

TESE DEFENDIDA POR SRDJAN MILENKOVIC
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 13.07.98.
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

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

Preparação e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ a partir de Ligas Eutéticas no Sistema Ni-Si

**Autor : Srdjan Milenkovic
Orientador: Rubens Caram Junior**

18/98

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

Preparação e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ a partir de Ligas

Autor : Srdjan Milenkovic

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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, 1998

S.P. - Brasil

01700-3170

DE Be
AMADA:
UNICAMP
M592p
Ex.
BC/40481
278100
 D
\$11,00
15103100
PD

1-00139024-2

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

M592p Milenkovic, Srdjan
Preparação e caracterização de materiais compósitos
in situ a partir de ligas eutéticas no sistema Ni-Si. /
Srdjan Milenkovic.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Rubens Caram Junior
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Materiais compostos. 2. Solidificação. 3.
Microestrutura. 4. Cristalais - Crescimento. I. Caram
Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

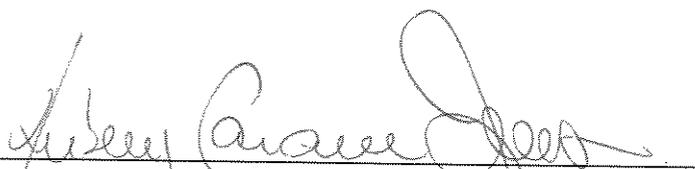
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Preparação e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ a partir de Ligas Eutéticas no Sistema Ni-Si

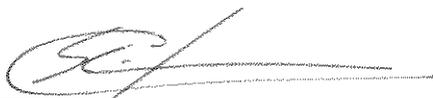
Autor : Srdjan Milenkovic

Orientador: Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais



Prof^a. Dr^a. Maria Clara Filippini Ierardi

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 13 de julho, 1998

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família

Agradecimentos

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

À minha família pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Rubens Caram Junior, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Ao Carlos Triveño Rios e Ricardo Risco Chaves pela amizade e auxílio na realização dos experimentos;

Às sras. Rita Helena B. Jacon e Cláudia S. C. Aoki, pela colaboração na caracterização das amostras;

Ao srs. Antonio Laerte Struziato, Fábio Gatamorta e José Luiz Lisboa, pela construção dos dispositivos utilizados nos experimentos;

Ao José Daniel Pisoni Cedro e Maria do Carmo Mariano Ferreira, da secretaria do DEMA;

À Capes, à FAPESP e ao FAEP-UNICAMP, pelo suporte financeiro;

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Índice

1 Introdução

1.1 Aspectos Gerais	01
1.2 Objetivos do Trabalho	03

2 Revisão da Literatura

2.1 Fundamentos de Classificação e Crescimento de Ligas Eutéicas	05
2.1.1 Crescimento de Ligas Eutéicas Regulares	11
2.2 Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Si e suas Transformações Invariantes	17
2.3 Avaliação das Estruturas Cristalinas das Fases Constituintes e do Modo de Crescimento do Eutético Ni-Ni ₃ Si	20

3 Procedimento Experimental

3.1 Elaboração das Amostras	24
3.2 Fusão das Amostras	26
3.3 Solidificação Direcional das Amostras	28
3.4 Caracterização das Amostras	31
3.4.1 Análise Microscópica	32
3.4.2 Análise Térmica	34
3.4.3 Difração de Raios-X	35
3.4.3 Ensaios Mecânicos	36

4 Resultados e Discussões

4.1 Considerações Iniciais	39
4.2 Ligas Ni-Si no Estado Bruto de Fusão	40
4.2.1 Análise Microestrutural	40
4.2.2 Análise Térmica	45
4.3 Liga Eutética Ni-Ni ₃ Si Solidificada Direcionalmente	48
4.4 Estrutura Cristalina da Liga Eutética Ni- Ni ₃ Si	59
4.5 Comportamento Mecânico da Liga Ni- Ni ₃ Si Solidificada Direcionalmente	63

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões	69
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	71

Referências Bibliográficas	72
-----------------------------------	-----------

Resumo

MILENKOVIC, Srdjan, *Preparação e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ a partir de Ligas Eutéicas no Sistema Ni-Si*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 81 p. Dissertação (Mestrado)

A busca por materiais estruturais para aplicações em temperaturas elevadas tem estimulado o interesse por ligas eutéicas. Em diversos sistemas, a estrutura eutética exibe estabilidade térmica inerente e permite obter um material compósito, com microestrutura alinhada e finamente dispersa, diretamente do fundido através da solidificação direcional. Portanto, a solidificação direcional de ligas eutéicas constitui-se em uma ferramenta atraente para produzir uma gama de materiais compósitos, evitando as operações complexas associadas às altas temperaturas envolvidas. O presente trabalho abrangeu a investigação de liga eutética Ni-Si localizada na parcela rica em Ni do diagrama de fase Ni-Si. A elaboração do presente trabalho teve como objetivo principal a investigação da microestrutura de solidificação e as características de morfologia no tocante às condições de solidificação. A caracterização das amostras, além da microscopia óptica e eletrônica de varredura, incluiu o emprego das técnicas de análise térmica, de difração de raios-x, de espectroscopia por dispersão de energia, bem como ensaios mecânicos. Os resultados obtidos indicam que a solidificação direcional do eutético Ni-Ni₃Si resulta em uma microestrutura lamelar bem alinhada, sem presença de dendritas ou colônias eutéicas. Além disso, a relação quantitativa entre o espaçamento lamelar e taxa de solidificação foi estabelecida. Os ensaios mecânicos mostraram que um material compósito de alta resistência mecânica e ductilidade razoável foi obtido. Finalmente, constatou-se que apesar da presença de uma fase intermetálica, uma estrutura com alta regularidade foi obtida.

Palavras Chave

- Ligas Eutéicas, Solidificação Direcional, Material Compósito, Microestrutura

Abstract

MILENKOVIC, Srdjan, *Preparation and Characterization of In Situ Composite Materials Based on the Ni-Si Eutectic Alloys*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 81 p. Dissertação (Mestrado)

The search for new high-temperature structural materials has stimulated much interest in eutectic alloys. The eutectic microstructure of many systems possesses inherent thermal stability and it may result in a composite material, with an aligned, finely dispersed microstructure directly from the melt by directional solidification. Thus, the directional solidification of the eutectic alloys constitutes an attractive mean of producing a variety of composite materials avoiding many of the complex processing operations. The present work is concerned with investigation of the Ni-Si eutectic alloys from the Ni-rich part of the Ni-Si phase diagram. The basic aim was to study the solidification microstructure and morphology characteristics regarding the solidification conditions. The characterization included optical and scanning electron microscopy, thermal analysis, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry and mechanical testing. The results obtained indicate that the Ni-Ni₃Si eutectic is characterized by cell and dendrite-free and well-aligned lamellar structure on a micron scale. In addition, the scaling laws of the variation in lamellar spacing with growth rate are quantitatively developed. Mechanical testing showed that the high-strength composite material with a moderate ductility was developed. Finally, despite the presence of an intermetallic phase, highly regular structure was obtained.

Key Words

- Eutectic Alloys, Directional Solidification, Composite Material, Microstructure

Lista de Figuras

Figura 2.1. Forma de interfaces sólido/líquido das fases (a) não-facetada e (b) facetada ao nível microscópico.	07
Figura 2.2. Esquema de morfologias lamelar e fibrosa.	09
Figura 2.3. Diagrama de fases binário com transformação eutética	12
Figura 2.4. Evolução da velocidade de crescimento e do superesfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar.	15
Figura 2.5. Espaçamento lamelar com valor maior que o do ponto mínimo (a) e com valor menor (b).	16
Figura 2.6. Diagrama esquemático de um defeito lamelar.	17
Figura 2.7. Diagrama de fase Ni-Si [MASSALSKI-1968]	18
Figura 2.8. Diagrama esquemático da estrutura cúbica de fase centrada (cfc) do tipo A1	22
Figura 2.9. a) Esquema da estrutura desordenada do tipo A1 do $\alpha(\text{Ni})$; b) Esquema da estrutura ordenada do tipo $L1_2$ de Ni_3Si .	23
Figura 3.1. Forno de fusão a arco: (a) diagrama esquemático b) forno pronto para operação.	27
Figura 3.2. Forno de solidificação direcional de ligas de alto ponto de fusão; (a) diagrama esquemático e (b) forno em operação.	30
Figura 3.3. Lingote da liga Ni-Ni ₃ Si após a solidificação direcional.	31
Figura 3.4. Diagrama esquemático dos cortes realizados em cada lingote	32
Figura 4.1. Microestrutura das ligas com composição a) hipoeutética e b) hipereutética	41

Figura 4.2. Microestrutura da liga eutética Ni-Si no estado bruto de fusão.	43
Figura 4.3. Formação da estrutura eutética a partir da fase Ni ₃ Si.	44
Figura 4.4. Formação da estrutura eutética a partir da fase αNi.	44
Figura 4.5. Curva de aquecimento da liga eutética Ni-Si obtida através DTA.	46
Figura 4.6. Curvas de aquecimento e resfriamento da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente, obtidas através de DSC.	47
Figura 4.7. Influência da taxa de resfriamento na temperatura de transformação eutética.	48
Figura 4.8. Microestrutura da região próxima à extremidade superior da liga eutética solidificada direcionalmente - corte transversal.	50
Figura 4.9. Microestrutura da região próxima à extremidade lateral da liga eutética solidificada direcionalmente - corte longitudinal.	50
Figura 4.10. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento V = 0,65 cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.	52
Figura 4.11. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento V = 1,15 cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.	53
Figura 4.12. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento V = 1,40 cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.	54
Figura 4.13. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento V = 1,65 cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.	55
Figura 4.14. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento V = 2,0 cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.	56
Figura 4.15. Variação do espaçamento lamelar em função da taxa de solidificação, V.	58
Figura 4.16. Distribuição do espaçamento lamelar em função da taxa de solidificação.	59
Figura 4.17. Difractogramas da liga eutética Ni-Si: a) no estado bruto de fusão e b) solidificada direcionalmente	61

Figura 4.18. Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura.	64
Figura 4.19. Curvas de deformação da liga eutética Ni-Si e níquel puro.	65
Figura 4.20. Microestrutura da liga eutética Ni-Si deformada à frio.	67

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Relação entre taxas de crescimento K_{hkl} , em função da entropia de fusão para cristais cúbicos [JACKSON-1968].	08
Tabela 3.1 Composição química das ligas propostas para realização desse trabalho.	25
Tabela 4.1 Temperaturas de transformações de fases da liga eutética Ni-Si.	46
Tabela 4.2 Composições das fases presentes em liga de composição eutética.	63
Tabela 4.3 Microdureza das ligas Ni-Si processadas sob diferentes condições e composições.	67

Nomenclatura

Letras Latinas

A	Átomos do elemento A
A_α	Constante relativa ao efeito Gibbs-Thomson
A_β	Constante relativa ao efeito Gibbs-Thomson
a	Parâmetro de rede (m)
B	Átomos do elemento B
C	Composição - componente B (peso %)
C_L	Composição do líquido na interface sólido/líquido
D	Média dos comprimentos das diagonais usado em ensaios de dureza (μm)
d_{hkl}	Distância interplanar entre os átomos em sólidos cristalinos (m)
E	Eutético
F	Carga utilizada para provocar impressão em ensaio de dureza (g)
HV	Microdureza Vickers (kg/mm^2)
K_1	Constante termofísica do material
K_2	Constante termofísica do material
K_{hkl}	Fator de crescimento
k	Constante de Boltzmann (J /K)
k_0	Coefficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
L	Líquido
$L1_2$	Tipo de estrutura
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 %)
mC16	Símbolo de Pearson
R	Constante dos gases (J/mol.K)
r	Raio de curvatura interfacial (m)
S	Sólido
S_α	Meia espessura da fase α (m)
S_β	Meia espessura da fase β (m)
s_f	Entropia de fusão (J/molK)

T_E	Temperatura eutética (K)
T_f	Temperatura de fusão (K)
t	Tempo (s)
V	Velocidade ou taxa de crescimento (m/s)
x	Distância ao longo da interface líquido/sólido

Letras Gregas

$\alpha(Ni)$	Fase alfa
α	Parâmetro de Jackson sobre o crescimento
β	Fase beta
ΔT	Superesfriamento na interface sólido/líquido (K)
ΔT_D	Superesfriamento constitucional (K)
ΔT_C	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
ΔT_K	Superesfriamento cinético (K)
λ	Espaçamento lamelar (m)
λ	Comprimento de onda λ na técnica de difração de raios-X (m)
θ	Ângulo de incidência de raios-X (°)
ξ	Fator cristalográfico

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos Gerais

A necessidade de propriedades mecânicas específicas pode ser considerada como a força motora no desenvolvimento dos materiais compósitos avançados. Tais materiais encontram aplicação em ramos bastante distintos, como na indústria aeronáutica, na indústria automobilística ou na medicina. A definição de material compósito é bastante ampla e a grande maioria desses materiais é constituída de uma fase envolvida por uma matriz, como forma de alcançar características e propriedades particulares. Em um material compósito, as fases constituintes não se dissolvem uma na outra e podem ser identificadas por uma interface bem definida entre as mesmas [Smith, 1990].

Os materiais compósitos são usualmente classificados de acordo com o tipo de matriz, e portanto, são denominados de compósitos de matriz polimérica (CMP), de compósitos de matriz metálica (CMM) e de compósitos de matriz cerâmica (CMC). Um subgrupo dos CMM são os compósitos de matriz intermetálica (CMI). Em geral, os CMI exibem matriz constituída por aluminetos ou silicetos. Enquanto os materiais compósitos de matriz polimérica abrangem o tipo de compósito mais utilizado industrialmente, os de matriz metálica podem ser considerados como aqueles com grande potencial para uso em um futuro próximo. Por outro lado, os compósitos de matriz cerâmica e os de matriz intermetálica constituem-se, atualmente, em objeto de pesquisa, pois sua baixa tenacidade à temperatura ambiente, limita a aplicação dos mesmos. Porém, aplicações potenciais desses materiais residem na confecção de componentes e dispositivos para temperaturas de trabalho elevadas.

Os materiais compósitos podem ser classificados também, em função do modo de sintetização das fases constituintes. A primeira classe representa os sistemas polifásicos onde o elemento de reforço é sintetizado dentro da matriz durante a fabricação e, devido a sua forma de obtenção, são denominados materiais compósitos *in situ*. Em contraste, no caso dos materiais compósitos *ex situ*, a fase de reforço é sintetizada separadamente, e subseqüentemente, inserida dentro matriz, durante um processo secundário, como por exemplo, no método de infiltração ou no processamento de pós [Aikin, 1997].

Uma das técnicas mais interessantes de preparação de materiais compósitos *in situ* consiste na aplicação da técnica de solidificação direcional de ligas de composição eutética. Em 1960, Kraft [Kraft, 1960] propôs que essa técnica de processamento poderia ser utilizada em ligas eutéticas, o que resultaria na formação de duas ou mais fases sólidas. A proposta de Kraft despertou grande interesse, tanto na compreensão dos fenômenos presentes no processo de solidificação de eutéticos, como também, no desenvolvimento tecnológico dos compósitos *in situ* para aplicações industriais.

Através da transformação eutética é possível obter duas ou mais fases sólidas, crescendo mutuamente e em alguns casos de forma cooperativa. Em diversos sistemas, o crescimento eutético resulta na mistura de duas fases com características próprias, o que pode resultar em propriedades interessantes, principalmente, as mecânicas [Galasso, 1967]. Como as fases formadas durante a reação eutética exibem equilíbrio próximo ao termodinâmico, a estrutura eutética, teoricamente, não apresenta reações interfaciais entre suas fases. Tal situação mostra-se perfeita na preparação de materiais compósitos para uso em altas temperaturas, principalmente, no caso dessa reação produzir compostos intermetálicos de alto ponto de fusão.

Os compostos intermetálicos podem ser definidos como materiais monofásicos, com a rede cristalina distinta daquelas dos seus elementos constituintes. Eles constituem uma classe única de materiais que formam estruturas cristalinas ordenadas de longo alcance. Suas estruturas cristalinas podem ser formadas por duas ou mais subredes, cada uma formada por átomos distintos [Fleisher, 1989]. A busca por materiais estruturais para aplicações em temperaturas elevadas tem levado ao estudo desses compostos, pois os mesmos apresentam

um número elevado das características atraentes, tais como: baixa densidade, alto módulo de elasticidade e alta resistência à oxidação e à fluência [Metham, 1991]. Entretanto, uma das características principais desse tipo de material é a baixa tenacidade à fratura em baixas temperaturas.

Uma maneira interessante de modificar tal característica seria a adição de outra fase ao composto intermetálico, o que pode ser alcançado através de uma reação eutética. Por exemplo, o sistema Ni-Si exibe transformação eutética junto à composição Ni-11,5% em peso de Si, que resulta em duas fases: o composto intermetálico Ni₃Si e a solução sólida de silício em Ni. Considerando que na literatura existem pouquíssimas informações sobre este sistema e que, o níquel é reconhecido como um metal dúctil e o Ni₃Si como um composto frágil, de alta resistência mecânica, seria bastante oportuno avaliar a microestrutura de solidificação dessa liga, bem como suas propriedades mecânicas.

1.2 Objetivos de Trabalho

Como forma de examinar a possibilidade de emprego do compósito *in situ* Ni-Ni₃Si como o material estrutural para altas temperaturas, estabeleceu-se como objetivo principal do presente trabalho, a preparação e caracterização da liga eutética Ni-Ni₃Si no tocante à microestrutura de solidificação e a suas características básicas. Tal objetivo será alcançado mediante a elaboração das seguintes tarefas:

- a. Análise teórica do modo de crescimento da liga eutética Ni-Ni₃Si;
- b. Preparação de amostras com composição eutética e próximas à composição eutética do sistema Ni-Ni₃Si;
- c. Estudo do modo de solidificação da liga eutética e da morfologia de suas fases constituintes no estado bruto de fusão;
- d. Obtenção de estruturas eutéticas com microestruturas controladas no tocante à direção e à taxa de crescimento;
- e. Estudo da microestrutura de solidificação, do modo de crescimento eutético e da morfologia das fases sólidas de ligas do sistema Ni-Ni₃Si obtidas por solidificação direcional;

- f. Avaliação da influência da taxa de solidificação na microestrutura eutética do sistema Ni-Ni₃Si;
- g. Caracterização das estruturas eutéticas solidificadas direcionalmente no tocante a propriedades mecânicas básicas.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Capítulo 2

Revisão da Literatura: Crescimento do Eutético Ni-Ni₃Si

A obtenção e solidificação direcional do eutético Ni-Ni₃Si, bem como a interpretação dos resultados obtidos, torna necessária a revisão dos princípios básicos de classificação e crescimento de ligas eutéticas, bem como é essencial conhecer detalhes do sistema Ni-Si, na região rica em Ni e as principais características de suas fases nessa região. Em função dessa necessidade, a seguir são abordados os fenômenos ligados à solidificação de ligas eutéticas, o diagrama de fases Ni-Si e elaborada uma previsão, baseada em conceitos teóricos e empíricos, do modo de crescimento do eutético Ni-Ni₃Si.

2.1. Fundamentos de Classificação e Crescimento de Ligas Eutéticas

A reação eutética permite obter microestruturas de solidificação bastante diversas, que resultam, principalmente, das características das fases formadas e das condições de processamento aplicado. Essa variedade microestrutural é muito ampla, o que restringe tentativas de classificar essas ligas de uma maneira eficiente e completa. Nas últimas décadas, um número significativo de procedimentos de classificação das ligas eutéticas foi proposto. Grande parcela dessas propostas foi elaborada a partir de dados experimentais obtidos em condições laboratoriais com poucos recursos e assim, a validade e aplicabilidade delas podem ser questionadas.

As primeiras tentativas de classificação das ligas eutéticas foram realizadas há mais de 80 anos. Lamplough e Scott [Lamplough, 1914] estudaram um número extenso de sistemas eutéticos e acabaram por resumir suas observações na separação de microestruturas eutéticas em

duas classes principais: normal e anormal. Tal classificação estava de acordo com a classificação posteriormente proposta por Scheil [Scheil, 1946]. A variedade das morfologias observadas em microestruturas eutéticas inspirou diversas tentativas de desenvolver propostas de classificação mais elaboradas. Brady [Brady, 1922] e Portevin [Portevin, 1923], trabalhando independentemente, classificaram as estruturas eutéticas como lamelar, fibrosa e irregular. Brady tentou explicar as estruturas observadas considerando o efeito da tensão superficial, enquanto Portevin observou que a energia superficial é apenas um dentre diversos parâmetros que determinam o mecanismo de crescimento. Pode-se dizer que, de um modo geral, estas classificações iniciais foram baseadas em diferentes características morfológicas da microestrutura. Posteriormente, observou-se que esse critério de classificação não era suficiente. Segundo Hogan, Kraft e Lemkey [Hogan, 1968], apenas em meados dos anos 50 é que foi possível conceber os fundamentos envolvidos na formação de microestruturas eutéticas. O trabalho pioneiro nesse sentido foi desenvolvido por Scheil [Scheil, 1954]. Esse trabalho introduziu o modo de crescimento de cristais como critério principal de separar as microestruturas, o que resultou na proposta de classificação das microestruturas eutéticas como normais ou anômalas. Microestruturas normais foram definidas como aquelas onde uma das fases encontra-se arranjada de forma ordenada e com a mesma morfologia, em uma matriz constituída pela outra fase. Essas microestruturas foram classificadas como lamelares ou fibrosas e são obtidas pelo crescimento simultâneo das duas fases do eutético. Nesta forma de classificação, as fases podiam crescer de forma paralela, uma em relação a outra, apresentando a mesma velocidade de crescimento. Estruturas anômalas foram classificadas como aquelas onde as fases exibiam diferentes taxas de crescimento. Nos seus estudos, Scheil considerou a presença de contornos de grão como principal critério para distinguir as estruturas normais das estruturas anômalas. Mais um critério de se distinguir duas classes de estruturas, proposto por Scheil, foi a relação entre orientações cristalográficas das duas fases. Ele observou que ausência dessa relação em eutéticos anômalos evidencia o seu modo de crescimento.

Em 1966, Hunt e Jackson [Hunt, 1966] publicaram o trabalho que é considerado como a base fundamental para o estudo de ligas eutéticas. Essa classificação relaciona a estrutura eutética com o modo de crescimento das fases constituintes. Porém, em seu trabalho anterior sobre ligas monofásicas, Jackson [Jackson, 1958] dividiu as mesmas em dois grupos: fases que durante o crescimento exibem interface sólido/líquido facetadas (*f*), e fases com interface sólido/líquido não facetadas (*nf*), conforme ilustra a figura 2.1

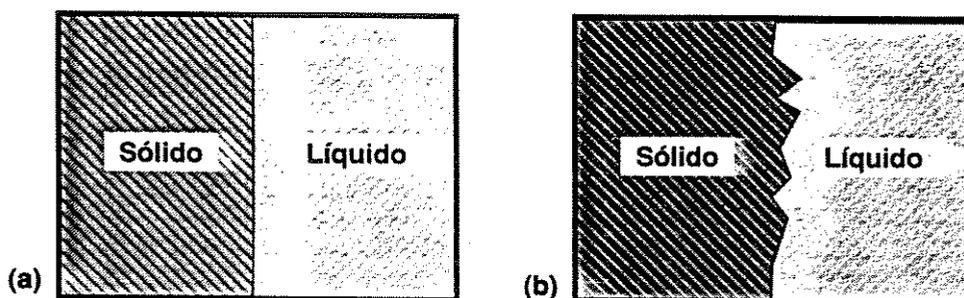


Figura 2.1. Forma de interfaces sólido/líquido das fases (a) não-facetada e (b) facetada, ao nível microscópico.

Essa classificação em fases facetadas e não facetadas é baseada na morfologia da interface sólido/líquido durante o crescimento. No caso de fases não facetadas, os átomos podem agregar-se em qualquer lugar na superfície do cristal, ou seja, não existe direção de crescimento preferencial. Quanto à cristalografia, esses tipos de fase solidificam isotropicamente. Como o crescimento é controlado totalmente por difusão, não existe obstáculo para a transferência de átomos do líquido para o sólido, e portanto, a componente cinética do super-resfriamento interfacial é baixa e pode ser desprezada na análise do crescimento eutético. Por outro lado, no caso de fases facetadas, os átomos se agregam primeiro aos planos cristalinos com índices de Miller elevados. Isso significa que os mesmos crescem mais rápido e a superfície do cristal fica confinada aos planos cristalinos com índices de Miller de baixo valor. Como nesse caso existem dificuldades de agregação dos átomos, os defeitos superficiais são de grande importância, pois eles aumentam o número de ligações possíveis entre o átomo agregado e o cristal. Porém, apenas os defeitos que não podem ser eliminados durante o crescimento, como as discordâncias em cunha, limites de maclas, facilitam a agregação dos átomos. Entretanto, para a formação desses defeitos super-resfriamentos cinéticos elevados são necessários. Um fato interessante a ser notado é que a fase facetada tem interface rica em facetas ao nível microscópico e plana ao nível atômico. Por outro lado, a fase não facetada exhibe interface plana ao nível microscópico e irregular ao nível atômico. De fato, é essa característica que torna a agregação dos átomos ao longo de toda interface mais fácil e independente da orientação do cristal. Segundo Jackson [Jackson, 1958], esses dois tipos de morfologias de crescimento podem ser distinguidos pelo valor do parâmetro α , que depende da estrutura cristalina e de propriedades termofísicas da própria fase. Ele é dado por:

$$\alpha = \frac{S_f}{R} \xi \quad (2.1)$$

onde s_f é a entropia de fusão, R é a constante dos gases e ξ é um fator cristalográfico com valor próximo a unidade, sendo a entropia, a única variável. Materiais como compostos intermetálicos, materiais cerâmicos e semicondutores têm valores elevados de entropia de fusão ($\alpha > 2$) e conseqüentemente, exibem interfaces facetadas durante a solidificação. Por outro lado, materiais com baixos valores de entropia de fusão ($\alpha < 2$), apresentam interfaces não facetadas, como é caso dos metais [Kurz, 1992]. A tabela 2.1 apresenta valores do fator de crescimento em função da entropia de fusão. Observa-se que com o aumento da entropia de fusão, a diferença entre as fatores de crescimento de planos cristalinos com baixos e altos índices de Miller aumenta também. No caso de super-resfriamentos baixos, no tocante à temperatura de fusão, a taxa de crescimento pode ser calculada a partir da expressão:

$$V_{hkl} = K_{hkl} \Delta T \quad (2.2)$$

onde K_{hkl} é denominado de fator de crescimento. Pode-se notar que o aumento da entropia de fusão resulta no aumento da relação entre $V_{(111)}$ e $V_{(100)}$, e menor será a taxa global de crescimento. Conseqüentemente, o crescimento de materiais com elevados valores de α será confinado aos planos da família $\{100\}$.

Tabela 2.1. Relação entre fator de crescimento K_{hkl} , em função da entropia de fusão para cristais cúbicos [Jackson, 1968].

Entropia de fusão, α	K_{100}	K_{111}	K_{111}/K_{100}
1	0,2	0,1	0,5
5	0,007	0,01	1,4
10	0,000005	0,0001	20,0

Baseando-se na teoria de Jackson [Jackson, 1958], Hunt e Jackson [Hunt, 1966] classificaram as ligas eutéticas, em função da natureza das fases constituintes, em três categorias diferentes:

- Ligas eutéticas com fases não facetada/não facetada (nf/nf);
- Ligas eutéticas com fases facetada/não facetada (f/nf);
- Ligas eutéticas com fases facetada/facetada (f/f).

Esta classificação é considerada como a mais aceita dentro da teoria de transformação eutética e as características de crescimento em cada categoria são distintas das demais.

Na primeira categoria, as duas fases constituintes do sistema eutético possuem um baixo valor de entropia de fusão, e portanto, ambas crescem de maneira não facetada com super-resfriamento cinético desprezível. Portanto, o crescimento é inteiramente controlado pela difusão térmica e de soluto, o que torna possível a previsão do modo de crescimento a partir das equações de difusão. Como ambas as fases são do tipo não facetado, o crescimento de cada uma delas acontece lado a lado, de maneira adjacente. Ambas crescem com a mesma velocidade, permitindo que exista um perfeito acoplamento entre elas. Essas condições de crescimento permitem também, o movimento perfeito de átomos na fase líquida à frente da interface de solidificação. A direção de crescimento, neste caso, depende diretamente da direção em que ocorre a extração de calor na interface sólido/líquido e da natureza da difusão atômica dos constituintes na fase líquida. Quanto à morfologia da microestrutura, podem ser obtidos dois tipos: lamelar e fibrosa, conforme é mostrado esquematicamente na figura 2.2.

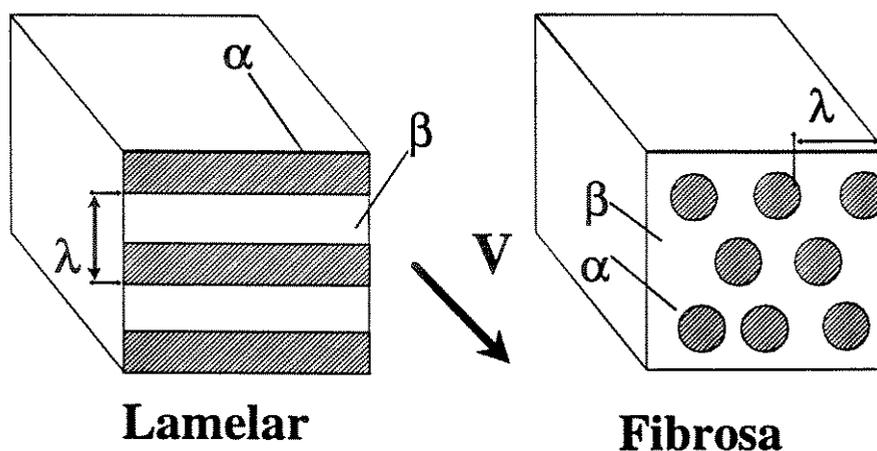


Figura 2.2. Esquema de morfologias lamelar e fibrosa.

O tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases, sendo que, frações volumétricas próximas produzem microestruturas lamelares, enquanto que no caso contrário, microestruturas fibrosas. Isso pode ser explicado pelo fato que em caso de baixa razão entre as frações volumétricas ($<0,3$), a energia interfacial é menor para morfologia fibrosa de que para a morfologia lamelar. Nas estruturas do tipo lamelar, as fases estão presentes na forma de

placas e dispostas umas sobre as outras. Por outro lado, nas estruturas fibrosas, uma das fases, a de menor fração volumétrica, é envolvida pela matriz. Com relação à solidificação unidirecional de ligas deste grupo, é possível a obtenção de estruturas constituídas por fibras ou lamelas muito bem alinhadas, uma em relação as outras, com a direção de resfriamento. Assim, os materiais obtidos são denominados como materiais compósitos *in situ*, pois a estrutura composta é obtida em uma única etapa.

Com relação às ligas eutéticas do tipo não facetada/facetada, pode-se afirmar que as mesmas são bastante comuns. Dentro esta categoria encontra-se a maioria das ligas com potencial para aplicação industrial, incluindo o ferro fundido e a liga Al-Si. A fase não facetada, usualmente, representa a fase de maior fração volumétrica e é denominada de matriz do material. A fase em menor quantidade é a fase facetada, normalmente constituída por carbeto ou intermetálicos, e apresenta-se na forma de fibras ou lamelas. Neste caso podem ser encontradas tanto estruturas anômalas como regulares, dependendo das condições do crescimento e de características dos materiais envolvidos. Aplicando baixas velocidades de solidificação e mantendo a interface sólido/líquido plana, pode-se obter as estruturas regulares, semelhante às mencionadas no grupo anterior. Porém, as condições para manter a interface sólido/líquido microscopicamente plana são muito difíceis e envolvem grandes dificuldades, pois cada fase tem características distintas de crescimento. Por exemplo, uma fase facetada com elevado super-resfriamento cinético pode estabelecer liderança sobre a outra fase com menor entropia de fusão, tornando a manutenção de uma interface plana impossível. Nesse caso, a anisotropia de crescimento da fase facetada pode acarretar na degeneração da estrutura regular.

As ligas eutéticas com fases facetada/facetada são as mais complexas de analisar-se. Neste tipo de liga eutética, as duas fases possuem um valor de entropia de fusão elevado e apresentam crescimento com morfologia facetada. Devido ao mecanismo de crescimento de fases, mesmo com crescimento simultâneo, elas evoluem de maneira independente uma da outra. Conseqüentemente, as ligas desta categoria exibem estruturas compostas de cristais com orientações diferentes. Mesmo que as fases cresçam de modo cooperativo, não necessariamente ocorre o contato como ocorria nos casos anteriores, pois cada uma das fases cresce ao longo de suas direções preferenciais. Neste caso, as estruturas resultantes são do tipo regular complexa ou irregular. Como não existe a possibilidade de produzir-se microestruturas regulares, a aplicação de ligas deste grupo como materiais compósitos torna-se inviável.

A divisão proposta por Hunt e Jackson [Hunt, 1966] apresenta algumas limitações. Primeiro, o critério de entropia é baseado no comportamento de materiais puros e não envolve nenhum parâmetro que considere o possível efeito de uma fase na outra e vice-versa. Também, a literatura apresenta uma série de sistemas onde seria esperado um crescimento não regular, e na verdade, são obtidas microestruturas com orientação e distribuição das fases bem definidas [Elliott, 1977]. Outro ponto questionável de sua classificação é a dificuldade de se estimar a entropia de fusão dos componentes dos sistemas. Para executar este cálculo torna-se necessário estabelecer a variação da entropia em função da composição e da temperatura. No caso dos compostos intermetálicos, o problema é ainda mais delicado, pois eles possuem entropias de fusão raramente conhecidas e difíceis de serem estimadas corretamente [Fisher, 1978].

2.1.1 Crescimento de Ligas Eutéicas Regulares

As ligas de composição eutética apresentam um mecanismo de crescimento bastante peculiar, que envolve um tipo de redistribuição de soluto bastante diferente dos presentes em outros sistemas metálicos. Esse mecanismo é também responsável pela diversidade de microestruturas encontradas nestas ligas. A melhor compreensão deste mecanismo pode ser obtida analisando um diagrama de fases com reação eutética. O comportamento dos eutéticos resultante de sistemas multi-componentes e mais complexos, típicos de materiais utilizados industrialmente, pode ser previsto a partir da presente análise.

A figura 2.3 apresenta esquema de um diagrama de fases binário com transformação eutética. Na fase líquida existe completa miscibilidade de elementos A e B, enquanto na fase sólida, a miscibilidade é parcial. As fases sólidas α e β , e a fase líquida coexistem em equilíbrio apenas no ponto E (C_E , T_E). A liga com composição eutética, C_E , é a única que transforma-se em sólido à temperatura constante, transformando-se em duas fases sólidas, α e β . Todas as outras solidificam dentro um intervalo de temperatura. Para uma compreensão do comportamento das fases sólidas durante o crescimento, a análise do processo de solidificação será executada sob as seguintes considerações:

- A morfologia da interface sólido/líquido é a mais simples, isto é, aquela existente no crescimento de um eutético lamelar;
- O problema é analisado em apenas duas dimensões;

- Durante o processo, a interface é isotérmica e mantida pouco abaixo da temperatura eutética T_E , com super-resfriamento constante;
- As fases α e β crescem perpendicularmente à interface sólido/líquido e paralela à direção de crescimento.

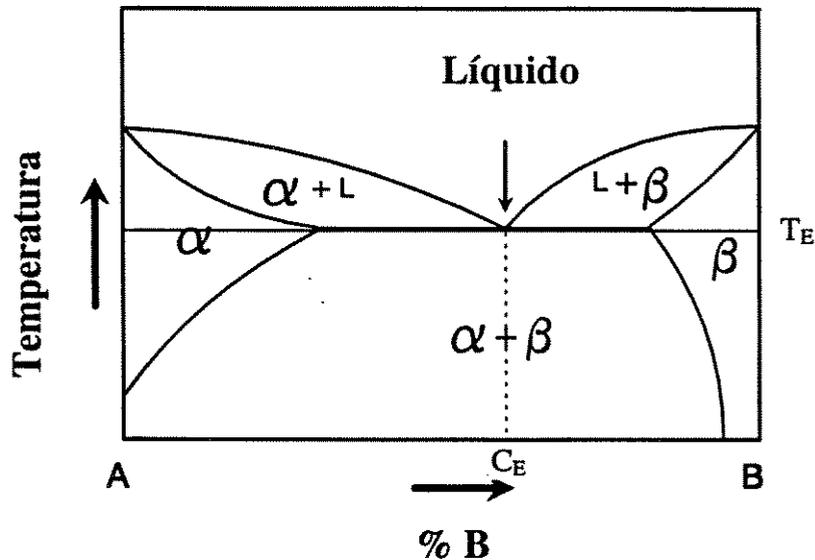


Figura 2.3. Diagrama de fases binário com transformação eutética

Quando a nucleação ocorre e a solidificação inicia-se, surgem duas fases sólidas, α e β , com composições distintas da apresentada pelo líquido. As fases α e β crescem pela redistribuição de átomos dos tipos A e B. A razão entre estes dois tipos corresponde à composição química das mesmas. Como a fase α é rica no elemento A, ela vai necessitar de poucos átomos B. Assim sendo, para a formação da fase α , a concentração de átomos do tipo B na frente da interface deve decrescer em relação à composição eutética. Conseqüentemente, o excesso de átomos B será rejeitado para o líquido, formando uma região rica em B na parte líquida à frente da fase α . Da mesma maneira, o crescimento da fase β envolve a diminuição da concentração de átomos A, e o acúmulo dos mesmos na região líquida junto à interface. Como a rejeição dos átomos é resultado da partição de soluto, a quantidade de átomos rejeitados durante a formação de cada fase pode ser calculada através do diagrama de fases. O resultado dessa rejeição simultânea de átomos na interface sólido/líquido leva ao aumento da concentração de átomos do tipo A e B à frente das fases β e α , respectivamente. Esse acúmulo continua até provocar um fluxo do material rejeitado transversalmente ao longo de interface sólido/líquido.

Assim, o crescimento será sustentado, pois a formação de uma fase requer o tipo de átomo que a outra rejeita. Dessa forma, a taxa de solidificação global depende da difusão de curto alcance, e a difusão de longo alcance pode ser desprezada. Devido a sua natureza, o processo é denominado de crescimento cooperativo.

Com o acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial ocorrerá alterações constitucionais no mesmo, o que provoca alterações na temperatura de transformação eutética. Assim, a transformação eutética ocorrerá em temperaturas menores que a temperatura eutética, T_E , ou seja, o líquido interfacial estará super-resfriado. A intensidade de super-resfriamento governa as características do crescimento eutético e, portanto, é fundamental determiná-la.

A presença de um gradiente de soluto lateral durante o crescimento em regime estacionário diminui a temperatura da interface em uma quantia ΔT_d . A intensidade ΔT_d depende da diferença entre a concentração do líquido interfacial C_l e a concentração eutética C_E e varia ao longo de interface. A temperatura da interface calculada a partir da equação que governa o fluxo de soluto deve corresponder a aquela calculada pela equação de difusão de calor. Os cálculos mostram que quando a largura das lamelas é pequena e como a condutibilidade térmica dos metais é grande, a variação da temperatura ao longo de interface é pequena, e a mesma pode ser considerada isotérmica. Conseqüentemente, para que as duas equações mencionadas sejam compatíveis, a interface tem que ser curva, e não plana. Essa curvatura também provoca o super-resfriamento ΔT_C que contribui para o super-resfriamento global da interface. Somando essas duas contribuições, ΔT_d e ΔT_C , e considerando que o super-resfriamento cinético ΔT_K é desprezível, obtêm-se o super-resfriamento total da interface. A equação que relaciona o fluxo de soluto com o fluxo de calor é baseada na condição que o potencial químico deve ser igual nos dois lados de interface [Lesoult, 1969], e é dada por:

para $0 < x < S_\alpha$:

$$\Delta T = -m_\alpha (C_E - C_L) + \frac{A_\alpha}{r} \quad (2.4)$$

para $S_\alpha < x < S_\alpha + S_\beta$:

$$\Delta T = -m_\beta (C_E - C_L) + \frac{A_\beta}{r} \quad (2.5)$$

onde m_α e m_β são as inclinações das linhas liquidus, C_L é a composição em qualquer ponto da interface, r é a curvatura da interface no mesmo ponto, A_α e A_β são constantes relativas ao efeito Gibbs-Thomson e x é a distância ao longo de interface.

Considerando as equações 2.4 e 2.5, pode-se concluir que o super-resfriamento total da interface sólido/líquido (ΔT) em função da taxa de crescimento (V) e do espaçamento lamelar (λ) pode ser dado pela relação:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda} \quad (2.6)$$

onde K_1 and K_2 são constantes determinadas a partir do diagrama de fases e de dados termofísicos dos materiais envolvidos.

A análise da equação 2.6 revela que o super-resfriamento total não é único, pois ele depende do produto entre o espaçamento lamelar e a taxa de crescimento. Esse fato mostra a necessidade de considerar uma condição adicional de crescimento. A solução do problema é encontrada através das hipóteses utilizadas por Zener e Tiller, descritas como condição de crescimento extrema [Jackson, 1966]. De acordo com o critério de crescimento em condições extremas, o crescimento eutético ocorre com super-resfriamento interfacial mínimo ou com taxa de crescimento máxima. Assim, se a primeira derivada do super-resfriamento total é igualada a zero, as seguintes relações entre ΔT , λ e V , são obtidas:

$$\lambda^2 V = \frac{K_2}{K_1} \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta T}{\sqrt{V}} = 2\sqrt{K_1 K_2} = K_3 \quad (2.8)$$

$$\Delta T \lambda = 2K_2 \quad (2.9)$$

A evolução da taxa ou velocidade de crescimento e do super-resfriamento interfacial, em função do espaçamento lamelar, obtidos a partir da equação 2.6, são ilustrados, de maneira qualitativa, na figura 2.4.

A relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, obtida sob crescimento em condições extremas corresponde a um dos resultados mais interessantes e mais importantes da teoria de Jackson e Hunt. Essa teoria

indicou a existência dos limites inferior e superior para o crescimento lamelar em regime estacionário, mas o ponto exato da curva em que o crescimento estabiliza-se está associado ao trabalho de Zener, onde o crescimento ocorre em condições que correspondem ao ponto extremo da curva. Essa proposta foi intuitiva e foi tratada com desconfiança, pois não apresentou um mecanismo viável de ajustes do espaçamento lamelar com variações das condições de crescimento. Cahn [Cahn, 1960] sugeriu que as lamelas são instáveis quando as condições de crescimento são à esquerda do ponto extremo da figura 2.4. Este argumento pode ser compreendido analisando a figura 2.5.

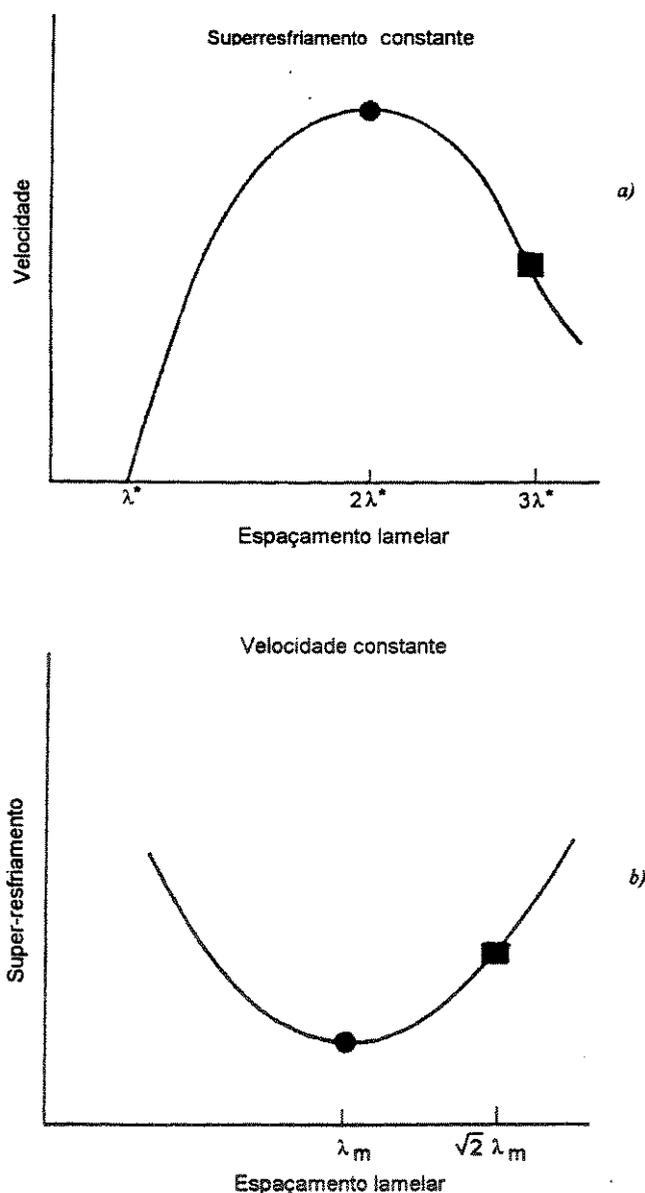


Figura 2.4. Evolução da velocidade de crescimento e do super-resfriamento interfacial em função do espaçamento lamelar.

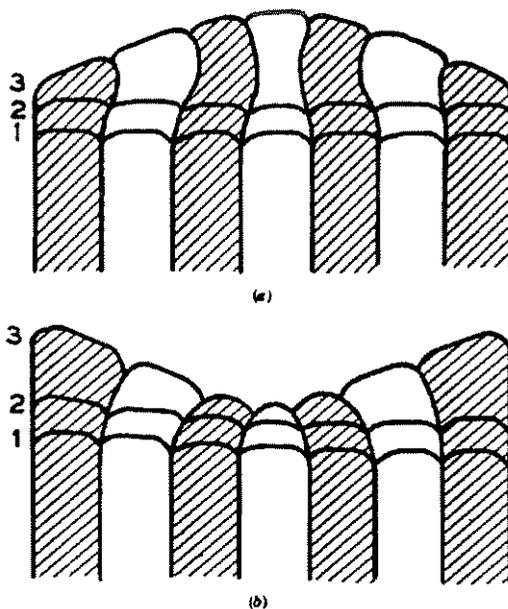


Figura 2.5. Espaçamento lamelar com valor maior que o do ponto mínimo (a) e com valor menor (b). A posição 1 mostra as lamelas crescendo regularmente. A posição 2 mostra a formação de lamelas mais estreitas no centro, e a posição 3, a mudança da forma interfacial em função do super-resfriamento. Em (a), a mudança de forma estabiliza a interface, enquanto em (b), não estabiliza, e conseqüentemente, a lamela desaparece [Jackson, 1966].

Se o espaçamento médio está do lado direito do ponto mínimo, a redução local de espaçamento provoca a diminuição do super-resfriamento local e modifica a forma da interface (posições 2 e 3 na figura 2.5), o que estabiliza as lamelas. Por outro lado, se o espaçamento médio está do lado esquerdo do ponto mínimo, a redução local de espaçamento provoca o aumento do super-resfriamento local e a modificação da forma da interface não estabiliza as lamelas, ou seja, as lamelas ficam mais estreitas devido à tendência de crescer perpendicularmente à interface. Jackson e Hunt relacionaram a estabilidade do espaçamento lamelar com os defeitos lamelares. Eles introduziram o critério microestrutural de estabilidade das lamelas, considerando que o espaçamento é controlado pela presença de um tipo de defeito, denominado como terminação lamelar (figura 2.6). Assim, quando uma terminação desloca-se para a esquerda, o espaçamento diminui, e ao contrário, quando desloca-se para a direita, o espaçamento aumenta. Isto significa que no caso em que o espaçamento médio é maior que o mínimo (condições de crescimento à direita do ponto mínimo), a terminação moverá à esquerda,

tentando diminuir o espaçamento médio, isto é, tentando aproximar às condições extremas. Assim, Jackson e Hunt concluíram que a estabilidade é atingida quando o defeito é estacionário.

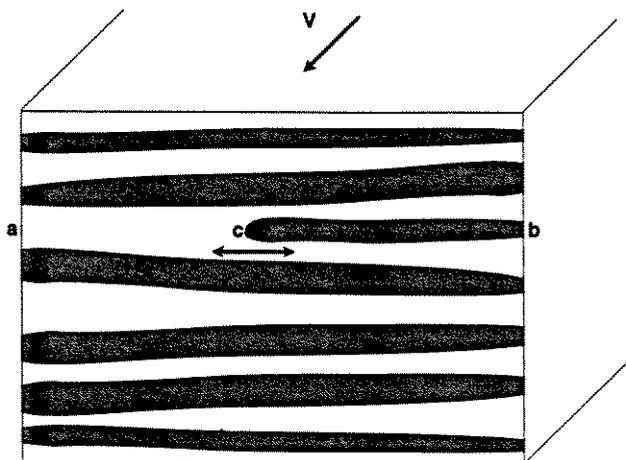


Figura 2.6. Diagrama esquemático de um defeito lamelar. A direção de crescimento é normal ao papel.

2.2. Avaliação do Diagrama de Fases Ni-Si e suas Transformações Invariantes

O diagrama de fase Ni-Si foi analisado pela primeira vez por Okamoto [Okamoto, 1936]. Tal trabalho indicou que a fase β , Ni_3Si , tem três modificações. Entretanto, não foi abordada, detalhadamente, a relação entre as mesmas. O diagrama de fase mais atualizado do sistema Ni-Si (figura 2.7) é baseado nos trabalhos de Okamoto [Okamoto, 1936], Aalberts [Aalberts, 1962], Yamaguchi [Yamaguchi, 1963], e Oya [Oya, 1983] para as linhas líquidus e sólidas, e nos dados de Okamoto [Okamoto, 1936], Aalberts [Aalberts, 1962], Yamaguchi [Yamaguchi, 1963], Gray [Gray, 1964], Badtiev [Badtiev, 1974] e Oya [Oya, 1983] para o equilíbrio no estado sólido.

Em uma determinada temperatura, de acordo com a regra das fases de Gibbs, para os sistemas binários sob pressão constante, em estado de equilíbrio, podem coexistir no máximo três fases. Nesse caso, o número de variáveis que podem ser modificadas sem causar a mudança de estado é zero, ou seja, o grau de liberdade é zero. Isso significa que a transformação ocorre à temperatura constante. A transformação, ou reação que ocorre nas condições citadas é denominada de reação invariante, pois ocorre à temperatura constante. Dentro do diagrama de fases do sistema Ni-Si, existem várias reações invariantes, sendo, três polimórficas, três

congruentes, três peritéticas, duas peritetóides, quatro eutéticas e quatro eutetóides. Nesse trabalho foram analisadas as ligas que solidificam através de reações eutéticas.

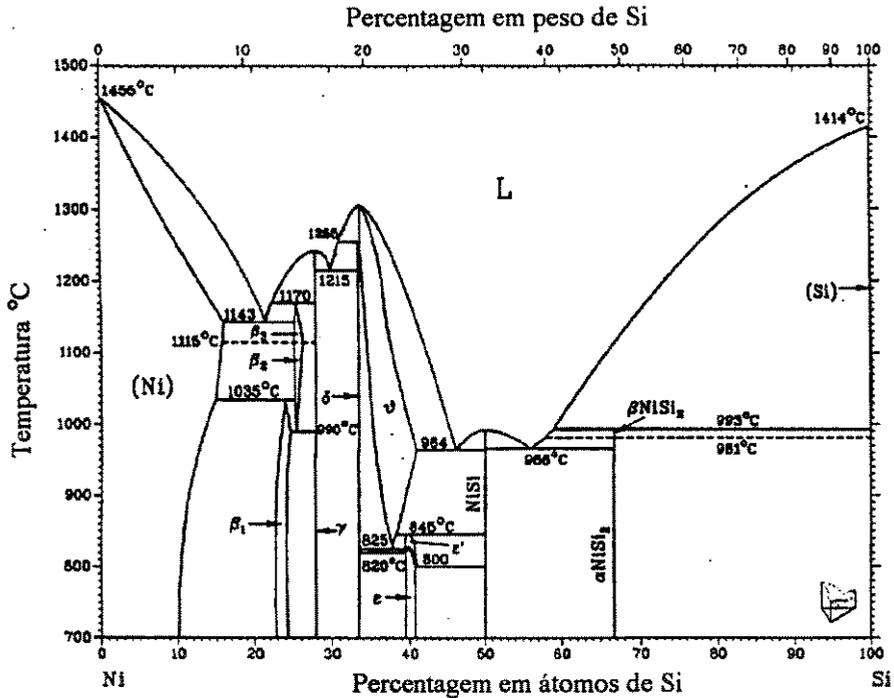


Figura 2.7. Diagrama de fase Ni-Si [Massalski, 1968]

A reação eutética está presente nos sistemas chamados anisomorfos, ou seja, naqueles em que os seus componentes, quando sólidos, exibem mais de uma fase. Nestes sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pela ocorrência de fases intermediárias estáveis. A reação eutética é possível em uma ou mais composições do sistema, e caracteriza-se pelo líquido, ao resfriar-se e solidificar, dar origem a duas ou mais fases sólidas distintas, que podem ser constituídas por metais puros, compostos ou soluções sólidas.

As ligas dentro da faixa de composição entre 15,8% em átomos e 24,5% em átomos de Si levam o processo de solidificação a produzir uma reação eutética. O líquido com 21,4% em átomos de Si, ou 11,5% em peso, transforma-se à temperatura de 1.143°C, em duas fases sólidas, $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$. A fase $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$ é uma das três modificações do Ni_3Si . Ela é estável entre 1.170°C e 1.115°C e dentro de uma estreita faixa de composição entre 24,5% em átomos e 25,5% em átomos. A sua estrutura é determinada pelo símbolo de Pearson $mC16$ e apresenta

estrutura monoclicnica distorcida do tipo $L1_2$, a qual é bem próxima à U_3Si . Dentro do intervalo entre $1.143^\circ C$ e $1.115^\circ C$, as composições de ambas as fases alteram-se ao longo das linhas solvus. Segundo Okamoto [Okamoto, 1936], a quantidade de soluto cresce de 16,4% em átomos até 17,6% em átomos de Si, enquanto Oya [Oya, 1983] reportou que no mesmo intervalo existe um decréscimo de solubilidade com a diminuição de temperatura. À $1.125^\circ C$, a fase $\beta_3(Ni_3Si)$ transforma-se em $\beta_2(Ni_3Si)$, que exibe a mesma estrutura, mesma faixa de composições, apenas tem outra forma. Ela é estável até $1.035^\circ C$, quando junto com o $\alpha(Ni)$, através de transformação peritetóide, forma a fase $\beta_1(Ni_3Si)$. Os limites de composição estabelecidos para esta fase são 22,8% e 24,5% em átomos de Si. Com a diminuição da temperatura, não ocorrem outras transformações, apenas a solubilidade do Si decresce de 15,8% em átomos à temperatura eutética, para 10% em átomos à $1.000^\circ C$. Assim, a estrutura final é composta pelas fases $\alpha(Ni)$ e $\beta_1(Ni_3Si)$.

A segunda reação eutética ocorre à $1.215^\circ C$, quando o líquido com 30,7% em átomos de Si transforma-se, de forma invariante, em $\gamma(Ni_{31}Si_{12})$ e $\delta(Ni_2Si)$. A fase γ foi inicialmente denominada por Okamoto como Ni_5Si_2 , que corresponde à composição de 28,57% em átomos de Si. Porém, estudos mais recentes [Oya, 1983] revelaram que a composição de γ é 28,0% em átomos e denominaram-na como $Ni_{31}Si_{12}$. Ambas as fases eutéticas existem dentro de estreitas faixas de composição, e fundem-se congruente. A estrutura do $\delta(Ni_2Si)$ tem o símbolo de Pearson $oP80$, enquanto a estrutura do $\gamma(Ni_{31}Si_{12})$ não foi, até o momento, determinada com exatidão. Saini [Saini, 1964] observou que a estrutura cristalina do Ni_5Si_2 , recozida à $400^\circ C$ por 192h, está relacionada às das fases Pd_5As_2 e Ni_5P_2 . Posteriormente, Frenk e Schubert indicaram que existem incertezas sobre o equilíbrio entre $Ni_{31}Si_{12}$, Ni_5Si_2 , e Ni_2Si , em baixas temperaturas. Frank e Schubert sugeriram que ocorre a transformação polimórfica do $\gamma(Ni_{31}Si_{12})$ a $860^\circ C$, enquanto Oya não registrou nenhum efeito térmico que verificaria tal transformação. Finalmente, pode-se concluir que ainda não existe dados suficiente para explorar a complexidade de relações entre fases que coexistem na região em torno de 30% em átomos de Si.

A próxima reação eutética ocorre junto à composição 46% em átomos de Si e à temperatura de $964^\circ C$. Nesse caso, o líquido com 46% em átomos de Si transforma-se de maneira invariante em duas fases sólidas, $\vartheta(Ni_2Si)$ e $NiSi$, com 40% em átomos e 50% em

átomos de Si, respectivamente. Embora a estrutura do $\vartheta(\text{Ni}_2\text{Si})$ tenha símbolo de Pearson $hP6$, ela, como também a faixa de composição de existência dessa fase, ainda não foi estabelecida com precisão. Por outro lado, a estrutura e faixa de composição do NiSi já foram determinadas. Badtiev [Badtiev, 1974] revelou que ela possui estrutura do tipo $Pnma$, com grupo de espaço $B31$, símbolo de Pearson $oP8$ e que o protótipo é MnP. Essas duas fases eutéticas são estáveis até 845°C , quando transformam-se através de reação peritética em $\epsilon'(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ com 38,5% em átomos de Si. Aproximadamente à 800°C , a fase $\epsilon'(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ sofre transformação eutética e transforma-se em $\epsilon(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ e NiSi. Assim, pode-se concluir que a estrutura final das ligas que solidificam através dessa reação eutética é composta pelas fases eutéticas $\epsilon(\text{Ni}_3\text{Si}_2)$ e NiSi e uma parte da fase eutética NiSi.

A última reação eutética ocorre a 964°C , quando o líquido com 56,2% em átomos de Si transforma-se em NiSi e $\alpha(\text{NiSi}_2)$, com 50% em átomos e 66,6% em átomos de Si, respectivamente. As duas fases são compostos de linha, ou seja, existem em uma única composição e são denominados compostos congruentes. A fase $\alpha(\text{NiSi}_2)$ exibe estrutura do tipo $C1$, grupo de espaço $Fm3m$ e símbolo de Pearson $cF12$. O representante desse tipo de estrutura cristalina é o CaF_2 . Durante o resfriamento até a temperatura ambiente, as ligas dentro da faixa de composição entre 50 e 66,6% em átomos de Si não sofrem nenhuma transformação, isto é, a estrutura eutética composta pelas fases NiSi e $\alpha(\text{NiSi}_2)$ permanece estável até a temperatura ambiente.

2.3 Avaliação das Estruturas Cristalinas das Fases Constituintes e do Modo de Crescimento do Eutético Ni-Ni₃Si

Um número elevado de soluções sólidas pode exibir ordenação em baixas temperaturas. O processo de ordenação envolve uma mudança, de uma distribuição de átomos aleatória, para um arranjo mais regular. Em uma liga desordenada de composição AB, por exemplo, qualquer posição da rede é ocupada aleatoriamente por um átomo A, ou por um átomo B. Durante a ordenação, os átomos dos tipos A e B distribuem-se quase que completamente para posições bem definidas da rede, e portanto, o arranjo resultante é semelhante a uma rede de átomos do tipo A interpenetrando a rede de átomos do tipo B. Essa redistribuição de átomos pode ocorrer

com pouca ou nenhuma deformação da rede, criando assim uma *solução sólida ordenada*, ou uma *super-rede*, ou ainda uma *super-estrutura*, a partir de uma solução ao acaso.

Em uma solução sólida desordenada, os planos cristalograficamente equivalentes são estatisticamente idênticos entre si, enquanto que no caso de uma solução sólida ordenada isto não ocorre. Por exemplo, em uma série de planos, os planos subsequentes podem ser ricos em átomos de A e de B, respectivamente. Portanto, a distância entre dois planos idênticos pode ser dobrada, comparado à distância dos mesmos em ligas desordenadas. Assim, durante a difração de raios-X, as estruturas ordenadas produzem as reflexões de Bragg adicionais, chamadas *linhas de super-rede*, associadas às novas distâncias interplanais que não existem em estruturas desordenadas.

A formação de *super-rede*, também denominada de ordem de longo alcance, ocorre normalmente em baixas temperaturas e em composições expressas pelas fórmulas simples, como AB ou AB₃. Em temperaturas acima de uma temperatura crítica, a desordem persiste. A ordenação inicia-se, e continua com a diminuição da temperatura, ocorrendo ordenação perfeita apenas em baixíssimas temperaturas. Todavia, dentro de certas faixas de composição e em temperaturas acima da temperatura crítica, a estrutura não é totalmente ordenada ou totalmente desordenada. Nesse caso, existe uma correlação entre vizinhos mais próximos, denominada de *ordem de curto alcance*, pois não ocorre com relação a vizinhos mais distantes. Essa correlação existe freqüentemente em ligas que não possuem a ordem de longo alcance em qualquer temperatura. A presença de ambas as formas de ordenação pode ser registrada através de seus efeitos no espalhamento de raios-X, de elétrons e de neutrons, também através de sua influência nas propriedades mecânicas, físicas ou térmicas.

Conforme indicado anteriormente, as ligas do sistema Ni-Si com 15,8% em átomos a 24,5% em átomos de Si, após a solidificação e resfriamento até a temperatura ambiente, apresentam microestrutura constituída pelas fases $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$.

A fase $\alpha(\text{Ni})$ tem estrutura cúbica de fase centrada (cfc) do tipo A1. A célula unitária contém quatro átomos, sendo, oito oitavos de átomo nos vértices e seis meios de átomo localizados nas faces (figura 2.8). O número de coordenação de cada átomo é doze, ou seja, cada átomo tem doze vizinhos mais próximos. A distância entre eles é $a/2^{1/2}$, onde a é o parâmetro de

rede. Para a fase $\alpha(\text{Ni})$, a é estimado entre 3,5165 e 3,5168Å. Além disso, essa estrutura é designada pelo grupo espacial $Fm\bar{3}m$, e o símbolo de Pearson $cF4$. Também, para este tipo de estrutura cristalina é sabido que existem quatro posições equivalentes: $(0,0,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$ e $(0,1/2,1/2)$, como é mostrado na figura 2.8.a. A estrutura da fase $\alpha(\text{Ni})$ é um tipo de estrutura desordenada, em que os átomos são arranjados ao acaso dentro de uma rede cfc [Pearson, 1964].

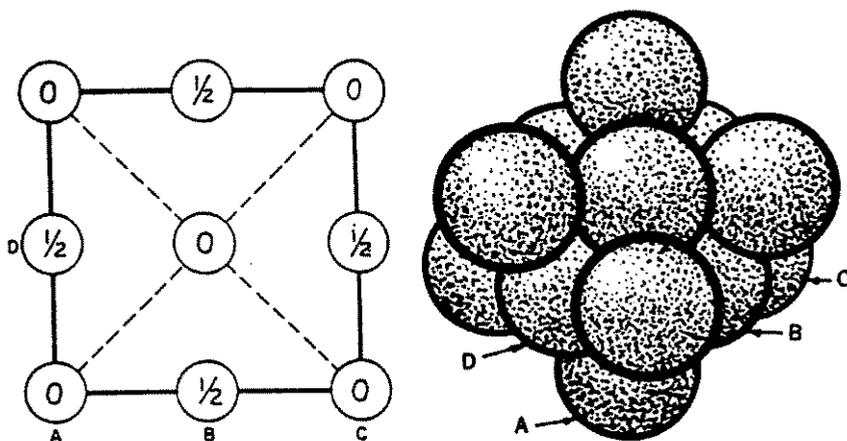


Figura 2.8. (a) O arranjo cubico compacto projetado na face do cubo. Os números dentro dos átomos indicam as distâncias dos mesmos no plano de projeção em termos de frações do parâmetro da rede; (b) Diagrama tridimensional da mesma estrutura. As letras referem-se aos átomos assinalados na figura anterior.

A fase $\beta_1(\text{Ni}_3\text{Si})$ representa a forma mais estável da fase (Ni_3Si) à temperatura ambiente. Ela exibe uma estrutura cúbica do tipo $L1_2$, com grupo de espaço $Pm\bar{3}m$, e símbolo de Pearson $cP4$. A célula unitária contém uma molécula, ou seja, três átomos de Ni e um de Si. Cada átomo de Si é circundado por doze átomos de Ni, enquanto que cada átomo de Ni, tem como vizinhos quatro átomos de Si e oito de Ni [Pearson, 1964]. O parâmetro da rede é 3,4969Å e a densidade é 7,905g/cm³. Em temperaturas elevadas essa fase é desordenada, e tem um arranjo de átomos ao acaso, igual a fase $\alpha(\text{Ni})$. Porém, durante o resfriamento, quando a temperatura atinge a temperatura crítica, os átomos começam a redistribuir-se conforme mostrado na figura 2.9b. Os átomos de Si reposicionam-se nos vértices do cubo, enquanto que os de Ni, nos centros das faces. Assim, a célula unitária possui os átomos de Si em posições $(0,0,0)$ e átomos de Ni em posições $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ e $(1/2,1/2,0)$. Esta configuração apresenta um protótipo de quatro sub-redes do tipo cúbico simples interpenetrantes, cada uma ocupada com átomos de

apenas uma espécie, e significa que a ordenação é completa. Esse tipo de estrutura é observado em mais de sessenta sistemas, e os exemplos mais típicos são: Cu_3Au , $\alpha'\text{-AlCo}_3$, $\alpha''\text{-Au}_3\text{Cd}$, Pt_3Sn , AlZr_3 , Co_3V , e FeNi_3 [Pearson, 1964].

Conforme já mencionado, essa liga de composição eutética, inicia a solidificação em 1.143°C , quando o líquido com 21,4% em átomos de Si transforma-se, à temperatura constante, em duas fases sólidas, $\alpha(\text{Ni})$ e $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$. O modo de crescimento das fases na transformação eutética vai depender da estrutura cristalina e das propriedades termofísicas das próprias fases, pois elas determinam o fator α . De acordo com a literatura, a fase $\alpha(\text{Ni})$, cresce de modo não-facetado, enquanto a fase $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$, sendo composto intermetálico com alto valor da entropia de fusão, cresce de modo facetado [Xi, 1997]. Portanto, o eutético aqui abordado é do tipo facetado/não facetado (f/nf), e assim, uma estrutura irregular ou regular complexa será a mais provável.

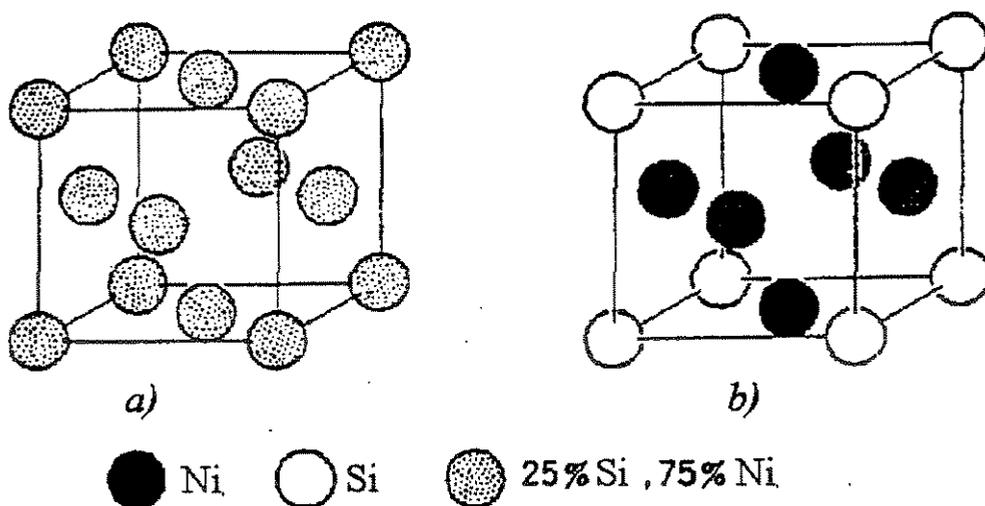


Figura 2.9. (a) Esquema da estrutura desordenada do tipo A1 do $\alpha(\text{Ni})$; (b) Esquema da estrutura ordenada do tipo $L1_2$ de Ni_3Si

Em relação à microestrutura eutética, podem ser obtidos dois tipos de morfologias: lamelar e fibrosa. Conforme citado anteriormente, o tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases. Como no eutético em questão, a razão entre as frações volumétricas calculada a partir de diagrama de fases é 0,55 (35,6% em volume de $\alpha(\text{Ni})$ e 64,41% em volume de $\beta_3(\text{Ni}_3\text{Si})$) pode-se prever que eutético será do tipo lamelar.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Este trabalho foi realizado tendo como objetivos principais a elaboração, o crescimento direcional e a caracterização da liga eutética Ni-Ni₃Si. Para tanto, na preparação e obtenção de amostras, bem como durante e após sua fusão e solidificação, foram utilizadas várias técnicas experimentais, que podem ser sintetizadas nas seguintes etapas:

- a. Preparação dos elementos para elaboração das ligas;
- b. Fusão das amostras;
- c. Solidificação direcional das amostras;
- d. Caracterização das amostras no estado bruto de fusão e processadas por solidificação direcional.

3.1. Elaboração das Amostras

As ligas do sistema Ni-Si exibem várias transformações eutéticas, conforme citado no capítulo anterior. Para esse trabalho foram escolhidas ligas ricas em Ni, que exibem transformação eutética na composição igual a 21,4% em átomos de Si, ou 11,5% em peso, e à temperatura de 1.152°C. A estrutura eutética desta liga é formada pelas duas fases: solução sólida de Si em Ni e composto intermetálico ordenado Ni₃Si.

A matéria prima para a preparação das amostras foram Ni e Si na forma de barras, sendo que tanto o níquel quanto o silício apresentavam grau de pureza comercial (99,9% de pureza). O processo de preparação dos metais para a fusão bruta pode ser resumido como o corte das

barras em pequenos pedaços, a decapagem e a pesagem na composição desejada. O corte das barras visou a obtenção de pedaços de 3 tamanhos distintos e foi realizada com o auxílio de serras mecânica e manual. Esse trabalho visou, principalmente, facilitar o processo de mistura dos materiais durante a fusão, além de facilitar a obtenção de valores mais próximos da composição desejada, em relação à pesagem dos elementos.

Após o corte, seguiu-se a decapagem dos materiais. O níquel foi submetido ao desengraxe com solução alcalina, a quente por quinze minutos, seguido de banhos (três vezes) em ácido nítrico diluído (5%) que exigiu o uso de um sistema de exaustão, à medida que esse ácido concentrado é volátil, bem como são os gases formados durante esta operação. Sucedeu-se a lavagem com acetona em ultra-som por 30 s para a liberação de partículas do desengraxante agregadas à superfície do metal, e secagem ao ar quente. No caso de silício, utilizou-se o mesmo procedimento, apenas sem desengraxe.

Com os metais limpos e secos, procedeu-se a pesagem de cada um deles, visando atingir, o mais próximo possível, as composições desejadas da liga. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança analítica. Tentou-se assim, garantir ao máximo o controle das composições. As massas de cada elemento foram calculadas objetivando obter lingotes com massas entre 10 e 15g. As composições químicas das amostras propostas são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química das ligas propostas para realização desse trabalho.

Liga	%Ni em peso	%Si em peso
hipoeutética	89,00	11,00
hipereutética	88,20	11,80
eutética	88,50	11,50

Como indica a tabela 3.1, além de amostras com composição eutética, também foram preparadas amostras com composições próximas à eutética, objetivando estudar a morfologia dessas ligas fundidas em forno a arco, isto é, no estado bruto de fusão.

3.2. Fusão das Amostras

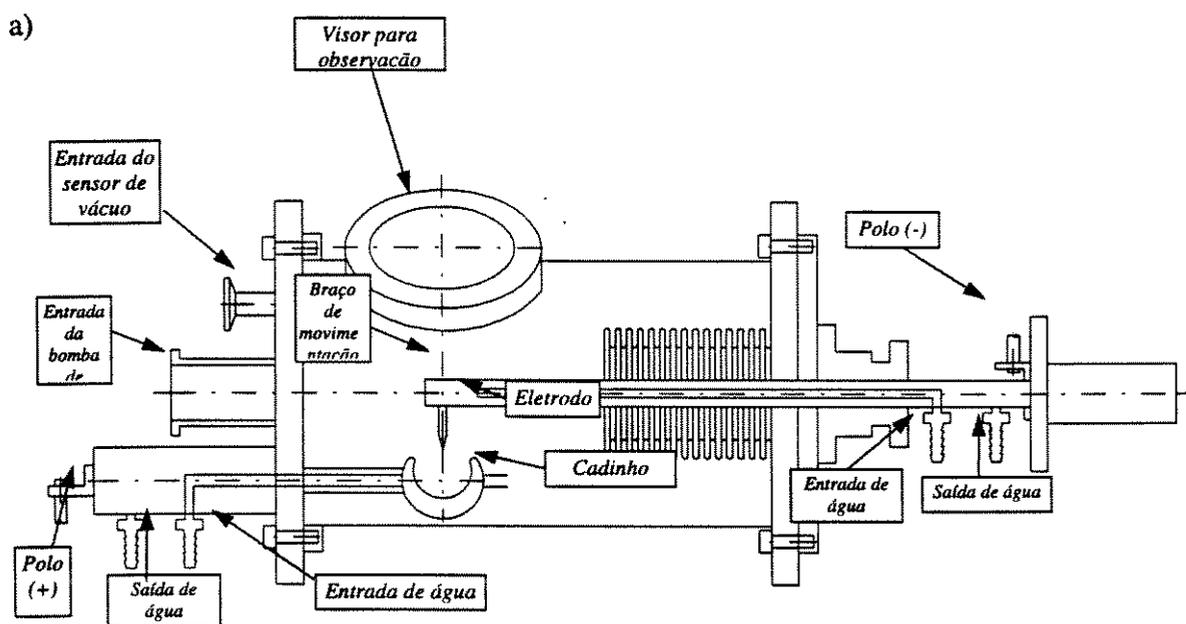
As amostras para processamento por solidificação direcional foram obtidas em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio, construído especialmente para a preparação de ligas de alto ponto de fusão. O forno consiste de um cadinho de cobre onde é feita a fusão, um braço móvel que possui o eletrodo de tungstênio em sua extremidade e uma câmara de aço inoxidável, que os envolve. O conjunto também possui um sistema de vácuo e uma reserva de gás argônio. O arco voltaico forma-se entre a ponta do eletrodo e o cadinho com a amostra, quando estes são ligados aos pólos de uma fonte de corrente contínua, obtida através de um gerador de corrente contínua. A figura 3.1 mostra o forno de fusão a arco de forma esquemática e uma foto do mesmo pronto para operação.

Devido as altas temperaturas alcançadas com o uso de arcos voltaicos, da ordem de 10^4 °C, o cadinho e o braço móvel são confeccionados em cobre e refrigerados com água corrente, garantindo assim, extração de grande parte do calor fornecido ao sistema. Uma fração do calor dissipa-se na forma de radiação e provoca um pequeno aquecimento da câmara, fato que não prejudica a operação.

O procedimento para a utilização do forno inicia-se com a colocação dos metais na cavidade do cadinho e o posterior fechamento da tampa de vidro existente na câmara, conseguindo-se assim, isolar a atmosfera interna da externa ao forno. Primeiro coloca-se o metal com ponto de fusão inferior, e sobre o mesmo aquele de ponto de fusão superior. Como os metais são fundidos em uma temperatura muito elevada, a formação de óxidos pode ocorrer e prejudicar a obtenção das amostras em relação às composições planejadas. Portanto, a fusão deve ser executada em uma atmosfera inerte. Esta substituição dos gases envolve, inicialmente, a formação de vácuo, da ordem de 2×10^{-3} Torr, por 30 minutos, seguida pelo preenchimento da câmara com o gás argônio ultra puro até a pressão atmosférica. Esta operação é repetida por mais duas vezes, a fim de garantir com mais segurança, a condição ideal de atmosfera inerte.

O sistema de refrigeração do cadinho é então acionado e a fonte elétrica ligada. O arco voltaico forma-se quando a ponta do eletrodo de tungstênio preso ao braço móvel toca a ponta de um outro eletrodo preso ao cadinho de cobre. Em seguida, o arco é direcionado ao material

que deseja-se fundir, mantendo-o neste até que o material seja fundido completamente. Controlando o arco voltaico e inclinando a câmara, a amostra é movimentada de um lado ao outro do cadinho, por três vezes, tentando-se assim atingir alto nível de homogeneidade. Nesse ponto, a fonte de corrente contínua é desligada e o lingote solidifica-se no cadinho devido a sua refrigeração. As etapas que envolvem a criação de atmosfera inerte são repetidas e as amostras novamente fundidas. A realização dessa operação está associada à necessidade de atingir alto nível de homogeneidade constitucional dos lingotes.



b)

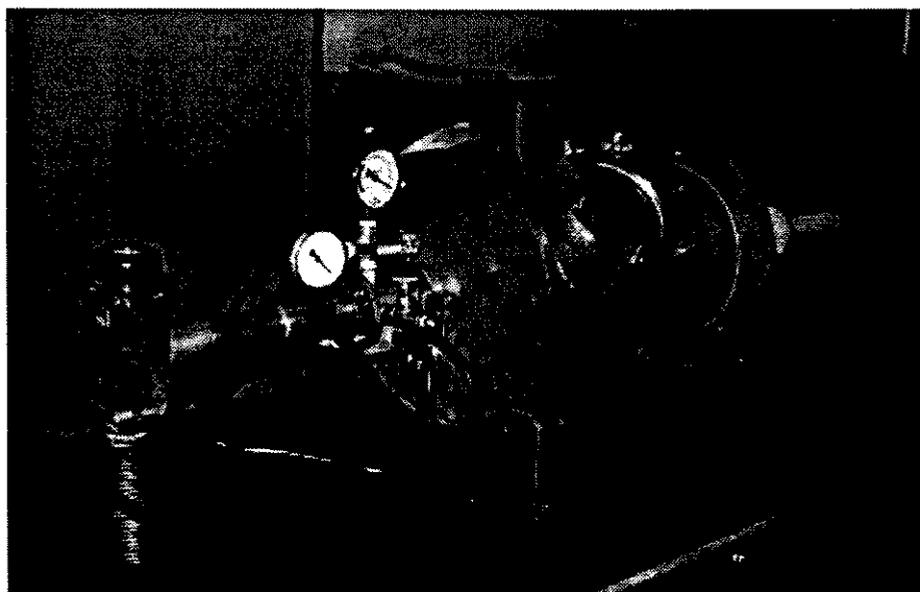


Figura 3.1. Forno de fusão a arco: (a) diagrama esquemático e (b) forno pronto para operação.

A temperatura de fusão do processo é controlada unicamente pelo valor da corrente elétrica que se aplica, uma vez que outras possíveis variáveis do sistema, como a pressão, por exemplo, são mantidas constantes durante o processo. As fusões foram feitas com correntes que variaram na faixa entre 100 e 150 A.

Embora a liga funda-se à 1.150°C, o forno atinge temperaturas bem mais elevadas durante o processo de fusão (foi comprovado pela fusão de amostras com ponto de fusão bem mais alto). Em vista disso, existe probabilidade que uma pequena fração do material seja vaporizada durante o processo de fusão, alterando assim, a composição do sistema. Em função de não se conhecer o teor de tais perdas, as amostras foram preparadas seguindo a composição exata. Ao fim de averiguar a quantidade de massa perdida nestas etapas, após a retirada da câmara, uma nova pesagem das amostras é feita. O patamar considerado aceitável é de 2% de perdas. Valores de perda superiores podem implicar em um desvio acentuado da composição prevista.

3.3 Solidificação Direcional das Amostras

A preparação do material para a fusão direcional exigiu que as amostras da liga obtidas na etapa anterior fossem fragmentadas, possibilitando assim, que o produto resultante fosse inserido nos cadinhos. Os cadinhos utilizados foram tubos confeccionados em alumina fornecidos pela CETEBRA, São Carlos, SP, com 0,7 cm de diâmetro interno. Em cada tubo foram feitos dois cortes a fim de facilitar a evacuação das mesmas e também, para permitir a liberação dos gases formados durante processo de solidificação. Previamente, as ampolas foram submetidas à decapagem com solução de 1% de ácido fluorídrico por dois minutos, sendo posteriormente enxaguadas com álcool e secas ao ar ambiente.

A etapa de solidificação direcional da liga eutética Ni-Ni₃Si envolveu, basicamente, a utilização de um forno de solidificação direcional com fonte de indução. Este equipamento é constituído pela unidade de aquecimento, unidade de movimentação de amostras e pelo sistema de medida e controle de temperatura.

A unidade de aquecimento compõe-se de dois tubos de quartzo e um susceptor envolvidos por uma bobina de indução. Os tubos de quartzo são montados coaxialmente, e

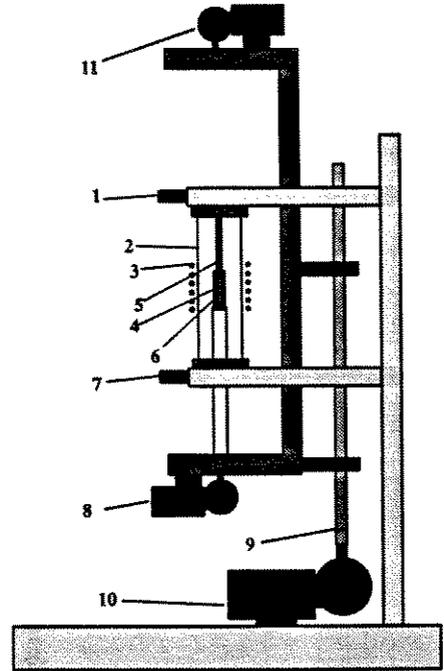
servem para proteção tanto da amostra, como da fonte de indução. Outra função dos tubos de quartzo é fornecer e manter a atmosfera controlada através do sistema de vácuo e injeção de argônio. O susceptor é obtido de um tubo de tântalo e serve como fonte de calor gerado pelo campo magnético induzido. A bobina de indução é constituída por um tubo com geometria espiral confeccionado em cobre. Tal bobina é conectada a uma fonte de rádio-frequência de 250 kHz e potência de 7,5 kW. Para garantir a refrigeração da bobina, a mesma é resfriada pela passagem de água. Os suportes dos tubos do quartzo são também resfriados por um sistema de refrigeração adicional. O esquema do equipamento utilizado para a fusão direcional e a foto do mesmo em operação no laboratório podem ser vistos na figura 3.2.

O movimento de translação da amostra dentro da unidade de aquecimento é obtido através de um motor de corrente contínua, de 25 W de potência, ligado a um redutor de velocidades e a um fuso que permite a ascendência ou descendência de uma base metálica. Essa base serve de suporte para um segundo motor semelhante ao primeiro que está ligado diretamente ao mandril porta-amostra. Esse último motor possibilita a rotação da amostra. Variando a tensão de alimentação dos motores, as amostras podem ser deslocadas dentro de faixa de velocidade de 6,0 mm/h a 20,0 mm/h, e giradas com rotação máxima de 150 rpm.

O sistema de medida e controle de temperatura é considerado parte fundamental da solidificação direcional, e está indiscutivelmente associado à repetibilidade dos experimentos, bem como à validade dos resultados obtidos. Levando isso em consideração, a temperatura foi medida através de um pirômetro ótico conectado a um controlador de temperatura digital. Este controlador é microprocessado, exerce controle P.I.D. a sua precisão é de $\pm 0,3\%$ do valor estabelecido. Finalmente, ao forno foi acoplado um sistema de vácuo e um sistema de injeção de gás. O sistema de vácuo utilizado é constituído por uma bomba mecânica, fornecida pela EDWARDS do BRASIL. A injeção de gás envolveu argônio de alta pureza 99,999%. Os experimentos de solidificação direcional foram iniciados com o posicionamento das ampolas com a amostra dentro de forno, de modo que a parte inferior do tubo de alumina estivesse localizado na parte mais quente do tubo de tântalo. Após do fechamento e a vedação do sistema, sucedeu-se a evacuação da câmara de fusão até 2×10^{-3} Torr e o posterior preenchimento com argônio ultra puro, que foi mantido a uma pressão pouco acima de 1 atm.

a)

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



b)

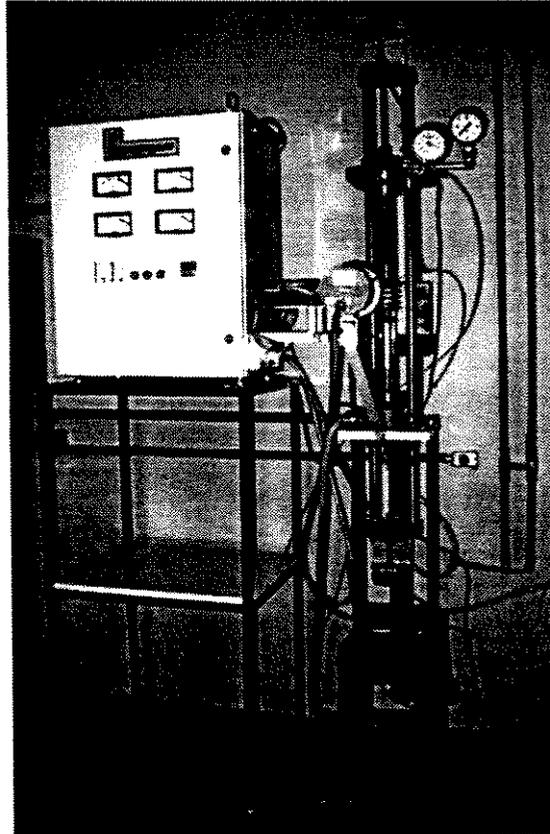


Figura 3.2. Forno de solidificação direcional de ligas de alto ponto de fusão a) diagrama esquemático e (b) forno em operação.

A câmara foi lavada quatro vezes com argônio, a fim de garantir atmosfera inerte. A seguir, iniciava-se a fusão da amostra com a aplicação de 25 % da potência total. A temperatura da zona quente do forno foi ajustada à 1.300°C. As amostras permaneciam nessa temperatura por 10 minutos, com o fim de homogeneização de temperaturas. Após o período de homogeneização, iniciava-se o processamento das amostras com o movimento descendente das mesmas em direção à parte inferior do forno, que foi mantido a temperatura ambiente. Nos experimentos executados nesse trabalho, as velocidades de descida (translação) das amostras da liga Ni-Ni₃Si variaram dentro da faixa 6,5 a 20,0 mm/h. Ao final do processo, o lingote é visto como na figura 3.3.

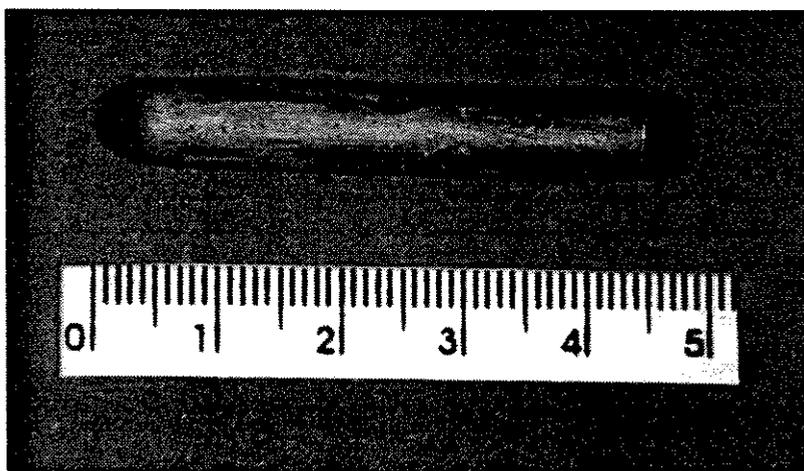


Figura 3.3. Lingote da liga Ni-Ni₃Si após a solidificação direcional.

3.4 Caracterização das Amostras

A caracterização das amostras das ligas estudada neste trabalho pode ser dividida em dois estágios: primeiro, após a fusão em forno a arco, ou seja, no estado bruto de fusão, e segundo, depois de solidificação direcional.

A caracterização das amostras no estado bruto de fusão teve como objetivos principais o estudo da morfologia de crescimento e a verificação da composição e temperatura de fusão da liga eutética. Para esse fim, as amostras com composições eutética, hipoeutética e hipereutética obtidas em forno a arco foram analisadas através das técnicas de microscopia óptica e análise térmica diferencial (DTA). Por outro lado, a caracterização feita no segundo estágio, ou seja, após a solidificação direcional das amostras com composição eutética,

abrangeu o uso das técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectrometria por dispersão de energia (EDS), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X, bem como os ensaios de microdureza e compressão. A seguir, os procedimentos usados na etapa de caracterização das amostras são descritos de forma detalhada.

3.4.1 Análise Microscópica

A análise microscópica foi a parte inicial da caracterização das amostras. Essa etapa abrangeu a preparação das amostras por técnicas de metalografia e análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

Para a realização das análises microscópicas, tornou-se necessário que as amostras obtidas em cada uma das solidificações, tanto controladas, como não controladas, passassem por uma seqüência de procedimentos adequados. Inicialmente, as amostras foram cortadas com serra de alta velocidade usando discos abrasivos e diamantados, sendo que as amostras no estado bruto de fusão foram cortadas em suas regiões centrais, enquanto as solidificadas direcionalmente foram cortadas transversalmente e longitudinalmente, conforme mostrado na figura 3.4.

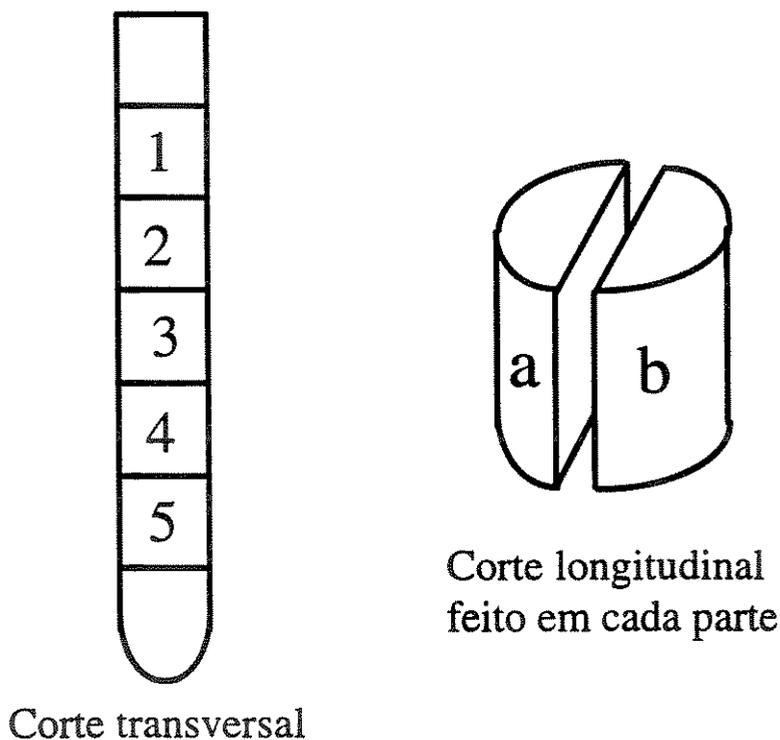


Figura 3.4. Diagrama esquemático dos cortes realizados em cada lingote.

Na seqüência, as amostras foram embutidas a quente em baquelite e submetidas a técnicas de metalografia convencionais, tendo como objetivos a remoção da camada superficial da amostra que foi danificada durante o corte e a obtenção de planicidade superficial necessária para análise microscópica. O procedimento metalográfico incluiu o lixamento com lixas de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1.200, seguido por polimento mecânico em panos metalográficos com pasta de diamante de 6, 3, e 1 μm e molhados com álcool etílico absoluto. Após cada etapa, as amostras foram lavadas para a retirada da pasta. Esta lavagem foi feita com água e sabão, seguida por banho de álcool em aparelho de ultra-som, e secagem ao ar quente. Na parte final do polimento mecânico foi usada uma suspensão orgânica de polimento (OPS).

O passo seguinte ao polimento foi o ataque químico das amostras. O ataque químico é uma das técnicas largamente usada na caracterização de materiais, pois possibilita e/ou facilita a visualização da morfologia e a revelação das fases. A escolha do ataque químico para um material específico, envolve técnicas de tentativa e erro, e geralmente, é considerada mais arte do que ciência [Tuck, 1975]. Como na literatura não foi encontrado um reagente específico para o ataque do eutético em questão, tornou-se necessário achar esse ataque químico para a análise da microestrutura do eutético Ni-Ni₃Si. Os reagentes testados são listados a seguir [Voort, 68]:

- a. Solução de Cooks: 7,5 ml HF, 2,5 ml de HNO₃, 200 ml de metanol, 2-4 min.;
- b. Solução universal para ligas de níquel: 25 gr de CrO₃, 150 ml de HCl, 50 ml de água, 5-20s;
- c. Solução de Bucheit: 50 ml de ácido láctico, 30 ml de HNO₃ e 2 ml de HF, 1 min;
- d. Solução universal para ligas de níquel: 50 ml de HCl e 1-2 ml H₂O₂ (30%), 30s;
- e. Solução de Beraha: 1 parte de HCl, 1 parte de água e 1g de FeCl₃, 10-30s.

Dentre todas combinações de soluções e tempos testados, a que apresentou os melhores resultados foi a solução de Beraha com tempo de ataque 15 s. Após esse procedimento de ataque químico, as amostras foram lavadas em banho de etanol em ultra-som e secadas ao ar quente.

A análise por microscopia óptica foi feita em microscópio Neophot-32. Esse microscópio óptico é do tipo invertido e tem faixa de aumento variando de 10 a 2.000 vezes. Ele possui dois conjuntos com quatro filtros cada, os quais permitem, através de várias combinações, obter vários comprimentos de ondas dentro de espectro de luz visível (400-720 nm). Além disso, outras características que podem ser variadas são tipo de luz (natural ou polarizada) e tipo de iluminação (campo claro ou campo escuro). Assim, a escolha adequada dos filtros, da luz e de iluminação viabiliza alto nível de contraste na imagem das amostras e qualidade das micrografias. A análise realizada nesse microscópio compreendeu a análise da morfologia de solidificação e também, a determinação de espaçamento lamelar da liga eutética Ni-Ni₃Si.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi executada no microscópio JEOL, modelo JXA-840A. Como características principais desse microscópio podem ser citadas a resolução mínima de 100 Å e aumento máximo possível de 100.000 vezes. Também, ele possui dois dispositivos acoplados: um de espectrometria por dispersão de energia (EDS) e um de emissão de raios-X (XRE). A análise por EDS possibilita determinar a composição geral do material, bem como as composições das fases constituintes. A técnica de emissão de raios-X (XRE) permite identificar a distribuição do soluto entre as fases. As análises realizadas neste trabalho objetivaram o estudo da microestrutura no tocante à morfologia e relevo das fases e a determinação da composição química das fases. Infelizmente, as vantagens da XRE não puderam ser usadas, pois as composições das fases são muito próximas. A preparação das amostras para a análise por microscopia eletrônica envolveu o procedimento semelhante ao da análise por microscopia óptica, só que nesse caso, as amostras não foram atacadas quimicamente.

3.4.2 Análise Térmica

A análise térmica, junto com a análise metalográfica, é fundamental na caracterização de um material. A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica mais simples e a mais usada. O princípio dessa técnica é baseado no registro de diferença da temperatura, ΔT , entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos ao mesmo programa de aquecimento. Em geral, a análise térmica é utilizada para determinar as temperaturas de transformação de fases que ocorrem dentro da faixa de temperaturas examinada. Nesse estudo,

a análise térmica realizou-se em amostras no estado bruto de fusão, bem como em amostras solidificadas direcionalmente. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 409C, sob condições seguintes: atmosfera protetora de argônio, cadinho de alumina, cadinho de referência (alumina) vazio, temperatura máxima de 1.300°C, e taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C e de 5°C/min para amostras no estado bruto de fusão. Antes da análise, as amostras foram limpas em álcool em ultra-som. A análise realizada com amostras no estado bruto de fusão visou a verificação da temperatura eutética e das temperaturas de demais transformações de fase. Em complementação, nesse mesmo equipamento foi feita a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras solidificadas direcionalmente, e portanto, exibindo microestrutura totalmente eutética, aplicando taxas de aquecimento e resfriamento de 1, 5, 10, 20 e 40°C/min. O procedimento e demais condições foram os mesmos descritos anteriormente. Essa análise teve como objetivo o estudo de influência da taxa de resfriamento na temperatura eutética. Na determinação de temperaturas de transformação utilizou-se o sistema padrão “onset”, onde a temperatura da transformação é determinada através do ponto de interceptação da reta tangente à curva que antecede a transformação, e da que sucede a transformação.

3.4.3 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X é largamente usada na caracterização dos materiais, pois fornece muitas informações sobre estrutura cristalina. Através dela é possível identificar a estrutura cristalina das fases presentes, obter os valores das dimensões estruturais, tais como parâmetro da rede e distância interplanar, bem como detectar a presença de defeitos. A obtenção de raios-X para difração envolve a aplicação de elevadas diferenças de potencial entre um cátodo e um ânodo, dentro de um sistema apresentando alto vácuo. O funcionamento do sistema é bastante simples. Ao ser aquecido, o filamento de tungstênio (cátodo) libera elétrons por emissão termo-iônica. Devido a elevada diferença de potencial, os elétrons liberados são acelerados, ganham energia cinética e movimentam-se em direção ao ânodo (metal examinado). Ao colidirem com o ânodo, estes elétrons provocam a emissão de raios-X. O espectro de emissão de raios-X é característico quando o feixe incide em um conjunto de átomos ordenados, como é o caso da estrutura cristalina, e caso este feixe monocromático apresentar comprimento de onda com valor semelhante aos espaçamentos entre tais átomos, então ocorrerá interferência construtiva em algumas direções e destrutiva em outras. A

condição para interferência construtiva, ou seja, produção de picos de difração é determinada através a lei de Bragg:

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

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X.

O método de raios-X mais comum é o método de pó. Nesse método a amostra do material a ser utilizado no ensaio tem a forma de pó fino para obter-se grãos orientados em diferentes direções, possibilitando interferência construtiva com o feixe incidente em algumas direções. Em equipamentos modernos, a análise de cristais por raios-X utiliza difratômetros equipados com contadores que possibilitam a detecção de ângulo e intensidade do feixe difratado. O registrador automaticamente monitora a intensidade do feixe, enquanto o contador desloca-se em sincronismo com a amostra através da faixa de valores de 2θ . Dessa forma, os ângulos dos feixes difratados e as suas intensidades podem ser registrados ao mesmo tempo.

Neste trabalho, empregou-se a análise por difração de raios-X para identificar as fases presentes na liga eutética. As análises foram feitas em difratômetro Philips com radiação K_{α} de cobre (45kV, 30mA) e velocidade de $0,02^{\circ}/\text{min}$, dentro da faixa de ângulos 20° a 90° . A moagem das amostras não foi possível devido à ductilidade do material, e portanto, o material analisado foi na forma de pedaços com uma face plana e polida. Após a análise dos difratogramas, o banco de dados JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standards) foi consultado visando a identificação das fases constituintes através da comparação com padrões de difração.

3.4.4 Ensaio Mecânicos

Para determinar as características mecânicas básicas da liga eutética Ni-Ni₃Si, ensaios de microdureza e compressão foram realizados.

A dureza de um material pode ser determinada usando dois tipos de testes: o teste por riscos e o teste de indentação da superfície. O último pode ser usado apenas em materiais capazes de deformar plasticamente, como metais e materiais termoplásticos, enquanto que o teste por riscos é usado principalmente em materiais cerâmicos. Existem vários tipos de testes de indentação, tais como o teste Brinell, teste Vickers, teste Rockwell, etc.

Neste trabalho, o ensaio de microdureza Vickers foi utilizado, devido a sua rapidez e facilidade. Esse tipo de ensaio é realizado em um microscópio óptico adaptado para esse fim. Um pequeno indentador de diamante na forma de uma pirâmide com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces triangulares, é embutido na superfície de uma lente da objetiva do microscópio. A superfície da amostra deve ser preparada para micro-análise, isto é, bem polida e atacada quimicamente. Observando a microestrutura sob aumento elevado (200-2000 \times), qualquer micro-constituente pode ser escolhido para sofrer a indentação [John, 92]. A carga aplicada produz um losango. A microdureza Vickers pode ser determinada através a equação:

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad (3.2)$$

onde D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais e F (em g) é a carga utilizada. Os ensaios foram realizados no mesmo microscópio usado na análise microscópica. As medidas foram feitas nas amostras de Ni puro, Ni_3Si , bem como nas amostras com composição eutética no estado bruto de fusão e solidificadas direcionalmente. As indentações foram realizadas com as cargas de 100, 200, e 500g, respectivamente

O ensaio de compressão foi utilizado para determinar algumas propriedades mecânicas da liga investigada. Os corpos de prova foram usinados a partir das amostras solidificadas direcionalmente. Como elas já apresentavam forma cilíndrica com diâmetro de 6,5 mm, aproveitou-se suas dimensões, sendo necessário apenas cortá-las. Assim, os corpos de prova possuíam forma cilíndrica com diâmetro de 6,5 mm e comprimento variando entre 8 e 9 mm, ou seja, possuíam a relação comprimento/diâmetro entre 1,0 e 1,5.

Os ensaios foram realizados em equipamento MTS Test Star II, com capacidade de carga de 100.000 N para ensaios a frio, e 20.000 N para ensaios a quente. As temperaturas dos ensaios foram 25, 200, 400, 800 e 950°C, respectivamente. A velocidade de aplicação de carga foi 10^{-4} s^{-1} e deformação máxima de 50%. A partir do gráfico carga \times deslocamento, foi calculado o gráfico tensão \times deformação.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. Considerações Iniciais

Considerando que este trabalho abrangeu a obtenção e a caracterização das amostras do sistema Ni-Si em dois estados distintos, ou seja, no estado bruto de fusão e após a solidificação direcional, a apresentação e discussão dos resultados obtidos também foi dividida em duas seções principais, visando facilitar e tornar mais clara a visualização e a compreensão dos mesmos. Antes de apresentar e discutir os resultados de forma mais detalhada, é conveniente revisar os objetivos que levaram à condução dos experimentos de ambas as etapas.

Inicialmente, na seção referente às ligas Ni-Si no estado bruto de fusão, são analisados os resultados relacionados às amostras obtidas em forno a arco. O objetivo principal desta etapa foi analisar a microestrutura e o modo de crescimento das fases constituintes das ligas preparadas, e também, verificar a composição e a temperatura de fusão da liga eutética localizada na parte rica em níquel do sistema Ni-Si. Na seção subsequente, foram tratados os resultados obtidos durante a solidificação direcional da liga eutética Ni-Ni₃Si. A apresentação e discussão elaboradas nesta seção referem-se à caracterização das ligas processadas sob diversas taxas de crescimento, objetivando analisar a influência desta variável na microestrutura. Para isso, tornou-se necessário determinar e analisar duas características principais da microestrutura eutética: o espaçamento lamelar e a regularidade. Além disso, a identificação das fases constituintes do eutético estudado, bem como a influência da taxa de solidificação na temperatura eutética foram também conduzidas. Finalmente, os resultados de microdureza e de ensaios de compressão da liga eutética Ni-Ni₃Si são apresentados.

4.2. Ligas Ni-Si no Estado Bruto de Fusão

Os resultados obtidos nessa etapa do trabalho referem-se à caracterização das ligas preparadas em forno a arco voltáico, no tocante à microestrutura e ao modo de crescimento das fases das ligas analisadas. Em relação à microestrutura, inicialmente são apresentados resultados da análise microscópica, os quais permitem discutir o modo de crescimento dessas ligas, e em seguida, os resultados obtidos através da análise térmica.

A preparação das ligas envolveu composições que permitiram estudar, além da liga eutética, as características do sistema Ni-Si na região próxima à composição eutética. Assim, para esse fim, foram analisadas ligas de composição eutética, hipoeutética e hipereutética, cujas composições são mostradas na tabela 3.1 do capítulo anterior.

4.2.1. Análise Microestrutural

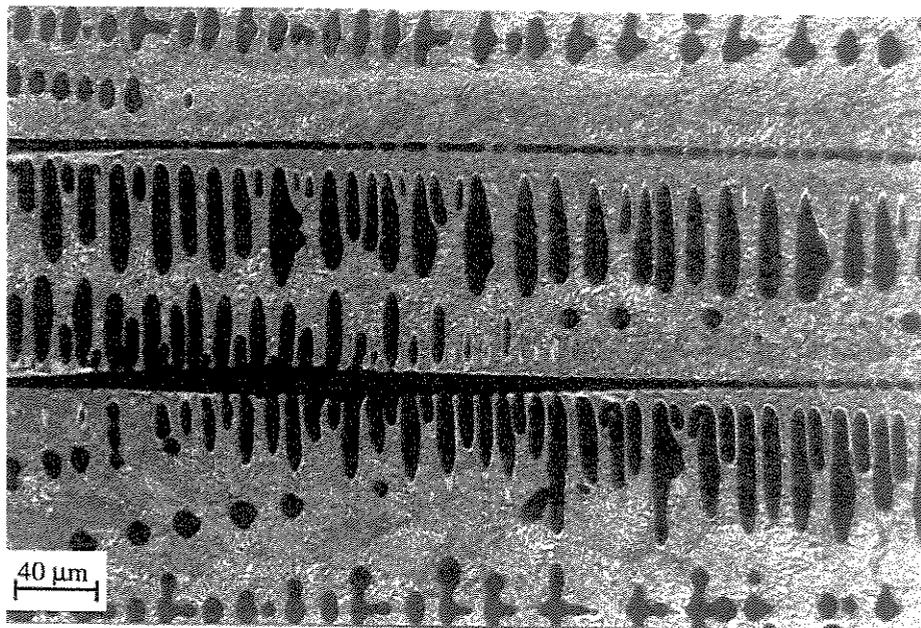
A observação de amostras com composições diferentes da eutética, através da microscopia ótica, permitiu observar a forma de crescimento das fases. De acordo com a teoria [Hunt, 1966], o modo de crescimento das fases constituintes na transformação eutética determina diretamente a forma da estrutura resultante. Portanto, primeiro foi observada e analisada a natureza de solidificação dessas fases.

A observação de microestruturas hipoeutéticas e hipereutéticas, onde as fases primárias exibem crescimento competitivo com a estrutura eutética permitiu avaliar o comportamento das mesmas durante a solidificação. A figura 4.1 mostra a microestrutura de solidificação das ligas de composição hipoeutética e hipereutética, com formação das fases primárias αNi e Ni_3Si , respectivamente, envolvidas por estrutura eutética. É importante salientar que nas micrografias, a fase mais escura é a fase αNi , enquanto a mais clara, a fase intermetálica Ni_3Si .

Pode-se notar que as dendritas das fases primárias solidificam de maneira completamente isotrópica, e que não existe direção de crescimento preferencial. Este modo de crescimento é resultado de um crescimento controlado totalmente por difusão, onde não existe nenhum

obstáculo para a transferência de átomos entre líquido e sólido, e é típico para as fases não-facetadas. Quanto à αNi , tal observação está em concordância com o comportamento previsto na análise teórica.

a)



b)



Figura 4.1. Microestrutura das ligas com composição a) hipoeutética e b) hipereutética.

Por outro lado, o fato que a fase Ni_3Si também cresce de modo não-facetado é intrigante. A fase Ni_3Si representa um composto intermetálico, e tais compostos, como exibem estruturas complexas e altos valores de entropia de fusão, geralmente solidificam de maneira facetada. Assim, surge a pergunta: como uma fase intermetálica com alto valor de entropia de fusão solidifica de modo não-facetado? Uma explicação plausível é que tal transição facetada/não-facetada é resultado direto da interferência do modo de crescimento de uma fase no da outra. Tal fenômeno já foi observado na solidificação de vários eutéticos, onde uma das fases constituintes é intermetálica e foi descrito anteriormente por Elliott [Elliott, 1977].

A investigação da microestrutura de ligas de composição eutética mostrou alguns resultados bastante interessantes. Primeiro, mesmo considerando que a solidificação ocorreu em condições de não equilíbrio, pois a fusão em forno a arco não permite nenhum controle sob o modo de resfriamento do material, as morfologias resultantes mostraram alto grau de regularidade, com uma orientação claramente dependente da direção do fluxo de calor durante a solidificação (figura 4.2). Tal comportamento indica que o crescimento eutético em condições de controle de direção e de taxa de solidificação permitiria obter estruturas regulares, anisotrópicas, e bem alinhadas, denominadas por compósitos *in situ*.

Além disso, foram observadas variações de regularidade da microestrutura de uma mesma amostra. As regiões localizadas próxima à superfície superior do lingote exibiram maior regularidade, enquanto que aquelas próximas à superfície inferior, baixa regularidade. A explicação para tal fenômeno é que várias regiões foram expostas à diferentes taxas de resfriamento, devido às intensidades distintas de extração do calor, e conseqüentemente, solidificaram sob taxas diferentes. Por exemplo, a parte próxima da superfície inferior, em contato com o cadinho de cobre refrigerado à água, esteve sujeita a uma taxa de resfriamento maior que a parte interior ou aquela próxima à superfície superior, em contato com atmosfera do forno, onde ocorreu resfriamento por convecção (atmosfera de argônio) e radiação com o ambiente do forno. Este fenômeno mostra que o aumento da taxa de solidificação provoca a diminuição da regularidade e está de acordo com a teoria de crescimento eutético regular [Hunt, 1966].

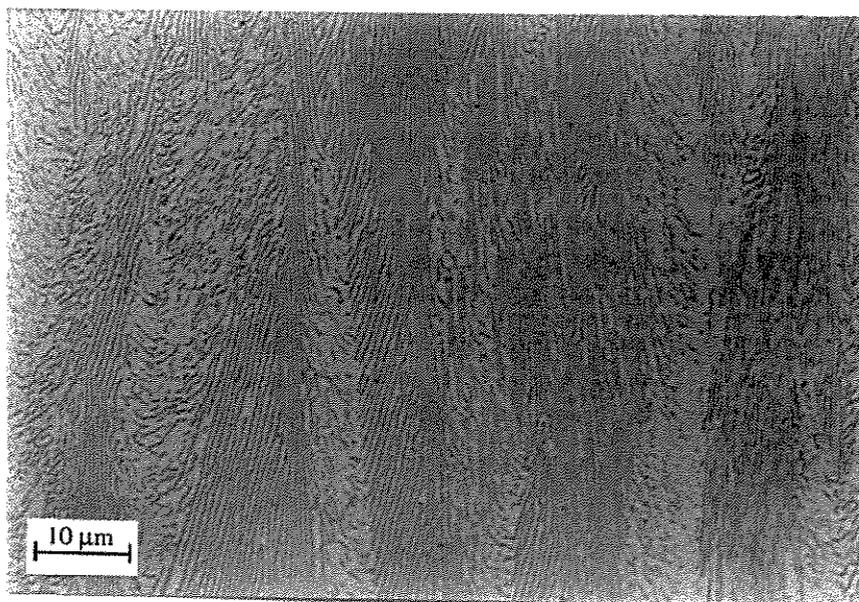


Figura 4.2. Microestrutura da liga eutética Ni-Si no estado bruto de fusão.

Embora a solidificação ocorresse em condições distintas do equilíbrio, e várias regiões solidificaram sob taxas distintas, a microestrutura da liga com composição eutética consistiu-se apenas de um eutético lamelar, sem a presença de fases primárias. A partir desta observação pode-se concluir duas coisas: primeiro, a amostra estava exatamente na composição eutética, ou seja a composição eutética citada na literatura está em concordância com os resultados obtidos, e segundo, a solidificação ocorreu dentro da zona de crescimento cooperativo. Além disso, a estrutura eutética foi bem mais regular no caso de amostras com composição eutética do que naquelas com composições hipo e hipereutéticas. Isso pode ser explicado pelo fato que a presença da fase primária provoca alterações locais na direção de crescimento, o que perturba o crescimento regular do eutético, e acarreta na degeneração da microestrutura eutética.

Outro fato bastante interessante que está relacionado à formação da estrutura eutética é sua forma de crescimento. A análise de amostras preparadas com composições hipoeutéticas e hipereutéticas revelou que a fase primária é fundamental na nucleação das fases da estrutura eutética. O fato que a estrutura eutética forma-se com a nucleação da fase de maior ponto de fusão é citado na literatura por vários autores. Na análise das ligas com composições próximas à composição eutética, observou-se que isto realmente acontece, pois a fase αNi é primeira a formar núcleos. Quando a fase primária é o composto Ni_3Si , ela é envolvida por um filme da fase αNi , e a estrutura eutética é formada a partir dessa fase, como mostra a figura 4.3.

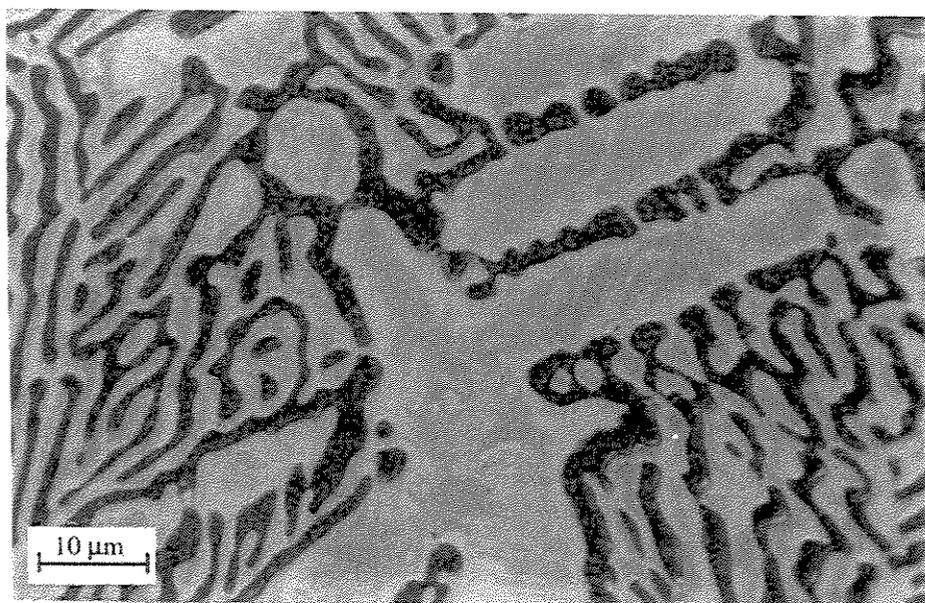


Figura 4.3. Formação da estrutura eutética a partir da fase Ni_3Si .

Por outro lado, quando a fase primária é a fase αNi , que é a fase de crescimento preferencial nesse sistema, a estrutura eutética cresce diretamente da superfície dessa fase, a partir do momento quando são estabelecidas as condições para o crescimento, isto é, quando o líquido à frente da superfície da fase primária atinge a temperatura eutética. A figura 4.4 mostra a formação da estrutura eutética a partir da fase αNi .

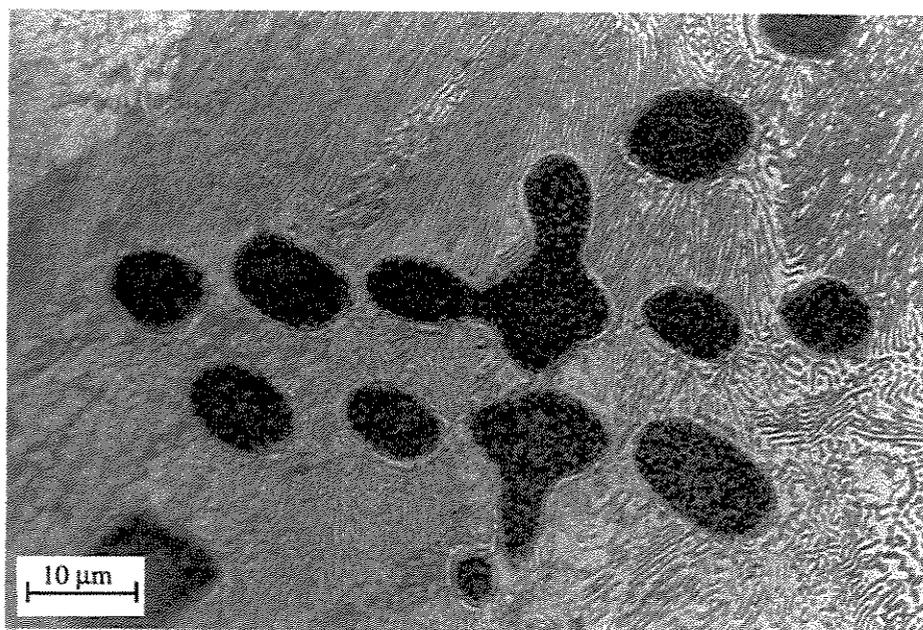


Figura 4.4. Formação da estrutura eutética a partir da fase αNi .

4.2.2 Análise Térmica

Como em geral, a literatura apresenta dados diferentes sobre a temperatura eutética de um dado sistema, tornou-se necessário conferir a temperatura de fusão do eutético aqui estudado. Para esta finalidade, as amostras com composição eutética foram submetidas à técnica de análise térmica diferencial (DTA). Em complementação, objetivou-se também verificar as temperaturas de transformações no estado sólido.

A análise térmica foi conduzida em dois ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando diferentes taxas de resfriamento: 5 e 10°C/min. Porém, ambas as taxas produziram resultados semelhantes, e o motivo principal de avaliar o processo duas vezes foi assegurar o contato térmico adequado entre a amostra e o cadinho de alumina, pois o mesmo é crucial na obtenção de resultados

No crescimento eutético, é interessante determinar as temperaturas de equilíbrio durante o aquecimento das amostras. A etapa de resfriamento não foi usada para a determinação dessas temperaturas devido à natureza da transformação eutética. Durante a solidificação de uma liga com composição eutética, ocorre uma redistribuição de átomos na interface sólido/líquido levando a um fluxo do soluto. Com o acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial, ocorrem alterações constitucionais no mesmo, o que provoca alterações na temperatura de transformação eutética. Assim, a transformação eutética ocorre em temperaturas menores que a temperatura eutética, T_E , ou seja, o líquido interfacial fica super-resfriado. A intensidade deste super-resfriamento governa as características do crescimento eutético. O resultado deste fenômeno foi analisado nesse trabalho também, e será discutido em seguida.

A figura 4.5 mostra uma curva típica de aquecimento obtida durante análise térmica da liga eutética Ni-Ni₃Si. A temperatura “onset” de transformação eutética foi determinada como sendo igual a 1.153°C, que está em boa concordância com os dados da literatura (tabela 4.1). Também, observa-se que o pico referente à transformação eutética é bem definido e estreito, característico de fusão congruente, ou seja, fusão em uma única etapa, sem dissociação e/ou mudança da estequiometria inicial. Além disso, a ausência de picos alargados, indica que o material analisado é livre de impurezas.

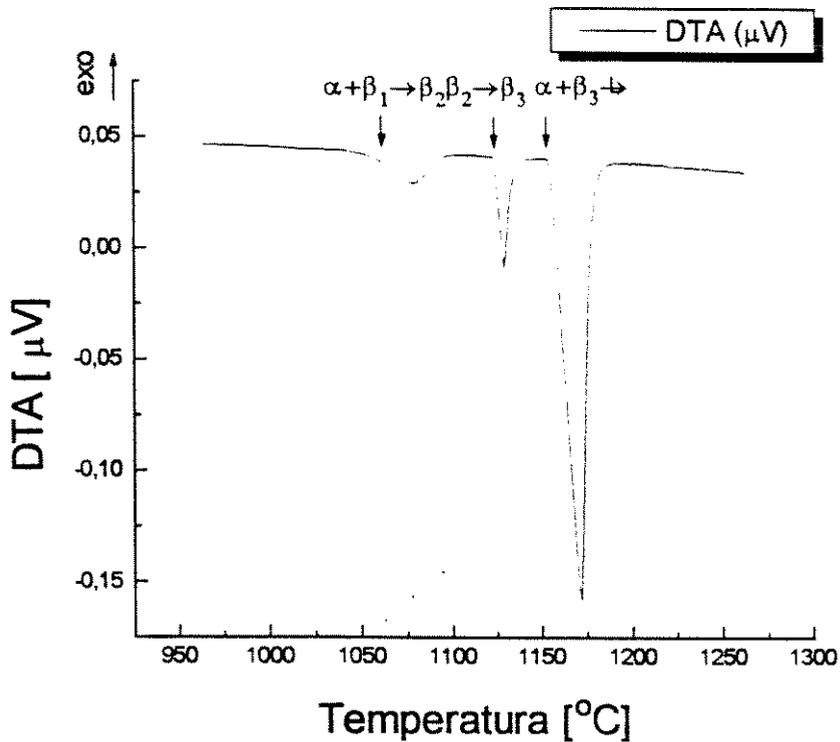


Figura 4.5. Curva de aquecimento da liga eutética Ni-Si obtida através DTA.

Além do pico associado à transformação eutética, foram detectados mais dois picos. Como descrito anteriormente, a liga com composição eutética sofre duas transformações de fase no estado sólido, durante o aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Observou-se que o primeiro pico, que corresponde à temperatura de 1.042°C, caracteriza a transformação peritetóide $\alpha + \beta_2 \leftrightarrow \beta_3$. O outro, à temperatura de 1.120°C, é relacionado à transformação polimórfica $\beta_2 \leftrightarrow \beta_3$. As temperaturas dessas transformações, determinadas através DTA neste trabalho e as citadas na literatura, conforme mostrado na tabela 4.1, estão em boa concordância.

Tabela 4.1. Temperaturas de transformações de fases da liga eutética Ni-Si.

Transformação	Esse trabalho	Oya [1983]	Okamoto [1938]
$\alpha + \beta_2 \rightarrow \beta_3$	1.042°C	1.035°C	1.040°C
$\beta_2 \leftrightarrow \beta_3$	1.120°C	1.115°C	1.125°C
$L \rightarrow \alpha + \beta_3$	1.153°C	1.143°C	1.152°C

Além da utilização da técnica DTA, as amostras da liga Ni-Si também foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), a fim de se avaliar o efeito das taxas de resfriamento no valor da temperatura de transformação eutética.

Na realização da análise térmica por DSC, pequena quantidade da liga eutética, 319 mg, foi colocada no porta amostras de um equipamento de análise térmica Netzsch STA 409. A amostra foi submetida a ciclos de aquecimento e posterior resfriamento na unidade DSC. As taxas empregadas situaram-se na faixa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A figura 4.6 mostra as curvas de DSC, de aquecimento e resfriamento com taxas de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Analisando-as, pode-se notar que a área abaixo do pico referente à transformação eutética, torna-se mais estreita com o aumento da taxa de resfriamento. Os resultados dos ciclos de aquecimento apontaram para uma temperatura eutética, tomada como sendo igual à temperatura do início do pico DSC, de $1.153\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

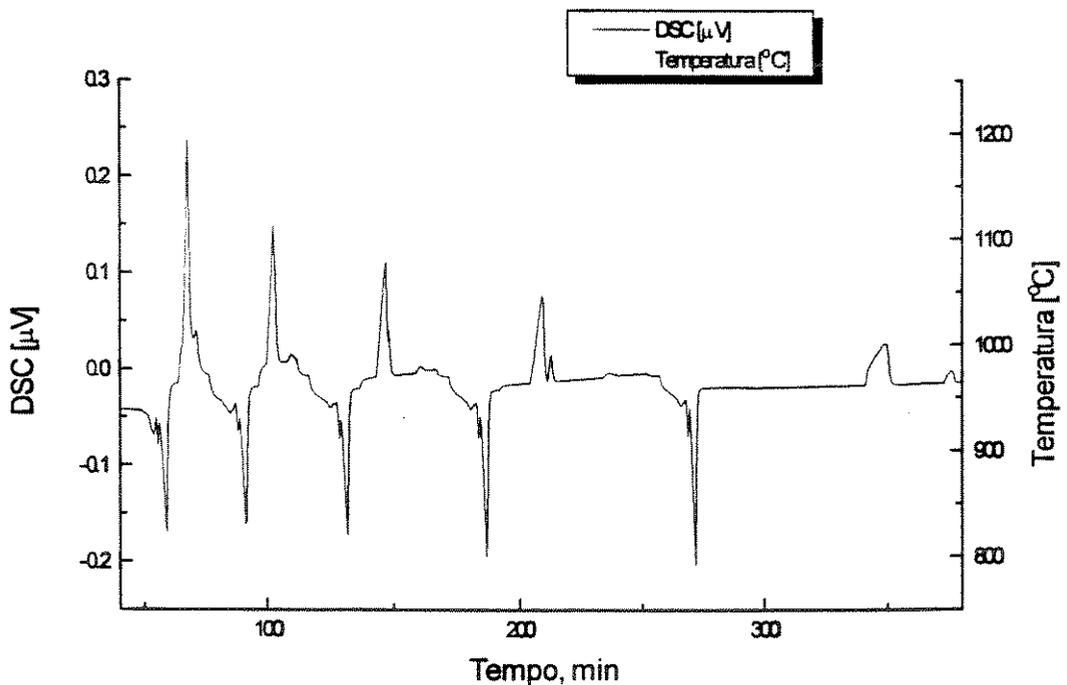


Figura 4.6. Curvas de aquecimento e resfriamento da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente, obtidas através de DSC.

Por outro lado, nos ciclos de resfriamento, constatou-se uma dependência da temperatura de transformação com a taxa de resfriamento imposta. Um aumento nessa taxa provocou uma diminuição na temperatura de crescimento, conforme mostrado na figura 4.7.

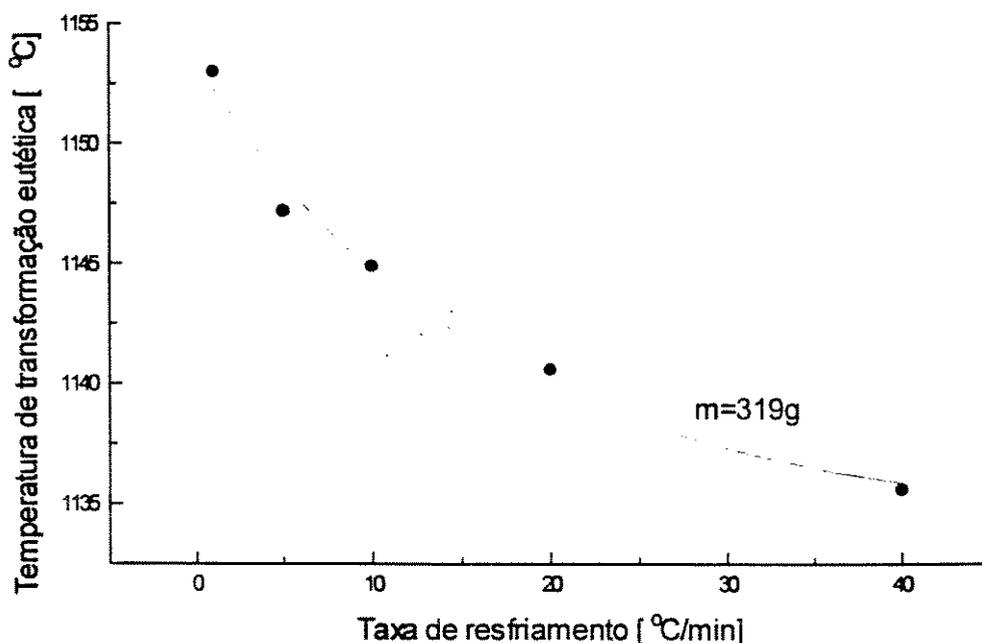


Figura 4.7. Influência da taxa de resfriamento na temperatura de transformação eutética.

Esse fenômeno pode ser explicado pela natureza do crescimento das ligas eutéticas. Devido a sua natureza, o processo é denominado de crescimento cooperativo e é governado pela difusão de curto alcance. Com o aumento de taxa de resfriamento, o tempo para difusão diminui, causando maior diferença entre a concentração do líquido interfacial C_l e a concentração eutética C_E . Como esta diferença composicional determina diretamente a intensidade do super-resfriamento, isto é, a diferença entre a temperatura eutética e a temperatura na qual a transformação eutética realmente ocorre, o aumento da taxa de resfriamento resulta na diminuição da temperatura de transformação eutética.

4.3 Liga Eutética Ni-Ni₃Si Solidificada Direcionalmente

A descrição aqui elaborada é relacionada à microestrutura da liga eutética solidificada direcionalmente em um forno do tipo Bridgman com aquecimento indutivo. Foram conduzidos cinco experimentos, com velocidades de solidificação distintas. As taxas de solidificação

empregadas foram 0,65; 1,15; 1,40; 1,65 e 2,0 cm/h. respectivamente. Em relação à microestrutura, inicialmente são apresentados resultados que permitem discutir a influência da taxa de solidificação nas duas principais características da microestrutura eutética: o espaçamento lamelar e a regularidade.

A análise microestrutural das amostras processadas por solidificação direcional forneceu resultados interessantes no tocante à evolução da microestrutura, à morfologia, à regularidade e ao espaçamento regular. Frequentemente, o processamento de ligas eutéticas com ponto de fusão elevado envolve várias dificuldades, como por exemplo a oxidação das amostras, a evaporação de constituintes, a formação de porosidades, a perda de massa, ou a reação do material com o cadinho. Todavia, durante a solidificação direcional da liga em questão não foi enfrentada nenhuma das dificuldades mencionadas acima. Tal comportamento é importante, quando considera-se as aplicações potenciais dessa liga como material estrutural.

A primeira constatação no tocante à microestrutura refere-se às extremidades das amostras, referentes ao início e ao fim da solidificação, que apresentaram estrutura eutética pouco regular, com aparecimento de dendritas de fases primárias, conforme mostrado na figura 4.8. Tal fenômeno está ligado à diferença entre a composição inicial da liga e a composição eutética. Considerando que é praticamente impossível obter a mistura dos componentes na proporção exatamente eutética, tal ocorrência é perfeitamente normal na preparação das ligas com composições eutéticas. De acordo com a teoria, a solidificação de uma liga com composição diferente da eutética inicia-se com o aparecimento da fase primária. Tal processo é acompanhado pela segregação de soluto para o líquido, e conseqüentemente, pela alteração da composição do líquido ao longo da linha liquidus, até que seja atingido a composição eutética. Assim, durante este período, a microestrutura pode exibir características de crescimento dendrítico, o que provavelmente aconteceu aqui.

Outro fator que também poderia provocar o fenômeno observado, é a variação da velocidade de solidificação. Sukanek [Sukanek, 1982] mostrou que a taxa de solidificação pode desviar-se significativamente da taxa de translação da ampola em processos de solidificação direcional em equipamentos do tipo Bridgman, particularmente perto das extremidades.

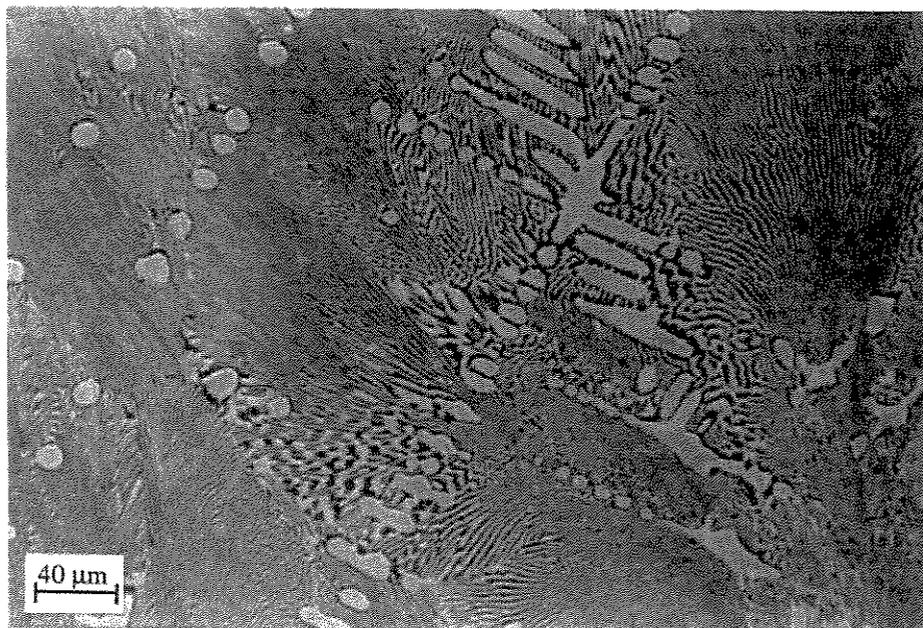


Figura 4.8. Microestrutura da região próxima à extremidade superior da liga eutética solidificada direcionalmente - corte transversal.

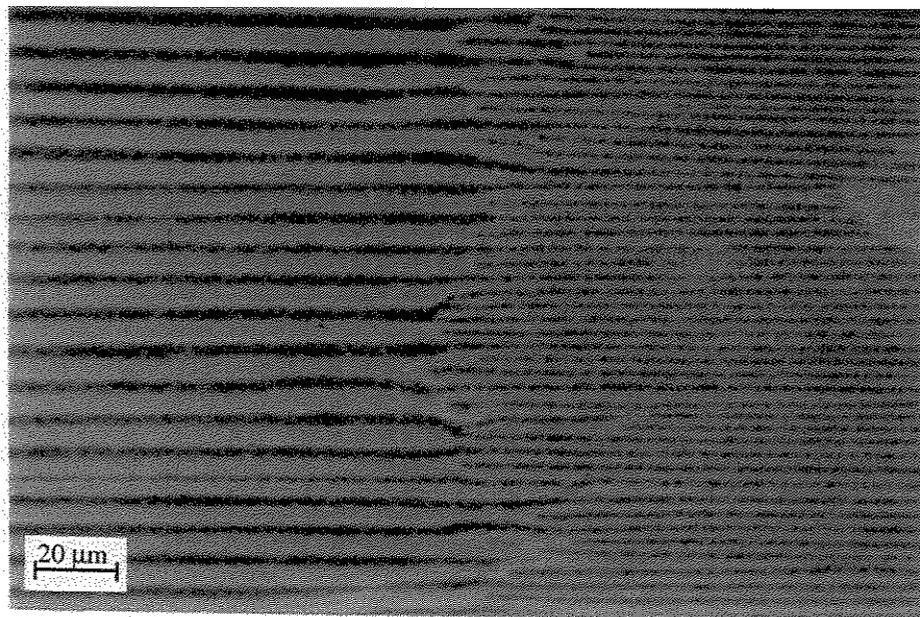


Figura 4.9. Microestrutura da região próxima à extremidade da liga eutética solidificada direcionalmente - corte longitudinal.

Uma outra observação a favor da teoria de Sukanek é mostrada na figura 4.9, que apresenta o corte transversal perto de uma extremidade da amostra. Nota-se uma queda brusca no espaçamento lamelar, provocada pelo aumento da velocidade de solidificação. Porém, a

região com espaçamento inferior corresponde ao período inicial de solidificação, quando a taxa de crescimento supera a de translação. Logo após a equalização das taxas, ocorre o ajuste do espaçamento lamelar. De acordo com teoria [Hunt, 1966], com a diminuição da velocidade de solidificação, o ajuste do espaçamento lamelar não ocorre de forma contínua. Ao contrário, a interface sólido/líquido torna-se instável, provocando o aumento repentino do espaçamento lamelar. Esse fenômeno foi explicado por O'Hara e Hellawell [O'Hara, 1968], e está associado a uma mudança drástica no super-resfriamento à frente da interface sólido/líquido.

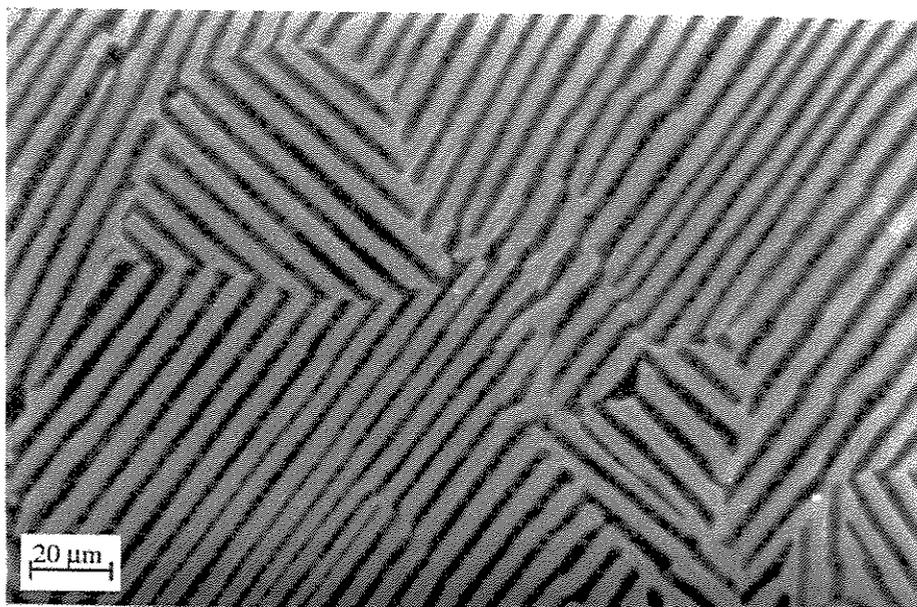
As figuras 4.10 a 4.14 apresentam microestruturas das seções transversal e longitudinal das amostras solidificadas às velocidades 0,65; 1,15; 1,40; 1,65 e 2,0 cm/h, respectivamente. Em geral, observa-se que todas as amostras apresentaram microestrutura regular, com as fases dispostas na forma de lamelas lado a lado. Em todos os casos, apesar da taxa e da direção de crescimento serem controladas, a microestrutura eutética exibiu vários grãos eutéticos, ou seja, a estrutura obtida foi policristalina. Estes grãos são definidos como pequenas partes da microestrutura eutética onde as lamelas foram solidificadas em uma determinada direção de crescimento. Dentro de cada grão, foi observada uma estrutura lamelar bem alinhada, paralela à direção de crescimento, com espaçamento lamelar regular. Além disso, cada grão exibiu orientação paralela à direção de crescimento. Analisando as microestruturas das seções transversais das amostras processadas sob diferentes taxas de solidificação (figuras 4.10a a 4.14a) notou-se que o aumento da taxa de solidificação acarretou em um aumento no número de grãos eutéticos.

Apesar da estrutura lamelar, dentro de cada grão, apresentar grau de alinhamento e regularidade elevados, com o aumento da taxa de solidificação, esta morfologia apresentou certo grau de defeitos, como falhas no arranjo lamelar ou terminações lamelares. Foi constatado que o tipo e quantidade de defeitos está relacionado com as condições de crescimento, como a composição da liga (sua homogeneidade), e principalmente, com a taxa de crescimento, como pode ser constatado através das figuras 4.10 a 4.14.

Sob baixas taxas de crescimento, o crescimento eutético ocorre próximo às condições de equilíbrio, o que produz microestruturas alinhadas e livre de imperfeições. Com o aumento da velocidade de solidificação, podem ocorrer degenerações da microestrutura, tais como as

descontinuidades, imperfeições lamelares ou a transição de estrutura lamelar para estrutura fibrosa. Além disso, a acumulação das impurezas na interface sólido/líquido pode provocar o

a)



b)

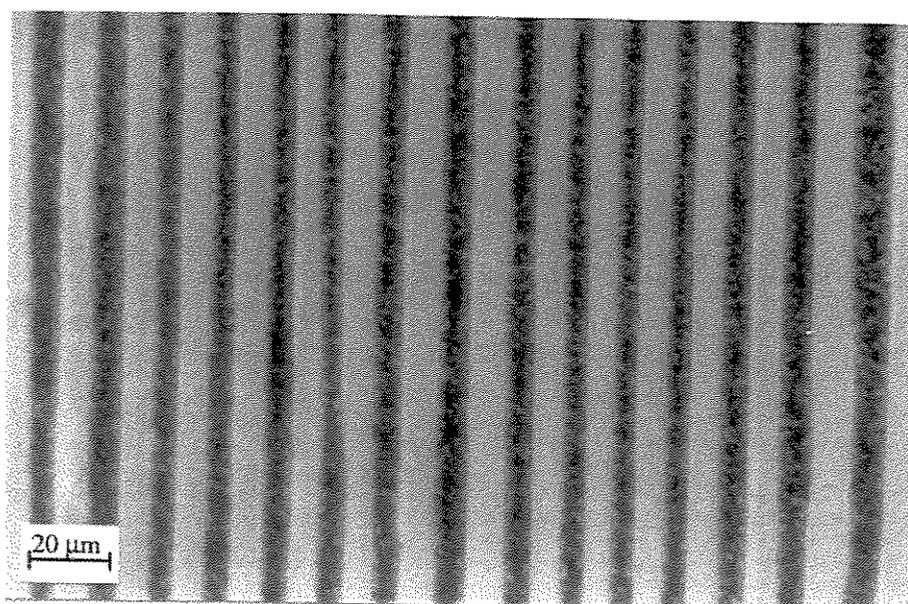
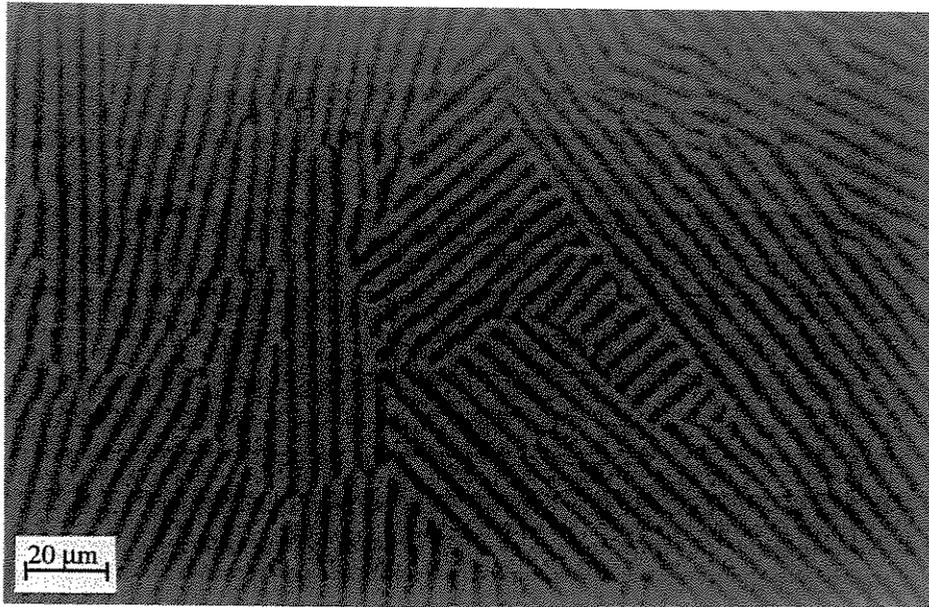


Figura 4.10. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento $V = 0,65$ cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.

a)



b)

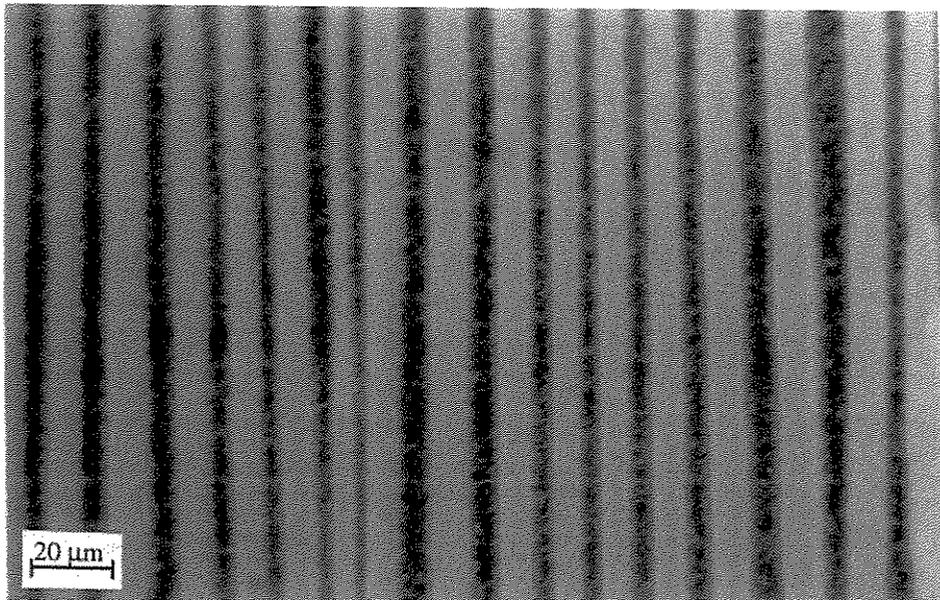
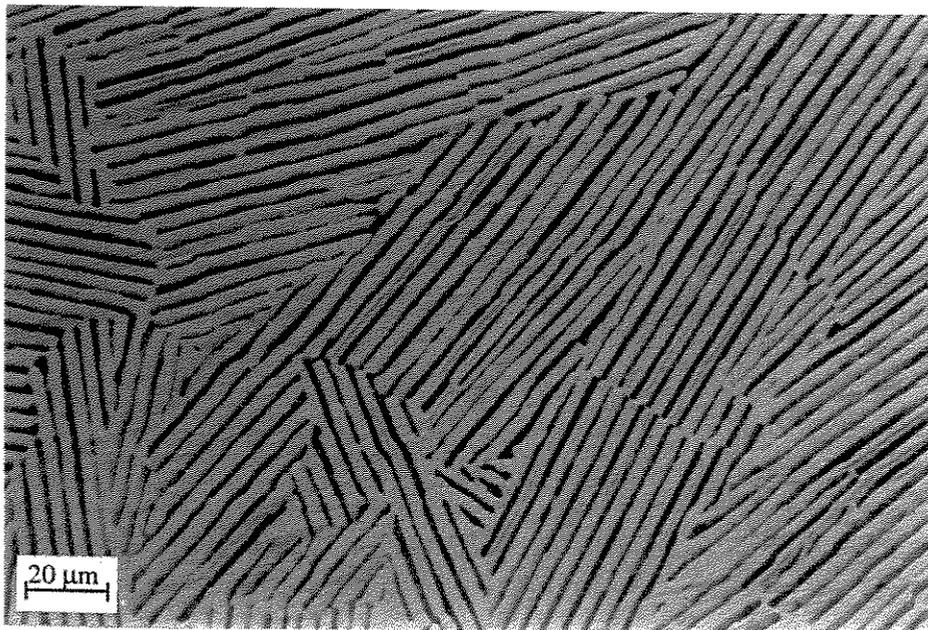


Figura 4.11. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento $V = 1,15$ cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.

a)



b)

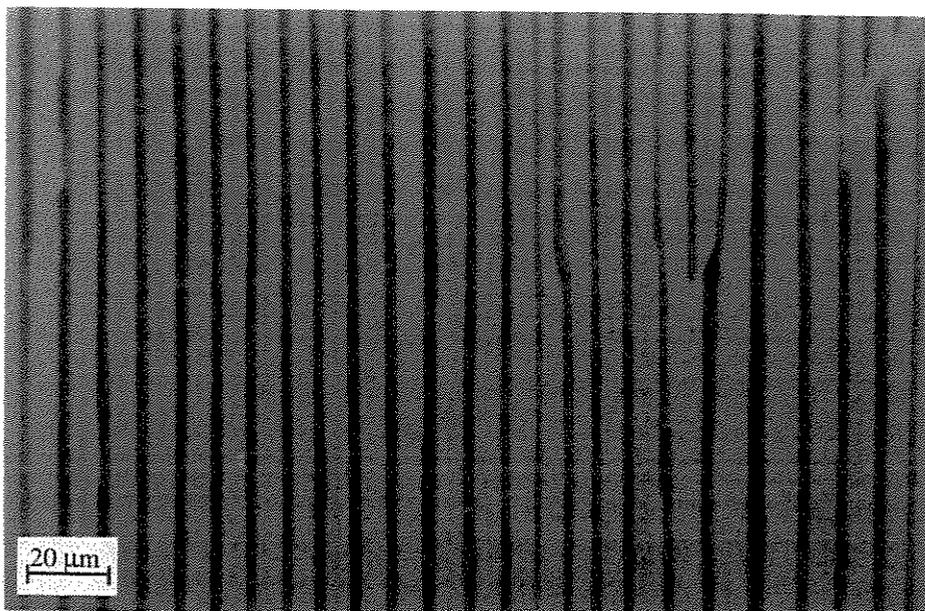
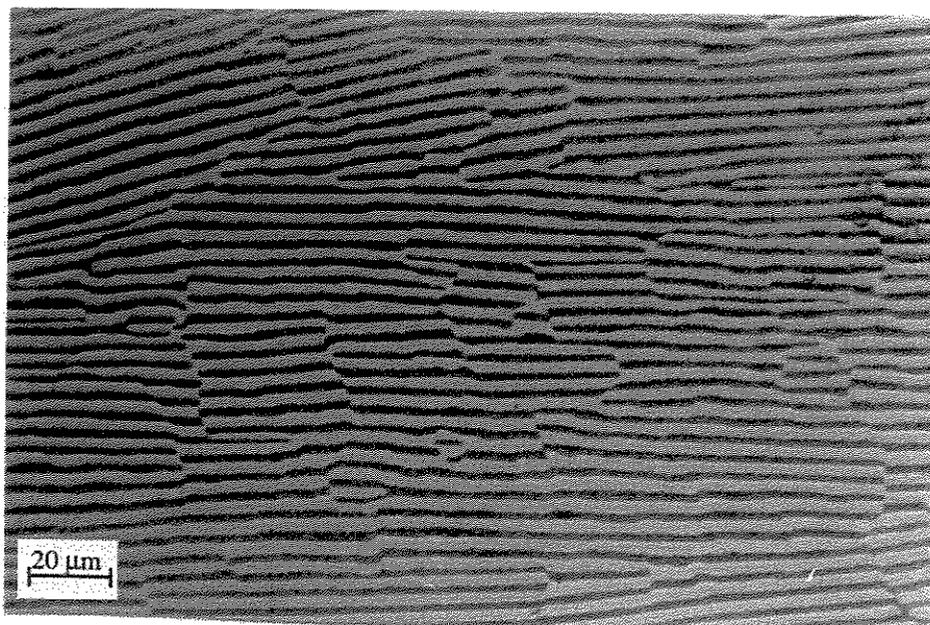


Figura 4.12. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento $V = 1,40$ cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.

a)



b)

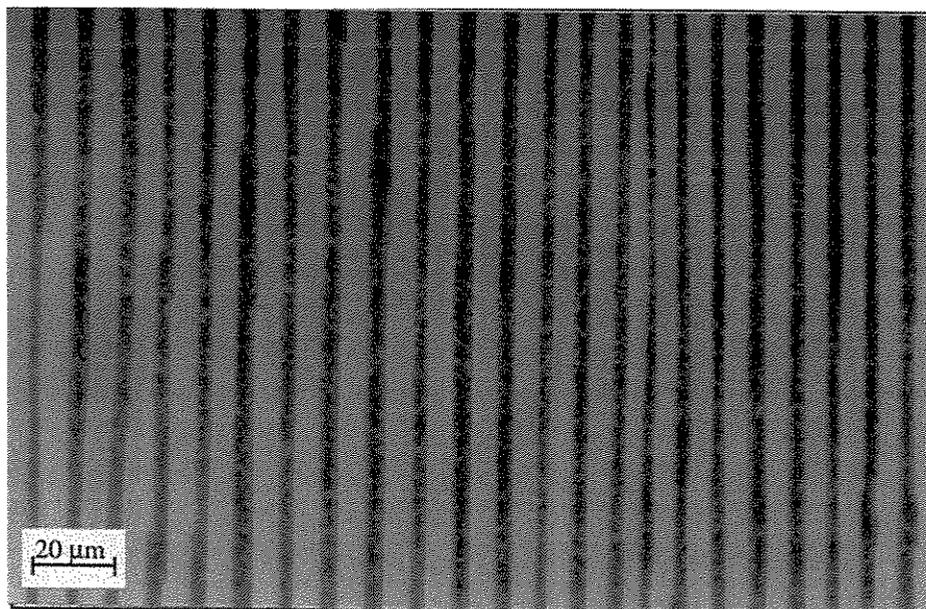
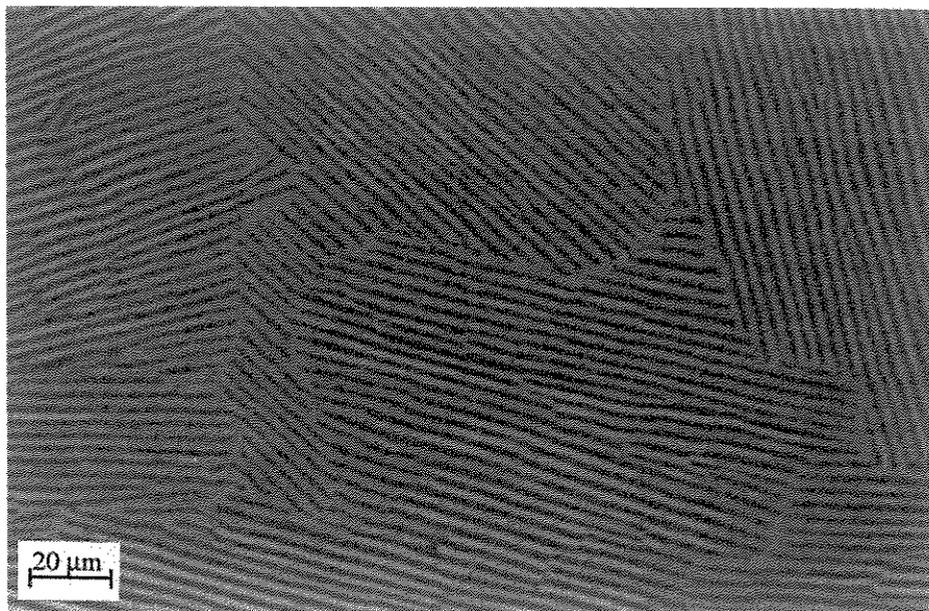


Figura 4.13. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento $V = 1,65$ cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.

a)



b)

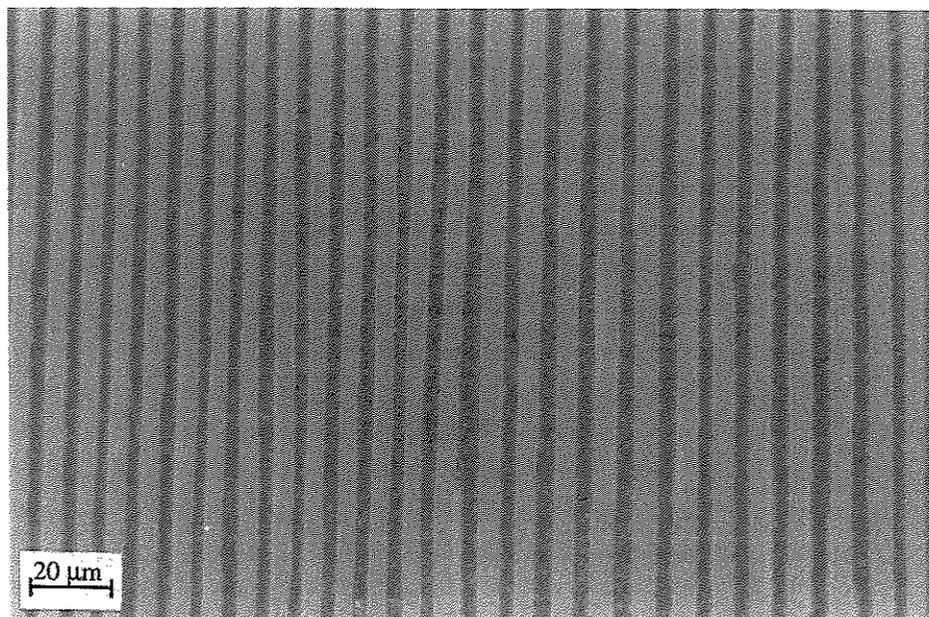


Figura 4.14. Microestrutura da liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente sob taxa de crescimento $V = 2,0$ cm/h: a) corte transversal; b) corte longitudinal.

super-resfriamento constitucional, que por sua vez, leva à instabilidade da interface sólido/líquido, acarretando na formação de morfologia celular e colônias eutéticas. Porém, para todas as taxas de crescimento aplicadas, a morfologia de crescimento para a liga eutética Ni-Ni₃Si foi regular, e nenhuma região de estrutura celular ou fibrosa foi observada.

Para as ligas eutéticas com estruturas regulares, uma das principais características é o espaçamento entre lamelas ou fibras, dependendo do tipo da morfologia. O espaçamento entre lamelas é definido como a soma das metades das larguras médias de lamelas de ambas as fases. Também, na prática é comum representar a variação dessa característica microestrutural com o inverso da raiz quadrada da taxa de solidificação. Como descrito anteriormente, a teoria prevê uma relação linear entre os dois parâmetros, ou seja, o produto λ^2V deveria ser igual a uma constante, onde λ e V são o espaçamento lamelar e a taxa de crescimento, respectivamente. Normalmente, existe concordância entre os resultados experimentais e os previstos pela relação proposta por Jackson e Hunt [Hunt, 1966].

Para a determinação do espaçamento lamelar foram selecionadas regiões livres de falhas das amostras seccionadas transversalmente. No corte longitudinal, o espaçamento lamelar é diferente em cada grão, devido à inclinação que existe entre a direção de crescimento das lamelas e a do corte, inviabilizando seu emprego para este fim. O espaçamento lamelar foi determinado através de método de interceptação, normalmente usado na avaliação de espaçamentos dendríticos ou de tamanho de grãos.

A figura 4.15 apresenta a variação do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento para a liga eutética Ni-Ni₃Si solidificada direcionalmente. Pode ser observado que a diminuição da velocidade de solidificação leva ao aumento do espaçamento lamelar. Constatou-se, também, que a relação $\lambda^2V = \text{constante}$ é válida para o sistema investigado, e o valor da constante foi calculado como igual a $3,62 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{h}$. Com o aumento da taxa de solidificação, o fluxo lateral à frente da interface sólido/líquido é diminuído, o que leva à diminuição do espaçamento lamelar. Quando o crescimento eutético é controlado por difusão, a constante K é única para um dado sistema eutético. Seu valor determina a influência da taxa de solidificação no espaçamento lamelar: quando maior a

constante, maior a variação do espaçamento lamelar para uma determinada taxa de solidificação, ou seja, maior a sensibilidade da variação do espaçamento lamelar.

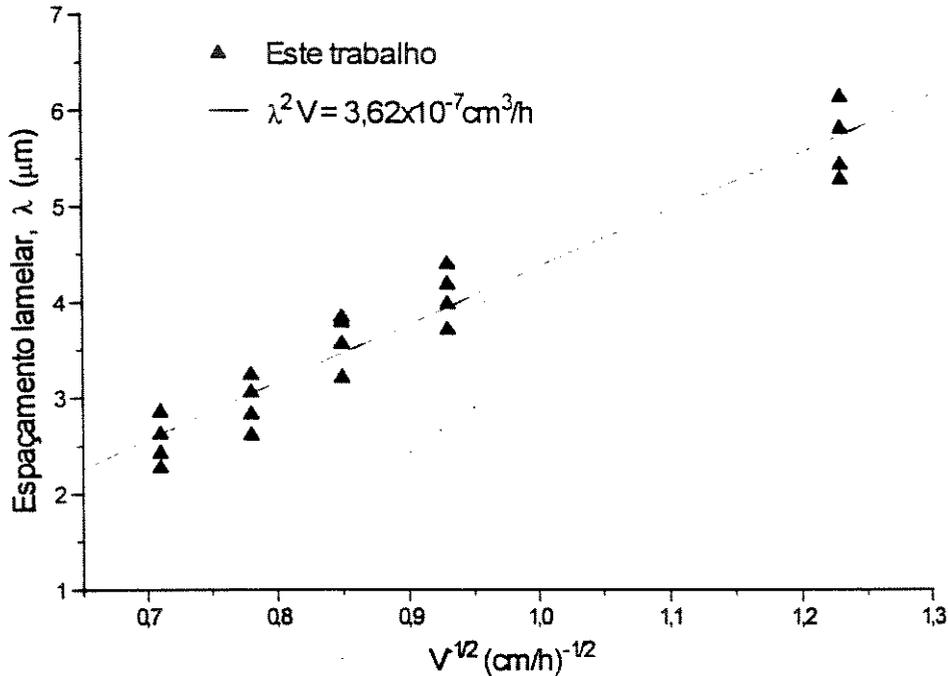


Figura 4.15. Variação do espaçamento lamelar em função da taxa de solidificação, V .

Finalmente, em transformações eutéticas onde uma das fases é um composto intermetálico, como no caso da fase Ni_3Si do sistema Ni-Si , o crescimento facetado pode ser observado, pois compostos intermetálicos apresentam altos valores de entropia de fusão. Neste caso, o crescimento controlado por difusão é limitado e portanto, a solidificação pode resultar em microestruturas irregulares. Além disso, fases com alta entropia de fusão apresentam dificuldades em relação ao fenômeno de ramificação, que pode acarretar em problemas de seleção no espaçamento lamelar [Aguiar, 1996]. A figura 4.16 apresenta a distribuição de valores do espaçamento lamelar para todas as taxas de solidificação aplicadas. Para tornar a comparação dos resultados obtidos sob diferentes taxas de solidificação mais clara, a abscissa foi normalizada e dada em função de $\lambda/\lambda_{\text{médio}}$. Observa-se que para uma determinada taxa de solidificação, os valores do espaçamento lamelar ficaram dentro uma estreita faixa de $0,75 \lambda_{\text{médio}}$ a $1,15 \lambda_{\text{médio}}$. Este resultado mostra claramente que a distribuição do espaçamento lamelar não depende da taxa de solidificação, indicando que o sistema eutético $\text{Ni-Ni}_3\text{Si}$, além da presença de uma fase intermetálica, não apresenta dificuldade de seleção de espaçamentos lamelares.

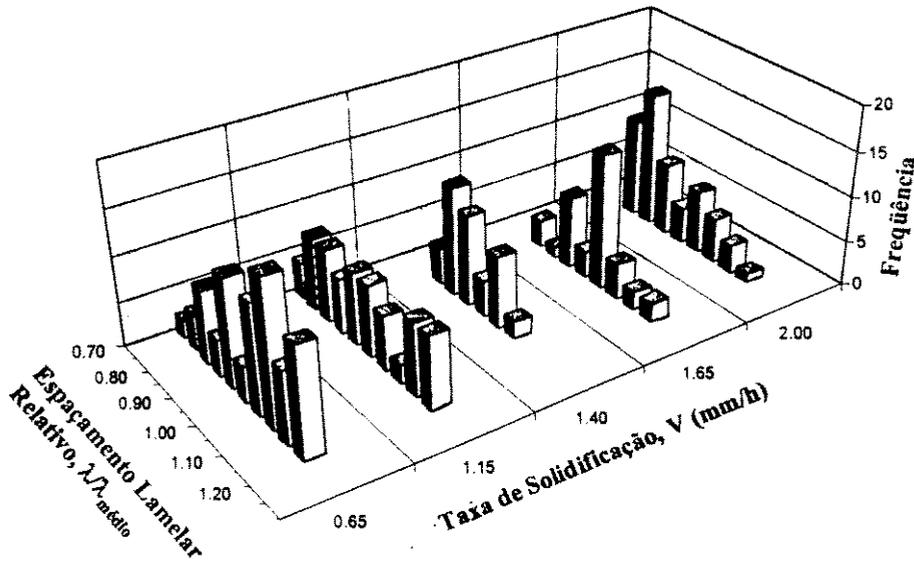


Figura 4.16. Distribuição do espaçamento lamelar em função da taxa de crescimento

4.4 Estrutura Cristalina da Liga Eutética Ni-Si

A análise por difração de raios-X teve como objetivo não apenas verificar as fases constituintes, bem como detectar a presença de possíveis impurezas e outras fases. A análise foi conduzida em amostras da liga eutética no estado bruto, bem como após a solidificação direcional. A figura 4.17 mostra os difractogramas obtidos.

Para identificar os picos dos difractogramas, foi consultado o banco de dados JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standards) que fornece as distâncias interplanares e suas intensidades relativas, e também, os índices dos planos cristalinos correspondentes. Geralmente, para classificar um material é suficiente comparar três distâncias interplanares consecutivas com as maiores intensidades, com o banco de dados. Nesse trabalho, este procedimento não foi viável, pois as amostras não foram pulverizadas, o que inibe a comparação das intensidades com as das microfichas. Para a aplicação adequada da análise de

raios-X, o material deve ser na forma de pó fino, para que os grãos estejam orientados em várias direções e assim, possibilitando a difração de todos os planos possíveis.

Um outro fato que impediu o procedimento tradicional foi a presença das direções de crescimento preferenciais. Esses dois fatos também causaram a ausência de difração de raios-X de um elevado número de planos. Portanto, o procedimento usado nesse caso abrangeu o cálculo dos ângulos 2θ de todos os planos das fases constituídas pelo sistema Ni-Si, e a comparação dos mesmos com os observados nos difratogramas.

Analisando os difratogramas, observou-se a presença de um baixo número de picos (apenas 7), que pode ser explicado pela forma das amostras (não pulverizadas). Um outro fato que contribui para tal ocorrência é a estrutura cristalina das fases eutéticas αNi e Ni_3Si . O níquel exibe a estrutura cúbica de face centrada (cfc) que possui alta simetria e portanto, os raios difratados dos planos paralelos sobrepõem-se. A fase intermetálica Ni_3Si apresenta uma estrutura ordenada do tipo $L1_2$, a qual é idêntica à do níquel, só que nos vértices das células cristalinas encontram-se os átomos de silício. Conseqüentemente, ambas as fases possuem um baixo número de planos cristalinos que difratam os raios-X, sendo que para a faixa de ângulos aplicada, este número é igual a três para o níquel, e a nove para o Ni_3Si .

O outro fato interessante relacionado aos difratogramas foi que os dois tipos de processamento das amostras, ou seja a fusão em forno a arco e a solidificação direcional, forneceram difratogramas semelhantes, quase idênticos. Este fenômeno é pouco compreensível, considerando a natureza dos procedimentos aplicados, pois a solidificação direcional apresenta condições próximas ao equilíbrio e a fusão, condições exatamente opostas. Todavia, uma das explicações possíveis provém do fato que em todas amostras, tanto no estado bruto de fusão, como após a solidificação direcional, a direção preferencial de crescimento foi a do fluxo de calor durante a solidificação, ou seja, a orientação foi claramente governada apenas pela direção do fluxo de calor. Supondo que as direções do fluxo de calor coincidiram em ambos os casos, a orientação seria igual, resultando em difratogramas semelhantes. Porém, isto é apenas uma hipótese e a explicação completa de tal fenômeno exigiria pesquisa adicional.

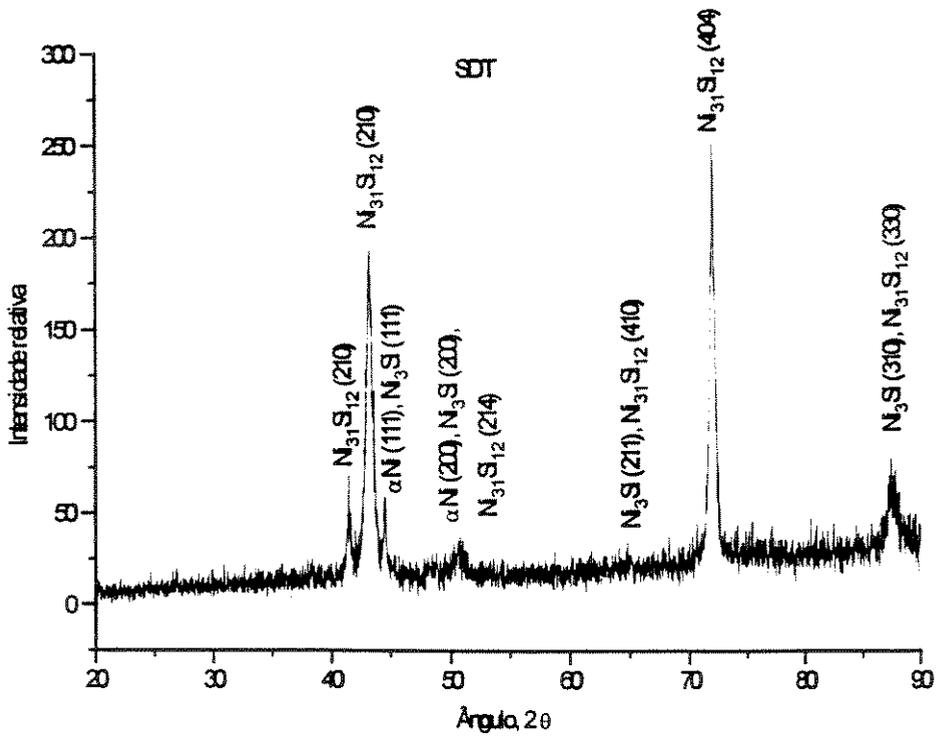
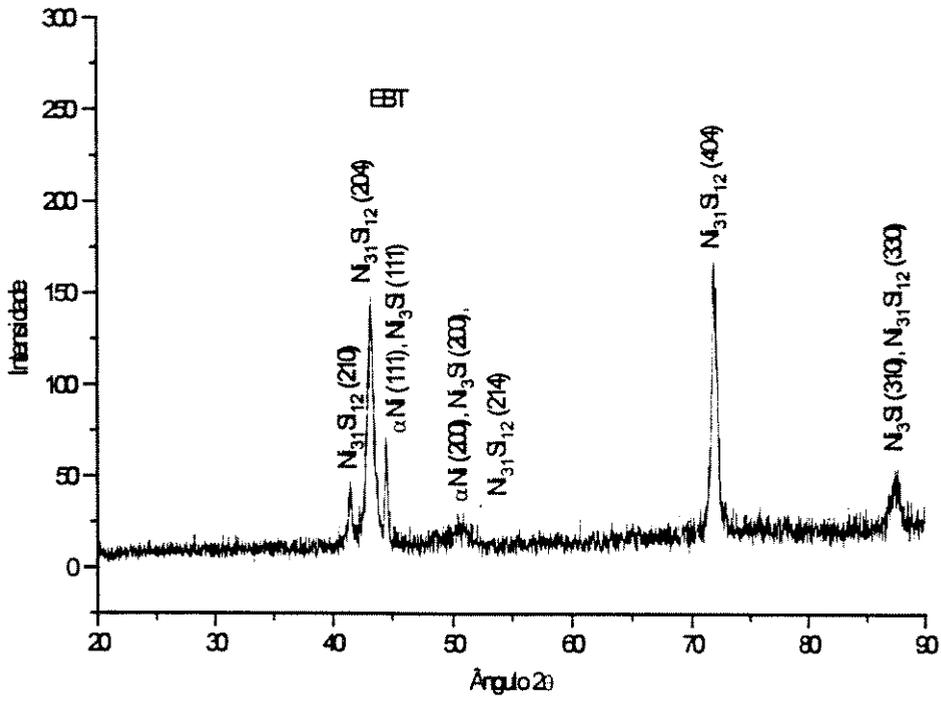


Figura 4.17. Difractogramas da liga eutética Ni-Si: a) no estado bruto de fusão e b) solidificada direcionalmente.

A identificação dos picos revelou a presença de uma terceira fase, além de αNi e Ni_3Si , que não era esperada. Após a indexação dos planos das fases eutéticas, restaram três picos não identificados. Constatou-se que os mesmos pertencem à fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, denominada fase γ no diagrama de fases (figura 2.7). Sua presença pode ser explicada pelo fato que a fase $\beta_2\text{Ni}_3\text{Si}$ não reagiu completamente em reação peritetóide a 1.035°C , e que o resto transformou-se através de reação eutetóide a 990°C em $\beta_1\text{Ni}_3\text{Si}$ e $\gamma\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, de acordo com o diagrama de fases. Porém, nenhum traço dessa reação foi encontrado, nem através da análise microscopia ótica e eletrônica de varredura, nem através da análise térmica. Uma outra hipótese plausível é existência de relações complexas entre as fases nessa faixa de composições do diagrama de fase Ni-Si. De acordo com Oya [Oya, 1983] e Frank [Frank, 1971], que foram os pesquisadores que a mais contribuíram à avaliação quantitativa do diagrama Ni-Si, ainda existem incertezas no tocante ao equilíbrio das fases em baixas temperaturas para a faixa de composições ao torno de 30% em átomos de silício.

Conforme mostra figura 4.17, todos os picos e planos foram identificados e indexados com sucesso. Em relação à da identificação dos picos, observou-se a sobreposição de alguns planos da αNi e Ni_3Si . Considerando que ambas as fases exibem as estruturas cristalinas semelhantes, notou-se que as mesmas apresentam algumas distâncias interplanares semelhantes, que por sua vez, provocou a confusão de alguns picos no difratograma, sobrepondo uns aos outros. Por exemplo, o plano (111) da fase αNi coincidiu com o mesmo da Ni_3Si . Além disso, o mesmo aconteceu com o plano (200), porém nesse caso, ambos os picos foram sobrepostos pelo pico do plano (214) da fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Este tornou-se evidente através de uma leve separação dos picos. Além disso, houve a sobreposição dos planos (211) e (310) da fase Ni_3Si com os picos planos (410) e (330) da $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Comparando os ângulos de difração 2θ da fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ com os ângulos dos difratogramas obtidos, constatou-se que seis dos sete picos observados correspondem à fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Tal número elevado de planos que difratam os raios-X, é consequência da sua estrutura. A fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ exhibe a estrutura hexagonal, que apresenta um baixo nível de simetria, e portanto, exhibe um número elevado dos planos que levam à difração.

Em complementação, a análise quantitativa por microscopia eletrônica foi conduzida objetivando complementar a identificação das fases da liga eutética Ni-Si. Para tanto, utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Tal análise permitiu examinar a composição das fases presentes nas amostras com composição eutética, conforme mostra a tabela 4.2. A determinação dos valores de composição citados na tabela 4.2 foi elaborada através do exame de diversos pontos de diferentes regiões das amostras.

Tabela 4.2. Composições das fases presentes em liga de composição eutética.

Fase	% de Ni em peso		% de Ni em átomos	
	Análise	Teórica	Análise	Teórica
α Ni (lamela)	93,18	92,50	86,72	86,55
Ni ₃ Si (lamela)	86,97	86,24	76,15	75
Eutética	88,95	88,50	79,37	78,60

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que existe boa concordância entre os valores teóricos e os obtidos experimentalmente. A discrepância observada foi dentro da faixa de erro da técnica usada. Porém, mais uma vez, não foi observada a presença da fase Ni₃₁Si₁₂.

4.5. Comportamento Mecânico da Liga Eutética Ni-Si Solidificada Direcionalmente

O ensaio de compressão de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente teve como objetivo principal avaliar o comportamento mecânico dessas ligas. Os resultados obtidos referem-se ao módulo de elasticidade, à tensão de escoamento e à ductilidade do material. Cabe salientar, que a caracterização completa desse material, no tocante a propriedades mecânicas, exigiria um número elevado de ensaios, e que os resultados apresentados aqui devem ser interpretados como a base para as futuras investigações.

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, bem como às temperaturas de 200, 400, 800, e 950°C, respectivamente, sob taxa de deformação de 0,01mm/s. Como referência,

amostras de níquel puro foram ensaiadas também, à temperatura ambiente, 800, e 950°C. É importante salientar que apenas os ensaios com amostras da liga eutética, conduzidos à 800 e 950°C forneceram os resultados completos, pois para as demais temperaturas, o material ficou dentro da região de deformação elástica. Conseqüentemente, para as temperaturas de 25, 200 e 400°C foi possível calcular apenas o módulo de elasticidade. A figura 4.18 apresenta a evolução do módulo de elasticidade em função da temperatura.

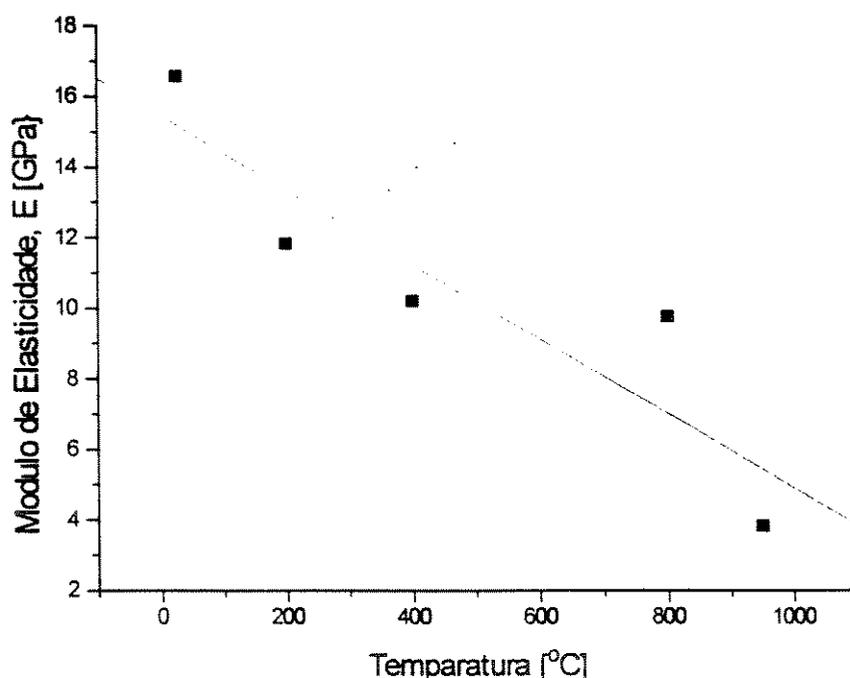


Figura 4.18. Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura.

Pode-se observar a diminuição do mesmo com o aumento da temperatura de ensaio. Esta observação é perfeitamente normal, considerando que com aumento da temperatura as ligações interatômicas tornam-se fracas, diminuindo assim, a tensão necessária para a deformação. Além disso, em temperaturas elevadas, o número de sistemas de cisalhamento ativos torna-se maior, facilitando assim, a deformação plástica.

A figura 4.19 exibe as curvas de tensão \times deformação da amostra solidificada direcionalmente, sob taxa de 1,65 cm/h, obtidas às temperaturas de 800 e 950°C, respectivamente. As tensões de escoamento foram calculadas como sendo iguais a 282 MPa e 357 MPa. Quando comparadas com às do níquel, observa-se um significativo aumento do

limite de escoamento. Isto é, provavelmente, resultado da interação da fase frágil, composta pelo intermetálico Ni_3Si , que apresenta alta resistência mecânica, mas baixa ductilidade, com a fase formada pela solução sólida de Si em Ni.

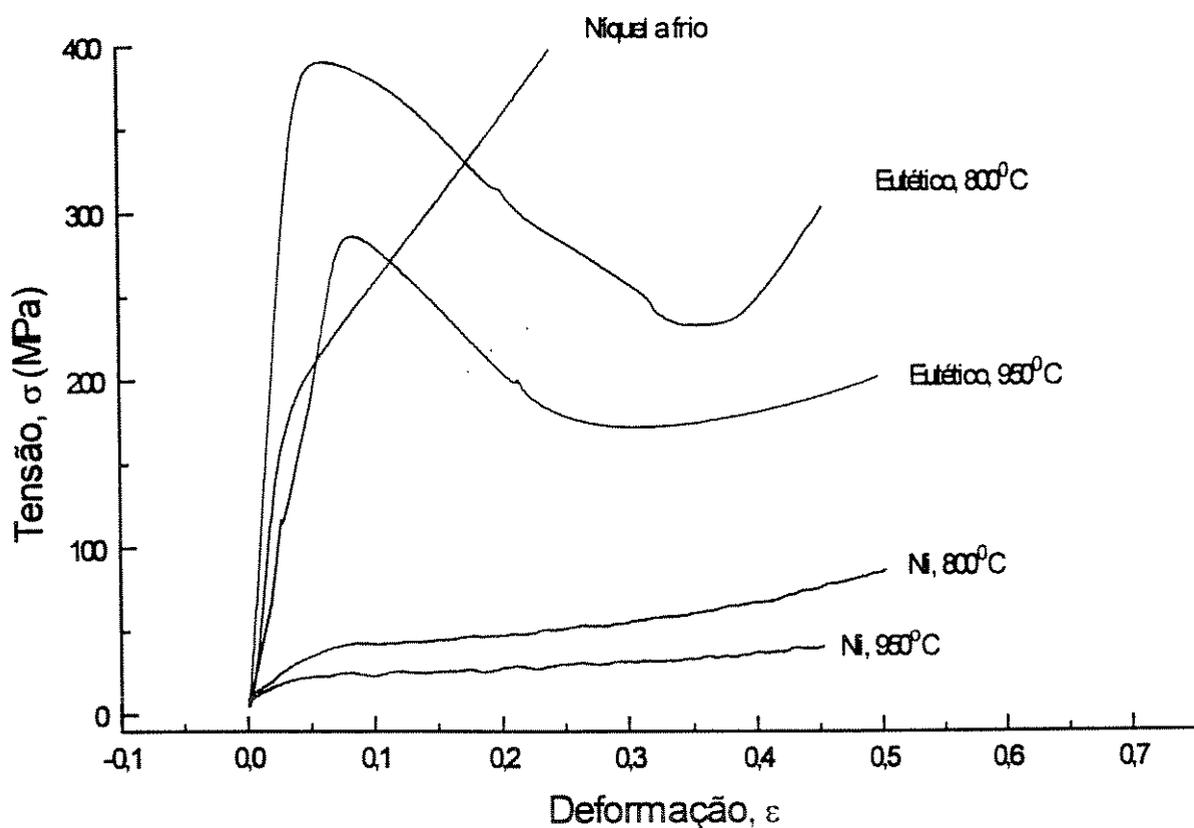


Figura 4.19. Curvas de deformação da liga eutética Ni-Si e níquel puro.

Analisando a forma das curvas, observa-se uma queda de tensão no começo da região plástica, que em seguida volta a crescer. Este fenômeno pode ser explicado duplamente. A primeira explicação é baseada no comportamento mecânico dos metais durante a conformação plástica a quente. Como os ensaios foram conduzidos em altas temperaturas, $0,7T_f$ e $0,8T_f$, respectivamente, deveria ocorrer a recristalização dinâmica, eliminando os efeitos de encruamento, levando à queda de tensão observada. Após o período de recristalização, a tensão torna a crescer devido ao encruamento, principalmente da fase dúctil.

Outra explicação plausível é relacionada ao comportamento mecânico das fases constituintes, e também, à natureza do ensaio. Quando a deformação plástica inicia-se na fase

frágil, aparecem trincas que propagam-se, diminuindo a resistência do material e causando a queda da tensão. Ao mesmo tempo, a fase dúctil, αNi , deforma-se plasticamente, encrua, e dessa maneira, provoca o aumento da tensão. O resultado desses dois efeitos simultâneos é a queda da tensão, pois a fase mais frágil tem maior fração volumétrica, dominando assim, o comportamento geral da liga. Nesse caso, o aumento de tensão posterior seria consequência do aumento da área da amostra, o que é relacionado à natureza dos ensaios a compressão.

Um outro resultado bastante interessante no tocante a propriedades mecânicas do compósito *in situ* estudado refere-se ao ensaio realizado à temperatura ambiente. Primeiro, o fato de o material ficar dentro da região elástica durante o ensaio, ou seja, mesmo usando a carga máxima de 100.000 N (limite do equipamento) sem deformar plasticamente o material, indica que o mesmo possui alta resistência mecânica, exibindo tensão de escoamento superior a 3.000 MPa. Considerando que o maior valor encontrado na literatura para os materiais baseados no composto intermetálico Ni_3Si , é próximo a 2.800 MPa [Li, 1995], pode-se concluir que o resultado obtido nesse trabalho constitui-se em uma boa base para os trabalhos futuros sobre as propriedades mecânicas do material compósito Ni-Ni₃Si.

Alguns estudos recentes tem mostrado que a incorporação de uma fase dúctil a uma matriz intermetálica pode aprimorar as propriedades mecânicas de um material essencialmente frágil. Por exemplo, o nióbio pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas do Nb_5Si_3 [Mendiratta 1991]. O mecanismo responsável pelo melhoramento é denominado “*crack bridging*”, pois a fase dúctil atua como uma barreira à propagação de trincas geradas dentro da fase intermetálica. Durante a formação e a propagação das trincas, a fase dúctil deforma-se plasticamente, consumindo boa parte da energia de deformação, e portanto, contribui ao aumento da resistência mecânica do material. Analisando a microestrutura da amostra deformada a frio, figura 4.20, podem ser observadas algumas micro-trincas dentro da fase intermetálica. Portanto, pode se concluir que nesse caso também, o mecanismo de “*crack bridging*” é responsável pelo surpreendente alto valor da tensão de escoamento.

Em complementação, para fornecer uma visão mais completa da liga eutética Ni-Ni₃Si no tocante a propriedades mecânicas, são apresentados os resultados do ensaio de microdureza. Os ensaios de microdureza Vickers foram conduzidos à temperatura ambiente, com a carga de 100 g, para a fase Ni_3Si e para a liga eutética em diversas condições de solidificação. A

microdureza de níquel foi tirada da literatura. Os resultados e as condições avaliadas são apresentados na tabela 4.3.

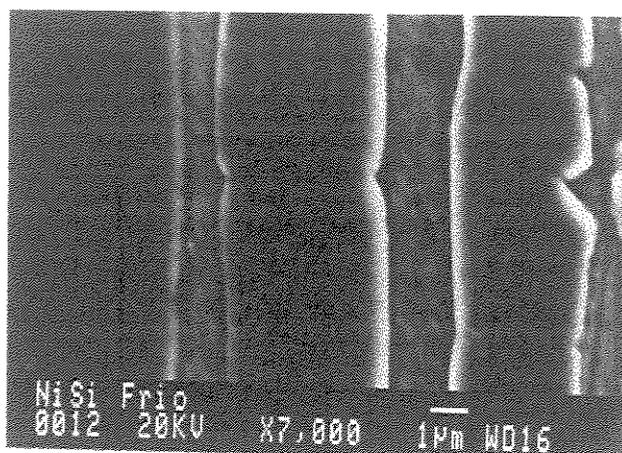


Figura 4.20. Microestrutura da liga eutética Ni-Si deformada a frio.

Analisando os resultados obtidos pode-se perceber que os valores resultam da composição da dureza das fases constituintes da microestrutura eutética. Além disso, observa-se que a microdureza da amostra com microestrutura eutética no estado bruto de fusão é maior que a da amostra obtida por solidificação direcional. Este fato pode ser explicado pela diferença de espaçamentos lamelares nas amostras analisadas. A amostra no estado bruto de fusão foi submetida a uma taxa de resfriamento mais elevada que a amostra solidificada direcionalmente, resultando em espaçamentos menores e mais refinados, que apresentam, obviamente, os valores da dureza mais elevados.

Tabela 4.3. Microdureza das ligas Ni-Si processadas sob diferentes condições e composições.

Amostra	HV
Ni puro - (recozido)	75
Ni ₃ Si - 13,14% de Si em peso (estado bruto de fusão)	789
Ni-Ni ₃ Si eutético (estado bruto de fusão)	644
eutético Ni-Ni ₃ Si -corte transversal (solidif. direcional-V= 2,0 cm/h)	396
eutético Ni-Ni ₃ Si -corte longitudinal (solidif. direcional-V= 2,0 cm/h)	396

Uma outra observação interessante relacionada ao comportamento mecânico da liga estudada, refere-se à evolução de trincas nas amostras durante o ensaio de microdureza. Inicialmente, utilizou-se a carga de 200 g. As amostras com composição eutética, seja no estado bruto de fusão, seja solidificadas direcionalmente, não trincaram. Em seguida aplicou-se a carga máxima do equipamento, a de 500 g. De novo, as amostras com composição eutética mostraram boa ductilidade, ou seja não trincaram. Por outro lado, a amostra com composição correspondente a Ni_3Si trincou ainda com carga de 200g. Estas constatações permitem concluir que o material obtido neste trabalho, além de alta resistência mecânica, exibe uma

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

A elaboração do presente trabalho teve como objetivo principal a investigação dos processos de obtenção, crescimento direcional e caracterização microestrutural do material compósito *in situ* a partir da liga eutética do sistema Ni-Si. Os resultados obtidos permitem derivar as seguintes conclusões:

- a. A fusão de ligas Ni-Si em um forno a arco foi realizada com sucesso, permitindo obter amostras homogêneas no tocante à composição química e com perdas de massa insignificantes;
- b. A análise da microestrutura de solidificação das ligas Ni-Si com composições hipoeutética e hipereutética mostrou que ambas as fases primárias têm tendência ao crescimento não-facetado. As ligas com composição eutética no estado bruto de fusão apresentaram uma microestrutura lamelar regular, com uma orientação claramente dependente da direção e da intensidade da extração de calor. A ausência de fases primárias mostrou que a composição eutética citada na literatura está correta. Além disso, observou-se que a estrutura eutética começa crescer através de nucleação da fase αNi , a com maior ponto de fusão;

- c. O ponto de fusão, bem como as temperaturas de transformação das fases no estado sólido, determinadas através da análise térmica das ligas com composição eutética, mostraram uma boa concordância com os dados disponíveis na literatura;
- d. O processamento das ligas eutéticas por solidificação direcional na faixa de 0,65 cm/h até 2,0 cm/h mostrou que microestruturas eutéticas lamelares com alto grau de regularidade podem ser facilmente produzidas. Após a solidificação direcional, a microestrutura apresentou vários grãos eutéticos orientados na direção de do fluxo de calor. Dentro de cada grão, além da estrutura lamelar bem alinhada, paralela à direção de crescimento e com espaçamento lamelar regular foi identificada a presença de defeitos microestruturais. Porém, em todas amostras, ou seja, para todas as taxas de crescimento aplicadas, a morfologia de crescimento para esse sistema foi lamelar, sem nenhuma região fibrosa. A avaliação da influência da taxa de crescimento na morfologia e regularidade da microestrutura mostrou que o número de grãos eutéticos e defeitos microestruturais, diminui com o aumento da taxa de crescimento, conforme foi esperado. Além disso, verificou-se que o aumento da taxa de solidificação implica na diminuição do espaçamento lamelar, indicando concordância com a clássica equação de Jackson e Hunt: $\lambda V^2 = \text{constante}$. Para esse sistema, obteve-se o valor da constante mencionada como sendo igual a $3,62 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$;
- e. A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelou que o aumento da taxa de crescimento provoca decréscimo da temperatura de transformação eutética;
- f. A análise da estrutura cristalina por difração de raios-X permitiu a identificação das fases presentes no material. Além das fases constituintes da estrutura eutética, as fases αNi e $\beta_1\text{Ni}_3\text{Si}$, revelou-se a presença de uma terceira fase, a fase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, que não era esperada. Ela formou-se através de decomposição eutetóide da fase $\beta_2\text{Ni}_3\text{Si}$. Porém, essa fase não foi encontrada através da análise microscopia ótica e eletrônica de varredura, ou através da análise térmica;
- g. A realização de ensaios de compressão à temperatura ambiente mostrou que um material de alta resistência mecânica, exibindo uma tensão de escoamento superior de 3.000 MPa, foi desenvolvido. Conclui-se que o mecanismo de “crack bridging” é

responsável pelo alto valor da tensão de escoamento. Além disso, em temperaturas elevadas o comportamento mecânico foi satisfatório também. A análise da dureza da liga eutética, no estado bruto de fusão e crescida direcionalmente, mostrou que os valores obtidos resultam da composição da dureza das fases constituintes do eutético e que o material exibe ductilidade superior à do composto intermetálico Ni_3Si . Entretanto, qualquer afirmação sobre o comportamento mecânico dessas ligas requer estudos mais aprofundados.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho aqui desenvolvido compreendeu um estudo preliminar sobre a microestrutura de solidificação da liga eutética Ni-Si. O aprofundamento do conhecimento sobre ligas do sistema Ni-Si torna-se necessário, e poderia ser conduzido através de pesquisas associadas a:

- a. Estudo das direções de crescimento das fases constituintes do eutético e a relação das mesmas com a direção de resfriamento;
- b. Estudo dos mecanismos de fratura à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas;
- c. Estabelecimento da resistência à corrosão e à oxidação em ambientes agressivos em altas temperaturas da liga eutética Ni-Si;
- d. Determinação da estabilidade da microestrutura eutética em altas temperaturas;
- e. Avaliação da influência das adições de outros elementos na microestrutura da liga eutética e em seu comportamento mecânico;
- f. Solidificação rápida da liga eutética Ni-Si, procurando avaliar a reação eutética em condições distantes do equilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Aalberts, J.H. , Verheijke, M.L. The solid solubility of nickel in silicon determined by neutron activation analysis. *Applied Physics Letters*, v.1, n.1, p.19, 1962.
- Aguiar, M. R. , Caram, R. Directional solidification of a Sn-Se eutectic alloy using the Bridgman-Stockbarger method. *Journal of Crystal Growth*, v.166, n.3, p.398, 1996.
- Aikin, R. M. The mechanical properties of in-situ composites. *Journal of Metals*, v.49, n.8, p.35, 1997.
- Badtiev, E.B. , Petrushkova, O.S. *Vestn. Moskv. Univ. Khim.*, v.15, n.3, p.367-368, 1974.
- Brady, F.L. The Structure of Eutectics. *Journal of Institute of Metals*, v.28, p.369, 1922.
- Cahn, R. W. , Haasen, P. *Physical Metallurgy*. Elsevier Science, North Holland, 1996. 546p.
- Elliott, R. Eutectic solidification. *International Metal Reviews*, v.24, n.9, p. 161-186, 1977.
- Frank, K. , Schubert, K. Kristallstruktur von $Ni_{31}Si_{12}$. *Acta Crystallographica*, v.B27, p.916, 1971.
- Fleisher, R. L. Westbrook, J. H. *Intermetallic compounds: principals and practice*. Reading: John Wiley & Sons, Chichester, England 1994. vol.1: Principals, p.xvii.
- Fisher, D. J. *Aspects of faceted/non-faceted eutectic growth, studied by means of organic analogues*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1978. 179p. tese (Doutorado).
- Galasso, F. S. Unidirectional solidified eutectics for optical, electronic and magnetical application. *Journal of Metals*, v.19, p.17, 1967.
- Gray, I. , Miller, G.P. The nickel silicon phase diagram from 0-15at% silicon. *Journal of Institute of Metals*, v.93, n.4, p.315-316, 1964.
- Hogan, M., Kraft, R.W., Lemkey, F.D. Eutectic grains. In: *Advances in Materials Research*. Wiley-Interscience, 1971, vol.5, p.91.
- Hunt, J. D.; Jackson, K. A. Binary eutectic solidification. *Transactions AIME*, v.96, p.843-852, 1966.
- Jackson, K.A. Mechanism of growth of liquid metals and solidification. Cleveland, Ohio, *American Society for Metals*, 1958. p.174
- Jackson, K. A., Hunt, J. D. Lamellar and rod eutectic growth, *Transactions AIME*, v.236, p.1129, 1966.
- Jackson, K.A. On the theory of crystal growth: growth of small crystals using periodic boundary conditions. *Journal of Crystal Growth*, v.3, p.507, 1968.

- John, V. B. *Introduction to engineering materials*. 3.ed. MacMillan Press Ltd, London, 1992. 438p.
- Kraft, R. W. US patent No. 3129952, 1960.
- Kurz, W. , Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*. 3.ed. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1989, 305p.
- Lamplough, F. E. E. , Scott, J. T. The growth of metallic eutectics. *Proc. Royal Society*, v.90A, p.600, 1914.
- Lesoult, G. , Tuipin, W. A. Etude théorique sur la croissance des eutectiques lamellaires. *Mem. Sci. Rev. Met.*, v.66, p.619, 1969.
- Massalski, T. B. *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, 2.ed, v.1, p.139, 1987.
- Mendiratta, M. G. Lewandowski, J. J. Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb₅Si₃ alloys. *Metallurgical Transactions*, v.22A, n.7, p.1573, 1991.
- Metham, G. W. High temperature materials: A review. *J. Mat. Sci*, v.26, n.4, p.853, 1991.
- Okamoto, M. , Iwase, K. Constitution of nickel silicon phase diagram. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., K. Honda Anniv.*, p.777, 1938.
- O'Hara, S. , Hellawel, A. The stability of eutectic growth front. *Scr. Met.*, v.2, n.2, p.107, 1968.
- Oya, Y. , Suzuki, T. The nickel-rich portion of the Ni-Si phase diagram. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.74, p.21, 1983.
- Pearson, W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Pergamon Press Ltd., London, 1964. p.85
- Podolinsky, V. V. , Taran, Y. N. , Drykin, V. G. Classification of Binary Eutectics. *Journal of Crystal Growth*, v.96, p.445, 1989.
- Portevin, A. M. The Structure of Eutectics. *Journal of Institute of Metals*, v.29 , p.239, 1923.
- Rumball, W. M. , Kondic, V. Classification of binary eutectic structures. *Proceedings of the conference on The Solidification of Metals, Brighton 4- 7 December 1967*, The Iron and Steel Institute, London, 1968.
- Saini, G. S. , Calvert, L. D. Compounds of the type M₅X₂: Pd₅As₂, Ni₅Si₂, and Ni₅P₂ *Canadian Journal of Chemistry*, v.42, n.7, p.1511, 1964.
- Scheil, E. On eutectic crystallization. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.37, n.1, p.135, 1946.

Scheil, E. *Über die eutektische Kristallisation. Zeitschrift für Metallkunde*, v.45, n.5, p 298, 1954.

Smith, W. F. *Principles of materials science and engineering*. 2.ed. McGraw-Hill, New York, 1990. 864p.

Sukanek, P. C. Deviation of freezing rate from translation rate in the Bridgman-Stockbarger technique. *J. Crystal Growth*, v.58, n.2, p.208, 1982.

Tuck, B. Review: The mechanical polishing of semiconductors. *Journal of Materials Science*, v. 10, n.3, p.321, 1975.

Voort, V. *Metallography: principles and practice*. McGraw-Hill, New York, 1968.

Yamaguchi, Y. , Yoshida, M. Investigation of the binary system Ni-Si. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.2, n.11, p714, 1963.