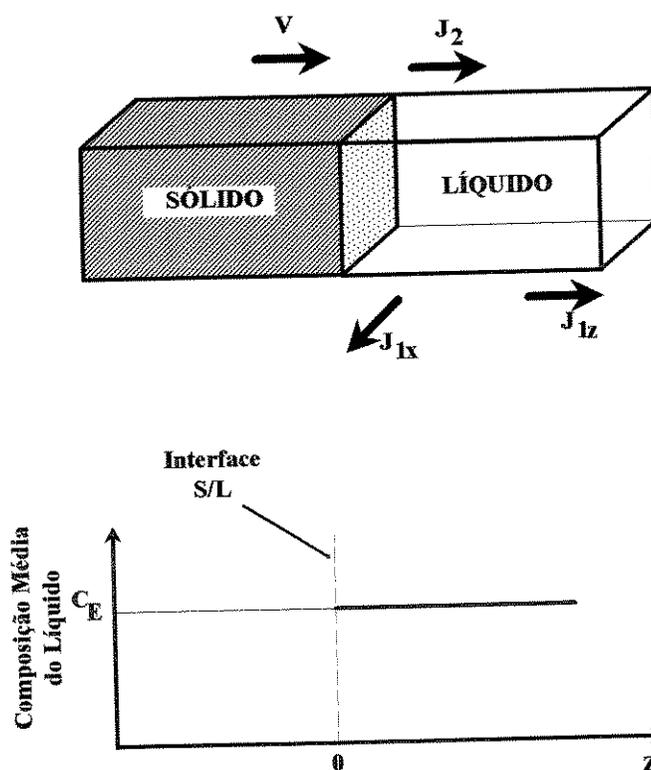


Figura 3.11. Fluxos atômicos presentes durante a solidificação direcional de ligas eutéticas lamelares.

Para o caso de regime estacionário, ( $\partial C/\partial t=0$ ) e a equação 3.7 torna-se igual a:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.8)$$

A equação 3.8 permite obter a distribuição de soluto durante o crescimento direcional de ligas eutéticas. Sua solução, no caso de ligas eutéticas lamelares, envolve a aplicação das condições de contorno do problema. As condições de contorno são as seguintes:

a. A variação da composição entre as fases sólida e líquida interfaciais está associada ao fluxo de massa interfacial (1ª lei de Fick), ou:

em  $z=0$ , à frente da fase  $\alpha$ :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V}{D}[C - C_{\alpha}] \quad (3.9.a)$$

e em  $z=0$ , à frente da fase  $\beta$ :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V}{D}[C - C_{\beta}] \quad (3.9.b)$$

b. Em um ponto distante da interface sólido/líquido, a composição é única e igual à composição eutética, ou seja, em  $z \rightarrow \infty$  (para crescimento de ligas com composição eutética):

$$C_{z \rightarrow \infty} = C_E \quad (3.10)$$

c. Como a variação da composição do líquido ao longo da interface é periódica, a seguinte relação é válida:

$$C_{x=0} = C_{x=\lambda} \quad (3.11)$$

### 3.7. Análise e Solução de Jackson e Hunt

A partir da solução da equação 3.8, Jackson e Hunt [Jackson, 1966] apresentaram um modelo analítico do crescimento de ligas eutéticas regulares. Neste modelo, a distância de difusão no líquido,  $D/V$ , foi considerada muito maior que o espaçamento entre as fases,  $\lambda$ . Esta consideração é válida para taxas de solidificação reduzidas. Além disso, considerou-se também que o superesfriamento interfacial é muito pequeno, pois a composição do líquido é aproximadamente a eutética, e ainda, que a interface é microscopicamente plana.

Através da solução da equação 3.8 é possível determinar a distribuição dos constituintes do

sistema eutético no líquido próximo à interface sólido/líquido. Nesta equação,  $C$  é a composição do líquido,  $C_E$  é a composição eutética dada pelo diagrama da figura 3.10,  $x$  é a direção paralela à interface e  $z$  é a direção de crescimento (normal à interface).

A solução desta equação envolve a identificação de características geométricas do crescimento lamelar, conforme mostra a figura 3.12. Em tal ilustração,  $S_\alpha$  é a meia espessura da lamela da fase  $\alpha$ ,  $S_\beta$  é a meia espessura da lamela da fase  $\beta$  e  $x=0$  situa-se no meio da fase  $\alpha$ . De acordo com o trabalho de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], a composição do líquido interfacial, em função da posição ao longo da interface, é dada por:

$$C(x, z) = C_E + C_\infty + B_0 e^{\left(\frac{v}{D}z\right)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{\left(\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right)} \quad (3.12)$$

onde:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (3.13)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{v}{D} C_0 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (3.14)$$

$$C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta \quad (3.15)$$

$$C_0^\alpha = C_E - C_\alpha \quad (3.16)$$

$$C_0^\beta = C_\beta - C_E \quad (3.17)$$

As concentrações  $C_\alpha$  e  $C_\beta$  também são obtidas a partir da figura 3.10. Na solução de Jackson e Hunt, foi assumido que a composição inicial da liga poderia ser diferente da composição eutética. Assim,  $C_\infty$  representa a diferença entre a composição longe da interface sólido/líquido e a

composição eutética, ou seja:

$$C_{\infty} = C - C_E \quad (3.18)$$

A equação 3.12 permite a obtenção do perfil de concentração de soluto na interface sólido/líquido. Com tal informação, é possível calcular o superesfriamento do líquido junto à interface, com o auxílio do diagrama de fases do sistema em questão. O cálculo utiliza-se dos valores das inclinações da linha liquidus,  $m$ , para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. No cálculo do superesfriamento interfacial, determina-se a composição média na interface de cada fase. A composição média do líquido interfacial da fase  $\alpha$  é calculada a partir da equação:

$$\bar{C}_{\alpha} = C_E + C_{\infty} + B_0 + \frac{1}{S_{\alpha}} \int_0^{S_{\alpha}} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \left[ \frac{n\pi x}{S_{\alpha} + S_{\beta}} \right] dx \quad (3.19)$$

que equivale a:

$$\bar{C}_{\alpha} = C_E + C_{\infty} + B_0 + 2 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\alpha}} \frac{V}{D} C_0 P \quad (3.20)$$

O mesmo vale para a determinação da composição do líquido interfacial associado à fase  $\beta$ , ou seja:

$$\bar{C}_{\beta} = C_E + C_{\infty} + B_0 - 2 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} \frac{V}{D} C_0 P \quad (3.21)$$

onde o parâmetro  $P$  é igual a:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[ \text{sen} \left( \frac{n\pi S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}} \right) \right]^2 \quad (3.22)$$

A tabela 3.2. apresenta valores de  $P$  em função da relação volumétrica das fases.

Tabela 3.2. Valores de P apresentado por Jackson e Hunt [Jackson, 1966].

$\frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}$	$P = \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \left[ \text{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \right]^2$
0	0,0
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,0

Jackson e Hunt [Jackson, 1966] fizeram uso em seu trabalho das curvaturas médias da interface sólido/líquido à frente das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Estes termos são dados por:

$$\frac{1}{R_\alpha(x)} = \frac{1}{S_\alpha} \text{sen}\theta \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{R_\beta(x)} = \frac{1}{S_\beta} \text{sen}\theta \quad (3.24)$$

O ângulo  $\theta$  e a meia espessura  $S$  são mostrados na figura 3.13.

De acordo com a análise de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o crescimento de ligas eutéticas depende fundamentalmente, entre outros fatores, do grau do superesfriamento do líquido interfacial. Conhecendo-se este parâmetro, é possível estabelecer características do crescimento eutético, uma vez que a estabilidade do crescimento dessas ligas está associada a ele.

O grau de superesfriamento interfacial é obtido da diferença entre a temperatura eutética  $T_E$  e a temperatura real da interface sólido/líquido,  $T_I$ . Quando em equilíbrio, ou seja, se as fases sólidas apresentam velocidade de crescimento nula, o superesfriamento é igual a zero.

Contudo, as condições observadas experimentalmente no crescimento eutético, sempre envolvem velocidades de crescimento diferentes de zero, o que resulta no superesfriamento interfacial. Segundo os autores, este superesfriamento é o resultado da soma de três termos, quais sejam: superesfriamento devido à variação constitucional do líquido ( $\Delta T_C$ ), superesfriamento devido à curvatura da interface ( $\Delta T_R$ ), e superesfriamento devido à cinética do processo ( $\Delta T_K$ ), ou seja:

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K \quad (3.25)$$

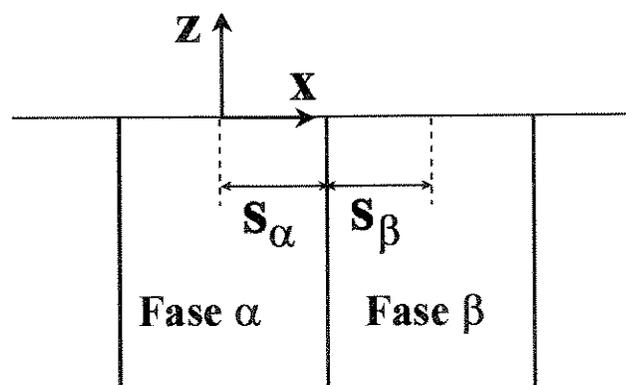


Figura 3.12. Meias espessuras das interfaces das fases  $\alpha$  e  $\beta$ ,  $S_\alpha$  e  $S_\beta$ , respectivamente [Jackson, 1966].

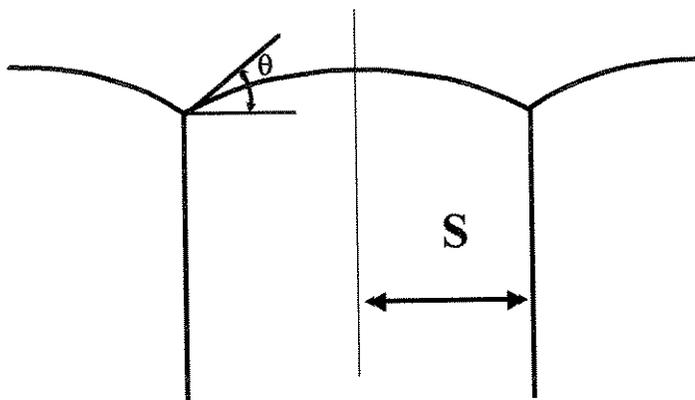


Figura 3.13. Diagrama esquemático do valor de  $\theta$  e  $S$  no crescimento lamelar [Jackson, 1966].

O superesfriamento constitucional,  $\Delta T_C$ , é dado por:

$$\Delta T_C = m[C_E - C(x)] \quad (3.26)$$

onde  $m$  é a inclinação da curva liquidus associada a uma das fases no ponto  $x$  e  $C(x)$  é a composição da interface no ponto  $x$ . O superesfriamento devido à curvatura da interface,  $\Delta T_R$ , é dado por:

$$\Delta T_R = \frac{a}{R(x)} \quad (3.27)$$

onde " $a$ " é uma constante fornecida pela relação de Gibbs-Thomson [Jackson, 1966] e  $R(x)$  é o raio de curvatura local da interface.

O superesfriamento cinético é função da diferença de potencial químico que move a transformação líquido/sólido. No caso de fases não facetadas, este termo pode ser ignorado, pois o mesmo é muito menor que as contribuições ligadas ao desvio constitucional e à curvatura interfacial. A figura 3.14. apresenta, de maneira qualitativa, a distribuição de soluto e o superesfriamento interfacial, que é dado por:

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_C + \Delta T_R \quad (3.28)$$

ou

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} \quad (3.29)$$

Na solidificação de ligas eutéticas lamelares, o superesfriamento médio da interface é dado por:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[ C_\infty + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha^L}{S_\alpha} \quad (3.30)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[ -C_\infty - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} P \right] + \frac{a_\beta^L}{S_\beta} \quad (3.31)$$

onde  $m_\alpha$  e  $m_\beta$  são as inclinações das curvas liquidus relativas as duas fases sólidas  $\alpha$  e  $\beta$  e obtidas do diagrama de fases. Além disso,

$$a_\alpha^L = \left( \frac{T_E}{L_f} \right)_\alpha \sigma_\alpha^L \text{sen } \theta_\alpha^L \quad (3.32)$$

$$a_\beta^L = \left( \frac{T_E}{L_f} \right)_\beta \sigma_\beta^L \text{sen } \theta_\beta^L \quad (3.33)$$

onde  $T_E$  é a temperatura eutética,  $L_f$  é o calor latente de fusão da fase tratada,  $\sigma_\alpha^L$  e  $\sigma_\beta^L$  são as tensões superficiais entre o líquido e as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Definindo os seguintes termos:

$$\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta) \quad (3.34)$$

e

$$\zeta = \frac{S_\beta}{S_\alpha} \quad (3.35)$$

Assumindo que a temperatura da interface é única, os superesfriamentos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais, ou seja:

$$\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta \quad (3.36)$$

o que resulta em:

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (3.37)$$

onde as constantes  $m$ ,  $Q^L$  e  $a^L$  são iguais a:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \quad (3.38)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta)^2 C_0}{\zeta D} \quad (3.39)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left( \frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta \zeta} \right) \quad (3.40)$$

Segundo Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o crescimento eutético ocorreria em condições próximas às definidas como "extremas", o que significa dizer que o crescimento eutético deve ocorrer com superesfriamento interfacial mínimo. Tal condição pode ser obtida para um valor específico do espaçamento lamelar,  $\lambda$ , que é determinado encontrando-se o ponto de mínimo da equação 3.37, ou seja:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = mVQ^L - m\frac{a^L}{\lambda^2} = 0 \quad (3.41)$$

ou

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (3.42)$$

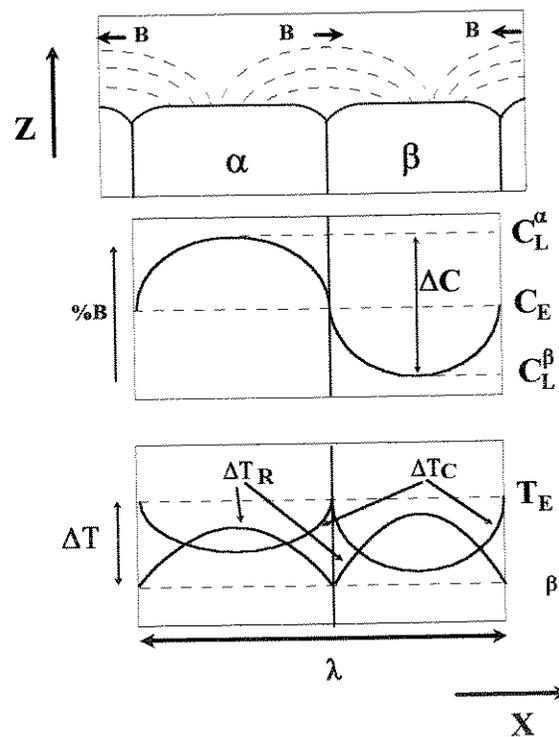


Figura 3.14. Distribuição de soluto e superesfriamento interfacial no crescimento eutético [Kurz, 1992].

O superesfriamento interfacial mínimo é obtido pela substituição do valor do espaçamento, obtido da equação 3.42, na equação 3.37, o que resulta em:

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad (3.43)$$

ou ainda

$$\Delta T \lambda = 2m a^L \quad (3.44)$$

Na figura 3.15 é mostrado o diagrama esquemático das condições de superesfriamento mínimo para o crescimento eutético lamelar, para uma velocidade constante, em função do espaçamento entre as fases sólidas, segundo a equação 3.40. O crescimento em condições extremas, ou seja, de superesfriamento mínimo, determina o valor dos espaçamento entre as fases sólidas.

Analisando a equação 3.42, nota-se que o aumento na taxa de crescimento produz uma diminuição nos espaçamentos lamelares e vice-versa. Entretanto, essa teoria de crescimento não abrange o mecanismo de ajuste dos espaçamentos com as condições de crescimento, pois qualquer mudança nos valores de  $\lambda$  envolveria alterações em toda a interface sólido/líquido. Para contornar tal problema, Jackson e Hunt propuseram a existência de falhas lamelares que permitiriam a redução ou aumento das dimensões da microestrutura eutética. Tais falhas seriam terminações lamelares, como mostra a figura 3.16. Nessa ilustração, a direção de crescimento está assinalada. Tal terminação (extremidade "c") poderia ser deslocada durante o crescimento. O movimento em direção à posição "a" representaria uma diminuição nos espaçamentos, enquanto que o movimento em direção à posição "b" significaria que os espaçamentos aumentaram. Para um sistema em equilíbrio, a extremidade "c" permaneceria imóvel durante o crescimento.

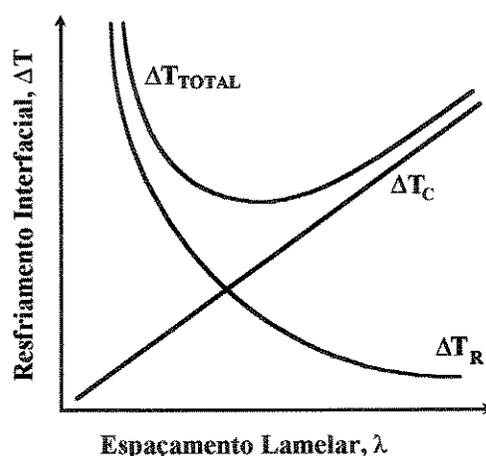


Figura 3.15. Superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar, no crescimento eutético.

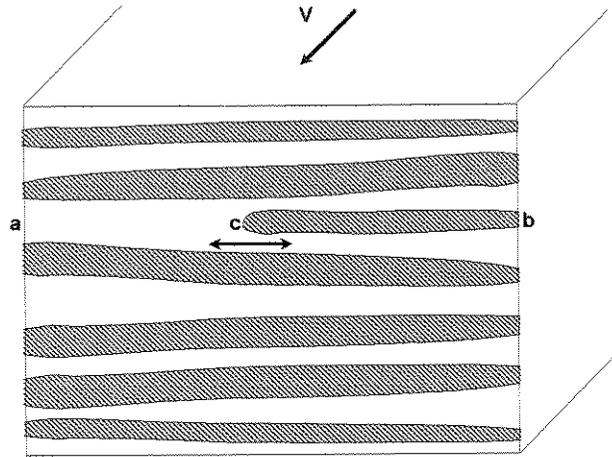


Figura 3.16. Diagrama esquemático de uma falha lamelar com possibilidade de movimentação.

Ao analisar o crescimento eutético lamelar, Jackson e Hunt também abordaram o crescimento eutético fibroso. Seguindo procedimento semelhante ao descrito, tais pesquisadores chegaram à seguinte relação para o superesfriamento interfacial:

$$\frac{\Delta T}{m} = VRQ^R + \frac{a^R}{R} \quad (3.45)$$

onde  $R$  representa o espaçamento fibroso (vide figura 3.2) e

$$Q^R = 4M \frac{(1 + \zeta)C_0}{\zeta D} \quad (3.46)$$

$$a^R = 2\sqrt{(1 + \zeta)} \left( \frac{a_\alpha^R}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^R}{m_\beta \zeta} \right) \quad (3.47)$$

onde  $a_\alpha^R$  e  $a_\beta^R$  estão associadas às energias de superfície e  $M$  é uma função tabelada [Jackson, 1966].

A aplicação do critério de crescimento em condições extremas produz:

$$VR^2 = \frac{a^R}{Q^R} \quad (3.48)$$

e

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4 m^2 a^R Q^R \quad (3.49)$$

Como citado anteriormente, uma liga eutética regular pode exibir crescimento lamelar ou fibroso, em função da fração volumétrica de suas fases. Assumindo que a forma de crescimento da liga será aquela que resultar no menor superesfriamento interfacial e considerando que as energias de superfície entre as fases sólidas e o líquido são iguais para ambos os tipos de crescimento, a razão entre as equações 3.43 e 3.49, permite concluir que a morfologia será lamelar quando a fração volumétrica da fase em menor volume for maior que  $1/\pi$  ou 0,318 [Elliot, 1983]. Caso contrário, a morfologia será fibrosa.

## Capítulo 4

### Procedimento Experimental

#### 4.1. Considerações Iniciais

O estudo da formação de compósitos “in situ” para os sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr, envolveu a análise de uma série de parâmetros ligados a amostras no estado bruto de fusão, e processadas pela técnica de solidificação direcional. A figura 4.1 mostra o fluxograma da metodologia experimental empregada na execução do trabalho.

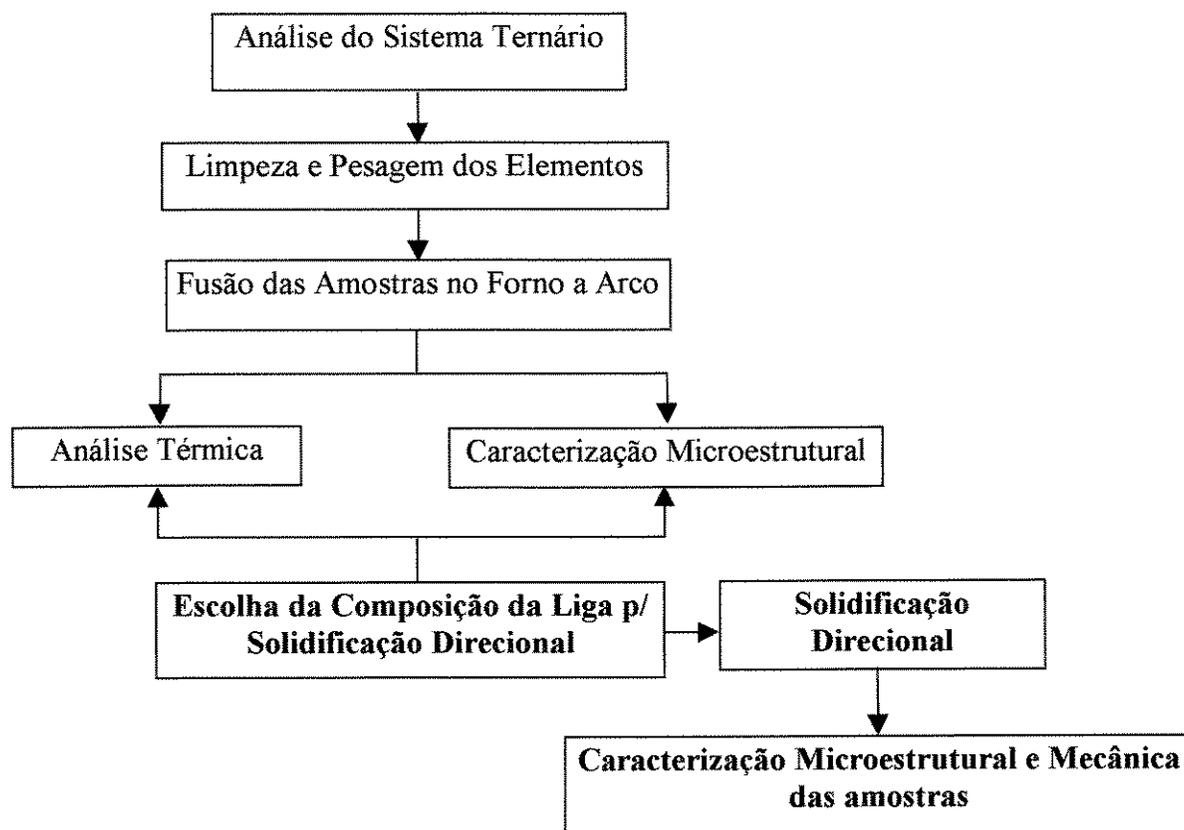


Figura 4.1. Fluxograma do metodologia experimental utilizada nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr.

## 4.2. Elaboração das Amostras

### Sistema Nb-Al-Ti

Devido à disparidade entre os conceitos teóricos e experimentais com relação à transformação eutética para o sistema Nb-Al-Ti, foi necessária uma análise experimental da região em questão para posteriormente efetuar-se a solidificação direcional a partir da composição adotada. A figura 4.2 ilustra o sistema ternário Nb-Al-Ti, com as respectivas análises teórica e prática, e as composições adotadas (vide tabela 4.1).

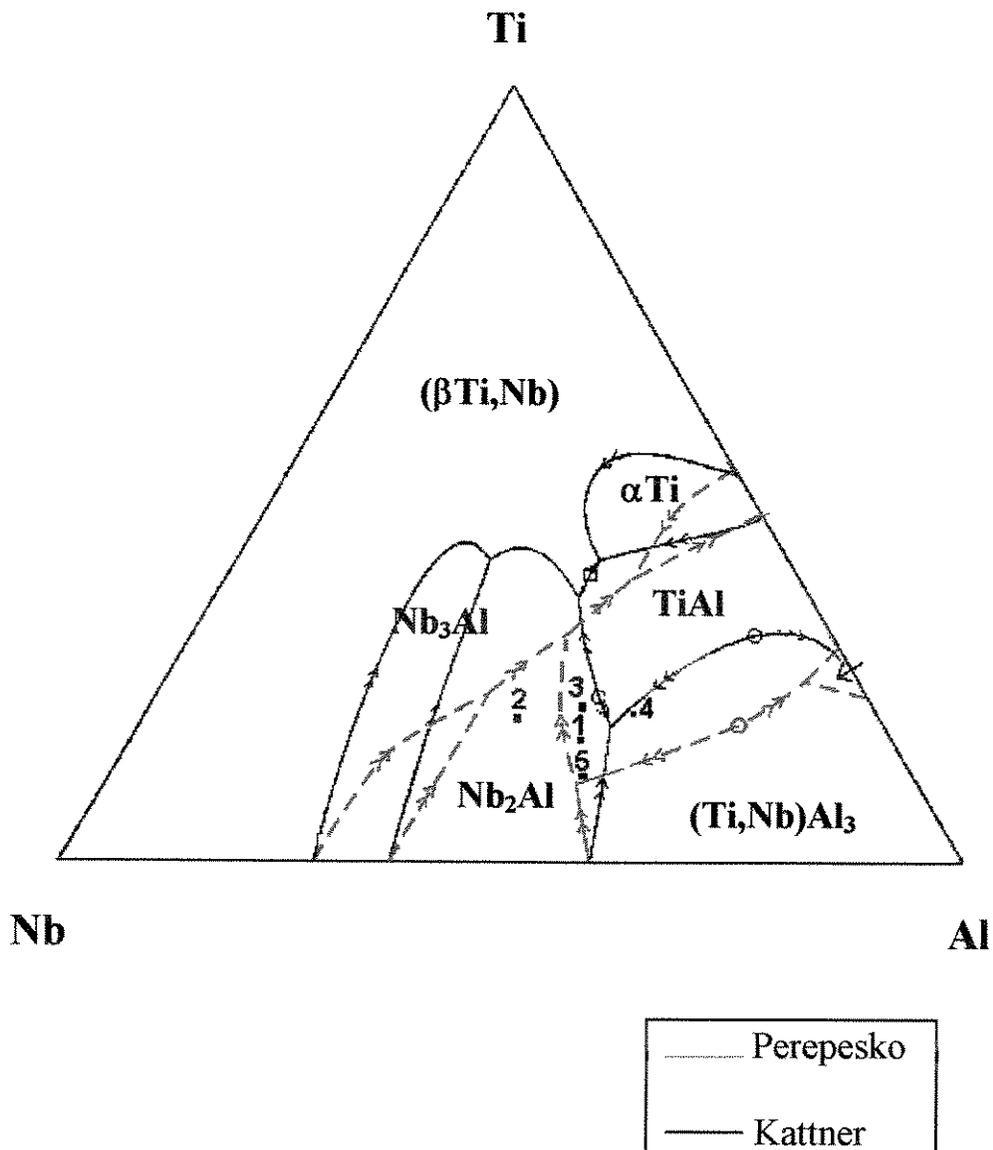


Figura 4.2. Projeção liquidus do sistema Nb-Al-Ti.

É oportuno salientar que as composições estudadas ao longo do presente trabalho são expressas em porcentagem atômica, salvo indicação em contrário.

Tabela 4.1. Composições estudadas para o sistema Nb-Al-Ti.

Amostra	Composição
1	$Nb_{34}Al_{51}Ti_{15}$
2	$Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$
3	$Nb_{32}Al_{48}Ti_{20}$
4	$Nb_{25}Al_{55}Ti_{20}$
5	$Nb_{36}Al_{54}Ti_{10}$

### Sistema Nb-Cr-Al

No presente trabalho o ponto de transformação sugerido por Thomas [Thomas, 1976] foi estudado, sendo analisado o comportamento da liga tanto no estado bruto de fusão, como também após sofrer solidificação direcional. O procedimento utilizado nesta etapa foi análogo para os dois sistemas estudados. No preparo das amostras foram utilizados elementos puros na forma de grãos (titânio, cromo e alumínio) e pedaços de chapas laminadas (nióbio). A decapagem química dos mesmos foi necessária devido à oxidação que o nióbio, o titânio e o alumínio sofrem quando expostos ao ar, e ainda, pelo tamanho reduzido das amostras (5 a 15g). A tabela 4.2 mostra as decapagens químicas utilizadas para cada elemento, bem como procedência e pureza.

Tabela 4.2. Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza	Decapagem Química	Procedência
nióbio	99,99%	50ml de $H_2SO_4$ , 20ml de HF, 20ml de $HNO_3$ e 10ml de $H_2O$	CEMAR -Lorena
titânio	99,999%	50ml de $H_2SO_4$ , 20ml de HF, 20ml de $HNO_3$ e 10ml de $H_2O$	CEMAR -Lorena
alumínio	99,99%	90ml de NaOH e 10ml de $H_2O$	Alcoa
cromo	99,996%	90 ml de HCl e 10 ml de $H_2O$	Aldrich

Após a limpeza, os materiais foram pesados em uma balança analítica, marca Quimius. As amostras elaboradas foram produzidas com pesos distintos visando dois objetivos. As amostras processadas com a finalidade de caracterização microestrutural da estrutura bruta de fusão foram preparadas com peso variando de 5 a 7g, enquanto que as amostras produzidas para posterior solidificação direcional pesavam de 10 a 12g. Os elementos, com suas respectivas quantidades, foram então colocados em um forno a arco com eletrodo não consumível, atmosfera inerte e cadinho de cobre refrigerado. O princípio de funcionamento deste equipamento é o mesmo utilizado na soldagem a arco voltaico (figura 4.3).

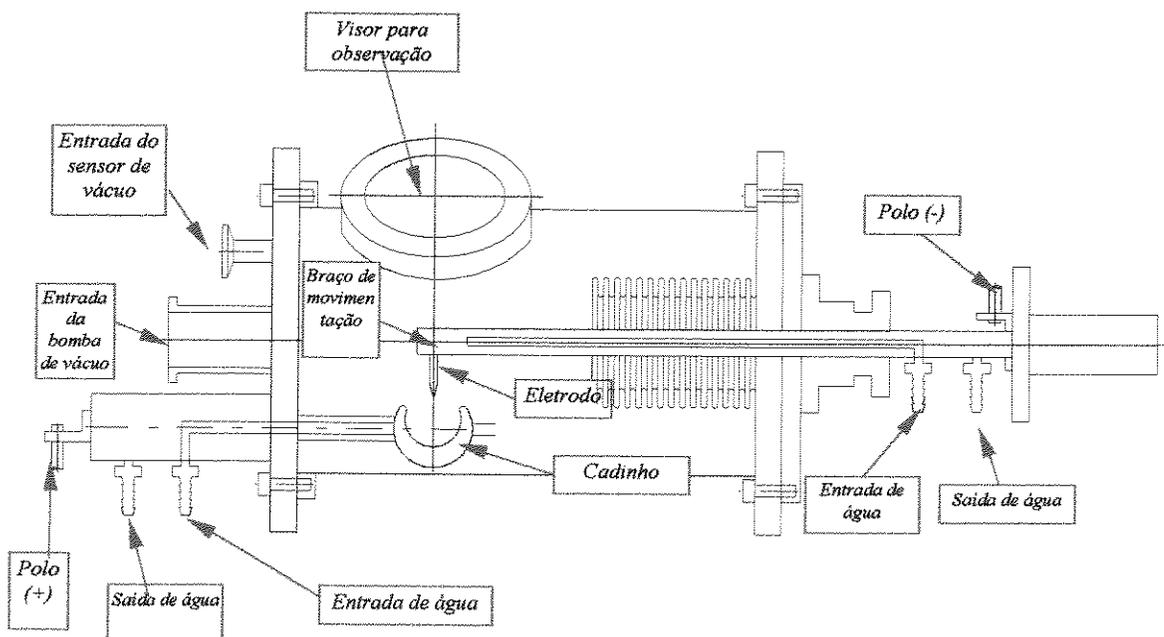
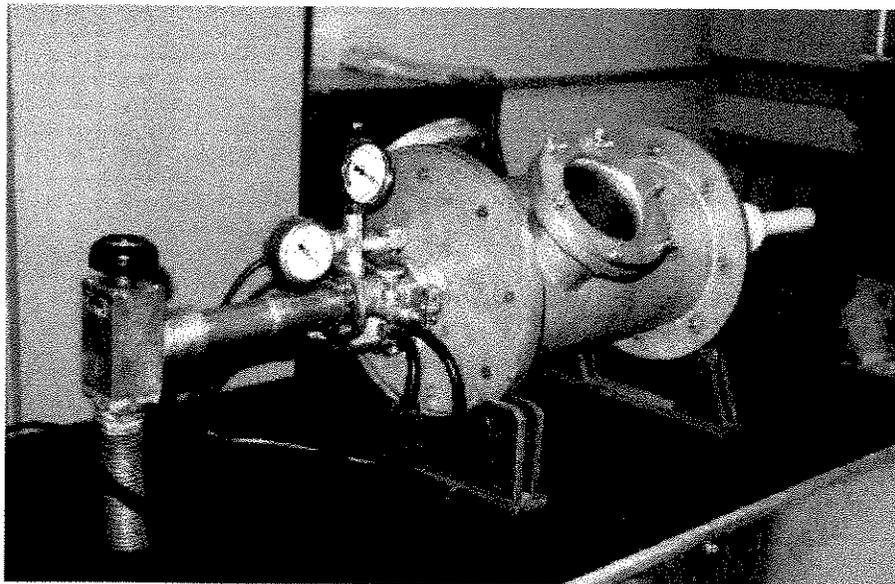


Figura 4.3. Forno de fusão a arco e seu diagrama esquemático.

No processo de soldagem, o arco elétrico é o resultado da transformação da energia elétrica em calor. Ele é formado por três componentes: anodo ou terminal negativo do arco; catodo ou terminal positivo do arco, e o plasma que é o meio do arco. Assim, o arco elétrico é definido como sendo o resultado da descarga elétrica entre dois eletrodos, sendo o catodo formado pelo eletrodo positivo e o anodo pelo negativo. A região entre estes eletrodos é o plasma, ou seja, a região que contém os gases ionizados. Os elétrons emitidos na região catódica passam pela coluna do arco na forma de íons e elétrons livres, e alcançam o anodo onde entregam a sua energia cinética em forma de calor. Através da colisão mútua entre os íons e elétrons livres, o interior do arco pode atingir temperaturas bastante elevadas.

No equipamento utilizado, o eletrodo (catodo) é uma ponta de tungstênio, e o material é depositado no interior de um cadinho de cobre, refrigerado a água, que funciona como o anodo (figura 4.4). A abertura do arco ocorre através do acionamento de um pedal, o qual é ligado a uma fonte retificadora. O forno possui um fole, que além de flexível, é rosqueado, o que permite o deslocamento linear do eletrodo sobre o material.

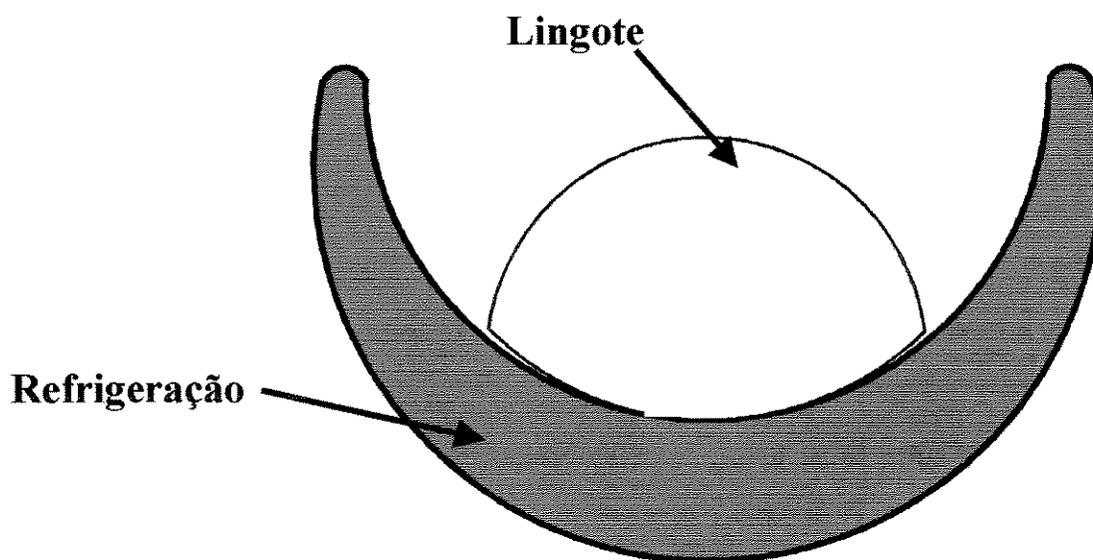


Figura 4.4. Diagrama do corte transversal do cadinho refrigerado e lingote.

A seqüência de operações para preparação limpeza do forno pode ser resumida da seguinte forma:

- a. Colocação do material no forno: o forno possui um visor através do qual o material é colocado;
- b. Lavagem com argônio: após o fechamento do visor, a bomba de vácuo é acionada, realizando vácuo da ordem de  $10^{-2}$  mbar. Após atingir esta pressão, o vácuo é quebrado através da injeção de argônio. Este procedimento, conhecido como lavagem, é realizado pelo menos três vezes, sendo que na última injeção de argônio para a fusão das amostras, a pressão de 1 atm é mantida.

Cada fusão é caracterizada pela formação da poça líquida por pelo menos três vezes, sendo a amostra virada a cada passo. Geralmente, a homogeneização da amostra não é conseguida em uma única fusão, sendo ainda necessária a quebra da amostra antes de fusões subsequentes. Devido às características do processo, alta temperatura e quebra de amostras, ligas com perdas percentuais superiores a 2% foram descartadas. A figura 4.5 ilustra uma amostra típica obtida neste processo.

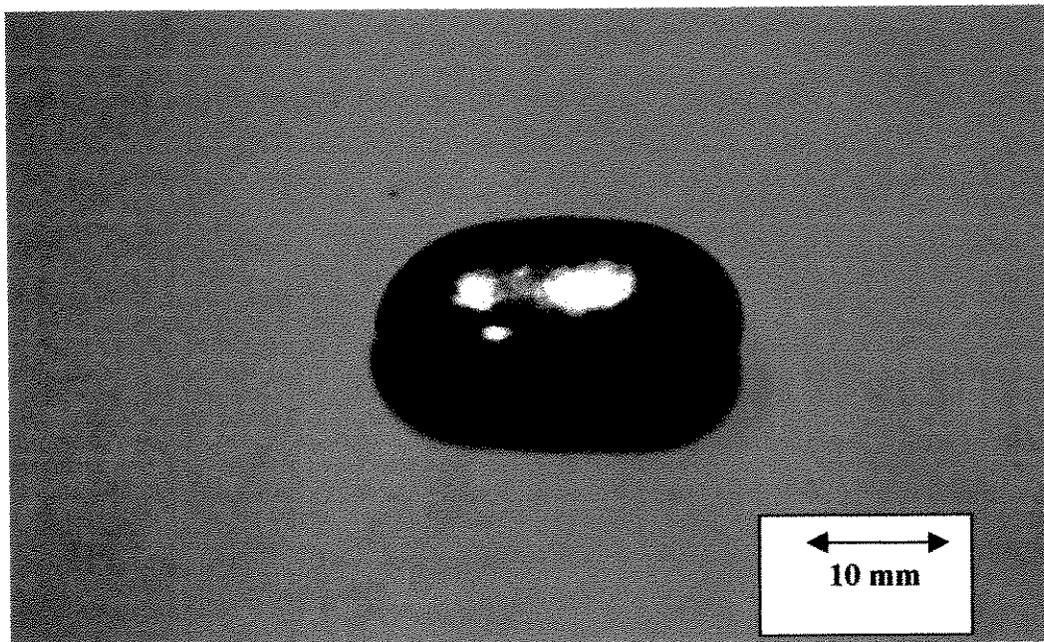


Figura 4.5. Amostra típica obtida durante a fusão no forno a arco.

### 4.3. Solidificação Direcional das Amostras

A técnica de solidificação direcional utilizada é semelhante à solidificação empregada no crescimento de cristais conhecida como Método Bridgman.

Neste caso, o material sofre um aquecimento a uma temperatura superior a seu ponto de fusão, sendo logo em seguida feito um resfriamento direcional e lento através da sua passagem por uma bobina de indução, a qual possui um gradiente de temperatura.

Dois tipos de fornos com aquecimento indutivo foram utilizados na solidificação direcional, sendo um forno pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP, e outro pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

O primeiro deles constitui-se em um forno de indução, marca Arthur D. Little, utilizado para o crescimento de cristais através do método Bridgman, o qual possui um dispositivo responsável pelo deslocamento vertical da amostra dentro da sua câmara (figura 4.6).

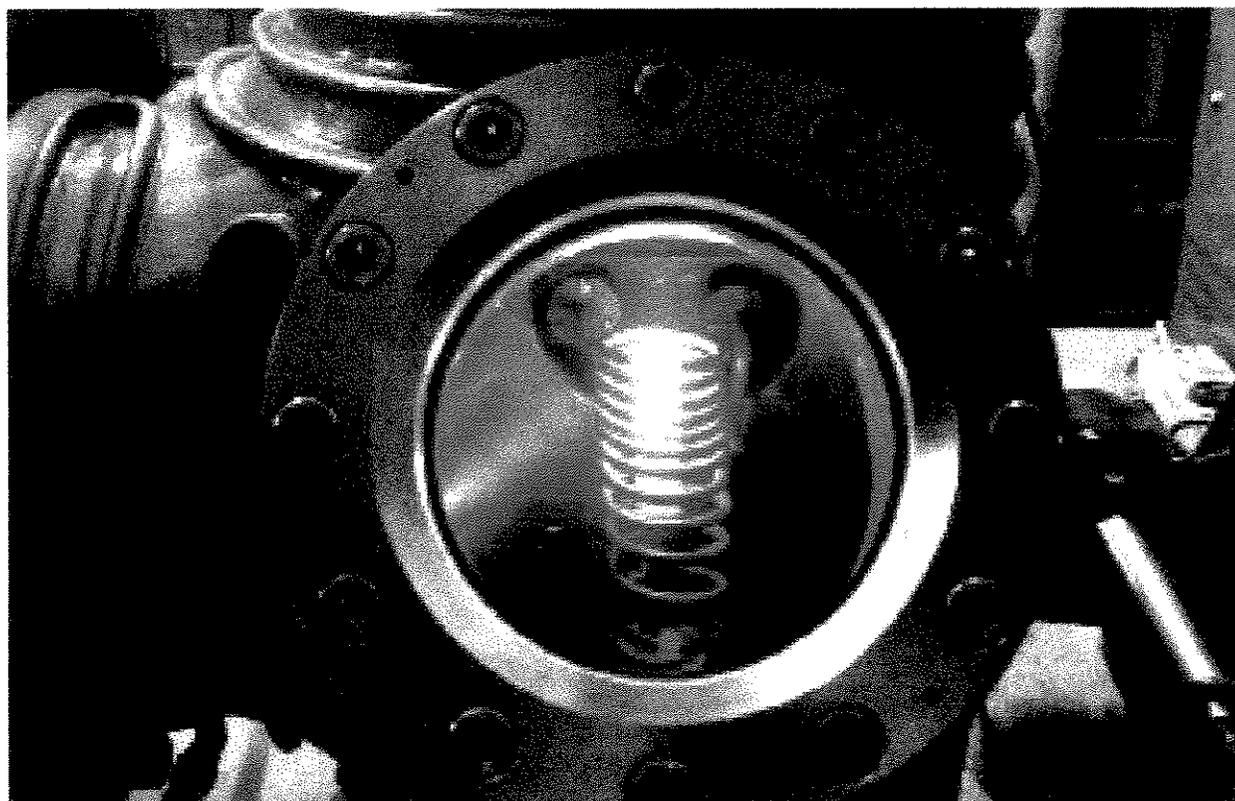


Figura 4.6. Forno de indução em operação.

As espiras de indução possuem espaçamento variado, sendo mais concentradas na parte superior, para controlar o gradiente térmico durante a solidificação. A movimentação é feita através de um motor com velocidade variável e um sistema de engrenagens com várias reduções, sendo a redução máxima de 1/1000, o que possibilitou velocidades desde 0,05 mm/h até 1.200,00 mm/h. A figura 4.7 ilustra o arranjo utilizado para este tipo de equipamento.

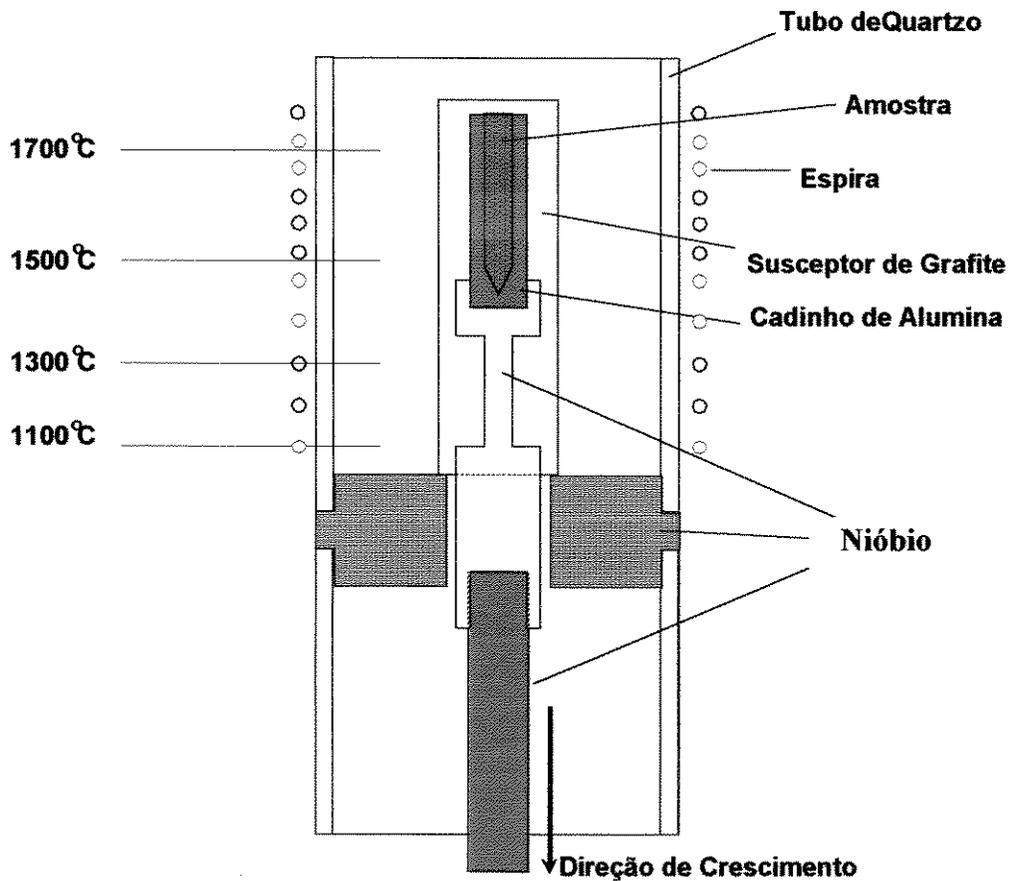


Figura 4.7. Diagrama esquemático do forno de indução utilizado para o crescimento através do Método Bridgman.

As amostras utilizadas nesta etapa, provenientes da fusão no forno a arco, tiveram as suas dimensões reduzidas, de tal forma que se adequassem ao cadinho. O procedimento para obtenção dos lingotes é simples. O cadinho contendo a amostra é colocado sobre o suporte de nióbio, o qual é introduzido no susceptor de nióbio, sendo posteriormente a câmara evacuada até a pressão de  $10^{-6}$  mbar. Um processo de lavagem análogo ao descrito para a fusão no forno a arco é realizado sob pressão final equivalente a 3 atm. O aquecimento é realizado elevando-

se a potência manual lentamente, até que a região mais quente do susceptor esteja acima da temperatura de fusão da carga. Em seguida inicia-se o movimento de descida do cadinho, utilizando o mecanismo de crescimento do forno, com velocidades que variaram de 5mm/h a 20mm/h.

O outro forno de aquecimento indutivo foi concebido e construído especialmente para a solidificação direcional de ligas de alto ponto de fusão (figura 4.8).

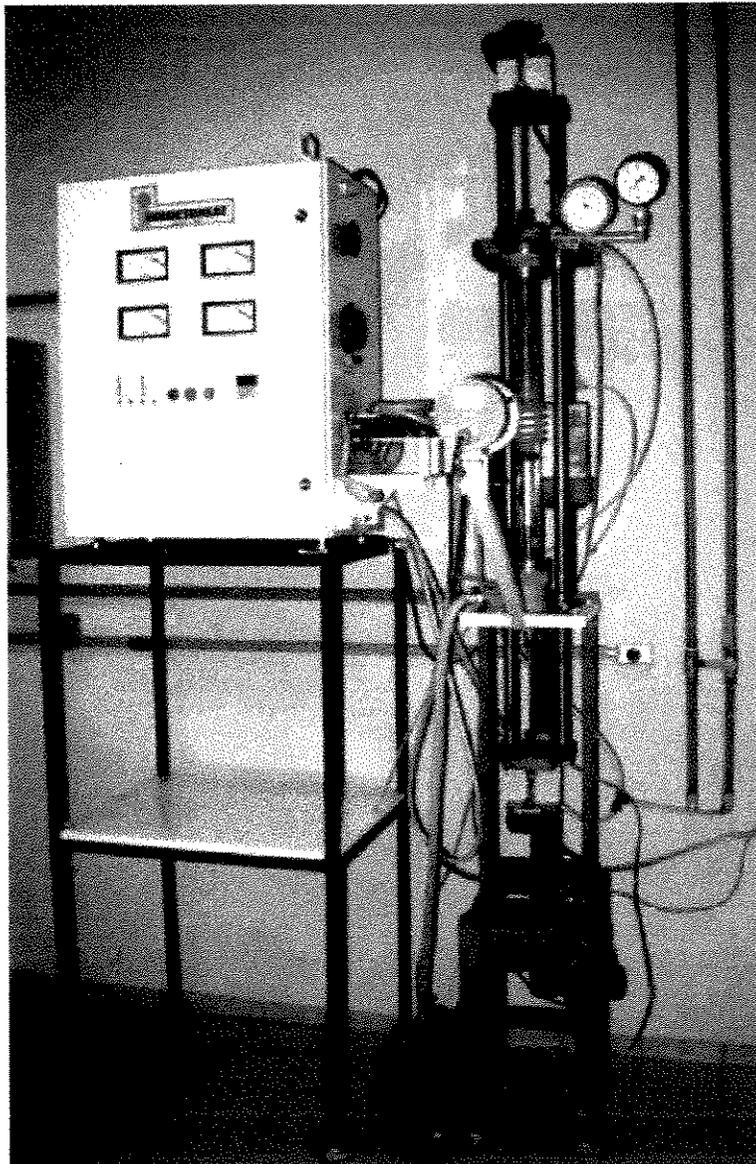


Figura 4.8. Forno indutivo construído para a solidificação direcional de amostras.

Um tubo de quartzo de diâmetro equivalente a 50 mm e comprimento de 600 mm, funciona como uma câmara com atmosfera controlada. Dentro desta câmara encontra-se o

susceptor, no interior do qual são posicionadas as amostras. O aquecimento se dá por meio de uma bobina de indução de cobre, conectada a uma fonte de rádio-frequência de 50-250kHz e 7,5kW, refrigerada internamente com água, a qual envolve o tubo de quartzo. A temperatura do forno foi mantida em torno de 1500°C, sendo o controle de temperatura realizado através de um pirômetro óptico conectado a um controlador PID, o qual gerencia a potência da fonte de r.f..

O sistema de movimentação das amostras é constituído por um motor de corrente contínua acoplado a um redutor de velocidades. Este conjunto é conectado a um fuso, que ao girar desloca a amostra. Associado a este sistema de movimentação existe um outro motor de corrente contínua que possibilita a rotação da amostra. A figura 4.9 apresenta uma representação esquemática do forno. Nos dois tipos de equipamento, foi possível a obtenção de lingotes os quais foram submetidos às etapas subsequentes de caracterização.

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

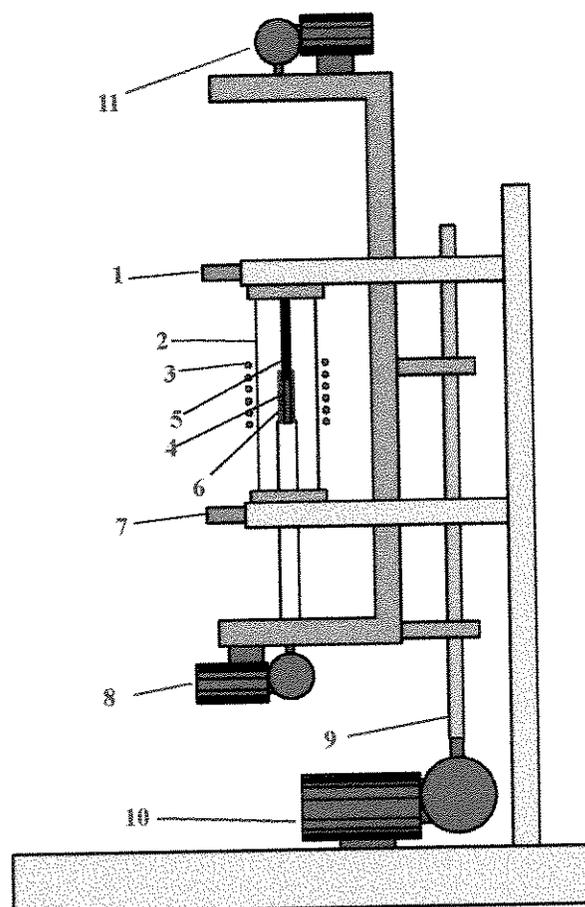


Figura 4.9. Representação esquemática do forno construído para solidificação direcional.

A técnica de crescimento Bridgman está diretamente relacionada com a forma com que o material é suportado, ou seja, depende de como o cadinho suporta o material. Para o sistema Nb-Al-Ti existiu uma preocupação com o material do cadinho, uma vez que o titânio constitui-se em um material altamente reativo.

De um modo geral, o material do cadinho deve apresentar as seguintes características:

- a. ser inerte ao metal fundido;
- b. ser inerte à atmosfera do forno;
- c. não ser molhado pelo metal;
- d. possuir condutância térmica mais baixa do que a carga, a fim de reduzir os problemas de transferência de calor.

Dentre os materiais utilizados na confecção de cadinhos, a alumina e a zircônia são os mais utilizados, porém a escolha do material está relacionada com a reação cadinho/carga. As tabelas 4.3 e 4.4 ilustram os materiais utilizados na fabricação de cadinhos, com suas propriedades, e as temperaturas máximas de trabalho e de reação cadinho/carga, respectivamente [Jones, 1970]. Para elaboração dos cadinhos, os materiais inicialmente na forma de pó, foram compactados dentro de um molde de borracha de silicone, e submetidos a uma prensa isostática. Em seguida, foram sinterizados em um forno com atmosfera inerte, por um período de 8 a 12 horas, com temperatura em torno de 1.600°C. Os materiais escolhidos foram:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , e os cadinhos fabricados possuíam diâmetro interno de 8,0 mm.

Tabela 4.3. Algumas propriedades de materiais utilizados na elaboração de cadinhos.

<b>Material</b>	<b>Condutividade Térmica (<math>\text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{°C}^{-1}</math>)</b>	<b>Temperatura de Trabalho (°C)</b>	<b>Resistência ao Choque Térmico</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,004	1.900	favorável
$\text{ThO}_3$	0,010	2.800	favorável
$\text{Zr}_2\text{O}_3$	0,005	2.300	boa
$\text{CaF}_2$	0.015	1.150	favorável
BN	0,012	1.700	muito boa
BeO	0,400	2.300	boa

Tabela 4.4. Temperaturas de reações entre material do cadinho e fundido.

Material do Cadinho Material Fundido	BeO	MgO	ZrO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>W</b>	2000	2000	1600	2200	2000
<b>Mo</b>	1900	1600	2200	1900	1800
<b>Ni</b>	1800	1800	1800	1800	1800
<b>Nb</b>	1600	1800	1400	1800	1800
<b>Zr</b>	1600	1800	1800	1800	1600
<b>Ti</b>	1600	1400	1600	1800	1600

Para o sistema Nb-Al-Cr, não existe o problema da reatividade com nenhum dos seus elementos, o que permitiu a utilização da alumina. Neste caso, os cadinhos utilizados possuíam diâmetro interno de 7,0 mm.

#### 4.4. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural esteve presente em cada etapa do trabalho. As técnicas escolhidas para análise foram: a microscopia óptica, a microscopia eletrônica, a microanálise por EDS e a difração de Raios-X.

Para a realização das análises microscópicas, as amostras foram seccionadas de acordo com o processamento sofrido. As amostras fundidas no forno a arco foram cortadas transversalmente, enquanto os lingotes solidificados direcionalmente foram seccionados transversal e longitudinalmente. Os cortes foram realizados com disco de diamante em uma máquina para corte de materiais especiais, modelo Acuton, Struers. As ligas cortadas foram então, embutidas em uma resina de cura a frio, Epofix, Struers, sendo em seguida lixadas e polidas. O lixamento úmido foi realizado em politrizes rotativas DP-10, Panambra, com lixas para materiais ferrosos, uma vez que este material deformava-se quando em contato com as lixas de carvão de silício. A granulometria variou desde a lixa de 180 até 600. Em seguida foi realizado o polimento em panos especiais com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Na análise por difração de Raios-X, as amostras foram utilizadas na forma de pó, ou quando utilizadas na forma sólida, foram apenas lixadas e polidas com as mesmas granulometrias citadas, sem embutimento.

#### 4.4.1. Microscopia Óptica

Na microscopia óptica, a luz do microscópio é utilizada para estudar a microestrutura de um material. Para os materiais opacos à luz (todos os metais, cerâmicos e polímeros), somente a superfície é objeto de observação, e a luz do microscópio é utilizada de modo refletido. Os contrastes observados na imagem resultam da diferença de refletividade das várias regiões da microestrutura. As investigações deste tipo são denominadas metalografia, uma vez que os metais foram os primeiros materiais aonde esta técnica foi empregada.

As superfícies para este tipo de análise são previamente preparadas conforme descrito no item 4.4. Através de um ataque químico com reagentes apropriados, a microestrutura é revelada. A reatividade química dos grãos de alguns materiais policristalinos depende da orientação cristalográfica. Conseqüentemente, em uma amostra policristalina, as características do ataque variam de grão para grão. Pequenas cavidades formam-se em torno do grão devido ao ataque. Uma vez que os átomos ao longo do contorno de grão são regiões quimicamente mais ativas, eles reagem com uma taxa maior do que no interior dos grãos. Estes buracos são visíveis quando vistos com o microscópio porque eles refletem a luz em um ângulo diferente dos grãos, este efeito é mostrado na figura 4.10 [Callister,1996].

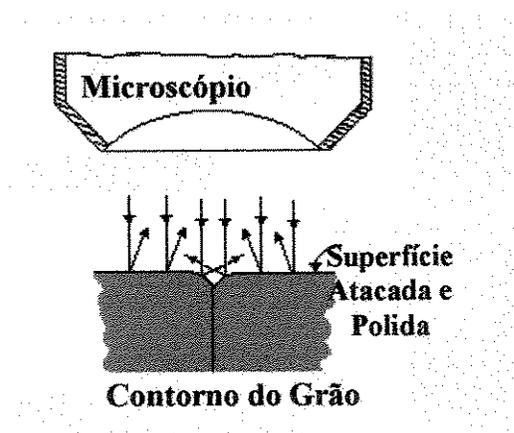


Figura 4.10. Representação esquemática da seção transversal de um grão atacado.

No presente trabalho, o microscópio óptico utilizado foi o Neophot-32, com aumento de 10 a 2000 $\times$ , com luz refletida. Acoplado a este microscópio, existe um sistema de aquisição e análise de imagens, através do qual foi possível a medida de diversos parâmetros relacionados com a microestrutura obtida. Foram feitas medidas de espaçamento lamelar e fração volumétrica, além da aquisição de imagens. O ataque químico utilizado diferiu para os dois sistemas. A tabela 4.5 apresenta os ataques utilizados nos dois sistemas.

Tabela 4.5. Ataques químicos utilizados na análise microestrutural das amostras.

Sistema	Ataque Químico	Tempo de Ataque	Observação
Nb-Al-Ti	10ml de ácido fluorídrico 30ml de ácido nítrico 60ml de ácido láctico	20 s	revela a microestrutura
Nb-Al-Cr	50ml de ácido acético 20ml de ácido nítrico 5ml de ácido fluorídrico	5-10s	revela a microestrutura
Nb-Al-Cr	30ml de ácido fluorídrico 15ml de ácido nítrico 15ml de ácido clorídrico	5-10s	utilizado para a medida da fração volumétrica

#### 4.4.2. Microscopia Eletrônica e Análise Qualitativa/Quantitativa

O microscópio eletrônico de varredura (Scanning Electron Microscope - SEM) é um instrumento utilizado no exame e análise das características microestruturais de objetos sólidos. Possui alta resolução quando os objetos são observados em volume, atingindo valores da ordem de 2 a 5 nm para instrumentos comerciais, e valores próximos a 1 nm para instrumentos de pesquisa, além disso confere à amostra uma aparência tridimensional, resultante da profundidade de campo.

Por outro lado, na microanálise eletrônica (EPMA), a radiação primária de interesse é a característica dos Raios-X, resultante do bombardeamento de elétrons. A análise desta radiação pode fornecer informações qualitativas, indicadas na análise de elementos

desconhecidos, ou seja, para a verificação dos elementos presentes, ou quantitativas para a determinação da composição química dos elementos com precisão de 1% [Goldstein, 1992].

As análises foram realizadas em um microscópio Jeol, modelo JXA 840-A, que possibilita aumentos acima de 20.000 vezes, sendo também realizada a análise quantitativa das amostras (figura 4.11).

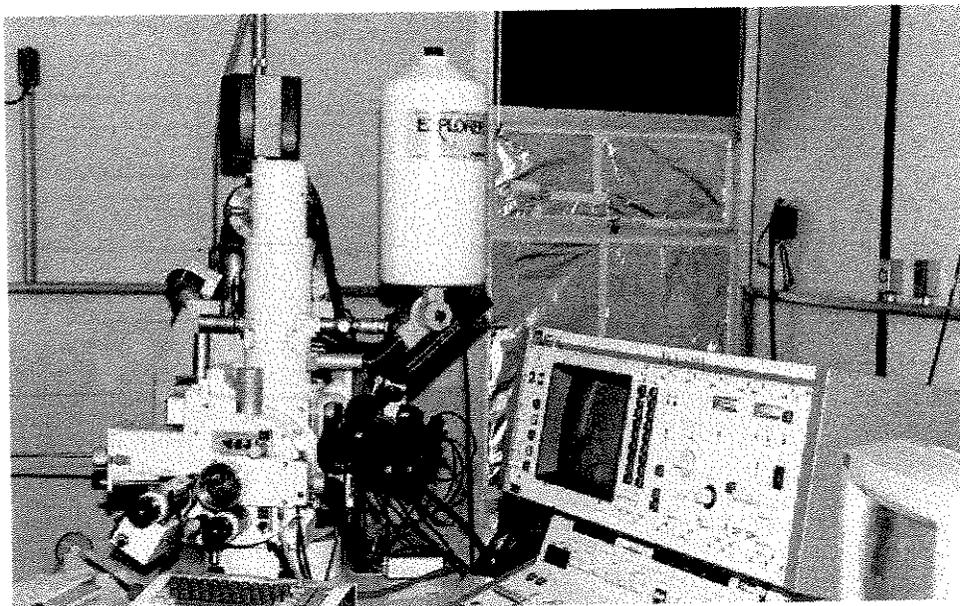


Figura 4.11. Microscópio Eletrônico utilizado na caracterização das amostras.

#### 4.4.3. Análise por Difração de Raios-X

Os métodos de difração são de grande importância na análise microestrutural, fornecendo informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, além de detalhes sobre o tamanho, perfeição e orientação dos cristais.

A análise por difração de Raios-X emprega o princípio da Lei de Bragg, segundo a qual se um feixe de Raios-X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons, ao vibrar, emitirão Raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente, ou seja, o átomo isolado espalha o feixe incidente de Raios-X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções.

A figura 4.12 mostra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ .

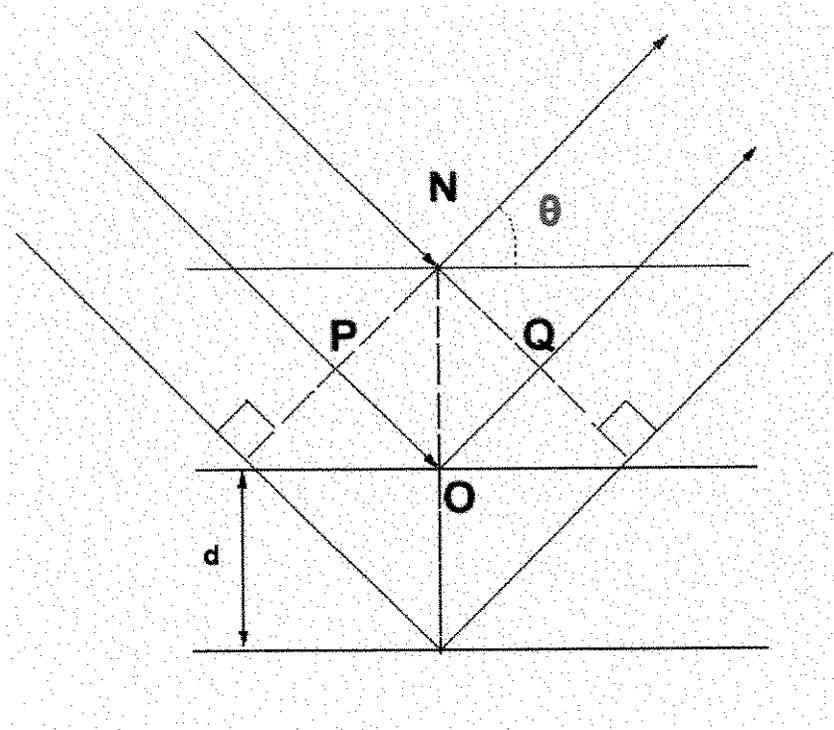


Figura 4.12. Difração de raios-x por um cristal.

Somente ocorrerá difração se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $PO + OQ$  a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

O método de análise com amostras na forma de pó é a técnica mais empregada. Neste trabalho as medidas foram realizadas com um difratômetro com tubo de cobre, da marca Philips.

#### 4. 5. Caracterização Térmica

De um modo geral, a análise térmica pode ser definida como a ciência que estuda as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos materiais em função da temperatura. As técnicas de análise térmica podem ser divididas em:

- a. gravimétricas: sensíveis à mudança de massa;
- b. calorimétricas: sensíveis à mudança de entalpia, ou seja, ao calor das reações e às mudanças do calor específico;
- c. gasométricas: sensíveis às mudanças envolvendo gases;
- d. dilatométricas: sensíveis às mudanças dimensionais.

No presente trabalho, foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (calorimétricas) e de análise termogravimétrica (gravimétrica).

##### 4.5.1. Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA)

Os métodos de análise térmica detectam mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma amostra, a qual é sujeita a um programa de temperatura controlado através da medida da entalpia, e das mudanças na massa e dimensão [Kaisersberger, 1990].

Na análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA) é realizado o aquecimento da amostra e de um padrão, a uma taxa constante, e registrada a diferença de temperatura entre ambos, em função do tempo, ou da temperatura. Deste modo, as curvas obtidas em uma análise térmica diferencial podem ser de dois tipos:  $\Delta T \times T$ , ou  $\Delta T \times t$ , onde  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre a amostra e o padrão,  $T$  é a temperatura, e  $t$  é o tempo. O pico da curva corresponde à temperatura da reação [Santos, 1997].

Neste tipo de análise, as amostras da liga, com formato cilíndrico e peso em torno de 200 mg, foram acondicionadas em cadinhos de alumina, os quais tiveram suas temperaturas monitoradas através de termopares do tipo S. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5 e 10°C/mm.

O equipamento utilizado para a obtenção da temperatura de reação da liga  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  foi o sistema marca Netzsch, modelo STA 404, mostrado na figura 4.13.

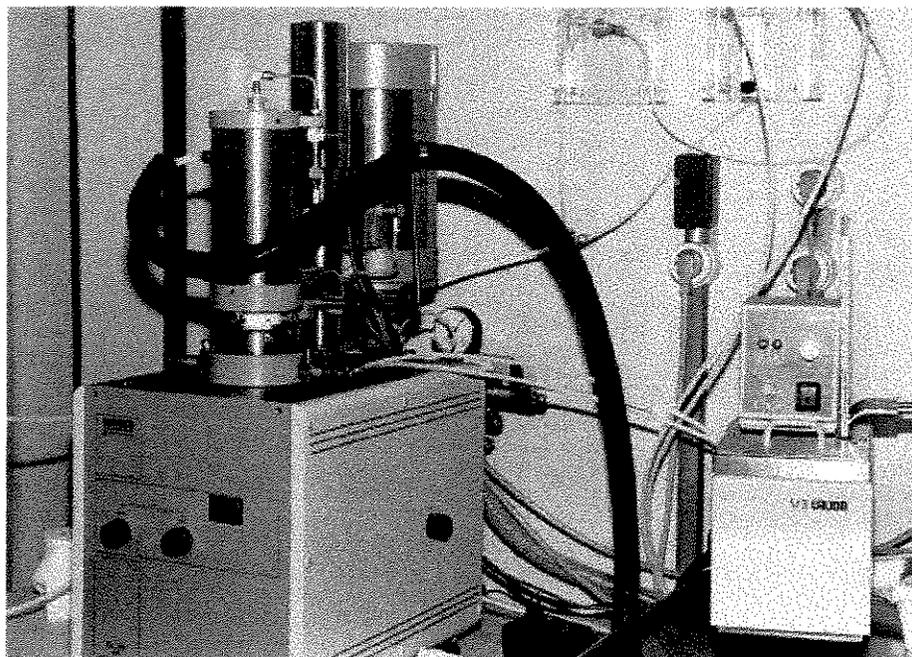


Figura 4. 13. Equipamento utilizado para a análise térmica diferencial.

#### 4.5.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis - TG) consiste no estudo das variações de peso de uma amostra em função da temperatura. A técnica é útil para transformações envolvendo a adição ou perda de material por uma amostra. Os equipamentos utilizados neste tipo de análise possuem configuração para vácuo ou atmosferas específicas, e altamente sensíveis (com resolução de 1  $\mu\text{g}$ ).

O princípio de ganho de massa em temperaturas superiores a 1.000°C, na presença de oxigênio, assemelha-se à oxidação sofrida por materiais estruturais visando aplicação em temperaturas elevadas. Desta forma, para os experimentos de oxidação, utilizou-se o equipamento da marca Netzsch, modelo STA 409-EP, o qual atinge a temperatura máxima de 1.350°C. Seu termopar é constituído de Pt10%Rh-Pt, com emprego na faixa de 0 a 1.700°C. Para estes experimentos, as amostras foram reduzidas em seu diâmetro, de forma a formar pequenos cilindros, pesadas e colocadas nos cadinhos de alumina, com atmosfera de oxigênio. A referência utilizada foi um cadinho de alumina vazio.

## 4.5. Caracterização Mecânica

A determinação das propriedades mecânicas de um material metálico é realizada por meio de vários ensaios. Sua escolha depende da finalidade do material, do tipo de esforços que irá sofrer e das propriedades mecânicas que se deseja medir. Dois fatores determinantes para a realização de um dado tipo de ensaio mecânico são a quantidade e o tamanho das amostras a serem testadas [Souza, 1980].

Com o intuito de avaliar algumas propriedades mecânicas do material, os ensaios de compressão a quente e microdureza foram realizados.

### 4.5.1. Ensaio de Compressão a Quente

O ensaio de compressão de materiais metálicos em temperaturas elevadas foi realizado a partir de dados obtidos na norma E 209, ASTM [ASTM, 1997]. Esta norma estabelece alguns parâmetros quanto à elaboração da amostra; ao controle da temperatura e à taxa de deformação durante o ensaio.

A forma e o tamanho da amostra são baseados em três requisitos:

- a. a amostra deve ser representativa do material investigado, sendo produzida na forma e condições em que será utilizada;
- b. a amostra deve ser adequada ao conjunto de controle de temperatura e à taxa de deformação;
- c. a amostra deve estar alinhada com o eixo e sofrer carregamento uniforme.

As amostras são divididas em duas classes: com seção transversal retangular ou circular. Suas dimensões são opcionais, devendo ser longas o suficiente para serem comprimidas sem sofrer interferência, e o comprimento útil a ser trabalhado deve ser no mínimo uma vez e meia o diâmetro para amostras cilíndricas, e uma vez e meia a largura para amostras retangulares.

As amostras utilizadas no ensaio de compressão a quente foram retiradas dos lingotes obtidos na solidificação direcional, possuindo a forma cilíndrica (figura 4.14). Foram realizados ensaios com amostras equivalentes a 2 e 3 vezes o diâmetro.

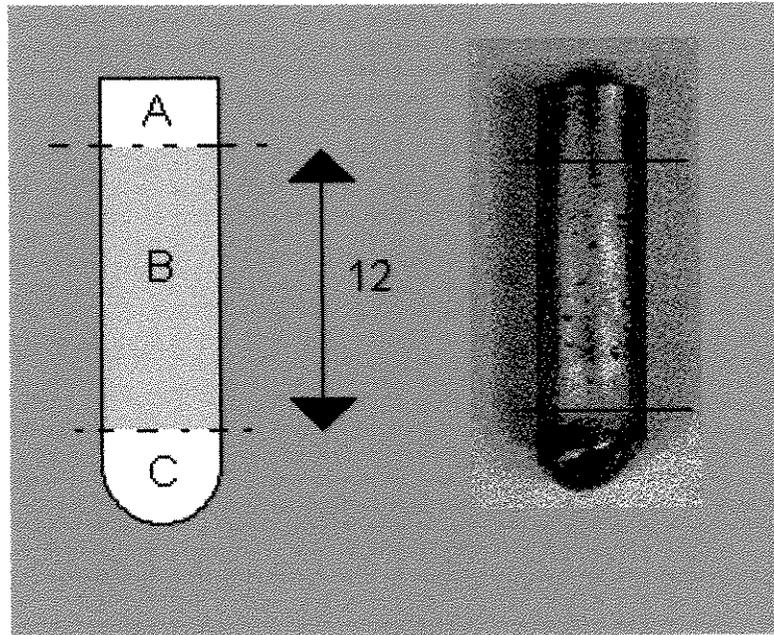


Figura 4.14. Representação esquemática dos cortes efetuados no lingote após a S.D..

Os ensaios de compressão a quente foram realizados em uma máquina servo-hidráulica MTS, modelo Test Star II, com célula de carga de 10 toneladas e LVDT de 100 mm (figura 4.15).

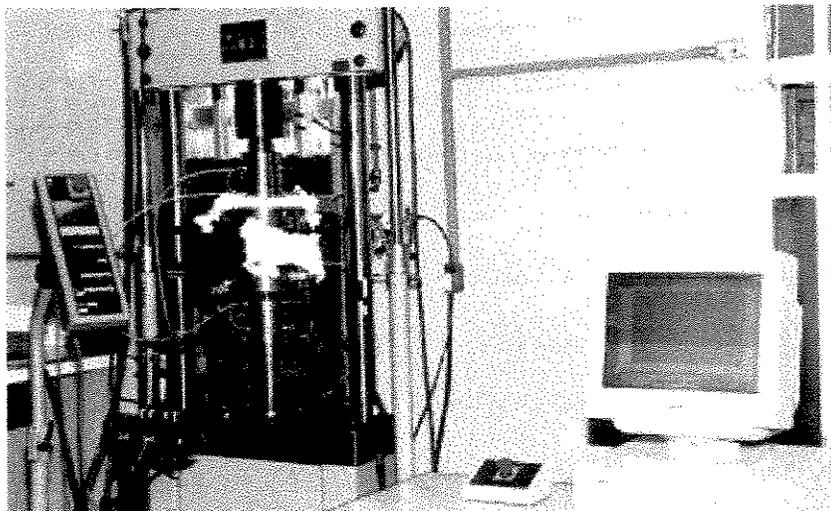


Figura 4.15. Máquina servo-hidráulica MTS utilizada no ensaio de compressão a quente.

Neste tipo de ensaio mecânico, as amostras são posicionadas entre duas matrizes localizadas em um forno de resistência para altas temperaturas (fio Kantal), modelo 652.01. e

comprimidas de acordo com a carga estipulada (figura 4.16). Devido a elevada temperatura do ensaio, e ainda, à resistência mecânica do composto intermetálico, as matrizes foram confeccionadas com materiais especiais utilizados geralmente em temperaturas elevadas.

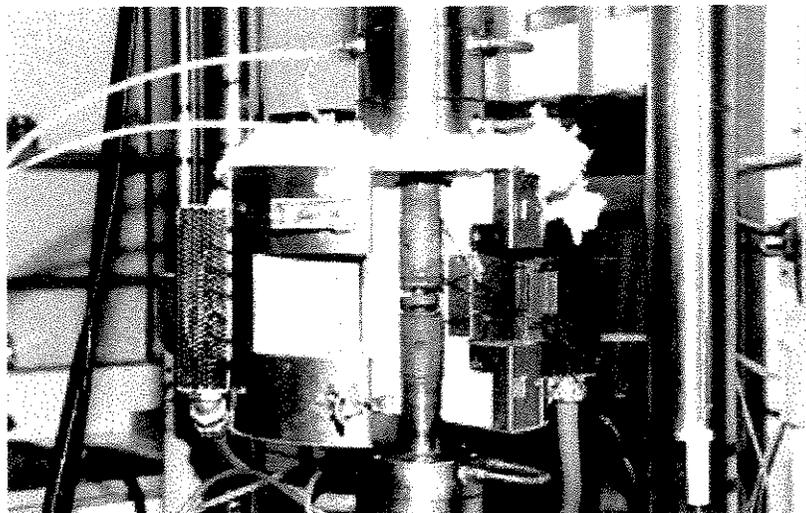


Figura 4.16. Detalhe do forno utilizado no ensaio de compressão a quente.

#### 4.5.2. Ensaio de Microdureza

A microdureza produz uma impressão microscópica no material, empregando uma carga menor do que 1 kgf, com um penetrador de diamante. Quanto ao penetrador utilizado existem dois tipos de microdureza: Vickers e Knoop. A microdureza Vickers utiliza a mesma técnica que a dureza Vickers. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas.

Como o penetrador é um diamante, ele é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers é independente da carga, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos. A mudança de carga é necessária para se obter uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível para a medida de suas dimensões. A forma da impressão é um losango regular, ou seja, quadrada, e pela média  $L$  das suas diagonais, tem-se a expressão dada pela equação:

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{area da superfície piramidal}} = \frac{2Q \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{L^2} \quad (4.1)$$

ou,

$$HV = \frac{1,8544Q}{L^2} \text{ (Kgf / mm}^2\text{)} \quad (4.2)$$

As análises foram realizadas em um microdurômetro marca Micromet 2000.

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussões**

#### **5.1. Introdução**

Os requisitos básicos para que um sistema eutético produza um compósito in situ estrutural estão diretamente relacionados com o seu processamento, e ainda com as propriedades mecânicas e arranjo de suas fases.

A análise de uma liga visando tal aplicação envolve desde a sua composição até o processamento final. Assim, os resultados do estudo desenvolvido sobre sistemas ternários podem ser divididos em duas partes:

- a. análise da composição da liga: onde foram analisados os fatores relacionados à formação das fases e composição ideal da liga a ser processada direcionalmente, a partir de amostras no estado bruto de fusão;
- b. solidificação direcional da liga: onde foram analisados os parâmetros relacionados com a solidificação direcional, como método de processamento, gradiente térmico, velocidade de solidificação, e mostrado um primeiro estudo de algumas propriedades do material após o processamento.

#### **5.2. Sistema Nb-Ti-Al**

##### **5.2. 1. Análise das Amostras no Estado Bruto de Fusão**

As figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 mostram as micrografias da estrutura bruta de fusão das amostras para as composições estudadas.

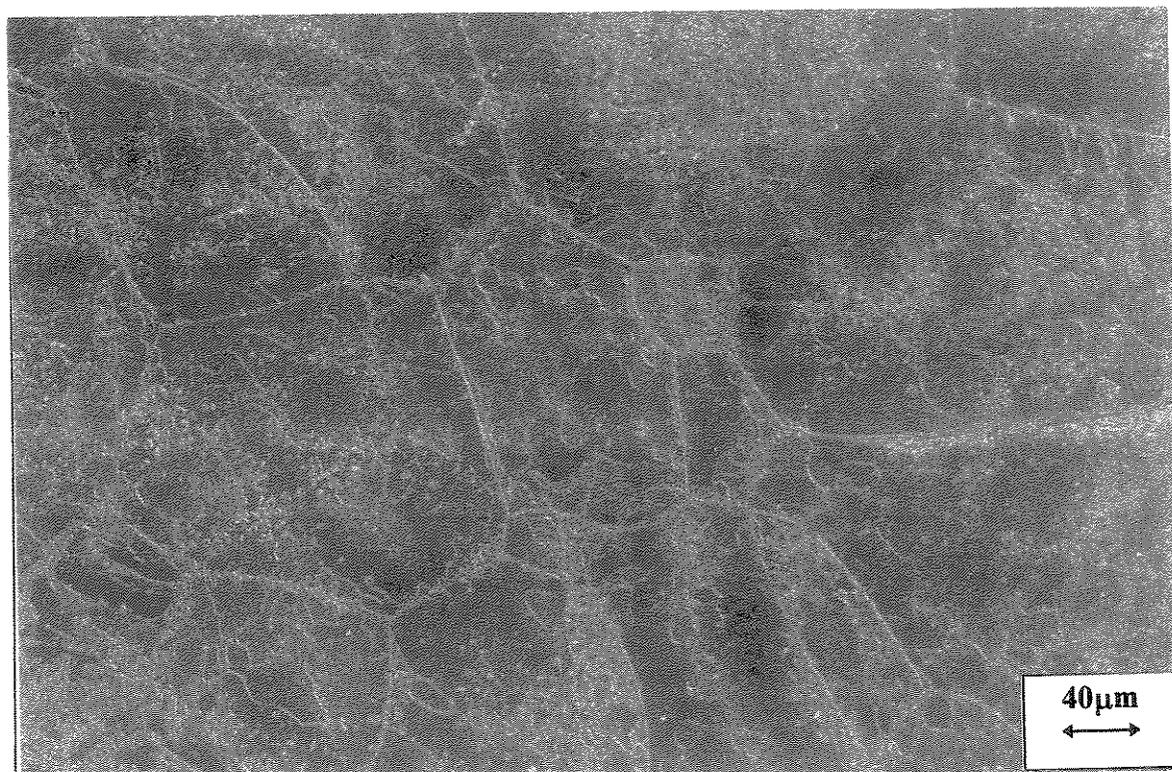


Figura 5.1. Micrografia da amostra 1,  $\text{Nb}_{34}\text{Al}_{51}\text{Ti}_{15}$ , no estado bruto de fusão.

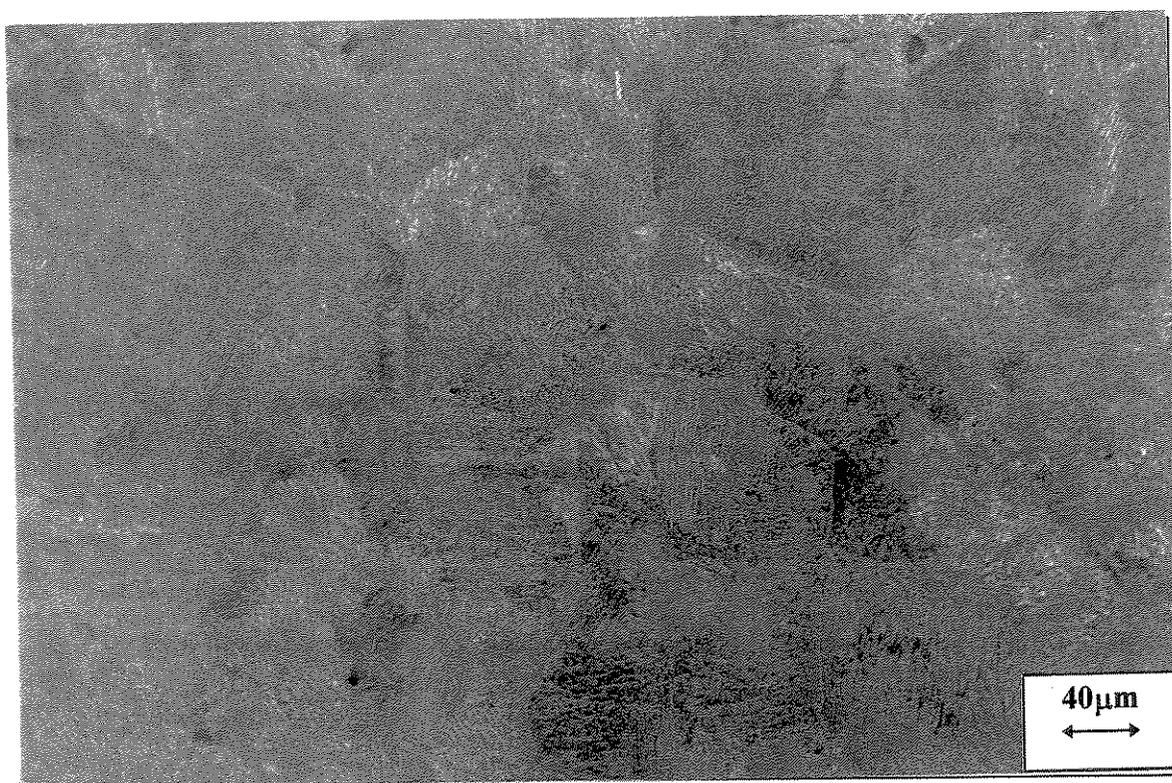


Figura 5.2. Micrografia da amostra 2,  $\text{Nb}_{40}\text{Al}_{45}\text{Ti}_{15}$ , no estado bruto de fusão.

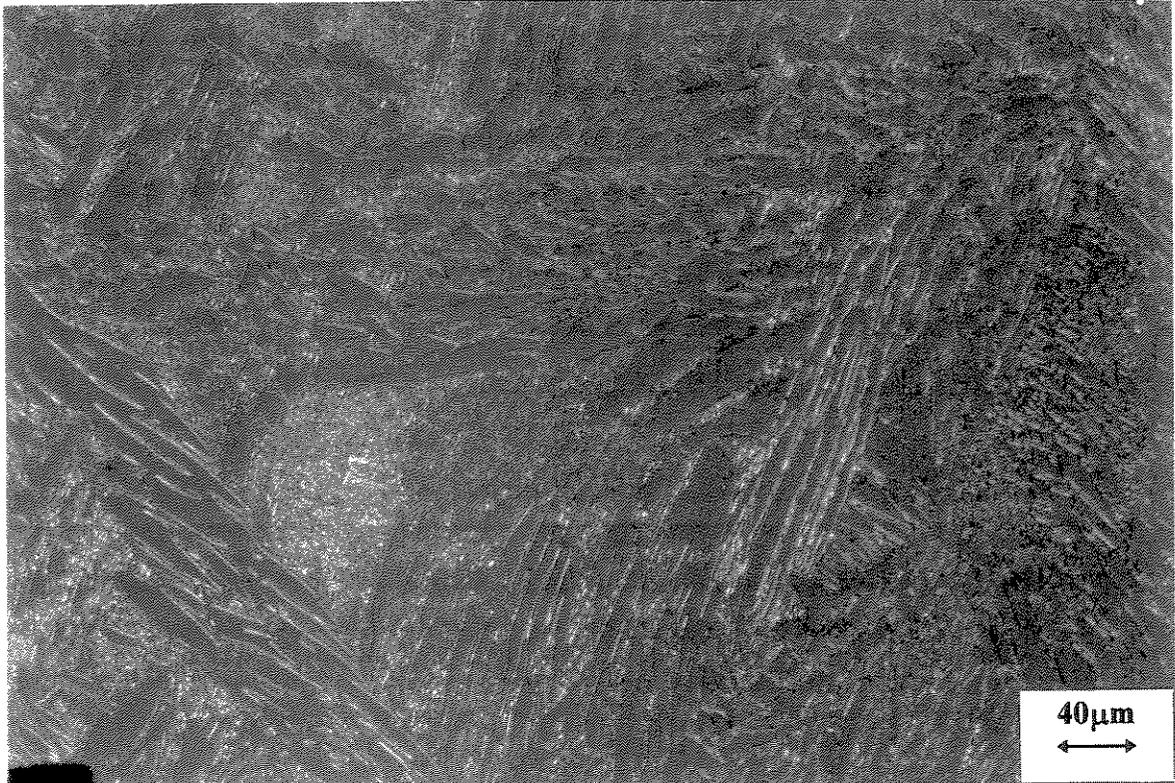


Figura 5.3. Micrografia da amostra 3,  $\text{Nb}_{32}\text{Al}_{48}\text{Ti}_{20}$ , no estado bruto de fusão.

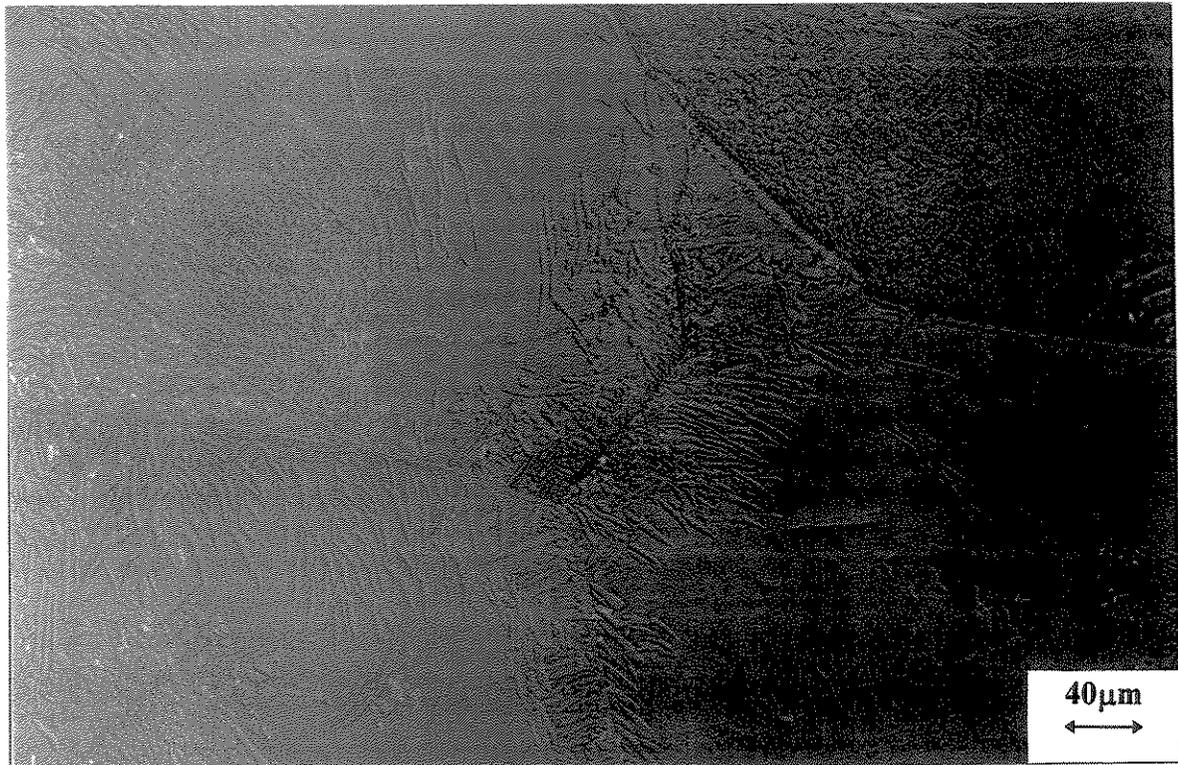


Figura 5.4. Micrografia da amostra 4,  $\text{Nb}_{25}\text{Al}_{55}\text{Ti}_{20}$ , no estado bruto de fusão.

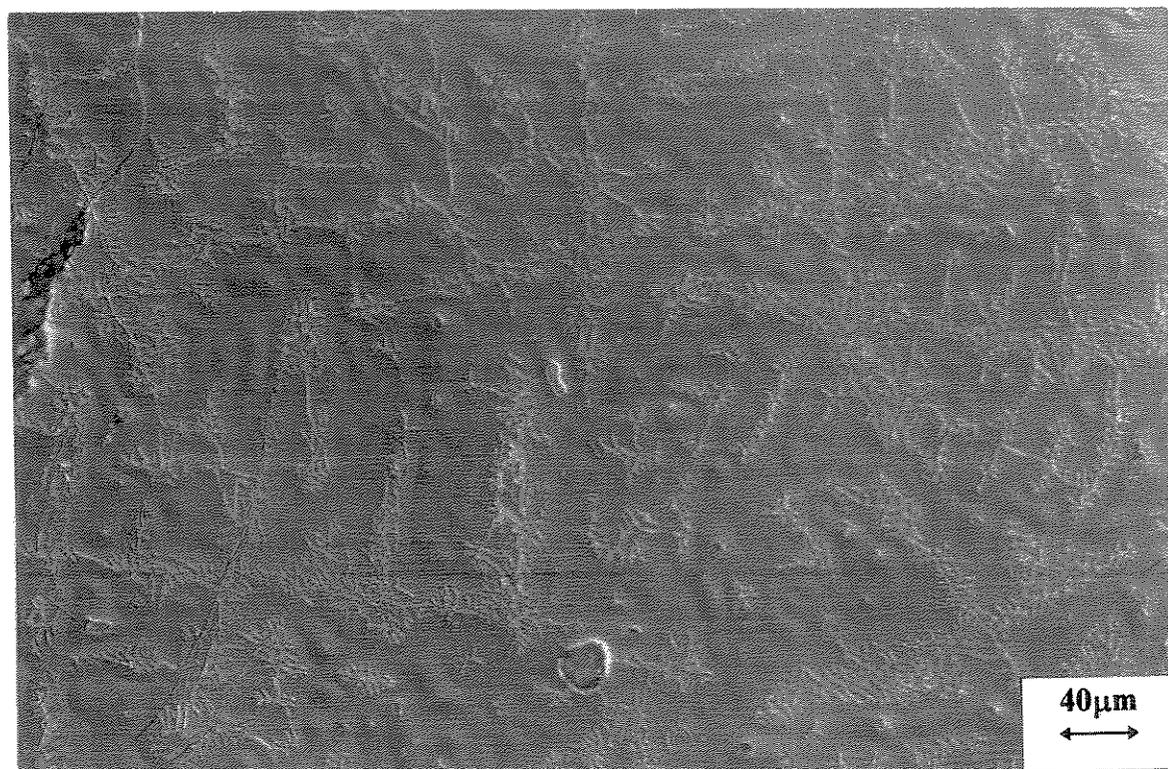


Figura 5.5. Micrografia da amostra 5,  $Nb_{36}Al_{54}Ti_{10}$ , no estado bruto de fusão.

Através da análise por difração de Raios-X foi possível detectar as fases primárias para as composições estudadas. A tabela 5.1 mostra as fases obtidas neste estudo comparadas às fases obtidas nos trabalhos de Kattner et al. [Kattner, 1992] e Perepezko et al. [Perepezko, 1990]. É possível observar a proximidade dos dados com o estudo realizado por Perepezko et al. [Perepezko, 1990], enquanto as fases primárias calculadas por Kattner et al. [Kattner, 1992] destoam dos resultados experimentais.

Dentre as amostras analisadas, o comportamento apresentado pela liga  $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$  mostrou ser o mais interessante em relação aos objetivos do presente estudo. Para esta composição, a microestrutura exibiu morfologia eutética. No entanto, a elevada velocidade de resfriamento do forno a arco levou à formação de lamelas muito finas, o que dificultou a medida do espaçamento. Também não foi possível a análise quantitativa das fases, uma vez que a incidência do feixe de elétrons não conseguiu abranger apenas uma das fases, levando à medida da composição global. Entretanto, a análise através da difração de Raios-X revelou a presença das fases  $Nb_2Al$  e  $TiAl$ . A figura 5.6 mostra a morfologia exibida pela amostra 2.

Tabela 5.1. Fases primárias obtidas através da difração de Raios-X.

	Fases Obtidas		
	Nb <sub>2</sub> Al	TiAl	(Ti,Nb)Al <sub>3</sub>
Kattner et al.	amostras 1,2,3,5	_____	amostra 4
Perepesko et al.	amostra 2	amostras 1,3,4,5	amostra 5
Este trabalho	amostra 2	amostras 1,3,4,5	amostra 5

amostra	composição
1	Nb <sub>34</sub> Al <sub>51</sub> Ti <sub>15</sub>
2	Nb <sub>40</sub> Al <sub>45</sub> Ti <sub>15</sub>
3	Nb <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Ti <sub>20</sub>
4	Nb <sub>25</sub> Al <sub>55</sub> Ti <sub>20</sub>
5	Nb <sub>36</sub> Al <sub>54</sub> Ti <sub>10</sub>

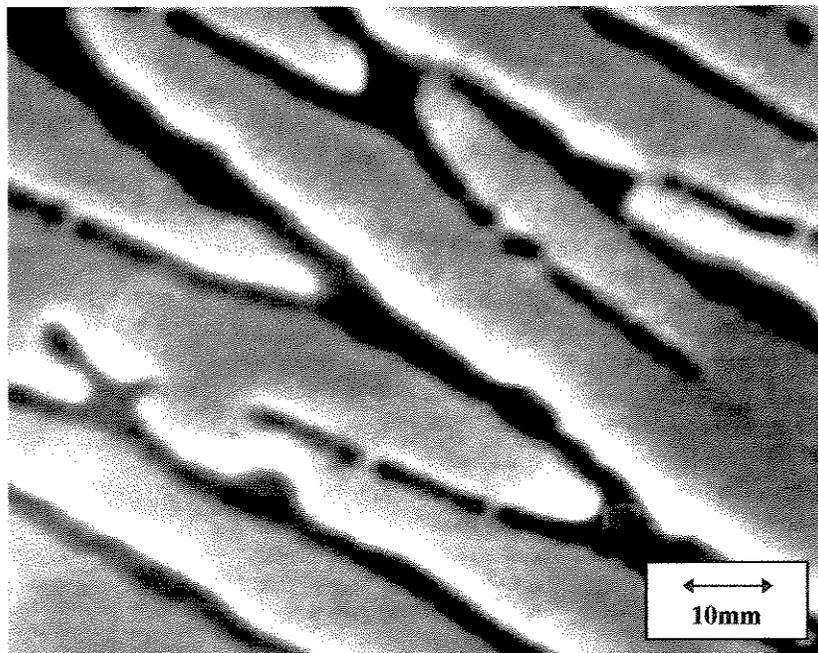


Figura 5.6. Microestrutura eletrônica da liga Nb<sub>40</sub>Al<sub>45</sub>Ti<sub>15</sub> obtida através da microscopia eletrônica de varredura, 20kV.

Um outro dado bastante interessante diz respeito à precipitação primária obtida na amostra 4. Através da microscopia eletrônica foi possível observar uma microestrutura com características eutéticas formada pelas fases  $Nb_2Al$  e  $TiAl$ . A diferença existente entre as amostras 2 e 4 está ligada à precipitação primária. Enquanto na amostra 2 houve precipitação da fase  $Nb_2Al$ , na amostra 4 ocorreu a precipitação de  $TiAl$ . A partir destes resultados, foi possível concluir que o vale de fusão muda de posição, passando a ocupar um lugar próximo à composição da amostra 2, uma vez que a mesma apresentou morfologia quase que totalmente eutética, com pouquíssima precipitação primária de  $Nb_2Al$ . A figura 5.7 mostra a nova posição sugerida para o vale eutético comparada aos estudos de Kattner [Kattner, 1992] e Perepezko [Perepezko, 1990]. Como consequência desses resultados optou-se pela solidificação direcional de ligas com composição igual à da amostra 2.

Como forma de completar a análise microestrutural, foi realizada a análise térmica diferencial (DTA) da liga de composição  $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ , visando determinar as temperaturas de transformação da mesma. Os resultados desta análise foram prejudicados pela alta temperatura de fusão da liga. Constatou-se que sua temperatura de fusão era superior à temperatura máxima do equipamento ( $1.550^{\circ}C$ ), o que foi agravado pela reação entre o cadinho e a amostra, levando inclusive à degeneração do primeiro. Isto dificultou o registro preciso da temperatura de transformação, levando à adoção de uma temperatura de trabalho no forno de solidificação direcional em torno de  $1.600^{\circ}C$ .

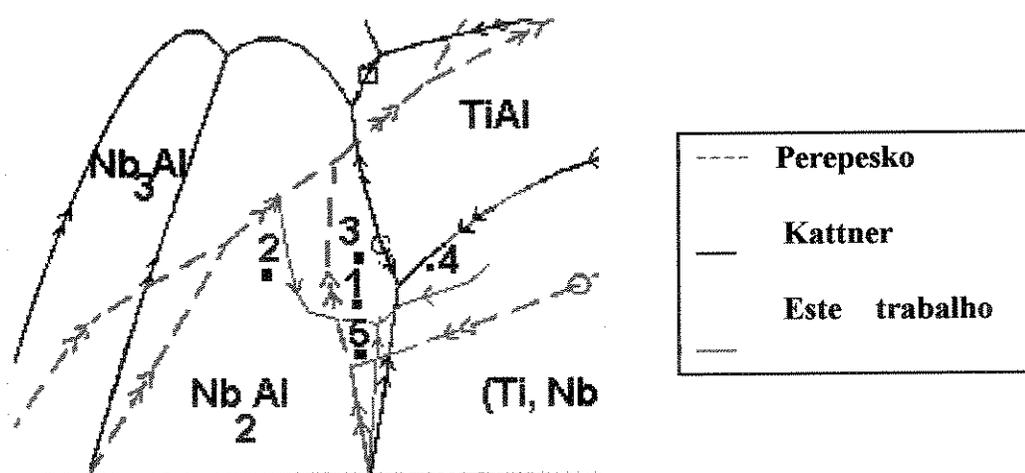


Figura 5.7. Linha de transformação obtida no presente trabalho comparada com os resultados de Kattner [Kattner, 1992] e Perepezko [Perepezko, 1990].

### 5.2.2. Solidificação Direcional

Conforme exposto no item 4.3.1, diversos ensaios foram realizados com diferentes tipos de cadinhos. As primeiras tentativas de solidificação direcional das amostras foram realizadas com cadinhos de  $Zr_2O_3$ , CaO e  $Nd_2O_3$ , e susceptor de tântalo. Para todos os materiais, a temperatura de solidificação foi de  $1.600^\circ C$ , com velocidade de 40 mm/h.

Após a solidificação direcional, todos os materiais apresentaram um problema em comum: a reação macroscópica do material fundido com o cadinho. Tal fato está relacionado com a reatividade do titânio e ainda, com a elevada temperatura de fusão da liga. A tabela 5.2 mostra os materiais utilizados e os problemas ocorridos.

Tabela 5.2. Materiais utilizados para os cadinhos e reações ocorridas.

Cadinho		Observações
Material	Aspecto após a SD	
neodímia ( $Nd_2O_3$ )	furo na região central	permeação do cadinho
zircônia ( $Zr_2O_3$ )	abaulamento na região central	amolecimento do cadinho
cálcia (CaO)	furo na região central	permeação do cadinho

No tratamento térmico de ligas de titânio é comum a utilização de folhas de ítria envolvendo o material, para evitar possíveis reações. Este fato levou à utilização do óxido de ítrio como um possível candidato a material para elaboração de cadinhos.

Porém, durante a solidificação direcional, um outro tipo de reação macroscópica foi verificada, desta vez entre o cadinho e o susceptor. Uma nova tentativa foi realizada trocando-se o material do susceptor de tântalo para nióbio. Assim, considerando-se os mesmos parâmetros, exceto a velocidade de crescimento, que foi equivalente a 40 mm/h, foi possível obter o lingote mostrado na figura 5.8. Do ponto de vista macroscópico, observou-se praticamente a inexistência de reação metal/cadinho, fato refletido pelo desprendimento do lingote do cadinho após a solidificação.

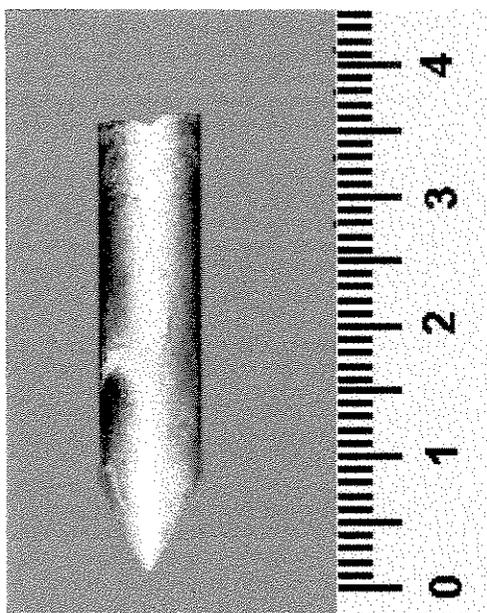


Figura 5.8. Lingote obtido através da solidificação para a liga  $\text{Nb}_{40}\text{Al}_{45}\text{Ti}_{15}$ .

Apesar da morfologia aparentemente eutética exibida pela amostra solidificada, a análise através da microscopia eletrônica comprovou que nas temperaturas em que se dá o processamento das ligas, ocorre uma reação do alumínio, reduzindo a ítria do cadinho. Ao mesmo tempo, ocorreu uma dissociação significativa de óxido, o qual se precipitou durante a solidificação. As figuras 5.9 e 5.10 mostram um dos precipitados encontrados e o espectro obtido na análise quantitativa, respectivamente.

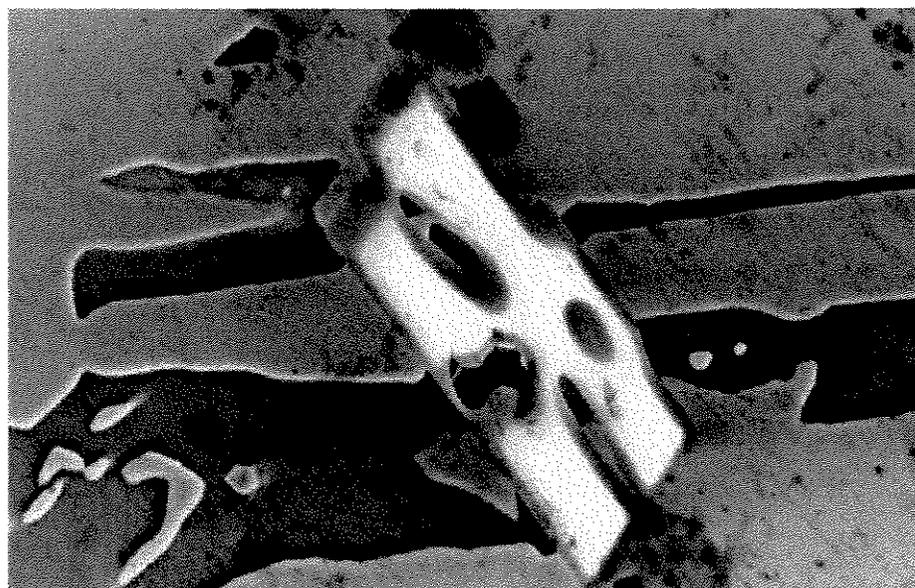


Figura 5.9. Detalhe da formação de ítria, liga  $\text{Nb}_{40}\text{Al}_{45}\text{Ti}_{15}$ , 20kV, 3000x.

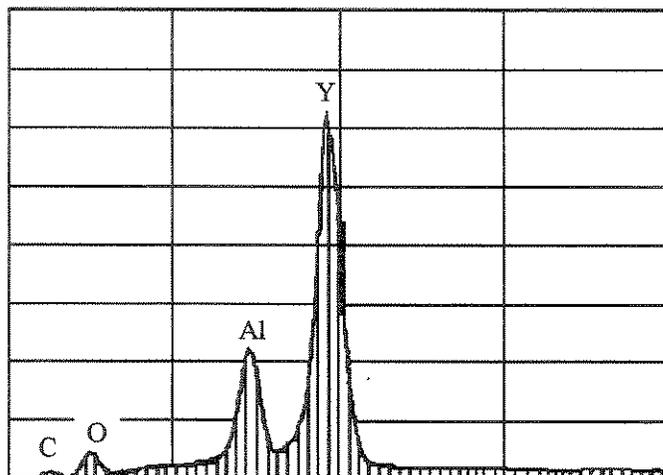


Figura 5.10. Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), obtido para o precipitado na liga  $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ .

Assim, todos os resultados mostraram que é possível a obtenção de uma estrutura eutética para a composição estudada, conforme mostra a figura 5.11, porém a reação metal/cadinho constitui-se em um fator limitante do processo de solidificação direcional.

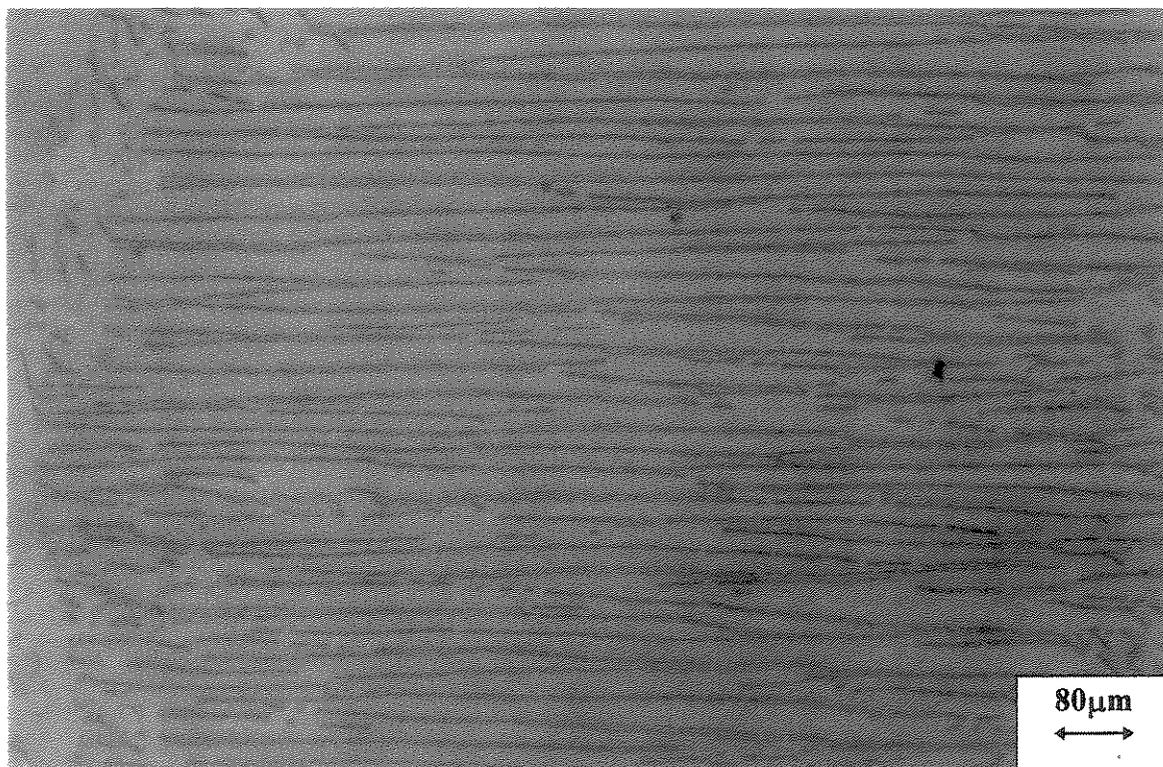


Figura 5.11. Detalhe da seção transversal da microestrutura eutética obtida para o liga  $Nb_{40}Al_{45}Ti_{15}$ .

Logo, todas as tentativas de solidificação através do método Bridgman indicaram que a adoção de um outro método de solidificação direcional, onde não exista contaminação, por exemplo, a solidificação direcional com cadinho frio, seria mais indicada para este sistema.

### 5.3. Sistema Nb-Cr-Al

#### 5.3.1. Análise das Amostras no Estado Bruto de Fusão

O primeiro passo em relação ao sistema Nb-Al-Cr, foi estabelecer composições que resultassem em microestruturas eutéticas. A partir dos resultados de Kaufmann [Kaufmann, 1973], Thomas [Thomas, 1976] e Costa [Costa, 1991], selecionou-se a liga de composição  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ . Como existem diferenças conceituais quanto às fases presentes para os três autores, a liga foi analisada microscopicamente, e através dos métodos de difração de Raios-X e EDS.

A análise metalográfica foi realizada a partir das amostras no estado bruto de fusão. A figura 5.12 mostra a microestrutura obtida. É possível observar uma formação totalmente eutética, disposta na forma de lamelas muito finas. Provavelmente, esta morfologia foi ocasionada pela solidificação que ocorreu de maneira muito rápida, devido ao fato do cadinho utilizado no processo ser de cobre e refrigerado a água.

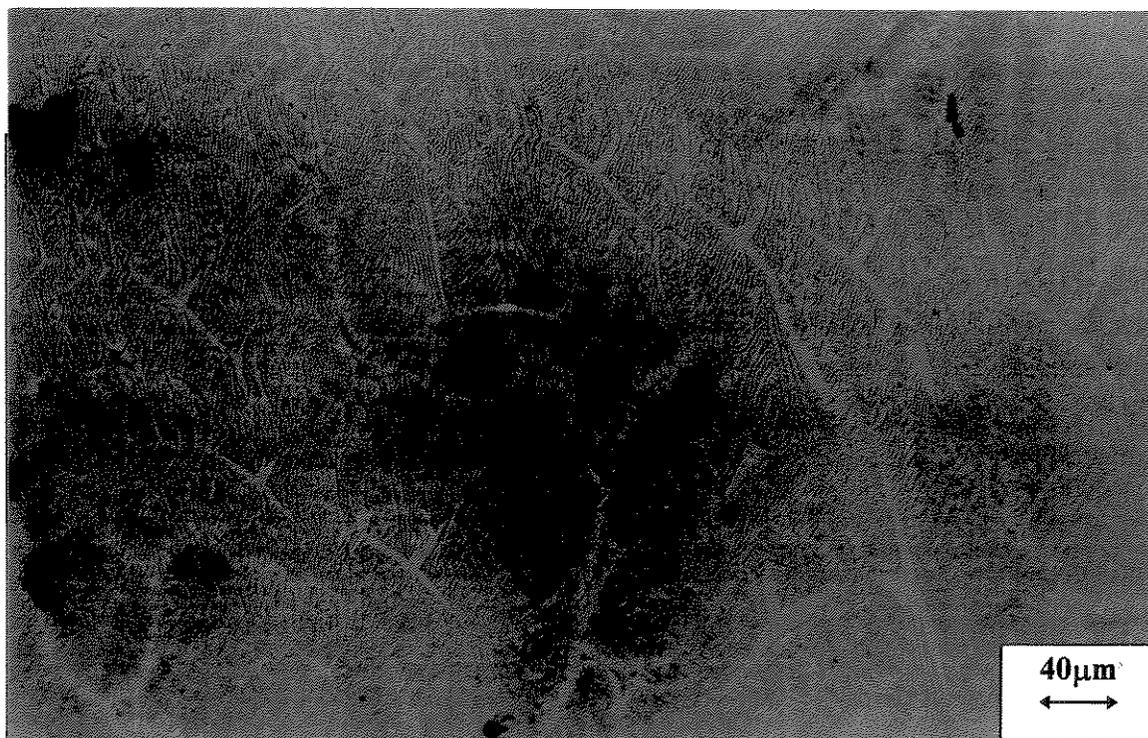


Figura 5.12. Microestrutura da liga  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  apresentando morfologia eutética.

A análise por difração de Raios-X foi realizada para a composição adotada, na forma de pó, fornecendo o difractograma da figura 5.13. Em função do ângulo  $2\theta$  foram medidos picos de várias intensidades. Assim, através da lei de Bragg foi possível a determinação das fases presentes no material, relacionando-se os três picos de maior intensidade com as respectivas distâncias interplanares. Através da análise do banco de dados sobre difração de Raios-X da Philips Electronic Instruments, encontrou-se as fases  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  para a liga.

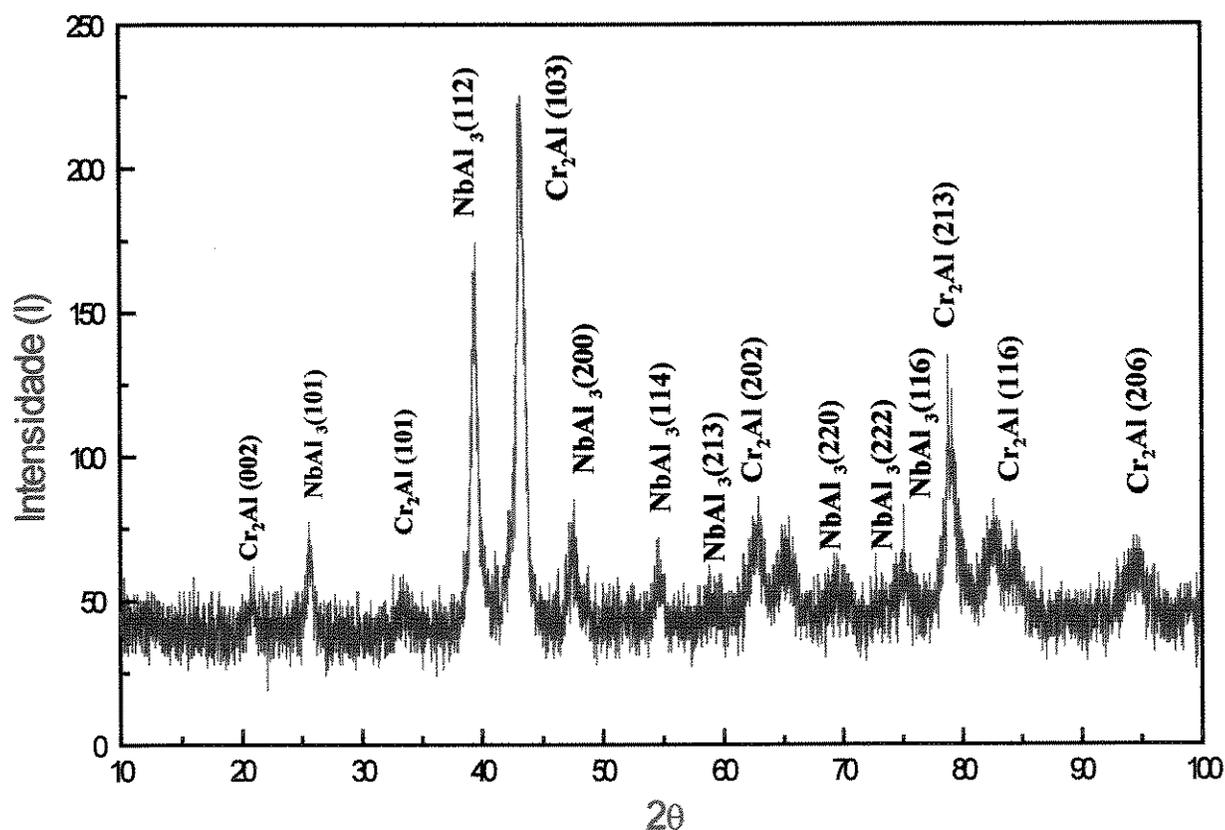
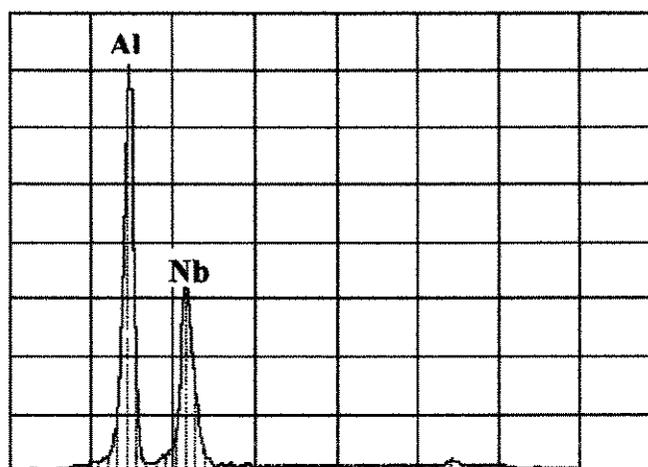
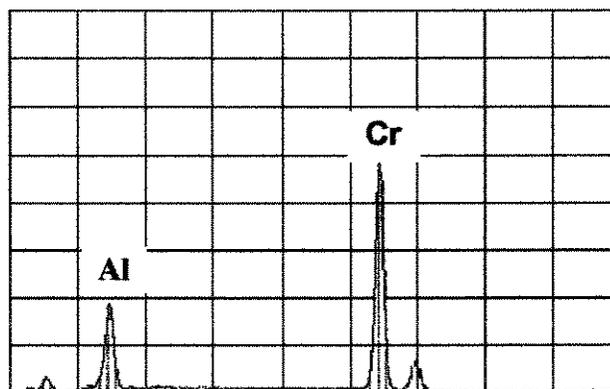


Figura 5.13. Análise por difração de Raios-X para a liga  $\text{Nb}_{12}\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}$ , no estado bruto de fusão.

A presença destes compostos foi comprovada através da análise quantitativa das fases presentes, sendo realizada para cada região um total de 10 medidas, para diversas amostras. A tabela 5.3 mostra os valores obtidos, e as figuras 5.14 e 5.15, os espectros registrados para as fases  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$ , respectivamente. Os resultados obtidos foram confrontados com os trabalhos de Kaufmann [Kaufmann, 1973], Thomas [Thomas, 1976] e Costa [Costa, 1991].

Tabela 5.3. Análise Quantitativa (EDS) para a composição  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ .

$NbAl_3$			$Cr_2Al$		
	% átomos	% peso		% átomos	% peso
Al	76,29	49,27	Al	31,2	18,98
Cr	2,02	2,52	Cr	68,41	80,20
Nb	21,68	48,22	Nb	0,39	0,82

Figura 5.14. Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), utilizado na análise quantitativa da fase  $NbAl_3$ , 20kV.Figura 5.15. Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) utilizado na análise quantitativa da fase  $Cr_2Al$ , 20KV.

As primeiras análises foram feitas com relação ao trabalho computacional desenvolvido por Kaufmann [Kaufmann, 1973], já exposto no capítulo 3. Segundo este autor, para a composição adotada deveriam estar presentes as fases Cr, Cr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, NbAl<sub>3</sub> e Nb. No entanto, para todas as amostras processadas no presente trabalho, apenas as fases Cr<sub>2</sub>Al e NbAl<sub>3</sub> foram observadas, dispostas nas formas de lamelas. Este resultado leva a uma discrepância com relação às fases estabelecidas por Kaufmann [Kaufmann, 1973].

Com relação ao trabalho desenvolvido por Thomas [Thomas, 1976] existiu uma maior proximidade dos resultados aqui obtidos, uma vez que as fases Cr<sub>2</sub>Al e NbAl<sub>3</sub> foram detectadas. Provavelmente, a diferença em relação as outras fases presentes pode estar associada ao método de obtenção das amostras, uma vez que no presente trabalho, os três elementos foram adicionados simultaneamente, enquanto Thomas [Thomas, 1976] preparou primeiramente uma liga de Nb-Cr, adicionando posteriormente o alumínio.

Para a composição estudada, as fases verificadas por Costa [Costa, 1991] foram Cr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, Cr e NbAl<sub>3</sub>. A tabela 5.4 mostra a análise quantitativa das fases obtida no trabalho de Costa [Costa, 1991], onde é possível verificar que apenas os dados referentes à fase NbAl<sub>3</sub> (correspondente à primeira fase) são análogos aos obtidos no presente trabalho (ver tabela 5.3). A tabela 5.5. apresenta de forma sucinta as fases obtidas nos quatro trabalhos.

Com o intuito de analisar as temperaturas de transformação da liga, foi realizada a análise térmica diferencial (DTA). Na figura 5.16 é possível observar o sinal de DTA da liga, para os dois ciclos de aquecimento e resfriamento, com taxas de 5°C/min e 10°C/min, respectivamente. A temperatura de transformação foi registrada em torno de 1.350°C, sendo a mesma escolhida como temperatura de solidificação direcional.

Tabela 5.4 . Análise quantitativa (WDS) segundo Costa [Costa, 1991].

	1ª fase	2ª fase	3ª fase
	% átomos	% átomos	% átomos
Al	74,1	40,6	55,7
Cr	3,9	57,4	43,9
Nb	22,0	2,0	0,4

Tabela 5.5. Fases presentes nos trabalhos de Thomas [Thomas, 1976], Kaufmann [Kaufmann, 1973], Costa [Costa, 1991] e no presente trabalho.

Autor	Fase
Thomas	Eutético ( $\text{Cr}_{99}$ , $\text{AlCr}_2$ , $\text{Al}_3\text{Cr}+\text{NbAl}_3$ )
Kaufmann	$\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{Al}_2-\text{NbAl}_3-\text{Nb}$
Costa	$\text{Cr}_5\text{Al}_8 + \text{NbAl}_3$
Neste Trabalho	$\text{Cr}_2\text{Al} + \text{NbAl}_3$

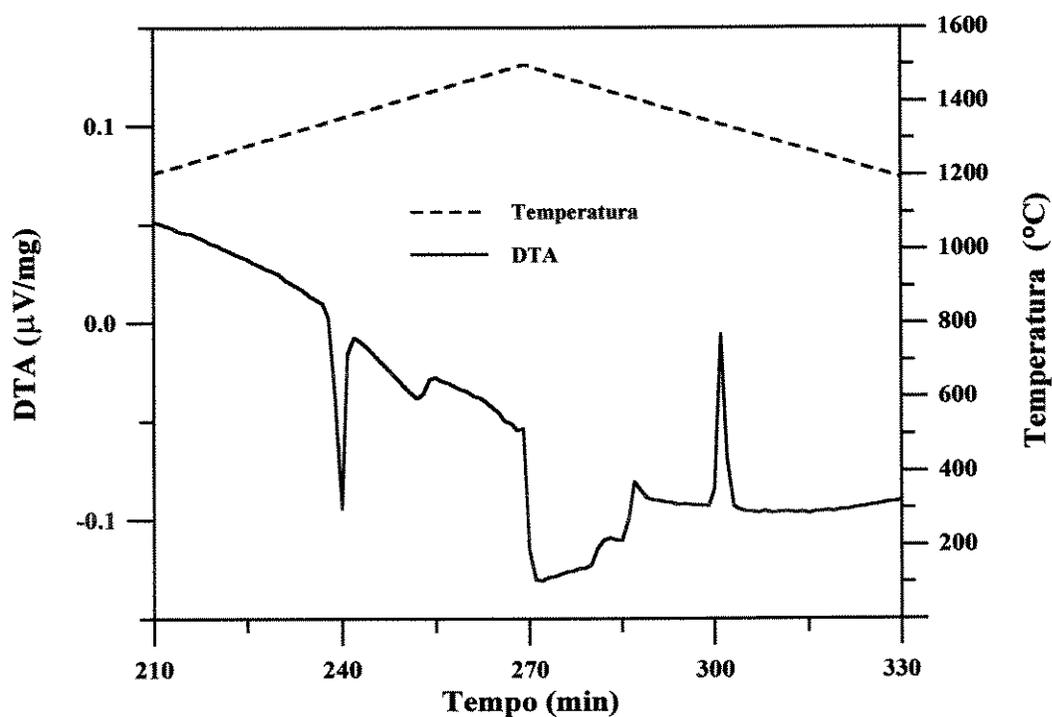


Figura 5.16. Sinal obtido no DTA para a liga  $\text{Nb}_{12}\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}$ .

### 5.3.2. Solidificação Direcional

O crescimento eutético é influenciado diretamente por alguns parâmetros, como a velocidade de crescimento e a composição da liga. O primeiro estudo da liga  $\text{Nb}_{12}\text{Cr}_{34}\text{Al}_{54}$  envolveu a sua solidificação direcional com diversas velocidades de crescimento. A tabela 5.6

exibe as diversas velocidades utilizadas, bem como as temperaturas de trabalho e o gradiente térmico do forno utilizado.

Tabela 5.6. Velocidades de crescimento utilizadas na solidificação direcional em forno de indução para crescimento de cristais, Arthur D. Little.

Amostra	Velocidade de Crescimento (mm/h)	Temperatura de Trabalho (°C)
1	2,5	1.350
2	5,0	1.350
3	10,0	1.350
4	15,0	1.350
5	20,0	1.350
6	30,0	1.350

Através da experiência obtida nas primeiras tentativas de solidificação direcional com o sistema Nb-Al-Ti, optou-se pela utilização de cadinhos de alumina, uma vez que nenhum dos elementos pertencentes ao sistema apresentam problemas de reatividade. A figura 5.17 mostra um lingote obtido após a solidificação direcional da liga  $Nb_{12}Cr_{34}Al_{12}$ , a uma velocidade de 15,0 mm/h. É possível observar macroscopicamente apenas porosidades na sua superfície, as quais podem ser atribuídas à presença do alumínio, existindo também um perfeito desprendimento do lingote em relação ao cadinho.



Figura 5.17. Lingote obtido através da solidificação direcional, velocidade de solidificação de 15,0 mm/h.

Da mesma forma que para as amostras no estado bruto de fusão, após a solidificação direcional, as amostras foram seccionadas transversal e longitudinalmente, e submetidas à caracterização microestrutural. Através da microscopia óptica foi possível observar que as amostras obtidas com velocidades de crescimento mais baixas exibiram uma microestrutura mais regular, com o aparecimento de regiões eutéticas bem definidas.

As figuras 5.18, 5.19 e 5.20 e 5.21 mostram a microestrutura obtida para as amostras processadas com velocidades de 2,5 mm/h e 10,0 mm/h, respectivamente.

Em ambos os casos, os cortes transversais permitem constatar a ocorrência de uma morfologia caracterizada por lamelas de curto alcance que diferenciam-se da morfologia fibrosa por exibirem formas alongadas.

A microestrutura obtida com a taxa de 2,5 mm/h é caracterizada por espaçamentos lamelares mais grosseiros em comparação com os espaçamentos obtidos com a taxa de crescimento de 10,0 mm/h. Esta mudança nas dimensões microestruturais devem-se à alteração no transporte de massa por difusão atômica que ocorre com o aumento na taxa de crescimento.

Com a elevação da taxa de solidificação, ocorreu a degeneração progressiva da microestrutura eutética. Para uma velocidade de solidificação de 15 mm/h observou-se a tendência do agrupamento, com conseqüente crescimento da fase  $\text{NbAl}_3$  no contorno de grão, conforme pode ser observado nas micrografias obtidas para os cortes transversais e longitudinais, figura 5.22 e 5.23, respectivamente.

Para a velocidade de solidificação de 20,0mm/h, a ocorrência de lamelas é bem menor, existindo uma mudança na morfologia. As figuras 5.24 e 5.25 mostram as microestruturas obtidas para a velocidade de 20,0 mm/h, para as seções transversal e longitudinal e o crescimento da fase  $\text{NbAl}_3$ .

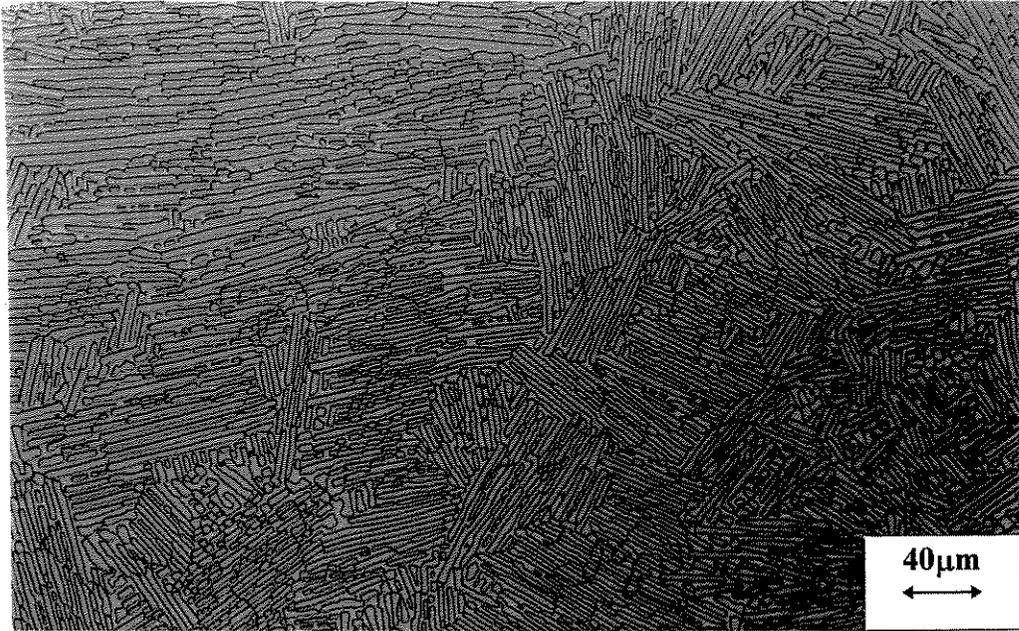


Figura 5.18. Detalhe da secção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 2,5 mm/h.

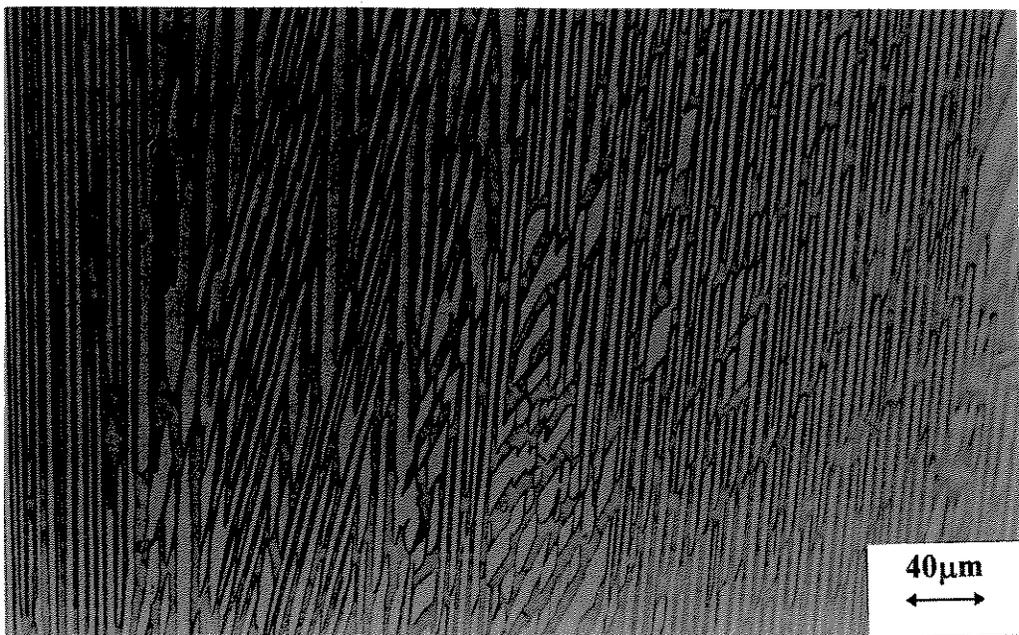


Figura 5.19. Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 2,5 mm/h.

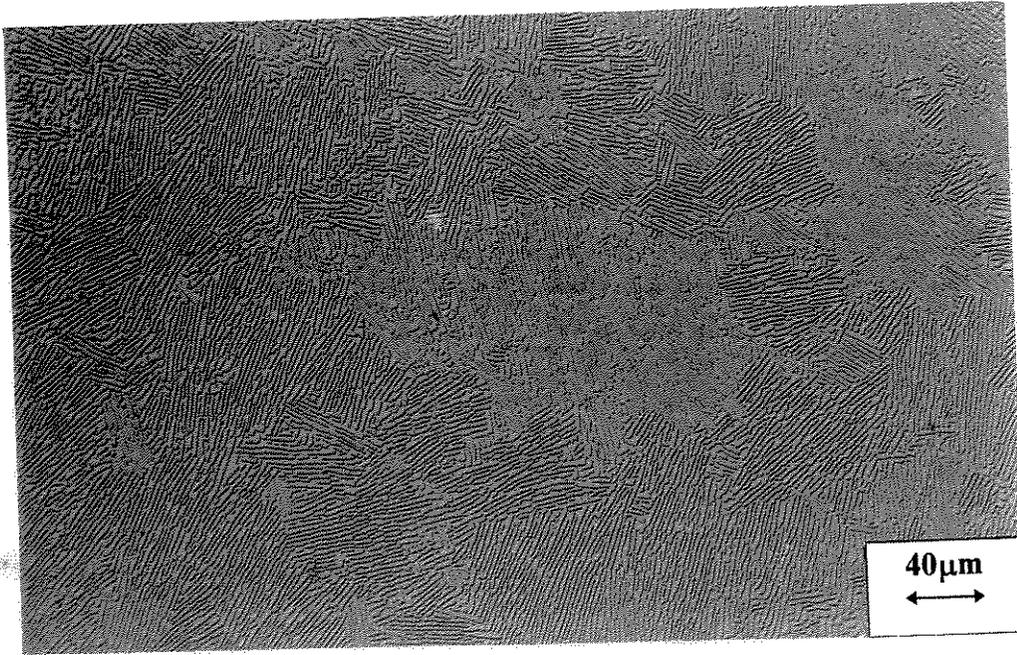


Figura 5.20. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 10,0 mm/h.

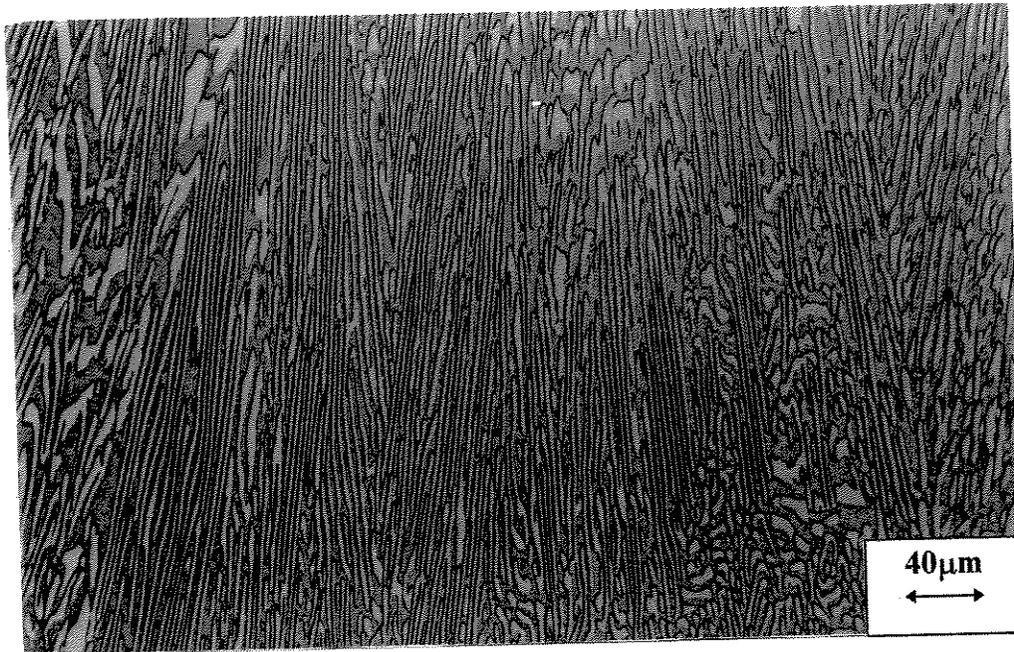


Figura 5.21. Detalhe da seção longitudinal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 10,0 mm/h.

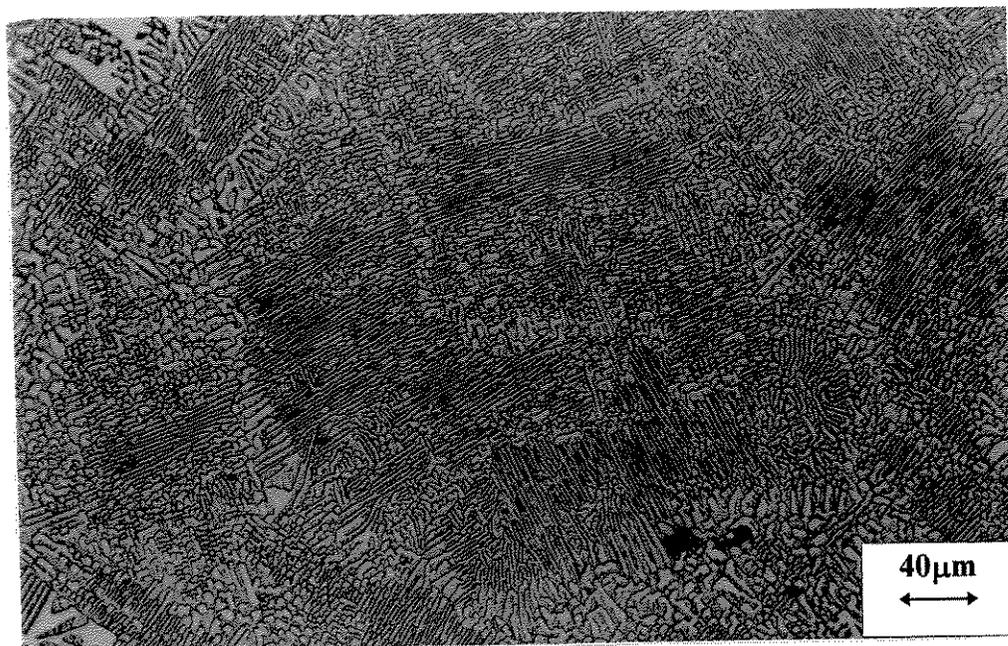


Figura 5.22. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 15,0 mm/h.

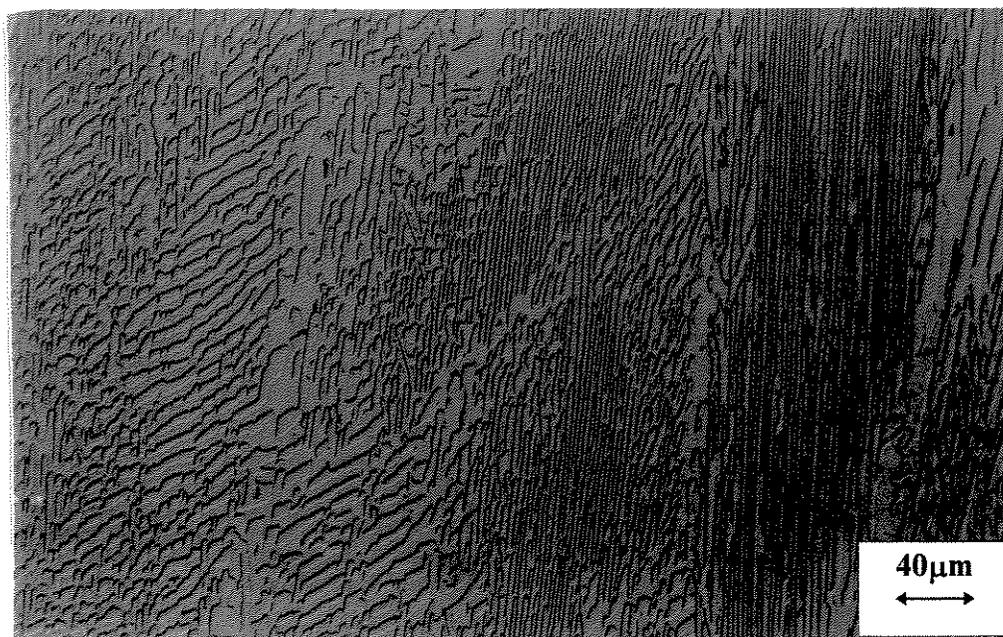


Figura 5.23. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 15,0 mm/h.

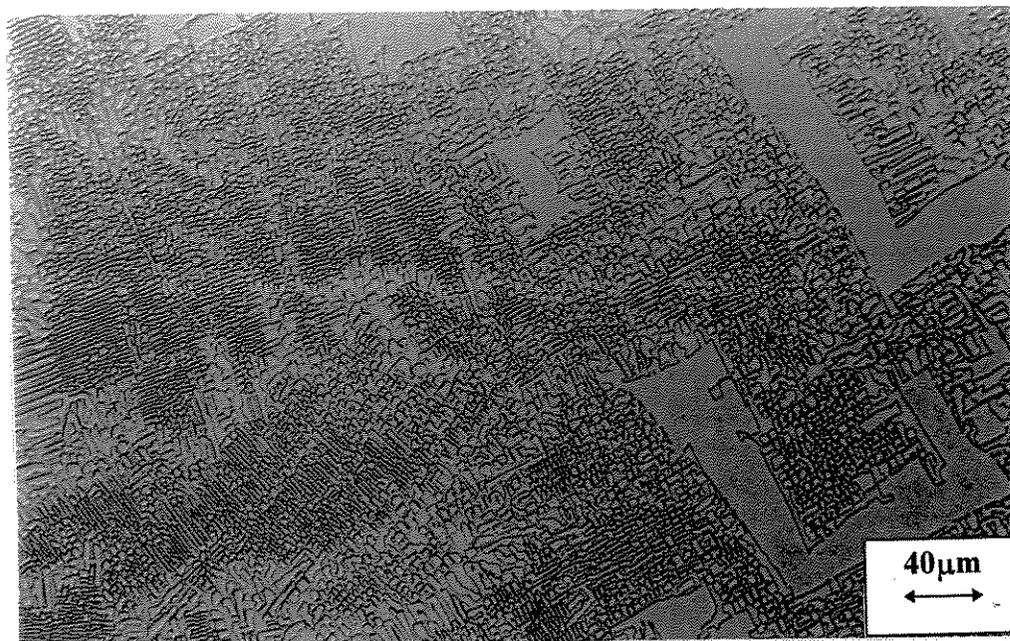


Figura 5.24. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 20,0 mm/h.

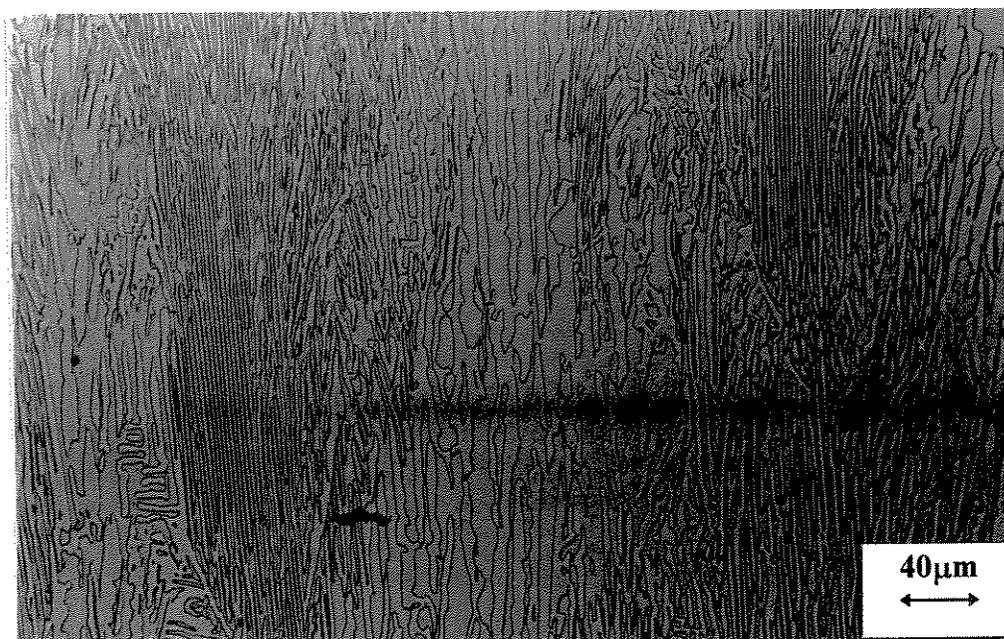


Figura 5.25. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação 20,0 mm/h.

Para uma taxa de solidificação de 30mm/h a tendência à degeneração da matriz foi maior, com pouca formação de lamelas de curto alcance (figuras 5.26 e 5.27).



Figura 5.26. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 30 mm/h.



Figura 5.27. Detalhe da seção transversal da amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 30 mm/h.

A tabela 5.7 resume o aspecto da morfologia encontrada nas amostras para as diversas velocidades de solidificação utilizadas. As microestruturas referentes à velocidade de 5,0 mm/h, não foram apresentadas uma vez que as condições do ensaio para esta velocidade não foram ideais, ocorrendo precipitação primária de maneira demasiada.

Tabela 5.7. Microestruturas obtidas para as diversas velocidades de solidificação.

Velocidade (mm/h)	Microestrutura
2,5	lamelas bastante finas
10	lamelas de curto alcance
15	lamelas de curto alcance
20	início da degeneração
30	lamelas degeneradas

A medida dos valores do espaçamento lamelar foi feita para as velocidades estudadas, sendo realizadas na seção transversal da amostra. Utilizando o corte longitudinal, o espaçamento lamelar mostra-se diferente em cada grão, devido à inclinação que existe entre a direção de crescimento das lamelas e a direção do corte. Regiões livres de falhas foram escolhidas para a análise do espaçamento lamelar.

A figura 5.28 mostra a evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento. É possível observar graficamente que o aumento na velocidade de solidificação leva à diminuição do espaçamento lamelar. Este resultado confirma a hipótese de Jackson e Hunt [Jackson, 1966], segundo a qual  $\lambda^2 V = K$ . Com os valores obtidos foi possível encontrar o valor da constante K próximo a  $95,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{h}$ . Através da análise quantitativa das fases das regiões lamelares, constatou-se que as mesmas são formadas pelas fases  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$ . Estes resultados confirmam os dados apresentados para as amostras como fundidas, sendo observadas apenas estas duas fases. A figura 5.29 mostra a microscopia eletrônica obtida para a amostra solidificada com uma velocidade de 15,0 mm/h, onde é possível observar apenas duas fases,  $\text{NbAl}_3$  (reforço) e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  (matriz).

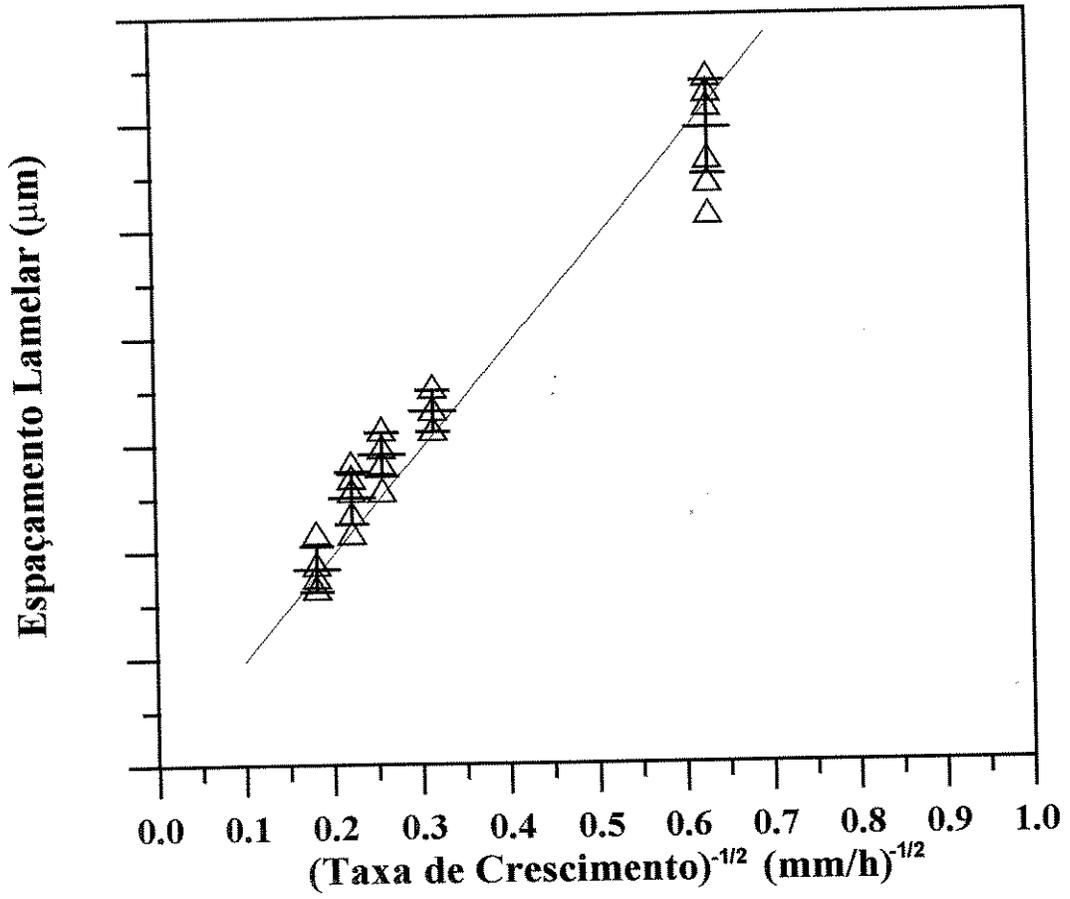


Figura 5.28. Evolução dos espaçamentos lamelares em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

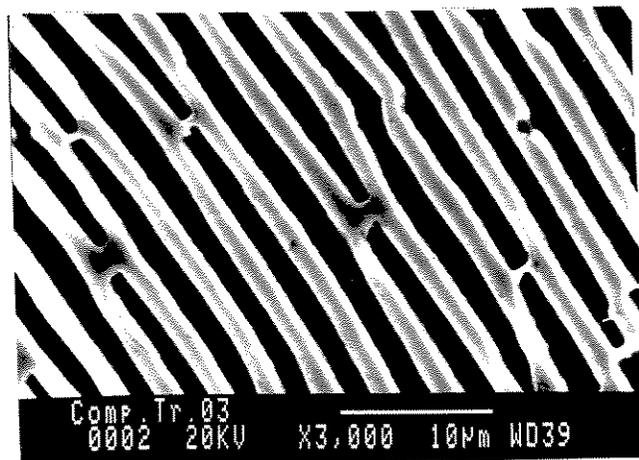


Figura 5.29. Microestrutura da seção transversal da amostra da liga  $\text{Nb}_{12}\text{Al}_{54}\text{Cr}_{34}$ , obtida através de microscopia eletrônica (MEV), detalhe da formação lamelar.

Para todas as velocidades de crescimento verificou-se a formação de regiões com fases facetadas em meio à matriz. A princípio, o surgimento desta fase poderia estar associado à formação de uma terceira fase, diferente das fases obtidas para a liga, com a mesma composição no estado bruto de fusão. Uma outra hipótese, bastante plausível, seria de que o seu aparecimento estaria associado ao crescimento preferencial de uma das fases da matriz. Foi possível verificar através da análise quantitativa que a fase facetada constitui-se na fase intermetálica  $NbAl_3$ , o que elimina a hipótese de formação de uma terceira fase durante a solidificação direcional. A figura 5.30 mostra os resultados da microscopia eletrônica para a amostra solidificada direcionalmente com velocidade de 15,0 mm/h, onde é possível observar a fase facetada em meio à matriz.

Assim, como o crescimento lamelar, observou-se que o surgimento da fase  $NbAl_3$  é influenciado pela velocidade de solidificação, ou seja, quanto menor a velocidade de solidificação, maior será o tempo de solidificação, e maior será o tempo para que a fase  $NbAl_3$  cresça e assumira a morfologia facetada (figura 5.31).

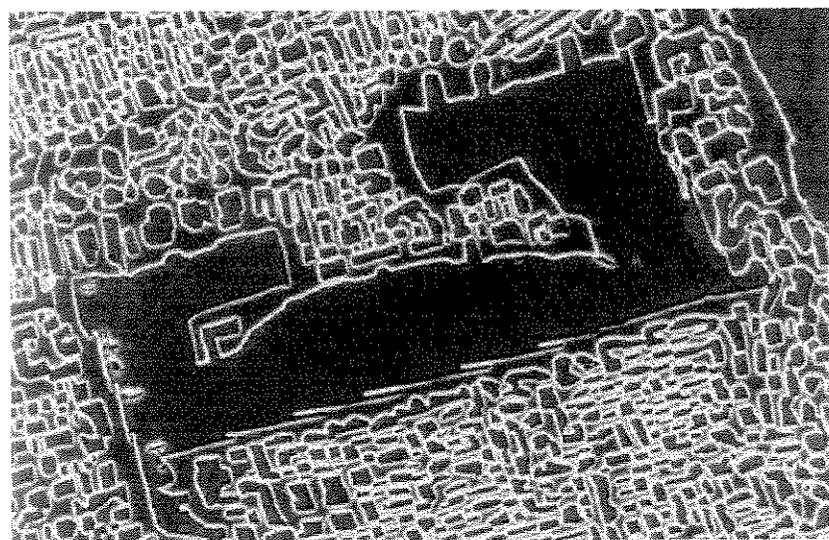


Figura 5.30. Microscopia eletrônica da fase facetada  $NbAl_3$  encontrada após a solidificação direcional com uma velocidade de 15,0 mm/h.

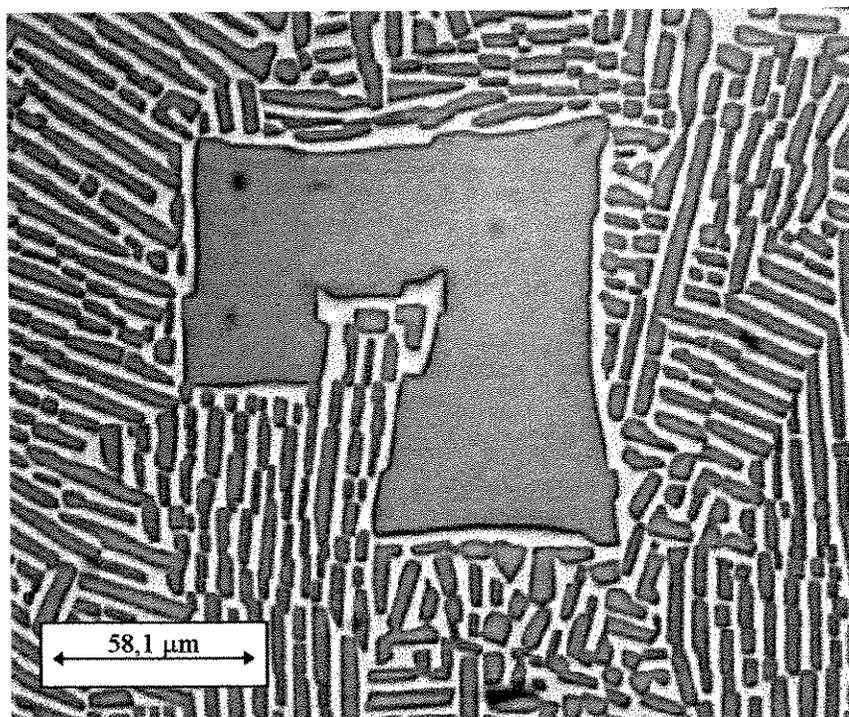


Figura 5.31. Fase  $\text{NbAl}_3$  formada durante a solidificação direcional, velocidade de solidificação de 2,5 mm/h.

Além da velocidade de solidificação, o gradiente térmico imposto à amostra durante a solidificação, é determinante na evolução da microestrutura. Segundo Thomas [Thomas, 1976], na solidificação direcional um gradiente mais elevado leva a um aumento considerável do alinhamento e regularidade da microestrutura. Em tal estudo, o autor comparou dois lingotes processados com a mesma velocidade, 25,0 mm/h, porém com gradientes térmicos diferentes:  $45^\circ\text{C}/\text{cm}$  e  $110^\circ\text{C}/\text{cm}$ . Para o gradiente térmico de  $45^\circ\text{C}/\text{cm}$ , o alinhamento da estrutura não foi substancial, enquanto que os lingotes solidificados direcionalmente com gradiente térmico de  $110^\circ\text{C}/\text{cm}$ , apresentaram uma estrutura uniforme de fibras  $\text{NbAl}_3$ , alinhadas em uma matriz  $\text{Cr-Cr}_2\text{Al}_3$ . De acordo com Thomas [Thomas, 1976], as estruturas obtidas consistiam de uma matriz contendo fibras finas de  $\text{NbAl}_3$  circundando regiões com a mesma fase crescida.

Novos experimentos foram realizados, visando avaliar o efeito das variações do gradiente térmico na microestrutura. A imposição de diferentes valores de gradiente térmico pode ser obtida através da configuração da bobina de indução do equipamento de

solidificação direcional, a qual pode possuir passo variável ou fixo. Como as primeiras amostras foram crescidas utilizando uma bobina de espaçamento variável, novas tentativas foram realizadas com a bobina de passo fixo. A figura 5.32 mostra a secção transversal da microestrutura obtida com velocidade de solidificação igual a 25,0 mm/h, com bobina com passo fixo. É possível observar que há a formação de uma microestrutura mais regular, superior àquela apresentada pela amostra solidificada com velocidade de 20,0 mm/h e bobina de passo variável, no entanto, existe uma tendência do agrupamento da fase  $\text{NbAl}_3$  com a morfologia facetada. Também, na seção longitudinal observa-se a mesma morfologia em meio ao lingote, conforme pode ser observado na figura 5.33.

Como apenas a mudança de bobina não levou a grandes variações no gradiente térmico, a solidificação direcional foi realizada em um outro tipo de forno de indução, caracterizado por um gradiente térmico mais elevado, de aproximadamente 100°C/cm, conforme exposto no capítulo 4. A figura 5.34 mostra a micrografia da seção transversal obtida para uma velocidade de solidificação de 19,0 mm/h. É possível visualizar-se uma mudança microestrutural caracterizada por uma morfologia lamelar/fibrosa, não ocorrendo o agrupamento da fase  $\text{NbAl}_3$ .

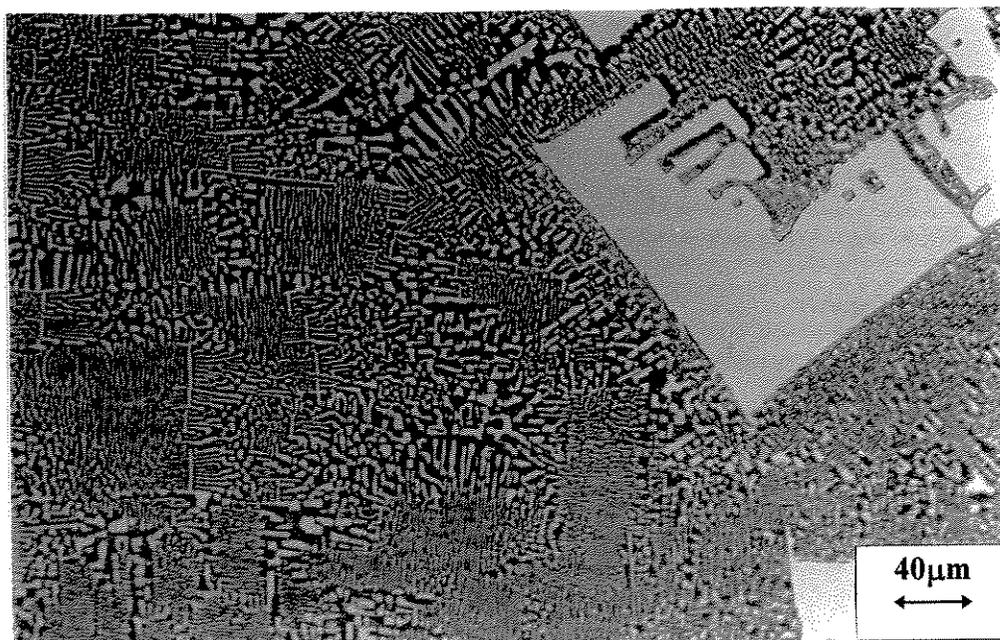


Figura 5.32. Seção transversal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 25,0 mm/h.

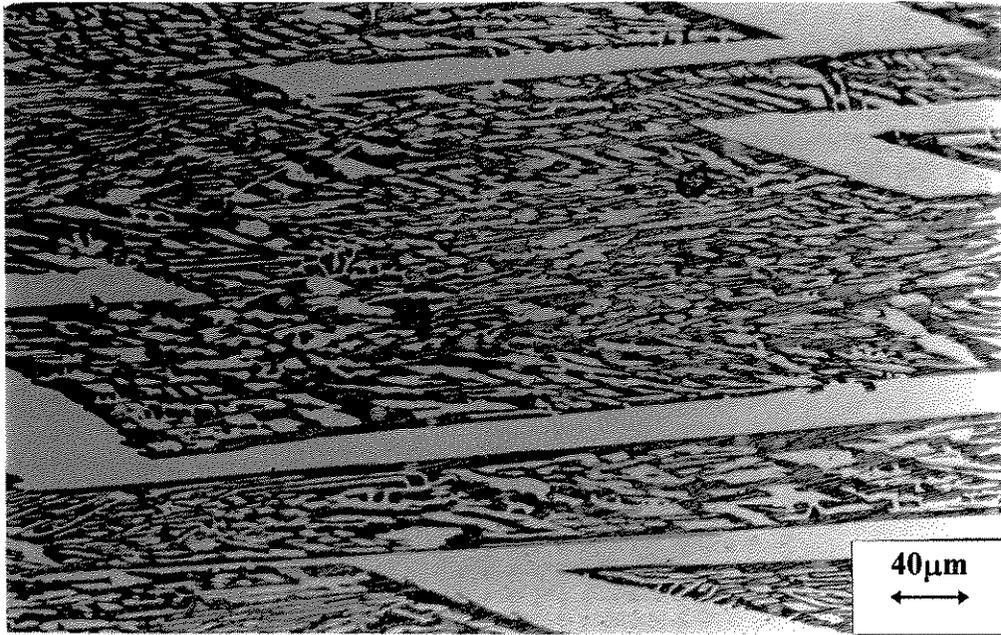


Figura 5.33. Seção longitudinal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 25,0 mm/h.

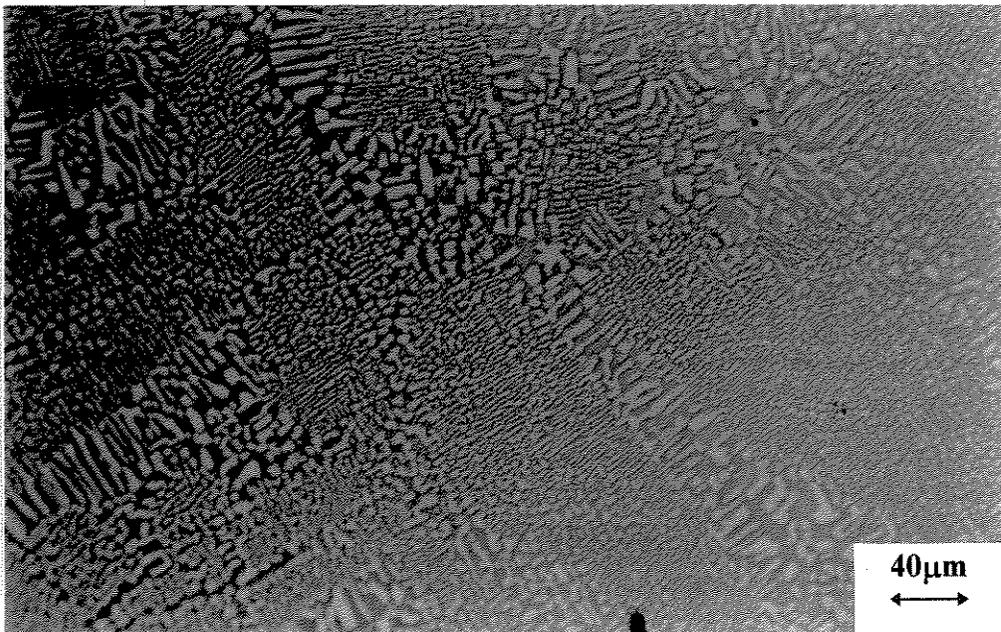


Figura 5.34. Seção transversal de uma amostra solidificada direcionalmente, velocidade de solidificação de 19,0 mm/h

Também foram observadas alterações microestruturais na seção longitudinal da mesma. Observa-se, conforme figura 5.35, que o alinhamento das fases foi bastante superior ao obtido no equipamento de menor gradiente térmico, para taxas de crescimento semelhantes.

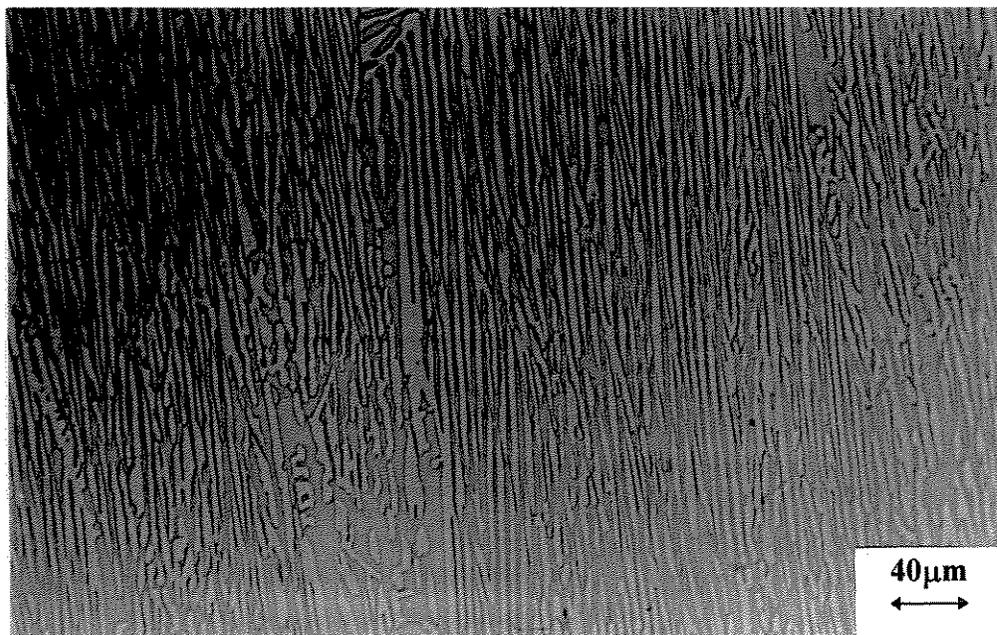


Figura 5.35. Seção longitudinal de uma amostra solidificada direcionalmente, com velocidade de solidificação de 19,0 mm/h.

Logo, a solidificação direcional com gradientes mais elevados levou a uma maior estabilidade microestrutural, bem como a um maior alinhamento das lamelas. Isto confirma a teoria apresentada por Thomas [Thomas, 1976] sobre a origem da morfologia facetada, observada nas amostras processadas no equipamento de baixo gradiente térmico.

A fração volumétrica das fases  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  foi medida para as diferentes velocidades de solidificação utilizadas. Para a fase  $\text{NbAl}_3$  o valor médio encontrado foi de 60%. Este resultado já era esperado uma vez que a observação através da microscopia óptica mostra uma maior distribuição desta fase. A tabela 5.8 mostra as porcentagens encontradas para as frações volumétricas das fases.

Tabela 5.8. Porcentagem da fração volumétrica da fase NbAl<sub>3</sub> para as velocidades de solidificação utilizadas.

2,5 mm/h	10 mm/h	20 mm/h	30 mm/h
57,02	58,41	53,63	62,88
55,00	59,93	64,48	60,97
55,00	58,61	57,95	65,08
51,64	58,45	58,77	56,32
53,67	60,04	60,02	63,02
53,81	58,98	61,18	59,91
54,03	56,59	63,14	64,26
56,68	58,80	61,04	63,04
55,87	58,11	60,00	65,19
52,83	58,17	59,95	64,82

### 5.3. Avaliação das Propriedades Mecânicas

Conforme exposto no capítulo 4, após a solidificação direcional, foram retiradas amostras cilíndricas do lingote, as quais foram submetidas ao ensaio de compressão a quente. Além da obtenção de propriedades como limite de escoamento e o módulo de elasticidade, com a realização deste ensaio foi possível observar duas características bastante peculiares deste material: elevada resistência à compressão, levando inclusive à deformação de algumas matrizes durante a compressão e o rearranjo microestrutural do material.

Não existem dados na literatura sobre o procedimento mais adequado para o ensaio de compressão em temperaturas elevadas, logo foi necessária a realização de alguns ensaios de compressão a quente para a escolha do material da matriz. Os materiais mais indicados para a confecção de matrizes de deformação a quente são aqueles capazes de trabalhar em altas temperaturas sem comprometimento no seu desempenho. A liga Inconel 718, o aço ferramenta H13 e o metal duro, além dos materiais cerâmicos, são possíveis candidatos para este tipo de aplicação.

O primeiro ensaio de compressão a quente foi realizado com uma matriz fabricada a partir da liga Inconel 718, sendo as condições do ensaio dadas na tabela 5.9. A figura 5.36 mostra a matriz após a finalização do ensaio. É possível observar que o material ensaiado provocou uma deformação na matriz, ficando partes do material retidas na matriz de compressão. Este resultado está provavelmente associado a elevada resistência do material.

Tabela 5.9. Parâmetros utilizados nos primeiros ensaios de compressão a quente.

Amostra	Velocidade de Solidificação (mm/h)	Temperatura do Ensaio* (°C)	Taxa de Deformação (%)	L Comprimento Útil (mm)	Material da Matriz
1	15	1.000	50	2 vezes o diâmetro	inconel 718
2	19	1.000	50	2 vezes o diâmetro	inconel 718
3	20	1.000	50	2 vezes o diâmetro	aço H13

\* resfriamento dentro do forno

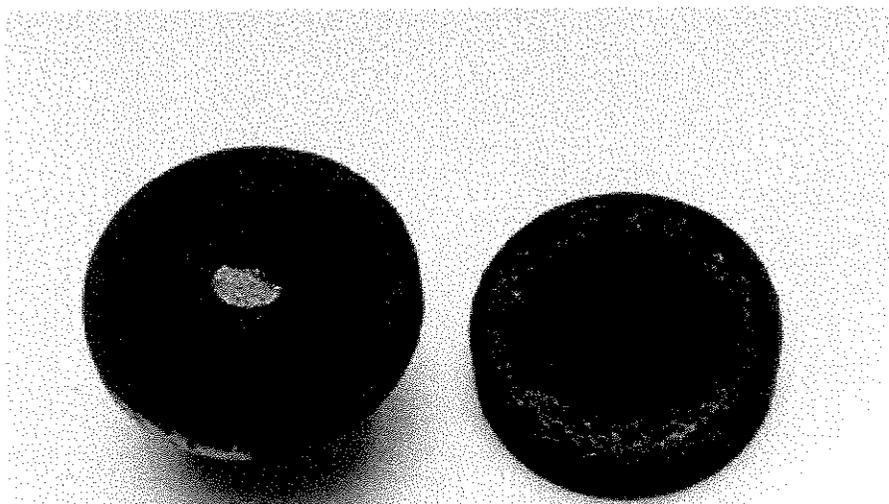


Figura 5.36. Detalhe da deformação sofrida pela matriz confeccionada em Inconel 718, após ensaio de compressão a quente do material.

Um novo ensaio foi realizado com a matriz deformada visando avaliar o comportamento do material. Nesse caso, como a matriz continha partes da amostra anterior, o desempenho foi superior ao dos ensaios anteriores, ocorrendo o abarrilamento da amostra conforme mostra a figura 5.37. A curva tensão  $\times$  deformação a princípio apresentou o comportamento esperado, no entanto nenhuma análise isolada pode ser feita sobre este gráfico, sendo necessária a comparação com outros ensaios

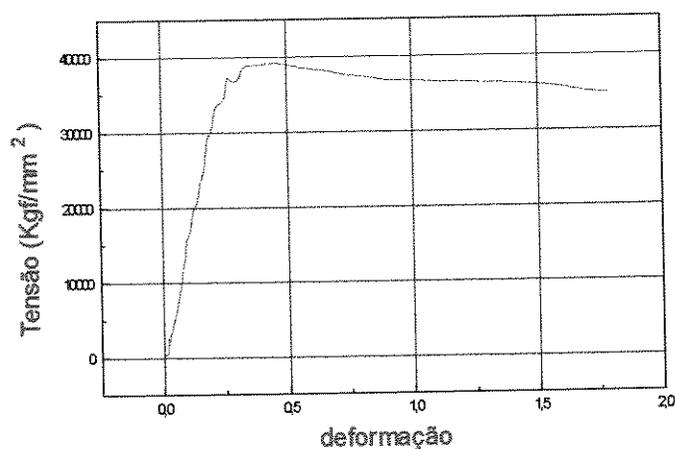


Figura 5.37. Amostra obtida após ensaio de compressão a quente (1000°C) com matriz confeccionada com a liga inonel 718, e gráfico tensão  $\times$  deformação.

Outro material testado para a fabricação de matrizes foi o aço ferramenta H13, utilizado no processo de forjamento a quente. Novamente, a deformação do material foi superior à deformação provocada pela matriz, ocorrendo inclusive a encrustação total da amostra à matriz (figura 5.38).

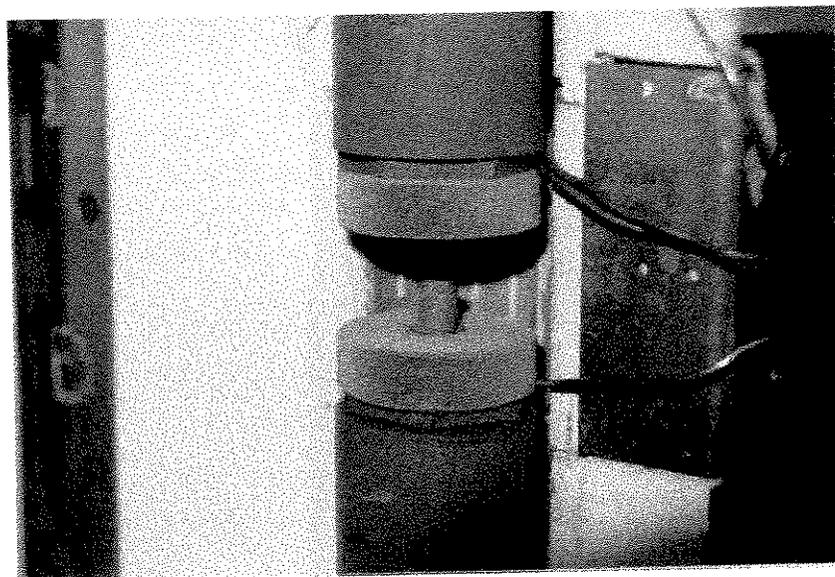


Figura 5.38. Detalhe da matriz confeccionada com aço ferramenta após o ensaio de compressão a quente, 1000°C.

O terceiro tipo de matriz utilizada para o ensaio de compressão a quente foi confeccionada em metal duro. Este material é sinterizado, e possui na sua formação diversos elementos de liga, principalmente W, C, Co e Nb, o que lhe confere elevada resistência. A utilização desta matriz foi totalmente satisfatória, ocorrendo apenas a formação de óxidos originários da matriz. Assim, o metal duro foi escolhido para a deformação das demais amostras, com variações de alguns parâmetros do ensaio visando avaliar o comportamento mecânico do material ensaiado. A tabela 5.10 ilustra os parâmetros utilizados na realização dos ensaios

As propriedades de deformação em temperaturas elevadas foram estudadas para a temperatura de 850°C e 1.000°C, sendo que para cada uma delas o material ensaiado apresentou um tipo de comportamento. Para a temperatura de 850°C, o material apresentou comportamento característico dos materiais frágeis, ou seja, elevado módulo de elasticidade com pouca deformação, ocorrendo inclusive o seu rompimento por cisalhamento, conforme

pode ser observado na figura 5.39. Não foi possível registrar o valor da tensão última, uma vez que a mesma foi superior a 600 MPa, que corresponde à capacidade máxima do equipamento para a realização dos ensaios de compressão a quente. A fractografia realizada na amostra mostra a ocorrência de fratura frágil transgranular, por clivagem, conforme mostram as figuras 5.40 e 5.41.

Tabela 5.10. Parâmetros utilizados nos ensaios de compressão a quente.

Amostra	Velocidade de Solidificação (mm/h)	Temperatura do Ensaio (°C)	L Comprimento Útil	Tipo de Resfriamento
4	2,5	1.000	2x $\phi$	resfriamento brusco
5	5	1.000	3x $\phi$	resfriamento dentro do forno
6	10	1.000	2x $\phi$	resfriamento dentro do forno
7	16	1.000	1,5x $\phi$	resfriamento dentro do forno
8	30	850	2x $\phi$	resfriamento dentro do forno

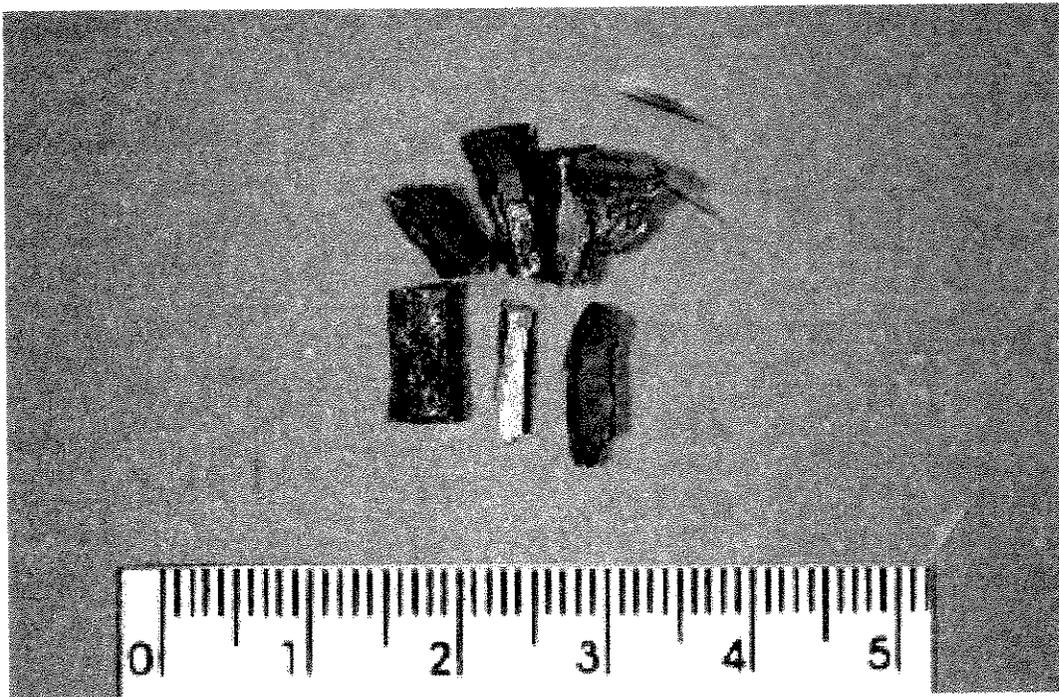


Figura 5.39. Aspecto exibido pela amostra após ensaio de compressão a quente realizado a 850°C. A amostra foi extraída de um lingote solidificado com uma velocidade de 30,0 mm/h.

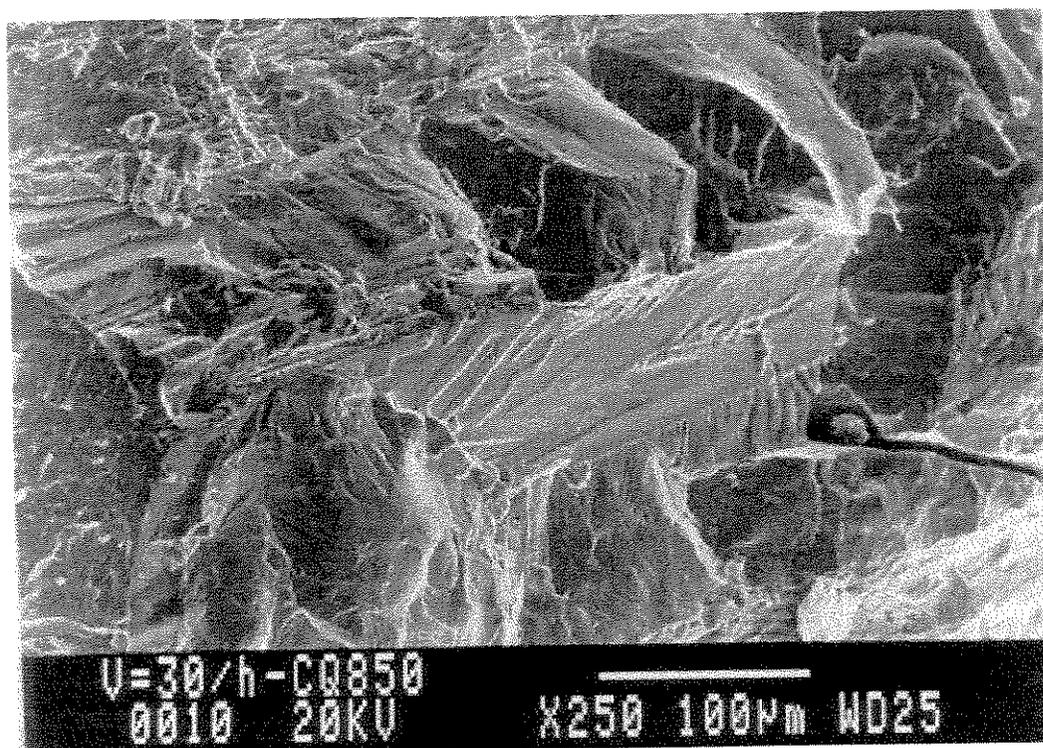


Figura 5.40. Fractografia obtida para a amostra após o ensaio de compressão a quente a 850°C, fratura transgranular.

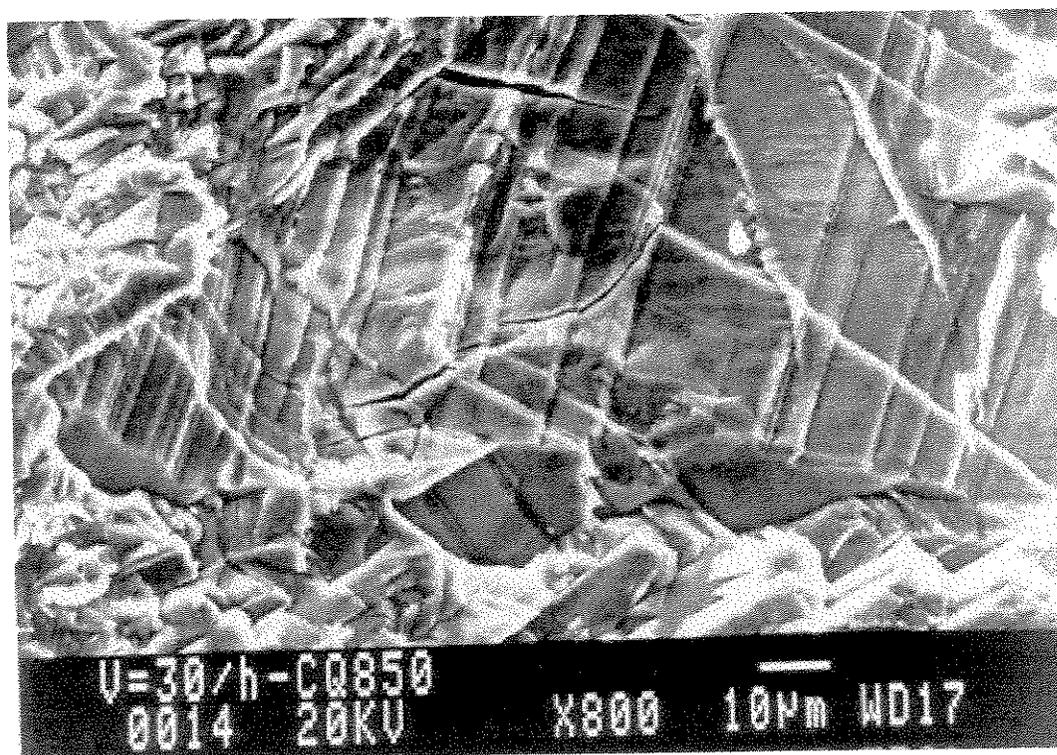


Figura 5.41. Fractografia obtida para a amostra após o ensaio de compressão a quente, observa-se a fratura transgranular.

Para a temperatura de 1.000°C os ensaios foram realizados com comprimentos equivalentes a 1,5, 2,0 e 3,0 vezes o diâmetro da amostra, uma vez que a norma ASTM [ASTM, 1997] sugere apenas uma faixa de trabalho para o comprimento útil da amostra em ensaios de compressão a quente, não especificando o tamanho ideal. O primeiro ensaio foi realizado com uma amostra com comprimento equivalente a 3 vezes o seu diâmetro, ou seja, 21 mm, com grau de deformação de 30%, para evitar um possível rompimento por cisalhamento.

Após a deformação a peça exibiu apenas um início de fratura conforme pode ser observado na figura 5.42. Para o gráfico tensão  $\times$  deformação obtido, foi possível verificar uma curva caracterizada pela composição das deformações frágil e dúctil. Logo, a tensão máxima obtida foi resultante da deformação sofrida pela matriz (dúctil) e pelo reforço (frágil) (figura 5.43).

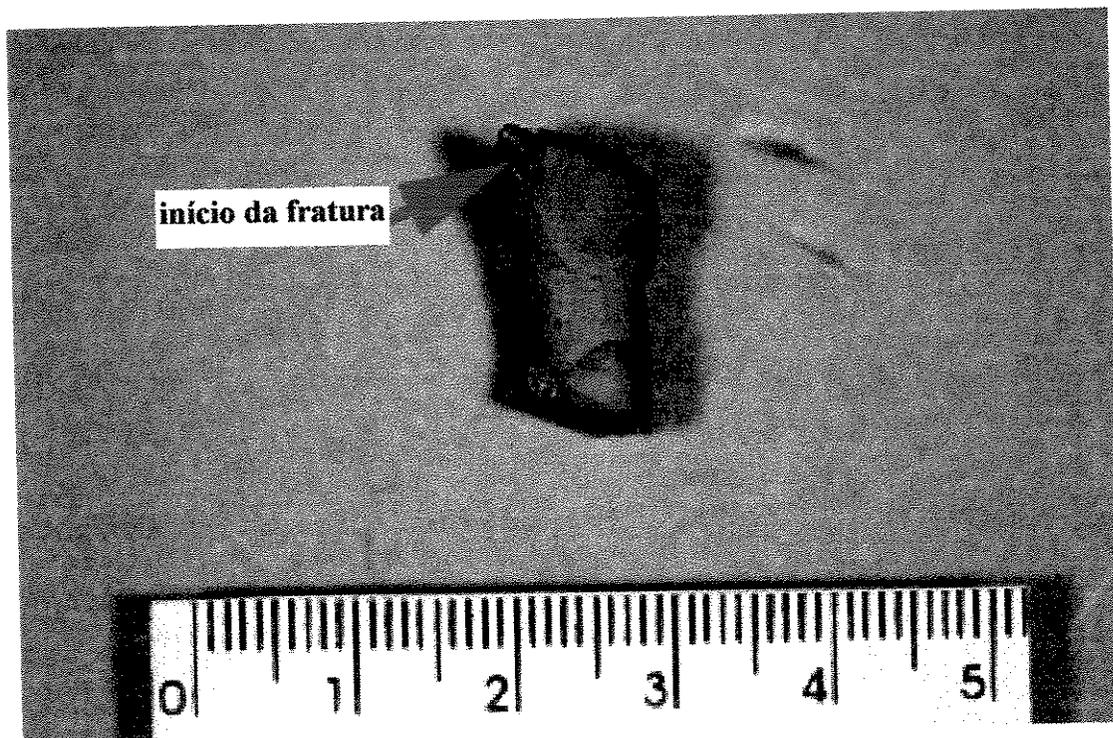


Figura 5.42. Aspecto exibido pela amostra após ensaio de compressão a quente realizado a 1.000°C. A amostra foi extraída de um lingote solidificado com uma velocidade de 5,0 mm/h.

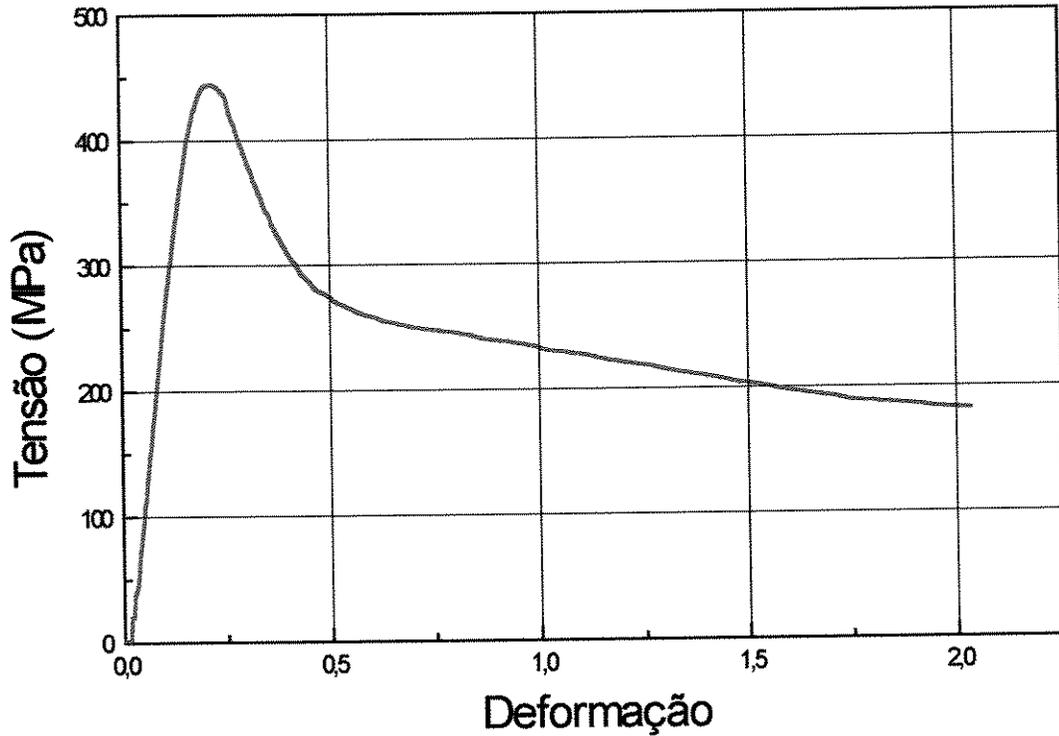


Figura 5.43. Curva tensão  $\times$  deformação obtida após ensaio de compressão a quente, realizado em uma amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 5,0 mm/h.

Tomando-se como  $P$  a carga aplicada sobre a amostra comprimida, é possível obter-se uma aproximação matemática para o valor da tensão total obtida. Considerando-se que a força resultante é a somatória das forças aplicadas sobre o reforço e a matriz,  $P_1$  e  $P_2$ , respectivamente, tem-se:

$$P = P_1 + P_2 \quad (5.1)$$

Seja

$$\sigma_1 = \frac{P_1}{A_1} \quad (5.2)$$

onde:

$\sigma_1$  = tensão média atuante na fase  $P_1$ ;

$P_1$  = carga aplicada na fase  $P_1$ ;

$A_1$  = área da fase  $P_1$ ;

e

$$\sigma_2 = \frac{P_2}{A_2} \quad (5.3)$$

onde:

$\sigma_2$  = tensão média atuante na fase  $P_2$ ;

$P_2$  = carga aplicada na fase  $P_2$ ;

$A_2$  = área da fase  $P_2$ .

Substituindo, as equações 5.2 e 5.3 em 5.1, tem-se:

$$\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2 = \sigma A \quad (5.4)$$

A partir dos dados obtidos para a fração volumétrica das fases pode-se considerar que:

$$A_1 = \frac{2}{3} A \quad (5.5.a)$$

$$A_2 = \frac{1}{3} A \quad (5.5.b)$$

Substituindo em (5.5) em (5.4) obtém-se,

$$\frac{2}{3} \sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2 = \sigma \quad (5.6)$$

que consiste em uma estimativa das tensões do reforço e da matriz exibidas durante o ensaio. Esta composição de tensões pode ser constatada através da fractografia da peça deformada. A figura 5.44 mostra o aspecto da fratura obtido para a amostra. É possível observar a ocorrência de uma fratura mista, existindo tanto a deformação do material, como o rompimento por fratura frágil.

O valor encontrado para a tensão total máxima encontrado no ensaio corresponde a 444,71 MPa, com uma deformação plástica de 25%. Este comportamento já era esperado uma vez que as fases intermetálicas exibem uma maior ductilidade em temperaturas elevadas.

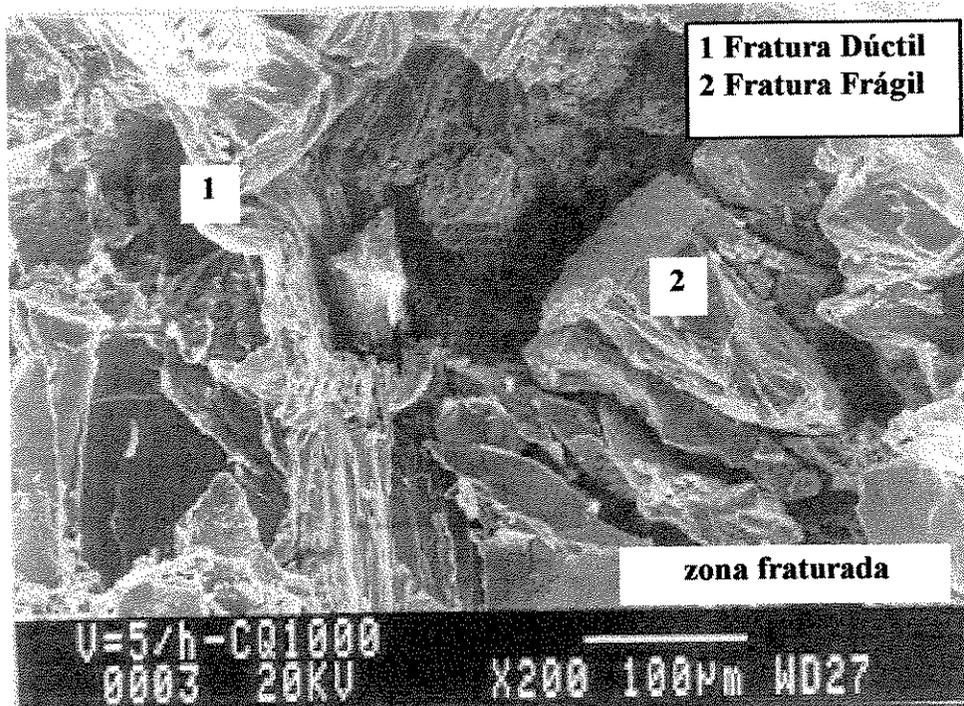


Figura 5.44. Fratura mista exibida pela amostra após ensaio de compressão a quente.

Posteriormente foram deformadas amostras com comprimentos equivalentes a  $2\times$  e  $1,5\times$  o diâmetro, e velocidades de solidificação de 2,5 mm/h e 10,0 mm/h, respectivamente. A figura 5.45 mostra a curva tensão  $\times$  deformação obtida para a velocidade de 2,5 mm/h. O gráfico obtido é característico de um material dúctil, sendo obtido um valor de tensão máxima de 280 MPa com 25% de deformação.

Para a amostra solidificada com velocidade equivalente a 10,0 mm/h, observou-se o comportamento dúctil, no entanto, existiu uma alteração no comportamento do material resultando em uma tensão máxima superior. O valor obtido foi próximo a 350 MPa para uma taxa de deformação de 20% (figura 5.46).

Segundo Yang [Yang, 1992] os micromecanismos necessários para que ocorra a fratura nos materiais compósitos, são extremamente complexos, e dependem das variáveis do material como: propriedades mecânicas dos microconstituintes e condições interfaciais. Para a liga estudada preve-se que a trinca inicia-se na matriz e propaga-se para o material, conforme pode ser observado na figura 5.47.

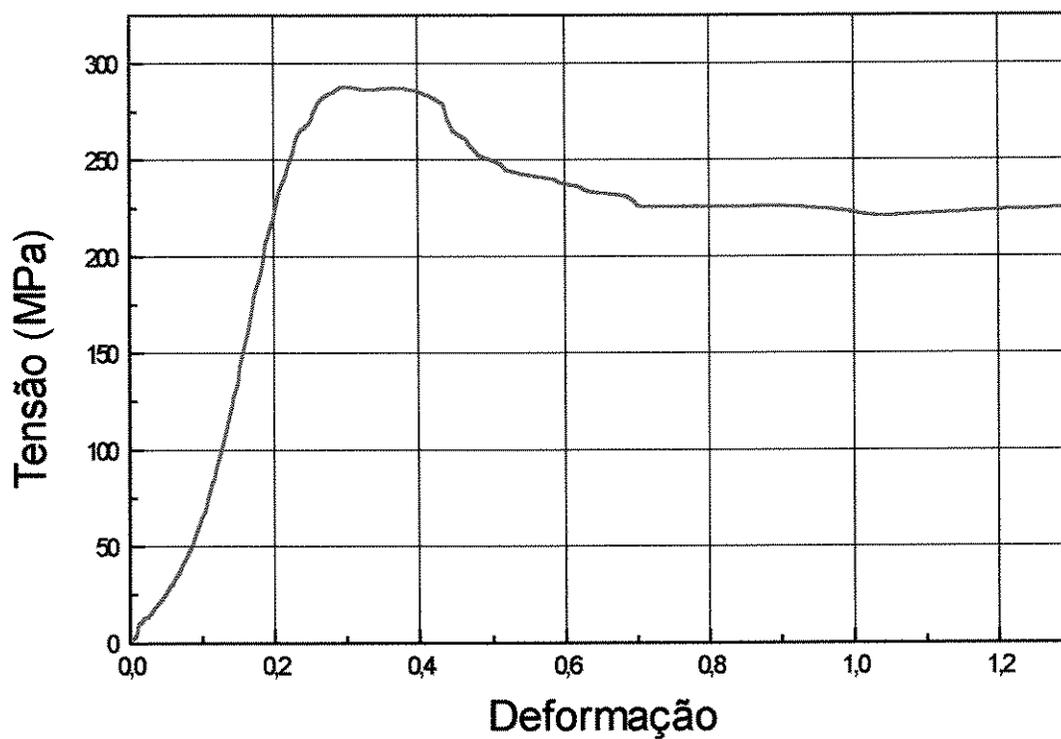


Figura 5.45. Curva tensão  $\times$  deformação obtida após ensaio de compressão a quente, realizado em uma amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 2,5 mm/h.

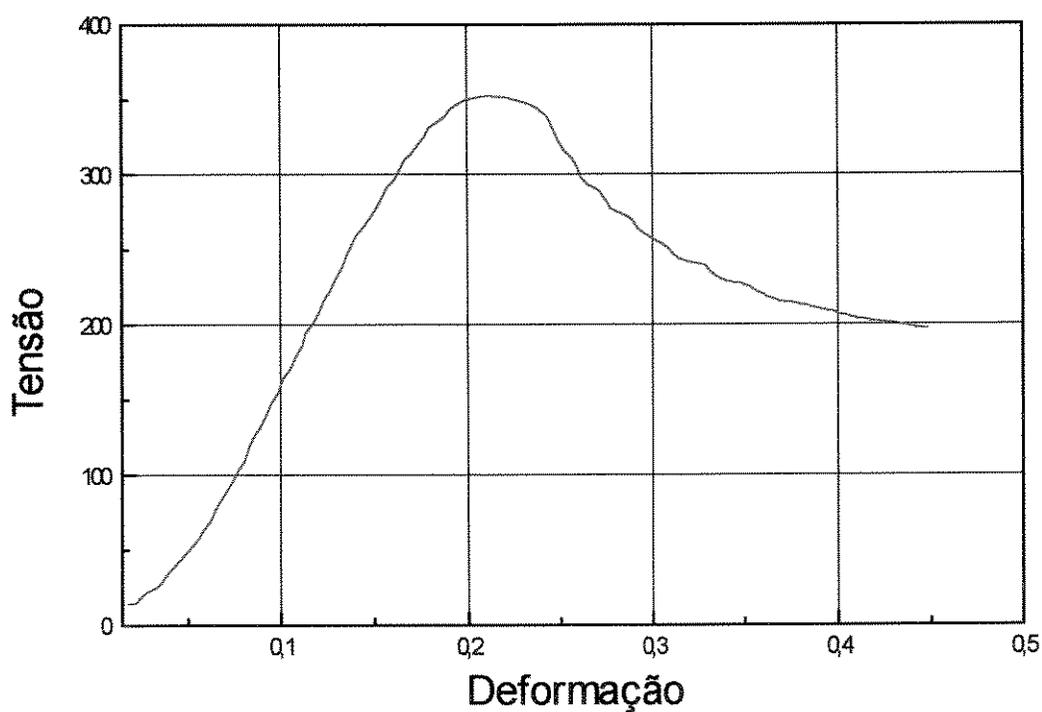


Figura 5.46. Curva tensão  $\times$  deformação obtida após ensaio de compressão a quente em um lingote solidificado com velocidade de 10,0 mm/h.

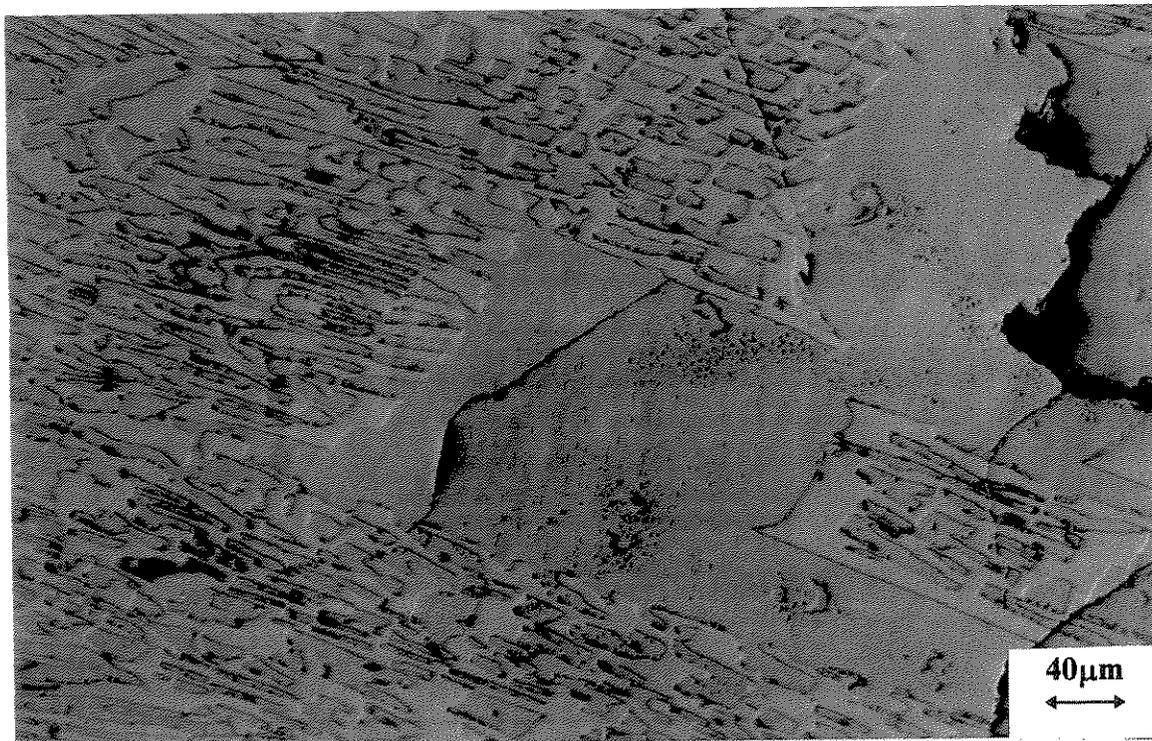


Figura 5.47. Detalhe da trinca exibida pela amostra após ensaio de compressão, temperatura do ensaio 850°C.

Imediatamente após a realização do ensaio na amostra solidificada a 2,5 mm/h, realizou-se o resfriamento brusco da amostra deformada para posterior análise microestrutural.

A figura 5.48 mostra a micrografia obtida para a secção transversal, onde é possível observar que a morfologia sofre um rearranjo para esta temperatura deixando de apresentar-se de forma eutética.

Este arranjo pode ser confirmado através da análise das micrografias das amostras após o ensaio de compressão a quente. Para as amostras com morfologia lamelar de curto alcance passa a existir uma distribuição da fase  $\text{NbAl}_3$  de forma mais uniforme com a morfologia facetada. As figuras 5.49 e 5.50 mostram a morfologia apresentada após o ensaio de compressão a quente.

Tal fenômeno poderia ser explicado baseando-se na teoria de crescimento de grão clássica. Ao fornecer energia ao sistema, a fase  $\text{NbAl}_3$  coalesce. Entretanto, a energia necessária para tal evento é significativamente elevada.

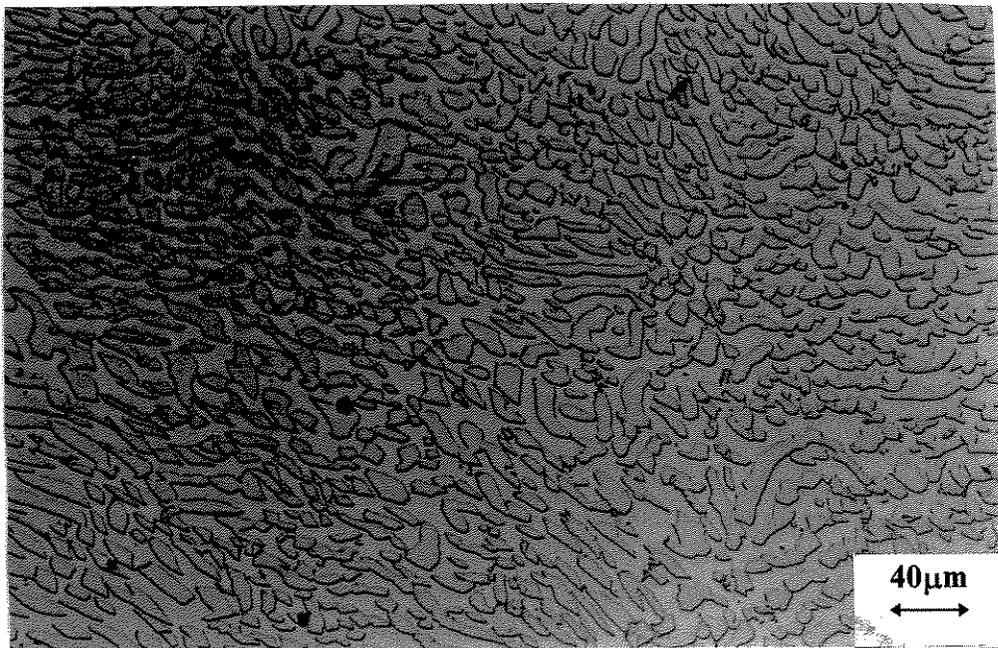


Figura 5.48. Micrografia obtida por congelamento da microestrutura após ensaio de compressão a quente, amostra extraída de um lingote solidificado com  $v_{sol}= 2,5$  mm/h.

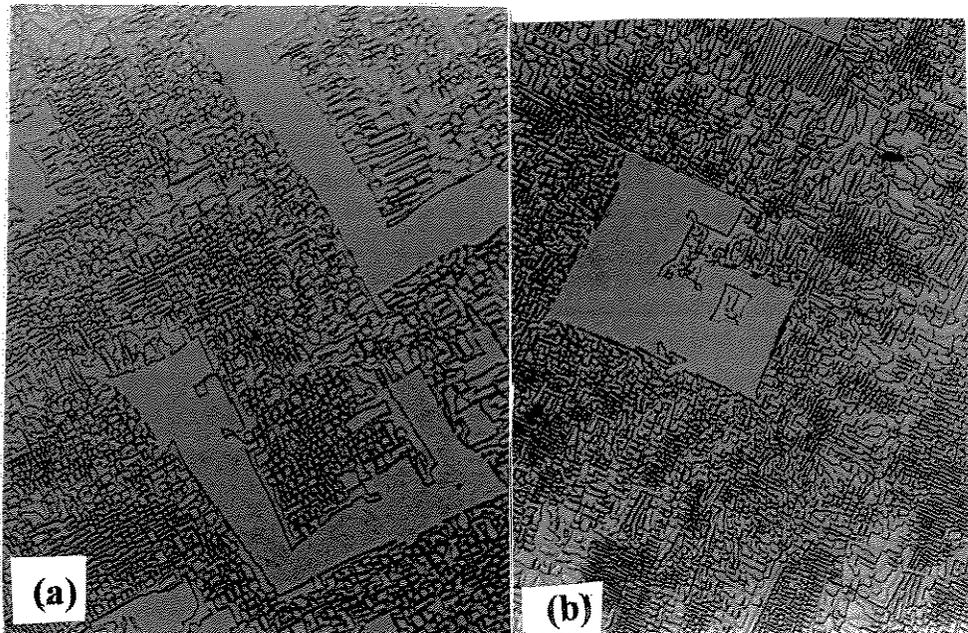


Figura 5.49. Micrografia obtida após ensaio de compressão para amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 10,0 mm/h. a) após a solidificação direcional; b) após ensaio de compressão a quente

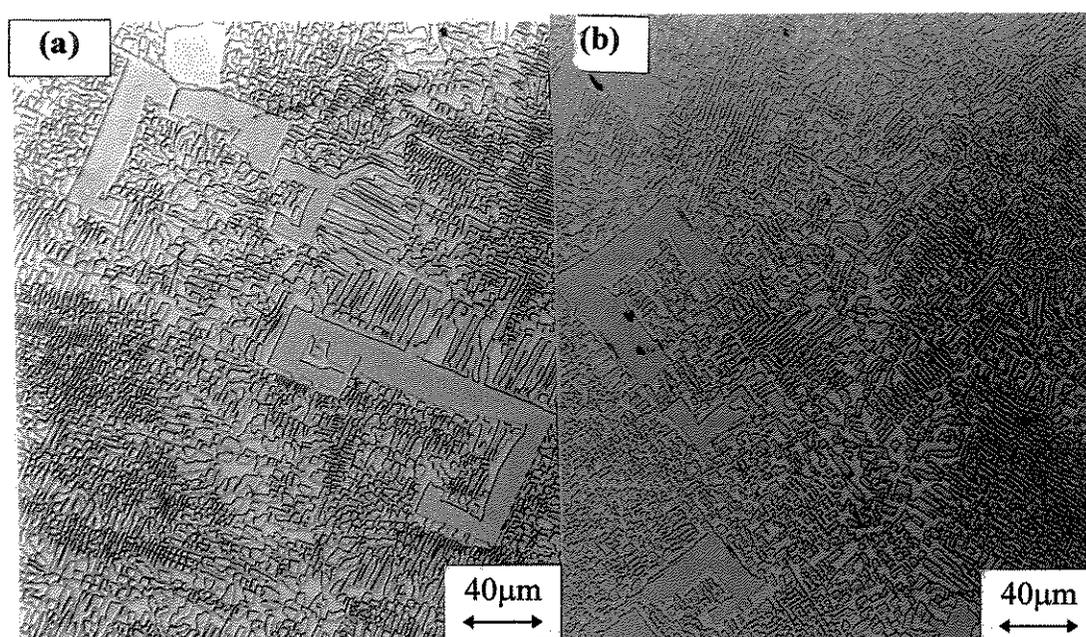


Figura 5.50. Micrografia obtida após ensaio de compressão para amostra extraída de um lingote solidificado com velocidade de 30,0 mm/h. a) após a solidificação direcional; b) após o ensaio de compressão a quente.

No caso da solidificação direcional, sob baixas taxas de crescimento, a temperatura da liga solidificada permaneceu sob temperaturas superiores a 1500°C, por período de tempo significativo. Nesta situação, houve o crescimento da fase  $\text{NbAl}_3$ . Quando a taxa de crescimento foi incrementada, o crescimento desta fase não ocorreu de modo intenso.

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura, amostras da liga foram mantidas sob 1000°C, por quase 200 horas. O resultado de tal experimento foi uma microestrutura não modificada, no tocante ao crescimento da fase  $\text{NbAl}_3$ . Assim, observa-se que no ensaio de compressão, a energia fornecida pelo aumento de temperatura e pela aplicação de tensões compressivas à amostra foram suficientes para provocar o seu crescimento.

Foram determinados os valores de microdureza das fases  $\text{NbAl}_3$  (reforço) e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  (matriz). A tabela 511 mostra os resultados obtidos para as fases.

Tabela 5.11. Análise de microdureza realizada na liga Nb<sub>12</sub>Al<sub>54</sub>Cr<sub>54</sub>.

Cr <sub>2</sub> Al HV(kgf/mm <sup>2</sup> )	NbAl <sub>3</sub> HV(kgf/mm <sup>2</sup> )
538,2	713,3
528,3	732,6
521,9	695,0
503,2	701,1
510,9	693,0
550,1	726,1
520,0	732,6
515,5	695,0
517,1	701,4
575,2	701,1
média 528,04	média 709,2

\* valores obtidos à temperatura ambiente

A valor de dureza obtido para a fase NbAl<sub>3</sub> está compatível com o comportamento apresentado pelo material durante a sua deformação, quando as primeiras matrizes utilizadas para testes foram deformadas.

#### 4. Avaliação da Resistência à Oxidação

Os materiais formados por compostos intermetálicos possuem alto ponto de fusão e resistência elevada, podendo exibir resistência à oxidação, o que os torna aptos para aplicações em temperaturas elevadas.

A oxidação envolve a absorção, dissociação e ionização de moléculas de oxigênio, com subsequente incorporação de íons para formar a camada de óxido. O comportamento de oxidação dos compostos intermetálicos é similar ao que ocorre com os elementos metálicos ou ligas a partir dos quais são formados. A oxidação é seletiva, formando o óxido do constituinte menos nobre. O óxido pode formar-se sobre a superfície ou internamente pela precipitação do óxido fora da matriz. Em geral, a literatura não relata evidências claras de oxidação interna em compostos intermetálicos, mas existem fortes evidências da presença do oxigênio nos contornos de grão.

A resistência à oxidação de um composto intermetálico é obtida através da formação de um filme de óxido. A capacidade de um óxido proteger um composto intermetálico depende da sua interação com a matriz. Uma vez que tanto os compostos intermetálicos quanto os óxidos são difíceis de serem deformados, particularmente para baixas temperaturas, os filmes fraturam sobre um ciclo térmico [Aitken, 1980].

Os ensaios foram realizados em três estágios: aquecimento, manutenção da temperatura e resfriamento, sendo mantidas as amostras em uma temperatura de  $1.100^{\circ}\text{C}$ , durante 24 horas.

A análise dos gráficos obtidos mostra que para temperaturas em torno de  $1.000^{\circ}\text{C}$  a oxidação é mínima, não sendo observado nenhum ganho de massa (figuras 5.51 e 5.52). Estes dados confirmam o trabalho de Rausch [Aitken, 1980] o qual analisou a fase intermetálica  $\text{NbAl}_3$ .

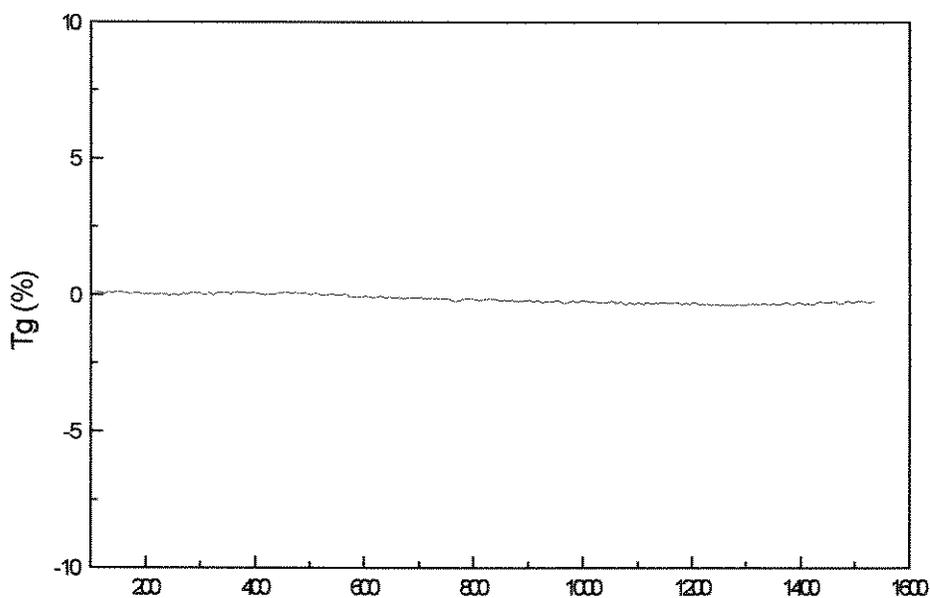


Figura 5.51. Ensaio de oxidação para amostra mantida a  $1.100^{\circ}\text{C}$ , por 24 horas.

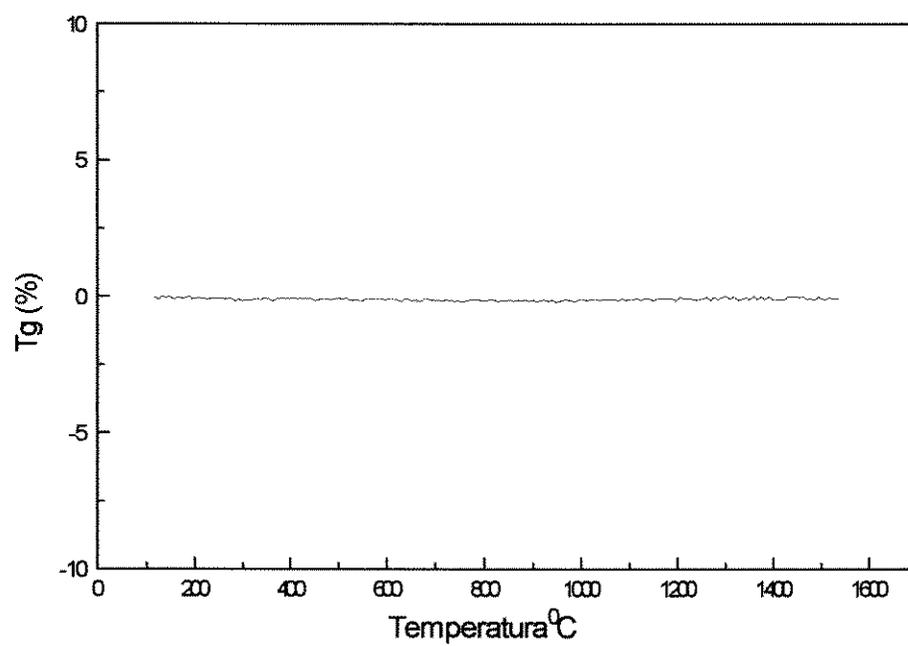


Figura 5.52. Ensaio de oxidação para amostra mantida a  $1.100^{\circ}\text{C}$ , durante 24 horas.

## Capítulo 6

### Conclusões

O desenvolvimento do presente trabalho teve como objetivo principal a preparação de materiais compósitos *in situ* a partir dos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr. A análise dos resultados obtidos levou às seguintes conclusões:

- a) O estudo da projeção liquidus do sistema Nb-Al-Ti levou a uma nova proposta para o vale de fusão eutético. Constatou-se que a reação eutética junto às composições estudadas forma as fases  $Nb_2Al$  e  $TiAl$ , o que leva ao deslocamento da linha de transformação em direção às amostras ricas em nióbio;
- b) As ligas pertencentes ao sistema Nb-Al-Ti exibiram alta reatividade quando processadas em cadinhos refratários no método Bridgmann, o que limitou o desenvolvimento de outros estudos com este sistema metálico. Dos resultados obtidos pode-se afirmar que é possível a obtenção de compósitos *in situ* para a liga de composição  $Nb_{34}Al_{51}Ti_{15}$ . Entretanto, a utilização de um método alternativo de solidificação direcional deve ser pesquisado;
- c) A avaliação do sistema Nb-Al-Cr mostrou que a composição  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  está associada a uma reação eutética que produz as fases  $NbAl_3$  e  $Cr_2Al$ . No estado bruto de fusão, constatou-se que a microestrutura de solidificação desta liga apresenta-se pouco regular;
- d) A solidificação direcional da liga eutética  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  mostrou que as características da microestrutura de solidificação são determinadas pelas condições de processamento. Para

baixas taxas de crescimento, foi observada estrutura lamelar de curto alcance. O aumento das taxas de crescimento levou à obtenção de microestruturas eutéticas totalmente degeneradas. Observou-se também, que o aumento do gradiente térmico na interface sólido/líquido permite obter estruturas eutéticas mais regulares;

- e) Os ensaios de compressão a quente da liga  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  solidificada direcionalmente revelou comportamento mecânico bastante interessante. Este material apresenta uma transição dúctil-frágil em temperaturas elevadas. Os ensaios de compressão a quente a  $850^{\circ}C$  mostraram um comportamento frágil, caracterizado por fratura envolvendo clivagem.
- f) A manutenção da liga  $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$  em ambiente oxidante e à  $1000^{\circ}C$  mostrou que a mesma exibe resistência à oxidação bastante elevada, pois essa liga não apresentou ganho de massa;
- g) Finalmente, considerando as microestruturas de solidificação e os testes mecânico e de oxidação realizados, conclui-se que o sistema Nb-Al-Cr exibe potencial para ser aplicado na preparação de materiais compósitos *in situ*. Com relação ao sistema Nb-Al-Ti, mais estudos são necessários.

### 6.1. Sugestão para Trabalhos Futuros

O trabalho desenvolvido envolveu uma avaliação inicial dos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr, no tocante à preparação de materiais compósitos *in situ*. Uma avaliação mais profunda sobre estes sistemas poderia ser elaborada através da execução de pesquisas ligadas aos seguintes temas:

- a) Avaliação de Técnicas alternativas de solidificação direcional de ligas eutéticas do sistema Nb-Al-Ti, incluindo aquelas com cadinho frio e envolvendo levitação;
- b) Avaliação da microestrutura de solidificação de ligas eutéticas do sistema Nb-Al-Ti obtidas através da solidificação direcional;

- c) Estudo das direções de crescimento das fases constituintes do eutético e a relação das mesmas com a direção de resfriamento no sistema eutético  $\text{Nb}_2\text{Al}$  e  $\text{TiAl}$  e no sistema eutético  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$ ;
- d) Determinação do comportamento mecânico em altas temperaturas do eutético  $\text{Nb}_2\text{Al}$  e  $\text{TiAl}$  solidificado direcionalmente;
- e) Determinação da estabilidade das fases em altas temperaturas, dos constituintes eutéticos  $\text{Nb}_2\text{Al}$  e  $\text{TiAl}$  e do sistema eutético  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$ ;
- f) Avaliação da microestrutura de soldificação do sistema eutético  $\text{Nb}_2\text{Al}$  e  $\text{TiAl}$  e do sistema eutético  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$ , em relação à adição de outros elementos.

## Referências Bibliográficas

- Abe, Y. , Hanada, S. , Saito, S. , Hirano, K. Nobayashi, N. Compositions at Nb<sub>3</sub>Al Phase Boundaries at 1873K in the Nb-Al Binary Phase Diagram. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.32, pp.27-30, 1995.
- Aitken, E. A. *Intermetallic Compounds*. Reading: John Wiley & Sons, New York, NY, 1980.  
Cap. 25: Corrosion.
- Alman, D.E. , Dogan, C.P. Intermetallic Sheets Synthesized from Elemental Ti, Al, and Nb Foils. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, p.2759-2763, october 1995.
- Alves, A.P.R. , Coelho, A.A. , Caram, R. , Gama, S. Avaliação da Reação Eutética no Sistema Ternário Nb-Ti-Al
- Annual Book of American Society for Testing Materials Standards, E9-89a, p.98, Vol. 02
- Annual Book of American Society for Testing Materials Standards, E21-92, p.129, Vol. 02
- Annual Book of American Society for Testing Materials, E209-65, p.310, Vol. 02
- Anton, D.L. Shah, D.M. *Materials Science Engineering A*, v.153, p.402-409, 1992.

- Bewlay, B.P. , Lipsitt, H.A. , Reeder, W.J. , Sutliff, J.A. Solidification processing of High Temperature Intermetallic Eutectic-based Alloys. *Materials Science and Engineering*, v.192/193A, p. 534-543, 1995.
- Callister, W. *Materials Science and Engineering*. 3.ed. Reading: John Wiley & Sons, 1994. Cap. 4: Imperfections in solids, p.80-86.
- Caram, R.; *Influência da Convecção no Crescimento de Ligas Eutélicas Fibrosas*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1993. Tese (Livro Docência).
- Chadwick, G.A. *The Solidification of Metals*, Reading: The Iron and Steel Institute, London, p.138, 1967.
- Chang, K.; Bewlay, B.P.; Sutliff, J.A.; Jackson, M.R. Cold Crucible Directional Solidification of Refractory Metal-Silicide Eutectics. *Journal of Metals*, v.44, p.59-63, 1992.
- Costa, Joaquim Gonçalves . *Diagramas de Fases Al-Cr, Cr-Nb e Secção Al-Cr-Nb a 1000 °C*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1991. 133p. Dissertação (Mestrado).
- Davidson, D. L. Chan, K.S. Anton, D.L. The Effects on Fracture Toughness of Ductile-Phase Composition and Morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si In Situ Composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v27A, 3007-3018, 1996.
- Dietchek, B.M. *Journal Appl. Physics*, v.56, p.1961, 1985.

- Durlu, N. , Inal, O.T. Phase relations in  $Ti_2Al$ -based Ternary Titanium Aluminides of Iron or Nickel. *Materials Science and Engineering*, v.152A, p. 67-75, 1992.
- Elliott, R. Eutectic Solidification. *Internationalt. Met. Reviews*, v.24, September, p.161-186, 1977.
- Elliott, R.; Eutectic Solidification Processings, Butterworths, London, 1983.
- Ferro, R., Delfino, S., borzone, G. *Journal Phase Equilibria*, v.14, p.273, 1993.
- Fisher, D.J. *Aspects of Faceted/Non-Faceted Eutectic Growth, Studied By Means of Organic Analogues*, Lausanne: EPFL, Suiss, 1978, Tese (Doutorado).
- Forbes, K.R. Glatzel, U. Darolia, R. Nix, W.D. High Temperature Deformation Properties of NiAl Single Crystals. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 27A, p.1229-1240, 1996.
- Galasso, F.S. Unidirectional Solidified Eutectics for Optical, Electronic and Magnetic Applications. *Journal of Metals*, v.19, p.17, 1967.
- Goldstein, J. I. Newbury, D. E., Echlin, P., joy, D. C. Romig, A. D., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2 ed., Reading: Plenum Press, 1994. Cap. 1: Introduction, p.1-17.
- Hogan, M. Kraft, R.W. Lemkey, F.D. Eutectic Grains. *Advances in Materials Research*, Wiley-Interscience, V.5, p.91, 1971.
- Hunt, J.D.; Jackson, K.A. Binary Eutectic Solidification, *Transactions AIME*, V.96, p.843-852, 1966.

- Jackson, K.A. Mechanism of Growth. *Liquid Metals and Solidification*, Cleveland, Ohio, American Society for Metals, p.174-185, 1958.
- Jackson, K.A., Hunt, J.D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Trans. AIME*, V.236, p.1129, 1966.
- Jackson, M.R. , Bewlay, B.P. , Rowe, R.G. , Skelly, D.W. , Lipsitt, H.A. High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. *Journal of Metals*, p. 39-44, 1991.
- Jones, D.W. Crystal Growth. Cap. 4: Refractory Metal Crystal Growth Techniques, 1970.
- Kaisersberger, Erwin. Thermal Analysis in Materials Research. Labor Praxis n°9, p.704, 1990.
- Kattner, U. R., Boettinger, W.J. Thermodynamic calculation of the ternary Ti-Al-Nb system. *Materials Science and Engineering A*, v. A152, p. 9-17, 1992.
- Kaufmann, L. Nesor, H. Theoretical Approaches to the Determination of Phase Diagrams. *Annual Rev. Materials Science*, v.3, p.1-30, 1973.
- Kumagai, T. , Hanada, S. Microstructure of Nb<sub>2</sub>Al-NbAl<sub>3</sub> Eutectic Alloys Produced by Unidirectional Solidification . *Materials Science and Engineering*. v. A152, p.349-355, 1992.
- Kurz, W., Fisher, D.J. Dendrite Growth in Eutectic Alloys: the Coupled Zone. *Int. Met. Reviews*, V.5/6, p.177-204, 1979
- Liu, C.T. , Stiegler, J.O. Ordered Intermetallics ASM Handbook, v.2, 3° ed., ASM Int. Materials Information Society.

- May, J. Directional Solidification: A New Route for Eutectic Alloys in Tough Applications. *Metals and Materials*, september, p.44-48, 1975.
- McLean, M.; Directionally Solidified Materials for High Temperature Service, The Metals Society, London, 1983.
- Mehl, M.J. Singh, D.J. Papaconstantopoulos, D. A. Properties of Ordered Intermetallic Alloys: first-principles and Approximate Methods. *Materials Science and Engineering*. v.A170, p.49-57, 1993.
- Perepezko, J.H., Chang, Y.A., Seitzman, L.E., Lin, J.C. *Proc. Symp. High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Indianapolis. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, p.19, 1990.
- Podolinsky, V.V. Taran, Y.N. Drykin, V.G. Classification of Binary Eutectics. *Journal of Crystal Growth*, v.96, p.445-449, 1989.
- Santos, Resende Gomes dos *Influência da Espessura de Parede de Molde no Tempo de Solidificação e na Estrutura de Fundição da Liga Eutética Al-12%Si*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1977. Dissertação (Mestrado).
- Santos, Ivair Aparecido dos . *Estudo dos sistemas Binários Fe-Pr e Fe-Nd em torno das suas respectivas Regiões Eutéticas*. Campinas: Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 1997. 105p. Dissertação (mestrado)
- Scheil, E. Uber die Eutektische Kristallisation., *Z. Metallkde*, v.45, p. 298, 1954
- Sen, S. Stefanescu, D. M. Melting and Casting Processes for High-Temperature Intermetallics. *Journal of Metals*. p.30-33, 1991.

- Shah, D.M. , Anton, D.L. , Pope, D.P. , Chin, S. In-situ Refractory Intermetallic-based Composites. *Materials Science and Engineering* , v.192/193A, p. 658-672, 1995.
- Smith, P.P., Oliver, B.F., Noebe, R.D. Solidification Processing of Intermetallic Nb-Al Alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*. v. 26, p. 1365-1370, 1992.
- Souza, S. A. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*. 4 ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1974, Cap. 2: Ensaio de Tração, p.3-87.
- Taran, J.N. Eutectic Solidification as Coupled Cooperative Growth of Dendrites. *Microstructural Design by Solidification Processing*, The Minerals, Metals and Materials Society, p.193-206, 1992.
- Thomas, M.K. Unidirectional Solidification of a Cr-Nb-Al eutectic Alloy. *Conf. In. In Situ Composites-II*, Lake George, N.Y., 1976, 37-47. Eds: Jackson, M.R., Walter, J.L., Hetzberg, R. W.
- Tien, J.K., Vignoul, G.E., Kopp, M.W. Materials for Elevated-Temperature Applications. *Materials Science and Engineering*, v.143A, p. 43-49, 1991.
- Trevisan, Eduardo Antonio Oliveira. *Crescimento Direcional e Caracterização Microestrutural do Material Compósito In Situ  $Al_3Nb-Nb_2Al$* . Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1997.p. Dissertação (Mestrado).
- Umakoshi, Y. , Nakano, T. , Yamane, T. The Effect of Orientation and lamellar structure on the plastic behavior of TiAl crystals. *Materials Science and Engineering*, v.152A, p. 81-88, 1992.

Zdziobek, A. , Durand-Charre, M. , Driole, J. , Durand, F. Experimental Investigation of High Temperature Phase Equilibria in the Nb-Al-Ti System. *Z. Metallkd.*, v.86, 1995.