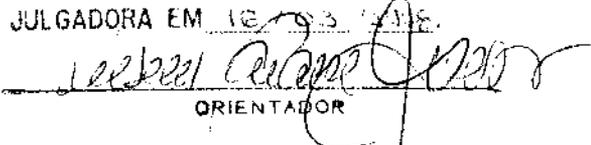


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR MARILSA APARECIDA
MOTA E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 16/03/2018.


ORIENTADOR

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

Obtenção e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ no Sistema Fe-Al-Nb

Autora : **Marilsa Aparecida Mota**
Orientador: **Rubens Caram Junior**
Co-orientador: **Sergio Gama**

M856o

34488/BC

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

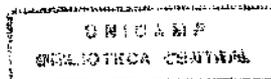
**Obtenção e Caracterização de Materiais
Compósitos In Situ no Sistema Fe-Al-Nb**

Autora : **Marilsa Aparecida Mota**
Orientador: **Rubens Caram Junior**
Co-orientador: **Sergio Gama**

Curso: Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Materiais e Processos

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 16 de março de 1998
S.P. - Brasil



UNIDADE	BC
EM CHAMADA:	
1.000	
34483	
395/98	
8811,00	
DATA	21/07/98
N.º CPD	

CM-00113354-1

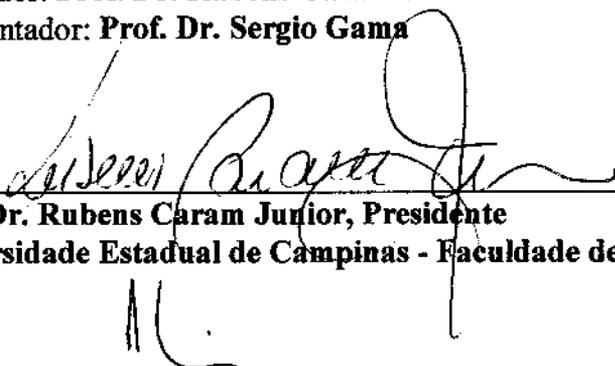
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M856o	<p>Mota, Marilsa Aparecida</p> <p>Obtenção e caracterização de materiais compósitos in situ no sistema Fe-Al-Nb. / Marilsa Aparecida Mota.-- Campinas, SP: [s.n.], 1998.</p> <p>Orientadores: Rubens Caram Junior, Sergio Gama. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Cristais - Crescimento.* 2. Materiais compostos.* 3. Solidificação.* 4. Compostos metálicos.* I. Caram Junior, Rubens. II. Gama, Sergio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>
-------	--

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

Obtenção e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ no Sistema Fe-Al-Nb

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



**Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof. Dr. Paulo Roberto Mei
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica**



**Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
Universidade Federal de São Carlos - DEMA**

Campinas, 16 de março de 1998

Dedicatória

Dedico este trabalho especialmente à minha querida mãe, Maria Madalena Mota.

Agradecimentos

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

Ao Prof. Rubens Caram Junior, pela orientação essencial para a conclusão deste trabalho, pelo apoio e dedicação.

Ao Prof. Sergio Gama, pela confiança, incentivo e pela sua grande colaboração na realização deste trabalho.

Ao Prof. Carlos A. Ribeiro, pelos resultados de microanálise eletrônica.

Ao José Miguel Zelaya Bejarano e Adelino Aguiar Coelho, pelas discussões e colaboração na realização dos experimentos, e também pela amizade.

À Cleusa Barnabé, pela atenção e auxílio na preparação de amostras. Também à Maria del Carmen, Clotilde P. M. Diogo e Célia M. B. Anesi.

Ao Walter A. Valongo e Orival F. Silva, pelo suporte técnico.

À Rita Helena B. Jacon, Cláudia S. C. Aoki e ao José Luís Lisboa, pela atenção e auxílio na caracterização das amostras.

Aos amigos de trabalho, Juraci A. Sampaio, Cleber S. Alves, Ivair dos Santos, Roberto C. Araujo, Edival de Moraes, Esmet M. Ammar, Edson Ramires e Enrique P. Rivas, pela ajuda nas mais diversas tarefas.

Ao CNPq e à Capes, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e irmãos, pelo carinho e apoio na conquista dos meus objetivos.

À minha amiga Édna Santiago Benta, Everaldo S. dos Santos, Renata Torres Pinto, Jair Maggioni e Juan Carlos P. Campoy, pela amizade e companheirismo.

À Marlus P. Rolemberg, por seu amor, carinho e atenção.

Os seres que tudo sentem com a vivacidade que eu sinto e não conseguem mudar essa disposição da natureza, devem dissimular o mais possível.

Marie Curie

Resumo

MOTA, Marilsa Aparecida, *Obtenção e Caracterização de Materiais In Situ no Sistema Fe-Al-Nb*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 80 p. Dissertação (Mestrado)

Ligas eutéticas constituídas por fases intermetálicas, com alto ponto de fusão, apresentam-se promissoras para aplicação industrial como materiais estruturais. Um sistema com potencial para a obtenção desses materiais estruturais é aquele formado pelos elementos Fe, Al e Nb, que apresenta estrutura eutética formada pela fase $(FeAl)_2Nb$ embebida na solução sólida (FeAl). Dependendo das condições de solidificação, a estrutura eutética pode ser alterada significativamente, o que permite exercer o controle da microestrutura final, para a obtenção de compósitos in situ. No presente trabalho, inicialmente realizou-se a análise do diagrama de fases Fe-Al-Nb, com o objetivo de determinar o vale eutético (Fe) + Fe_2Nb para adições de Al entre 20 e 50% at. Em seguida, a influência da taxa de crescimento na microestrutura de solidificação foi analisada através da técnica de solidificação direcional, com aquecimento indutivo em atmosfera de argônio. Através da caracterização por microscopia óptica e eletrônica, difração de raios-X e análise térmica diferencial, foram obtidas estruturas eutéticas para as composições, $Fe_{67,5}Al_{22,8}Nb_{9,7}$, $Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{9,1}$ e $Fe_{47}Al_{45}Nb_8$. Finalmente, através da utilização de ensaios de compressão e dureza, foram avaliadas algumas propriedades mecânicas das ligas solidificadas direcionalmente.

Palavras chave:

- Ligas eutéticas, Crescimento de Cristais, Compósito, Solidificação

Abstract

MOTA, Marilsa Aparecida, *Obteinnment and Characterization of In Situ Materials in Fe-Al-Nb System*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 80 p. Dissertação (Mestrado)

Eutectic alloys formed by high melting point intermetallics phases, as in the case of the system formed with Fe, Al and Nb elements are promising material to be used as structural materials. This system presents eutectic structures formed by $(\text{FeAl})_2\text{Nb}$ phase surrounded by (FeAl) solid solution. Depending on solidification conditions the eutectic structures can be significantly changed. This fact allows one to control the final microstructure, which permits to obtain in situ composites. In this work, firstly the analysis of the Fe-Al-Nb phase diagram was carried out. The aim of this study was to determine the eutectic valley $(\text{Fe}) + \text{Fe}_2\text{Nb}$ with of Al content from 20 up to 50 at.%. Following that, the influence of growth rate was investigated using the directional solidification technique, with inductive heating and under argon atmosphere. The eutectic structures compositions, $\text{Fe}_{67,5}\text{Al}_{22,8}\text{Nb}_{9,7}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Al}_{41,2}\text{Nb}_{9,1}$ and $\text{Fe}_{47}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8$, were determined using optical and scanning electron microscopy, x-ray diffraction and thermal analysis. Finally in order to evaluated the mechanical behavior of these eutectics, compression and microhardness tests of directionally solidified samples were performed.

Key words:

- Eutectic alloys, Crystal Growth, Composite, Solidification

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos do Presente Trabalho	4
2. Revisão da Literatura.....	6
2.1 Considerações Iniciais	6
2.2 O Sistema Fe-Al-Nb	8
2.3 Fundamentos do Crescimento Eutético	19
3. Materiais e Métodos.....	34
3.1 Considerações Iniciais	34
3.2 Preparação das Amostras.....	34
3.3 Processo de Solidificação Direcional.....	38
3.4 Análise Metalográfica.....	40
3.5 Análise Quantitativa	41
3.6 Análise por Difração de Raios-X	42
3.7 Análise Térmica.....	42
3.8 Ensaio de Microdureza.....	43
3.9 Ensaio de Compressão.....	44
3.10 Avaliação do Peso Específico	45
4. Resultados e Discussões	46
4.1 Considerações Iniciais	46
4.2 Avaliações de Reações Eutéticas no Sistema Fe-Al-Nb.....	46

4.2.1 Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica.....	47
4.2.2 Análise Térmica	51
4.2.3 Análise de raios-X.....	55
4.3 Solidificação Direcional.....	59
4.4 Ensaio de Compressão.....	70
4.5 Microdureza.....	73
4.6 Avaliação da Densidade.....	73
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	74
5.1 Conclusões.....	74
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	75
Referências Bibliográficas.....	77

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama de fases Fe-Al [Kubashevski, 1982].	11
Figura 2.2 - Diagrama de fases Fe-Nb [Kubashevski, 1982].	12
Figura 2.3 - Diagrama de fases Al-Nb [Elliott, 1981].	13
Figura 2.4 - Corte isotérmico do sistema Fe-Al-Nb em 800°C [Raghavan, 1987].	15
Figura 2.5 - Corte isotérmico do sistema Fe-Al-Nb a 1000°C [Bejarano, 1993].	16
Figura 2.6 - Superfície liquidus do sistema Fe-Al-Nb [Bejarano, 1993].	17
Figura 2.7 - Célula unitária hexagonal, MgZn ₂ [Haasen, 1983].	18
Figura 2.8 - Representação esquemática das estruturas cristalinas (a) B2 e (b) DO ₃ [Sauthoff, 1995].	19
Figura 2.9 - Diagrama de fases contendo transformação eutética.	20
Figura 2.10 - Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.	21
Figura 2.11 - Variação de energia livre na adição de átomos a uma fase sólida, a partir do líquido, em função de x e α .	23
Figura 2.12 - Tipos de zona de crescimento cooperativo: (a) zona simétrica, típica de eutéticos não facetado/não facetado; (b) zona assimétrica, típica de eutéticos facetado/não facetado.	27
Figura 2.13 - Distribuição de soluto e super-resfriamento interfacial no crescimento eutético [Kurz, 1992].	31
Figura 2.14 - Super-resfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar, no crescimento eutético.	32
Figura 2.15 - Diagrama esquemático de uma falha lamelar com possibilidade de movimentação.	32
Figura 3.1 - Localização das ligas preparadas no campo ternário.	35
Figura 3.2 - Forno de fusão a arco.	36
Figura 3.3 - Esquema simplificado do forno de R.F.	38
Figura 3.4 - Câmara do forno de R.F.	40

Figura 4.1 - Microestrutura da liga NAF1, fundida em forno a arco (500x).....	48
Figura 4.2 - Microestrutura da liga NAF14, fundida em forno a arco (500x). (1) eutético. (2) α. (3) Al ₃ Nb.....	49
Figura 4.3 - Microestrutura da liga NAF4, fundida em forno a arco (500x).....	50
Figura 4.4 - Microestrutura da liga NAF13, fundida em forno a aro (500x).....	50
Figura 4.5 - Microestrutura da liga NAF19, fundida em forno a arco (500x).....	50
Figura 4.6 - DTA da liga Fe- 10,6% at. Nb, fundida em forno a arco.....	53
Figura 4.7 - DTA da amostra NAF4, fundida em forno a arco.....	54
Figura 4.8 - DTA da amostra NAF13, fundida em forno a arco.....	54
Figura 4.9 - DTA da amostra NAF19, fundida em forno a arco.....	55
Figura 4.10 - Espectro de raios-X da liga NAF4.....	56
Figura 4.11 - Espectro de raios-X da amostra NAF13.....	57
Figura 4.12 - Espectro de raios-X da amostra NAF19.....	57
Figura 4.13 - Espectros sobrepostos das ligas NAF4, NAF13 e NAF19.....	58
Figura 4.14 - Microestrutura longitudinal da região inferior do lingote da liga NAF4 solidificada direcionalmente (250x). a) v = 5mm/h. b) 12,7mm/h. c) 17,5mm/h.....	61
Figura 4.15 - Microestrutura da liga NAF4 solidificada com velocidade de 5mm/h. a) Corte longitudinal (500x). b) Corte transversal (500x).....	62
Figura 4.16 - Cortes longitudinais da liga NAF4. a) v = 12,7mm/h (500x). b) v = 17,5mm/h (500x).....	63
Figura 4.17 - Cortes longitudinais obtidos junto à base dos lingotes processados com taxas de crescimento de (a) 2,5mm/h e (b) 17,5mm/h. (250x).....	64
Figura 4.18 - Microestrutura da liga NAF13 solidificada com v = 2,5mm/h (500x). (a) corte transversal. (b) corte longitudinal.....	65
Figura 4.19 - Micrografia da NAF13 com velocidade de 5mm/h. a) corte transversal (500x). b) corte longitudinal (500x).....	67
Figura 4.20 - Microestrutura da liga NAF13, solidificada sob taxa de 7,5mm/h. (a) corte transversal (500x). (b) corte longitudinal (500x).....	68
Figura 4.21 - Microestrutura obtida com taxa de crescimento de 12,7mm/h da liga NAF13, corte longitudinal (500x).....	69
Figura 4.22 - Microestrutura obtida com taxa de crescimento de 17,5mm/h da liga NAF13, corte longitudinal (500x).....	69

Figura 4.23 - Alteração microestutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento (250x).	70
Figura 4.24 - Gráfico tensão x deformação da liga NAF 4, solidificada com velocidade de 5mm/h.	71
Figura 4.25 - Gráfico tensão x deformação da liga NAF13, solidificada direcionalmente com velocidade de 5mm/h.	72

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valores de α/x para diversas substâncias [Fisher, 1978].	24
Tabela 3.1 - Informações sobre os elementos utilizados neste trabalho.	35
Tabela 3.2 - Amostras fundidas em forno a arco e analisadas metalograficamente.	37
Tabela 3.3 - Amostras solidificadas direcionalmente.....	39
Tabela 3.4 - Ligas submetidas ao DTA.	43
Tabela 4.1 - Comentários sobre as amostras fundidas e analisadas metalograficamente.....	51
Tabela 4.2 - Resultados das análises térmicas realizadas em amostras como fundida.....	53
Tabela 4.3 - Valores da microdureza realizada nas ligas em estado bruto de fusão.....	73
Tabela 4.4 - Pesos específicos das amostras.	73

Nomenclatura

Letras latinas

a	Constante de Jackson e Hunt
a	Parâmetro de rede (m)
B_0	Constante de Jackson e Hunt
c	Parâmetro de rede (m)
C	Composição - componente B (peso %)
C_0	Composição inicial - componente B (peso %)
C_E	Composição eutética - componente B (peso %)
D	Coefficiente de difusão de soluto no líquido (m^2/s)
E	Eutético
HV	Microdureza Vickers (kgf/mm^2)
I	Interfacial
L	Líquido
L_f	Calor latente de fusão (J/m^3)
m_α	Inclinação da curva liquidus - fase α (K/peso %)
m_β	Inclinação da curva liquidus - fase β (K/peso %)
n	Número total de átomos na interface sólido/líquido
P	Função definida por Jackson e Hunt
Q	Constante de Jackson e Hunt
Q	Carga utilizada para procoocar impressão em ensaio de dureza (g)
R	Constante dos gases ($J/molK$)
R	Raio de curvatura interfacial (m)
S	Sólido

S_α	Meia espessura da fase α (m)
S_β	Meia espessura da fase β (m)
T_E	Temperatura eutética (K)
T_f	Temperatura de fusão (K)
T_i	Temperatura interfacial (K)
V	Velocidade ou taxa de crescimento (m/s)
x	Fração de átomos ocupando o plano interfacial
x	Distância no eixo x (m)
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)

Letras gregas

α	Fase alfa
α	Parâmetro de Jackson sobre o crescimento
β	Fase beta
ΔE	Varição de energia livre na interface (J/m^3)
ΔS_f	Entropia de fusão do material (J/m^3K)
ΔT	Super-resfriamento na interface sólido/líquido (K)
ΔT_C	Super-resfriamento constitucional (K)
ΔT_C	Super-resfriamento cinético (K)
ΔT_R	Super-resfriamento devido à curvatura da interface (K)
ζ	S_β/S_α
θ	Ângulo da tangente à curvatura interfacial ($^\circ$)
θ	Ângulo de incidência de raios-X ($^\circ$)
λ	Espaçamento lamelar (m)
λ	Comprimento de onda λ na técnica de difração de raios-X (m)
σ	Tensão superficial sólido/líquido (J/m^2)

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Há séculos, o homem faz uso de materiais para garantir sua sobrevivência e melhorar o seu nível de vida. Inicialmente, foram utilizados os materiais disponíveis, como pedras, madeira e barro. A curiosidade e, principalmente, a inteligência humana, levaram à descoberta de processos de transformação de matérias-primas naturais em outros materiais, que passaram a suprir algumas necessidades. O aprimoramento de métodos de transformação resultou na concepção de materiais com propriedades mais adequadas. Todavia, à medida que essas necessidades tornavam-se mais complexas, os processos de seleção de materiais tornavam-se mais severos e exigentes. Esse fato levou à combinação de diferentes materiais, o que resultou nos materiais compósitos. Ainda que tal processo de conjugação tenha evoluído de maneira mais intensa apenas neste século, e devido ao desenvolvimento da indústria aeroespacial, este tipo de alternativa já era usado, de forma precária, desde os primórdios da Humanidade [Smith, 1990]

Os materiais compósitos ou conjugados para aplicações sofisticadas e envolvendo alta tecnologia só surgiram há não mais que 50 anos. Os compósitos podem ser definidos como o resultado da combinação de dois ou mais diferentes constituintes. A maioria desses materiais consiste de um elemento de reforço envolvido por uma matriz, com o objetivo de obter características e propriedades desejadas. Nos materiais compósitos, em geral, os componentes não se dissolvem um no outro e podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre os mesmos.

Os diversos tipos de materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a composição química dos constituintes e com a geometria ou forma das fases presentes. De um modo geral, entre os materiais compósitos mais comuns encontram-se os plásticos reforçados. Além deste tipo de material compósito, existem outras classes de desenvolvimento mais recente, como é o caso dos compósitos de matriz metálica.

Os compósitos do tipo matriz metálica (CMM) estão sendo investigados exaustivamente nos últimos anos e o resultado de tal fato pode ser constatado pelo desenvolvimento de inúmeros produtos, alguns já produzidos em escala industrial, com propriedades mecânicas extremamente interessantes. A maioria dos compósitos com matriz metálica foi desenvolvida para ser utilizada na indústria aeroespacial, como na fabricação do ônibus espacial americano, que tem diversos de seus componentes constituídos de CMM [Smith, 1990]. Além disso, inúmeras partes de motores de automóveis fabricadas a partir de tais materiais, já são utilizadas comercialmente.

Atualmente, um setor com significativa demanda por materiais de alta resistência mecânica em temperaturas elevadas é o da indústria aeronáutica. Essa demanda tem resultado no investimento de recursos que possibilitem a concepção de novos materiais estruturais [Bewlay, 1994]. Tais investimentos justifica-se, pois esses materiais são essenciais no desenvolvimento de motores na indústria aeroespacial ou também, na fabricação de sistemas de geração de energia elétrica. Um tipo de material apropriado para tal aplicação são os CMM. Nessa situação, tanto a matriz como o elemento de reforço devem ser capazes de resistir temperaturas elevadas, que em geral superam 1000°C . Materiais submetidos a altas temperaturas, em geral, experimentam uma série de fenômenos, tais como a oxidação e modificações de suas propriedades mecânicas. No caso de materiais compósitos, um problema adicional refere-se a reações interfaciais que podem levar à degradação total dos mesmos. Esse tipo de fenômeno está associado à reatividade entre as fases do material compósito. Uma alternativa para evitar-se tais reações é o aproveitamento de sistemas materiais que exibam equilíbrio termodinâmico, encontrados em sistemas resultantes de fenômenos naturais, como é o caso da transformação líquido/sólido de ligas eutéticas.

Na transformação eutética, uma fase líquida, ao solidificar-se, produz duas ou mais fases sólidas arranjadas lado ao lado e orientadas com a direção da solidificação. Quando tal solidificação é processada de maneira unidirecional, as fases sólidas podem ser orientadas de acordo com a direção de retirada do calor contido no líquido [Kurz, 1992]. Nesse caso, como a matriz e a fase de

reforço são produzidas conjuntamente, em uma única etapa, o material resultante é definido como material compósito “in situ”. Atualmente, parcela significativa dos materiais compósitos produzidos industrialmente é de natureza “ex situ”. Esses materiais têm essa denominação, pois suas fases (matriz e elemento de reforço) são obtidas ou sintetizadas individualmente, e em seguida combinadas, como no caso das ligas de alumínio reforçadas com SiC.

Durante as quatro últimas décadas, os materiais compósitos in situ produzidos através do crescimento controlado de ligas de composição eutética e envolvendo fases de alto ponto de fusão foram muito estudados. Tentativas de uso da solidificação direcional no processamento de ligas eutéticas foram estimuladas por pesquisas elaboradas por Jackson e Hunt [Jackson, 1966], por Hunt e Jackson [Hunt, 1966], por Kraft [Kraft, 1967] e por Galasso [Galasso, 1967]. Em função da falta de conhecimento sobre os mecanismos presentes na reação eutética e de diagramas de fases de mais de dois componentes, bem como da inexistência de técnicas eficientes de processamento, disponíveis atualmente, sua exploração esteve restrita a ensaios laboratoriais por muito tempo. Esse quadro tem-se alterado profundamente nos últimos anos e aplicações industriais do processamento dessas ligas já são uma realidade.

Existem diversos materiais compósitos in situ resultante de ligas eutéticas utilizados industrialmente e um de desempenho bastante apreciável refere-se ao eutético Ni-TaC [Chang, 1992]. Nesse sistema, a matriz de níquel é reforçada por carboneto de tântalo, o que confere ao material, alta resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade e boa tenacidade à fratura. Em comparação com as superligas atualmente em uso pela indústria aeronáutica, esse material apresenta algumas vantagens. Entretanto, esse tipo de CMM não pode ser utilizado em temperaturas muito elevadas, em função da temperatura de fusão do níquel.

Uma possível alternativa nesse caso poderia ser a combinação de fases de ponto de fusão mais elevado, como aquelas constituídas por compostos intermetálicos. Nos últimos anos, considerável volume de esforços foram concentrados na investigação de compostos intermetálicos. Dentre os mais estudados estão os aluminetos de níquel e de titânio. Porém, a utilização em escala desses materiais é limitada por sua baixa ductilidade. Esse fator limitante poderia ser eliminado com a combinação desses compostos, com fases mais dúcteis [Yang, 1997]. Essa alternativa seria ainda mais interessante e atrativa, se tais fases, a frágil, porém, de

alta resistência e a dúctil, fossem conjugadas dentro de um equilíbrio termodinâmico, como por meio da transformação eutética. Os materiais compósitos obtidos de ligas eutéticas e constituídos por fases intermetálicas de alto ponto de fusão são obtidos dentro de um equilíbrio termodinâmico bastante elevado, o que permite afirmar que reações interfaciais são muito pouco prováveis, mesmo em temperaturas bastante elevadas.

Uma avaliação de diversos sistemas metálicos com potencial para a preparação de materiais compósitos a partir da reação eutética, destaca as ligas à base de nióbio. O metal nióbio é bastante resistente, dúctil e exibe combinação única de propriedades físicas e mecânicas [Trevisan, 1997]. Esse metal é o de menor peso específico dentre os metais refratários e tem ainda, boa condutividade térmica, que é essencial quando se deseja bom nível de transferência de calor. Embora o nióbio mantenha elevado nível de resistência mecânica em temperaturas superiores a 1000°C , ele oxida-se rapidamente, não podendo ser empregado em ambiente atmosférico nessas condições. Entretanto, a combinação com outros elementos, na forma de ligas metálicas, permite melhorar sensivelmente sua resistência. Um sistema bastante promissor e que encontra-se nessa categoria, é aquele formado pelos elementos Fe-Nb. Nesse sistema, os elementos Fe e Nb apresentam reação eutética que gera as fases Fe, de comportamento dúctil e Fe_2Nb , de alta resistência mecânica, porém, frágil. A adição de alumínio a esse sistema permitiria, teoricamente, melhorar a resistência à oxidação, bem como minimizar o peso específico do material obtido. Tal situação seria obtida a partir de uma possível calha eutética que surge do eutético formado pelos elementos Fe e Nb, com adições de alumínio [Bejarano, 1993].

1.2 Objetivos do Presente Trabalho

A partir da constatação que o sistema Fe-Al-Nb tem características interessantes no tocante à preparação de materiais compósitos *in situ*, dimensionou-se como objetivos do presente estudo as seguintes metas:

- a. A análise do diagrama de fases do sistema Fe-Al-Nb, junto à região da reação eutética que produz o eutético (FeAl) + Fe_2Nb , com o objetivo de encontrar ligas dentro da calha eutética;

- b. A avaliação, por meio de microscopia óptica e eletrônica, difração de raios-X e análise térmica diferencial, da natureza das estruturas eutéticas dentro da calha eutética;
- c. A avaliação, por meio da técnica de solidificação direcional, do efeito de parâmetros do processo na microestrutura de solidificação de ligas de composição eutética dentro da calha eutética;
- d. A avaliação de propriedades mecânicas e físicas de amostras de composição eutética dentro da calha eutética, solidificadas direcionalmente.

Capítulo 2

2. Revisão da Literatura

2.1 Considerações Iniciais

A compreensão de fenômenos presentes em um processo de solidificação possibilita o controle das microestruturas resultantes e conseqüentemente, das propriedades do produto solidificado. A programação de microestruturas de solidificação pode ser obtida através da manipulação de parâmetros do processo, assim como do controle da taxa e da direção da transformação ou da interferência no gradiente de temperaturas junto ao líquido interfacial. Tais considerações aplicam-se completamente no caso da solidificação de ligas eutéticas, onde o objetivo principal é a obtenção de estruturas com fases orientadas que se constituem nos materiais compósitos *in situ* [Galasso, 1967]. A programação de microestruturas, no caso das ligas eutéticas, pode ser executada a partir da técnica de solidificação direcional, que é uma ferramenta apropriada para programar-se estruturas polifásicas, com propriedades interessantes.

Na verdade, a manipulação de microestruturas não é um fato recente. No século 18, fabricantes de equipamentos agrícolas já controlavam, mesmo precariamente, as propriedades de ferros fundidos a partir do gerenciamento das taxas de resfriamento, pela utilização de moldes adequados. Dessa forma, era possível interferir na microestrutura do fundido e, conseqüentemente, obter materiais com grande resistência ao desgaste [Fisher, 1978]. Um século mais tarde, descobriu-se que o controle da velocidade de solidificação, bem como da adição de outros elementos, permitia modificar as propriedades mecânicas de ligas Al-Si.

Nos anos 50 e 60, o conhecimento científico adquirido no campo da solidificação de metais permitiu compreender os mecanismos que envolvem o crescimento eutético, o que nucleou um conjunto bastante amplo de pesquisas voltadas à possibilidade de utilização das ligas eutéticas como materiais com propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas interessantes. De acordo com Fisher [Fisher, 1978], o potencial de aplicações dessas ligas é bastante amplo e as propriedades das mesmas são melhores exploradas quando o processamento é realizado sob taxas de crescimento reduzidas e direção de solidificação única, e, nesse caso, obtêm-se microestruturas uniformes e alinhadas de acordo com a direção de solidificação.

Os primeiros trabalhos a empregar a técnica de solidificação direcional de ligas eutéticas foram elaborados na década de 60. Segundo Chang [Chang, 1992], em geral, a utilização de um gradiente térmico unidirecional permite que as fases do eutético cresçam de forma cooperativa, o que resulta em uma estrutura conjugada e direcional. Por dificuldades em se estabelecer composições eutéticas em sistemas com três ou mais componentes, a grande maioria dos sistemas eutéticos com importância tecnológica se restringe a duas fases, ou seja, aos binários ou aos pseudo-binários. Um exemplo de estrutura eutética com grande potencial de utilização na fabricação de dispositivos submetidos a temperaturas elevadas é o sistema formado pelos elementos Ni, Al e Cr, onde se obtém o eutético NiAl-Cr. Por outro lado, as ligas intermetálicas Ni-Al são conhecidas como potencialmente importantes na confecção de componentes estruturais para operação em altas temperaturas. Estas ligas exibem características atrativas, como baixa densidade e elevada resistência à oxidação em temperaturas superiores a 1000°C . De acordo com Yang [Yang, 1997], um fator limitante ao emprego das mesmas está relacionado à transição dúctil/frágil em temperaturas próximas a 450°C , o que permite visualizar que o uso comercial desse material apenas tornar-se-á viável caso tal problema seja solucionado. Tal solução poderia ser obtida pela combinação desses compostos intermetálicos com uma segunda fase de natureza dúctil, como um metal refratário, como o cromo. Essa combinação poderia ser realizada de maneira *in situ*, por meio da solidificação direcional de ligas eutéticas do sistema Ni-Al-Cr, que constitui-se em uma alternativa promissora de obtenção de tais estruturas.

Outro exemplo de material composto *in situ* obtido através da aplicação da técnica de solidificação direcional de ligas eutéticas é eutético SnSe-SnSe₂. A transformação eutética no sistema Sn-Se resulta em uma estrutura lamelar, formada pelas fases sólidas SnSe e SnSe₂ crescendo lado a lado. Esta estrutura pode ser vista como um arranjo de múltiplas junções

semicondutoras, à medida que a fase SnSe exibe comportamento eletrônico tipo p e a fase SnSe₂ comportamento tipo n. A possibilidade de utilização dessas microestruturas como células solares foi examinada por van Hoof and Albers [Van Hoof, 1981] e mais recentemente, por Aguiar e Caram [Aguiar, 1997].

Dois exemplos concretos de utilização industrial de ligas eutéticas crescidas direcionalmente são o sistema Co-Ta-C, que permite produzir material utilizado na fabricação de componentes de turbinas aeronáuticas e o sistema Ta-Si, empregado na confecção de transistores e diodos de alta voltagem [Ditchek, 1988], [Ditchek, 1990].

No caso do sistema Fe-Al-Nb, estudado ao longo do presente trabalho, o potencial de utilização do eutético (FeAl)-Fe₂Nb é considerável, pois, a princípio, tal material deve apresentar baixa densidade e resistência mecânica e à oxidação apreciáveis. Como forma de subsidiar a investigação sobre tal sistema metálico, são apresentados a seguir aspectos sobre a natureza do sistema citado, as características das fases de interesse e, também, fundamentos sobre o crescimento de ligas eutéticas.

2.2 O Sistema Fe-Al-Nb

O conhecimento da relação entre a constituição de ligas, suas estruturas e propriedades, faz do diagrama de fases um valioso guia no controle de processos metalúrgicos [Rhines, 1956]. Portanto, um trabalho de desvendamento de relações de fases deve ser considerado essencial para a escolha de ligas específicas para aplicações como materiais estruturais.

A partir das considerações feitas por Sauthoff [Sauthoff, 1995] pode-se concluir que fases intermetálicas situam-se dentro de um grupo seletivo de materiais com crescente interesse na fabricação de componentes estruturais e, principalmente, naqueles para a operação em altas temperaturas. O termo intermetálico refere-se aos compostos metálicos que resultam da combinação de vários metais. Um intermetálico caracteriza-se por possuir estrutura cristalina diferente daquelas de seus metais constituintes. Os intermetálicos não foram intensamente utilizados como materiais estruturais no passado por causa de sua alta fragilidade, mas por outro lado, foram bem sucedidos no uso como reforços de uma segunda fase em algumas ligas estruturais. Em geral, esses intermetálicos podem ser caracterizados por alta dureza e

estabilidade térmica, bem como por suas propriedades químicas. Por exemplo, o primeiro desenvolvimento bem sucedido de materiais estruturais foi baseado nos aluminetos de titânio (Ti_3Al e $TiAl$), e teve início nos anos 70, com estudos fundamentais sobre a deformação dos mesmos, uma vez que o potencial destas fases para aplicações em altas temperaturas já tinha sido reconhecido nos anos 50.

Outro desenvolvimento similar foi baseado em aluminetos de níquel, que podem ser usados como reforço em superligas, e que foram também bastante estudados durante os anos 50. Mais recentemente, com a adição de boro, constatou-se que esses compostos intermetálicos poderiam tornar-se mais dúcteis. Tal fato levou o composto Ni_3Al a ser intensamente investigado nos últimos anos. Este desenvolvimento bem sucedido deu origem a trabalhos em outras fases menos comuns, cujo objetivo foi a obtenção de baixa densidade e resistência a altas temperaturas.

A literatura fornece um número limitado de estudos sobre o sistema Ferro-Alumínio-Nióbio. Existem, praticamente, três trabalhos experimentais que tratam das características do mesmo, apresentando cortes isotérmicos em temperaturas específicas.

Raman [Raman, 1966], estudou os sistemas T-T⁵-Al através de técnicas de raios-X, e assim, construiu isoterma a 1100^oC dos sistemas ternários Ti-V-Al e Zr-V-Al, e isoterma a 1000^oC dos sistemas Mo-V-Al, Nb-Ta-Al, Ta-V-Al, Ti-Ta-Al e Nb-Fe-Al, sem preocupar-se com a precisão dos limites de solubilidade das fases envolvidas. Foram fundidas 24 ligas em forno a arco, em atmosfera de argônio, com perdas de massa desprezíveis. As amostras como fundidas e tratadas termicamente, e em forma de pó, foram analisadas por difratometria de raios-X, com radiação de Cr-K_α.

Em relação ao sistema Fe-Al-Nb, na isoterma obtida a 1000^oC, observou-se que as fases Fe₂Nb e μ estendem-se em direções paralelas ao sistema binário Fe-Al, mantendo o teor de níobio constante. As ligas estudadas nesta região do diagrama Fe-Al-Nb mostraram que os átomos de alumínio substituem os átomos de ferro destas fases binárias do sistema Fe-Nb. Esta substituição chega até cerca de 50% at. de Al.

Burnashova et al [Burnashova, 1970], obteve o corte isotérmico a 800°C do sistema Fe-Al-Nb, em um estudo que relaciona a interação do Al com os sistemas Fe-Nb e Nb-Co. A isoterma é determinada utilizando-se métodos de análise de raios-X (Cu-K α) e usando a metalografia de 153 amostras fundidas em forno a arco com perdas de massa de 0,1 a 0,3% em peso. Os elementos ferro, alumínio e nióbio possuíam pureza de 99,999%. Este trabalho mostra que a fase Fe₂Nb dissolve até 56% at. de alumínio.

Os trabalhos de Raman [Raman, 1966] e Burnashova [Burnashova, 1967] eram os mais importantes até então, e foram posteriormente analisados por Raghavan [Raghavan, 1987], que reconstruiu a isoterma a 800°C do sistema Fe-Al-Nb, considerando a presença da fase Fe₂Nb₃, que não foi considerada nos trabalhos anteriores.

Raghavan [Raghavan, 1987] avaliou a solubilidade do terceiro elemento para as muitas fases dos sistemas binários Fe-Al, Fe-Nb e Al-Nb, respectivamente, baseados em Kubaschewski [Kubaschewski, 1982] e Elliot [Elliot, 1981]. Estes diagramas binários estão apresentados nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, e serviram de base para o presente trabalho. A fase Fe₂Nb₃, incluída ao longo do eixo do sistema binário Fe-Nb, apresenta solubilidade de 2% at de Al. Além disso, um pequeno campo de homogeneidade da fase Al₃Nb pode ser verificado na figura 2.4. Em 800°C, no sistema Fe-Al, podem ser constatadas as formas ordenadas α_2' + α_2 (h) da fase cúbica de corpo centrado, entre 25 e 50% at de Al, cuja extensão é desconhecida no campo ternário. A fase Laves Fe₂Nb dissolve até 56% at Al, estando de acordo com Burnashova [Burnashova, 1970], com substituição do Fe pelo Al, em valores constantes de Nb. Seus parâmetros de rede são encontrados como função do conteúdo de alumínio ($a = 0,4826 + 0,0003 \cdot \% \text{ at Al}$ e $c = 0,7872 + 0,000665 \cdot \% \text{ at Al}$).

Um trabalho experimental mais recente sobre o sistema Fe-Al-Nb foi feito por Bejarano [Bejarano, 1993], usando técnicas de metalografia, análise térmica diferencial (DTA), microanálises eletrônicas (MEV), e difratometria de raios-X. Neste trabalho, a isoterma a 1000°C do sistema foi construída, assim como sua superfície liquidus. Também fez-se um estudo do sistema binário Fe-Nb, e uma rápida avaliação do sistema Fe-Al.

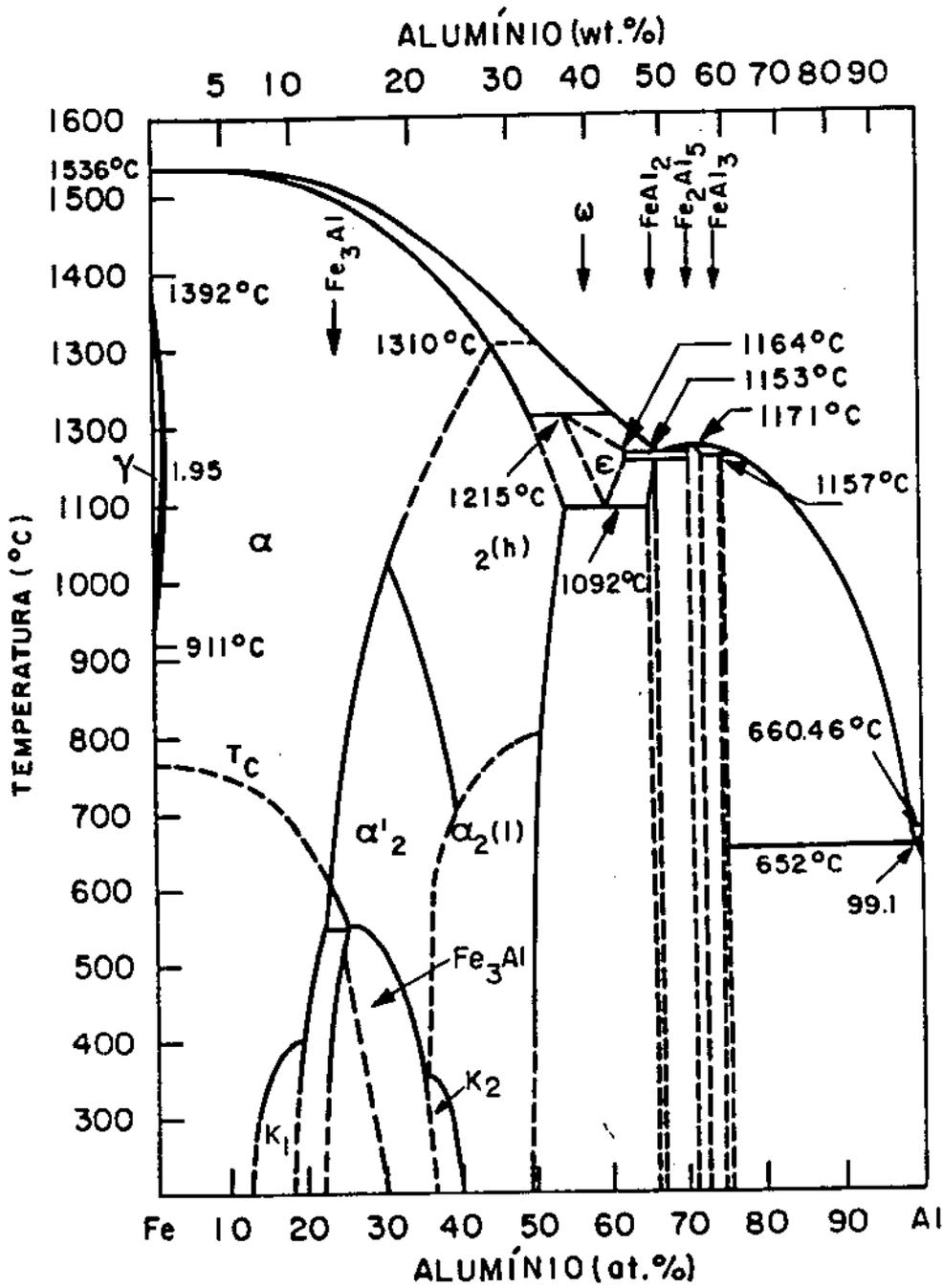


Figura 2.1- Diagrama de fases Fe-Al [Kubashevski, 1982].

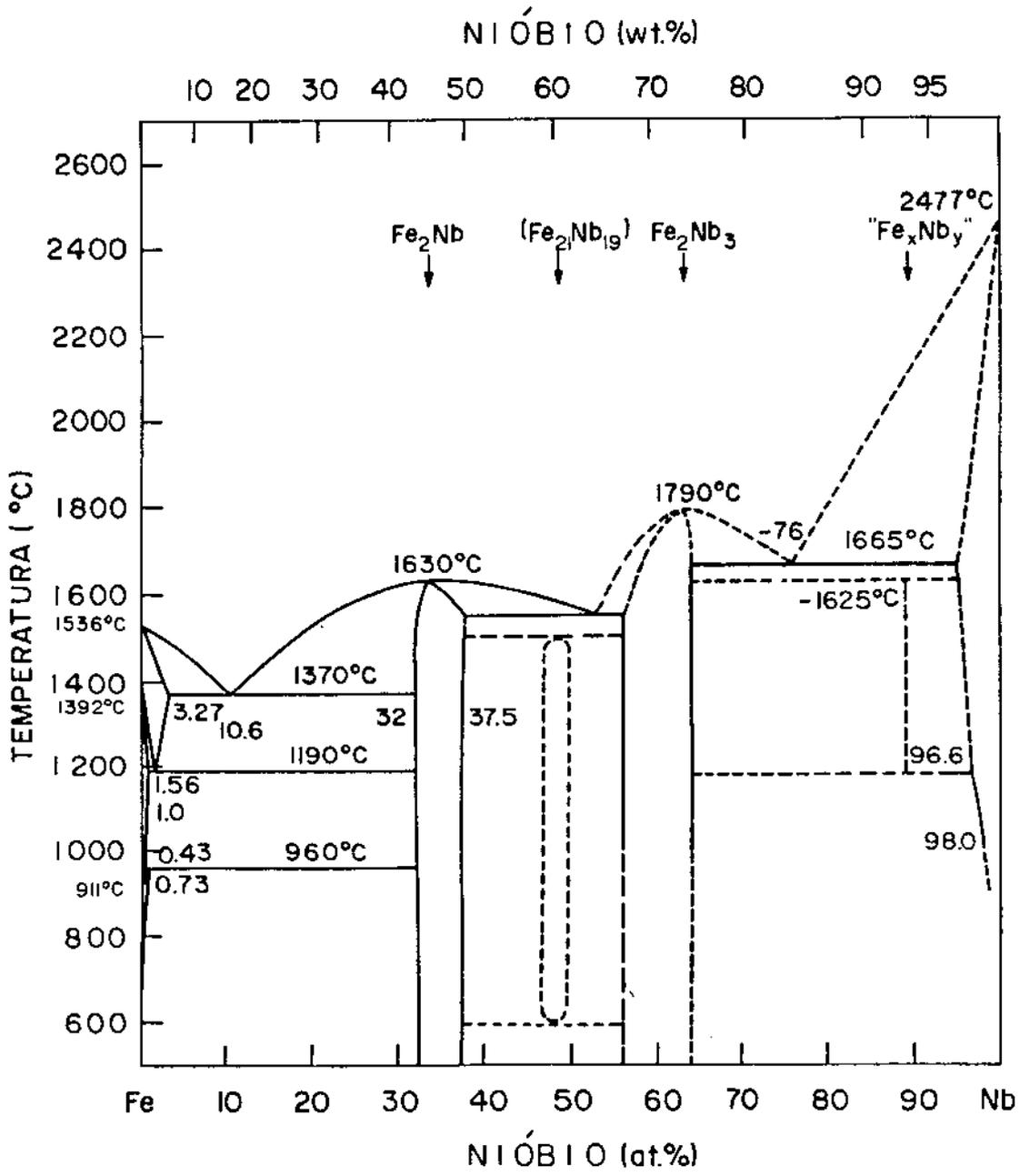


Figura 2.2 - Diagrama de fases Fe-Nb [Kubashevski, 1982].

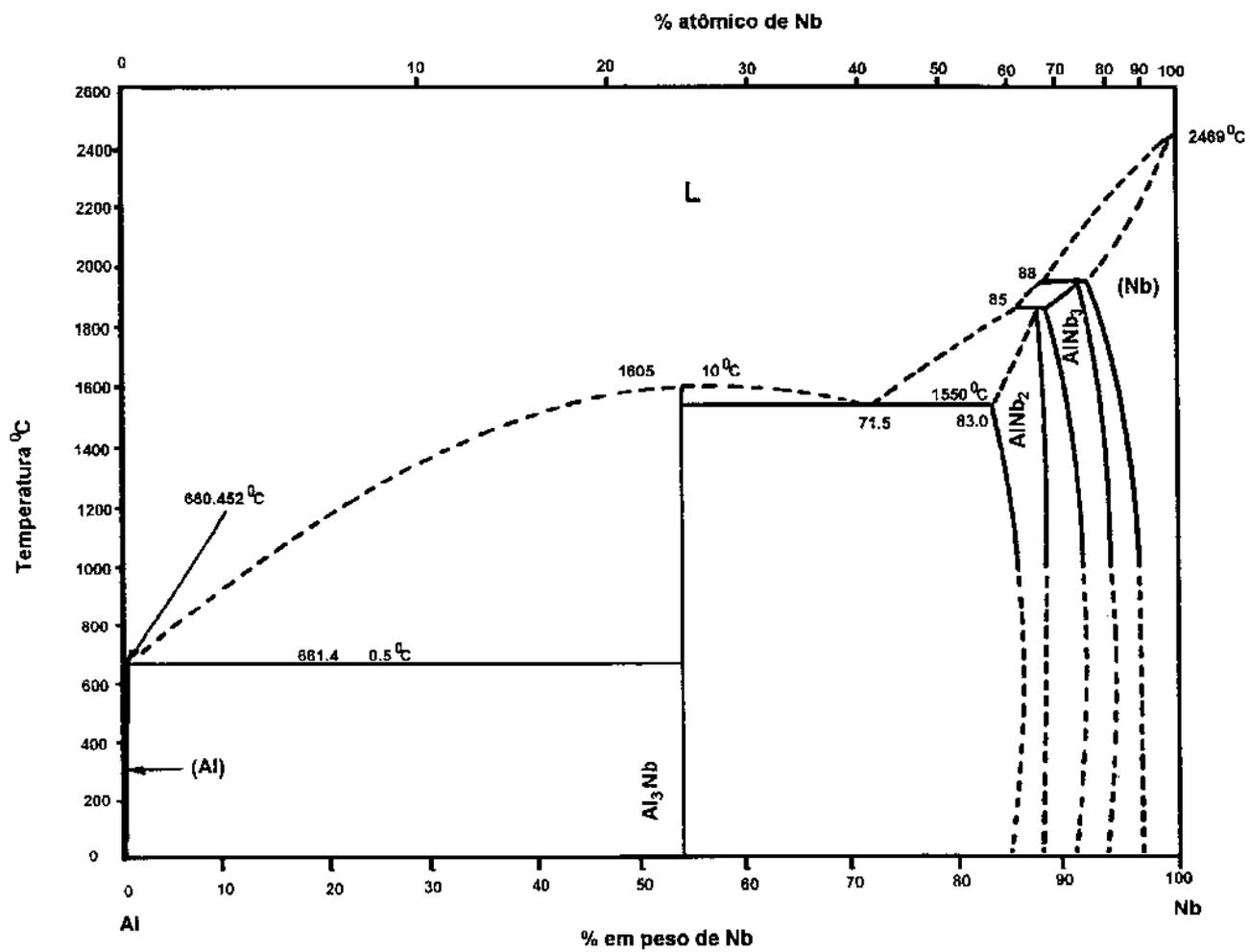


Figura 2.3 - Diagrama de fases Al-Nb [Elliott, 1981].

Das avaliações metalográficas e de microsonda das ligas ricas em alumínio, foi possível concluir que a máxima solubilidade da fase ϵ (Fe_2Nb) no campo ternário está próxima à 49% at. de Al (figura 2.5), e não a 56% at., como proposto por Burnashova [Burnashova, 1970] e Raghavan [Raghavan, 1967]. Estes resultados também mostram faixas estreitas de solubilidade das fases $\alpha_2(\text{h})$ do sistema Fe-Al a 1.000°C . Embora a região rica em nióbio tenha sido objeto deste trabalho, considerações sobre a superfície liquidus na região mais pobre em nióbio foram também elaboradas. O vale eutético tem início no eutético binário do sistema Fe-Nb, caminhando paralelamente ao sistema Fe-Al até aproximadamente 50%at. de Al (figura 2.6).

Dos estudos realizados para o sistema Fe-Al-Nb, pode-se dizer que um estudo mais detalhado na região pobre em nióbio torna-se necessário. O trabalho realizado por Bejarano [Bejarano, 1993] indica a possibilidade de obtenção de estruturas típicas de compósitos com fibras da fase intermetálica Fe_2Nb embebidas na fase (FeAl), que é cúbica de corpo centrado, com diversos ordenamentos cristalográficos dependentes do exato conteúdo de alumínio. Este trabalho motivou o presente estudo sobre o sistema Fe-Al-Nb.

No tocante ao sistema Fe-Al-Nb, uma das fases mais interessantes é a Fe_2Nb . De acordo com Drobyshev [Drobyshev, 1966], a fase intermetálica Fe_2Nb , que é de grande interesse para o presente trabalho, exhibe faixa de homogeneidade de 29 a 36% at. de Nb, e alta estabilidade termodinâmica.

Raman [Raman, 1967] elaborou um novo estudo sobre o sistema Fe-Nb, levando em consideração discrepâncias reportadas em estudos precedentes. Ligas tratadas a 1000 e 1300°C foram analisadas utilizando-se técnicas de raios-X e de metalografia. A respeito da fase Fe_2Nb , esse autor obteve resultados semelhantes aos de Drobyshev [Drobyshev, 1966], estando esta fase dentro de um grande intervalo de homogeneidade, entre 28 e 36% at de Nb. A substituição de átomos de um tipo pelo outro pode ser levada em consideração observando-se que existe uma contração no parâmetro de rede em direção à região rica em Fe. Isso sugere que átomos de nióbio substituem os de ferro na rede do composto. Esta fase de Laves tem uma estrutura hexagonal do tipo MgZn_2 (figura 2.7) e formação congruente a aproximadamente 1650°C .

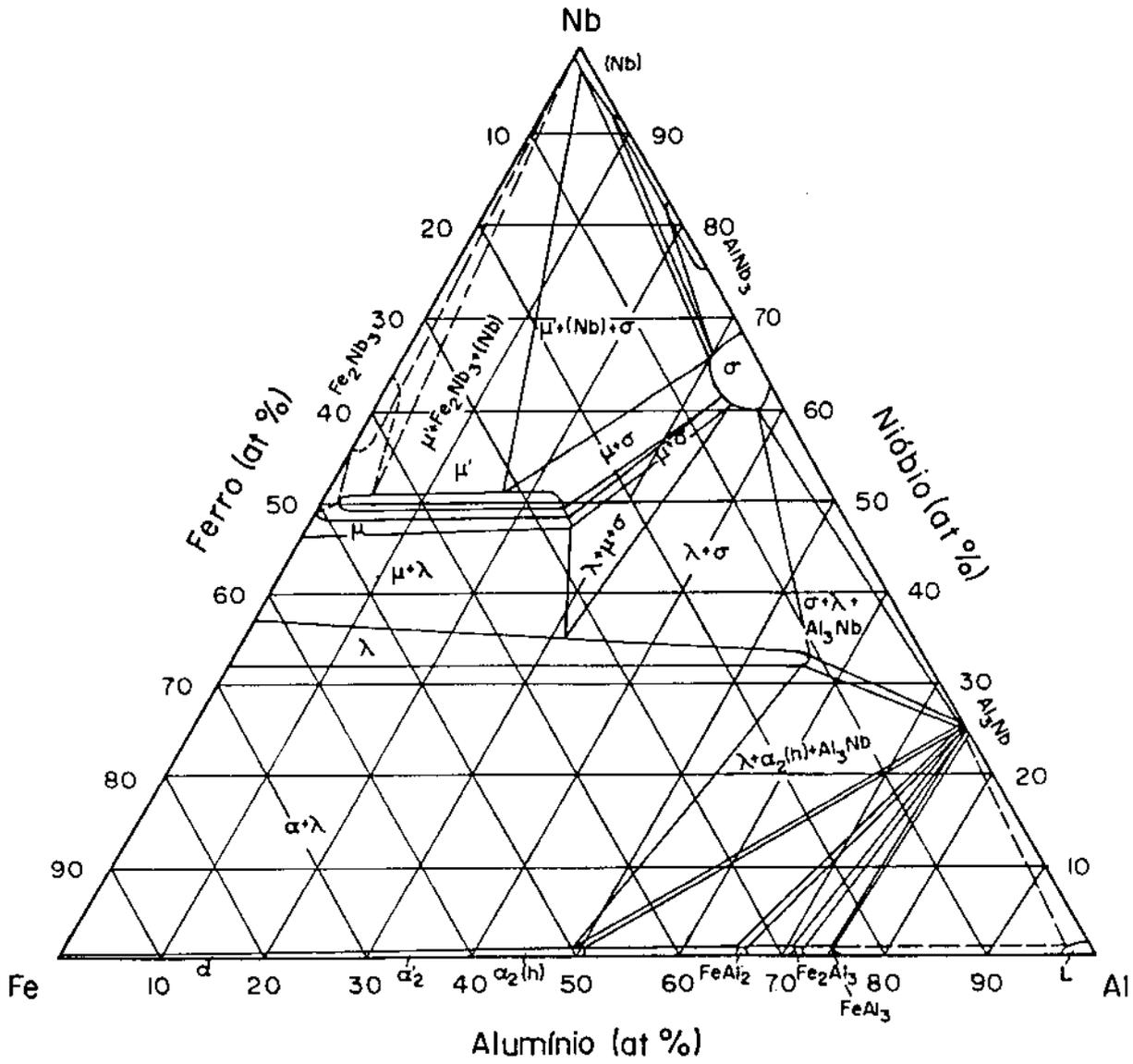


Figura 2.4 - Corte isotérmico do sistema Fe-Al-Nb em 800°C [Raghavan, 1987].

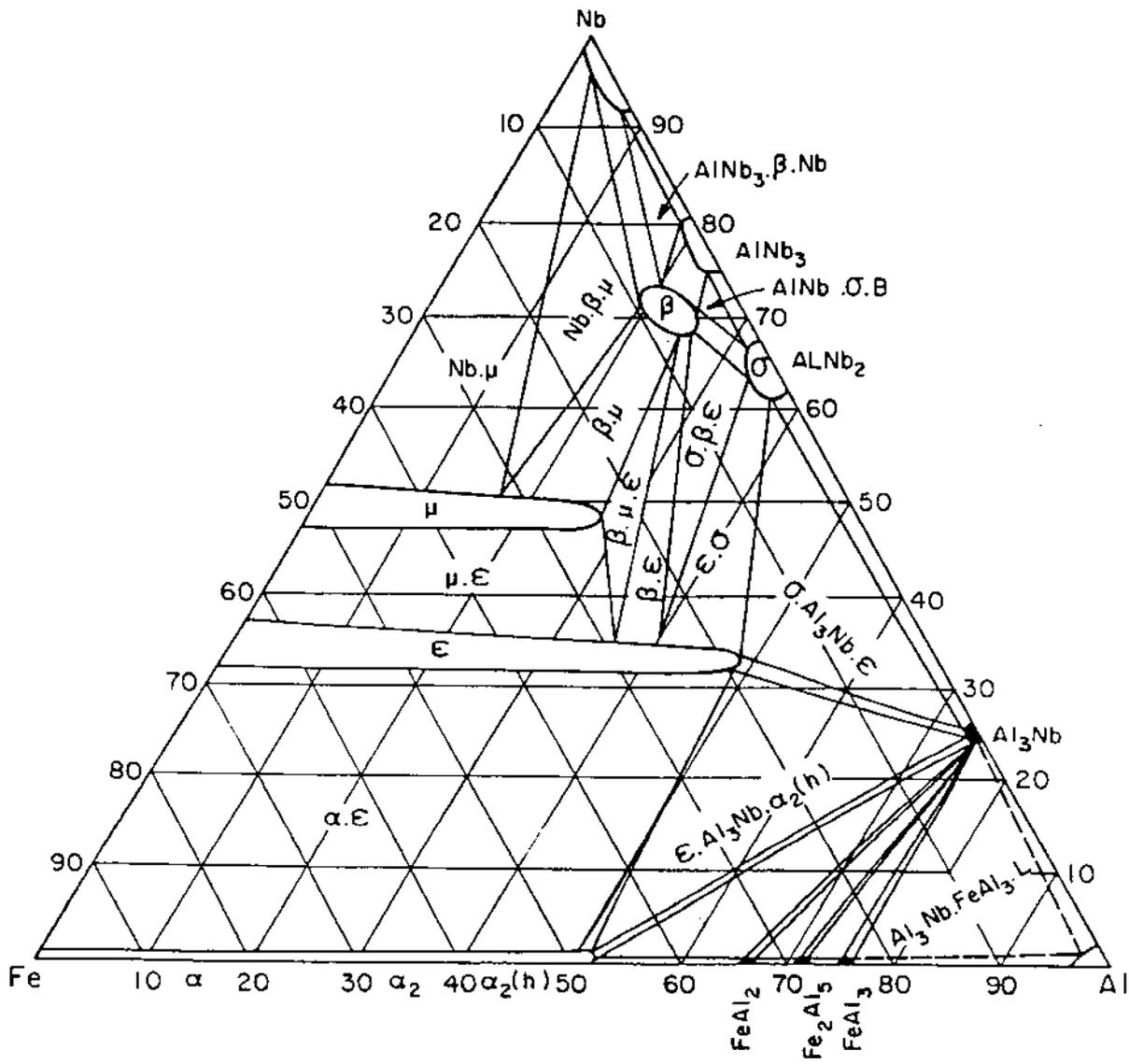


Figura 2.5 - Corte isotérmico do sistema Fe-Al-Nb a 1000°C [Bejarano, 1993].

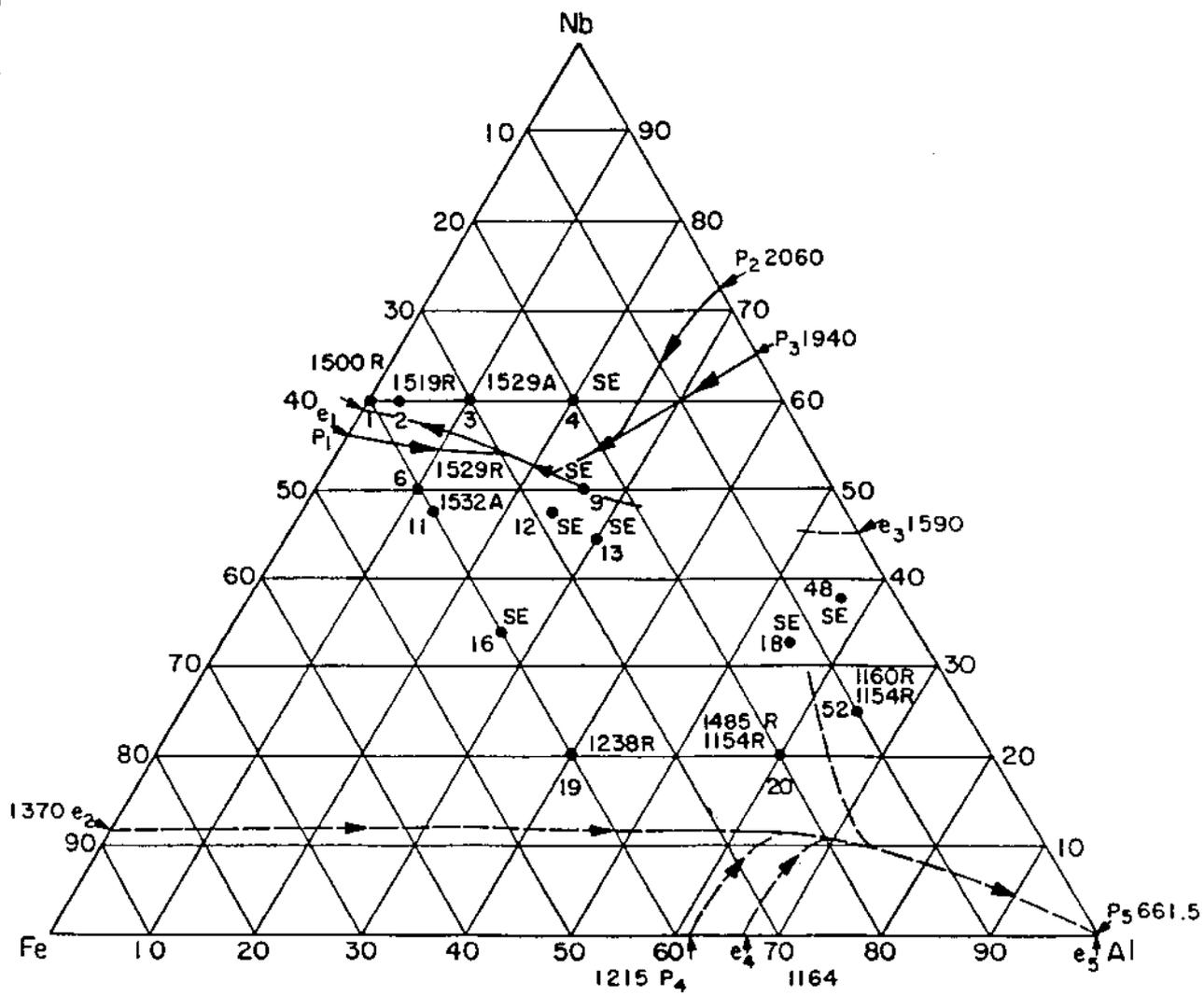


Figura 2.6 - Superfície liquidus do sistema Fe-Al-Nb [Bejarano, 1993].

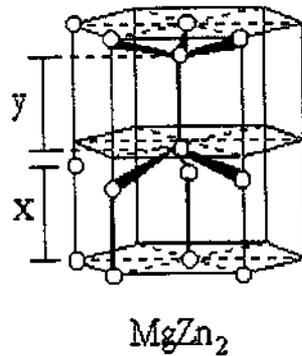


Figura 2.7 - Célula unitária hexagonal, $MgZn_2$ [Haasen, 1983].

Do estudo do sistema Fe-Nb realizado por Bejarano [Bejarano,1993], confirmou-se a reação eutética próxima a 10% at. de Nb e $1370^{\circ}C$, e a faixa de solubilidade para a fase ϵ como sendo de 32 até 37% at. de Nb, para temperaturas entre 1100 e $1500^{\circ}C$. As análises térmicas mostraram que a fase ϵ tem formação congruente próxima a $1640^{\circ}C$, que é pouco menor que a temperatura encontrada por Raman [Raman, 1967]. Foram realizados ensaios de microdureza Vickers, em amostras tratadas termicamente, dentre as quais, para a liga monofásica Fe_2Nb , obteve-se o valor de microdureza $HV = 1250 \text{ Kg/mm}^2$, encontrado com o uso de uma carga de 200g.

Por outro lado, quando pensa-se em um material compósito formado pelas fases Fe_2Nb e (FeAl), essa última constituiria a matriz do mesmo. A fase FeAl apresenta estrutura B2 e completa miscibilidade de seus elementos. A subdivisão do campo de existência desta fase (0 a 50% at Al), foi proposta através do uso de análises térmicas, dilatométrica e medidas do módulo de elasticidade em amostras tratadas termicamente [Koster e Godecke, 1980, Godecke e Koster, 1985, 1986]. Estes autores confirmaram o diagrama de Kubashevski (figura 2.1) para um intervalo de 22 a 35% at. de Al, e abaixo de $600^{\circ}C$. No entanto, as mudanças observadas em suas propriedades físicas não estão relacionadas a mudanças na simetria do cristal ou em sua ordem atômica, portanto, o entendimento desta subdivisão ainda não está totalmente claro.

O campo da fase $\alpha_2(FeAl)$ divide-se em uma estrutura de alta e outra de baixa temperatura. A fase $\alpha_2(h)$ transforma-se em α_2' , o que foi demonstrado por análises térmicas e dilatométrica, e a fase α_2' , novamente transforma-se na estrutura ordenada DO_3 (Fe_3Al). As figura 2.8 mostra as estruturas cristalinas B2 e DO_3 , nas quais a ligação entre átomos

diferentes é mais forte que entre átomos iguais. A estrutura da fase B2 pode ser representada por uma célula cúbica de corpo centrado, na qual o átomo de alumínio ocupa o centro. A partir desta estrutura obtém-se a DO_3 , que origina-se devido à diminuição no teor de alumínio, compensada pela ocupação de átomos de ferro nos antigos sítios de alumínio. A estrutura DO_3 pode ser descrita através da superposição de oito células cúbicas de corpo centrado, quatro abaixo e quatro acima (figura 2.8b), com átomos de alumínio alternando-se nos centros destas.

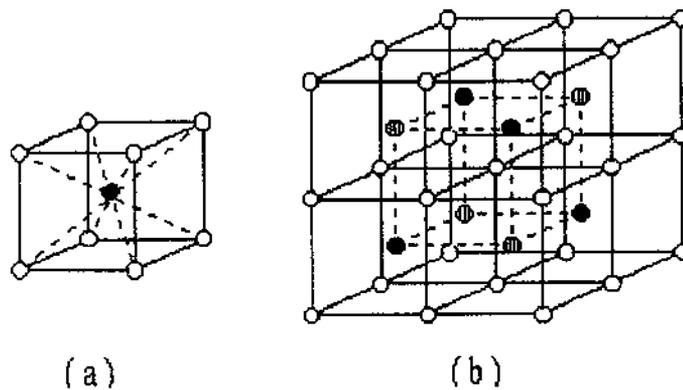


Figura 2.8 - Representação esquemática das estruturas cristalinas (a) B2 e (b) DO_3 [Sauthoff, 1995]

2.3 Fundamentos do Crescimento Eutético

Na solidificação de uma liga metálica, um dos fenômenos mais importantes está associado à segregação de solutos. Tal fenômeno é resultado da diferença de solubilidade que o material apresenta durante uma transformação de fase. Como consequência da segregação de solutos, ocorre o super-resfriamento constitucional, que é responsável pela quebra da estabilidade da interface sólido/líquido durante a solidificação. A desestabilização interfacial pode resultar no crescimento dendrítico, que afeta profundamente as características mecânicas de produtos obtidos por meio do processo de fundição. Em adição ao fenômeno de super-resfriamento constitucional, a segregação de solutos é essencial na formação de estruturas eutéticas.

Por exemplo, considere-se o diagrama de fases da figura 2.9. A reação eutética de uma liga eutética nesse diagrama resulta na transformação do líquido eutético em duas fases sólidas com características diferenciadas (α e β) e arranjadas de maneira adjacente e com dimensões estruturais muito reduzidas. O mecanismo envolvido na formação desse sistema polifásico é intrigante, à medida que o estabelecimento de uma das fases está diretamente ligado à formação da outra fase,

por meio da troca de constituintes junto ao líquido interfacial. Esse movimento de solutos é resultado da segregação que ocorre na formação de cada uma das fases.

Ao se analisar tal redistribuição de soluto, observa-se que a formação da fase α implica na redução da quantidade de átomos do tipo B dissolvidos na mesma fase e aumento da quantidade de átomos A. Isso acarreta na redução da composição (átomos B) em relação à eutética. O soluto (átomos B) em excesso será segregado ao líquido. Por outro lado, a formação da fase β , implica no aumento da quantidade de átomos B e também na redução de átomos do tipo A. Como consequência dessa alteração composicional, átomos B serão acumulados junto ao líquido à frente da fase α e átomos A serão depositados junto ao líquido à frente da outra fase. Como o crescimento eutético leva ao consumo de átomos A e B, pelas fases α e β , respectivamente, no líquido interfacial ocorrerá um fluxo de solutos perpendicular à direção de crescimento. Ao crescimento ligado a esse fluxo cruzado, dá-se o nome de crescimento cooperativo [Trevisan, 1997].

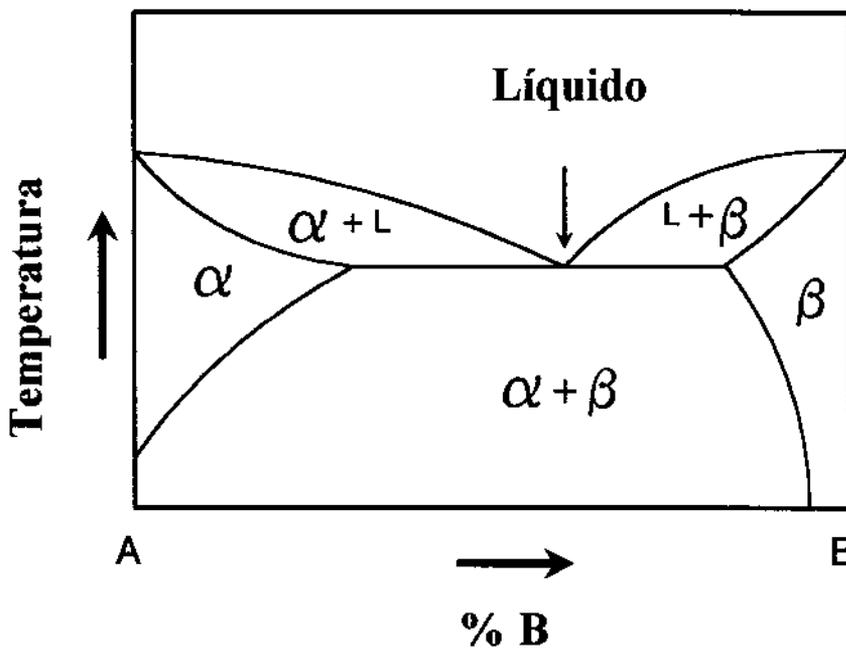


Figura 2.9 - Diagrama de fases contendo transformação eutética.

Uma avaliação das estruturas de solidificação de ligas eutéticas permite classificá-las em dois grupos principais, quais sejam: eutéticos regulares ou normais e eutéticos anômalos ou irregulares. Estruturas normais são formadas, basicamente, por arranjos lamelares ou fibrosos. Os eutéticos lamelares exibem suas fases na forma de placas sobrepostas, que crescem de maneira adjacente [Kurz, 1992]. Nos eutéticos fibrosos, uma das fases, na forma de fibras, é formada no interior da matriz. A figura 2.10 apresenta arranjos dessas morfologias, juntamente com a identificação do

espaçamento entre as fase, designado por λ . Por outro lado, as estruturas anômalas resultam de sistemas onde a regularidade das fase é inexistente.

Como resultado da natureza polifásica, a estrutura eutética pode apresentar características bastante diversificada e é função, principalmente, da natureza do diagrama de fases e de parâmetros termofísicos. Tais parâmetros podem ser sintetizados no conceito de interface facetada ou não facetada, proposto por Jackson, em 1957 [Jackson, 1957]. Segundo Jackson, em função de suas propriedades termodinâmicas, dois tipos de estruturas interfaciais podem ser observadas em materiais em solidificação, quais sejam: interface não facetada, onde existe completa anisotropia cristalográfica, e interface facetada, onde a evolução do sólido segue direções preferenciais, ligadas à natureza da estrutura cristalina do material.

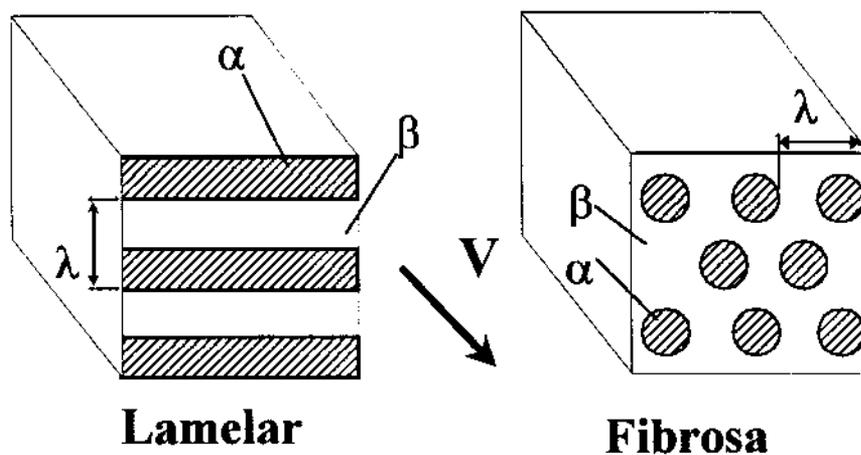


Figura 2.10 - Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

A natureza da interface pode ser prevista através da avaliação da entropia de fusão do material solidificado $\Delta s_f (L_f/T_f)$ e suas características cristalográficas. As estruturas interfaciais do tipo não facetadas são observadas, principalmente, em materiais metálicos que apresentam baixos níveis de Δs_f . Já as estruturas interfaciais facetadas são encontradas em materiais de alto valor de Δs_f . Considerando que a evolução da fase sólida se dá com a transferência de átomos da fase líquida para a sólida, conseqüentemente, a forma pela qual tais átomos se transferem determina as características e morfologia do sólido. De acordo com Jackson, a agregação de átomos ao sólido está associada à variação da energia livre da interface, em função do número

de átomos ocupando um plano atômico da interface sólido/líquido. Essa mudança de energia pode ser calculada pela equação:

$$\frac{\Delta E}{nRT_f} = \alpha x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) \quad (2.1)$$

onde ΔE é a variação da energia livre interfacial, n é o número total de posições atômica no plano da interface, R é a constante dos gases, T_f é a temperatura de fusão, x é a parcela de átomos ocupando o plano interfacial e α é dado por:

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \xi \quad (2.2)$$

onde L_f é o calor latente de fusão por átomo e ξ está ligado ao número de vizinhos de um átomo ou molécula, no plano atômico da interface e à quantidade de vizinhos (número de coordenação). Dessa forma, o valor de x está situado entre 0,5 e 1,0.

A figura 2.11 apresenta a variação de energia livre interfacial em função dos parâmetros α e x [Caram, 1993]. De acordo com Jackson [Jackson, 1957], para um valor específico de α , a interface é estabilizada nas posições que resultam em valores mínimos de energia livre.

Ao se avaliar a alteração da energia livre em função dos citados parâmetros, constata-se que a solidificação ocorre de duas maneiras. Na primeira maneira, a variação de energia tem ponto mínimo quando a fração atômica exibe valores próximos a 0,5, o que significa que durante o crescimento, a formação de um plano atômico junto à superfície sólida se dá sem que as posições atômicas no anterior estejam completamente preenchidas. Nesse caso, não seria necessária a nucleação de sólido na interface, o que reduziria o super-resfriamento cinético necessário ao crescimento. Tal tipo de condição interfacial seria observado no crescimento não facetado. Caso a variação de energia livre seja mínima quando x exibe valores próximos a 1,0, ou seja, caso as posições atômicas do plano anterior estejam completas, o crescimento do sólido apenas se dá quando um novo plano atômico surgir. Isto significa que o surgimento de um novo plano atômico ocorre com a necessidade de novos pontos de nucleação sobre o plano interfacial anterior, e conseqüentemente, com super-resfriamento cinético significativo. De acordo com a teoria de Jackson [Jackson, 1957], quando o parâmetro α é menor que 2, a interface é não facetada, situação típica dos metais. Quando α é maior que 2, a interface sólido/líquido seria facetada, que é aquele tipo de estrutura encontrada

na solidificação de materiais cerâmicos, poliméricos e de alguns compostos intermetálicos. A tabela 2.1 exhibe valores de α/x para diversos materiais.

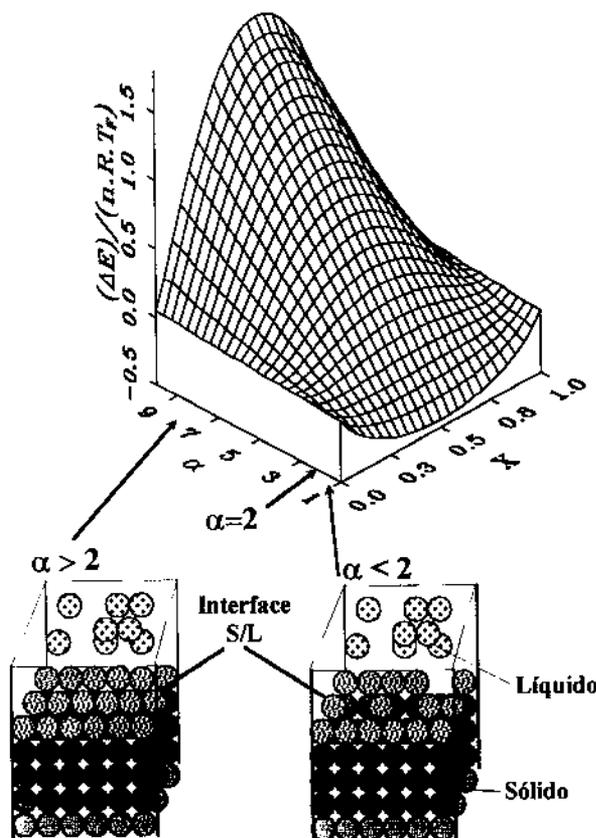


Figura 2.11 - Variação de energia livre na adição de átomos a uma fase sólida, a partir do líquido, em função de x e α .

Da mesma forma que em qualquer outro tipo de processo de solidificação, a transformação eutética ocorre através dos processos de nucleação e crescimento. No tocante à etapa de nucleação, acredita-se que o estágio inicial da reação eutética seja controlado pela presença de nucleação heterogênea, a partir de partículas estranhas ao sistema ou simplesmente pela ocorrência de fases primárias.

Baseando-se nos resultados de Jackson [Jackson, 1957], Hunt e Jackson [Hunt, 1966] elaboraram um tipo de classificação já considerada clássica e a mais aceita das estruturas eutéticas. Apesar dessa divisão não ser totalmente eficaz na previsão de morfologias, ela é razoavelmente confiável. A classificação proposta sugere que as estruturas eutéticas dependem diretamente das características interfaciais das fases constituintes do eutético. Assim, em função da entropia de fusão das fases constituintes da estrutura eutética, seria possível estabelecer se uma determinada liga eutética teria microestrutura de solidificação regular ou irregular.

Segundo Hunt e Jackson [Hunt, 1966] e em função da teoria de crescimento de Jackson [Jackson, 1957], as estruturas eutéticas são classificadas em três tipos:

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

Tabela 2.1 - Valores de α/x para diversas substâncias [Fisher, 1978].

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

Na categoria não facetada/não facetada, as fases constituintes da estrutura caracterizam-se por valores reduzidos de entropia de fusão, o que acarreta no crescimento não facetado de ambas as fases. Nesse caso, a microestrutura de solidificação seria regular, do tipo lamelar ou fibroso, dependendo da fração volumétrica de cada uma das fases. Assumindo um crescimento não facetado de ambas as fases, a interface sólido/líquido delas estaria posicionada na mesma

isoterma, o que leva a um crescimento lado a lado e com mesma velocidade. Essa situação de crescimento possibilita que os átomos rejeitados por uma das fases sejam consumidos pela fase adjacente, o que resulta em um crescimento cooperativo e interdependente entre elas.

Por outro lado, uma das características mais interessantes de uma estrutura interfacial não facetada é que o sólido pode crescer em qualquer direção, que é controlada pela direção de resfriamento, ou seja, o crescimento, neste caso, está diretamente associado à direção do transporte de calor na interface sólido/líquido.

De acordo com o diagrama de fases, quando a fração volumétrica das fases é elevada, ou seja, o diagrama de fases é simétrico, é provável a formação da morfologia lamelar. Por outro lado, quando uma das fases tem baixa fração volumétrica, a possibilidade de serem formadas estruturas fibrosas é grande. Como exemplo de estruturas regulares, podem ser mencionadas as ligas eutéticas dos sistemas Sn-Cd, Pb-Cd, Sn-Zn, Al-Zn e Pb-Sn.

Se em um crescimento eutético uma das fases é do tipo facetada e a outra não facetada, as estruturas resultantes podem ser irregulares ou regulares, dependendo das condições de solidificação. Em geral, altas taxas de crescimento resultam no crescimento irregular, enquanto que taxas menores levam a estruturas regulares. Segundo resultados apresentados por McLean [MCLEAN, 1983], para que as estruturas eutéticas resultantes sejam regulares, além da baixa taxa de solidificação, a fase facetada deve exibir fração volumétrica reduzida. Exemplos de sistemas não facetado/facetado incluem os eutéticos Al-Si, Pb-Bi, Sn-Bi, Zn-Mg₂Zn₁₁ e Zn-MgZn₂.

Finalmente, no caso onde as duas fases do eutético têm morfologia facetada, mesmo que exista crescimento simultâneo delas, a formação das duas fases é independente uma da outra, e assim, a microestrutura de solidificação não é do tipo regular. O crescimento eutético com fases facetada/facetada é observado quando as fases têm alta entropia de fusão, como no caso de algumas ligas intermetálicas. Os sistemas envolvendo os elementos Si, Ge, Sb, Bi, etc, podem resultar em estruturas facetada/facetada.

É interessante salientar que a proposta de classificação elaborada por Hunt e Jackson [Hunt, 1966] apenas pode ser aplicada quando as condições de crescimento estão próximas de equilíbrio termodinâmico.

Uma proposta recente de classificação das estruturas eutéticas foi desenvolvida por Podolinsky et al. [Podolinsky, 1989]. Assumindo que existe influência de uma fase na outra, esses autores sugeriram que existe adsorção entre as fases. Assim, dois grupos de ligas eutéticas existiriam: os normais, que ocorrem quando o carácter não facetado de uma das fases aumenta com a presença da outra fase, e estruturas anômalas, que se formam em sistemas onde o carácter não facetado de ambas as fases é reduzido na presença da outra fase.

Em geral, acredita-se, incorretamente, que a obtenção de estruturas totalmente eutéticas apenas é possível junto ao ponto eutético. Tal suposição não é coerente com resultados experimentais, os quais demonstram que estruturas totalmente eutéticas podem ser formadas a partir de líquidos de composição eutética ou próxima à eutética, solidificados em temperaturas inferiores à temperatura eutética. Nesse caso, a reação eutética ocorre com interface sólido/líquido plana e estável. O conjunto de condições que permite o crescimento eutético é denominado, no diagrama de fases, de zona de crescimento cooperativo (ZCC). Tal zona está relacionada com uma faixa de valores (de composição e de super-resfriamento) que possibilitam obter estruturas totalmente eutéticas, sem a presença de fases primárias. Segundo dados apresentados por Kurz e Fisher [Kurz, 1979], os primeiros trabalhos sobre a ZCC foram desenvolvidos por Tammann e Botschwar, em 1926. Tais autores estudaram correlações entre taxa de crescimento e super-resfriamento em compostos orgânicos. De acordo com os resultados de tais investigações, concluiu-se que o crescimento eutético poderia desenvolver-se com taxas maiores que as taxas das fases primárias, o que levaria à limitação do crescimento dessas últimas. Dessa forma, estruturas completamente eutéticas poderiam ser obtidas junto a composições e temperaturas diferentes do ponto de equilíbrio eutético.

Segundo Chadwick [Chadwick, 1967], um outro trabalho bastante importante sobre a ZCC foi elaborado por Kofler. Esse estudo foi realizado através do uso de compostos orgânicos e de acordo com o mesmo, a ZCC em sistemas binários pode apresentar-se de duas maneiras, quais sejam: (a) zona simétrica em torno do ponto eutético, como mostra figura 2.12.a e (b) zona assimétrica, mostrada na figura 2.12.b.

Quando a liga em solidificação exibe diagrama de fases com ZCC simétrica, a microestrutura resultante, em uma ampla faixa de super-resfriamentos (associados a diferentes taxas de crescimento) e composições, é totalmente eutética. Por outro lado, quando o diagrama de fases exibe ZCC assimétrica, o aumento da taxa de solidificação, e conseqüentemente, do super-resfriamento, leva à formação de fases primárias, na forma de dendritas da fase α ou da fase β . As ZCC assimétricas estão, em geral, associadas a estruturas eutéticas constituídas por fases com característica de crescimento facetada. Dessa forma, em geral, as ZCC assimétricas então resultam em estruturas eutéticas anômalas [Kurz, 1992].

De forma resumida, pode-se afirmar que a ZCC representa o conjunto de condições de crescimento no diagrama de fases, onde a estrutura eutética cresce com interface morfolologicamente estável. Caso o crescimento seja estabelecido fora desse conjunto de condições, o crescimento eutético é perturbado e deixa de ocorrer.

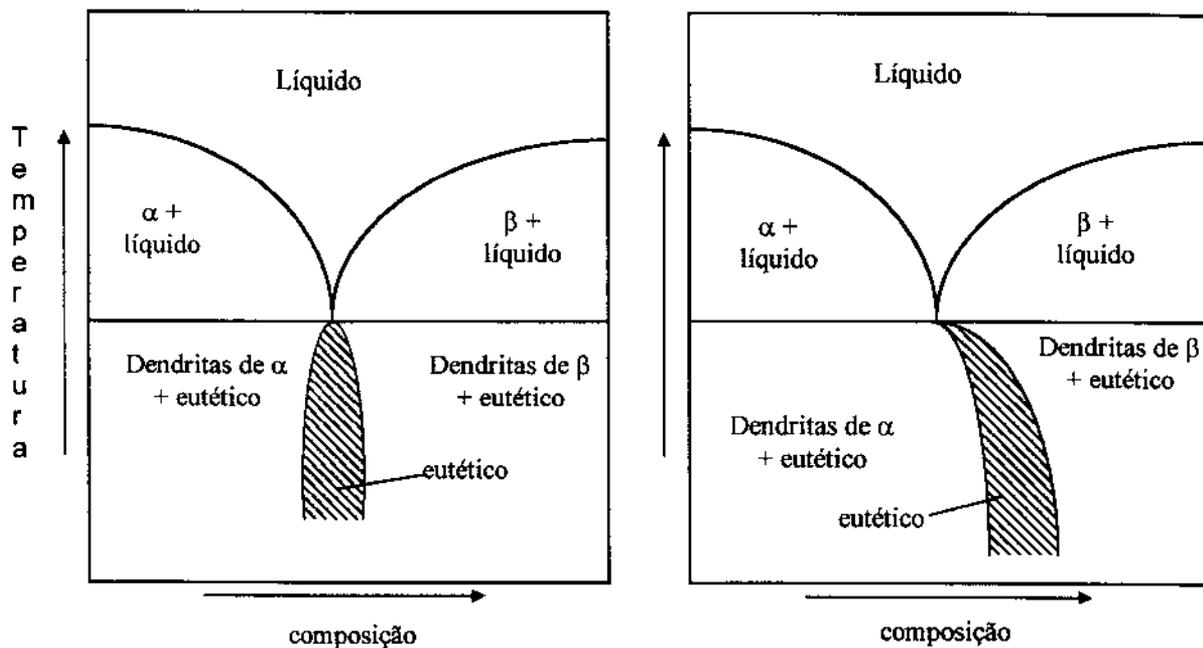


Figura 2.12 - Tipos de zona de crescimento cooperativo: (a) zona simétrica, típica de eutéticos não facetado/não facetado; (b) zona assimétrica, típica de eutéticos facetado/não facetado.

Nas estruturas definidas como regulares, o crescimento ocorre com um valor reduzido de super-resfriamento cinético. Conseqüentemente, o crescimento de ambas as fases está associado ao estabelecimento do crescimento cooperativo com interface isotérmica. Conforme

descrito, as estruturas mais comuns nesse caso são as lamelares e as fibrosas, pois a distância percorrida pelos solutos no líquido, nesse caso, é compatível com o transporte de massa por difusão. Segundo Elliott [Elliott, 1977], os espaçamentos entre as fases, no caso lamelar ou fibroso, surgem como resultado do equilíbrio entre a minimização desses espaçamentos para obter a menor distância de difusão possível, e a maximização dos mesmos espaçamentos, para se minimizar a área de contato sólido/sólido entre as fases constituintes do eutético. Tal situação foi reequacionada no estudo sobre crescimento eutético elaborado por Jackson e Hunt [Jackson, 1966]. Tal estudo considera que o crescimento eutético ocorre com um super-resfriamento interfacial total ΔT . Esse super-resfriamento seria dado pela adição de três termos:

- a. Super-resfriamento devido à variação constitucional do líquido (ΔT_C);
- b. Super-resfriamento devido à curvatura da interface (ΔT_R);
- c. Super-resfriamento devido à cinética do processo (ΔT_K)

Assim o super-resfriamento total seria calculado a partir da equação:

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K \quad (2.3)$$

onde o super-resfriamento constitucional, ΔT_C , é dado por:

$$\Delta T_C = m[C_E - C(x)] \quad (2.4)$$

onde m é a inclinação da curva liquidus de cada fase e $C(x)$ é a composição da interface. O super-resfriamento devido à curvatura da interface, ΔT_R , é dado por:

$$\Delta T_R = \frac{a}{R(x)} \quad (2.5)$$

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

O super-resfriamento cinético é resultado da diferença de potencial químico que permite a solidificação e pode ser ignorado no crescimento de fases não facetadas, pois seu valor é desprezível em relação aos valores dos outros tipos de super-resfriamento. A figura 2.13 mostra a distribuição de soluto e o super-resfriamento interfacial, que é dado por:

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_C + \Delta T_R \quad (2.6)$$

ou

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} \quad (2.7)$$

A solidificação de eutéticos lamelares envolve fluxos de soluto bidimensionais, enquanto que os fibrosos, tridimensionais. Assim, o modelo de crescimento lamelar é mais fácil de ser equacionado. No crescimento lamelar, o cálculo da distribuição de soluto junto ao líquido interfacial permite estabelecer o super-resfriamento médio da interface, que é dado por [Hunt, 1966]:

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\infty + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha^L}{S_\alpha} \quad (2.8)$$

e

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[-C_\infty - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} P \right] + \frac{a_\beta^L}{S_\beta} \quad (2.9)$$

onde m_α e m_β são as inclinações das curvas líquidas relativas às duas fases sólidas α e β e obtidas do diagrama de fases, D é a difusividade de soluto no líquido, V é a taxa de crescimento, S_α e S_β referem-se às meias larguras das fases α e β , respectivamente, P é uma função tabelada [Jackson, 1966]. Por outro lado:

$$a_\alpha^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_\alpha \sigma_\alpha^L \text{sen } \theta_\alpha^L \quad (2.10)$$

e

$$a_\beta^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_\beta \sigma_\beta^L \text{sen } \theta_\beta^L \quad (2.11)$$

onde T_E é a temperatura eutética, L_f é o calor latente de fusão da respectiva fase, σ_α^L e σ_β^L são as energias de superfícies entre o líquido e as fases α e β , respectivamente.

A correlação entre espaçamentos entre as fases e o grau de super-resfriamento é estabelecido a partir da definição dos seguintes termos [Jackson, 1966]:

$$\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta) \quad (2.12)$$

e

$$\zeta = \frac{S_{\beta}}{S_{\alpha}} \quad (2.13)$$

Além disso, assumindo que a interface é isotérmica, os super-resfriamentos das fases α e β são iguais, ou seja:

$$\Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta} \quad (2.14)$$

o que resulta em:

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.15)$$

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

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta}} \quad (2.16)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta)^2 C_0}{\zeta D} \quad (2.17)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{a_{\alpha}^L}{m_{\alpha}} + \frac{a_{\beta}^L}{m_{\beta} \zeta} \right) \quad (2.18)$$

Considerando que o crescimento eutético ocorre com super-resfriamento interfacial mínimo, também definido como crescimento em condições extremas, o espaçamento lamelar, λ , é determinado encontrando-se o ponto de mínimo da equação 2.15, ou seja:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = mVQ^L - m \frac{a^L}{\lambda^2} = 0 \quad (2.19)$$

ou

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (2.20)$$

O super-resfriamento interfacial mínimo é obtido pela substituição do valor do espaçamento, encontrado na equação 2.20, na equação 2.15, o que resulta em:

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad (2.21)$$

ou

$$\Delta T \lambda = 2ma^L \quad (2.22)$$

A figura 2.14 apresenta a correlação qualitativa entre condições de super-resfriamento para o crescimento eutético lamelar, para uma velocidade constante, com o espaçamento entre as fases sólidas, determinada através da equação 2.15.

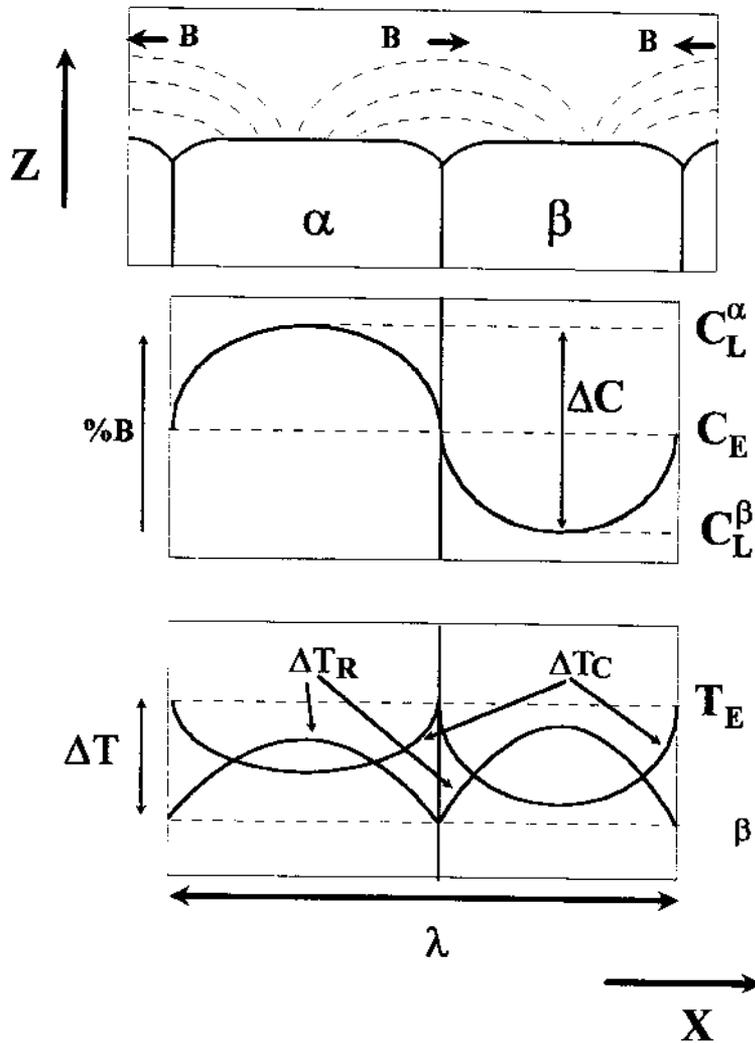


Figura 2.13 - Distribuição de soluto e super-resfriamento interfacial no crescimento eutético [Kurz, 1992].

Analisando a equação 2.20, nota-se que o aumento na taxa de crescimento produz uma diminuição nos espaçamentos lamelares e vice-versa. O ajuste dos espaçamentos com as variações na taxa de crescimento está relacionado à existência de falhas lamelares, pois a formação ou a extinção de uma lamela é problemática considerando sua extensão. Estas falhas seriam terminações lamelares, como mostra a figura 2.15, e poderiam ser deslocadas (extremidade "c") durante o crescimento. O deslocamento em direção ao ponto "a" estaria relacionado à redução dos espaçamentos, enquanto que o deslocamento para o ponto "b" representaria um aumento dessas

dimensões. No equilíbrio, a extremidade "c" permaneceria estática. No caso do crescimento fibroso, a formação ou extinção de uma fibra, em função da variação da taxa de crescimento, é mais simples e poderia ocorrer facilmente.

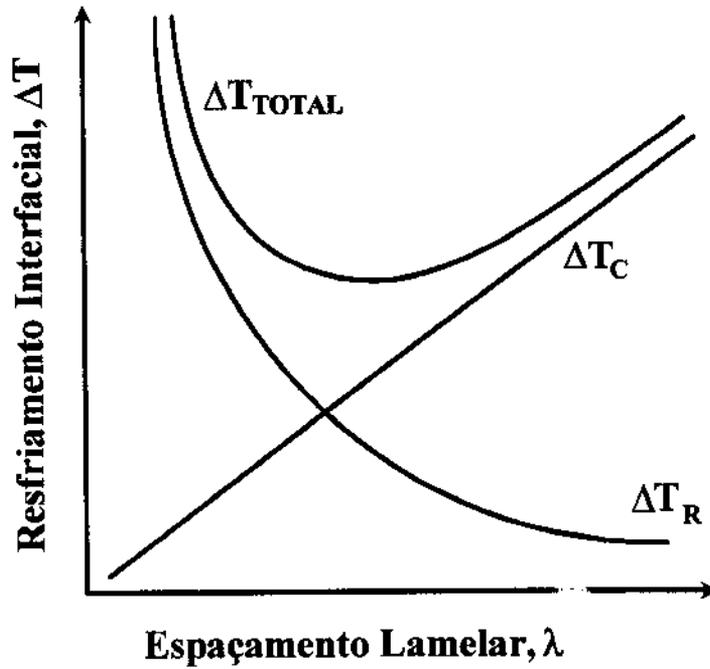


Figura 2.14 - Super-resfriamento interfacial em função do espaçoamento lamelar, no crescimento eutético.

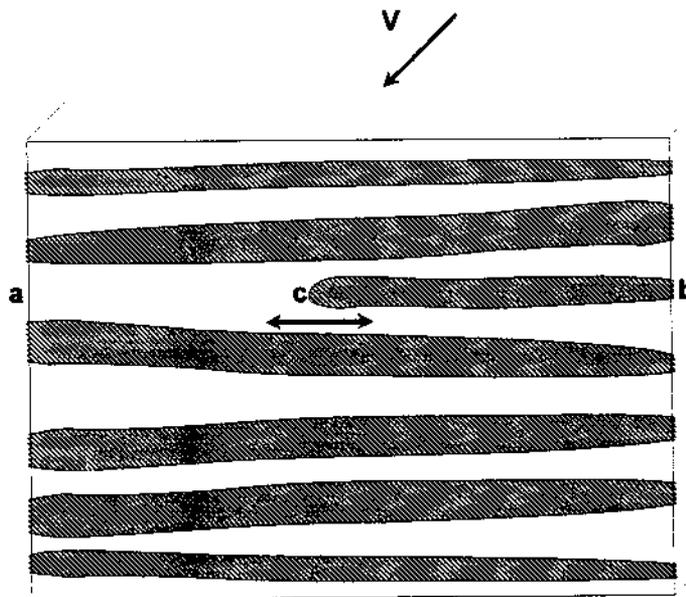


Figura 2.15 - Diagrama esquemático de uma falha lamelar com possibilidade de movimentação.

Ainda em relação às estruturas fibrosas, o equacionamento desse tipo de crescimento é mais complexo, mas a maioria dos resultados obtidos para o caso lamelar permanecem válidos, principalmente a dependência dos espaçamentos fibrosos com a taxa de crescimento.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

3.1 Considerações Iniciais

Inicialmente, o sistema Fe-Al-Nb foi estudado mediante a preparação de ligas em diferentes composições dentro do campo ternário. Estas ligas foram fundidas em forno a arco com atmosfera de argônio e então, analisadas metalograficamente. Com o objetivo de obter ligas com estruturas eutéticas, amostras foram preparadas baseando-se inicialmente em dados da literatura [Bejarano, 1993]. Após análise metalográfica, amostras que não apresentaram estruturas totalmente eutéticas foram submetidas à microanálises eletrônicas (MEV), o que viabilizou a identificação de diversas composições ao longo do vale eutético Fe-Nb, com adições de alumínio.

Após a obtenção de ligas com composições eutéticas, as amostras foram submetidas ao processo de solidificação direcional.

3.2 Preparação das Amostras

O ferro e o alumínio encontravam-se na forma de pequenos pedaços, e o nióbio inicialmente na forma de barras, foi laminado e utilizado na forma de pequenas chapas. Devido à laminação, foi necessário realizar a limpeza do nióbio, o que foi implementado pelo uso de solução de 35ml de HF, 35ml de HNO₃ e 30ml de H₂O. A limpeza do alumínio foi feita com solução de 10ml de HCl, 15ml de HF, e 90ml de H₂O. Quanto ao ferro, como o mesmo foi mantido em vácuo, nenhuma limpeza foi necessária. Todos os materiais foram manuseados

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

Tabela 3.1 - Informações sobre os elementos utilizados neste trabalho.

Elemento	Fornecedor	Pureza
Fe	Aldrich Chemical Co. Inc.	99,98
Al	ALCOA	99,9
Nb	FIT	99,9

Foram preparadas um total de 18 ligas com diferentes composições, apresentadas na tabela 3.2. As amostras foram classificadas como NAF (Nióbio, Alumínio, Ferro) seguidas de um algarismo associado à ordem em que foram preparadas. Uma melhor visualização das ligas, com relação a suas respectivas localizações no campo ternário, pode ser vista na figura 3.1.

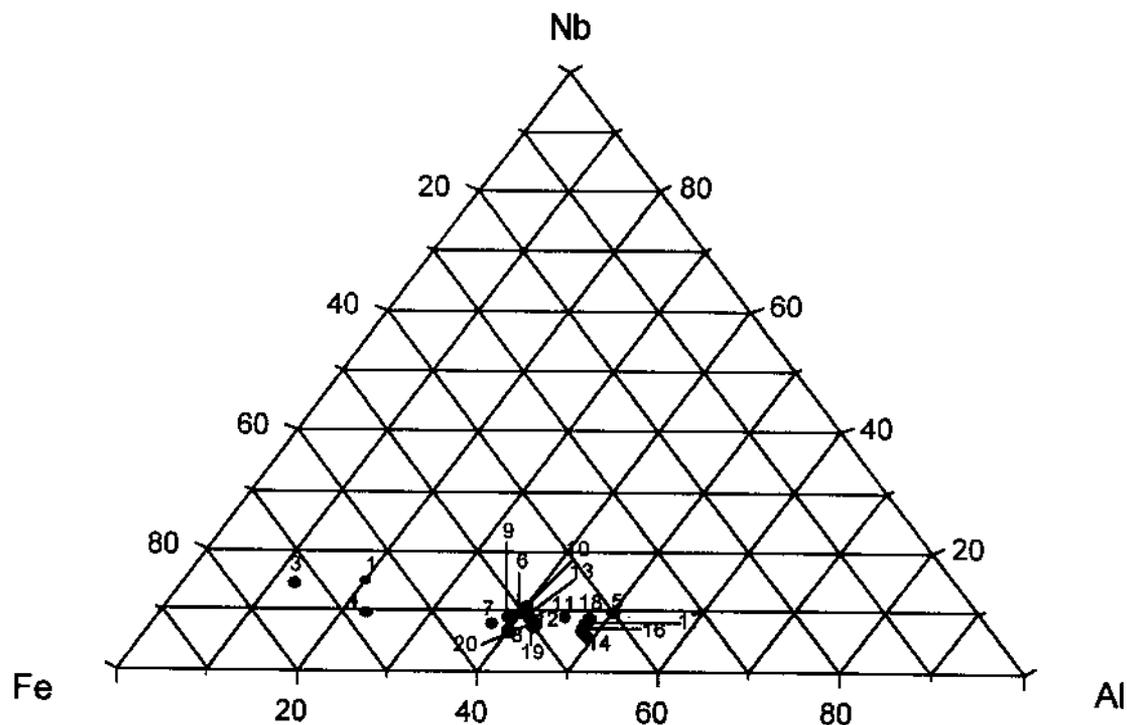


Figura 3.1 - Localização das ligas preparadas no campo ternário.

Os elementos (matérias primas) foram pesados nas quantidades calculadas para uma dada composição, em balança com precisão de milésimos de gramas, e em seguida, fundidos em forno a arco com eletrodo de tungstênio não consumível, em cadinho refrigerado por água, e em atmosfera de argônio à pressão atmosférica. O forno possui câmara de fusão em formato cilíndrico, com rolamentos fixos em suas bases, o que permite a sua rotação. O eletrodo também possui grau de liberdade. Esses movimentos, assim como o cuidado em dispor os elementos uns em cima dos outros sob o cadinho, deixando o nióbio sob o ferro, e este sob o alumínio, possibilitou a homogeneização das amostras. O forno a arco pode ser visto na figura 3.2.

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

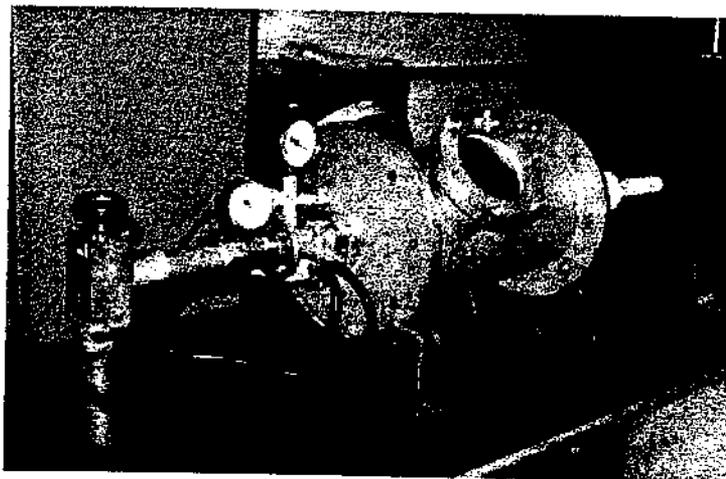


Figura 3.2 - Forno de fusão a arco.

A alimentação do arco é feita através de uma fonte de corrente de intensidade variável. Correntes da ordem de 70 a 120A foram utilizadas na fusão das ligas de Fe, Al, e Nb. As amostras foram preparadas com massas entre 3 e 10g e fundidas por quatro vezes, sendo o

Tabela 3.2 - Amostras fundidas em forno a arco e analisadas metalograficamente.

Amostra	Composição (%at)			Massa Inicial (g)	Massa Final (g)
	Fe	Al	Nb		
NAF1	65	20	15	10,149	10,128
NAF3	73	12,3	14,7	6,174	6,125
NAF4	67,5	22,8	9,7	6,003	6,053
NAF5	40,3	50	9,7	6,007	5,406
NAF6	50,3	40	9,7	6,005	5,983
NAF7	53	40	7	6,187	6,166
NAF8	54,3	37,6	8,1	6,010	5,980
NAF9	51,9	38,8	9,3	3,002	2,988
NAF10	49	40	11	2,988	2,970
NAF11	51,9	38,8	9,3	9,989	9,933
NAF12	45,7	45	9,3	3,998	3,965
NAF13	49,7	41,2	9,1	10,002	9,983
NAF14	44,9	49,1	6	4,990	4,968
NAF16	45	48	7	5,003	4,988
NAF17	44	48	8	5,000	4,977
NAF18	43	48	9	4,997	4,984
NAF19	47	45	8	5,008	5,982
NAF20	52,5	45	8,5	6,029	5,970

botão virado antes de cada refusão, visando a homogeneidade da amostra. Algumas amostras de 10g foram preparadas com o intuito de avaliar a dificuldade ou não da fusão, bem como sua homogeneização.

Para avaliar uma possível variação na composição, as amostras foram pesadas após a fusão, apresentando uma variação da ordem de 10^{-2} g. A tabela 3.2 mostra as massas antes e após a fusão. Em média, as amostras apresentaram uma variação máxima de 1% at., que poderia ser atribuída ao elemento de menor ponto de fusão, o alumínio.

A homogeneidade das amostras pôde ser avaliada por meio de metalografia, que foi realizada em botões seccionados ao meio.

3.3 Processo de Solidificação Direcional

Na técnica de solidificação direcional, o material é aquecido a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão, e em seguida, é resfriado direcionalmente, sendo deslocado lentamente ao longo de um gradiente de temperatura proporcionado por uma bobina de indução com espaçamento variável das espiras, similar ao procedimento usado para crescimento de monocristais tipo Bridgman [Coelho, 1997].

A solidificação direcional foi realizada sob atmosfera protetora, obtida através de sistema de vácuo associado à injeção de argônio. O forno possui um mecanismo de rotação e translação, o qual permite o movimento do cadinho contendo o material de carga (amostra). Um esquema simplificado do equipamento utilizado pode ser visto na figura 3.3. A bobina, assim como o cadinho contendo a amostra, encontra-se em uma câmara, a qual possui um mecanismo de selagem para vácuo. A potência de rádio frequência é acoplada a um susceptor de tântalo que circunda o cadinho. Desta maneira, tem-se um bom controle da temperatura no interior do susceptor. Pode-se, portanto, transladar a amostra lentamente provocando sua solidificação direcional.

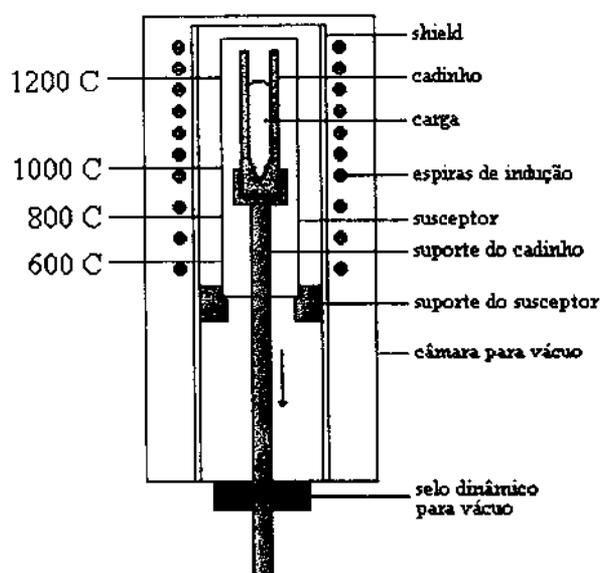


Figura 3.3 - Esquema simplificado do forno de R.F.

Esta técnica torna-se importante para o presente trabalho, uma vez que as propriedades de interesse dos materiais compostos obtidos de ligas eutéticas, são fundamentalmente influenciadas pela microestrutura de solidificação. A microestrutura de uma liga eutética é dependente das condições de crescimento, bem como da natureza das fases constituintes, e de detalhes do diagrama de fases do sistema envolvido.

Inicialmente, as amostras foram fundidas em forno a arco. Os lingotes foram produzidos com a forma alongada, parecidos com um bastão, o qual é esmerilhado para que possa ser colocado no cadinho. O cadinho possui a forma de um tubo de seção transversal cilíndrica, com diâmetro próximo a 7mm, e fechado em uma das extremidades. Este cadinho de alumina foi fornecido pela CETEBRA, São Carlos.

Foi constatado que era importante que o material não fosse colocado no cadinho em pequenos pedaços, e sim, em um único pedaço. Isso evita que tensões superficiais seccionem a amostra solidificada, e lingotes possam ser produzidos. Em tentativas de obter-se amostras com comprimento superior a 40mm, foi comprovado este fato.

Foram utilizados cadinhos de alumina, por ser este inerte ao material líquido nas temperaturas utilizadas, bem como capaz de suportá-las. A tabela 3.3, relaciona as ligas solidificadas direcionalmente com suas respectivas velocidades de solidificação, e temperaturas de processamento na região mais quente do susceptor.

Tabela 3.3 - Amostras solidificadas direcionalmente.

Amostras	Veloc. de solidificação	Temperatura
NAF4	5,0 mm/h	1650 ^o C
NAF4	12,7 mm/h	1650 ^o C
NAF4	17,5 mm/h	1650 ^o C
NAF13	2,5 mm/h	1500 ^o C
NAF13	5,0 mm/h	1450 ^o C
NAF13	7,6 mm/h	1550 ^o C
NAF13	12,7 mm/h	1500 ^o C
NAF13	17,5 mm/h	1500 ^o C

Usando o mesmo procedimento utilizado na obtenção das amostras em forno a arco, a câmara foi evacuada, e o procedimento de lavagens com argônio foi efetuado. Em seguida, tal câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 2bar, para evitar a evaporação do material e a conseqüente variação da composição. O material era aquecido elevando-se a potência do forno manual e lentamente, até que a fusão ocorresse. Neste estágio, a temperatura da região mais quente do suscepter, era superior à de fusão da amostra. Uma vez que o material encontrava-se liquefeito, o movimento de descida era iniciado, por meio do mecanismo de translação do eixo inferior do forno, que consiste de um motor com ajuste de velocidade, e um sistema de engrenagens que possui várias reduções, sendo a máxima de 1/1000. Este sistema permite ajuste de velocidade de 0,05 mm/h até 1200 mm/h.

Na figura 3.4 pode-se observar o espaçamento das espiras de indução, onde se nota que são mais concentradas na parte superior, e um pouco mais espaçadas na parte inferior.

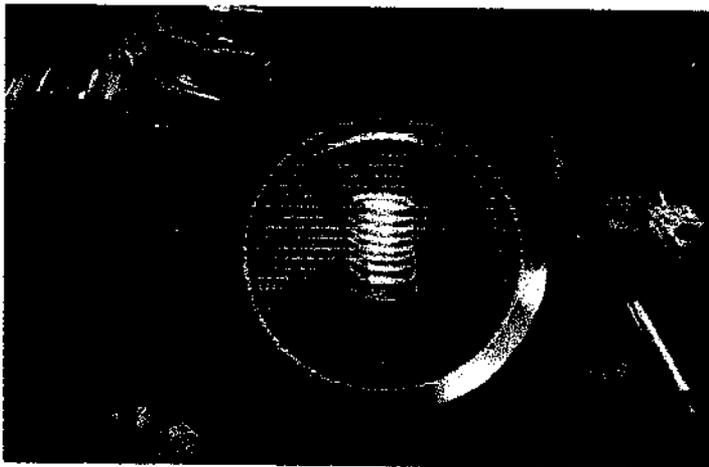


Figura 3.4 - Câmara do forno de R.F.

As massa das ligas, pesadas antes e após a solidificação direcional, apresentam perda média de 0,3%, causando uma variação de 1% at., essa diferença foi considerada desprezível.

3.4 Análise Metalográfica

Todas as ligas fundidas e solidificadas direcionalmente foram preparadas por técnicas de metalografia convencionais, a fim de observar-se a morfologia obtida. Estas amostras foram

cortadas com auxílio de disco diamantado e embutidas a quente em resina acrílica, sob pressão de 150 Kgf/cm².

O procedimento metalográfico consistiu no lixamento com lixas de granulometria 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2400, sucessivamente, tendo como lubrificante a água. A seguir, ocorreu o polimento em panos metalográficos com pasta de diamante de 6 µm, 3µm e 1µm. O polimento final foi feito com óxido de magnésio em politriz Minimet 1000, com carga de 10 Kgf por 10 minutos. Algumas amostras foram preparadas em politriz automática em lixas de granulometrias 220, 320, 400 e 600, com carga aplicada entre 10 e 13Kgf, variada de acordo com o desgaste desejado. Em sequência, realizou-se o polimento em panos de 6µm, 3µm e 1µm, e polimento final com sílica coloidal em politriz vibracional Vibromet2, marca Buehler. As amostras atingiram a planicidade necessária para análise metalográfica.

Embora fosse possível a visualização da morfologia do material, o ataque químico fez-se necessário quando do registro fotográfico das micrografias. O ataque utilizado foi com solução de 25ml de H₂SO₄, 10ml de HNO₃, 10ml de HF e 20ml de H₂O.

A análise metalográfica e registro fotográfico dos materiais obtidos foram feitos em banco metalográfico modelo Neophot-32, marca Zeiss, que permite aumento de até 2.000 vezes (com utilização de óleo de imersão), utilizando-se luz polarizada e câmara fotográfica automática.

3.5 Análise Quantitativa

A técnica de microanálise eletrônica fez-se necessária com o objetivo de conhecer a microestrutura do material, intimamente ligada às propriedades do mesmo. Esta técnica foi utilizada para determinar a composição química da liga, fazendo-se uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Camebax, marca Cameca, com espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios-X (WDS), do Departamento de Física Aplicada no IFGW.

O preparo das amostras para a microanálise eletrônica ocorreu de maneira semelhante ao da análise metalográfica. Entretanto, neste caso, as amostras não foram quimicamente atacadas.

Esta análise possibilita identificar as composições eutéticas. As análises restringiram-se às micro-regiões com morfologia eutética e de fase primária, tomando-se o cuidado de escolher regiões homogêneas da amostra. Pequenos pedaços de folhas de Fe, Al e Nb serviram de padrão para a contagem desses elementos na amostra, realizada nas seguintes condições: 15KV de tensão e corrente variável conforme condições do filamento. A conversão dos valores da concentração dos elementos em porcentagem atômica, foi feita pelo programa de correção MAGIC-IV.

3.6 Análise por Difração de Raios-X

Para a confirmação e identificação das fases presentes nas ligas eutéticas, realizou-se análises por difratometria de raios-X, feitas em difratômetro Philips com radiação de Cu K α (45KV, 30mA) e velocidade de 0,02 $^{\circ}$ /min, com ângulo inicial de 20 $^{\circ}$ e final de 100 $^{\circ}$.

A moagem das amostras não foi possível devido à alta dureza do material, portanto, este foi utilizado na forma de pequenos pedaços sólidos, tendo uma face plana e polida sem muito rigor.

O banco de dados JCPDS (*Joint Commitee for Powder Diffraction Standards*) foi consultado para a devida identificação dos constituintes microestruturais, por comparação.

3.7 Análise Térmica

A análise térmica diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*), assim, como a análise metalográfica e a microanálise eletrônica, é fundamental na caracterização do material. De uma maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em investigar algum efeito ou propriedade de um determinado material, à medida que a temperatura do mesmo muda.

A fim de determinar as temperaturas da reação eutética das ligas em estudo, a técnica de DTA foi empregada. Utilizou-se o sistema padrão de determinação “onset” de reações em análises térmicas, onde a temperatura da reação é tomada como sendo a temperatura da amostra, no instante de tempo em que a reta tangente da curva que antecede a reação, intercepta a reta tangente da curva que sucede a reação térmica [Santos, 1997].

Realizou-se a análise em amostras como fundidas, em equipamento de DTA da marca Netzsch, modelo STA 409C, nas seguintes condições: atmosfera protetora de argônio, cadinho de alumina, e com ciclos consecutivos, em taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C e de 5°C, respectivamente, cadinho de referência vazio, e temperatura máxima de 1500°C. O primeiro ciclo teve o objetivo de garantir um melhor contato da amostra com o cadinho. A tabela 3.4 relaciona as amostras com suas respectivas massas.

Tabela 3.4 - Ligas submetidas ao DTA.

Composição em %at.	Massas em mg
67,5(Fe) 22,8(Al) 9,7(Nb)	245,9
50(Fe) 41(Al) 9(Nb)	274,8
53(Fe) 45(Al) 8(Nb)	188,6
89,4(Fe) 10,6(Nb)	390

Os pequenos pedaços analisados das amostras foram limpos em acetona e ultra-som, antes da corrida.

3.8 Ensaio de Microdureza

A fim de caracterizar o material mecanicamente, utilizou-se o ensaio de microdureza Vickers, devido à sua facilidade e rapidez de utilização. Esta técnica consiste em produzir uma impressão microscópica no material, por meio de um penetrador de diamante em forma de uma pirâmide de base quadrada. A carga aplicada deve produzir uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível com a medida de suas dimensões no visor da máquina, o que determina a precisão das medidas [Souza, 1974].

Empregando-se o método de microdureza Vickers, acima descrito, as impressões foram feitas com carga de 500g, mantidas por 30 minutos. A superfície do material era plana e polida, para tornar nítida a impressão, assim como os constituintes individuais da microestrutura. Para esse fim, as amostras foram preparadas metalograficamente, como descrito no item 3.2.1.

O ensaio foi realizado em microdurômetro Leitz para microdureza Vickers. Este equipamento possui visor com escala milimetrada, que permite a medida direta da diagonal das impressões no corpo de prova, com precisão de 1 micron. Tal diagonal pode ser convertida em valor de dureza por tabela fornecida pelo fabricante do equipamento, em função da carga aplicada.

Foram feitas 5 medidas para cada liga de composição eutética, quais sejam: NAF4 NAF13 e NAF19. Estas ligas encontravam-se como fundidas. A medida de microdureza das fases constituintes não foi possível, devido a limitações do equipamento, uma vez que a microestrutura muito fina exigia uma impressão pequena, no centro da fase. O fato de trabalhar-se com dimensões muito pequenas da impressão, poderia levar à falta de precisão dos valores da microdureza.

3.9 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão foi utilizado devido à sua facilidade de realização. Por meio deste ensaio é possível estimar algumas propriedades mecânicas do material em estudo.

Os corpos de prova utilizados foram confeccionados a partir das ligas solidificadas direcionalmente, aproveitando-se as dimensões fornecidas por esta. Portanto os corpos possuíam formato cilíndrico com diâmetro igual a 6,5mm e comprimento de 10mm, ou seja, os três corpos de prova ensaiados possuíam relação diâmetro/comprimento de 1,0/1,5. Na solidificação das ligas, forma obtidos lingotes com cerca de 30mm de comprimento, sendo que a parte inferior destes foi descartada.

Foram realizados ensaios com as ligas NAF4 e NAF13, solidificadas direcionalmente com velocidade igual a 5 mm/h, na temperatura de 1000⁰C, em máquina hidráulica MTS TEST STARII, com capacidade de carga igual a 10.000kg. Utilizou-se velocidade de aplicação de

carga de 0,3mm/s, até 30% de deformação, fluxo de argônio e fundo de escala de 2.000kg. Os resultados obtidos, foram retirados do gráfico carga x deformação, devendo-se levar em consideração que antes do início da compressão o corpo de prova sofre uma pequena dilatação, sobre a qual não se tem controle.

3.10 Avaliação do Peso Específico

Com a finalidade de verificar a influência da quantidade de Al adicionado à liga sobre sua densidade, esta propriedade foi determinada.

Para a medição utilizou-se corpo de prova com formato cilíndrico, em condições semelhantes aos corpos de prova utilizados no ensaio de compressão. Na medida de dimensões foi utilizado um paquímetro com precisão de milésimos, e então, seu volume foi calculado. A pesagem foi feita em uma balança Mettler H20T, com precisão de 10^{-5} g.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

4.1 Considerações Iniciais

Inicialmente, são tratados os dados relacionados ao estudo do diagrama de fases Ferro-Alumínio-Nióbio, junto ao vale formado a partir da reação eutética entre o ferro e o nióbio, com adições de alumínio. O objetivo dessa etapa foi determinar composições associadas à formação de estrutura eutética. A etapa seguinte consistiu em examinar o modo de solidificação de algumas das ligas estudadas na etapa anterior, através da técnica de solidificação direcional, onde é possível controlar a taxa e a direção de solidificação. Em complementação aos resultados dessas duas etapas principais, são também examinados dados ligados à caracterização do comportamento mecânico de ligas do sistema Ferro-Alumínio-Nióbio.

4.2 Avaliações de Reações Eutéticas no Sistema Fe-Al-Nb

O estudo do diagrama de fases Ferro-Alumínio-Nióbio, restringiu-se à região situada próxima ao vale que surge de reação eutética no sistema Ferro-Nióbio, que forma as fases Fe_2Nb , que é uma fase cúbica de Laves, e (FeAl) (solução sólida de átomos de Al em Fe), que é cúbica de corpo centrado. Esse estudo foi fundamentado em resultados obtidos por Bejarano (1993), que investigou aspectos desse diagrama ternário e cujas conclusões estão sintetizadas nas figuras 2.5 e 2.6. A figura 2.6 mostra as projeções das reações binárias no campo ternário. Nessa ilustração, as linhas cheias representam as conclusões do trabalho de Bejarano, que estudou em detalhes as composições mais ricas em nióbio (acima de 30% at. de Nb), enquanto

as linhas pontilhadas referem-se a especulações desse autor sobre o comportamento do vale eutético $L \leftrightarrow Fe_2Nb + (FeAl)$ na região mais pobre em Nb. Os resultados aqui apresentados referem-se principalmente à região mais pobre em nióbio, porém rica em ferro.

Considerando a região do vale que surge no eutético do sistema Fe-Nb, diversas composições foram investigadas, como mostra a figura 3.1. A reação eutética binária ocorre na composição Fe- 10,6% at. Nb.

O estudo inicial consistiu em examinar ligas eutéticas com diferentes concentrações de alumínio metalograficamente. A preparação dessas ligas, usando forno a arco, ocorreu sem problemas, à medida que o nióbio foi arranjado sobre o ferro e o alumínio, evitando que partes do primeiro elemento permanecessem não dissolvidas no interior das amostras. Visando garantir a homogeneidade das amostras, as mesmas eram submetidas a um arco elétrico resultante de corrente próxima a 120A. Além disso, as amostras foram refundidas por períodos variando de 30 a 60 segundos. Em função da solidificação imposta pelo sistema de resfriamento dos cadinhos de cobre, a parte superior dos botões apresentava rechupe.

A seguir são descritos os resultados obtidos para essas composições, através das análises de metalografia e microscopia eletrônica, seguidos pelos resultados de análise térmica e difratometria de raios-X.

4.2.1 Análise Metalográfica e Microanálise Eletrônica

A análise metalográfica das diversas amostras consistiu, fundamentalmente, na observação e identificação dos tipos microestruturais das mesmas, através de microscopia óptica. Nesta caracterização, concentrou-se no exame de fases primárias e de estruturas eutéticas. De acordo com a avaliação do diagrama de fases do sistema Fe-Al-Nb, as fases presentes nessas ligas referem-se à solução sólida (FeAl) e ao composto Fe_2Nb .

A amostra NAF1 (figura 4.1) apresentou-se constituída por matriz eutética mais fase primária (Fe_2Nb), e foi submetida à microanálise eletrônica, onde foram analisadas tanto a matriz como a fase primária. A partir dos resultados da microanálise que indicaram a composição eutética no diagrama ternário Fe-Al-Nb, outra amostra foi preparada, a NAF2,

cuja composição pode ser verificada na tabela 3.2. Esse procedimento de preparo para análise metalográfica e posteriormente para microanálise, prossegue para as diversas amostras, com o objetivo de obter-se ligas eutéticas, em algumas concentrações de alumínio. Cabe salientar que a fase primária, constituída de Fe_2Nb , é a de tonalidade mais clara, enquanto que a estrutura eutética apresenta, também, a fase (FeAl), de tonalidade mais escura.

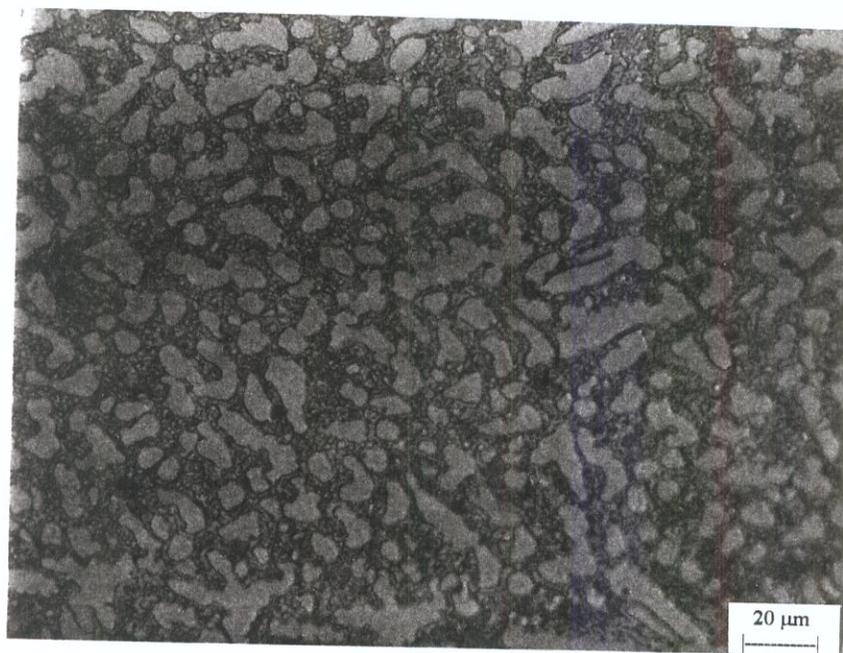


Figura 4.1 - Microestrutura da liga NAF1, fundida em forno a arco (500x).

Nas ligas com alto teor de alumínio, NAF5, NAF14, NAF16, NAF17 e NAF18, ocorreu a presença de uma terceira fase, em pouca quantidade. Considerando-se a isoterma a 1.000°C do sistema Fe-Al-Nb [Bejarano, 1993], além do eutético e da fase primária $\alpha_2(\text{h})$, a terceira fase seria identificada como Al_3Nb . Pode-se ver por este corte isotérmico (vide figura 2.5), que essas composições estão bem próximas ao campo trifásico (ϵ , Al_3Nb , $\alpha_2(\text{h})$). Uma explicação para essas ligas é que a solidificação ocorre em condições de não equilíbrio, uma vez que a fusão em forno a arco não possibilita nenhum controle sob o modo de resfriamento do material, o qual possui uma parte em contato com um cadinho de cobre refrigerado com água, e outra parte em contato com a atmosfera do forno. Um tratamento térmico prolongado, secundado por microanálise eletrônica, seria apropriado para a verificação de formação desta fase neste ponto do diagrama. A figura 4.2 mostra a micrografia da amostra NAF14, onde é possível notar a presença desta terceira fase.

A partir da análise metalográfica constatou-se que as amostras NAF4, NAF13 e NAF19, cujas microestruturas são apresentadas nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente, apresentaram estruturas eutéticas, embora ocorresse a precipitação de fase primária (Fe_2Nb) em pequena proporção. Observou-se também que o volume desse precipitado foi muito menor na amostra NAF4 com relação às outras. A composição dessas amostras é apresentada na tabela 3.2.

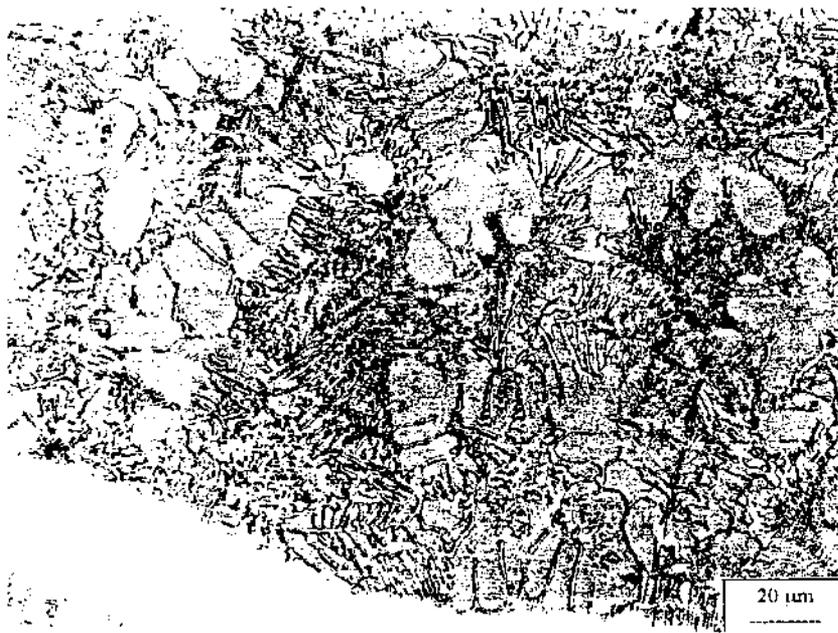


Figura 4.2 - Microestrutura da liga NAF14, fundida em forno a arco (500x). (1) eutético. (2) α . (3) Al_3Nb .

A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos das diversas ligas examinadas. É conveniente esclarecer que o conceito de homogeneidade da amostra, apresentado na coluna de comentários desta tabela, refere-se à área da seção analisada por microscopia óptica. Foram consideradas homogêneas as ligas que apresentavam sua área central com microestrutura uniforme, uma vez que a periferia do botão sofre efeitos mais intensos de segregação decorrentes da solidificação. Uma fina camada com morfologia diferenciada forma-se nas bordas da amostra.



Figura 4.3 - Microestrutura da liga NAF4, fundida em forno a arco (500x).



Figura 4.4 - Microestrutura da liga NAF13, fundida em forno a arco (500x).



Figura 4.5 - Microestrutura da liga NAF19, fundida em forno a arco (500x).

Tabela 4.1 - Comentários sobre as amostras fundidas e analisadas metalograficamente.

Amostra	Comentários
NAF1	homog., (Fe ₂ Nb mais eutético), submetida à microanálise
NAF3	homog., menos Fe ₂ Nb que a anterior, submetida à microanálise
NAF4	homog., eutético, com pouquíssima fase primária (Fe ₂ Nb)
NAF5	apresenta três fases (Al ₃ Nb, α, eutético)
NAF6	homog., bifásica, eutético grosseiro e Fe ₂ Nb, submetida à microanálise
NAF7	homog., eutético fino e Fe ₂ Nb, submetida à microanálise
NAF8	homog., grande quantidade de eutético mais α (pouca), submetida à microanálise
NAF9	quase eutética, pouca fase primária (Fe ₂ Nb)
NAF10	bifásica, regiões pequenas com eutético grosseiro
NAF11	bastante eutético, pouca fase primária (Fe ₂ Nb), submetida à microanálise
NAF12	bifásica, eutético mais Fe ₂ Nb
NAF13	região central eutética, base e topo com primária (Fe ₂ Nb)
NAF14	três fases (Al ₃ Nb, α, eutético)
NAF16	três fases (Al ₃ Nb, α, eutético)
NAF17	três fases, menos Fe ₂ Nb que a anterior
NAF18	três fases (Al ₃ Nb, α, eutético)
NAF19	eutética quase total, pouquíssima primária, terceira fase desprezível
NAF20	eutético mais Fe ₂ Nb, terceira fase desprezível

4.2.2 Análise Térmica

As amostras com microestruturas essencialmente eutética foram examinadas através da técnica de análise térmica diferencial. Tais análises térmicas tiveram como objetivo a determinação da temperatura de transformação eutética, bem como detectar a presença de fase primária. A presença dessas fases nas amostras obtidas por fusão no forno a arco, não necessariamente repetem-se quando as mesmas são obtidas em condições próximas ao

equilíbrio. Esse fato poderia estar relacionado a uma zona de crescimento cooperativo não simétrica. Tal condição de equilíbrio é aproximada quando taxas de resfriamento baixas são utilizadas, como é o caso da análise térmica diferencial

Nessa análise térmica foram utilizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento, com taxas de resfriamento distintas, que produziram resultados semelhantes. O principal objetivo de realizar-se dois ciclos de fusão e solidificação, esteve associado à obtenção de melhor contato térmico entre a amostra e o cadinho de alumina, que ocorre após a solidificação.

As temperaturas eutéticas de equilíbrio foram determinadas durante o aquecimento das amostras. O emprego da etapa de resfriamento para determinar a temperatura de transformação não procede, à medida que a reação eutética envolve fluxo de soluto no líquido interfacial, produzindo alterações constitucionais, e conseqüentemente, super-resfriamento na interface sólido/líquido. O resultado de tal fenômeno é a obtenção de temperaturas de transformação inferiores às temperaturas obtidas no aquecimento. À medida que as taxas de resfriamento aumentam, a temperatura da reação torna-se menor.

Inicialmente, com o fim de determinar corretamente a temperatura de reação eutética entre o Fe e o Nb, foi executado um ensaio de análise térmica da liga Fe- 10,6% at. Nb. Os resultados dessa caracterização são mostrados na figura 4.6. Observa-se que no aquecimento a temperatura eutética foi determinada como sendo igual a 1367,4^oC. Por outro lado, no resfriamento, a temperatura da reação foi alterada para 1365,4^oC. Além dos picos relativos à transformação eutética, foram detectados picos de transformações no estado sólido (ver diagrama binário, figura 2.2).

Tomando-se as etapas de aquecimento, a análise da liga NAF4 resultou na temperatura de 1363,3^oC, enquanto que o resfriamento resultou em 1350,8^oC. No caso da liga NAF13, a análise resultou, respectivamente, nas temperaturas 1258^oC e 1242,7^oC, e finalmente, no exame da liga NAF19, nas temperaturas 1229,3^oC e 1215^oC. A tabela 4.2 apresenta um quadro completo dos valores obtidos nas análises realizadas.

Tabela 4.2 - Resultados das análises térmicas realizadas em amostras como fundida.

	Fe-10,6% Nb (Temp. onset)	NAF4 (Temp. onset)	NAF13 (Temp. onset)	NAF19 (Temp. onset)
Aquecimento (10 ⁰ C/min)	1374,8	1360,3	1257,2	1227,8
Resfriamento (10 ⁰ C/min)	1340,3	1344,5	1235,7	1208,6
Aquecimento (5 ⁰ C/min)	1367,4	1363,3	1258	1229,3
Resfriamento (5 ⁰ C/min)	1365,4	1350,8	1242,7	1215

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as curvas de DTA, de aquecimento e resfriamento com taxas de 5⁰C/min das ligas ternárias eutéicas. Um fato interessante a ser notado é o decréscimo da temperatura eutética, de equilíbrio, à medida que a calha eutética penetra no diagrama ternário Fe-Al-Nb, ou seja, à medida que o teor de alumínio aumenta. Por outro lado, nas etapas de resfriamento, foi possível observar, em todos os casos analisados, a ocorrência, em pequena escala, de fase primária, além da estrutura eutética. Isto é constatado nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, pelo pequeno pico de liberação de calor antes do pico de maior intensidade (da transformação eutética).

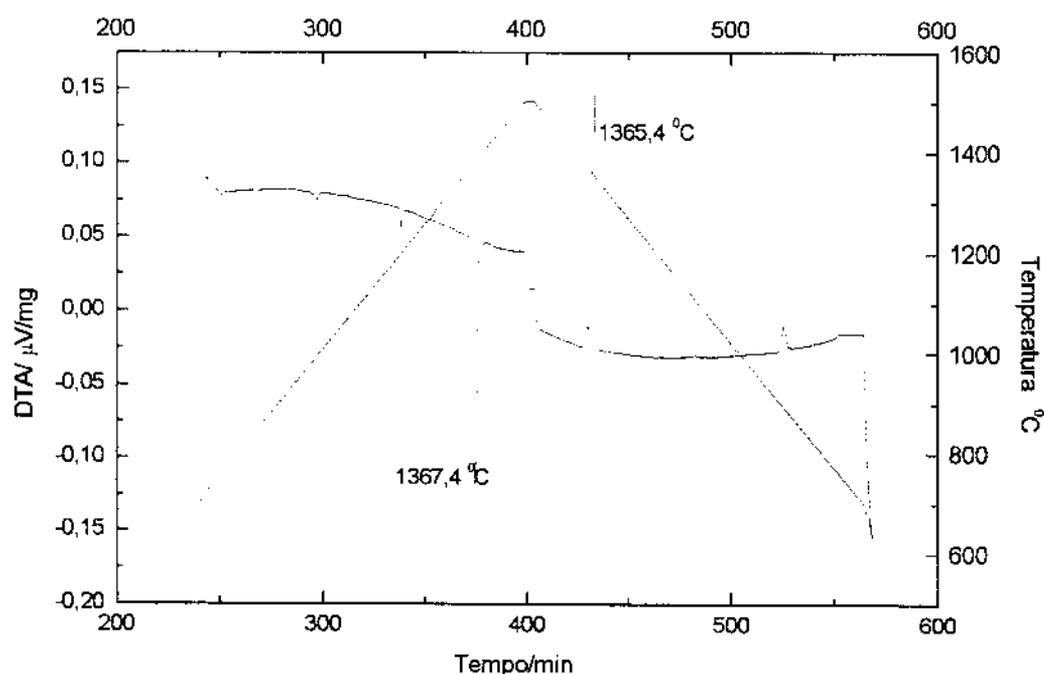


Figura 4.6 - DTA da liga Fe- 10,6% at. Nb, fundida em forno a arco.

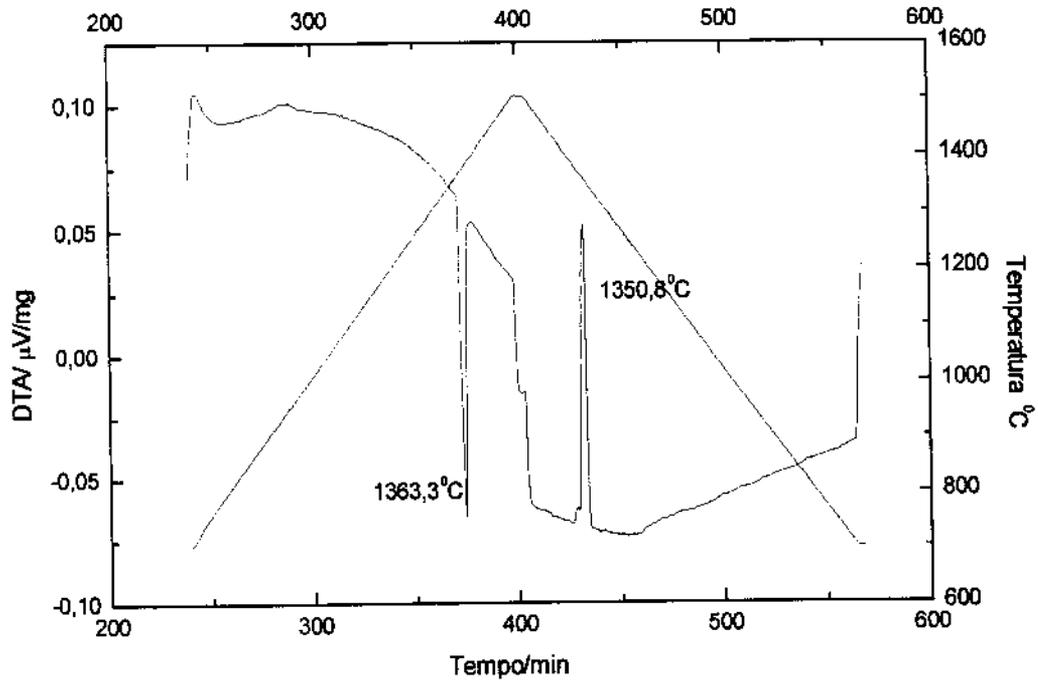


Figura 4.7 - DTA da amostra NAF4, fundida em forno a arco.

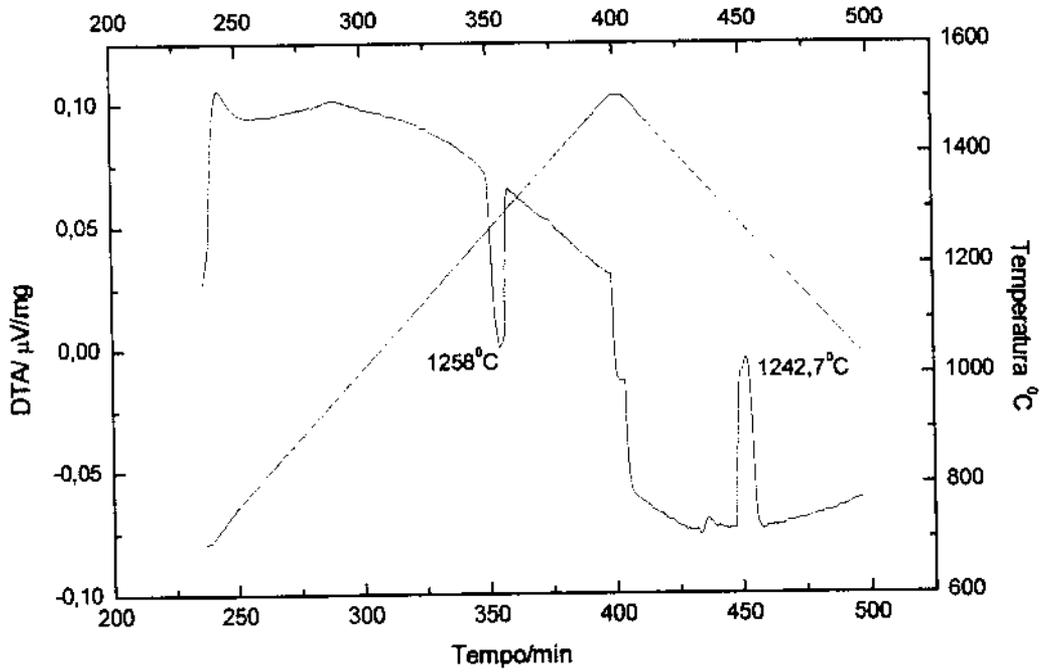


Figura 4.8 - DTA da amostra NAF13, fundida em forno a arco.

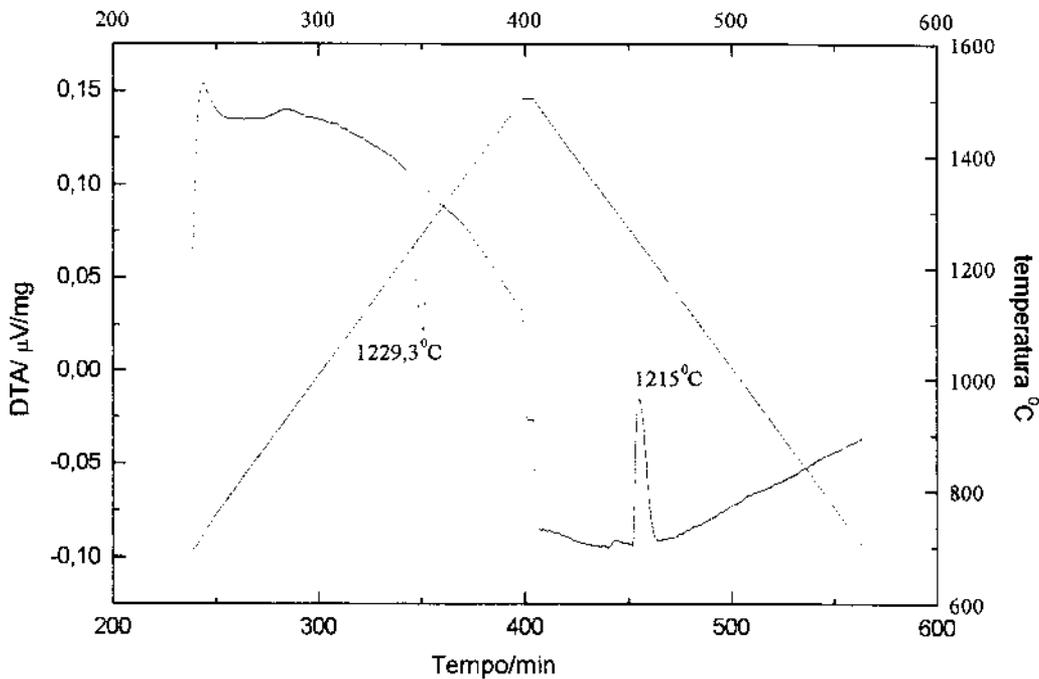


Figura 4.9 - DTA da amostra NAF19, fundida em forno a arco.

4.2.3 Análise de raios-X

Nas ligas de composições eutéticas, encontradas através da avaliação metalográfica, realizou-se, além da análise térmica diferencial já mencionada, medidas de raios-X para a verificação das fases componentes, Fe_2Nb e (FeAl) . A figura 4.10 mostra os resultados do difratograma obtido para a amostra NAF4, como fundida, onde estão identificados os planos das fases Fe_2Nb e FeAl , cujos dados foram extraídos do banco de dados JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*). Os picos referentes aos planos (100) e (111) da fase FeAl não apareceram neste difratograma. Isto constitui-se em um fato interessante, uma vez que, nas amostras NAF13 e NAF19, com maior teor de alumínio, esses picos estão presentes. Provavelmente tal observação está associada à forma das amostras, que não apresentavam-se na forma de pó.

Nas figuras 4.11 e 4.12 pode-se ver os resultados para as amostras NAF13 e NAF19, respectivamente. Nestas ligas, grande parte dos planos relativos às duas fases, puderam ser identificados. Embora, tenha sido possível identificar os planos difratados, as intensidades não conferem, o que pode ser, também, explicado pelo fato das amostras não terem sido utilizadas

na forma de pó. Isso faz com que possam existir regiões com grãos orientados em direções preferenciais, difratando com intensidades diferentes das previstas. Para uma aplicação apropriada da análise de raios-X, a amostra do material a ser analisado deve encontrar-se na forma de pó fino, para que os grãos estejam orientados em diferentes direções, possibilitando a difração em todos os planos possíveis.

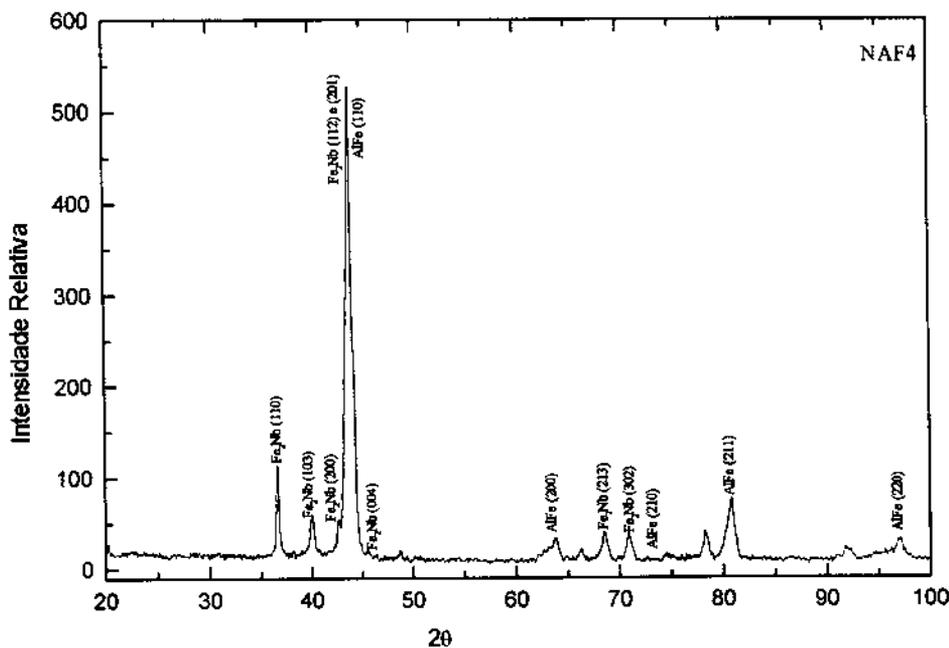


Figura 4.10 - Espectro de raios-X da liga NAF4.

Além da diferença nos valores das intensidades, existem picos não identificados, os quais, provavelmente, referem-se aos possíveis ordenamentos da fase (FeAl), como pode ser visto pelo diagrama de fases do Fe-Al (figura 2.1).

Quando da identificação dos picos, houve a sobreposição dos planos (112) e (201) da fase Fe_2Nb e destas com o plano (110) da fase AlFe, para o caso da NAF4. O plano (110) da AlFe e o (112) da Fe_2Nb são coincidentes, independentemente de qualquer resultado obtido para as ligas aqui analisadas. Nas ligas NAF13 e NAF19, a sobreposição dos picos referentes aos planos (112) e (201) da fase Fe_2Nb torna-se evidente, devido a uma leve separação dos mesmos. Uma possível explicação estaria associada às condições de realização da análise, descrita anteriormente. Outra dificuldade encontrada na identificação desses difratogramas diz

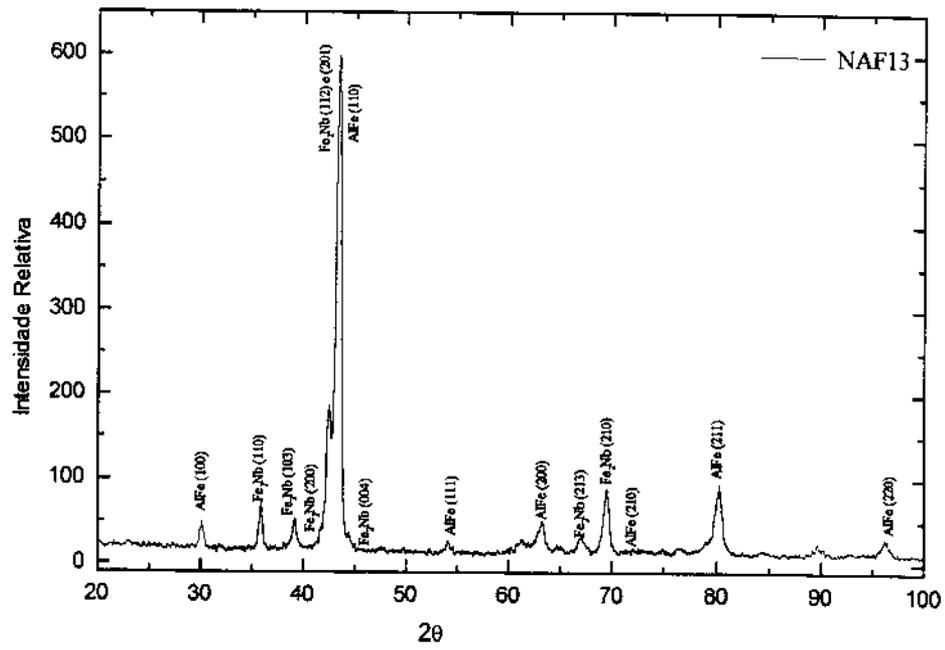


Figura 4.11 - Espectro de raios-X da amostra NAF13.

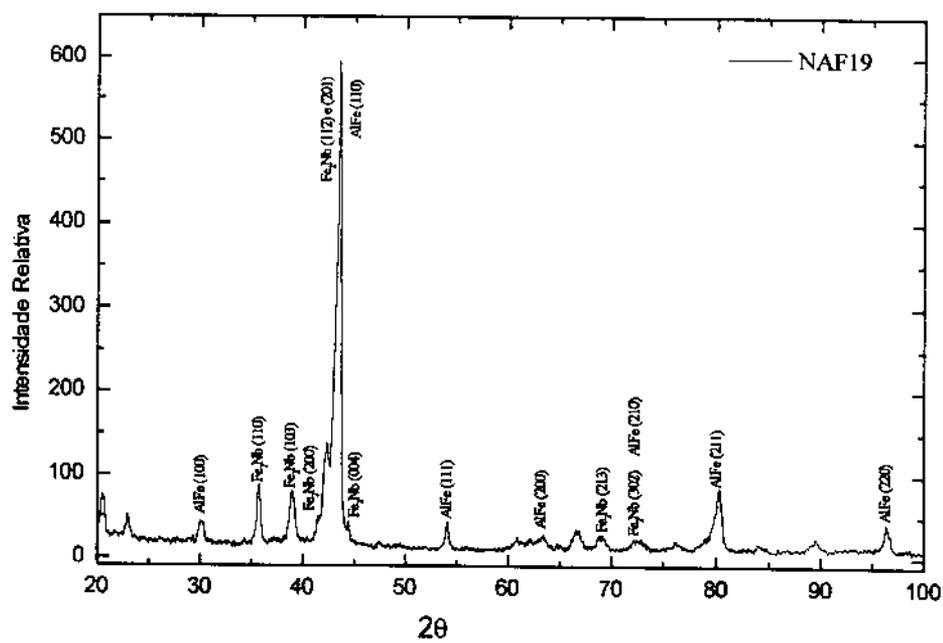


Figura 4.12 - Espectro de raios-X da amostra NAF19.

respeito às suas posições. Por observar-se um deslocamento linear dos espectros obtidos para as três amostras analisadas, onde os picos destes encontravam-se em ângulos menores que os das fases a serem indexados, uma avaliação do alinhamento do equipamento fez-se necessária. Utilizando silício como padrão, o desalinhamento foi avaliado em décimos de graus. Assim, os picos puderam ser identificados, considerando-se o desvio dos mesmos para ângulos mais baixos.

Por outro lado, se os difratogramas das três amostras (NAF4, NAF13 e NAF19) forem sobrepostos e deslocados verticalmente para uma melhor visualização (figura 4.13), nota-se um deslocamento dos picos para a esquerda, ou seja, para ângulos menores nas amostras que contém maior teor de alumínio, com relação às outras. Do espectro da NAF4 para a NAF13, o efeito é mais evidente, devido a uma maior variação no teor de alumínio em comparação com a NAF13 para a NAF19, onde a variação do teor de alumínio é bem menor. Tal fato está relacionado com variações nos parâmetros de rede das fases constituintes, causado pelo elemento alumínio. O trabalho de Raghavan (1987) reporta esta dependência para a fase Fe_2Nb . É importante salientar que as considerações feitas neste estudo, são qualitativas, já o trabalho de Raghavan apresenta resultados quantitativos.

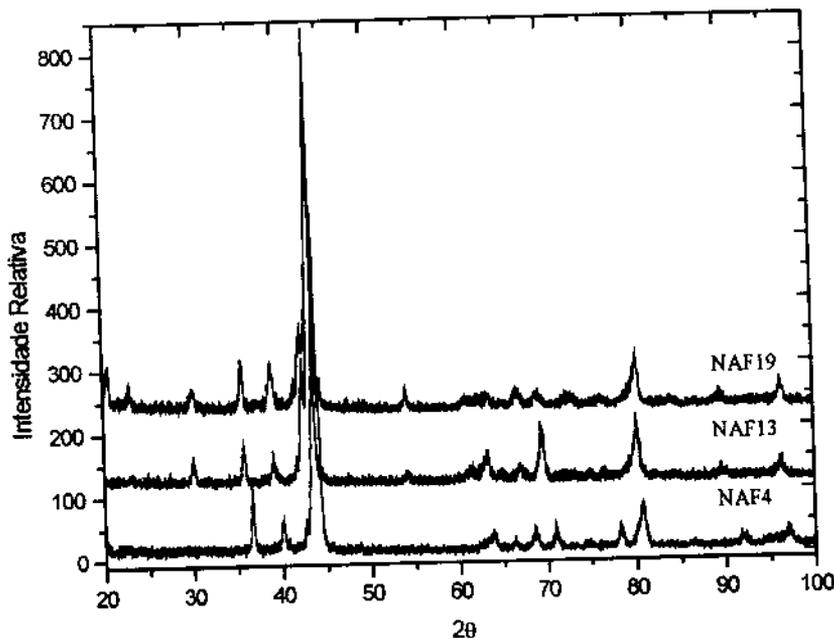


Figura 4.13 - Espectros sobrepostos das ligas NAF4, NAF13 e NAF19.

4.3 Solidificação Direcional

A transformação eutética apresenta uma única temperatura e composição na qual o líquido está em equilíbrio com no mínimo duas fases sólidas. Ligas eutéticas apresentam estruturas consistindo de duas fases sólidas separadas, as quais podem apresentar arranjos e morfologias peculiares, dependendo das condições de solidificação. Com o objetivo de obter estruturas orientadas, com fases alinhadas com a direção de resfriamento, e analisar o modo de solidificação de ligas eutéticas aqui investigadas, a técnica de solidificação direcional foi empregada.

A partir das análises efetuadas anteriormente, as ligas eutéticas NAF4 (67,5% at. Fe, 22,8% at. Al, 9,7% at. Nb) e NAF13 (49,7% at. Fe, 41,2% at. Al, 9,1% at. Nb) foram solidificadas direcionalmente, sob taxas de crescimento variando de 5,0 a 17,5mm/h. A primeira constatação interessante relaciona-se à morfologia da região próxima à base do lingote, que corresponde ao primeiro líquido a solidificar-se. Se o líquido encontra-se exatamente na composição eutética, este funde congruentemente, o que significa que o líquido não sofre variações na composição. Em geral na preparação de ligas, a composição eutética é muito difícil de ser atingida, pois é comum obter excesso ou falta de um de seus elementos constituintes, decorrente de imprecisão na determinação de suas proporções. No processo de solidificação de uma liga com composição diferente da eutética, porém próxima a esta, pode-se constatar a segregação de soluto para o líquido. Inicialmente existe a ocorrência de precipitação primária, e a composição do líquido é alterada até que seja atingido o ponto eutético. Desta maneira, após um certo período, pode-se produzir estrutura completamente eutética. Este fato foi evidenciado na liga NAF4 para as diversas velocidades de solidificação, o que é mostrado na figura 4.14.

Outro fato observado na solidificação da liga NAF4 está relacionado à sensibilidade da microestrutura à presença de fase primária. A presença desta fase acarreta na total degeneração da microestrutura eutética, uma vez que a direção de crescimento é alterada ao redor da fase (vide figura 4.14). Pode-se, também, observar que nas velocidades maiores (12,7 e 17,5mm/h), ocorreu uma menor concentração de fase primária na parte inferior do lingote, ou seja, ao longo da extensão do lingote encontra-se fase primária cada vez mais próxima da base deste, estando este fato relacionado com a diminuição da taxa de solidificação. Isto significa que em

velocidades baixas as condições de solidificação estão mais próximas do equilíbrio. Além disso, sob taxas de crescimento inferiores, o fenômeno de super-resfriamento constitucional ocorre de forma menos intensa. Nesse caso não ocorreria aprisionamento de soluto, o que reduz a segregação do mesmo.

A figura 4.15 apresenta microestruturas resultantes de cortes longitudinais e transversais da amostra NAF4, solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento igual a 5mm/h. Observa-se que a morfologia resultante é lamelar de curto alcance, tendendo à morfologia fibrosa. A partir do corte longitudinal, constata-se que as lamelas (ou fibras) são de curto alcance médio. A obtenção de estrutura regular, mediante solidificação direcional da liga NAF4, mostrou-se possível, e foi altamente influenciada pelas condições de solidificação, o que está de acordo com McLean [McLean, 1983].

As microestruturas obtidas com taxas de crescimento de 12,7 e 17,5mm/h, para a NAF4, podem ser vistas nas figuras 4.16a e 4.16b, respectivamente. Estas amostras apresentaram degeneração do crescimento regular, decorrentes de condições de solidificação não propícias. Com o aumento das taxas de crescimento, o crescimento ordenado foi totalmente inibido. Isto deve-se à dificuldade de obter transporte de massa por difusão, o que cessa o crescimento cooperativo.

A liga NAF13, que apresenta-se muito interessante por possuir baixa densidade devido ao alto teor de alumínio, foi processada através da solidificação direcional sob taxas de crescimento variando de 2,5mm/h a 17,5mm/h. O objetivo desses experimentos foi examinar o efeito da velocidade na microestrutura da liga.

De maneira semelhante ao observado na análise da liga NAF4, constatou-se novamente que a microestrutura na base dos lingotes, que corresponde ao primeiro líquido a transformar-se em sólido, exibe grande parcela de fase primária e estrutura eutética degenerada. Novamente, tal fenômeno está ligado à diferença entre a composição inicial e a eutética.

Outro fato constatado novamente, foi a sensibilidade da estrutura eutética em relação à presença de fase primária. A existência dessa fase modifica o crescimento eutético pela nucleação de fases junto à fase primária.

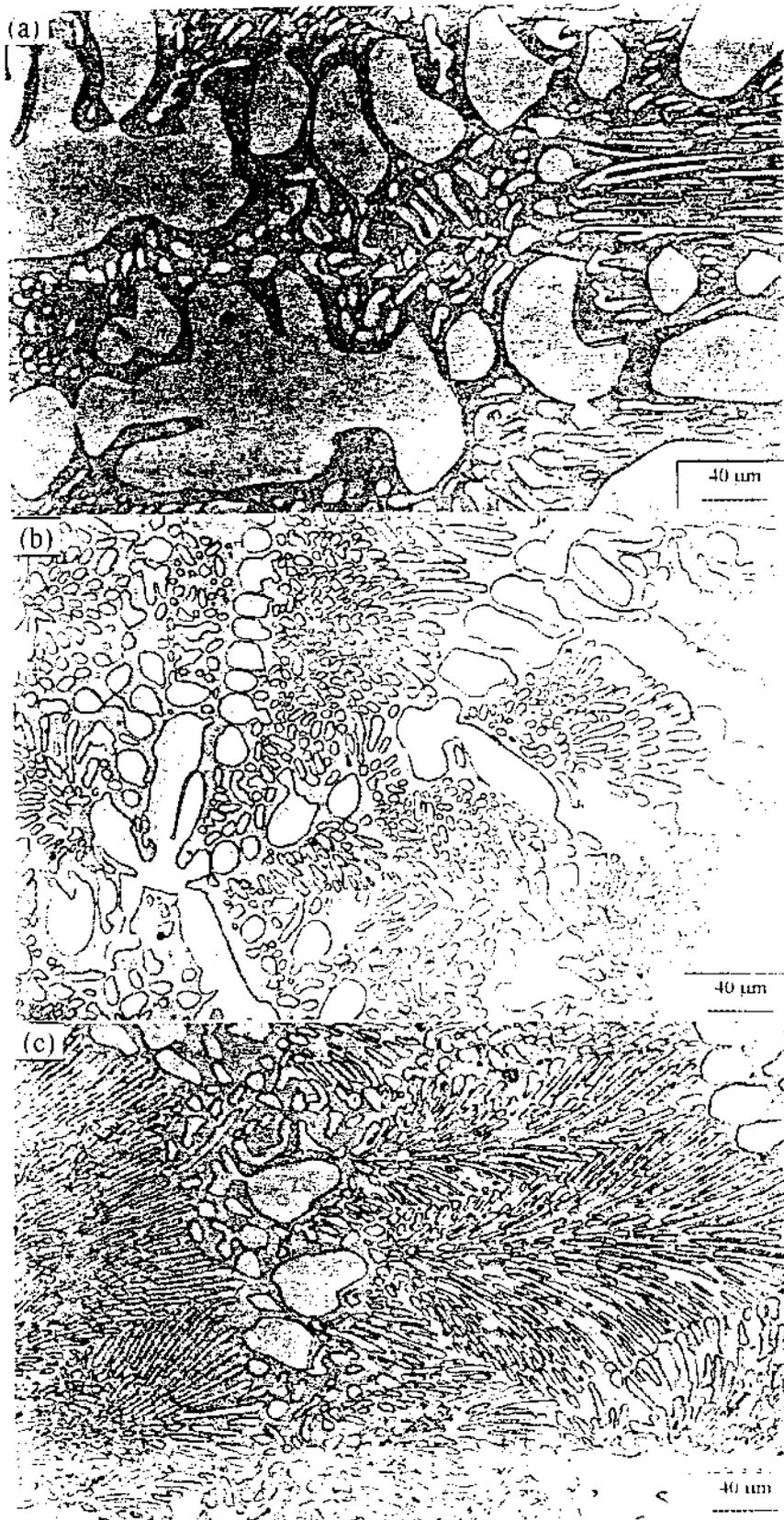


Figura 4.14 - Microestrutura longitudinal da região inferior do lingote da liga NAF4 solidificada direcionalmente (250x). a) $v = 5 \text{ mm/h}$. b) 12.7 mm/h . c) 17.5 mm/h .

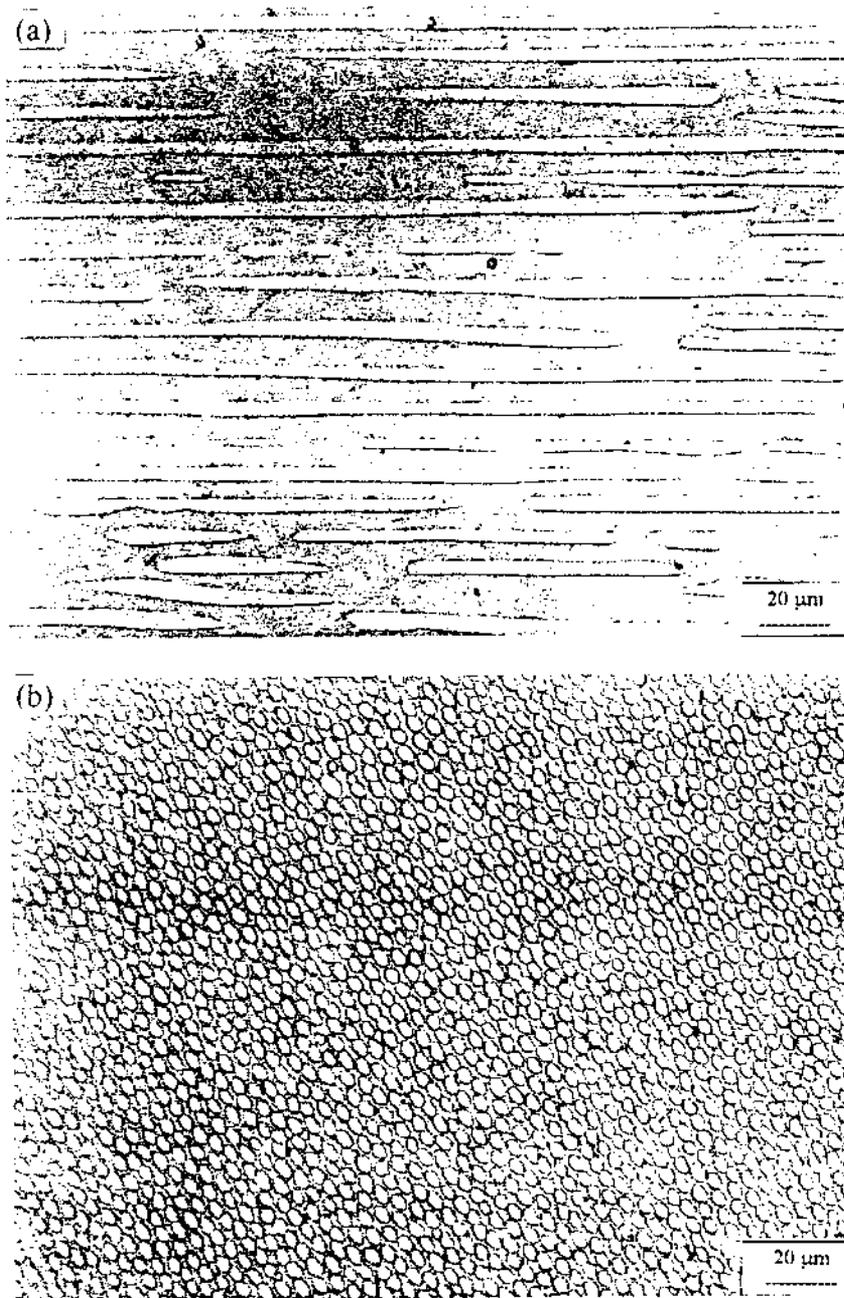


Figura 4.15 - Microestrutura da liga NAF4 solidificada com velocidade de 5mm/h. a) Corte longitudinal (500x). b) Corte transversal (500x).

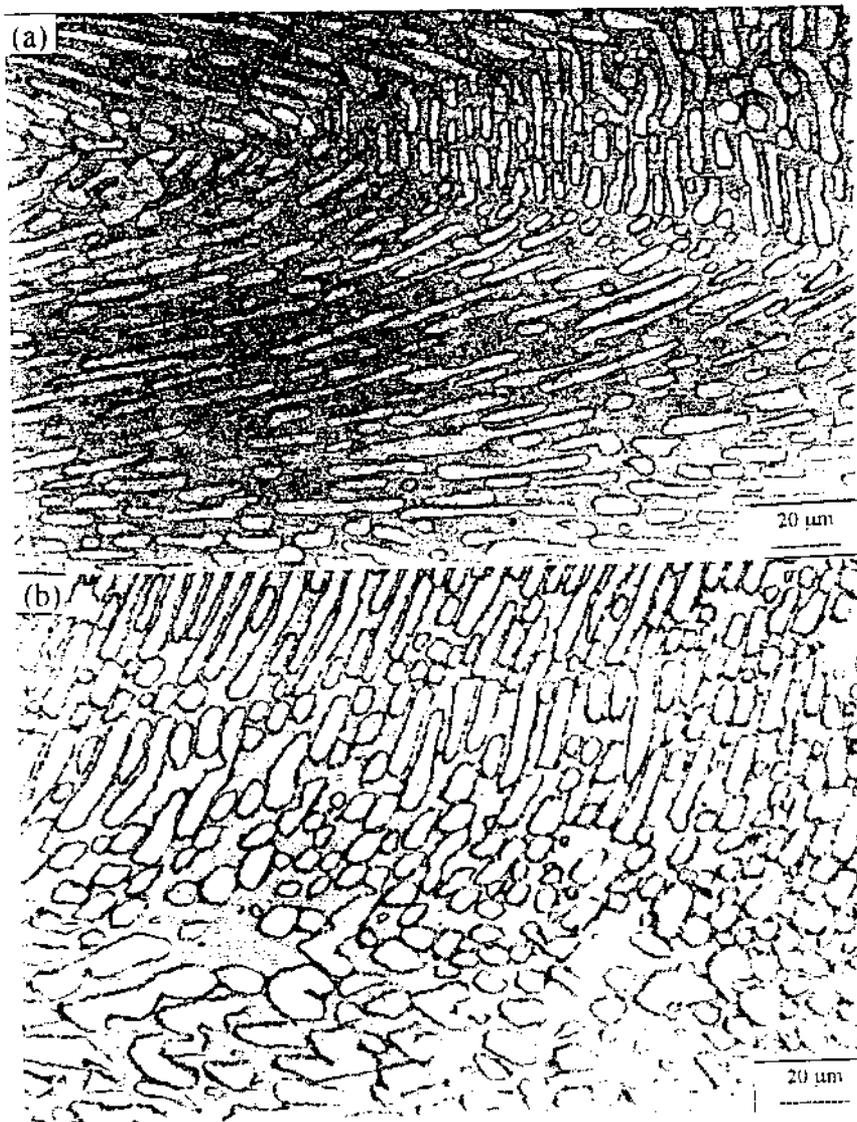


Figura 4.16 - Cortes longitudinais da liga NAF4. a) $v = 12,7\text{mm/h}$ (500x). b) $v = 17,5\text{mm/h}$ (500x).

À medida que a taxa de crescimento foi aumentada, a região de estrutura degenerada contendo fase primária tornou-se mais extensa. A figura 4.17 compara as microestruturas obtidas na base dos lingotes obtidos com taxas de $2,5\text{mm/h}$ e $17,5\text{mm/h}$.

Como a microestrutura da liga NAF4 solidificada direcionalmente sob 5mm/h mostrou-se fibrosa, decidiu-se ampliar a faixa de velocidades aplicadas à liga NAF13. O emprego da taxa de $2,5\text{mm/h}$ resultou em microestrutura bastante regular, como mostra a figura 4.18. Observa-se, a partir do corte transversal, que a morfologia resultante é lamelar, com regiões

fibrosas em pequena quantidade. No corte longitudinal da mesma amostra, observa-se que as lamelas tem alcance médio.



Figura 4.17 - Cortes longitudinais obtidos junto à base dos lingotes processados com taxas de crescimento de (a) 2.5mm/h e (b) 17.5mm/h. (250x)

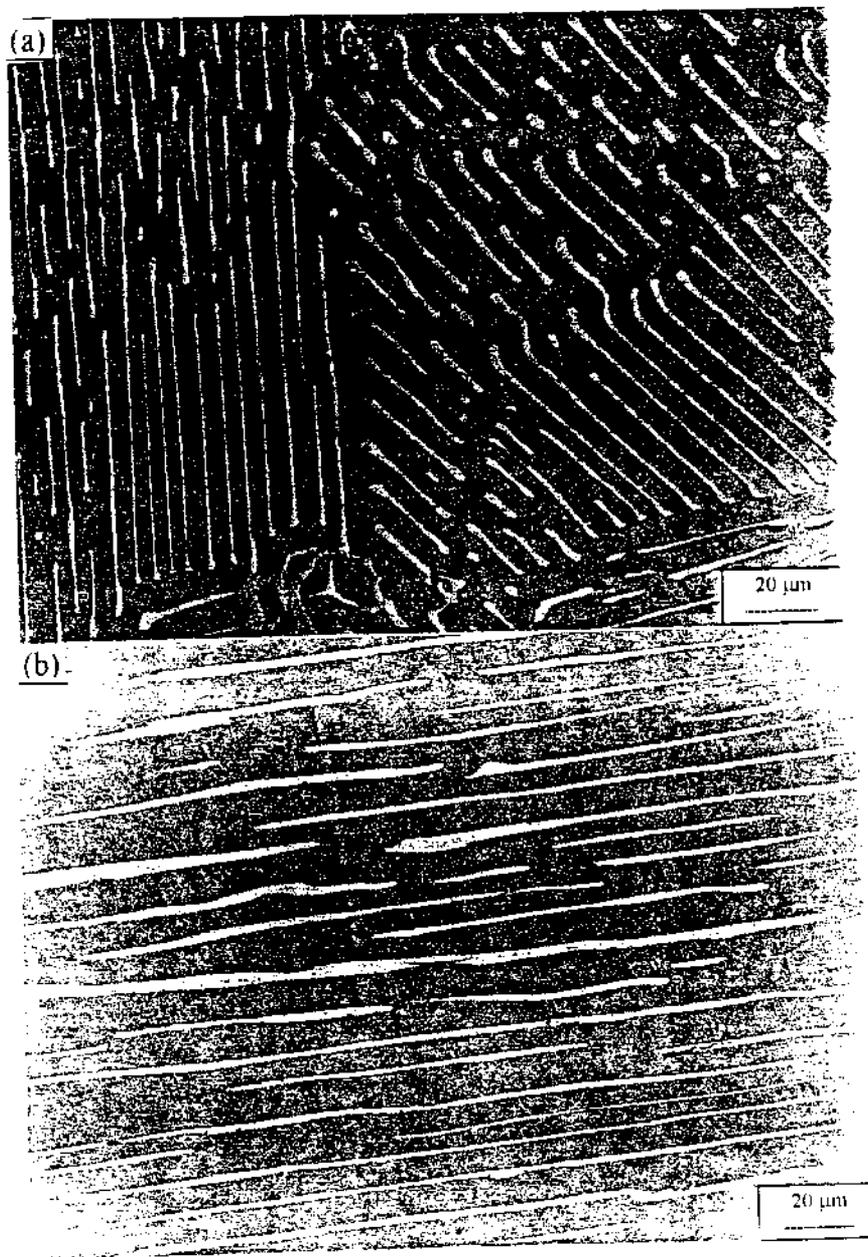


Figura 4.18 - Microestrutura da liga NAF13 solidificada com $v = 2,5\text{mm/h}$ (500x). (a) corte transversal. (b) corte longitudinal.

O aumento da taxa de crescimento provocou mudanças significativas, como mostra a figura 4.19. O corte transversal mostra que a passagem de 2.5 a 5.0mm/h resultou na transição lamelar-fibrosa. Tal microestrutura é quase que totalmente fibrosa, possuindo pequenas regiões com morfologia lamelar de curto alcance. De acordo com estudos de Jackson e Hunt (1966), a morfologia fibrosa é estável quando a fração volumétrica de uma das fases é significativamente pequena. Entretanto, o aumento da taxa de crescimento pode levar uma estrutura lamelar à

fibrosa, pela desestabilização do crescimento cooperativo. A análise dos cortes longitudinais mostrou que as fibras formadas apresentam arranjo regular e são de médio alcance.

A liga processada com taxa de crescimento de 7,5mm/h, assim como as velocidades superiores, causaram a completa degeneração do crescimento eutético regular. A figura 4.20 exhibe o corte transversal de lingote solidificado nessa taxa de crescimento. Nota-se que as lamelas em menor fração volumétrica não estão alinhadas com o fluxo de calor. O mesmo fato é comprovado nas amostras com corte longitudinal.

As amostras processadas com taxas de crescimento de 17,5mm/h e 12,7mm/h comprovam que o aumento da taxa de deslocamento da interface sólido/líquido causa a limitação do crescimento por difusão de soluto, que resulta na completa degeneração da estrutura eutética. Tais fatos são confirmados pela análise das figuras 4.21 e 4.22.

Em algumas das amostras processadas observou-se a presença de um tipo diferente de fase, com forma facetada. Esta fase foi analisada através de microanálise eletrônica, pois havia suspeita da mesma ser diferente do composto Fe_2Nb . Os resultados obtidos não confirmaram tal hipótese, ou seja, a fase analisada realmente é a Fe_2Nb .

Em função da natureza da fase Fe_2Nb , que é um composto intermetálico e provavelmente exhibe alta entropia de fusão, o crescimento da mesma é facetado. Em baixas velocidades, tal fato não causaria a degeneração do crescimento lamelar. Entretanto, o aumento desse parâmetro, em associação com características da fase Fe_2Nb , seria a explicação para a ausência de uma estrutura regular nos lingotes obtidos com as taxas superiores a 7,5mm/h.

De acordo com McLean (1983), a formação de estruturas regulares está diretamente ligada às condições de solidificação. Da análise dos lingotes obtidos nas diversas taxas de crescimento nota-se que existe uma relação entre a taxa de crescimento e as dimensões microestruturais.

No fenômeno exibido pela figura 4.23, pode-se observar uma relação entre a taxa de crescimento e dimensões microestruturais. Devido ao aumento repentino na velocidade de

crescimento, produziu-se variação brusca no espaçamento entre as fases, mostrando dependência desta com a taxa de solidificação. Tal fenômeno, onde nota-se o ajuste dos espaçamentos com as condições de crescimento, é característico de sistemas com crescimento regular [Jackson, 1957].

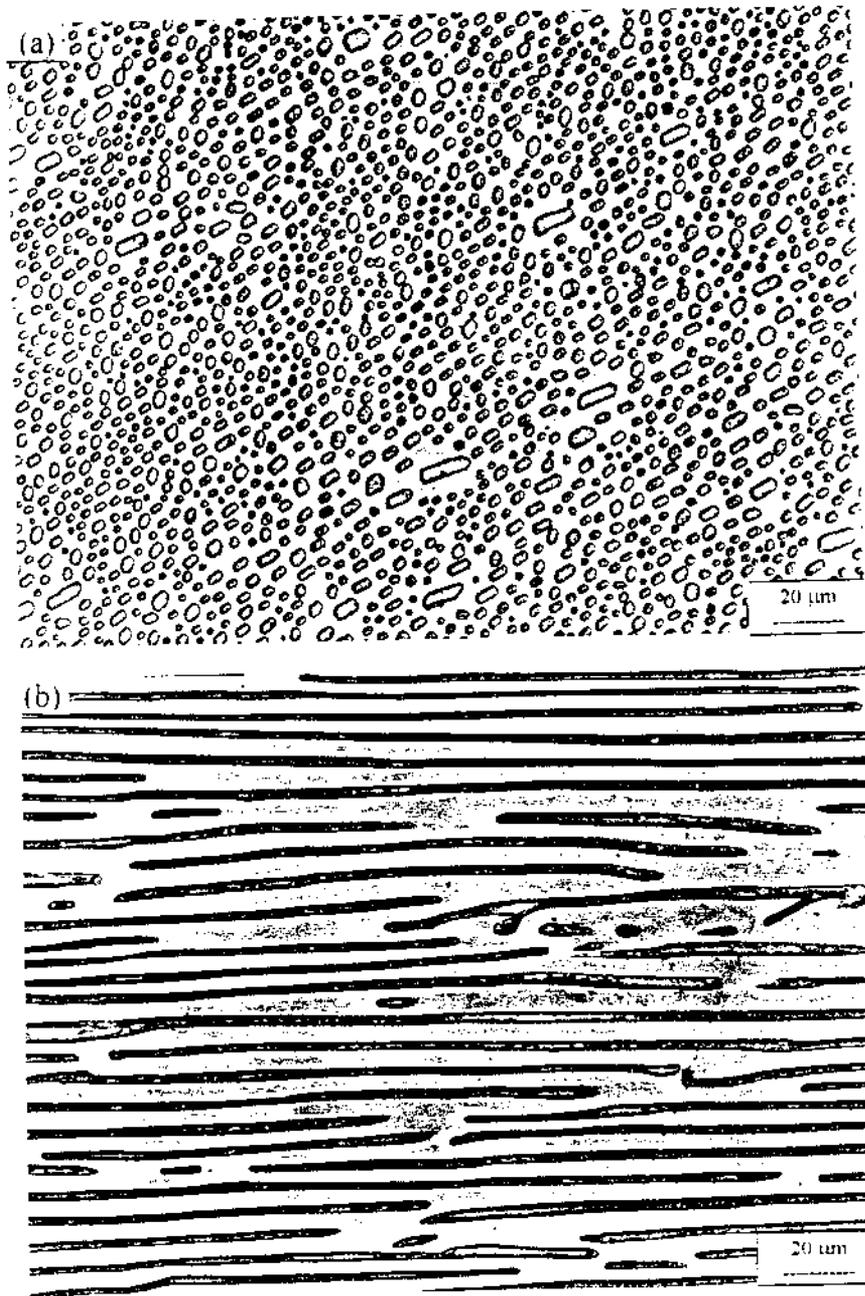


Figura 4.19 - Micrografia da NAF13 com velocidade de 5mm/h. a) corte transversal (500x). b) corte longitudinal (500x).

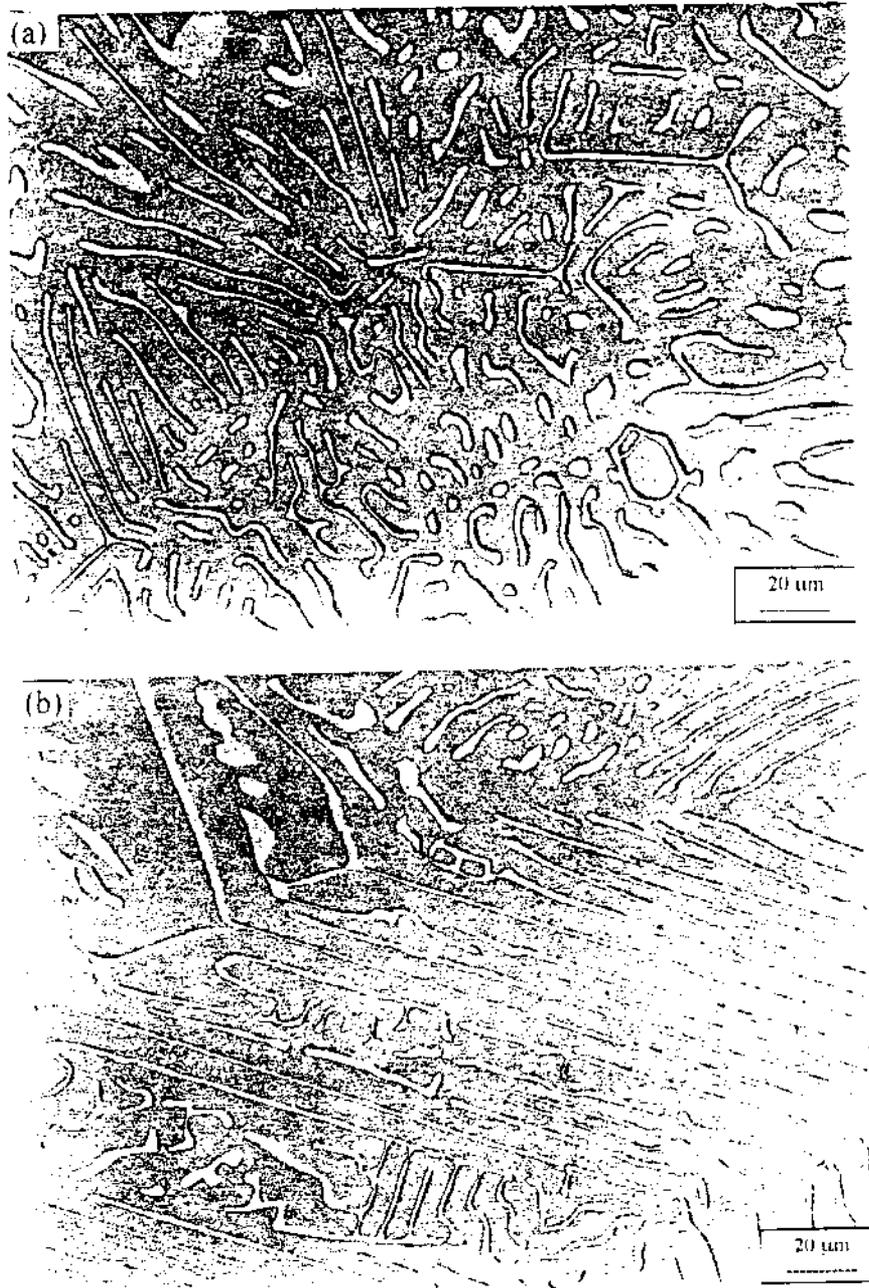


Figura 4.20 - Microestrutura da liga NAF13, solidificada sob taxa de 7.5mm/h. (a) corte transversal (500x). (b) corte longitudinal (500x).

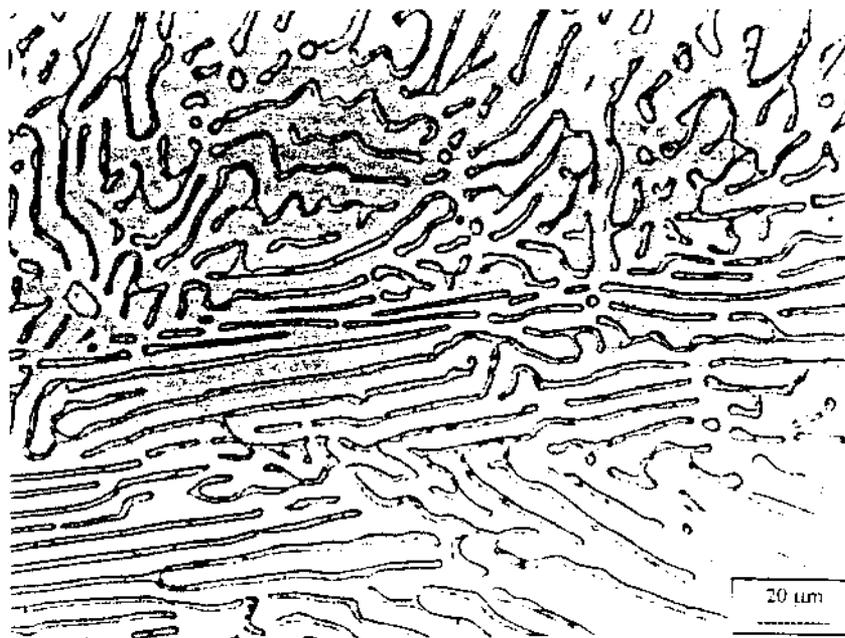


Figura 4.21 - Microestrutura obtida com taxa de crescimento de 12,7mm/h da liga NAF13, corte longitudinal (500x).

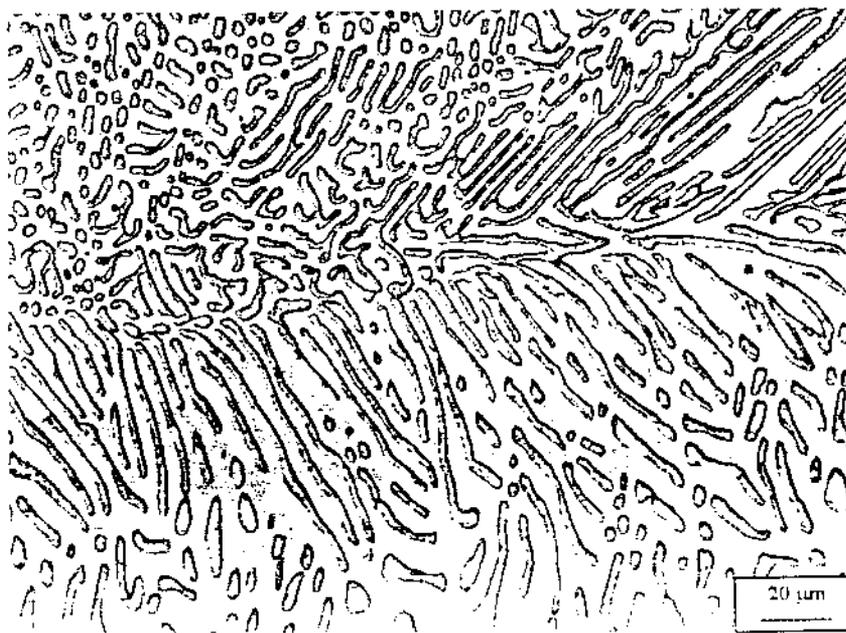


Figura 4.22 - Microestrutura obtida com taxa de crescimento de 17,5mm/h da liga NAF13, corte longitudinal (500x).

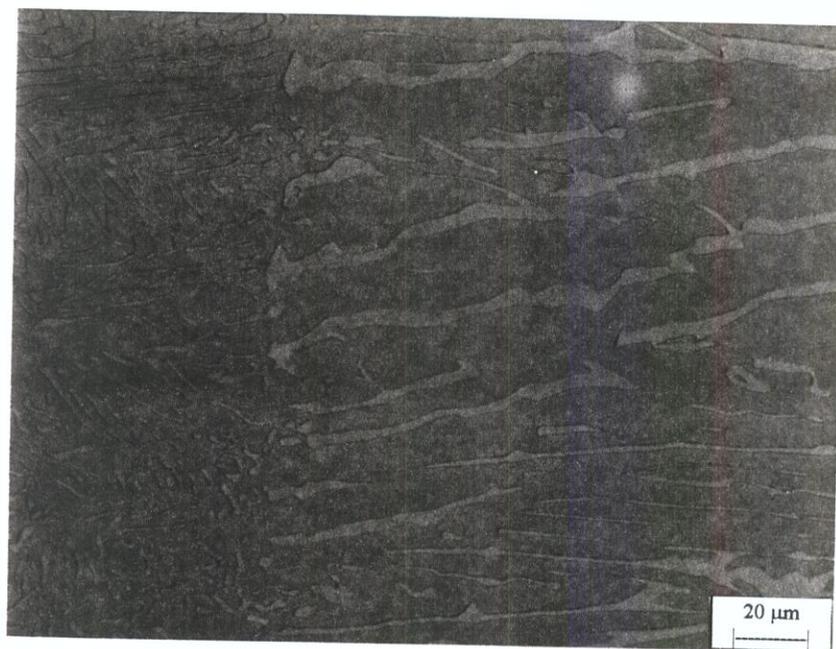


Figura 4.23 - Alteração microestutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento (250x).

4.4 Ensaio de Compressão

O principal objetivo do uso do ensaio de compressão de ligas solidificadas direcionalmente foi caracterizar qualitativamente o comportamento mecânico das estruturas eutéticas. Procurou-se, por meio desse ensaio, avaliar o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento e a ductilidade dos materiais testados. Obviamente, qualquer intenção de obter-se valores precisos desses parâmetros seria frustrada, pois a determinação dos mesmos exigiria um número elevado de amostras e ensaios.

A figura 4.24 exibe a curva de tensão x deformação da amostra NAF4, solidificada direcionalmente, sob taxa de crescimento igual a 5mm/h. A tensão foi calculada através do emprego da área inicial da amostra, igual a 34,2 mm². Os resultados indicam que o módulo de elasticidade é próximo a 69 GPA.

É importante salientar que esse valor é resultado da interação entre a matriz dúctil, formada essencialmente por ferro, e a fase de reforço, formada pelo composto intermetálico Fe₂Nb, que apresenta alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, mas baixa

ductilidade. Além disso, qualquer comparação desse valor com o de outros materiais deve considerar a temperatura do ensaio.

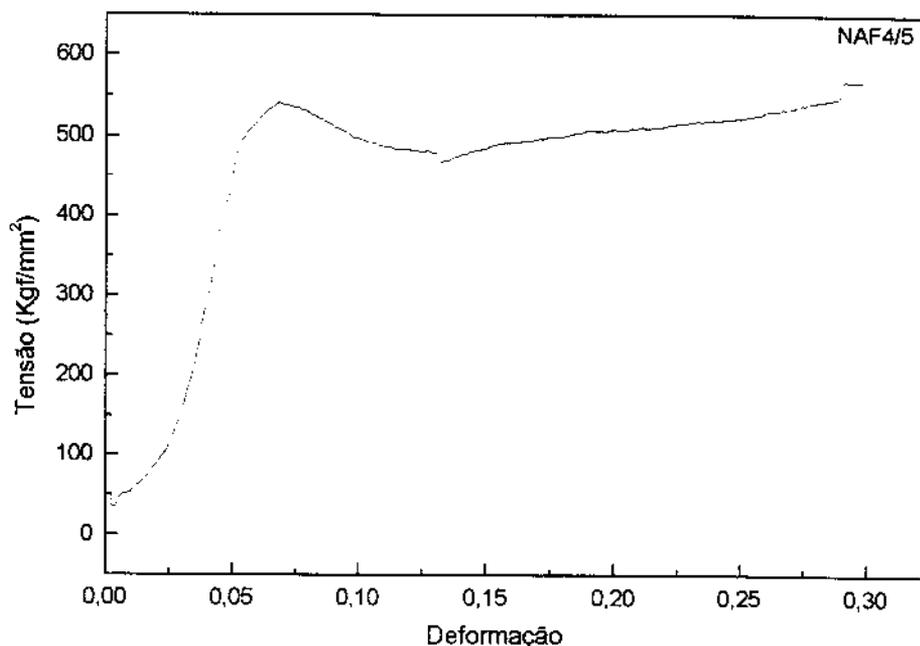


Figura 4.24 - Gráfico tensão x deformação da liga NAF 4, solidificada com velocidade de 5mm/h.

A presença desse composto é responsável pelo valor da tensão de escoamento calculada em 500 MPa. Após a transição do regime elástico para o plástico, observa-se uma queda inicial na tensão, que em seguida torna a crescer. Tal fenômeno pode ser explicado baseando-se no comportamento mecânico das fases. No escoamento, ocorre o cisalhamento de planos no composto intermetálico, que é uma fase pouco dúctil. Após o cisalhamento dessa fase, a tendência seria a queda da tensão. Entretanto, a matriz dúctil (FeAl) é deformada plasticamente, o que leva ao aumento da tensão. Especulações a respeito deste gráfico levariam à afirmação que ocorreu aumento da resistência por encruamento, o que explicaria o aumento da tensão. Porém é interessante lembrar que os ensaios foram executados em alta temperatura, o que facilitaria a recristalização das amostras, e conseqüentemente, a eliminação do encruamento.

A figura 4.25 mostra o gráfico tensão x deformação para a amostra NAF13, solidificada direcionalmente com taxa de crescimento de 5 mm/h. Tal curva mostra que esse material

apresenta módulo de elasticidade próximo a 140 GPa e tensão de escoamento de 1000 MPa. Essa tensão de escoamento é significativamente maior que a da NAF4, solidificada com taxa de 5 mm/h, a qual apresenta morfologia semelhante a NAF13, nas mesmas condições. Uma explicação para a relativa ductilidade da amostra NAF4 e a alta tensão de escoamento da NAF13, exige maiores informações sobre as respectivas estruturas eutéticas. Pela análise metalográfica, não foi observada nenhuma variação significativa na relação de volumes entre as fases (FeAl) e Fe_2Nb . A análise do diagrama ternário do sistema Fe-Al-Nb [Bejarano, 1993] também não evidenciou grande variação das frações volumétricas com as variações do teor de alumínio. Entretanto, da análise por raios-X, observou-se que o alumínio pode substituir o ferro. Tal fato poderia explicar as diferenças no comportamento mecânico, à medida que o aumento da quantidade de alumínio poderia aumentar a fração volumétrica da fase Fe_2Nb ($(FeAl)_2Nb$).

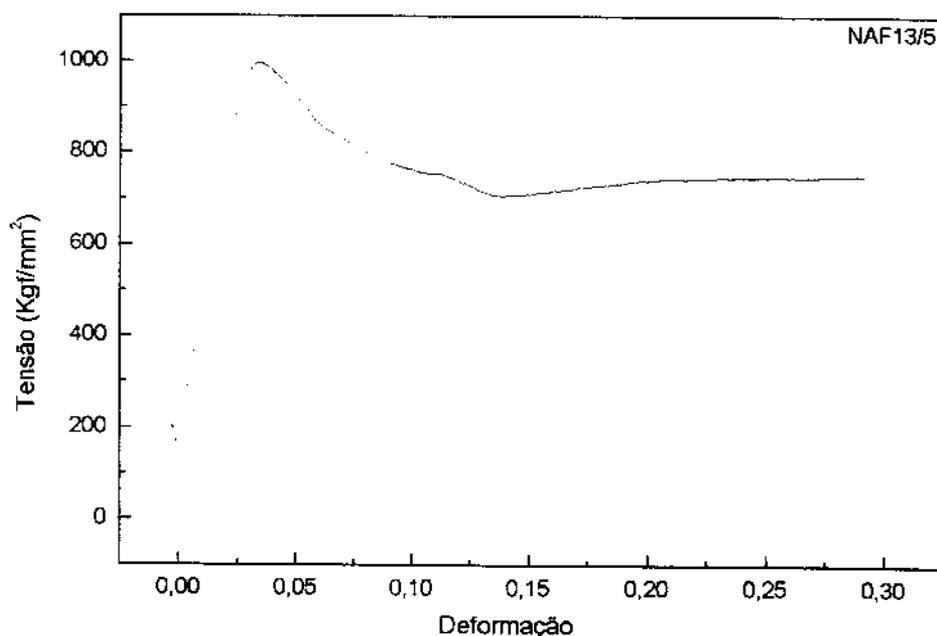


Figura 4.25 - Gráfico tensão x deformação da liga NAF13, solidificada direcionalmente com velocidade de 5mm/h.

4.5 Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em temperatura ambiente e em condições já especificadas no item 3.8. A tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para as três ligas analisadas. Esses valores representam a estrutura eutética formada pelas fases Fe_2Nb e $(FeAl)$, ou seja, tem-se uma fase intermetálica de alta dureza (1250 Kg/mm^2 , segundo Bejarano [Bejarano, 1993]) e outra bastante dúctil. Esses resultados devem ser interpretados como dados preliminares sobre o material, sendo que investigações mais aprofundadas são necessárias. Esses resultados mostram que a dureza não modificou-se demasiadamente com a variação de alumínio. Entretanto, tais resultados não seriam semelhantes no caso de amostras processadas por solidificação direcional, onde as microestruturas são diferentes.

Tabela 4.3 - Valores da microdureza realizada nas ligas em estado bruto de fusão.

Amostras em estado bruto de fusão	Microdureza Vickers
NAF4	570,1 Kg/mm^2
NAF13	546,3 Kg/mm^2

4.6 Avaliação da Densidade

Como os materiais compósitos in situ produzidos ao longo do presente trabalho seriam, a princípio, utilizados como materiais estruturais, o peso específico torna-se importante. Assim, as amostras foram caracterizadas no tocante a esse parâmetro e conforme previsto, o aumento no teor de alumínio deveria diminuir a densidade da liga. Isso é comprovado pela análise da tabela 4.4, onde constata-se que a liga NAF13 tem menor peso específico.

Tabela 4.4 - Pesos específicos das amostras.

Amostra	Peso específico (g/cm^3)
NAF4	$6,91 \pm 0,02$
NAF13	$6,05 \pm 0,02$

Capítulo 5

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

A finalização do presente trabalho, que teve como meta principal o estudo dos processos de obtenção e de caracterização de materiais compósitos “in situ” resultantes de ligas eutéticas no sistema Fe-Al-Nb, permite tecer as seguintes conclusões:

- a. A fusão de ligas Fe-Al-Nb, utilizando forno a arco, foi executada a contento, permitindo a preparação de amostras homogêneas e com composição química próxima à desejada. Nesse procedimento, as perdas de alumínio permaneceram dentro de níveis aceitáveis;
- b. A análise metalográfica, de ligas de diversas composições, próximas à calha eutética formada a partir do eutético (Fe) + Fe₂Nb, permitiu determinar estruturas eutéticas com as seguintes estequiometrias: Fe_{67,5}Al_{22,8}Nb_{9,7}, Fe_{49,7}Al_{41,2}Nb_{9,1} e Fe₄₇Al₄₅Nb₈;
- c. Através da análise térmica das ligas com estrutura eutética, determinou-se as temperaturas das reações eutéticas, observando-se que tais temperaturas decrescem com o aumento da quantidade do elemento alumínio;
- d. A análise por difração de raios-X permitiu a identificação das fases presentes no material, quais sejam Fe₂Nb e (FeAl);

- e. A utilização da técnica de solidificação direcional nas amostras com estrutura eutética mostrou que a taxa de crescimento afeta diretamente a natureza das microestruturas obtidas. Com o aumento dessa taxa de 2,5mm/h para 5mm/h, observou-se que uma estrutura inicialmente lamelar pode transformar-se em fibrosa. Em taxas de crescimento ainda maiores, ocorreu a completa degeneração do crescimento regular;
- f. A realização de ensaios de compressão mostrou que a fração volumétrica das fases FeAl e Fe₂Nb controlam a resistência mecânica e também o comportamento plástico da liga. Quando o teor de alumínio foi elevado, observou-se significativo aumento da tensão de escoamento, porém, a diminuição da ductilidade;
- g. A análise da dureza da liga eutética, no estado bruto de fusão, mostrou que os valores obtidos resultam da composição da dureza das fases constituintes do eutético. Entretanto, qualquer afirmação sobre o comportamento mecânico dessas ligas requer estudos mais aprofundados;
- h. Medidas preliminares da densidade mostraram que o aumento do teor de alumínio levou à diminuição desse parâmetro. Obteve-se para a liga NAF4 (22,8% at. Al) o valor de 6,9 g/cm³ e 6,1 g/cm³ para a NAF13 (41,2% at. Al);
- i. Finalmente, pode-se concluir, a partir dos resultados apresentados, que o eutético formado pelas fases (FeAl) e Fe₂Nb, constitui-se em um material promissor para confecção de componentes empregados em altas temperaturas.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O aprofundamento do conhecimento sobre ligas eutéticas do sistema Fe-Al-Nb é necessário e poderia ser efetivado pela elaboração das seguintes investigações:

- a. Solidificação direcional das ligas eutéticas Fe-Al-Nb com taxas de crescimento dentro de uma faixa mais ampla que a utilizada no presente trabalho;

- b. Estudo das direções cristalográficas de crescimento das fases constituintes do eutético e a relação das mesmas com a direção de resfriamento;
- c. Determinação do comportamento mecânico em altas temperaturas das ligas eutéticas Fe-Al-Nb solidificadas direcionalmente, através do estudo da deformação plástica de suas fases;
- d. Verificação da influência da natureza da microestrutura eutética no comportamento mecânico das ligas Fe-Al-Nb solidificadas direcionalmente;
- e. Determinação da resistência à oxidação em altas temperaturas das ligas eutéticas Fe-Al-Nb;
- f. Determinação da estabilidade da microestrutura das fases constituintes das ligas eutéticas Fe-Al-Nb em altas temperaturas.

Referências Bibliográficas

- Aguiar, M.R.; Caram, R. Lamellar Spacing Selection in a Directionally Solidified Sn-Se Eutectic Alloy. *Journal of Crystal Growth*, v.174, p.70-75, 1997.
- Bejarano, J.M.Bejarano *Estudo do Diagrama ternário Ferro-Alumínio-Nióbio*. Campinas, FEM-Unicamp, 1993. Tese (Doutorado)
- Bewlay, B.P.; Lipsitt, H.A.; Jackson, M.R.; Reeder, W.J. Solidification Processing of High Temperature Intermetallic Eutectic-Based Alloys. *Materials Science and Engineering A*. v.192, p.534, 1994.
- Blazina, Trojko, R. Structural Investigation of the $Nb_{1-x}Si_xT_2$ and $Nb_{1-x}Al_xT_2$ ($T \equiv Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) Systems. *J. Less-Common Metals*, v.119, p.297-305, 1986
- Burnashova, V.V. et al. Investigation of the Nb-Fe-Al na Nb-Co-Al Systems. *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR*, (8), p.489-498, 1970.
- Caram, R. Influência da Convecção no Crescimento de Ligas Eutéticas Fibrosas. Tese de Livre Docência. UNICAMP, 1993.
- Chadwick, G.A. in "The Solidification of Metals", *The Iron and Steel Institute*. London, p.138, 1967.
- Chang, K. et al. Cold Crucible Directional Solidification of Refractory Metal-Silicide Eutectics. *J. of Metals*. v.44, p.59, 1992.

- Coelho, A.A. *Crescimento de Monocristais das Fases Fe₁₇R₂, e sua Caracterização Estrutural e Magnética*. Campinas, IFGW-Unicamp, 1997.
- Ditchek, B.M. et al. *J. Crystal Growth*. v.102, p.401, 1990.
- Ditchek, B.M. et al. *J. Appl. Phys.* v.63, p.1964, 1988.
- Drobyshev, V.N., Rezukhina, T.N. X-Ray Investigation of the Nb-Fe System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe₂. *Russ. Metall.*, n.2, p.85-89, 1966.
- Elliott, R.P. The Al-Nb System. *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, v.2, n.1, 1981, 75-81.
- Elliott, R. Eutectic Solidification Processings. *Butterworths*. London, 1983.
- Elliott, R. Eutectic Solidification. *Int. Met. Reviews*. p.161, September/1977.
- Fisher, D.J. Aspects of Faceted/Non-Faceted Eutectic Growth, Studied By Means of Organic Analogues. Tese de Doutorado, EPFL, Lausanne, Suíça, 1978.
- Galasso, F.S. Undirectionally Solidified Eutectics for Optical, Eletronic, and Magnetic Applications. *J. of Metals*. v.19, p.17, 1967.
- Godecke, T., Koster, W. *Z. Metallkd.* 1985, 76, 676-683.
- Godecke, T., Koster, W. *Z. Metallkd.* 1986, 77, 408-683.
- Haasen, C. *Phisical Metallurgy I*. Germany, North-Holland, 1983, p.243.
- Hunt, J.D., Jackson, K.A. Binary Eutectic Solidification *Trans. AIME*. v.96, p.843, 1966
- Jackson, K.A. *Liquid Metals and Solidification*, Cleveland, Ohio, American Society for Metals. p.174, 1958.

- Jackson, K.A., Hunt, J.D. Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Trans. AIME.* v.236, p.1129, 1966
- Klower, Jutta, Sauthoff, Gerhard. Creep Behaviour of directionally Solidified Lamellar Nickel-Iron-Aluminium Alloys. *Z. Metallkd.*, Eingegangen, p.510-518, sept. 1990.
- Koster, W., Godecke, T. *Z. Metallkd.* 1980, 71, 765-769.
- Kraft, R.W. Controlled Eutectics. *J. Metals.* Bethlehem, p.192-200, february 1966.
- Kubashevski, O. *Iron binary Phase Diagrams.* Springer-Verlag, New York, 1982, 70-73.
Fe-Al, Fe-Nb
- Kurz, W., Fisher, D.J. *Fundamentals of Solidification*, 3ed. Switzerland, TransTech Publications, 1992.
- Kurz, W., Fisher, D.J. Dendrite Growth in Eutectic Alloys: the Coupled Zone. *Int. Met. Reviews.* v.5/6, p.177, 1979.
- McLean, M. *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service.* The Metals Society, London, 1983.
- Podolinsky V.V. et al. *J. Crystal Growth.* v.96, p.445, 1989.
- Raghavan, V. Phase diagrams of Ternary Iron Alloys. *Mon. Series on alloy Phase Diagrams*, 3-6, ASM (1987)
- Raman, A. Structural Study of Niobium-Iron Alloys. *Proc. Indian Acad. Sci.* p. 256-264, 1967.
- Raman, A. X-Ray Investigation in some T-T⁵-Al Systems. *Z. Metallkd.* German, p.535-540, 1966.

- Rhines, F.N. *Phase Diagram in Metallurgy*. McGraw-Hill, New York, 1956.
- Santos, I.A. *Estudos dos Sistemas Binários Fe-Pr e Fe-Nd em Torno de suas Respectivas Regiões Eutéticas*. Campinas, IFGW-Unicamp, 1997.
- Smith, W.F. *Principles of Materials Science and Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1990, 864p
- Souza, S.A. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*. São Paulo, Edgard Bucher, 1974.
- Trevisan, E.A.O. *Crescimento Direcional e Caracterização Microestrutural do Material Compósito In Situ Al_3Nb-Nb_2Al* . Campinas, Unicamp, 1997. Tese (Mestrado)
- Van Hoof, L.A.H.; Alberts, W. *J. App. Phys.* v.52, p.3476, 1981.
- Yang, J.M. The Mechanical Behavior of In-Situ NiAl-Refractory Metal Composites, *Journal of Metals*. v.49, p.40-43, 1997.