

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR SEVERINO LEOPOLDINO
URTIGA FILHO E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 15/04/94.

Maria Helena Robert

ORIENTADOR

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE COMPÓSITOS DO TIPO *IN SITU*
NO SISTEMA Al-Nb.

11/94

AUTOR: SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO *ts*

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. MARIA HELENA ROBERT *ts*

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Mecânica da UNICAMP como
parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de DOUTOR em
ENGENHARIA MECÂNICA

Campinas
1994

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de doutorado

Título: **Obtenção e caracterização de compósitos do tipo *in situ* no sistema Al-Nb**

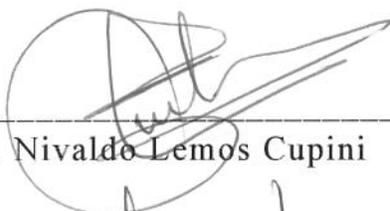
Autor: Severino Leopoldino Urtiga Filho

Orientador: Profa. Dra. Maria Helena Robert

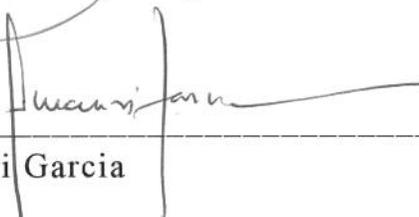
Aprovada por:



Profa. Dra. Maria Helena Robert - Presidente



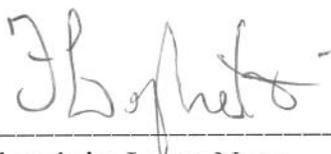
Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini



Prof. Dr. Amauri Garcia



Prof. Dr. Sergio Gama



Prof. Dr. Flamínio Levy Neto

Campinas, 15 de abril de 1994

A
Mabel,
Lucas,
Marcella e
Breno

pele amor, carinho
e compreensão,
sou eternamente grato.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Maria Helena Robert pela orientação, incentivo e amizade no desenvolver deste trabalho.

Ao corpo técnico da Faculdade de Engenharia Mecânica, especialmente do DEMA e do DEF, pelo apoio no desenvolvimento experimental do trabalho.

Ao Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física da UNICAMP, em especial ao Prof Sérgio Gama, pela colaboração no desenvolvimento de parte dos experimentos.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, pela oportunidade e apoio.

À Universidade Federal de Pernambuco - UFPe - e à CAPES - PICD, pelo suporte financeiro.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração- CBMM, pela doação do Nb.

À FOSECO Industrial e Comercial Ltda., pela doação da escória e fluxo desgaseificante.

Ao Departamento de Materiais da USP/São Carlos, pela realização dos ensaios de tração.

Aos amigos irmãos de Campinas e Jundiaí, por propiciar bons momentos durante nosso convívio.

À todos aqueles que através de discussões, críticas e sugestões ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, funcionários e alunos da FEM/UNICAMP, pela acolhida e amizade.

RESUMO

O trabalho analisa a possibilidade de produção de compósitos do tipo *in situ* no sistema Al-Nb, constituídos de matriz Al reforçada com 6, 12 e 18% em volume do intermetálico $NbAl_3$; e caracteriza os compósitos obtidos em termos de propriedades mecânicas (dureza; limite de resistência, limite elástico e alongamento, em tração a temperatura ambiente e a 150°C; desgaste), expansão térmica e densidade. Dois diferentes processos para a obtenção dos compósitos foram testados: fusão conjunta dos elementos e dissolução do Nb sólido em Al líquido. O primeiro processo foi considerado inadequado dada a limitação da quantidade de material factível e a morfologia do tipo esqueleto do intermetálico resultante. Compósitos com intermetálicos poligonais como reforço distribuído na matriz foram obtidos a partir de ligas-base hiperperitéticas de Al-Nb, por sua vez obtidas por dissolução do Nb em Al. Foram analisados os mecanismos de dissolução envolvidos, visando o controle da morfologia da fase intermetálica. Os compósitos produzidos apresentaram dureza crescente com o aumento da fração de reforço, com valores de 30 a 80% superiores à do Al utilizado como matriz. Com relação aos resultados de ensaios de tração à temperatura ambiente, foram observados aumentos da ordem de até 50% no limite de resistência, de até 62% no limite de escoamento e redução de até 90% no alongamento, para os compósitos produzidos, com relação ao Al sem reforço. Quanto aos resultados obtidos para ensaios de tração a 150°C, pode ser observado aumento de até 85% no limite de resistência, de até 93% no limite de escoamento e redução de até 86% no alongamento para os compósitos, com relação ao Al utilizado como matriz. As alterações nas propriedades são, em geral, crescentes com o aumento da fração de reforço. Foram observados micro-mecanismos de fratura dútil nos compósitos. Quanto ao desgaste, os compósitos apresentaram taxa de desgaste decrescente com o aumento da quantidade de reforço, com valores de até 70% inferiores aos apresentados pelo Al. Nos compósitos mecanismos de desgaste por deformação e fragmentação estão presentes. Com relação à expansão térmica, os compósitos apresentaram valores até 13% inferiores ao Al. Também neste caso, o aumento da quantidade de reforço significa maiores alterações na propriedade. Os compósitos apresentaram densidade aparente crescente com o aumento do teor de reforço, com valores até 14% superiores ao do Al. Os resultados obtidos neste trabalho permitem apresentar um novo e já caracterizado material, com proposição de método de fabricação e sugestões de utilização.

ABSTRACT

This work analyses the feasibility of *in situ* composites production in the Al-Nb system, containing Al- α phase as matrix and intermetallic NbAl₃ as reinforcement; and characterizes 6, 12 and 18%vol NbAl₃ produced composites in relation to their mechanical properties (hardness; yield strength, ultimate tensile strength, strain; wear), thermal expansion and density. Two different processes were tested to produce such composites: by melting together Al and Nb and by dissolution of Nb in liquid Al. The first process was considered inadequate due to volume of material limitations and to the improper morphology of the resulting intermetallics. Composites showing polygonal intermetallic particles as reinforcement, reasonably distributed in the matrix were obtained from master alloys produced by Nb dissolution in Al. Dissolution mechanisms were analysed in order to allow control of the reinforcement particle morphology. Produced composites showed increasing Brinell hardness as fraction of reinforcement increases as much as 80% to the hardness of the commercial Al used as matrix. Yield strength at room temperature was also increased up to 62% higher in the composites related to Al; ultimate tensile strength increased to 50% and strain reduced to 90% in the composites when compared to the matrix. Tension tests carried out at 150°C also gave interesting results: 85% increasing on ultimate tensile strength, up 93% increasing on yield strength and 86% reduction of strain for composites, compared to values for Al. In general, modifications on properties increased as reinforcement volume fraction increased. Micromechanisms of ductile fracture were observed in the composites. Concerning to wear properties, composites showed wear rates up to 70% smaller than Al. Deformation and fragmentation were the dominant wear mechanisms for composite material. Composites showed also superior quality related to thermal stability: expansion till 13% lower than the value obtained for Al was observed. Also in this case, increasing amount of particles lead to more severe alterations in the property. Apparent density of composites were also dependent on NbAl₃ volume fraction, maximum volume of 14% higher than Al density was obtained for the richest composite. General results enable to present a new, characterized material, together with a fabrication method and suggestions for its application.

Índice

Capítulo 1 - Introdução e objetivos.....	01
1.1. Introdução geral.....	01
1.2. Objetivos gerais.....	05
1.3. Objetivos específicos.....	06
Referências bibliográficas do Capítulo 1.....	08
Capítulo 2 - Introdução aos compósitos de matriz metálica.....	11
2.1. Classificação dos compósitos.....	11
2.2. Propriedades de compósitos.....	14
2.3. Aplicações dos compósitos.....	19
2.4. Processos de fabricação de compósitos.....	23
2.4.1. Matriz sólida.....	23
2.4.2. Matriz líquida.....	26
2.4.3. Matriz semi-sólida.....	31
2.5. Compósitos <i>in situ</i>	33
2.5.1. Obtenção de compósitos <i>in situ</i> por crescimento controlado de eutéticos.....	34
2.5.2. Obtenção de compósitos <i>in situ</i> por controle de precipitação no estado sólido.....	36
2.5.3. Obtenção de compósitos <i>in situ</i> por controle da precipitação no estado líquido.....	38
Referências bibliográficas do Capítulo 2.....	41
Capítulo 3 - O Sistema Al-Nb.....	49
3.1. Introdução.....	49
3.2. Diagrama de fases Al-Nb.....	50
3.3. Reações e transformações peritéticas.....	56
3.3.1. A reação peritética.....	56
3.3.2. A transformação peritética.....	58
3.4. O intermetálico NbAl ₃	60
3.5. Al líquido + NbAl ₃	62
3.5.1. Decantação do NbAl ₃ no líquido.....	62
3.5.2. Estabilidade do NbAl ₃ no líquido.....	63
3.6. O compósito Al-NbAl ₃	64
Referências bibliográficas do Capítulo 3.....	67

Capítulo 4 - Técnicas experimentais	70
4.1. Matérias primas utilizadas.....	70
4.2. Confeção de ligas-base	70
4.2.1. Obtenção de ligas por fusão conjunta Al/Nb.....	71
4.2.2. Estudo da dissolução do Nb pelo Al líquido.....	74
4.2.3. Obtenção de ligas-base por dissolução de Nb em Al líquido.....	76
4.3. Confeção de compósitos Al/NbAl ₃	80
4.4. Caracterização microestrutural	80
4.4.1. Preparo de amostras para metalografia.....	80
4.4.2. Análise metalográfica	83
4.4.3. Metalografia quantitativa.....	84
4.5. Ensaio de dureza.....	85
4.6. Ensaio de tração e análise de fratura.....	86
4.7. Ensaio de desgaste.....	86
4.8. Ensaio de expansão térmica.....	89
4.9. Caracterização de densidade aparente.....	90
 Capítulo 5 - Resultados e discussões.....	93
5.1. Obtenção de ligas-base por fusão conjunta Al/Nb.....	93
5.1.1. Incorporação do Nb ao Al.....	94
5.1.2. Observações macro e microestruturais.....	94
5.1.3. Caracterização microestrutural.....	97
5.2. Estudo da dissolução do Nb pelo Al líquido.....	105
5.2.1. Observações macro e microestrutural.....	106
5.2.2. Mecanismos envolvidos na dissolução do Nb pelo Al líquido.....	112
5.2.3. Cinética de dissolução do Nb pelo Al líquido.....	118
5.3. Obtenção de ligas-base por dissolução do Nb em Al líquido.....	124
5.3.1. Incorporação do Nb pelo Al líquido	124
5.3.2. Observações macroestruturais.....	124
5.3.3. Observações microestruturais.....	125
5.3.4. Caracterização microestrutural.....	130
5.4. Obtenção de compósitos Al/NbAl ₃	132
5.4.1. Observações macro e microestruturais.....	133
5.4.2. Caracterização microestrutural.....	133

5.5. Caracterização de propriedades de compósitos	
Al/NbAl ₃ : dureza	138
5.5.1. Microdureza.....	138
5.5.2. Macrodureza.....	139
5.6. Caracterização de propriedades de compósitos	
Al/NbAl ₃ : resistência à tração e mecanismos de fratura.....	140
5.6.1. Tração	141
5.6.2. Fratura.....	148
5.7. Caracterização de propriedades de compósitos	
Al/NbAl ₃ : resistência ao desgaste.....	153
5.8. Caracterização de propriedades de compósitos	
Al/NbAl ₃ : expansão térmica.....	163
5.9. Caracterização de propriedades de compósitos	
Al/NbAl ₃ : densidade aparente	167
5.10. Discussões finais.....	168
Referências bibliográficas do Capítulo 5	173
Capítulo 6 - Conclusões.....	176
6.1. Quanto à fabricação de compósitos Al-NbAl ₃ por fusão conjunta Al/Nb.....	176
6.2. Quanto à dissolução do Nb em Al líquido.....	176
6.3. Quanto à fabricação do compósitos Al/NbAl ₃ por dissolução do Nb em Al líquido.....	176
6.4. Quanto à caracterização dos compósitos Al/NbAl ₃ fabricados.....	177
6.5. Conclusões gerais.....	179
Sugestões para trabalhos futuros.....	181
Apêndice	182

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1. Introdução geral

As necessidades crescentes de melhoria do comportamento de materiais em condições cada vez mais severas propiciaram o desenvolvimento de uma nova série de produtos, utilizando combinações do tipo polímero-cerâmica, metal-cerâmica e mesmo cerâmica-cerâmica, que atendessem aos novos requisitos de propriedades impostas.

Com tais combinações sempre se procura obter um material com características especiais e particulares, associando propriedades inerentes a cada um dos componentes isolados. Dentre os mais antigos materiais compósitos se destacam as combinações polímeros-cerâmicas, sendo que os mais popularmente conhecidos são os constituídos de resinas poliméricas reforçadas com fibras de vidro para várias aplicações estruturais, utilizados tanto na indústria automobilística quanto na fabricação de utensílios domésticos, em artigos esportivos, etc.

De desenvolvimento mais recente, os compósitos de matriz metálica reforçada com fibras e particulados cerâmicos ou intermetálicos, tiveram sua origem principalmente para o atendimento de necessidades da indústria aeronáutica e automobilística, no requisito redução de peso associado à estabilidade dimensional e resistência à abrasão a elevadas temperaturas de trabalho. Assim sendo, a grande maioria dos compósitos de matriz metálica conhecida é constituída de ligas leves, em geral de elevada ductilidade, como material base ou matriz, associadas a materiais cerâmicos, que por sua vez apresentam alto limite de resistência, baixa ductilidade, excelente estabilidade térmica e ainda elevada resistência à abrasão.

Nos últimos 20 anos muito se tem trabalhado na viabilização de processos de fabricação [1-5], na caracterização estrutural e de propriedades [6-10], e ainda nas potenciais e reais aplicações de compósitos de matriz de ligas de Al, ligas de Mg ou ainda ligas de Ti, reforçadas com fibras contínuas, semi-contínuas ou particulados de materiais cerâmicos como C, Al_2O_3 , SiC, B, SiO_2 , entre outros [11-12].

Processos de fabricação de compósitos de matriz metálica têm sido desenvolvidos utilizando ligas matrizes no estado sólido, pela aplicação de técnicas da metalurgia do pó ou ainda técnicas de conformação mecânica associadas ao controle de difusão no estado sólido [1,13]; matrizes no estado líquido, por técnicas de infiltração sob pressão de ligas em arranjos pré-compactados de fibras do reforço [2,3,10]; ou ainda matrizes no estado semi-sólido reofundido, utilizando técnicas da reofundição [4,8,14].

Pelo adequado controle da quantidade, tipo e distribuição do reforço numa matriz, bem como pelo controle de condições de processamento, pode-se produzir compósitos com propriedades particulares não obtíveis em materiais monolíticos; é justamente esta possibilidade de obtenção de propriedades especiais que torna os compósitos assunto de grande interesse em diversos ramos do setor produtivo ao redor de todo o mundo.

Significantes melhorias em propriedades mecânicas e no comportamento térmico podem ser obtidas, por exemplo, em compósitos reforçados com filamentos, na direção da orientação destes, sem comprometimento do peso do produto. Por outro lado, o uso de fibras semi-contínuas e particulados pode oferecer superiores e isotrópicas propriedades mecânicas em relação ao material da matriz.

Apesar da enorme potencialidade e já emergente utilização comercial de materiais compósitos de matriz metálica, a tecnologia envolvida na fabricação, caracterização e mesmo utilização deste tipo de material apresenta ainda limitações devidas principalmente à dificuldade de incorporação do reforço (material cerâmico) pela matriz (material metálico).

A dissimilaridade entre os materiais envolvidos é responsável pelos principais problemas apresentados na produção de compósitos, quais sejam: aleatoriedade na distribuição do reforço; ausência de "molhamento" do reforço pela matriz; excessiva reação do reforço com a matriz.

O problema da irregularidade na dispersão do reforço na matriz metálica, devido à diferença de densidades dos dois constituintes e à movimentação das fibras ou particulados durante o processamento, resulta em materiais com estruturas apresentando amplas regiões livres do reforço vizinhas a regiões com alta concentração desses constituintes [5,10,15]. Estas imperfeições podem resultar em compósitos com pobres e anisotrópicas propriedades. Além disso, a dificuldade de controle da

distribuição do reforço tem como consequência a dificuldade de repetibilidade da estrutura e portanto, da qualidade geral na produção desses materiais.

O problema pode ser sanado em certa extensão pela utilização de processos tipo compo-fundição, onde o reforço é adicionado à matriz no estado pastoso reofundido e não no estado líquido, prevenindo a sua decantação ou flutuação.

Quanto à falta de interação entre o reforço cerâmico e a matriz metálica, a qual pode comprometer seriamente o comportamento do compósito, estudiosos têm apresentado soluções que podem minimizar o problema em alguns casos.

Assim, por exemplo, a utilização de revestimentos metálicos de Ni ou Cr em fibras de Al_2O_3 ou SiC, feitos por processos sofisticados de deposição a partir de vapores ou plasmas, para sua utilização como reforço de ligas de Al ou Ti melhora consideravelmente a interação reforço/matriz [16, 17]. A pré-oxidação de fibras SiC para a formação de uma camada superficial de SiO_2 , mais "molhável" pelo Al permite também uma boa interação entre os constituintes do compósito [18]; a adição de Mg ou Li ao Al líquido pode reduzir a sua tensão superficial ou ainda estes elementos podem reagir com eventuais camadas de óxidos na superfície de reforços como fibras ou partículas de SiC, C ou Al_2O_3 , melhorando a sua molhabilidade pelo líquido [19, 20]. O Mg é ainda utilizado para melhorar a interação Al_2O_3/Al , pela formação do espinélio Mg-Al-O na interface fibra/matriz [21].

Quanto ao excesso de reação entre o reforço e a matriz, promovendo a degeneração do reforço e a formação de produtos danosos às propriedades do material, as soluções em alguns casos disponíveis também envolvem operações sofisticadas e dispendiosas. Como exemplo típico pode ser citada a alta reatividade entre Al e C a elevadas temperaturas, formando o carboneto frágil Al_4C_3 na interface reforço/matriz. Esta elevada reatividade restringe os processos de fabricação de compósitos Al/C a ligas eutéticas ou a processos que não envolvam o metal no estado líquido, como por exemplo a compressão de fibras impregnadas de Al por deposição [13] ou ainda pelo uso de revestimentos protetores, depositados por plasma ou vapor, na superfície do reforço previamente à sua introdução no banho [22].

O excesso de espinélio Mg-Al-O no compósito Al- Al_2O_3 , a formação de AlB_2 em interfaces de fibras de B em ligas de Al [17] são

outros exemplos de reações danosas e que podem comprometer a qualidade do produto.

A escolha do processo de fabricação, associada ao perfeito controle de parâmetros de processamento permitirá, para cada sistema matriz/reforço específico, a apropriada reação de interface e consequentemente, a adequada interação entre os constituintes.

O aspecto da qualidade da interface reforço/matriz é ainda o calcanhar de Aquiles dos compósitos de matriz metálica. A não perfeita interação pode significar sérios prejuízos ao seu comportamento em trabalho.

Durante a sollicitação mecânica do material, quando esforços devem ser transferidos da matriz ao reforço, a presença de interfaces imperfeitas pode ocasionar um fenômeno muito comum em compósitos fibrados: o "despregamento" do reforço, como consequência da sua má interação com a matriz (no caso, por exemplo, de não haver molhamento do reforço pelo metal líquido). Por outro lado, o excesso de interação entre a matriz e o reforço pode provocar a formação de fases frágeis indesejáveis na interface metal/cerâmica, levando à fragilização do compósito.

Nos últimos anos o problema da incorporação do reforço pelo metal tem sido resolvido com o desenvolvimento de compósitos do tipo *in situ*, onde o reforço se constitui de uma ou mais fases da própria ligamatrix, na forma em geral de intermetálicos com específicas e interessantes propriedades intrínsecas.

Assim, ao se produzir *in situ* o reforço, o problema da interface é eliminado, restando apenas o problema da dispersão da fase reforçante, que agora pode se resumir no controle das condições termodinâmicas e cinéticas de formação das fases envolvidas.

O compósito *in situ* pode ser fabricado por controle da precipitação da fase de reforço a partir do estado sólido ou líquido. Como exemplo do primeiro caso, pode ser citada a Ag reforçada com Al_2O_3 na forma de precipitados obtidos por oxidação interna seletiva (pequenos teores de Al são adicionados à Ag; a liga é então aquecida em atmosfera oxidante, absorvendo O_2 o qual combina preferencialmente com Al, resultando em partículas discretas de Al_2O_3 na matriz de Ag [23]); e do segundo, o sistema Al-Si hipereutético, onde a fase primária Si constitui o reforço [24].

Eutéticos se constituem também em exemplos de compósitos do tipo *in situ*; no caso de eutéticos lamelares, o compósito resultante

apresenta reforço na forma de placas. Como exemplos podem ser citados os sistemas Ni-TiC, Al-Be, Al-Co, entre outros [17].

Somadas às dificuldades tecnológicas ainda não sanadas, a produção de compósitos é ainda dificultada, principalmente em países em desenvolvimento como é o caso do Brasil, pela pouca ou mesmo nula disponibilidade de materiais de reforço. Fibras e particulados de B, C, SiC, Al₂O₃, TiC, Ti, entre outros, são raramente disponíveis no mercado, e, quando tal, de elevado custo.

Neste contexto se insere a proposta deste trabalho: o desenvolvimento de compósitos que sejam, por um lado, de fácil fabricação e reduzido custo, tanto de matérias primas quanto operacionais, não envolvendo técnicas e equipamentos sofisticados e que utilizem como constituintes materiais abundantes no país; e que sejam, por outro lado, de boa qualidade, sendo o requisito principal para tal apresentar perfeita interação matriz/reforço.

A análise do sistema Al-Nb (ambos materiais abundantes no Brasil), leva à observação da presença de intermetálico do tipo NbAl₃ e de uma reação peritética na extremidade do diagrama de fases rica em Al [25]. A análise das características térmicas e mecânicas deste intermetálico (elevada dureza, alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica) leva a crer na potencialidade do uso do sistema Al-Nb na produção de compósitos do tipo *in situ*, onde a presença da reação peritética garantiria a perfeita interação reforço/matriz.

1.2. Objetivos gerais

Dadas a importância crescente dos materiais compósitos, movida pelos também crescentes requisitos de qualidade e comportamento de materiais em condições cada vez mais severas; as dificuldades de fabricação destes materiais; a necessidade de desenvolvimento de produtos de boa qualidade a custos não proibitivos; e ainda a limitada quantidade de informações técnicas e científicas sobre produção e propriedades de compósitos em geral e de compósitos do tipo *in situ* em particular, no país; o trabalho tem por objetivos gerais contribuir para o desenvolvimento desses materiais, utilizando matéria prima abundante no país, investigando método não oneroso de fabricação e mapeando propriedades mecânicas e térmicas do produto.

Dadas as características específicas do Al, do Nb, do sistema Al-Nb e reações envolvidas, e do intermetálico $NbAl_3$, o compósito Al- $NbAl_3$ apresenta potencialidades no que diz respeito a, por exemplo, apresentar elevada resistência mecânica, elevada resistência ao desgaste e reduzida dilatação térmica. Estas qualidades, se comprovadas, podem tornar o material interessante para usos em produtos diversos para trabalho em condições de severo atrito a elevadas temperaturas, como por exemplo na fabricação de componentes de motores a explosão, entre outros que poderão ser desenvolvidos a partir de suas particulares propriedades.

Com os resultados obtidos neste trabalho espera-se introduzir um campo de estudos inédito no país, qual seja, o de desenvolvimento de compósitos do tipo *in situ*, o qual poderá levar a abertura de mercado para novos materiais e produtos.

1.3. Objetivos específicos

São objetivos específicos desse trabalho:

(a) Testar a possibilidade de incorporação de Nb metálico em Al líquido, em composições hiper-peritéticas, com teores de Nb de 5, 10, 15, 16, 22 e 28% em peso, o que equivale respectivamente a 6, 12, 18, 20, 30 e 40% em volume do intermetálico $NbAl_3$; por diferentes procedimentos. Objetiva-se a produção de ligas-base a serem utilizadas para a posterior fabricação de compósitos;

(b) Analisar o mecanismo de formação do intermetálico $NbAl_3$, a sua dispersão e morfologia resultante dos diferentes procedimentos para a incorporação do Nb ao Al líquido. Objetiva-se determinar o procedimento adequado para a obtenção de intermetálicos discretos e com morfologia apropriada à sua função de reforço do Al, na liga-base;

(c) Analisar a cinética de formação do intermetálico $NbAl_3$ no Al líquido. Objetiva-se o controle de parâmetros do processo de dissolução do Nb;

(d) Testar a possibilidade de obtenção, a partir das ligas-base fabricadas, de compósitos Al- $NbAl_3$ com regularidade de dispersão

aceitável do reforço. Objetiva-se desenvolver método para a obtenção de compósitos com propriedades isotrópicas;

(e) Caracterizar microestruturalmente os compósitos obtidos, em termos de composição, morfologia, dimensões e dispersão da fase de reforço;

(f) Caracterizar propriedades dos compósitos obtidos quanto às suas características mecânicas, por meio de ensaios de tração e análise de fratura, seu comportamento em solicitações de abrasão e ainda suas características térmicas, especificamente a dilatação com o aumento da temperatura. Objetiva-se determinar as potencialidades de utilização de compósitos Al-NbAl₃.

Referências bibliográficas do Capítulo 1

- [1] TIAINEN, T. - "Mechanical alloying in the fabrication of MMC's" - Proc. 12th RISO International Symposium on Materials Science, setembro 1991, Roskilde, Denmark, p 688-694.
- [2] CIEGG, A. J. - "Cast metal matrix composites" - *The Foundryman*, setembro 1991, p 312 - 319.
- [3] ABE, Y.; et alii - "Alumina/Aluminium composites fabricated by squeeze casting" - 1st European Conference on Composite Materials, Bordeaux, França, 1985, p 604 - 627.
- [4] BANERJI, A.; SURUPPA, M. K. and ROHATGI, P. K. - "Cast of Aluminium alloys containing dispersions of Zircon particles" - *Metall. Trans.* vol 14B, junho 1983, p 273 - 283.
- [5] CORNIE, J. A.; et alii - "Processing of metal and ceramic matrix composite" - *Ceramic Bulletin*, vol 65, n. 2, 1986, p 293 - 304.
- [6] CHAPMAN, A.; SCOTT, V. and TRUMPER, R. - "Manufacture, microstructure and property relationship for fibre reinforced metal" - Proc. 4th European Conference on Composite Materials, setembro 1990, Stuttgart, Alemanha, p 345-350.
- [7] LOUÉ, W. R. and KOOL, W. H. - "Effect of rapid solidification on microstructure and properties of cast SiCp/Al matrix composites" - Proc. Int. Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, EUA, setembro 1988, p 327 - 334.
- [8] ROHATGI, P. K. and ASTHANA, S. - "Solidification, structure and properties of cast metal-ceramic composite" - *Int. Metals Review*, 1986, vol 31, p 115 - 139.
- [9] SKINNER, A. R. - "The effect of heat treatment on the mechanical properties and microstructure of Al-alloys MMCs" - Proc. of City Conference Centre, Institute of MMC, London, novembro 1989, p F1 - F3.

- [10] CARVALHO, B. R. e ROBERT, M. H. - "Caracterização microestrutural de compósitos de matriz Al-5,7%Cu reforçada com 30%vol de fibras Al₂O₃" - Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Águas de Lindoia, 1992, vol 1, p 335 - 339.
- [11] BOWMAN, R. and NOEBE, R. - "Up-and-coming IMCs" - *Advanced Materials and Processes*, agosto 1989, p 35 - 40.
- [12] DINWOODIE, J. - "Automotive applications for MMCs based on short staple Alumina fibres" - SAE Technical Paper Series, n 870437, 1987.
- [13] ASANUMA, H. and OKUDA, A. - "Studies on the fabrication of Carbon fiber reinforced Aluminium composites by plasma spray and roll diffusion bonding method" - *J. Japan Inst. of Metals*, vol 48, n 11, 1984, p 1119-1126.
- [14] CORNIE, J.A. - "A review of semi-solid slurry processing of Al-matrix composites" - Proc. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canada, setembro 1990, p 63-78.
- [15] LI, Q.; McCARTNEY, D.G. and WALKER, A.M. - "Influence of Safimax fibers on microstructure and microsegregation in an Aluminium alloy"- Proc. 4th European Conference on Composite Materials, setembro 1990, Stuttgart, Alemanha, p 351-356.
- [16] DUDEK, H.J.; LEUCHET R. and ZIEGLER, G. - "SiC fibre reinforced Ti alloys: processing, interfaces and mechanical properties" - *Idem*, p 339-344.
- [17] METCALFE, A.G. - "Interfaces in Metal Matrix Composites"- Academic Press, New York, London, 1974.
- [18] LAURENT, V. and CHATAIN, D.; Estathopoulos, N. - "Wettability of SiC by Al and Al-Si alloys" - *J. Materials Science*, vol 22, 1987, p 244-250.

- [19] RAMANATHAN, L.V. and NUNES, P.C.R. - "Effect of liquid metal processing parameters on microstructure and properties of alumina reinforced Al-base alloys" - Proc. 12th RISO International Symposium on Materials Science, setembro 1991, Roskilde, Denmark, p 611-616.
- [20] BARDAL, A. and HOIER, R. - "Interfaces in cast Al-SiC composites. Effects of alloying elements and oxide layers" - Idem, p 205-210
- [21] McLEOD, A.D. - "Kinetics of the growth of spinel $MgAl_2O_4$ in alumina containing Al-Mg alloy matrix composites" - Proc. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canada, setembro 1990, p 17-21.
- [22] MASSON, J.J.; et alii - "Optimization of the processing parameters and mechanical behaviour of a Carbon fibre reinforced Al-matrix composite" - Proc. 12th RISO International Symposium on Materials Science, setembro 1991, Roskilde, Denmark, p 509- 514.
- [23] SUTTON, W.H., and CHORNÉ, J. - "Development of high-strength, heat-resistant alloys by whisker reinforcement" - *Metals Engineering Quartely*, vol 3, 1963, p 44-51.
- [24] WARD, P.J. et alii - "Semi-solid processing and microstructure in Metal Matrix Composites based on hypereutectic Al/Si alloys" - Proc. 2nd International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Cambridge, E.U.A., junho 1992, p 440-446.
- [25] Mondolfo, L.F. - "Aluminum Alloys: Structure and Properties"- Butterworths, London, 1976.

Capítulo 2

Introdução aos compósitos de matriz metálica

O conceito de materiais compósitos é bastante amplo; seu estudo envolve conhecimentos de metalurgia, tecnologia de polímeros e cerâmicos, abrangendo tanto o campo das Ciências quanto da Engenharia de Materiais; dada a imensa diversidade de possíveis combinações, o campo dos materiais compósitos pode envolver quase todas as classes de materiais estruturais, desde sólidos naturais como ossos, tecidos orgânicos, madeira, como um largo espectro de novos materiais desenvolvidos pela moderna engenharia.

No entanto, para facilidade de sua caracterização, um conceito prático de material compósito pode ser adotado: um compósito é uma combinação de materiais dissimilares, produzida de maneira que se possa controlar a dispersão de um componente em outro e com o objetivo de se obter propriedades particulares, diferentes e superiores às dos componentes isolados. Um compósito é sempre caracterizado por apresentar, no mínimo, dois componentes de naturezas dissimilares: o reforço e a matriz.

Materiais metálicos (metais e ligas), cerâmicos e ainda poliméricos diversos podem tanto atuar como matrizes ou reforços. De particular interesse para este trabalho são os compósitos constituídos de matrizes metálicas reforçados com outros metais ou cerâmicas.

2.1. Classificação dos compósitos de matriz metálica

Várias são as maneiras de se classificar os compósitos de matriz metálica; pode-se, por exemplo, classificá-los de acordo com a sua natureza, em sintéticos ou naturais (sintéticos são os produzidos pela adição artificial dos constituintes, enquanto nos naturais o reforço é parte integrante do material, como por exemplo os compósitos do tipo *in situ* que serão discutidos posteriormente em item específico); de acordo com seu processo de fabricação, em laminados, reforçados por adição, aglomerados por sinterização, entre outros; ou ainda de acordo com as dimensões dos componentes envolvidos, em macro ou microcompósitos (macrocompósitos são, por exemplo, os laminados, enquanto microcompósitos são, por exemplo, as ligas reforçadas com pós cerâmicos, os compósitos *in situ*, etc).

A grande maioria dos compósitos de matriz metálica produzida e já utilizada comercialmente é do tipo compósitos reforçados por adição envolvendo ligas leves e dúcteis baseadas em Al ou Mg ou do tipo aglomerados, isto é, compósitos fabricados por sinterização, no caso de matrizes de mais alto ponto de fusão como ligas de Ti, Ni.

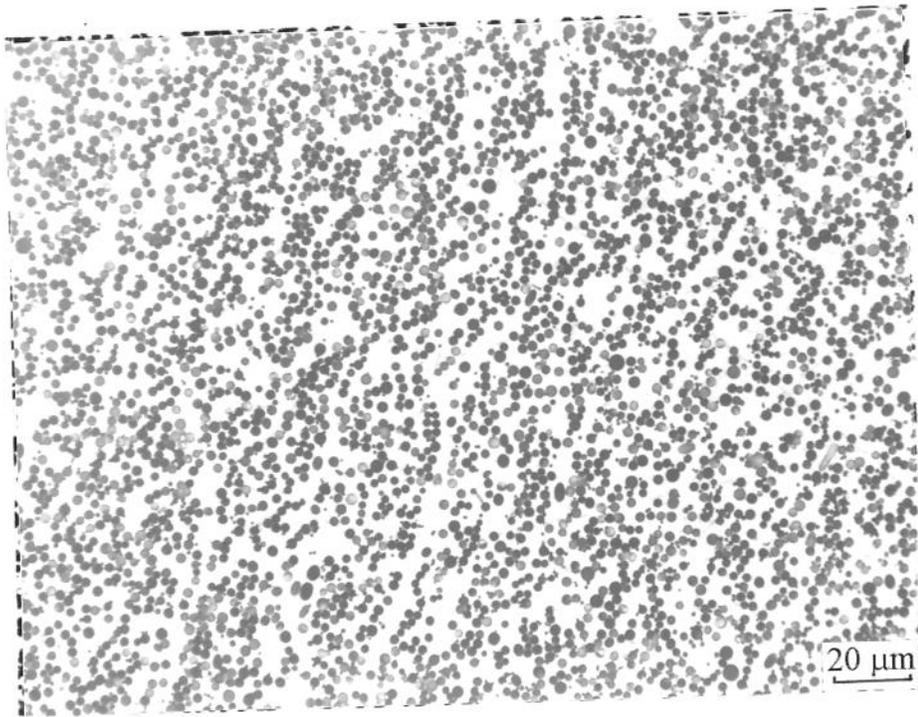
Uma classificação bastante utilizada para estes tipos de compósitos é baseada no tipo de reforço empregado: compósitos fibrados, nos quais o reforço é constituído de fibras contínuas ou semi-contínuas, alinhadas ou cruzadas, isoladas ou em feixes; ou compósitos particulados, onde o reforço se apresenta com morfologia globular, acicular ou poligonal.

São exemplos do primeiro caso ligas de Al reforçadas com fibras e filamentos de Al_2O_3 , C, B, de diferentes diâmetros e densidades; ligas e superligas de Ti, Ni, reforçadas com fibras e filamentos de W, Be, B, C, Al_2O_3 , SiC, etc. Quantidades típicas de reforço empregadas estão na faixa de 5 a 30% em volume, e diâmetros típicos de fibras na faixa de 3 a $50\mu\text{m}$ [1].

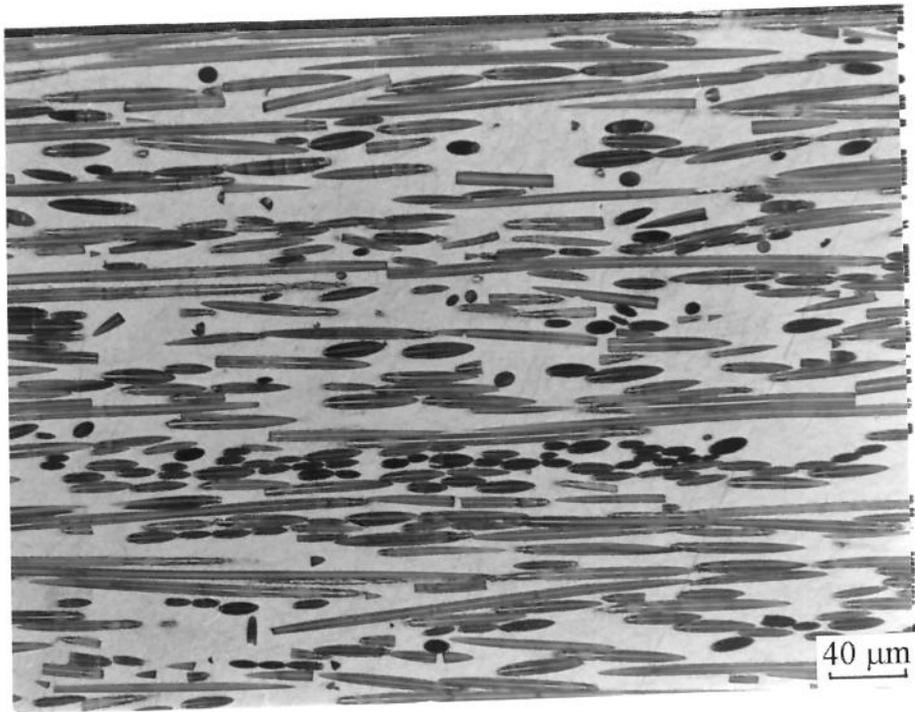
Como ilustração, a Figura 2.1 apresenta a microestrutura característica do compósito constituído de matriz Al-5,7%Cu reforçada com 30% em volume de fibras Al_2O_3 de diâmetro médio $3\mu\text{m}$, obtida por Carvalho e Robert [2].

Pode-se notar a presença da maior parte das fibras alinhadas numa mesma direção, embora fibras em direções aleatórias possam ser observadas. Pode-se notar também a imperfeita distribuição do reforço na matriz, o que pode ser quantificado pela irregularidade do espaçamento médio entre fibras vizinhas, o qual pode variar de 0 (as fibras se tocam) a valores da ordem de $15\mu\text{m}$. O reduzido e fechado espaço entre fibras do reforço previne a presença de acentuada estrutura dendrítica na matriz do compósito solidificado [2,3,4]. No caso de altos teores de reforço, isto significando reduzidos espaçamentos inter-fibras, a estrutura da matriz não apresenta quaisquer contornos dendríticos.

Como exemplos do segundo tipo de compósitos, os particulados, podem ser citadas ligas de Al reforçadas com grafite em pó, SiC particulado, de diferentes granulometrias e morfologias de grãos. Dimensões típicas de partículas utilizadas estão na faixa de 3 a $200\mu\text{m}$ [5]. A Figura 2.2 apresenta a microestrutura do compósito constituído da liga A356 (Al-7%Si-0,4%Mg) reforçada com 40% em volume de partículas SiC de dimensões médias em torno de $170\mu\text{m}$, segundo resultado de Turenne e co-autores [6]



a



b

Figura 2.1 - Microestrutura característica do compósito fibrado Al - 5.7% em peso Cu + 30%vol Al_2O_{3f} [2].

(a) Seção transversal (b) Seção longitudinal

Também neste caso pode-se caracterizar o material como uma distribuição irregular de partículas não homogêneas quanto à morfologia e dimensões, em uma matriz dendrítica da fase Al- α .

2.2. Propriedades de compósitos de matriz metálica

O rápido crescimento do uso de compósitos para aplicações em engenharia nos últimos anos tende a continuar e ser ainda incrementado em futuro próximo, seja substituindo materiais convencionais, seja em novas aplicações, dado que em determinados aspectos os compósitos apresentam particular e superior qualidade em relação aos materiais monolíticos em uso corrente.

A grande atração dos compósitos reside no fato de oferecerem a possibilidade de combinações de propriedades não possíveis para os materiais convencionais, as quais poderiam incluir, como por exemplo, aumento de limite de resistência sem comprometimento do peso, aumento de temperaturas de trabalho com redução de expansão térmica, aumento de resistência à abrasão mesmo em condições de elevada temperatura, superiores valores de módulo elástico e resistência à fadiga.

Quanto aos compósitos de matrizes de Al e ligas (Cu, Si, Mg como principais elementos de liga), que hoje representam a grande maioria do mercado de compósitos de matriz metálica [7], busca-se na sua produção principalmente a combinação das propriedades de elevada resistência à corrosão, reduzido peso e alta ductilidade, características destas ligas, com as propriedades da cerâmica, alta rigidez, elevada resistência ao desgaste e ainda reduzido coeficiente de dilatação térmica.

A Tabela 2.1 apresenta comparativamente valores de propriedades mecânicas de tração de ligas de Al convencionais e reforçadas com fibras de Al₂O₃ [8], enquanto a Tabela 2.2. apresenta valores de densidade e comportamento térmico do Al reforçado com diferentes teores de SiC particulado [9]. Pode ser observado o aumento significativo da resistência e rigidez e a enorme variação no alongamento da liga com a introdução do reforço, bem como a significativa redução de expansão e condutividade térmicas, sem severo comprometimento da densidade, no Al reforçado.

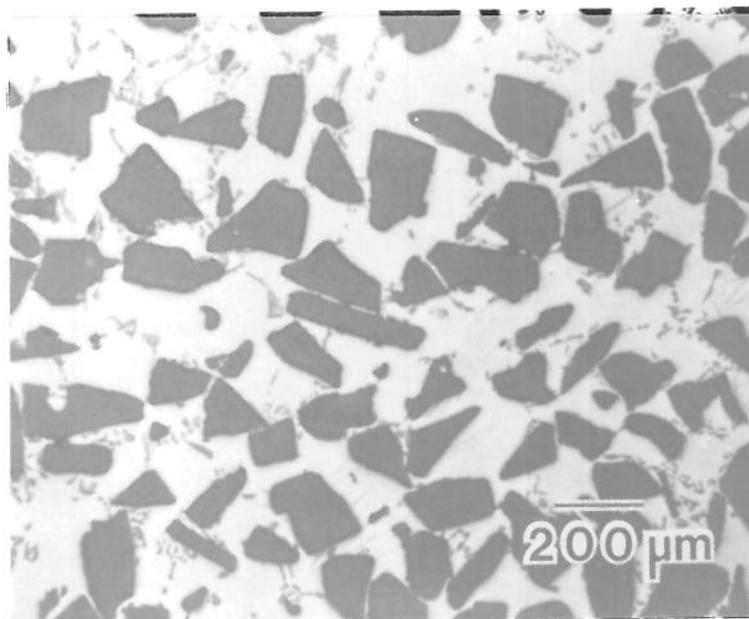


Figura 2.2 - Microestrutura característica do compósito particulado A356 + 40%vol SiC_p [6].

Quanto a resistência à abrasão de compósitos de matriz Al, podem ser citados os resultados obtidos pela ICI inglesa [10] os quais atestam uma redução de 70 para 10 μ m de desgaste (contra uma superfície de aço-Cr, nas mesmas condições de ensaio), de ligas Al-Si quando reforçadas com 30% em volume de fibras Al₂O₃; ou ainda os resultados de Turenne [6], apontando melhor resistência à abrasão de ligas Al-Mg-Si reforçadas com particulados SiC e Al₂O₃ quando comparadas com o aço AISI 1018.

Um outro exemplo do interessante efeito da adição de reforços ao Al ou ligas é obtido pela introdução de grafite, na forma de flocos, pós ou de fibras de C: excelentes características auto-lubrificantes são obtidas, podendo o compósito ser utilizado na fabricação de mancais, em substituição às ligas de Cu comumente empregadas [5,11,12].

Combinações Al, Mg / C resultam em compósitos de elevada rigidez e muito baixa expansão térmica, devido ao quase nulo coeficiente de expansão do C [5]. Ligas Al, Cu reforçadas com C apresentam excelentes propriedades anti-fricção e capacidade de absorção de vibrações superior, a elevadas temperaturas, aos ferros fundidos, convencionais isolantes mecânicos [6].

De origem para o atendimento de necessidades de redução de peso na indústria aeronáutica, as possibilidades de uso de compósitos têm se expandido e uma enorme gama de combinações metal/reforço têm sido viabilizadas, com interessantes propriedades resultantes. Assim, por exemplo, uma família de produtos, denominada genericamente Fe-TiC^x, constituída de aços especiais (ferramentas, inoxidáveis) como matrizes e carbonetos de elementos de transição como reforços, apresenta extrema dureza, elevada resistência à fricção, à corrosão, mesmo a elevadas temperaturas de trabalho [13].

A adição de 45% vol de SiC na forma de fibras à liga Ti-6%Al-4%V acarreta um aumento de 340% no seu limite de resistência, segundo Dudek e co-autores [14].

Também excelentes propriedades de tração são obtidas pela incorporação de fibras de B ao Pb. Segundo Broutman [15], compósitos produzidos pela United Aircraft - EUA, contendo apenas 5%vol de B como reforço do Pb apresentam um aumento do limite de resistência de 18MPa para o Pb puro, para valores superiores a 140MPa para o compósito. Também foram comprovadas excelentes propriedades de fadiga neste material.

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas de ligas de Al convencionais e reforçadas com Al₂O₃ [8].

Material	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
6061 (T6)	258	310	20	69
6061 + 15%vol Al ₂ O ₃ (T6)	317	358	6	87
2014 (T6)	414	482	13	73
2014 + 15%vol Al ₂ O ₃ (T6)	482	510	6	92
A 356 (T6)	200	276	6	75
A 356 + 20%vol Al ₂ O ₃ (T6)	310	317	1	101

Tabela 2.2 - Propriedades térmicas e densidade de compósitos Al - SiC [9].

Material	α Expansão térmica (10^{-6} C^{-1})	K Condutividade térmica ($\text{W}^\circ\text{C}/\text{mm}^3$)	ρ Densidade (g/cm^3)
6061 (T6)	22,50	0,16	2,75
+15%vol SiC	18,72	0,13	2,81
+20%vol SiC	17,48	0,12	2,84
+25%vol SiC	16,20	0,11	2,87
+30%vol SiC	14,94	0,10	2,90
+40%vol SiC	12,96	0,09	2,96
+55%vol SiC	10,26	0,07	2,99

A necessidade de estabilidade mecânica a especialmente elevadas temperaturas, para determinados usos como pás de turbina para alta rotação, tem levado ao desenvolvimento de compósitos constituídos de fases intermetálicas como material da matriz, reforçadas com partículas ou fibras metálicas. Geralmente fases intermetálicas apresentam elevado ponto de fusão e estabilidade térmica, mas são extremamente frágeis à temperatura ambiente, embora sua resistência mecânica aumente com o aumento da temperatura; a sua combinação com fibras ou particulados dúcteis resultam

em excelentes compósitos . Como por exemplo a fase intermetálica (Ni,Fe)Al como matriz, reforçada com o precipitado dúctil α -Fe [56].

Inúmeros outros exemplos do efeito da adição de reforços a materiais metálicos, em suas propriedades mecânicas, térmicas, etc, poderiam ser aqui citados, sempre apontando a sua melhoria em relação à matriz isolada, já que este é o objetivo primeiro da fabricação de compósitos; no entanto deve-se lembrar que o sucesso na obtenção das melhorias desejadas depende do emprego do adequado processo de manufatura desses materiais, o qual deve garantir a perfeita incorporação do reforço pela matriz.

2.3. Aplicações dos compósitos de matriz metálica

Embora a manufatura dos materiais compósitos de matriz metálica seja um campo ainda em desenvolvimento, as ligas de Al fundidas e reforçadas com partículas e fibras já encontram algumas aplicações importantes para a produção em série. Uma dessas aplicações é literalmente responsável por um novo motor de automóvel: a Honda, do Japão, tem utilizado ligas de Al-Si-Cu reforçadas com fibras de C (devido às suas características lubrificantes) e de Al_2O_3 (devido a sua elevada resistência mecânica), para a fabricação de cilindros do motor de alguns modelos de seus carros, obtendo motores com maior potência, sem alteração de seu peso e ainda com maior vida útil, segundo citação de Vaccari [16].

Também a Toyota Motor Co, já introduzira no início dos anos 80, ligas de Al reforçadas na fabricação de pistões para motores a diesel, com custos da ordem de 15% menores que os convencionais, segundo Donomoto [17].

Ainda na área de pistões para motores a explosão, Vaccari cita o lançamento, em 1989, de cilindros reforçados com compósitos Al / Al_2O_3 e SiC na região da coroa e câmara de combustão para motores de tratores a Diesel, pela Cia. Bhon Engine & Foundry (EUA) e em 1991, pela Karl Schmidt Unisia (Alemanha) [16].

Além do uso típico de compósitos para a fabricação de pistões, tem surgido considerável interesse em ligas de Al-Si-Mg e Al-Cu-Si reforçadas com partículas de SiC, na produção de lingotes para posterior conformação. Estoques fundidos contendo teores da ordem de 20-30% vol de SiC têm sido comercializados já há algum tempo pela Duralcan - EUA, para utilização na fabricação de extrudados (perfis estruturais, cilindros para a

manufatura de eixos para a indústria automobilística), forjados e também componentes diversos fundidos, como polias e camisas para cilindros, balancins de suporte, giroscópios para satélites, flaps de controle para aviões comerciais, etc [16,18,19].

O reduzido peso, alta rigidez e reduzida expansão térmica dos compósitos de matriz metálica à base de Al têm tornado estes materiais interessantes para aplicações estruturais na indústria aeronáutica e aeroespacial. Um exemplo citado por Chawla [20] é a coluna de sustentação de antenas para telescópios espaciais, feitos de Al reforçado com fibras de C. As fibras de C garantem a estabilidade dimensional com o aquecimento pelo sol e rigidez necessárias enquanto o Al garante o reduzido peso.

O uso de C na forma de grafite em pó para a fabricação de componentes de motores reduz consideravelmente o desgaste de cilindros e aumentam a sua eficiência [1,11,12]. A mais promissora aplicação de compósitos Al/grafite fundidos é na fabricação de mancais, os quais são mais baratos e leves, sendo ainda auto lubrificantes, quando comparados com os mancais convencionais fabricados com ligas contendo Cu, Pb, Sn e Cd [11,21].

Ligas de Al e Mg reforçadas com fibras Al_2O_3 têm encontrado utilização em componentes extrudados de automóveis, como por exemplo eixos de transmissão, segundo Chawla [20]. O mesmo autor cita ainda o uso de ligas de Cu reforçadas com fibras de W para a fabricação de contatos elétricos e para o revestimento de câmaras criogenicamente resfriadas para foguetes espaciais.

Outros exemplos de aplicação de compósitos de matriz metálica podem ser citados: a família de materiais Fe-TiC[®] patenteada pela Alloy Technology International, EUA [13] trata de uma gama extensa de materiais ferrosos reforçados com carbonetos de W, Ti, na faixa de 20 a 45% vol , para uso como ferramentas de corte, para a fabricação de matrizes de conformação, cilindros etc.

Inúmeras são as possibilidades de aplicação de compósitos de matriz metálica; dada a diversidade de combinações e de decorrentes propriedades, as possibilidades de produtos e aplicações desses materiais são um campo aberto à imaginação.

A Tabela 2.3 resume algumas aplicações características para os mais abundantes compósitos, os de matriz de Al [5,15,20]; enquanto a Tabela 2.4. apresenta alguns exemplos de aplicação de compósitos menos convencionais [5,15,20].

Tabela 2.3 -Exemplos de compósitos com matriz Al e ligas e aplicações típicas [5,15,20]

Matriz	Reforço	Aplicação típica
Al e ligas	B, C	indústria aeronáutica e aeroespacial material estrutural
Al e ligas	SiC	indústria automobilística e aeronáutica componentes p/ trabalho a elevadas temperaturas pás de turbina
Al e ligas	Al ₂ O ₃	indústria aeronáutica e automobilística componentes diversos
Al	fibras de aço inoxidável	indústria aeronáutica
Al e ligas	Be	indústria aeronáutica eixos de transmissão p/ rotores de alta velocidade
Al e ligas	TaC, TiC, WC	materiais abrasivos

* ligas: Al-Cu, Al-Si, Al-Li, Al-Zn e famílias.

Tabela 2.4 - Exemplos de compósitos com suas aplicações típicas [5,15, 20].

Matriz	Reforço	Aplicação típica
Mg, Ti ou ligas de Ti	Ta, Mo	indústria aeronáutica (foguetes de propulsão p/ aviões supersônicos)
Ti e ligas	Be	indústria aeronáutica (estruturas)
Mg e ligas	Al ₂ O ₃	pás de turbinas, eixos
ligas de Ni	Ni-Cr-Al-Y	elementos de vedação em turbinas e compressores
Ni, Cu, Ag	Nb	supercondutores
Mg e ligas	C	vasos de pressão pás de turbinas placas de vedação
Ti e ligas	SiC	placas de compressores superfícies de aerofólios
Ti e ligas	B, Mo	indústria aeroespacial
ligas de Ag, Cu	TaC, TiC, WC	materiais resistentes à abrasão
Ag e ligas	SiC	contatos e condutores elétricos
Pb	fibras de vidro	placas de baterias isolantes acústicos
ligas de Ni-Cr e Fe-Cr	NbC, TaC, WC	indústria aeronáutica

2.4. Processos de fabricação de compósitos de matriz metálica

Dada a diversidade de combinações possíveis para a constituição de materiais compósitos, uma infinidade de processos já foram desenvolvidos para a sua fabricação. Dependendo das características físico-químicas dos materiais envolvidos é desenvolvido o processo mais adequado à perfeita incorporação do reforço à matriz; muitas vezes o processo é aplicável somente para um particular sistema.

Pode-se, no entanto, identificar processos básicos os quais podem ser classificados de acordo com o estado inicial da matriz: matriz nos estados sólido, líquido ou semi-sólido.

2.4.1. Matriz sólida

Matrizes no estado sólido são utilizadas para ligas de elevado ponto de fusão ou ainda em casos onde o reforço é altamente reativo com a matriz no seu estado líquido, como por exemplo SiC em Ti líquido.

Dois sub grupos de processos envolvendo matrizes no estado sólido podem ser indicados:

(a) Produção de compósitos tipo laminados - camadas alternadas de fibras, filamentos ou tecidos do reforço e chapas finas do metal são montadas alternadamente de maneira a se obter as desejadas relação em volume reforço/matriz e orientação das fibras. O arranjo é cortado nas dimensões desejadas, compactado e submetido a tratamento térmico para a incorporação do reforço, que ocorre por fenômenos de difusão entre os constituintes, promovendo a consolidação do compósito [20]. A temperatura e a pressão utilizadas devem ser cuidadosamente controladas para garantir adequada consolidação sem provocar dano mecânico ou excesso de reações de interface.

A Figura 2.3. esquematiza o processo.

Resinas, como por exemplo poliestireno [22], são utilizadas para manter a coesão do reforço durante a montagem. As resinas devem evaporar durante o primeiro estágio do processo de consolidação.

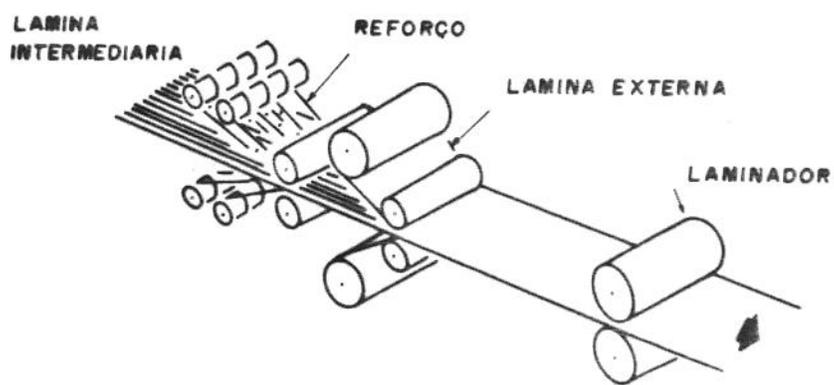


Figura 2.3 - Esquema representando processo de fabricação de compósitos laminados, a partir de matriz no estado sólido [20].

O processo é somente adequado para fibras com relativamente alto diâmetro (como por exemplo fibras de B), filamentos ou arames. Alguns exemplos de aplicação podem ser citados: Kreider [23] reporta a obtenção de compósitos Al/fibras de B envolvendo moderadamente altas temperaturas e pressões; enquanto Smith [24] produz compósitos Ti/fibras de B utilizando compressão a quente, sob vácuo.

Laminados também podem ser obtidos por co-extrusão ou extrusão conjunta do reforço e da matriz. Ambos os constituintes devem ser suficientemente dúteis para não romper durante o processamento.

O processo é geralmente utilizado para compósitos metal/metal, onde o reforço é constituído de arames ou filamentos; no entanto alguns óxidos dúcteis a elevadas temperaturas podem ser co-extrudados, co-trefilados ou mesmo co-laminados com metais. Como exemplo podem ser mencionados compósitos dos metais refratários (suportam as elevadas temperaturas requeridas) Nb e Ta reforçados com óxidos de Mg, Th ou Zr [22]; ou ainda compósitos multifilamentares supercondutores, já empregados comercialmente com sucesso, segundo Chawla [20].

(b) Produção de compósitos particulados - têm sido bastante utilizadas técnicas da tradicional metalurgia do pó para a fabricação tanto de pré-formas quanto de componentes finais de materiais compósitos das mais variadas constituições. Tais técnicas envolvem, basicamente, as seguintes etapas: mistura dos pós da matriz e do reforço (liga metálica + particulado cerâmico), compactação, desgaseificação e aquecimento para a promoção de reações de interface que fornecerão coesão ao material.

Compósitos particulados ou mesmo reforçados com fibras semi-contínuas são assim facilmente produzidos. O processo encontra sua principal aplicação na indústria aeroespacial, para a fabricação de combinações de materiais reativos como ligas de Ti e SiC, onde o processamento a temperaturas inferiores ao ponto de fusão da matriz previne a degradação do reforço [25].

Outros exemplos de compósitos obtidos por metalurgia do pó podem ser apresentados: ligas Ti-6Al-4V contendo 15% vol de partículas TiC para aplicações em trabalho a elevada temperatura já são materiais oferecidos no mercado, segundo Abrowitz, citado em Caron [25]; Ti e ligas reforçadas com fibras de B, ligas de Si reforçadas com fibras e pós de C, ligas de Cr ou Mo reforçadas com SiC, para uso em pás de turbinas; ou ainda ligas de Cu reforçadas com C [1].

Embora em menor extensão, também compósitos com matrizes de Al e ligas, como por exemplo, A6061 (Si-Mg) + 35%vol SiC (uso em guias inerciais) e outros, produzidos na forma de lingotes para extrusão, forjamento e laminação [25] são produtos fabricados por metalurgia do pó.

O processo é ainda utilizado por Brygmann [26] para a fabricação de compósitos de matrizes ferrosas reforçados com Al_2O_3 e SiC. Bojsoe [27] utiliza a técnica para a fabricação de magnetos permanentes de Nd-Fe-B.

Embora bastante populares, os processos de fabricação de compósitos pela utilização de técnicas de metalurgia do pó apresentam algumas limitações, relacionadas com o seu elevado custo quando comparado com processamento de líquidos e com a limitação de geometria e dimensões dos produtos.

2.4.2. Matriz líquida

Processos de fabricação de compósitos a partir de matrizes no estado líquido são de ampla utilização, uma vez que são aplicáveis à maioria das ligas metálicas de médio ponto de fusão, como as ligas de Al, constituintes da maioria dos compósitos de importância comercial até o momento. A partir de diferentes ligas fundidas de Al como matrizes, são fabricados compósitos reforçados com Al_2O_3 , SiC, C, B, na forma de fibras contínuas, semi-contínuas ou partículas.

Tres subgrupos reúnem a maioria dos processos de fabricação de compósitos a partir de ligas no estado líquido: infiltração, jateamento e co-jateamento.

(a) Infiltração - envolve a penetração do metal ou liga líquida num arranjo pré-fabricado do reforço (pré-forma), a qual contém a quantidade de fibras e com a orientação desejadas, por ação de pressão forçada por meio de gases pressurizados, ou ação direta de êmbolos mecânicos ou hidráulicos, ou ainda por sucção, via evacuação da pré-forma em contato com a matriz líquida.

O processo de infiltração envolve as seguintes operações básicas: 1-preparo da pré-forma; 2-posicionamento da pré-forma numa coquilha; 3-fusão da liga matriz; 4- preenchimento sob pressão, compressão ou sucção, ocasionando a infiltração da matriz líquida na pré-forma; 5-solidificação da matriz.

A Figura 2.4 apresenta esquematicamente o processo de infiltração.

As pressões exigidas para uma adequada incorporação do reforço dependem das características dos materiais envolvidos (afinidade físico-química, tensão superficial, etc) e do espaçamento inter-fibras do reforço. Cada sistema e cada produto são, portanto, específicos e os adequados parâmetros de seu processo de fabricação devem ser determinados.

Mortensen [28] e Clyne [29] publicam trabalhos de modelamento do fluxo de líquido nos canais inter-fibras, em função das temperaturas dos constituintes e da fração do reforço, que permitem definir condições operacionais que garantam a boa qualidade do produto. Chawla [20] e Cornie [30] citam valores de pressões típicas da ordem de 70 a 100 MPa para garantir o total preenchimento da pré-forma e adequado contato líquido/reforço. A manutenção da pressão durante a solidificação fornece alta estanqueidade ao compósito obtido.

Um processo derivado, que permite a produção de compósitos com fibras semi-contínuas, é a fundição por compressão. Neste processo, o reforço é apropriadamente misturado à matriz líquida, a mistura é vazada em moldes pré-aquecidos e pressionada à semelhança do processo convencional de compressão de ligas (processo conhecido como *squeeze casting*). A compressão do conjunto orienta as fibras no produto.

Qualquer que seja o método de infiltração, via pré-formas de fibras contínuas ou via compressão de banho contendo fibras semi-contínuas, o compósito resultante apresentará imperfeita distribuição e alinhamento de fibras. A microestrutura apresentada na Figura 2.1, obtida por infiltração de pré-forma, ilustra o fato. Como citado anteriormente, podem ser observadas fibras com diferentes orientações e distribuição irregular do reforço.

O processo por infiltração é comercialmente utilizado na fabricação de pistões, segundo Domonoto [17], pela inserção no molde de injeção, de pré-formas do compósito Al-Si + Al₂O₃ na forma de anéis na cabeça superior, região de alta sollicitação abrasiva a elevada temperatura.

Um outro exemplo da utilização de processo de infiltração (neste caso a infiltração é feita por sucção) é a produção de vergalhões de compósitos de matriz Al onde o reforço é constituído de feixes de filamentos de C (um feixe pode ter da ordem de 10.000 filamentos), segundo Chawla [20].

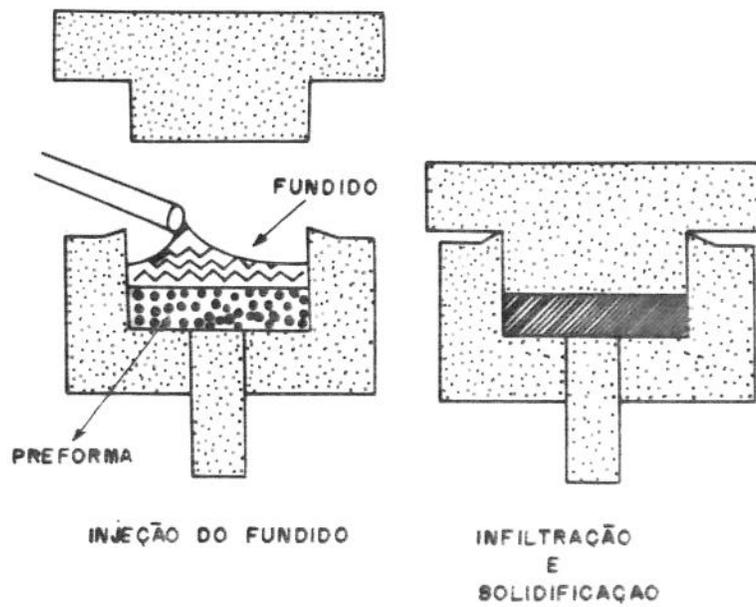


Figura 2.4 - Esquema representando processo de fabricação de compósitos por infiltração, a partir de matriz no estado líquido [25].

(b) **jateamento + trabalho termomecânico** - o processo envolve a deposição da matriz líquida, na forma de gotículas, sobre um arranjo de fibras do reforço (tecidos, laminados), seguido de trabalho termomecânico para consolidação e densificação [22]. Conforme cita Piggott [22], no processo o metal é rapidamente resfriado sobre as fibras, prevenindo reações indesejáveis, o que associado com a consolidação sob compressão, pode fornecer adequadas interfaces reforço/matriz.

Hughes [31] utiliza o método para a fabricação de Al-SiC. A pré-forma obtida após o jateamento pode ser conformada por forjamento, extrusão, laminação ou mesmo refundição, para a obtenção do produto final.

Também Ward-Close [32] utiliza o método para a obtenção de compósitos Ti/SiC. No seu processo, fibras SiC são recobertas com a liga Ti-Al-V e consolidadas a quente, sob pressão, resultando em produtos de alta densidade e com diferentes teores de fibras (a espessura da camada de liga depositada controla a fração relativa matriz/reforço).

(c) **co-jateamento seguido ou não de trabalho termomecânico** - um desenvolvimento bastante recente para a produção de compósitos utiliza o processo Osprey, já conhecido desde os anos 70, de atomização de metais. Neste processo, segundo descrição de Brooks [33], um jato de metal líquido é submetido a um fluxo de gases inertes sob pressão, promovendo a formação de gotículas de metal que são recolhidas num molde, onde solidificam constituindo uma pré-forma metálica. A pré-forma metálica obtida pode ser conformada no produto final desejado por processos mecânicos convencionais.

O processo Osprey, apresentado esquematicamente na Figura 2.5, é considerado uma combinação de fundição com metalurgia do pó.

Introduzindo o reforço no fluxo de gases, gotículas de metal e partículas do reforço formam um jato que ao ser recolhido no molde, produz um compósito com boa distribuição dos constituintes. Densificação do produto é obtida por trabalho termomecânico posterior. Como exemplo podem ser citados compósitos constituídos de ligas de Al reforçados com SiC (máx. 15% vol do reforço) obtidos por co-jateamento utilizando fluxo de N₂, por Tsakirooulos [34].

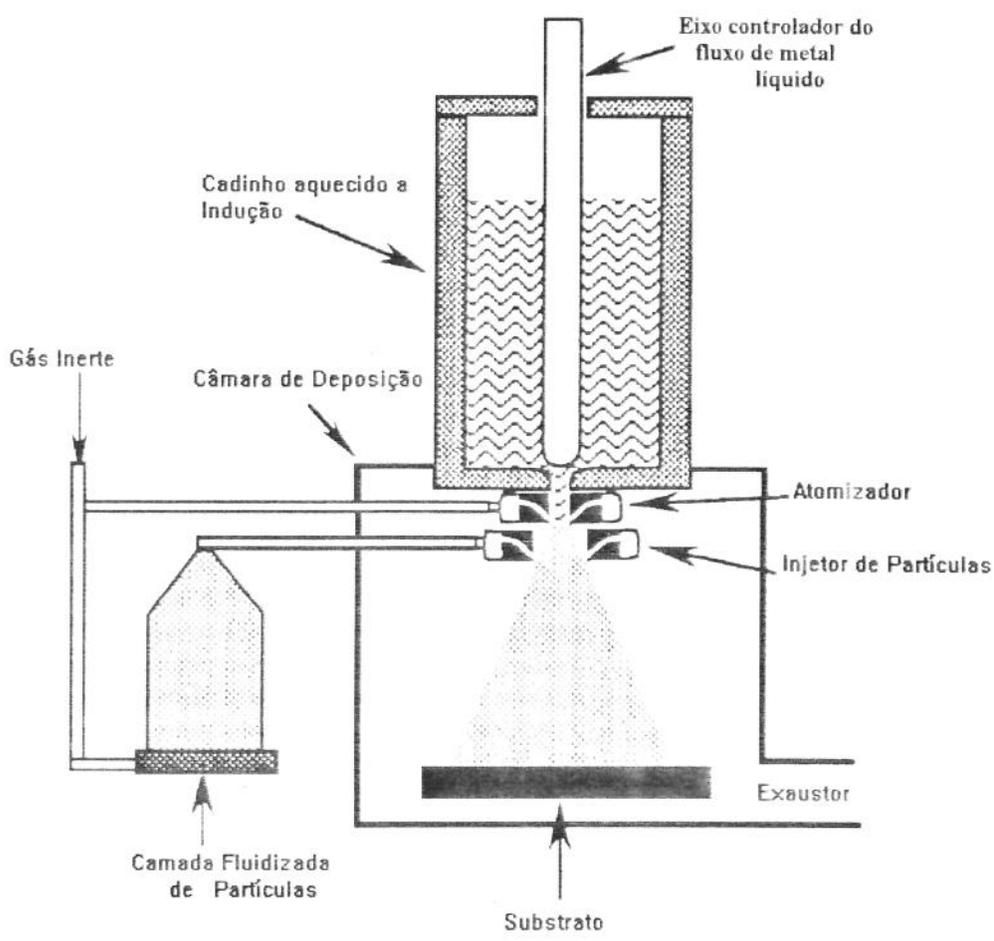


Figura 2.5 - Esquema representando processo de fabricação de compósitos por jateamento (processo Osprey), a partir de matriz no estado líquido [25, 33].

2.4.3. Matriz semi-sólida

Um outro popular procedimento para a obtenção de compósitos de ligas de Al é o denominado *compofundição*, no qual a matriz no estado pastoso reofundido (semi-sólido com fase sólida globular) é adicionado o reforço particulado.

Neste processo as características particulares de viscosidade da pasta reofundida previnem a decantação ou flutuação das partículas do reforço adicionadas.

Devido ao seu comportamento de escoamento não Newtoniano, a matriz no estado sólido reofundido apresenta alta fluidez enquanto agitada, permitindo a incorporação do reforço; a eliminação da agitação provoca um imediato acréscimo na sua viscosidade o que, associado à presença de uma significativa quantidade de sólido na pasta, acarreta o engolfamento e retenção das partículas cerâmicas. Uma razoável qualidade de dispersão do reforço na matriz é assim obtida e inúmeras combinações de ligas de Al e particulados cerâmicos têm sido fabricados por este processo desde a década de 70 [35].

Na compofundição são necessários equipamentos especiais para a produção da matriz reofundida e o reforço é adicionado diretamente nestes reatores; o compósito produzido pode ser imediatamente utilizado no processo de conformação desejado, como fundição, forjamento, extrusão.

A Figura 2.6 apresenta esquematicamente o processo compofundição.

O processo é bastante popular, sendo comercialmente utilizado por empresas do porte da ALCAN, para a fabricação de tubos e perfilados de Al reforçados com SiC [19].

Também May [36] utiliza o processo para a fabricação de ligas de Al reforçadas com TiC (até 40% vol) que são fundidas em barras e lingotes por processo semi-contínuo, para uso como matéria prima para posterior processamento no estado semi-sólido.

Fibras semi-contínuas também podem ser utilizadas: Kiuchi [37] e também Miwa [38] apresentam processos de fabricação de barras, arames, tubos, placas para extrusão ou forjamento, de Al e ligas reforçadas com fibras curtas de SiC, a partir da matriz no estado semi-sólido reofundido. O posterior trabalho mecânico no estado pastoso promove orientação das fibras.

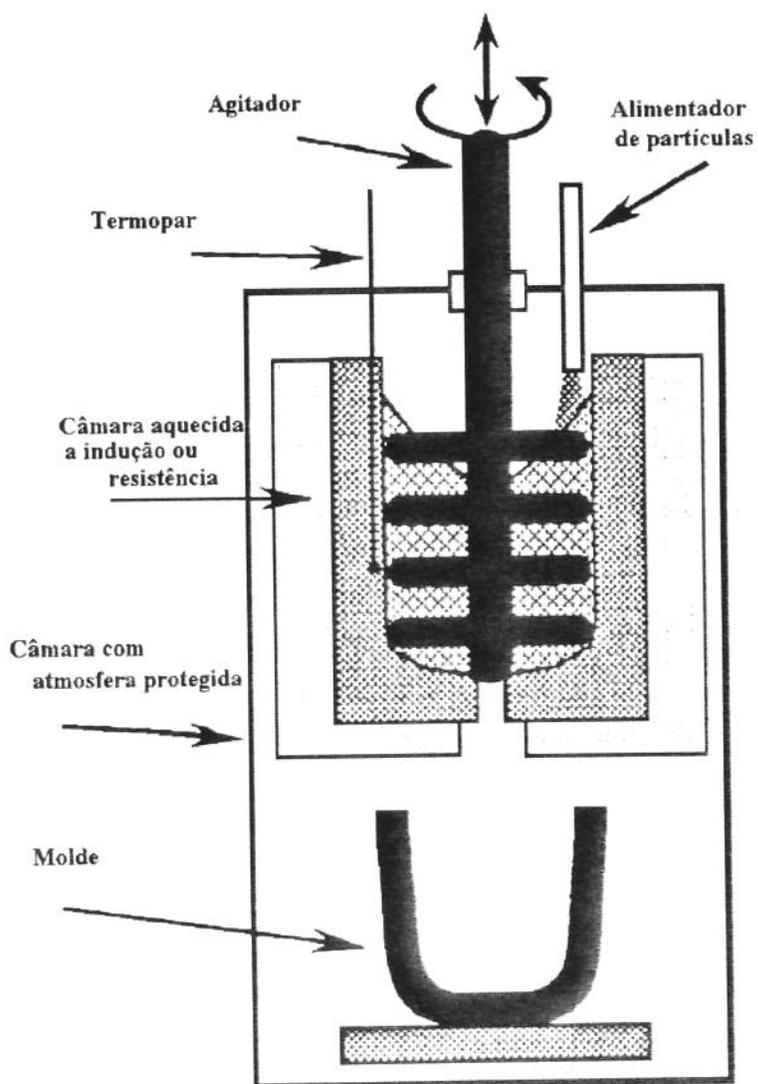


Figura 2.6 - Esquema representando processo compo-fundição para a fabricação de compósitos a partir de matriz no estado semi-sólido [35].

2.5. Compósitos *in situ*

Nos compósitos de matriz metálica com reforço cerâmico, a presença do reforço duro na matriz relativamente dúctil confere ao compósito uma maior estabilidade mecânica associada a uma maior resistência ao desgaste [39], e ainda torna o material mais estável a elevadas temperaturas [40], quando comparado com as ligas usadas como matriz. No entanto, têm sido detetados problemas de estabilidade mecânica em compósitos, atribuídos à presença de fases frágeis formadas na interface matriz/reforço, provenientes da rejeição de soluto na solidificação da matriz, da difusão de revestimentos do reforço na matriz líquida ou da falta de contato entre o metal e o reforço devido a problemas de molhabilidade [41,42].

Com o intuito de sanar parte destes problemas, têm sido desenvolvidos estudos para viabilizar a aplicação de compósitos do tipo *in situ* [43, 44, 46]; nestes materiais o reforço é uma fase integrante do sistema, como por exemplo uma fase precipitada a partir da matriz ou formada simultaneamente com ela, propiciando uma perfeita interação matriz/reforço, com interfaces livres de tensões superficiais e de reações indesejáveis.

Assim, as propriedades do compósito obtido são somente determinadas pela morfologia, quantidade e distribuição do reforço. Pode-se afirmar que, para compósitos *in situ* particulados, reforços com elevada resistência mecânica, de pequenas dimensões, com forma globular e bem distribuídos na matriz, são os mais desejáveis para se ter um compósito de excelentes e isotrópicas qualidades [45]

Compósitos *in situ* podem também ser do tipo fibrado, com fibras curtas ou contínuas; neste caso apresentam propriedades anisotrópicas, com seus mais elevados valores na direção das fibras.

Diferentes procedimentos têm sido adotados para a fabricação de compósitos do tipo *in situ*, sendo os processos básicos os que tratam do crescimento conjunto da matriz e do reforço a partir de ligas de composição eutética no estado líquido, originando em geral compósitos do tipo fibrados; e os que tratam da precipitação do reforço como fases seletivas a partir de ligas no estado líquido ou no estado sólido, originando compósitos do tipo particulados.

2.5.1. Obtenção de compósitos *in situ* por crescimento controlado de eutéticos.

Nos compósitos eutéticos o reforço, em geral fibrado, cresce *in situ* durante o processo de solidificação. Tais compósitos são obtidos através da solidificação unidirecional de ligas de composição eutética, de modo a se obter uma estrutura direcional, com propriedades mecânicas desejadas para uma determinada aplicação, como por exemplo, na fabricação de pás de turbinas para altas rotações [46].

Alguns exemplos de compósitos deste tipo podem ser citados: compósitos Al-Al₃Ni, Al-Si, Nb-Nb₃Si, entre outros.

Neste processo, o controle estequiométrico dos elementos de liga, para garantir a composição eutética; o controle do processo de solidificação, para garantir a direcionalidade de crescimento das fases; e a velocidade de avanço da frente de solidificação, que determina a morfologia do eutético, são os parâmetros de controle.

A produção de componentes de compósitos eutéticos, tais como as já citadas pás de turbinas, por solidificação direta da liga, pode envolver o desenvolvimento de sofisticados sistemas de resfriamento que garantam a direcionalidade do crescimento e adequados gradientes térmicos, para obtenção de estrutura com a morfologia desejada; além do controle da distribuição do reforço ao longo de toda a peça. A limitação na fabricação direta de componentes é ainda acentuada para compósitos com estruturas lamelares, com as quais uma distribuição homogênea do reforço na peça seria dificilmente obtida.

Pode-se também comentar que eutéticos que apresentam estruturas lamelares não são favoráveis para utilização como compósitos estruturais por apresentar elevada anisotropia. Nestes casos, estruturas fibrosas, contendo fibras descontínuas (entenda-se lamelas descontínuas) seriam mais indicadas. A obtenção deste tipo de estrutura depende das condições de solidificação.

Gücer e co-autores [47] investigando o compósito eutético Al-Al₃Ni, solidificado unidirecionalmente com taxa de resfriamento variando entre 4 e 12 cm.h⁻¹ e gradiente de temperatura na interface sólido/líquido em torno de 122°C.cm⁻¹, verificam que a estrutura de crescimento lamelar característica deste eutético é modificada para uma estrutura de fibras curtas com o aumento na velocidade de solidificação; também a quantidade de

fibras por área aumenta com o aumento da velocidade de solidificação, o que acarreta uma melhor distribuição do reforço na matriz.

Um outro típico exemplo de compósito eutético é o constituído pela liga Al-12%Si, de ampla utilização na indústria automobilística.

A estrutura característica do eutético Al-Si é constituída das fases Al- ∞ e Si na forma de agulhas ou fibras curtas. A morfologia do Si pode, no entanto, ser facilmente modificada, o que acarreta diferentes propriedades no compósito.

Khan [48] estuda a relação entre dureza e propriedades de tração e a microestrutura do compósito eutético Al-Si, solidificado unidirecionalmente. As ligas foram inicialmente fundidas sob atmosfera de Ar e subsequentemente colocadas em equipamento para solidificação unidirecional; algumas ligas fundidas foram previamente tratadas com Sr e Sb, para a modificação da morfologia de crescimento dos cristais de Si.

A variação das condições de solidificação e os tratamentos aplicados às ligas propiciaram a obtenção de diferentes morfologias do Si: angular, na forma de flocos e na forma fibrosa. Sobre estes compósitos foram realizados ensaios de dureza Vickers e de tração. Os resultados obtidos mostram que a relação entre dureza e limite de escoamento e o espaçamento interpartículas, dependem do tipo de estrutura do eutético.

A influência das condições de solidificação na qualidade do compósito eutético é também estudada por Terao [49]. O autor, ao analisar as propriedades mecânicas do compósito *in situ* baseado no eutético Al-Al₃Ni (liga Al-5,7%Ni), obtido por fusão conjunta dos elementos em forno de indução, e subsequente deformação por extrusão isostática, para alinhamento da estrutura, verificou que o limite de resistência deste compósito aumenta sensivelmente com a adição de pequenas quantidades de elementos de liga que atuam como modificadores da morfologia de crescimento da fase Al₃Ni.

Assim, com adições de Cu em torno de 2 a 3% em peso o compósito atinge um limite de resistência em torno de 400MPa, e mais de 500MPa pela adição de 3% em peso de Mn.

Também a adição de pequenas quantidades de Mg ou Li podem ser benéficas para este tipo de compósito: a adição de Mg [50], propicia um aumento no limite de resistência em níveis um pouco inferiores ao apresentado pelo aumento resultante da adição de Mn; enquanto que com a adição de 0,5% e 1,7% em peso de Li [51] o limite de resistência atinge 300MPa e 400MPa a temperatura ambiente, respectivamente.

Outras famílias de compósitos eutéticos foram ainda desenvolvidas para utilização a elevadas temperaturas: os compósitos de ligas refratárias a base de Nb, Cr, Ta, Ti e outros elementos de transição e de Si. Silicetos intermetálicos com temperatura de fusão acima de 1600°C e manutenção de suas características mecânicas até temperaturas em torno de 1000°C são formados; apresentam no entanto, extrema fragilidade a temperatura ambiente.

A combinação desses intermetálicos com metais puros ou mesmo ligas, podem proporcionar compósitos com ductilidade a baixa temperatura e excelentes e constantes propriedades a elevadas temperaturas [52].

Por exemplo, Cockeram [53] obtém o compósito Nb-10% Si, constituído da matriz Nb reforçada com a fase Nb₃Si, na forma de fibras, distribuídas ao longo da matriz, por fusão em forno a arco sob atmosfera controlada, da liga Nb-Si com composição eutética, seguida da sua extrusão a quente para orientação das lamelas descontínuas do eutético.

Também Chang [54] estuda a obtenção de vários compósitos eutéticos de metais refratários com Si, direcionalmente solidificados. Na Tabela 2.5 são apresentados alguns sistemas eutéticos do Si com metais refratários. São indicadas, para cada sistema, a composição química do ponto eutético com a respectiva temperatura de reação, o siliceto formado e a estrutura esperada do compósito eutético, com indicação da fase da matriz e percentual do reforço.

2.5.2. Obtenção de compósitos *in situ* por controle de precipitação no estado sólido.

Em princípio, a obtenção de compósitos do tipo *in situ* por precipitação no estado sólido depende da aplicação de tratamento térmico de envelhecimento, para precipitação do reforço à partir da matriz sólida. O reforço, precipitado como partículas de segunda fase, deve apresentar elevadas dureza e resistência mecânica, geometria arredondada, descontínuo, de pequenas dimensões e em grande quantidade, enquanto a matriz deve ser relativamente dútil; via de regra, quanto mais reforço tiver a matriz mais resistente será o compósito.

Tabela 2.5 - Exemplos de compósitos em sistemas eutéticos do tipo metal refratário-silício [54].

Eutético			Estrutura		
Metal	Siliceto	Temp. (°C)	Si (% at.)	Fase da Matriz	Reforço (% vol.)
Ti	Ti ₅ Si ₃	1.330	13,5	Ti	26,8
Zr	Zr ₄ Si	1.630	8,0	Zr	38,1
Hf	Hf ₂ Si	2.050	10,0	Hf	28,3
V	V ₃ Si	1.870	13,0	V	50,0
Cr	Cr ₃ Si	1.705	15,0	Cr	42,1

A principal condição para que uma liga possa ser envelhecida é que a solubilidade de certos elementos que a constituem diminua com o decréscimo da temperatura, de forma que se possa controlar a precipitação de fases a partir de uma solução sólida supersaturada. O processo de envelhecimento envolve, portanto, um tratamento de solubilização seguido de uma têmpera para tornar a solução sólida supersaturada; a liga supersaturada é então reaquecida à temperatura adequada para a precipitação controlada da fase desejada.

A liga Al-4%Cu é um clássico exemplo de liga endurecível por precipitação e de compósito do tipo *in situ* obtido por precipitação seletiva de fases de reforço, a partir da matriz supersaturada. Nela, a precipitação da fase CuAl₂ via tratamento de envelhecimento, propicia o aumento do limite de resistência de 170MPa, quando recozido a 540°C, para 415MPa, no estado envelhecido a 200°C por 1h. Nas mesmas condições, o limite de escoamento aumenta de 70 para 310MPa [55].

Um requisito fundamental na produção de compósitos por precipitação do reforço a partir de ligas supersaturadas é a possibilidade de controle das dimensões, morfologia e a distribuição do precipitado. O

precipitado deve, além disso, ser coerente com a estrutura da matriz, de modo a acarretar a máxima resistência mecânica e dureza no compósito.

A aplicação de compósitos do tipo ligas endurecidas por precipitação, em temperaturas elevadas, deve ser cuidadosa para evitar a dissolução da fase de reforço. A literatura aponta, no entanto, que os compósitos Fe-Ni-Al, constituído da matriz (NiFe)Al reforçada com a fase α -Fe [56] e o compósito Al-1,5% vol Be, onde a matriz Al é reforçada por partículas de Be [57] obtidos por precipitação, mostram-se resistentes para aplicações em temperaturas elevadas.

Também a soldagem por fusão de ligas endurecidas por envelhecimento é problemática; a utilização de processos de soldagem que proporcionem nulas ou pequenas zonas fundida e afetada termicamente, e/ou a aplicação de posterior tratamento térmico em toda a zona da solda, podem viabilizar a junção destes compósitos.

Aços de alta resistência e baixa liga (HSLA), são outros exemplos de ligas endurecíveis por precipitação, que se constituem em materiais compósitos *in situ*.

Estes aços contêm teores de C entre 0,05 e 0,2% e podem apresentar austenita como fase única a médias temperaturas, apesar da presença de elementos formadores de carbonetos, como Nb e V, em sua composição. No resfriamento a austenita se transforma em ferrita pró-eutetoide, com uma precipitação simultânea de carbonetos dos elementos de liga. A precipitação ocorre pelo fato dos elementos serem menos solúveis na ferrita do que na austenita [55].

O produto resultante se constitui em um material compósito de matriz dúctil ferrita reforçada com carbonetos de elevada dureza.

Este material é soldável por processos de fusão, mantendo suas propriedades mecânicas sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores à soldagem (pois a transformação austenita \rightarrow ferrita + carbonetos sempre ocorre no resfriamento), o que o torna atraente para aplicação em grandes estruturas, em vasos de pressão em tubulações, etc. [55].

Ainda um outro exemplo de compósito *in situ* obtido por reações controladas no estado sólido é Ag reforçada com partículas de Al_2O_3 , mencionada anteriormente.

2.5.3. Obtenção de compósitos *in situ* por controle de precipitação no estado líquido.

O interesse no desenvolvimento de processos para a obtenção de compósitos do tipo *in situ* por controle de precipitação no estado líquido, tem aumentado nos últimos anos devido principalmente à sua elevada operacionalidade e a grande variedade de sistemas onde pode ser aplicado; basicamente toda liga que apresente uma fase primária na forma de partículas discretas com elevadas propriedades, como por exemplo compostos intermetálicos, pode se constituir em um compósito, onde o reforço é esta fase primária.

Como nos demais tipos de compósitos, o reforço deve se apresentar em quantidade adequada, ter pequenas dimensões, morfologia adequada às propriedades desejadas e estar bem distribuído na matriz. A quantidade de reforço incorporado à matriz depende da composição da liga, enquanto que sua morfologia, dimensões e distribuição dependem das condições de solidificação.

Fases de reforço intermetálicas são as mais comuns para os compósitos obtidos por precipitação a partir do estado líquido. Um intermetálico pode ser formado por dois ou mais elementos, produzindo uma nova fase com composição química, estrutura cristalina e propriedades físicas e mecânicas próprias, diferentes das apresentadas pelos elementos que o compõe. Geralmente apresentam elevada dureza e resistência mecânica e, quando dispersos numa matriz dúctil, conferem superiores propriedades mecânicas ao conjunto.

Em alguns compósitos, o intermetálico é usado como reforço de uma matriz com elevada temperatura de fusão, como no caso do compósito Nb-18,7%at Si [58], onde a matriz de Nb é reforçada com o intermetálico Nb₃Si, formado como fase primária na liga líquida. Este é um compósito para aplicação a elevadas temperaturas, uma vez que as temperaturas de fusão do reforço e matriz são em torno de, respectivamente, 1800°C e 2450°C.

Outro exemplo de compósito obtido por controle de formação de fases primárias é o constituído por Al reforçado com o intermetálico TiAl₃, para a aplicação em temperaturas superiores aquelas suportadas pelo material da matriz.

Este compósito tem sido investigado quanto a estabilidade térmica da fase usada como reforço. Estudos desenvolvidos por St John e Hogan [59] mostram que o intermetálico permanece estável quando tratado termicamente até a temperatura de 500°C, por 24h; para tratamento a

temperaturas mais elevadas, o intermetálico já apresenta degeneração por interação com a matriz, via difusão de átomos de sua interface.

Outro compósito *in situ* obtido por controle de precipitação no estado líquido, foi proposto por Verhoeven [60], baseado na liga Cu-Nb. O autor obtém lingotes pela fusão conjunta dos dois elementos, em forno de indução com atmosfera controlada, ou em forno de eletrodo consumível, onde o eletrodo é um arame de Nb revestido com Cu; nos dois processos, são obtidos, para várias composições da liga, uma matriz de Cu com dispersão uniforme de dendritas de Nb. Os lingotes são deformados à quente para alinhamento da estrutura, resultando numa matriz de Cu reforçada por fibras curtas de Nb.

Compósitos Cu-Nb têm sido investigados também por outros autores, como Trybus e Spitzig [61], Funkenbusch e Courtney [62], e Chumbley e Laabs [63], quanto a aspectos relacionados ao seu processamento, microestrutura e resistência mecânica.

A mesma técnica utilizada por Verhoeven na fabricação do compósito Cu-Nb foi usada para obtenção do compósito Cu-20%vol Ta por Spitzig e Krotz [64]. O autor analisa relações entre estrutura e propriedades do compósito obtido, obtendo como resultado a sua dependência com o espaçamento entre filamentos do reforço. Everett [65] estuda os mecanismos envolvidos na deformação destes compósitos.

Compósitos particulados também podem ser obtidos por controle da precipitação do reforço a partir de ligas no estado líquido. Um exemplo clássico são os compósitos obtidos a partir de ligas Al-Si hipereutéticas. Nestes casos, a fase primária constituída de cristais de Si pode se apresentar no material solidificado como agulhas ou fibras curtas, as quais podem ser alinhadas por efeito de processamento mecânico. No entanto, as partículas de Si podem se apresentar com morfologia poligonal ou globular se forem utilizados tratamentos modificadores de sua morfologia de crescimento (adição de Sr, por exemplo); neste caso o compósito resultante se caracteriza como particulado. Henderson entre outros [66] e Ward [67] têm desenvolvido estudos com estes compósitos, para aplicação na indústria automotiva.

Fases ou compostos interessantes podem ainda ser produzidos na matriz líquida por diferentes procedimentos, como por exemplo, por reações com gases injetados, adições de produtos que interajam com o líquido para a formação do reforço [68], etc.

Referências bibliográficas do Capítulo 2

- [1] BRACKE, P.; SCHURMANS, H.; VERHOEST, J. - "Inorganic Fibers and Composite Materials" - Pergamon Press, Oxford, U.K. 1983.
- [2] CARVALHO, B.; ROBERT, M.H. - "Microstructural modifications in Al-5.7%Cu-30%vol Al₂O₃ fibers during isothermal heat treatment"- 32nd Annual Conference of Metallurgists, Quebec, Canadá, agosto de 1993, vol 13, p 227-239.
- [3] LI, Q.; McCARTNEY, D.G.; WALKER, A.M. - "Influence of Safimax fibers on microstructure and microsegregation in an Aluminium alloy"- Proc. 4th European Conference on Composite Materials, setembro 1990, Stuttgart, Alemanha, p 351-356.
- [4] MORTENSEN, A.; CORNIE, J.A.; FIEMINGS, M.C. - "Columnar dendritic solidification in a metal -matrix composite"- *Metallurgical Trans. vol 19A*, março 1988, p 709-721.
- [5] ROHATGI, P.; WEAVER, S.C. - "Metal Matrix Composites - Advances in Materials Technology: MONITOR". *UNIDO*, n.17, fevereiro de 1990.
- [6] TURENNE, S.; et alii - "Abrasion behavior of particulate reinforced composites" - Proc. Int. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canadá, setembro de 1990, p 271-276.
- [7] MARSDEN, K. - "Commercial potentials for composites" - *Journal of Metals*, junho de 1985, p 59-62.
- [8] CHADWICK, G.A.; STUBBINGTON, C.A. - "High quality squeeze casting of monolithic reinforced Al alloys"- *The Foundryman*, dezembro de 1991, p 471-474.
- [9] Metal Matrix Composite Information and Analysis Center, Defense Advanced Research Projects Agency, EUA, 1986. Relatório privado.

- [10] ICI - Imperial Chemical Industries, Inglaterra. SAFFIL Catalog, 1990.
- [11] OKADA, A.; YOSHINAGA, Y. - "Wear and frictional characteristics of C-fiber-(Al-Cu) composites" - *Trans. of the Japan Institute of Metals*, vol 5, n. 10, 1984, p 723-729.
- [12] OKADA, A.; KOGUCHI, H. - "Dry wear of Al-chopped C fiber composites fabricated by the powder metallurgical process" - *Trans. of the Japan Institute of Metals*, vol 24, n. 2, 1983, p 101-108.
- [13] PANCHAL, J.M.; VELA, T.; ROBISH, T. - "Ferro-TiC metal matrix composites for high performance tooling and engineering applications". Proc. Int. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canadá, setembro de 1990, p 245-260.
- [14] DUDEK, H.J.; LEUCHT., R.; ZIEGLER, G. - "SiC-fibre reinforced Ti alloys: processing, interfaces and mechanical properties"- Proc. 4th European Conference on Composite Materials, setembro de 1990, Stuttgart, Alemanha, p 339-343.
- [15] BROUTMAN, L.; KROCK, R. - "Composite Materials - Metallic Matrix Composites", vol 4 - Academic Press, New York, London, 1974.
- [16] VACCARI, J.A. - "Já chegaram os compósitos com matriz de Al fundido"- *Máquinas e Metais*, dezembro de 1991, p 28-35.
- [17] DONOMOTO, N.; et alii - "Ceramic fiber reinforced pistons for high performance Diesel engines"- SAE Technical Paper n. 83052, Detroit, EUA, 1983.
- [18] BRUSETHANF, S.; REISO, O.; RUCH, W. - "Extrusion of particulate-reinforced Al billets made by D.C. casting" - Proc. Int. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canadá, setembro de 1990, p 173-179.

- [19] JEFFREY, P.W.; HOLCOMB, S. - "Extrusion of particulate- reinforced Al matrix composites" - idem, p181-186.
- [20] CHAWLA, K.K. - "Composite Materials - Science and Technology" - Springer-Verlag, New York, 1987.
- [21] MASSON, J.J.; et alii - "Optimization of the processing parameters and mechanical behaviour of a Carbon fibre reinforced Al-matrix composite" - Proc. 12th RISO International Symposium on Materials Science, setembro 1991, Roskilde, Denmark, p 509-514.
- [22] PIGGOTT, M.R. - "Load Bearing Fibre Composites" - Int. Series on the Strength and Fracture of Materials and Structures, Pergamon Press., 1980.
- [23] KREIDER, K.G.; PREWO, K.M. - "Metal Matrix Composites", Series on Composite materials, vol 4. - Academic Press, New York, 1974.
- [24] SMITH, P.R.; FROES, F.H. - - Journal of Metals, 36, 19, março de 1984, p 19- 25
- [25] CARON, S.; MASOUNAVE, J. - "A literature review on fabrication techniques of particulates reinforced metal composites" Proc. Int. Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Montreal, Canadá, setembro de 1990, p 79-86.
- [26] BRYGMANN, U.; LINDQVIST, J.O. - "Mechanical properties and abrasion resistance of some metal matrix composites produced by HIP" - Proc. 12th RISO International Symposium on Materials Science, setembro 1991, Roskilde, Denmark, p 265-270.
- [27] BOJSOE-JORGENSEN, P.; et alii - "Texture in neodymium-iron-boron permanent magnets"- idem, p 277-282.
- [28] MORTENSEN, A. et alii - "Kinetics of fiber preform infiltration" - ASM World Conf. on Composite Casting, Chicago, EUA, 1988, paper n.32.

- [29] CLYNE T.W.; BADER, M.G. - "Analysis of a squeeze infiltration process for fabrication of metal matrix composites"- Proc. 5th Int. Conference on Composite Materials, TSM-AIME, Warrandale, 1985, p 755-771.
- [30] CORNIE, J.A.; et alii - "Processing of metal and ceramic matrix composites" - *Ceramic Bulletin*, vol 65, n.2, 1986, p 293-304.
- [31] HUGHES, I.R.; et alii - "Microstructure-property relationships in spray deposited Al-SiC metal matrix composites" - Proc. of Metal Matrix Composites: Property Optimisation and Applications, City Conference Centre, London, novembro de 1989, paper n. 17.
- [32] WARD-CLOSE, C.M.; PARTRIDGE, P.G. - "Production and properties of continuously reinforced Ti alloy metal matrix composite" - idem, paper n. 8.
- [33] BROOKS, R.G.; et alii - "The Osprey process" - *Powder Metallurgy*, n.2, 1977, p 100-102.
- [34] TSAKIROPOULOS, P. - "Atomização de metais - ciência e aplicações" - Curso oferecido no IPEN, São Paulo, março de 1993.
- [35] MEHRABIAN, R.; et alii - "Casting of partially solid metals and nonmetals composites"- SDCE Int. Die Casting Exposition and Congress, june 1977, Winsconsin, EUA, p 1- 13.
- [36] MAY, W.A.; MIDSON, S.P.; YOUNG, K.P. - "Semi-solid metal forming of highly loaded XD™ Al alloy composites" - idem, p 390-397.
- [37] KIUCHI, M.; SUGIYAMA, S. - "Application of mashy metal processing and forming technologies to manufacturing fiber reinforced metals"- Proc. 2nd Int. Conference on the Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Cambridge, EUA, junho de 1992, p 382-389.

- [38] MIWA, K.; TAKASHI, I.; OHASHI, T. - "Fabrication of SiC whisker reinforced Al alloy matrix composite by compocasting process" - *idem*, p 398-405.
- [39] LONG, T.T. et alli. - "Wear resistance of Al-Si alloys and Aluminium matrix composites"- *Materials Transactions, JIM*. 32, no. 2(Feb.) 1991, p 181-188.
- [40] ARSENAUT, R.J. and TAYA, M. - "Termal residual stress in metal matrix composites" - *Acta. Metall.* 35, 1987, p 651-656.
- [41] METCALF, A. - *Interface in Metal Matrix Composite*, Academic Press, 1987, New York and London.
- [42] RAVACHANDRAN, K.S. and DWARAKOASA, E.S. - "Advanced aerospace Al alloys" *Jornal of Metals*, 39, n 5 (May) 1987, p 28-31.
- [43] FATELNIC, M.P., VARIN, R.A. and WRONSKI, - "As cast structure and effects of temperature in an Al-Si metal matrix composite whit Ni_3Al -type ribbons" *Z. Metallkde.* 83, n 4 (Apr.) 1992, p 227-235.
- [44] FISHMAN, S.C., - "In-situ and near-net shape processin of composites" *Journal of Metals*. 39, no. 5(May) 1987, p 26-27.
- [45] ASKELAND, D. R. "The Science and Engineering of Metals". Von Nortrand Reinhold, 1987, (International).
- [46] MAY, J. - "direction solidification: A new route for eutetic alloys in tough application". *Journal of Metals*, v.19, p 17-20, 1967.
- [47] GÜCER, D., PARILDAR, N. and KINIKOGLU, G. - "Effect of growth geometry on the structure and phase orientation of Al_3Ni -Al in situ composite". *Materials Science and Engineering*, AIII, 1989, p 163-166.
- [48] KHAN, S. - "Hardness and mechanical property relationships in directionally solidifieds Al-Si eutetic alloys with different Si morphologies". *Journal of Materials Science*, 28, 1993, p 5957-5962.

- [49] TERAQ, N. - "Effect of copper and manganese on the mechanical properties of metallic composite materials based on the eutectic Al-5,7%Ni alloy". *Journal of Materials Science*, 20, 1985, p 4021-4025.
- [50] TERAQ, N. and GROGNA, E. - "Effect of magnesium addition on the mechanical properties of metallic composite materials based on the eutectic Al-5,7%Ni alloy". *Journal of Materials Science*, 22, 1987, p 757-760.
- [51] TERAQ, N. - "Influence of lithium on the mechanical properties of metallic composite materials based on the eutectic Al-5,7%Ni alloy". *Journal of Materials Science*, 20, 1985, p 4021-4025.
- [52] SAUTHOFF, G. - "Intermetallic alloys - Overview on new materials developments for structural applications in West Germany". *Z. Metallkde.*, 81, 1990, p 855-861.
- [53] COCKERAM, B., SAQUIB, M., OMLOR, R., SRINIVASAN, R., MATSON, L. E. and WEIS, I. "Characterization of silicide precipitates in primary Nb phase in Nb - 10% Si in-situ Composite". *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 1991, p 393-398.
- [54] CHANG, K. M., BEWLAY, B. P. SUTLIFF, J. A. and JACKSON, M. R. - "Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics". *JOM*, June 1992, p 59-63.
- [55] VAN VLACK, L.H. "Principios de Ciência e Tecnologia dos Materiais". Editora Campos, 1984, Brasil.
- [56] JUNG, I. and SAUTHOFF, G. "Creep behaviour of the intermetallic B2 phase (Ni,Fe)Al with strengthening soft precipitates". *Z. Metallkde.*, 80, 1989, p 484-489.
- [57] YEH, Y-H., NAKASHIMA, H., KURISHITA, H., GOTO, S. and YOSSHINAGA, H., "Threshold stress for high-temperature creep in particle strengthened Al-1.5 vol%Be alloys". *Materials Transactions, JIM*, 31, 4 1990, p 284-292.

- [58] COCKERAM, B., LIPSITT, R., SRINIVASAN, R. and WEIS, I. "Phase relationships in Nb - 18.7 at/o Si in-situ Composite". *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 1991, p 2109-2114.
- [59] St JOHN D. H., and HOGAN, L. M., "Thermal stability in the Al-Al₃Ti system". *Journal of Materials Science*, 15(1980), 2369-2375.
- [60] VERHOEVEN, J. D., GIBSON, E. D., SCHMIDT, F. A. and FINNEMORE, D. K. "Preparation of Cu-Nb alloys for multifilamentary *in situ* superconducting wire". *Journal of Materials Science*, 15(1980), 1449-1455
- [61] TRYBUS, C. L., and SPITZIG, W. A., "Characterization of the strength and microstructural evolution of a heavily cold rolled Cu-20% Nb composite". *Acta Metallurgica*, 37, 7(1989), 1971-1981.
- [62] FUNKENBUSCH, P. D. and COURTNEY, T. H., "On the strength of heavily cold worked *in situ* composite". *Acta Metallurgica*, 33, 5, 1985, p 913-922.
- [63] CHUMBLEY, L. S. and LAABS, F.C., "Observation of Nb filaments in Cu-Nb *in-situ* composites". *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(1991), p 2097-2101.
- [64] SPITZIG, W. A. and KROTZ, P. D., "Comparison of the strengths and microstructures of Cu-20% Ta and Cu-20% Nb *in-situ* composites". *Acta Metallurgica*, 36, 7 1988, p 1709-1715.
- [65] EVERETT, R. K. - "Strengthening mechanisms in deformation processed composite materials", *Scripta Metallurgica*, 22 1988, p 1227-1230.
- [66] HENDERSON, N.G.; et alii - "High temperature rheology of novel MMC based on Al/high Si alloys" - Proc. 2nd Int. Conference on the Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Cambridge, EUA, junho de 1992, p 349-358.

- [67] WARD, P.J.; et alii - "Semisolid processing and microstructure in MMCs based on hypereutectic Al/Si alloys" - *Idem*, p 440-446.
- [68] CHU, M. G. and PREMKUMAR, M. K. "Mechanism of TiC formation in Al/TiC *in situ* metal-matrix composites" - *Metallurgical Transactions A*, 24A, december 1993, p 2803 - 2805.

Capítulo 3

O sistema Al-Nb e a possibilidade de obtenção do compósito *in situ* Al - NbAl₃

3.1. Introdução

Os metais refratários como Ti, Mo, W, Nb, Ta, por apresentarem elevado ponto de fusão, têm potencialidade para aplicações estruturais a elevadas temperaturas, com variáveis possibilidade de aplicações na industria aeroespacial e de componentes eletrônicos. Estes metais, por apresentarem tendência à oxidação entre 200° e 425°C, quando são rapidamente contaminados e fragilizados [1]; devem ser protegidos quando aplicados a elevadas temperaturas. Por exemplo, o filamento de W de um bulbo de luz é protegido pelo vácuo.

O uso dos metais refratários na forma de ligas, com composição estequiométrica equivalente à fase intermetálica, é proposto para aplicação estrutural, devido à estabilidade mecânica destas fases a temperaturas elevadas, e à maior resistência à corrosão do intermetálico, quando comprado com o metal base, [2]. Contudo, a fase intermetálica apresenta elevada fragilidade a temperatura ambiente, que pode ser atenuada pela introdução de elementos de liga que lhe confira a ductilidade necessária para sua aplicação estrutural [3].

Ligas eutéticas, onde a fase matriz é o próprio metal refratário e o reforço é o composto intermetálico, têm sido investigadas; a adição de Si aos metais refratários, na composição eutética, resulta na obtenção do compósito com matriz da fase intermetálica reforçada com a fase intermetálica [4]. Ligas com composição estequiométrica diferente da composição do eutético também tem sido objeto de pesquisas [5]; neste tipo de ligas a segunda fase funcionam como reforço da matriz, e podem ser direcionadas por deformação mecânica imposta às ligas.

A algumas ligas do sistema Al-Ti, que permitem a obtenção de estruturas com matriz dúcteis reforçadas com a fase intermetálica que a compõe, têm sido investigadas quanto a estabilidade mecânica da fase em temperaturas mais elevadas que a ambiente, devido principalmente às propriedades de fases intermetálicas a eles associados[6].

A possibilidade de obtenção de compostos intermetálicos com base em metais refratários, como por exemplo a fase Nb_3Al de propriedades supercondutoras, ou propriedades mecânicas a elevadas temperaturas, como aluminatos de Nb reforçados com cerâmicos, tem despertado o interesse dos pesquisadores em investigar as condições termodinâmicas para obtenção destes compósitos [7].

Dentre os sistemas com comportamento deste tipo se destaca o constituído por Al e Nb, que representa um interessante potencial para, principalmente, o mercado brasileiro, dada a alta disponibilidade no país destes elementos.

Este sistema, por apresentar fases intermetálicas com elevado ponto de fusão, propriedades físicas e térmicas, pode se tornar importante na obtenção de ligas para aplicação estrutural e na fabricação de componentes para aplicações a elevadas temperaturas. No entanto, é ainda pouco explorado, mas as suas potencialidades associadas aos crescentes requisitos de qualidade, em condições de trabalho cada vez mais severas, para materiais de uso em engenharia, levam à pertinência da sua exploração.

3.2. Diagramas de fases Al-Nb

O diagrama de fases Al-Nb para todas as composições dos dois elementos é ainda assunto de controvérsias e estudos. Particularmente imprecisas são as linhas *liquidus* apresentadas, havendo ainda sérias dúvidas quanto aos limites de solubilidade do Nb em Al e do Al em Nb e a presença de reações invariantes.

Alguns estudos mais importantes, no entanto, podem ser apresentados:

- Elliott e Shunk [8], baseado na análise de resultados publicados em 31 referências, concluem que o sistema Al-Nb apresenta tres fases intermediárias $NbAl_3$, Nb_2Al e Nb_3Al , com a primeira de formação congruente e as outras duas de formação peritética. Os autores propõe o diagrama de fases Al-Nb, apresentado na Figura 3.1

Pode ser observada a presença de várias reações a temperaturas invariantes e as fases características deste sistema, com suas respectivas temperaturas de formação e composição química.

Podem ser observadas as reações:

- (a) peritética $L + NbAl_3 \rightarrow Al-\alpha$,
na temperatura de $661 \pm 0,5^\circ C$
- (b) eutética $L \rightarrow NbAl_3 + Nb_2Al$,
na temperatura de $1550^\circ C$
- (c) peritética $L + Nb_3Al \rightarrow Nb_2Al$,
a temperatura de $1870^\circ C$.
- (d) peritética $L + Nb \rightarrow Nb_3Al$,
a temperatura de $1960^\circ C$

Podem ser notadas também que as fases estáveis a temperatura ambiente são:

- (a) α - solução sólida de Al e Nb
- (b) A - intermetálico $NbAl_3$
- (c) B - intermetálico Nb_2Al
- (d) C - intermetálico Nb_3Al
- (e) β - solução sólida de Nb e Al.

Os parâmetros da estrutura cristalina e composição dessas fases, segundo o estudo de Elliott e Shunk [8], são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características das estruturas cristalinas das fases do sistema Al-Nb [8].

Fase	Com posição		Ti po de Estrutura	Protótipo
	% p Nb	% at Nb		
Al - α	0,2	☐ 0,067	CFC	Cu
$NbAl_3$	53,4	25	tetragonal	$TiAl_3$
Nb_2Al	80 - 86	58,7 a 68	tetragonal	$\bullet CrFe$
Nb_3Al	86 - 94	68 a 82	tetragonal	Cr_3Si
Nb - β	92 - 100	77 a 100	CCC	W

A Figura 3.2 mostra a região rica em Nb do diagrama Al-Nb, nesta região ligas com até 53,4% em peso de Nb são constituídas; à temperatura ambiente duas fases estão presentes: solução sólida de Al contendo até 0,067%at Nb e intermetálico do tipo $NbAl_3$ [9].

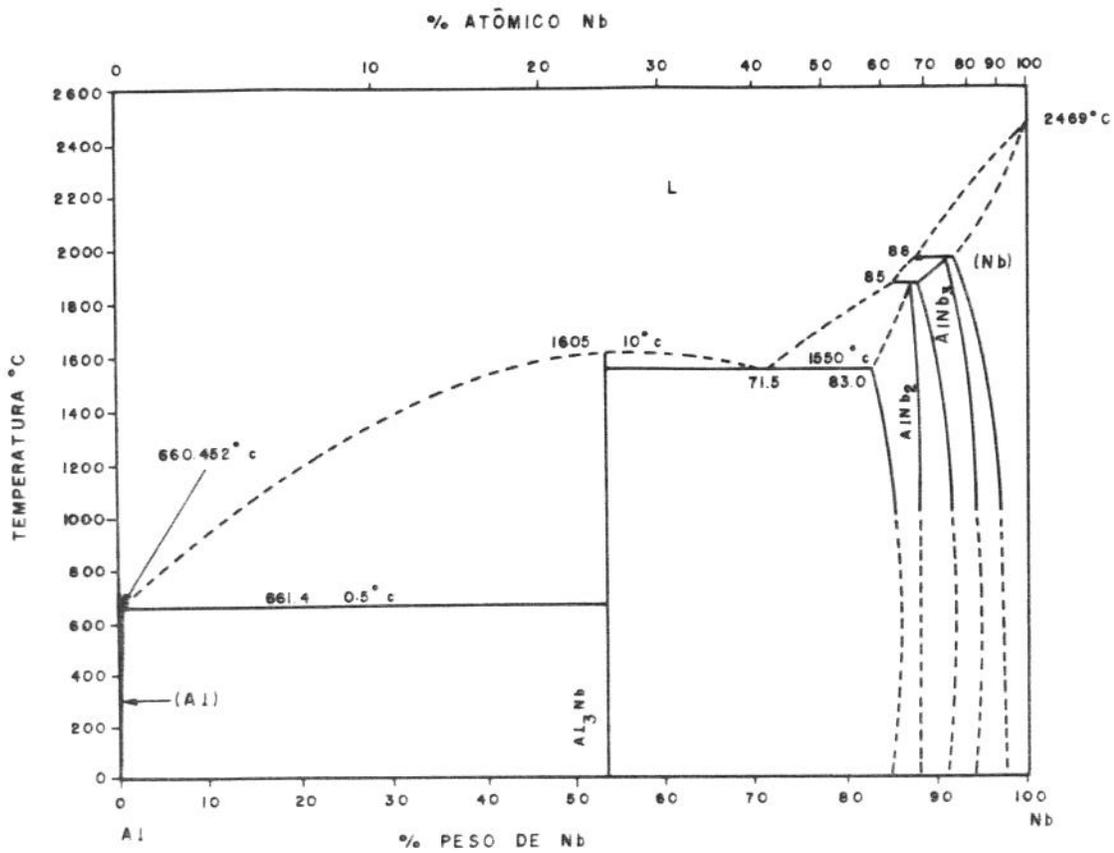


Figura 3.1 - Diagrama de fases Al-Nb segundo Elliot e Shunk [8].

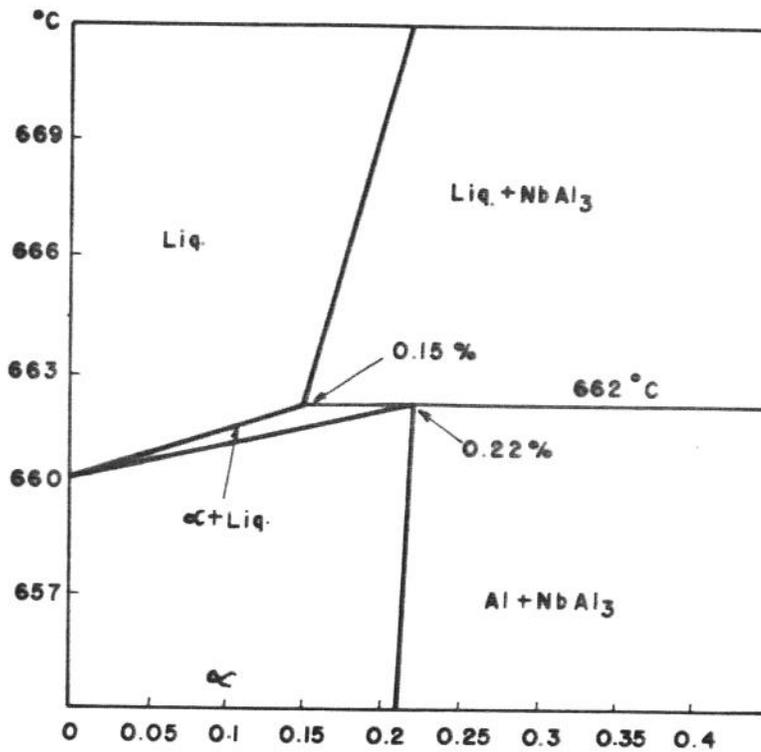
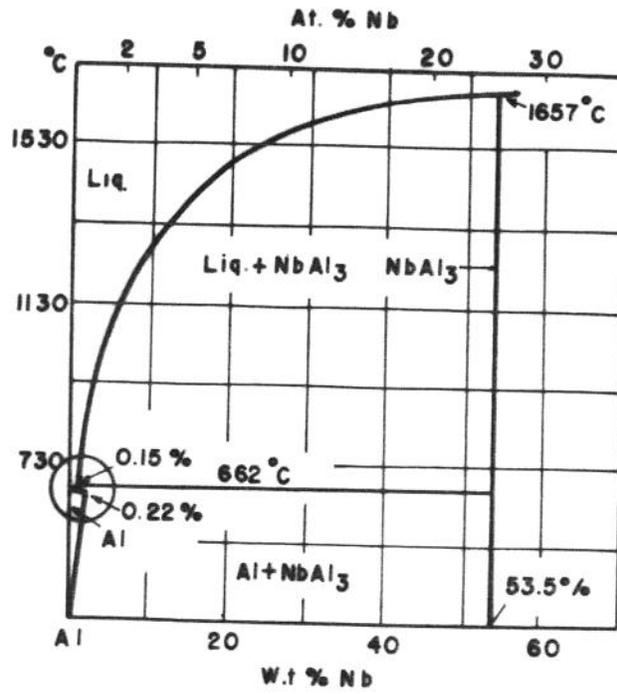


Figura 3.2 - Região de início do diagrama de fases Al-Nb, com detalhe do início do diagrama segundo Mondolfo [9].

A reação peritética próxima à extremidade do diagrama referente a 100% de Al, que ocorre a temperatura de $661 \pm 0,5^\circ\text{C}$, e envolve a matriz líquida e a fase intermetálica NbAl_3 , de particular interesse para este trabalho, é melhor observada no detalhe do diagrama apresentado na Figura 3.2.

- Estudos do sistema Al-Nb feitos por Jorda e co-autores [10], utilizando diferentes técnicas experimentais, resultam no diagrama de fases mostrado na Figura 3.3.

Segundo os autores, o sistema Al-Nb apresenta as seguintes fases e reações:

(a) a solução sólida Nb- β , de estrutura CCC, atinge 21,5%at Al a $2060 \pm 10^\circ\text{C}$, quando ocorre reação peritética. A 1000°C a solubilidade do Al no Nb foi determinada como sendo de 9%at;

(b) a fase Nb_3Al , fase δ (delta), tetragonal, 21,5%at Al, se forma via reação peritética entre o líquido, com 28%at Al e a solução sólida do Nb com 21,5%at Al;

(c) para maior concentração de Al, a fase Nb_2Al , fase, tetragonal, se forma via reação peritética, $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{líquido com } 32\% \text{at Al} \rightarrow \text{Nb}_2\text{Al}$;

(d) para concentração de Al maiores que a da fase Nb_2Al , tem-se a última fase intermediária, a fase NbAl_3 , tetragonal, de formação congruente, com aproximadamente 75%at Al;

(e) a reação eutética, entre as fase σ e NbAl_3 , ocorre a uma temperatura de 1590°C , em ligas contendo 55%at Al.

Os resultados obtidos por Jorda diferem dos resultados de Lundin, apresentados por Elliott e Shunk, com relação à solubilidade do Al no Nb, e quanto a composição de formação do eutético.

- Shilo e co-autores [11], ao estudarem a entalpia de formação dos aluminatos de Nb, obtêm resultados referentes à solubilidade do Al no Nb bem mais próximos dos obtidos por Jorda.

A discrepância entre os valores de limites de solubilidade do Al no Nb obtidos por Jorda e Shunk é atribuída por Shilo, em parte, aos diferentes procedimentos experimentais adotados pelos autores; os resultados de Jorda seriam mais confiáveis devido ao processo de resfriamento rápido por ele utilizado. A maior velocidade no resfriamento da liga, à partir das elevadas temperaturas envolvidas neste tipo de estudo, evitaria maiores perdas do Al por evaporação.

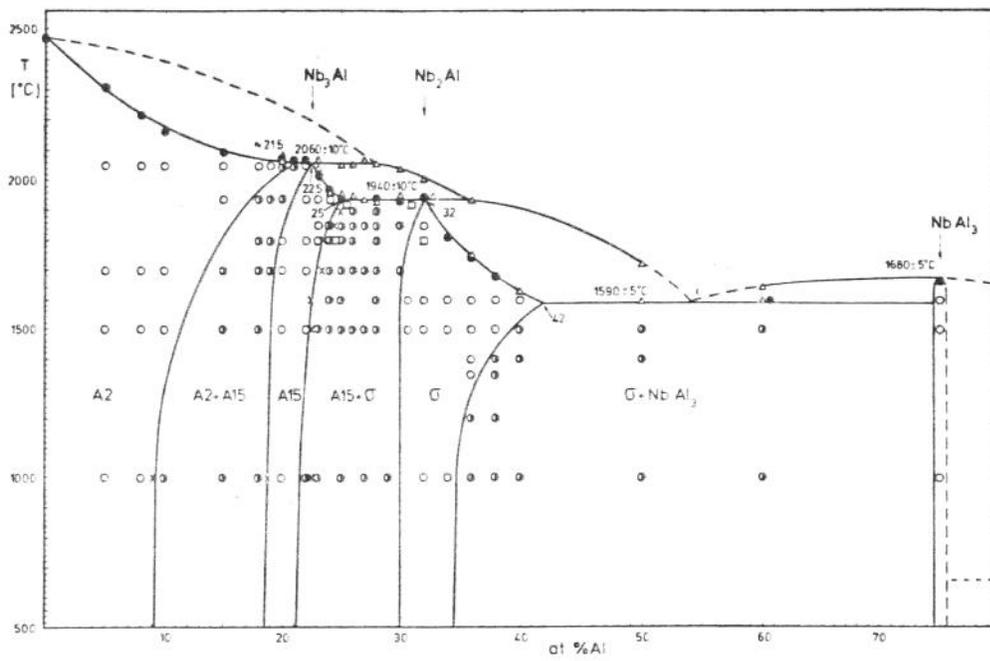


Figura 3.3 - Diagrama de fases Al-Nb segundo Jorda [10].

• Kaltenbach e co-autores [12], ao estudarem o sistema Al-Nb, concluem que as análises metalográficas das ligas com composição entre 45 e 40 %at Nb não confirmam a composição do ponto eutético reportada por Ludin. A composição determinada para tal ponto é um pouco superior a 45%at Nb, que está mais de acordo com o resultado obtido por Jorda.

Quanto às ligas de interesse para o presente trabalho, quais sejam, as constituídas de Al- α (a ser denominada matriz) contendo o intermetálico NbAl₃ como fase dispersa (a ser denominado reforço, no composto), é consenso entre os diagramas apresentados que são formadas na faixa de composição 0,2 % em peso de Nb ou 0,067 %at de Nb. Nesta região, somente uma reação invariante, a peritética $L \rightarrow \text{Al-}\alpha + \text{NbAl}_3$ está presente.

3.3. Reações e transformações peritéticas

3.3.1 A reação peritética

Reação peritética é a que ocorre entre uma fase primária sólida (pré-peritética), e um líquido, de composição dita peritética, para a formação de uma segunda fase; à temperatura constante.

Esta reação pode ser escrita da seguinte forma:



A Figura 3 4 mostra um diagrama hipotético, onde ocorre reação peritética, com indicação de fases em equilíbrio, temperaturas e composições.

Segundo St.John [13], quando do resfriamento de uma liga genérica com composição C_x , entre C_{LP} e C_{SP} , para temperaturas a partir da *liquidus* há nucleação de cristais da fase pré-peritética β à partir do líquido saturado no elemento Nb. Com o prosseguimento do resfriamento, a quantidade relativa da fase β aumenta, seja por crescimento dos cristais inicialmente formados ou por nucleação de novos cristais β , enquanto a composição do líquido diminui segundo a linha *liquidus*, até atingir a composição C_{LP} , na temperatura T_P .

Nesta temperatura ocorre a reação invariante peritética

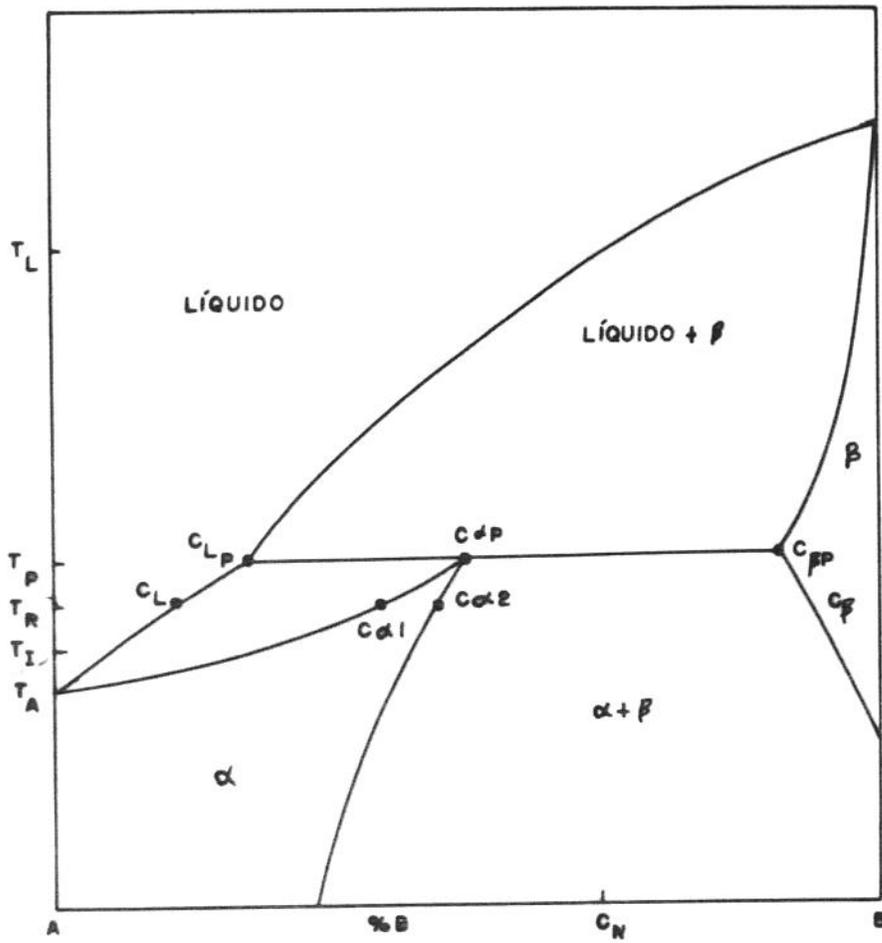


Figura 3.4 - Diagrama hipotético de fases com reação peritética.

$L (C_{Lp}) + \beta \rightarrow \alpha (C_{Sp})$. A fase primária pré-peritética β atua como nucleante da secundária, produto da reação.

O efeito nucleante de fases pré-peritéticas é amplamente conhecido e utilizado na prática para o refino de grãos de estruturas fundidas de Al e ligas, pelo uso de $TiAl_3$ [14].

O efeito principal da reação peritética é a perfeita interação entre a fase primária e a secundária resultante da reação. Em condições de equilíbrio toda a fase pré-peritética é consumida na reação. No prosseguimento do resfriamento a partir da temperatura peritética, o processo de solidificação ocorre por crescimento, no líquido, da fase α formada, até o seu esgotamento. À temperatura ambiente, sob condições de equilíbrio, esta liga é constituída, portanto, somente de uma fase, α .

A solidificação de ligas com teores C_x de Nb, superiores a C_{Sp} , acontece através dos seguintes eventos:

(a) Inicialmente cristais β , da fase $NbAl_3$, nucleiam na temperatura logo abaixo da linha *liquidus*, a partir do líquido saturado de Nb. Com o resfriamento a quantidade de $NbAl_3$ aumenta por crescimento dos cristais inicialmente nucleados ou por nucleação de novos cristais, dependendo das condições de solidificação impostas às ligas, a partir da saturação localizada do líquido, enquanto a composição deste diminui sobre a linha *liquidus* até a temperatura de 661°C, quando a quantidade de Nb no líquido é de aproximadamente 0,15%atm; nesta temperatura ocorre a reação peritética entre os cristais intermetálicos e o líquido.

(b) A reação peritética se dá segundo a equação



o que resulta na formação da camada de Al- α com 0,22 %at Nb em torno das partículas intermetálicas.

(c) Abaixo de 661°C prossegue a solidificação da matriz, que apresenta baixa solubilidade do Nb, aproximadamente 0,067 %at Nb, na temperatura ambiente.

O resultado, à temperatura ambiente, é a presença de partículas da fase intermetálica distribuída na matriz de Al- α .

3.3.2 - A transformação peritética.

Diferentes pesquisadores têm discutido o conceito de reação peritética e introduzido um novo, o de transformação peritética. Por definição, a reação peritética ocorre pelo contato da fase sólida primária já formada com o líquido de composição adequada, o que só acontece por um período de tempo limitado. Uma vez formado o produto de reação, este bloqueia o contato dos reagentes, cessando, em princípio, a reação. O que ocorre em sequência é a transformação peritética, isto é, o crescimento da fase resultante da reação.

Na reação peritética há formação de um envelope de α , com composição C_{sp} , nos contornos da fase β . A partir daí tem início a transformação peritética onde o envelope de α engrossa pela difusão de átomos de B através do envelope, segundo St. John [13,15]. Os autores explicam a transformação peritética e crescimento do α como consequência da interdifusão entre átomos de β e α , na interface β/α , e de α e líquido, na interface correspondente. A transformação peritética termina com a solidificação da matriz.

A cinética de crescimento da camada de recobrimento da fase β , ou de crescimento da fase resultante da reação peritética é estudada pelos autores.

A espessura da camada do envelope foi determinada por St. John e Hogan [15], como sendo função do tempo e do coeficiente de interdifusão, na faixa de composição do envelope entre $C_{\alpha 1}$ e $C_{\alpha 2}$ da Figura 3.4, para ligas Al-Ti, e Cd-Ag.

A fase α pode precipitar diretamente do líquido, quando este começa a ficar progressivamente rico em componente A, com a diminuição da temperatura. Esta precipitação pode aumentar a espessura do envelope, sem influência da difusão de átomos de B [13].

Vários estudos têm verificado a influência da taxa de resfriamento sobre a reação e a transformação peritéticas. O trabalho de St. John e Hogan [16], realizado com ligas Al-Ti, Cd-Ag e Zn-Cu, conclui que a reação peritética se dá para diferentes taxas de resfriamento, embora as taxas aplicadas no trabalho possam ser consideradas baixas.

Kerr e co-autores [17], ao estudarem transformações peritéticas em ligas Al-Ti, concluem que a reação peritética só ocorre para baixas taxas de resfriamento, que o aumento na taxa de resfriamento modifica a morfologia da fase pré-peritética tornando-a mais irregular e, que para altas taxas de resfriamento, pode ocorrer solidificação de solução supersaturada com diminuição da quantidade de fase properitética.

Titchener e Spittle [18], por outro lado, observam a ocorrência de transformação peritética nas ligas Zn-Cu e Sn-Sb apenas com baixas taxas de resfriamento.

Maxwell e Hellawell [19], observam reação peritética em ligas Al-Ti com composição inferior a 5,0 % em peso de Ti; segundo os autores a ocorrência da reação é muito sensível à taxa de resfriamento imposta à liga.

Para finalizar, a presença da reação peritética garante perfeita interação entre as fases, isto é a ausência de interfaces deletérias.

No sistema Al-Nb a reação peritética, que ocorre entre o intermetálico $NbAl_3$ e o líquido, resulta na formação de uma camada de Al, rica em Nb, em torno do intermetálico; tal camada favorece a perfeita interação entre o intermetálico e a matriz de Al, na fabricação de compósitos. Há reação e transformação peritética.

A obtenção de compósitos do tipo *in situ*, no sistema Al-Nb, onde a matriz de Al é reforçada com o intermetálico $NbAl_3$, é favorecida pela presença da fase de transição entre o intermetálico e a matriz. A presença desta fase representa uma interface isenta de defeito, o que garante uma perfeita estabilidade mecânica do compósito.

Não foram identificados, na literatura, trabalhos referentes ao estudo de transformação peritética em ligas do sistema Al-Nb, sendo disponíveis, no entanto, estudos de ligas Al-Ti, cuja fase $TiAl_3$ é o protótipo da fase $NbAl_3$.

3.4. O intermetálico $NbAl_3$

As fases intermetálicas são caracterizadas por apresentarem estrutura cristalina com átomos vizinhos diferentes. Este arranjo torna as fases intermetálicas duras e não dúteis. Tais fases modificam as propriedades mecânicas de metais ou ligas quando presentes na forma de partículas de pequenas dimensões e bem distribuídas.

O intermetálico $NbAl_3$ apresenta uma estrutura cristalina cujo arranjo é mostrado na Figura 3.4. Esta fase é tetragonal, com 8 átomos por célula unitária. Seus parâmetros de rede são: $a = 3,841 \pm 0,001 \times 10^{-10} \text{m}$ e $c = 8,609 \pm 0,001 \times 10^{-10} \text{m}$ [10]. Tem formação congruente na temperatura de 1680°C , com a composição de 53,4 % em peso de Nb.

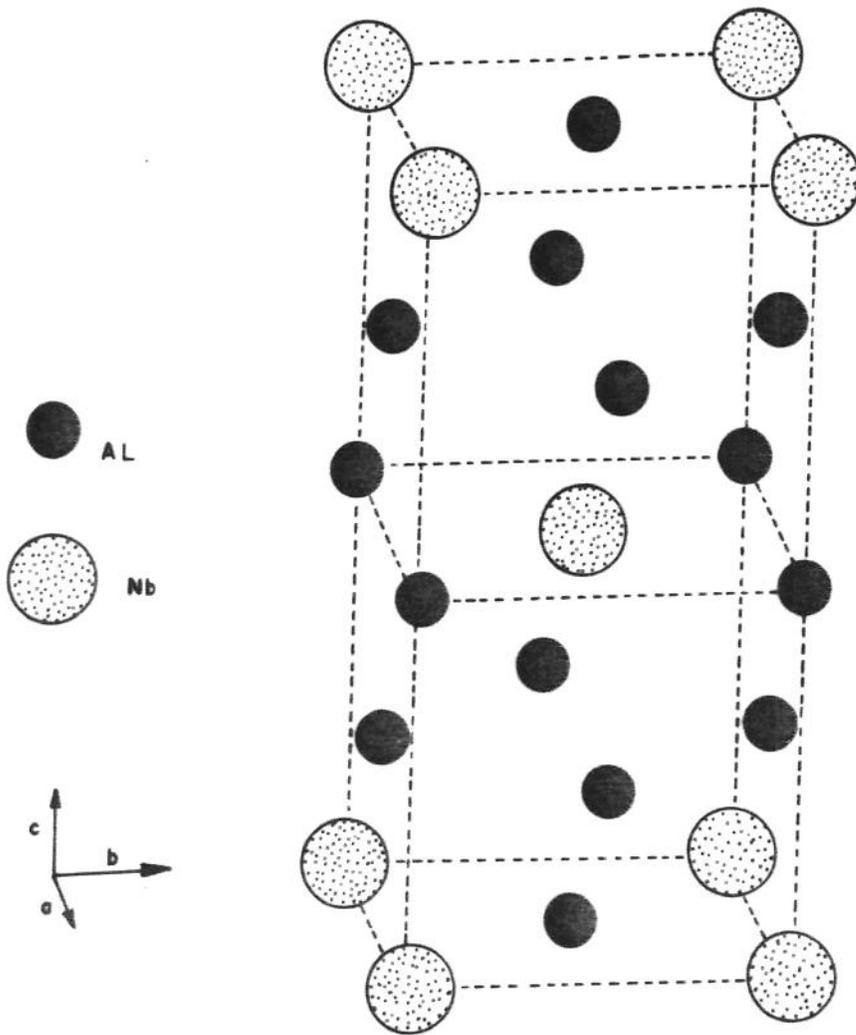


Figura 3.5 - Arranjo cristalino do intermetálico NbAl₃

A forma de crescimento do $NbAl_3$, à partir do estado líquido, é facetado. A morfologia final do cristal pode depender das condições de resfriamento impostas à liga, à semelhança do que ocorre com $TiAl_3$ em ligas Al-Ti. Para este sistema, St.John [20] observa que reduzidas taxas de resfriamento resultam em intermetálicos com morfologia tipo bloco; Backerud [21] obtém tres tipos diferentes de morfologia para o $TiAl_3$, dependentes da taxa de resfriamento da liga: tipo pétala, bloco ou lâminas resultantes de taxas crescentes de extração de calor.

Morfologias dendríticas em fases pré-peritéticas são também possíveis, segundo Titchner [18], St.John [20] e Kerr [17], em situações de elevadas taxas de resfriamento.

Dados para o sistema Al-Nb são bastante raros; Beghi e co-autores [22], ao solidificar a liga Al-10% em peso Nb em condições muito particulares, altas raxas de resfriamento, envolvendo velocidade de solidificação da ordem de 10^6 °C.s⁻¹, obtem partículas do intermetálico $NbAl_3$ com morfologia irregular, tendendo a globular, com dimensões da ordem de 0,2 a 0,4µm.

3.5. $Al_{líquido} + NbAl_3$

A obtenção do compósito *in situ* Al + $NbAl_3$ depende, fundamentalmente, do comportamento da fase intermetálica no Al líquido. Fatores como a decantação das partículas intermetálicas e o conseqüente efeito na distribuição do reforço, e a sua sobrevivência na matriz líquida, irão determinar a viabilidade da produção e uso do compósito.

3.5.1. Decantação do $NbAl_3$ no Al líquido.

Num compósito, é de fundamental importância a homogênea distribuição das partículas do reforço na matriz. Na adição de partículas sólidas a líquidos, cuidados devem ser tomados quanto as suas densidades relativas para evitar o acúmulo de partículas nas partes inferiores dos moldes.

A velocidade de queda de uma partícula sólida em metal líquido devido somente ao efeito da gravidade (sem influência de convecção), é estudada por Weinberg [23] para Sn e ligas PbSn.

A avaliação da velocidade é feita através da lei de Stokes, dada, para esferas, por:

$$v = \frac{2ga^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \quad (3)$$

onde,

v - velocidade final da partícula

a - raio da partícula

$\rho_1\rho_2$ - densidade da partícula e do líquido respectivamente

η - coeficiente de viscosidade do líquido

O autor observa que microporosidades e outras imperfeições que podem resultar em mudanças muito pequenas na densidade das partículas, podem ter significativa influência no seu movimento; conclui assim que a lei de Stokes não pode ser aplicada, com confiança, na determinação da velocidade de queda de partículas sem que haja uma determinação apurada da sua densidade e da viscosidade do metal líquido.

Robert [24] avalia a velocidade de decantação do intermetálico NbAl₃ no Al líquido, a 800°C, como sendo de 1,25 cm.hr⁻¹. Na sua avaliação, são consideradas partículas com geometria esférica de dimensão média de 20µm.

O efeito de decantação durante solidificação pode ser reduzido pelo direcionamento do avanço da interface sólido/líquido e aumento da taxa de resfriamento, de modo que as partículas sólidas sejam congeladas. O controle da decantação é particularmente importante na fundição de componentes a partir de estoques de compósitos.

3.5.2. Estabilidade do NbAl₃ no Al líquido.

O conhecimento da estabilidade de partículas do intermetálico NbAl₃ no Al líquido é de fundamental importância tecnológica, uma vez que estoques de compósitos devem ser refundidos para a fabricação de produtos finais

Os estoques podem ser produzidos como ligas-mãe, com composições variáveis e portanto com determinadas frações do reforço, que podem ser reduzidas ou aumentadas no produto final, pela diluição ou concentração da liga.

Na refusão da liga-mãe o intermetálico poderá ficar submetido a condições termodinâmicas não adequadas a sua sobrevivência (baixa

concentração, alta temperatura), podendo dissolver no caso da diluição da liga, ou coalescer, no caso de sua concentração.

Não foi encontrado na literatura qualquer estudo de estabilidade do intermetálico $NbAl_3$ no Al líquido, em composições hiperperitéticas, de interesse para este trabalho. No entanto, estudos de Robert [24] relacionados à diluição de ligas-mãe Al-Nb, podem dar uma idéia da cinética de dissolução do $NbAl_3$, quando adicionado ao Al em teores de Nb inferiores a C_{Sp} (condição onde a fase $NbAl_3$ não deve existir).

Seus resultados mostram que para temperaturas da ordem de $800^\circ C$, as partículas do intermetálico não só sobrevivem a tempos de retenção da ordem de 120min, como sofrem aumento em suas dimensões por aglomeração e coalescência.

A temperaturas elevadas, da ordem de $950^\circ C$, no entanto, os intermetálicos podem sofrer dissolução completa em 15min de retenção.

Estes resultados indicam a existência de uma ampla liberdade de reprocessamento de ligas Al- $NbAl_3$, sem dissolução do intermetálico, uma vez que temperaturas de $800^\circ C$ são limites máximos adotados na prática de fundição de Al e ligas. Quanto a forte tendência a coalescência, cuidados devem ser tomados para evitar a aglomeração de partículas do reforço.

3.6. O compósito Al + $NbAl_3$

A possibilidade de obtenção de compósito do tipo *in situ* Al- $NbAl_3$, mostra-se potencialmente interessante pela associação de propriedades das fases envolvidas, e pela oportunidade de se obter um compósito sem problemas de interface entre a matriz e o reforço, já que a interface é formada através de reação peritética.

Tabela 3.2 apresenta propriedades selecionadas do Al e do intermetálico $NbAl_3$. O Al apresenta elevada ductilidade, baixa resistência mecânica, baixa dureza com conseqüente baixa resistência ao desgaste e reduzida densidade. Apresenta ponto de fusão considerado médio, a $660^\circ C$.

Segundo Mondolfo [9], o intermetálico $NbAl_3$ apresenta densidade cerca de 1,7 vezes superior a do Al. É extremamente duro, e praticamente não apresenta deformação plástica. Seu ponto de fusão é elevado: $1680^\circ C$.

Tabela 3.2 - Propriedades selecionadas do Al e do NbAl₃ [9].

Propriedade	Al	NbAl ₃
Temperatura de fusão (°C)	660	1680
Densidade (g.m ⁻³)	2,7	5,4
Dureza Vickers (MN.m ⁻²)	290	5000
Expansão térmica (x 10 ⁻⁶ °C)	26	15

Quanto à liga Al-Nb, Mondolfo aponta o aumento da dureza do Al pela adição de Nb, que alcança 200 MN.m², pela adição de 0,2 % em peso Nb, e 450-500 MN.m² com 20% em peso de Nb; segundo o autor, a influência da adição de Nb, nestes teores, sobre o limite de resistência da liga é desprezível.

Quanto aos compósitos Al-NbAl₃, é de se prever que a presença do NbAl₃ resulte em aumento da dureza, resistência ao desgaste e outras alterações das propriedades do Al puro.

O melhor aproveitamento da combinação das propriedades de ambos os componentes está associado ao controle da morfologia, dimensões e distribuição do intermetálico na matriz de Al.

Em condições ideais algumas propriedades mecânicas e físicas, resultantes de uma mistura de fases interativas, podem ser estimadas pela aplicação da Lei das Misturas apresentada por Rohatgi e co-autores [25], descrita como:

$$P_c = P_m F_m + P_r F_r \quad (4)$$

onde,

P_c - propriedade do compósito

P_m - propriedade da matriz

P_r - propriedade do reforço

F_m - fração volumétrica da matriz

F_r - fração volumétrica do reforço

Pela combinação de matriz e reforço com propriedades apropriadas e nas concentrações adequadas, podem ser conseguidas expressivas mudanças na resistência, módulo de elasticidade, tenacidade à

expressivas mudanças na resistência, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura e coeficiente de expansão térmica do compósito, quando comparado com o material da matriz.

No caso do Al-NbAl₃, algumas especulações podem ser feitas: um aumento global de 120% na dureza, por exemplo, pode ser previsto para a concentração de 5,0% do reforço, pela simples aplicação da lei das misturas.

Apesar do potencial apresentado por este sistema, estudos de processos de fabricação e caracterização de compósitos Al-NbAl₃ são inexistentes na literatura; o trabalho de Beghi [22], embora estude propriedades mecânicas da liga Al-10% em peso Nb, não a caracteriza como um compósito e não revela qualquer cuidado com o controle morfológico do particulado intermetálico.

As potenciais propriedades associadas a ausência de interfaces prejudiciais, que é o ponto fraco dos compósitos, e diante da pouca informação disponível, um estudo sistemático dos compósitos Al-NbAl₃ se impõe.

Referências bibliográficas do Capítulo 3

- [1] ASKELAND, D. R. - "The Science and Engineering Materials, Von Nostrand Reinhold (International), 1987.
- [2] FLEISCHER, R. L. - "High-strength, high-temperature intermetallic compounds, *Journal of Materials Science*, 22 1987, p 2281-2288.
- [3] WUNDERLICH, W., KREMSER, T. and FROMMEYER, G. - "Enhanced plasticity by deformation twinning of Ti-Al base alloys with Cr and Si". *Z metallkde*, 81, 1990, p 802-808.
- [4] CHANG, K. M., BEWLAY, J. A. and JACKSON, M. R. - "Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics". *JOM*, june 1992, p 59-63.
- [5] GÜCER, D., PARILDAR, N. and KINIKOGLU, G. - "Effect of growth geometry on structure and phase orientation of Al_3 -Ni-Al in situ composite". *Materials Science and Engineering*, AIII, 1989, 163-166.
- [6] St JOHN, D. H. and HOGAN, L. M. "Termal stability in the Al- Al_3 Ti system". *Journal of Materials Science*, 15 1980, p 2369-2375.
- [7] MISRA, A. K. - "Thermodynamic analysis of chemical compatibility of ceramic reinforcement materials with niobium aluminides". *J. Mater. Res.*, Vol. 5, No. 7, Jul 1990, p 1561-1566.
- [8] ELLIOTT, R. P. and SHUNK, F. A. - "The Al-Nb (Aluminium-Niobium) System". *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2(1), 1981, p. 75-81.
- [9] MONDOLFO, L. F. -"Aluminium Alloys - Structure and Properties", Butterwoth & Co., London, 1976.
- [10] JORDA, J. L., FLÜKIGER, R. and MULLER, J. - "New Metallurgical Investigation of the Niobium-Aluminium System". *Journal of the Less-Common Metals*, 75, p. 1980, 227-239.

- [11] SHILO, I., FRANZEN, H.F. and SCHIFFMAN, R.A. -"Enthalpies of Formation of Niobium Aluminides as Determined by the Knudsen Effusion Method". *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 129(7), 1982, p. 1608-1613.
- [12] KALTEMBACR, K., GAMA, S., PINATTI, D.G., SCHULZE, K. and HEING, E.T. -"A contribution to the Ternary Al-Nb-Ti". *Z. Metallkde*, 80, 1989, H.8, p. 535-539.
- [13] St JOHN, D.H. -"The Peritectic Reaction". *Acta Metallurgica Materialia*, 38(4), 1990, p. 631-636.
- [14] O'REILLY, K. A. Q., CANTOR, B. and ENRIGHT, P. G. "Nucleation of solidification in Al-transition metal alloys". *Scripta metallurgica et materialia*, VOL. 28, 1993, P 173-177.
- [15] St JOHN, D.H. and HOGAN, L.M. -"The Peritectic Transformation". *Acta Metalurgica*, 25, 1977, p. 77-81.
- [16] St JONN, D.H. and HOGAN, L.M. -"Thermal Analysis of Petitectic Alloys". *Journal of Materials Science*, 17, 1982, p. 2413-2418.
- [17] KERR, H. W., CISSE, J. and BOLLINGS,G. F. -"On Equilibrium and Non-Equilibrium Peritectic Transformations". *Acta Metalurgica*, 22, 1974, p. 677-686.
- [18] TITCHENER, A. P. and SPITTLE, J. A. -"The Microstructures of Directionally Solidified Alloys that Undergo a Peritectic Transformation". *Acta Metalurgica*, 23, 1975, p. 497-502.
- [19] MAXWELL, I. and HELLAWELL, A. -"The Constitution and Solidification of Peritectic Alloys in the System Al-Ti". *Acta Metalurgica*, 23, 1975, p. 895-899.
- [20] St JOHN, D. H. and HOGAN, L. M. -"Metallography and Growth Crystallography of Al₃Ti in Al-Ti Alloys Up to 5 Wt% Ti". *Journal of Crystal Growth*, 46, 1979, p. 387-398.

- [21] ARNBERG, L., BÄCKRUD, L. and KLANG, H. - "Grain refinement of Al". *Metals Technology* - jan 1982, p 1-8.
- [22] BEGHI, G., MATERA, R. and PIATTI, G. - "Alliage en Phase Dispersee Al-Nb₃ par Tremp Ultra-Rapide de L'etat Liquide". *Journal of Nuclear Materials*, 31, 1969, p. 259-268.
- [23] WEINBERG, F. - "The Moviment of Particles in Liquid Metals Due to Gravity". *Metallurgical Transactions*, 15B, september 1984, p. 479-485.
- [24] ROBERT, M. H, - "Comportamento de Aluminatos no Alumínio Líquido e Implicações para o Refino de Grão do Alumínio". Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 149 p, 1979.
- [25] ROHATGI, P.; WEAVER, S.C. - "Metal Matrix Composites - Advances in Materials Technology: MONITOR". *UNIDO*, n.17, fevereiro de 1990 p. 5-9.

Capítulo 4

Técnicas experimentais

Este capítulo descreve as técnicas experimentais utilizadas na elaboração e caracterização de compósitos constituídos de matriz Al reforçada com a fase intermetálica $NbAl_3$ na forma de partículas discretas.

Em primeiro lugar foram obtidas ligas Al-Nb com diferentes composições hiperperitéticas, significando diferentes frações em volume do reforço, aqui denominadas ligas-base, que se constituem de estoques para a posterior produção de compósitos. Fez-se necessária a elaboração inicial de ligas-base devido à dificuldade de incorporação do Nb no Al.

A partir das ligas-base foram obtidos compósitos Al- $NbAl_3$ com dispersão até certo ponto controlada do reforço. Em seguida os compósitos produzidos foram caracterizados em termos estruturais e com relação a suas propriedades mecânicas e expansão térmica.

4.1. Matérias primas utilizadas

Como matéria prima foram utilizados neste trabalho Al de pureza comercial (gentilmente doado pela Alcan, na forma de lingotes de 25 Kg), e de Nb de alta pureza (gentilmente doado pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, na forma de chapas com 2 mm de espessura).

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da análise química composicional do Al e do Nb, segundo os fornecedores.

4.2. Confeção de ligas-base

Dois diferentes procedimentos foram utilizados para a incorporação do Nb no Al: a partir dos dois elementos no estado sólido submetidos à fusão conjunta em forno a arco elétrico, sob atmosfera controlada, e por dissolução do Nb sólido em Al líquido, em fornos de resistência elétrica.

Diferentes composições foram utilizadas, para a produção de ligas com diferentes porcentagens em peso de Nb e decorrentes frações em volume da fase de reforço $NbAl_3$. A Tabela 4.2. apresenta as composições utilizadas e o tipo de forno empregado para a fusão das ligas-base.

Tabela 4.1 - Composição química das matérias primas básicas utilizadas.

Al em lingote	% em peso	Nb em chapa	ppm
Al	balanço	Nb	balanço
Si	0,02	Ta	< 2000
Cu	0.004	Si	< 50
Ti	< 0,01	Al	< 50
Fe	0,16	Fe	< 20
Mg	não detetado	Ti	< 20
		W	< 100
		C	< 20
		S	< 10
		H2	≅ 10
		O2	≅ 100
		N2	≅ 50
		Pb	< 10

4.2.1. Obtenção de ligas-base por fusão conjunta Al/Nb

A fusão direta conjunta dos constituintes Al e Nb, em pequenas quantidades, pode ser feita em forno de arco elétrico com atmosfera controlada.

Tres séries de ligas-base (10 amostras em cada série), com composições conforme Tabela 4.2. foram produzidas em forno a arco elétrico modelo Flükiger, gentilmente cedido pelo Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do IFGW-UNICAMP.

O forno, com capacidade de fusão de amostras de até 50g, é dotado de rolamentos fixos na sua base, o que permite a sua rotação possibilitando a homogeneização da amostra fundida. É constituído de cadinho de Cu refrigerado e eletrodo não consumível de W; o eletrodo pode ser movimentado durante o processamento.

O forno possui ainda duas janelas com vidro pirex para iluminação e controle visual do posicionamento do arco; o acesso para locação do material a ser fundido se dá através da abertura de uma destas

janelas. Após a colocação da carga, a janela é vedada com o auxílio de o-rings e parafusos, podendo a câmara de fusão ser evacuada e em seguida ser preenchida com gases inertes sob pressão.

Tabela 4.2 - Composição nominal das ligas produzidas

Liga	% em peso de Al	% em peso de Nb	% em volume da fase Al ₃ Nb	Forno
A	84,20	15,80	20	Arco
B	77,63	22,37	30	Arco
C	71,75	28,25	40	Arco
D	95,00	5,00	6	Resistência
E	90,00	10,00	12	Resistência
F	85,00	15,00	18	Resistência

A alimentação do arco é feita através de uma fonte de corrente de intensidade variável.

Para a obtenção das ligas Al-Nb por fusão direta conjunta neste equipamento, foram utilizados como matéria prima pequenos pedaços de Al na forma de cubos, e pequenas chapas de Nb de espessura em torno de 0,5 mm laminadas à partir do material como recebido (chapas com 2,0 mm de espessura). Os elementos foram pesados em balança com precisão de 0,001g nas quantidades adequadas para a produção de amostras com peso final da ordem de 3,0 g.

Os materiais foram inicialmente submetidos a decapagem para limpeza de suas superfícies e retirada de camada de óxido, conforme procedimentos descritos na Tabela 4.3 para o Nb, e na Tabela 4.4 para o Al.

Após carregamento do forno, foi feito vácuo na câmara de fusão (vácuo da ordem de 10^{-2} mbar), seguido de preenchimento com Ar de ultra pureza a pressão atmosférica; esta operação de limpeza da câmara foi repetida por tres vezes para se garantir uma maior eficiência no controle de atmosfera do forno.

Correntes da ordem de 60 a 100A foram utilizadas para a fusão das ligas Al-Nb. Cada amostra foi fundida por tres vezes, sendo virada antes de cada refusão; tal procedimento visou aumentar a

homogeneidade da liga.

Tabela 4.3 - Banho e procedimento usado na decapagem do Nb.

Constituinte	Concentração volumétrica
H ₂ SO ₄ Concentrado	50%
HNO ₃ Concentrado	20%
HF Concentrado	20%
H ₂ O Destilada	10%
Procedimento	
Tempo no banho	≅ 10 s (função da espessura da chapa)
Lavagem	Água destilada aquecida a 60°C seguida de lavagem com acetona e secagem em estufa

Tabela 4.4 - Banho e procedimento usado na decapagem do Al.

Constituinte	Concentração volumétrica
Na(OH) P.A.	10%
H ₂ O Destilada	90%
Procedimento	
Tempo no banho	≅ 30 s (função do tamanho da peça)
Lavagem	Água destilada temperatura ambiente seguida de lavagem com acetona e secagem em estufa

Durante a fusão no forno a arco observou-se algumas dificuldades na incorporação do Nb: no carregamento do cadinho, o Nb foi colocado sobre os cubos de Al, para evitar o contato do arco elétrico com o elemento de menor ponto de fusão; assim, ao se posicionar o arco sobre os materiais, o primeiro elemento a se fundir foi o Nb; no entanto, a transferência de calor para o Al foi suficiente para a fusão deste elemento antes da liquefação total do Nb; como consequência, partes de placas de Nb ainda no estado sólido foram envolvidas pelo líquido, perdendo o seu contato direto com o arco e portanto a sua chance de fusão. A análise metalográfica dos resultados preliminares obtidos na confecção destas ligas mostrou a presença de pequenas partes de placas de Nb remanescentes.

Um aumento na intensidade da corrente do arco, até próximo de 100A, reduziu, por acelerar a sua fusão, mas não evitou totalmente a presença de pedaços de Nb não fundidos no interior da liga; um maior aumento na intensidade do arco, em valores próximos de 120A, não resolveu o problema e ainda produziu excessiva porosidade no material.

A quebra mecânica da liga em pilão de aço inoxidável, e a sua posterior refusão no forno a arco, mostrou-se eficiente para o total desaparecimento dos pedaços de Nb remanescentes.

Após o ciclo de fusão - refusão, as ligas produzidas foram pesadas para estimativa de uma possível perda de material durante o processo. Os resultados obtidos apontaram uma perda média de peso em torno de 0,2%; algumas ligas que apresentaram perdas iguais ou maiores que 0,5% foram desqualificadas para estudo, o mesmo acontecendo com as que apresentaram porosidade excessiva.

As amostras, na forma de botões, foram então seccionadas no sentido longitudinal para preparo metalográfico.

4.2.2. Estudo da dissolução do Nb pelo Al líquido.

O estudo da dissolução do Nb no Al líquido visou determinar previamente as condições operacionais para a obtenção de ligas-base Al-Nb a partir da dissolução desse elemento no Al líquido.

Como variáveis do estudo, foram adotadas tres temperaturas do banho e tres tempos de retenção, conforme indicados na Tabela 4.5.

Os experimentos foram realizados em forno a resistência elétrica, tipo poço, com elemento resistivo de Kanthal A1 para temperatura de até 1200°C.

O controle de temperatura do forno foi feito na sua câmara e diretamente na sua resistência, através de termopares Cromel-Alumel (tipo K, $T_{\text{máx}} = 1200^{\circ}\text{C}$) conetados a controlador de temperatura do tipo liga-desliga (para o forno) e a indicador digital de temperatura (para a câmara do forno); foi verificada uma variação de $\pm 15^{\circ}\text{C}$ na temperatura de 950°C .

O controle de temperatura no banho foi feito com auxílio de termopar Cromel-Alumel, tipo K, conetado a indicador digital de temperatura .

Foram utilizados cadinhos de carboneto de silício, recobertos com pintura à base de alumina (doação da Foseco), para a fusão do Al e manutenção do banho durante ensaios.

Tabela 4.5 - Variáveis adotadas no estudo da dissolução do Nb em Al líquido.

Variáveis do Ensaio			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	850	900	950
Tempo (h)	1,5	3,0	4,0

Corpos de prova de Nb, na forma de placas com tamanho de $40 \times 10 \text{mm}$, espessura de 2mm e peso de 16g foram confeccionados; sendo em seguida decapados conforme roteiro descrito na Tabela 4.3. Após a decapagem cada corpo de prova foi novamente pesado em balança de precisão e medido para a verificação de possíveis perdas com a decapagem. Não foram notadas variações mensuráveis nas dimensões e peso dos corpos de prova.

Inicialmente o Al foi colocado no forno previamente aquecido à 750°C e deixado nesta temperatura até a sua completa fusão, quando então a temperatura do forno foi elevada até a estabelecida para o ensaio. O corpo de prova de Nb, suspenso com o auxílio de um fio de termopar atado a um furo de 2mm de diâmetro feito em uma de suas extremidades, foi então mergulhado no banho de modo a ficar totalmente submerso.

A contagem do tempo de manutenção da placa no banho foi considerado a partir do momento de que a temperatura do líquido atingiu novamente a temperatura pré-estabelecida para o ensaio, após resfriamento sofrido pela introdução das placas de Nb. Não foi utilizada qualquer atmosfera protetora durante os ensaios.

Completado o tempo de permanência no banho, o corpo de prova foi retirado do forno, preparado para análise metalográfica, para análise da espessura da camada de $NbAl_3$ formada, da redução da espessura da lâmina de Nb e para observação de detalhes das regiões de dissolução.

As placas de Nb embebidas de Al foram cortadas no sentido transversal com relação ao comprimento maior, a meia altura, embutidas em resina e preparadas para análise metalográfica conforme procedimento utilizado para preparo de amostras das ligas-base e compósitos produzidos, descrito no item 4.4. Para análise microestrutural das placas de Nb foi utilizado ataque com reagente especial para este elemento, constituído de 10% $HNOH + H_2O$, por um tempo de 1,5min.

As medidas de espessuras do corpo de prova e de camadas de reação em sua superfície foram efetuadas em banco metalográfico Neophot 32.

4.2.3. Obtenção de ligas-base por dissolução do Nb em Al líquido.

Foram obtidas tres ligas-base Al-Nb, nas composições indicadas na Tabela 4.2, a partir da dissolução do Nb em Al líquido.

Para sua fabricação foi utilizado forno tipo poço a resistência elétrica, com elemento resistivo Kantal, de potência 7kW; o mesmo utilizado no ensaio de dissolução do Nb no Al líquido.

O controle da temperatura no banho foi feito através de termopar Cromel-Alumel tipo-K e indicador de temperatura digital.

Foram utilizados cadinhos de carboneto de silício, com superfície interna recoberta com pintura à base de alumina (doação da Foseco). Todo o ferramental utilizado para manipulação do banho (pás agitadoras, sinos para a adição do Nb, etc) foi recoberto com a mesma pintura. A Figura 4.1 apresenta o forno utilizados na obtenção de ligas Al-Nb por dissolução do Nb em Al líquido.

Inicialmente a carga calculada para 2Kg da liga foi preparada com pedaços de Al de aproximadamente 100g, e pedaços menores para ajuste do peso; este material foi usado sem ser submetido à decapagem

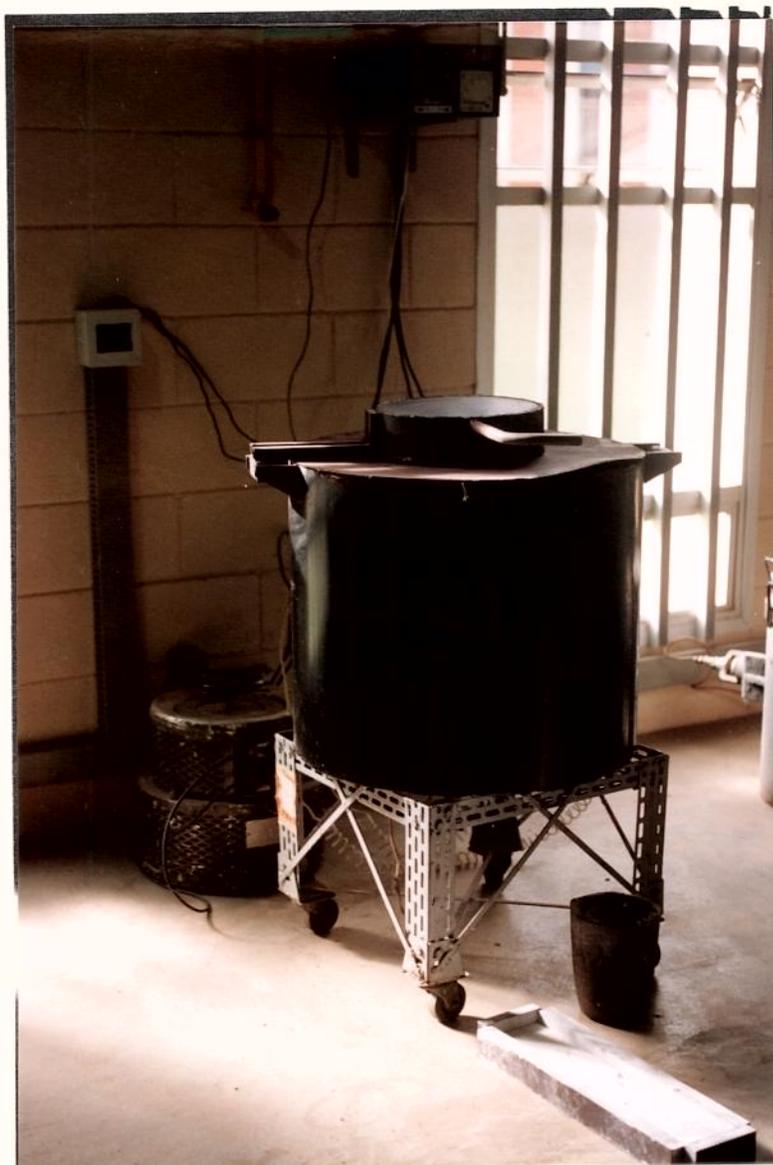


Figura 4.1 - Forno a resistência utilizado na preparação das ligas-base obtidas por dissolução do Nb pelo Al líquido.

superficial, sendo só lavado com detergente para retirada de sujeira e óleo depositados na sua superfície no processo de serragem do lingote. O Nb foi utilizado na forma de chapas com dimensões de aproximadamente 5,0x5,0x0,15mm; antes de ser adicionado ao banho, o Nb foi superficialmente decapado conforme procedimento da Tabela 4.3.

A carga contendo somente Al, em quantidade suficiente para a produção de 2Kg da liga, foi colocada no forno pré-aquecido à 700°C, em cadinho de carboneto de silício, até a sua completa fusão. Após a proteção do banho com fluxo a base de alumina (fornecido pela Foseco) foi elevada a sua temperatura para 850°C, quando então foi iniciada a adição do Nb.

As pequenas chapas de Nb, em quantidade adequada para a confecção das ligas desejadas, foram acondicionadas em papel Al, em 4 porções aproximadamente iguais em peso, sendo adicionadas ao banho em intervalos de 0,5h.

A introdução de cada porção foi feita com o auxílio de sino metálico, tendo a operação sido efetuada com o devido cuidado para manter o Nb sempre envolto por Al líquido. Após a retirada do sino, o banho foi vigorosamente agitado e refeita a camada de fluxo protetor.

Após a completa adição do Nb, foi aumentada a temperatura do banho para 950°C. O banho foi mantido nesta temperatura por 4h, com agitação a cada 0,5h. A proteção do líquido com o fluxo a base de alumina foi mantida durante todo o processo. Findo este tempo, o cadinho foi retirado do forno e deixado esfriar ao ar até o banho atingir a temperatura de 850°C, sendo então desgaseificado com 0,1% em peso de produto a base de exacloretano (fornecido pela Foseco), segundo instruções do fabricante.

Procedeu-se ao vazamento, estando a liga a 800°C, em lingoteira de aço-C de geometria retangular, de dimensões 500x100mm, obtendo-se placas com espessura de 20mm.

As placas obtidas foram cortadas, no sentido transversal ao comprimento, a cada 50 mm; foram assim obtidas 10 amostras de 50x100x20 mm para cada liga. Estas amostras foram posteriormente utilizadas para a confecção dos compósitos.

Amostras para metalografia foram retiradas da região central e das extremidades da placa original, nas regiões indicadas na Figura 4.2, e preparadas segundo procedimento apresentado no item 4.4.

Foram observadas a macroestrutura e microestrutura, com dimensões.

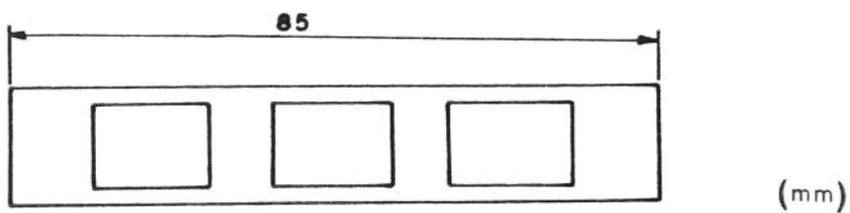
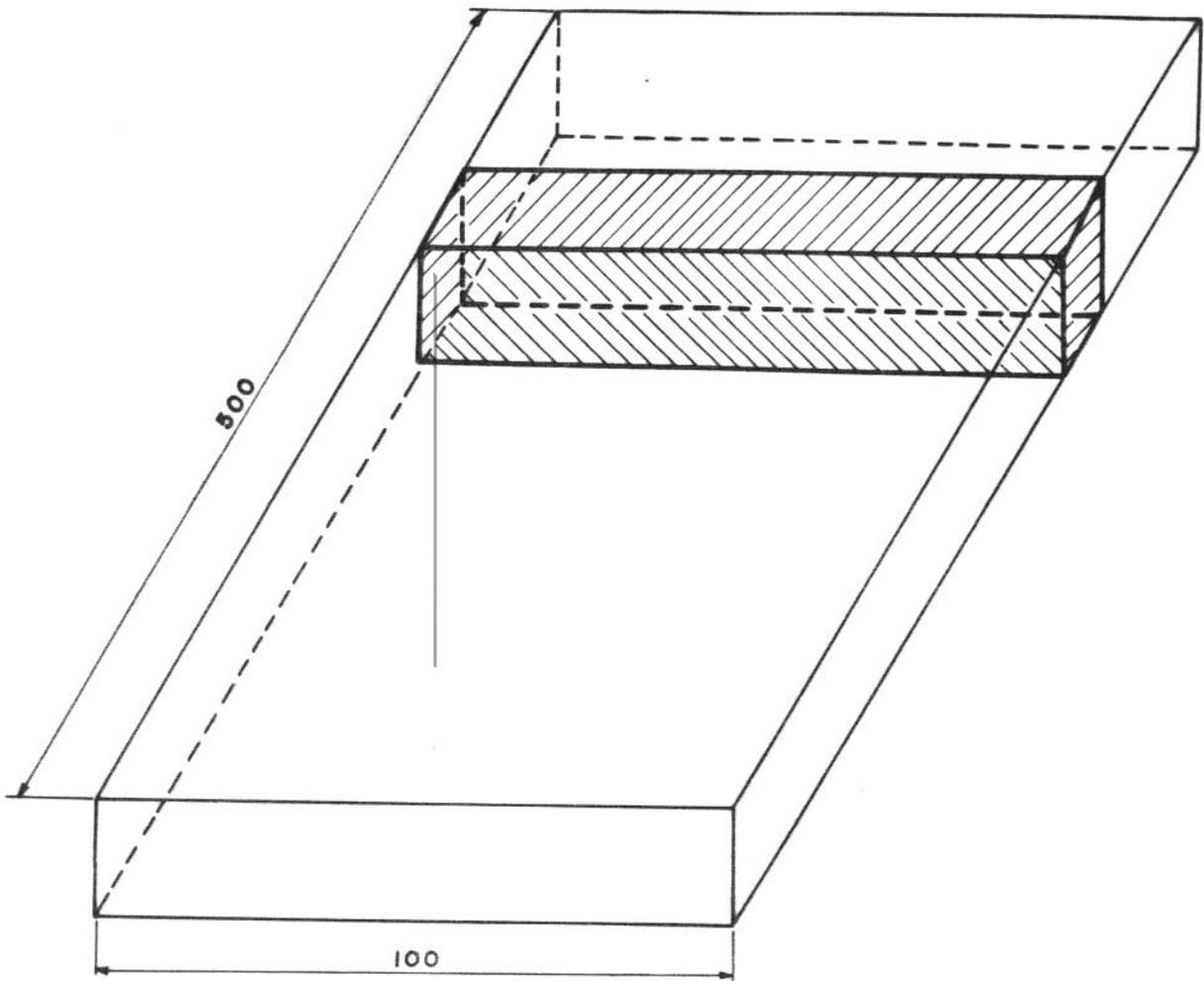


Figura 4.2 - Região da chapa das ligas Al-Nb, onde foram retiradas as amostras para ensaio metalográfico.

4.3. Confeção de compósitos Al-NbAl₃

A partir das ligas-base produzidas por dissolução de Nb em Al líquido foram obtidos compósitos Al-NbAl₃. As ligas-base foram primeiramente produzidas como estoques devido ao longo tempo exigido para a adição e dissolução completa do Nb, nas composições estudadas.

Os estoques produzidos se prestam à fabricação de produtos de compósitos com as quantidades desejadas de reforço, por diferentes processos de fundição convencionais. Também é interessante a possibilidade de controlar a dispersão do reforço para a obtenção de produtos com propriedades homogêneas ou com concentração do reforço numa dada região submetida a maior sollicitação.

Neste trabalho buscou-se a obtenção de compósitos contendo dispersão de intermetálicos NbAl₃ a mais homogênea possível. Para tanto, foram produzidas amostras de compósitos Al-NbAl₃ nas mesmas composições dos estoques, a partir da sua refusão e da imposição da taxa de resfriamento favorável após vazamento.

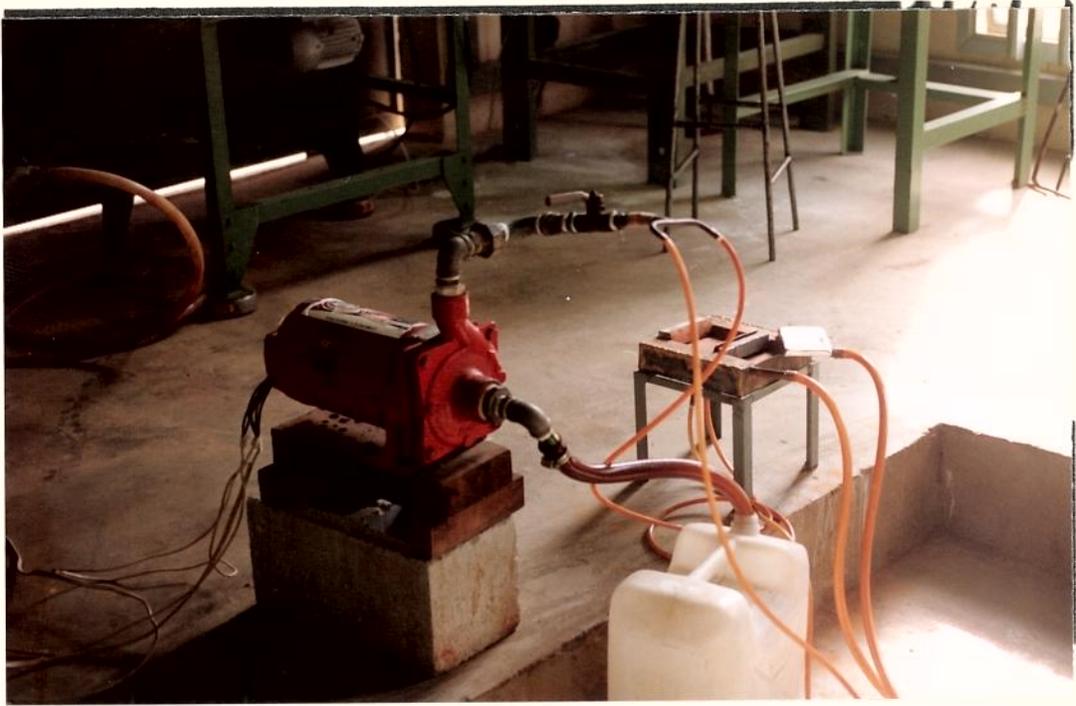
Com tal finalidade foi confeccionada lingoteira de cobre refrigerada com circuito de água sob pressão. Este aparato é mostrado na Figura 4.3.

Os estoques de ligas-base (placas de 20x50x100 mm) foram divididas em tres partes iguais, de aproximadamente 90 g cada, sendo refundidas separadamente na temperatura de 800°C. Após a refusão, as ligas foram desgaseificadas e vazadas a 700°C na lingoteira refrigerada. Preliminarmente foram testadas temperaturas de vazamento variando entre 700 e 800°C, sendo adotada a primeira, dados os melhores resultados obtidos.

Foram obtidas tres placas de cada compósito, de dimensões 85x50x18 mm. Estas placas foram cortadas conforme indicado na Figura 4.4, para obtenção de corpos de prova para exame metalográfico, medidas de micro e macrodureza, ensaios de tração, desgaste e de expansão térmica.

4.4 Caracterização microestrutural

4.4.1. Preparo de amostras para metalografia

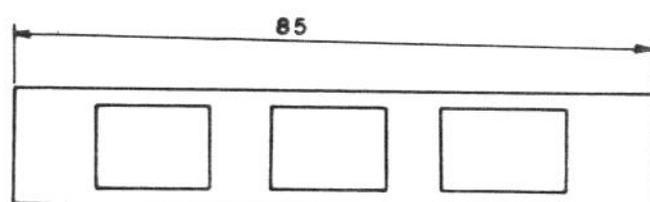
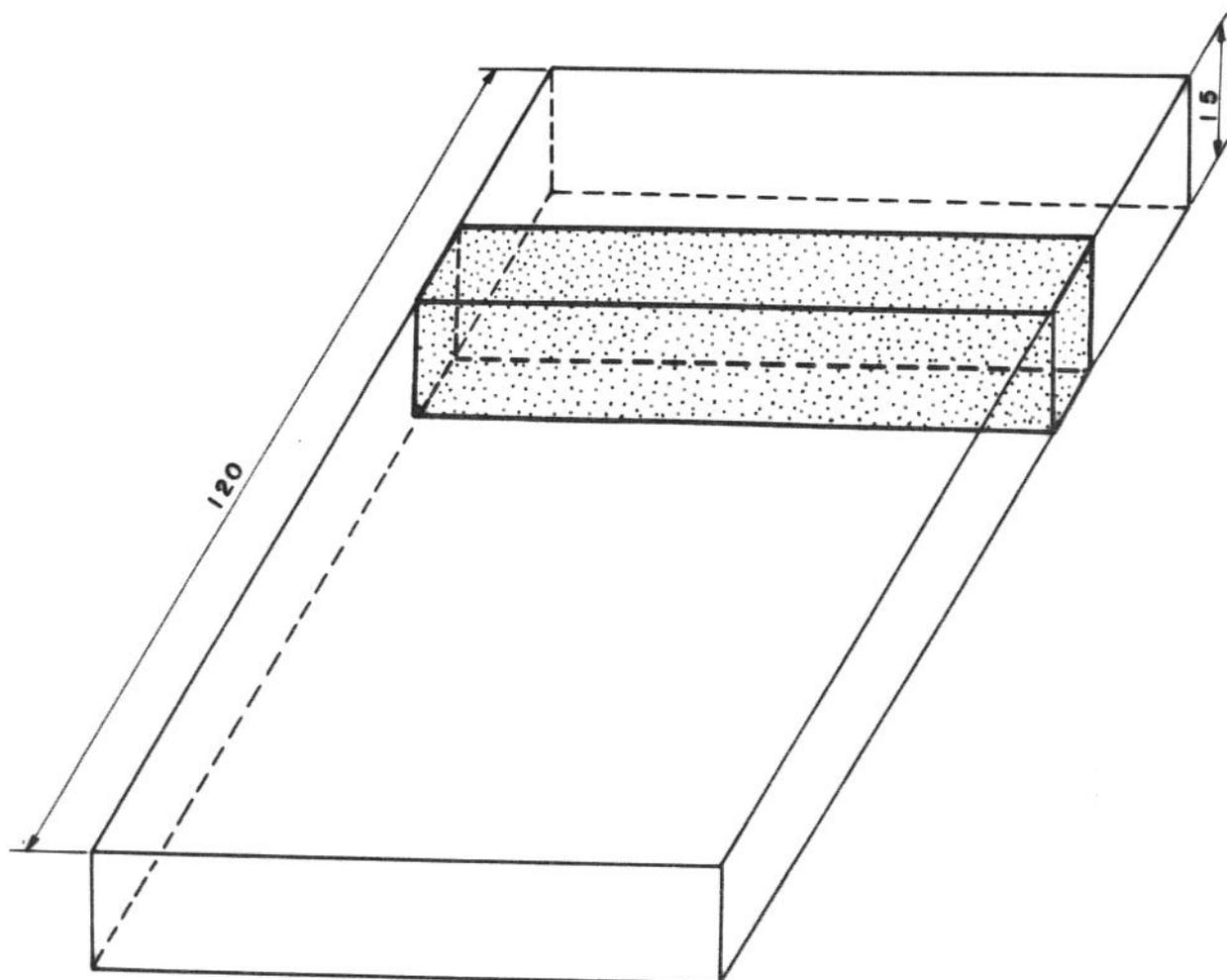


a



b

Figura 4.3 - Aparato para obtenção dos compostos por resfriamento rápido das ligas Al-Nb.
(a) visão geral e (b) detalhe da lingoteira de cobre.



(mm)

Figura 4.4 - Região, da chapa de compósito, onde foi retirado corpo de prova para análise metalográfica e ensaio de microdureza.

Amostras para análise metalográfica das ligas-base Al-Nb, placas de Nb embebidas em Al resultantes do estudo de sua dissolução no Al líquido e compósitos obtidos foram cortadas como indicado anteriormente em cada caso específico, com auxílio de disco diamantado e embutidas em resina acrílica à 300°C sob pressão de 15MPa.

Foram então preparadas por lixamento com lixas de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1200 sucessivamente, seguido de polimento em pasta diamantada de 6 μ m, 1 μ m e 0,25 μ m.

O processo de preparação destas amostras mostrou-se bastante peculiar, sendo que alguns fatos merecem registro: (a) a diferença de dureza entre a matriz de Al e o intermetálico NbAl₃ dificultou a operação de lixamento e polimento, tornando difícil a obtenção da perfeita planicidade desejada em uma amostra para análise metalográfica, e (b) a fase NbAl₃ é facilmente revelada após o polimento, dispensando a necessidade de qualquer ataque químico.

As placas de Nb utilizadas no estudo de dissolução, bem como algumas amostras de ligas foram limpas de Al por sua dissolução em HCL diluído em água destilada em igual proporção.

Placas de Nb tiveram sua estrutura revelada pelo uso de reagente específico para este metal: 10% HNOH + H₂O, tempo de ataque 1,5min.

Amostras para observação microestrutural e microanálise eletrônica foram também preparadas, de modo semelhante ao usado nas amostras para análise via microscopia ótica, apenas tendo reduzida sua espessura para 3mm, limite este imposto pelo suporte dos padrões de materiais do microscópio utilizado.

4.4.2. Análise metalográfica

A análise metalográfica e o registro fotográfico das estruturas obtidas foram feitos em sua maioria em banco metalográfico modelo Neophot-32, marca Zeiss, que permite aumento de até 2000 vezes, utilizando luz polarizada e controle automático do tempo de exposição.

Também foi utilizada microscopia eletrônica para análise microestrutural e registros fotográficos, em microscópio eletrônico de varredura modelo Stereoscan, marca Cambridge. Para o registro fotográfico foram utilizados filme Panatomic-X ASA 32 e papel fotográfico F 3.

As amostras foram analisadas em termos de presença de Nb

remanescente (não fundido, não dissolvido), tipos de fases, sua localização preferencial, dispersão, dimensões e morfologia e agrupamento de intermetálicos. Foi também observada a evolução do processo de dissolução do Nb em Al, com vistas ao entendimento de mecanismos e cinética.

Para a caracterização do tipo e composição das fases presentes nas ligas-base produzidas, foram realizadas análises por difratometria de raios-X e por microanálise com feixe de elétrons.

Difratometria foi efetuada em equipamento Rigaku modelo A-23L-Cu, usando um tubo de cobre e operando com uma tensão de 30kV e corrente de 20 mA; a velocidade de varredura adotada foi de $1,0^\circ \text{min}^{-1}$. Foram utilizadas pequenas placas de dimensões 20x30x3mm, limite imposto pela máscara do equipamento, e os resultados obtidos foram comparados com os padrões do Joint Committee of Powder Diffraction Standards - JCPDS.

Para microanálise por feixe de elétrons das fases presentes nas ligas produzidas e da lâmina de Nb, no ensaio de dissolução, foram utilizadas as condições: tensão da ordem de 16kV e corrente variável conforme condições do filamento. Foram efetuadas análises em partículas com diferentes morfologias, na região entre partículas e em partícula de Nb em dissolução. Na lâmina de Nb foram analisadas as partículas, a região entre partículas e toda a extensão da lâmina.

4.4.3. Metalografia quantitativa

Metalografia quantitativa foi utilizada para a caracterização da microestrutura dos compósitos obtidos quanto ao tamanho médio das partículas do intermetálico, à sua distribuição na matriz e à fração relativa dos seus constituintes.

(a) - **Tamanho médio do reforço intermetálico** - Medidas de tamanho de partículas poligonais do reforço foram realizadas com o auxílio de lentes providas de micro-escalas, em banco metalográfico. Tais medidas foram feitas em regiões aleatórias, ao longo de toda a amostra. Foram realizadas medidas em 150 partículas para cada amostra de cada compósito.

Também foram medidas as dimensões de aglomerados de intermetálicos e o número de partículas por aglomerado.

A partir dos valores obtidos foram calculados valores médios

e desvios-padrão.

(b) - **Espaçamento entre partículas do reforço** - Foram medidas a distância média entre partículas isoladas do intermetálico, entre agrupamentos de partículas, e entre estes e partículas isoladas. As medidas foram novamente feitas com auxílio de microscópio ótico e lentes providas com micro-escalas.

Foram feitas medidas ao longo de tres linhas, na região do as amostras em posição idêntica as regiões de onde retirou-se os corpos de prova para caracterização mecânica, de expansão térmica e de resistência ao desgaste

A partir dos valores obtidos, foram calculados valores médios e desvios-padrão.

4.5. Ensaios de dureza

Devido à facilidade e rapidez de realização, o ensaio de dureza é um ensaio de caracterização mecânica de metais e ligas bastante utilizado. Também na caracterização de compósitos particulados este ensaio pode fornecer dados importantes sobre suas propriedades, e ainda prever o seu comportamento quanto ao desgaste.

Na caracterização mecânica quanto à dureza dos compósitos obtidos foi empregado o método de dureza Brinell, utilizando carga de 31,25 Kg e penetrador esférico com 2,5 mm de diâmetro.

Para o ensaio de dureza foram utilizadas superfícies polidas até lixa 600, de corpos de prova retirados da região dos compósitos indicadas na Figura 4.5.

O ensaio foi realizado em equipamento Wolpert para dureza Brinell e Vickers. Este equipamento possui visor com escala milimetrada que permite a medida direta do diâmetro das impressões no corpo de prova; tal diâmetro é convertido em valor de dureza pela tabela fornecida pelo fabricante do equipamento, em função da carga aplicada e do diâmetro da esfera utilizada no ensaio.

Foram feitas 20 medidas para cada compósito produzido e para o Al sem reforço.

As fases presentes em cada liga foram analisadas quanto a microdureza Vickers, em ensaio realizado no banco metalografico Neophot-32, com aplicação de carga de 20gf para as duas fases presentes nas ligas.

Foram feitas medidas em 20 diferentes partículas do intermetálico e 5 medidas na matriz de Al, para cada liga.

4.6. Ensaio de tração e análise de fratura

O ensaio de tração é o mais completo ensaio para determinação de propriedades mecânicas dos materiais. Dele pode-se tirar resultados do seu comportamento elástico e plástico e, com estes resultados, prever o comportamento mecânico de peças ou componentes fabricados com o material ensaiado.

A partir dos compósitos Al-NbAl₃ produzidos foram confeccionados corpos de prova para ensaio de tração, segundo norma ASTM E 8 - 66. As suas dimensões e localização de retirada nas placas de compósito são indicadas na Figura 4.6.

Foram realizados ensaios em corpos de prova a temperatura ambiente e a 150°C, em máquina hidráulica MTS, com capacidade de carga de 10000Kg; utilizando velocidade de aplicação de carga de 5 mm/s e fundo de escala de 200Kg. Os resultados foram plotados em gráfico carga x variação da porção útil do corpo de prova.

Foram realizados ensaios em quatro corpos de prova de cada compósito e do Al sem reforço, para cada temperatura.

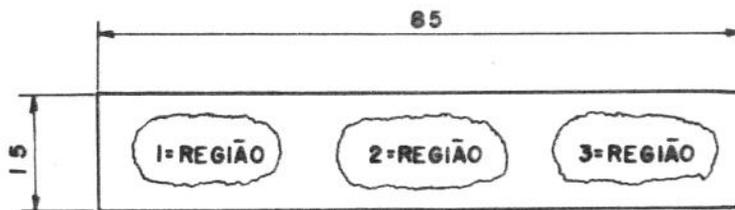
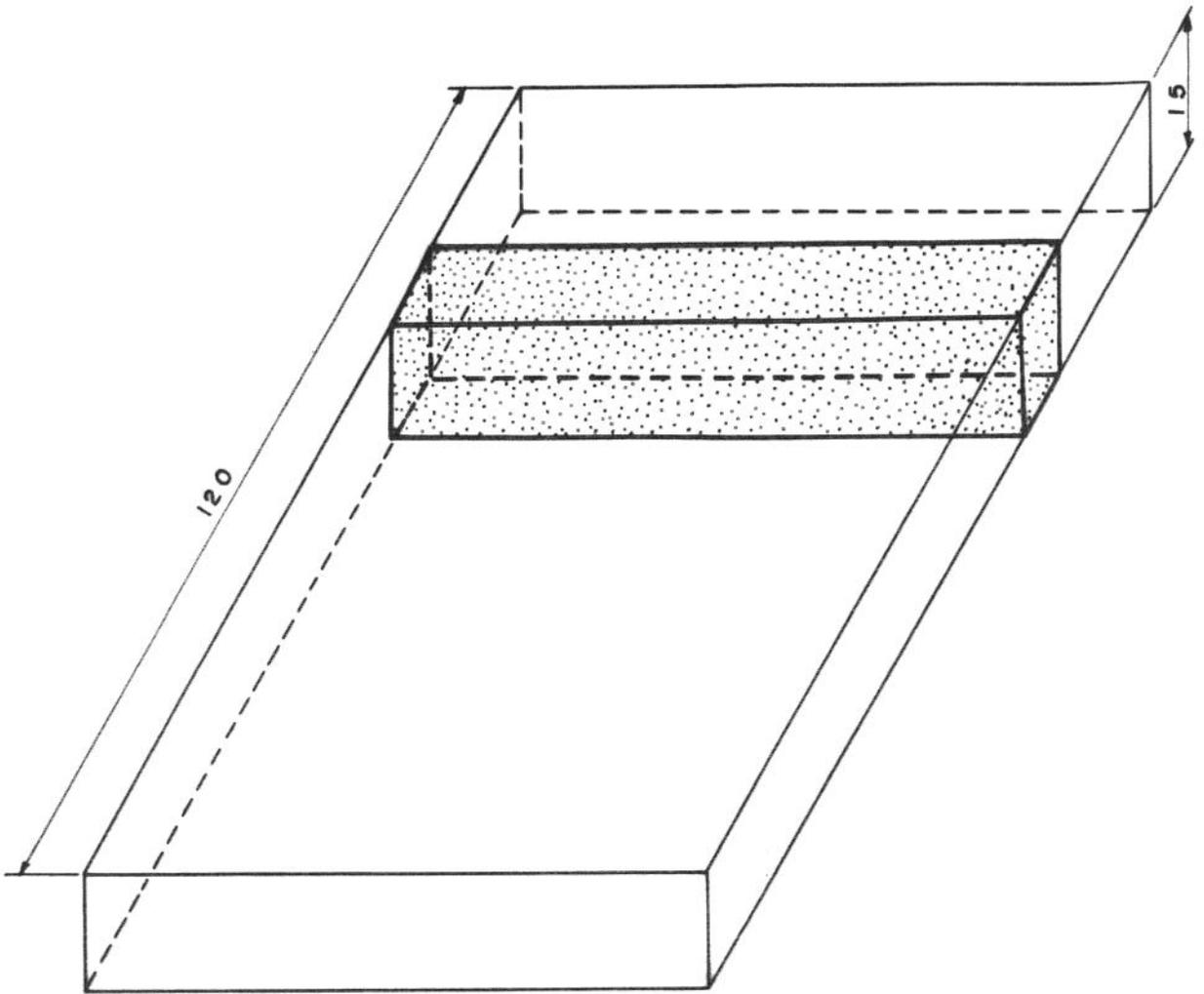
A região de fratura das amostras foi observada em microscópio eletrônico para análise do modo de fratura.

4.7. Ensaio de resistência ao desgaste

O ensaio de resistência ao desgaste de materiais por deslizamento pode ser de dois tipos básicos: o de resistência ao desgaste abrasivo, onde o corpo de prova é submetido a deslizamento sobre uma superfície abrasiva, e o de resistência ao desgaste adesivo, onde o corpo de prova é feito deslizar numa superfície lisa.

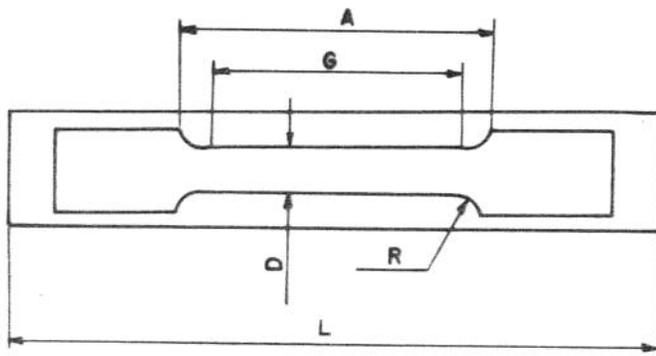
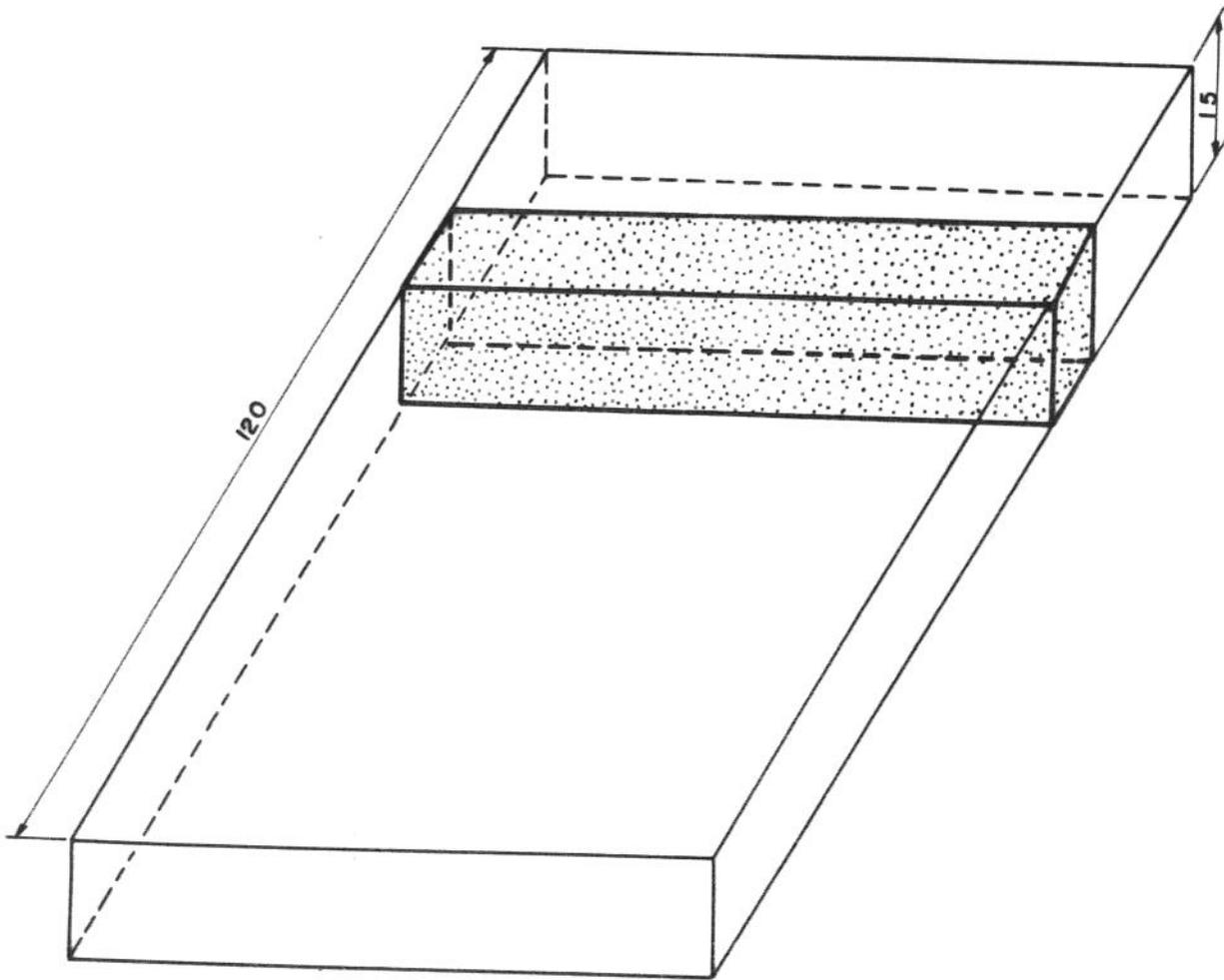
O ensaio do tipo adesivo é de duração mais longa, envolvendo grandes percursos; requer uma superfície de deslizamento refinada, com baixíssimo nível de rugosidade e de elevada dureza.

O ensaio do tipo abrasivo, de realização mais rápida, com curto percurso de ensaio, é empregado unicamente para comparação de resistência ao desgaste de materiais distintos; dele não se pode tirar valores



(mm)

Figura 4.5 - Região, da chapa de compósito, onde foi retirado corpo de prova para ensaio de dureza.



(mm)

- D = 5
- R = 5
- G = 25
- A = 30
- L = 85

Figura 4.6 - Região da chapa de compósito onde foi retirado corpo de prova para ensaio de tração.

como o coeficiente de atrito. A superfície de deslizamento neste caso pode ser lixa de granulação variada, de acordo com o material a ser ensaiado.

Nos dois tipos de ensaio, os parâmetros envolvidos são: a velocidade de deslizamento, a carga aplicada no corpo de prova e o percurso do deslizamento. A avaliação da resistência ao desgaste é feita com relação ao volume de material removido do corpo de prova pelo percurso total do ensaio e/ou com relação à redução do seu comprimento ou do seu peso por percurso do ensaio.

A escolha do tipo de ensaio e da dupla superfície abrasiva/material a ser ensaiado depende de testes preliminares de sensibilidade, sendo os resultados obtidos apenas comparativos entre vários materiais ensaiados nas mesmas condições.

O Al e os compósitos Al-NbAl₃ foram ensaiados em desgaste abrasivo. Corpos de prova para os ensaios foram retirados da região das placas de Al e dos compósitos indicadas na Figura 4.7; onde também são indicadas as suas dimensões.

Foi utilizada uma máquina de ensaio com disco rotativo, adaptada aos materiais de elevada ductilidade em questão (Al e ligas). Tal equipamento consta de basicamente de um motor para conferir a rotação do ensaio, de um disco de desgaste, de um suporte para o corpo de prova, sobre o qual é aplicada a carga, e de um tacômetro para contar o número de giros. O equipamento é mostrado na Figura 4.8.

Após uma série de ensaios preliminares para o estabelecimento de parâmetros de ensaio que fornecessem resultados sensíveis e confiáveis, foram adotados os seguintes: material abrasivo para recobrimento do disco - lixas de carbetto de silício com granas 220 e 320; cargas de 340 e 810 g; percurso de 120m; velocidade de rotação de 120 rpm.

Foram ensaiados 4 corpos de prova em cada condição, para cada compósito e para o Al sem reforço. Os corpos de prova foram previamente e posteriormente medidos e pesados.

Os resultados obtidos são apresentados em termos de redução de volume pelo percurso do ensaio e redução de altura do corpo de prova. Os valores são comparados entre os compósitos de diferentes composições e o Al sem reforço.

4.8. Ensaios de expansão térmica

Dadas as características refratárias do NbAl_3 , a potencial utilização do compósito Al- NbAl_3 em elevadas temperaturas deve ser levada em conta.

Para avaliação do comportamento dos compósitos produzidos, a altas temperaturas, procedeu-se a análise de sua expansão térmica. Foram feitas medidas em 4 corpos de prova do Al e de cada um dos compósitos.

O ensaio foi realizado em dilatômetro marca HARROP, modelo.TDA-H1-MP6, no Laboratório de Fibras Óticas do IFGW da UNICAMP. Os parâmetros do ensaio foram; taxa de aquecimento de $6^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com a temperatura variando da temperatura ambiente até a máxima pré-estabelecida de 400°C .

Como não há normalização deste tipo de ensaio, procedeu-se conforme instruções do fabricante do equipamento. Foram utilizados corpos de prova idênticos aos utilizados para os ensaios de desgaste. Para cada liga e para o Al sem reforço foram ensaiados quatro corpos de prova.

Os resultados obtidos, em forma de gráficos variação do comprimento do corpo de prova com a temperatura, e foram analisados quanto ao aumento de uma dimensão linear (comprimento) com a temperatura.

4.9. Caracterização de densidade aparente

Com a finalidade de verificar a influência da quantidade de Nb adicionada à liga sobre sua densidade aparente, procedeu-se a determinação desta propriedade.

Para tal medição usou-se corpos de prova semelhantes aos usados no ensaio de desgaste e de expansão térmica. Na determinação do volume destes corpos de prova, usou-se uma paquímetro com precisão de $0,005\mu\text{m}$ para medir suas dimensões. A pesagem dos corpos de prova foi feita numa balança com precisão de $0,00005\text{g}$.

Foram avaliados 10 corpos de prova para o Al e a mesma quantidade para cada um dos compósitos produzidos.

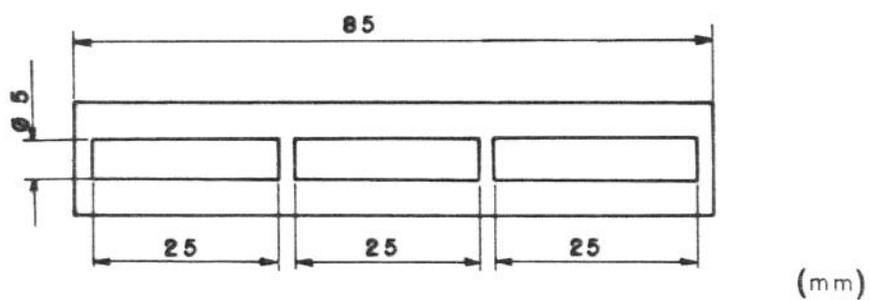
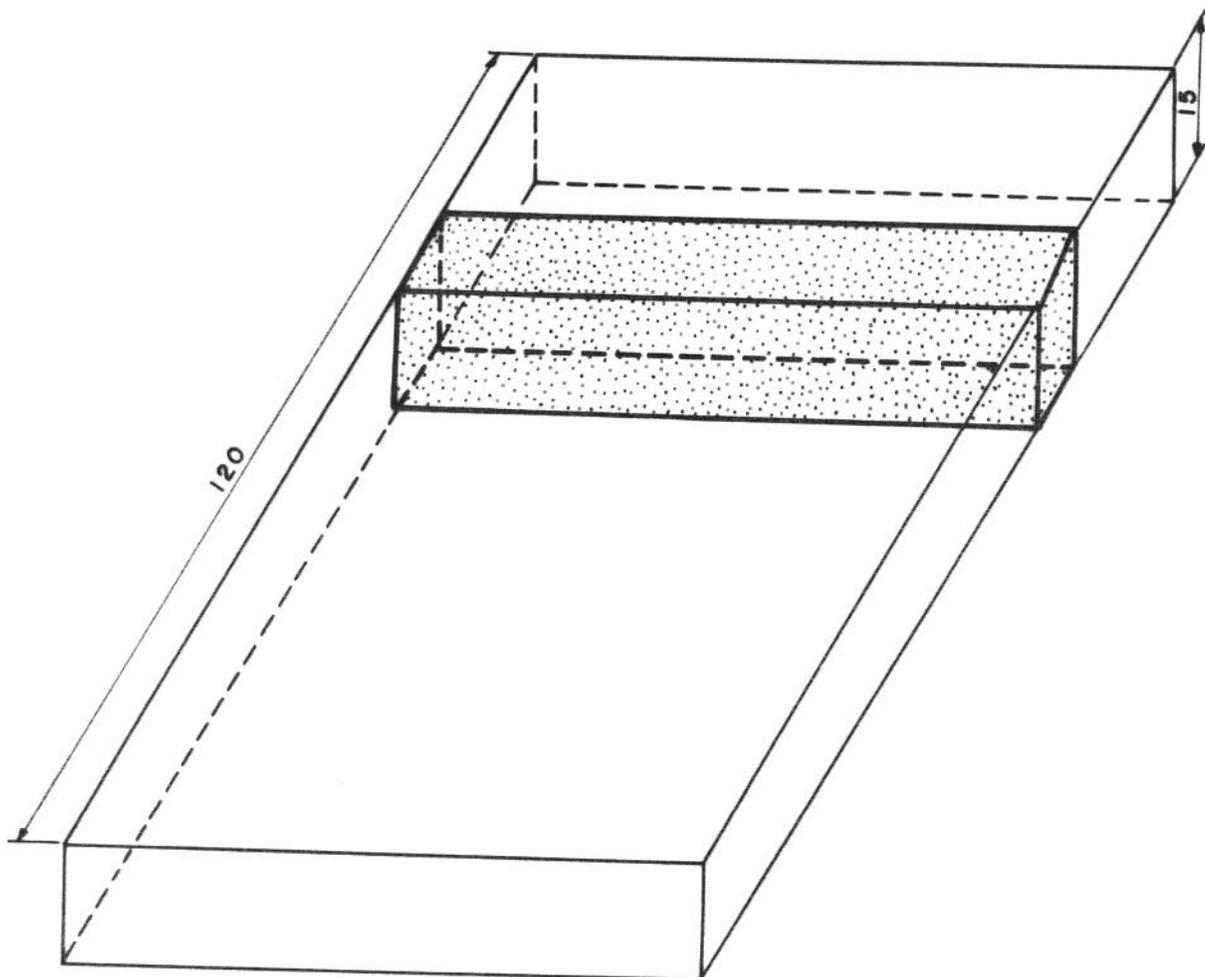


Figura 4.7 - Região do lingote onde foram retirados os corpo de prova para ensaio de desgaste e de expansão térmica.

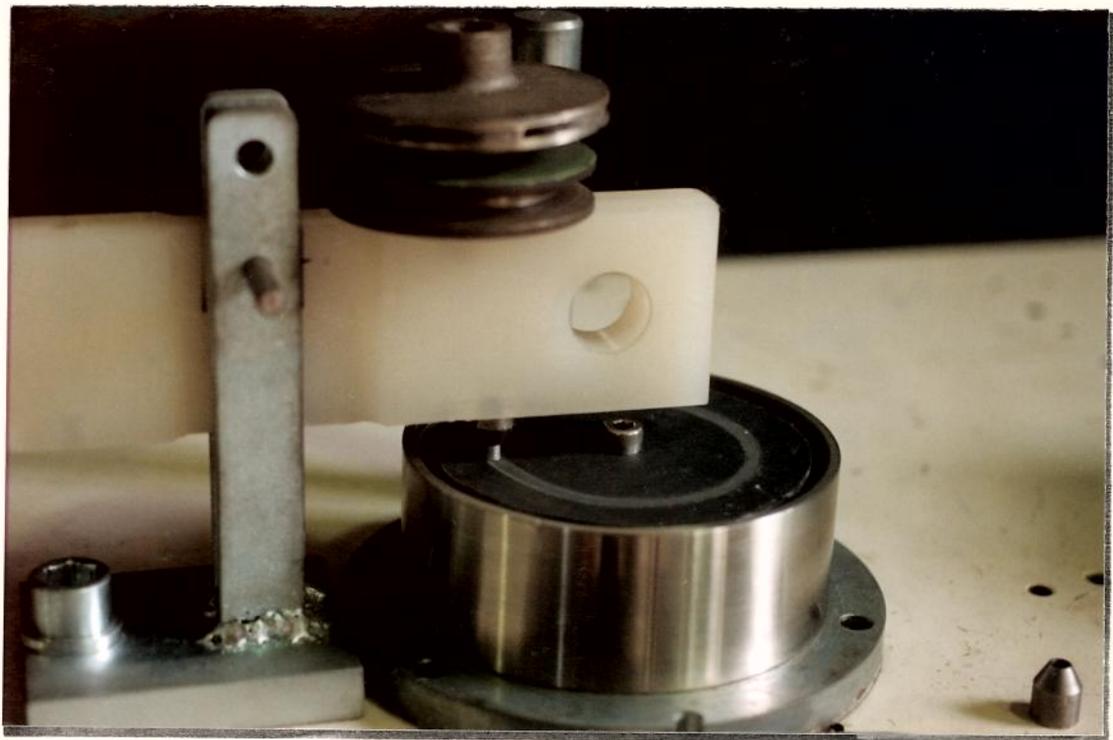
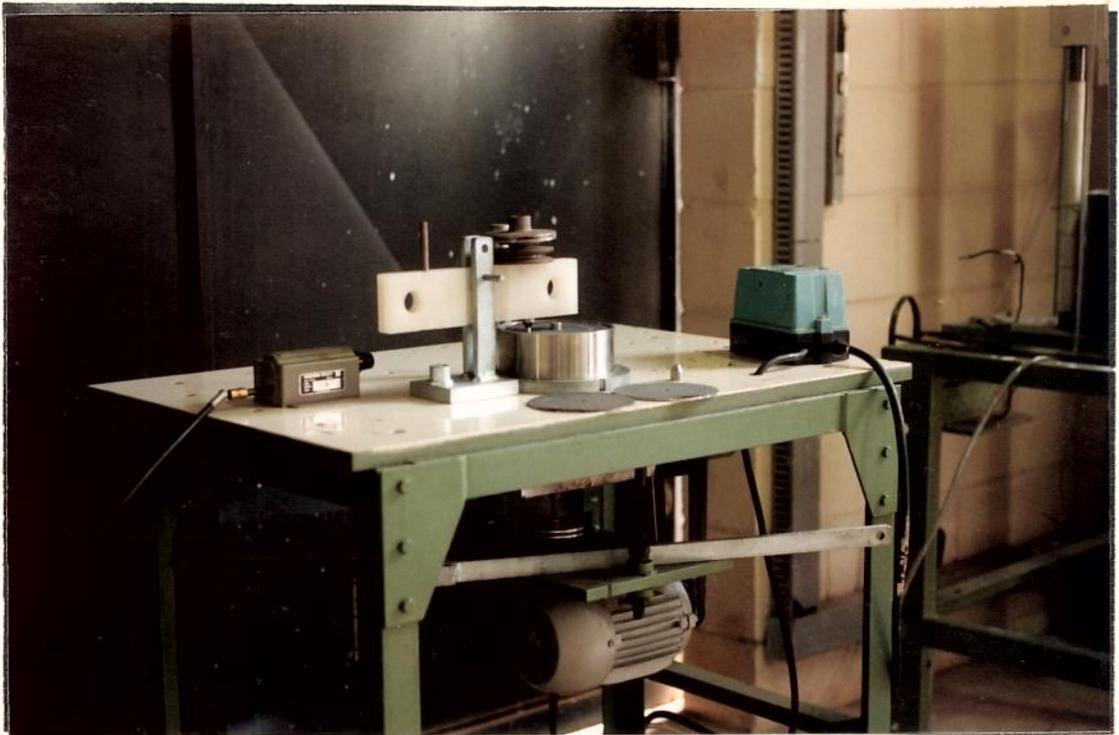


Figura 4.9 - Máquina usada para ensaio de desgaste, com detalhe do suporte para corpo de prova e aplicação de cargas.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1. Obtenção de ligas-base por fusão conjunta Al/Nb

A obtenção de ligas cujos elementos apresentam temperaturas de fusão muito dissimilares é dificultada pelos elevados valores de suas temperaturas *liquidus*; a submissão do elemento de menor ponto de fusão a tais temperaturas, por efeito de, por exemplo, má homogeneização da mistura, pode provocar a sua volatilização e perda do balanço de massa desejado na liga.

No entanto ao se adotar processos envolvendo atmosfera controlada, de modo a se obter pressão mais elevada que a pressão de vapor dos metais envolvidos, é possível proceder à fusão conjunta dos elementos, embora para se garantir a estequiometria desejada e uma boa homogeneidade estrutural na liga obtida, seja necessário trabalhar com pequenas quantidades de seus elementos constituintes [1].

De interesse para este trabalho, os metais Al e Nb, com temperaturas teóricas de fusão, no estado puro, de 660°C e 2460°C, respectivamente, podem constituir ligas com teores relativos dos elementos em toda a faixa de 0 a 100%, conforme diagrama de fases apresentado na Figura 3.1. A observação das linhas de transformações no sistema Al-Nb mostra que as temperaturas envolvidas na obtenção de ligas neste sistema são, além de ainda imprecisas, bastante elevadas.

Pode-se, no entanto, utilizando metodologia apresentada no Capítulo 4, fabricar pequenas amostras de ligas de composições 16; 22 e 28% em peso de Nb, a partir dos elementos no estado sólido. Estas ligas devem, a temperatura ambiente, ser constituídas de duas fases, solução sólida de Al contendo Nb até um limite de aproximadamente 0,02% em peso, denominada Al- α (aqui considerada a matriz do compósito a ser produzido) e do intermetálico NbAl₃ (aqui considerado o reforço deste compósito), contendo 53,4% em peso de Nb.

Foram obtidas amostras na forma de botões de diâmetro em torno de 15mm e altura 10mm, pesando cerca de 3g, as quais foram analisadas macro e microestruturalmente.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.1.1. Incorporação do Nb ao Al

A Tabela 5.1 apresenta variações de peso total típicas das ligas obtidas, com relação ao peso inicial das materias primas utilizadas.

Podem ser notadas desprezíveis perdas em peso, o que no entanto não compromete o balanço necessário à obtenção das fases desejadas, Al- α e intermetálico NbAl₃, nas ligas finais e a sua composição global. Tais perdas podem, portanto, ser consideradas desprezíveis para o objetivo do trabalho.

Estes resultados permitem afirmar que a metodologia adotada para a fusão conjunta Nb/Al é adequada, no que diz respeito à incorporação total dos elementos.

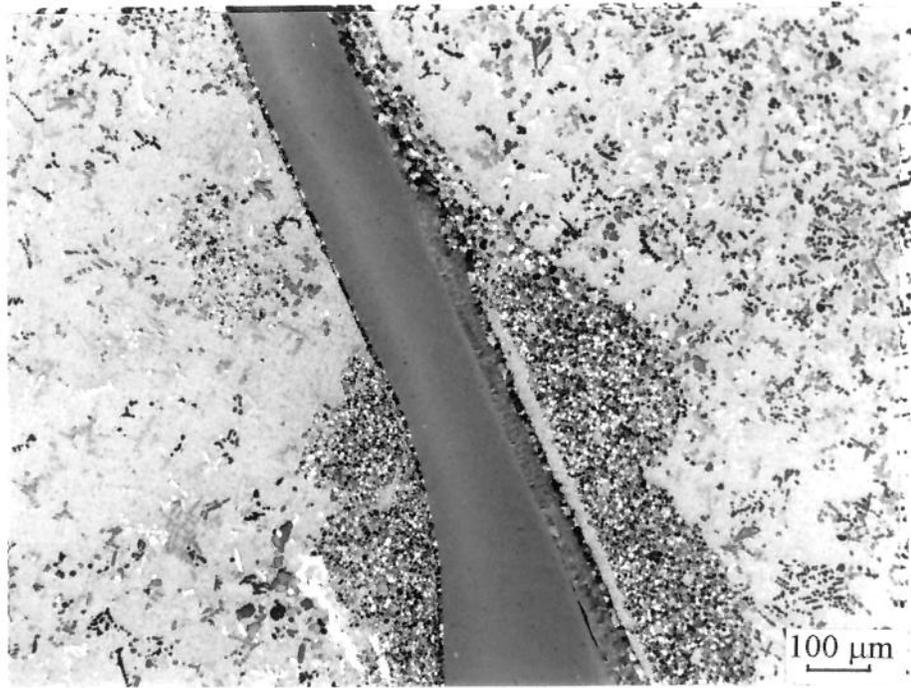
5.1.2. Observações macro e microestruturais

Uma vez verificada a completa incorporação do Nb no Al, as ligas obtidas foram analisadas quanto a sua macroestrutura, pela observação da sua seção longitudinal. Foi observada a presença de Nb sólido remanescente, aglomerados de pequenas partículas de intermetálico e partículas isoladas de intermetálico (estes melhor identificados nas micrografias) distribuídas por todo o volume da amostra, sem localização preferencial.

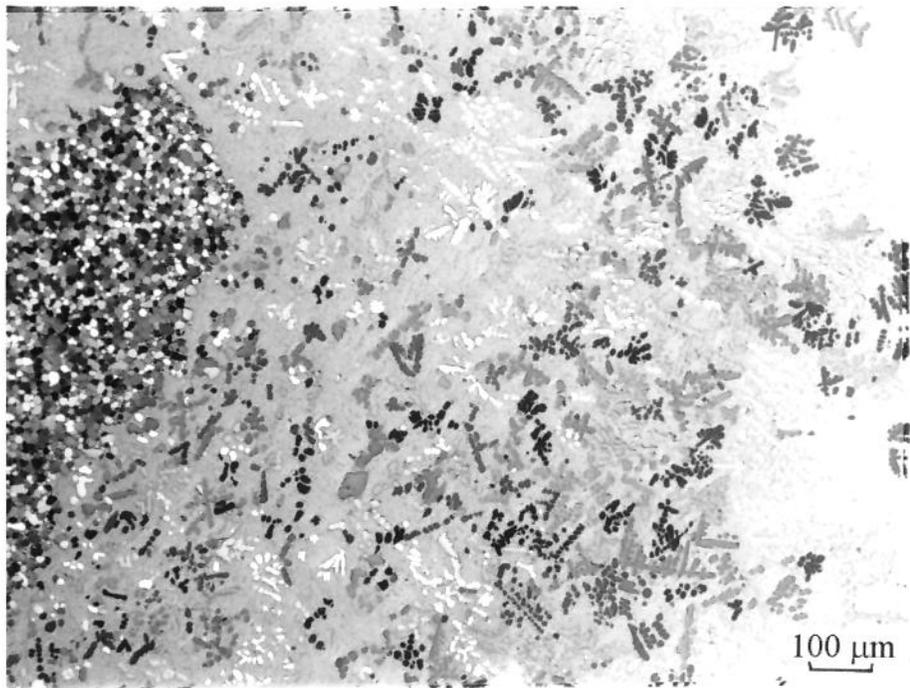
Quanto as microestruturas das ligas obtidas, os resultados são apresentados nas figuras que se seguem.

As fotografias da Figura 5.1 mostram microestruturas típicas obtidas nas tres diferentes composições das ligas produzidas. Pode ser observada a presença de placas de Nb sólido cercadas por partículas poligonais (melhor observadas nas Figuras 5.3 e 5.5), identificadas como o intermetálico NbAl₃ (Figura 5.1-a); o mesmo tipo de partículas poligonais com diferentes dimensões, espalhadas pela matriz, de maneira isolada ou em aglomerados contendo número variado de partículas; ou ainda partículas discretas com morfologia tipo esqueleto, também identificadas como o intermetálico NbAl₃ (Figura 5.1-b).

Foi observado pela análise de todas as amostras que partículas com geometria poligonal parecem ter a tendência a se concentrar no centro da amostra, enquanto partículas com morfologia tipo esqueleto se apresentam espalhas por todo o volume do material.



a



b

Figura 5.1- Microestruturas da liga-base Al-28%Nb apresentando:
(a) placa de Nb sólido e intermetálicos poligonais
(b) intermetálicos com diferentes morfologias;

Pode ainda ser observado que as partículas poligonais que circundam remanescentes placas de Nb espalham-se por uma área limitada ao seu redor, o que leva a crer na formação destas partículas a partir do Nb sólido e que a sua mobilidade no Al líquido é limitada. Neste caso, a sua distribuição na matriz depende da distribuição original do Nb no Al.

Estes diferentes aspectos morfológicos do intermetálico NbAl₃ certamente influenciam no comportamento mecânico de um composto do tipo *in situ* que utilizem estas partículas como reforço.

Tabela 5.1 - Variação no peso total das ligas-base Al-Nb obtidas por fusão conjunta dos elementos.

Liga	Peso inicial da carga P_i	Peso final da liga P_f	% perda $(P_i - P_f)/P_i$
liga A	3,290	3,286	0,12
	3,266	3,261	0,15
	2,629	2,626	0,11
	2,527	2,523	0,16
liga B	3,416	3,411	0,15
	2,911	2,908	0,10
	3,124	3,118	0,19
	3,531	3,529	0,06
liga C	3,126	3,123	0,10
	3,177	3,172	0,16
	3,612	3,608	0,11
	3,134	3,130	0,13

(desvio: $\pm 0,0005$)

A presença de grandes placas de Nb sólido nas ligas obtidas levou à necessidade de sua refusão, o que foi feito após quebra mecânica para promoção da homogeneização da matéria prima. Os resultados obtidos com esta operação indicam o total desaparecimento de placas de Nb na matriz de Al. Como resultado da maior homogeneização do processo de

fusão, foi também observada a modificação da estrutura das ligas resultantes.

A Figura 5.2 apresenta microestrutura típica das ligas-base Al/Nb obtidas por fusão conjunta, após várias refusões. O resultado é semelhante para as tres composições estudadas, variando apenas a quantidade relativa das fases presentes: a fase intermetálica nestes casos se apresenta com um único tipo de morfologia, a do tipo esqueleto; não são observadas partículas poligonais

Com o intuito de melhor observar a morfologia das partículas dos intermetálicos e sua interação com placas de Nb ainda sólido, foi efetuado ataque seletivo em uma das amostras (liga com 22% de Nb), com HCl diluído em água destilada na proporção 1:1, para a dissolução da fase Al.

Os resultados obtidos são apresentados nas micrografias da Figura 5.3. Em (a) pode ser observada a placa de Nb contendo partículas poligonais associadas com uma camada de coloração diferenciada em sua superfície; enquanto em (b) pode ser observada a formação tipo esqueleto, livre de qualquer resíduo de Al ou Nb. Crescimento tipicamente facetado pode ser observado para a formação tipo esqueleto.

5.1.3. Caracterização microestrutural

A identificação das fases presentes nas ligas e camadas de composição diferenciada nas placas de Nb foi efetuada por microanálise via feixe de eletrons em MEV e difratometria de raios-X.

Na microestrutura da Figura 5.4 (a) é apresentada de maneira destacada a fase com morfologia tipo esqueleto, na liga contendo 28%Nb, com indicação dos pontos utilizados para microanálise; enquanto em (b) é mostrado o resultado da análise de raios-X para o Nb, na região correspondente.

Os resultados das microanálises pontuais são apresentados na Tabela 5.2. Pode ser observado que a formação tipo esqueleto possui composição química uniforme, correspondente à do $NbAl_3$, dados os resultados dos pontos 1, 6 e 7, relativos a dois ramos do mesmo esqueleto e ao que parece ser o corte transversal de um ramo de outra formação. Já a análise na região entre formações (pontos 2, 3, 4, 5 e 8) apresentou como resultado a presença predominante de Al.

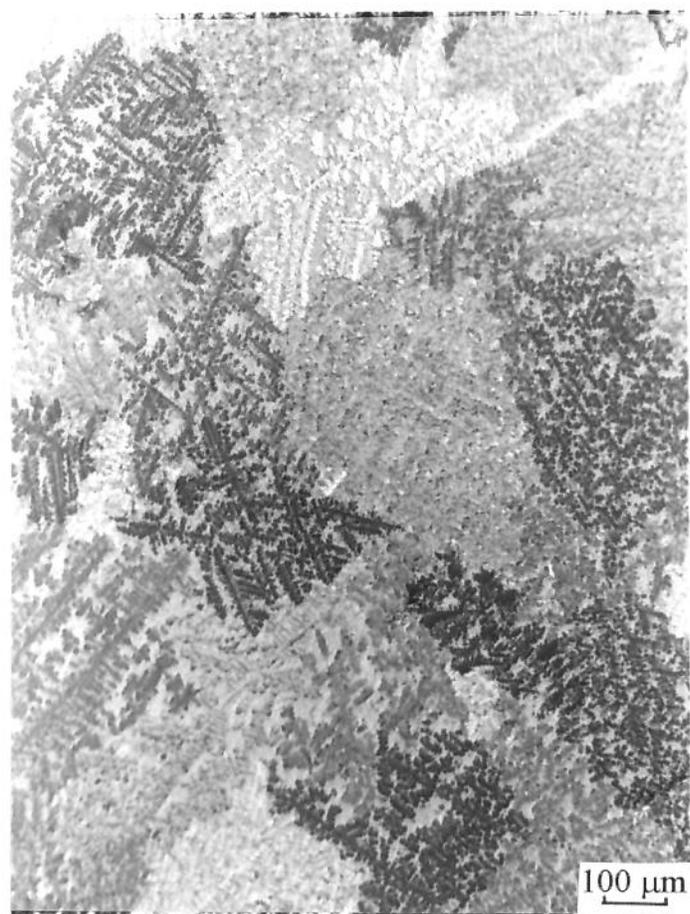
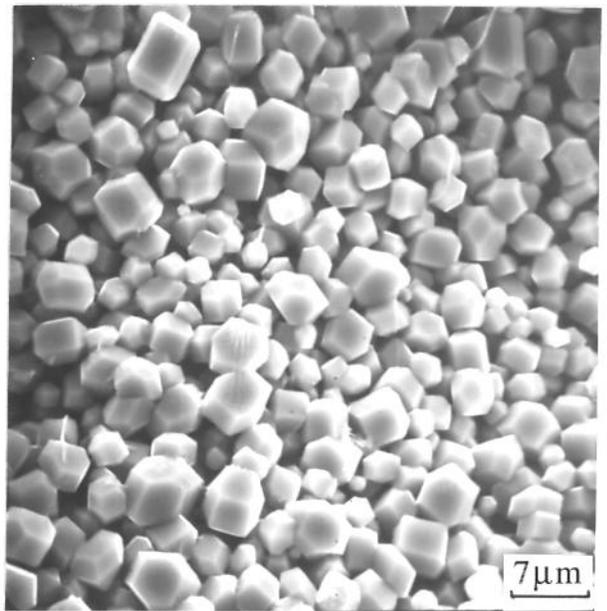
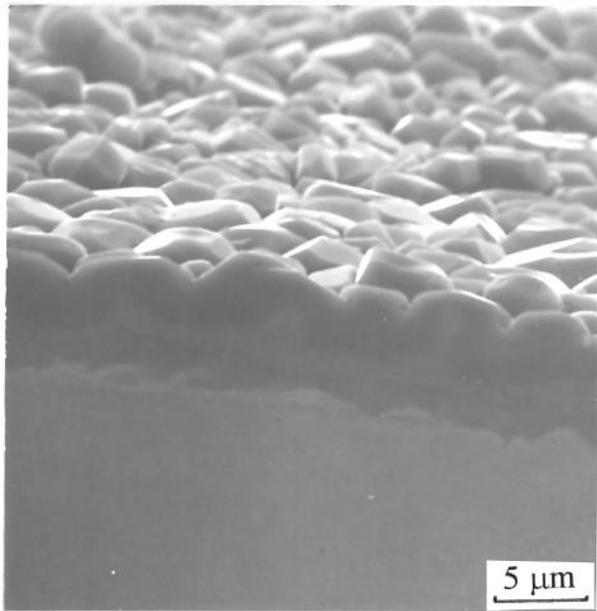
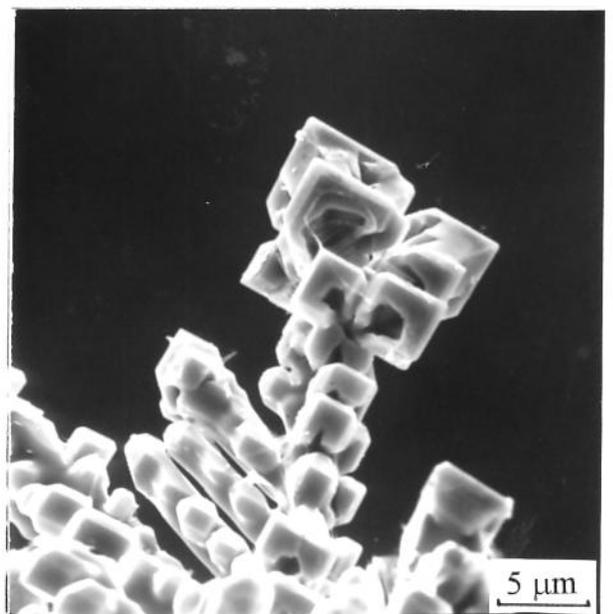
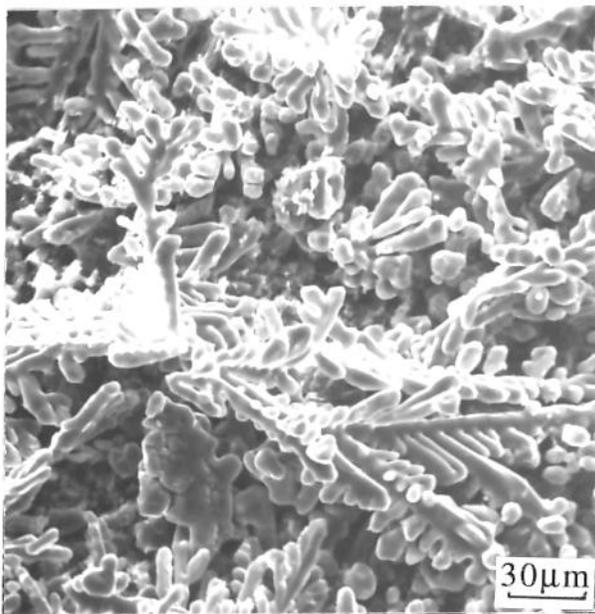


Figura 5.2 - Microestrutura da liga-base Al-28% Nb obtida por fusão conjunta dos elementos, após 2 refusões.

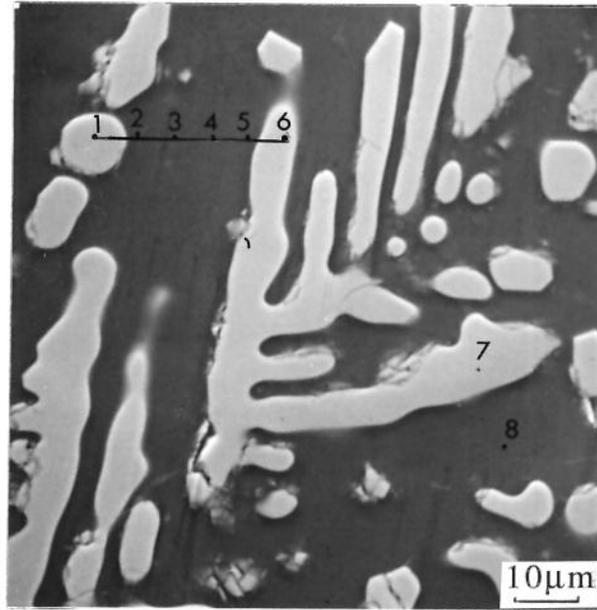


a

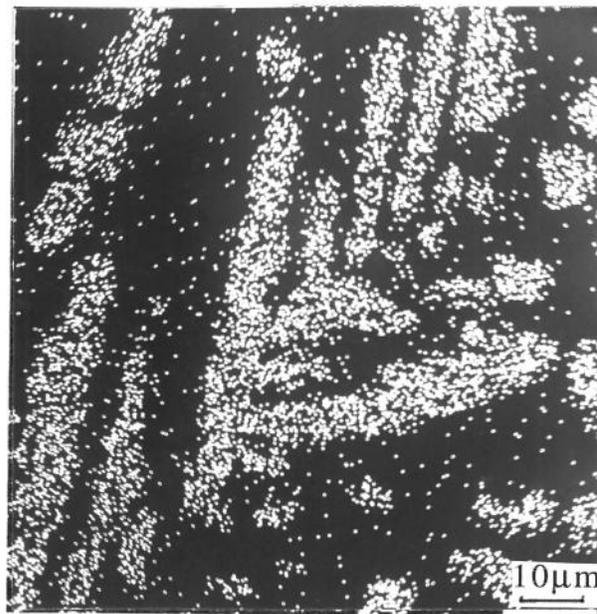


b

Figura 5.3- Micrografias da liga-base Al-22% Nb, após ataque seletivo para dissolução do Al:
(a) superfície do Nb sólido remanescente;
(b) intermetálicos tipo esqueleto.



a



b

Figura 5.4 - Formações tipo esqueleto presentes na liga-base Al-28%Nb:
(a) indicação dos pontos para microanálise;
(b) correspondente análise por raios-X para o Nb.

O resultado dos raios-X mostra a predominância da localização do Nb nas formações tipo esqueleto.

A confirmação da identidade das formações tipo esqueleto foi obtida através de análise por difratometria de raios-X. O resultado desta análise para a liga Al-28%Nb, contendo somente intermetálicos com este tipo de morfologia é apresentada na Tabela 5.3. Pode ser observado que com significativa intensidade somente aparecem os picos principais relativos ao Al e ao intermetálico NbAl₃. As curvas intensidade x ângulo de difração obtidas e respectivos cálculos de espaçamento interatômico encontram-se no Apêndice 1.

Tabela 5.2 - Resultado da microanálise eletrônica da liga-base Al-28%Nb, conforme pontos indicados na Figura 5.4 (a).

Ponto	% em peso de Al	% em peso do Nb	Fase
1	48,09	51,91	NbAl ₃
2	99,59	-	Al
3	99,64	-	Al
4	99,82	-	Al
5	99,76	-	Al
6	48,27	51,73	NbAl ₃
7	47,25	52,75	NbAl ₃
8	99,69	-	Al

Tabela 5.3 - Resultados da difração de raios-X na liga-base Al-28% Nb após sucessivas refusões.

NbAl ₃	d(Å)	2,30	3,52	1,92	4,31
	I/Imax.	100	60	30	20
	Planos	(112), (103)	(101)	(200)	(002)
Al	d(Å)	2,34	2,03	1,22	1,43
	I/Imax.	100	47	24	22
	Planos	(111)	(200)	(311)	(220)

Na microestrutura da Figura 5.5 (a) é apresentada uma placa de Nb sólido tendo associadas partículas poligonais em sua superfície (mesma situação apresentada na Figura 5.3-a), conforme obtido na liga Al-16%Nb, com indicação de pontos utilizados para microanálise; enquanto em (b) é apresentado o resultado de análise por raios-X para o Nb na região correspondente.

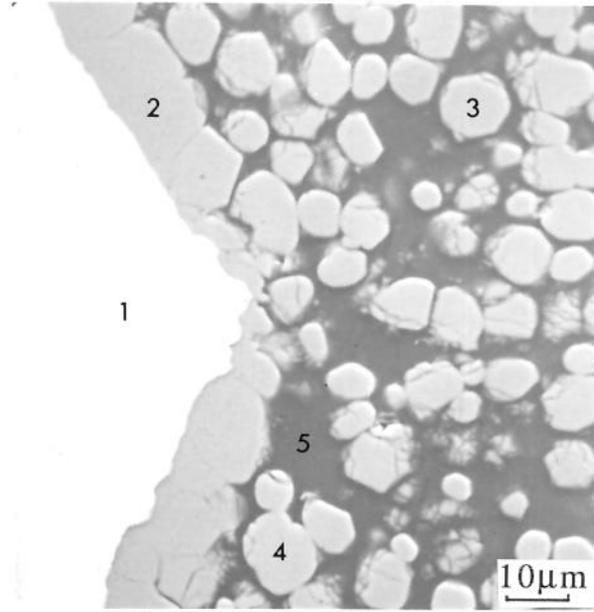
Os resultados da microanálise pontual são apresentados na Tabela 5.4. Pode ser observado que o ponto 1, correspondente ao interior da placa confirma a sua identificação como Nb remanescente, enquanto os pontos 3 e 4 correspondentes a partículas poligonais isoladas na matriz de Al, confirmam a composição do intermetálico $NbAl_3$. Ainda se observa a presença predominante de Al no ponto 5, correspondente à região da matriz Al, confirmando a fase aí presente: Al- α , solução sólida de Al-Nb.

A análise da região da superfície da placa que se apresenta como uma espécie de bloco ou camada, (ponto 2), revelou composição química correspondente a $NbAl_3$. Contornos podem ser observados no interior desta camada, que parece ser constituída de grãos de $NbAl_3$, os quais são desprezados para o Al líquido, constituindo as partículas poligonais observadas.

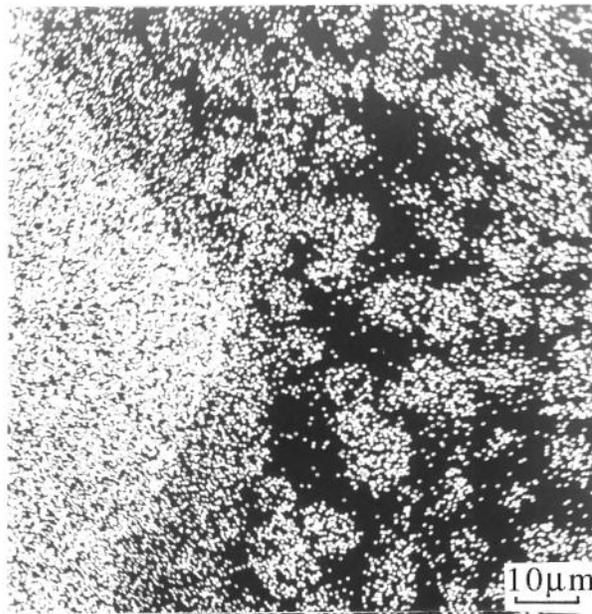
Na Figura 5.5 (b) é apresentado o resultado da análise por raios-X, para a faixa de emissão do Nb, da mesma região apresentada em (a): a grande intensidade emitida na região da placa indica a presença maciça de Nb; intensidades médias e similares indicam menores teores de Nb mas composições semelhantes nas partículas poligonais isoladas no Al e na camada de superfície da placa.

Tabela 5.4 - Resultado da microanálise eletrônica da placa de Nb em dissolução na liga-base Al-16%Nb, conforme pontos indicados na Figura 5.5 (a).

Ponto	% de Al	% de Nb	Fase
1	-	99,03	Nb
2	48,23	51,77	$NbAl_3$
3	49,29	50,71	$NbAl_3$
4	48,25	51,75	$NbAl_3$
5	98,47	-	Al



a



b

Figura 5.5 - Micrografia da placa de Nb sólido remanescente na liga Al-16%Nb:
(a) indicação dos pontos para microanálise;
(b) correspondente análise por raios-X para o Nb.

Para complementação da caracterização das fases observadas das ligas obtidas por fusão conjunta Al/Nb, foram também analisados os aglomerados apresentados na maioria das microestruturas de ligas não submetidas a múltiplas refusões. Os resultados indicam que todas as partículas, aglomeradas ou não, apresentam composição química correspondente à do $NbAl_3$, e que a matriz tem composição correspondente à da fase Al- α .

Os resultados obtidos na caracterização das fases presentes nas ligas Al-Nb produzidas por fusão conjunta dos elementos em arco elétrico sob atmosfera controlada, permitem afirmar a presença somente do intermetálico $NbAl_3$. Em estágio intermediário de processamento o intermetálico pode se apresentar distribuído irregularmente na matriz de Al, quer como partículas isoladas, quer como aglomerados, podendo apresentar dois tipos possíveis de morfologia: tipo esqueleto ou poligonal. Em nenhum caso foi possível identificar qualquer outra fase, indicando a possibilidade de manutenção da adequada estequiometria na liga produzida por este método.

Quanto à possibilidade de diferentes morfologias para o intermetálico $NbAl_3$ algumas considerações podem ser feitas:

(a) a observação das microestruturas das Figuras 5.1 indica que a formação tipo esqueleto é independente da presença de placas de Nb;

(b) a observação das microestruturas das Figuras 5.1 (a), 5.3 (a) e 5.5 (a) indica que as partículas com morfologia poligonal são associadas a placas de Nb sólido remanescentes, sendo desprendidas a partir de uma camada de $NbAl_3$ formada em sua superfície em contato com o Al líquido;

(c) foi observado que a concentração de partículas do intermetálico, do tipo poligonal, nas ligas fundidas apenas uma vez, é maior no centro das amostras, onde provavelmente pequenas placas de Nb não foram atingidas pelo arco elétrico, permanecendo sólidas;

(d) foi ainda observado que depois de várias refusões as ligas apresentam em sua microestrutura somente intermetálicos com morfologia tipo esqueleto.

Estes resultados demonstram que o processo de incorporação do Nb ao Al é determinante na morfologia da fase $NbAl_3$ obtida; indicam ainda que intermetálicos com morfologia poligonal são resultantes de processo de dissolução do Nb pelo Al líquido, não ocorrendo, portanto, fusão do Nb;

enquanto intermetálicos com morfologia do tipo esqueleto são resultantes da solidificação da liga Al-Nb à partir do estado líquido.

Do ponto de vista da aplicação das ligas hiperperitéticas Al-Nb como compósitos, a morfologia tipo poligonal para o reforço é preferencial à do tipo esqueleto, uma vez que, em termos de propriedades mecânicas a estrutura mais arredondada da morfologia poligonal evita a formação de trincas, diferentemente da estrutura tipo esqueleto, onde sua ponta é um ponto favorável para nucleação de trincas.

A obtenção de ligas contendo intermetálicos poligonais ao invés do tipo esqueleto é também preferencial sob o ponto de vista operacional: não há a necessidade de fundir o Nb, que como visto, exige condições particulares de temperatura e pressão, de refusões sucessivas para homogeneização da liga; e ainda pode ser eliminado o problema da limitação do volume do material a ser produzido.

Ao adotar processos de dissolução para a incorporação do Nb ao Al, menores temperaturas poderão ser utilizadas e maiores volumes de material poderão ser produzidos.

Com este procedimento, compósitos com adequada distribuição de intermetálicos discretos poderão ser fabricados pela simples agitação do Al líquido previamente à solidificação da liga, para a promoção da distribuição das partículas dos intermetálicos que se desprendem do Nb em dissolução. No caso de fusão conjunta dos dois elementos para a confecção do compósito, a dispersão final do reforço na matriz depende fundamentalmente da distribuição do Nb na massa de Al, durante os procedimentos sucessivos de refusão.

5.2. Estudo da dissolução do Nb pelo Al líquido.

Como resultado da tentativa de obtenção de ligas Al-Nb hiperperitéticas por fusão conjunta dos elementos, foi observada a possibilidade de dissolução do sólido Nb em Al líquido, gerando partículas discretas do intermetálico $NbAl_3$ com morfologia poligonal, considerada mais apropriada ao uso da liga como compósito.

Para a confecção deste tipo de compósito torna-se, portanto, necessário o conhecimento da cinética de dissolução do Nb pelo Al líquido, os mecanismos envolvidos no processo e os parâmetros que os controlam. Procedeu-se assim ao estudo da dissolução do Nb no Al líquido, visando a

determinação das condições operacionais a serem adotadas na confecção de compósitos do tipo *in situ*, no sistema Al-Nb, com boa qualidade estrutural.

Para este estudo, diferentes condições de temperatura e tempo de imersão do Nb no Al líquido foram testadas; os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.2.1. Observações macro e microestruturais

Em primeiro lugar, quanto aos aspectos macro e microscópicos do efeito da manutenção de lâminas de Nb em banho de Al em diferentes condições, os resultados são apresentados nas Figuras 5.6 a 5.9. Em cada figura é mostrada, em corte, a lâmina no estado inicial e após o ensaio, para a temperatura adotada.

Na Figura 5.6 é apresentado o efeito da exposição do Nb no Al líquido a 850°C, por 1,5; 3,0 e 4,0h: pode ser notada a redução da espessura da lâmina de Nb e a formação de uma camada de reação na sua superfície, de espessura crescente com o aumento do tempo de permanência no banho.

A camada de reação já é notada em algumas regiões da superfície da lâmina, para o menor tempo de tratamento, tornando-se mais extensiva para o maior tempo. A lâmina ensaiada por 1,5h, Figura 5.6(a), apresenta somente algumas poucas regiões de sua superfície contendo a camada de reação, enquanto que na lâmina ensaiada por 4,0h, Figura 5.6(c), esta camada se apresenta de maneira contínua, cobrindo toda a sua superfície.

Pode ser observada também a existência de irregularidades nas bordas das lâminas do Nb, na forma de erosões visíveis em todas as lâminas ensaiadas.

A Figura 5.7 apresenta detalhes das camadas formadas nas lâminas de Nb da figura anterior, com maior aumento. Pode ser observada a constituição destas camadas: são formadas por intermetálicos, posteriormente identificados como NbAl₃.

Pode ser observado com maior clareza o crescimento da espessura da camada de intermetálicos com o tempo de permanência da lâmina de Nb no banho. As fotos mostram ainda a irregularidade da interface entre a camada de intermetálicos e o Nb, e a irregularidade da espessura desta camada. Semelhantes resultados foram obtidos para as lâminas de Nb ensaiadas a 900°C.

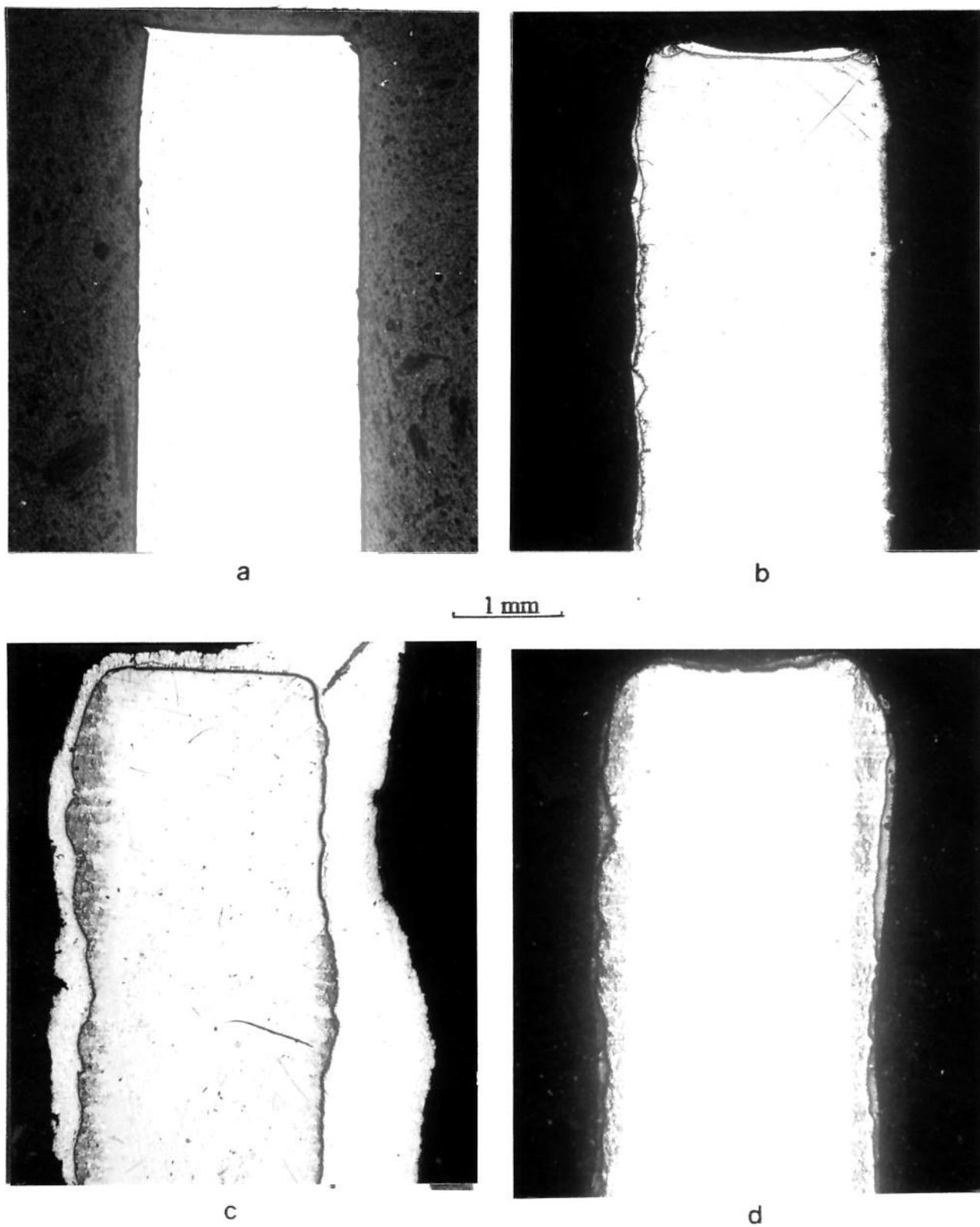
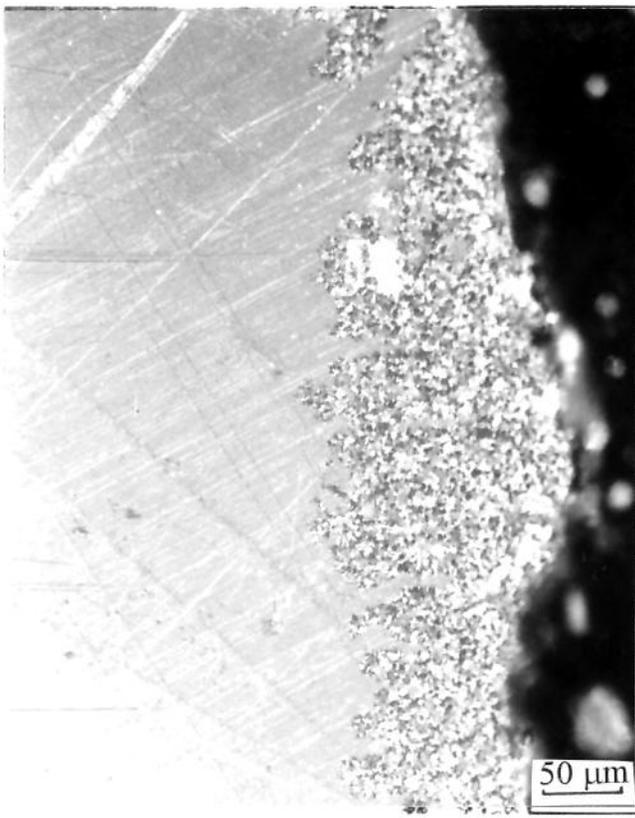
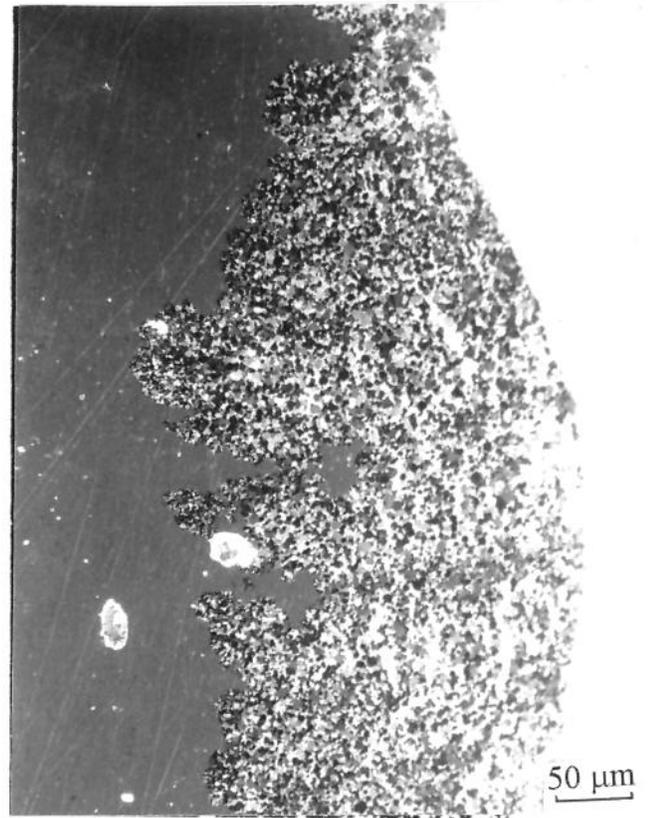


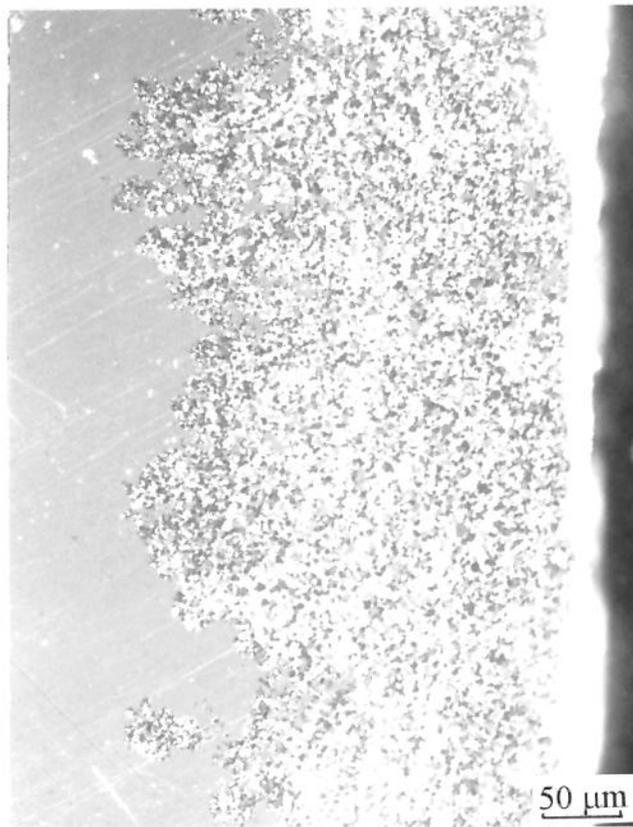
Figura 5.6 - Lâminas de Nb ensaiadas a 850°C. (a) padrão; (b) 1,5h (c) 3,0h e (d) 4,0h



a



b



c

Figura 5.7 - Detalhes da interface das lâminas de Nb ensaiadas a 850°C
(a) 1,5h; (b) 3,0h e (c) 4,0h.

Neste caso porém, a influência da temperatura sobre a dissolução do Nb é bastante efetiva: a espessura da camada de intermetálicos formada com 1,5h de manutenção, é semelhante à formada após manutenção a 850°C, por 4,0h.

De modo geral, para esta maior temperatura de ensaio, todas as lâminas apresentam maior espessura da camada de partículas intermetálicas que as obtidas para 850°C. Foi observado que mesmo para o menor tempo de tratamento a 900°C, a camada intermetálica formada já se apresenta de maneira contínua em toda a extensão da lâmina, diferentemente da lâmina ensaiada no mesmo tempo na temperatura de 850°C.

A Figura 5.8 apresenta as lâminas de Nb ensaiadas a 950°C. Nas fotografias desta figura podem ser observados, de modo geral, os mesmos efeitos comentados para os resultados anteriores, ou seja, a espessura da lâmina de Nb é reduzida com o aumento do tempo de sua permanência no banho de Al; a interface entre a camada de intermetálicos e o Nb não é regular; e a espessura da camada de intermetálicos é aumentada com o tempo de permanência no banho.

Efeitos dos cantos das lâminas podem ser claramente observados: as camadas de reação apresentam ângulos retos entre si. Este fato indica que o fenômeno de difusão envolvido é unidirecional, com direção normal à superfície da placa de Nb.

Dada a significativa espessura da camada de intermetálicos produzida para esta elevada temperatura de ensaio, pode ser observado que as regiões ricas em partículas intermetálicas se apresentam como uma camada única para a lâmina ensaiada por 1,5h, como duas sub-camadas para a manutenção por 3,0h e como tres para 4,0h.

Entre tais sub-camadas existe uma região isenta de partículas intermetálicas, conforme observação micrográfica e análise química efetuada; estas sub-camadas apresentam ainda faixas longitudinais constituídas de regiões mais e menos ricas em intermetálico, conforme pode ser melhor observado nas Figuras 5.9.

A Figura 5.9 mostra uma interface entre o Nb e a camada de reação (agora composta de sub-camadas), novamente bastante irregular. Uma grande quantidade de intermetálicos de reduzidas dimensões são associadas a concavidades voltadas para o interior do Nb; esta alta concentração de intermetálicos se mantém ao longo das faixas, a partir dessas concavidades, o que pode indicar regiões de reação mais efetiva. A

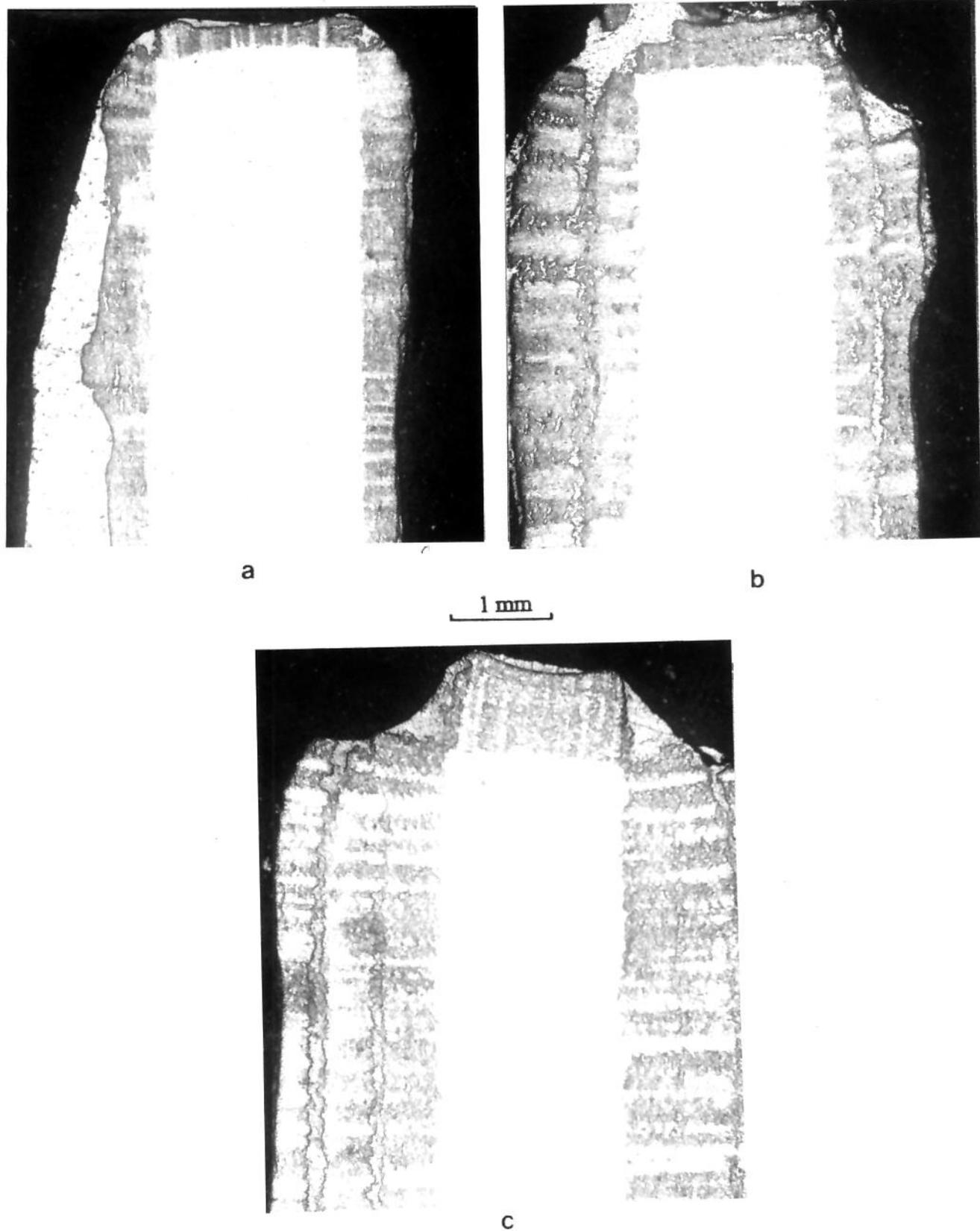


Figura 5.8 - Lâminas de Nb ensaiadas a 950°C. (a) 1,5h; (b) 3,0h e (c) 4,0h.



Figura 5.9 - Região rica em partículas intermetálicas da lâmina de Nb ensaiada a 950°C, por 4,0h.

localização destas regiões não parece obedecer a algum padrão, ocorrendo aleatoriamente na superfície do Nb.

As dimensões dos intermetálicos nas camadas de reação aumentam com o afastamento da interface do Nb, apresentando dimensões da ordem de 3 μm junto ao Nb sólido e passando para valores da ordem de 7 μm na superfície externa em contato com o Al.

Pode ainda ser notado que todas as sub-camadas apresentam a mesma orientação de alinhamento de suas faixas ricas e pobres de intermetálicos, ou seja, as faixas se apresentam como continuidade uma da outra.

De modo geral pode ser constatado que a dissolução do Nb no Al líquido propicia a formação de partículas do intermetálico NbAl_3 , com morfologia poligonal, e, por conseqüente, o surgimento de uma camada de Al com grande concentração destas partículas ao redor da lâmina de Nb; estas partículas devem se dispersar a uma certa distância no líquido.

5.2.2. Mecanismos envolvidos na dissolução do Nb pelo Al líquido

Os mecanismos envolvidos na dissolução do Nb no Al líquido podem ser discutidos com base nas observações feitas em amostras obtidas por fusão conjunta dos elementos em arco elétrico (item 5.1) e nas placas de Nb imersas em banho de Al.

A micrografia da Figura 5.5 e os resultados de microanálise apresentados na Tabela 5.4 mostram uma camada contínua de NbAl_3 formada na superfície de partículas de Nb remanescentes do material utilizado como carga, no caso de fusão conjunta deste elemento e Al. Podem ainda ser observadas trincas ou contornos de grãos dessa camada sendo penetrados por Al.

Quanto às lâminas de Nb utilizadas nos ensaios de imersão, não se observou, em nenhum caso, a presença de camada contínua de NbAl_3 em sua superfície, mas sempre uma camada de reação constituída de intermetálicos poligonais e Al.

Análise química pontual, por microanálise eletrônica, foi realizada sobre a seção transversal da lâmina de Nb ensaiada a 950°C por 4,0h. A análise foi efetuada em quatro pontos sobre a lâmina, quatro sobre partículas e tres na região sem presença de partículas, entre faixas ricas de intermetálicos.

Os resultados mostraram que não houve alteração na composição da lâmina de Nb mesmo junto à interface de reação; que as partículas formadas apresentam composição referente ao intermetálico $NbAl_3$; e que a região isenta de partículas intermetálicas apresenta em sua composição somente Al. Não foi possível detetar Al dissolvido nas lâminas.

A camada de reação é, portanto, bi-fásica, constituída de grãos equiaxiais do intermetálico e de Al.

Para se verificar a existência de alguma interação entre os grãos da lâmina de Nb e do intermetálico formado, procedeu-se a ataque metalográfico específico para o Nb; o resultado é apresentado na Figura 5.10 (b). Podem ser observados grãos equiaxiais, à despeito da lâmina de Nb ter sido laminada previamente ao ensaio de dissolução, de dimensões bem superiores as dos intermetálicos vizinhos, que podem ser vistos em região equivalente, apresentada na Figura 5.10 (a).

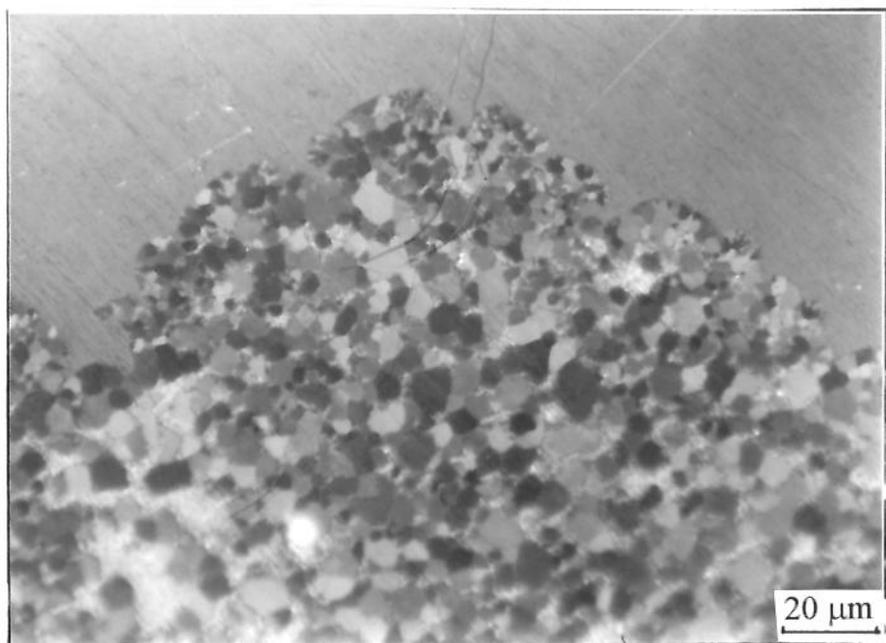
Pode ser verificada também a corrosão, pelo ataque pelo Al, das bordas da lâmina de Nb. As fotos mostram a inexistência de quaisquer relações de orientação ou de dimensão entre os grãos de Nb e dos intermetálicos.

A Figura 5.11 mostra que a manutenção da placa de Nb à temperatura do ensaio de dissolução promoveu a recristalização na sua microestrutura, que pode ser quase completa no caso da placa ensaiada por 4,0h a $900^\circ C$.

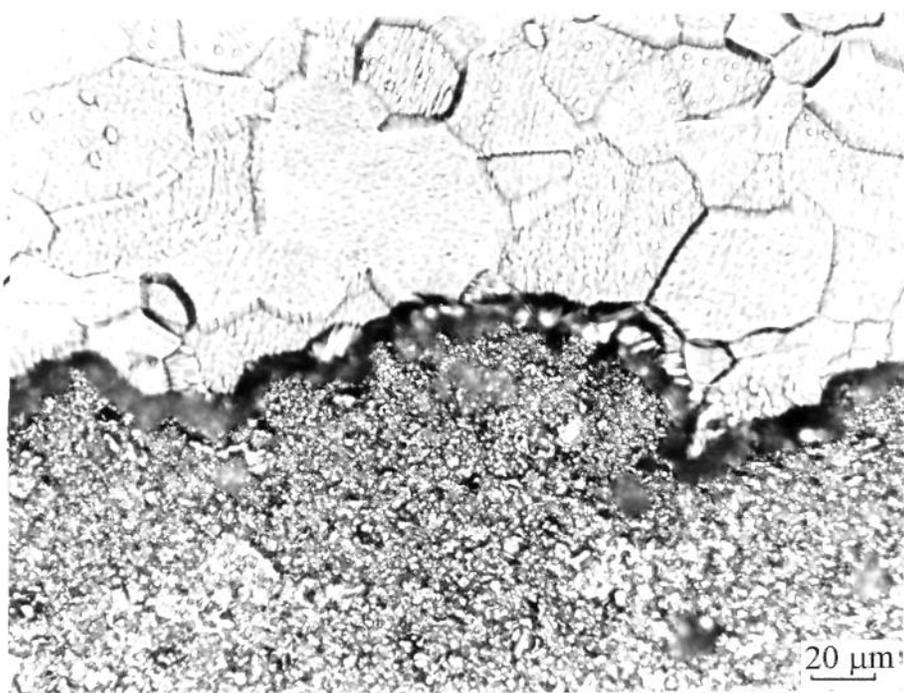
Estas observações permitem especular sobre os mecanismos envolvidos na dissolução do Nb em Al líquido: o Al ataca o Nb, preferencialmente via contornos de grão do material recristalizado (o que explica a irregular interface Nb/camada de reação), se difunde e reage formando $NbAl_3$. Nas temperaturas de ensaio utilizadas a formação dos outros tipos de intermetálicos deste sistema não é cineticamente viável, conforme diagrama de fases apresentado anteriormente.

Uma camada contínua de $NbAl_3$ deve ser formada nos instantes iniciais da reação; camadas subsequentes são formadas sob a primeira, pois a reação de formação do composto se dá pelo contato Al/Nb, ocorrendo na interface Nb/ $NbAl_3$; portanto o Al se difunde através da camada contínua de $NbAl_3$ já formada.

Camadas contínuas de $NbAl_3$ não puderam ser observadas nas placas imersas mas somente em amostras de ligas obtidas por fusão conjunta dos elementos. O fato pode ser explicado levando-se em conta as

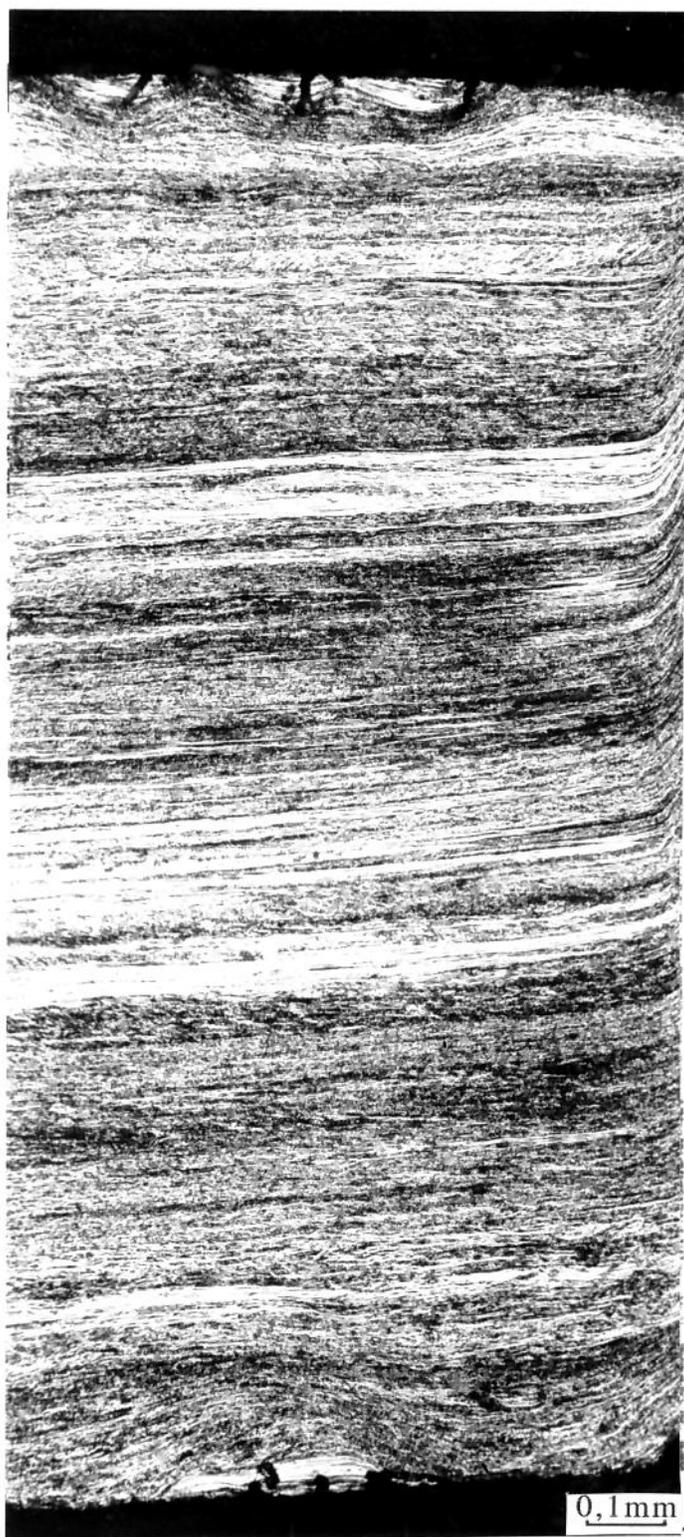


a



b

Figura 5.10 -Detalhes da interface da lâmina de Nb ensaiada a 950°C, por 4,0h. (a) partículas NbAl₃ e (b) grãos do Nb.



a



b

Figura 5.11 - Efeito da temperatura e tempo sobre a recristalização da lâmina de Nb ensaiada a 900°C, por 4,0 h.
(a) lâmina padrão e (b) lâmina ensaiada.

tensões produzidas na formação e crescimento de camadas sobre superfícies de diferente constituição.

Quando uma camada de composto é formada sobre um metal, sua estrutura e continuidade é fortemente dependente da razão entre os volumes molecular do composto e atômico do metal onde foi depositado.

Esta relação é dada por:

$$\Phi = \text{volume molecular do composto/volume atômico do metal}$$

$\Phi = 1$ significa que 1cm^3 do metal é substituído por 1cm^3 do composto; $\Phi > 1$ significa que 1cm^3 do metal é substituído por uma quantidade maior, em volume, do composto. Como resultado deste último caso, tensões são geradas quando da formação do produto da reação.

No caso da formação de uma camada de NbAl_3 sobre Nb, o cálculo da relação Φ fornece o valor de 3,5. Este valor maior que a unidade significa a presença de elevadas tensões que precisam ser aliviadas por deformação do metal ou do composto, dependendo de suas capacidades de deformação.

São pouco conhecidas as propriedades mecânicas do NbAl_3 , mas Lowrie [2] garante que a sua transição frágil/dúctil ocorre a $T \approx 0,65 T_f$ (K), isto é, $\approx 970^\circ\text{C}$. Em temperaturas inferiores a esta, portanto, o intermetálico não apresenta deformação plástica, e a redução de tensões e consequente estabilidade da camada de NbAl_3 formada dependem do comportamento mecânico do Nb.

Se o Nb for suficientemente dúctil nas condições de ensaio, a camada de composto intermetálico formada é contínua; se, porém, não suportar as tensões esta camada é rompida, parcial ou totalmente, liberando grãos equiaxiais para o Al vizinho. É originada assim a zona bi-fásica observada, contendo grande quantidade de pequenos grãos de NbAl_3 que podem crescer no líquido por coalescência.

O Al é facilmente difundido através da zona bi-fásica atingindo a superfície do Nb, onde reage formando novos e pequenos grãos equiaxiais que são liberados, assim sucessivamente até total consumo do Nb. Slama [3,4] observa que o ataque é preferencial em contornos de grãos, explicando assim a formação das faixas alternadas de alta e baixa concentração de partículas intermetálicas, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas anteriormente.

A estabilidade e estrutura de camadas depositadas dependem, portanto, do nível de tensões produzido pela sua formação, que depende da relação Φ , e da possibilidade de seu acomodamento, a qual por sua vez depende da estrutura e propriedades do substrato e do composto formado, e também da temperatura de trabalho.

Slama [3,4], desenvolvendo processos de revestimento de Nb a partir de Al líquido ou gasoso observa a formação de camadas contínuas de $NbAl_3$ sobre lâminas de Nb previamente recristalizadas, somente a temperaturas superiores a $1200^\circ C$. A temperaturas inferiores ou sobre lâminas deformadas a frio, não consegue revestimentos contínuos. O autor define esta temperatura como temperatura crítica, limite para o acomodamento de tensões produzidas pela formação de uma camada de reação sobre o Nb.

Se o Nb utilizado no presente trabalho fosse inicialmente totalmente recristalizado ou a temperatura empregada superior a $1200^\circ C$, tomando como correto o valor obtido por Slama, o resultado seria a formação de camada estável do composto intermetálico, como observado no experimento no forno a arco. Neste caso as temperaturas podem atingir valores elevados, permitindo a estabilidade da camada de $NbAl_3$ na superfície da lâmina de Nb.

Elevadas temperaturas podem ainda possibilitar a formação de camadas internas de intermetálicos do tipo Nb_2Al ou Nb_3Al , embora nos experimentos deste trabalho tais camadas não tenham sido observadas.

A presença de camadas bi-fásicas múltiplas para as condições de maiores temperaturas e tempos empregados pode ser discutida à luz da necessidade de acomodação de tensões.

À elevada temperatura, a taxa de reação e crescimento é acelerada, permitindo a formação de uma camada rompida (zona bi-fásica) rapidamente; ao crescer esta zona, porém, o suprimento de Al na interface para a reação é diminuído, reduzindo a taxa de crescimento. A redução da taxa de crescimento produz conseqüente diminuição nas tensões, de modo que uma nova camada pode ser formada, a qual após certo tempo de crescimento também se rompe, e assim sucessivamente.

Slama [4] obtém múltiplas camadas de $NbAl_3$ ao fazer a deposição de Al gasoso sobre lâminas de Nb de reduzida dureza, a temperaturas intermediárias ($900^\circ C$) e longos tempos.

Como comentário final, pode-se dizer que a manutenção da estabilidade da camada não é interessante do ponto de vista da confecção de

intermetálicos equiaxiais e não partículas poligonais (grãos equiaxiais) dispersas na matriz Al.

5.2.3. Cinética de dissolução do Nb pelo Al líquido.

Para uma análise quantitativa dos resultados foram efetuadas medidas de espessura da camada de reação (zona bi-fásica) e das placas de Nb submetidas à dissolução nas diversas condições de ensaio.

Quanto às alterações da espessura das lâminas de Nb com os tratamentos, foi definido um índice de dissolução, **I**, dado por:

$$I = (s_i - s_f) / s_i \cdot 100\% \quad (5)$$

onde s_f é a espessura final da lâmina de Nb e s_i é a sua espessura inicial.

Os valores do índice de dissolução obtidos, em função das temperaturas e dos tempos de ensaio são apresentados na Tabela 5.5 e graficamente na Figura 5.12.

Tabela 5.5 - Índice de dissolução (I) do Nb no Al líquido.

Tempo (h)	Temperatura		
	850°C	900°C	950°C
1,5	3,7%	5,5%	6,5%
3,0	7,0%	10,5%	16,5%
4,0	7,5%	11,0%	20,5%

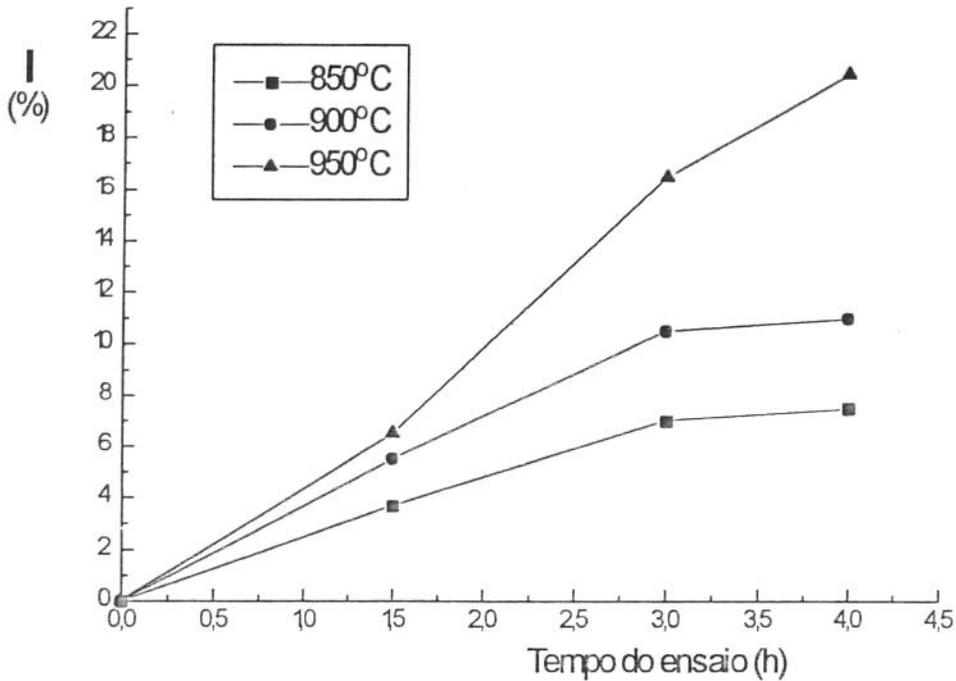


Figura 5.12 - Variação do índice de dissolução(I) do Nb em Al líquido, com as condições do ensaio.

As seguintes observações podem ser feitas: com relação ao efeito da temperatura pode ser verificado que para o tempo de permanência de 1,5h há uma variação significativa nos valores de **I** obtidos entre as temperaturas de 850 e 900°C; tal variação é menos acentuada quando comparadas as temperaturas de 900 e 950°C.

Para maiores tempos de imersão, no entanto, o aumento da temperatura acarreta aumento na índice de dissolução (variações mais acentuadas entre os valores de **I** para as temperaturas mais elevadas são observadas). Para os tempos de 3,0 e 4,0h, as variações nos valores de **I** obtidos entre a segunda e a terceira temperaturas são maiores que as apresentadas para o menor tempo, e são crescentes com o aumento do tempo de ensaio.

Com relação ao efeito do tempo para uma dada temperatura pode ser observado que existe uma variação significativa no valor de **I** entre 1,5 e 3,0h, para as tres temperaturas adotadas; no entanto o valor do

índice apresenta variação significativa entre o segundo e o terceiro tempos adotados somente para a temperatura mais elevada.

Tais resultados mostram que a dissolução é mais sensível à variação de temperatura do que ao tempo de permanência no banho; o efeito do tempo é drástico apenas a mais alta temperatura. A taxa de dissolução é elevada no início do processo (entre 1,5 e 3,0h) para todas as temperaturas, sendo a mais alta taxa correspondente a mais alta temperatura, e é reduzida para tempos mais elevados, principalmente para as menores temperaturas.

Tal comportamento está coerente com os mecanismos de dissolução discutidos anteriormente. No início do processo, a taxa de dissolução é elevada dada a ausência de Nb no banho; no entanto saturação do Al nas regiões próximas à lâmina ocorre rapidamente, uma vez que o banho não foi agitado durante ensaio, ao mesmo tempo que é aumentada a espessura da camada de reação formada. O efeito global é a redução da taxa de dissolução do Nb.

Para temperaturas mais elevadas a difusão é favorecida, bem como o limite de solubilidade do Nb no Al é aumentado, acelerando o processo de dissolução, o que resulta na maior variação nos valores de **I** observados à maior temperatura empregada.

Quanto a variação da espessura da zona bi-fásica formada pela reação Al/Nb com os parâmetros de ensaio, os resultados obtidos são apresentadas numericamente na Tabela 5.6 e em forma de gráficos na Figura 5.13.

Pode ser observado o crescimento da zona bi-fásica com o aumento do tempo de imersão, para todas as temperaturas analisadas; sendo que a taxa de crescimento é aumentada com o aumento da temperatura. O efeito da temperatura é fortemente sentido quando se observa que, por exemplo, a espessura média da camada formada após 1,5h a 950°C é bem superior a todos os valores apresentados no ensaio a 850°C.

Num processo de formação de camadas de reação ou deposição sobre substratos metálicos, controlado pela difusão de elementos em interfaces de separação, a taxa de seu crescimento pode ser descrita por uma relação $S \times t$ (S = espessura da camada de reação) do tipo parábola, ou seja:

$$ds/dt = k/s \quad \text{ou} \quad s^2 = 2kt \quad (6)$$

onde a constante $k = f(T)$ segundo equação do tipo de Arrhenius [5].

Tabela 5.6 - Espessura da camada rica em NbAl₃ formada no ensaio de dissolução, em função do tempo e temperatura adotados

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Espessura da Camada Formada		
		Valor mínimo (μm)	Valor máximo (μm)	Valor médio (μm)
850	1,5	31,35	113,21	96,50
850	3,0	75,47	301,29	204,70
850	4,0	113,20	301,90	210,50
900	1,5	115,30	339,62	227,46
900	3,0	264,15	425,83	376,23
900	4,0	339,62	603,77	518,33
950	1,5	226,41	490,57	348,44
950	3,0	641,50	905,66	772,59
950	4,0	820,22	1132,08	1088,68

Relações parabólicas são obtidas por Yeremenko [5] ao estudar o crescimento de MoAl₄ em placas de Mo imersas em Al líquido e também por Slama [3,4], ao estudar o crescimento de camadas contínuas de NbAl₃ sobre lâminas de Nb imersas em Al saturado de Nb. Ambos os casos tratam de camadas compactas do intermetálico, obtidas a elevadas temperaturas.

No caso da zona bi-fásica originada na superfície das placas de Nb imersas em Al, no presente trabalho, o gráfico da Figura 5.12 não apresenta uma relação parabólica entre a sua espessura e o tempo de ensaio. Como neste caso a camada de reação não é contínua, o processo de seu crescimento deve ser influenciado por outros fatores além da cinética de difusão através das interfaces Nb/NbAl₃+Al e NbAl₃+Al/Al; como por exemplo a quantidade, dispersão e dimensões de partículas de intermetálico na zona bi-fásica. Estes fatores interferem na difusão do Al através da camada de reação em formação, o que por sua vez controla a sua taxa de crescimento.

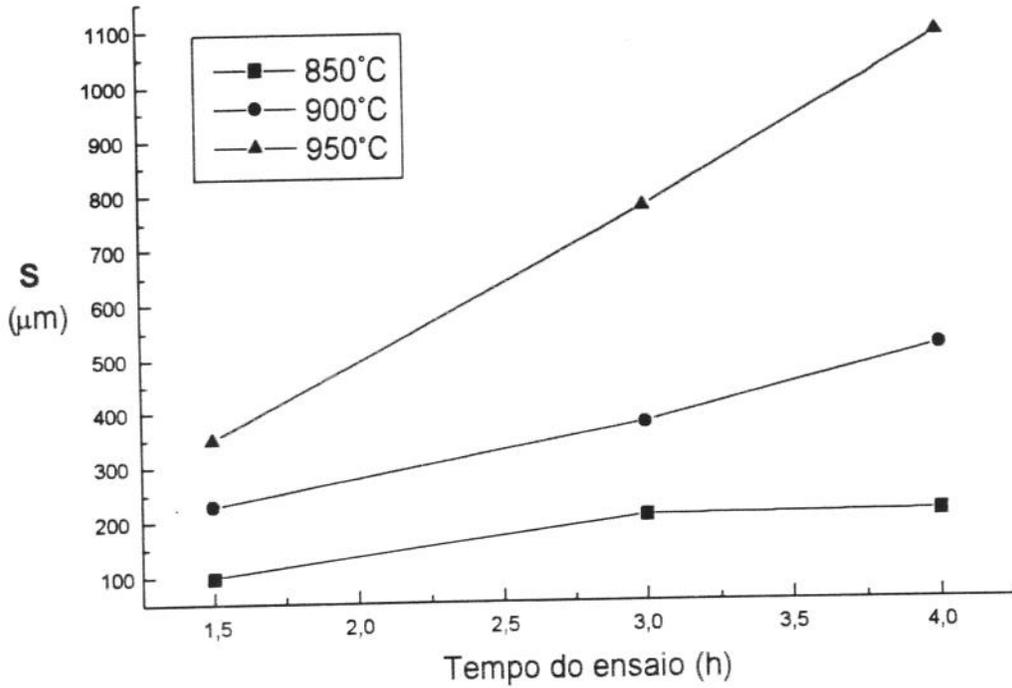


Figura 5.12 - Variação da espessura da zona bifásica S formada pela dissolução do Nb no Al líquido, com as condições do ensaio.

Pode ser estimada indiretamente, no entanto, a taxa de crescimento da zona bi-fásica (variação de S com o tempo): para camadas compactas, S é proporcional a $(s_i - s_f)$ de um valor de φ , isto é, a espessura da camada de Nb que se dissolve x unidade de área é igual a 3,5 vezes a camada que se forma ($NbAl_3$ compacto) x unidade de área, ou:

$$(s_i - s_f) \times A = 3,5 S \times A \quad (7)$$

Nas temperaturas utilizadas neste trabalho, não há formação de camadas compactas de $NbAl_3$, e sim da zonas bi-fásicas $Al+NbAl_3$ menos densas. Neste caso φ deve ser menor que 3,5, sendo descrito por:

$$\varphi = (\text{vol.mol.}NbAl_3 \cdot f_{\text{vol}} NbAl_3 + \text{vol.atom Al} \cdot f_{\text{vol}} Al) / \text{vol.atom.Nb}$$

ou

$$\varphi = S / (s_i - s_f) \quad (8)$$

À partir dos valores de S , s_i e s_f medidos pode ser calculado o valor de φ ; os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

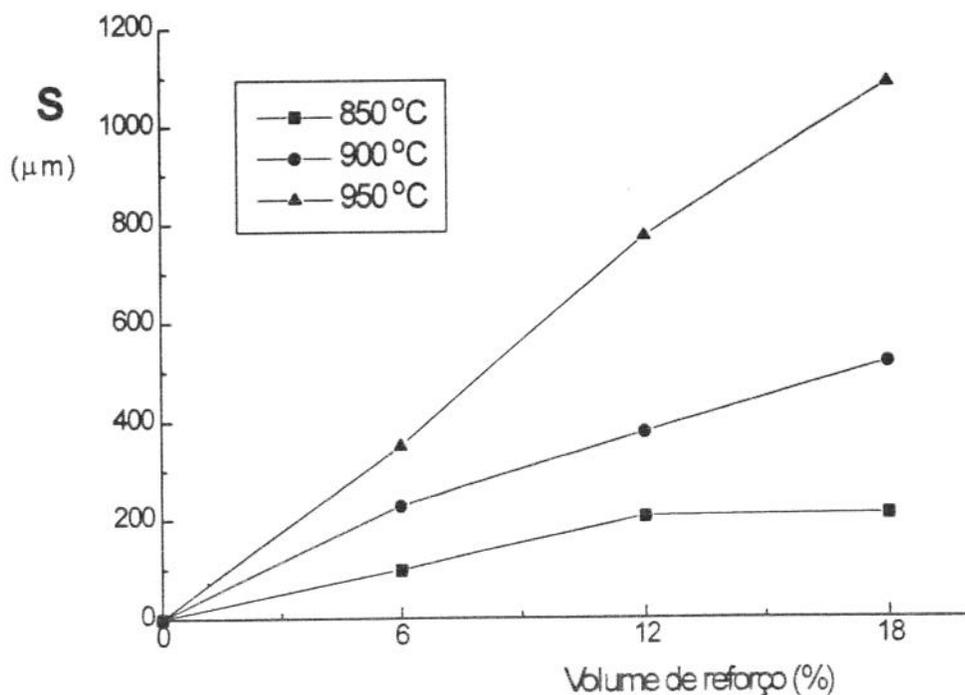


Figura 5.12 - Variação da espessura da zona bifásica **S** formada pela dissolução do Nb no Al líquido, com as condições do ensaio.

Pode ser estimada indiretamente, no entanto, a taxa de crescimento da zona bi-fásica (variação de **S** com o tempo): para camadas compactas, **S** é proporcional a $(s_i - s_f)$ de um valor de φ , isto é, a espessura da camada de Nb que se dissolve x unidade de área é igual a 3,5 vezes a camada que se forma ($NbAl_3$ compacto) x unidade de área, ou:

$$(s_i - s_f) \times A = 3,5 S \times A \quad (7)$$

Nas temperaturas utilizadas neste trabalho, não há formação de camadas compactas de $NbAl_3$, e sim da zonas bi-fásicas $Al+NbAl_3$ menos densas. Neste caso φ deve ser menor que 3.5, sendo descrito por:

$$\varphi = (\text{vol.mol.}NbAl_3 \cdot f_{\text{vol}} NbAl_3 + \text{vol.atom Al} \cdot f_{\text{vol}} Al) / \text{vol.atom.Nb}$$

ou
$$\varphi = S / (s_i - s_f) \quad (8)$$

À partir dos valores de **S**, s_i e s_f medidos pode ser calculado o valor de φ ; os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

Pode ser observado que o valor de φ não é constante com os parâmetros de ensaio. O aumento do valor de φ com o aumento da temperatura e tempo de dissolução significa o aumento da quantidade de $NbAl_3$ na zona bi-fásica sendo formada. O valor de φ pode crescer até o máximo de 3,5, correspondente a uma camada de reação contendo 100% de $NbAl_3$ (camada estável).

Os resultados dos ensaios de dissolução do Nb em Al líquido apontam, com vistas à produção do compósito Al- $NbAl_3$: a necessidade de evitar a formação de camada estável do intermetálico na superfície do Nb em dissolução, o que pode ser conseguido pela utilização de temperaturas não superiores a 950°C e de placas de Nb inicialmente encruadas; e a necessidade de formação de camadas de reação ricas em $NbAl_3$, que pode ser obtido a temperaturas da ordem de 900-950°C, não requerendo elevados tempos.

Além disso, o Nb deve ser finamente cortado para a introdução no Al, e o banho deve ser agitado, para evitar a formação de blocos de intermetálicos resultantes da não dispersão das fases na zona bi-fásica de reação.

Quanto às taxas de dissolução, os resultados apontam a maior importância da temperatura sobre o tempo de manutenção do Nb no banho, para a sua total reação com o Al.

Tabela 5.7 - Valores da relação $S/(s_i-s_f)$

t (h)	T (°C)		
	850	900	950
1,5	1,30	2,07	2,68
3,0	1,46	1,79	2,34
4,0	1,40	2,35	2,65

5.3. Obtenção de ligas-base por dissolução do Nb em Al líquido

Foram obtidos estoques de ligas-base Al-Nb para posterior produção de compósitos *in situ* Al-NbAl₃, por dissolução do Nb no Al líquido. Neste processo, como discutido no item 5.2, a fase intermetálica a ser usada como reforço do compósito, apresenta geometria poligonal.

A obtenção de ligas-base é interessante do ponto de vista tecnológico, pois a dissolução completa do Nb em Al pode envolver tempos impraticáveis numa planta de fundição. Além disso, a partir de ligas-base podem ser produzidas ligas de diferentes composições, pela diluição ou concentração.

São apresentados a seguir os resultados obtidos na fabricação de estoques de ligas-base com tres diferentes concentrações de Nb.

5.3.1. Incorporação do Nb no Al líquido

Durante o processamento das ligas houve certa perda de material, causada principalmente pela oxidação do Al às elevadas temperaturas utilizadas, apesar do uso de escória protetora, e pelo próprio procedimento experimental: a sucessiva introdução no banho, do sino metálico usado para adição do Nb, e do agitador; o rompimento da escória protetora da superfície do banho na operação de adição e agitação, e sua retirada, com algum material nela agregado, antes do vazamento, também são fontes de perda de material. Foi observada ainda pequena perda de Nb por oxidação quando da sua introdução no Al líquido.

Utilizando difração de raios-X e seguindo procedimento adotado por Cullity [6] e Averbach [7], apresentado no Apêndice II, foram calculadas as frações em volume das fases Al e NbAl₃, presentes nas ligas produzidas.

Os resultados mostram eficiente incorporação do Nb no Al. Valores médios em torno de 6, 12 e 18% em volume de NbAl₃ foram obtidos.

5.3.2. Observações macroestruturais

Comprovada sua constituição, as ligas-base foram analisadas quanto a sua macroestrutura, pela observação da seção transversal das placas.

As fotografias da Figura 5.14 apresentam estrutura típica das ligas-base Al-NbAl₃ obtidas. A maior densidade do intermetálico com relação ao Al líquido, e a elevada temperatura de vazamento adotada facilitaram a sua decantação durante a solidificação, resultando na presença de uma faixa rica em intermetálicos na base do lingote, e uma maior concentração de partículas na parte inferior desta faixa, conforme pode ser observado.

Com o aumento da quantidade de NbAl₃ na liga foi observado o crescente aumento na espessura da camada rica em intermetálicos: valores da ordem de 5mm foram obtidos para a liga com 6%, enquanto as ligas com 12% e 18% em volume de NbAl₃ apresentaram espessuras com valores semelhantes, da ordem de 15 mm, atingindo quase toda a espessura da placa.

Pode ser observada a ocorrência de colônias com grande quantidade de partículas intermetálicas muito próximas entre si, localizadas preferencialmente próximo à base das placas, por efeito de decantação. A quantidade de colônias e suas dimensões parecem aumentar com a quantidade de Nb na liga; a análise das microestruturas apresentadas a seguir pode esclarecer a presença de tais colônias.

Apesar da elevada temperatura usada na obtenção das ligas-base por dissolução, pode ser notado o baixo nível de porosidade resultante, devido ao uso de escória protetora e de degaseificante.

5.3.3. Observações microestruturais

As microestruturas das ligas obtidas mostraram irregular distribuição das partículas do intermetálico: podem ser observadas partículas isoladas, agrupadas em pequeno número, aglomerados contendo dezenas de partículas e colônias contendo milhares delas.

Partículas isoladas são aleatoriamente distribuídas, ocorrendo tanto no interior quanto em contornos de grãos do Al, conforme pode ser observado na Figura 5.15.

Aglomerados são observados nas três composições de ligas-base obtidas, embora sua quantidade aumente com o aumento do teor de Nb. Apresentam forma aproximadamente circular.

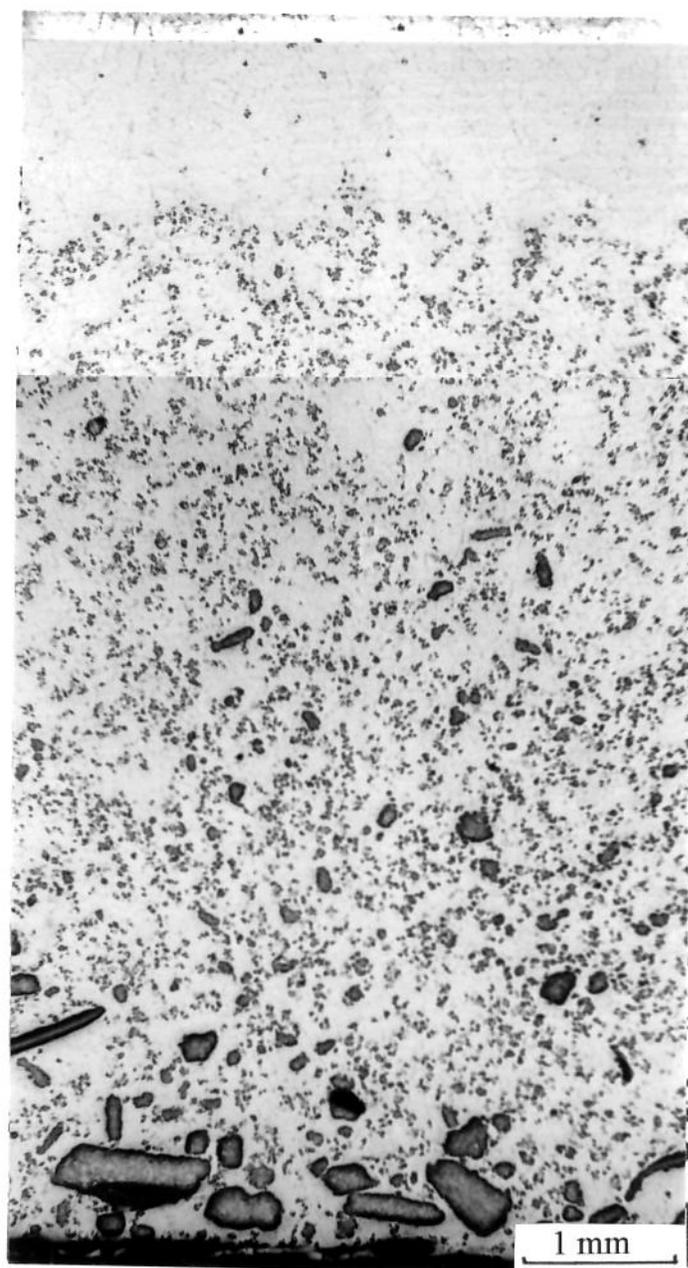


Figura 5.14 - Macrografia típica das amostras das ligas Al - 5% Nb obtidas por dissolução do Nb no Al líquido.

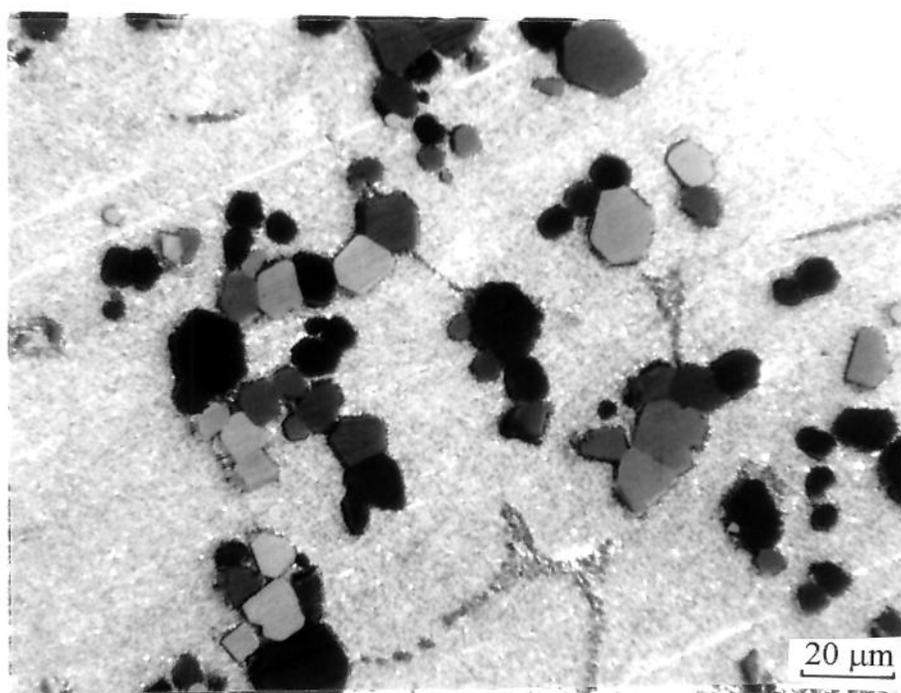


Figura 5.15 - Microestrutura da liga-base Al-6%NbAl₃.

No interior dos aglomerados, pode ser notado que partículas em contato direto podem apresentar coalescência, como mostrado na mesma figura, resultando em alguns casos no completo desaparecimento de contornos entre partículas.

A ocorrência de aglomeração e coalescimento entre partículas do intermetálico $NbAl_3$ foi observada por Robert [8] em estudos de seu comportamento em Al líquido; sendo atribuída à possibilidade de contato entre partículas por movimentos impostos ao metal líquido e à afinidade físico-química entre elas.

As colônias presentes nas tres composições de ligas-base produzidas diferem dos aglomerados pela sua dimensão e forma, quantidade e espaçamento entre partículas que as constituem

A Figura 5.16, mostra uma colônia de partículas intermetálicas presente na liga-base contendo 12% $NbAl_3$; pode ser observada a geometria alongada, que lembra as placas de Nb utilizadas como matéria prima e o grande número de partículas muito próximas entre si.

Estas colônias são semelhantes àquelas presentes nas ligas-base obtidas por fusão conjunta dos elementos, mostradas na Figura 5.1, onde o processo de solidificação é muito rápido, não dando tempo para o desprendimento de partículas da placa onde se originou.

Estas observações permitem deduzir que aglomerados e colônias são resultado de diferentes fenômenos: enquanto os aglomerados são resultado do agrupamento de partículas isoladas no líquido (daí a maior distância entre elas no interior de um aglomerado), as colônias são resultado, provavelmente, do não desprendimento de partículas do intermetálico formadas no final da dissolução das lâminas de Nb de maiores dimensões.

Como discutido anteriormente, a dissolução do Nb se dá pela seguinte sequência de eventos: difusão do Al no Nb, reação na interface Nb/Al líquido gerando uma camada contínua policristalina de $NbAl_3$, quebra dessa camada por efeito de tensões geradas, em grãos que migram a pequena distância [3,4], para o líquido, formando uma camada bi-fásica Al/ $NbAl_3$, difusão do Al através desta camada para o novo ataque ao Nb; e assim sucessivamente.

As colônias observadas podem ser a última camada bi-fásica a ser formada, não tendo ainda ocorrido a dispersão do $NbAl_3$.

No detalhe da Figura 5.16 pode ser observado que as partículas no interior das colônias apresentam dimensões aproximadamente

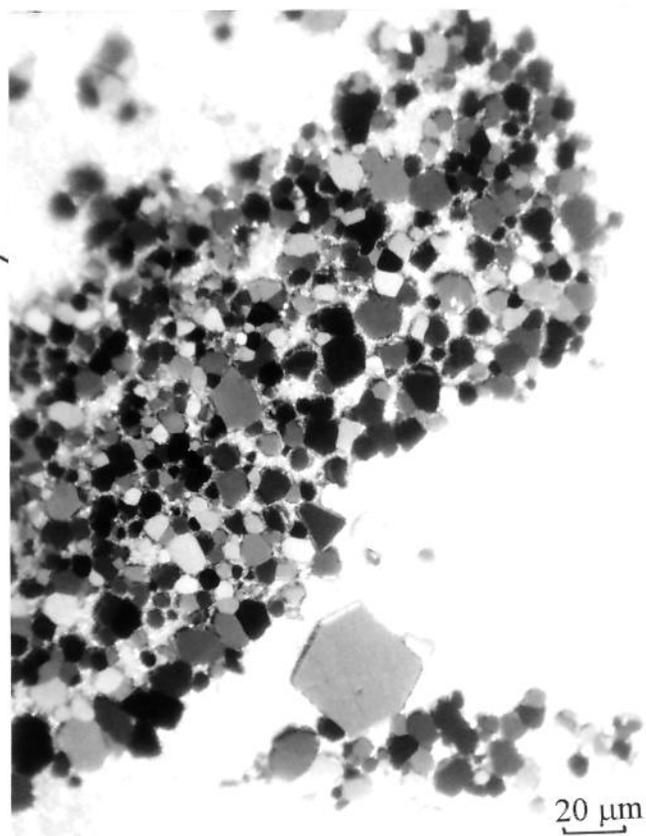
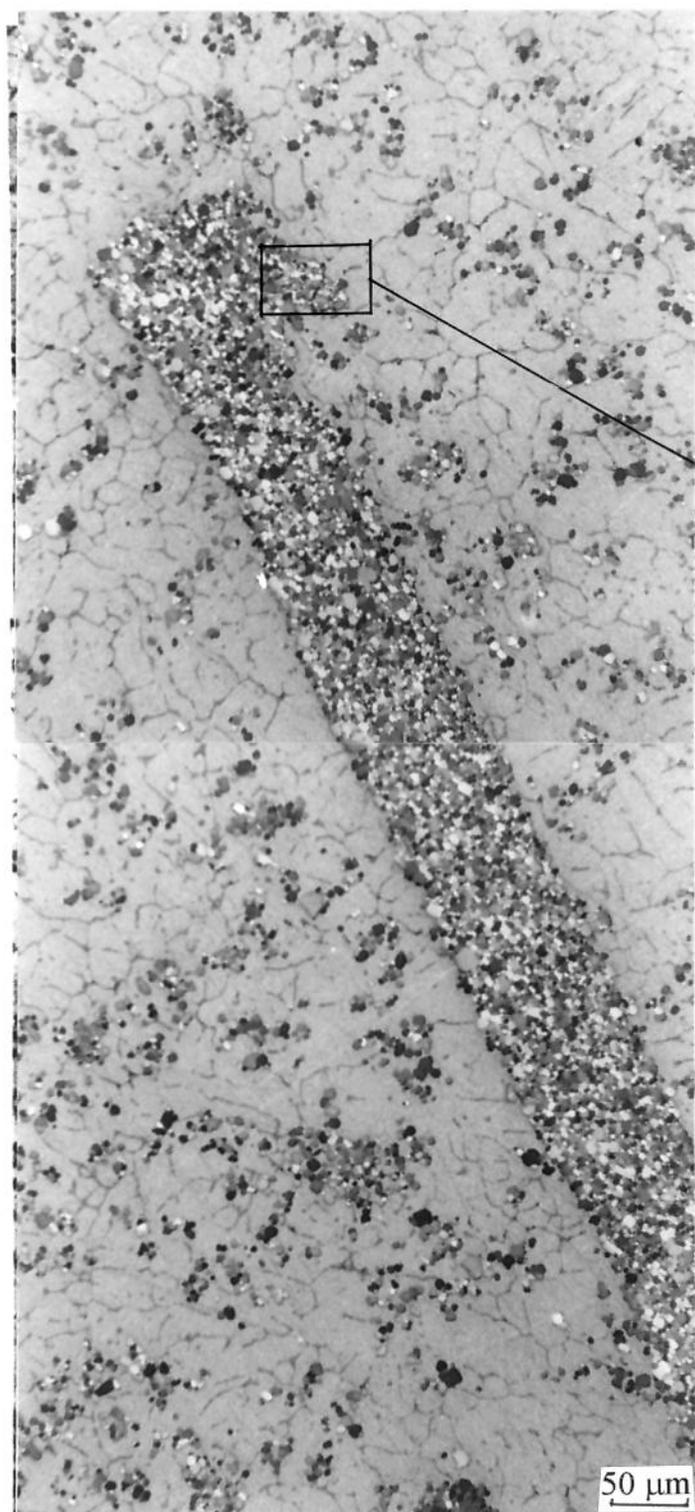


Figura 5.16 - Colônia de partículas intermetálicas na liga-base Al-12%NbAl₃.

homogêneas; pode-se observar ainda que coalescência pode gerar partículas já desprendidas de grandes dimensões.

A distribuição dos particulados pode ser influenciada, portanto, pela dimensão das lâminas de Nb introduzidas no Al, pela eficiência da agitação no líquido e pela direção e velocidade de avanço da interface de solidificação da liga; tal distribuição, por sua vez, associada às dimensões das partículas duras nos grãos dúcteis do Al deve ter fundamental importância nas propriedades mecânicas do conjunto.

5.3.4. Caracterização microestrutural

De acordo com o diagrama de fases Al-Nb apresentado no Capítulo 3, as ligas-base produzidas devem apresentar apenas a matriz de Al e a fase intermetálica $NbAl_3$. A identificação das fases presentes nas três ligas foi efetuada por microanálise via feixe de elétrons em MEV e difratometria de raios X.

Na micrografia da Figura 5.17 é apresentada microestrutura típica das ligas, com indicação dos pontos de microanálise. Regiões similares foram analisadas nas três composições de ligas-base produzidas. Os resultados, semelhantes nos três casos, são apresentados na Tabela 5.8. Pode ser observado que todas as partículas possuem composição química uniforme, correspondente à do $NbAl_3$, de acordo com os pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6. A análise na região entre as partículas, correspondente aos pontos 7, 8, 9 e 10, apresentou como resultado a presença predominante do Al.

A confirmação da presença apenas das fases $NbAl_3$ e Al- α nas ligas foi obtida através da análise por difratometria de raios-X. Os resultados para a liga com 12% em volume de $NbAl_3$, é apresentado na Tabela 5.9. Difratogramas e cálculos são apresentados no Apêndice I: podem ser observados que com significativa intensidade somente aparecem os picos principais relativos ao Al e ao intermetálico $NbAl_3$.

Em nenhum caso, por quaisquer dos métodos de análise empregados, foi possível identificar a presença de fases indesejadas ou de interfaces de separação entre a matriz Al e o intermetálico, ou mesmo de camadas de Al- α com gradientes de concentração mensuráveis de Nb, ao redor de partículas de intermetálico, conforme seria resultante da ocorrência de transformação em seguida à reação peritética.

A perfeita interação entre a matriz e o reforço, conferida pela reação peritética pode, portanto, ser associada.

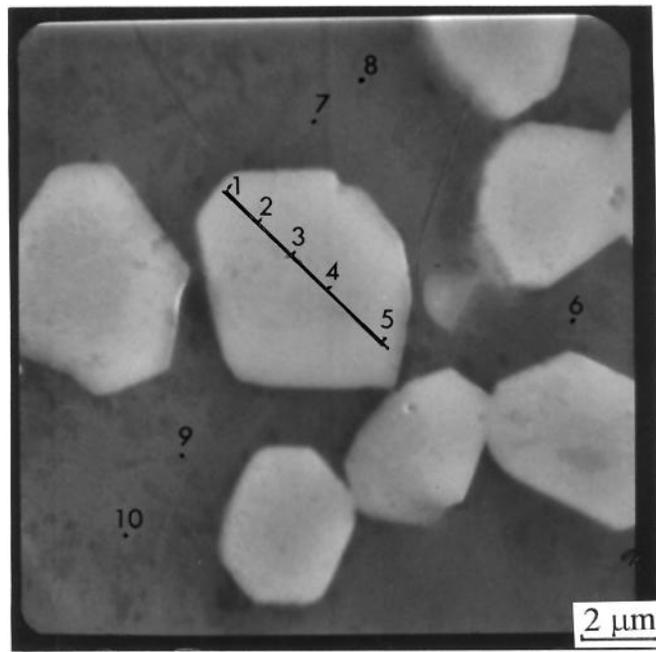


Figura 5.17 - Partícula intermetálica do compósito com 5%Nb, com indicação dos pontos para microanálise.

Tabela 5.13 - Resultado da microanálise eletrônica da liga Al-5%Nb, conforme pontos mostrados na Figura 5.17.

Ponto	% em peso de Al	% em peso do Nb	Fase
1	48,09	51,91	NbAl ₃
2	48,95	51,05	NbAl ₃
3	48,40	51,60	NbAl ₃
4	49,07	50,93	NbAl ₃
5	48,76	51,24	NbAl ₃
6	99,80	0,20	Al
7	99,38	0,62	Al
7	99,77	0,23	Al
9	99,58	0,42	Al
10	99,69	0,31	Al

Tabela 5.13 - Resultados da difração de raios-X na liga Al-28,25% Nb após sucessivas refusões.

NbAl₃	d(Å)	2,30	3,52	1,92	4,31
	I/Imax.	100	60	30	20
	Planos	(112), (103)	(101)	(200)	(002)
Al	d(Å)	2,34	2,03	1,22	1,43
	I/Imax.	100	47	24	22
	Planos	(111)	(200)	(311)	(220)

Pela comparação dos dois processos empregados para obtenção de ligas-base Al-Nb, pode-se afirmar que o processo por dissolução, apesar do elevado tempo envolvido, apresenta decisivas vantagens sobre o processo de fusão conjunta dos elementos: possibilidade de produção de quantidades relativamente grandes de liga, utilizando fornos convencionais; obtenção de intermetálicos com morfologia somente do tipo poligonal, mais desejável para seu uso como reforço de compósitos; maior possibilidade de controle de distribuição de partículas.

5.4. Obtenção de compósitos Al-NbAl₃.

A partir de estoques de ligas-base foram produzidos compósitos Al-NbAl₃ e caracterizadas algumas de suas propriedades. Como visto, as ligas-base apresentaram irregular distribuição do intermetálico, com colônias e aglomerados.

Para seu uso como compósito, é necessário que a fase de reforço apresente dimensões e morfologia favoráveis às propriedades buscadas no produto e que esteja uniformemente distribuída na matriz.

Visando melhorar a dispersão das partículas do reforço, as ligas-base foram refundidas, fortemente agitadas e vazadas com reduzido super-aquecimento em molde refrigerado.

Utilizou-se resfriamento cuja taxa foi estimada em cerca de 8° C.s⁻¹, que equivale à velocidade média de avanço da interface de cerca de 0,4 cm.s⁻¹, a qual deve ser suficiente para prevenir excessiva decantação; uma vez que a velocidade de decantação de partículas do intermetálico de

dimensões média da ordem de $7\mu\text{m}$, semelhantes às dos compósitos produzidos, pode ser estimada com sendo cerca de $17 \times 10^{-5} \text{cm.s}^{-1}$.

Foram assim obtidas placas de compósitos com a mesma composição das ligas-base.

5.4.1. Observações macro e microestruturais

O efeito das condições de solidificação impostas aos compósitos resultou, no entanto, numa melhor distribuição do reforço: em todos casos, a espessura da placa é totalmente ocupada por partículas do intermetálico.

O aumento da velocidade de avanço da frente de solidificação e seu sentido se opondo ao de decantação do intermetálico, favoreceram a melhor distribuição do reforço na matriz. O efeito é mais acentuado sobre as partículas e pequenos aglomerados; a decantação é ainda significativa para as pesadas colônias remanecentes, tendo sido observada a sua localização preferencial próximo à base das placas.

A modificação estrutural mais significativa, resultante da refusão e solidificação controlada das ligas-base, foi a obtenção de amostras de compósitos contendo dispersão de intermetálicos razoavelmente homogênea em todo o seu volume, e a redução de colônias e aglomerados presentes, devido à forte agitação. A figura 5.18 apresenta microestruturas típicas obtidas para os três compósitos. Pode-se observar uma boa dispersão de intermetálicos NbAl_3 , o que possibilitou a retirada de corpos de prova para a caracterização de suas propriedades.

Não foi considerada necessária a caracterização dos tipos de fases presentes nos compósitos obtidos a partir da simples refusão das ligas-base, já que estas fases foram exaustivamente identificadas naquele caso.

5.4.2. Caracterização microestrutural quantitativa

Os compósitos obtidos foram caracterizados quanto às dimensões e distância entre as partículas do reforço, e dimensões dos aglomerados e colônias.

(a) - Tamanho médio das partículas do reforço - A distribuição de tamanho de partículas do reforço nos três tipos de

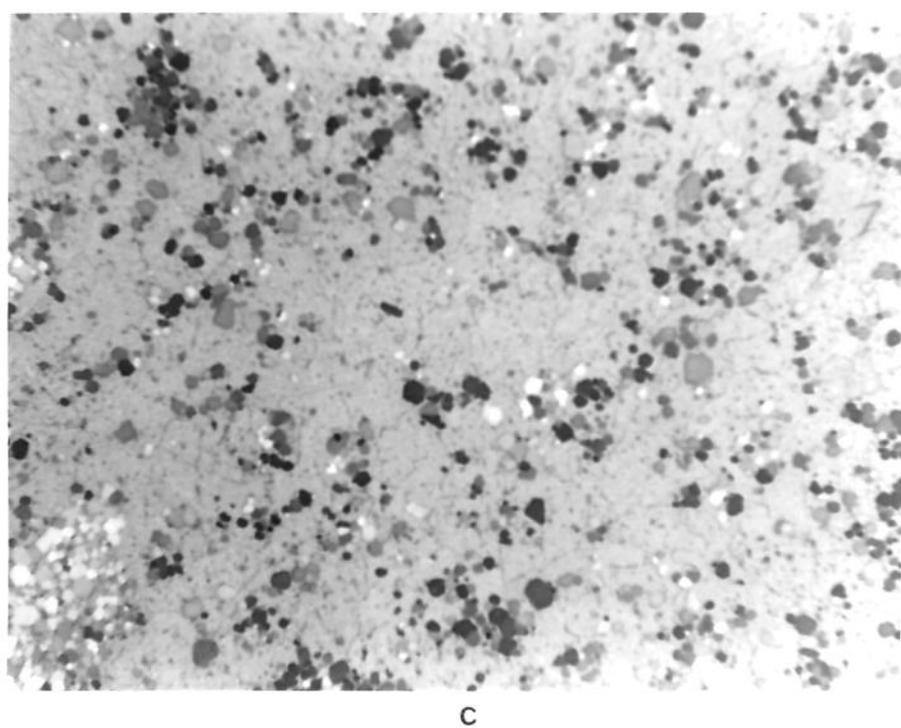
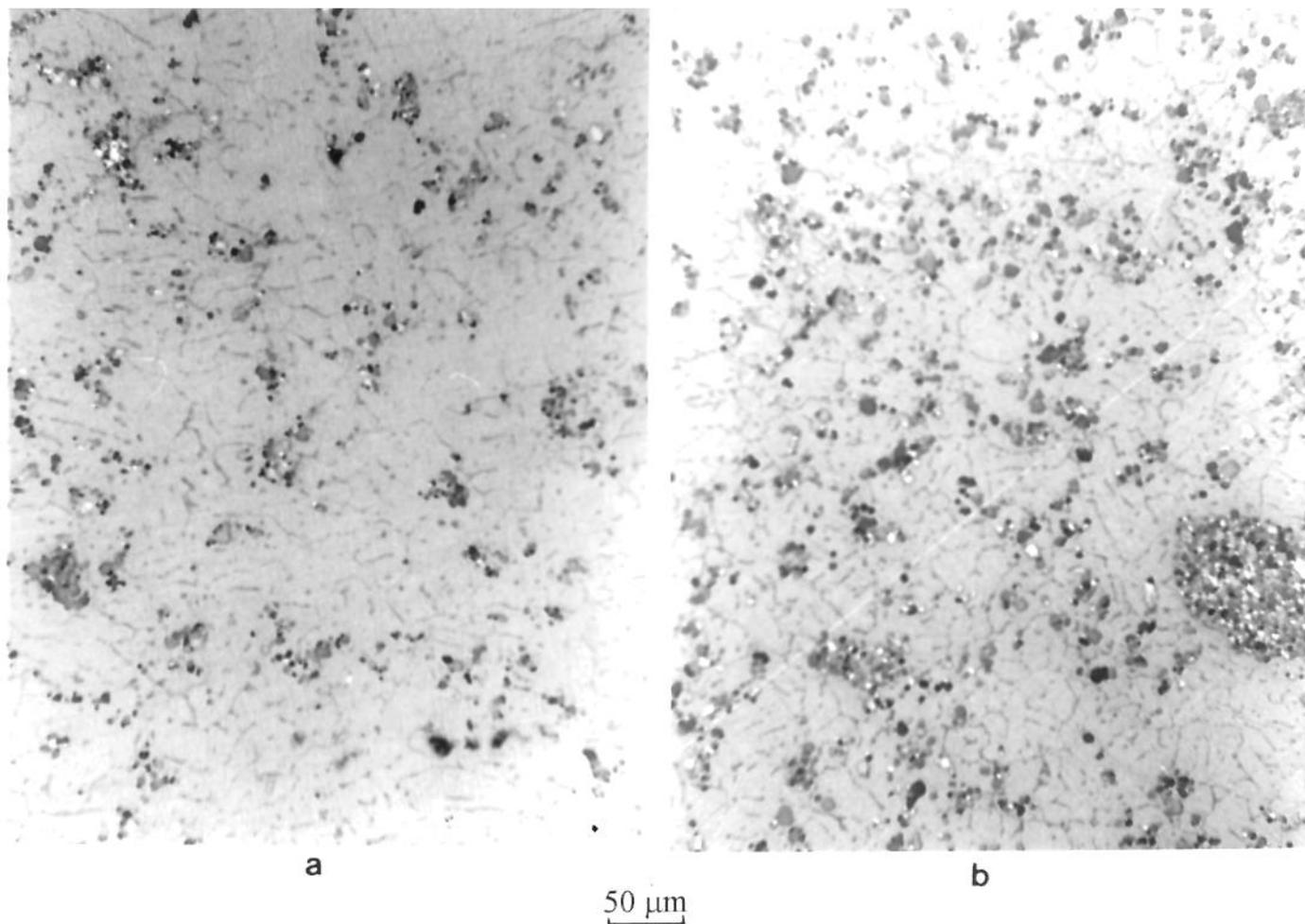


Figura 5.18 - Microestrutura típica dos compósitos produzidos
(a) Al - 6% NbAl₃ (b) Al - 12% NbAl₃
(c) Al - 18% NbAl₃.

compósitos produzidos é apresentada no gráfico da Figura 5.19. Pode ser observado um espalhamento com frequência máxima de ocorrência entre 25 e 30% e valores de dimensões mínimos de 2 e máximos de 20 μm , semelhante para os tres compósitos.

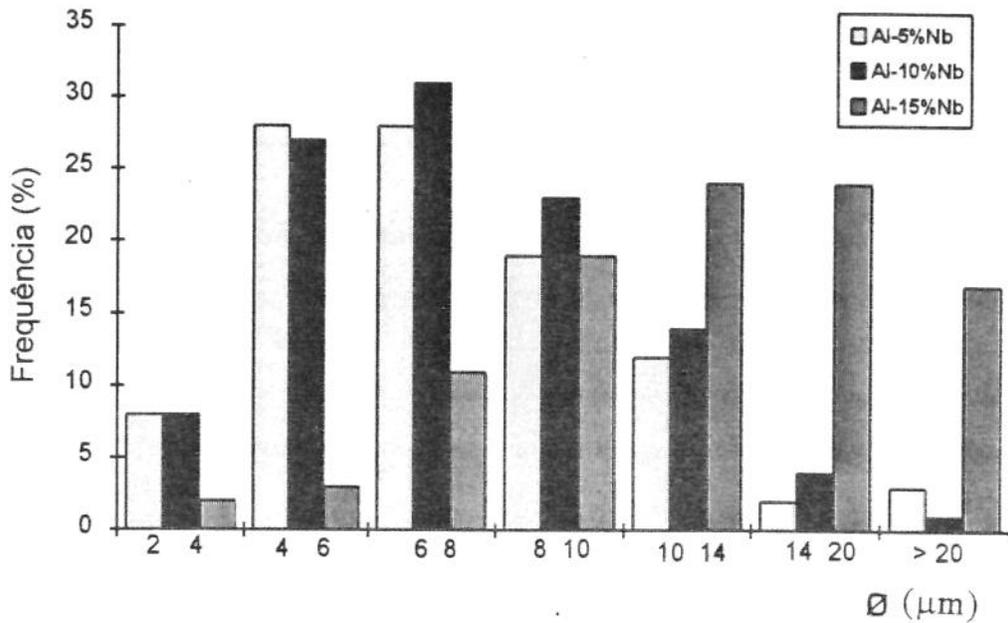


Figura 5.19 - Distribuição do diâmetro médio das partículas intermetálicas dos compósitos produzidos.

O compósito contendo 6% NbAl_3 apresenta predominância de partículas com tamanho inferior a 10 μm , sendo que 64% delas estão na faixa entre 2 e 8 μm ; e apenas 3% apresentam tamanho superior a 16 μm ; enquanto o compósito contendo 12% de reforço apresenta 68% das partículas com tamanho entre 4 e 12 μm e partículas com mais de 16 μm representam apenas 3% do total; e o compósito com 18% do reforço apresenta 44% das partículas maiores que 14 μm e entre 8 e 14 μm estão 43% das partículas.

Se comparada com distribuição de dimensões de partículas de reforço em compósitos tradicionais, como Al reforçado com SiC, as distribuições obtidas para os compósitos Al- NbAl_3 produzidos pode ser considerada bastante reduzida. Rohatgi por exemplo, apresenta partículas do reforço com dimensões variando de 16 a 120 μm [9]. Compósitos *in situ* em geral tendem a apresentar maior uniformidade dimensional de suas partículas de reforço, como no compósito *in situ* Al/TiC onde as partículas apresentam-se com tamanho uniforme, em torno de 0,5 μm .

A Figura 5.20 apresenta os valores médios de tamanhos de partículas calculados em função da fração em volume do reforço no compósito. Foram obtidos os valores de $3,5 \pm 1,5$; $3,9 \pm 2,2$ e $6,9 \pm 3,3 \mu\text{m}$ para os respectivos compósitos contendo 6, 12 e 18% de reforço

Podem ser observados em primeiro lugar os reduzidos valores obtidos em todos os casos, da ordem de 3 a $7 \mu\text{m}$, o que traz boas perspectivas em termos de propriedades dos compósitos produzidos. Como comparação, podem ser citados compósitos particulados tradicionais, como Al-SiC ou Al-C, ou ainda Al-Al₂O₃ nos quais dimensões de partículas do reforço da ordem de 40-100 μm são típicas [9].

Pode ser observado também que o aumento da fração em volume do reforço de 6 a 12% não provoca aumento nas suas dimensões, o que pode ser um indicativo da sua boa dispersão na matriz, uma vez que a ocorrência de coalescimento entre as partículas intermetálicas que se aproximam foi claramente demonstrada anteriormente. Esta coalescência é, provavelmente, o fenômeno responsável pelo aumento do tamanho médio das partículas observado no compósito contendo 18% de NbAl₃, em relação aos de menor teor.

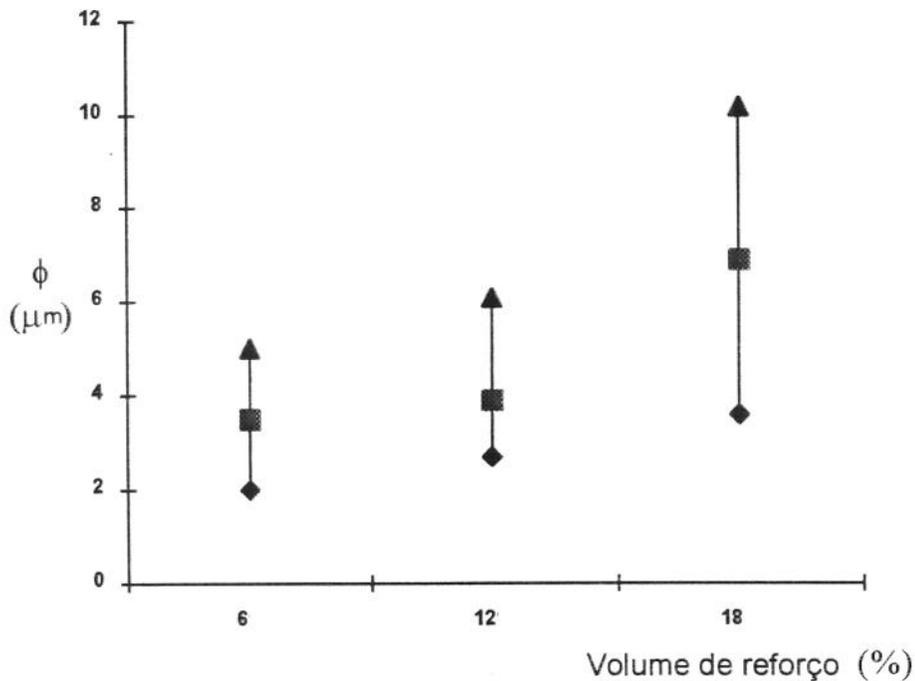


Figura 5.20 - Diâmetro médio de partículas do reforço(ϕ) dos compósitos produzidos.

b - Distância entre partículas do reforço - Dada a irregularidade da distribuição de partículas de NbAl_3 nos compósitos obtidos, foi caracterizada uma distância livre, denominada d_L , como a distância entre eventos mais próximos, os quais podem ser partículas isoladas, aglomerados ou colônias.

Os resultados são apresentados na Figura 5.21. Pode ser observado que espaços livres da ordem de 0 a $200\mu\text{m}$ são típicos para os compósitos produzidos.

No compósito contendo 6% de reforço 90% das distâncias medidas situam-se entre 50 e $200\mu\text{m}$, com 4% das distâncias menores que $50\mu\text{m}$; enquanto o compósito contendo 12% do reforço apresenta 82% das distâncias medidas inferiores a $150\mu\text{m}$, com 18% delas inferiores a $50\mu\text{m}$ e o compósito mais rico em reforço apresenta resultados bem próximos dos apresentados pelo compósito com 12% de reforço.

Os valores médios obtidos são iguais a $124 \pm 58\mu\text{m}$, $107 \pm 62\mu\text{m}$ e $104 \pm 65\mu\text{m}$ para, respectivamente, compósitos contendo 6, 12 e 18% de reforço. Estes valores são graficados na Figura 5.22. Pode ser observada redução do espaço livre de eventos do reforço à medida que seu teor aumenta, embora não de maneira acentuada.

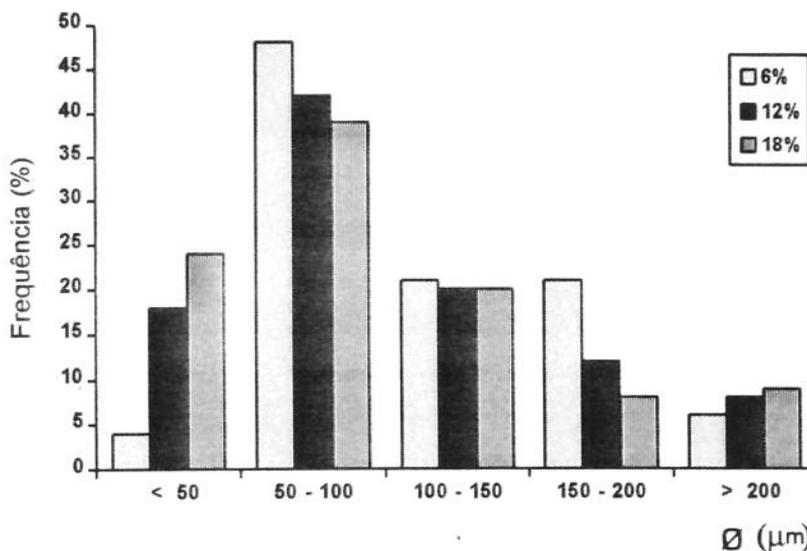


Figura 5.21 - Distribuição do espaço livre entre partículas(d_L)

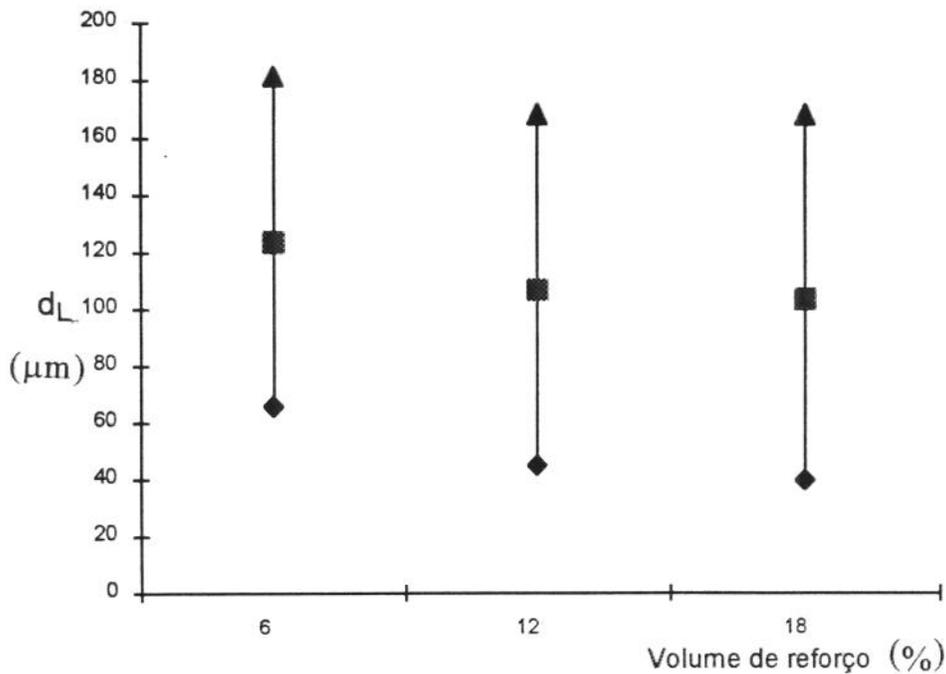


Figura 5.22 - Valores médios do espaçamento médio entre partículas(d_L)

A redução do espaçamento livre entre partículas esta associada ao aumento na quantidade de partículas de reforço no compósito.

Quanto menor for a dispersão nos valores do espaçamento livre entre as partículas, melhor será a distribuição do reforço na matriz e, conseqüentemente, melhores serão as propriedades mecânicas do compósito.

c - Tamanho médio de aglomerados e de colônias - Foram quantificadas conjuntamente as dimensões de partículas não isoladas, isto é, colônias e aglomerados, presentes nas estruturas. A quantidade de colônias e aglomerados é reduzida e suas dimensões muito variáveis.

Pode ser observada uma variação bastante ampla de tamanhos, de $40\mu\text{m}$ para as menores colônias e aglomerados com geometria arredondada (neste caso foi considerado o diâmetro como medida de dimensão característica), a $3500\mu\text{m}$, para as colônias e aglomerados alongados (neste caso foi considerada a maior dimensão).

A Figura 5.23 apresenta a variação dos tamanhos médios de aglomerados e colônias nos compósitos, em função do teor de reforço: $131 \pm 69\mu\text{m}$, $129 \pm 56\mu\text{m}$ e $137 \pm 48\mu\text{m}$ são os valores médios obtidos para os compósitos contendo 6, 12 e 18% de reforço, respectivamente.

O aumento da quantidade de reforço no compósito não acarreta o aumento das dimensões de colônias e aglomerados, representando defeitos

de dispersão ocorrendo para todos os compósitos fabricados. Como defeitos, devem interferir no comportamento do material e portanto condições para sua eliminação devem ser buscadas.

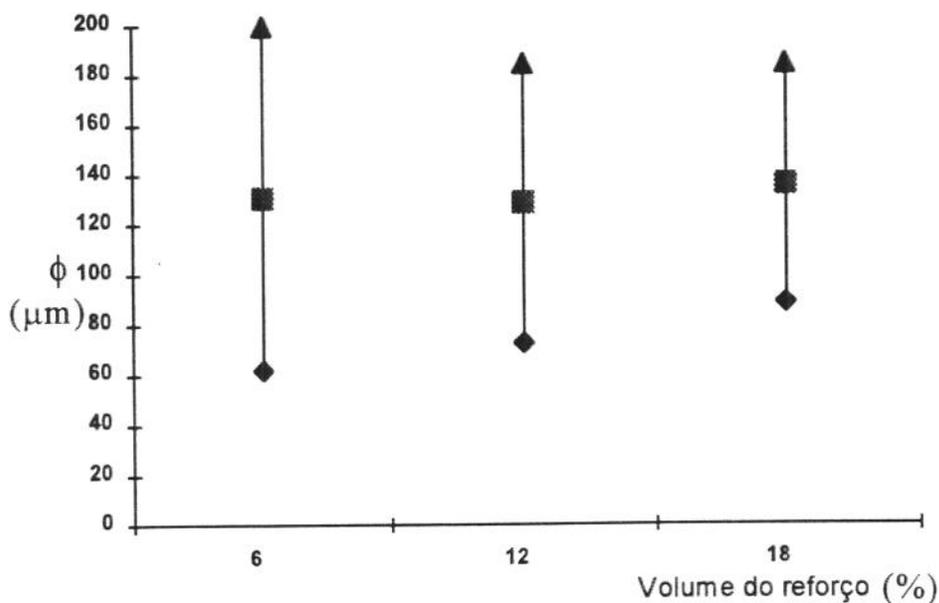


Figura 5.23 - Variação do tamanho médio dos aglomerados e colônias do compósito(ϕ)

Para os ensaios de caracterização dos compósitos neste trabalho, foi tomado o cuidado da retirada de corpos de prova de regiões apresentando a mais homogênea dispersão possível de intermetálicos, isto é, regiões com nula ou reduzida presença de colônias e aglomerados, com dimensões e espaçamentos livres semelhantes.

5.5. Caracterização de propriedades de compósitos Al/NbAl₃: dureza

Nos compósitos produzidos foram feitas medidas de microdureza Vickers e macrodureza Brinell para a caracterização destas propriedades na matriz, reforço e no compósito. Os resultados são apresentados a seguir.

5.5.1. Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers, utilizando carga de 20gf, realizados nos compósitos apresentaram os valores médios de $294 \pm 12 \text{MN.m}^{-1}$ para a matriz e de $5920 \pm 300 \text{MN.m}^{-1}$ para as partículas intermetálicas do reforço. O valor obtido para a microdureza do intermetálico se situa entre os valores apresentados por Mondolfo [11], de $.5000 \text{MN.m}^{-1}$ e por Jordan [12]), de 7250MN.m^{-1} , estando mais próximo do valor do primeiro. Este resultado comprova a caracterização do reforço como a fase intermetálica NbAl_3 , já que as microdurezas dos outros intermetálicos do sistema Al-Nb são respectivamente 11370MN.m^{-1} e de 12250MN.m^{-1} Nb_3Al e Nb_2Al [12].

Pode ser constatada a elevada dureza da partícula utilizada como reforço, cerca de 20 vezes superior, com relação à da matriz.

5.5.2. Macro dureza

Os valores médios obtidos nos ensaios de dureza Brinell realizados no Al utilizado como matriz e nos compósitos produzidos são apresentados na Tabela 5.10 e no gráfico comparativo da Figura 5.24.

A análise destes resultados mostra o aumento linear da dureza do compósito com o aumento da quantidade de reforço na matriz.

Um acréscimo da ordem de 30% na dureza do material, com relação à do Al, é obtido já para a menor concentração do reforço; tal acréscimo chega a 82% para o compósito contendo 18% de intermetálicos.

Com o aumento da quantidade de partículas de elevada dureza na matriz, há aumento da resistência à penetração da esfera do ensaio Brinell, resultando nos altos valores desta característica no material.

O relativamente grande diâmetro da esfera usada nos ensaios (2,5mm), em comparação com o tamanho médio das partículas intermetálicas (3 a $6 \mu\text{m}$) e com o espaçamento médio livre entre agrupamentos de partículas (de 103 a $125 \mu\text{m}$), garante a representatividade dos resultados de macrodureza obtidos e a sua independência com relação aos parâmetros estruturais desses compósitos.

Mesmo comportamento de macrodureza crescente com o teor de reforço foi obtido por Surappa e Rohatgi [13], em compósitos com matriz de Al e de Al-Si, reforçados com Al_2O_3 , em pequenas quantidades de reforço.

Tabela 5.10 - Dureza dos compósitos produzidos.

Material	Dureza Brinell
Al	21,20 ± 0,70
+ 6% NbAl ₃	27,60 ± 0,87
+ 12% NbAl ₃	33,67 ± 0,86
+ 18% NbAl ₃	38,62 ± 2,66

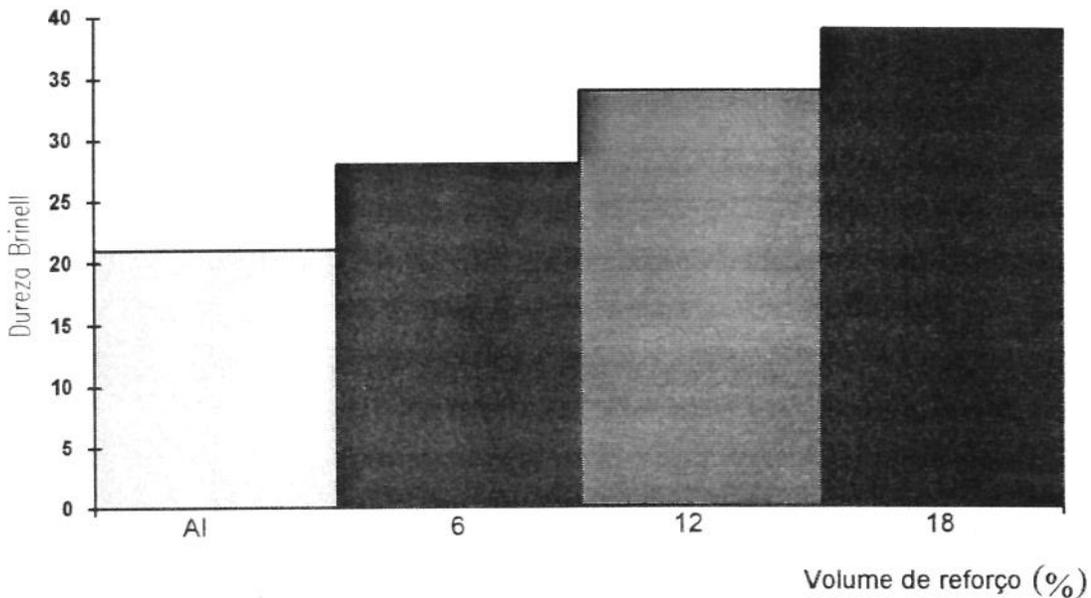


Figura 5.24 - Variação da dureza com o volume de reforço no compósito.

5.6. Caracterização de propriedades de compósitos Al/NbAl₃: resistência à tração e mecanismos de fratura

Dada a potencialidade de utilização de compósitos Al/NbAl₃ a elevadas temperaturas, devido às características do intermetálico, as suas propriedades mecânicas em tração foram testadas à temperatura ambiente e à 150°C.

Foram analisados o limite de resistência, limite de escoamento a 0,2% de deformação e o alongamento percentual, nas duas temperaturas. Foram também feitas análises das regiões de fraturas com finalidade de

caracterizar o seu tipo e a influência do reforço sobre o seu aspecto morfológico.

5.6.1. Tração

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados numericamente na Tabela 5.11 e graficamente nas Figuras 5.25, 5.26 e 5.27.

Quanto ao limite de resistência (σ_{\max}), a análise da Tabela 5.11 e da Figura 5.25 mostra que os valores obtidos para os compósitos são sempre superiores aos obtidos para o Al, em ambas as temperaturas de ensaio, e que tendem a aumentar com o aumento da quantidade de reforço na matriz, exceto para o compósito com maior volume de reforço.

Para o ensaio à temperatura ambiente, já para o menor teor de reforço no compósito o seu limite de resistência sofre um acréscimo de 35% com relação ao do Al; este acréscimo é ainda mais significativo para o compósito contendo 12% de reforço: da ordem de 51%. No entanto, para o compósito mais rico em reforço o limite de resistência se apresenta somente da ordem de 9% superior ao da matriz.

Comparando os compósitos entre si, o aumento de 6% para 12% de reforço resulta em um aumento de 11% no limite de resistência, enquanto que o aumento de 12% para 18%, provoca a redução deste limite em 29%; o aumento no volume de reforço no compósito, de 6% para 18%, resulta na redução do limite de resistência em 20%. Pode ser notada a menor efetividade do aumento da quantidade de reforço sobre o limite de resistência, no compósito com 18% de reforço.

Comportamento idêntico é observado nos resultados dos ensaios realizados a 150°C, embora os valores do limite de resistência apresentados pelo Al e pelos compósitos sejam inferiores aos obtidos à temperatura ambiente.

Neste caso, porém, pode ser observado o efeito da temperatura: maiores aumentos do limite de resistência nos compósitos, com relação ao Al, são obtidos com o aumento do teor de reforço; aumentos da ordem de 78, 86 e 56% são obtidos para os compósitos contendo 6,12 e 18% de reforço, respectivamente.

Com relação ao limite de escoamento para 0,2% de deformação ($\sigma_{0,2}$), a análise da Tabela 5.11 e da Figura 5.26 mostra que seu valor é também crescente com o aumento na quantidade de reforço no compósito.

Tabela 5.11 - Comportamento mecânico dos compósitos quanto à tração

Material	Temp = 30°C			Temp = 150°C		
	$\sigma_{m\acute{a}x}$ MPa	$\sigma_{0,2}$ MPa	ϵ (%)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ MPa	$\sigma_{0,2}$ MPa	ϵ (%)
Al	65 ± 1	42 ± 1	48	41 ± 1	31 ± 1	35
6% reforço	88 ± 1	56 ± 22	35	73 ± 1	52 ± 5	19
12% reforço	98 ± 3	60 ± 20	21	76 ± 2	55 ± 3	8
18% reforço	71 ± 4	68 ± 2	5	64 ± 6	60 ± 1	5

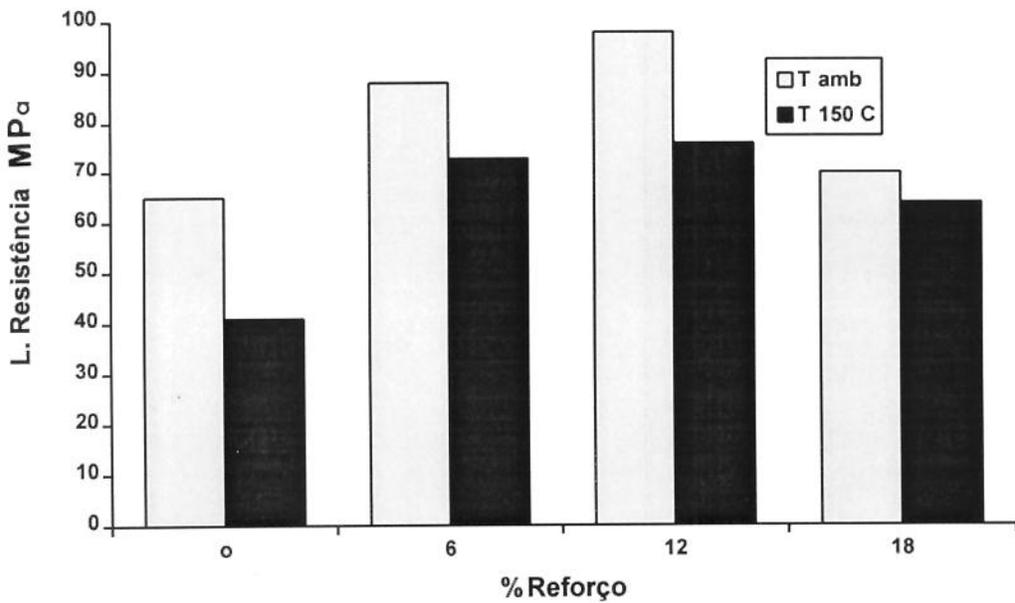


Figura 5.25 - Variação do limite de resistência do Al e compósitos com a temperatura do ensaio.

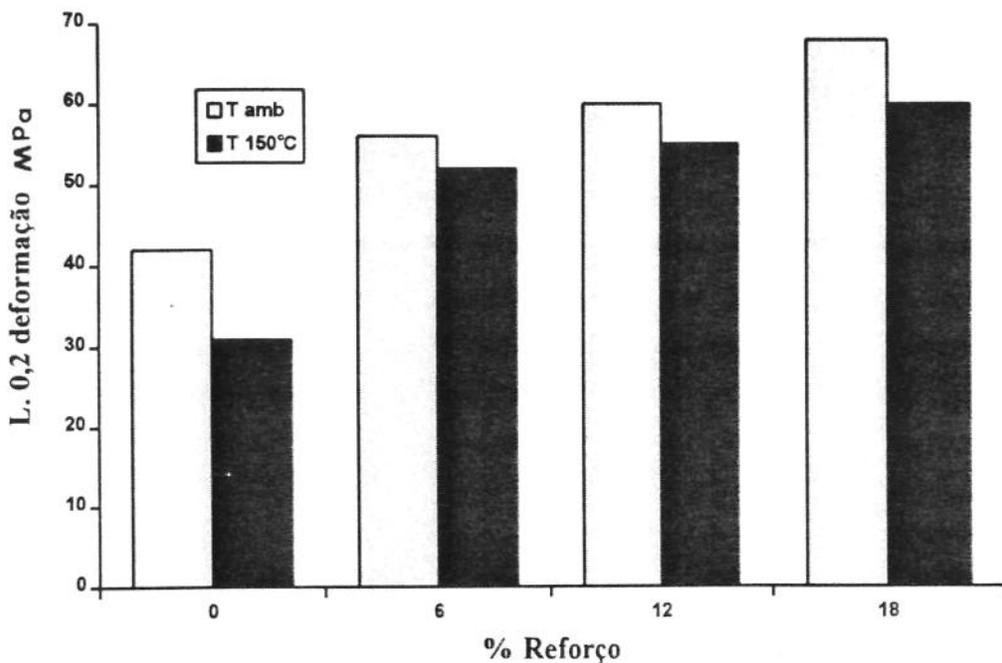


Figura 5.26 - Variação do limite de escoamento a 0,2% de deformação do Al e compósitos com a temperatura do ensaio.

Pode ser observado um significativo aumento, da ordem de 30%, no limite de escoamento do compósito contendo apenas 6% de reforço, com relação ao limite de escoamento do Al utilizado como matriz, à temperatura ambiente. O acréscimo nesta propriedade com o aumento do teor de reforço chega a valores da ordem de 62%, para compósitos contendo 18% de intermetálicos.

Os limites de escoamento a 0,2% de deformação do Al e dos compósitos ensaiados a 150°C apresentaram o mesmo comportamento observado quando do ensaio à temperatura ambiente: são crescentes com o aumento da quantidade de reforço no compósito.

Os valores absolutos apresentados são menores do que os obtidos à temperatura ambiente, para todos os materiais; mas a influência da presença do reforço pode ser notada: o ganho no limite de escoamento, com relação ao Al, é maior à mais elevada temperatura. Acréscimos da ordem de 68% são obtidos para a menor quantidade de reforço no Al, atingindo valores até da ordem de 93% para o compósito contendo o maior teor de reforço.

Quanto ao alongamento percentual, os resultados apresentados na Tabela 5.11 e Figura 5.27 mostram a redução do alongamento com o aumento da quantidade de reforço no compósito nas duas temperaturas de ensaio.

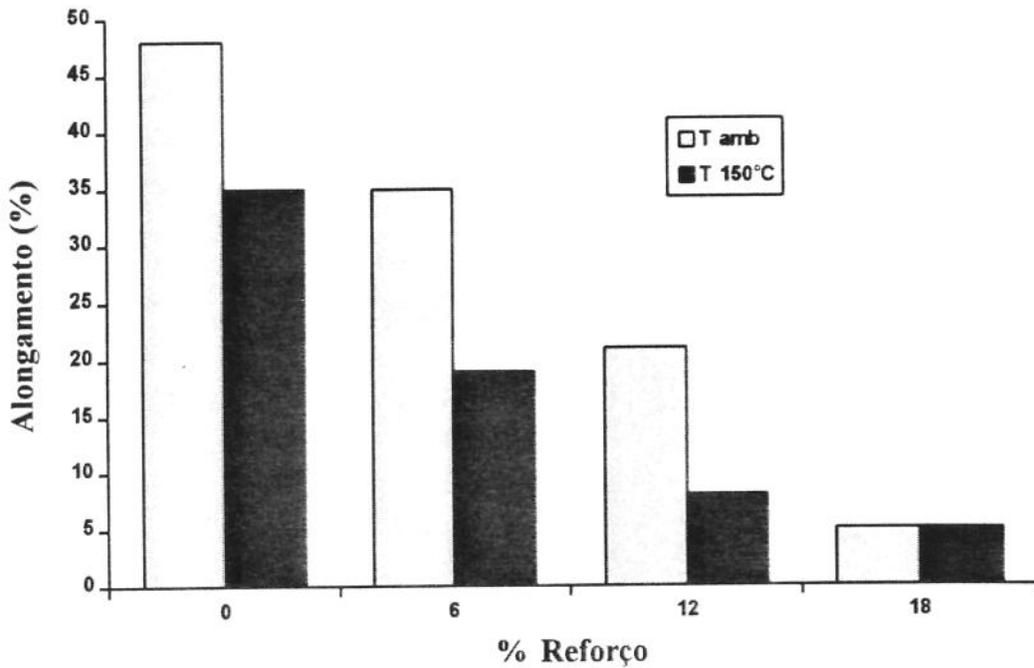


Figura 5.27 - Variação do alongamento percentual do Al e compósitos com a temperatura do ensaio.

Para a temperatura ambiente, 6% de reforço no Al acarretam 27% de redução no alongamento do material; esta redução pode chegar a valores de cerca de 90% para a maior quantidade de reforço analisada.

Para todos os materiais o aumento da temperatura de ensaio resultou em redução nos valores absolutos de alongamento. A presença do reforço reduz este efeito: o alongamento do compósito contendo 18% de NbAl₃ praticamente independe da temperatura, o material apresenta reduzida ductilidade mesmo a 150°C.

Durante solicitação mecânica de materiais compósitos, a qualidade da aderência entre os constituintes é determinante para impedir o deslizamento da matriz na superfície do reforço.

Considerando que nos compósitos Al-NbAl₃ produzidos não existem superfícies de separação prejudiciais entre as partículas do reforço e a matriz, uma vez que esta é nucleada sobre aquelas via reação peritética durante a solidificação, o que garante perfeita epitaxia entre ambas, o seu comportamento durante solicitação mecânica deve ser basicamente dependente das dimensões e distribuição das partículas do reforço.

Inicialmente, o significativo aumento, com relação à matriz de Al, nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, é devida essencialmente à presença das partículas duras do reforço distribuídas na matriz dútil. Estas partículas funcionam como ancoradouro de discordâncias, impedindo o seu movimento e dificultando a deformação da matriz; a combinação entre a rigidez do reforço e a ductilidade da matriz define as propriedades do compósito.

Sendo assim, de maneira geral pode ser dito que o aumento da quantidade de partículas do reforço tende a acarretar o aumento das propriedades mecânicas dos materiais compósitos. O aumento excessivo da quantidade de reforço na matriz, pode, no entanto, reduzir sua capacidade de deformação e fragilizar o compósito, com a redução de suas propriedades mecânicas.

Também pode ser dito que, para um determinado volume de reforço, as propriedades mecânicas de um compósito são influenciadas pela variação no tamanho das partículas; genericamente reforços de menores dimensões são mais facilmente distribuídos na matriz, o que favorece as suas propriedades mecânicas. O aumento excessivo no tamanho das partículas pode gerar fontes de defeito nos compósitos, já que tais partículas funcionariam como uma descontinuidade da matriz, reduzindo sua capacidade de deformação.

Buscando a correlação entre as propriedades mecânicas em tração dos compósitos e suas características microestruturais, vale observar que os materiais contendo 6 e 12 % de reforço apresentam semelhantes diâmetros médios de partículas, e distância livre média entre partículas decrescente com o aumento do teor de NbAl₃. Por sua vez, os compósitos contendo 12 e 18% do reforço apresentam semelhantes espaçamentos livres mas crescente diâmetro médio de partículas com o aumento do teor de NbAl₃.

Assim, para os compósitos contendo 6 a 12% de reforço, o parâmetro estrutural a ser considerado é somente o espaçamento livre; seu efeito se soma ao efeito principal de aumento de propriedades mecânicas

promovido pelo aumento do teor de reforço, uma vez que menores espaçamentos entre partículas dificultam a deformação da matriz.

Para os compósitos contendo 12 a 18% de reforço, o parâmetro estrutural a ser levado em conta é o tamanho médio de partículas, já que o espaçamento livre não é alterado com o aumento do teor do reforço. Neste caso o efeito do aumento das dimensões das partículas não se soma ao efeito mais predominante de aumento da sua quantidade. Deve ser levada em conta ainda a maior ocorrência de defeitos estruturais (aglomerados e colônias de grandes dimensões) nos compósitos mais ricos; o resultado global observado é o menor limite de resistência apresentado pelo compósito com 18% de reforço.

A redução nos valores das propriedades mecânicas dos compósitos à temperatura elevada pode ser atribuída ao comportamento da matriz à esta temperatura. Uma vez que fenômenos de deslizamento são termicamente ativados, a resistência à deformação do material é reduzida.

É importante observar, contudo, que a diferença entre as propriedades dos compósitos nas duas temperaturas é inferior à diferença apresentada pela matriz.

Com o aumento da temperatura a matriz apresenta 37% de redução no seu limite de resistência e 26% no limite de escoamento, enquanto o compósito com 6% de reforço apresenta redução de 17% e 7% respectivamente para os dois limites, o compósito com 12% de reforço apresenta reduções de 22% e 8% respectivas aos dois limites, e a redução apresentada pelo compósito com 18% é respectivamente de 10% e 12%.

Pode ser comprovado, portanto, que os compósitos são mecanicamente mais estáveis que o Al a 150°C, graças à presença dos intermetálicos NbAl₃, de alta estabilidade termica.

O comportamento mecânico de compósitos tem sido assunto de investigações; resultados às vezes contraditórios são obtidos, devido à grande variedade de combinações matriz/reforço possíveis, o que impossibilita a generalização de efeitos de parâmetros estruturais, por exemplo, nas suas propriedades.

Kamat e co-autores [14] observam redução nas propriedades mecânicas de compósitos particulados Al-2014 + Al₂O₃, com o aumento nas dimensões do reforço de 5µm para 15µm.

Para o mesmo compósito, Hosking e co-autores [15] observam diminuição nas propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de pequenas partículas (5µm) de 5% para 20% em peso e de grandes partículas

(142 μm) de 20% para 30% do reforço. Para os mesmos autores, as ligas Al-2024, Al-2014 e Al-214 têm seu limite de resistência e alongamento reduzidos pela adição de 2% de Al_2O_3 , com 1 μm de diâmetro ou de 5% de Al_2O_3 como partículas de 5 μm de diâmetro.

Também Surappa e Rohatgi [13] apresentam estudos do comportamento mecânico de compósitos, utilizando matrizes de Al e de liga Al-Si, reforçados com partículas de Al_2O_3 de 100 μm de diâmetro. Seus resultados mostram aumento crescente no limite de resistência dos compósitos de matriz Al, com o aumento da quantidade de reforço, enquanto os de matriz Al-Si têm o limite de resistência aumentado para teores de reforço até 2%, e reduzido para maiores quantidades.

Quanto às propriedades mecânicas de compósitos a elevadas temperaturas, Hosking [15] observa redução do limite de resistência, de escoamento e do alongamento percentual, com o aumento da temperatura, para compósitos Al-Cu reforçados com Al_2O_3 ensaiados a 250°C. As mesmas tendências relativas à variação das propriedades em função do teor e dimensões do reforço na matriz são mantidas no material à elevada temperatura.

Ainda Abdul-Lattef [16] apresenta resultados de ensaios mecânicos realizados à temperatura ambiente, a 150°C e 250°C em compósitos de matriz Al reforçado com diferentes teores de partículas de Al_2O_3 e MgO de distintos tamanhos. Os resultados obtidos apresentam aumento das propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de reforço, e redução destas propriedades com o aumento da temperatura; é também observada que a redução nas propriedades mecânicas à maior temperatura do ensaio é menor para os compósitos do que para o Al.

Com relação ao compósito Al-NbAl₃, uma única referência pode ser encontrada tratando de propriedades mecânicas de ligas Al ricas em Nb. Beghi [2]) produz, por resfriamento rápido (taxa de resfriamento de 10⁶.°C.s⁻¹), a liga Al-10% em peso Nb, constituída de partículas de NbAl₃ de 0,2-0,4 μm dispersas na matriz de Al, com distância entre partículas variando entre 1 e 2 μm .

As propriedades mecânicas desta liga mostraram-se bem próximas dos resultados obtidos neste trabalho, apesar de apresentarem mais fina dispersão do reforço: limite de resistência de 116MPa, limite de escoamento a 0,2% de deformação de 60 MPa, e alongamento até a fratura de 30%. Ensaio realizados a temperaturas elevadas reduziram estes valores.

5.6.2. Fratura

Segundo Reed-Hill [17], na região de estrição de um corpo de prova pode haver a formação de pequenas cavidades, próximo do centro da sua seção transversal, antes da detecção da trinca. A densidade destes poros cresce com o aumento da deformação; a coalescência destas cavidades, devido ao seu crescimento sob a tensão aplicada, pode ser considerada como responsável pela formação de trincas dúteis. Existem evidências de que, na maioria dos metais comerciais, estas cavidades se formam ao redor de inclusões não-metálicas presentes nas ligas. Certamente inclusões duras e frágeis impedem o escoamento plástico natural da matriz nas suas vizinhanças.

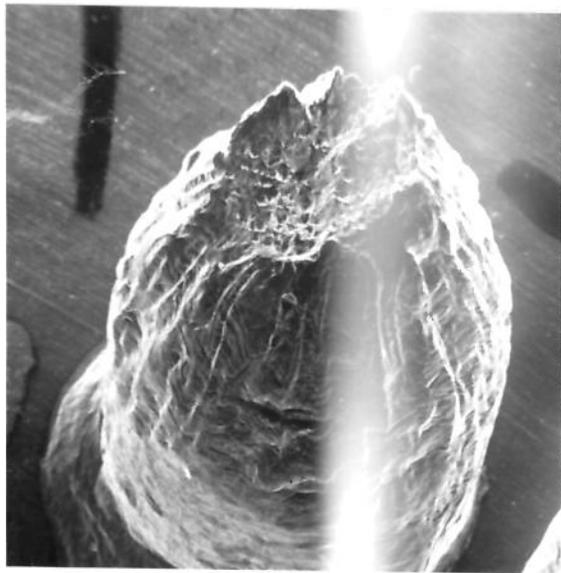
A Figura 5.28, apresenta aspectos da macrográficos da fratura do Al e do compósito com 18% de reforço, ensaiados à temperatura ambiente e a 150°C. Nestas macrografias pode ser observada a menor estrição apresentada pelo Al ensaiado a 150°C, em comparação com o ensaio a temperatura ambiente, e a fratura aparentemente sem deformação plástica do compósito com 18% de reforço, nas duas temperaturas do ensaio. Os compósitos contendo 6 e 12 % de reforço apresentam estrição decrescente com o aumento do teor de $NbAl_3$.

Os aspectos gerais típicos da fratura dos compósitos ensaiados são apresentados nas fractografias das Figuras 5.29 e 5.30 , para o ensaio a temperatura ambiente. Resultados semelhantes são obtidos para os compósitos ensaiados à mais alta temperatura.

Pela análise das fractografias da Figura 5.29, pode ser verificado que as fraturas apresentam pequenas cavidades características de fratura dútil, de acordo com a classificação apresentada por Reed-Hill [17].

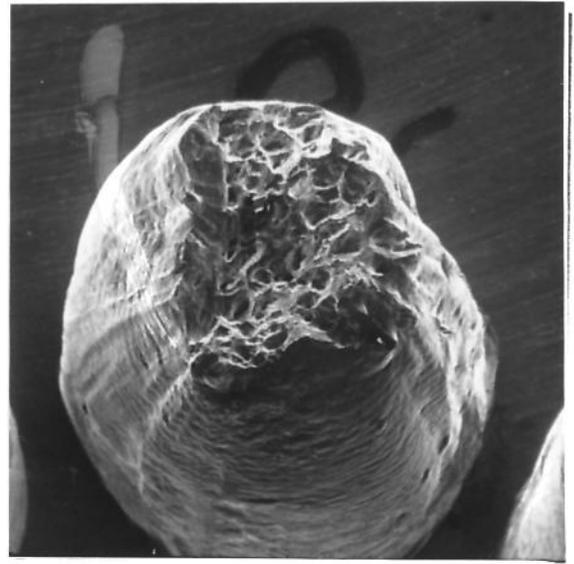
É observado que a deformação das cavidades é maior para a fratura do Al, fotografia (a), e que esta deformação parece diminuir com o aumento da quantidade de reforço no compósito, na sequência das fotografias (b), (c) e (d). Ou seja, a presença do reforço inibe a deformação da matriz, na proporção direta do seu volume no compósito.

As cavidades mudam de geometria com a presença de partículas do reforço. O Al apresenta cavidades com geometria arredondada bem definida, o compósito com 6% de reforço apresenta a maioria das cavidades



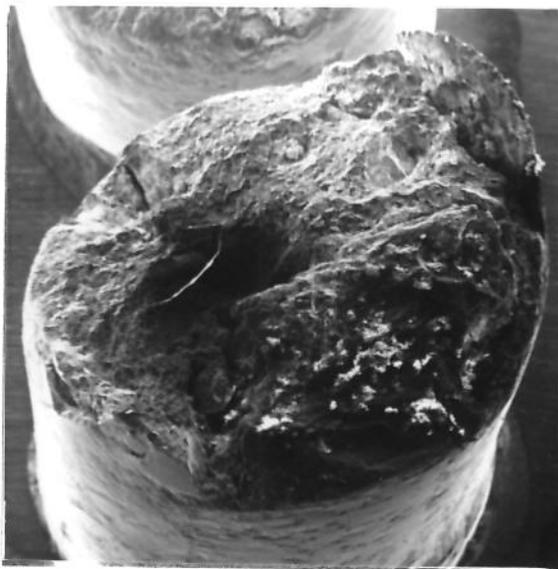
a

1 mm

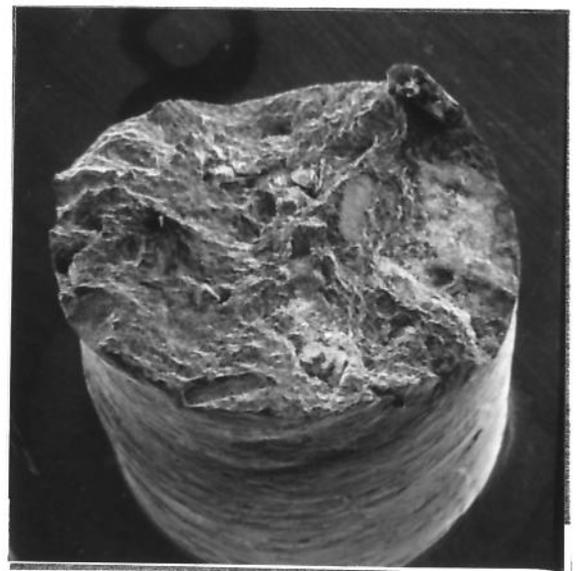


b

1 mm



c



d

Figura 5.28 - Aspectos macrográficos da fratura.

(a) Al - Ta

(b) Al - T = 150°C

(c) 18% NbAl₃ - Ta

(d) 18% NbAl₃ - T = 150°C.

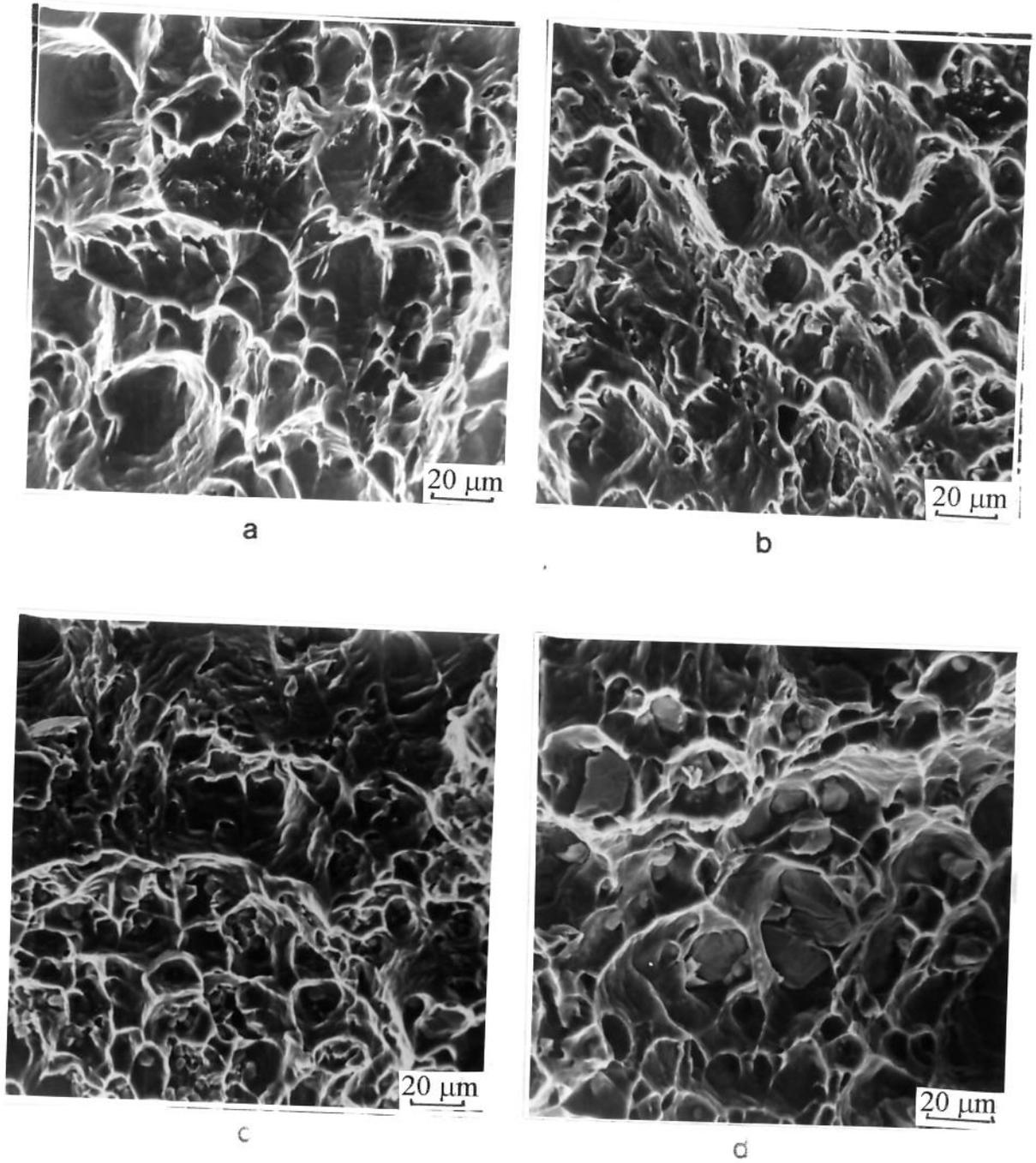


Figura 5.29 - Fractografias do Al e do composto com 18% NbAl₃ ensaiados à temperatura ambiente (Ta).

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| (a) Al | (b) Al + 6% NbAl ₃ |
| (c) Al + 12% NbAl ₃ | (d) Al + 18% NbAl ₃ |

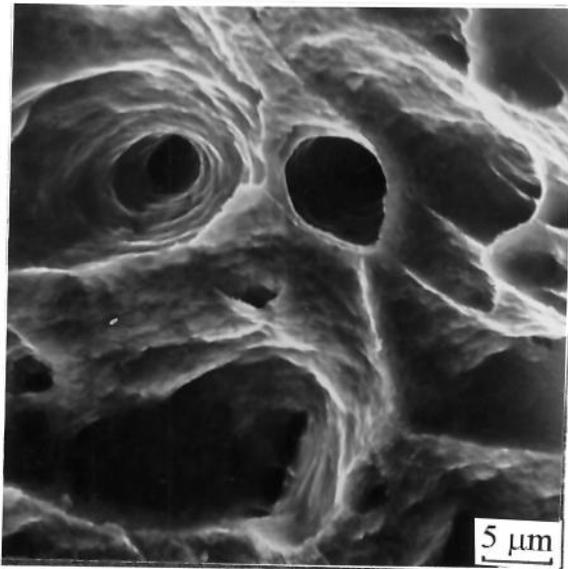
com geometria arredondada com pequenas deformações. Os compósitos mais ricos em reforço apresentam maior quantidade de cavidades com geometria poligonizada. A geometria da cavidade reflete o modo de deslizamento da matriz sobre a superfície do reforço, durante a deformação plástica do compósito; é poligonizada para os compósitos com maior quantidade de reforço devido à morfologia poligonal das partículas intermetálicas.

Outro aspecto importante da fratura é a profundidade de suas cavidades. Pode ser notado que a profundidade das cavidades é influenciada pela quantidade de reforço no compósito; o aumento da quantidade de reforço parece reduzir a profundidade das cavidades, pela presença de partículas intermetálicas no seu interior. A presença de partículas no interior das cavidades é mais evidente nos compósitos com maior quantidade de reforço, como pode ser observado nas fractografias apresentadas.

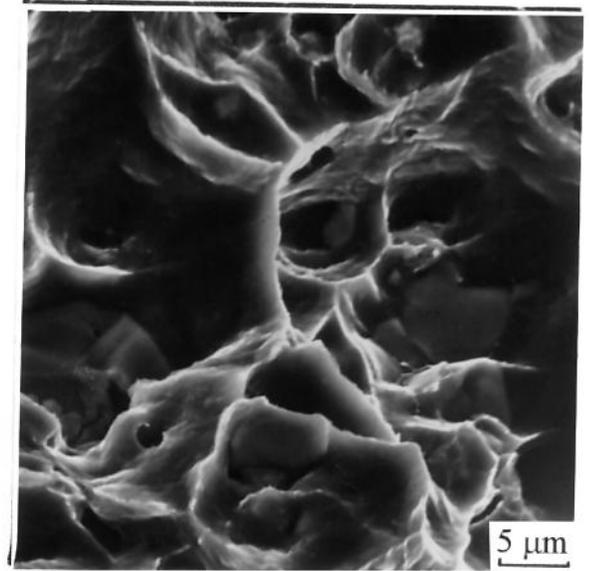
A figura 5.30 apresenta características particulares das fraturas do Al e dos compósitos produzidos. A fractografia (a) mostra a profundidade das cavidade do Al ensaiado a 150°C, onde os canais se apresentam desobstruídos, diferentemente das cavidades do compósito contendo 6% de reforço, onde os canais apresentam partículas de $NbAl_3$. As fractografias (c) e (d) referentes ao compósito com 18% de reforço, ensaiado a temperatura ambiente, apresentam regiões de rompimento da matriz quando do seu deslizamento sobre a superfície do reforço (c), e possibilidade de quebra por clivagem das partículas de $NbAl_3$. Embora tais fatores possam ser responsabilizados pelo menor limite de resistência apresentado pelo compósito mais rico em reforço, eles evidenciam a interação entre a matriz e o reforço; a quebra de partículas por clivagem, devido ao esforço a que o compósito está sendo solicitado, indica que o carregamento está sendo transferido para o reforço, devido a boa interação entre as partes do compósito.

Flom e Arsenault [18] ao analisar o efeito de tamanho de partículas SiC em compósito com matriz de Al, obteve resultado semelhantes quanto a morfologia das cavidades, quanto a tendência à modificação morfológica com o aumento das partículas de reforço e , quanto à quebra por clivagem das partículas com maiores dimensões.

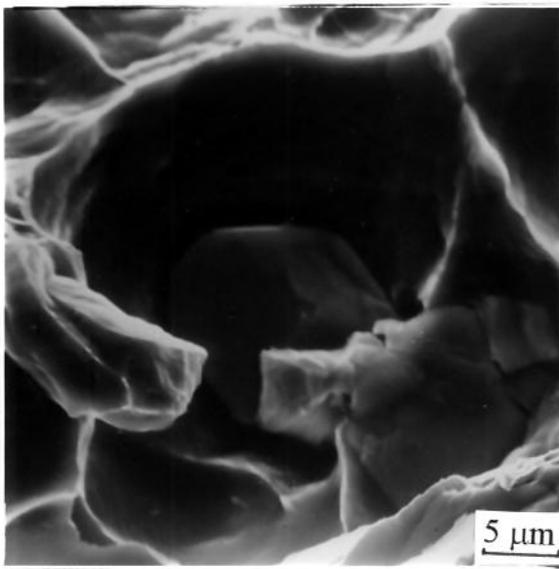
As observações feitas permitem afirmar que a fratura se dá por mecanismo dúctil, para o Al, e por micromecanismo de fratura dúctil para os compósitos.



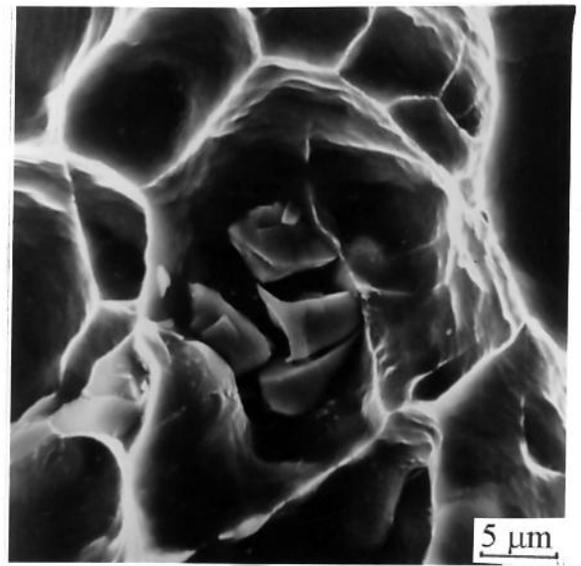
a



b



c



d

Figura 5.30 - Fractografias mostrando detalhes da fratura obtidas no ensaio para o Al (a) e o compósito 6% de reforço (b) a 150°C. (c) e (d) compósito com 18% de reforço Ta.

5.7. Caracterização de propriedades de compósitos Al/NbAl₃: resistência ao desgaste

Os compósitos produzidos foram caracterizados quanto à sua resistência ao desgaste em diferentes meios. Para tanto foram efetuados testes de desgaste do tipo abrasivo, onde corpos de prova, sob efeito de uma determinada carga, são deslizados sobre superfícies abrasivas, neste caso lixas de diferentes granulometrias.

Os mecanismos envolvidos neste tipo de desgaste, segundo Khrushov e Babichev [19], são (a) formação de ranhuras por deformação plástica sem remoção de material, e (b) formação de ranhuras por micro-usinagem da superfície de menor dureza, pela partícula abrasiva.

Stroud e Wilman [20] estimam que metais em geral, quando apresentam o mecanismo de corte, têm 40% de material removido desta maneira e o restante deslocado plasticamente; os dois mecanismos ocorrem simultaneamente.

Os parâmetros adotados na caracterização do Al e dos compósitos, quanto à resistência ao desgaste, foram a variação no comprimento do corpo de prova (ΔL) em função da distância percorrida no deslizamento e o volume total de material removido após completado o percurso. Foi definido um índice de desgaste, I_d , como sendo o volume de material removido por comprimento do percurso.

O volume de material removido durante o ensaio foi estimado com base na redução do peso, e na densidade de cada material ensaiado, sendo esta calculada em função do peso e volume iniciais de cada corpo de prova.

A variação de L com a distância do percurso fornece o comportamento do material durante ensaio, enquanto o índice I_d caracteriza a sua resistência ao desgaste.

Os resultados gerais dos ensaios realizados para o Al e os compósitos são apresentados a seguir.

Nas Tabela 5.12 e Figura 5.31 são apresentados o desgaste do Al (variação do comprimento L do corpo de prova) em função do percurso, para as diferentes condições de ensaio. Foram adotadas duas diferentes superfícies abrasivas (lixas com grana 320 e 220) e duas diferentes cargas (340 e 810g).

Os resultados mostram o aumento de ΔL com o aumento do percurso, para todas as condições com a taxa de variação dependente da

Tabela 5.12 - Desgaste do Al (variação do comprimento) em função do percurso, sob diferentes condições de ensaio.

Condições de ensaio	ΔL ($10^{-5}m$)				
	Percurso (m)				
lixa/carga	20	40	60	80	100
320 / 340g	7±1	14±1	18±1	22±1	24±3
320 / 810g	11±2	19±1	24±1	27±1	29±0
220 / 340g	7±2	13±2	18±3	23±3	29±3
220 / 810g	17±2	32±2	44±2	56±2	67±3

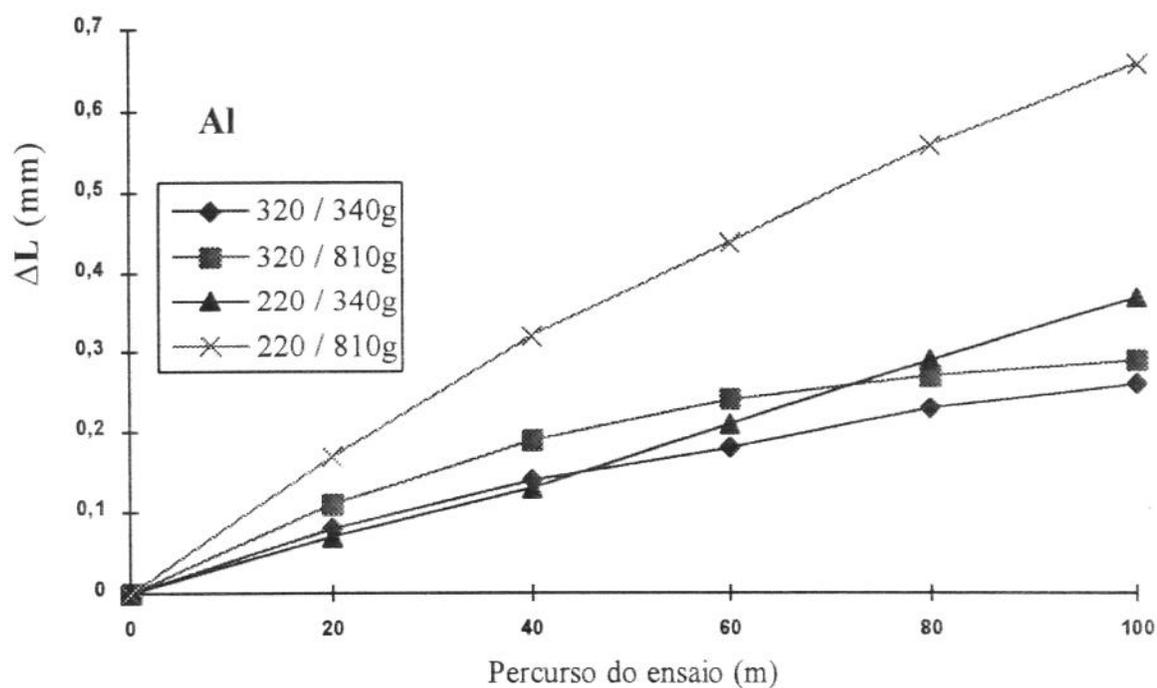


Figura 5.31 - Variação o desgaste (ΔL) do corpo de prova de Al, com o percurso.

condição adotada. Pode ser observado o maior desgaste do Al para a lixa grossa e maior carga; praticamente não existe diferença entre o desgaste medido para as outras condições testadas.

Nas Tabelas 5.13 a 5.15 e nas Figuras 5.32 a 5.34 são apresentados os resultados do desgaste dos compósitos, em função do percurso, para as diferentes condições de ensaio. Pode ser observada a maior variação de **L**, com o aumento do percurso, com relação à obtida para o Al, para todos os compósitos e em todas as condições de ensaio.

Em todos os materiais é mantida a mesma tendência de severidade de desgaste em função das condições: em ordem decrescente para as combinações lixa 220/810g, lixa 320/810g ou lixa 220 /340g e lixa 320/340g.

Também para todos os casos o desgaste aumenta com o aumento do percurso, de maneira não linear. A variação de **L** é mais acentuada para percursos pequenos; à medida que o ensaio progride, a variação do desgaste tende a se reduzir.

Quanto à influência do reforço, pode ser observado que o aumento da quantidade de partículas NbAl₃ no Al reduz o seu desgaste, para todas as condições analisadas. Tal redução é crescente com o aumento do percurso e com a severidade do ensaio.

A comparação dos comportamentos em desgaste do Al e compósitos Al/NbAl₃ nas diferentes condições pode ser feita mais claramente pela análise das Figuras 5.35 a 5.38.

Na Figura 5.35, referente às condições de lixa 220 e carga de 340g, pode ser observado que até 20m de percurso não existe diferença entre o desgaste medido para os diferentes materiais; em percursos maiores os compósitos mais ricos em reforço apresentam valores de desgaste semelhantes entre si e inferiores aos apresentados pelo Al e compósito contendo 6% de reforço.

Na Figura 5.36, referente às condições de lixa 220 e 810g de carga, podem ser observados valores de desgaste para os diferentes materiais, mais distintos entre si. O maior valor é obtido para o Al; o desgaste diminui com o aumento da quantidade de reforço no compósito. Estas condições são as mais favoráveis do ponto de vista da definição dos valores de resistência ao desgaste, para todos os materiais ensaiados.

As mesmas tendências de variação de desgaste com o percurso são observadas para as outras combinações de superfície abrasiva/carga aplicada sobre o corpo de prova, e para todos os materiais; como pode ser

Tabela 5.13 - Desgaste (variação do comprimento) do compósito Al+6% de reforço em função do percurso, sob diferentes condições de ensaio.

Condições de ensaio	ΔL ($10^{-5}m$)				
	Percurso (m)				
lixa/carga	20	40	60	80	100
320 / 340g	4±2	8±2	11±2	14±2	17±2
320 / 810g	11±1	16±2	19±1	21±1	22±1
220 / 340g	7±2	14±1	23±1	30±1	38±1
220 / 810g	13±5	27±1	38±2	48±2	55±2

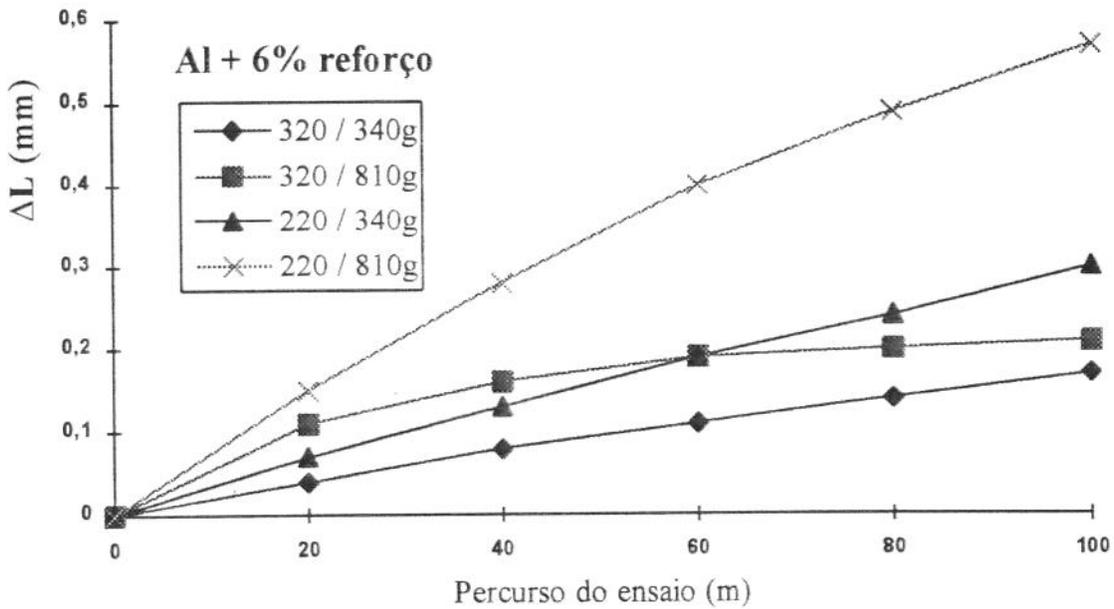


Figura 5. 32 - Variação do desgaste (ΔL) do corpo de prova do compósito Al+6% reforço, com o percurso.

Tabela 5.14 - Desgaste (variação do comprimento) do compósito Al+12% reforço em função do percurso, sob diferentes condições de ensaio.

Condições do ensaio	ΔL ($10^{-5}m$)				
	Percurso (m)				
lixa/carga	20	40	60	80	100
320 / 340g	5±2	7±2	11±2	12±2	14±1
320 / 810g	7±	11±	13±	15±	16±
220 / 340g	6±1	10±1	13±1	16±1	19±1
220 / 810g	13±2	22±2	27±3	34±2	36±4

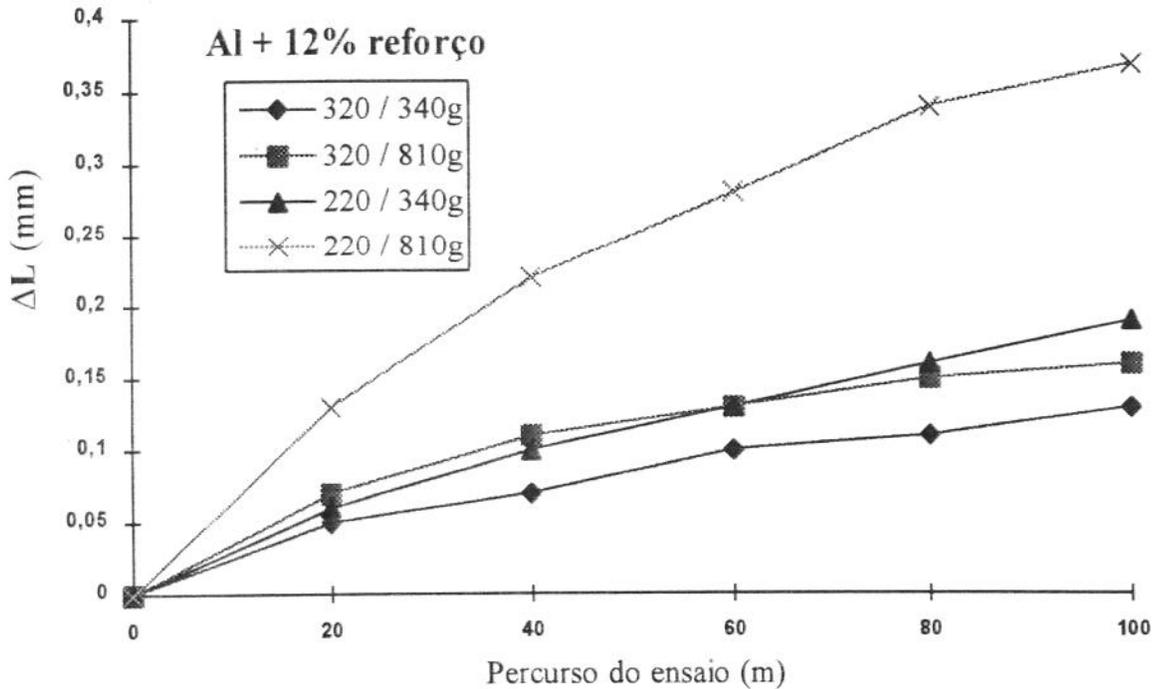


Figura 5.33- Variação do desgaste (ΔL) do corpo de prova do compósito Al+12% reforço, com o percurso.

Tabela 5.15 - Desgaste (variação do comprimento) do compósito Al+18% reforço em função do percurso, sob diferentes condições de ensaio.

Condições do ensaio	ΔL ($10^{-5}m$)				
	Percurso (m)				
lixa/carga	20	40	60	80	100
320 / 340g	4±2	9±2	10±2	13±1	14±1
320 / 810g	8±1	12±1	14±1	15±1	17±0
220 / 340g	7±2	11±3	14±3	17±3	19±3
220 / 810g	10±1	17±1	23±2	27±2	30±1

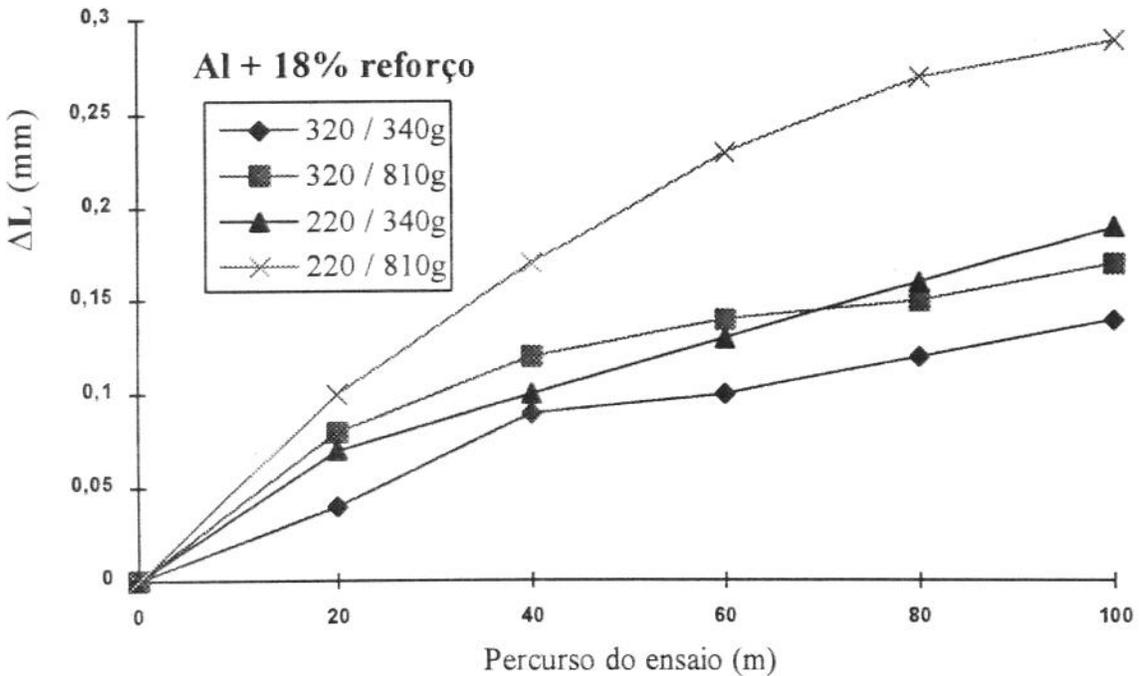


Figura 5.34 - Variação do desgaste (ΔL) do corpo de prova do compósito Al+ 18% reforço, com o percurso.

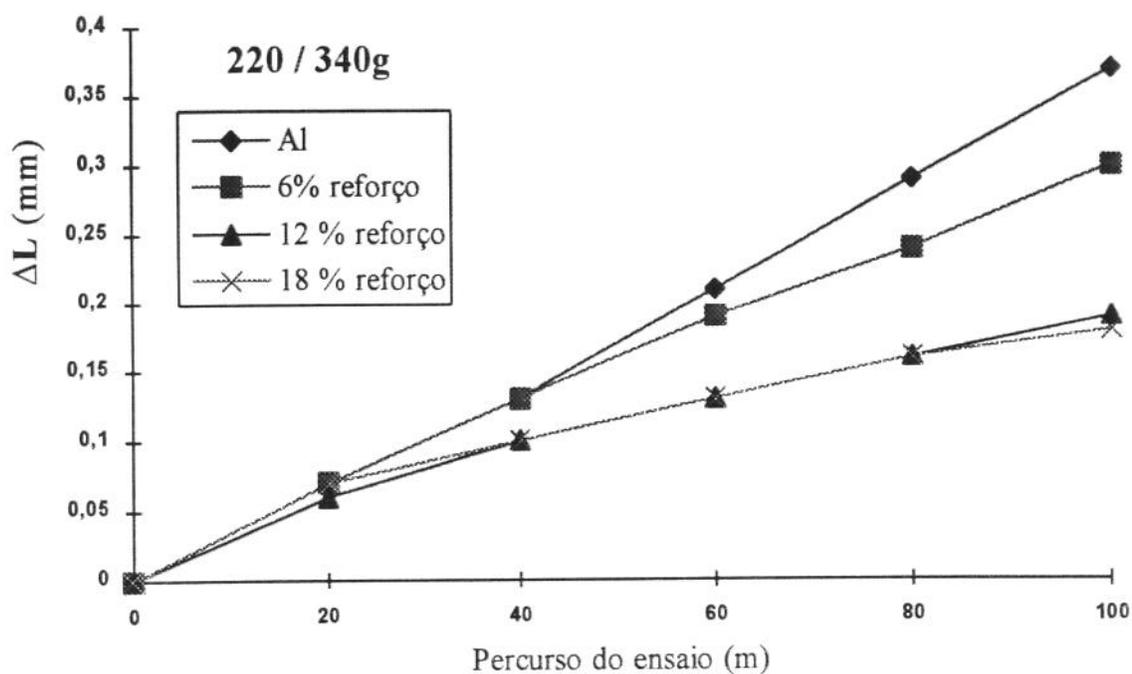


Figura 5.35 - Variação do desgaste (ΔL) do Al e compósitos Al/NbAl₃ com o percurso, no ensaio com lixa 220 μ m e carga 340g

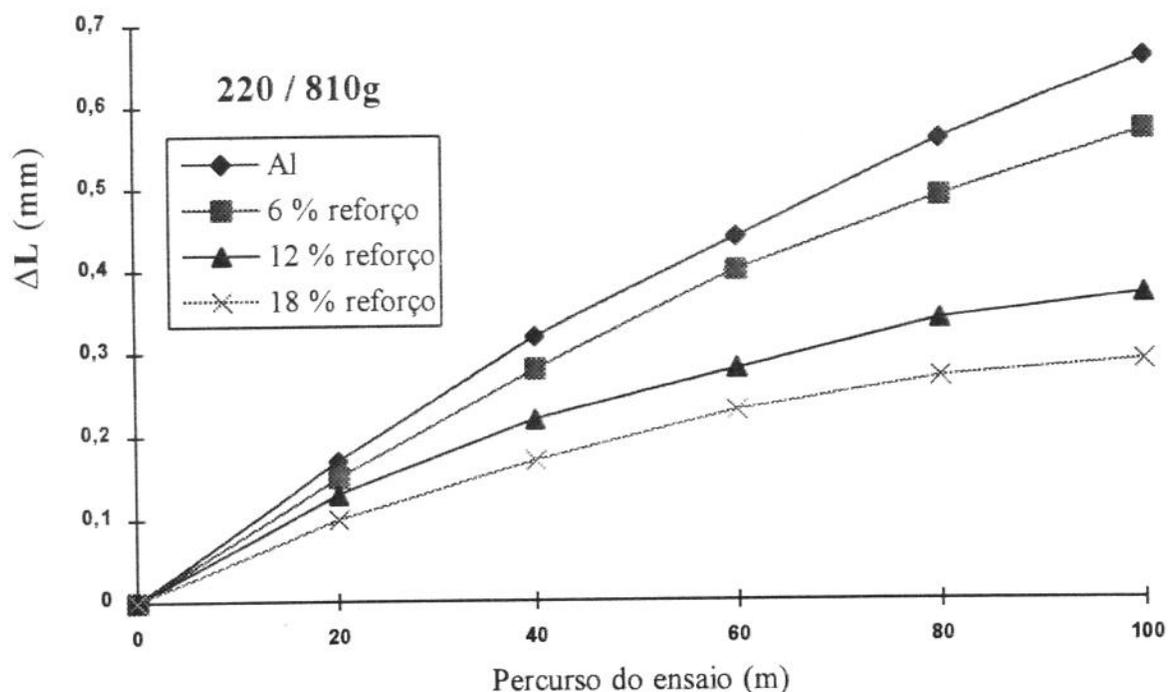


Figura 5.36 - Variação do desgaste (ΔL) do Al e compósitos Al/NbAl₃ com o percurso, no ensaio com lixa 220 μ m e carga 810g

observado nas Figuras 5.37, referente às condições de lixa com grana 320 e carga de 340g, e na Figura 5.38, referente a ensaios com lixa de grana 320 e 810g de carga.

Uma melhor avaliação do efeito global de resistência ao desgaste dos compósitos Al/NbAl₃ pode ser feita pela análise do índice de desgaste I_d .

Os resultados obtidos para os índices são apresentados na Tabela 5.16 e na Figura 5.39. Pode ser notado que o volume total de material removido é bastante sensível às condições adotadas para os ensaios. A combinação lixa 220/carga de 810g é a que fornece resultados mais sensíveis para análise.

Pode ser observado que o Al apresenta os maiores índices de desgaste, em todas as condições adotadas. O compósito contendo 6% de reforço apresenta índice de desgaste inferior ao Al, porém muito superior aos outros dois compósitos; este fato é mais evidenciado nas condições mais severas do ensaio.

Na condição de maior desgaste, o compósito contendo 18% de reforço apresenta índice de desgaste inferior ao compósito com 12% de reforço; nas outras condições, praticamente não existe diferença entre eles. No ensaio com lixa mais grossa, para as duas cargas aplicadas, os compósitos com 12% e 18% de reforço são duas vezes mais resistentes ao desgaste que o Al.

Tomando como padrão de ensaio a condição lixa 220/carga 810g, pode ser afirmado que o aumento do teor de partículas NbAl₃ no Al pode acarretar reduções de 20, 50 e 60% no seu índice de desgaste, respectivamente para 6, 12 e 18% de reforço. A mesma tendência de melhoria do comportamento ao desgaste é obtida para quaisquer das condições de ensaio analisadas, confirmando o efeito positivo da adição das partículas intermetálicas de elevada dureza ao Al, com relação a esta propriedade.

A Figura 5.40 apresenta superfícies típicas de desgaste após findo o percurso de ensaio, para o Al e compósitos. Em (b) é mostrada a superfície de desgaste do Al ensaiado na condição mais severa; pode-se observar claramente a presença de extensiva deformação plástica.

Na fotografia da Figura 5.40(c), relativa ao compósito com 18% de reforço ensaiado na condição mais severa, pode também ser

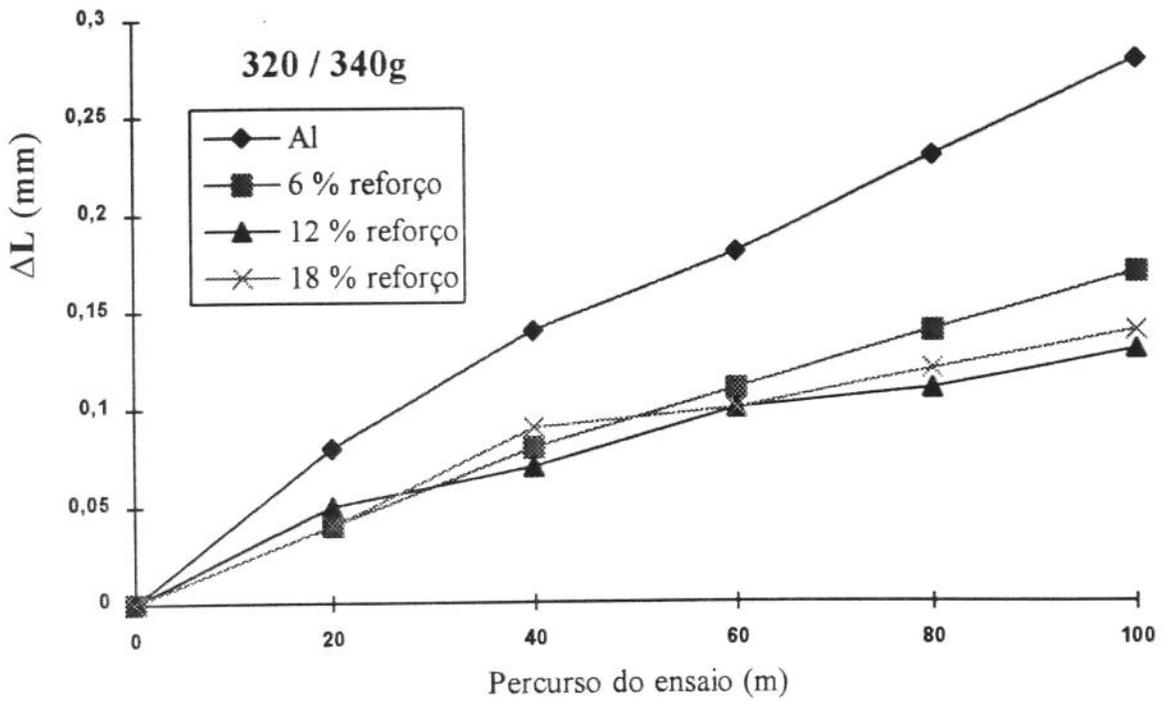


Figura 5.37 - Variação do desgaste (ΔL) do Al e compósitos Al/NbAl₃ com o percurso, no ensaio com lixa 320 μ m e carga 340g

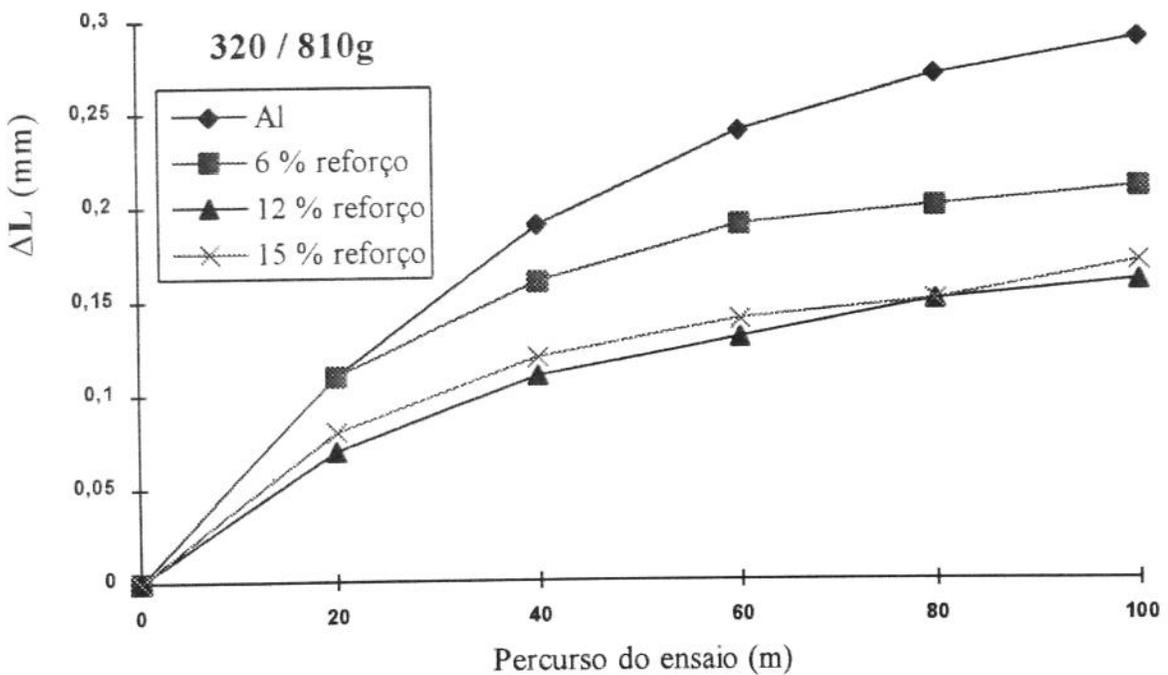


Figura 5.38 - Variação do desgaste (ΔL) do Al e compósitos Al/NbAl₃ com o percurso, no ensaio com lixa 320 μ m e carga 810g

Tabela 5.16 - Índice de desgaste (I_d) para os compósitos Al/NbAl₃ produzidos.

Material	I_d (mm ³ x m ⁻¹)			
	Lixa 320 μ m		Lixa 220 μ m	
	Carga		Aplicada	
	340g	810g	340g	810g
Al	2,73 \pm 0,07	2,99 \pm 0,07	7,64 \pm 0,07	8,39 \pm 0,05
+6%NbAl ₃	1,93 \pm 0,07	2,42 \pm 0,00	6,44 \pm 0,05	6,68 \pm 0,05
+10%NbAl ₃	1,36 \pm 0,00	1,98 \pm 0,03	2,48 \pm 0,05	4,30 \pm 0,05
+15%NbAl ₃	1,34 \pm 0,03	2,04 \pm 0,07	2,22 \pm 0,03	3,46 \pm 0,03

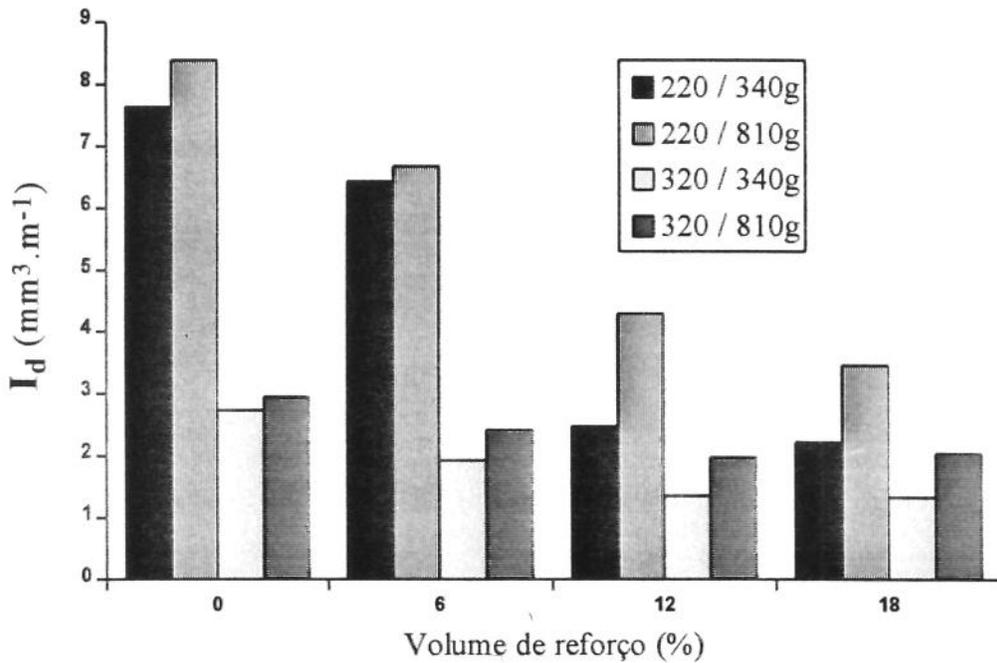


Figura 5.39 - Índice de desgaste (I_d) para o Al e compósitos Al/NbAl₃, em diferentes condições de ensaio.

observada ocorrência de deformação plástica, embora com menor intensidade, quando comparada à do Al, e ainda ser observada maior

fragmentação da matriz e do reforço no compósito. A presença de deformação plástica na superfície de desgaste, associada à sensível perda de material medida para cada corpo de prova, caracteriza a ocorrência dos dois mecanismos de desgaste propostos por Khrushov e Babichev [19].

Os resultados obtidos apontam a significativa eficiência da adição de reforços intermetálicos $NbAl_3$ na melhoria do comportamento de desgaste do Al. Para avaliação desses resultados, podem ser citados alguns exemplos da literatura: Lee e co-autores [21] apresentam resultados obtendo até 90% de redução na taxa no compósito Al-6061 + SiC com 20% de reforço, enquanto Rohatgi e co-autores [9] anuncia redução máxima de 25% correspondente ao compósito Al + 5% Al_2O_3 .

5.8. Caracterização de propriedades de compósitos Al/ $NbAl_3$: expansão térmica

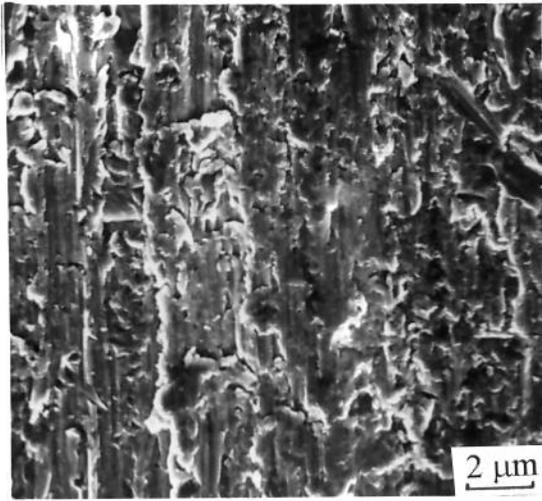
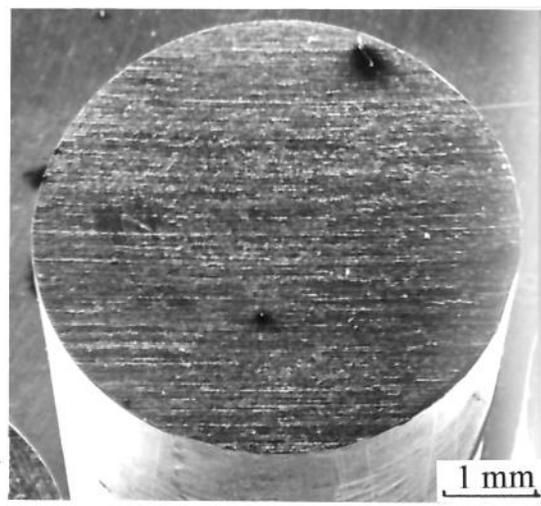
Dados o elevado ponto de fusão do intermetálico $NbAl_3$ e sua estabilidade térmica, os compósitos Al/ $NbAl_3$ devem apresentar superiores propriedades a elevadas temperaturas, quando comparados com o Al sem reforço. Em item anterior já foi comprovada a maior estabilidade mecânica destes compósitos, em ensaios de tração a alta temperatura, que o Al.

Com o intuito de caracterizar o comportamento dos compósitos produzidos durante aquecimento, foram feitos ensaios de dilatação linear com a temperatura para determinação do coeficiente de expansão térmica, (α) ou expansividade, desses materiais.

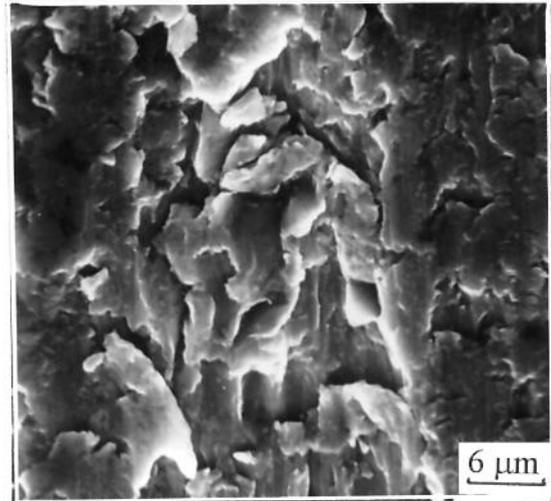
Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.17 e graficamente na Figura 5.41. Pode ser observado decréscimo no coeficiente α dos compósitos, com relação ao coeficiente da matriz.

A redução da expansão térmica nos compósitos é crescente com o aumento da quantidade de reforço: para o compósito contendo 6% de $NbAl_3$ a redução, com relação ao Al, é de cerca de 4%, aumentada para valores da ordem de 13% para o compósito mais rico em intermetálicos.

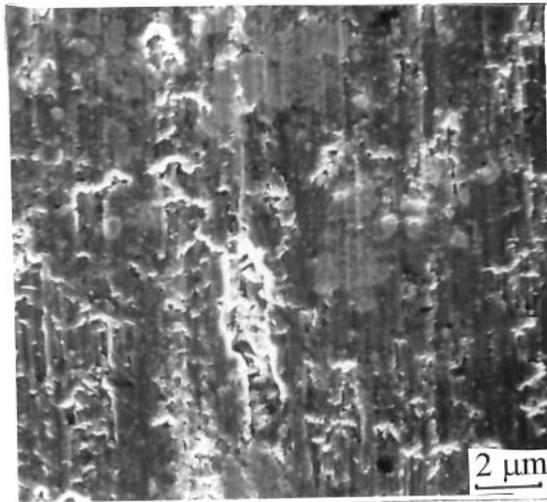
Embora aparentemente o efeito da presença de partículas do reforço não tenha proporcionado alterações na expansão térmica do Al na mesma ordem de grandeza da sua influência nas outras propriedades analisadas, deve ser levado em conta que reduções de 10% no coeficiente de expansão térmica pode ser significativo em aplicações regidas por severos critérios de estabilidade dimensional.



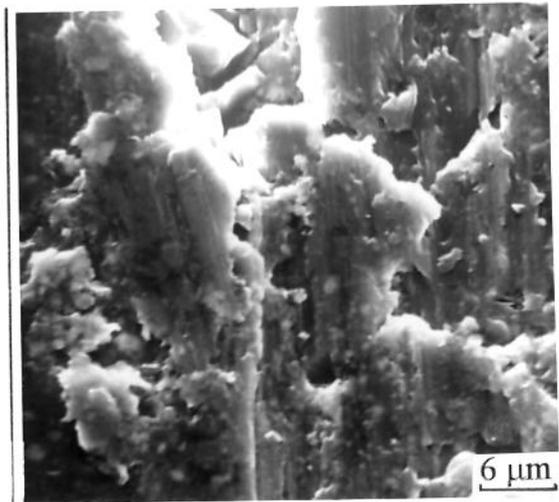
a



b



c



d

Figura 5.40- Superfícies de corpos de prova de desgaste ensaiados com lixa 220 μm e carga de 810g.

(a) e (b) - Al

(c) e (d) - Al+18%NbAl₃

Deonath e co-autores [22] determinaram que o coeficiente de expansão térmica do com matriz de liga de Al forçado com mica cresce com o aumento da quantidade de reforço, enquanto que Everett e Higbi [23] registra a redução desta propriedade com o aumento da quantidade de reforço nos compósitos com matriz Al-1100 reforçados com TiB_2 , VB_2 e CrB_2 .

Tabela 5.17 - Coeficiente de expansão térmica (α) do Al e compósitos Al/NbAl₃ produzidos.

Material	α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Al	27,2
+ 6% NbAl ₃	26,8
+ 12% NbAl ₃	25,3
+ 18% NbAl ₃	23,3

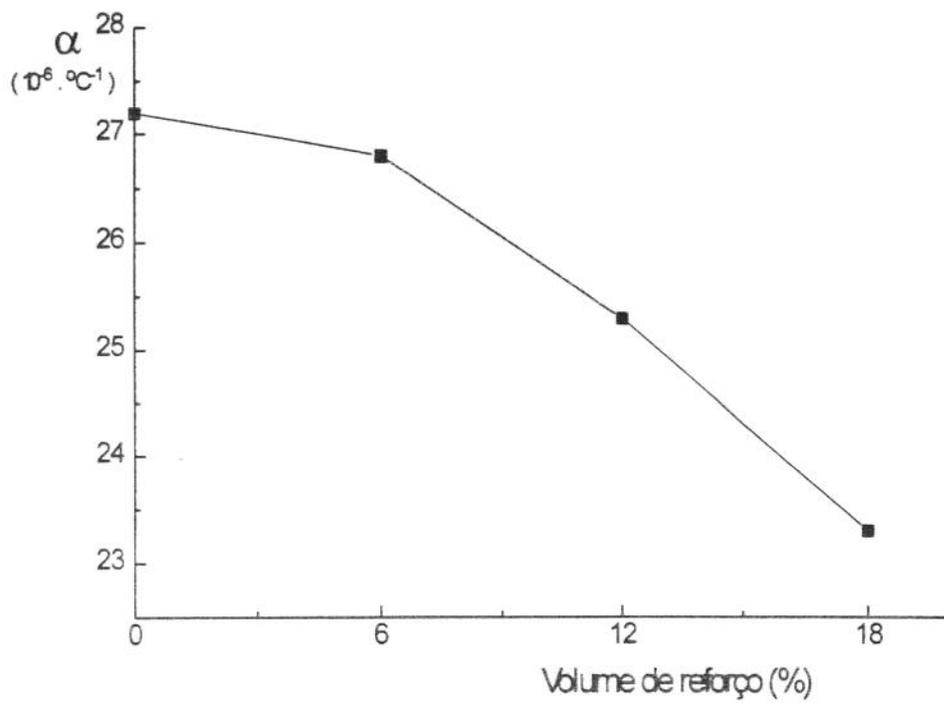


Figura 5.41 - Variação do coeficiente de expansão térmica com o volume de reforço no compósito.

5.9. Caracterização de propriedades de compósitos Al-NbAl₃: densidade aparente

Os compósitos produzidos foram caracterizados quanto à sua densidade aparente; uma vez que a densidade do reforço é cerca de duas vezes a da matriz é previsto aumento da densidade no compósito, com relação à do Al.

Os resultados são apresentados na Tabela 5.18 e Figura 5.42. Pode ser observado o aumento da densidade com o aumento da quantidade de reforço: um acréscimo de 4% é obtido na densidade do material, pela presença de 6% de reforço; este acréscimo sobe para 10 e 14% para os compósitos contendo respectivamente 12 e 18% de partículas de NbAl₃.

Tabela 5.18 - Densidade aparente do Al e compósitos Al/NbAl₃ produzidos.

Material	ρ (g cm ⁻³)
Al	2,67 ± 0,005
+ 6% NbAl ₃	2,79 ± 0,005
+ 12% NbAl ₃	2,94 ± 0,005
+ 18% NbAl ₃	3,04 ± 0,005

Apesar de prejudicial, tendo em vista que ligas de Al têm como interessante característica seu reduzido peso, o aumento da densidade nos níveis observados, provocado pelo seu reforçamento com partículas intermetálicas, não necessariamente compromete a aplicação do material. As significativas vantagens obtidas nas características mecânicas, somadas às vantagens obtidas, em menor grau, na expansão térmica dos compósitos produzidos, garantem a potencialidade de uso destes materiais.

Rohatgi e co-autores [9] identificaram aumento na densidade do compósito com matriz de liga de Al com o aumento da quantidade de reforço à base de zircônia; compósito com a mesma matriz e reforçado com Al_2O_3 apresentou comportamento inverso, tendo sua densidade ligeiramente diminuído com o aumento da quantidade de reforço.

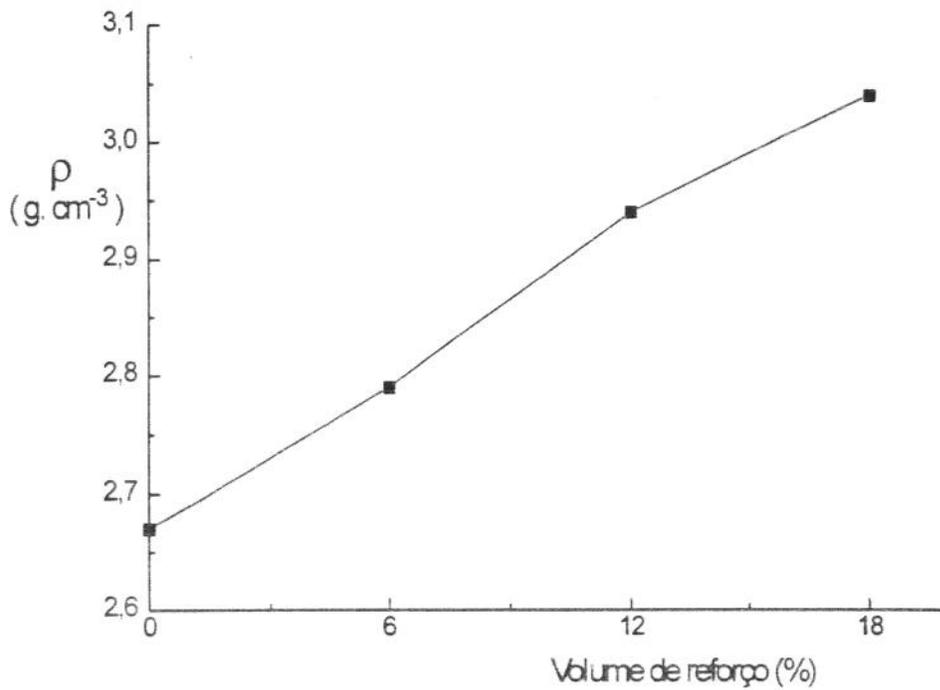


Figura 5.40 - Variação da densidade aparente (ρ) de compósitos Al/NbAl₃ com o teor de reforço.

5.10. Discussões finais

Os resultados obtidos mostram a possibilidade tecnológica de fabricação de compósitos NbAl₃ por método bastante simples e de elevada operacionalidade, uma vez que os parâmetros que controlam a dissolução do Nb em Al, a formação do NbAl₃ e sua distribuição na matriz, podem ser controlados.

Estoques de compósitos podem ser fabricados para posterior fundição, aumentando a possibilidade de manipulação de parâmetros estruturais como teor de reforço e sua dispersão, e ainda permitindo o seu uso como ligas-mãe para a incorporação do reforço em diferentes ligas.

No aspecto de processamento, os resultados obtidos abrem um novo campo de investigações: a melhoria da qualidade dos compósitos produzidos se apresenta bastante viável, a partir dos conhecimentos já adquiridos.

Quanto às propriedades dos compósitos, foram observados grandes ganhos em algumas e médios em outras, com relação ao Al utilizado como matriz. Em alguns casos os ganhos foram superiores aos previstos pela regra das misturas.

Somente algumas propriedades (expansão térmica, dureza e densidade) puderam ser previstas para os compósitos, devido à falta de informações para o intermetálico $NbAl_3$. Os valores destas propriedades, calculados utilizando a regra das misturas são apresentados na Tabela 5.19.

Na Tabela 5.20 são apresentados, para facilidade de análise, os valores obtidos para todas as propriedades medidas para os compósitos produzidos, enquanto a Tabela 5.21 apresenta as variações percentuais desses valores em relação aos obtidos para o Al utilizado como matriz.

Pode ser observado que o mínimo ganho, para um determinado teor de reforço, é obtido para a expansão térmica, enquanto máximos ganhos são obtidos para propriedades de tração à elevada temperatura, chegando o limite de escoamento a dobrar de valor com a presença do reforço.

Pode ser generalizada a influência positiva do reforço nas propriedades do Al, na seguinte ordem decrescente: no σ_{max} a $150^\circ C$, σ_e a $150^\circ C$, ϵ a $150^\circ C$, σ_{max} a T_a e σ_e a T_a e ϵ a T_a e HB e W, e por último α , e negativo somente para ρ .

Percentualmente os maiores ganhos significam alterações de valores, com relação aos do Al, da ordem de 30 a 90% (propriedades mecânicas); os médios ganhos significando alterações da ordem de 10-14% (expansão térmica); sendo as perdas de 4 a 15% (ρ).

Os valores observados apresentam, onde a comparação é possível, bastante semelhança com os previstos pela regra das misturas somente para o caso da densidade, indicando a estanqueidade do material produzido; para as outras propriedades o aspecto da dispersão, não prevista nesta regra, confere as diversidades apresentadas.

Não há dúvida portanto que no cômputo geral, os compósitos no seu estado bruto de fusão apresentam confirmadas vantagens com relação ao material da matriz.

A comprovada estabilidade de propriedades a elevadas temperaturas e a alta resistência à abrasão sugerem aplicação dos compósitos Al/NbAl₃ em solicitações mecânicas de fricção a alta temperatura, como por exemplo para componentes para a indústria automobilística. Pode ser citado como exemplo pistões, hoje fabricados com ligas à base de Al-Si eutéticas e alvo de grande parte de pesquisas em compósitos, onde materiais cerâmicos são inseridos para aliviar abrasão e garantir estabilidade de propriedades às altas temperaturas de trabalho.

O reforçamento destas ligas com intermetálicos NbAl₃ poderá representar a solução dos problemas de interface nos compósitos atualmente investigados para este uso.

A facilidade de produção dos compósitos Al/NbAl₃ e os resultados apresentados permitem ainda abrir novos campos de aplicação para estes materiais.

Tabela 5.19 - Algumas propriedades dos compósitos Al/NbAl₃ previstas pela regra das misturas.

Material	Propriedades		
	ρ (g cm ⁻³)	HB	α (x 10 ⁻⁶ .°C ⁻¹)
Al + 6%NbAl ₃	2,81 x	42	25,40
Al + 12%NbAl ₃	2,92 x	64	24,07
Al + 18%NbAl ₃	3,03 x	86	24,02

Tabela 5.20 - Propriedades gerais dos compósitos Al-NbAl₃ produzidos

Material	HB	σ_{\max} Ta (MPa)	σ_{\max} 150°C (MPa)	σ_e Ta (MPa)	σ_e 150°C (MPa)	ϵ Ta (%)	ϵ 150°C (%)	I _d (mm ³ m ⁻¹)	α x10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
Al	21	65	41	42	31	48	35	8	26,8	2,67
Al + 6%NbAl ₃	27	88	73	56	52	35	19	7	27,2	2,79
Al + 12%NbAl ₃	34	98	76	60	55	21	8	4	25,3	2,94
Al + 18%NbAl ₃	39	71	64	68	60	5	5	3	23,3	3,04

Tabela 5. 21 - Variações percentuais de propriedades do Al quando reforçado com intermetálicos NbAl₃.

Material	HB	$\sigma_{\max}^{\text{Ta}}$ (MPa)	$\sigma_{\max}^{150^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	σ_e^{Ta} (MPa)	$\sigma_e^{150^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	ϵ_{Ta} (%)	$\epsilon^{150^{\circ}\text{C}}$ (%)	I_d (mm ³ m ⁻¹)	α $\times 10^{-6}$ (°C ⁻¹)	ρ (gcm ⁻³)
Al + 6%NbAl ₃	30 ↑	36 ↑	78 ↑	33 ↑	68 ↑	27 ↓	46 ↓	16-30 ↓	2 ↓	4 ↑
Al + 12%NbAl ₃	59 ↑	51 ↑	86 ↑	43 ↑	77 ↑	56 ↓	77 ↓	34-67 ↓	7 ↓	10 ↑
Al + 18%NbAl ₃	82 ↑	9 ↑	56 ↑	62 ↑	93 ↑	89 ↓	86 ↓	32-71 ↓	14 ↓	14 ↑

Referências bibliográficas do Capítulo 5

- [1] CHADWICK, G.A. -"Metallography of Phase Transformations". Crane, Russak & Company, Inc., N. Y., 1972.
- [2] LOWRIE, R.. *Trans. AIME*, 194, 1952, p 1093-1095.
- [3] SLAMA, G. and VIGNES, A. -"Coating of niobium and niobium alloys with aluminium" - Part I "Pack-cementation coatings". *Journal of the Less-Common Metals*, 23, 1971, p 1-21.
- [4] SLAMA, G. and VIGNES, A. -"Coating of niobium and niobium alloys with aluminium" - Part II "Hot-dipped coatings". *Journal of the Less-Common Metals*, 23, 1971, p 375-393.
- [5] YEREMENKO, V. N., NATANZON, Ya., V. and DYBKOV, V. I. -"Interaction of the refractory metals with liquid aluminium". *Journal of the Less-Common Metals*, 50, 1976, p 29-48.
- [6] CULLITY, B. D. -"Elements of X-Ray diffractions". Addison-Wesley Publ. Co., and editions, 1978.
- [7] AVERBACH, B. L., COWERFORD, M. F. and BEVER, M. B.. *Trans. AIME*, 215, 1959, p 682-685.
- [8] ROBERT, M. H. -"Comportamento de aluminatos no alumínio líquido e implicações para o refino de grão do alumínio". Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 149p, 1979.
- [9] ROHATGI, P. K., ASTHANA, R. and DAS, S. -"Solidification, structure and properties of cast metal-ceramic particle composites". *International Metals Reviews*, 31, 3, 1986, 115-139.
- [10] CHU, M, G. and PREMKUMAR, M. K. -"Mechanism of TiC formation in Al/TiC *in situ* metal-matrix composites". *Metallurgical Transactions A*, 24A, 1993, p 2803-2805.
- [11] MONDOLFO, L. F. -"Aluminium Alloys - Structure and Properties", Butterworth & Co., London, 1976.

- [12] JORDA, J. L., FLÜKIGER and MULLER, J. -"A new metallurgical investigation of the niobium-aluminium system". *Journal of the Less-Common Metals*, 75, 1980, p 227-239
- [13] SURAPPA, M. K. and ROHATGI, P. K. -"Preparation and properties of cast aluminium-ceramic particle composites". *Journal of Materials Science*, 16, 1981, p 983-993.
- [14] KAMAT, S. V. HIRTH, J. P. and MEHRABIAN, R. -"Mechanical properties of particulate-reinforced aluminium-matrix composites". *Acta metallurgica*, 37, 9, 1989, p 2395-2402.
- [15] HOSKING, F. M., FOLGAR PORTILLO, F., WUNDERLIN, R. and MEHRABIAN. -"Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behaviour". *Journal of Materials Science*, 17, 1982, p 477-498.
- [16] ABDUL-LATTEF, N. I., KHEDAR, A. R. I. and GOEL, S. K. -"Microstructure and mechanical properties of Al-Al₂O₃- MgO cast particulate composites". *Journal of Materials Science*, 22, 1987, p 466-472
- [17] REED-HILL, R. E. -"Princípios de Metalurgia Física". Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
- [18] FLOM, Y. and ARSENAULT, R. J. -"Effect of particle size on fracture toughness of SiC/Al composite material". *Acta metallurgica*, 37, 9, 1989, p 2413-2423.
- [19] KHRUSHOV, M.M. and BABICHEV M. M. V. -"A new model for two-body abrasive wear based on the localization of plastic deformation". *Wear*, 117, 1987, 1-36.
- [20] STROUD, M. F. and WILMA, H. -"The proportion of groove volume removed as wear in abrasion of metals". *Brit. Journal of Appl. Phys.*, 13, 1962, 173-178.
- [21] LEE, H., LU, W. and SAMMY L. C. -"Abrasive wear of powder metallurgy Al alloy 6061-SiC particle composites". *Wear*, 159, 1992, 223-231.

- [22] DEONATH, MARAYAN, R. and ROHATGI, P. K. -"Damping capacity, resistivity, thermal expansion and machinability of aluminium alloy-mica composites". *Journal of Materials Science*, 16, 1981, p 3025-3032.
- [23] EVERETT, R. K. and HIGBY, P. L. -"Expansivity of diboride-particulate/aluminium composites". *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 1991, 625-630.

Capítulo 6

Conclusões

6.1. Quanto à fabricação de compósitos Al-NbAl₃ por fusão conjunta Al/Nb

- ♦ O processo se mostrou adequado no que se refere à incorporação de Nb ao Al; composições estequiometricamente corretas foram obtidas;
- ♦ o processo, no entanto, não se mostrou adequado para a produção de compósitos dada a morfologia do intermetálico resultante: partículas de NbAl₃ do tipo esqueleto foram obtidas; tais partículas são consideradas inadequadas ao seu papel como reforço;

6.2. Quanto à dissolução do Nb em Al líquido

- ♦ Foi observada reduzida taxa de dissolução do Nb em Al líquido, tempos da ordem de 4h e temperaturas da ordem de 900°C são necessários para a completa dissolução de chapas de Nb de 0,2mm de espessura, o que equivale a uma taxa de dissolução de cerca de $8,3 \times 10^{-4}$ mm.min⁻¹;
- ♦ o mecanismo de dissolução envolve a difusão de Al na interface Nb/Al líquido, sua reação com conseqüente formação de uma camada de NbAl₃ policristalina na superfície do Nb, o rompimento desta camada por efeito de tensões geradas, liberação de cristais poligonais do intermetálico para o líquido vizinho, a curtas distâncias;
- ♦ os cristais poligonais de NbAl₃ gerados no líquido pela dissolução do Nb são considerados adequados para o seu uso como reforço.

6.3. Quanto à fabricação de compósitos Al-NbAl₃ por dissolução do Nb em Al líquido

- ♦ Dada a reduzida taxa de dissolução do Nb em Al, é aconselhável a fabricação prévia de ligas-base ricas em intermetálicos $NbAl_3$ para seu posterior uso com matéria prima para a fabricação de compósitos;

- ♦ as partículas do intermetálico tendem a decantar durante sua manutenção e na solidificação, resultando em má dispersão do reforço no compósito; a redução da temperatura de vazamento e o aumento da taxa de resfriamento na solidificação, podem promover a dispersão de partículas do reforço no compósito;

- ♦ compósitos obtidos por refusão de ligas-base apresentam partículas do intermetálico somente do tipo poligonal, consideradas apropriadas à sua função de reforço;

- ♦ a ocorrência de reação peritética na solidificação das ligas contendo os teores de Nb utilizados garantem a perfeição da interface entre o reforço e a matriz nos compósitos produzidos.

6.4. Quanto à caracterização dos compósitos $NbAl_3$ fabricados

- ♦ Partículas de reforço de reduzidas e razoavelmente homogêneas dimensões foram obtidas em todos os compósitos produzidos: valores médios da ordem de 3 a $7\mu m$, com espalhamento de valores entre 2 e $20\mu m$ são típicos; os maiores valores foram obtidos para o compósito contendo 18% em volume do reforço;

- ♦ as partículas do reforço tendem a coalescer, o que promove o seu crescimento e prejudica sua dispersão. Agitação do líquido durante elaboração da liga e rápido resfriamento podem minimizar estes efeitos;

- ♦ espaçamentos livres entre partículas do reforço, da ordem de 104 a $124\mu m$ são obtidos para os compósitos, sendo o maior espaçamento observado para o de menor quantidade de reforço;

- ♦ a dureza Brinell dos compósitos é consideravelmente mais elevada do que a apresentada pelo material da matriz; estes valores

aumentam com o aumento do teor de reforço. Aumento da ordem de 30 e 80% no valor desta propriedade, com relação ao Al, foi observado para o compósito contendo 6 e 18% em volume do reforço, respectivamente;

- ♦ com relação aos resultados de ensaios de tração à temperatura ambiente, foram observados aumentos da ordem de até 50% no limite de resistência, de até 62% no limite de escoamento e redução de até 90% no alongamento, para os compósitos produzidos, com relação ao Al sem reforço. As alterações destas propriedades, à temperatura ambiente, aumentam com o teor de reforço até 12% - o compósito com 18% de reforço apresentou diminuição no valor destas propriedades;

- ♦ quanto aos resultados obtidos para ensaios de tração a 150°C, pode ser observado aumento de até 85% no limite de resistência, de até 93% no limite de escoamento e redução de até 85% no alongamento para os compósitos, com relação ao Al utilizado como matriz. As alterações nas propriedades tendem a ser crescentes com o aumento da quantidade de reforço no material, exceto para o compósito com 18%;

- ♦ os compósitos apresentaram maior estabilidade do limite de resistência e limite elástico à elevada temperatura, quando comparados ao material da matriz: enquanto o Al tem seu limite de resistência reduzido de cerca de 60% e seu limite elástico reduzido de 26% com o aumento da temperatura de ambiente a 150°C, os compósitos tiveram reduções nestas propriedades de 10 a 20% e de cerca de 10%, respectivamente para limite de resistência e elástico; o aumento do teor de reforço tende a aumentar a estabilidade de valores destas propriedades com o aumento da temperatura. Quanto ao escoamento, somente o compósito contendo 18% de reforço apresentou perfeita estabilidade com o aumento da temperatura;

- ♦ os compósitos apresentam fratura por micro-mecanismos caracterizados como do tipo fratura dúctil;

- ♦ quanto ao desgaste, os compósitos apresentaram taxa de desgaste decrescente com o aumento da quantidade de reforço, com valores de 15 a 70% inferiores aos apresentados pelo Al, dependendo das condições do ensaio e do teor de reforço. Nos compósitos mecanismos de desgaste por deformação plástica e por fragmentação estão presentes;

- ♦ com relação à expansão térmica, os compósitos apresentaram valores da ordem de 2 a 14% inferiores ao Al. Também neste caso, o aumento da quantidade de reforço significa maiores alterações na propriedade;

- ♦ com relação à densidade aparente, os compósitos apresentaram valores da ordem de 4 a 14% superiores ao do material utilizado como matriz; o aumento do teor de reforço produz aumento na densidade do compósito.

6.5. Conclusões gerais

- ♦ Os resultados obtidos mostram a possibilidade de fabricação de um novo tipo de compósito do tipo *in situ*, a partir de matéria prima abundante no país, por processamento bastante simples e utilizando equipamentos baratos;

- ♦ o processo deve passar, no entanto, por aprimoramentos com vistas a sanar defeitos estruturais encontrados nos compósitos produzidos, como a presença de aglomerados e colônias de intermetálicos. A experiência adquirida leva a crer na fácil solução desses problemas. Após estes aprimoramentos, o processo em questão poderá ser direta e imediatamente repassado para o setor produtivo;

- ♦ o processo possibilita a obtenção de ligas $Al/NbAl_3$ com estrutura apropriada à sua utilização como compósito, a saber: fases perfeitamente caracterizáveis, distintas e com propriedades dissimilares; com morfologia, dispersão e dimensões controláveis;

- ♦ o processo permite a fabricação de estoques refundíveis, dada a alta estabilidade da partícula utilizada como reforço, o que permite ainda maior manipulação da composição e de parâmetros estruturais no compósito, buscando sempre o melhor produto para a determinada aplicação;

- ♦ os compósitos produzidos apresentaram características mecânicas quanto à dureza, tração e desgaste bem superiores ao do Al usado como matriz, sem comprometimento excessivo de sua densidade. O reforço também confere superiores estabilidade dimensional e de propriedades

mecânicas a elevadas temperaturas. Estas características comprovadas tornam os compósitos uma nova e interessante possibilidade no campo dos materiais e reafirmam a potencialidade prevista quando do estudo de suas possibilidades. Aplicações em condições de atrito a altas temperaturas, como por exemplo, em componentes de motores para a indústria automobilística, podem ser previstas para compósitos de base Al-Si, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg ou ainda de ligas de alta resistência Al-Li, utilizadas na indústria aeronáutica, reforçados com intermetálicos $NbAl_3$. A fabricação destas ligas é viável a partir de ligas-mãe dos compósitos Al/ $NbAl_3$ desenvolvidos.

O aumento da densidade, previsto pela alta densidade do $NbAl_3$, leva ao cuidado na sua aplicação destes compósitos em casos onde o requisito peso é fundamental e não compensado pelo ganho em outras propriedades.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Melhorar o processo de obtenção dos compósitos, à partir do controle do Nb a ser introduzido no Al, com a finalidade de se obter reforço com menores dimensões e melhor dispersão deste na matriz. Como sugestão inicial pode-se citar a introdução do Nb na forma de sais halogênicos, agitação contínua do metal líquido durante a incorporação do Nb e, finalmente, controle do processo de solidificação para melhorar a dispersão do reforço.
2. Com a obtenção do controle das dimensões e da dispersão do reforço, verificar a influência dos vários tamanhos de partículas obtidas sobre as propriedades requeridas do compósito, com a finalidade de se determinar a melhor relação diâmetro de partícula x propriedades.
3. Controlada a obtenção do compósito, testar a influência dos diversos parâmetros envolvidos, sobre outras propriedades, como condutibilidade elétrica e térmica. Testar comportamento mecânico dos compósitos à compressão e à fadiga, bem como sua tenacidade à fratura.
4. Testar aplicações para estes compósitos, via processos de fabricação de componentes.
5. Testar usinabilidade e definir parâmetros para aplicação deste tipo de ensaio nestes compósitos.
6. Testar possibilidade do uso destes compósitos como reforço para outras ligas, via dissolução destes em ligas fundidas e posterior controle da solidificação para garantir a distribuição desejável do reforço

APÊNDICE

Apêndice I

Resultados da análise por difratogrametria por raios-X das ligas e compósitos obtidos.

I. Picos principais para o Al.

d	2,34	2,02	1,22	1,17
I/I ₁	100	47	24	7

II. Picos principais para o NbAl₃.

d	2,30	3,51	1,92	4,31
I/I ₁	100	60	30	20

Tabela A1.1. Resultado da análise por difratometria por Raios - X da liga Al+15%peso Nb. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl₃) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d $\text{\AA}\lambda_1$	d $\text{\AA}\lambda_2$	Fase
20,50	10,25	0,1799	0,3559	<i>4,3321</i>	4,3285	NbAl ₃
25,30	12,65	0,21899	0,43799	<i>3,5202</i>	3,5172	NbAl ₃
32,90	16,45	0,28318	0,56636	<i>2,7223</i>	2,7200	NbAl ₃
38,40	19,20	0,3289	0,6577	2,3442	<i>2,3422</i>	Al
39,10	19,55	0,3346	0,6692	<i>2,3039</i>	2,3020	NbAl ₃
41,80	20,90	0,3567	0,7134	<i>2,1612</i>	2,1594	NbAl ₃
44,62	22,31	0,3796	0,7592	2,0310	<i>2,0291</i>	Al
47,22	23,61	0,4005	0,8010	<i>1,9248</i>	1,9232	NbAl ₃
52	26	0,4384	0,8767	<i>1,7586</i>	1,7572	NbAl ₃
54,40	27,20	0,4571	0,9142	<i>1,6865</i>	1,6851	NbAl ₃
65	32,50	0,5373	1,0746	<i>1,4348</i>	1,4336	NbAl ₃
65,20	32,60	0,5388	1,0775	1,4308	<i>1,4295</i>	Al
69	34,50	0,5664	1,1328	<i>1,3610</i>	1,3599	NbAl ₃
74,60	37,30	0,6060	1,2120	<i>1,2721</i>	1,2710	NbAl ₃
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	<i>1,2210</i>	Al
82,38	41,19	0,6586	1,3172	1,1706	<i>1,1695</i>	Al

Tabela A1.2. Resultado da análise por difratometria por Raios - X da liga Al+22%peso Nb. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl_3) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d $\text{\AA}\lambda_1$	d $\text{\AA}\lambda_2$	Fase
20,50	10,25	0,1799	0,3559	<i>4,3321</i>	4,3285	NbAl_3
25,30	12,65	0,21899	0,43799	<i>3,5202</i>	3,5172	NbAl_3
32,90	16,45	0,28318	0,56636	<i>2,7223</i>	2,7200	NbAl_3
38,40	19,20	0,3289	0,6577	2,3442	<i>2,3422</i>	Al
39,10	19,55	0,3346	0,6692	<i>2,3039</i>	2,3020	NbAl_3
41,80	20,90	0,3567	0,7134	<i>2,1612</i>	2,1594	NbAl_3
44,62	22,31	0,3796	0,7592	2,0310	<i>2,0291</i>	Al
47,22	23,61	0,4005	0,8010	<i>1,9248</i>	1,9232	NbAl_3
52	26	0,4384	0,8767	<i>1,7586</i>	1,7572	NbAl_3
54,30	27,15	0,4563	0,9126	<i>1,6894</i>	1,6877	NbAl_3
65	32,50	0,5373	1,0746	<i>1,4348</i>	1,4336	NbAl_3
65,20	32,60	0,5388	1,0775	<i>1,4308</i>	1,4295	Al
69	34,50	0,5664	1,1328	<i>1,3610</i>	1,3599	NbAl_3
72,90	36,45	0,5491	1,1882	<i>1,2975</i>	1,2963	NbAl_3
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	<i>1,2210</i>	Al
82,38	41,19	0,6586	1,3172	1,1706	<i>1,1695</i>	Al

Tabela A1.3. Resultado da análise por difratometria por Raios - X da liga Al+28% peso Nb. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl₃) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d \AA λ_1	d \AA λ_2	Fase
20,50	10,25	0,1799	0,3559	4,3321	4,3285	NbAl ₃
25,04	12,52	0,2168	0,4336	3,5558	3,5528	NbAl ₃
32,60	16,40	0,2823	0,5647	2,7303	2,7276	NbAl ₃
38,40	19,20	0,3289	0,6577	2,3442	2,3422	Al
39,10	19,55	0,3346	0,6692	2,3039	2,3020	NbAl ₃
41,60	20,80	0,3551	0,7102	2,1709	2,1691	NbAl ₃
44,42	22,21	0,3780	0,7560	2,0394	2,0377	Al
47,00	23,50	0,3987	0,7974	1,9335	1,9319	NbAl ₃
51,80	25,90	0,4368	0,8736	1,7649	1,7634	NbAl ₃
54,10	27,05	0,4548	0,9096	1,6950	1,6936	NbAl ₃
64,80	32,40	0,5358	1,0716	1,4388	1,4376	NbAl ₃
65,20	32,60	0,5388	1,0775	1,4308	1,4295	A
69,00	34,50	0,5664	1,1328	1,3610	1,3599	NbAl ₃
72,90	36,45	0,5491	1,1882	1,2975	1,2963	NbAl ₃
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	1,2210	Al
82,38	41,19	0,6586	1,3172	1,1706	1,1695	Al

Tabela A1.4. Resultado da análise por difratometria por Raios - X do compósito Al+6%vol. NbAl₃. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl₃) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d $\text{\AA}\lambda_1$	d $\text{\AA}\lambda_2$	Fase
20,55	10,275	0,17837	0,35675	4,3218	4,3182	NbAl ₃
25,30	12,65	0,21899	0,43799	3,5202	3,5172	NbAl ₃
32,90	16,45	0,28318	0,56636	2,7223	2,7200	NbAl ₃
38,43	19,22	0,32911	0,65823	2,3424	2,3400	Al
39,18	19,59	0,3353	0,6705	2,2992	2,2975	NbAl ₃
41,82	20,91	0,3569	0,7138	2,1600	2,1582	NbAl ₃
44,62	22,31	0,3796	0,7592	2,0310	2,0291	Al
47,22	23,61	0,4005	0,8010	1,9248	1,9232	NbAl ₃
54,40	27,20	0,4571	0,9142	1,6865	1,6851	NbAl ₃
65	32,50	0,5373	1,0746	1,4348	1,4336	NbAl ₃
65,20	32,60	0,5388	1,0775	1,4308	1,4290	Al
74,60	37,30	0,6060	1,2120	1,2721	1,2710	NbAl ₃
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	1,2210	Al
78,40	39,20	0,6320	1,2648	1,2197	1,2180	NbAl ₃
82,40	41,20	0,6587	1,3174	1,1704	1,1693	Al

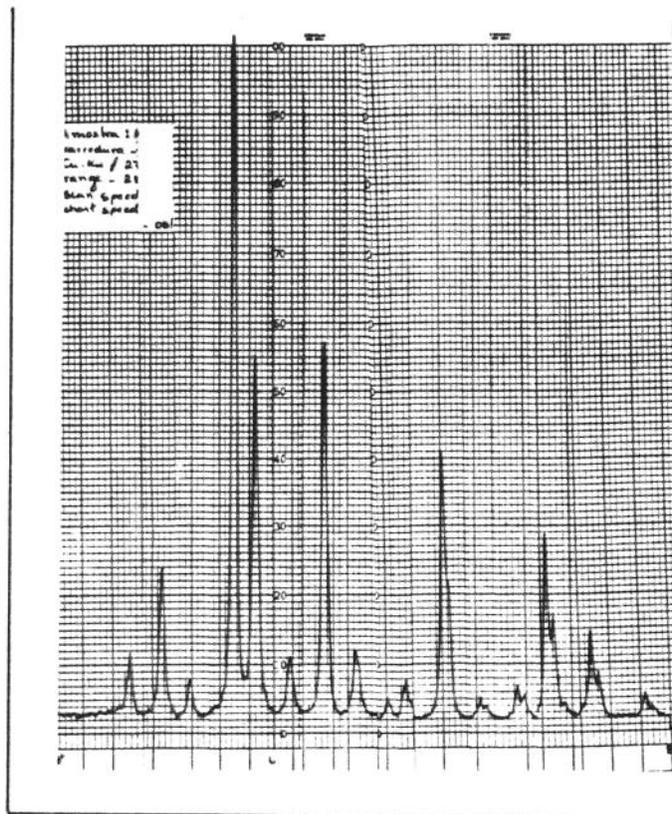
Tabela A1.5. Resultado da análise por difratometria por Raios - X do compósito Al+18%vol. NbAl₃. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl₃) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d $\text{\AA}\lambda_1$	d $\text{\AA}\lambda_2$	Fase
20,60	10,30	0,1788	0,3576	<i>4,3115</i>	4,3079	NbAl ₃
25,40	12,70	0,2198	0,4397	<i>3,5065</i>	3,5035	NbAl ₃
32,90	16,45	0,2832	0,5664	<i>2,7223</i>	2,7200	NbAl ₃
38,40	19,20	0,3289	0,6577	2,3441	<i>2,3422</i>	Al
39,15	19,57	0,3350	0,6701	<i>2,3008</i>	2,2989	NbAl ₃
41,90	20,95	0,3575	0,7151	<i>2,1560</i>	2,1542	NbAl ₃
44,70	22,35	0,3803	0,7606	2,0271	<i>2,0254</i>	Al
47,30	23,65	0,4011	0,8022	<i>1,9220</i>	1,9203	NbAl ₃
52,20	26,10	0,4400	0,8800	<i>1,7520</i>	1,7506	NbAl ₃
54,40	27,20	0,4571	0,9142	<i>1,6865</i>	1,6851	NbAl ₃
65,10	32,55	0,5380	1,0760	1,4329	<i>1,4317</i>	Al
65,20	32,60	0,5388	1,0775	<i>1,4308</i>	1,4295	NbAl ₃
74,70	37,35	0,6067	1,2134	<i>1,2706</i>	1,2696	NbAl ₃
74,90	37,45	0,6081	1,2161	<i>1,2678</i>	1,2668	NbAl ₃
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	<i>1,2210</i>	Al
78,40	39,20	0,6320	1,2648	1,2197	<i>1,2180</i>	Al
82,40	41,20	0,6587	1,3174	1,1704	<i>1,1693</i>	Al

Tabela A1.6. Resultado da análise por difratometria por Raios - X do compósito Al-12%vol. NbAl₃. $\lambda_1 = 1,5418\text{\AA}$ (NbAl₃) e $\lambda_2 = 1,5405\text{\AA}$ (Al).

2 θ	θ	Sen θ	2Sen θ	d $\text{\AA}\lambda_1$	d $\text{\AA}\lambda_2$	Fase
20,60	10,30	0,1788	0,3576	4,3115	4,3079	NbAl ₃
25,36	12,68	0,2195	0,4390	3,5120	3,5090	NbAl ₃
32,96	16,48	0,2837	0,5674	2,7173	2,7150	NbAl ₃
38,50	19,25	0,3297	0,6594	2,3382	2,3362	Al
39,20	19,60	0,3354	0,6708	2,2984	2,2965	NbAl ₃
41,90	20,95	0,3575	0,7151	2,1560	2,1542	NbAl ₃
44,70	22,35	0,3803	0,7606	2,0271	2,0254	Al
47,30	23,65	0,4011	0,8022	1,9220	1,9203	NbAl ₃
52,00	26,00	0,4384	0,8768	1,7584	1,7570	NbAl ₃
54,40	27,20	0,4571	0,9142	1,6865	1,6851	Al
58,70	29,35	0,4901	0,9802	1,5729	1,5716	NbAl ₃
63,00	31,50	0,5225	1,0450	1,4754	1,4742	NbAl ₃
65,00	32,50	0,5373	1,0746	1,4348	1,4336	Al
65,20	32,60	0,5388	1,0775	1,4308	1,4295	Al
69,16	34,58	0,5676	1,1352	1,3582	1,3570	NbAl ₃
74,70	37,35	0,6067	1,2134	1,2706	1,2696	NbAl ₃
74,96	37,48	0,6085	1,2170	1,2669	1,2658	NbAl ₃
78,20	39,10	0,6307	1,2614	1,2223	1,2210	Al
78,40	39,20	0,6320	1,2648	1,2197	1,2180	NbAl ₃
82,40	41,20	0,6587	1,3174	1,1704	1,1693	Al

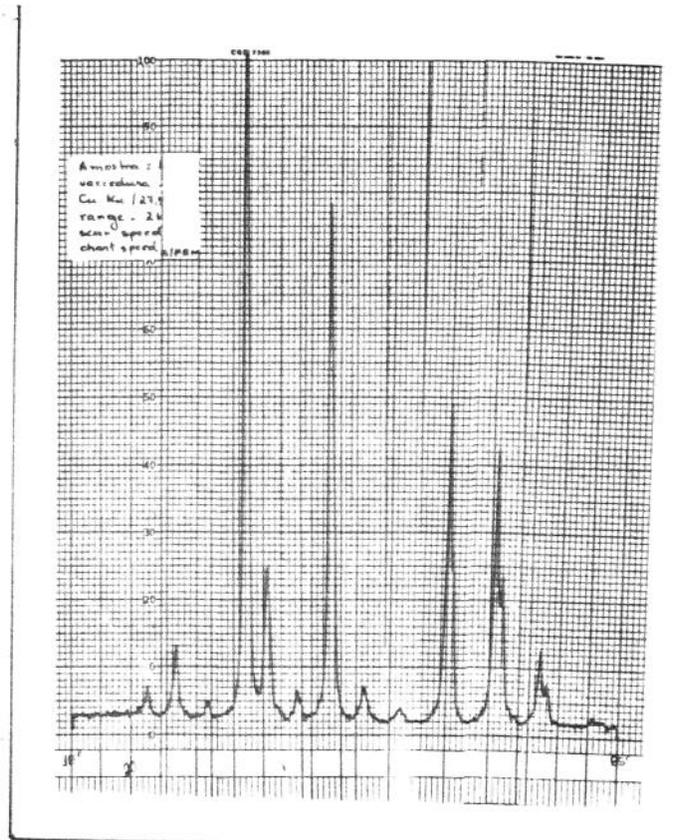
I



a

2θ

I

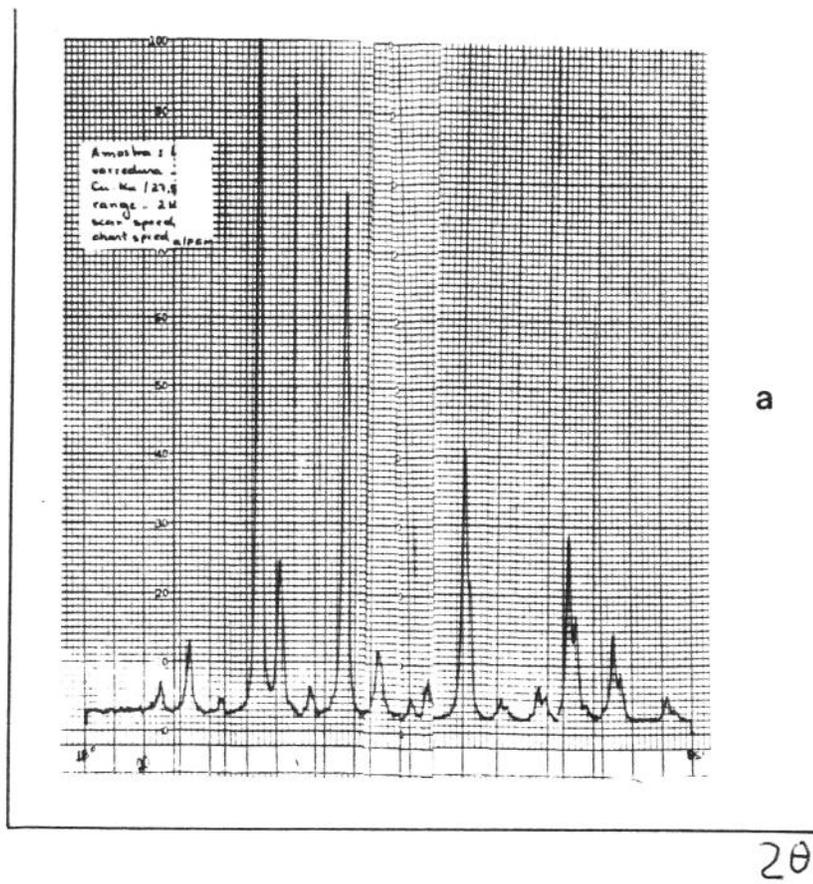


b

2θ

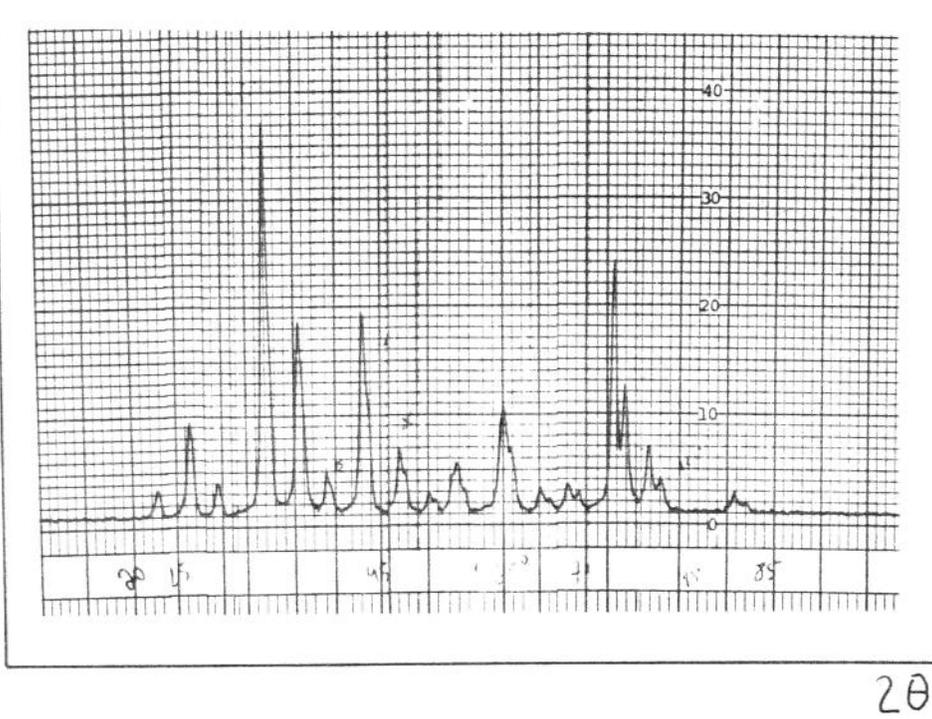
Figura A1 - Difratoograma das ligas com 5 e 10% Nb.

I



a

I



b

Figura A2- Difratoograma das ligas com 15 e 16% Nb.

I



a

2θ

I



b

2θ

Figura A3- Difratoograma das ligas com 22 e 28% Nb.

Apêndice II

Neste apêndice são apresentadas as principais equações para determinação da quantidade relativa de fases, usadas na determinação da quantidade de reforço nos compósitos Al-NbAl₃, conforme indicado no item 5.3.1, da página 124.

Com base nos difratogramas de raios-X pode-se relacionar a soma da área sobre os picos de intensidade com o volume da fase correspondente aos picos:

$$I = CRV \dots\dots\dots(1)$$

com

$$R = \frac{1}{V^2} |F|^2 m LP \frac{e^{-2m}}{2\mu} \dots\dots\dots(2)$$

onde:

C - constante que depende da câmara de difração e da potência do feixe incidente;

V - volume da fase considerada

R - fator que considera a presença de fase cristalina ordenada.

Para uma determinada estrutura cristalina, **R** é somente dependente do plano {hkl} e o ângulo θ de difração.

Os fatores **V** - volume da célula unitária, **F** - fator de estrutura (a ser calculado para plano de difração), **m** fator de multiplicidade para o plano, μ coeficiente de absorção linear, dependem somente da fase considerada; os fatores **LP** fator de polarização de Lorentz, e e^{-2m} - fator de temperatura, são dependentes do ângulo de difração do plano em questão.

Para uma liga bifásica, a relação (1) pode ser escrita

$$\frac{I\alpha}{I\theta} = \frac{R\alpha V\alpha}{R\theta V\theta} \dots\dots\dots(3)$$

onde

$$V\alpha + V\theta = 1 \dots\dots\dots(4)$$

Assim, a fração em volume de cada fase presente pode ser diretamente calculada a partir da medida das intensidades de sinais refletidos por cada um deles.

Dificuldades de cálculo se apresentam quando as estruturas cristalinas envolvidas se tornam complexas.

Este método aparentemente simples de análise quantitativa de fases pode ser utilizado para materiais apresentando textura, isto é, variação de orientação cristalina, desde que um número mínimo de reflexões de cada fase seja tomado em conta. Neste caso, a relação (3) pode ser re-escrita como:

$$\frac{V\alpha}{V\theta} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I\alpha}{R\alpha} \right)_{hkl_i}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I\theta}{R\theta} \right)_{hkl_i}} \dots\dots\dots(5)$$