

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
TESE DEFENDIDA POR **CARLOS TRIVEÑO**
RIOS
COMISSÃO JULGADORA EM **29/11/2000**
APROVADA POR
[Assinatura]
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Obtenção, Crescimento Direcional e
Caracterização das Estruturas Eutéticas
 Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$

Autor: Carlos Triveño Rios

Orientador: Rubens Caram Junior

200102365

79/2000

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

**Obtenção, Crescimento Direcional e
Caracterização das Estruturas Eutéticas
 $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$**

Autor: **Carlos Triveño Rios**

Orientador: **Rubens Caram Junior**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos

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

Campinas, 2000

S.P. – Brasil

UNIDADE	BC				
N.º CHAMADA:	Unicamp				
	T739o				
V.	Ex.				
TOMBO BC/	43832				
PROC.	16-392/01				
C	<input type="checkbox"/>	D	<input type="checkbox"/>	X	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00				
DATA	20/02/01				
N.º CPD					

CM-00153701-4

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

T739o Triveño Rios, Carlos
Obtenção, crescimento direcional e caracterização das
estruturas eutéticas Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$
/ Carlos Triveño Rios.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

1. Compostos intermetálicos. 2. Solidificação. 3.
Estruturas metálicas. I. Caram Junior, Rubens. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

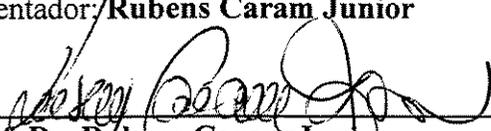
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

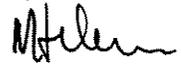
**Obtenção, Crescimento Direcional e
Caracterização das Estruturas Eutéticas
 Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$**

Autor: Carlos Triveño Rios

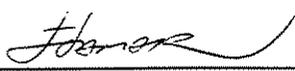
Orientador: Rubens Caram Junior



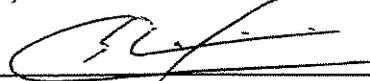
Prof. Dr. Rubens Caram Junior
Instituição: FEM/UNICAMP



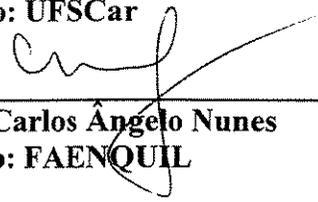
Prof. Dr. Maria Helena Robert
Instituição: FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Itamar Ferreira
Instituição: FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami
Instituição: UFSCar



Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes
Instituição: FAENQUIL

Campinas, 29 de novembro de 2000

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais Fortunato, Gudelia e Agripina.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Agradecimentos

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

Ao meu orientador, Prof. Rubens Caram Junior, pela orientação, apoio, incentivo e amizade durante o decorrer do presente trabalho;

Ao Ricardo Risso Chaves, Marcelo Zanotello, Srdjan Milenkovic, Wilton W. Batista, Peterson Ferrandini, Gisela M. R. Mello e Edson H. Sekiya, pela amizade e auxílio no desenvolver do presente trabalho;

Às Sras. Rita Helena B. Jacon, Claudia S. C. Aoki, e Sergio Gomez da Cruz pela colaboração na caracterização das amostras;

Ao José Luiz Lisboa e Fábio Gatamorta, pela construção dos dispositivos utilizados nos experimentos;

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

Ao CEMAR – FAENQUIL pela doação de materiais processados;

Ao CNPq e ao FAPESP, pelo suporte financeiro;

À minha família Victor, Aurora, Dante, Rubén, Miguel, Samuel, Alfonso, Candy, Juber, Mariela e Juan Pablo;

À Marcia pelo apoio, amor e companheirismo durante o decorrer deste trabalho;

A todos os professores, colegas e amigos que diretamente ou não, colaboraram com a realização do presente trabalho.

Resumo:

TRIVEÑO RIOS, Carlos, *Obtenção, Crescimento Direcional e Caracterização das Estruturas Eutéticas Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$* , Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, Tese (Doutorado).

A fabricação de componentes estruturais para aplicações em altas temperaturas e em meios agressivos envolve o emprego de materiais que mantenham suas características químicas, mecânicas e físicas em níveis aceitáveis, mesmo em temperaturas acima de 1.000 °C. Uma possível alternativa para suprir tal demanda é o emprego de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente. Tal processo permite obter materiais compósitos do tipo *in situ*, com alta estabilidade em altas temperaturas. No presente trabalho, ligas dos sistemas Nb-Al e Nb-Al-X (X=Ti, Cu, Cr, Si e Ni) foram obtidas e processadas. Inicialmente, amostras desses sistemas foram analisadas em relação à microestrutura de solidificação no estado bruto de fusão, através de técnicas metalográficas convencionais com o objetivo de identificar composições associadas a estruturas eutéticas. Tal estudo resultou na identificação de uma nova liga eutética, de estrutura ternária do tipo $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$. Em seguida, tais ligas eutéticas foram solidificadas direcionalmente através da técnica Bridgman em forno com aquecimento indutivo. As amostras resultantes tiveram suas microestruturas caracterizadas no tocante às condições de solidificação, ao comportamento mecânico através de ensaios de dureza, de tenacidade à fratura por impressão Vickers e de compressão a quente. Em uma etapa final, tais ligas foram avaliadas no tocante à resistência à oxidação e à estabilidade de suas microestruturas em alta temperatura. Os resultados obtidos possibilitaram a compreensão do modo de solidificação das ligas estudadas, bem como do comportamento mecânico e da estabilidade microestrutural em diferentes meios.

Palavras-Chave: Eutético Binário, Eutético Ternário, Intermetálico, Solidificação Direcional, Materiais Compósitos.

Abstract:

TRIVEÑO RIOS, Carlos, Obtainment, Directional Growth and Characterization of the $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ and $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ Eutectic Structures, State University of Campinas, Department of Materials Engineering, 2.000, Thesis (Doutorado).

The manufacture of structural components for application in high temperatures and aggressive environments involves the use of materials that maintain their chemical, mechanical and physical properties even in temperatures above 1000°C . A possible alternative to meet such requirements is the use of directionally solidified eutectic alloys. Such process allows the obtainment of in situ composite materials, with elevated high temperature stability. In the present work, alloys in the Nb-Al and Nb-Al-X (X=Ti, Cu, Cr, Si and Ni) systems were obtained and processed. Initially, samples were analyzed regarding the solidification microstructure in the as-cast condition through conventional metallographic techniques, with the objective to identify compositions presenting eutectic structures. This study resulted in the identification of a new eutectic alloy, i.e. of a new $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ ternary structure. Further, the eutectic alloys were directionally solidified using Bridgman technique in furnace with inductive heating. The resultant microstructures were characterized in terms of solidification conditions. Also, the mechanical behavior was evaluated through hardness testing, fracture toughness using Vickers indentation technique and hot compressing. In a final stage, the oxidation resistance and the high temperature microstructure stability of the alloys were evaluated. The results obtained allowed to understand the mode of solidification of the studied alloys, as well as the mechanical behavior and the microstructural stability in different atmospheric conditions.

Key-Words: Binary Eutectic, Ternary Eutectic, Intermetallics, Directional Solidification, Composite Materials.

Índice

	Página	
Lista de Figuras	x	
Lista de Tabelas	xvii	
Lista de Símbolos	xix	
Introdução		
1.1	Considerações Iniciais	1
1.2	Objetivos do Presente Trabalho	5
Revisão da Literatura Sobre Crescimento Eutético		
2.1	Considerações Iniciais	6
2.2	Reação Eutética	6
2.3	Classificação de Ligas Eutéticas	8
2.4	Solidificação e Crescimento de Ligas Eutéticas Regulares	12
2.4.1	Distribuição de soluto na solidificação de ligas eutéticas	14
2.4.2	Curvatura da interface sólido/líquido	19
2.5	Superesfriamento Interfacial	20
2.6	Zona de Crescimento Cooperativo (ZCC)	25
2.7	Presença de Outros Elementos em Ligas Eutéticas Binárias	25
2.8	Eutético Ternário	27
2.9	Solidificação dos Eutéticos Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$	28
Compostos Intermetálicos nos Sistemas Nb-Al e Nb-Al-X		
3.1	Compostos Intermetálicos	32
3.2	Sistemas Nb-Al e Nb-Al-X (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni)	39

Materiais, Métodos e Procedimento

4.1	Considerações Iniciais	51
4.2	Elaboração das Amostras	51
4.3	Crescimento Direcional	56
4.4	Caracterização Microestrutural	59
4.5	Microscopia Óptica	60
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.7	Difração de Raios-X	61
4.8	Análise Térmica Diferencial (DTA)	62
4.9	Análise Termogravimétrica (TG)	63
4.10	Tratamento Térmico	63
4.11	Caracterização Mecânica	64

Resultados e Discussões

5.1	Considerações Iniciais	69
5.2	Análise do Sistema Nb-Al	70
5.3	Análise dos Sistemas Nb-Al-X (X = Ti, Cu, Cr, Si e Ni)	93
5.3.1	Análise microestrutural no estado bruto de fusão do sistema Nb-Al-X, (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni)	95
5.3.2	Análise microestrutural de amostras solidificadas direcionalmente do sistema Nb-Al-X, (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni).	97
5.4	Sistema Nb-Al-Ni	101
5.5	Análise Térmica	117
5.6	Avaliação das Propriedades Mecânicas	119
5.7	Avaliação da Resistência à Oxidação de Eutéticos Solidificados Direcionalmente	140
5.8	Estabilidade da Microestrutura em Altas Temperaturas	154

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1	Conclusões	157
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	160

Referências Bibliográficas

161

Lista de Figuras

		Página
Figura 1.1	Arranjo tridimensional das fases em uma microestrutura eutética solidificada direcionalmente.	4
Figura 2.1	Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.	7
Figura 2.2	Formas de interfaces: a) Facetada (atomicamente plana) e b) Não-facetada (atomicamente rugosa).	9
Figura 2.3	Classificação de microestruturas eutéticas em termos de fração de volume, entropia de solução e velocidade de crescimento.	13
Figura 2.4	Diagrama de fases do tipo eutético, com miscibilidade parcial.	13
Figura 2.5	Esquema de fluxo atômico no crescimento: a) lamelar e b) fibroso.	14
Figura 2.6	Interface lamelar mostrando as definições de θ , $S_{\alpha,\beta}$, e λ .	17
Figura 2.7	Diagrama mostrando as definições de R , r_{α} e r_{β} para o crescimento eutético fibroso.	18
Figura 2.8	Representação esquemática da interface lamelar sólido/líquido e as parcelas do superesfriamento interfacial total.	23
Figura 2.9	Superesfriamento interfacial de um eutético solidificado cooperativamente em função de espaçamento lamelar, para uma taxa de crescimento fixa.	23
Figura 2.10	Diagrama esquemático de um defeito do tipo terminação lamelar.	24
Figura 2.11	Diagrama esquemático dos tipos de ZCC: a) ZCC simétrica e b) ZCC assimétrica.	26
Figura 2.12	Tipos de quebra da estabilidade interfacial: a) Quebra da estabilidade de apenas uma fase e b) Quebra da estabilidade de ambas as fases [Kurz, 1992].	27

Figura 2.13	Diagrama ternário hipotético, associado a diagramas eutéticos binários. As composições eutéticas binárias são E_1 , E_2 e E_3 , e o eutético ternário, E_4 . Os vales eutéticos são representados por: E_1E_4 : $L + \alpha + \beta$, E_2E_4 : $L + \alpha + \gamma$, e E_3E_4 : $L + \beta + \gamma$.	29
Figura 3.1	Representação esquemática de diagramas de fases pseudobinários na formação de compostos intermetálicos.	37
Figura 3.2	Fatores que controlam a ductilidade nos materiais metálicos.	39
Figura 3.3	Diagrama de fases do sistema Nb-Al, baseado no trabalho de Lundin [Massalski, 1987].	43
Figura 3.4	Diagrama de fases do sistema Nb-Al, baseado no trabalho de Jorda [Massalski, 1990].	43
Figura 3.5	Célula unitária da fase Nb_2Al .	45
Figura 3.6	Célula unitária da fase Al_3Nb .	45
Figura 3.7	Diagrama ternário sistema Nb-Al-Ti [Kaltenbach, 1989].	47
Figura 3.8	Diagrama ternário sistema Nb-Al-Cr [Hunt, 1968]	47
Figura 3.9	Diagrama ternário sistema Nb-Al-Cu [Hunt, 1968]	48
Figura 3.10	Diagrama ternário sistema Nb-Al-Si: a) [Pan, 1984] e b) [Allibert, 1973].	48
Figura 3.11	Diagrama ternário sistema Nb-Al-Ni, isotermas: a) $900^\circ C$ [Markiv, 1966] e b) $1.140^\circ C$ [Benjamin, 1966].	49
Figura 4.1	Pontos experimentais de composição nominal estudados no presente trabalho sobre um diagrama parcial do sistema ternário Nb-Al-Ni (isoterma de 1.140°) [Benjamin, 1966].	53
Figura 4.2	Forno de fusão a arco: a) desenho esquemático e b) fotografia do forno.	56
Figura 4.3	Geração de trincas devido à diferenças no coeficiente de expansão em amostras não homogêneas.	57
Figura 4.4	Forno de solidificação direcional: a) desenho esquemático e b) fotografia do forno.	58
Figura 4.5	Obtenção de amostras: a) bruta de fusão, b) bruta de fusão para SD, c) preparada para SD, e d) após solidificação direcional (SD).	58
Figura 4.6	Comprimentos característicos das impressões Vickers.	67
Figura 5.1	Microestruturas de ligas com composição eutética e próximas à eutética: a) liga hipoeutética, 70,4% de Nb, b) liga hipoeutética, 71,1% de Nb, c)	71

liga eutética, 71,5% de Nb e d) liga hipereutética, 73,8% de Nb. Fase escura, NbAl₃ e fase clara, Nb₂Al (em porcentagem em peso).

Figura 5.2	Microestruturas fora da composição eutética: a) formação de fases primárias a partir de Nb, durante a fusão e b) formação de filmes em volta da fase Al ₃ Nb durante a solidificação de amostras no estado bruto de fusão (20 μm: ———).	73
Figura 5.3	a) Macrografia típica, b) Ampliação e evolução da morfologia microestrutural de uma liga eutética no estado bruto de fusão (vistas de diferentes regiões – (20 μm: ———)).	75
Figura 5.4	Parte de cadinho de alumina, após a retirada dos lingotes, onde se constata que não houve reação entre o material cerâmico e o metal líquido.	76
Figura 5.5	Desenho esquemático da evolução microestrutural da liga processada por solidificação direcional.	77
Figura 5.6	Perfil de composição na região 2, de um lingote processado sob pressão de 1 atm.	78
Figura 5.7	Perfil de composição de Nb e Al ao longo de um lingote eutético binário processado sob pressão de 2 atm.	79
Figura 5.8	Macroestrutura do lingote solidificado direcionalmente, mostrando a forma da interface sólido/líquido.	80
Figura 5.9	Evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.	81
Figura 5.10	Microestruturas longitudinais e transversais obtidas em diferentes taxas de processamento: a) 1,0; b) 1,3; c) 1,6; d) 2,0; e e) 2,9 cm/h.	85
Figura 5.11	Transição morfológica de lamelar para fibrosa (vista longitudinal).	86
Figura 5.12	Contorno de grão separando a morfologia fibrosa de uma lamelar (transversal).	86
Figura 5.13	Região totalmente fibrosa no interior de uma estrutura lamelar.	86
Figura 5.14	Desencontro de superfícies eutéticas quase perfeitas (20 μm: ———).	87
Figura 5.15	Mecanismo de ajuste do espaçamento lamelar (20 μm: ———).	87
Figura 5.16	Alteração microestrutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento.	88
Figura 5.17	Distribuição dos elementos Nb e Al, na microestrutura eutética	90

	solidificada direcionalmente, quando submetida à análise de imagem por raios-X (10 μm : —————).	
Figura 5.18	Análise por difração de raios-X da liga eutética Nb-Al, no estado bruto de fusão.	92
Figura 5.19	Difratogramas: a) amostra longitudinal e b) amostra transversal, solidificadas direcionalmente.	94
Figura 5.20	Microestruturas no estado bruto de fusão: a) eutético $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, b) eutético + Ni, c) eutético + Ti, d) eutético + Si, e) eutético + Cu, e f) eutético + Cr.	96
Figura 5.21	Microestruturas longitudinais e transversais obtidas de composições próximas à eutética, solidificadas direcionalmente: a) eutético + Ti, b) eutético + Cu, c) eutético + Cr, d) eutético + Si, e e) eutético + Ni.	101
Figura 5.22	Microestruturas de amostras no estado bruto de fusão do eutético $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ com a adição de: a) 1,0% Ni; b) 2,0% Ni; c) 2,6% Ni; d) 3,0% Ni; e) 3,7% Ni; e f) 5,0% Ni.	103
Figura 5.23	Evolução do espaçamento entre as fases em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.	104
Figura 5.24	Imagens de elétrons retroespalhadas (MEV) de microestruturas eutéticas ternárias $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ obtidas por solidificação direcional sob taxas de: a) 1,0; b) 2,0; c) 3,0 e d) 5,0 cm/h.	106
Figura 5.25	Evolução microestrutural com o aumento da taxa de crescimento: a) crescimento regular 1,0 cm/h, b-e) evolução eutética de regular a irregular, e f) eutético irregular 18,0 cm/h.	108
Figura 5.26	Perfil de composição ao longo do lingote eutético ternário.	110
Figura 5.27	Distribuição dos elementos Nb, Al e Ni na microestrutura eutética ternária solidificada direcionalmente, quando submetida à análise de imagem por raios-X.	111
Figura 5.28	Difratograma da Liga 11 ($\text{Al}_{54,4}\text{Nb}_{33,3}\text{Ni}_{12,3}$) com tratamento térmico em 1.100°C, por 24 horas.	112
Figura 5.29	Difratograma de amostra eutética ternária na condição bruta de fusão.	113
Figura 5.30	Difratogramas de amostras solidificadas direcionalmente da liga eutética ternária: a) amostra longitudinal, e b) amostra transversal.	114
Figura 5.31	Presença de fases na regiões interdendríticas das ligas: a) $\text{Nb}_2\text{Al}(\text{Ni})$, b)	117

	Al ₃ Nb(Ni), c) liga 12 (Nb _{32,0} Al _{55,7} Ni _{12,3}), e d) liga 11 (Nb _{33,3} Al _{54,4} Ni _{12,3}).	
Figura 5.32	Diagrama proposto de uma transformação eutética a partir de três regiões primárias. O ponto E indica a reação eutética ternária: L \leftrightarrow Al ₃ Nb + Nb ₂ Al + AlNbNi.	118
Figura 5.33	DTA da liga eutética binária Al ₃ Nb-Nb ₂ Al, solidificada direcionalmente.	119
Figura 5.34	DTA da liga eutética ternária Al ₃ Nb-Nb ₂ Al-AlNbNi, solidificada direcionalmente.	120
Figura 5.35	Valores de microdureza em função do espaçamento lamelar e em função de elementos de liga (Cr, Cu, Si, Ni e Ti) adicionados à liga eutética Al ₃ Nb-Nb ₂ Al. (No estado bruto de fusão).	121
Figura 5.36	Dureza Vickers em função da carga e em função da adição de elementos de liga.	122
Figura 5.37	Tenacidade à fratura, K _{IC} , da liga eutética Al ₃ Nb-Nb ₂ Al em função de cargas de impressão, obtida através da equação 4.3.	124
Figura 5.38	Tenacidade à fratura, K _{IC} , para: a) liga eutética ternária e b) liga eutética binária, obtida através da equação 4.4.	125
Figura 5.39	Trincas Palmqvist obtidas por impressão Vickers, em ligas eutéticas Nb-Al e Nb-Al-Ni.	126
Figura 5.40	Comprometimento da matriz EMVAC-718 em temperatura de ensaio de 1.000°C, com liga eutética binária S. D.	127
Figura 5.41	Fratura do nitreto de silício durante ensaio de compressão a quente da liga eutética ternária Nb-Al-Ni. (1.000°C).	128
Figura 5.42	Deformação do aço ferramenta devido à incrustação do nitreto de silício, durante ensaio a quente (liga ternária).	128
Figura 5.43	Incrustação do nitreto de silício na matriz base de aço ferramenta, sob taxa de deformação igual a $\epsilon = 1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.	128
Figura 5.44	Curvas de tensão compressiva – deformação em função da taxa de deformação, da liga eutética binária Al ₃ Nb-Nb ₂ Al processadas por S. D. (V = 2,0cm/h).	129
Figura 5.45	Curvas tensão-deformação em função da taxa de deformação da liga eutética ternária Al ₃ Nb-Nb ₂ Al-AlNbNi, processadas por S. D.	130
Figura 5.46	Trincas descontínuas segmentadas em amostra bruta de fusão na liga eutética binária.	132

Figura 5.47	Desenvolvimento de trinca transversal às lamelas na liga eutética binária solidificada direcionalmente.	132
Figura 5.48	Desenvolvimento de trinca através das interfaces das lamelas na liga eutética binária solidificada direcionalmente.	132
Figura 5.49	Desenvolvimento de trinca paralela as fibras em liga eutética ternária S.D.	133
Figura 5.50	Desenvolvimento de trinca transversal às fibras na liga eutética ternária solidificada direcionalmente.	133
Figura 5.51	a) Fratura de amostra bruta de fusão da liga eutética binária Nb-Al e b) ampliação da figura (a).	134
Figura 5.52	a) Fratura de amostra bruta de fusão da liga eutética ternária Nb-Al-Ni e b) ampliação da figura (a).	134
Figura 5.53	Fratura transversal da liga binária Nb-Al (S. D.).	135
Figura 5.54	Ampliação da figura 5.53.	135
Figura 5.55	Ampliação da figura 5.54.	135
Figura 5.56	Fratura transversal da liga ternária Nb-Al-Ni solidificada direcionalmente.	136
Figura 5.57	Ampliação da figura 5.56.	136
Figura 5.58	Ampliação da figura 5.57.	136
Figura 5.59	Fratura longitudinal da liga binária Nb-Al solidificada direcionalmente, com presença de inclusões.	137
Figura 5.60	Fratura longitudinal da liga ternária Nb-Al-Ni solidificada direcionalmente, com presença de inclusões.	137
Figura 5.61	a) Fratura longitudinal da liga Nb-Al e b) ampliação de (a). Lingote solidificado direcionalmente.	139
Figura 5.62	a) Fratura longitudinal da liga AlNbNi e b) ampliação de (a). Lingote solidificado direcionalmente.	139
Figura 5.63	Fratura transversal após ruptura por compressão a quente.	139
Figura 5.64	Cinética de oxidação das ligas eutéticas binária Nb-Al e ternária Nb-Al-Ni, de amostras solidificadas direcionalmente em ar sintético e oxigênio.	143
Figura 5.65	Coeficiente aparente de taxa parabólica em função do tempo para as ligas eutéticas binária e ternária, em atmosferas de ar sintético e oxigênio.	144

Figura 5.66	Efeito da temperatura no ganho de massa por unidade de área das ligas eutéicas binária e ternária, expostas a ar sintético e oxigênio molecular (O_2).	145
Figura 5.67	Macroestrutura típica de amostra oxidada em ar sintético em $1.200^\circ C$ / 24h.	145
Figura 5.68	Mecanismo de oxidação da liga eutética lamelar: a) presença de zona de oxidação intermediária (ZOI), b) interface entre ZOI e a camada externa, e c) processo de oxidação da fase simples Al_3Nb .	147
Figura 5.69	Análise por difração de raios-X da liga eutética Nb-Al, Solidificada direcionalmente e oxidada em ar.	148
Figura 5.70	Amostra eutética ternária $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$ oxidada em ar em $1.200^\circ C$.	150
Figura 5.71	Microestrutura da interface substrato/camada óxida da liga eutética ternária $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$: a) oxidação abaixo de uma protuberância, e b) oxidação sem presença de protuberância.	151
Figura 5.72	Análise de imagem por raios-X: a) microestrutura da interface substrato/óxido, b) distribuição de Al, c) distribuição de Nb, d) distribuição de Ni, e e) distribuição de O.	152
Figura 5.73	Difratograma da camada externa oxida da liga eutética ternária em ar sintético por 24 horas.	153
Figura 5.74	Tratamento isotérmico do sistema Nb-Al: a) 24 horas, b) 48 horas, e c) 96 horas ($10 \mu m$: —).	156
Figura 5.75	Tratamento isotérmico do sistema Nb-Al-Ni: a) 24 horas, b) 48 horas, e c) 96 horas ($10 \mu m$: ———).	156

Lista de Tabelas

		Página
Tabela 2.1	Entropias de solução, fração de volume das fases e estrutura de alguns sistemas eutéticos: L = lamelar; F = fibroso; LQ = lamelar quebrada; LE = lamelar de curto alcance; I = irregular; e QR = quase regular, para $V = 1,8$ cm/hr [Elliott, 1983].	12
Tabela 2.2	Valores de P e M apresentados por Jackson e Hunt [Jackson, 1966].	19
Tabela 2.3	Composições eutéticas presentes na literatura relacionados ao sistema Nb-Al.	29
Tabela 3.1	Classificação de compostos intermetálicos de elevada temperatura [Anton 1989].	36
Tabela 3.2	Pontos de interesse no sistema Nb-Al [Elliott, 1981].	41
Tabela 3.3	Estruturas cristalinas no sistema Nb-Al [Elliott, 1981].	41
Tabela 4.1	Dados sobre os elementos utilizados na preparação das amostras.	52
Tabela 4.2	Composições nominais estudadas para o sistema Nb-Al.	52
Tabela 4.3	Composições nominais estudadas para o sistema Nb-Al-X, (X = Ti, Cu, Cr, Si e Ni).	53
Tabela 4.4	Composições nominais, para estudo no sistema Nb-Al-Ni.	54
Tabela 5.1	Fração volumétrica da fase Al_3Nb para diferentes taxas de solidificação.	88
Tabela 5.2	Análise da composição por EDS da liga eutética Nb-Al, no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD).	90
Tabela 5.3	Análise de composição por EDS da distribuição de Al e Nb nas fases, Nb_2Al e Al_3Nb .	90
Tabela 5.4	Limite de solubilidade de elementos de liga X (X = Ni, Cu, Cr, Si e Ti)	94

nos compostos Al_3Nb e Nb_2Al , medidos em temperaturas na faixa de 1.100 a 1.500°C.

Tabela 5.5	Solubilidade do elemento X (X = Ni, Ti, Cr, e Si) nas fases Al_3Nb e Nb_2Al em amostras referentes à tabela 4.3.	98
Tabela 5.6	Porcentagem das fases Al_3Nb , Nb_2Al e $AlNbNi$, para diferentes taxas de solidificação.	107
Tabela 5.7	Análise de composição por EDS da liga eutética Nb-Al-Ni, no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD).	109
Tabela 5.8	Composição química de fases: Al_3Nb , Nb_2Al e $AlNbNi$, presentes na estrutura eutética ternária.	109
Tabela 5.9	Solubilidade do Ni nas fases Nb_2Al , Al_3Nb e $AlNbNi$, em ligas não eutéticas.	116
Tabela 5.10	Valores de microdureza para as ligas eutéticas Al-Nb e Nb-Al-Ni, na condição bruta de fusão e solidificada direcionalmente com carga de 100gf por 15 segundos.	123
Tabela 5.11	Composição química de diferentes regiões observadas na figura 5.67 (20kV).	149
Tabela 5.12	Composição química de diferentes regiões observadas nas figuras 5.71 e 5.72 (20kV).	154

Lista de Símbolos

A, B, C	Átomos dos elementos A, B e C
A_0, B_0, B_n	Coefficientes definidos por Jackson e Hunt
$C_{(x,0)}$	Composição na interface (% peso ou % át.)
C_0	Composição inicial (% peso ou % át.)
C_E	Composição eutética (% peso ou % át.)
C_∞	Composição do líquido longe da interface (% peso ou % át.)
$\bar{C}_{\alpha,\beta}$	Composições médias do líquido à frente das fases α e β (% peso / % át.)
D	Coefficiente de difusão de soluto no líquido (m^2/s)
E	Modulo de elasticidade (GPa)
G	Gradiente térmico ($^{\circ}C/cm$ ou K/cm)
H_v ou HV	Dureza ou microdureza Vickers (kg/mm^2)
K_{IC}	Tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$)
L	Líquido
L_f	Calor latente de fusão (J/m^3)
M, P	Funções definidas por Jackson e Hunt
Q, P	Carga de impressão em gf (Q) e kgf (P)
Q	Constante definida por Jackson e Hunt
R	Raio da curvatura interfacial (m) ou Constante de Boltzman
S	Sólido
S_f	Entropia de fusão ($J/mol.K$)
$S_{\alpha,\beta}$	Meia espessura das fases α e β (m)
T_I	Temperatura da interface ($^{\circ}C$ ou K)
T_f	Temperatura de fusão ($^{\circ}C$ ou K)

V	Taxa ou Velocidade de crescimento (cm/h)
a	Coefficiente dada pela relação Gibbs-Thomson (K.m)
a	Comprimento da impressão diagonal (μm)
c	Comprimento meio da diagonal e comprimento da trinca (μm)
l	c-a (μm)
$d_{h,k,l}$	Distância interplanar (m)
f_V	Fração volumétrica das fases Al_3Nb e Nb_2Al (%)
k	Coefficiente de partição ou distribuição de soluto no equilíbrio
k_p	Coefficiente de taxa parabólica ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$)
$m_{\alpha,\beta}$	Inclinação da linha liquidus – (fase α e fase β) (K/ % peso ou K/ % át.)
r, $r_{\alpha,\beta}$	Raio da seção transversal das fases α e β no crescimento fibroso (m) ou posição radial em uma amostra cilíndrica (m)
t	Tempo (s ou min)
x	Distância no eixo horizontal
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)
$\Delta T, \Delta T_{\alpha,\beta}$	Superesfriamento interfacial total (K)
ΔT_I	Superesfriamento interfacial (K)
ΔT_k	Superesfriamento cinético (K)
ΔT_σ	Superesfriamento constitucional (K)
ΔT_C	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
Δm	Ganho de massa por unidade de área (mg/cm^2)
α, β, γ	fases alfa, beta e gama
α	Fator ou parâmetro de Jackson sobre o crescimento ($L_f/(RT_i)$)
θ	Ângulo da tangente à curvatura interfacial
θ	Ângulo de incidência de raios-X ($^\circ$)
$\sigma_{\alpha,\beta}$	Tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β
λ	Espaçamento lamelar ou fibroso (m)
λ	Comprimento de onda na difração de raios-X (m)
ξ	Fator cristalográfico de Jackson

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

A fabricação de componentes estruturais para aplicações em altas temperaturas e em meios agressivos requer o emprego de materiais que mantenham suas características químicas, mecânicas e físicas em níveis aceitáveis, mesmo acima de 1.000 °C. Atualmente, dentre os setores industriais com alta demanda por tal classe de materiais estruturais, podem ser citados o aeronáutico e o de geração de energia [Bewlay, 1994]. Materiais sujeitos a elevadas temperaturas experimentam diversos fenômenos químicos e físicos, incluindo a oxidação e a deterioração de suas propriedades mecânicas. Na seleção de materiais para operação em tais condições é necessário avaliar um amplo conjunto de propriedades, dentre as quais pode-se citar a temperatura de fusão, a resistência à fluência, a tenacidade à fratura em altas e baixas temperaturas, a resistência à fadiga, a condutividade térmica, a expansão térmica, a resistência à oxidação e, principalmente, a resistência mecânica. Dessas propriedades, em geral, a temperatura de fusão é a primeira a ser observada [Anton, 1989].

Uma avaliação dos materiais estruturais para uso em altas temperaturas desenvolvidos nas últimas décadas revela que parcela substancial dos mesmos está associada a aços de alta resistência mecânica, às ligas de titânio e às superligas de níquel. Em adição, um grupo de

materiais muito estudado recentemente envolve os compostos intermetálicos, onde estão incluídos os aluminetos de níquel e de titânio (Ti_3Al , $TiAl$, Ni_3Al , e $NiAl$) e intermetálicos menos comuns, tais como o Fe_3AlC , o Al_3Nb , o Co_2TiAl , o $NbAlNi$ e o Ti_5Si_3 . No caso dos aços e ligas de titânio, as aplicações estão restritas a temperaturas inferiores a $1.000^{\circ}C$, enquanto que para as superligas de níquel, a temperatura máxima de trabalho está relacionada à temperatura de fusão (T_f) desse elemento, que corresponde a aproximadamente $1.150^{\circ}C$ ($\sim 85\%$ da T_f) [Meetham, 1987], [Jackson, 1996], [Subramaniam, 1996]. Por outro lado, diversos compostos intermetálicos exibem potencial para operação em temperaturas próximas ou até superiores a $1.500^{\circ}C$. Porém, um fator que restringe sua utilização concentra-se na pobre tenacidade à fratura em baixas temperaturas. [Sauthof, 1989], [Dimiduk, 1993]. Tal fator limitante pode ser eliminado com a combinação desses compostos, com fases mais dúcteis [Yang, 1997]. Essa solução é ainda mais interessante se tais fases, a frágil, de alta resistência e a dúctil, são combinadas dentro de um equilíbrio termodinâmico, como por meio da transformação eutética. Em algumas aplicações específicas, é difícil ou virtualmente impossível selecionar um único material que satisfaça uma série de requisitos ligados a características e desempenho. Nesse caso, uma opção para suprir tal demanda é a combinação de diferentes materiais, o que resulta em um material definido como compósito.

Os materiais compósitos ou conjugados para aplicações sofisticadas e envolvendo alta tecnologia apenas foram desenvolvido há não mais que 50 anos. Esses materiais resultam da combinação de dois ou mais diferentes constituintes, permitindo a formação de um novo sistema, com propriedades aprimoradas. A maioria dos materiais compósitos consiste de uma fase envolvida por uma matriz, onde os constituintes não se dissolvem um no outro e podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre os mesmos. Uma das definições mais apropriadas de material compósito está ligada a materiais sólidos que exibem mistura ou combinação de dois ou mais constituintes, diferentes em forma e composição e insolúveis um no outro [Aikin, 1997]. A classificação desses materiais está relacionada à geometria de suas fases e, principalmente, em relação à natureza das mesmas. Como exemplo desses materiais podem ser citados os compósitos de matriz polimérica (CMP), compósitos de matriz metálica (CMM) e compósitos de matriz cerâmica (CMC).

Atualmente, os materiais compósitos de matriz metálica (CMM) podem ser considerados como os mais indicados na fabricação de componentes estruturais para operação em temperaturas elevadas. Os CMM e subgrupos, incluindo aqueles classificados como compósitos de matriz intermetálica (CMI) e compósitos de matriz intermetálica refratária (CMIR), em função da técnica de obtenção empregada, podem ser de dois tipos, quais sejam: *in situ* e *ex situ* [Aikin, 1997]. No caso de materiais compósitos *in situ*, o elemento de reforço e a matriz são produzidos em uma única etapa, tal como no caso de uma transformação eutética. No caso dos compósitos *ex situ*, a fase de reforço é produzida separadamente e, em seguida, inserida na matriz em um processo subsequente, como nas técnicas de infiltração ou de consolidação de pós. Em altas temperaturas, além dos problemas clássicos enfrentados por outros materiais, os materiais compósitos do tipo *ex situ* exibem um outro adicional e que refere-se à ocorrência de reações entre as fases, que resultam na degradação total dos mesmos. No caso dos materiais compósitos *in situ*, tal problema é minimizado à medida que a formação das fases ocorre, geralmente, dentro de um equilíbrio termodinâmico [Aikin, 1997], [Yang, 1997]. Esta situação de equilíbrio é observada principalmente em sistemas resultantes de fenômenos naturais, como é o caso da solidificação de ligas eutéticas.

No início da década de 1960, Kraft [Mc Lean, 1983] propôs que uma nova classe de materiais compósitos poderia ser obtida a partir da solidificação direcional de ligas polifásicas e em particular de ligas eutéticas. Em uma transformação do tipo eutética, a fase líquida, ao solidificar-se, resulta em duas ou mais fases sólidas arranjadas lado a lado e alinhadas com a direção de crescimento. Quando tal transformação sólido/líquido é processada em uma única direção (solidificação direcional), as fases sólidas tornam-se alinhadas com a direção de retirada do calor contido no líquido [Kurz, 1992]. A figura 1.1 mostra um exemplo de microestrutura eutética obtida através de solidificação direcional. Nesse caso, como a matriz e a fase de reforço são geradas ao mesmo tempo, em uma única etapa, o material compósito resultante é do tipo *in situ*.

Após a sugestão de Kraft, materiais compósitos *in situ* produzidos através da solidificação controlada de ligas eutéticas e envolvendo fases de alto ponto de fusão foram intensamente investigados. Entretanto, a exploração dessas ligas como materiais compósitos esteve restrita a ensaios laboratoriais devido à inexistência de amplo conhecimento sobre os mecanismos e

princípios ligados à solidificação, à falta de diagramas de fases precisos envolvendo mais de dois componentes e à inexistência de técnicas eficientes de processamento. Porém, tal quadro tem se alterado em muito nos últimos anos, à medida que tais dificuldades estão sendo gradativamente contornadas e aplicações industriais do processamento dessas ligas estão se tornando realidade. Atualmente, diversos compósitos in situ produzidos a partir da solidificação de ligas eutéticas são utilizados industrialmente, e dentre os quais destaca-se o eutético Ni-TaC [Chang, 1992]. Nessa liga, a matriz, constituída por níquel, é reforçada por carbonetos de tântalo, resultando em um material com alta resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade e boa tenacidade à fratura. Uma restrição a esse material refere-se também à temperatura de fusão do níquel. A solução de tal problema poderia ser a combinação de fases de ponto de fusão mais elevado, como aquelas constituídas por compostos intermetálicos ou por metais refratários.

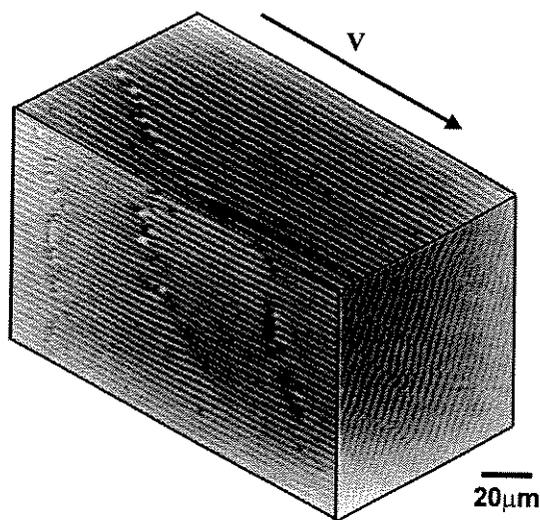


Figura 1.1. Arranjo tridimensional das fases em uma microestrutura eutética solidificada direcionalmente.

Existem inúmeros sistemas metálicos que apresentam reações eutéticas que já são ou podem ser empregadas na preparação de materiais compósitos in situ. Dentre os mesmos, destacam-se os sistemas Nb-Al e Nb-Al-Ni. O sistema Nb-Al exibe ponto eutético próximo à composição Al-42,2%Nb em átomos e temperatura de 1.590°C, e sua solidificação resulta nas fases intermetálicas: Nb₂Al e Al₃Nb. Resultados recentes indicam que a adição de níquel a tal

sistema eutético pode levar à formação de um eutético ternário constituído pelas fases Nb_2Al , Al_3Nb e $AlNbNi$.

1.2 Objetivos do Presente Trabalho

Considerando que um caminho alternativo para obter materiais estruturais para uso em alta temperatura seria a utilização de ligas eutéticas com microestruturas controladas, o objetivo principal do presente trabalho é estudar os aspectos ligados à obtenção, processamento e caracterização de ligas eutéticas dos sistemas Al-Nb e Nb-Al-Ni. Como objetivos específicos foram dimensionados os seguintes itens:

- a. Avaliação de ligas eutéticas e próximas à composição eutética nos sistemas Al-Nb e Nb-Al-X (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni);
- b. Estudo da microestrutura de solidificação, do modo de crescimento eutético e da morfologia das fases sólidas de ligas estudadas no item a, no estado bruto de fusão;
- c. Utilização da técnica de solidificação direcional no processamento de ligas estudadas no item a, objetivando a obtenção de estruturas eutéticas orientadas;
- d. Estudo da influência da taxa de crescimento na microestrutura eutética das ligas solidificadas direcionalmente do item c;
- e. Caracterização das ligas eutéticas obtidas no item c no tocante às propriedades mecânicas básicas;
- f. Caracterização das ligas eutéticas obtidas no item c no tocante à resistência à oxidação;
- g. Caracterização das ligas eutéticas obtidas no item c no tocante à estabilidade térmica de suas fases.

Capítulo 2

Revisão da Literatura Sobre Crescimento Eutético

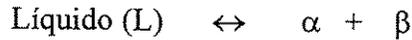
2.1 Considerações Iniciais

Ligas eutéticas ou próximas da composição eutética são de grande importância na indústria de fundição, de soldagem, no meio acadêmico e na busca de novos materiais. A solidificação direcional de ligas eutéticas frequentemente leva ao crescimento cooperativo de suas fases constituintes, permitindo a obtenção de materiais compósitos, com propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas anisotrópicas [Galasso, 1967], [Parsons, 1981]. A palavra eutética tem o significado “fusão mais fácil”. Os primeiros estudos ligados à solidificação de ligas eutéticas remontam ao início do século XX, e atualmente, apesar de haver um volume significativo de conhecimento sobre esse tema, o crescimento de ligas eutéticas ainda não é totalmente entendido. Uma revisão completa sobre a solidificação de ligas eutéticas pode ser encontrada nos trabalhos desenvolvidos por Hogan et al. [Hogan, 1971] e Taran [Taran, 1992].

2.2 Reação Eutética

A reação eutética ocorre nos sistemas chamados anisomorfos, ou seja, naqueles em que seus componentes levam à formação de mais de uma fase sólida. Nesses sistemas, a solubilidade total não é possível, ou por existir um limite de solubilidade de um constituinte no outro, ou pela geração de fases intermediárias estáveis. Tais fases podem ser constituídas por metais puros,

compostos ou soluções sólidas. É importante notar que a reação eutética não é exclusiva de sistemas binários, ocorrendo em sistemas ternários ou mesmo quaternários, onde o líquido está em equilíbrio com duas, três ou mais fases sólidas distintas, e que cristalizam-se de forma conjunta e cooperativa [Kurz, 1992]. A transformação eutética pode ser representada pela reação:



É necessário realçar que a grande maioria das ligas eutéticas de interesse tecnológico são compostas por duas fases e, dessa forma, especial atenção é dada a esse tipo de eutético. A existência de duas ou mais fases, coexistindo em uma mesma microestrutura leva à ocorrência de morfologias diversas, as quais são influenciadas pela relação volumétrica entre as fases e pelas suas características interfaciais. Morfologias do tipo regular apresentam arranjos onde as fases ocupam posições definidas, uma em relação a outra, e são de grande interesse tecnológico. Basicamente, as estruturas regulares podem ser divididas em lamelares e fibrosas, conforme ilustra a figura 2.1. Além dessas estruturas, existem ainda aquelas definidas como irregulares, onde o arranjo regular entre as fases é comprometido.

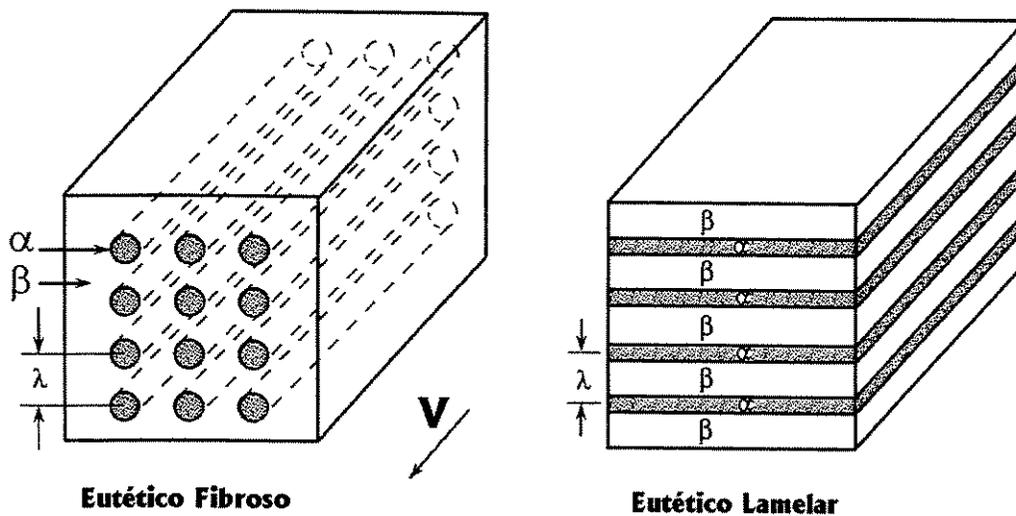


Figura 2.1. Diagrama esquemático das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

A microestrutura de ligas eutéticas está intimamente relacionada à natureza do crescimento que as fases apresentam durante a solidificação e à distribuição dos constituintes junto ao líquido interfacial, que por sua vez afeta o superesfriamento da interface sólido/líquido.

2.3 Classificação de Ligas Eutéticas

A forma do arranjo das fases de uma estrutura eutética pode variar consideravelmente, e dependerá da composição do líquido e das condições de crescimento do sólido. Como resultado, a morfologia observada em um sólido eutético é bastante ampla, o que dificulta sua classificação. Uma revisão da literatura indica que um número considerável de tentativas de classificação das ligas eutéticas já foi proposto, principalmente aquelas baseadas em resultados puramente experimentais. Lamplough e Scott [Lamplough, 1914] estudaram um grande número de sistemas eutéticos e acabaram por resumir suas observações em duas classes principais: normal e anormal. Outros trabalhos importantes de classificação foram sugeridos por Brady [Brady, 1922] e Portevin [Portevin, 1923]. Um dos primeiros trabalhos a introduzir o modo de crescimento como critério principal para classificar as microestruturas eutéticas foi o elaborado por Scheil [Scheil, 1954]. De acordo com tal autor, microestruturas normais são aquelas que apresentam um arranjo ordenado das fases e crescem de maneira simultânea. Essas microestruturas, geralmente, são divididas em estruturas lamelares e estruturas fibrosas. As microestruturas anômalas não apresentam arranjo ordenado das fases e as mesmas, em geral, exibem diferentes taxas de crescimento. As estruturas globulares não constituem uma variedade microestrutural, apenas podem ser observadas em alguns casos de ligas eutéticas contendo carbono.

Baseando-se em propriedades termodinâmicas, Jackson [Jackson, 1958] identificou duas morfologias interfaciais: interface não-facetada, onde ocorre completa anisotropia cristalográfica, e interface facetada, onde o crescimento ocorre em direções preferências. De acordo com Kurz e Fisher [Kurz, 1992], materiais com crescimento facetado apresentam interface sólido/líquido atômica plana, o que maximiza a ligação entre átomos no sólido e estes na interface, ou seja, ao nível microscópico a interface tem a forma de facetas (figura 2.2a). Isso significa que para a continuidade do crescimento, a superfície deve ser totalmente preenchida por átomos, o que resulta em uma interface sólido/líquido com poucos vazios para receber novos átomos vindos do líquido, o que limita o crescimento do cristal. A interface não-facetada (figura 2.2b) exhibe superfícies interfaciais atômica rugosas (e microscopicamente planas), exibindo vazios que favorecem a agregação de átomos vindos do líquido, ou seja, não existe obstáculo para a

transferência de átomos do líquido para o sólido, e portanto, a componente cinética do superesfriamento interfacial é baixa.

De acordo com Jackson [Jackson, 1958], a natureza morfológica da interface sólido/líquido de um material em contato com seu líquido pode ser prevista usando o fator α , que está relacionado a sua entropia de fusão ΔS_f , que é dada por:

$$\alpha = \frac{L_f}{RT_f} \xi \cong \frac{\Delta S_f}{R} \xi \quad (2.1)$$

onde L_f é o calor latente de fusão atômico, R é a constante de Boltzmann, T_f é a temperatura de fusão e ξ é um fator cristalográfico que relaciona o número de vizinhos de um átomo, considerando o plano cristalino da interface e o número total de vizinhos (número de coordenação). Em geral, ξ assume valores entre 0,5 e 1,0.

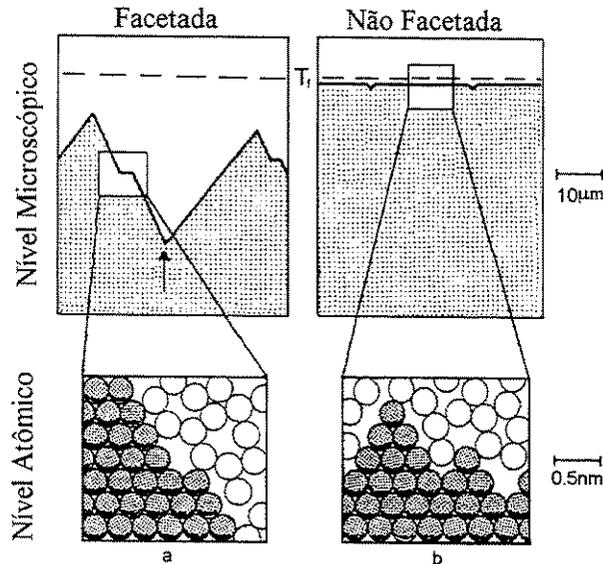


Figura 2.2. Formas de interfaces: a) facetada (atomicamente plana) e b) não-facetada (atomicamente rugosa).

Uma análise estatística [Jackson, 1958], [Caram, 1993] mostra que quando $\alpha < 2$, a interface é não-facetada, típica de materiais com baixos valores de entropia de fusão, como os

metais. Quando $\alpha > 2$, a interface é facetada, típica de materiais que apresentam elevados valores de entropia de fusão, como os materiais cerâmicos, poliméricos e alguns compostos intermetálicos. O fator α pode ser utilizado com razoável eficiência na previsão do comportamento interfacial durante a solidificação [Elliott, 1977].

Em 1966, Hunt e Jackson [Hunt, 1966] apresentaram um método de classificação das ligas eutéticas bastante simples e muito eficiente. Tal método fundamenta-se na análise da teoria de crescimento para materiais puros, desenvolvida por Jackson [Jackson, 1958]. A classificação refere-se a três grandes grupos de ligas eutéticas e relaciona a morfologia eutética com a entropia de fusão das duas fases sólidas:

a. Ligas Eutéticas Facetada/Facetada (f/f): Na literatura, não existem informações completas sobre o crescimento desse tipo de liga, pois as mesmas são pouco estudadas [Biloni, 1996]. A partir da análise de Hunt e Jackson [Hunt, 1966] e baseando-se em resultados de outros autores, o comportamento dessas ligas é do tipo irregular [Hurle, 1967], [Fisher, 1978], Fisher e Kurz, [Fisher, 1980]. Segundo Jackson e Hunt [Jackson, 1966], esse tipo de liga apresenta crescimento não cooperativo, ou seja, as fases facetadas, apesar de crescerem simultaneamente, crescem de maneira independente uma da outra e por essa razão, não é possível a obtenção de estruturas regulares.

b. Ligas Eutéticas Facetada/Não-Facetada (f/nf): Um número elevado de ligas de importância tecnológica e industrial, incluindo sistemas Fe-C e Al-Si, estão inseridas nessa classe. Esse tipo de liga foi estudado de maneira aprofundada por Hurle e Hunt [Hurle, 1967], Fisher [Fisher, 1978], Croker et al. [Croker, 1975], Liu [Liu, 1990]. Nessas ligas, uma das fases exibe alta entropia de fusão (facetada) e a outra baixa entropia (não-facetada), podendo resultar em microestruturas do tipo regular ou irregular. A obtenção de uma interface plana é difícil, pois as duas fases exibem diferentes características de crescimento. A fase facetada exibe um crescimento anisotrópico pronunciado, que pode levar à deterioração da estrutura orientada, causando a degeneração do crescimento regular.

c. Ligas Eutéticas Não-Facetada/Não-Facetada (nf/nf): As duas fases não-facetadas crescem com interface atômica rugosa, o que favorece o crescimento anisotrópico. O crescimento

ocorre preferencialmente na direção de transporte local de calor e de massa através da interface sólido/líquido. As duas fases crescem lado a lado, de forma cooperativa, com uma interface sólido/líquido quase plana [Jackson, 1966], permitindo o movimento perfeito de átomos na fase líquida à frente de cada fase, evidenciando a existência de uma interdependência das mesmas. Ligas deste tipo, quando solidificadas direcionalmente, permitem a obtenção de um grupo de material bastante importante: os compósitos in situ, constituídos de microestruturas regulares lamelares ou fibrosas, observadas na figura 2.1. Este tipo de estrutura regular foi utilizado como referência no desenvolvimento da teoria clássica de transformação eutética realizado por Jackson e Hunt.

A validade e utilidade desse tipo de classificação pode ser questionada quando o processo de solidificação ocorre fora das condições de equilíbrio termodinâmico. Nestas condições, uma interface facetada pode-se comportar como uma interface não-facetada e vice-versa. Outra dificuldade que existe é a determinação da entropia de fusão de cada fase do sistema. Essa estimativa envolve o conhecimento da mudança de entropia com a variação da composição e da temperatura. As dificuldades em se estimar tais valores tornam-se maiores quando se trata de compostos intermetálicos, que possuem entropias de fusão raramente conhecidas [Fisher, 1978].

Estudos recentes têm mostrado que as condições de crescimento determinam as características microestruturais e o tipo de microestrutura. Seguindo esses critérios, Crocker et al. [Crocker, 1973] estudaram uma quantidade considerável de ligas eutéticas e classificaram-as em função da entropia de solução, fração de volume, velocidade de crescimento e morfologia do sistema. Tal classificação é mostrada na tabela 2.1 e na figura 2.3. Nessa ilustração são observadas duas regiões: estruturas normais e estruturas anômalas. Pode-se observar que a classe de estruturas anômalas depende da fração de volume e da taxa de crescimento. A transição estrutural depende da velocidade de crescimento.

Outra regra simples de classificação das estruturas regulares é a mencionada por Kurz e Fisher [Kurz, 1992]. Tal regra está associada à fração de volume das fases, ou seja, quando a fração de volume de uma fase tem valor entre zero e 0,28, a estrutura eutética é do tipo fibroso. Se a fração de volume está entre 0,28 e 0,50, o eutético será do tipo lamelar.

Tabela 2.1. Entropias de solução, fração de volume das fases e estrutura de alguns sistemas eutéticos: L = lamelar; F = fibroso; LQ = lamelar quebrada; LE = lamelar de curto alcance; I = irregular; e QR = quase regular, para $V = 1,8 \text{ cm}^3/\text{hr}$ [Elliott, 1983].

Região (Fig. 2.3)	Fase 1	Fase 2	ΔS_1 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ΔS_2 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	V_f Fase 1	Estrutura
A	CuAl ₂	Al	15,1	12,9	0,46	L
A	Pb	Sn			0,37	L
B	Cd	Pb	22,7	8,9	0,18	LF
AB	Zn	Sn	31,8	15,4	0,08	LQ
C	Ag	Bi	37,8	20,5	0,02	LQ
C	Al	Sn	51,2	13,9	0,01	LQ
D	Ge	Fe			0,07	LE
DE	Sb	Pb	33,8	8,5	0,13	LE, I
DE	Si	Al			0,13	LE, I
E	Ge	Al	41,0	14,3	0,34	I
E	Bi	Pb ₂ Bi	24,3	10,3	0,27	I
F	Bi	Cd	26,2	16,7	0,57	QR
F	Fe ₃ C	Fe			0,51	QR

2.4 Solidificação e Crescimento de Ligas Eutéticas Regulares

Devido à simplicidade da microestrutura e sua natureza bidimensional, as estruturas mais estudadas são as regulares dos tipos lamelar e fibroso. O mesmo não ocorre com as estruturas irregulares. Nessas estruturas, a influência de variáveis como a taxa de crescimento e a relação volumétrica entre as fases, não é muito bem determinada, devido, principalmente, a sua grande complexidade. A figura 2.4 mostra um diagrama de fases do tipo eutético, onde a reação eutética ocorre em uma única temperatura T_E e composição C_E .

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 eutético (C_E , T_E). A liga com composição eutética C_E é a única que transforma-se em duas fases sólidas, α e β , à temperatura constante (Líquido $\Leftrightarrow \alpha + \beta$).

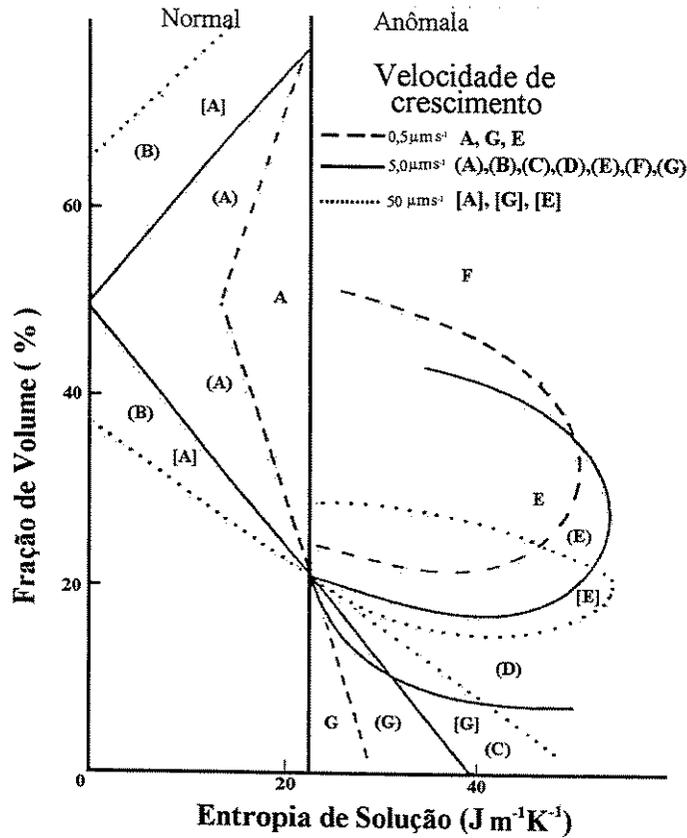


Figura 2.3. Classificação de microestruturas eutéticas em termos da fração de volume, entropia de solução e velocidade de crescimento.

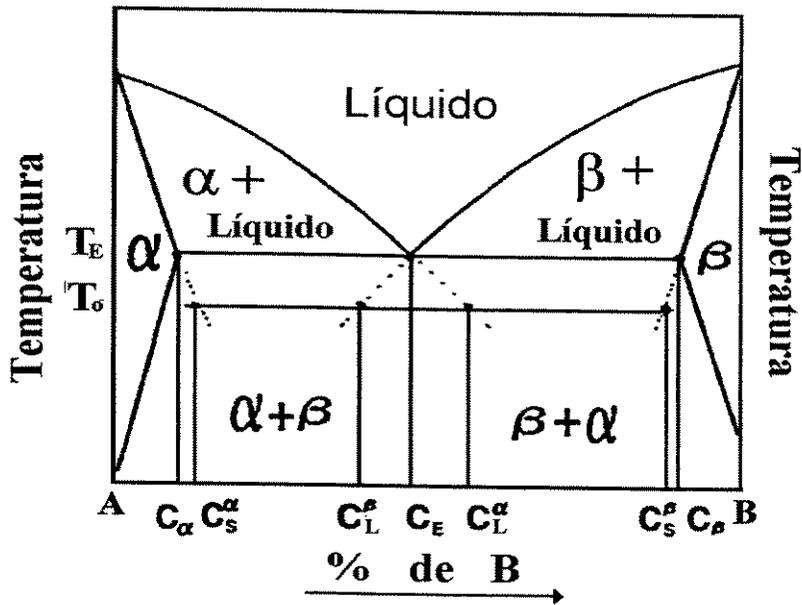


Figura. 2.4. Diagrama de fases do tipo eutético, com miscibilidade parcial.

As fases α e β crescem pela redistribuição de átomos dos tipos A e B. Enquanto a fase α , rica no elemento A, segrega o excesso de átomos B, a fase β rica no elemento B, segrega o excesso de átomos A. 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. A segregação de ambas as fases produz um acúmulo de soluto no líquido à frente das fases sólidas α e β . Esse acúmulo continua até provocar a difusão lateral de curto alcance de solutos A e B, conhecido como fluxo cruzado, 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. Devido a sua natureza, o processo é denominado de crescimento cooperativo. Observa-se na figura 2.5a um diagrama esquemático do fluxo atômico durante o crescimento lamelar. O mesmo argumento aplica-se ao crescimento fibroso, porém, de visualização mais complexa que o anterior, observado na figura 2.5b.

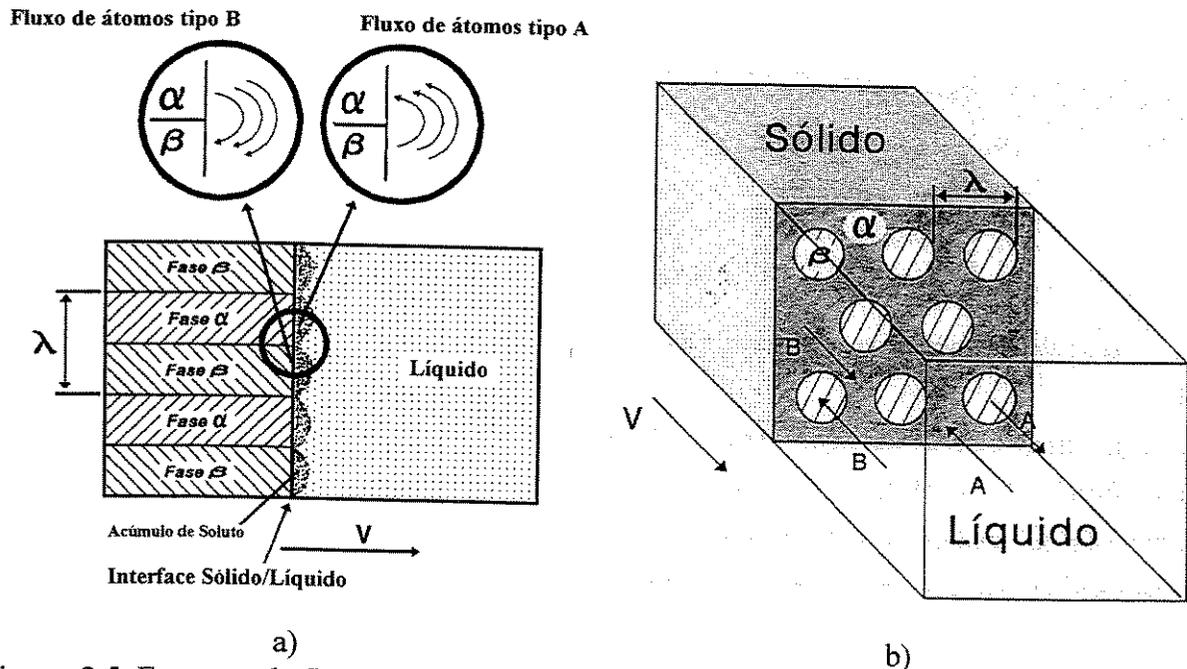


Figura 2.5. Esquema de fluxo atômico no crescimento: a) lamelar e b) fibroso.

2.4.1 Distribuição de soluto na solidificação de ligas eutéicas

A figura 2.5 mostra o crescimento eutético das estruturas regulares lamelar e fibrosa, em um sistema binário. As fases crescem lado a lado de forma cooperativa e com uma interface

isotérmica. A transferência de massa durante o crescimento eutético, sem assumir convecção no líquido, é governada pela equação:

$$\nabla^2 C + \frac{V}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.2)$$

onde, D é o coeficiente de difusão no líquido, V a taxa de crescimento, C a concentração de soluto no líquido no ponto (z, x), x é a distância ao longo da interface em solidificação, normal à lamela ou fibra, e z é a distância dentro do líquido a partir da interface, na direção do crescimento.

Na formulação de um modelo de análise da redistribuição assume-se uma interface sólido/líquido microscopicamente plana, frações volumétricas das três fases (líquido, α , β) constantes e uma composição do líquido próxima ao eutético, ou seja, superesfriamento interfacial muito pequeno.

A composição média na interface sólido/líquido não é facilmente determinada à medida que a posição da interface não pode ser sempre conhecida, o que é solucionado mediante a análise das condições de contorno. Jackson e Hunt (JH) desenvolveram uma solução aproximada para o crescimento de eutéticos nf/nf. Neste modelo, o espaçamento entre as fases, λ , é considerado muito menor que a distância de difusão D/V. Essa consideração é válida para baixas taxas de solidificação, onde: $n\pi/(S_\alpha + S_\beta) \gg V/2D$, para $n > 0$. Por simetria, o espaçamento lamelar médio de cada fase é dado por: $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$, símbolos que são definidos nas figuras 2.4 e 2.6.

À medida que a interface sólido/líquido avança, o fluxo de átomos devido ao deslocamento da interface está relacionado com os gradientes de concentração nas fases líquida e sólida. A conservação de massa na interface é dada por:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D} C_o^\alpha \quad \text{para } 0 \leq x \leq S_\alpha ; \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{V}{D} C_o^\beta \text{ para } S_\alpha \leq x \leq S_\alpha + S_\beta \quad (2.4)$$

onde $(dC/dz)_{z=0}$ é o gradiente de concentração de soluto na interface.

É importante salientar que $C_o^\alpha = C_E - C_\alpha$ e $C_o^\beta = C_\beta - C_E$ estão associados às quantidades de soluto de B e A respectivamente, rejeitados quando o líquido se transforma nas fases α e β , tal como é mostrado na figura 2.5. Deve ser observado que C_o^α e C_o^β dependem implicitamente da distância x , e devem ser dados como $C_o^\alpha = (1 - k^\alpha)C_{(x,0)}$ e $C_o^\beta = (1 - k^\beta)C_{(x,0)}$, onde k é o coeficiente de partição, e $C_{(x,0)}$ é a composição na interface. A variação da composição com a posição através da interface é pequena, porém, é importante considerar como ponto de partida a composição eutética, C_E .

Longe da interface, a composição do líquido não é alterada e é dada por:

$$C = C_E + C_\infty \text{ em } z = \infty \quad (2.5)$$

onde C_∞ é a diferença entre a composição eutética, C_E , e a composição local na interface, C , do líquido distante da interface.

A periodicidade do perfil de concentração de soluto na direção x para o crescimento lamelar, leva a um gradiente de concentração nulo em algumas posições:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ em } x = 0 \text{ e } x = S_\alpha + S_\beta = \lambda/2 \quad (2.6)$$

Estabelecidas as condições de contorno, a distribuição de soluto no líquido interfacial é obtida pela solução da equação 2.2, que é dada por:

$$C = C_E + C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{V}{D}z\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left(-\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.7)$$

Usando as condições de contorno na interface, pode-se avaliar os coeficientes da equação 2.7, obtendo-se:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.8)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta} \right) \quad (2.9)$$

onde $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$, conforme mostrado no diagrama da figura 2.4.

A composição média do líquido interfacial à frente das fases α e β é dada por:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.10)$$

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (2.11)$$

onde P depende unicamente da razão $\{S_\alpha / (S_\alpha + S_\beta)\}$ e seus valores são apresentados na tabela 2.2, sendo que:

$$P = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\operatorname{sen} \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} \right) \right]^2 \quad (2.12)$$

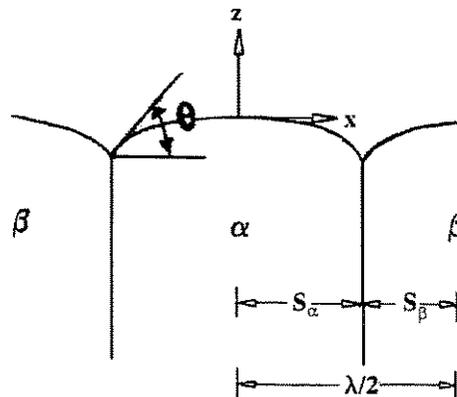


Figura 2.6. Interface lamelar mostrando as definições de θ , $S_{\alpha,\beta}$ e λ .

No caso crescimento eutético fibroso, a solução da equação de difusão é semelhante a de eutéticos lamelares [Jackson, 1966]. Tal solução é obtida pelo uso das funções de Bessel, “J”. Para isso, é utilizada a figura 2.7, que ilustra uma estrutura fibrosa vista em relação à normal à interface [Caram, 1993]. Em tal ilustração é definida um gradiente de concentração nulo, $(dC/dr) = 0$, em $r = 0$ e $R = r_\alpha + r_\beta$. Dessa maneira, as composições médias do líquido à frente das fases α e β são dadas pelas equações 2.13 e 2.14, respectivamente.

$$\bar{C}_\alpha = \frac{4V}{D}(r_\alpha + r_\beta)C_0M + C_E + C_\infty + A_0 \quad (2.13)$$

$$\bar{C}_\beta = -\frac{4r_\alpha^2(r_\alpha + r_\beta)}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} \frac{V}{D}C_0M + C_E + C_\infty + A_0 \quad (2.14)$$

onde

$$A_0 = \left(\frac{r_\alpha}{r_\alpha + r_\beta}\right)^2 C_0 - C_0^\beta \quad (2.15)$$

$$M = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^3} \frac{J_1^2\left(\frac{r_\alpha \gamma_n}{r_\alpha + r_\beta}\right)}{J_0^2(\gamma_n)} \quad (2.16)$$

onde J denota a função de Bessel, γ_n é a raiz de $J_1(x) = 0$, que é considerada próxima a $n\pi$. As somatórias P e M são tabeladas a seguir [Jackson, 1966].

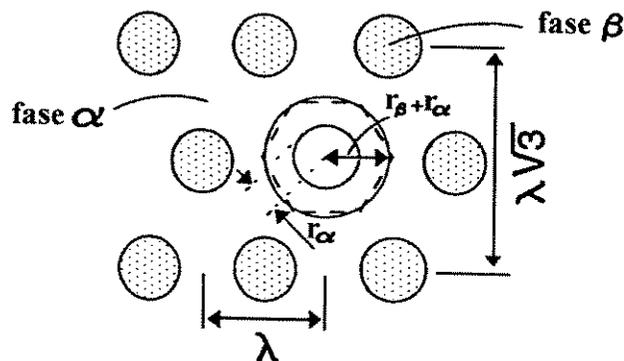


Figura 2.7. Diagrama mostrando as definições de R , r_α e r_β para o crescimento eutético fibroso.

Tabela 2.2. Valores de P e M apresentados por Jackson e Hunt [Jackson, 1966].

$\frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} = \frac{1}{1 + \zeta} = \left(\frac{r_\alpha}{r_\alpha + r_\beta}\right)^2$	$P = \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \left[\text{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \right]^2$	$M = \sum_{n=1}^{10} \frac{1}{\gamma_n^3} \frac{J_1^2\left(\frac{r_\alpha \gamma_n}{r_\alpha + r_\beta}\right)}{J_0^2(\gamma_n)}$
0	0,0	0,0
0,1	0,00620	0,0395
0,2	0,01627	0,0430
0,3	0,02545	0,0385
0,4	0,03167	0,0330
0,5	0,03383	0,0260
0,6	0,03167	0,0190
0,7	0,02545	0,0125
0,8	0,01627	0,0065
0,9	0,00620	0,0025
1,0	0,0	0,0

2.4.2 Curvatura na interface sólido/líquido

De acordo com Jackson e Hunt, as curvaturas médias da interface sólido/líquido ($R_{\alpha,\beta}(x)$) à frente das fases α e β , dependem dos ângulos nos contornos das fases e do espaçamento lamelar ou fibroso. No caso lamelar, a curvatura média é dada por:

$$\frac{1}{R_\alpha(x)} = \frac{1}{S_\alpha} \text{sen}\theta \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{R_\beta(x)} = \frac{1}{S_\beta} \text{sen}\theta \quad (2.18)$$

No eutético fibroso, o cálculo da curvatura é mais complexo [Jackson, 1966], portanto será colocado diretamente o resultado de interesse.

$$\frac{1}{R_\alpha} = \frac{2}{r_\alpha} \text{sen}\theta_\alpha \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{R_\beta} = \frac{2r_\alpha}{(r_\alpha + r_\beta)^2 - r_\alpha^2} \text{sen}\theta_\beta \quad (2.20)$$

O ângulo “ θ ”, as meias espessuras “ S ” e o raio r são mostrados nas figuras 2.6 e 2.7.

2.5 Superesfriamento Interfacial

A estabilidade do crescimento eutético depende do grau de resfriamento da interface sólido/líquido, ou seja, da diferença entre T_E e a temperatura da interface T_I . No crescimento eutético lamelar ou fibroso, as duas fases, α e β , crescem cooperativamente lado a lado, com uma interface sólido/líquido (S/L) próxima à plana e com um superesfriamento total, ΔT . O acúmulo de soluto interfacial com difusão lateral durante o crescimento diminui a temperatura interfacial para valores abaixo da temperatura eutética em uma quantidade, ΔT_C . Essa contribuição ao superesfriamento total deve-se à diferença de composição entre a composição local $C_{\alpha,\beta}(x)$ e a composição eutética C_E .

Por outro lado, a curvatura da interface produz um desvio térmico em relação à temperatura de uma interface planar, o que resulta na contribuição, ΔT_σ , no superesfriamento interfacial total. Finalmente, ΔT_k é a contribuição relativa ao superesfriamento cinético. O superesfriamento total, ΔT , em um determinado local da interface é dado pela soma de: $\Delta T_C + \Delta T_\sigma + \Delta T_k$. Tais parcelas são observadas na figura 2.8. Porém, o superesfriamento cinético ΔT_k , é desprezível em sistemas não-facetados. Dessa forma, assume-se que o superesfriamento interfacial total ΔT é dado por:

$$\Delta T = \Delta T_E - \Delta T_I = \Delta T_C + \Delta T_\sigma \quad (2.21)$$

Baseando-se em sugestões de Brandt, Zener, Tiller e Hillert [Elliott,1977], Jackson e Hunt assumiram que o superesfriamento total deve ser constante. Isso é equivalente a escrever:

$$\Delta T_{\alpha,\beta} = \Delta T_C + \Delta T_\sigma = m_{\alpha,\beta} [C_E - C_{\alpha,\beta}(x)] + \frac{a_{\alpha,\beta}^L}{R_{\alpha,\beta}(x)} = Constante \quad (2.22)$$

onde, a é uma constante dada pela relação de Gibbs-Thomson, $R_{\alpha,\beta}(x)$ é a curvatura local da interface, $m_{\alpha,\beta}$ é a inclinação da linhas liquidus de cada fase α e β , $C(x)$ é a composição no ponto x , e o índice superior L denota valores referentes ao crescimento lamelar. A constante a e $R(x)$,

correspondem a variações na temperatura local de equilíbrio em relação à temperatura eutética e podem ser derivadas da termodinâmica de sistemas em equilíbrio, estabelecendo-se a igualdade entre os potenciais químicos.

O superesfriamento médio total de cada fase na interface para um eutético lamelar é obtido pela solução da equação de difusão. Jackson e Hunt obtiveram essa expressão como sendo igual a:

$$\Delta T_{\alpha} = m_{\alpha} \left[C_{\infty} + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\alpha}} P \right] + \frac{a_{\alpha}^L}{S_{\alpha}} \quad (2.23)$$

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} \left[-C_{\infty} - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} P \right] + \frac{a_{\beta}^L}{S_{\beta}} \quad (2.24)$$

com:

$$a_{\alpha}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L \text{sen } \theta_{\alpha}^L \quad \text{e} \quad a_{\beta}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\beta} \sigma_{\beta}^L \text{sen } \theta_{\beta}^L \quad (2.25)$$

O parâmetro L_f é o calor latente de fusão por unidade de volume de cada fase e σ_{α} e σ_{β} são as tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β , respectivamente.

As equações 2.23 e 2.24 contêm três variáveis, λ , V e ΔT . A relação entre as mesmas pode ser melhor abordada utilizando-se o que convencionou-se chamar de crescimento em condições extremas, onde o superesfriamento total deve ser mínimo para um dada taxa de crescimento [Langer, 1980]. Nestas condições existe um mínimo para uma taxa de crescimento constante encontrada na solução das equações 2.23 e 2.24, ou seja, o eutético cresce de acordo com $[\partial(\Delta T)/\partial\lambda = 0]$, o que fornece a relação:

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} = \text{Constante} \quad (2.26)$$

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L = \text{Constante} \quad (2.27)$$

De maneira semelhante ao crescimento eutético lamelar, Jackson e Hunt abordaram o crescimento eutético fibroso, obtendo os superesfriamentos médios, e aplicando as condições de resfriamento mínimo (condição extrema), obtendo-se uma relação semelhante:

$$\lambda^2 V = 4 \frac{a^F}{Q^F} = \text{Constante} \quad (2.28)$$

onde a^L , Q^L , m , a^F , e Q^F são constantes para determinada liga, e os índices L e F correspondem ao crescimento lamelar e fibroso, respectivamente. O superesfriamento como uma função de espaçamento lamelar é mostrado na figura 2.9, para uma taxa de crescimento fixa.

A relação $\lambda^2 V = \text{constante}$, obtida em condições extremas, corresponde a um dos resultados mais interessantes e mais importantes da teoria de Jackson e Hunt. De acordo com Trivedi et al. [Trivedi, 1987], as aproximações utilizadas, como baixa velocidade, $[n\pi/(S_\alpha + S_\beta) \gg V/2D]$, não podem ser aplicadas quando o crescimento se dá sob altas taxas de solidificação, ou em processos de solidificação rápida. Nesse caso, a função P (equação 2.12) dependerá não só da fração volumétrica das fases, e do número de Péclet ($p = V\lambda/2D$), mas também do coeficiente de distribuição, k . Trivedi estabelece também que para todos os valores de k , o modelo prevê uma velocidade máxima acima da qual não é mais observada o crescimento cooperativo das fases eutéticas. De acordo com Aziz [Aziz, 1982], quando o avanço da interface se dá com velocidades muito superiores à velocidade de difusão, átomos de soluto são englobados pela interface em progressão e incorporados ao sólido, podendo gerar regiões amorfas na estrutura solidificada, fenômeno conhecido por aprisionamento de soluto.

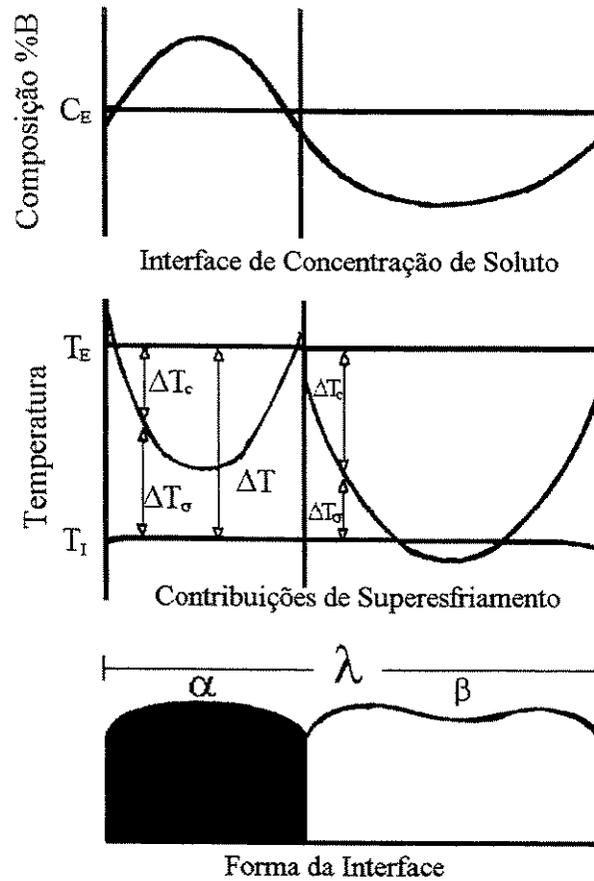


Figura 2.8. Representação esquemática da interface lamelar sólido/líquido e as parcelas do superesfriamento interfacial total.

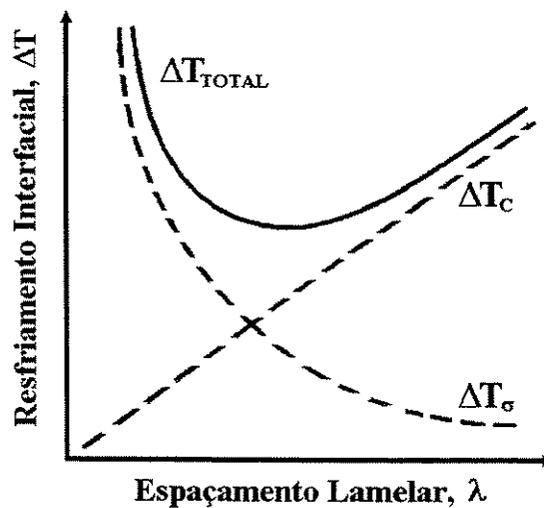


Figura 2.9. Superesfriamento interfacial de um eutético solidificado cooperativamente em função do espaçamento lamelar, para uma taxa de crescimento fixa.

O modelo de Jackson e Hunt permite estabelecer uma relação entre valores de espaçamentos lamelares e fibrosos e o superesfriamento interfacial. Entretanto, tal modelo não explica a forma como ocorreria um ajuste de valores no caso da variação do superesfriamento. De acordo com Jackson e Hunt, a estrutura eutética poderia ajustar-se a novas condições de crescimento a partir da presença de terminações da estrutura (figura 2.10). O mecanismo de ajuste dos espaçamentos envolveria a movimentação dessas terminações. Quando o espaçamento deve ser reduzido, a extremidade c caminharia em direção ao ponto a. Quando tal espaçamento deve ser aumentado, o ponto c deslocaria-se em direção ao ponto b. Com relação a valores de superesfriamento, Chadwick [Chadwick, 1967] sugere que o superesfriamento interfacial mínimo para uma estrutura fibrosa deve ser maior que o correspondente para uma estrutura lamelar. Por outro lado, segundo Jackson e Hunt, as estruturas lamelar e fibrosa exibem superesfriamentos similares (distintos, porém próximos). Quando o espaçamento lamelar de uma amostra é momentaneamente grande ou pequeno demais, é possível que o superesfriamento lamelar supere o superesfriamento fibroso mínimo. Isso provocaria uma transição de lamelas para fibras. Essa mudança local pode produzir novas falhas e essas falhas podem mover-se ao longo da interface, alterando o espaçamento. Da mesma forma ocorre a transição de fibroso para lamelar. Hunt e Chilton [Hunt, 1962/63] sugeriram que a transição de lamelar para fibroso estaria associada a uma mudança na direção de crescimento, por imposição das condições de solidificação.

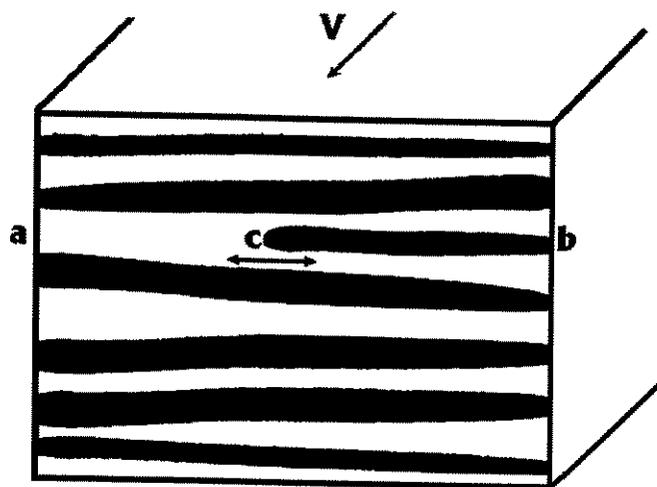


Figura 2.10. Diagrama esquemático de um defeito do tipo terminação lamelar.

2.6 Zona de Crescimento Cooperativo (ZCC)

O termo crescimento cooperativo geralmente é empregado para descrever a solidificação e obtenção de microestruturas totalmente eutéticas, livres de dendritas ou de fases primárias [Bilone, 1996], pois na zona de crescimento cooperativo, a evolução das dendritas é rapidamente inibida pelo eutético. Teoricamente, estruturas eutéticas são obtidas em composição e temperatura eutéticas fixas, tal como é observado em um diagrama de fases binário. Experimentalmente, são obtidas estruturas eutéticas a partir de líquidos com composição em uma faixa de valores próximos à composição eutética e em temperaturas inferiores à eutética. Esse tipo de fenômeno está associado ao conceito de zona de crescimento cooperativo, ZCC. Essa faixa de composições e temperaturas, refere-se à interação de campos de difusão de curto alcance no líquido em frente as duas fases sólidas que crescem lado a lado, ou seja, em um crescimento competitivo e cooperativo, e ela representa um conjunto de condições (composição e superesfriamento). Segundo Biloni [Biloni, 1996], os primeiros trabalhos sobre a ZCC foram elaborados por Tammann e Botschwar (1926) e por Kofler (1950) em sistemas orgânicos.

Segundo Chadwick [Chadwick, 1967], a zona de crescimento cooperativo, ZCC, pode apresentar-se de duas maneiras: (a) zona simétrica em torno do ponto eutético e (b) zona assimétrica, ambas mostradas na figura 2.11. As ligas com ZCC simétrica são formadas em sistemas nf-nf e exibem uma composição exatamente igual à eutética. Quando solidificada, a microestrutura eutética é obtida em uma ampla faixa de temperaturas iguais e inferiores à eutética. Essas temperaturas estão ligadas às diferentes taxas de crescimento. Ligas com ZCC assimétrica são formadas em sistemas f-nf que produzem eutéticos irregulares, tal como o eutético Al-Si. Porém, o crescimento sob elevadas taxas leva à formação de fases primárias, com morfologias dendríticas da fase α ou da fase β . A ZCC está ligada ao crescimento dentro de uma faixa de condições, onde a interface desenvolve-se com morfologia plana e estável.

2.7 Presença de Outros Elementos em Ligas Eutéticas Binárias

Quando adiciona-se um elemento de liga a um eutético de dois componentes, mesmo em pequenas quantidades, o elemento adicionado comporta-se como impureza. A presença de tais

impurezas pode levar à transformação da microestrutura, de forma semelhante quando ocorrem mudanças nas variáveis externas: gradiente térmico e taxa de crescimento.

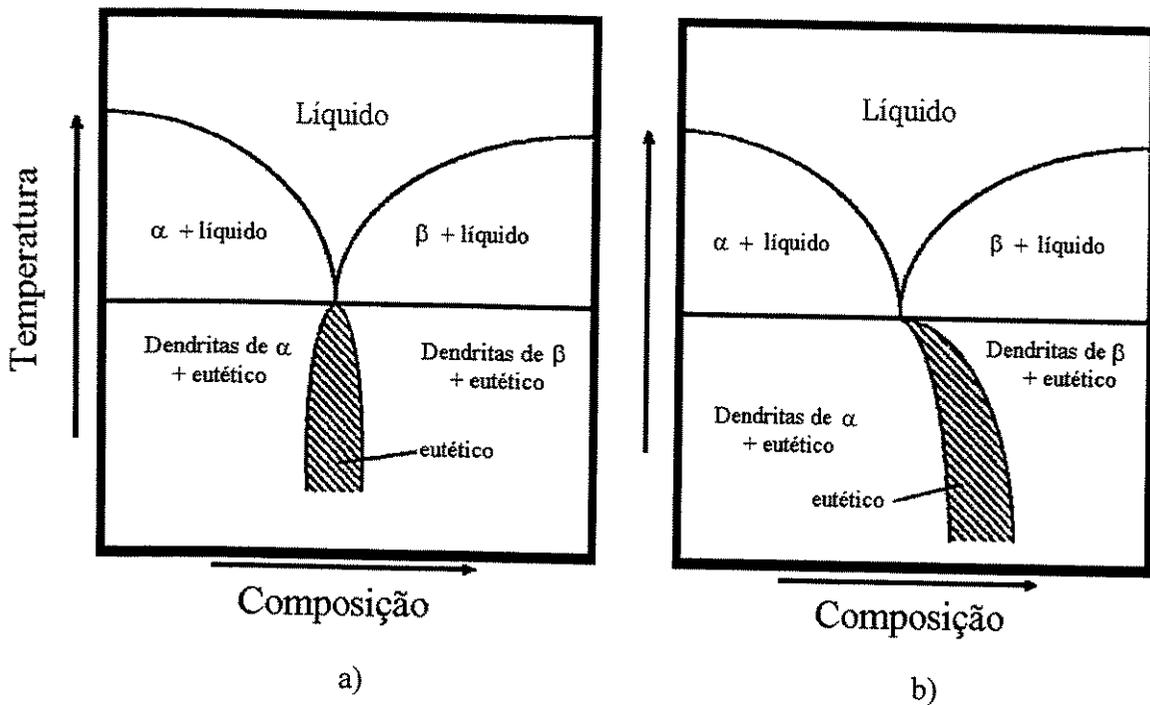


Figura 2.11. Diagrama esquemático dos tipos de ZCC: a) ZCC simétrica e b) ZCC assimétrica.

Variações na composição da liga, no gradiente térmico junto à interface sólido/líquido e na taxa de crescimento podem levar à degeneração da interface plana e à ocorrência da formação de colônias eutéticas. Segundo Chadwick [Chadwick, 1967], a estrutura de colônias em ligas eutéticas é resultado de fenômeno similar à degeneração de uma interface plana em ligas monofásicas. De acordo com Kraft [Kraft, 1962], ambos os fenômenos estão associados ao superesfriamento constitucional na interface. A colônia de células está, geralmente, associada à formação de lamelas, com a presença de estrutura fibrosa. Dessa maneira, a adição de outros elementos à liga eutética pode levar a estrutura lamelar a ser substituída por uma estrutura fibrosa. Outros estudos sobre adição de terceiros elementos são encontrados em McCartney et al. [McCartney, 1981] e [Ruther, 1977], que analisaram o crescimento eutético em sistemas de três componentes usando critérios de estabilidade e crescimento competitivo.

Na figura 2.12 é apresentada a quebra da estabilidade de um crescimento inicialmente estável com interface plana. A figura 2.12a mostra a quebra de estabilidade por apenas uma das

duas fases, e ocorre, geralmente, em ligas com composições diferentes da eutética e fora da ZCC. Uma das fases cresce à frente da interface, resultando em uma estrutura contendo dendritas da fase primária e o eutético. A figura 2.12b mostra a quebra da estabilidade das duas fases, que é resultado da presença de um terceiro elemento na liga. Tal elemento, durante a solidificação, é rejeitado por ambas as fases, e dependendo do valor de G/V , o fenômeno de superesfriamento constitucional pode ocorrer, resultando na degeneração da interface plana, o que pode levar à formação de células ou dendritas eutéticas.

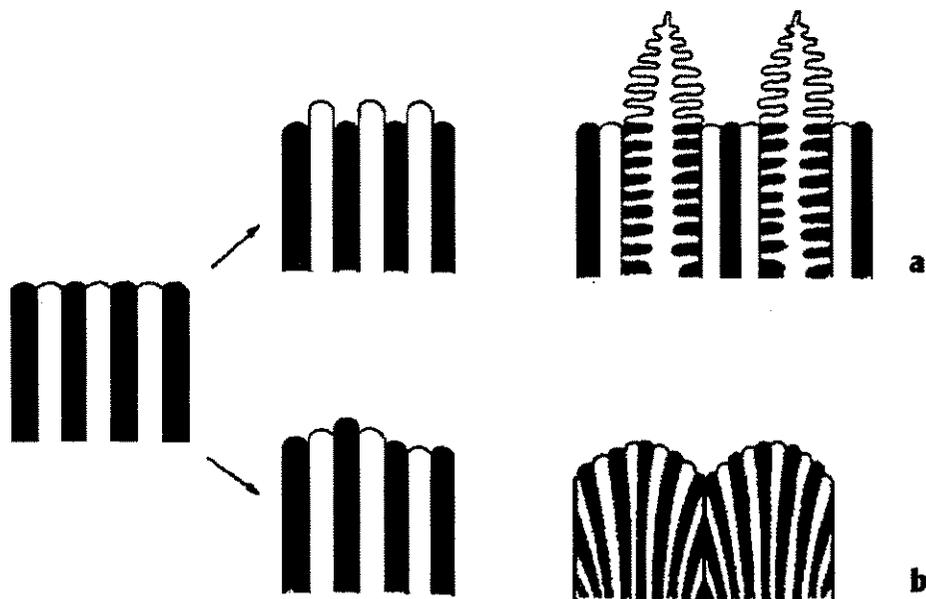
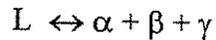


Figura 2.12. Tipos de quebra da estabilidade interfacial: a) Quebra da estabilidade de apenas uma fase e b) Quebra da estabilidade de ambas as fases [Kurz, 1992].

2.8 Eutético Ternário

Segundo Chadwick [Chadwick, 1972] e Flemings [Flemings, 1974] a morfologia dos eutéticos ternários é pouco parecida com as microestruturas eutéticas de sistemas binários. Os fatores que controlam essas morfologias não são bem conhecidos, embora diferenças nas energias de contorno interfacial entre as três fases podem ser vistas como as responsáveis pela mudança na microestrutura.

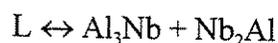
Os mecanismos envolvidos no crescimento cooperativo de ligas eutéticas binárias podem ser tomados como base do crescimento de eutéticos ternário. Nas ligas ternárias, a transformação eutética ou reação invariante ocorre quando quatro fases coexistem em equilíbrio, em uma condição única de composição e temperatura. A reação envolve três fases sólidas e uma fase líquida:



As três fases sólidas α , β e γ apresentam composições diferentes da apresentada pela fase líquida. Nesse caso, a fase α é rica no elemento A, a fase β é rica no elemento B e a fase γ no elemento C, todos em relação à composição eutética. Quando o líquido se solidifica, átomos de A e B são rejeitados pela fase γ , da mesma forma que átomos de B e C são rejeitados pela fase α e átomos de C e A são rejeitados pela fase β , segregando os elementos A, B e C para o líquido interfacial à frente das fases α , β e γ , de maneira similar ao crescimento eutético binário. Tal situação faz com que a formação de cada uma das fases sólidas ocorra a partir do consumo de átomos acumulados à frente das fases adjacentes, através de difusão atômica no líquido próximo à interface. A figura 2.13 mostra um sistema ternário hipotético, ABC, formado por três sistemas binários eutéticos, com solubilidade sólida parcial dos componentes: as soluções sólidas primárias são α , β e γ . Os vales eutéticos são representados pelas linhas: E_1E_4 , E_2E_4 , E_3E_4 , que são constituídas pela coexistência de três fases: uma líquida e duas sólidas, as quais prolongam-se dos sistemas binários até o ponto eutético ternário, E_4 . Tal ponto é a convergência das três reações eutéticas. Essas reações podem ser exemplificadas pelos pontos X e Y. No ponto X, adjacente ao diagrama binário do sistema B-C, ocorre a reação eutética binária: $L \rightarrow \beta + \alpha$. No ponto Y ocorre a reação ternária: $L \rightarrow \gamma + \beta + \alpha$.

2.9 Solidificação dos Eutéticos Al_3Nb-Nb_2Al e $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$

O diagrama binário Nb-Al apresenta a transformação eutética:



A temperatura e composição eutéticas para tal transformação não são estabelecidas com precisão, pois estudos prévios mostram a existência de três temperaturas e composições diferentes, resumidos na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Composições eutéticas presentes na literatura relacionados ao sistema Nb-Al.

Referência	% atômica		% peso		T _E (°C)
	Nb	Al	Nb	Al	
[Elliott, 1981], [Kumagai, 1992]	42,2	57,8	71,5	28,5	1.550
[Kaltembach, 1989], [Jorda, 1980]	45,0	55,0	73,8	26,2	1.590
[Leonhardt, 1997]	40,5	59,5	70,4	29,6	1.580

As diferenças de composição e temperatura mostradas na tabela 2.3 possivelmente estão relacionadas ao modo de obtenção e condições de processamento da liga eutética e também, à solubilidade dos elementos Nb e Al nas fases Nb₂Al e Al₃Nb, constituintes do eutético. Por outro lado, é possível que a fase σ , Nb₂Al, influencie em maior grau tal diferença, por ser a mais instável e do tipo não-estequiométrico, ou seja, essa fase existe em uma ampla faixa de composição e temperatura, variando de 30,0 a 42,0% at. de Al em 1.600°C.

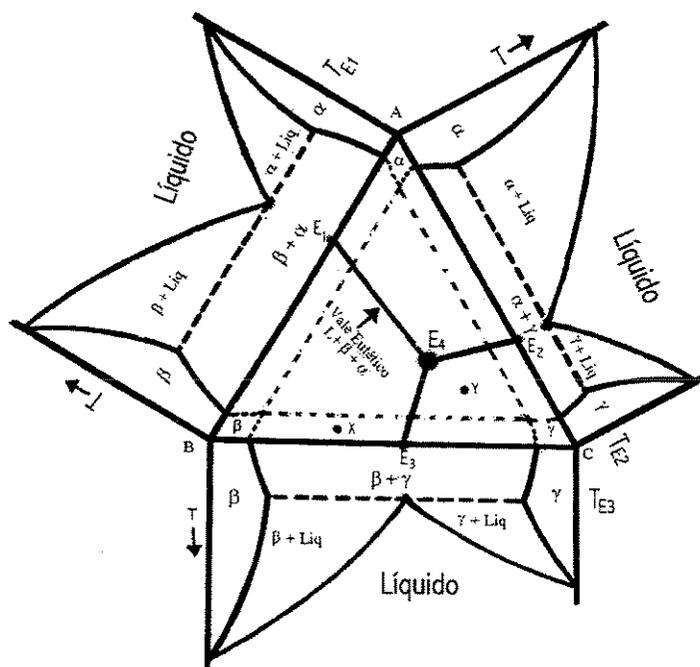


Figura 2.13. Diagrama ternário hipotético, associado a diagramas eutéticos binários. As composições eutéticas binárias são E₁, E₂ e E₃, e o eutético ternário, E₄. Os vales eutéticos são representados por: E₁E₄: L + α + β, E₂E₄: L + α + γ, e E₃E₄: L + β + γ.

Conforme mencionado, a liga de composição eutética, segundo Massalski et al. [Massalski, 1990], inicia a solidificação em 1.590°C, quando o líquido com 55,0% em átomos de Al transforma-se à temperatura constante em duas fases sólidas Nb₂Al e Al₃Nb. O modo de crescimento desse eutético é determinado pela estrutura cristalina e propriedades termofísicas de ambas fases e pelas condições de processamento. De acordo com a literatura, compostos intermetálicos possuem estruturas complexas e elevados valores de entropia de fusão, apresentando crescimento do tipo facetado. Tal observação é verificada experimentalmente em ligas hipoeutéticas e hipereutéticas do sistema Nb-Al. Quando solidificadas, as fases primárias Nb₂Al e Al₃Nb crescem de maneira facetada [Trevisan, 1997], [Alves, 1998]. Isso sugere que o eutético aqui abordado teria o crescimento facetado/facetado, levando a produzir estruturas irregulares ou regular complexa. Entretanto, a solidificação de ligas Nb-Al permitem produzir estruturas altamente regulares. Conforme citado, o tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases. Kumagai e Hanada [Kumagai, 1992] demonstraram experimentalmente que a fase Al₃Nb na liga eutética (Al-42,2Nb % atômico) exibe uma fração volumétrica de 47,7%, o que resulta em um eutético com morfologia predominantemente lamelar. Os estudos citados revelam que independentemente das frações volumétricas e composição, as ligas eutéticas Nb-Al mostram presença de morfologia fibrosa e outras imperfeições lamelares, as quais estão relacionadas às condições de solidificação. Por outro lado, a análise do espaçamento lamelar segue à equação $\lambda^2V = \text{Cte.}$ sugerida por Jackson e Hunt. Estudos relacionados à influência do nível de superesfriamento foram realizadas por Leonhardt et al [Leonhardt, 1997], mostrando que a morfologia da estrutura eutética Al₃Nb-Nb₂Al, varia de acordo com o nível de superesfriamento. Superesfriamentos da ordem de ~20 K produzem uma estrutura regular com morfologia lamelar, com λ da ordem de 0,6 μm . Superesfriamentos superiores a 200 K levam à degeneração da estrutura lamelar, obtendo morfologias globulares e celulares. A busca por informações na literatura sobre o sistema Nb-Al-Ni mostrou-se pouco produtiva. Nenhuma informação sobre o eutético ternário presente nesse sistema foi encontrada.

De acordo com o diagrama ternário do sistema Nb-Al-Ni, a fase Al₃Nb₂Ni estaria localizada na região rica em Al, fazendo parte do campo monofásico AlNbNi. Dessa forma, é possível a existência de uma reação ternária envolvendo as fases: Nb₂Al, Al₃Nb e AlNbNi. Entretanto, não existem informações bibliográficas suficientes que sustentem tal suposição. A única bibliografia

existente sobre a adição de Ni ao eutético $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ é o trabalho de Smith [Smith, 1992]. Segundo Smith, a adição de 2,0% atômico de Ni à liga eutética produz uma morfologia fibrosa, com microestrutura refinada na condição bruta de fusão. De acordo com esse autor, o Ni é acomodado integralmente na fase Nb_2Al , deslocando a composição eutética para Al-45Nb-2Ni em porcentagem atômica. Segundo Smith, quando solidificada direcionalmente, tal liga produz uma estrutura de morfologia globular. Esse estudo é limitado, pois não indica qual fase é formada além daquelas já conhecidas: Al_3Nb e Nb_2Al .

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

Capítulo 3

Compostos Intermetálicos nos Sistemas Nb-Al e Nb-Al-X

3.1 Compostos Intermetálicos

Os compostos intermetálicos podem ser definidos como fases ou compostos constituídos de dois ou mais elementos metálicos com proporção atômica bem definida (estequiométricos) ou tendo uma faixa de possíveis composições (não estequiométricos) [Askeland, 1996]. Como exemplo de compostos estequiométricos pode-se citar Fe_3C e Al_3Nb , e de compostos não estequiométricos Nb_2Al e NiAl . Estes compostos possuem composição, propriedades e estrutura cristalográfica diferentes daquelas de seus elementos constituintes. O arranjo atômico da estrutura cristalina apresenta ordem de longo alcance, que pode ser mantida até a fusão ou até temperaturas mais baixas onde ocorre a transição de ordem-desordem [Dimitrov, 1994]. O afastamento da proporção estequiométrica pode ocasionar profundos efeitos sobre as propriedades mecânicas. Da mesma forma, defeitos no arranjo de longo alcance, como domínio e contornos de antifase, desempenham um papel importante nas propriedades dos intermetálicos. Os compostos intermetálicos possuem propriedades muito interessantes em temperaturas elevadas. No entanto, sua aplicação é limitada pela elevada fragilidade e baixa resistência à clivagem em baixas temperaturas [Liu, 1990], [Khan, 1990].

Os compostos intermetálicos vêm sendo utilizados há muito tempo, desde aplicações mais simples como em revestimentos de peças decorativas (Cu_3As , Cu_2Sb) e espelhos (CuSn)

[Westbrook, 1977] até as mais modernas, como supercondutores (Nb_3Sn) e super-ímãs ($SmCo_5$, $NdFe_{14}B_8$) [Sauthof, 1989]. Os primeiros usos resultaram de propriedades como elevada dureza e a excelente estabilidade química, típicas desses materiais. Outras propriedades físicas mais específicas determinaram aplicações mais recentes. Por muitos anos, a investigação dos compostos intermetálicos esteve confinada à pesquisa básica. No entanto, há aproximadamente duas décadas, os intermetálicos vêm sendo estudados sob a possibilidade de serem utilizados como materiais estruturais [George, 1994].

Segundo Villars [Villars, 1994], até o momento, 2.750 tipos de estruturas cristalinas já foram estudadas e possivelmente existam mais de 25.000 compostos intermetálicos conhecidos entre binários, ternários e quaternários, sendo os binários os mais estudados, com aproximadamente 9.000 compostos conhecidos. Também é possível que existam entre 600 a 700 materiais com temperaturas de fusão entre 1.500 e 2.000°C, caindo para 28 compostos intermetálicos com temperaturas de fusão entre 2.000 a 3.000°C [Fleischer, 1985/1986].

Os compostos intermetálicos constituem um grupo grande e heterogêneo, no qual as regras interatômicas de ligação e de valência ainda não são bem conhecidas [Häussermann, 1995]. No entanto, a forte afinidade das ligações entre os diferentes átomos de compostos intermetálicos são ainda consideradas de natureza metálica, porém, apresentam um caráter iônico adicional que é influenciado pela diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes. Essa atração entre diferentes átomos leva o cristal a exibir uma estrutura que acomoda, de forma preferencial essas ligações atômicas. O arranjo atômico dos compostos intermetálicos é chamado de estrutura ordenada de longo alcance, significando que cada elemento tem uma posição preferida na estrutura cristalina. Essas posições preferenciais são chamadas de sub-redes e a combinação de duas ou mais sub-redes constituem uma super-rede de longo alcance [Dimitrov, 1994].

A definição da estrutura cristalina de um composto intermetálico é complexa e envolve várias características, tais como: composição química, tipo de estrutura, número de átomos por célula unitária, grupo espacial, simetria do cristal, posição de pontos atômicos, parâmetros de rede, número de coordenação, etc. [Girgis, 1983]. No entanto, o símbolo de Pearson e a designação Strukturbericht, são as mais usadas para representar a célula e a estrutura cristalina [Anton, 1992]. O símbolo de Pearson é composto por duas letras e um número que indica a

simetria do cristal e o número de átomos na célula unitária. Por exemplo: o símbolo do NaCl é cF8 e indica uma estrutura cúbica (c) de face centrada (F) com 8 átomos na célula cúbica. O símbolo do MgZn₂ é hP12 e indica uma estrutura hexagonal (h) primitiva (P) com 12 átomos no hexágono. O símbolo do Al₃Ti é tI8 e indica uma estrutura tetragonal (t), de corpo centrado (I) com 8 átomos. Entretanto, a designação Strukturbericht é um método parcialmente sistemático para a especificação de um cristal através de uma letra. Geralmente, a letra A representa uma estrutura monoatômica, a letra B uma estrutura diatômica com uma razão de átomos de 1:1, a letra C uma estrutura diatômica com razão de átomos de 2:1, o símbolo D0 apresenta uma razão de 3:1, etc., as letras D, E, ...K, são compostos mais complexos. Tal método não é aplicável a partir das estruturas A15. A designação dos números, de forma geral, segue a ordem cronológica em que foi estudado o cristal.

Várias das estruturas cristalinas podem ser descritas em termos da seqüência de empilhamento de planos compactos, com vários modos de ordenamento, variando em função das diferenças de ligação química e propriedades mecânicas e físicas. Células do tipo CFC, HC, Ll₂, Ll₀, DO₁₉, DO₂₂, DO₂₃, DO₂₄ pertencem às estruturas geometricamente compactas (GC) e suas variações do tipo A1, B₂, L2₁, DO₃ e B32 pertencem às estruturas CCC. Células do tipo A15, C16, C15, C14, C36 e D8_b pertencem às estruturas topologicamente compactas (TC). Todas as estruturas TC caracterizam-se por apresentar interstícios tetraédricos e número de coordenação de 12, 14, 15 e 16. Das várias estruturas GC, A1 e Ll₂ são cúbicas, as DO₂₂ e DO₂₃ são tetragonais, e as A3, DO₁₉ e DO₂₄ são hexagonais. As semelhanças estruturais entre GC e TC podem ser descritas em termos de variações no empilhamento de grupos de átomos formando poliedros imaginários [Girgis, 1983], [Kumar, 1990].

Segundo Anton et al. [Anton, 1989], compostos intermetálicos binários formados por elementos A e B podem ser classificados dentro de cinco grupos estequiométricos nominais: AB, A₂B, A₃B, A₅B₃ e A₇B₆. Dentro de cada grupo, os compostos podem ocorrer com diferentes tipos de estrutura cristalina. Após um levantamento vasto da literatura e alguns critérios [Khan, 1990], [Anton, 1989] e [Kumar, 1993] identificaram um grande número de compostos intermetálicos estruturais, os quais podem ser divididos em quatro grandes categorias: (a) aluminetos de níquel (Ni₃Al e NiAl), (b) aluminetos de titânio (Ti₃Al, TiAl e Al₃Ti), (c) silicetos com metais de

transição (Ni, Fe, Co) e refratários (Mo, Cr, Ti, Nb, W e Zr), e (d) outros intermetálicos, os quais são listados na tabela 3.1.

Empiricamente, a natureza da formação dos compostos intermetálicos pode ser simplificada pela combinação de elementos com certas características físicas e químicas comuns, tal como é observado na figura 3.1. Os quatro grupos são compreendidos entre: (a) elementos com estrutura cúbica centrada (cfc), (b) grupo VIIIA: elementos refratários com estruturas cúbicas de corpo centrado (ccc) e hexagonal compacta (hc) (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W), (c) grupo dos metalóides (Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb e Bi) e (d) elementos de transição (Cr, Mn, Re, Ru e Os). Do ponto de vista atômico, os elementos do grupo VIIIA apresentam a camada eletrônica d quase cheia, comportando-se como receptores de elétrons. No entanto, no grupo dos refratários, a camada d possui elétrons não compartilhados, comportando-se como doadores de elétrons. Em termos do tamanho atômico, nos grupos do Ni e Cr, os átomos são aproximadamente 15% menores que no grupo dos metalóides e refratários. No entanto, a combinação desses fatores, mostrados através de diagramas pseudobinários na figura 3.1, fornece um guia qualitativo sobre a formação de compostos intermetálicos de elevada temperatura.

Muitos dos intermetálicos exibem propriedades como: baixa densidade, altos pontos de fusão, boa condutividade térmica e excelente resistência em elevadas temperaturas. Em muitos casos, existem limites de elasticidade anormais, na qual a resistência aumenta ao invés de diminuir com a temperatura, o que sugere que tais metais sejam apropriados para aplicações estruturais em elevadas temperaturas. Contudo, os intermetálicos geralmente exibem baixa resistência ao impacto, fratura frágil por clivagem e baixa ductilidade em temperatura ambiente [Khan, 1990], [Fleischer, 1989]. Em muitos casos, a baixa resistência à fratura e a dificuldade de processamento têm restringido o uso desses intermetálicos como materiais de engenharia.

Um dos principais requisitos para aplicações estruturais é a resistência à fluência, porém, a carência de ductilidade em baixas temperaturas dos compostos intermetálicos torna-se o principal fator limitante. A resistência à fluência de um material metálico é principalmente governada por sua temperatura de fusão. Entretanto, isso é uma medida muito simplista da força de ligação atômica e da difusividade, pois nem sempre os intermetálicos com elevado ponto de fusão são mais resistentes à fluência que aqueles com ponto de fusão inferior. No entanto, o comportamento

dúctil é melhor entendido através da estrutura cristalina e pela composição estequiométrica, que influenciam bastante o comportamento plástico dos intermetálicos. A geometria do processo de cisalhamento (comportamento dos planos de escorregamento e natureza das discordâncias) influencia em maior grau a fragilidade dos intermetálicos.

Tabela 3.1. Classificação de compostos intermetálicos de elevada temperatura [Anton, 1989].

Composição	Estrutura Cristalina*	Símbolo Pearson	Composto	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
A₃B	L1 ₂	cP4	Ni ₃ Al	1397	7,41
	L1 ₂	cP4	Pt ₃ Al	1556	17,47
	L1 ₂	cP4	Ni ₃ Si	1140	7,30
	D0 ₁₉	hP8	Ti ₃ Al	1472	4,20
	D0 ₁₉	hP8	Ti ₃ Sn	1670	5,29
	D0 ₂₂	tI8	Ni ₃ Ta	1547	11,80
	D0 ₂₂	tI8	Al ₃ Nb	1607	4,52
	D0 ₂₂	tI8	Al ₃ Ta	1550	6,90
	D0 ₂₂	tI8	Al ₃ Ti	1350	3,20
	D0 ₂₃	tI16	Al ₃ Zr	1580	3,70
	A15	cP8	Nb ₃ Al	1960	7,29
	A15	cP8	Mo ₃ Si	2025	8,97
	A15	cP8	V ₃ Si	1925	6,47
	A15	cP8	Cr ₃ Si	1770	6,46
	A12	cI58	Re ₃ Nb	2700	17,6
A₂B	C1	cF12	CoSi ₂	1326	4,98
	C11 _b	tI6	WSi ₂	2438	9,86
	C11 _b	tI6	MoSi ₂	2030	6,31
	C14	hP12	Cr ₂ Hf	1870	10,24
	C14	hP12	Cr ₂ Nb	1720	7,68
	C15	cF14	W ₂ Hf	2512	--
	C15	cF14	Co ₂ Nb	1520	9,0
	C15	cF14	Co ₂ Zr	1560	8,23
	C15	cF14	Fe ₂ Zr	1645	7,69
	C36	hP36	Mo ₂ Hf	2170	11,4
	D8 _b	tP30	Nb ₂ Al	1871	6,87
A₅B₃	D8 _m	tI32	Mo ₅ Si ₃	2180	8,2
	D8	hP16	Ti ₅ Si ₃	2130	4,38
A₇B₆	D8 ₅	hR13	Nb ₆ Fe ₇	1620	--
	D8 ₅	hR13	W ₆ Co ₇	1689	--
AB	B2	cP32	NiAl	1640	5,88
	B2	cP32	CoHf	1640	12,5
	B2	cP32	FeAl	1300	5,56
	L1 ₀	tP4	TiAl	1452	3,91

*Designação Strukturbericht.

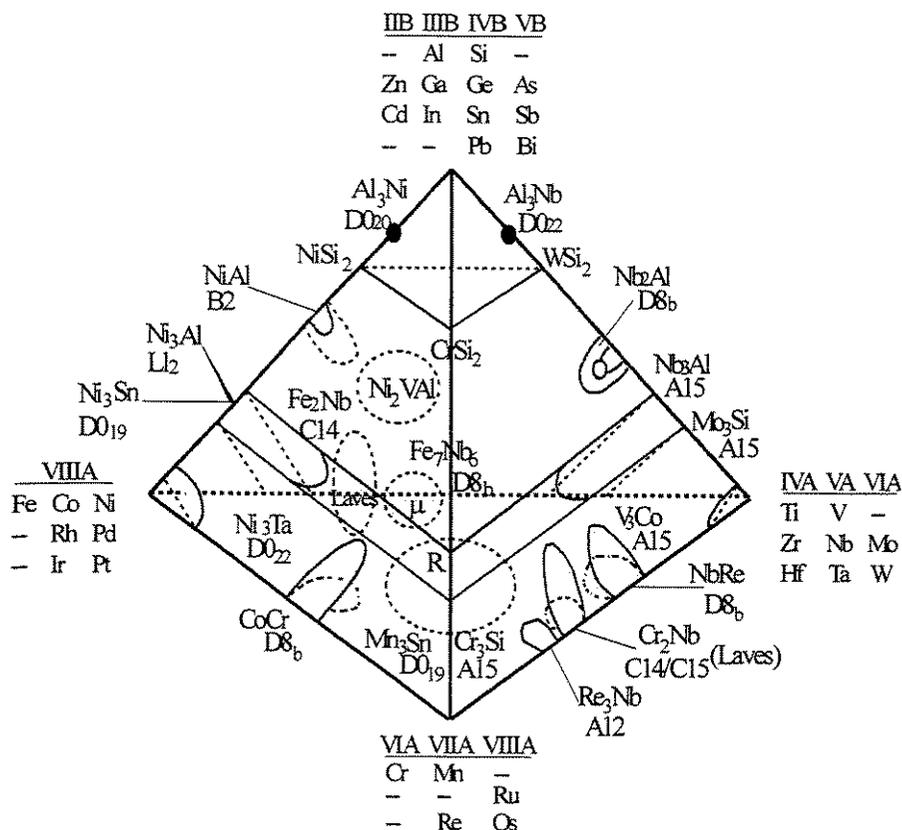


Figura 3.1. Representação esquemática de diagramas de fases pseudobinários na formação de compostos intermetálicos.

A figura 3.2 mostra alguns fatores que controlam a ductilidade dos materiais metálicos. Observa-se que um material intermetálico, quando submetido a um estado de tensões complexas (por exemplo: entalhes ou contornos de grão), apresenta maior dificuldade de nucleação de discordâncias, assim como possuem poucos sistemas de escorregamento. Ao contrário, alguns metais possuem elevado número de sistemas de escorregamento, o que favorece a nucleação das discordâncias.

Várias explicações foram formuladas para entender a carência de ductilidade dos intermetálicos, tais como: a fratura prematura ao longo dos contornos de grão, a existência de baixa resistência coesiva resultante de altas valências (devido à segregação de S, P, Sn e Sb) [Takasugi, 1985], grandes diferenças na eletronegatividade e no tamanho atômico entre os elementos [Taub, 1987], como no caso de ligas de elevada simetria cristalina, Ni₃Al, [Froes,

1989]. Em geral, a baixa simetria dos intermetálicos está associada a um vetor de Burger com alto módulo ou a baixa solubilidade de elementos intersticiais [Giamei, 1990] que leva à dificuldade de nucleação de discordâncias (um número limitado de sistemas de escorregamento, ou seja, menos de cinco sistemas independentes de escorregamento, bem menor que nos metais dúcteis) [Fleischer, 1989]; discordâncias imóveis que podem atuar como locais preferenciais para nucleação de trincas; elevada sensibilidade ao entalhe e baixa resistência à clivagem. Dentre os fatores extrínsecos que afetam a ductilidade, alguns deles são as impurezas que podem levar a uma fragilização e as condições de operação, como elevadas taxas de resfriamento que aumentam a dureza e o limite de escoamento. Um dos fatores extrínsecos mais significativos que governam a baixa ductilidade e a fratura frágil é a mistura de hidrogênio e oxigênio no meio ambiente. O mecanismo de fragilização por hidrogênio em temperatura ambiente ocorre (em aluminetos) por perda de resistência coesiva na interface, por interação com as discordâncias ou por formação de hidretos. Este último também atua em temperaturas elevadas. Outro agente de fragilização é o oxigênio que pode causar perda de ductilidade nas temperaturas ambiente e elevada [George, 1994], [Hippesley, 1992]. Deve-se enfatizar que uma revisão sobre o presente tema é muito complexa e as explicações ainda não são totalmente satisfatórias. No entanto, existe um consenso de que o contorno de grão é um dos fatores que afeta em maior proporção a fragilidade nas ligas fortemente ordenadas. Kimura et al [Kimura, 1998] sugere que a dificuldade intrínseca em nuclear discordâncias pode ser contornada por um controle microestrutural, o que pode melhorar a ductilidade ou tenacidade do intermetálico.

A mudança de estruturas cristalinas é uma maneira interessante de ductilizar os intermetálicos. Segundo Sauthof [Sauthof, 1990] e Mabuchi et al. [Mabuchi,1997], compostos Al_3M (M = elemento de transição), tais como o Al_3Nb e o Al_3Ti apresentam uma estrutura cristalina tetragonal, $D0_{22}$, que são derivadas de estruturas cúbicas, $L1_2$, pelo deslocamento de um plano (001) por um vetor $\frac{1}{2}[110]$. A conversão de $D0_{22} \rightarrow L1_2$ pode ocorrer através de adições de elementos de liga que causam ajustes no tamanho atômico e/ou na valência dos componentes da liga. Tais transições foram experimentalmente demonstradas nos estudos de Raman e Schubert [Raman, 1965], Mazdidasni et al.[Mazdidasni,1989]. Segundo Carlsson e Mescher [Carlsson, 1989] as estruturas cúbicas $L1_2$ exibem um número suficiente de sistemas de escorregamento para satisfazer o critério de deformação. Apesar da estrutura cristalina simples desses

intermetálicos sugerirem ductilidade, como nos casos do Cu_3Al e do Ni_3Al , muitos desses compostos são frágeis, embora exibam apreciável ductilidade compressiva em temperatura ambiente. Em relação à transição $\text{D0}_{22} \rightarrow \text{L1}_2$, os sistemas Ti-Al-M e Nb-Al-M mostram que o Al_3Ti pode ser convertido para L1_2 por adições de M (M = Fe, Ni e Cu). No entanto, tentativas em transformar a fase Al_3Nb em L1_2 não apresentaram êxito. Segundo Carlsson e Mescher [Carlsson, 1989], a diferença de energia na camada eletrônica d entre as estruturas $\text{D0}_{22}/\text{L1}_2$ do grupo Al_3M (M = V, Nb e Ta) favorece fortemente a estabilização da estrutura D0_{22} , pois a energia requerida para transformar a fase Al_3Nb em cúbica é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que da fase Al_3Ti . Tal diferença sugere que os compostos Al_3Nb e Al_3Ta não têm potencial para a modificação cúbica, mesmo sendo estabilizados por adições de liga.

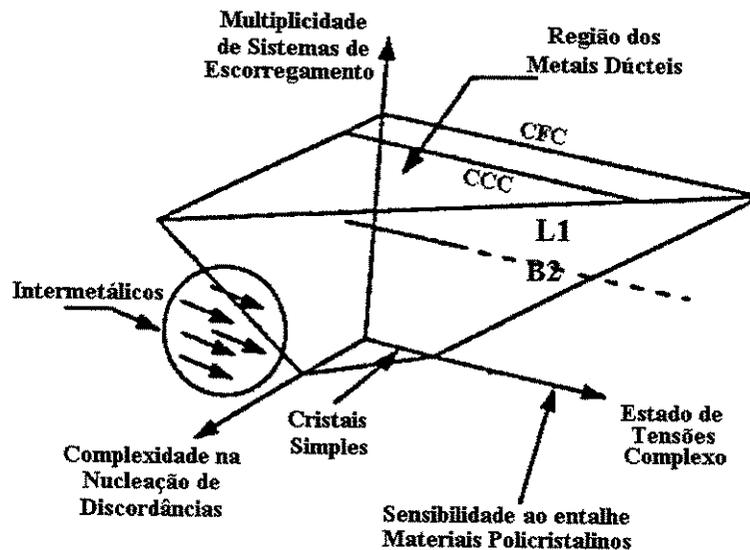


Figura 3.2. Fatores que controlam a ductilidade nos materiais metálicos.

3.2 Sistemas Nb-Al e Nb-Al-X (X = Ti, Cu, Cr, Si e Ni)

No presente estudo trabalhou-se com uma liga eutética binária do sistema Nb-Al. No entanto, um dos objetivos do presente estudo foi adicionar elementos ternários, X, (X = Ti, Cu, Cr, Si e Ni) à liga eutética $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, em quantidades tais que ficassem solúveis nas fases Al_3Nb e Nb_2Al , visando manter a morfologia eutética original. Estudos desse tipo não são

encontrados na literatura. No entanto, estudos sobre adições de elementos ternários às fases isoladas Al_3Nb e Nb_2Al podem ser encontrados. No desenvolvimento e estudo dessas ligas, obteve-se uma liga eutética ternária do sistema Nb-Al-Ni. No entanto, ambos eutéticos são constituídos de fases intermetálicas.

O sistema Nb-Al tem sido estudado por vários pesquisadores. Um dos primeiros diagramas calculados a partir de dados termodinâmicos foi obtido por Kaufman e Nesor [Kaufman,1973]. Nesse estudo, o ponto de transformação eutética corresponde a aproximadamente $1.527^\circ C$ e 40% at. de Nb, inferiores aos resultados experimentais obtidos por Lundin [Lundin, 1963] e Jorda [Jorda, 1980]. Da mesma forma, apresenta diferenças principais na faixa de composição das fases Nb_2Al e Nb_3Al , que são consideradas como compostos estequiométricos. De acordo com Elliott [Elliott, 1981], o sistema Nb-Al é relativamente simples e apresenta seis fases bem definidas, tal como é apresentado na tabela 3.2. Em relação à estrutura cristalina, os dados são apresentados na tabela 3.3.

A figura 3.3 [Massalski, 1987] é um dos diagramas mais completos do sistema Nb-Al, sendo baseado no trabalho de Lundin e Yamamoto [Lundin, 1963]. Tal diagrama foi construído a partir da análise metalográfica de fundidos e de amostras recozidas, e por ensaios de dureza, de análise térmica e de difração de raios-X. Outra contribuição de importância é o diagrama construído por Jorda et al. [Jorda, 1980], através das técnicas já mencionadas e de outras como microscopia eletrônica de varredura, levitação térmica, aquecimento simultâneo por etapas (simultaneous stepwise heating). Tal diagrama foi compilado por Massalski et al. [Massalski, 1990]. A diferença nesses diagramas consiste basicamente na falta de concordância da temperatura de reação e da faixa de composição das fases intermetálicas. A figura 3.4, apesar de ser a mais aceita, necessita de maior atenção em regiões onde existem linhas tracejadas. Segundo Okamoto e Massalski [Okamoto, 1994], linhas tracejadas nos diagramas estão relacionadas a possíveis problemas de solubilidade dos elementos nas fases correspondentes durante a solidificação, o que modificaria a tendência de inclinação das linhas liquidus. Tal problema atinge o presente estudo em relação à determinação da temperatura e da composição da reação eutética. As tabelas 3.2 e 3.3 mostram algumas características das fases existentes no diagrama Nb-Al.

Tabela 3.2. Pontos de interesse no sistema Nb-Al [Elliott, 1981].

Reação	Composição % at. de Al (Pontos de Reação)			Temperat. (°C)	Tipo de Reação
(Nb) + L \leftrightarrow Nb ₃ Al	~21,5	~28,0	~22,5	2060±10	Peritética
Nb ₃ Al + L \leftrightarrow Nb ₂ Al	25,0	~36,0	32,0	1940±10	Peritética
L \leftrightarrow Nb ₂ Al + Al ₃ Nb	~55,0	42,0	~75,0	1590±5	Eutética
L + Al ₃ Nb \leftrightarrow (Al)	(99,96)	~75,0	(99,94)	661,4±0,5	Peritética
L \leftrightarrow Al ₃ Nb		~75,0		1680 ± 5	Congruente
L \leftrightarrow Nb		0,0		2469	Fusão
L \leftrightarrow Al		100,0		660,452	Fusão

Tabela 3.3. Estruturas cristalinas no sistema Nb-Al [Elliott, 1981].

Fase	Composição (faixa) % at.	Estrutura cristalina	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Designação Strukturbericht	Protó- tipo
(Nb)	0, 0 a 21,5	ccc	cI2	Im $\bar{3}m$	A2	W
Nb ₃ Al	18,6 a 25,0	cúbico	cP8	Pm $\bar{3}n$	A15	Cr ₃ Si
Nb ₂ Al	30,0 a 42,0	tetragonal	tP30	P4 ₂ /mnm	D8 _b	σ CrFe
Al ₃ Nb	75,0	tetragonal	tI8	I4/mmm	D0 ₂₂	Al ₃ Ti
(Al)	100,0	cfc	cF4	Fm $\bar{3}m$	A ₁	Cu

A fase sigma, Nb₂Al, apresenta uma estrutura tetragonal ordenada do tipo D8_b, semelhante ao tipo σ CrFe, com reação peritética: A15 (Nb₃Al) + L \leftrightarrow Nb₆₈Al₃₂ em 1.940 ± 10°C. Devido a sua ampla faixa de composição (30 a 40%, em 1.600°C), os parâmetros de rede a e c variam com o conteúdo de alumínio ou nióbio [Jorda, 1980]: para 32% at. Al, a = 9,9525 Å, c = 5,169 Å e para 42% at. Al, a = 9,898 Å, c = 5,187 Å. Estudos mais detalhados relacionados à fase sigma são encontrados em Hall e Algie [Hall, 1966], Brawn e Worzala [Brawn, 1976] e Nourbakhsh et al. [Nourbakhsh, 1992]. Esses estudos mostram que a fase Nb₂Al com símbolo de Pearson, tP30, contém 30 átomos por célula unitária, distribuídos em 5 posições cristalográficas não equivalentes. A figura 3.5 mostra a célula unitária da fase Nb₂Al.

Outros estudos mostram que a fase Nb₂Al possui elevada resistência mecânica e elevada resistência à fluência em temperaturas acima de 1.200°C, exibindo resistência à fratura de 265 MPa em 1.200°C, medidos por ensaios de flexão de três pontos [Barth, 1993]. No entanto, o elevado módulo de elasticidade ($E = 100\text{GPa}$), a baixa tenacidade à fratura ($K_{IC} = 1,9\text{MPam}^{1/2}$) [Ebrahimi, 1993] e a elevada dureza Vickers ($1.250 \pm 20\text{ kg/mm}^2$) [Jorda, 1980] à temperatura ambiente impõem severas limitações em sua aplicação como material estrutural, por ser muito frágil na temperatura ambiente. O valor de K_{IC} concorda bem com outros trabalhos, variando de 1,5 a 2,0 $\text{MPam}^{1/2}$ [Bhattacharya, 1992]. Segundo Nourbakhsh e Sahn [Nourbakhsh, 1992], a fragilidade resulta da pequena densidade de discordâncias que possui o composto Nb₂Al. Tais discordâncias estão unidas a falhas planares, que por sua vez podem ser uma combinação de falhas de empilhamento e de contornos de antifase. O Nb₂Al possui somente duas falhas planares sobre os planos (100) e (010). Isso sugere que a deformação é realizada por escorregamento sobre os planos {100} ao longo da direção $\langle 010 \rangle$, compreendendo unicamente dois sistemas de escorregamento: (100)/[010] e (010)/[100]. De acordo com Guilherme de Aragão e Ebrahimi, [Guilherme de Aragão, 1996], a fase sigma deforma-se principalmente por mecanismo de deslizamento nos contornos de grão, em temperaturas acima de 1.000°C. Já à 1.300°C, trincas na fase sigma estão associadas à fraturas intergranulares, porém com alguma presença de fratura transgranular. No entanto, ensaios de flexão mostram que o Nb₂Al exibe uma deformação desprezível por fluência de 0,15% a uma taxa mínima de deformação ($7,08 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$), sob carga estável de 69MPa em 1.200°C. Isso sugere que abaixo de 1.200°C, o composto Nb₂Al não exibe temperatura de transição dúctil-frágil. Por outro lado, a atividade do Al na fase Nb₂Al é insuficiente para formar camadas protetoras, dando lugar a uma oxidação catastrófica (AlNbO_4) [Anton, 1992].

A fase Al₃Nb apresenta também uma estrutura tetragonal ordenada do tipo $D0_{22}$ semelhante ao tipo TiAl₃, com reação congruente: $L \leftrightarrow \text{Al}_3\text{Nb}$ em $1.680 \pm 5^\circ\text{C}$, e apresenta uma faixa de homogeneidade menor a 1,0%. Os parâmetros da célula unitária foram determinados como sendo iguais a $a = 3,844\text{ \AA}$ e $c = 8,605\text{ \AA}$, valores que concordam com os trabalhos de Jorda et al. [Jorda, 1980] e Nourbakhsh et al. [Nourbakhsh, 1992]. Também é mostrado que a fase Al₃Nb, com símbolo de Pearson, $t/8$, contém 8 átomos por célula unitária, o que é observado na figura 3.6.

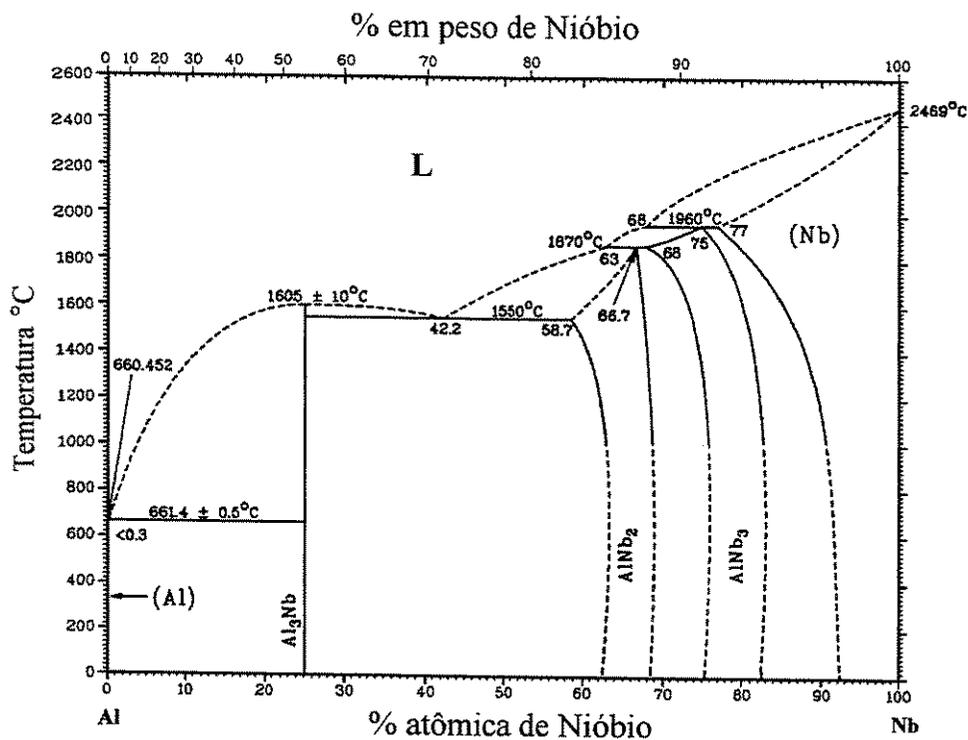


Figura 3.3. Diagrama de fases do sistema Nb-Al, baseado no trabalho de Lundin [Massalski, 1987].

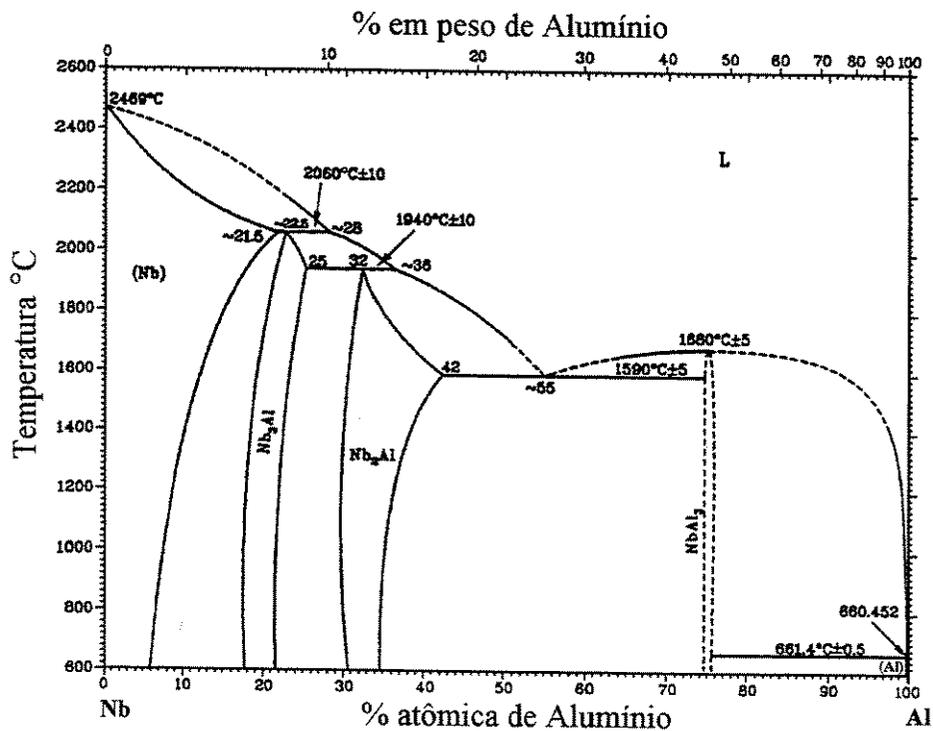


Figura 3.4. Diagrama de fases do sistema Nb-Al, baseado no trabalho de Jorda [Massalski, 1990].

O interesse pela fase Al_3Nb vem dos primeiros estudos em relação à resistência mecânica e à oxidação, assim como por sua excelente estabilidade e baixa densidade. O limite de escoamento (0,2%) do Al_3Nb ($\sim 570 \text{ MN/m}^2$ em $\sim 930^\circ\text{C}$) é maior que do NiAl ($\sim 330 \text{ MN/m}^2$ em $\sim 400^\circ\text{C}$) e de outras superligas baseadas em níquel [Sauthof, 1990]. No entanto, a fase Al_3Nb exibe uma resistência à compressão de 520 MPa e resistência à fratura de 275 a 326 MPa, medidas por ensaio de flexão de quatro pontos na temperatura ambiente. O elevado módulo de elasticidade ($E = 120 \text{ GPa}$), a baixa tenacidade à fratura ($K_{\text{IC}} = 2,5 \pm 0,5 \text{ MPam}^{1/2}$) [Schneibel, 1988] e a elevada dureza ($H_v = 750 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ com cargas de 100gf) [Jorda, 1980] na temperatura ambiente, mostram que a liga Al_3Nb é altamente frágil. Shechtman e Jacobson [Shechtman, 1975] indicam que a maior causa da fragilidade da fase Al_3Nb é devido a um baixo número de planos de escorregamento, pois estruturas deformadas por compressão na temperatura ambiente mostraram superdiscordâncias $a\langle 1\bar{1}0 \rangle$ sobre planos (112) e maclas de deformação tipo (112). Segundo Nourbakhsh [1992], a deformação tipo (112) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ do sistema de escorregamento corresponde somente a 4 sistemas de escorregamento, dos quais só 3 são sistemas independentes, porém, tal sistema não produz contração ou alongamento algum ao longo do eixo c. Além disso, Nourbakhsh encontrou nominalmente mais outros dois tipos: discordâncias $\langle 20\bar{1} \rangle$ sobre planos (112) e discordâncias superparciais $a/2\langle 110 \rangle$ sobre planos (001). Os sistemas (112) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e (112) $\langle 20\bar{1} \rangle$ são os principais modos de deformação. No entanto, a discordância $\langle 20\bar{1} \rangle$ sofre dissociação para um par de discordâncias $\langle 11\bar{1} \rangle$ e $\langle 3\bar{1}\bar{1} \rangle$, resultando em um arranjo complexo de discordâncias parciais e de falhas de empilhamento, porém, sem nenhuma formação de mecanismos de maclação, observado por Shechtman. Em temperaturas elevadas foram observadas discordâncias tipo $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ e maclação ordenada. Porém, a fase Al_3Nb permanece frágil mesmo em temperaturas superiores à metade de sua temperatura de fusão [Kumar, 1993]. De acordo com Raison e Vignes [Raison, 1970], a fase Al_3Nb é frágil até a temperatura de 820°C . Segundo Ray e Ayer [Ray, 1992], baixas taxas de deformação como $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ em 1.030°C , levam a uma deformação plástica constante da fase Al_3Nb , após um pequeno encruamento. Esses resultados sugerem uma possível temperatura de transição dútil-frágil acima de 900°C .

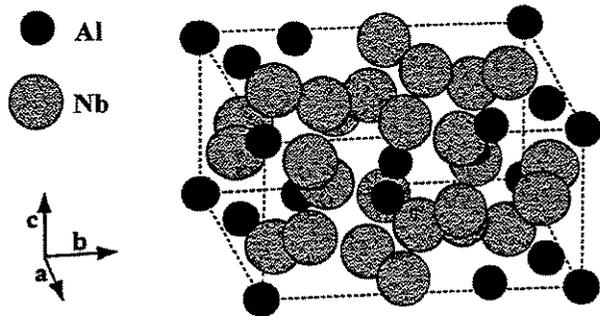


Figura 3.5. Célula unitária da fase Nb₂Al

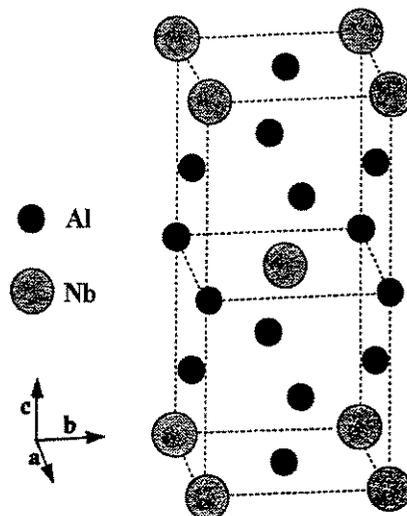


Figura 3.6. Célula unitária da fase Al₃Nb

Vários sistemas ternários contendo Al como um dos elementos principais de liga têm sido estudados em relação à estrutura, composição e estabilidade de compostos intermetálicos. Esses sistemas geralmente são do tipo: Al -Y_{refratário}(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo)-X (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Tais estudos são baseados na densidade, no ponto de fusão e na faixa de composição. Diversos estudos têm como objetivo contornar a baixa ductilidade dos compostos intermetálicos, o que é feito através de micro e macro-adições de elementos de liga com a finalidade de transformar estruturas não cúbicas em cúbicas, ou através de técnicas envolvendo a eliminação de impurezas e partículas de segunda fase, refinamento de grão, processos termomecânicos e solidificação rápida.

Tentativas em transformar intermetálicos do tipo, Al₃Ti, D0₂₂, em compostos ricos em alumínio, do tipo L1₂, têm criado muito interesse na comunidade científica. Subramanian et al. [Subramanian, 1989] avaliou vários elementos ternários: Fe, W, Co, Ni, Cu, Cr, Mn, Ag, Mo e Zr, no tocante à estabilidade da estrutura do Al₃Nb, D0₂₂. Porém, tais estudos não revelam um elemento com potencial para mudar a estrutura D0₂₂ para L1₂. Os efeitos de tais adições sugerem somente substituições preferencias de Al ou de Nb em conteúdos constantes, o que vai depender da solubilidade. Por outro lado, Hansen e Raman [Hansen, 1970] estudaram o efeito de adições ternárias como: Ta, Rh, Zr, Mo, Ti, Cr e V sobre a fase σ -Nb₂Al e a extensão de solubilidade

dessas adições, porém não foi encontrado um elemento com potencial para mudar a estrutura cristalina.

De acordo com Ebrahimi et al. [Ebrahimi, 1993], o sistema Nb-Al-Ti, exibe muitos intermetálicos que podem ser aplicados como materiais estruturais em temperaturas elevadas. No entanto, Hoeltzer e Ebrahimi [Hoeltzer, 1989] e Menon et al. [Menon, 1992], indicam que o sistema Nb-Al-Ti ainda não é entendido totalmente em função de poucos dados da literatura e principalmente, pela complexidade das relações de fase no sistema. Sugerem que muitos dos diagramas de equilíbrio ternário foram baseados em diagramas pseudobinários como: Ti_3Al-Nb_3Al e $TiAl-NbTi$, através de adições de Nb. Novos estudos [Menon, 1992], indicam que a faixa de homogeneidade da fase δ (Nb_3Al) é alterada, pois a solubilidade de Al na fase β , (Nb,Ti) é muito menor que aquela proposta por Kaltenbach et al. [Kaltenbach, 1989] na isoterma de $1.200^\circ C$. Zdzobiek et al. [Zdzobiek, 1995] confirma as alterações das regiões primárias β (Ti,Nb) e γ ($TiAl$), assim como sugere que a reação entre Al_3Nb , Nb_2Al e $TiAl$, é preferencialmente de natureza peritética ao contrário de uma eutética, proposta por Kaltenbach et al.. Uma nova fase ortorrômbica (O) também é encontrada no sistema Nb-Al-Ti [Kumar, 1994]. A figura 3.7 mostra um diagrama ternário do sistema Nb-Al-Ti na isoterma de $1.200^\circ C$. No entanto, diagramas completos com as modificações mencionadas não são encontrados na literatura. De acordo com esses estudos, a solubilidade de Ti na fase σ (Nb_2Al) corresponde a 34,6 % em átomos e na fase η (Al_3Nb) corresponde a 5,4% em átomos, na isoterma de $1.200^\circ C$.

O sistema Nb-Al-Cr foi estudado por Hunt e Raman [Hunt, 1968], na isoterma de $1.000^\circ C$ e revela significativa solubilidade de Cr em Nb_3Al (~15% at. Cr) e em Nb_2Al (~23% at. Cr), com Cr substituindo átomos de Al em ambas as fases. Porém, o Al_3Nb dissolve até 5% at. Cr, tomando os lugares do Al. A solução sólida de Cr apresenta grande solubilidade para o Al (> 40% at. Al) no sistema binário, no entanto, a solubilidade para o Nb é baixa (~3,0 - 4,0% at.). Entretanto, a fase ternária, $AlCrNb$, C14, encontra-se em equilíbrio com as fases Cr_2Nb , Al_3Nb , Nb_2Al e a solução sólida de $Cr(Al,Nb)$ sobre uma ampla faixa de composição, que é mostrado na figura 3.8. Outro estudo de interesse sobre o sistema Nb-Al-Cr é realizado por Kaufman e Nesor [Kaufman, 1973] através de técnicas computacionais, que permite prever a formação de vales eutéticos e pontos mínimos de fusão, tal como o eutético com composição de $Nb_{12}Al_{54}Cr_{34}$ (% em átomos),

com ponto de fusão mínimo de 1.317°C. Com a finalidade de verificar o trabalho de Kaufman e Nesor, Thomas [Thomas, 1976] conclui que o ponto de fusão está entre 1.346 e 1.366°C.

O sistema Nb-Al-Cu foi estudado por Oesterreicher et al. [Kumar, 1990] e argumenta a existência do composto μ ($\text{Nb}_6(\text{Cu},\text{Al})_7$) com estrutura hexagonal e a existência do composto Laves, $\text{Nb}(\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x})_2$, com estrutura alternada entre cúbica e hexagonal, com x variando de 0,18 para 0,66. Hunt e Raman [Hunt, 1968] em isotermas de 1.000°C, figura 3.9, confirmam a existência da fase Laves, NbAlCu (C-14) e da fase simples, μ , $\text{Nb}_{46}\text{Cu}_{27}\text{Al}_{27}$, com faixa de composição muito estreita. No entanto, a fase σ - Nb_2Al pode dissolver aproximadamente 10,0 %at. de Cu a 1.000°C, e a fase Al_3Nb , dissolve até 5,0 %at. de Cu, sugerindo que o Cu substitui preferencialmente o Nb. A substituição é diferente nos compostos ricos em Al, com estrutura tipo $L1_2$, na qual átomos de Cu substituiriam átomos de Al. Isso sugere que não existem derivados da estrutura $D0_{22}$ para $L1_2$ no sistema Al-Nb-Cu.

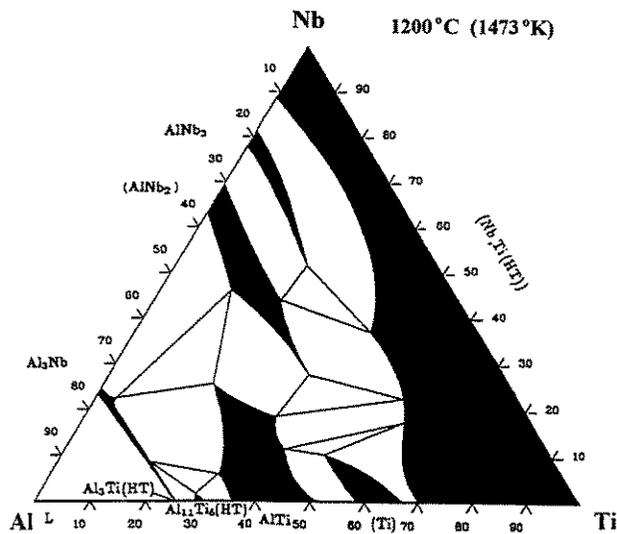


Figura 3.7. Diagrama ternário sistema Nb-Al-Ti, [Kaltenbach, 1989].

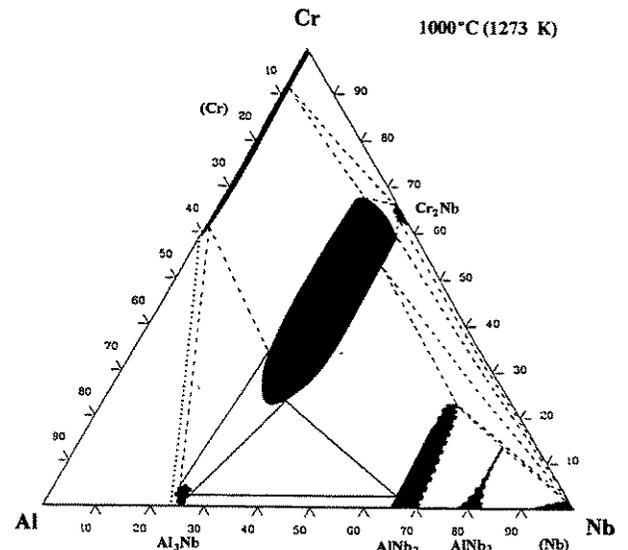


Figura 3.8. Diagrama ternário sistema Nb-Al-Cr, [Hunt, 1968].

O sistema Nb-Al-Si têm sido estudado por Pan et al., [Pan, 1984] e Allibert et al. [Allibert, 1973] et al.. Ambos estudos concordam com a existência de duas fases com composição ternária: $\sim\text{Al}_3\text{Nb}_{10}\text{Si}_3$ e $\sim\text{Al}_2\text{Nb}_3\text{Si}_5$. Porém, nos estudos de Pan et al., a fase $\text{Al}_2\text{Nb}_3\text{Si}_4$ observada por Allibert et al., não foi confirmada. Por outro lado, foi encontrada uma região quase binária com

diagrama do tipo eutético, formada pelas fases $\text{Nb}_3\text{Al-Nb}_5\text{Si}_3$, apresentando ponto de fusão próximo a 1.660°C e outra região quase ternária formada pelas fases $\text{Nb-Nb}_3\text{Al-Nb}_5\text{Si}_3$. Segundo esses autores, o limite de solubilidade de Si em Nb é baixo. Porém, a solubilidade de Si em Nb_3Al é próximo 6,0% at., na fase Nb_2Al diminui para menos que 1,5% e na fase Al_3Nb a solubilidade é menor que 0,5% at. de Si. Allibert reporta uma solubilidade próxima a 4,0% at. de Si em Al_3Nb . A figura 3.10 mostra os diagramas ternários do sistema Nb-Al-Si.

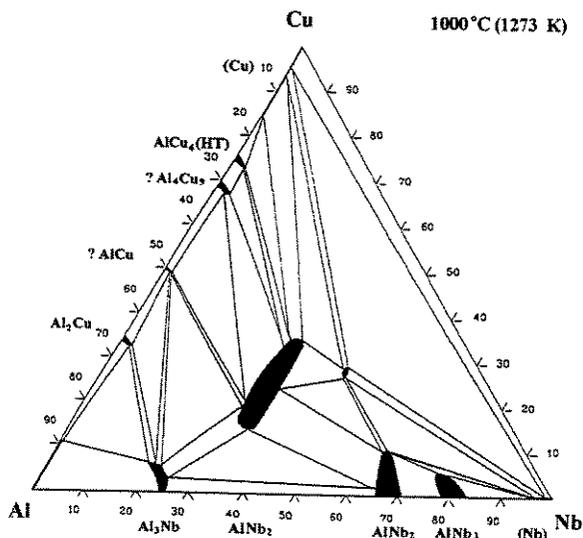


Figura 3.9. Diagrama ternário do sistema Nb-Al-Cu, [Hunt, 1968].

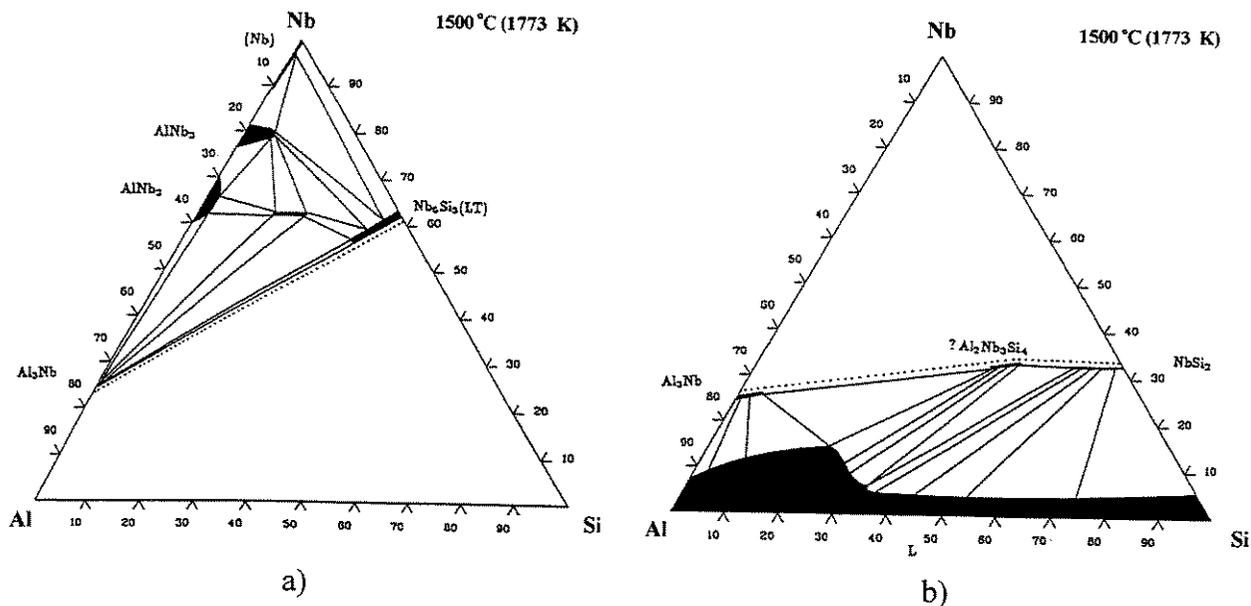


Figura 3.10. Diagrama ternário do sistema Nb-Al-Si: a) [Pan, 1984] e b) [Allibert, 1973].

O sistema Nb-Al-Ni tem recebido grande atenção, pois o Nb é um elemento popular de adição na formação de ligas, especialmente em superligas baseadas em níquel, assim como na formação de compostos intermetálicos L_{12} do tipo Ni_3Al . Em 1964, Schubert et al. [Schubert, 1964], confirmaram a existência de quatro compostos ternários do grupo (metais de transição): $NbNi_2Al$ com estrutura L_{21} ; $NbNiAl$ com estrutura tipo-C14 com $a = 0,487nm$, $c = 0,792nm$; $NbNiAl_2$ com estrutura cúbica; e um composto rico em Al, Al_5Nb_2Ni com estrutura L_{12} com $a = 0,403nm$. Markiv et al. [Markiv, 1965] independentemente confirmaram a existência do composto Heusler (L_{21}), $NbNi_2Al$ e do composto equiatômico (C14), $AlNbNi$, porém com variações nos parâmetros de rede. Raman e Schubert [Raman, 1965] confirmaram a existência dos compostos L_{21} e da fase Laves (C-14) sobre uma ampla faixa homogênea. Porém, tal estudo não confirma a existência do composto L_{12} (Al_5Nb_2Ni) rico em Al, sugerido por Schubert et al. [Schubert, 1964]. Outros estudos reportaram isotermas completas do sistema Nb-Al-Ni (figura 3.11), em $1.140^\circ C$ [Benjamin, 1966] e $900^\circ C$ [Markiv, 1966]. Esses estudos confirmaram a existência das fases μ ($NbNi$), Heusler (H) e Laves (L), porém não identificaram as fases Al_5Nb_2Ni (L_{12}) e M ($Nb_{48}Ni_{39}Al_{13}$). Existe o argumento que a fase $AlNbNi$ estabiliza-se acima de $900^\circ C$, aumentando a faixa de composição com aumento da temperatura no sistema ternário. Por outro lado, as fases Al_3Nb e σ -(Nb_2Al) mostram baixa solubilidade para Ni nas isotermas de $900^\circ C$ e $1.140^\circ C$.

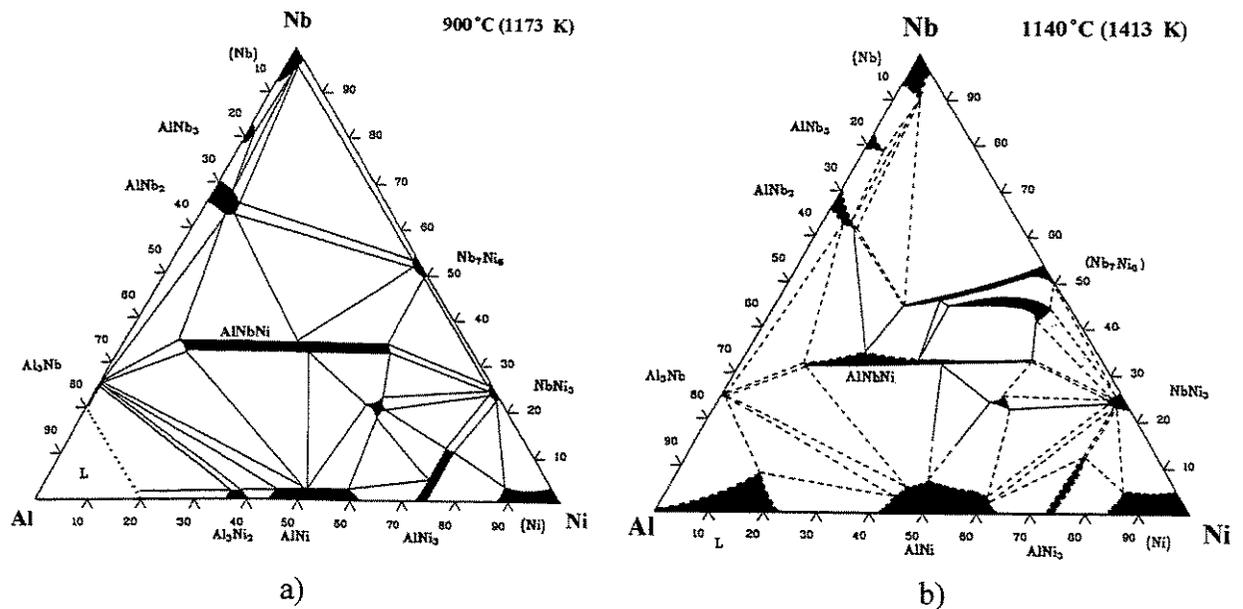


Figura 3.11. Diagrama ternário do sistema Nb-Al-Ni, isotermas: a) $900^\circ C$ [Markiv, 1966] e b) $1.140^\circ C$ [Benjamin, 1966].

De acordo com dados bibliográficos, a fase Al_5Nb_2Ni não existe, pois ela estaria localizada no extremo rico em Al, fazendo parte da fase equiatômica, $AlNbNi$ como é observado no diagrama de fases do sistema Nb-Al-Ni. O composto ternário $AlNbNi$ é uma fase com estrutura Laves Hexagonal, C14, semelhante ao tipo $MgZn_2$. De acordo com o diagrama de fases pseudobinário de NiAl-Nb, obtido por Kornilov [Sherman, 1974], a temperatura de fusão da fase $AlNbNi$ (33,3Nb-33,3Al-33,4Ni em porcentagem atômica) é de aproximadamente 1.597°C. Segundo as fichas JCPDS, os parâmetros da célula unitária da fase Laves é igual: $a = 5,000 \text{ \AA}$ e $c = 8,093 \text{ \AA}$, com grupo espacial P63/mmc e símbolo de Pearson: hP12. De acordo com Sauthof [Sauthof, 1990] a fase $AlNbNi$ é significativamente mais resistente que a fase Al_3Nb , porém mais frágil.

Outros estudos mostram que a fase $AlNbNi$ exibe um limite de escoamento por compressão de 592 MPa. À temperatura ambiente, a liga fratura de maneira frágil com uma resistência à fratura de 1.500MPa. Tensões máximas de compressão desse material correspondem à 1.407 MPa a 800°C (1% deformado), 1.075 MPa a 900°C (>12% deformado), 642 MPa a 1.000°C (>12% deformado) e 200MPa a 1.200°C (>15% deformado) [Wunderlich, 1992]. A elevada fragilidade possivelmente está relacionada com um número insuficiente de planos de escorregamento para a deformação. Porém, a fase $AlNbNi$ exibe elevada dureza ($HV = 865 \text{ kg/mm}^2$) [Reviere, 1992] e baixa tenacidade à fratura na temperatura ambiente, sendo que o aumento na temperatura eleva o valor da tenacidade: $K_{IC} = 2,2$ (ambiente), $\sim 3,4(600^\circ\text{C})$, $\sim 3,3(700^\circ\text{C})$, $\sim 5,1(800^\circ\text{C})$ e $8,2(1.000^\circ\text{C}) \text{ MPam}^{1/2}$ [Reuss, 1990]. Segundo Wunderlich e Reuss, a temperatura de transição frágil-dúctil é exibida em torno de 1.000°C. Por outro lado, a resistência à oxidação é muito maior que da fase Al_3Nb .

Capítulo 4

Materiais, Métodos e Procedimento

4.1 Considerações Iniciais

Com a finalidade de atingir os objetivos do presente trabalho, foi realizado um conjunto de procedimentos experimentais e análises. O trabalho iniciou-se com a elaboração de amostras no estado bruto de fusão a partir de elementos puros, via fusão a arco. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em tubos de alumina para serem processadas pela técnica de solidificação direcional. A caracterização das ligas após as etapas de fusão a arco e solidificação direcional envolveu: (a) análises microestruturais via microscopia óptica e eletrônica de varredura; (b) análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria e (c) caracterização mecânica através de testes de microdureza e compressão a quente. Em adição, algumas amostras foram também tratadas termicamente.

4.2 Elaboração das Amostras

Na preparação das amostras através do forno a arco, foram usados elementos metálicos Nb, Al, Ni, Ti, Cr, Cu e Si, com grau de pureza comercial. A tabela 4.1 mostra as decapagens químicas usadas para cada elemento, pureza e procedência. Pedacos pequenos desses elementos foram decapados quimicamente com a finalidade de limpar e eliminar sujeiras como óxidos formados na superfície, quando expostos ao ar. Após a decapagem e secagem dos metais, foi realizada a pesagem de cada um deles, visando atingir as composições desejadas das ligas. As

Tabela 4.4. Composições nominais, para estudo no sistema Nb-Al-Ni.

Amostra	Composição (% w)	Composição (% at)	Amostra	Composição (% w)	Composição (% at)
A	Nb _{70,8} Al _{28,2} Ni _{1,0}	Nb _{41,8} Al _{57,3} Ni _{0,9}	11	Nb _{58,6} Al _{27,7} Ni _{13,7}	Nb _{33,3} Al _{54,4} Ni _{12,3}
B	Nb _{69,8} Al _{28,2} Ni _{2,0}	Nb _{41,0} Al _{57,1} Ni _{1,9}	12	Nb _{57,2} Al _{29,0} Ni _{13,8}	Nb _{32,0} Al _{55,7} Ni _{12,3}
C	Nb _{69,2} Al _{28,2} Ni _{2,6}	Nb _{40,6} Al _{56,9} Ni _{2,5}	13	Nb _{58,0} Al _{29,1} Ni _{12,9}	Nb _{32,5} Al _{56,0} Ni _{11,5}
D	Nb _{68,8} Al _{28,2} Ni _{3,0}	Nb _{40,3} Al _{56,9} Ni _{2,8}	14	Nb _{54,9} Al _{20,2} Ni _{24,9}	Nb _{33,5} Al _{42,5} Ni _{24,0}
E	Nb _{68,1} Al _{28,2} Ni _{3,7}	Nb _{39,8} Al _{56,8} Ni _{3,4}	15	Nb _{49,8} Al _{10,9} Ni _{39,3}	Nb _{33,3} Al _{25,1} Ni _{41,6}
F	Nb _{66,0} Al _{28,5} Ni _{5,5}	Nb _{38,2} Al _{56,8} Ni _{5,0}	16	Nb _{15,1} Al _{52,0} Ni _{32,9}	Nb _{33,3} Al _{33,3} Ni _{33,4}
4a	Nb _{55,5} Al _{28,0} Ni _{16,5}	Nb _{31,2} Al _{54,2} Ni _{14,6}	17	Nb _{82,7} Al _{13,1} Ni _{4,2}	Nb _{61,5} Al _{33,5} Ni _{5,0}
8a	Nb _{55,6} Al _{24,9} Ni _{19,5}	Nb _{32,3} Al _{49,7} Ni _{18,0}	18	Nb _{52,6} Al _{45,4} Ni _{2,0}	Nb _{24,8} Al _{73,7} Ni _{1,5}
10	Nb _{58,4} Al _{29,6} Ni _{12,0}	Nb _{32,6} Al _{56,8} Ni _{10,6}			

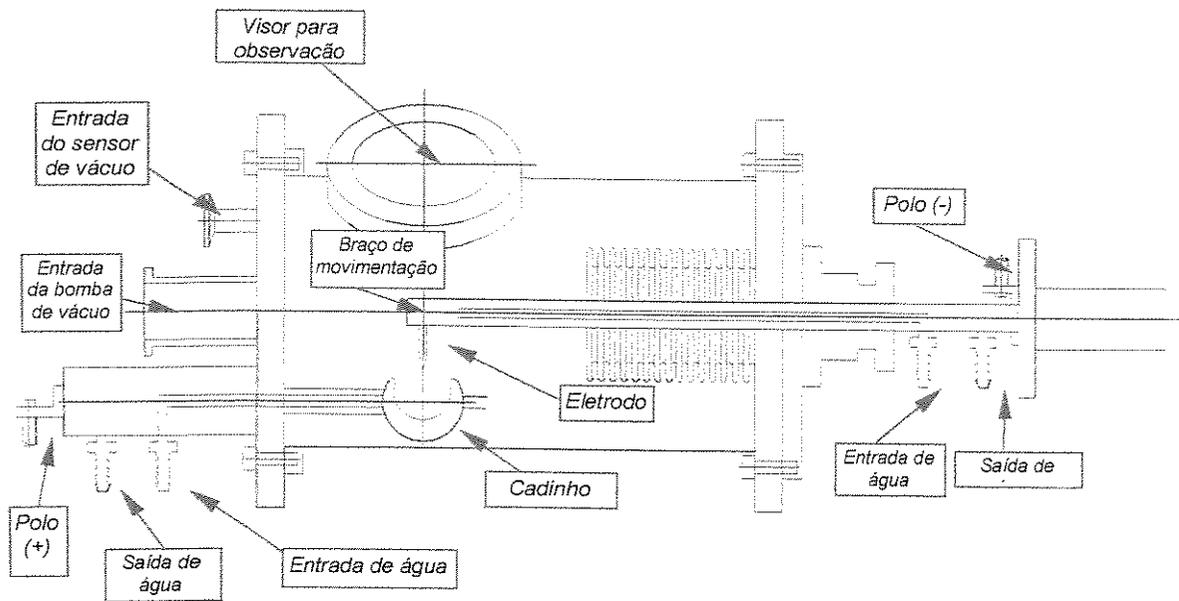
As ligas do sistema Al-Nb e Al-Nb-X, (X = elemento de liga) foram preparadas em forno a arco voltáico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza, e em cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. O processo de fusão a arco assemelha-se ao processo de soldagem constituído de três componentes: cátodo (eletrodo positivo de W), ânodo (metal base, eletrodo negativo) e o plasma que é o meio do arco. Neste caso, o plasma concentra o calor produzido pela transformação de energia elétrica através do arco elétrico formado entre os eletrodos. Nesta situação, 70% do calor gerado encontra-se na peça, protegendo desta forma o eletrodo de W de um maior desgaste. Os eletrodos de W podem ser, além de puros, combinados com 1 ou 2% de Th, 0,15 a 0,40% de Zr, pois esses elementos permitem emitir elétrons livres mais facilmente quando aquecidos. O gases de proteção mais utilizados são argônio e hélio. O argônio propicia um arco mais suave e sem turbulência, menor tensão do arco e maior facilidade de ignição do arco. No caso do hélio, produz-se um arco mais alto para determinada corrente, logo obtém-se mais calor.

Para a fusão dos elementos metálicos, estes foram colocadas no cadinho de cobre na seguinte ordem: na base o alumínio, seguido de nióbio e dos outros elementos. O nióbio é colocado nessa posição, visando cobrir a totalidade do alumínio com a finalidade de evitar perdas de material por evaporação. Neste caso, o alumínio é fundido por transferência de calor através do nióbio. No equipamento utilizado, a abertura do arco é realizado por contato físico e rápido das pontas dos eletrodos (cátodo e ânodo) acionando o pedal, o qual é ligado a uma fonte retificadora. O plasma produzido pela abertura do arco é deslocado para cima do material

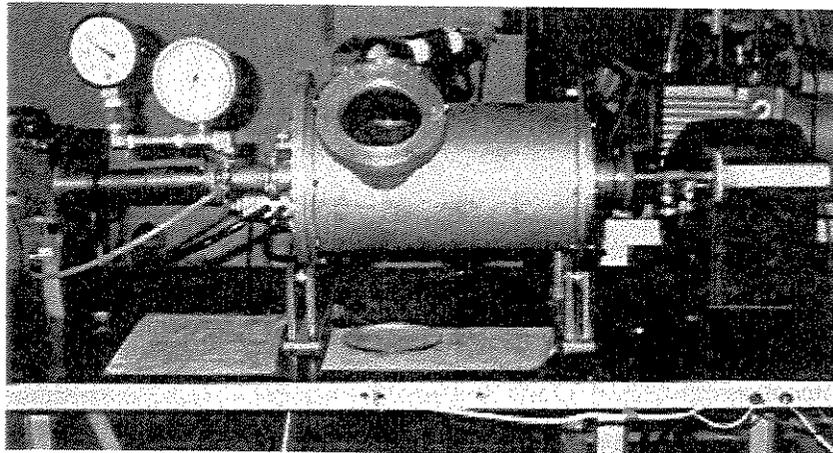
depositado no cadinho de Cu, e uma aproximação com balanço apropriado produz a fusão do material. A homogeneização é conseguida pelo deslocamento do metal líquido várias vezes, no comprimento do cadinho, até se atingir um grau de homogeneidade razoável da amostra. O deslocamento é ajudado pela movimentação do forno em até 30 graus para ambos sentidos da posição horizontal. Por outro lado, o cadinho de Cu que serve como ânodo é refrigerado a água. O forno possui um fole, que além de flexível é rosqueado, o que permite o deslocamento quase linear do eletrodo com plasma sobre o material. O forno a arco é observado na figura 4.2.

Durante a preparação das amostras, são realizadas as seguintes operações: colocação do material no cadinho do forno, fechamento do visor do forno, lavagem da câmara de vácuo até três vezes com argônio. A lavagem ocorre de maneira alternada: operação de vácuo entre 10 a 15 minutos (aproximadamente até 10^{-2} mbar), injeção de argônio após o vácuo, até atingir a pressão atmosférica, e finalmente a abertura de arco para fusão dos elementos metálicos. A obtenção dos lingotes para análise ou solidificação direcional foi realizada em duas etapas: a primeira fusão é para obter uma amostra com razoável homogeneização, que é fragmentada em almofariz de aço logo após sua retirada do forno. A segunda fusão é realizada para garantir melhor homogeneização e fusão de possíveis traços de nióbio metálico não dissolvidos. Durante a primeira fusão, no caso do Al-Nb, as perdas de material foram entre 0,2 e 0,4%, enquanto na segunda fusão as perdas de material foram inferiores a 0,2%. No caso da liga Al-Nb-Ni, as perdas de material em ambas operações foram próximas a 0,3%. O processo de fusão foi controlado unicamente pelo valor da corrente elétrica que se aplica na fonte, na faixa de 100 a 120 A. Por outro lado, a pressão foi mantida quase constante, levemente positiva em relação à atmosférica, com a finalidade de evitar entrada de oxigênio no interior do forno.

Um problema frequentemente encontrado na fusão dos lingotes à base de nióbio foi a presença de trincas. Uma das causas de formação dessas trincas foi a presença de nióbio metálico não dissolvido durante a fusão, observado na figura 4.3. A geração de trincas basicamente deve-se a choques térmicos e diferenças no coeficiente de expansão linear. Neste caso, o nióbio ao sofrer um aquecimento ou resfriamento, expande-se mais rapidamente que os intermetálicos, exercendo pressão sobre a interface Nb/liga, suficiente para criar fissuras na amostra devido a elevada fragilidade em temperaturas baixas.



a)



b)

Figura 4.2. Forno de fusão a arco: a) desenho esquemático e b) fotografia do forno.

4.3 Crescimento Direcional

O crescimento direcional teve como objetivo estabelecer o processo de solidificação com controle da direção e da taxa de solidificação sobre determinado gradiente térmico. A técnica de crescimento direcional assemelha-se ao processo de crescimento de cristais simples através do método Bridgman vertical. O crescimento direcional foi realizado em um equipamento que consiste basicamente de uma câmara de vácuo, de injeção de argônio e de um sistema de translação que permite movimentar lentamente a amostra processada, de uma região de alta

temperatura, para outra inferior, de baixa temperatura, ou seja, ao longo de um gradiente de temperatura.

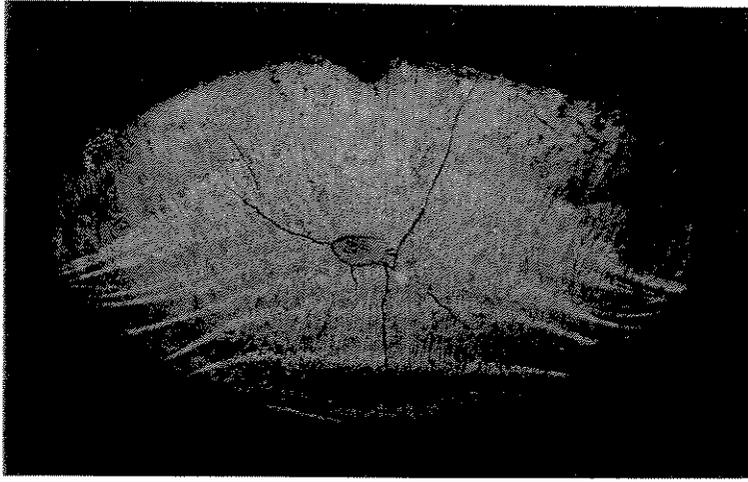
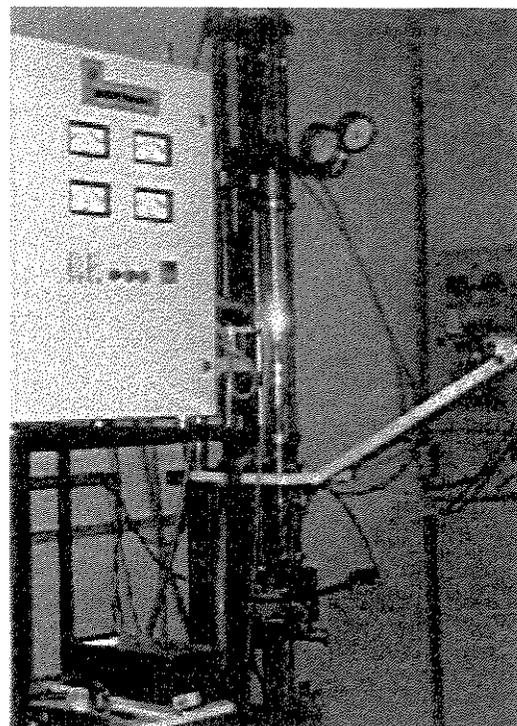
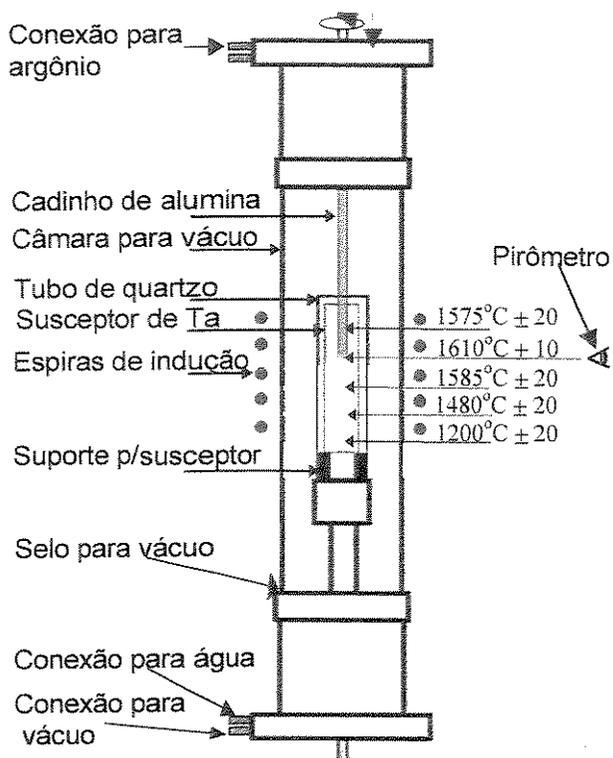


Figura 4.3. Geração de trincas devido à diferenças no coeficiente de expansão em amostras não homogêneas.

O processo de lavagem é análogo ao descrito para a fusão no forno a arco, embora com tempos menores de vácuo. O forno de solidificação direcional é observado na figura 4.4. A pressão foi mantida também igual à fusão a arco. As amostras de comprimento próximo a 50,0 mm e diâmetro próximo a 5,0 mm foram acondicionadas em tubos de alumina de alta pureza, que por sua vez foram inseridos em cilindros de tântalo. A amostra, o tubo de alumina e a peça em tântalo foram posicionados dentro de um tubo de quartzo de diâmetro próximo a 50,0 mm e aquecidos através de uma bobina convenientemente conectada a uma fonte de rádio-freqüência. A unidade de aquecimento é do tipo indutiva com potência de 7,5 kW, consiste basicamente de uma bobina de cobre refrigerada com água e no seu interior é posicionado o material de trabalho. Neste caso, a bobina e o material de trabalho são acoplados para produzir corrente induzida, que permite o aquecimento do material. O controle de temperatura foi realizado através de um pirômetro óptico. Para o sistema Nb-Al, a temperatura de operação foi fixada em $1.610 \pm 10^{\circ}\text{C}$, enquanto que para o sistema Nb-Al-Ni, foi de $1.590 \pm 10^{\circ}\text{C}$ e gradiente térmico próximo a $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. As taxas de crescimento foram iguais a 2,9; 2,0; 1,6; 1,3 e 1,0 cm/h, para o sistema Nb-Al e de 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 18,0 cm/h, para o sistema Nb-Al-X (Ni).



(a)

(b)

Figura 4.4. Forno de solidificação direcional: a) desenho esquemático e b) fotografia do forno.

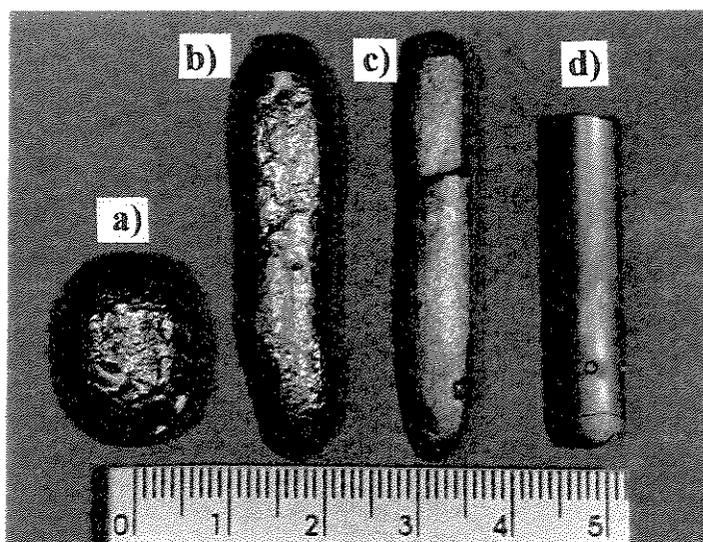


Figura 4.5. Obtenção de amostras: a) bruta de fusão, b) bruta de fusão para SD, c) preparada para SD, e d) após solidificação direcional (SD).

4.4 Caracterização Microestrutural

As amostras no estado bruto de fusão e processadas através da técnica de solidificação direcional, foram caracterizadas no tocante à microestrutura. Tal caracterização teve como objetivo observar a natureza da estrutura eutética, a determinação de espaçamentos lamelares e a identificação de fases presentes nas diferentes amostras. As amostras foram cortadas em uma cortadeira Isomet de alta velocidade, com disco de corte diamantado e água como refrigeração. As amostras foram submetidas à microscopia óptica, eletrônica de varredura, micro-análise por EDS e difração de Raios-X. A caracterização microestrutural envolveu técnicas adequadas de metalografia para preparação das amostras:

a) Embutimento em baquelite: amostras das ligas no estado bruto de fusão, solidificadas direcionalmente e as tratadas térmicamente foram embutidas sob pressão (~18 MPa) em temperatura próxima a 200°C, durante 13 minutos. Em alguns casos as amostras foram embutidas em resina de cura a frio, Epofix - Struers;

b) Lixamento mecânico: em politrizes rotativas DP-10, Panambra, com abrasivos à base de SiC na seqüência de 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 granas;

c) Polimento grosseiro: foi empregada pasta de diamante de 6,0 µm, em pano de nylon, com a finalidade de minimizar os relevos na superfície a ser analisada, e como lubrificante, empregou-se álcool etílico absoluto;

d) Polimento fino: foi empregado pasta de diamante de 1,0 e 0,25 µm, em panos de Kitten-Ear e Rayvel, respectivamente, e lubrificadas com álcool absoluto. Em alguns casos, as amostras foram polidas em pano Microcloth lubrificado com suspensão de ($H_2O_{dest} + KOH$), com a finalidade de obter maior contraste das fases Al_3Nb e Nb_2Al ;

e) Ataque químico: após o polimento fino, as amostras foram atacadas com solução constituída de 6 partes em volume de ácido láctico, 3 partes de HNO_3 e 1 parte de HF. O ataque empregou um cotonete embebido no reagente, que foi aplicado à superfície da amostra por

aproximadamente 6 segundos. A presente solução deu melhor resultado em comparação a outra solução constituída de 5 partes em volume de HNO_3 , 10 partes de HF e 85 partes de H_2O .

4.5 Microscopia Óptica

A microscopia óptica é de utilização simples, rápida, pouca dispendiosa e permite a análise de grandes áreas. Além disso, permite basicamente direcionar a pesquisa para resultados mais aprofundados. Para amostras metálicas empregou-se o microscópio óptico de luz refletida. Neste caso, a penetração da luz é muito pequena. Através desses microscópios pode-se observar: contornos de grão e de sub-grão, assim como contornos de macla e constituintes microestruturais maiores que $0,5 \mu\text{m}$. Em alguns casos, é usada luz polarizada com a finalidade de observar a anisotropia dos grãos de uma amostra policristalina. Cada grão da amostra aparece com uma determinada cor, para uma dada posição. Este comportamento está diretamente relacionado com as propriedades ópticas de uma superfície anisotrópica que varia em relação às orientações cristalográficas de cada grão.

No presente trabalho, empregou-se um microscópio óptico Neophot-32 Carl-Zeiss/Jena, com aumento de 25,2 a 2.000x, com luz refletida. Acoplado a este microscópio, existe uma câmera fotográfica e um sistema de aquisição de imagens, através do qual foi possível realizar medida de diversos parâmetros relacionados com a microestrutura obtida. Foram feitas medidas de espaçamento lamelar, fração volumétrica, identificação de fases, além de aquisição de imagens.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies regulares e irregulares, como superfícies de fratura. O princípio deste microscópio é baseado nas possíveis interações que ocorre entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um destes eventos produz informação sobre a amostra. Os raios X são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes.

As análises foram realizadas em um microscópio Jeol, modelo JXA 840-A, com microsonda EDS Noram, que possibilita aumentos acima de 2.000x, equipada com detectores

XRE (emissão de raios X) e EDS (espectrometria de energia dispersiva) para a realização de microanálises químicas semiquantitativa e quantitativa. Amostras polidas até grana 0,25 μm , sem ataque químico foram usadas para análise e identificação de fases. A identificação de fases para o sistema Nb-Al foi realizada por elétrons secundários. No caso do sistema Nb-Al-Ni foram usados elétrons retroespalhados para identificação da fase AlNbNi , que é confundida com a fase Nb_2Al , quando se usa elétrons secundários. As superfícies das amostras oxidadas foram recobertas com filmes de carbono com a finalidade de conseguir uma boa condutividade elétrica.

De forma simplificada, o MEV é equipado com quatro elementos básicos: a coluna de elétrons, câmara das amostras, sistema de produção de vácuo e sistema de controle eletrônico e de formação de imagens. Neste tipo, o canhão de elétrons produz um estreito feixe divergente, empregando como fonte um cátodo de tungstênio aquecido à aproximadamente 2.500°C , e os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas de 1 a 35kV. As lentes obrigam o feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 \AA) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra. O sistema de vácuo é essencial na operação do equipamento, pois a câmara das amostras deve ficar livre de átomos para não espalhar o fino feixe de elétrons. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza maior que o microscópio óptico. Da mesma forma, a profundidade de foco é melhorada em qualquer superfície eletricamente condutora e estável em vácuo. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma camada de material condutor [Metcalf, 1988].

4.7 Difração de Raios-X

Os métodos de difração (de raios-X, de nêutrons e de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Permitem obter informações sobre a natureza e os parâmetros de rede, presença de defeitos na rede cristalina, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais [Padilha, 1986]. Nessa técnica, ondas eletromagnéticas de alta frequência são selecionadas para alcançar comprimentos de onda na faixa de 0,05 a 0,25 nm (0,5 a 2,5 \AA) menor que o espaçamento interplanar da rede cristalina.

Na produção de raios-X para difração, é necessária a aplicação de uma alta voltagem, da ordem de 35kV, entre um cátodo e um ânodo, sendo este último o metal alvo e ambos colocados em vácuo. O cátodo é aquecido e elétrons são liberados por emissão termo-iônica e acelerados no

vácuo devido à alta diferença de potencial entre cátodo e o eletrodo. Quando os elétrons colidem com o alvo há a emissão de raios-X. A aceleração dos elétrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior parte (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, portanto, de refrigeração externa.

Quando os raios-X encontram um material cristalino, eles são difratados pelos planos atômicos ou iônicos dentro do cristal, produzindo um ângulo de difração (θ) que dependerá do comprimento de onda (λ) e da distância interplanar (d_{hkl}). De acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, a produção de picos de difração está associada à equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

onde n é a ordem de difração. Na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, $n = 1$.

No presente trabalho, para análises por difração foram usados materiais policristalinos polidos até grana $1,0 \mu\text{m}$ e em forma de pó para análise de amostras de óxidos. A finalidade das análises foi a detecção de eventuais fases ou compostos, diferentes daqueles estudados nos compostos eutéticos, e a identificação das fases presentes em camadas óxidas. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, com tubo de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e varredura de $2\theta/\text{min}$, 2kcps , de 20° a 90° e 100° , para tensões de 30kV e 15mA .

4.8 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial registra qualquer mudança de entalpia ou de calor exotérmico ou endotérmico causada por mudanças químicas, estruturais ou por transformações de fase. Considera-se como um método dinâmico, pois condições de equilíbrio não são atingidas, ou seja, os eventos térmicos determinados por essa técnica não correspondem a temperaturas de equilíbrio termodinâmico. Na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura (ΔT) entre uma amostra e uma amostra de referência não-reativa é determinada em função do tempo (t), ou em função da temperatura (T), fornecendo informações úteis sobre as temperaturas dos eventos termodinâmicos e cinéticos.

Neste caso, amostras de ligas solidificadas direcionalmente, com formato cilíndrico e peso em torno de 200 mg, foram acondicionadas em cadinhos de alumina. O material de referência e a amostra no cadinho são acondicionados na câmara de aquecimento do analisador térmico de forma simétrica com respeito ao forno. A temperatura foi controlada por um termopar, constituído de Pt10%Rh-Pt, com emprego na faixa de 0 a 1.700°C. O equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo STA 409-EP. As condições operacionais foram atmosfera protetora de argônio, temperatura de aquecimento de 10°C/min e 5°C/min para o resfriamento. Na determinação de temperaturas de transformação utilizou-se o sistema padrão onset, onde a temperatura de transformação é determinada através do ponto de intercepção da reta tangente à curva que antecede a transformação, e da que sucede a transformação.

4.9 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas determinam as variações de peso (ganho ou perda) de uma amostra como função de temperatura. A técnica é útil para transformações envolvendo absorção ou produção de gases. No caso da oxidação, o ganho de massa é via adsorção, absorção e ionização de moléculas de oxigênio no substrato. Entretanto, a perda de material freqüentemente se dá por evaporação de gases, descamação ou lascamento de óxidos. Os equipamentos usados neste tipo de análise possuem configurações para vácuo ou atmosferas variáveis. As balanças são altamente sensíveis, com resoluções menores a 1µg.

As análises experimentais de oxidação das amostras foram realizadas em temperaturas próximas a $0,75T_f$ (T_f = temperatura de fusão), ou seja, em temperatura de 1.200°C, em atmosferas de ar sintético e oxigênio, com fluxo de aproximadamente de 70cc/min, durante 24 horas. Para estes experimentos, as amostras foram aproximadamente retangulares, polidas até grana 1,0 µm e com massas que variaram entre 150 a 250 mg. Da mesma forma que no DTA, foi usado o equipamento Netzsch modelo STA 409-EP com termopar constituído de Pt10%Rh-Pt.

4.10 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos tiveram como objetivo estudar a solubilização do elemento níquel nas fases Nb₂Al, Al₃Nb e AlNbNi. Amostras no estado bruto de fusão foram introduzidas

em tubo de quartzo, e logo após a lavagem com vácuo e argônio, o tubo foi selado. O tratamento térmico foi realizado em forno resistivo da marca EDG, com controle da temperatura e um sistema de aquisição de temperaturas. As ligas, após o aquecimento em taxa de $8,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e estabilizadas em 1.100°C por 24 horas, foram resfriadas rapidamente em água. Já em um segundo caso, ligas na condição eutética e solidificadas direcionalmente foram tratadas termicamente com a finalidade de estudar a estabilidade química das fases: seja por mudanças de fase, segregações ou mesmo engrossamento das fases. Semelhante ao estado bruto de fusão, as amostras solidificadas direcionalmente foram inseridas em tubo de quartzo, e após lavagem alternada de vácuo e argônio, o tubo foi selado. Neste caso, o tratamento térmico foi realizado em forno resistivo com câmara de aquecimento cilíndrico com controle de temperatura eletrônico e monitorada por termopares tipo K. As amostras, após o aquecimento foram estabilizadas em 1.200°C por 24, 48 e 96 horas. Após cada ciclo, foram resfriadas rapidamente em água com a finalidade de congelar a estrutura.

4.11 Caracterização Mecânica

Ensaio de microdureza e tenacidade à fratura via impressão Vickers e ensaios de compressão a quente, foram realizados com a finalidade de determinar algumas características mecânicas das ligas eutéticas.

A medida de microdureza ou dureza fornece informação sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. A diferença entre microdureza e dureza não é bem definida, pois depende do tipo de carga e do aparelho utilizado. No entanto, segundo Souza [Souza, 1974], medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas menores a 1 kgf, e as impressões são microscópicas. Entretanto, medidas de dureza são consideradas com cargas que variam de 1 a 120 kgf. Ambas medidas utilizam como penetrador um diamante que é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da carga, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos, o qual fornecerá a mesma informação. No entanto, deve-se ter em conta a carga e o tempo de impressão. De acordo com Souza [Souza, 1974], a dureza cai com a aplicação de cargas muito baixas, menores a 20 gf. Segundo Li et al. [Li, 1989], a relação entre

carga e microdureza não é muito clara, embora, seja um tema muito estudado. Li et al. indica que usualmente a dureza aumenta com cargas menores, o que é demonstrado no material cerâmico α -SiC. Por isso, é necessário mencionar a carga toda vez que um material é ensaiado.

As medidas de microdureza foram realizadas na temperatura ambiente num microscópio óptico usado para análise microscópica, com carga de 65gf. Entretanto, medidas de dureza foram realizadas em um durômetro Otto Wolpert (W-TESTOR), equipado com cargas que vão de 0,250 até 10,0kgf. As medidas de dureza foram realizadas segundo a norma ASTM E 384-89 [ASTM, 1989], porém com tempo de impressão de 15 segundos. A medida de dureza foi realizada em amostras no estado bruto de fusão do sistema Nb-Al e Nb-Al-X e amostras eutéticas solidificadas direcionalmente. Para a determinação da dureza média, foram feitas no mínimo 10 impressões. A microdureza Vickers (HV) foi determinada utilizando a equação 4.2:

$$HV = \frac{1.854,4Q}{a^2} = \text{kgf/mm}^2 \quad (4.2)$$

onde, Q é a carga em gramas-força, e a é o comprimento das diagonais em μm .

A tenacidade à fratura, K_{IC} , de um material é um parâmetro importante e necessário para prever o desempenho mecânico de materiais estruturais. Tenacidade à fratura de um material é a capacidade que esse material tem de resistir à propagação de um defeito existente (trinca). Quando a tenacidade à fratura de um material é conhecida, sabe-se exatamente que valor da combinação tensão/comprimento de trinca aplicado a esse material causaria a propagação desse defeito, que na prática significa falha catastrófica. Esse parâmetro pode ser obtido utilizando-se vários métodos disponíveis na literatura, e um deles é o método da impressão de dureza, que consiste em fazer uma impressão de dureza Vickers em um material frágil, estimando-se a tenacidade à fratura do material a partir das dimensões das trincas geradas na impressão. O método é simples e rápido, e é bastante utilizado na determinação da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos há quase duas décadas [Li, 1989], e recentemente, de compósitos do tipo metal-cerâmica e de compostos intermetálicos [Schneibel, 1988], [Choi, 1993], [Ebrahimi, 1993].

Ao se fazer a impressão cria-se uma zona, logo abaixo do penetrador, deformada plasticamente, que é totalmente envolvida por uma segunda zona deformada elasticamente. Esse processo cria um campo de tensões que leva à formação de trincas no material que circundam a impressão. Alguns tipos de trincas podem surgir, e as mais importantes são as trincas diagonais, que são aquelas saindo dos cantos da impressão. A trinca diagonal pode ser média ou semicircular, ou pode ser uma trinca de Palmqvist. A trinca de Palmqvist ocorre para os materiais de maior tenacidade à fratura e a trinca média ocorre para os materiais de menor tenacidade à fratura [Lankford, 1982]. A figura 4.6 mostra os comprimentos característicos de uma impressão Vickers utilizados na determinação de K_{IC} .

Existem diversos modelos utilizados para se determinar a tenacidade à fratura a partir das dimensões da impressão e das trincas geradas. Um modelo bastante utilizado é aquele proposto por Blendell [Ponton, 1982], que estabelece a existência de uma relação universal entre tenacidade à fratura e a razão tamanho da trinca/tamanho da impressão, que é mostrado na equação 4.3. Outra equação, menos precisa é proposta por Niihara et al. [Niihara, 1982] que é expressa através da equação 4.4.

$$K_{IC} = 0,0285H_v^{0,6}E^{0,4}a^{0,5}\log(8,4a/c) \quad (4.3)$$

$$K_{IC} = 0,0370(H_vP/l)^{1/2} \quad (4.4)$$

onde, H_v é a dureza Vickers (GPa), E é o módulo de elasticidade (GPa), c , a e l , são os comprimentos da trinca e da impressão (μm), observados na figura 4.6, e P é a carga da impressão em kgf.

A determinação da tenacidade à fratura da liga eutética binária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ foi realizada utilizando a equação 4.3. No entanto, a estimativa da tenacidade à fratura da liga ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ foi realizada através da equação 4.4, devido à falta do módulo de elasticidade da fase AlNbNi . A determinação da tenacidade à fratura foi realizada em amostras brutas de fusão e em superfícies transversais e longitudinais de amostras processadas por solidificação direcional (SD). As impressões de dureza foram executadas em um durômetro Otto Wolpert (W-TESTOR) equipado com cargas que variam de 0,250 até 10,0kgf, com tempo de impressão de 15 segundos.

Os valores médios de tenacidade à fratura foram obtidos de pelo menos cinco medidas, já que quase 60% das impressões resultaram em trincas impróprias para utilização.

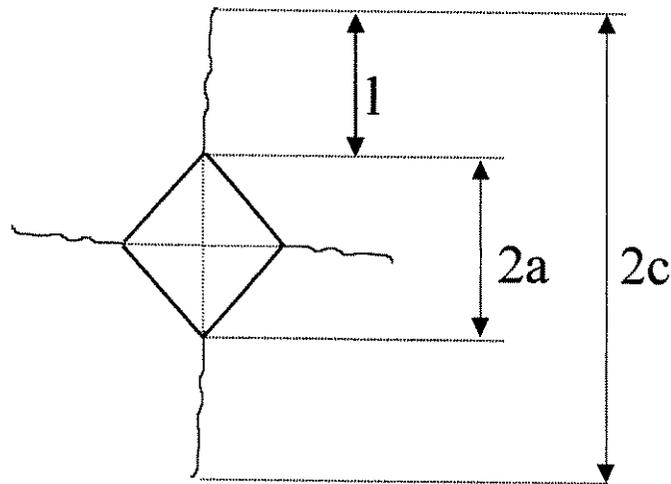


Figura 4.6. Comprimentos característicos da impressões Vickers.

Por outro lado, na literatura não foi encontrado o módulo de elasticidade da liga eutética, Al_3Nb-Nb_2Al . Isso levou ao uso dos módulos de elasticidade das fases Al_3Nb e Nb_2Al , através da equação 4.5:

$$E = f_v \cdot E_{Nb_2Al} + (1 - f_v) \cdot E_{Al_3Nb} \quad (4.5)$$

onde, f_v é fração das fases Al_3Nb e Nb_2Al no eutético binário e E é o módulo de elasticidade das fases Nb_2Al e Al_3Nb .

Ensaio de compressão a quente são usados com a finalidade de determinar algumas características do material. Os ensaios em temperaturas elevadas foram realizados segundo a norma E-209 [ASTM, 1997]. Essa norma estabelece alguns parâmetros quanto à elaboração da amostra, ao controle da temperatura e à taxa de deformação durante o ensaio, ou seja, a amostra deve ser representativa do material investigado, deve ser adequada ao conjunto de controle de temperatura e à taxa de deformação, deve ser alinhada com o eixo e sofrer carregamento uniforme.

As amostras usadas no ensaio de compressão a quente foram retangulares e preparadas a partir de lingotes cilíndricos obtidos na solidificação direcional com taxa de crescimento de 2,0

cm/h. As amostras para ensaio tiveram dimensões de $4,0 \times 4,0 \times 8,0 \text{ mm}^3$, as quais foram polidas em grana $0,25 \mu\text{m}$ e preferencialmente foram obtidas de regiões centrais dos lingotes cilíndricos. Foram preparados 14 corpos de prova para cada liga eutética.

Neste tipo de ensaio mecânico, as amostras são posicionadas entre duas matrizes localizadas em um forno de resistência para altas temperaturas. A amostra e as matrizes foram aquecidas juntas, até a temperatura de ensaio (1.000°C), permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, antes do ensaio. A temperatura foi monitorada através de três termopares, distribuídos no interior do forno de maneira que um termopar é situado no atuador superior, outro no atuador inferior e o último termopar foi situado no centro, em contato com a amostra. Durante o aquecimento do ensaio, foi controlada a atmosfera do forno através de fluxo de argônio comercial, isso, com a finalidade evitar a oxidação das fases intermetálicas, visto que elas exibem uma temperatura crítica de oxidação próxima à 900°C . Durante o ensaio, foram aplicadas, inicialmente, altas taxas de deformação ($\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), as quais foram diminuídas até $\dot{\epsilon} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, em amostras eutéticas binárias.

A máquina de compressão a quente, tipo servo-hidráulica MTS, modelo Test Star II, com célula de carga de 10 toneladas, apresentou limitações quanto à temperatura de trabalho, pois a máquina foi desenhada para operar apenas em temperaturas inferiores a 1.000°C . Por outro lado, para trabalhos a quente, o sistema de refrigeração do equipamento suporta apenas uma carga de duas toneladas. Deficiências essas que foram barreiras para trabalhar em temperaturas superiores que possibilitassem encontrar temperaturas de transição frágil a dúctil das ligas.

A elevada resistência das duas ligas eutéticas em 1.000°C , mesmo em baixas taxas de deformação, fez com que as matrizes oxidassem rapidamente, quebrassem ou sofressem deformação por penetração dos corpos de prova na matriz. A elevada temperatura de trabalho, elevada resistência das ligas eutéticas na temperatura de trabalho e tempos prolongados do ensaio (em baixas taxas de deformação), provocou restrições no uso das matrizes. As matrizes utilizadas foram a liga comercial EMVAC-718 (Waspalloy), metal duro e uma combinação de aço ferramenta H13 com nitreto de silício. O uso desta última combinação permitiu obter melhores resultados que as outras matrizes, porém com limitações para uma análise completa.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Considerações Iniciais

O presente capítulo está dividido em seis partes. A primeira parte trata da obtenção, processamento e caracterização da liga eutética binária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente. O objetivo foi analisar o modo de crescimento das fases constituintes, verificar a composição eutética, analisar a morfologia microestrutural, o efeito da taxa de crescimento na microestrutura e a temperatura de fusão da liga eutética. Na segunda parte, foi analisado o efeito da adição dos elementos Cu, Ni, Ti, Cr e Si na liga eutética binária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$. A finalidade foi estudar a influência desses elementos na morfologia eutética binária, no estado bruto de fusão e após a solidificação direcional. Na terceira parte, a liga eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-Al}_5\text{Nb}_2\text{Ni}/\text{AlNbNi}$ foi analisada. Na quarta parte, encontram-se os resultados referentes às propriedades mecânicas das ligas eutéticas: microdureza, tenacidade à fratura e ensaio de compressão a quente no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente. Finalmente, os resultados a respeito da oxidação das ligas eutéticas binária e ternária são apresentados, além do estudo de estabilidade térmica de suas microestruturas.

5.2 Análise do Sistema Nb-Al

Inicialmente, foi verificada a composição eutética do sistema Nb-Al. Basicamente, existem três composições eutéticas na literatura: Al-57,8Nb a 1.550°C, Al-55,0Nb a 1.590°C e Al-59,5Nb a 1.580°C, em porcentagem atômica (tabela 2.3). Foi necessária a análise da região eutética, para que posteriormente, fosse adotada a composição padrão ao longo do presente trabalho. A existência dessas composições poderia ser explicada através do diagrama binário Nb-Al, apresentado por Massalski [Massalski, 1990]. Segundo Okamoto-Massalski [Okamoto, 1994] linhas pontilhadas exibidas nos diagramas de fase indicam possíveis contradições e devem receber atenção maior na análise de resultados. Tais problemas são influenciados pela solubilidade dos elementos nas fases sólidas correspondentes durante a solidificação, modificando a inclinação das linhas liquidus. No caso de eutéticos, o encontro destas linhas seria desviado para o lado direito ou esquerdo, dependendo da solubilidade dos elementos nas fases.

A figura 5.1 mostra microestruturas típicas da liga eutética Nb-Al e próximas à composição eutética, envolvendo as ligas apresentadas na tabela 4.2. Tais microestruturas foram obtidas em condições de não equilíbrio, pois a fusão em forno a arco não permite o controle sob o modo de resfriamento da amostra. A liga de composição 70,4%, figura 5.1a, estudada por Leonhardt et al. [Leonhardt, 1997], comporta-se como uma liga basicamente hipoeutética. Observa-se nessa figura, grande quantidade de fases primárias dendríticas, Al_3Nb . No entanto, com 71,1% de Nb, figura 5.1b, existe ainda presença da fase primária, Al_3Nb , porém em quantidades bem menores que na anterior. O crescimento dessas fases durante a solidificação é de maneira totalmente isotrópica e aleatória, ou seja, não existe direção de crescimento preferencial. A princípio, a formação dessa fase deve-se a um excesso do elemento Al na composição eutética. Um crescimento basicamente eutético é observado na figura 5.1c, apresentando morfologia bastante regular de células eutéticas constituídas por lamelas de curto alcance. A ausência de fases primárias em ligas com composição 71,5% de Nb, levou à conclusão que a solidificação ocorreu dentro da zona de crescimento cooperativo, razão pela qual, esta composição foi usada como padrão ao longo do presente trabalho. No entanto, a figura 5.1d, com composição 73,8% de Nb, usada no trabalho de Jorda et al. [Jorda, 1980], mostrou grande quantidade de fases primárias dendríticas, Nb_2Al . Neste caso, a liga comporta-se basicamente como uma liga hipereutética. A formação dessa fase é influenciada pelo excesso do elemento nióbio na composição eutética.

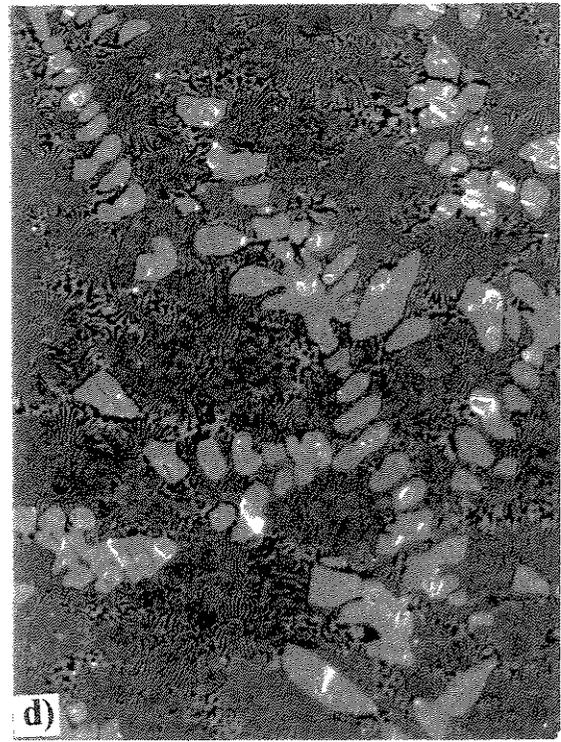
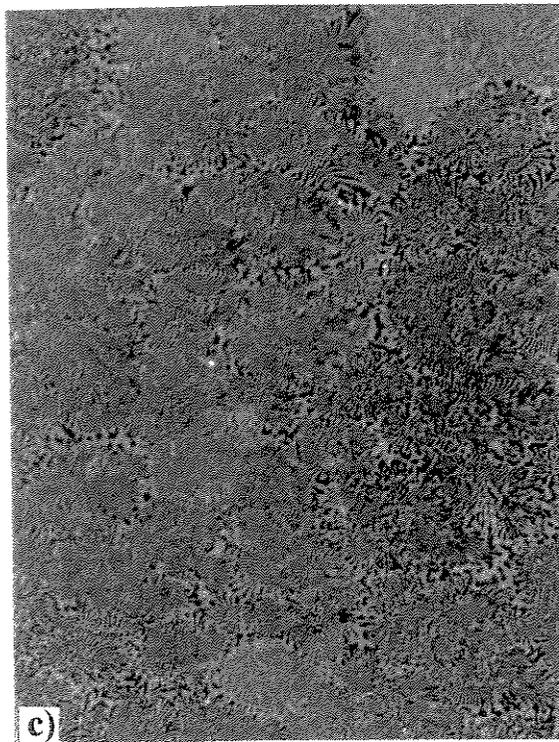
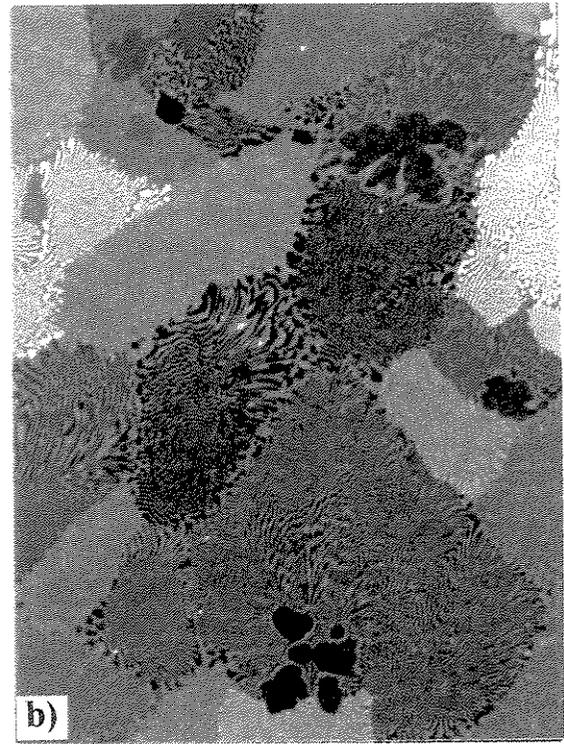
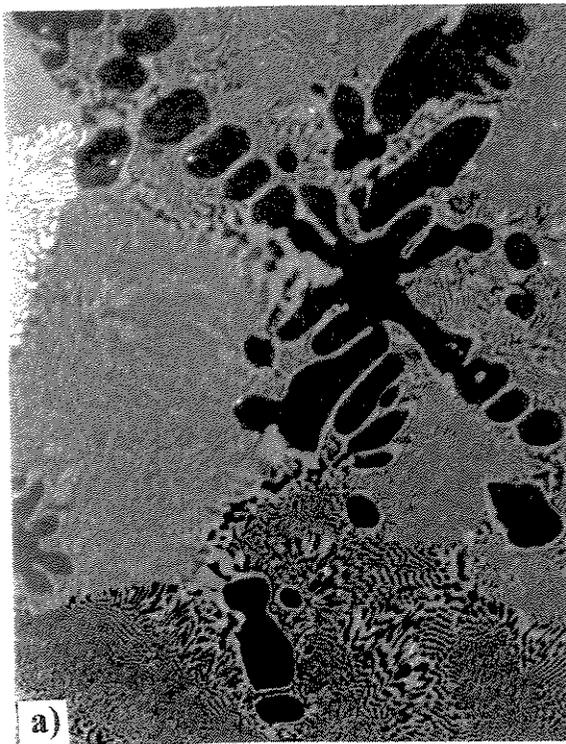


Figura 5.1. Microestruturas de ligas com composição eutética e próximas à eutética: a) liga hipoeutética, 70,4% de Nb, b) liga hipoeutética, 71,1% de Nb, c) liga eutética, 71,5% de Nb e d) liga hipereutética, 73,8% de Nb. Fase escura Al_3Nb e fase clara Nb_2Al (em porcentagem em peso) (20 μm : —).

Ligas com composição fora da composição eutética apresentam microestruturas hipoeutéticas e hipereutéticas, onde a presença de fases primárias leva à existência de um crescimento competitivo [Kurz, 1979]. No presente caso, as fases primárias dendríticas Al_3Nb e Nb_2Al , apresentam tendências em assumir morfologias facetadas. Isso está em concordância com o comportamento apresentado pela maioria das ligas intermetálicas que exibem geralmente estruturas complexas, elevados valores de entropia de solução e solidificam de maneira facetada. No entanto, os intermetálicos Al_3Nb e Nb_2Al , quando solidificam na forma eutética comportam-se como não facetados [Trevisan, 1997], [Westbrook, 1994].

Quando fases primárias são nucleadas dentro da zona cooperativa, o crescimento dendrítico é rapidamente impedido pela estrutura eutética e prontamente absorvido pelas mesmas, ou seja, quando ligas eutéticas superesfriam abaixo da temperatura eutética, formam-se cristais primários de uma das fases, crescendo independentemente dentro do líquido eutético. A extensão do crescimento desses cristais depende da maneira como a segunda fase é nucleada sobre a primeira. Geralmente, a segunda fase nucleia-se formando um filme em volta do cristal primário e é resultado do acúmulo de soluto na interface sólido/líquido devido à incapacidade do cristal primário em nuclear a segunda fase do eutético. Tal comportamento, possivelmente é devido à existência de uma zona de crescimento cooperativo assimétrico [Gigliotti, 1970]. Neste caso, a composição do líquido é deslocada para longe da ocorrência da zona de crescimento cooperativo. Para retornar a esta zona, é necessária a deposição de um filme da segunda fase no primeiro, até ocorrer o enriquecimento do líquido e permitir o crescimento eutético do tipo simétrico. Para observar tal comportamento, foi preparada uma liga eutética não homogênea, ou seja, somente com uma fusão a arco. As microestruturas são observadas nas figuras 5.2a e 5.2b. Observa-se na figura 5.2a que a primeira fase a nuclear é o Nb_2Al sobre o substrato de nióbio durante a fusão dos elementos. Em seguida, forma-se a fase Al_3Nb , rica em Al. Ambas as fases primárias contribuem para a formação da estrutura eutética. Nas figuras 5.1a, 5.2a, e 5.2b observa-se a formação de filmes (acúmulo de soluto) de Nb_2Al em volta da fase primária Al_3Nb . Isso leva a supor que a fase Al_3Nb (segunda a se formar) comporta-se como um cristal primário e nucleia a fase Nb_2Al , de maneira que o líquido é enriquecido de Nb. Nesse caso, a fase Al_3Nb é rapidamente absorvida pela estrutura eutética. No entanto, tal comportamento não é observado na fase primária Nb_2Al (figura 5.1d), pois não existe nenhum filme em volta da fase Nb_2Al . Isso está de acordo com as temperaturas de fusão das fases intermetálicas, ou seja, a fase Al_3Nb , que exhibe

menor temperatura de fusão, superesfria a fase Nb_2Al , na interface sólido/líquido, a qual estaria diretamente relacionada com pequenos superesfriamentos, necessários para nuclear fases secundárias e primárias [Sundquist, 1962/63]. Por outro lado, de acordo com a figura 5.2a, pode-se concluir que a formação das fases durante a fusão de partículas de Al e Nb segue a ordem das seguintes reações, concordando com a temperatura de fusão (T_f).

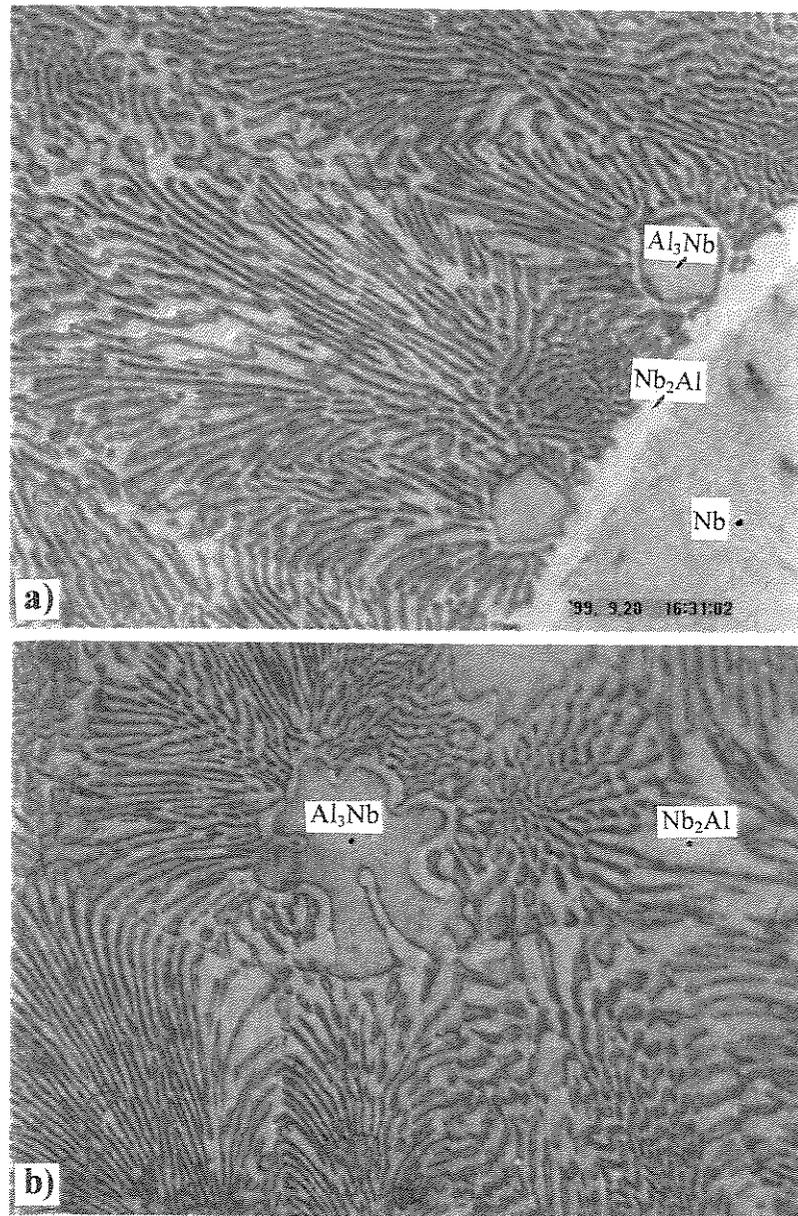
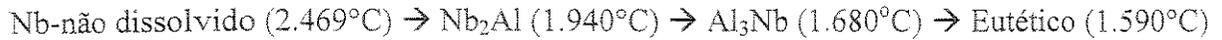


Figura 5.2. Microestruturas fora da composição eutética: a) formação de fases primárias a partir de Nb, durante a fusão e b) formação de filmes em volta da fase primária Al_3Nb durante a solidificação de amostras no estado bruto de fusão (20 μm : ———).

No estado bruto de fusão, as amostras solidificam-se sem nenhum controle do resfriamento do material, ou seja, a solidificação ocorre em condições de não equilíbrio. No entanto, as amostras processadas com composição eutética apresentam um alto grau de regularidade da microestrutura, porém com ligeiras variações na morfologia, na dimensão dos espaçamentos lamelares e na orientação das lamelas, que depende do fluxo de calor. Tal variação se deve à existência de diferentes taxas de extração de calor quando as amostras solidificam-se. De acordo com a teoria clássica de crescimento eutético [Jackson, 1966], o aumento da taxa de crescimento leva à diminuição dos espaçamentos lamelares. Tal teoria pode ser observada em amostras obtidas pela fusão em cadinho de Cu refrigerado por água e em atmosfera inerte. As figuras 5.3a e 5.3b mostram macroestruturas típicas no estado bruto de fusão. São observadas diferentes isotermas formadas durante a solidificação pela existência de diferentes fluxos de calor: através do cadinho (parte inferior), da atmosfera (parte superior) e através das paredes laterais. A região central apresenta espaçamentos maiores como consequência de ser a última a solidificar-se. O espaçamento diminui na região superior, onde ocorre resfriamento por convecção (atmosfera de argônio) e radiação com o ambiente do forno. Além disso, as células lamelares apresentam-se alongadas e direcionadas para a superfície externa da amostra. Já na parte inferior em contato com o cadinho de Cu, o espaçamento lamelar das células diminui ainda mais, pois a taxa de solidificação nesta região é mais elevada. Pode-se observar nas micrografias, microestruturas livres de dendritas primárias, porém com formação de pequenas quantidades de fases primárias de Nb_2Al e de Al_3Nb . A formação dessas fases é resultado do crescimento obtido sob elevada taxa de resfriamento.

Após a preparação de ligas eutéticas no estado bruto de fusão, foi realizada a solidificação direcional para a obtenção de lingotes com estrutura orientada, em um forno do tipo Bridgman vertical com aquecimento indutivo. Nessa etapa, as ligas provenientes da fusão a arco foram processadas sob cinco taxas diferentes de crescimento: 1,0; 1,35; 1,6; 2,0 e 3,0 cm/h. O processamento das amostras foi realizado em cadinhos de alumina, que se mostrou muito apropriado, pois não apresentaram problemas de reação. Observa-se na figura 5.4, uma superfície lisa e quase livre de molhabilidade entre o metal líquido e a superfície do cadinho, ou seja, não houve problemas de reação com os elementos nióbio e alumínio ou com as fases intermetálicas.

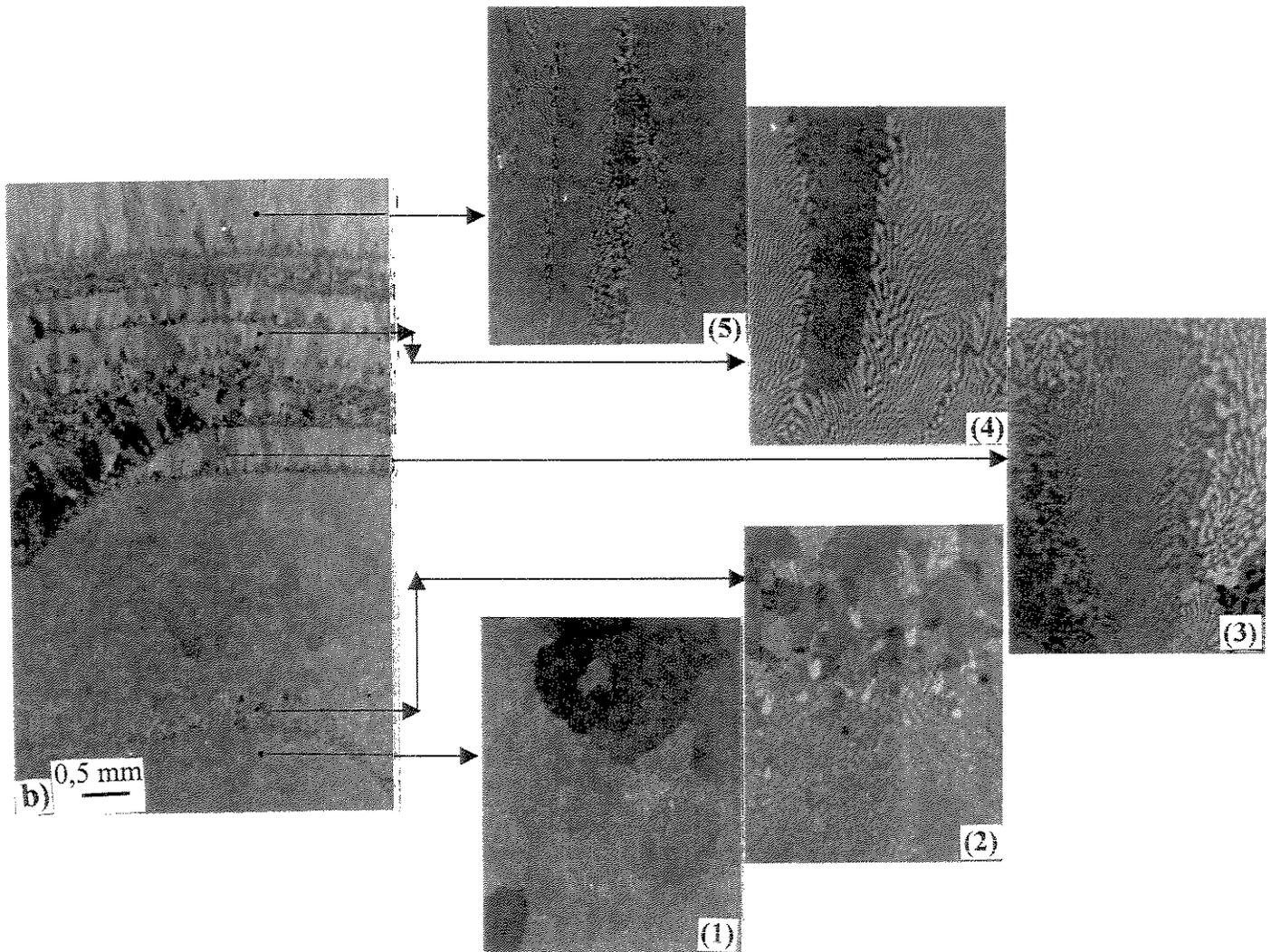
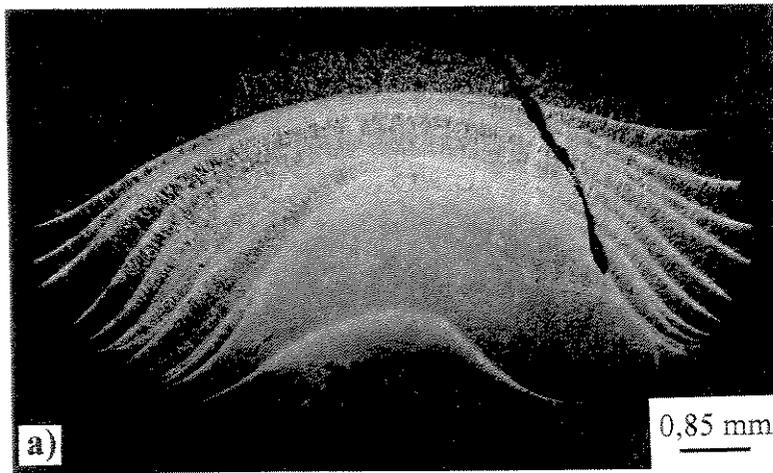


Figura 5.3. a) Macrografia típica, b) Ampliação e evolução da morfologia microestrutural de uma liga eutética no estado bruto de fusão (vistas de diferentes regiões – (20 μm : —)).

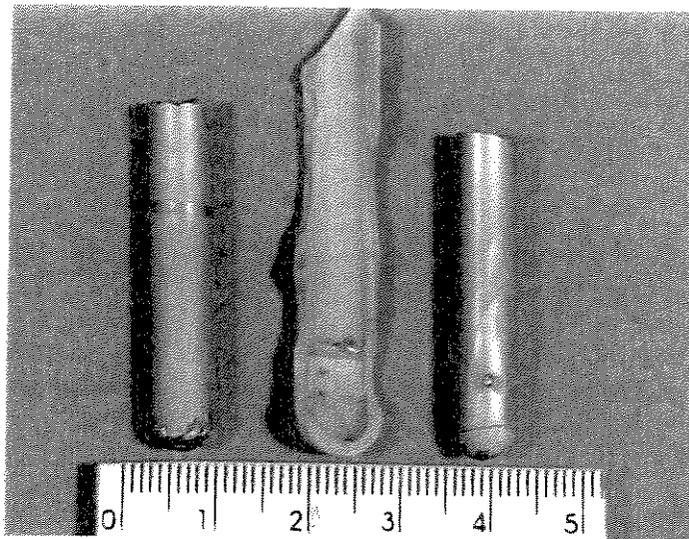


Figura 5.4. Parte de cadinho de alumina, após a retirada dos lingotes, onde se constata que não houve reação entre o material cerâmico e o metal líquido.

A análise microestrutural das amostras processadas por solidificação direcional forneceu resultados bastante interessantes no tocante à evolução da microestrutura, à morfologia, à regularidade e ao espaçamento regular. Porém, a obtenção de lingotes constituídos de elementos com pontos de fusão muito diferenciados, (2.468°C para Nb e 658°C para Al), trouxe dificuldades de processamento, como evaporação de alumínio e formação de gases no interior do cadinho. Cortes longitudinais nos lingotes solidificados direcionalmente, quando submetidos às microscopias óptica e eletrônica de varredura, permitiram observar a evolução da microestrutura. A análise microestrutural mostrou que os lingotes apresentaram três regiões (2, 3 e 4) com características diferentes, observadas na figura 5.5. Outra região interessante foi observada na parede do cadinho acima do topo do lingote. Nesta região 1, foram observadas dendritas de alumínio.

A região 1 mostra microestruturas dendríticas com composição de 99,2 % at. e resíduos de elementos de Mg, Si, Cl e C. As dendritas de alumínio formadas na parede do cadinho são resultado da deposição do alumínio que evapora durante o processo de solidificação. A deposição destas camadas de vapor ocorre durante a solidificação da última região (região 2). A perda de alumínio é relacionada ao gradiente de temperatura, taxa de solidificação e às diferenças existentes nas propriedades do Al e Nb, tais como: ponto de fusão, peso atômico e energia de ativação para difusão, parâmetros que geram um mecanismo de termotransporte do elemento

alumínio. Segundo Bhat [Bhat, 1975] e Uz [Uz, 1991], o efeito do termotransporte leva a uma mudança na composição do material devido à migração de um dos elementos, resultando em microestruturas indesejáveis com propriedades diferentes das esperadas (figura 5.6), região 2. Outro fator que possivelmente facilita o termotransporte do alumínio para a superfície do lingote é a pouca espessura existente na região 2. Entretanto, a análise da composição da região 2 por EDS, mostrou a existência de um gradiente de composição. Isso pode ser observado na figura 5.6, onde a perda de alumínio aumenta à medida que se aproxima do topo do lingote, a partir de uma região totalmente eutética. Outra amostra processada sob pressão de 2 atm foi analisada por EDS ao longo de toda a amostra e revelou o mesmo comportamento de termotransporte do elemento Al, sendo mais notório a partir de 1,5 cm, partindo do extremo inferior do lingote. A figura 5.7 mostra que houve um aumento gradativo no conteúdo de nióbio e diminuição de alumínio, porém, a perda de alumínio foi menor que a anterior, processada sob 1 atm. Isso mostra que o aumento gradativo da pressão limita o termotransporte.

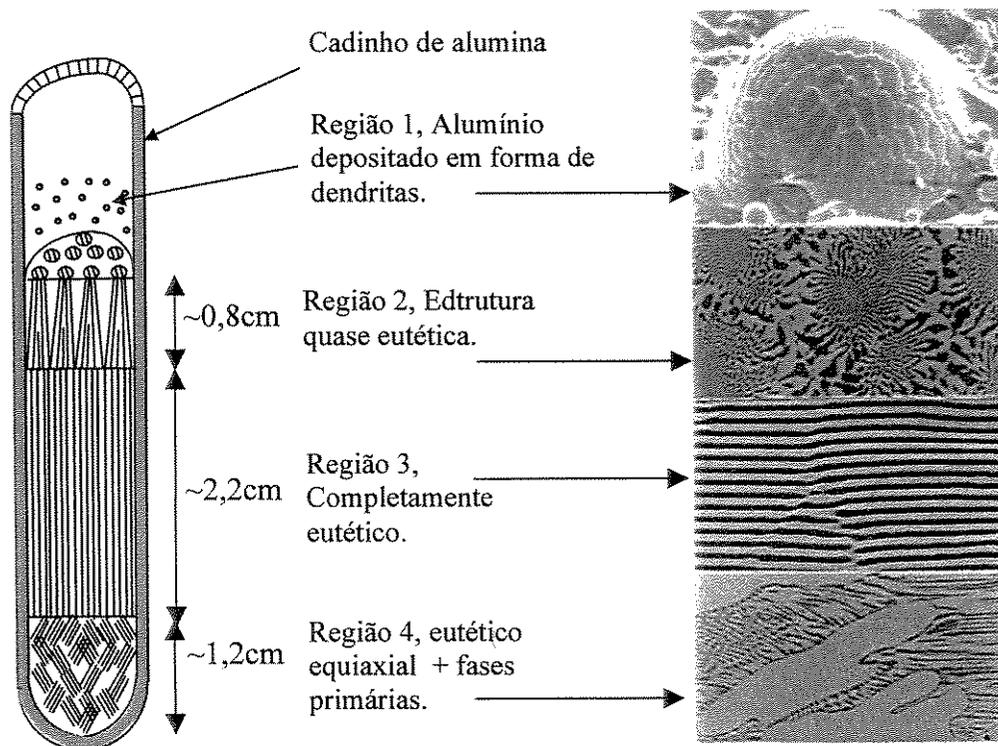


Figura 5.5. Desenho esquemático da evolução microestrutural da liga processada por solidificação direcional.

Outra observação interessante relacionada à microestrutura é mostrada na região 2. A microestrutura presente no corte transversal da região 2 (topo do lingote) compreende colônias de células eutéticas com morfologia predominantemente lamelar. Esse tipo de microestrutura é característico de ligas com composição próxima à eutética e reflete a existência de uma zona de crescimento cooperativo. Analisando as microestruturas, pode-se perceber que os contornos das colônias possuem microestrutura anômala e grossa, com a fase Nb_2Al em maior fração volumétrica. Esta região é o resultado da ocorrência de um ajuste na fração volumétrica das fases dentro da colônia e da ocorrência de segregação de soluto de longo alcance, ou seja, segregação do interior das células para o contorno celular. A perda de alumínio na fase Al_3Nb , rica em Al, favorece a formação de Nb_2Al , daí a presença de maior quantidade nos contornos celulares.

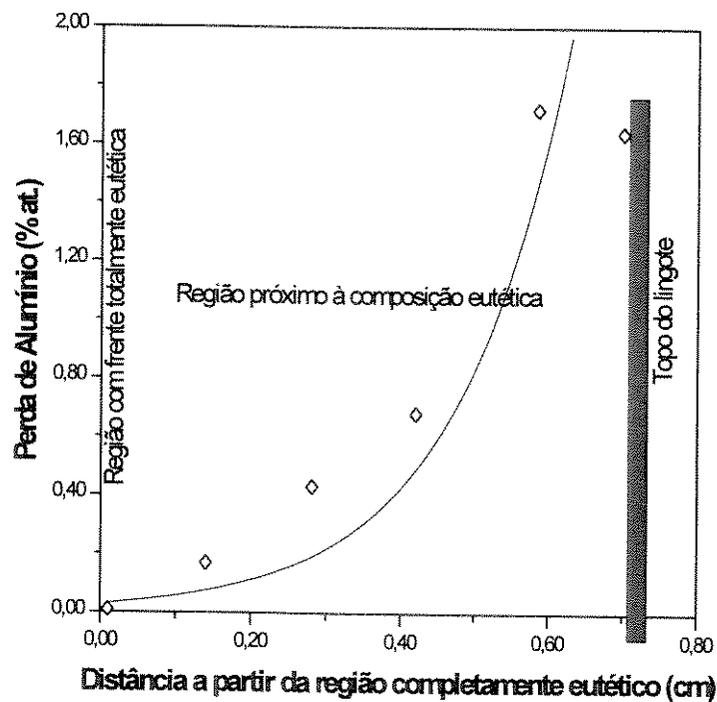


Figura 5.6. Perfil de composição na região 2, de um lingote processado sob pressão de 1 atm.

Na região 3, a microestrutura consiste em lamelas totalmente regulares e bem alinhadas. A formação deste tipo de microestrutura está associada às condições de crescimento eutético cooperativo e próximo ao equilíbrio, ou seja, existe um superesfriamento interfacial baixo, que permite obter lamelas eutéticas quase livres de imperfeições.

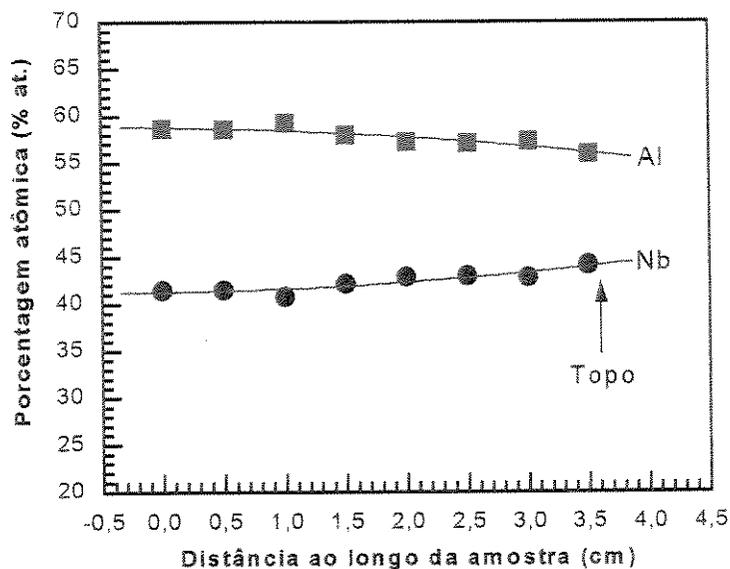


Figura 5.7. Perfil de composição de Nb e Al ao longo de um lingote eutético binário processado sob pressão de 2 atm.

No extremo inferior do lingote, região 4, a microestrutura foi totalmente irregular e parcialmente desordenada, com orientações aleatórias devido à presença de inclusões de alumina e de fases primárias dendríticas. Nessa região, os primeiros cristais são nucleados na parede do cadinho, em impurezas ou em dendritas primárias. À medida que o sistema se estabiliza, com aproximação à região 3, são observadas tendências de ordenamento da estrutura eutética. Tal ordenamento está relacionado à formação de uma interface sólido/líquido em equilíbrio com a frente quase plana. Essa condição é alcançada com a estabilização do fluxo de calor durante o crescimento eutético que produz microestruturas alinhadas e quase livre de imperfeições.

Em estudo anterior, constatou-se que microestrutura eutética Al_3Nb-Nb_2Al exibe arranjo lamelar e é fortemente dependente da taxa de crescimento [Trevisan, 1997], [Kumagai, 1992]. Constatou-se que o aumento da taxa de solidificação leva à diminuição dos espaçamentos lamelares. Entretanto, tal investigação foi elaborada com a utilização de um equipamento Bridgman com aquecimento indutivo e espiras de passo variável, o que contribuiu para a queda no valor do gradiente térmico na interface sólido/líquido ($\approx 80^\circ C/cm$). No presente estudo, a utilização de um outro sistema de crescimento direcional, com gradiente térmico superior ($\approx 100^\circ C/cm$), produziu resultados distintos. A primeira observação interessante refere-se à forma

da interface sólido/líquido. Geralmente, a interface sólido/líquido pode apresentar uma forma côncava ou convexa dependendo da taxa de crescimento e do perfil térmico ao qual a amostra foi exposta. Em ambos casos, as microestruturas consistem de fases que não são completamente alinhadas com o eixo principal da amostra, especialmente nas regiões periféricas da mesma. A utilização do equipamento aqui descrito permitiu a obtenção de uma interface quase plana, e conseqüentemente, uma estrutura bem alinhada com o eixo principal. A figura 5.8 mostra a estrutura de um lingote solidificado direcionalmente, onde é possível observar a forma quase-plana da interface sólido/líquido. Neste caso, as fases crescem perpendicularmente à interface.

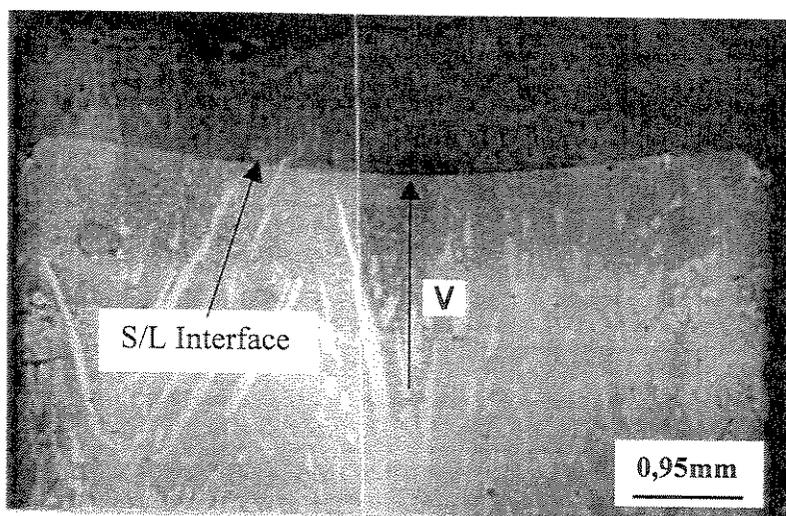


Figura 5.8. Macroestrutura do lingote solidificado direcionalmente, mostrando a forma da interface sólido/líquido.

Outra observação interessante está relacionada com a regularidade da estrutura lamelar. Ao se aumentar o gradiente térmico, a microestrutura tornou-se muito mais regular, apresentando diminuição significativa da presença de fases primárias, e de colônias eutéticas. Possivelmente, esse fato está associado a uma maior estabilidade da interface sólido/líquido. Tal fato foi demonstrado experimentalmente por Thomas [Thomas, 1976], durante o processamento direcional da liga eutética Al_3Nb-Cr_2Al . Pode-se observar na figura 5.9, que a taxa de solidificação e o gradiente térmico imposto à amostra eutética Al_3Nb-Nb_2Al , são fatores determinantes na evolução da microestrutura e no espaçamento lamelar. No trabalho de Trevisan [Trevisan, 1996], utilizando um gradiente menor ($G \approx 80^\circ C$), foram obtidas microestruturas com menor grau de regularidade. Com a utilização de um gradiente térmico maior ($G \approx 100^\circ C$), foi

possível avaliar o efeito da taxa de crescimento na microestrutura eutética. A figura 5.9 mostra a evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento. No sistema eutético Al-Nb, a relação entre a velocidade de crescimento e o espaçamento lamelar está de acordo com a equação clássica de Jackson e Hunt, $\lambda^2 V = \text{constante}$ [Jackson, 1966]. Os valores obtidos nestes experimentos indicam que o valor da constante é $4,19 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{h}$. A figura 5.10 apresenta microestruturas eutéticas obtidas do crescimento direcional sob as taxas de crescimento de 1,0; 1,3; 1,6; 2,0 e 2,9 cm/h.

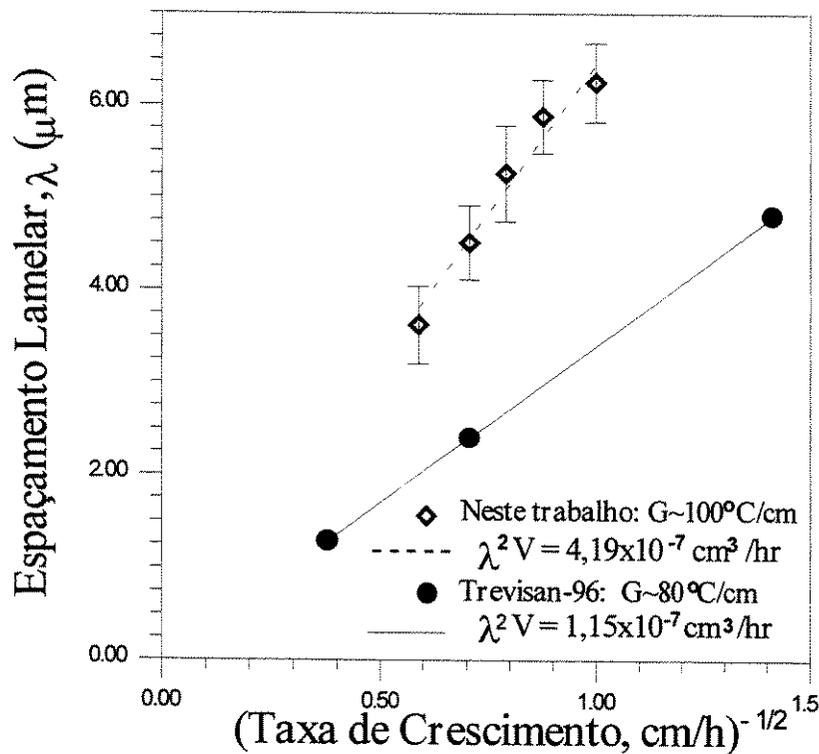


Figura 5.9. Evolução do espaçamento lamelar em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

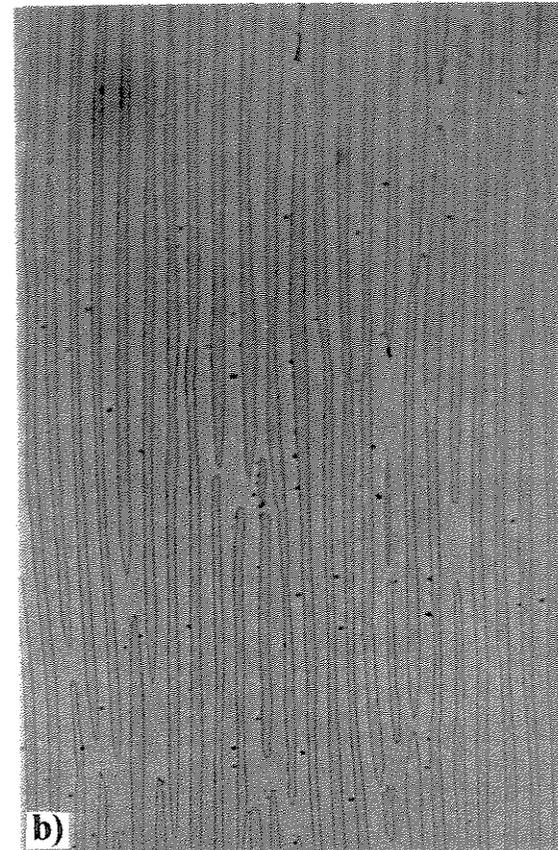
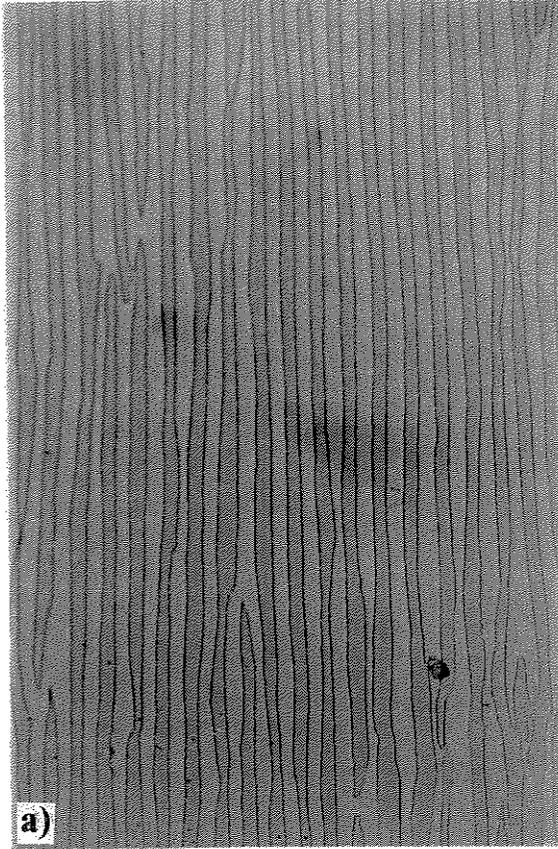
Novamente, observou-se que o aumento da taxa de solidificação resulta no refino da microestrutura. Para a taxa de 2,9 cm/h, obteve-se o menor espaçamento lamelar, porém, com presença de colônia de células eutéticas. Isso possivelmente se deve à presença de superesfriamento constitucional e conseqüentemente às condições de crescimento fora do equilíbrio. Entretanto, para a taxa de 1,0 cm/h, obteve-se o maior espaçamento lamelar. Isto se deve a um crescimento cooperativo mais intenso e a uma distância de difusão maior, pois para

uma taxa de crescimento pequena, o transporte de massa por difusão atômica torna-se maior. Nesse caso, o fluxo de átomos junto ao líquido interfacial, que é responsável pelo crescimento cooperativo, pode redistribuir uma quantidade maior de átomos para um mesmo intervalo de tempo. À medida que a taxa de crescimento é aumentada, os espaçamentos diminuem. Um outro fenômeno observado durante o crescimento direcional foi a perda de alumínio por evaporação. Nas amostras crescidas com 1,0 a 1,6 cm/h, a permanência em temperatura elevada foi maior que no caso da amostra solidificada a 2,0 cm/h. Essa diferença causou perda excessiva de alumínio, o que levou à formação de maior quantidade de fase primária durante a solidificação. Esse defeito não é semelhante a defeitos produzidos pelo aumento da velocidade de solidificação, pois o aumento desse parâmetro produziu ou intensificou outros tipos de defeitos, como falhas lamelares e grãos eutéticos.

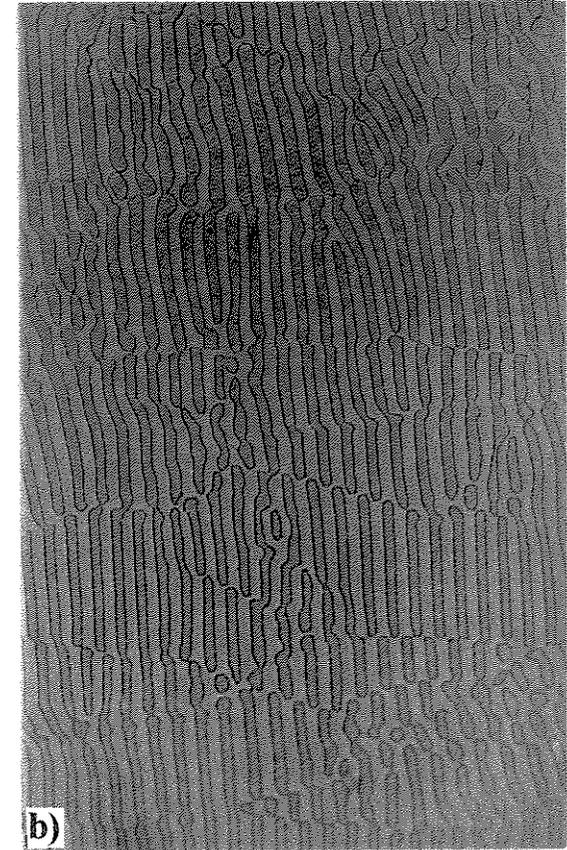
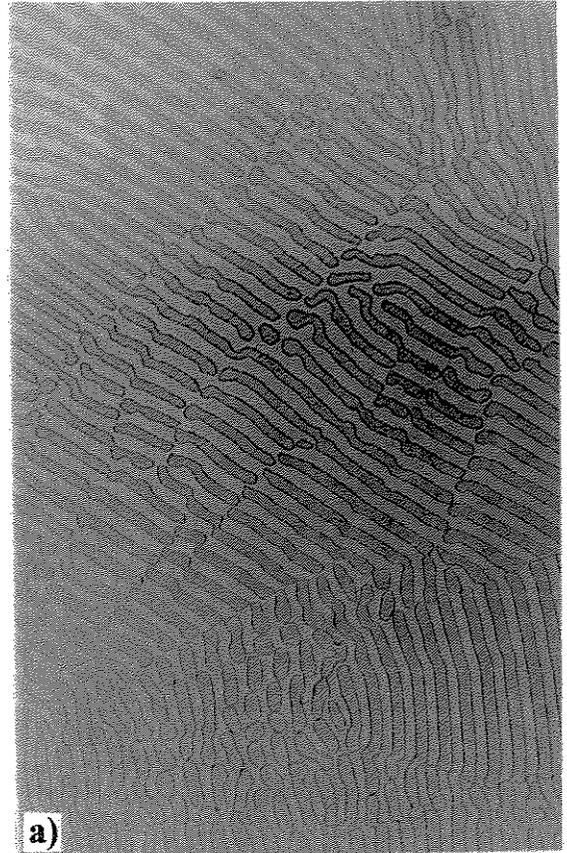
Apesar da estrutura lamelar se apresentar como a morfologia dominante nas microestruturas obtidas, lingotes processados sob taxa de 2,0 cm/h, apresentaram transições morfológicas de lamelar para fibroso. Embora não seja bem compreendida tal transição, muitos relacionam-a com a taxa de solidificação e à presença de superesfriamento constitucional. No entanto, Hunt e Chilton [Hunt, 1962] e Cline et al. [Cline, 1971], explicam que o fator determinante para a transição lamelar para fibroso, é a direção de crescimento, ou seja, a transição ocorre quando as lamelas são forçadas a crescer em outras direções que aquela preferencial. Segundo os mesmos pesquisadores, geralmente tal transição pode ser prevista através da análise da fração volumétrica das fases (f_v). Se a $f_v > 32\%$, serão formadas unicamente lamelas, com $f_v < 32\%$ podem ser encontradas estruturas lamelares e fibrosas. Outros fatores que contribuem para a transição é a presença de fases primárias e de impurezas que induzem ao crescimento com interface curva, tipo celular.

A figura 5.11 mostra uma microestrutura longitudinal, onde se observa a transição lamelar/fibrosa. Neste caso, as lamelas crescem paralelas ao fluxo de calor, no entanto, a estrutura fibrosa apresenta outra direção de crescimento, com desvio de aproximadamente de 20° . A figura 5.12 apresenta um contorno de grão que separa a estrutura lamelar de uma fibrosa, com a presença de lamelas de pequeno comprimento.

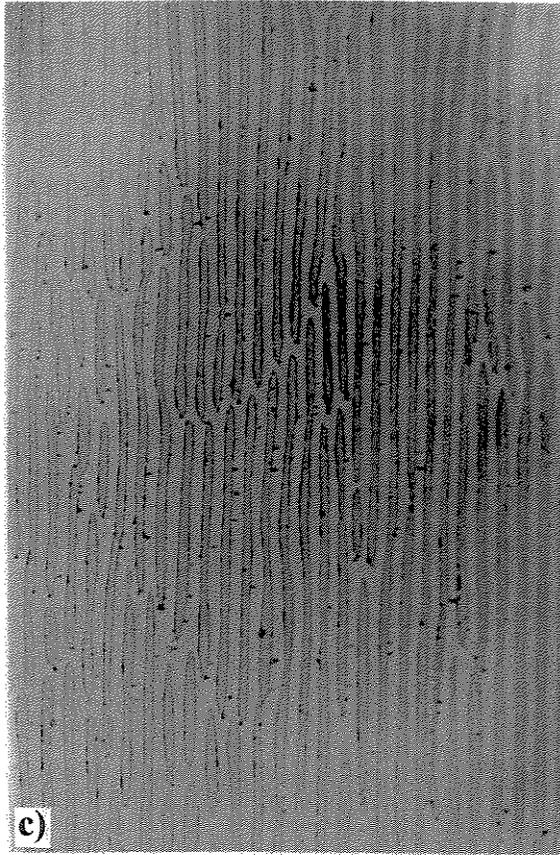
Longitudinal



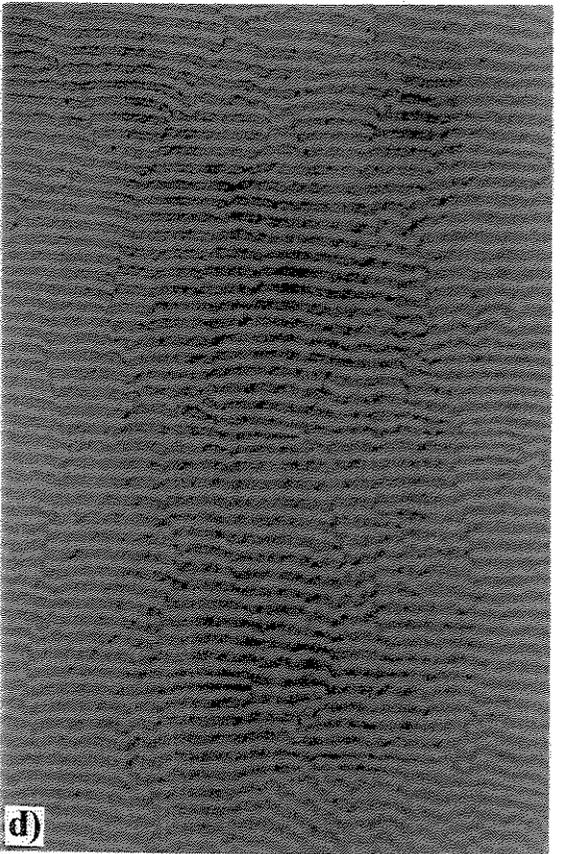
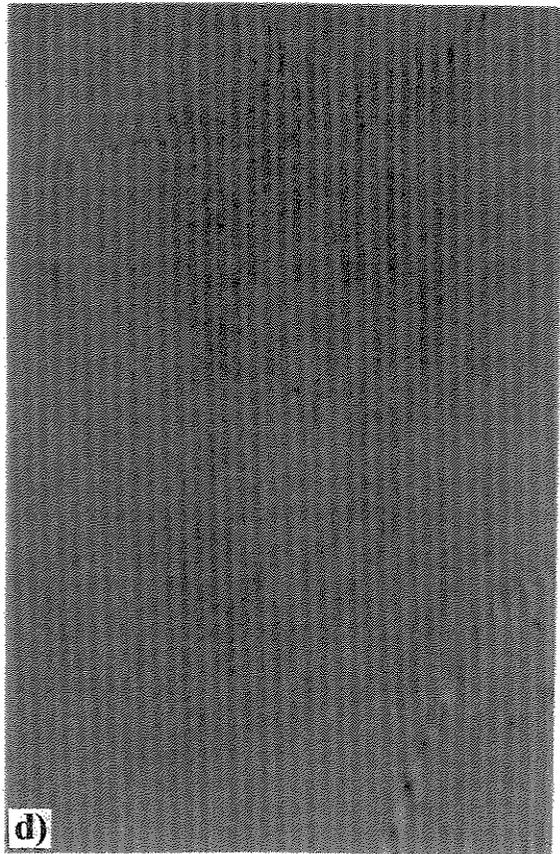
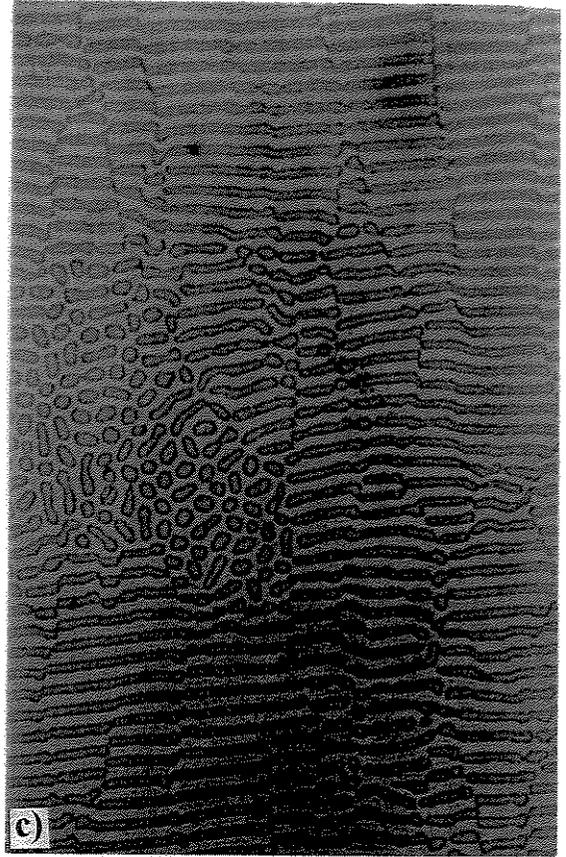
Transversal



Longitudinal



Transversal



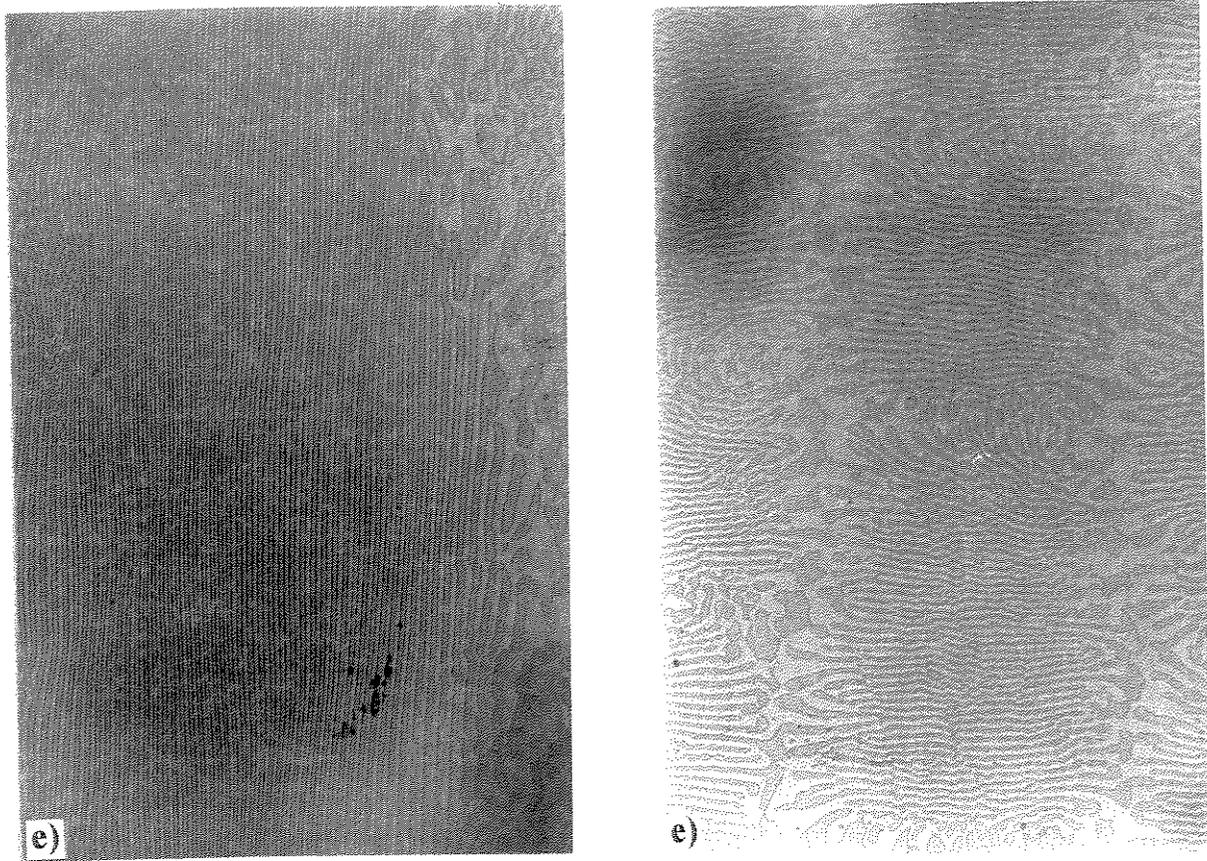


Figura 5.10. Microestruturas longitudinais e transversais obtidas em diferentes taxas de processamento: a) 1,0; b) 1,3; c) 1,6; d) 2,0; e e) 2,9 cm/h (25 μm : —).

A figura 5.13 mostra uma estrutura totalmente fibrosa, encontrada em uma região circundada de lamelas. Tal microestrutura exibe uma fração volumétrica de $\sim 56,4\%$ da fases Al_3Nb . A formação dessas morfologias (lamelar e fibrosa), que crescem sob condições idênticas, não é bem entendida para o presente sistema que exibe fração volumétrica de fases de aproximadamente 50%. Segundo Hunt e Chilton [Hunt, 1962], em sistemas que exibem tal tendência, a probabilidade de observar estruturas fibrosas ou a degeneração de lamelar para fibrosa é bem menor. No entanto, Davies [Davies, 1977] sugere que tais comportamentos podem ser explicados através de mudanças na direção de crescimento de um grupo de lamelas para outra, e acompanhadas de mudanças na orientação cristalográfica das lamelas. Chadwick [Chadwick, 1967] sugeriu que a relação de orientação entre as fases é diferente dentro de cada grão, ou no mínimo, um dos grãos não está em sua orientação de equilíbrio.

As figuras 5.14 e 5.15 exibem defeitos de superfície. Nestas figuras, observa-se um desencontro de regiões eutéticas relativamente perfeitas. Geralmente, tais superfícies podem

apresentar ou não o mesmo número de lamelas. A figura 5.15 sugere um mecanismo de ajuste do espaçamento lamelar devido ao fato de uma lamela central parar de crescer.

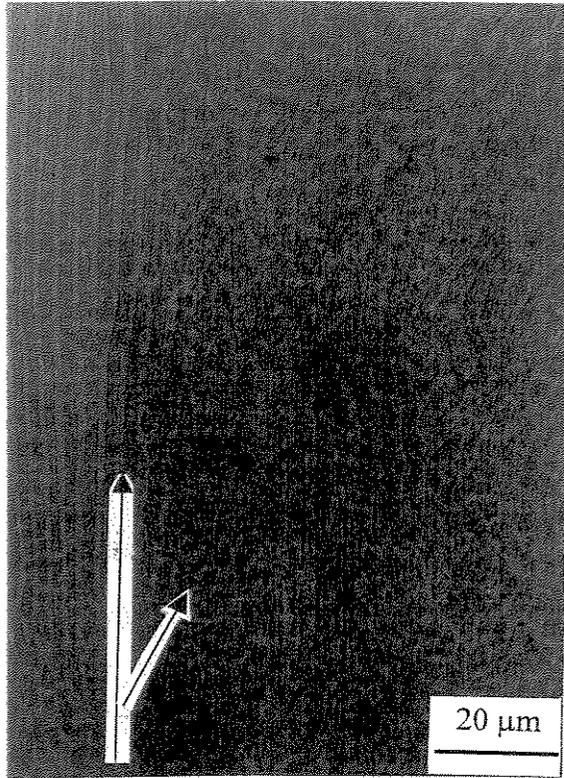


Figura 5.11. Transição morfológica de lamelar para fibrosa (vista longitudinal).

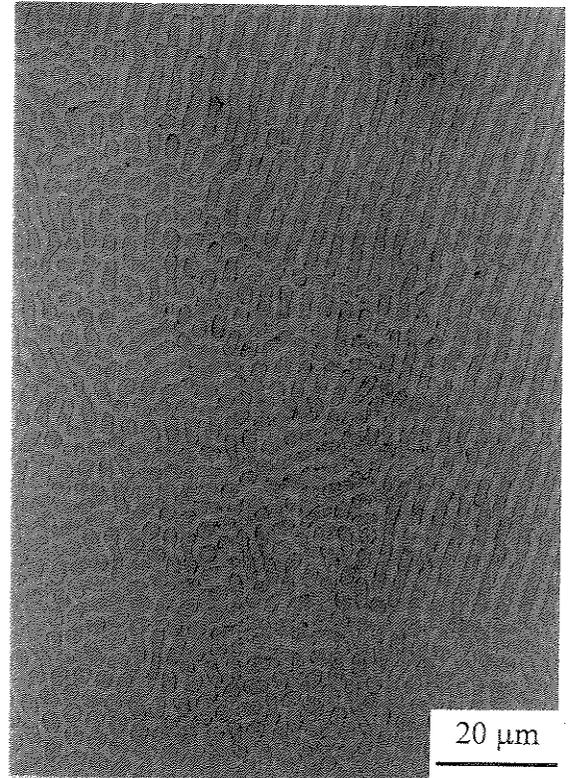


Figura 5.12. Contorno de grão separando a morfologia fibrosa de uma lamelar (transversal).

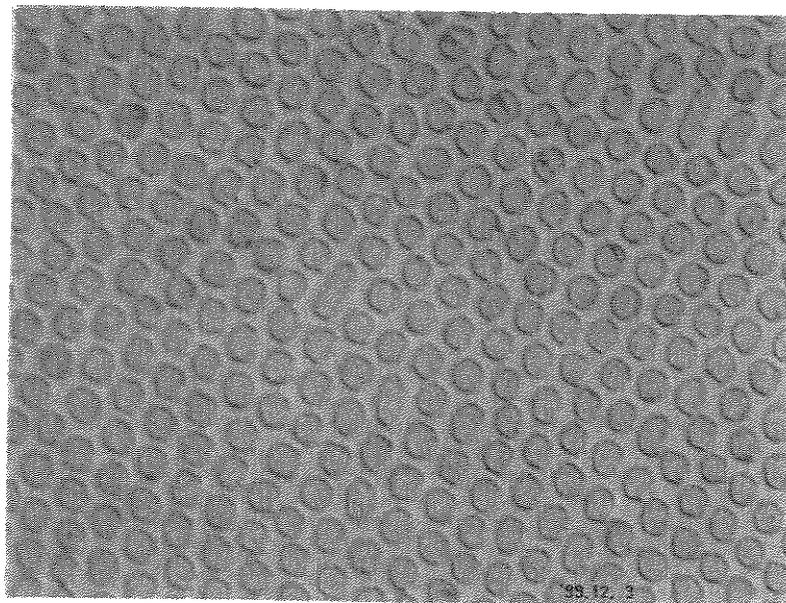


Figura 5.13. Região totalmente fibrosa no interior de uma estrutura lamelar (10 μm: ———).

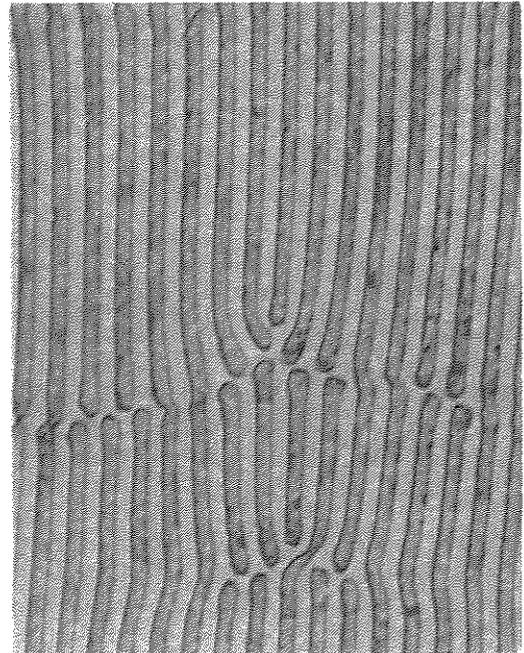
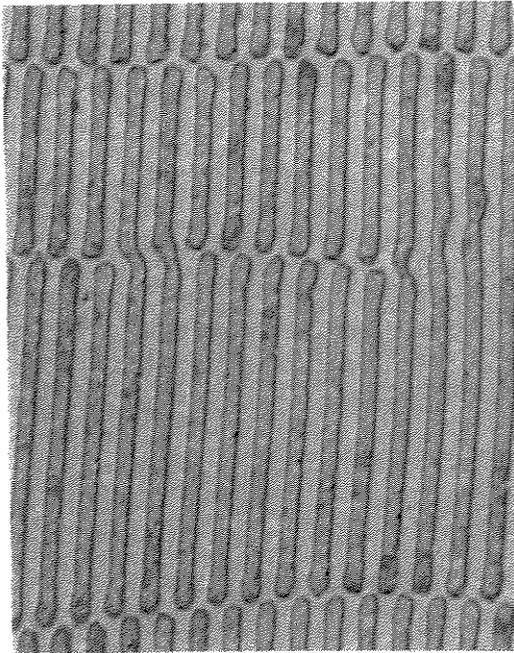


Figura 5.14. Desencontro de superfícies eutéticas quase perfeitas (10 μm : ———). Figura 5.15. Mecanismo de ajuste do espaçamento lamelar (10 μm : ———).

A relação entre taxa de crescimento e dimensões microestruturais pode ser sintetizada no fenômeno exibido pela figura 5.16. O aumento repentino na taxa de crescimento produziu uma variação abrupta nos espaçamentos lamelares. Tal fenômeno indica a natureza da seleção do espaçamento lamelar durante o crescimento eutético. De acordo com Jackson e Hunt, o crescimento eutético ocorre em condições definidas como extremas, onde o superesfriamento interfacial é próximo ao mínimo. Apesar de tal princípio ser confirmado em uma série de sistemas metálicos, o mesmo não tem base científica. Ainda segundo Jackson e Hunt, o crescimento eutético deve ocorrer em uma faixa de valores muito pequena para uma determinada condição de crescimento. Tal conceito deveria ser aplicado apenas aos sistemas com crescimento não facetado e o ajuste das dimensões dos espaçamentos lamelares com variações na velocidade de solidificação deveria ocorrer sem dificuldades. Tal comportamento não é esperado quando o crescimento eutético forma duas fases intermetálicas, como o Al_3Nb e o Nb_2Al .

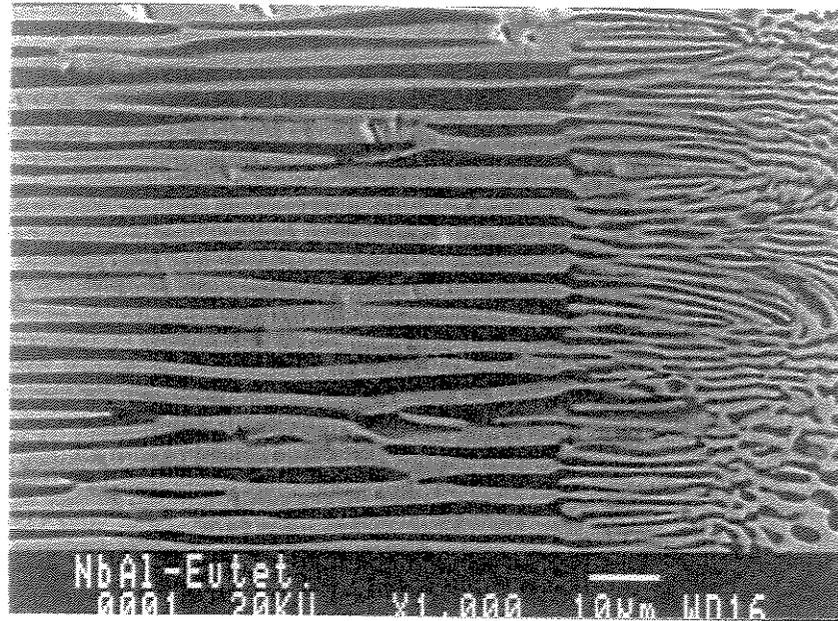


Figura 5.16. Alteração microestrutural provocada pelo aumento repentino na taxa de crescimento.

Outro fator interessante observado nas microestruturas processadas com diferentes taxas de solidificação, foi a distribuição das lamelas constituintes da fase Al_3Nb na matriz de Nb_2Al . Alves [Alves, 1998] observou que um aumento na taxa de solidificação leva a um aumento na fração volumétrica da fase lamelar. Este resultado foi confirmado em parte, no presente trabalho. Microestruturas observadas através do microscópio óptico revelam efetivamente tal fato. A tabela 5.1 mostra as porcentagens encontradas em fração volumétrica da fase Al_3Nb , para as diferentes taxas de processamento.

Tabela 5.1. Fração volumétrica da fase Al_3Nb para diferentes taxas de solidificação.

	Fração volumétrica da fase Al_3Nb (%)				
	1,0 cm/h	1,3 cm/h	1,6 cm/h	2,0 cm/h	3,0 cm/h
Média	46,87	47,64	47,60	47,92	48,36
D_m	0,95	0,97	0,68	0,87	0,94

D_m = Desvio padrão.

Após o processamento no forno a arco e solidificação direcional, as amostras foram submetidas à técnica de análise por EDS (espectrometria de energia dispersiva) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), o que possibilitou a análise quantitativa da composição química da liga eutética binária. Da mesma forma, foi possível examinar a composição das fases constituintes do eutético Nb-Al, assim como a distribuição dos elementos Al e Nb em cada fase constituinte do mesmo, localizando-as na microestrutura. A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos em amostras com composição eutética. A análise foi realizada em amostras livres de ataque químico e tensões de 20kV, para aceleração do feixe. Os resultados obtidos mostram que a estrutura eutética é constituída de lamelas de diferentes tons. As lamelas de cor cinza clara são constituídas pela fase Nb₂Al e as lamelas de cor escura são constituídas pela fase Al₃Nb. Analisando os resultados da tabela 5.2 e 5.3, percebe-se que existe uma variação na composição teórica e experimental, tanto no eutético como nas fases. A maior variação é encontrada na fase Nb₂Al, que exibe maior conteúdo de nióbio, quando comparado à fase Al₃Nb. Todas as análises indicaram uma quantidade de Al maior que a teórica. Tal resultado não é muito claro. Quando considera-se que as perdas de Al durante as fusões é de 0,5% em peso, deveria ser observado uma menor quantidade de Al na composição eutética. Tal variação deve ser consequência da grande diferença de número atômico (Z) entre o Al (Z=27) e Nb (Z=41), e pelo fato do Al apresentar uma energia muito baixa na camada K (1,49 keV), quando comparado ao Nb, que apresenta energia mais alta nas camadas K (16,61 keV) e L (2,29 keV). Neste caso, o espectro da camada L é mais complexo, e geralmente é mais apropriado para a identificação de elementos com número atômico maior que 32. Outras fontes de erro podem estar associadas às incertezas sobre a voltagem da aceleração, desvios do feixe e à espessura muito baixa das lamelas.

A figura 5.17 exibe a microestrutura longitudinal de uma amostra processada a 2,0 cm/h e a distribuição dos elementos Al e Nb. Nota-se que a distribuição de Nb na fase Al₃Nb é menor que da fase Nb₂Al. O mesmo é observado com o elemento Al, que está em maior quantidade na fase Al₃Nb e em menor quantidade na fase Nb₂Al.

Tabela 5.2. Análise da composição por EDS da liga eutética Nb-Al, no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD).

Elemento	Teórico		EDS/BF			EDS/SD		
	% at.	% peso	% at.	% peso	D_m^*	% at.	% peso	D_m^*
Nb	42,2	71,5	40,69	70,23	0,41	39,79	69,45	0,63
Al	57,8	28,5	59,31	29,77	0,41	60,21	30,55	0,63
Total	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,00	

* D_m = Desvio padrão da % atômica.

Tabela 5.3. Análise de composição por EDS da distribuição de Al e Nb nas fases Nb_2Al e Al_3Nb .

Elemento	Teórico (% peso)		Nb_2Al			Al_3Nb		
	Nb_2Al	Al_3Nb	% at.	% peso	D_m^*	% at.	% peso	D_m^*
Nb	82,6 - 88,4	46,56	56,12	81,48	0,57	24,54	47,19	0,3
Al	17,4 - 11,6	53,44	43,88	18,52	0,57	75,46	52,81	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	

* D_m = Desvio padrão da % atômica.

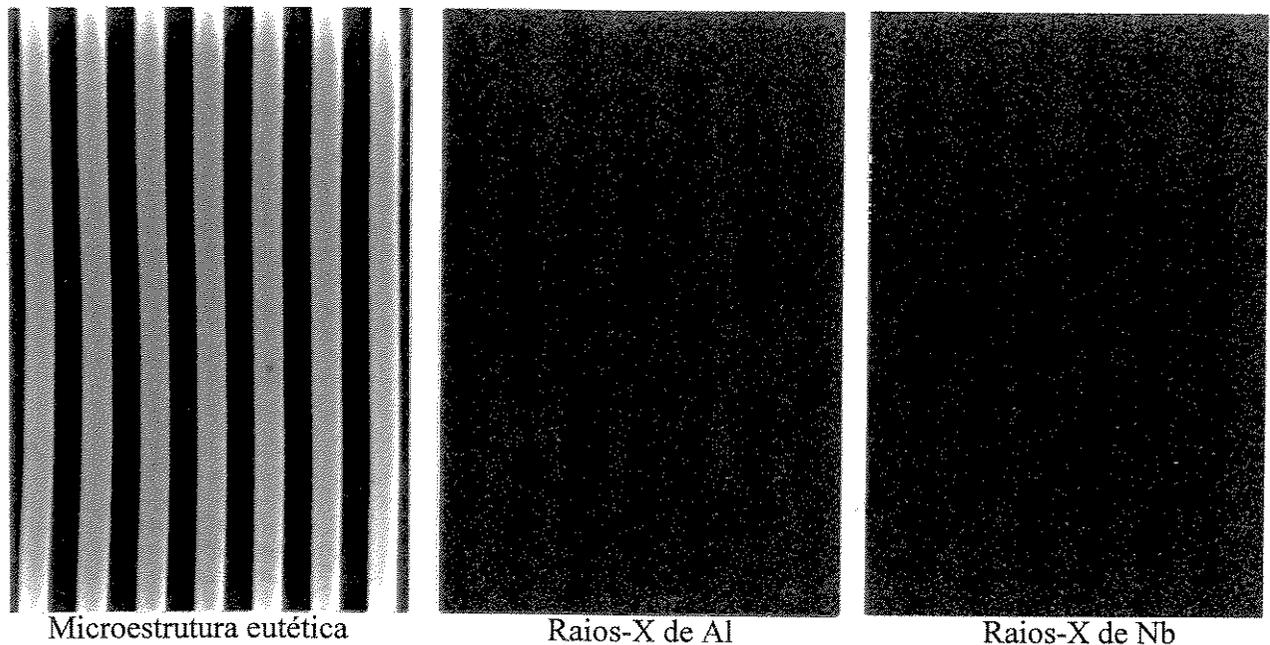


Figura 5.17. Distribuição dos elementos Nb e Al, na microestrutura eutética solidificada direcionalmente, quando submetida à análise de imagem por raios-X (10 μ m: ———).

A análise das amostras com composição eutética no estado bruto de fusão, por difração de raios-X, forneceu um difratograma típico de amostras eutéticas, figura 5.18. A análise foi realizada com a finalidade de verificar as fases constituintes da liga, a detecção de possíveis impurezas e outras fases, quando comparadas com o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Segundo o JCPDS, para a análise de um material é suficiente comparar três distâncias interplanares consecutivas de maiores intensidades, com as informações do banco de dados. No presente trabalho, tal comparação foi bastante aceitável, porém com ligeiras variações, as quais possivelmente se devem a não utilização das amostras na forma de pó, onde a orientação é totalmente aleatória em várias direções, possibilitando a difração de todos os planos possíveis.

Na liga eutética, grande parte dos planos relativos às duas fases tetragonais, Nb_2Al e Al_3Nb , puderam ser identificados quando comparados às informações do banco de dados. Segundo o JCPDS, existem duas microfichas para a fase com maior conteúdo de nióbio: $\sigma-Nb_2Al$ e Nb_2Al . A fase sigma, $\sigma-Nb_2Al$, é considerada como de composição homogênea, Nb-34Al (% at.). No caso da fase Nb_2Al , essa é considerada como de composição não homogênea, Nb-25-35Al (% at.). Nessa liga, os parâmetros de rede também variam em função da composição: para 75% at. Nb, ($a = 9,96 \text{ \AA}$ e $c = 5,16 \text{ \AA}$), e para 65% at. Nb, ($a = 9,90 \text{ \AA}$ e $c = 5,19 \text{ \AA}$). No entanto, na literatura, a fase Nb_2Al é frequentemente considerada como a fase sigma (σ), com composição não homogênea, tal como no trabalho de Jorda et al. [Jorda, 1980] e Nourbakhsh et al. [Nourbakhsh, 1992], com variações nos parâmetros de rede a e c , em função da composição. Um incremento na quantidade de Al, aumenta o parâmetro c , diminuindo o parâmetro a .

Em relação aos picos da fase Al_3Nb , todos os planos foram identificados, porém os picos apresentaram ligeiras variações em relação à intensidade. Com relação à fase Nb_2Al , a grande maioria dos planos sofrem difração. Dos planos que não foram difratados, a maioria encontra-se na faixa de 45° a 90° , tais como: (202), (332), (113), (600), etc., todos com baixa intensidade de difração. Os planos não presentes e as variações na intensidade podem ser explicados pelo fato de não se utilizar material em forma de pó. No presente trabalho foram utilizadas amostras policristalinas, que podem difratar regiões com intensidade diferente das previstas. Outro fator que contribui para isso, é a ausência de homogeneidade na fase Nb_2Al . Variações no conteúdo de Nb ou Al levam a variações nos parâmetros da rede cristalina. Outra observação importante é a

existência de sobreposição de planos devido a elevada densidade de planos em ângulos de baixo valor. Os planos (202), (114) e (105) da fase Al_3Nb podem ser confundidos respectivamente com os planos (440), (113) e (620) da fase Nb_2Al . Ainda, os planos (312) e (512) da fase Nb_2Al , também podem ser confundidos respectivamente com planos (430) e (540) da fase $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$. Por outro lado, foram observadas ligeiras variações quanto à posição inicial dos planos difratados. A maior variação foi observada em ângulos maiores, na faixa de 60 a 90°.

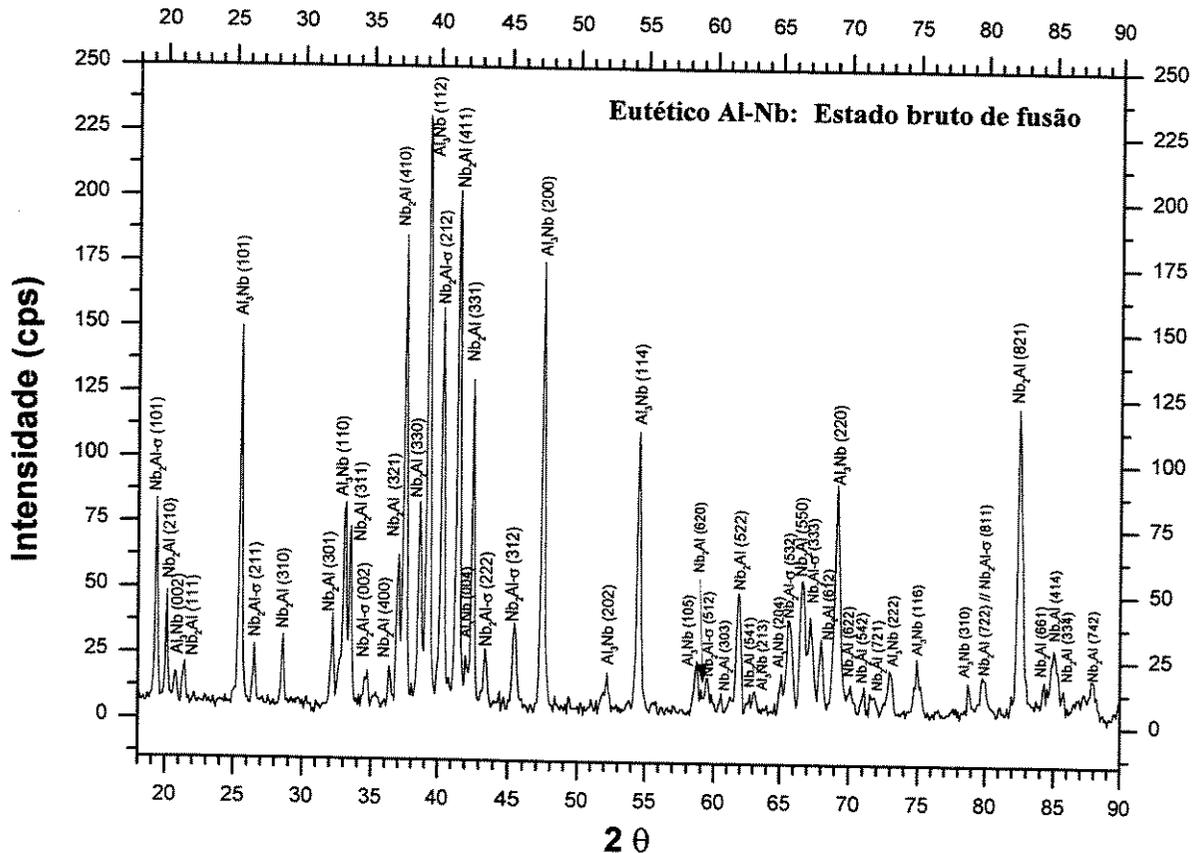


Figura 5.18. Análise por difração de raios-X da liga eutética Nb-Al, no estado bruto de fusão.

A análise de difração de raios-X de amostras processadas por solidificação direcional mostra características interessantes sobre o modo de solidificação das lamelas Al_3Nb e da matriz Nb_2Al . Como foi visto anteriormente, a solidificação direcional é obtida em condições próximas ao equilíbrio, contrário ao processamento por fusão a arco. Nesses dois casos, a direção de crescimento é a do fluxo de calor durante a solidificação, ou seja, a orientação dos planos

também é governada pela direção do fluxo de calor. Estudos mostram que existe uma tendência preferencial na orientação cristalográfica das fases, e tal tendência é diminuir a energia interfacial entre as fases, pois o processo de crescimento favorece a seleção de contornos de interface semicoerentes e de baixa energia. Estudos mostram que a orientação das lamelas durante o crescimento direcional varia de 8 a 12° no sistema Al-CuAl₂ [Elliott, 1977]. Tal variação na orientação tem sido associada à energia de contorno interfacial [Cantor, 1974], à influência que a direção de crescimento exerce sobre o crescimento das lamelas ou fibras [Germong, 1975], a um fator anisotrópico das fases [Cantor, 1974] e à densidade e tipo de defeitos da estrutura eutética.

A figura 5.19 mostra difratogramas das seções longitudinal e transversal da liga eutética solidificada direcionalmente. Nesses difratogramas, a grande maioria dos picos observados no estado bruto de fusão são eliminados quando a amostra é solidificada direcionalmente. O desaparecimento de tais picos, possivelmente está relacionado com o crescimento competitivo entre as fases e a mudanças na direção lamelar (defeitos ou falhas superficiais). No difratograma da amostra longitudinal, o hábito de crescimento da fase Nb₂Al (matriz) está associado aos planos (111), (320) e (423). Por outro lado, o hábito de crescimento da fase Al₃Nb está associado aos planos (114) e (220). Já o difratograma da amostra transversal apresenta picos preferenciais de crescimento da fase Nb₂Al, localizados nos planos (210) e (420). Porém, a fase Al₃Nb apresenta um único plano preferencial (004).

5.3 Análise dos Sistemas Nb-Al-X (X = Ti, Cu, Cr, Si e Ni)

A literatura registra diversos estudos (tabela 5.4) sobre o efeito de elementos de liga, X, no sistema Nb-Al, na forma Nb-Al-X. O objetivo principal desses estudos esteve concentrado em tentativas de modificar a estrutura cristalina ordenada tetragonal da fase Nb₂Al (D8_b) e da fase Al₃Nb (D0₂₂), para estruturas cúbicas do tipo L1₂. De acordo com tais estudos, a solubilidade máxima do elemento X, (X = Ni, Cu, Cr, Si e Ti), nas fases Al₃Nb e Nb₂Al, são aquelas apresentadas na tabela 5.4. Os limites de solubilidade apresentados na tabela foram determinados em temperaturas na faixa de 1.100 a 1.500°C [Hunt, 1968], [Zakharov, 1984], [Subramaniam, 1989] e [Hansen, 1970]. Entretanto, pouquíssima informação está disponível em relação ao efeito desses elementos na microestrutura de solidificação dessas ligas.

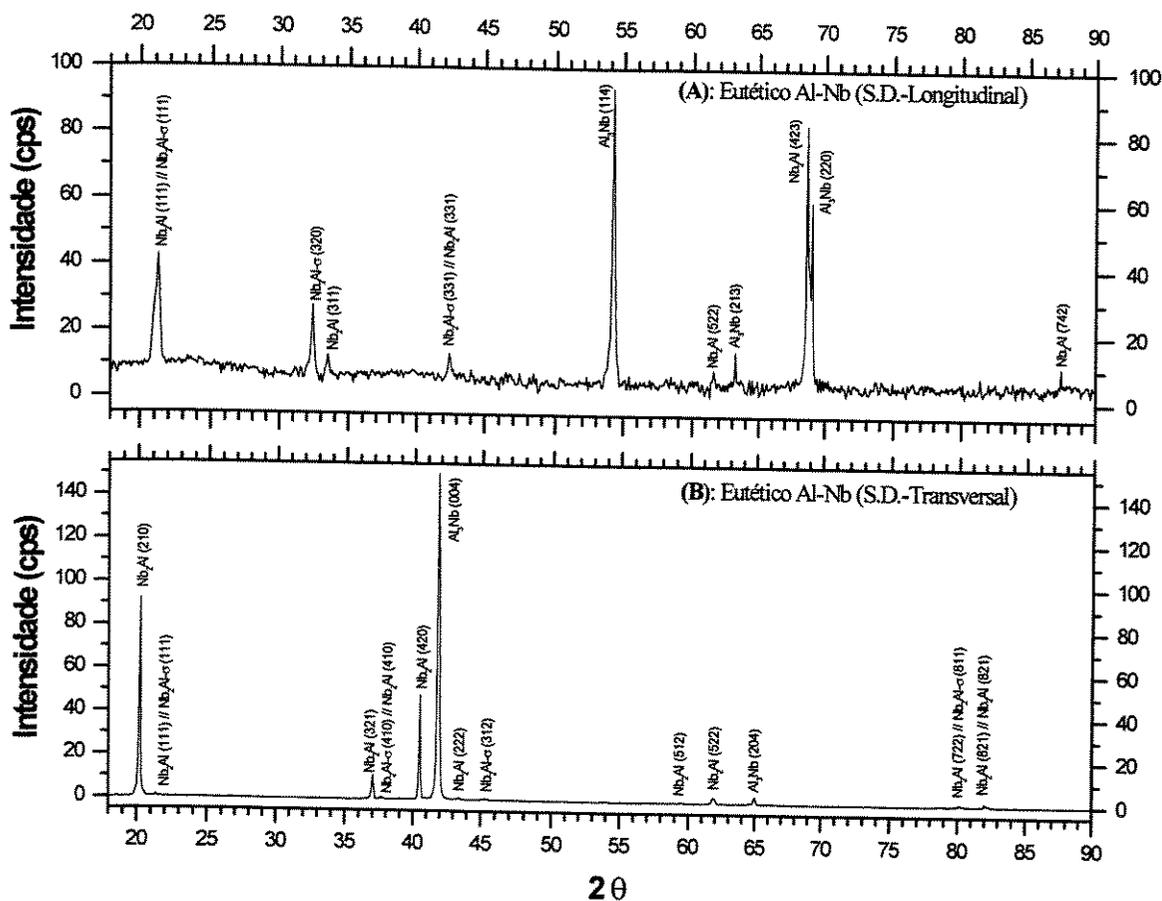


Figura 5.19. Difractogramas: a) amostra longitudinal, e b) amostra transversal, solidificadas direcionalmente.

Tabela 5.4. Limite de solubilidade de elementos de liga X (X = Ni, Cu, Cr, Si e Ti) nos compostos Al_3Nb e Nb_2Al , medidos em temperaturas na faixa de 1.100 a 1.500°C.

Solubilidade de X nos compostos Nb_2Al e Al_3Nb (% at.)				
Element. X	Fase σ - Nb_2Al	Al_3Nb	Observação	Referência
Ni	~ 8,0	< 1,5	Ni substitui Al	[Hunt, 1968], [Kumar, 1990]
Cu	~ 10,0	~ 5,0	Cu substitui Nb	[Hunt, 1968], [Villars, 1995]
Cr	~ 23,0	~ 5,0	Cr substitui Al	[Hunt, 1968], [Villars, 1995]
Si	< 1,5	< 1,0	Si substitui Al	[Villars, 1995], [Kumar, 1990]
Ti	~13,1 a 24,7	~5,0	Ti substitui Nb	[Villars, 1995],[Subramaniam, 1989]

5.3.1 Análise microestrutural no estado bruto de fusão do sistema Nb-Al-X, (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni)

Amostras no estado bruto de fusão foram obtidas em forno a arco, em condições não controladas. A análise das microestruturas mostrou morfologias bastante interessantes, onde o arranjo das fases exibe dependência da direção e da intensidade do fluxo do calor durante a solidificação, semelhante à liga eutética binária estudada nos itens anteriores.

A tabela 4.3 mostra a composição nominal das ligas avaliadas. A escolha dessas composições foi elaborada em função de dados da literatura e de experimentos preliminares, onde tentou-se manter a estrutura eutética estável após a adição de um terceiro elemento. Os primeiros resultados indicaram que altas taxas de solidificação resultaram em estruturas mais finas e vice-versa, o que é esperado durante a solidificação de ligas eutéticas regulares. As amostras foram obtidas pela fusão em cadinhos refrigerados, na qual a taxa de solidificação é elevada junto à superfície do cadinho e diminui de intensidade à medida que se aproxima do interior do lingote.

A figura 5.20 apresenta microestruturas típicas no estado bruto de fusão, obtidas em regiões próximas ao centro do lingote. A liga eutética Al_3Nb-Nb_2Al , sem a adição de elementos de liga (figura 5.20a), apresenta microestrutura do tipo eutético celular, onde nota-se a presença de estruturas lamelares. A formação de tal microestrutura deve-se à existência de uma zona de crescimento cooperativo, ZCC, e tal microestrutura corresponde a taxas de solidificação elevadas, o que resulta em superesfriamentos também elevados.

Ao adicionar-se elementos de liga aos elementos Al e Nb, foram observadas mudanças morfológicas. A figura 5.20b (Eutético + Ni) apresenta uma estrutura celular fina, constituída de lamelas na periferia e de estrutura fibrosa no centro. Observa-se também, uma terceira fase no interior das células. Através de EDS, identificou-se tal fase com composição 56,9Al-30,9Nb-12,2Ni ($Al_{4,6}Nb_{2,5}Ni$) em porcentagem atômica, que supostamente corresponderia ao composto Al_5Nb_2Ni (62Al-25Nb-13Ni), com estrutura cúbica (tipo Ll_2) [Schubert, 1964]. Como foi visto no capítulo 3, essa fase não foi confirmada por outros estudos [Markiv, 1966] e [Raman, 1965]. Por essa razão, no presente estudo, tal fase será considerada como a fase Laves (C14). A composição $Al_{4,6}Nb_{2,5}Ni$ está localizada em um extremo rico em Al da fase $AlNbNi$, no sistema Nb-Al-Ni.

Tal fase permite a formação de uma liga polifásica do tipo eutético ternário $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$.

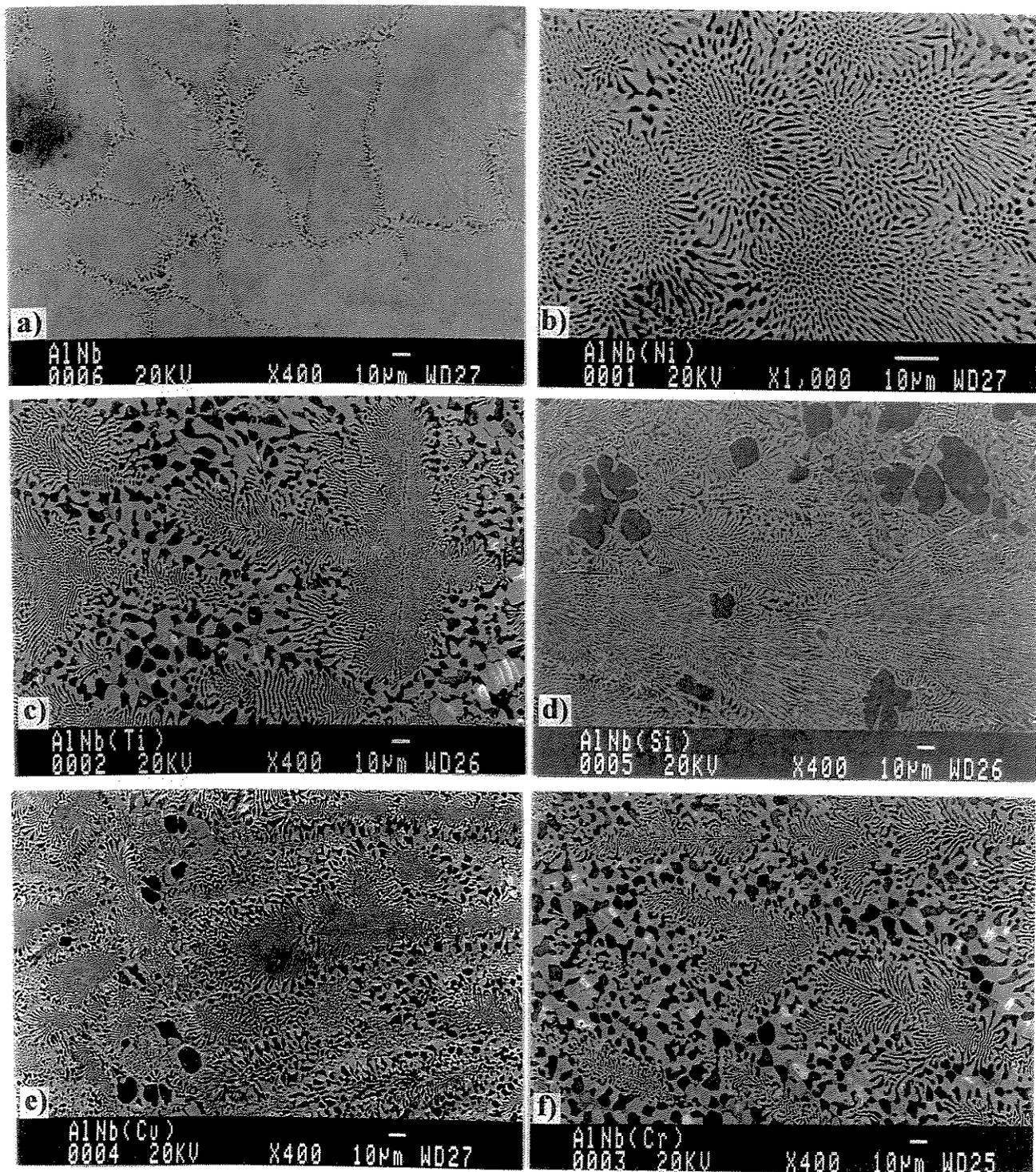


Figura 5.20. Microestruturas no estado bruto de fusão: a) eutético $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, b) eutético + Ni, c) eutético + Ti, d) eutético + Si, e) eutético + Cu, e f) eutético + Cr.

Por outro lado, a adição de titânio (Eutético + Ti) resultou na formação de uma microestrutura eutética dendrítica (figura 5.20c), tipicamente encontrada em lingotes solidificados sob elevadas taxas de resfriamento ou em ligas eutéticas com alto teor de impurezas. A partir da análise da microestrutura de solidificação, percebe-se que houve segregação de soluto de longo alcance, devido à existência de uma região de contorno grosseira, necessária para ajustar as frações volumétricas das fases. Este tipo de microestrutura foi também observado após a adição de cobre e cromo. Em relação à adição de silício, obteve-se uma microestrutura (figura 5.20d) do tipo hipereutética, mostrada na tabela 5.5, indicando que o crescimento ocorreu fora da ZCC.

5.3.2 Análise microestrutural de amostras solidificadas direcionalmente do sistema Nb-Al-X, (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni).

Em estudo anterior, constatou-se que a microestrutura eutética Al_3Nb-Nb_2Al exibe arranjo lamelar e é fortemente dependente da taxa de crescimento [Trevisan, 1997]. Constatou-se também, que o aumento da taxa de solidificação leva à diminuição dos espaçamentos lamelares. No presente trabalho, o crescimento direcional das amostras eutéticas e próximas à eutética (pela adição de elementos de liga), foi realizado utilizando uma única taxa de crescimento (2,0 cm/h). Sob tais condições, o crescimento eutético ocorreu em condições próximas ao equilíbrio (baixo super-resfriamento interfacial), o que permitiu produzir microestruturas alinhadas e regulares. No caso da liga Al_3Nb-Nb_2Al , a morfologia dominante foi a estrutura lamelar, quase livre de defeitos, embora regiões com morfologia fibrosa foram também formadas.

A figura 5.21 apresenta microestruturas obtidas da solidificação direcional da liga eutética Al-Nb com adições de Ti, Cu, Cr, Si e Ni. Os resultados obtidos indicam que os três primeiros elementos (Ti, Cu e Cr) levaram à degeneração completa da estrutura eutética regular, inicialmente formada pelas fases Al_3Nb e Nb_2Al . O elemento que produziu a maior degeneração foi o Cr, seguido do Cu e, finalmente o Ti. A liga eutética com Ti apresentou uma morfologia eutética com menor volume de defeitos, caracterizando-se pela formação de colônias de células eutéticas, formadas por lamelas. Além disso, a adição desse elemento levou à ocorrência de transições do tipo lamelar-fibroso. Por outro lado, na liga eutética com adição de Cu, foi também observada a transição lamelar-fibroso, e tais fibras, com caráter pouco regular, foram envolvidas

por fases primárias. Já no caso da liga eutética com Cr, a morfologia é mais irregular, com pequena fração de estrutura eutética e presença expressiva de fases primárias. No caso da adição de Si, a morfologia sofreu mudanças em relação à eutética formada pelos elementos Al e Nb. Nesse caso, ao contrário de lamelar, obteve-se a estrutura globular com presença da fase primária Al_3Nb . As transições da morfologia lamelar para fibrosa ou globular, provavelmente estão associadas com o tipo e a quantidade de elementos de liga adicionados, assim como pelo superesfriamento constitucional, devido à rejeição de soluto, que provoca a instabilidade da interface sólido/líquido. Por outro lado, a formação de colônias de células é resultado do ajuste das frações volumétricas das fases. A análise microestrutural de amostras com o elemento Ni, que mostra uma estrutura bastante regular do tipo eutética ternária, Nb_2Al Al_3Nb - $AlNbNi$, será estudada no item seguinte.

Ao contrário da adição de Ni, os elementos Cr e Cu também formaram a fase de Laves, porém, em proporções muito inferiores para serem consideradas importantes. Da mesma forma, proporções muito inferiores de fases desconhecidas foram encontradas em amostras com Si, na condição bruta de fusão e solidificada direcionalmente. Porém, com Ti não foram encontradas outras fases, possivelmente pela elevada solubilidade de Ti nas fases Al_3Nb e Nb_2Al . A tabela 5.5, mostra a solubilidade máxima dos elementos X (Ni, Ti, Cr, Cu e Si) nas fases Nb_2Al e Al_3Nb , assim como a formação de outras fases.

Tabela 5.5. Solubilidade do elemento X (X = Ni, Ti, Cr, e Si) nas fases Al_3Nb e Nb_2Al em amostras referentes à tabela 4.3.

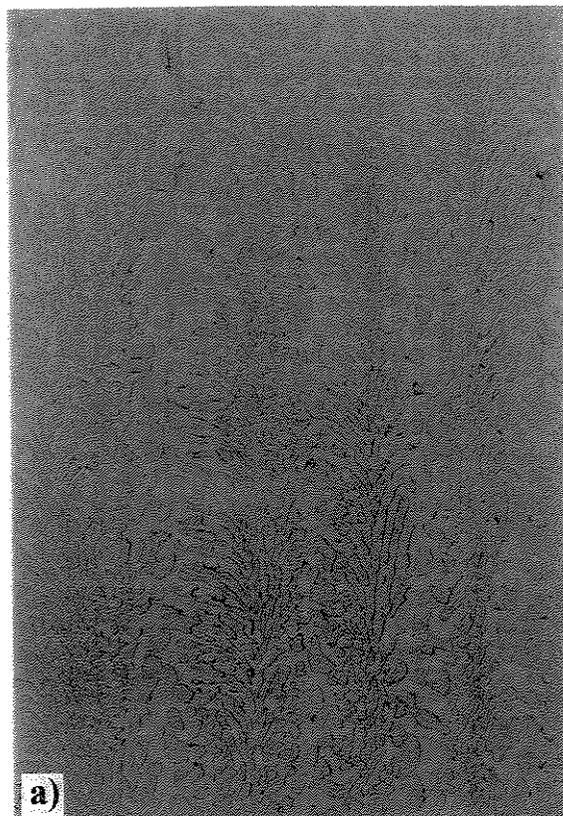
Fase	Solubilidade de X nas fases Al_3Nb e Nb_2Al do eutético Nb-Al (% at.)				
	Ni	Ti	Cr	Cu	Si
Nb_2Al	0,33	5,37	3,73	0,52	1,09
Al_3Nb	0,30	2,11	0,84	1,44	0,00
Outras fases:					
Laves	$Al_{4,7}Nb_{2,5}Ni^*$	--	$Al_{2,1}Nb_{1,4}Cr$	$Al_{3,7}Nb_{2,1}Cu$	--
Não identificada					$Nb_{3,1}Al_{1,3}Si^{**}$
Não identificada					$Nb_{4,6}Si_{2,2}Al^{***}$
Não identificada					$Al_{7,2}Nb_{4,8}Si^{***}$

* Forma: eutético ternário com as fases Al_3Nb e Nb_2Al .

** Fase em pequena quantidade que poderia corresponder à fase $Al_3Nb_{10}Si_3$.

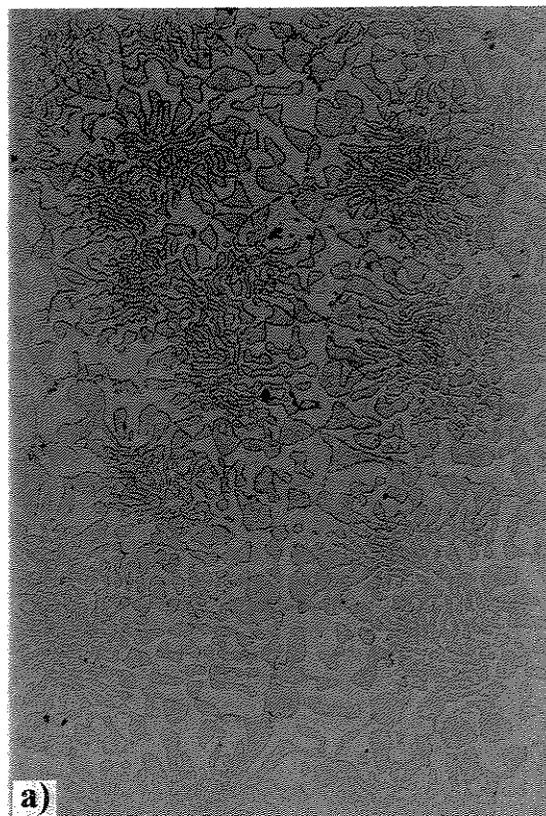
*** Fase em pequena quantidade não identificada.

Longitudinal

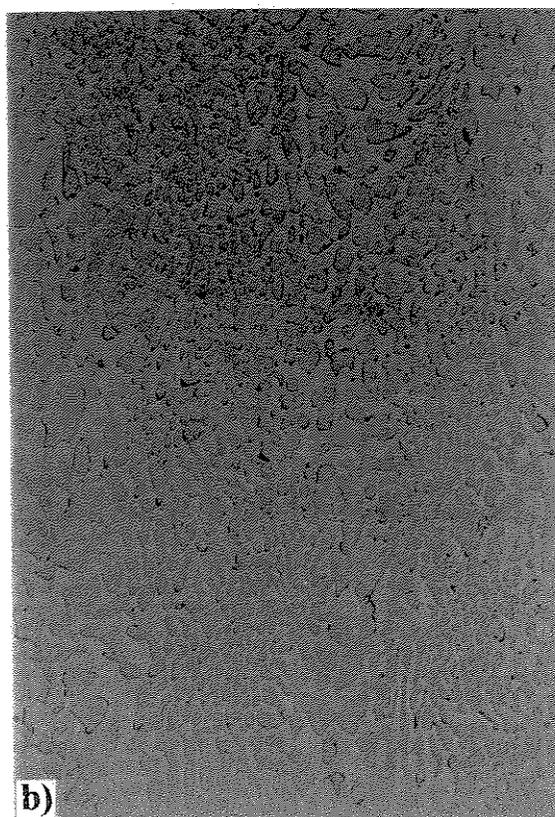


a)

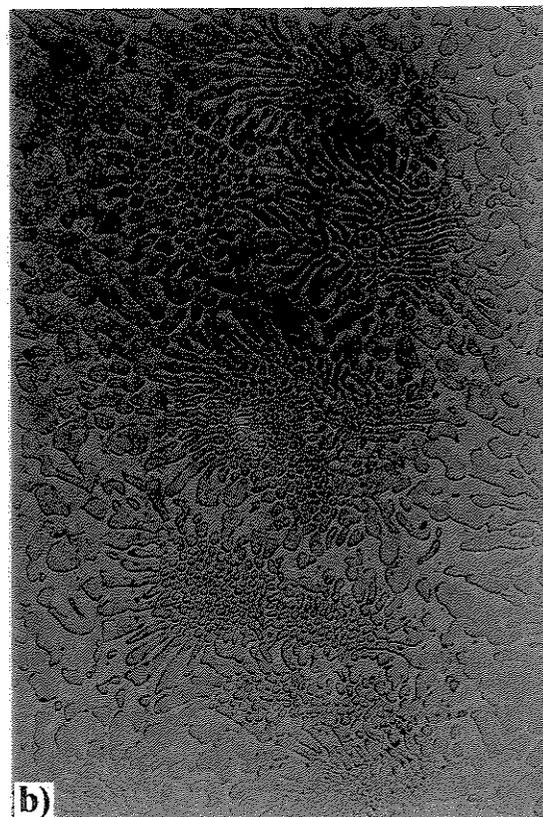
Transversal



a)

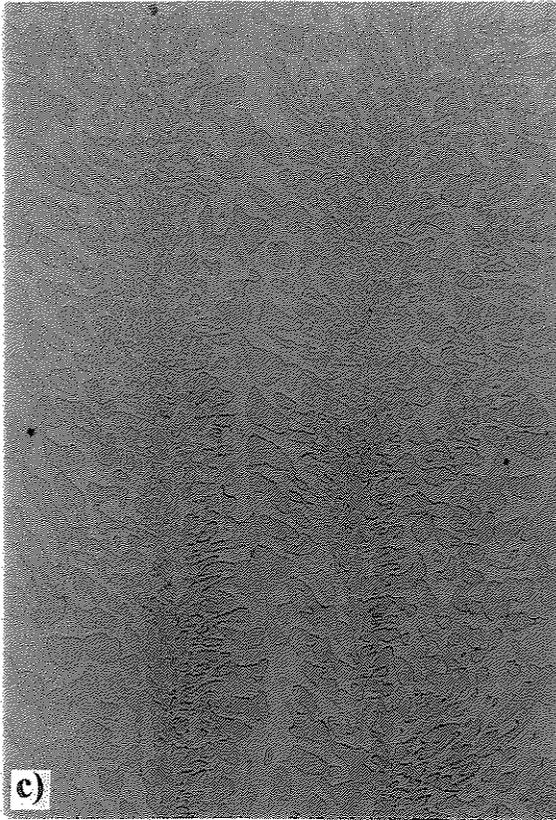


b)

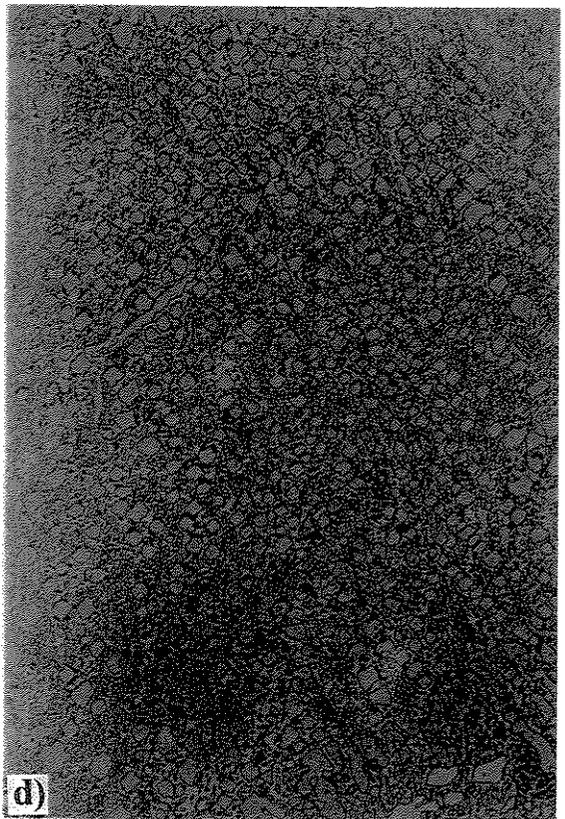
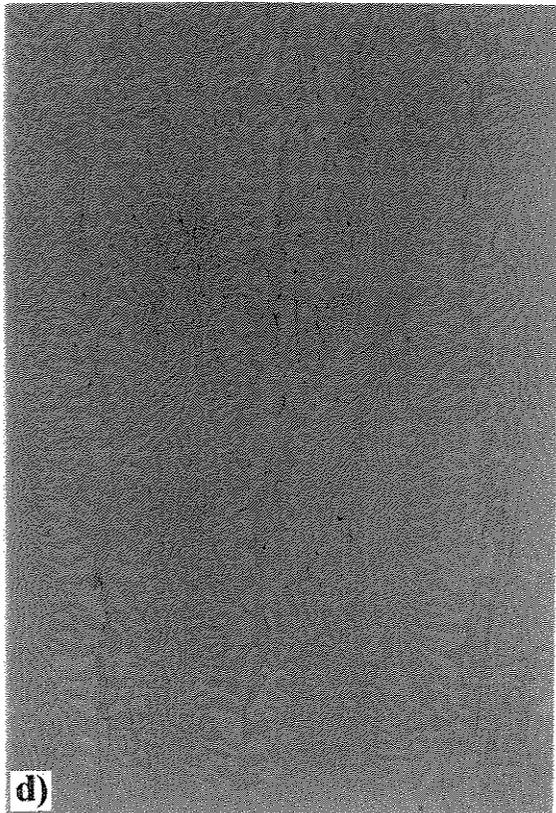
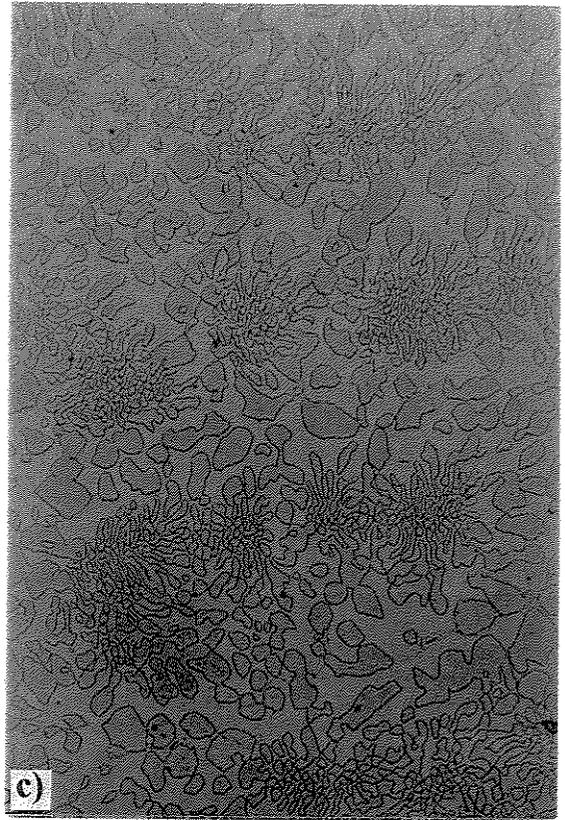


b)

Longitudinal



Transversal



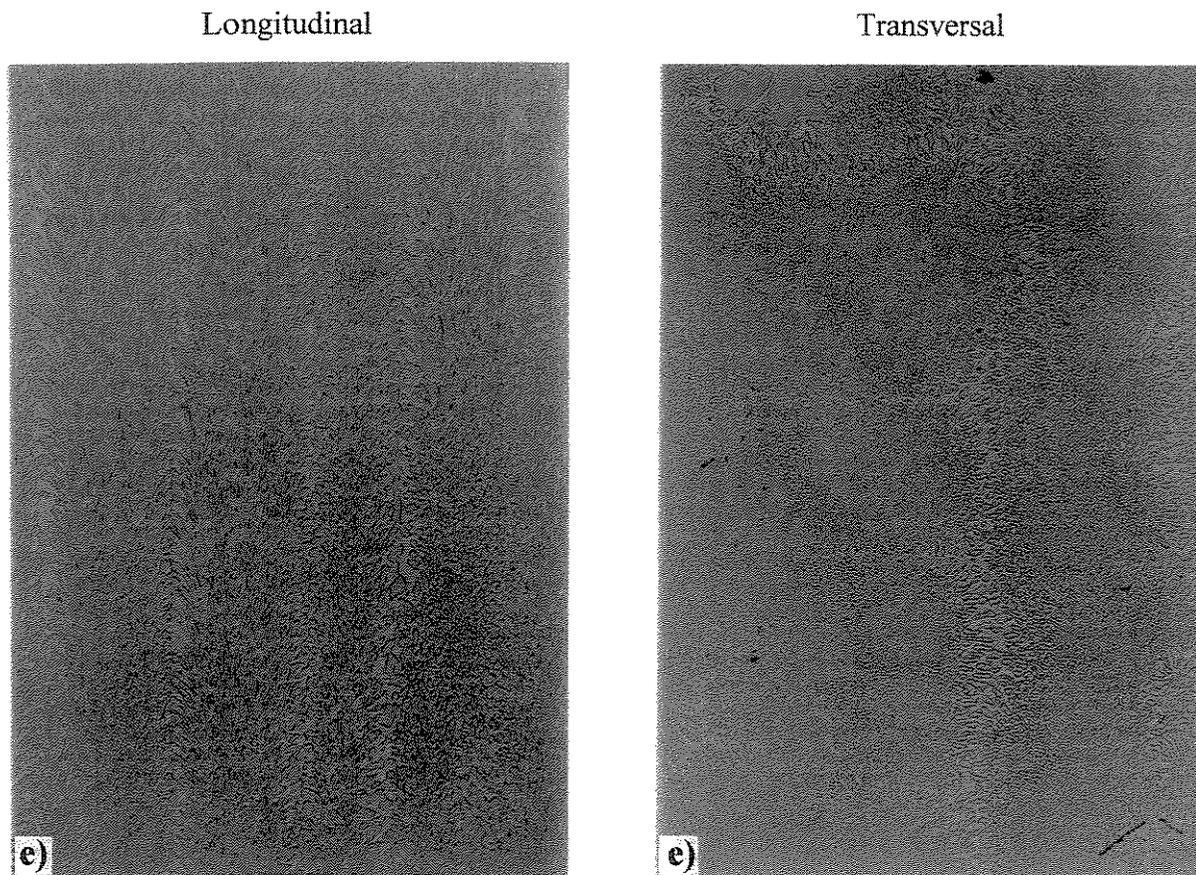


Figura 5.21. Microestruturas longitudinais e transversais obtidas de composições próximas à eutética, solidificadas direcionalmente: a) eutético + Ti, b) eutético + Cu, c) eutético + Cr, d) eutético + Si, e e) eutético + Ni (20 μm —).

5.4 Sistema Nb-Al-Ni

Os resultados anteriores mostraram que a adição de Ni modifica a morfologia lamelar do eutético binário $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, para uma morfologia fibrosa. Tal transição permite a obtenção de uma estrutura eutética ternária, $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$. No presente item, será estudada a influência da taxa de crescimento no eutético ternário através da técnica de solidificação direcional. No entanto, a possível existência da fase com composição 56,9Al-30,9Nb-12,2Ni ($\text{Al}_{4,6}\text{Nb}_{2,5}\text{Ni}$), que supostamente corresponderia à fase $\text{Al}_5\text{Nb}_2\text{Ni}$ de estrutura cúbica ($L1_2$), será analisada através de difração de raios-X.

Com a finalidade de observar a evolução microestrutural do eutético ternário através de adições de Ni ao eutético binário, foram preparadas várias ligas (a, b, c, d, e, e f) do sistema Nb-

Al-Ni, que são mostradas na tabela 4.4. As microestruturas das mesmas são mostradas na figura 5.22. A escolha dessas composições foi em função de experimentos preliminares. A obtenção das ligas foi em forno a arco voltáico, ou seja, a solidificação das ligas foi em condições não controladas. Os primeiros resultados microestruturais mostram que a adição de Ni ao eutético Nb-Al leva a um refino da microestrutura, com modificação da morfologia lamelar para fibrosa. Tal transição também é observada no trabalho de Smith [Smith, 1992], com adição de 2,0% de Ni, em átomos.

Um fato interessante observado nessa transição morfológica é ilustrada na figura 5.22. Observa-se que à medida que aumenta a quantidade de Ni no eutético Al_3Nb-Nb_2Al , as lamelas das células gradualmente são degeneradas até a obtenção de uma estrutura totalmente fibrosa (liga ternária). No entanto, maiores adições de níquel em quantidades constantes de Nb e Al, promovem a formação de fases primárias dendríticas. A liga A, com 1,0% em peso de Ni, figura 5.22a, apresenta um contorno celular mais grosseiro devido à presença de uma fase cinza, rica em Al, porém as lamelas de cor branca e preta ainda persistem no interior da célula. Na liga B, com 2,0% em peso de Ni (figura 5.22b), observa-se o contrário à figura 5.22a, pois a morfologia lamelar agora é encontrada nos contornos das células e a morfologia fibrosa no interior das células. Isso mostra um aumento progressivo da estrutura fibrosa com aumento de Ni. Na liga C, com 2,6% de Ni em peso (figura 5.22c), observa-se que a microestrutura é totalmente constituída de células do tipo fibroso. No entanto, a liga D com 3,0% de Ni (figura 5.22d), exhibe a formação das primeiras fases cinzas, ricas em Ni. A presença dessa fase primária dendrítica é mais acentuada à medida que aumenta a quantidade de Ni no eutético Al_3Nb-Nb_2Al , (figura 5.22e). A formação dessa fase é consequência do excesso de soluto na estrutura eutética ternária.

A solidificação direcional de liga C, com 2,6 % em peso de Ni, resultou em estruturas alinhadas, porém, com mudanças na morfologia em comparação com a liga eutética binária Al_3Nb-Nb_2Al . A liga C apresenta uma estrutura bastante regular da liga eutética ternária $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$, na qual as três fases estão uniformemente arranjadas na forma de fibras. No corte transversal, a liga é constituída de uma estrutura fibrosa, enquanto o corte longitudinal exhibe fibras deformadas de curto comprimento. A formação da terceira fase indica que a quantidade do níquel adicionado (2,42 %at) à liga binária Al-Nb, excedeu o limite de solubilidade das fases Nb_2Al e Al_3Nb . De acordo com o diagrama de fases ternário Nb-Al-Ni [Villares, 1995], a solubilidade do níquel em Nb_2Al é menor que 1,5% e próximo a 8,0% na fase Al_3Nb . Entretanto,

medições de EDS indicam que o nível de níquel nessas fases, na condição solidificada direcionalmente, está totalmente abaixo dos citados na tabela 5.4. A formação da terceira fase é atribuída à rejeição do excesso de átomos de níquel na liga binária, que promove a formação da nova fase ternária.

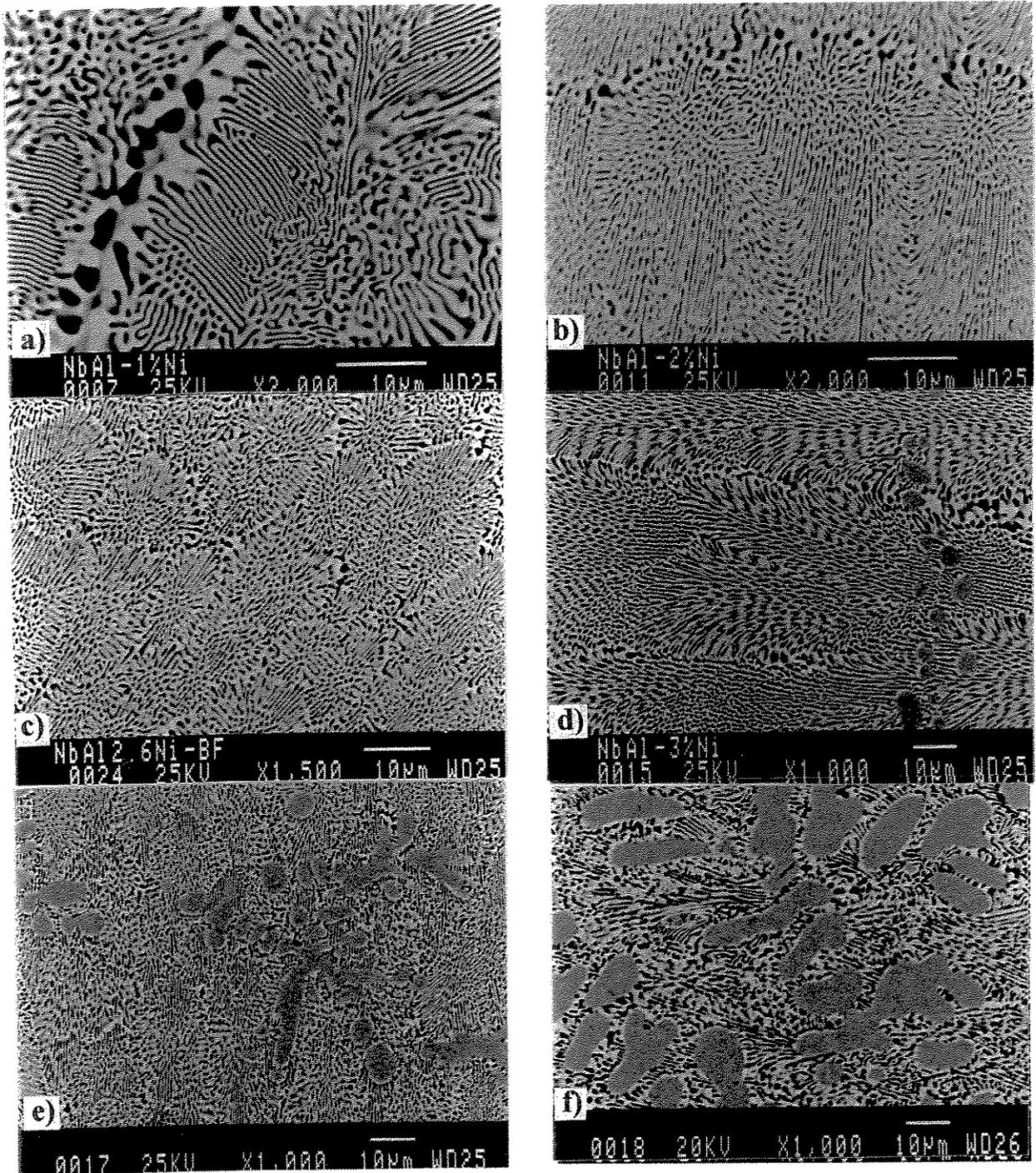


Figura 5.22. Microestruturas de amostras no estado bruto de fusão do eutético $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ com a adição de: a) 1,0% Ni; b) 2,0% Ni; c) 2,6% Ni; d) 3,0% Ni; e) 3,7% Ni; e f) 5,0% Ni.

A relação entre taxa de crescimento e espaçamento de fases é um aspecto significativo do crescimento eutético. De acordo a Jackson e Hunt [Jackson, 1966], o inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento (V) e o espaçamento entre as fases (λ) são linearmente dependentes, e geralmente, os resultados experimentais obedecem a relação $\lambda^2 V = Cte$. Na figura 5.23 é apresentado o espaçamento entre as fases em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento. Pode-se observar que no caso da liga eutética ternária, a evolução do espaçamento das fibras entre duas fases adjacentes: Al_3Nb-Nb_2Al , $Nb_2Al-AlNbNi$ e $Al_3Nb-AlNbNi$ respectivamente, com a taxa de crescimento, se ajusta à equação clássica de Jackson e Hunt com algumas restrições. Provavelmente, isso está relacionado ao arranjo complexo das fases na microestrutura eutética ternária, o que impede a obtenção de medidas mais precisas do espaçamento entre as fases. Entretanto, Ruggiero e Rutter [Ruggiero, 1998] que trabalharam com a liga eutética ternária $Cd-In-Sn$, mostraram que através de um ajuste linear é possível obter a relação $\lambda^2 V = constante$.

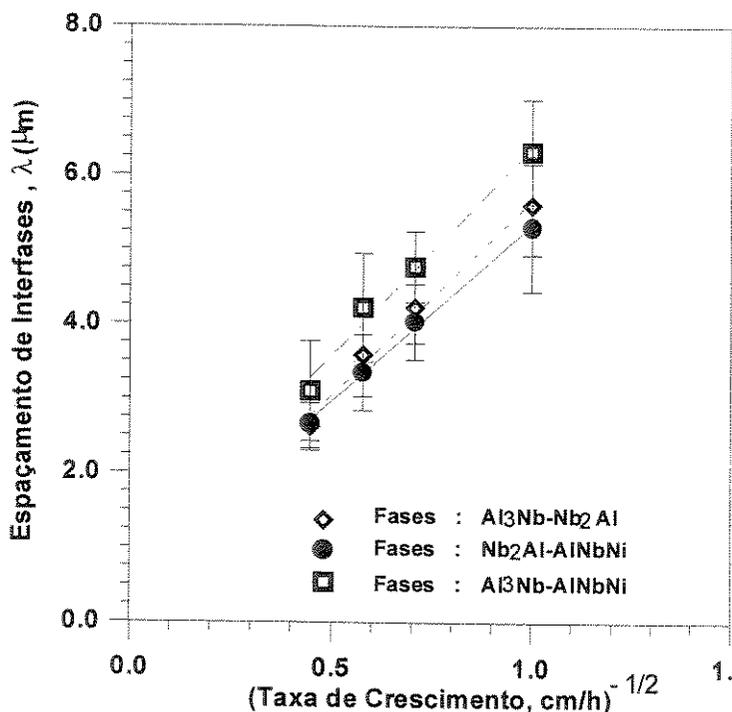
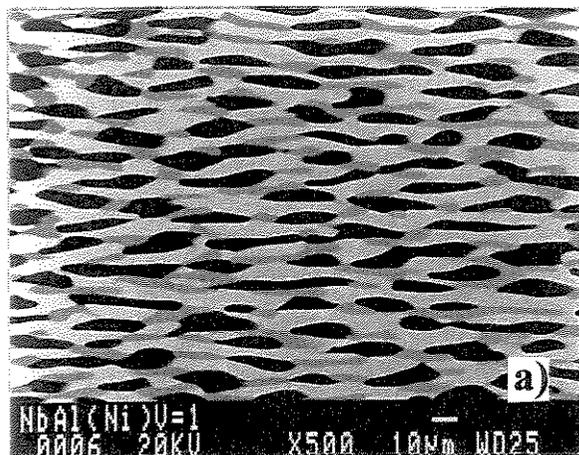


Figura 23. Evolução do espaçamento entre as fases em função do inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

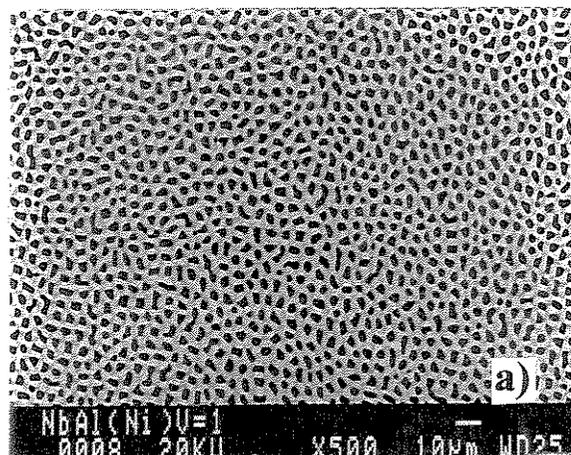
A figura 5.24 apresenta microestruturas eutéticas do sistema $Nb-Al-Ni$, que correspondem a taxas de crescimento de 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 cm/h. Uma observação bastante interessante é que a

microestrutura eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$, é fortemente dependente da taxa de crescimento, pois o aumento dessa produz a diminuição nos espaçamentos fibrosos (corte longitudinal) e um refino no arranjo microestrutural (corte transversal). Sob taxas de crescimento de 1,0 e 2,0 cm/h, as microestruturas foram totalmente regulares, exibindo um arranjo alinhado das três fases, indicando que a frente de solidificação foi mantida plana durante o processo. Sob baixas taxas de crescimento, o tempo para a difusão à frente da interface sólido/líquido é maior, implicando em um fluxo atômico mais intenso, e dessa maneira, grandes quantidades de átomos podem ser redistribuídas no mesmo período de tempo. Transportes de massa mais intensos e distâncias de difusão maiores levam a um crescimento cooperativo mais efetivo, resultando em maior espaçamento entre as fases. Sob taxas de crescimento de 3,0 e 5,0 cm/h, obteve-se a formação de colônia de células eutéticas, possivelmente devido a um ajuste na fração volumétrica das fases e à existência de uma segregação de soluto de longo alcance, na direção dos contornos das células. A formação de colônia de células eutéticas é resultado do superesfriamento constitucional à frente da interface sólido/líquido, provocado por efeitos combinados da rejeição de impurezas das fases em solidificação, da taxa de crescimento e do gradiente térmico imposto à interface sólido/líquido. Nessas condições, a interface sólido/líquido plana torna-se instável e é transformada em uma interface do tipo celular. Outro fato interessante relacionado à solidificação direcional da liga eutética ternária, é que não foi observada perda de alumínio durante o processo, como foi o caso da liga eutética binária. Isso sugere que o termotransporte de alumínio existente na liga eutética $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ é inibido pela adição do terceiro elemento (Ni), devido à formação da terceira fase AlNbNi e o surgimento de uma nova estrutura ternária.

Longitudinal



Transversal



Longitudinal

Transversal

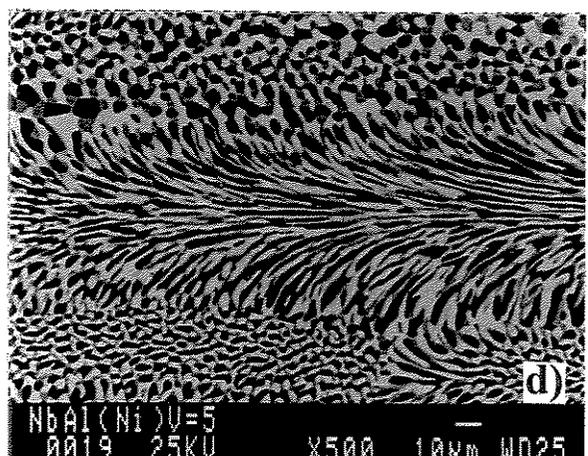
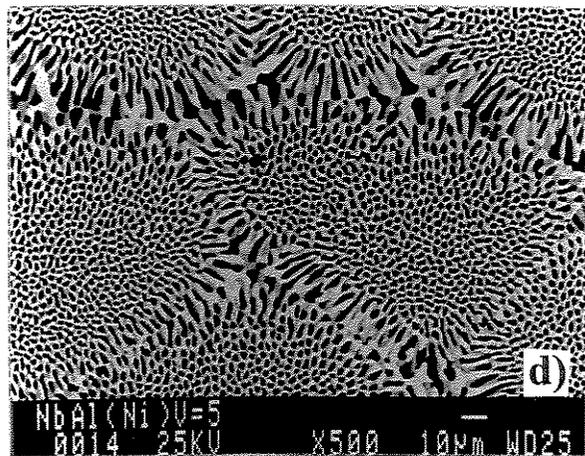
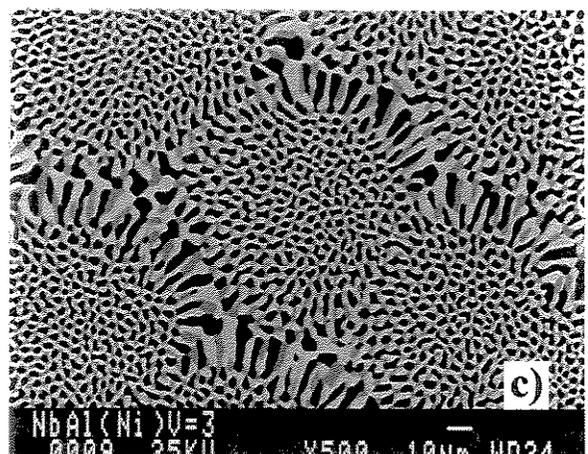
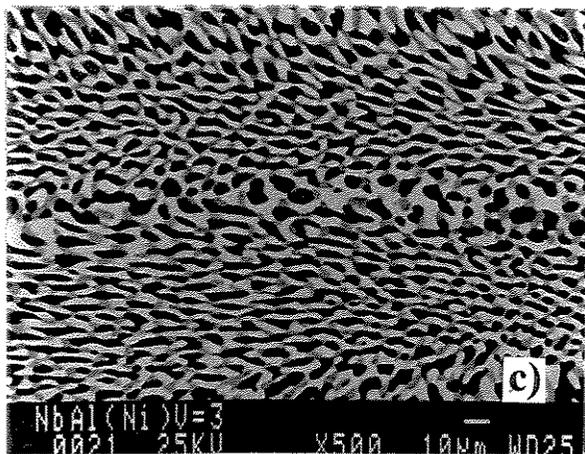
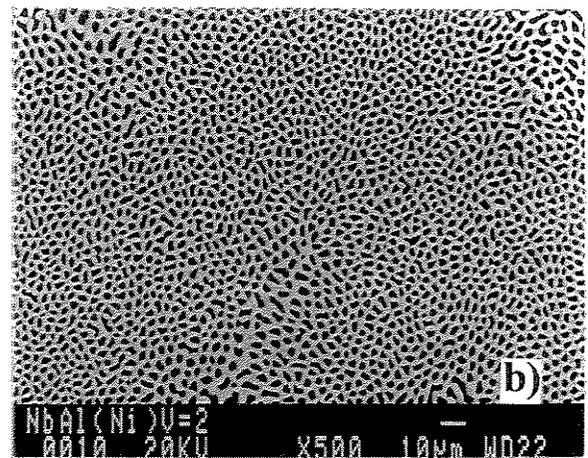
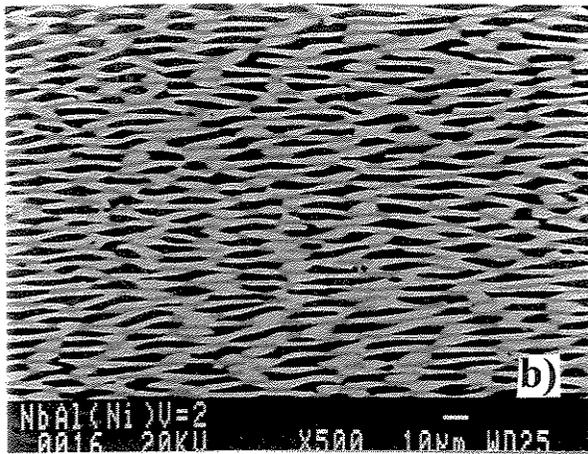


Figura 5.24. Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) de microestruturas eutéticas ternárias $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ obtidas por solidificação direcional sob taxas de: a) 1,0; b) 2,0; c) 3,0 e d) 5,0 cm/h.

A figura 5.25 mostra o resultado do aumento da taxa de crescimento. Inicialmente, utilizou-se a taxa de 1,0 cm/h, que rapidamente foi aumentada para 18,0 cm/h. O resultado dessa variação é um processo de degeneração do crescimento eutético. Através da microscopia óptica não foi possível revelar claramente a existência da terceira fase, AlNbNi. Em taxas de 1,0 cm/h, a estrutura eutética consiste de três fases sólidas com um arranjo regular, que é resultado de um crescimento estável e cooperativo, obtido com uma interface sólido/líquido plana. Entretanto, mudanças na taxa de crescimento podem levar à suspensão do crescimento estável. Com o aumento da taxa de crescimento, a estrutura eutética regular é progressivamente substituída por colônias de células eutéticas e fase primária, como resultado da combinação de superesfriamento constitucional e crescimento fora da zona cooperativa (figuras 5.25b-e). A figura 5.25f mostra a microestrutura eutética crescida sob taxa de 18,0 cm/h. A microestrutura resultante é mais refinada e irregular, indicando que o crescimento ocorre em condições instáveis, onde a interface sólido/líquido não é mais plana. Outra observação é que a degeneração não ocorre repentinamente, mas por etapas. O processo é marcado pelo aparecimento de células eutéticas, seguido por sua ramificação e diminuição até alcançar um tamanho crítico onde tornam-se instáveis, ocorrendo a completa degeneração da estrutura eutética.

Semelhante ao eutético binário, observou-se que a fração volumétrica das fases constituintes do eutético ternário varia em função da taxa de crescimento durante a solidificação direcional. Observa-se na tabela 5.6 que a fração volumétrica da fase AlNbNi diminui quando se aumenta a taxa de crescimento. Isso, possivelmente, tem relação com o crescimento cooperativo, pois baixas taxas de crescimento permitem um transporte mais efetivo de massa, gerando maior rejeição do soluto Ni.

Tabela 5.6. Porcentagem das fases Al₃Nb, Nb₂Al e AlNbNi, para diferentes taxas de solidificação.

Taxa →	1,0 cm/h		2,0 cm/h		3,0 cm/h		5,0 cm/h	
Fase	% Vol.	D _m						
Al ₃ Nb	35,47	0,49	36,15	0,49	36,34	0,92	37,37	0,73
Nb ₂ Al	43,43	0,59	43,13	0,51	43,26	0,74	43,83	0,74
AlNbNi	21,10	0,45	20,72	0,62	20,40	0,98	18,80	0,79

D_m = Desvio padrão.

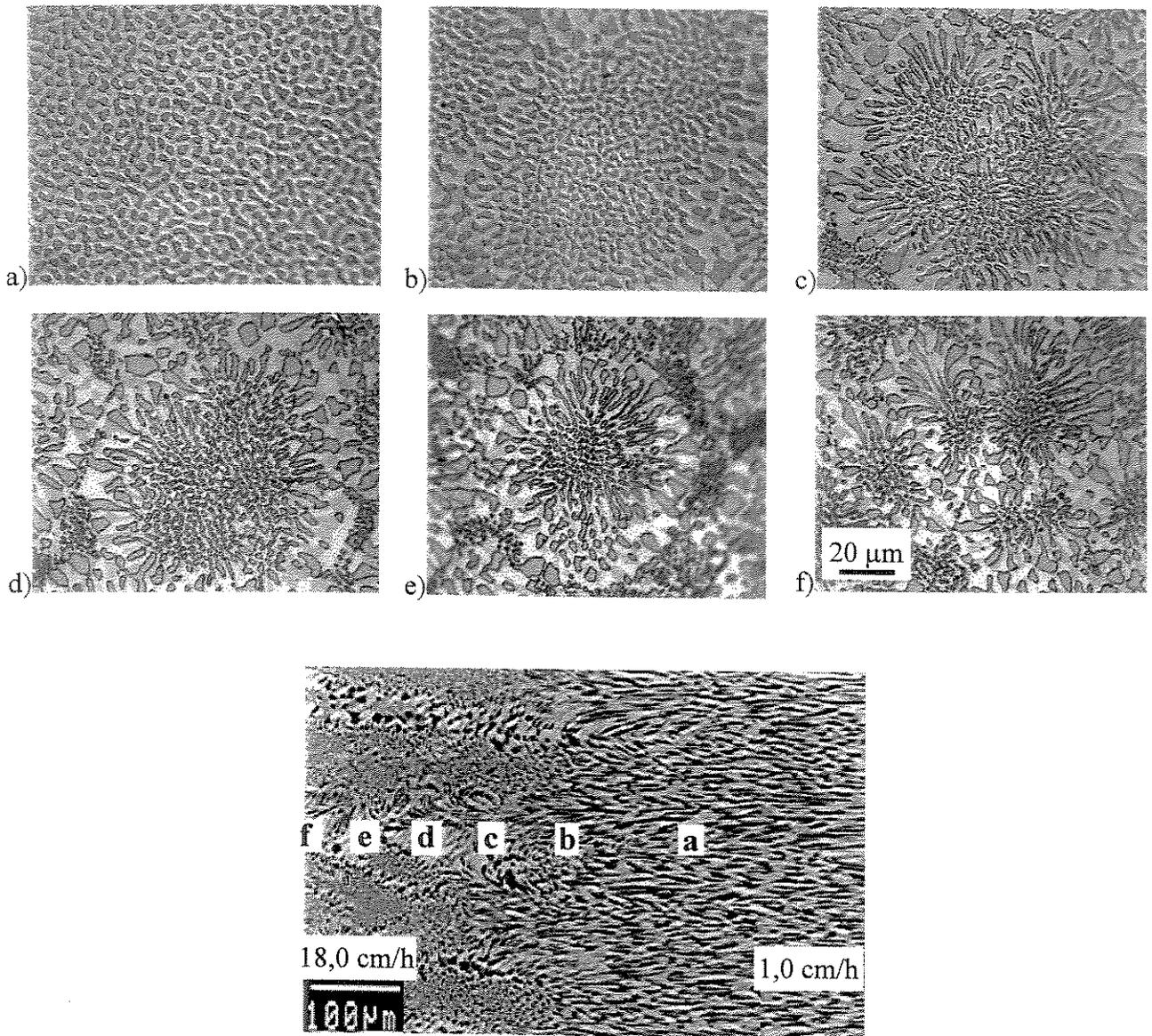


Figura 5.25. Evolução microestrutural com o aumento da taxa de crescimento: a) crescimento regular 1,0 cm/h, b-e) evolução eutética de regular a irregular, e f) eutético irregular 18,0 cm/h.

De forma semelhante à liga eutética binária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$, foram realizadas as análises de composição através de EDS no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD) da liga eutética ternária e das fases constituintes do eutético. Analisando-se os resultados da tabela 5.7, percebe-se novamente que existe variação entre a composição prevista e a experimental da liga eutética. Isso possivelmente está relacionado às condições de solidificação. Amostras no estado bruto de fusão exibem um crescimento rápido e instável da estrutura eutética. A estrutura das amostras solidificadas direcionalmente crescem de maneira estável e tem um tempo maior

para a redistribuição de soluto. Outra diferença bastante notável é em relação ao conteúdo de Al, que é maior que a composição nominal. Isso não deveria ocorrer, visto que o alumínio é o primeiro elemento a sofrer perda de massa, sugerindo um aumento de massa no elemento nióbio. Tais diferenças, possivelmente estão relacionadas à precisão da análise química do MEV e às grandes diferenças no ponto de fusão, número atômico e na energia eletrônica dos elementos Al, Nb e Ni. Os resultados obtidos mostram que a estrutura eutética ternária é constituída de três fases que apresentam diferentes tons: a cor cinza identifica a fase AlNbNi, rica em Al; a cor clara identifica a fase Nb₂Al e a cor escura identifica a fase Al₃Nb. A análise de composição das fases presentes na liga ternária, tabela 5.8, permite observar que a solubilidade de Ni nas fases Al₃Nb e Nb₂Al na condição eutética, novamente está bem abaixo dos limites apresentados pelos diagramas ternários do sistema Nb-Al-Ni, como é visto na tabela 5.4.

Tabela 5.7. Análise de composição por EDS da liga eutética Nb-Al-Ni, no estado bruto de fusão (BF) e solidificada direcionalmente (SD).

Elemento	Nominal		EDS/BF			EDS/SD		
	%at	%w	% at.	% peso	D _m *	% at.	% peso	D _m *
Nb	40,40	69,00	38,25	66,95	0,64	37,10	65,78	0,89
Al	57,18	28,39	59,09	30,08	0,79	59,93	30,90	0,96
Ni	2,42	2,61	2,66	2,97	0,16	2,97	3,33	0,15
Total	100	100	100,0	100,0		100,0	100,00	

*D_m = Desvio padrão.

Tabela 5.8. Composição química de fases Al₃Nb, Nb₂Al e AlNbNi, presentes na estrutura eutética ternária.

Elemento	Fase: Al ₃ Nb			Fase: Nb ₂ Al			Fase: Cinza		
	%w	%at	D _m	%w	%at	D _m	%w	%at	D _m
Al	47,77	75,80	0,43	17,32	41,79	1,53	29,99	56,89	0,55
Nb	51,80	23,89	0,45	82,32	57,82	1,56	56,00	30,88	0,64
Ni	0,43	0,31	0,11	0,36	0,39	0,22	14,01	12,23	0,58
Total	100	100		100	100		100	100	

D_m = Desvio padrão.

Através da figura 5.26, observa-se que a composição química do Ni ao longo de lingotes solidificados direcionalmente manteve-se constante. No entanto, a perda de Al é minimizada consideravelmente quando comparado à liga binária do sistema Nb-Al. Isso deve-se principalmente ao surgimento da terceira fase (AlNbNi) rica em Al e pela mudança na morfologia de lamelar para fibrosa.

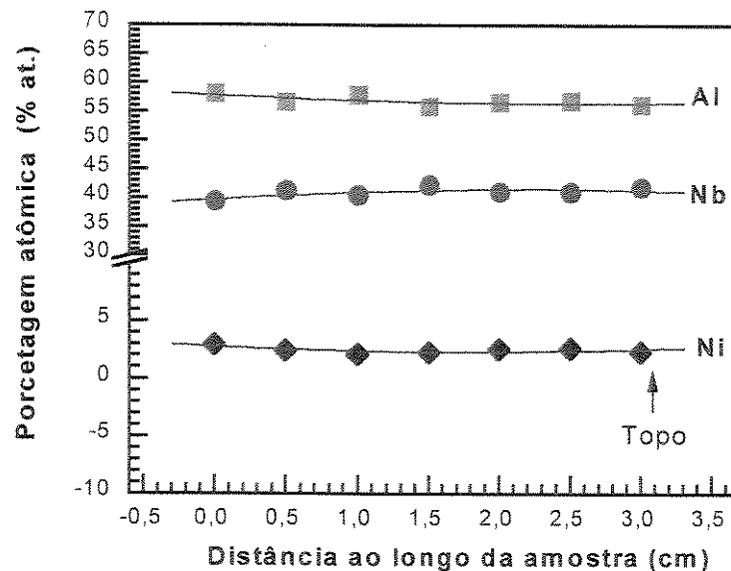


Figura 5.26. Perfil de composição ao longo do lingote eutético ternário.

Na figura 5.27 é observada a microestrutura longitudinal de uma amostra processada direcionalmente em 2,0 cm/h, e as distribuições dos elementos Al, Nb e Ni. Neste caso, a maior concentração do Nb está na fase Al_3Nb . No caso do Al, a maior concentração está nas fases Al_3Nb e AlNbNi. O Ni concentra-se na fase AlNbNi, estando quase ausente nas fases Al_3Nb e Nb_2Al .

Com a finalidade de verificar a natureza da terceira fase formada na liga eutética ternária ($Al_{4,7}Nb_{2,5}Ni$), foram preparadas duas ligas com composição $Al_{54,4}Nb_{33,3}Ni_{12,3}$ ($Al_{4,5}Nb_{2,7}Ni$) e $Al_{55,7}Nb_{32,5}Ni_{11,5}$ ($Al_{4,8}Nb_{2,8}Ni$), (tabela 4.4). A liga 11 ($Al_{4,5}Nb_{2,7}Ni$) foi submetida a tratamento térmico por 24 horas em 1.100°C. A liga 13 ($Al_{4,8}Nb_{2,8}Ni$) foi analisada sem tratamento térmico. Ambas as ligas foram submetidas à difração de raios-X na faixa de 20 a 100°, na condição policristalina.

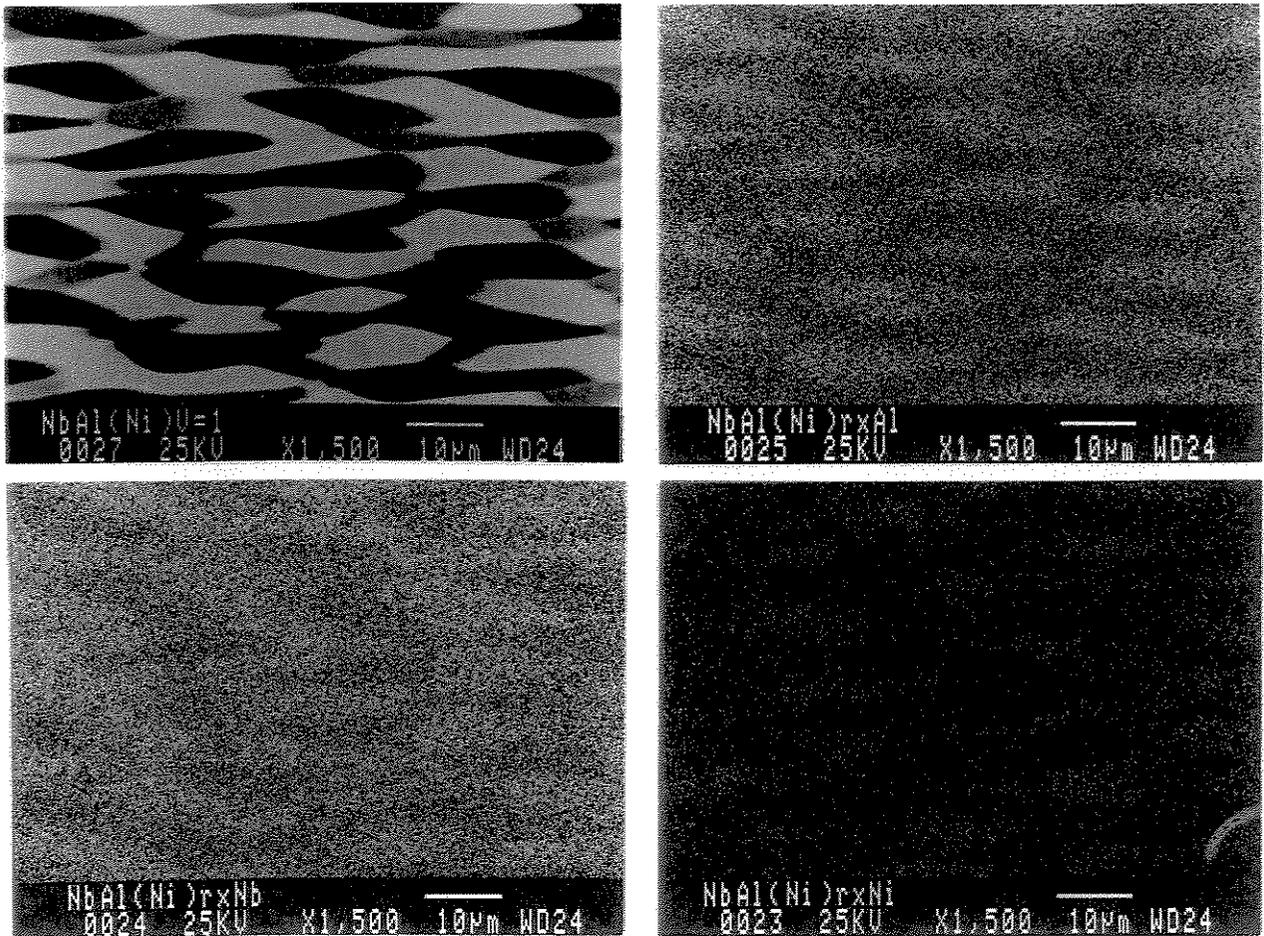


Figura 5.27. Distribuição dos elementos Nb, Al e Ni na microestrutura eutética ternária solidificada direcionalmente, quando submetida à análise de imagem por raios-X.

A análise de difração de raios-X dessas ligas resultou em difratogramas quase idênticos, com ligeiras variações nos picos e planos de difração, devido às condições das amostras. Porém, ambas as amostras exibiram grande parte dos planos e picos presentes na ficha JCPDS da fase AlNbNi . A liga 11, com tratamento térmico, mostrou os picos mais intensos nos ângulos 2θ : $35,88^\circ$ ($I=7,3$); $39,31^\circ$ ($I=100$); $42,46^\circ$ ($I=12,8$); $43,21^\circ$ ($I=47,0$); $34,45^\circ$ ($I=24,8$) e $66,79^\circ$ ($I=16,3$). Esses picos também estão presentes na fase Laves AlNbNi do banco de dados JCPDS (figura 5.28), porém com variações na intensidade dos picos. Isso indica que a terceira fase da liga eutética ternária ($\text{Al}_{4,7}\text{Nb}_{2,5}\text{Ni}$) corresponde à fase Laves (AlNbNi). Os picos mais intensos da fase AlNbNi da base de dados JCPDS ocorrem nos ângulos 2θ : $35,891^\circ$ [$I=65$, (110)]; $39,311^\circ$ [$I=98$, (103)]; $42,464^\circ$ [$I=100$, (112)]; $43,210^\circ$ [$I=61$, (201)] e $66,799^\circ$ [$I=23$, (213)]. No entanto, as ligas 11 e 13 exibiram presença de outras fases nos contornos de grão, como: AlNi , Al_3Nb e

Nb₂Al. A presença dessas fases também foi confirmada por análises de composição através de EDS/MEV, observadas na figura 5.31d. Planos não presentes, variações na intensidade e leves variações nos ângulos podem ser explicados pelo fato de não se utilizar material na forma de pó. Segundo Jorda et al. [Jorda, 1980], variações no conteúdo de nióbio ou alumínio na fase Nb₂Al, levam a variações nos parâmetros da rede cristalina.

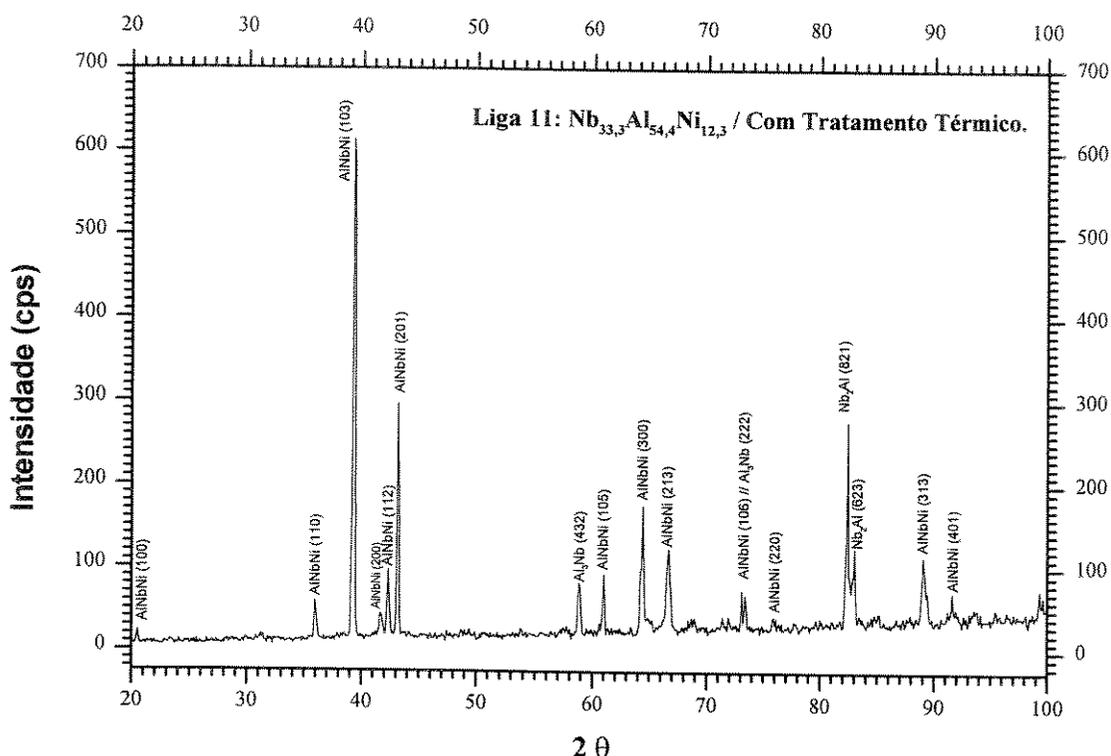


Figura 5.28. Difratoograma da Liga 11 (Al_{54,4}Nb_{33,3}Ni_{12,3}) com tratamento térmico em 1.100°C, por 24 horas.

Com a finalidade de completar a identificação das fases presentes na liga eutética ternária, amostras no estado bruto de fusão e solidificada direcionalmente foram submetidas à análise de difração de raios-X, na condição policristalina. Da mesma forma que a liga eutética binária, a liga ternária no estado bruto de fusão, figura 5.29, apresenta difratograma compatível com o banco de dados JCPDS.

Por outro lado, a análise de raios-X de amostras processadas por solidificação direcional mostra também características importantes em relação ao modo de solidificação das fases

constituintes do eutético ternário Nb_2Al , Al_3Nb e $AlNbNi$. Neste caso, grande parte dos planos existentes na amostra bruta de fusão não são observados quando solidificada direcionalmente. No entanto, as análises transversal e longitudinal das amostras mostram que as fases apresentam planos de crescimento preferencial, como é observado na figura 5.30.

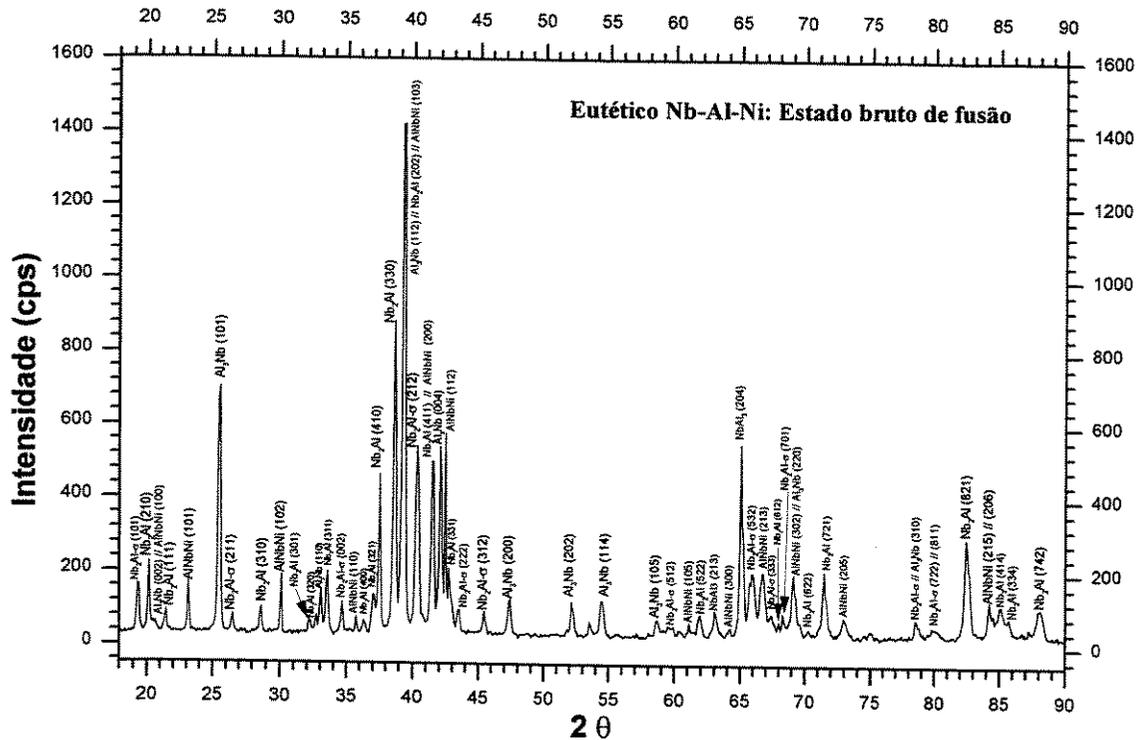


Figura 5.29. Difratograma de amostra eutética ternária na condição bruta de fusão.

Com a finalidade de verificar a solubilidade de Ni nas fases Nb_2Al , Al_3Nb e $AlNbNi$, foram preparadas várias ligas: 4a, 8a, 10, 12, 14, 15, 17 e 18. Os resultados das análises de EDS são mostrados na tabela 5.9. As análises foram realizadas na condição bruta de fusão, ST (sem tratamento térmico) e TT (com tratamento térmico), em $1.100^{\circ}C$ por 24 horas e resfriadas rapidamente em água. Foi observado que a solubilidade de Ni nas fases Al_3Nb e Nb_2Al , na condição eutética, está bem abaixo daquela observada nos diagramas de equilíbrio do sistema Nb-Al-Ni em $1.140^{\circ}C$ [Benjamin, 1966] e $900^{\circ}C$ [Markiv, 1966], sendo inferior a 0,40% na fase Nb_2Al e inferior 0,31% at. na fase Al_3Nb (tabela 5.5 e 5.8). Essa solubilidade aumenta em ligas que não estão na condição eutética, tal como é observado na tabela 5.9.

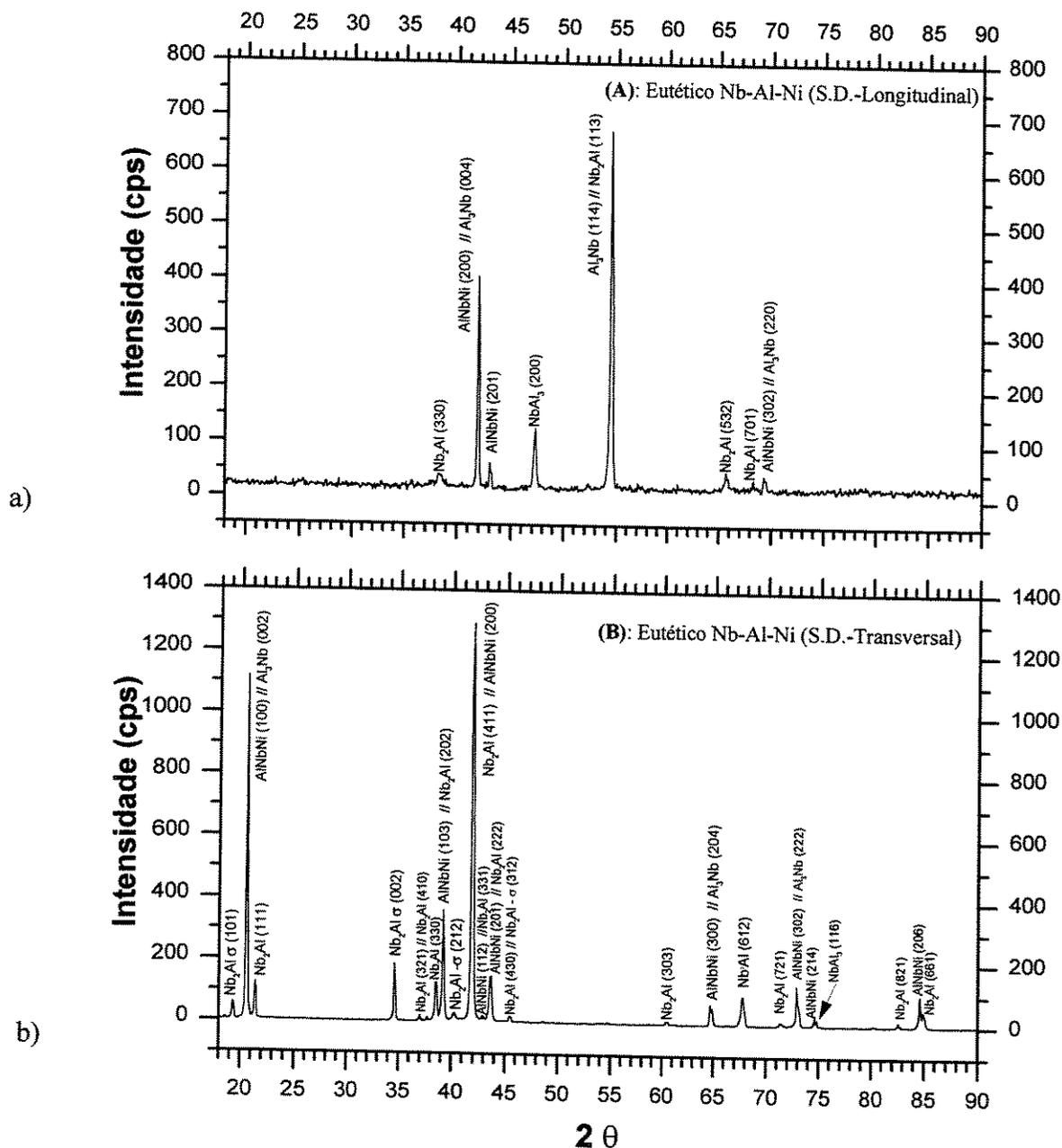


Figura 5.30. Difractogramas de amostras solidificadas direcionalmente da liga eutética ternária: a) amostra longitudinal, e b) amostra transversal.

As ligas 17 e 18 de composição nominal Nb_{61,5}Al_{33,5}Ni_{5,0} e Nb_{24,8}Al_{73,7}Ni_{1,5}, correspondem às ligas Nb₂Al(Ni) e Al₃Nb(Ni), respectivamente e foram preparadas com a finalidade de observar a solubilidade do Ni nas matrizes Nb₂Al e Al₃Nb. As análises da tabela 5.9

mostram que o nível de solubilidade do Ni está abaixo dos resultados mostrados nos diagramas de equilíbrio de fases do sistema ternário Nb-Al-Ni a 1.140°C [Benjamin, 1966] e 900°C [Markiv, 1966]. As análises de composição mostram que a maior quantidade de Ni dissolvida na matriz Nb₂Al da liga 17 é de 3,15%, antes do tratamento térmico e após tratamento, é de 2,57% de Ni, (em % at.). Isso sugere que a matriz, durante o tratamento térmico, rejeita o soluto Ni para os contornos interdendríticos. A liga 18, antes e após o tratamento térmico da matriz Al₃Nb exibiu solubilidade de Ni bem menor, inferior a 0,42% at., concentrando-se o Ni nos contornos interdendríticos na forma de AlNbNi. As figuras 5.31a-b mostram contornos interdendríticos das ligas analisadas.

As ligas 4a, 8a, 10, 12, 14 e 15 com composição nominal Nb_{31,2}Al_{54,2}Ni_{14,6}, Nb_{32,3}Al_{49,7}Ni_{18,0}, Nb_{32,6}Al_{56,8}Ni_{10,6}, Nb_{32,0}Al_{55,7}Ni_{12,3}, Nb_{33,5}Al_{42,5}Ni_{24,0} e Nb_{33,3}Al_{25,1}Ni_{41,6}, respectivamente (tabela 4.4), foram preparadas com a finalidade de observar a extensão do extremo rico em Al, correspondente à fase Laves AlNbNi. As análises de composição mostram que existe um extremo rico em Al com composição próxima a Al₅Nb₂Ni, correspondente à fase Laves, AlNbNi. A extensão desse extremo rico em Al exibe composição maior que aquela apresentada nos diagramas ternários Nb-Al-Ni de Benjamin e Markiv. Isso é observado no diagrama da figura 5.32, construída com base nas tabelas 5.7, 5.8 e principalmente, na tabela 5.9. Por outro lado, micrografias de algumas dessas ligas mostram que a fase AlNbNi tem morfologia dendrítica, com presença de regiões interdendríticas que hospedam as fases AlNi, AlNbNi₂, Al₃Nb(Ni) e Nb₂Al(Ni), tal como é observado na figura 5.31c.

A figura 5.32 também indica que a extensão da fase Nb₂Al(Ni) é diferente da exibida no diagrama ternário Nb-Al-Ni. A solubilidade do Ni diminui para menos de 5,0% e a extensão de Nb₂Al é maior, semelhante ao diagrama binário Nb-Al. A fase Al₃Nb não sofre variação significativa em relação aos trabalhos existentes na literatura. Segundo estas observações, o triângulo formado entre as três fases, Nb₂Al, Al₃Nb e AlNbNi, observado nos diagramas de equilíbrio de fases do sistema Nb-Al-Ni a 1.140°C [Benjamin, 1966] e 900°C [Markiv, 1966], seria modificado para aquele observado na figura 5.32. No triângulo, a letra E indica a existência de uma reação eutética de três fases ($L \Leftrightarrow Nb_2Al + Al_3Nb + AlNbNi$) e as linhas convergentes seriam os vales eutéticos, tal como foi observado no capítulo 2.

Tabela 5.9. Solubilidade do Ni nas fases Nb₂Al, Al₃Nb e AlNbNi, em ligas não eutéticas.

Liga	Nb ₂ Al (% at.)			Al ₃ Nb (% at.)			AlNbNi (% at.)		
	Al	Nb	Ni	Al	Nb	Ni	Al	Nb	Ni
TT17	31,51	66,84	1,65	76,43	22,62	0,95	45,43	32,20	22,37
	31,25	66,82	1,93						
	30,26	67,17	2,57						
ST17	32,71	65,21	2,08	74,71	24,17	1,12	53,49	31,74	14,77
	32,92	63,93	3,15						
	33,52	64,07	2,41						
	33,56	64,37	2,07						
ST10	31,87	64,35	3,78	74,71	24,17	1,12	53,49	31,74	14,77
TT11	33,12	62,83	4,05	75,53	23,69	0,78	33,37	31,68	34,95
				75,99	23,39	0,62			
ST11							52,05	32,18	15,77
TT14	32,76	64,51	2,73	75,92	23,69	0,39	41,46	31,65	26,89
				76,05	23,56	0,39	32,33	31,39	36,28
				75,85	23,49	0,66			
ST14							39,70	31,94	28,36
TT12				75,29	23,55	1,16	53,53	31,31	15,16
							47,01	29,00	23,99
ST12				74,24	24,01	1,75	53,02	31,76	15,12
TT15							21,50	31,50	47,0
ST15							26,10	32,41	41,49
ST4a							52,27	31,50	16,24
ST8a							47,17	31,73	21,10
TT18				76,3	23,7	--	53,13	32,08	14,79
				75,83	23,81	0,36			
				76,06	23,94	--			
				76,02	23,56	0,42			
				75,93	24,07	--	53,09	32,49	14,42
ST18				76,00	24,00	--			
Eutético (próximo)	37,90	61,79	0,31				56,20	33,53	10,27
	38,10	61,35	0,55				54,36	34,43	11,21
	41,72	58,1	0,18	75,75	23,83	0,31	53,52	34,00	12,48
	43,49	55,99	0,52				55,75	32,36	11,89
						56,69	30,91	12,40	
						56,04	31,76	12,09	

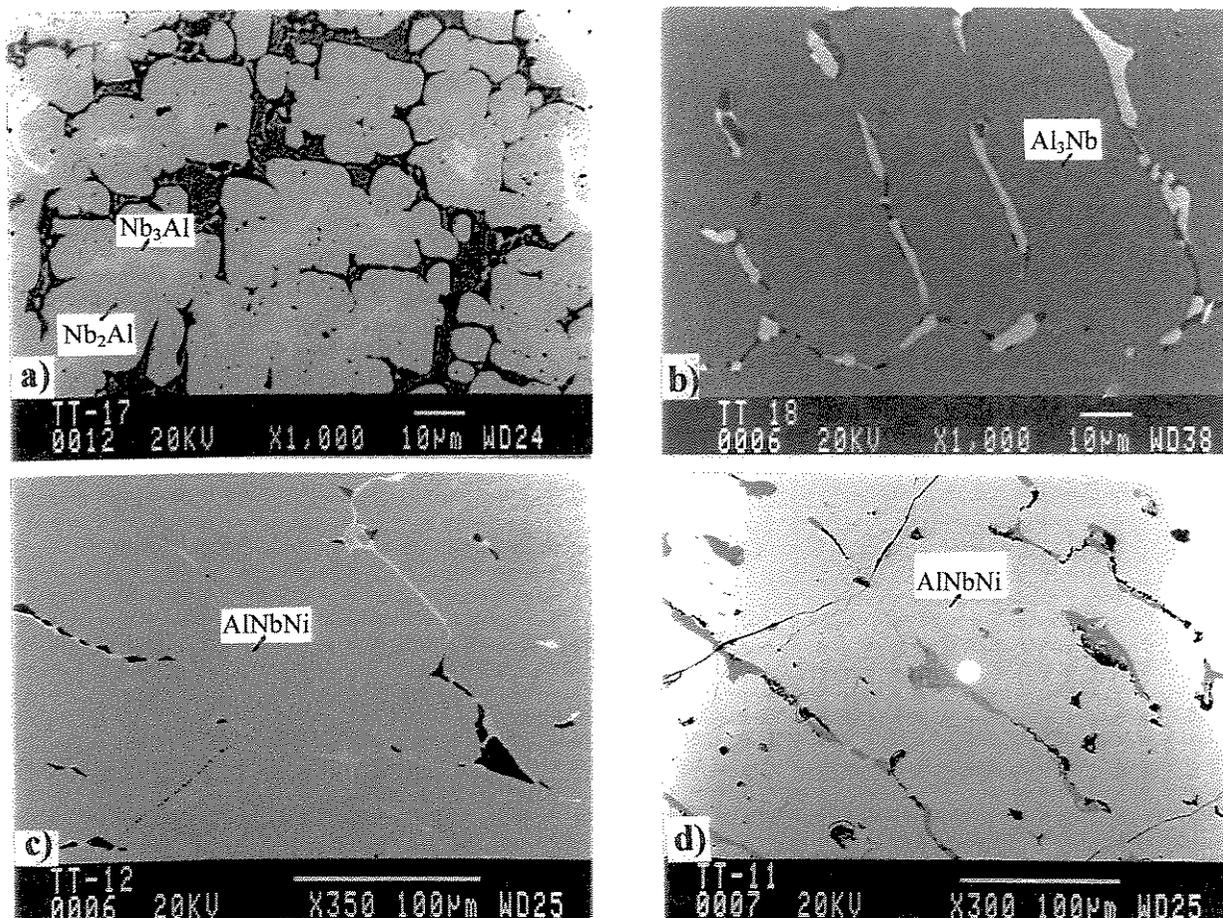


Figura 5.31. Presença de fases na regiões interdendríticas das ligas: a) $Nb_2Al(Ni)$, b) $Al_3Nb(Ni)$, c) liga 12 ($Nb_{32,0}Al_{55,7}Ni_{12,3}$), e d) liga 11 ($Nb_{33,3}Al_{54,4}Ni_{12,3}$).

5.5 Análise Térmica

Nesta etapa, amostras totalmente eutéticas binária e ternária, foram analisadas através da técnica DTA, com a finalidade de determinar a temperatura de transformação eutética, bem como detectar a presença de outras fases. A presença de outras fases corresponderia a ligas com composições diferentes da eutética.

A análise térmica foi realizada utilizando dois ciclos: aquecimento em taxa de $10^{\circ}C/min$ e resfriamento em taxa de $5^{\circ}C/min$, produzindo resultados diferentes. A temperatura de transformação eutética foi obtida de curvas de aquecimento, pois segundo Zhu e Devletian [Zhu, 1994], as curvas de aquecimento exibem uma melhor definição da curva e apresentam maior

precisão na determinação da temperatura de transformação inicial (onset). Da mesma forma, Mota [Mota, 1998], sugere a utilização de curvas de aquecimento, devido ao fato das curvas de resfriamento durante a reação eutética envolverem fluxos de soluto no líquido interfacial, o que produz alterações de composição, e conseqüentemente, superesfriamento na interface sólido/líquido.

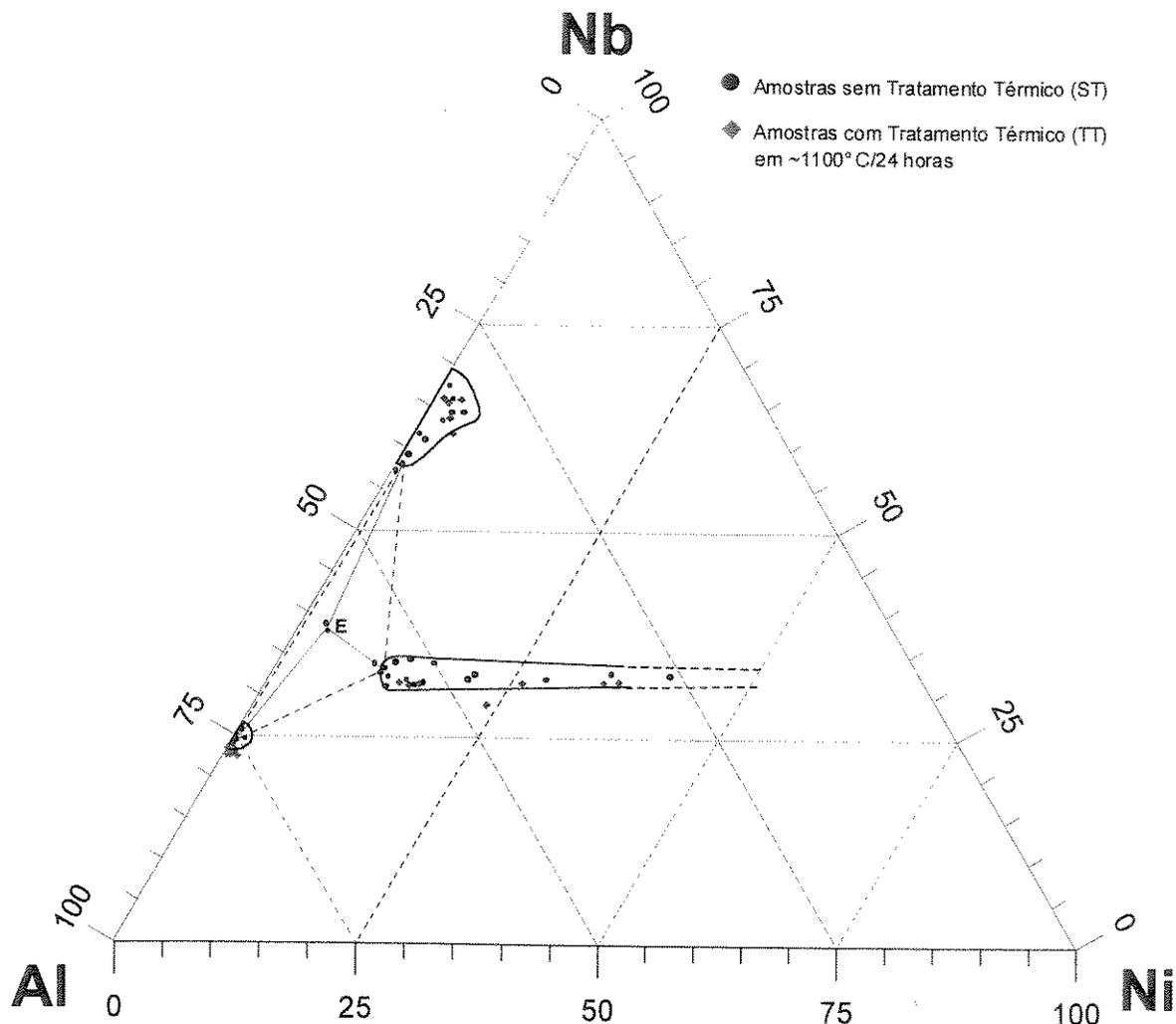


Figura 5.32. Diagrama proposto de uma transformação eutética a partir de três regiões primárias. O ponto E indica a reação eutética ternária: $L \Leftrightarrow Al_3Nb + Nb_2Al + AlNbNi$.

Os resultados da análise térmica são mostrados nas figuras 5.33 e 5.34 e correspondem a transformações eutética binária e eutética ternária, respectivamente. Observa-se em ambas figuras que existe uma única transformação que corresponde à transformação eutética. A liga eutética binária Al_3Nb-Nb_2Al , figura 5.33, na curva de aquecimento, aponta para uma temperatura

eutética igual à temperatura de transformação inicial, de 1.579,1°C. Tal resultado está em boa concordância com o trabalho de Jorda [Jorda, 1975] e com o diagrama binário apresentado por Massalski [Massalski, 1990], que mostram temperatura de transformação eutética de 1.590±5°C. Em relação à liga eutética ternária Al₃Nb-Nb₂Al-AlNbNi, figura 5.34, nenhuma informação bibliográfica foi encontrada a respeito da transformação eutética. Neste caso, a curva de aquecimento indica uma temperatura eutética igual à temperatura de transformação inicial do pico, de 1.553,6°C. Esse resultado está de acordo com a quantidade de Ni adicionado à liga binária (2,42% at. de Ni), responsável pela diminuição da temperatura de transformação eutética.

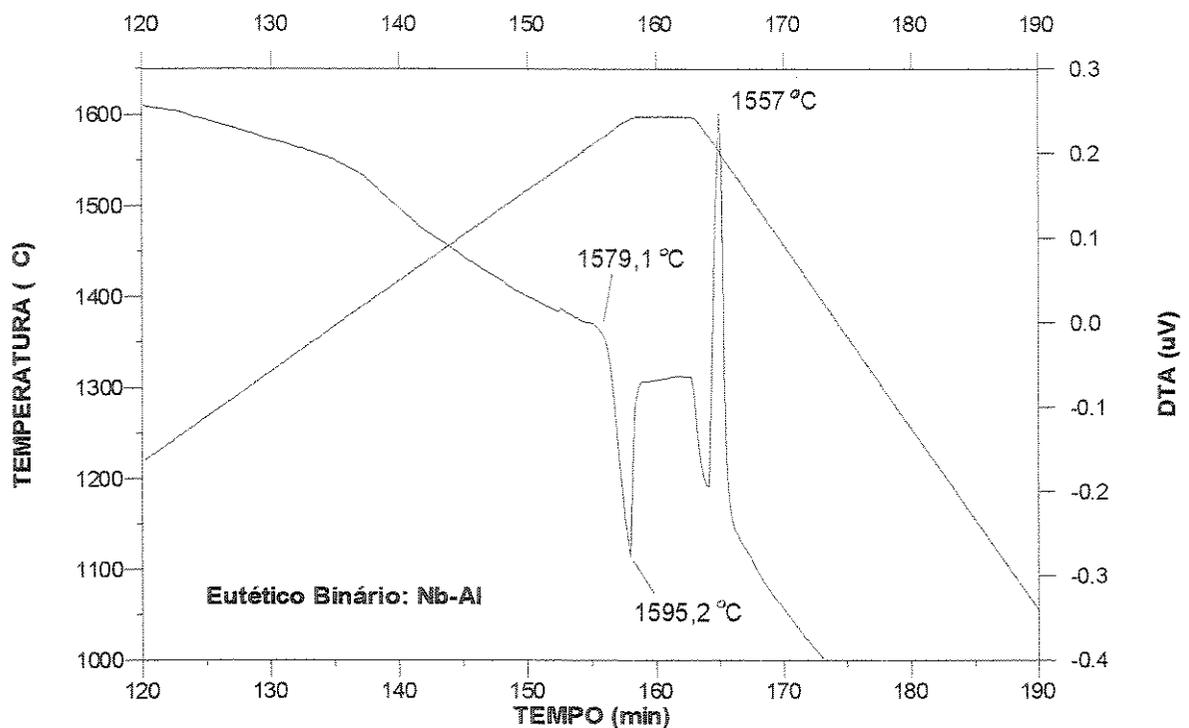


Figura 5.33. DTA da liga eutética binária Al₃Nb-Nb₂Al, solidificada direcionalmente.

5.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Com a finalidade de avaliar a resistência mecânica na temperatura ambiente foram determinadas a microdureza e dureza de ligas Al-Nb-X e tenacidade à fratura de amostras eutéticas na condição bruta de fusão e solidificada direcionalmente. A avaliação da resistência mecânica em temperaturas elevadas não foi satisfatória, pois os ensaios de compressão à quente foram realizados no limite da temperatura de trabalho da máquina servo-hidráulica MTS. Isso

produziu resultados parciais do comportamento mecânico em temperatura elevada das ligas eutéticas binária e ternária.

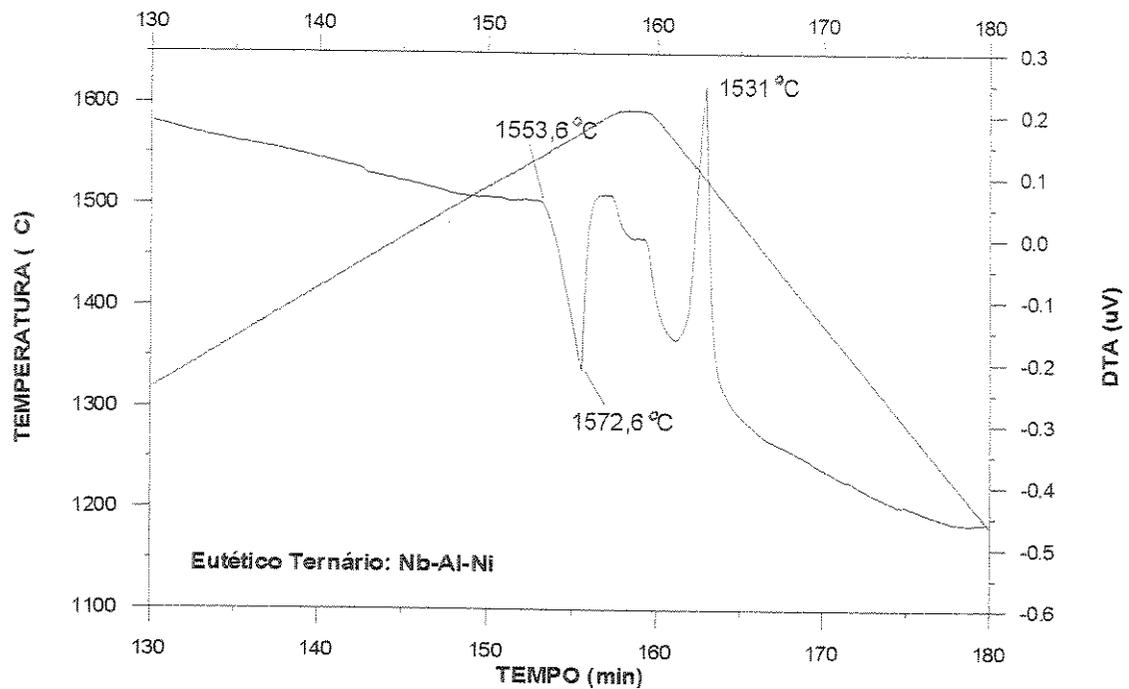


Figura 5.34. DTA da liga eutética ternária $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$, solidificada direcionalmente.

Os primeiros resultados de microdureza (com carga de 65gf) da liga eutética Nb-Al e ligas Al-Nb-X no estado bruto de fusão, mostraram uma elevada heterogeneidade nos valores medidos de microdureza dentro de uma mesma amostra. Como mencionado anteriormente, amostras brutas de fusão exibem estruturas mais refinadas, exibindo espaçamentos lamelares que variam entre 1,0 a 2,5 μm , devido à elevada taxa de resfriamento envolvida durante a solidificação.

A figura 5.35 mostra que a microdureza diminui quando se aumenta o espaçamento lamelar, indicando que as microestruturas mais refinadas apresentaram valores elevados de dureza. Por outro lado, a adição de elementos de liga ao eutético binário Al_3Nb-Nb_2Al , alteram o valor da microdureza. Os elementos Ni, Si e Cr aumentam a resistência à deformação, enquanto que os elementos Cu e Ti diminuem tal resistência. Tal comportamento não é claramente entendido, mas possivelmente os principais fatores que contribuem para esse comportamento estão ligados à natureza de acomodação dos elementos de liga no interior da estrutura tetragonal das fases Al_3Nb e Nb_2Al e à formação de outras fases. Outros fatores que podem contribuir são as

dimensões microestruturais, a mudança morfológica, presença de impurezas intersticiais, a introdução ou modificação dos sistemas de escorregamento e de maclação, etc.[Shah, 1995].

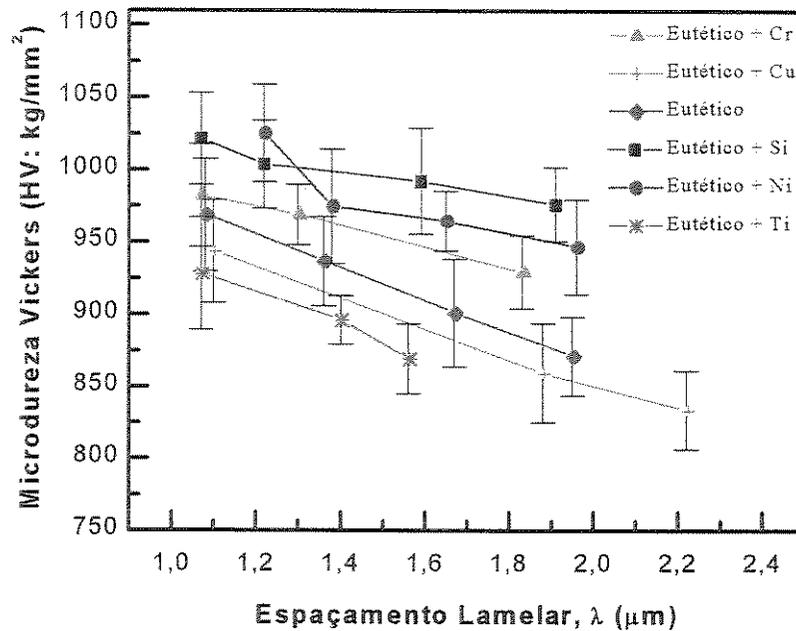


Figura 5.35. Valores de microdureza em função do espaçamento lamelar e em função de elementos de liga (Cr, Cu, Si, Ni e Ti) adicionados à liga eutética $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ (No estado bruto de fusão).

A figura 5.36 mostra os resultados da dureza obtidos com cargas que variam de 0,25 kgf até 10,0 kgf. A análise mostra que existe uma boa concordância com os resultados da figura 5.35 em relação à adição de elementos de liga. Os valores de dureza medidos com carga de 250gf (2,45N) são menores que os valores obtidos com carga de 65gf. Observa-se ainda que os valores da dureza diminuem com o aumento da carga, porém apresentam uma tendência a permanecer constantes sob cargas mais elevadas. Tal redução de dureza está diretamente relacionada à ocorrência de trincas durante a operação de impressão, onde uma parte da energia necessária para a formação da impressão é dissipada pela formação de trincas. Também é observado que a liga no estado bruto de fusão exibe maior dureza quando comparada com a liga solidificada direcionalmente. Isso se deve principalmente ao fato de que no estado bruto de fusão, o espaçamento lamelar é mais refinado ($\lambda = 1,0$ a $2,5 \mu\text{m}$) do que na estrutura solidificada

direcionalmente ($\lambda = 4,0$ a $5,0 \mu\text{m}$). Deve-se lembrar também que a maior concentração de tensões em estruturas brutas de fusão torna-as mais duras e frágeis.

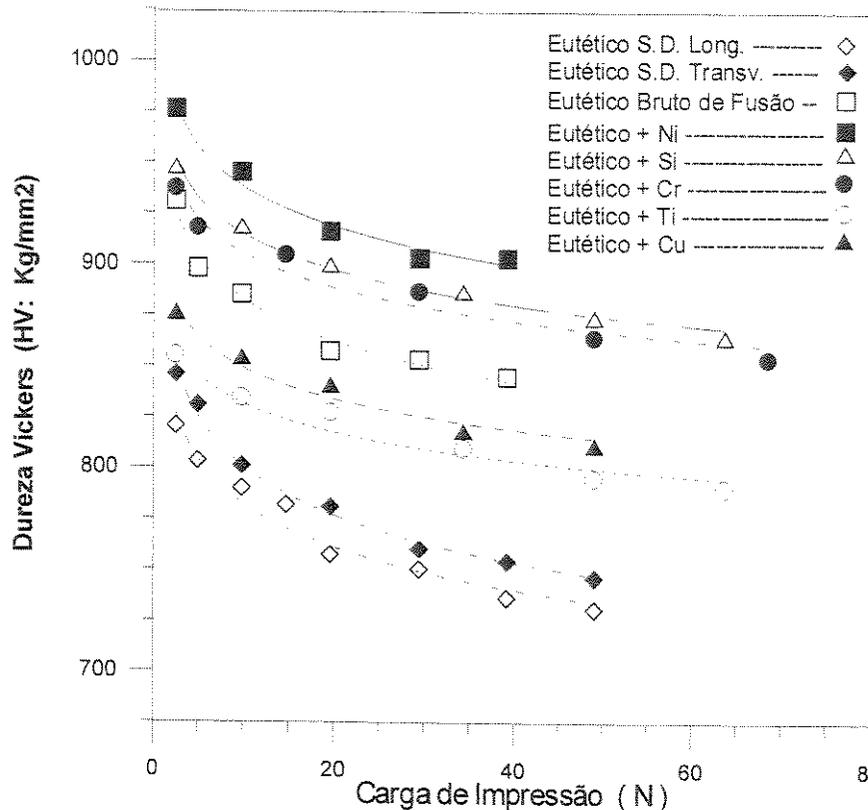


Figura 5.36. Dureza Vickers em função da carga e em função da adição de elementos de liga.

A tabela 5.10 mostra valores de microdureza com cargas de 100gf, que foram realizadas em amostras solidificadas direcionalmente e no estado bruto de fusão, em ligas eutéticas binária e ternária. Semelhante à figura 5.36, a microdureza no estado bruto de fusão foi maior do que nas ligas solidificadas direcionalmente. Tal evento está relacionado ao espaçamento lamelar ou fibroso, e à maior concentração de tensões em estruturas brutas de fusão, o que tornam as amostras mais duras e frágeis. Por outro lado, os valores apresentados na tabela 5.10 mostram boa concordância com valores de dureza apresentados na literatura. A fase Nb_2Al é mais dura, exibindo valores de $1250 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ [Jorda, 1992], 1029 kg/mm^2 [Bhattacharya, 1992], seguida da fase AlNbNi , com 865 kg/mm^2 [Reviere, 1992] e por último a fase Al_3Nb , com 622 kg/mm^2 [Smith, 1992] e $750 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$ [Jorda, 1992]. A microdureza da liga eutética binária e da liga eutética ternária mostra-se razoavelmente em concordância com o trabalho de Smith [Smith, 1992]. Os valores de dureza na literatura e os obtidos no presente trabalho indicam que os

compósitos na forma de liga eutética binária ou ternária exibem um balanço de dureza de suas fases constituintes.

Tabela 5.10. Valores de microdureza para as ligas eutéticas Al-Nb e Nb-Al-Ni, na condição bruta de fusão e solidificada direcionalmente com carga de 100gf por 15 segundos.

	Eutético: Al ₃ Nb-Nb ₂ Al			Eutético: Al ₃ Nb-Nb ₂ Al-AlNbNi		
	Bruta de fusão	S. D. (taxa de 2,0 cm/h) Transversal Longitudinal		Bruta de fusão	S. D. (taxa de 1,0 cm/h) Transversal Longitudinal	
HV, (kg/mm ²)	892,4	855,2	848,5	998,1	886,1	865,7
Dm*	28,3	28,1	27,6	32,9	27,3	26,7
[Smith, 1992]	927			923**		

*Dm = Desvio padrão;

** Amostra Al₃Nb-Nb₂Al +2,0 % atômico de Ni.

A determinação da tenacidade à fratura da liga eutética binária Al₃Nb-Nb₂Al foi realizada em amostras brutas de fusão e em superfícies transversais e longitudinais de amostras processadas por solidificação direcional (SD). Foram usadas as equações 4.3 e 4.5. Os valores da tenacidade à fratura sob diferentes cargas são representados na figura 5.37. A tenacidade à fratura da liga eutética ternária Al₃Nb-Nb₂Al-AlNbNi apenas foi estimada, pois não foi encontrado o módulo de elasticidade da fase AlNbNi na literatura revisada. A estimativa do valor de tenacidade à fratura foi realizada através da equação 4.4. Essa equação é menos precisa por não envolver o módulo de elasticidade, mas considera a diferença entre o comprimento da trinca e as diagonais impressas. Os resultados são observados na figura 5.38a. Como forma de avaliação e comparação da tenacidade da liga eutética ternária, foram estimados valores de tenacidade à fratura para a liga eutética binária através da mesma equação 4.4. Os resultados são mostrados na figura 5.38b.

A análise da figura 5.37 mostra que os valores de K_{IC} para a liga eutética binária, que exhibe um valor médio de $2,3 \pm 0,3 \text{ MPam}^{1/2}$, concorda com os valores existentes na literatura. A fase Nb₂Al exhibe K_{IC} próximo a $1,9 \text{ MPam}^{1/2}$ [Ebrahimi, 1993]; $2,5 \pm 0,5 \text{ MPam}^{1/2}$ para a fase Al₃Nb [Schneibel, 1988], e de 1,6 a $2,5 \text{ MPam}^{1/2}$ para Al₃Nb com dispersão uniforme de Nb₂Al [Bhattacharya, 1992], medidas por impressão Vickers e por flexão de quatro pontos. Porém, a

interação das fases Nb_2Al e Al_3Nb na forma de composto eutético, não melhora a resistência à tenacidade na temperatura ambiente.

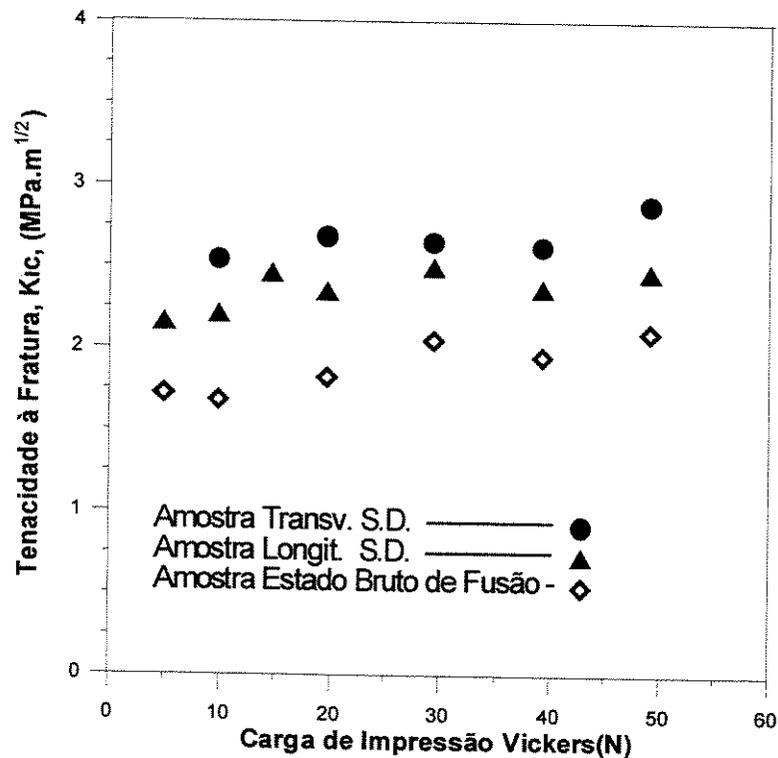


Figura 5.37. Tenacidade à fratura, K_{IC} , da liga eutética Al_3Nb-Nb_2Al em função de cargas de impressão, obtida através da equação 4.3.

A análise da figura 5.38, em relação à liga binária, mostra que os valores obtidos de K_{IC} através da equação 4.4 são aproximadamente 80% superiores aos valores obtidos pela equação 4.3. No entanto, comparando o K_{IC} de ambas as ligas, observa-se que a liga eutética ternária é mais frágil. Através de um cálculo simples estimou-se o valor de K_{IC} em torno de $2,1 MPa \cdot m^{1/2}$ para a liga eutética ternária. A menor resistência possivelmente está ligada à presença da fase $AlNbNi$, que é ligeiramente mais dura que a fase Al_3Nb e altamente frágil na temperatura ambiente, com K_{IC} igual a $2,2 MPa \cdot m^{1/2}$ [Reuss, 1990].

Nas figuras 5.37 e 5.38, observa-se que as amostras no estado bruto de fusão apresentam tenacidade à fratura inferior quando comparadas à solidificada direcionalmente. Explica-se esse comportamento pelo estado instável em que se encontra a amostra, devido ao nível considerável de tensões residuais resultantes da solidificação rápida na obtenção das amostras. Nas amostras

solidificadas direcionalmente, apesar de apresentarem um espaçamento lamelar maior que das amostras no estado bruto de fusão, a tenacidade à fratura é maior, o que mostra que o efeito da estrutura mais grosseira tem menor influência nas propriedades mecânicas da liga do que o maior ou menor nível de tensões residuais. Deve-se lembrar que as amostras solidificadas direcionalmente foram processadas quase em equilíbrio, o que gera uma estrutura com um menor nível de tensões residuais.

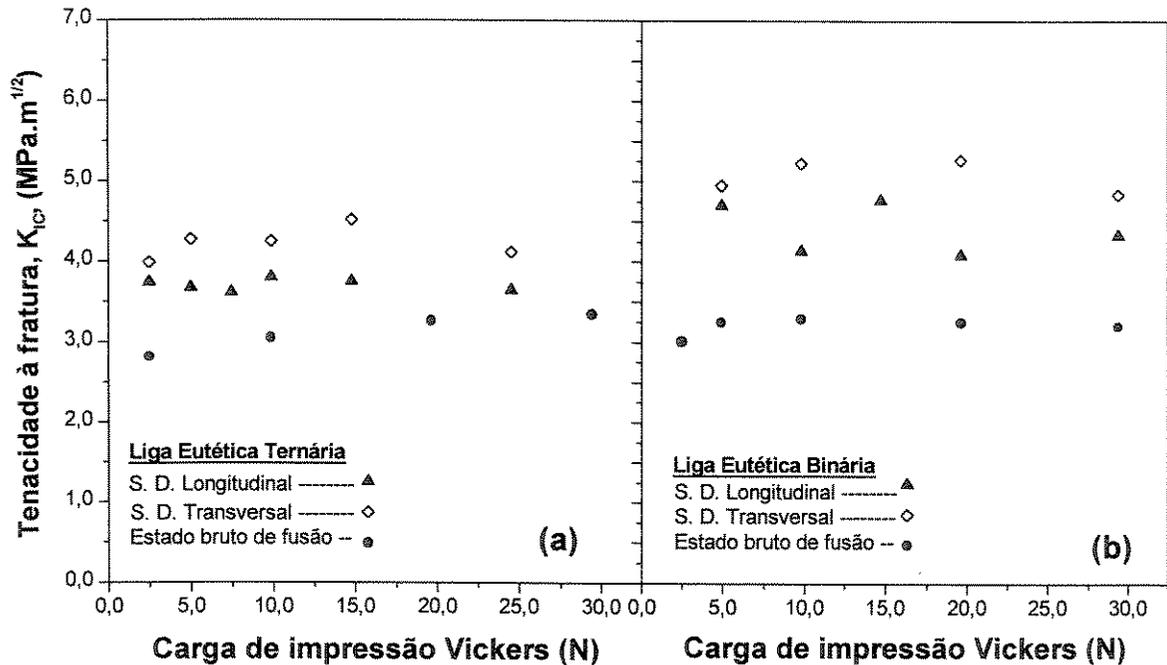
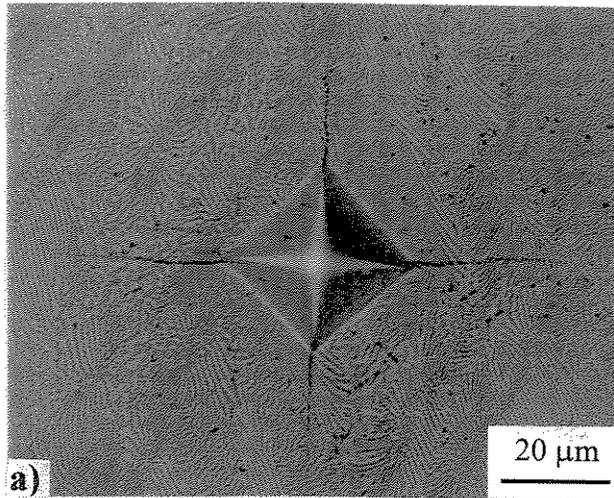
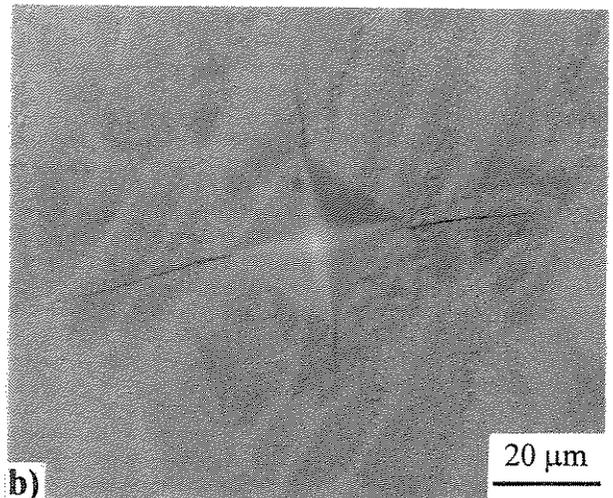


Figura 5.38. Tenacidade à fratura, K_{IC} , para: a) liga eutética ternária e b) liga eutética binária, obtida através da equação 4.4.

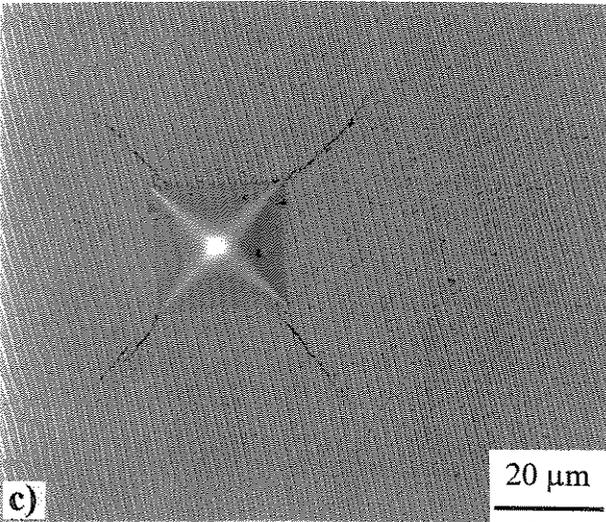
Na figura 5.39, observam-se trincas do tipo Palmqvist, normal à direção de aplicação da carga de impressão, sendo que todas as trincas desenvolvidas nas pontas das diagonais são relacionadas ao Modo I de fratura. As trincas quase simétricas começam nos extremos e se propagam até profundidades relativamente baixas (próximas ao comprimento da impressão). Segundo Niihara et al. [Niihara, 1982], uma forma simples de classificar o tipo de trinca desenvolvida pela ação do penetrador Vickers consiste na utilização da relação c/a . Quando $c/a < 3$, a trinca é classificada como sendo do tipo Palmqvist, e quando $c/a > 3$ a trinca é classificada como do tipo radial-média ('c' e 'a' são os comprimentos da trinca e da impressão, respectivamente).



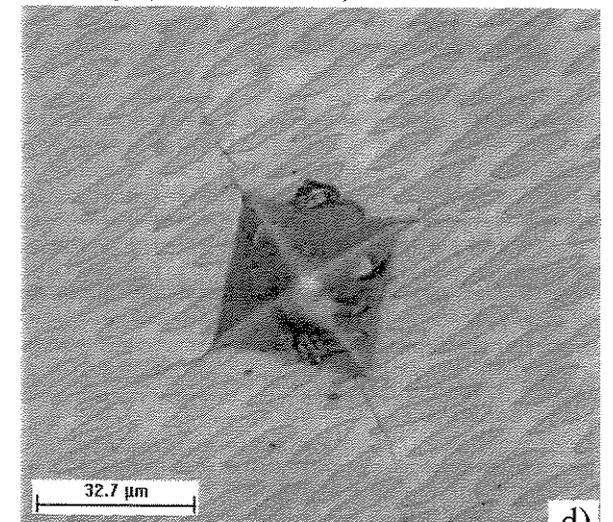
a) 1.000gf (Nb-Al / BF).



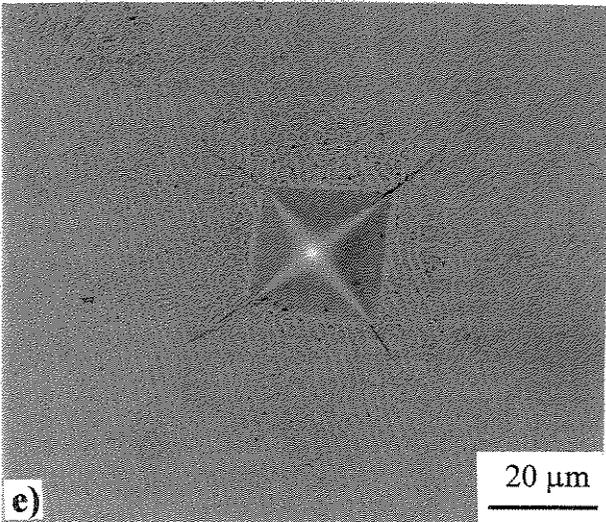
b) 1.000gf (Nb-Al-Ni / BF).



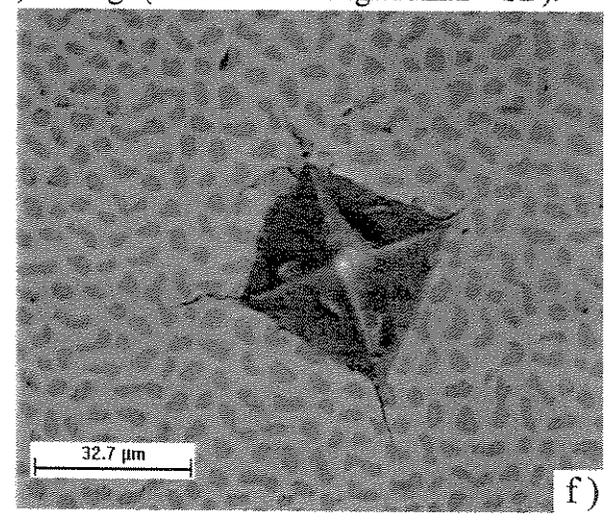
c) 2.000gf (Nb-Al / Longitudinal - SD).



d) 1.000gf (Nb-Al-Ni / Longitudinal - SD).



e) 2.000gf (Nb-Al / Transversal - SD).



f) 1.000gf (Nb-Al-Ni / Transversal - SD).

Figura 5.39. Trincas Palmqvist obtidas por impressão Vickers em ligas eutéticas Nb-Al e Nb-Al-Ni.

O objetivo do ensaio de compressão à quente de ligas eutéticas solidificadas direcionalmente foi caracterizar, pelo menos qualitativamente, o comportamento mecânico das estruturas eutéticas binária e ternária. Devido à falta de um procedimento adequado para o ensaio de compressão à quente de materiais intermetálicos em temperaturas elevadas, foi necessário a realização de alguns ensaios preliminares para a escolha do material da matriz. O primeiro material escolhido foi a liga EMVAC-718 (Waspalloy), que mostrou comprometimento no seu desempenho na temperatura de ensaio de 1.000°C. O corpo de prova utilizado foi cilíndrico possuindo, 13mm de comprimento por 6,5mm de diâmetro. A taxa de deformação foi igual a $\epsilon = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. O resultado do ensaio é observado na figura 5.40. O material ensaiado provocou uma deformação na matriz, ficando partes do material retidas na matriz EMVAC, indicando que o eutético binário Nb-Al ensaiado exibe elevada resistência, maior que da liga EMVAC. Outro material usado como matriz foi o metal duro com elevada resistência, pois apresenta elementos de liga como WC, Co e Nb. Não foi satisfatório sua utilização, pois exibiu elevada taxa de oxidação, provavelmente devido ao fato do metal duro apresentar pequenas trincas em volta da matriz, que serviram de caminho para a difusão do oxigênio para o interior do metal duro, resultando numa oxidação catastrófica, embora o ensaio tenha sido conduzido sob fluxo de argônio comercial.

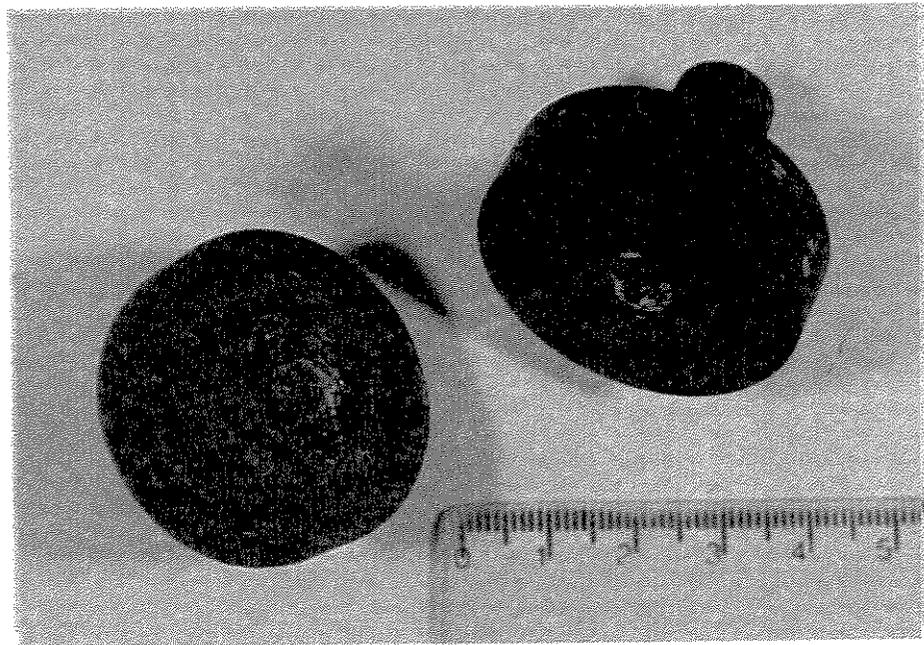


Figura 5.40. Comprometimento da matriz EMVAC-718 em temperatura de ensaio de 1.000°C, com liga eutética binária S. D.

Outro material testado como matriz foi o nitreto de silício (Si_3N_4). Placas de nitreto de silício de $\sim 20 \times 12 \times 6 \text{ mm}^3$ foram acondicionadas em matrizes de aço ferramenta H13, utilizado no processo de forjamento a quente. A utilização destes materiais foi satisfatória para a liga eutética binária, porém, devido ao limite de temperatura de trabalho do equipamento de ensaio que é de 1.000°C , não se conseguiu melhores resultados, mesmo sob baixas taxas de deformação. No caso da liga eutética ternária, a matriz Si_3N_4 e o aço ferramenta tiveram comprometidos seu desempenho na temperatura de ensaio de 1.000°C . Algumas placas de Si_3N_4 , durante o ensaio de compressão, fraturaram (figura 5.41) e em outros ensaios, o aço ferramenta deformou-se devido à adesão do Si_3N_4 (figura 5.42 e 5.43). Este resultado indica que o material compósito eutético ternário exibe uma elevada resistência à deformação, maior que a liga eutética binária.

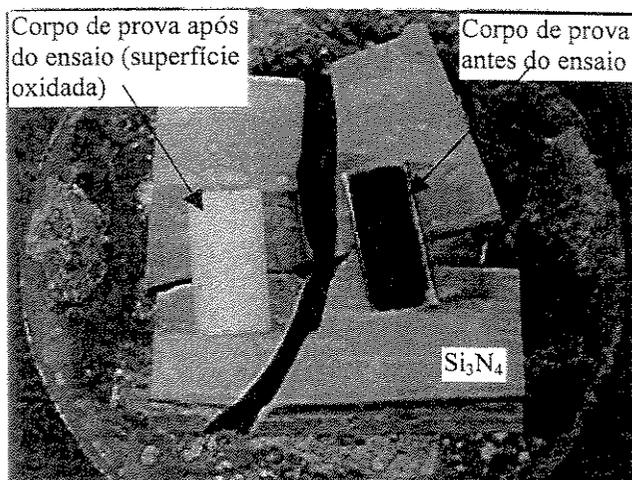


Figura 5.41. Fratura do nitreto de silício durante ensaio de compressão a quente da liga eutética ternária Nb-Al-Ni. (1.000°C).

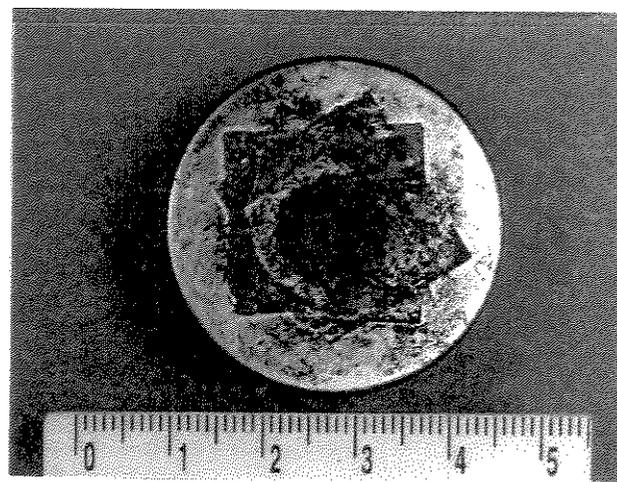


Figura 5.42. Deformação do aço ferramenta devido à incrustação do nitreto de silício, durante ensaio a quente (liga ternária).

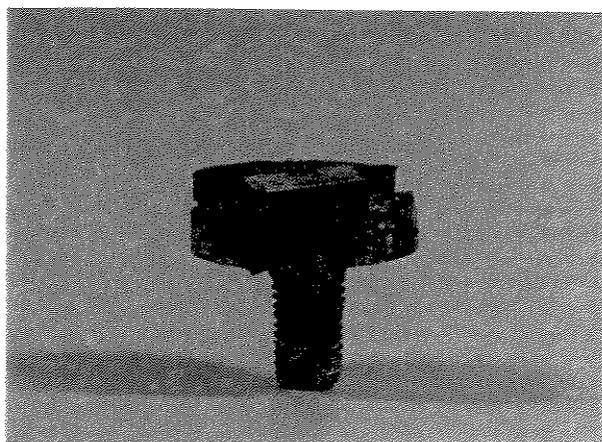


Figura 5.43. Incrustação do nitreto de silício na matriz base de aço ferramenta, sob taxa de deformação igual a $\varepsilon = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A figura 5.44 mostra resultados de ensaios considerados satisfatórios. Ensaio sob taxas de deformação $\epsilon = 2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ apresentaram resultados característicos de materiais frágeis. O valor máximo de tensão de compressão para a fratura foi próximo a 850MPa. A fratura (falha) provavelmente ocorreu após a ocorrência de pequenas deformações no composto eutético, pois a tensão de escoamento excedeu à resistência à fratura. A diminuição na taxa de deformação ($2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ e $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) ainda resultou em fratura frágil, porém, com diminuição da tensão de fratura. Na taxa mais baixa de deformação, $\epsilon = 5,1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, a curva tensão-deformação foi mais pronunciada, possivelmente devido ao escoamento mais intenso que nos casos anteriores.

Em geral, em ensaios de tensão-deformação em temperaturas elevadas, a resistência mecânica é dependente da taxa de deformação e do tempo de exposição [Dieter, 1986]. Na figura 5.44, no limite elástico é observado que uma diminuição na taxa de deformação leva à diminuição na tensão de fratura. Tal comportamento possivelmente está relacionado com o tempo de ensaio. Um tempo de ensaio maior permite que variações metalúrgicas ocorram, tais como a acomodação de átomos, crescimento de partículas de precipitados, recristalização ou outras variações.

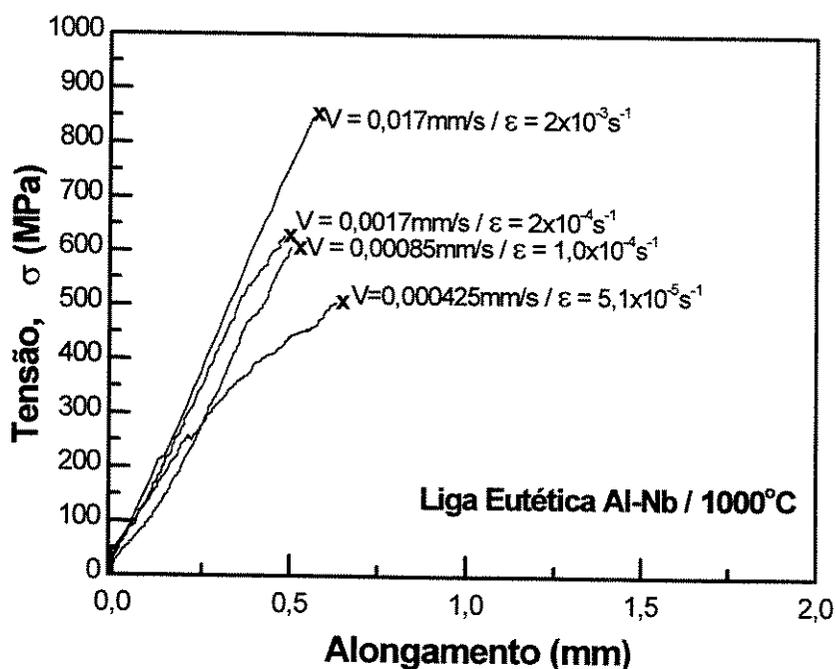


Figura 5.44. Curvas de tensão compressiva – deformação em função da taxa de deformação, da liga eutética binária $\text{Al}_3\text{Nb}-\text{Nb}_2\text{Al}$ processadas por S. D. ($V = 2,0 \text{cm/h}$).

Em relação à liga eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$, figura 5.45, os ensaios não foram satisfatórios e a única curva suficiente para análise seria aquela obtida com taxa de deformação $\varepsilon = 2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Essa curva exibe um limite elástico elevado (800 a 850 MPa, maior que o da liga binária) seguido do escoamento, do encruamento e da fratura. No entanto, nenhuma análise isolada pode ser feita sobre essa curva, pois a matriz de nitreto de silício penetrou no aço ferramenta, como é observado nas figuras 5.42 e 5.43. Esse resultado indicaria que a liga ternária pode exibir uma resistência mecânica maior que a liga binária e maior que da matriz de aço ferramenta. O aumento da resistência tem a ver com a formação da fase AlNbNi . Apesar da fase AlNbNi ser mais frágil que a fase Al_3Nb na temperatura ambiente, em temperaturas elevadas essa fase exibe temperatura de transição frágil-dúctil próxima a 1.000°C [Wunderlich, 1992], [Reuss, 1992], maior que a da fase Al_3Nb , que exibe temperatura de transição frágil-dúctil em torno de 900°C [Ray, 1992].

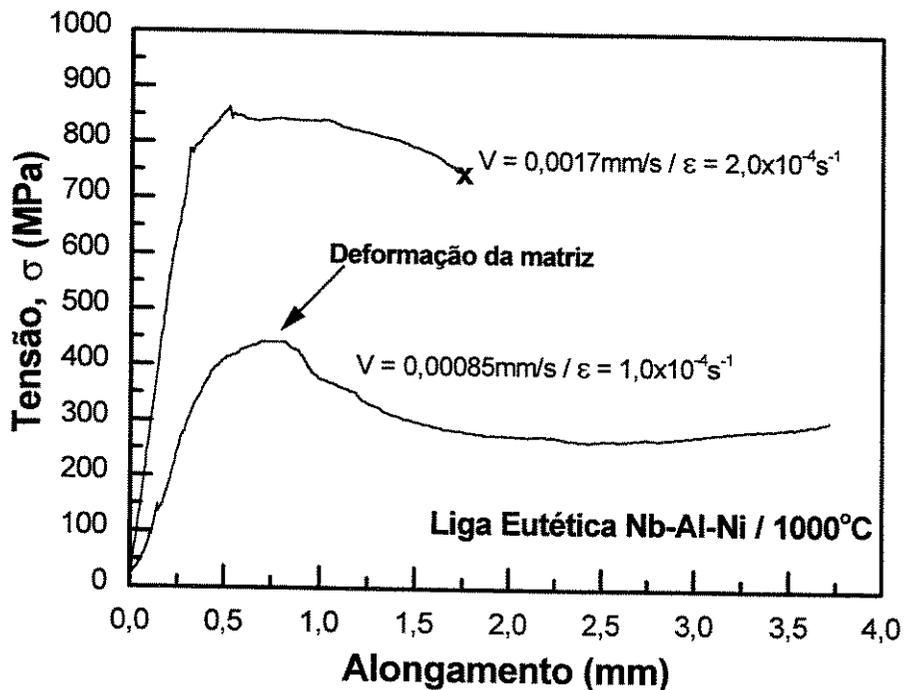


Figura 5.45. Curvas tensão-deformação em função da taxa de deformação da liga eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ processadas por S. D.

As figuras 5.46 a 5.50 mostram morfologias de trincas geradas pelo penetrador Vickers, como consequência da geração de tensões internas no material, responsáveis pela propagação da

trinca. As trincas desenvolvidas nas pontas das diagonais são relacionadas ao Modo I de fratura. Como foi mencionado anteriormente, a energia necessária para a formação de novas superfícies com trincas, surge durante a operação de impressão, onde parte da energia utilizada para produzir a área de impressão é dissipada pela formação das trincas.

Ao se observar as figuras 5.46-5.50, pode-se presumir que o micromecanismo de fratura pelo qual as trincas se desenvolveram foi clivagem, já que o material não tem ductilidade suficiente para a formação de dimples e as trincas se apresentam de forma bastante reta. Isso não sugere nenhum acompanhamento de contorno, que aconteceria se a fratura fosse intergranular. Porém, uma observação mais detalhada da figura 5.48 mostra desenvolvimentos parciais de fraturas tipo transgranular. Amostras brutas de fusão (figura 5.46) exibiram um desenvolvimento de trincas através de segmentos descontínuos e aproximadamente retos através de grãos de células eutéticas. Segundo Wade e Petrovic [Wade, 1992] tal comportamento é do tipo crack skipping (pulos de trinca). Acredita-se que a propagação das trincas em segmentos descontínuos ocorre ao longo de planos de clivagem preferencial e a energia requerida para a fratura é menor que para a propagação de trincas contínuas.

Amostras solidificadas direcionalmente mostram trincas normais às lamelas, e atravessam as mesmas (figura 5.47). O modo de fratura é transgranular, o qual é induzido pela força da impressão em um dos extremos. A mesma força induz trincas mais compridas quando estas são paralelas às lamelas (figura 5.48). A razão pela qual as trincas normais às lamelas são menos curtas que as paralelas se deve à natureza do desenvolvimento da trinca. Pode-se observar que muitas vezes, ao atingir uma nova fase, a trinca sofre uma pequena mudança de direção. Essa pequena mudança de direção significa que cada lamela é um obstáculo à propagação da trinca e quanto maior o número de obstáculos à propagação de uma trinca, maior a tenacidade à fratura da liga [Hertzberg, 1996]. Segundo Heredia et al. [Heredia, 1993], em microestruturas com alternância de camadas frágeis e dúcteis, o impedimento pode ser realizado através de mecanismos de engrossamento da ponta da trinca e pela formação de fendas na qual a interface sofre separação de fases. Em ambos casos, a camada mais dúctil modifica a tensão à frente da trinca. Esses mecanismos, embora não sejam bem evidenciados na figura 5.47, estão presentes na liga binária. Na figura 5.48, observa-se que em alguns casos a trinca mostrou tendência a acompanhar a interface entre as fases, e que essa tendência não se confirmou totalmente, já que a trinca, mesmo seguindo direção paralela à direção das lamelas, não se manteve na interface, mas

penetrou em uma das fases. Isso mostra que a interface apresenta maior energia de ligação, o que dificulta a propagação da trinca.

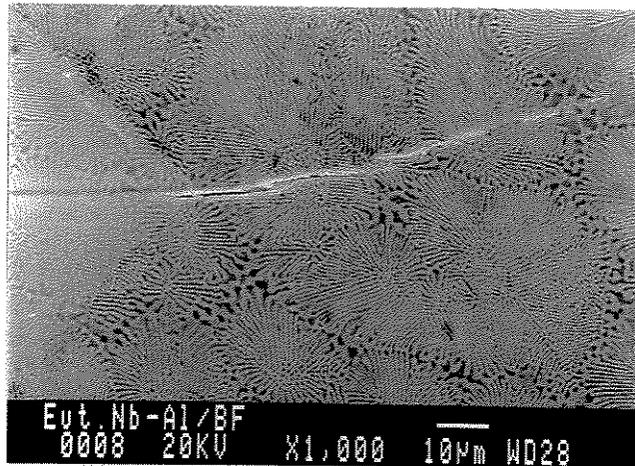


Figura 5.46. Trincas descontínuas segmentadas em amostra bruta de fusão na liga eutética binária.

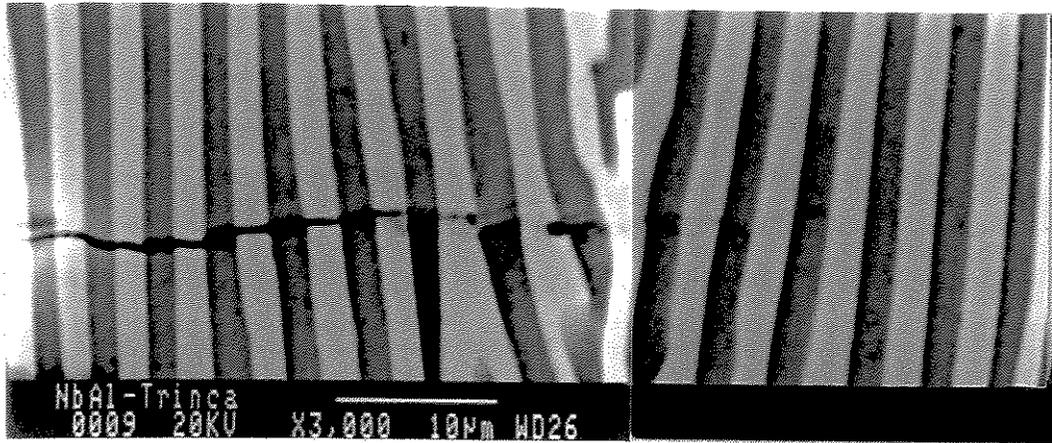


Figura 5.47. Desenvolvimento de trinca transversal às lamelas na liga eutética binária solidificada direcionalmente.

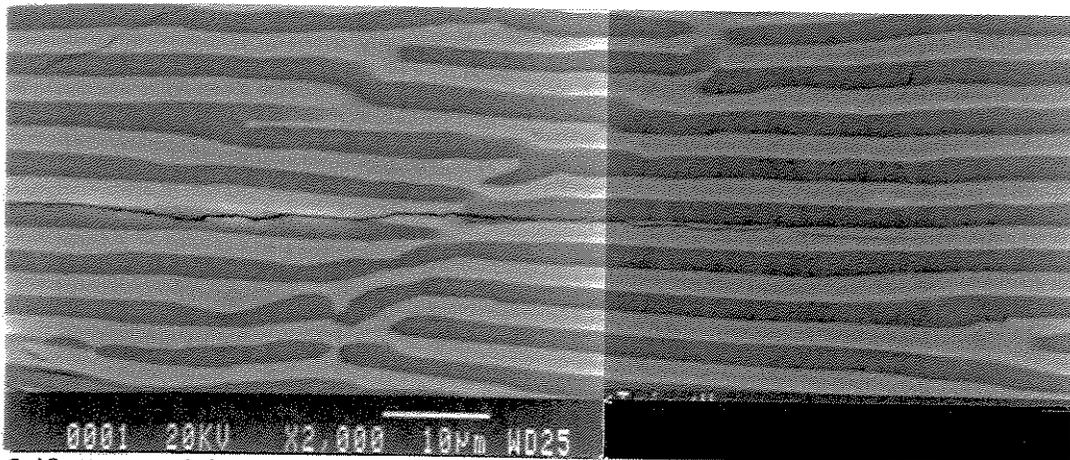


Figura 5.48. Desenvolvimento de trinca através das interfaces das lamelas na liga eutética binária solidificada direcionalmente.

No caso da liga eutética ternária, figuras 5.49 e 5.50, as trincas se desenvolveram por clivagem e se apresentam de forma bastante reta. Neste caso, o micromecanismo de fratura é dominado pela fratura transgranular. Nestas figuras, observa-se que a trinca caminha pelas três fases, o que revela que não há diferença significativa de tenacidade entre o Nb_2Al , o Al_3Nb e o $AlNbNi$. No entanto, percebe-se que a fase mais frágil continua sendo a fase clara, Nb_2Al , seguido da fase cinza, $AlNbNi$. Pode-se concluir que nas duas ligas eutéticas, a fase escura Al_3Nb atua como fase de reforço na matriz clara, o Nb_2Al .

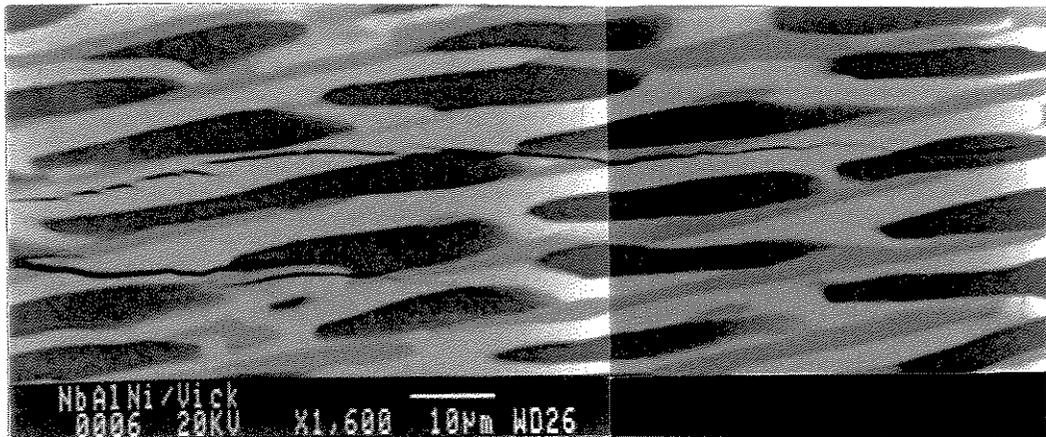


Figura 5.49. Desenvolvimento de trinca paralela as fibras em liga eutética ternária S.D..

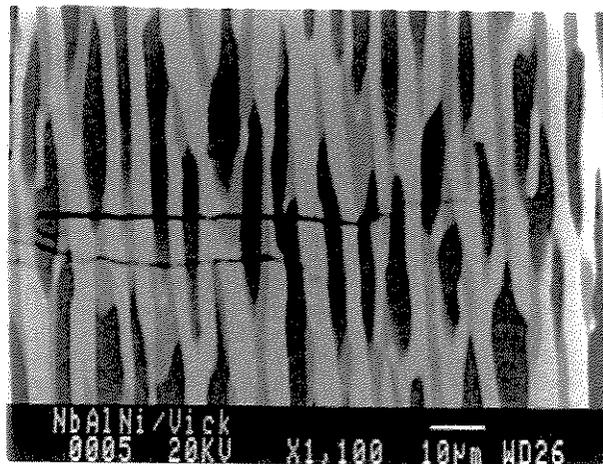


Figura 5.50. Desenvolvimento de trinca transversal às fibras na liga eutética ternária solidificada direcionalmente.

As figuras 5.51 a 5.61 mostram superfícies de fratura transversal obtidas por golpe de martelo na temperatura ambiente, com o plano superficial normal à tensão aplicada pelo golpe.

Nessas figuras, nota-se claramente que as trincas desenvolveram-se por clivagem. Nas figuras 5.51 e 5.52, observa-se a superfície de fratura de amostras no estado bruto de fusão das ligas Al-Nb e Nb-Al-Ni. Nota-se também que a trinca se desenvolveu por clivagem, já que o aspecto é sempre plano sem nenhum indício de deformação. Na liga ternária, também observa-se que a fratura é totalmente transgranular, o que é atribuído ao estado instável em que se encontra a amostra.

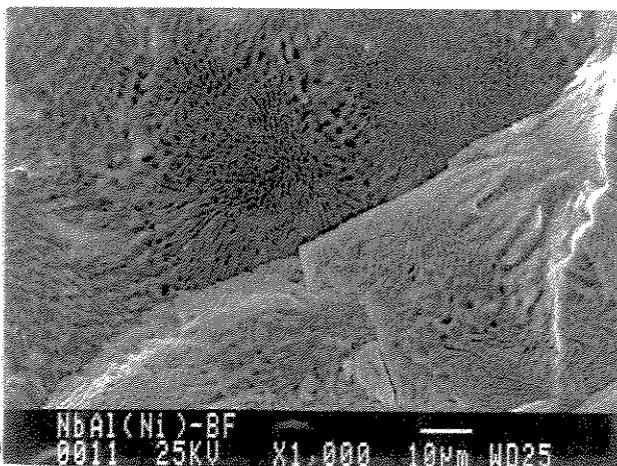
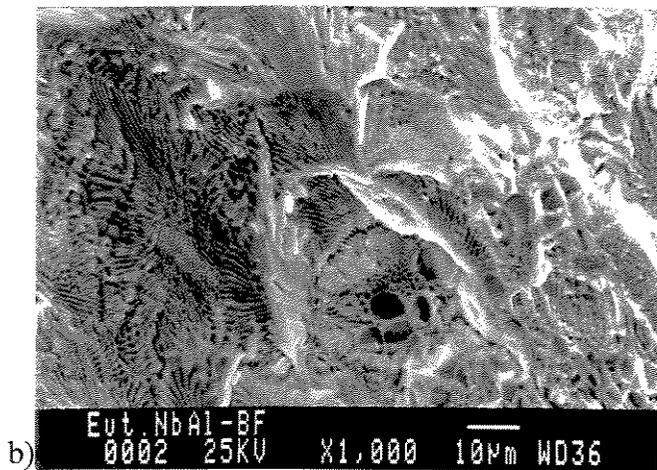
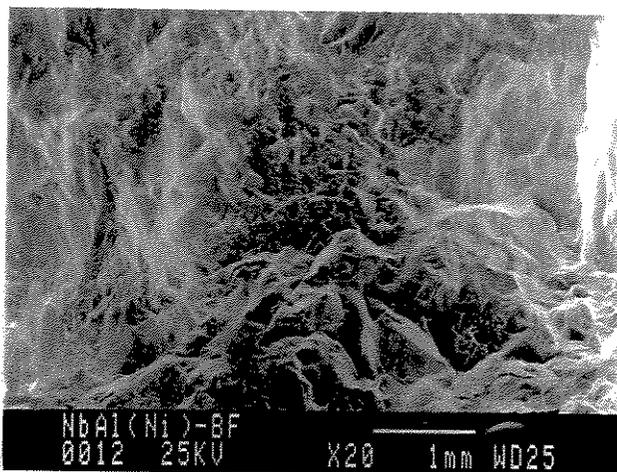
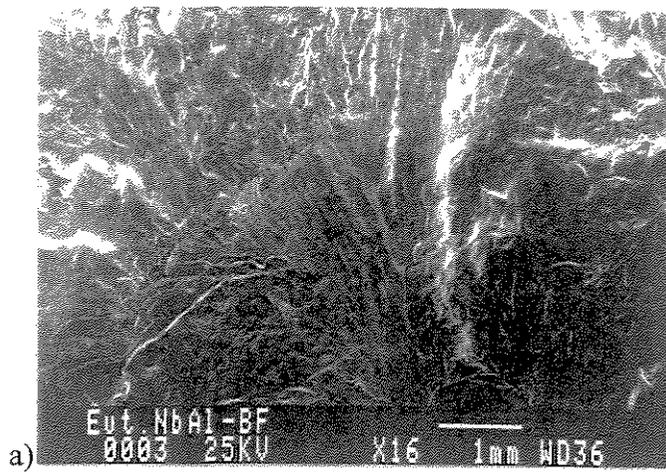


Figura 5.51. a) Fratura de amostra bruta de fusão da liga eutética binária Nb-Al e b) ampliação da figura (a).

Figura 5.52. a) Fratura de amostra bruta de fusão da liga eutética ternária Nb-Al-Ni e b) ampliação da figura (a).

Na figura 5.53, vê-se a superfície de fratura de um lingote solidificado direcionalmente, correspondente à liga binária Nb-Al, também apresentando aspecto plano, sem sinais de deformação, o que é típico de superfícies clivadas. As figuras 5.54 e 5.55 mostram essa mesma superfície com maior ampliação. Na figura 5.54, pode-se observar que realmente não há indícios

de deformação, e em termos microscópicos, a fratura é plana, apresentando alguns padrões de rios, que são mudanças de plano de propagação da trinca. Ainda na figura 5.54, observa-se um encontro de grãos, onde é fácil notar que a trinca sofreu um desvio em sua direção de propagação devido ao fato de ter que acompanhar a orientação cristalina diferente do novo grão em que está entrando. Na região central da figura 5.55, observa-se mais claramente a mudança de direção de propagação da trinca, que vem acompanhando a orientação das lamelas e encontra uma região fibrosa, que funciona como um obstáculo, obrigando a uma mudança de plano. O defeito observado na figura 5.55 aparece na figura 5.54 como um padrão de rio. A fractografia confirma que o compósito $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ exibe um comportamento de fratura frágil preferencialmente, do tipo transgranular.

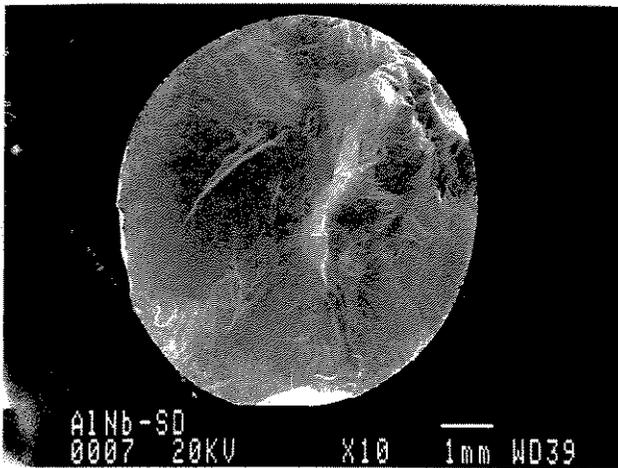


Figura 5.53. Fratura transversal da liga binária Nb-Al (S. D.).

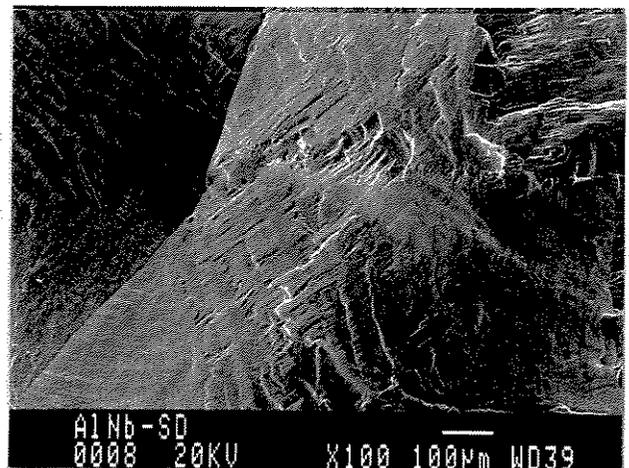


Figura 5.54. Ampliação da figura 5.53.

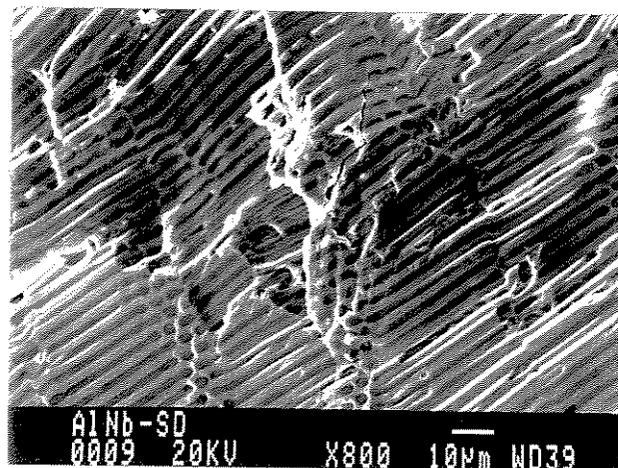


Figura 5.55. Ampliação da figura 5.54.

As figuras 5.56 a 5.58 mostram as superfícies de fratura transversal do compósito ternário Nb-Al-Ni de um lingote solidificado direcionalmente. Observa-se também que as superfícies mostram um aspecto plano, sem sinais de deformação, o que é típico de superfícies clivadas. Uma análise mais aprofundada da figura 5.57 sugere que a fratura pode ter sido iniciada na junção de grãos com diferentes orientações. Também foram observadas grande quantidade de microtrincas nas superfícies fraturadas, e que se desenvolvem de maneira reta, atravessando os grãos do Nb₂Al, do Al₃Nb e do AlNbNi, tal como é observado na figura 5.58. Nesta figura, as fases Nb₂Al e AlNbNi encontram-se em baixo relevo, em relação à fase escura Al₃Nb. Isso sugere que as fases Nb₂Al e AlNbNi exibiram uma fratura clivada com menor energia que a fase Al₃Nb.

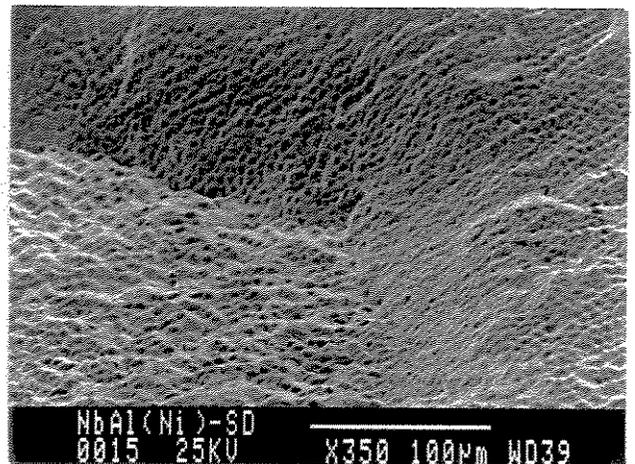
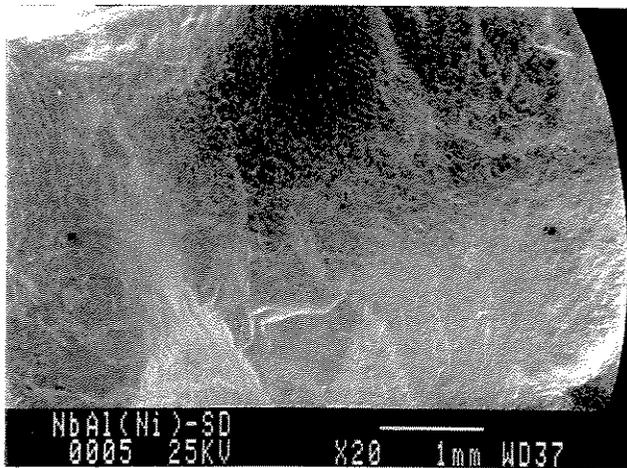


Figura 5.56. Fratura transversal da liga ternária Nb-Al-Ni solidificada direcionalmente. Figura 5.57. Ampliação da figura 5.56.

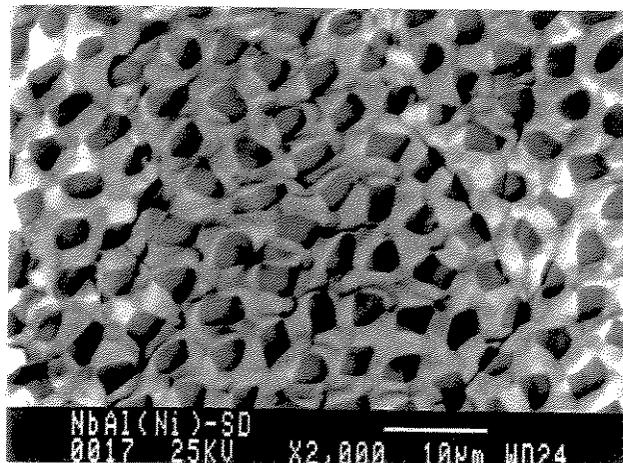


Figura 5.58. Ampliação da figura 5.57.

As figuras 5.59 e 5.60 mostram superfícies de fratura longitudinal, paralelas à direção de crescimento, dos compósitos binário Al-Nb e ternário Nb-Al-Ni, solidificados direcionalmente. Nestas figuras, observam-se inclusões não metálicas que comportam-se como nucleantes de trincas e em alguns casos modificam o curso das trincas, não acompanhando a direção de crescimento dos compósitos. Isso indica que locais com presença de inclusões são grandes concentradores de tensão interna e provavelmente, neste local tenha sido iniciada a fratura.

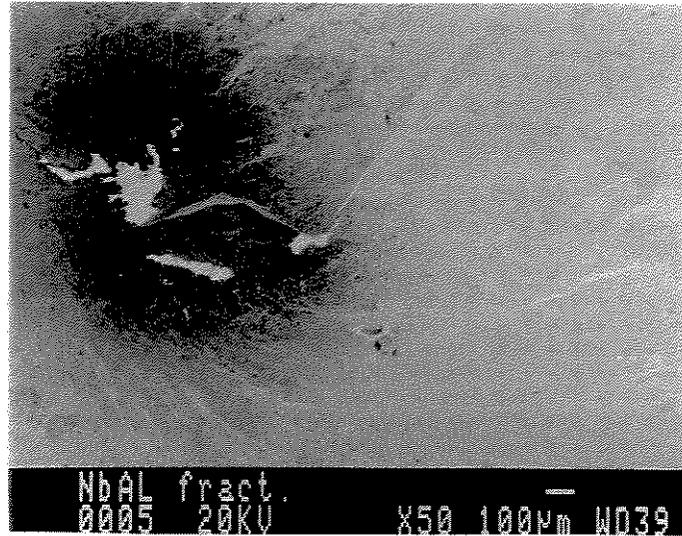


Figura 5.59. Fratura longitudinal da liga binária Nb-Al solidificada direcionalmente, com presença de inclusões.

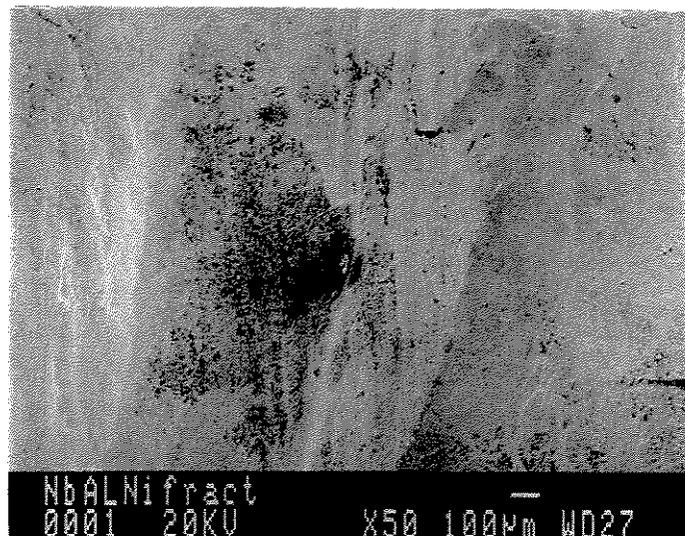
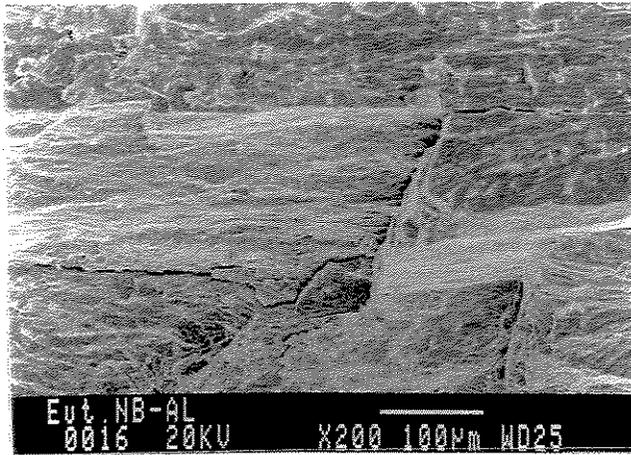


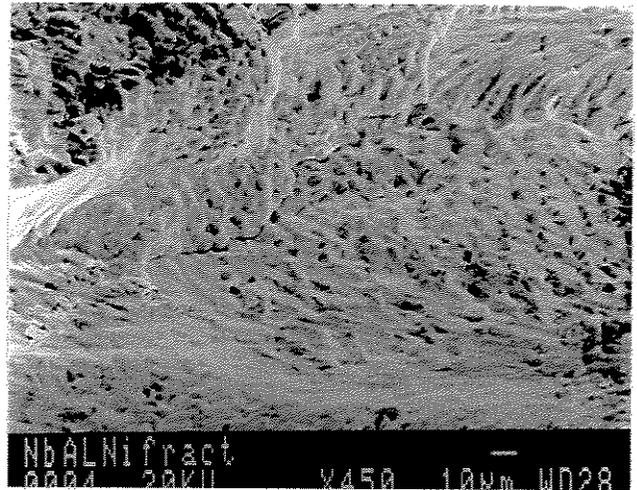
Figura 5.60. Fratura longitudinal da liga ternária Nb-Al-Ni solidificada direcionalmente, com presença de inclusões.

Amostras submetidas ao ensaio de compressão à quente, à temperatura de 1.000°C, apresentaram comportamento característico dos materiais frágeis, ocorrendo a ruptura elástica de forma repentina, observando-se inclusive rompimento por cisalhamento. No entanto, grande parte dos pedaços estilhaçados sofreram oxidação superficial devido a alta afinidade das fases pelo oxigênio, mesmo o ensaio tendo sido feito em atmosfera de argônio comercial. Um dos estilhaços longitudinais da amostra de Nb-Al, figura 5.61a, fraturou-se em sentido paralelo à aplicação da carga de compressão, influenciado pelo paralelismo das camadas lamelares. Isso indica que as lamelas fraturaram de forma transgranular. Na figura 5.61b, é confirmada a fratura transgranular devido à ausência de separação de fases na interface. Outro estilhaço longitudinal da liga eutética ternária Nb-Al-Ni, figura 5.62a, mostra que a fratura mesmo paralela à carga de compressão esteve influenciada pelos contornos de grãos eutéticos, que são os menos resistentes. Porém, a figura 5.62b mostra que no interior dos grãos eutéticos, a fratura foi desenvolvida de forma transgranular. A fractografia dessas amostras apresentou a ocorrência de superfícies planas clivadas com fratura frágil transgranular.

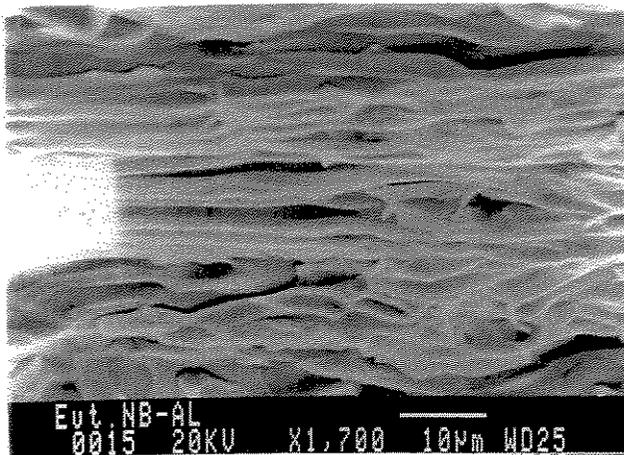
A figura 5.63 mostra outro estilhaço transversal à aplicação da carga de compressão com taxa de deformação igual a $\dot{\epsilon} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Observa-se na superfície fraturada, a existência de um baixo relevo na metade das lamelas escuras da fase Al_3Nb , sugerindo que possivelmente existiu uma separação plástica do tipo trativo em consequência da ruptura violenta da amostra. Este resultado confirmaria a existência de um comportamento visco-elástico da fase Al_3Nb e estaria de acordo com os trabalhos de Raison e Vignes [Raison, 1970] e Ray e Ayer [Ray, 1992], que indicam ductilidade em torno de 820 e 1.000°C, respectivamente. Entretanto, tal análise não é conclusiva por falta de mais evidências de deformação durante o ensaio de compressão. De acordo com as figuras 5.44 e 5.45, pode-se afirmar que a temperatura de transição frágil-dúctil destes dois compostos eutéticos está acima de 1.000°C, e o comportamento frágil da fase Al_3Nb seria influenciado pela matriz Nb_2Al , pois a fase Nb_2Al apresenta uma temperatura de transição frágil-dúctil superior a 1.200°C [Anton, 1992].



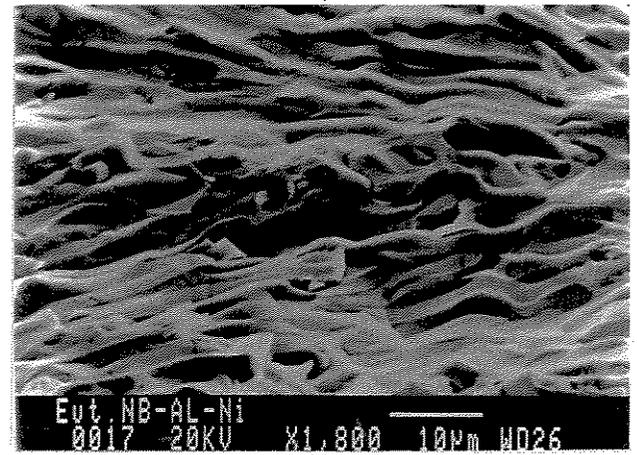
a)



a)



b)



b)

Figura 5.61. a) Fratura longitudinal da liga Nb-Al e b) ampliação de (a). Lingote solidificado direcionalmente.

Figura 5.62. a) Fratura longitudinal da liga AlNbNi e b) ampliação de (a). Lingote solidificado direcionalmente

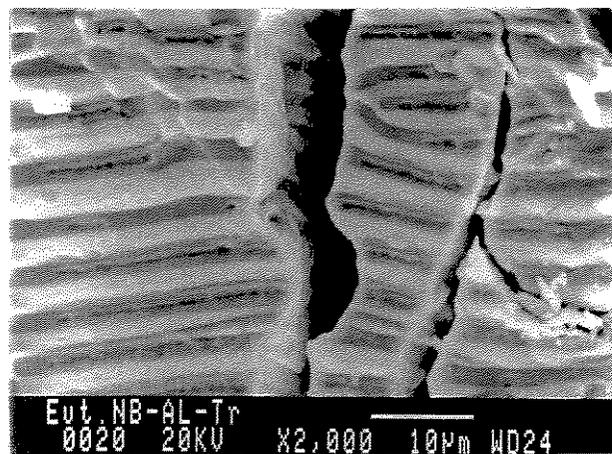


Figura 5.63. Fratura transversal após ruptura por compressão a quente.

5.7 Avaliação da Resistência à Oxidação de Eutéticos Solidificados Direcionalmente

O processo de oxidação envolve os fenômenos de adsorção, absorção, dissociação e ionização de moléculas de oxigênio, com subsequente incorporação de íons para formar a camada de óxido [Alves, 1998], [Perkins, 1990]. O óxido pode formar-se sobre a superfície ou internamente pela precipitação de óxido fora da matriz. A natureza protetora da camada óxida, assim como sua estabilidade em altas temperaturas são características importantes, pois muitos óxidos tornam-se voláteis, e outros apresentam pontos de fusão menor que o do substrato. Metais refratários freqüentemente apresentam tais características, como pobre resistência à oxidação e elevada reatividade em altas temperaturas. Aspectos como facilidade de oxidação do metal base, natureza da camada óxida e a taxa na qual ocorre a oxidação devem ser consideradas na reação metal-oxigênio durante a formação da camada óxida. O conhecimento da energia livre de formação dos óxidos é de utilidade. Por exemplo, alguns elementos formam óxidos mais estáveis (Mg, Al, Ti) e outros elementos exibem óxidos menos estáveis (Cu, Ni, Fe). A natureza da camada óxida determina a taxa de oxidação ou a passivação do metal. A taxa de oxidação depende principalmente do acesso de oxigênio aos átomos metálicos, e da maneira como interagem íons metálicos e íons de oxigênio. O mecanismo de crescimento pode ser expressado em termos de leis de crescimento: linear, parabólica, logarítmica e cúbica. Segundo essas taxas de crescimento, a logarítmica e a cúbica são as mais desejáveis para serviço em temperaturas elevadas [Meier, 1992], [Guy, 1970].

Muitos dos resultados experimentais evidenciam que a cinética de crescimento das camadas oxidadas sobre a superfície do metal é governada pelo processo de difusão de espécies (cátion e ânion) através da camada óxida externa ou de metais ou ligas subjacentes, ou quando não se tem acesso direto de oxigênio molecular em direção ao substrato. A taxa de crescimento em cada instante é proporcional à espessura do filme protetor. Isso, geralmente, leva a uma cinética de oxidação descrita pela lei parabólica. Segundo Monceau e Pieraggi [Monceau, 1998], a cinética de crescimento da camada óxida é descrita também pela lei linear, a qual é afetada freqüentemente por estágios transientes, tais como em transformações metaestáveis de alumina- γ/δ em alumina- α , mudanças de composição da liga abaixo da camada óxida, oxidação simultânea de componentes mais nobres e menos nobres, reações interfaciais associadas à transferência de massa ou de defeitos nas interfaces atmosfera/camada ou camada/liga. Por isso, a

cinética de crescimento da camada óxida, no mínimo, é controlada pelas etapas de difusão descrita pela taxa parabólica (k_p) e de reação descrita pela taxa linear (k_l). Uma desconsideração da taxa linear constante pode levar a uma aparente constante parabólica k'_p .

Os ensaios de oxidação foram realizados pela técnica termogravimétrica através de três estágios: aquecimento, manutenção da temperatura em 1.200°C e 1.000°C durante 24 horas, resfriamento e aquecimento com taxas 10°C/min respectivamente, e um fluxo de ar sintético e oxigênio molecular (O_2) de 70 cc/min. Os ensaios foram realizados com amostras aproximadamente retangulares de 3,2x3,8mm², polidas até grana de 1,0 µm. Após o ensaio, as amostras oxidadas foram embutidas, lixadas e polidas adequadamente para análise microestrutural.

A cinética de oxidação das ligas eutéticas (figura 5.64) mostra que durante o período de 24 o ganho de massa foi atribuído ao consumo de oxigênio. No entanto, a resistência à oxidação da liga eutética ternária Al-Nb-Ni é muito superior à liga eutética binária Nb-Al, a qual oxida 5 a 6 vezes mais rapidamente. A cinética de crescimento da camada óxida do sistema Nb-Al aparenta exibir curvas do tipo parabólico em temperatura de 1.200°C. Porém, por meio de um ajuste linear, as curvas exibem um comportamento de oxidação quase-linear, com presença de pequenos períodos repetitivos que obedecem as leis da taxa parabólica. Isso é observado mais claramente na curva ensaiada com atmosfera de oxigênio. Esses eventos repetitivos podem ser relacionados a fenômenos à geração de fissuras na camada óxida durante a oxidação isotérmica, através das quais as moléculas de oxigênio penetram diretamente no substrato, gerando uma oxidação acelerada [Grabke, 1990]. A oxidação acelerada pode acontecer por oxidação seletiva de um dos elementos que oxida preferencialmente para formar camadas protetoras (com características parabólicas), seguido de uma degradação da camada protetora, aumento na permeabilidade de difusão, e finalmente, por uma reação acelerada de íons metálicos e íons de oxigênio, processo que pode repetir-se várias vezes [Bérnard, 1964], [Steinhorst, 1989], [Doychak, 1991]. Por outro lado, na temperatura de 1.000°C, a curva de crescimento é totalmente linear, podendo indicar que houve estágios transientes mais intensos, tais como a oxidação acelerada devido à transformação de óxidos metastáveis (alumina- γ/δ), em óxidos estáveis (alumina- α). De acordo com Bergsmark et al. [Bergsmark, 1989], filmes de alumina- γ são formados em temperaturas de 700 a 900°C e

são transformados em alumina- α com o aumento da temperatura, porém, a transformação é acompanhada de oxidação acelerada.

No sistema Nb-Al-Ni, a cinética de crescimento da camada óxida em 1.200°C é descrita por curvas com aparências parabólicas, sem presença de eventos repetidos. Isso sugere que uma grande parcela do processo de oxidação foi controlada pela difusão de íons metálicos e de oxigênio. Porém, observa-se ainda um ganho de massa elevado de 18 a 22 mg/cm², quando comparado a outras ligas, que exibem ganhos de massa de aproximadamente 2,4 mg/cm² para o composto AlNbNi e de 6,5 mg²/cm para o Al₃Nb em 1.200°C, Po₂ de 133 mbar, durante 24 horas [Grabke, 1991]. O elevado ganho de massa possivelmente está relacionado à geometria e tamanho da amostra, ao elevado fluxo de gás durante o ensaio e a tensões internas e externas que facilitam a formação de trincas.

O ajuste de curvas termogravimétricas para a equação clássica $\Delta m^2 = k_p t$ (Δm é o ganho de massa por unidade de área, t é o tempo de exposição e k_p é o coeficiente de taxa parabólica), leva implicitamente à obtenção instantânea de coeficientes aparentes da taxa parabólica, k'_p , o que permite uma análise mais precisa e confiável dos dados experimentais. Segundo esse ajuste, o k'_p da liga Al-Nb permanece constante até aproximadamente 400 minutos de ensaio (figura 5.65), e a cinética de crescimento pode ser descrita pela lei parabólica clássica, precedida por um regime transiente de oxidação rápida. No intervalo de 400 a 1.600 minutos, o ganho de massa pode ser ajustado para uma simples parábola (figura 5.65) e corresponde a uma constante k'_p igual a $8,11 \times 10^{-2}$ e $0,185 \times 10^{-2}$ mg²cm⁻⁴s⁻¹ para amostras ensaiadas em ar sintético e oxigênio, respectivamente. A amostra ensaiada em 1.000°C exibe uma curva mais complexa, sendo difícil determinar o coeficiente k'_p , possivelmente devido ao envolvimento com estágios transientes. A camada óxida da liga ternária Nb-Al-Ni exibe um crescimento constante após exceder 150 minutos de ensaio, com taxas parabólicas k'_p iguais a $8,9 \times 10^{-3}$ e $4,3 \times 10^{-3}$ mg²cm⁻⁴s⁻¹, para amostras ensaiadas em ar sintético e oxigênio, respectivamente. Tais valores são ligeiramente superiores à liga Al₃Nb, que exibe uma oxidação extremamente rápida com cinética de crescimento linear igual a $2,7 \times 10^{-3}$ mg²cm⁻⁴s⁻¹ [Doychak, 1991]. Isso sugere que a camada óxida da liga eutética ternária, apesar de apresentar curvas de aparência parabólica, exibe um crescimento cinético quase-linear.

A figura 5.66 mostra que no estágio de aquecimento, o ganho de massa é mais rápido em meio atmosférico de oxigênio que em ar. Tal fenômeno é oposto a aquele desenvolvido em temperatura isotérmica (figura 5.64), no qual o ganho de massa em ar sintético é maior que em oxigênio, para ambas as ligas eutéticas. No entanto, até a temperatura de aproximadamente 900°C, ambas as ligas apresentam taxa de oxidação baixa. Nessa faixa são desenvolvidos filmes de óxidos tipo $Al_2O_3-\gamma$, com característica protetora [Meier, 1990].

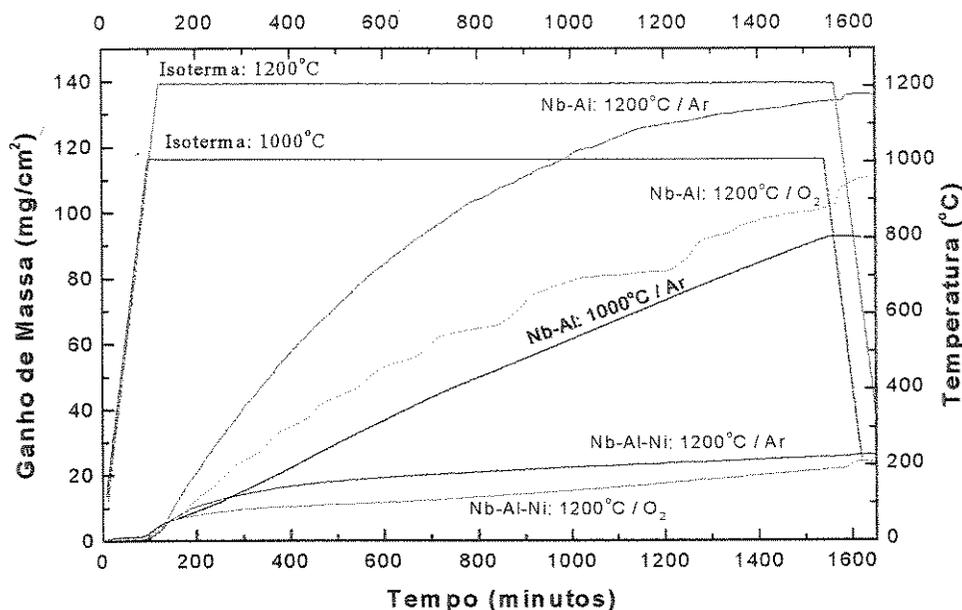


Figura 5.64. Cinética de oxidação das ligas eutéticas binária Nb-Al e ternária Nb-Al-Ni, de $Al_2O_3-\gamma$ produzidas direcionalmente em ar sintético e oxigênio.

No entanto, excedendo a temperatura de 900°C, observa-se uma taxa de oxidação muito elevada. Isso sugere que 900°C é a temperatura crítica para ambas as ligas eutéticas, na qual pode começar o fenômeno “pest”. Esse fenômeno não é bem entendido, porém, bastante estudado em ligas de Al_3Nb com presença da fase Nb_2Al em atmosfera de oxigênio [Doychak, 1991]. Segundo Grabke et al. [Grabke, 1991], o fenômeno “pest” em temperaturas consideradas críticas é iniciado pela difusão de oxigênio nos contornos de grão no interior do composto, devido à formação de precipitados de alumina, que levam à fissura e desintegração dos grãos, assim como do composto. Outro fator que possivelmente influencia tal fenômeno são as diferenças existentes no volume molar das fases presentes no processo de oxidação, por exemplo, aluminas metaestáveis (Al_2O_3-

$\gamma/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$) exibem maior volume molar que a alumina estável ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$). Essas diferenças geram deformações compressivas, tanto na camada óxida como no substrato. Segundo Raj et al. [Raj, 1992], o termo “pest” é utilizado em um amplo sentido e pode assumir mecanismos de falha envolvendo oxidação e tensão residual interna e externa, ou seja, geração de tensão na ponta das trincas, efeito cunha devido à oxidação, ruptura da camada protetora devido a mudanças no volume associadas à formação de novos óxidos e degradação da camada óxida.

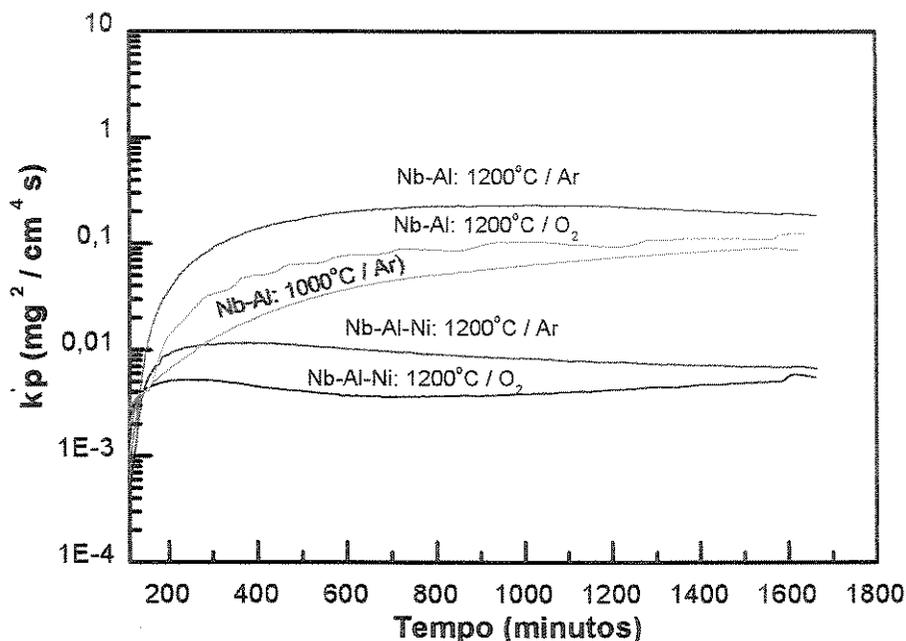


Figura 5.65. Coeficiente aparente de taxa parabólica em função do tempo para as ligas eutéticas binária e ternária, em atmosferas de ar sintético e oxigênio.

Na figura 5.67, observa-se uma camada espessa de óxido em torno do substrato, porém com razoável quantidade de porosidade e de trincas, que indicam um processo de degradação. No substrato, a região logo abaixo da camada externa também exibe um processo de degradação. As causas da degradação por fissura, trincamento e desintegração não são bem claras e podem ser influenciadas pela geração de tensões residuais internas e externas durante a oxidação [Steinhorst, 1989], porém, são relacionadas ao fenômeno “pest” descrito anteriormente. Tal fato pode estar relacionado à existência de múltiplas interações durante a oxidação, tais como a formação de camadas sucessivas de óxidos, degradação de filmes de óxidos de alumina, formação de misturas de óxidos de Nb-Al mais estáveis, exposição livre do substrato para O_2 , oxidação seletiva nos contornos de grão, forma e tamanho da amostra.

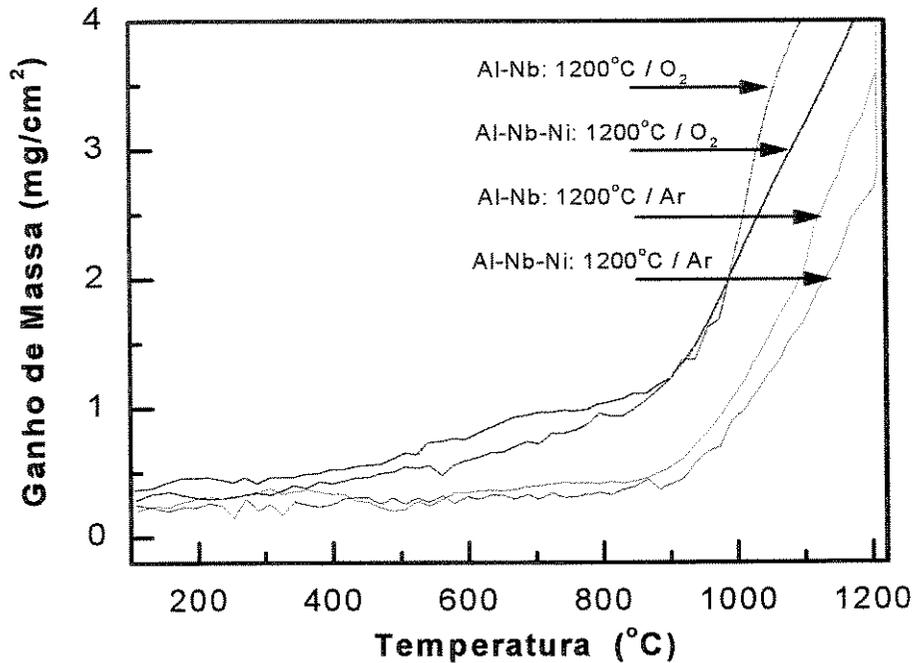


Figura 5.66. Efeito da temperatura no ganho de massa por unidade de área das ligas eutécticas binária e ternária, expostas a ar sintético e oxigênio molecular (O₂).

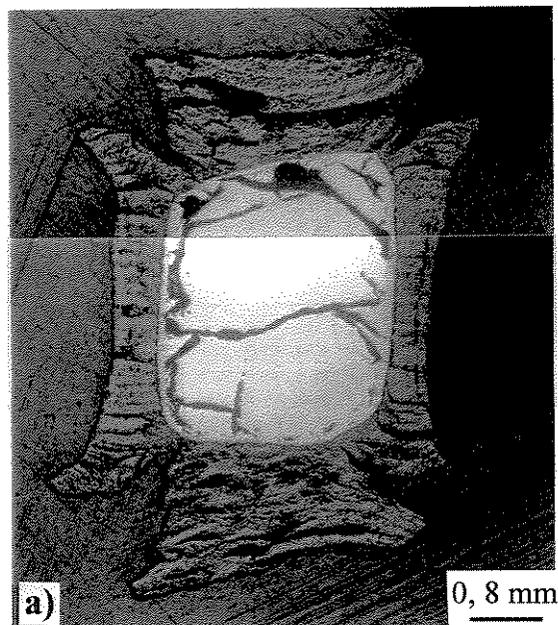


Figura 5.67. Macroestrutura típica de amostra oxidada em ar sintético em 1.200°C / 24h.

Observa-se na figura 5.68a, a existência de três regiões bem diferenciadas: uma camada externa espessa de óxido, uma zona de oxidação intermediária (ZOI) e o substrato sem presença

de oxidação. A formação da zona de oxidação intermediária (ZOI) pode ser facilitada pelo fluxo acelerado de oxigênio molecular através das fissuras localizadas nas interfaces das lamelas de Al_3Nb e Nb_2Al e pelo surgimento de trincas e fissuras paralelas e normais à camada óxida. A figura 5.68b mostra uma ampliação da interface camada externa/ZOI, na qual a camada externa exhibe maior presença de fissuras e trincas normais às lamelas, porém, são mais intensas na fase Nb_2Al (região 5), indicando que essa fase sofre degradação mais profunda. Entretanto, na zona de oxidação intermediária existe uma oxidação seletiva, na qual a fase escura Al_3Nb (região 6) sofre esgotamento de Al para formar Nb_2Al . A fase Nb_2Al não apresenta estágios de oxidação como a fase Al_3Nb . Isso levaria a supor que a fase Nb_2Al oxida diretamente para NbAlO_4 e Nb_2O_5 , e possivelmente, seja um condutor de íons de oxigênio ($2\text{Nb}_2\text{Al} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NbAlO}_4 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{O}^{2-}$) que acelera a cinética de oxidação. De acordo com Doychack [Doychack, 1991], materiais com baixo conteúdo de Al exibem acréscimo de íons de Nb^{+5} na rede cristalina da alumina, o que faz aumentar a concentração de vacâncias de Al na alumina, e dessa maneira, a taxa de oxidação aumenta em baixas concentrações de Al, dando origem ao crescimento de AlNbO_4 e Nb_2O_5 .

Na figura 5.68c, observa-se o processo de oxidação da fase Al_3Nb . Nessa figura, a fase cinza clara Al_3Nb (região 9) é envolvida pela fase clara rica em Nb (Nb_2Al – região 8) com presença de filmes muito finos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (região 7). A fase clara está envolvida por um filme escuro de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e esta, por sua vez, por uma mistura de óxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Nb}_2\text{O}_5$ e AlNbO_4), que fazem parte da camada externa (região 10). Isso sugere que o mecanismo de oxidação é um processo repetitivo e pode ser descrito como: a) formação contínua de filmes de alumina- α ; b) crescimento contínuo de alumina abaixo da camada óxida devido ao esgotamento de Al na fase Al_3Nb e paralelamente, tem-se o aumento no volume de fase rica em Nb (Nb_2Al), por ocorrência de difusão de oxigênio em direção à fase Al_3Nb e a difusão de Al através da fase Nb_2Al (sentido contrário ao oxigênio); c) fissura do filme de alumina, que facilita o fluxo da atmosfera para a matriz (Nb_2Al), sobre a qual se tem um crescimento acelerado de óxidos AlNbO_4 e Nb_2O_5 ; e d) esgotamento de Nb na interface óxido/matriz, para que se inicie novamente o processo de crescimento de filmes de alumina abaixo dos niobatos (AlNbO_4 e Nb_2O_5). Outros estudos indicam que a oxidação de fases simples, como o Al_3Nb , produzem um crescimento simultâneo de fases Al_2O_3 e Nb_2O_5 ($\text{Al}_3\text{Nb} + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 3/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Nb}_2\text{O}_5$), ou crescimento posterior da fase Nb_2O_5 ($\text{Al}_3\text{Nb} + 23/8\text{O}_2 \rightarrow 5/4\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{AlNbO}_4 + 1/2\text{Nb}^{+5}$).

De acordo com as observações pode-se sugerir que a degradação progressiva da liga eutética exhibe: a) geração de trincas e fissuras na camada óxida, no substrato e na interface associadas à mudança de volume na formação dos óxidos e formação de porosidade na camada óxida; b) descascamento lento da camada óxida, embora mais intensa nos extremos, promovendo novas áreas para expor o substrato ao ar; e c) formação de novas superfícies para serem oxidadas ao longo das trincas, das fissuras e das interfaces das lamelas, ocorrendo eventualmente um mecanismo de formação de cunhas na ponta das trincas e no interior das interfaces.

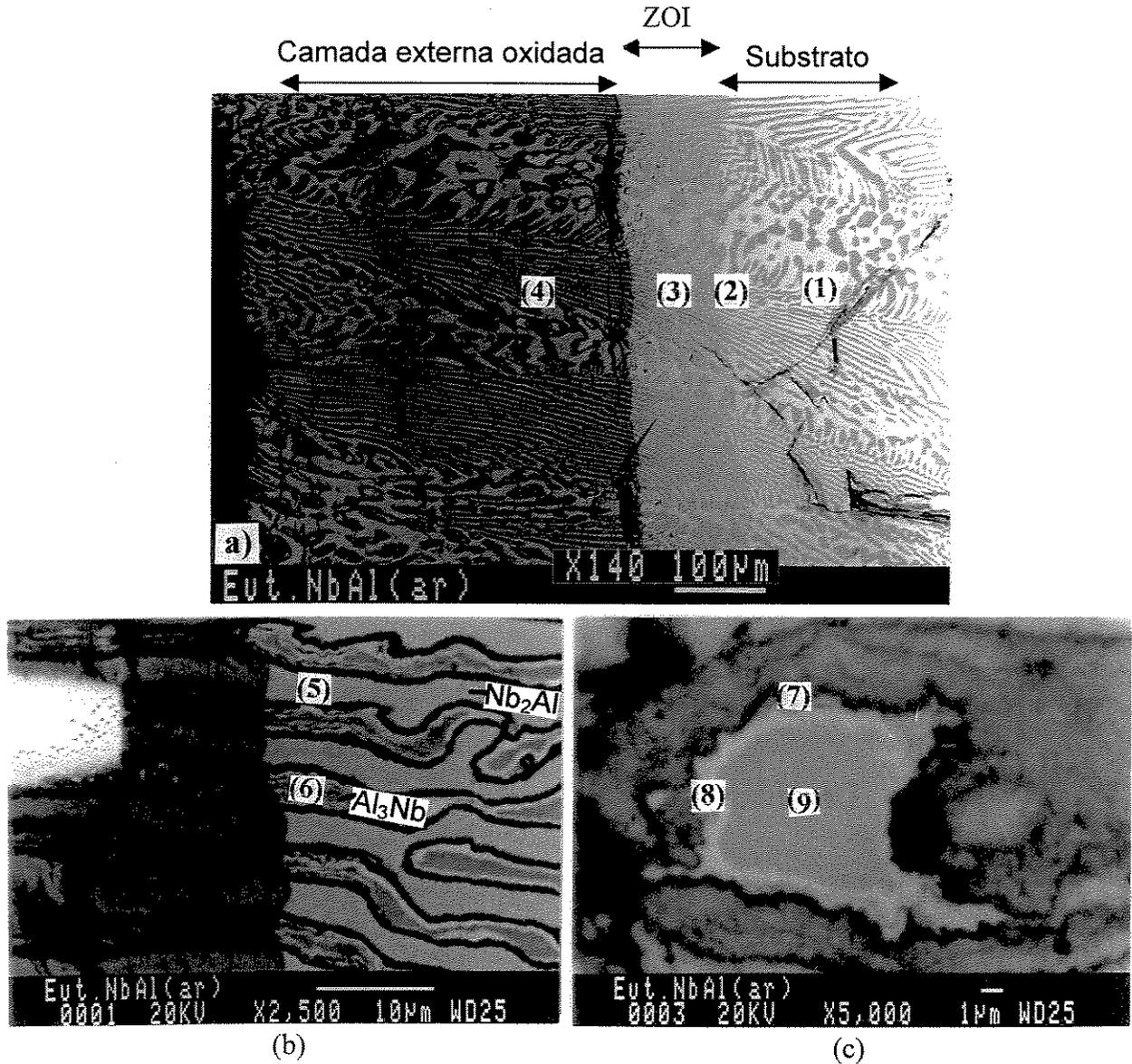


Figura 5.68. Mecanismo de oxidação da liga eutética lamelar: a) presença de zona de oxidação intermediária (ZOI), b) interface entre ZOI e a camada externa, e c) processo de oxidação da fase simples Al₃Nb.

Com a finalidade de conferir a presença das fases Al_2O_3 , Nb_2O_5 e AlNbO_4 , foi realizada análise de difração de raios-X da camada externa. Para isso, foram extraídos óxidos da superfície da amostra e triturada para a obtenção do pó. A análise do difratograma, figura 5.69, quando comparada ao banco de dados do JCPDS, mostra que a camada externa é constituída basicamente por AlNbO_4 e em menor proporção de uma mistura de óxidos na forma $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Nb}_2\text{O}_5$. No entanto, existe muita sobreposição de picos, dos óxidos AlNbO_4 e $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Nb}_2\text{O}_5$, devido à coincidência no ângulo 2θ . Através desse método não foi possível verificar a presença isolada de alumina. Uma análise de composição por EDS (figura 5.68) das diferentes regiões oxidadas e não oxidadas é observada na tabela 5.11, onde é conferida a existência de alumina, Al_2O_3 , no processo de oxidação da fase Al_3Nb (figura 5.68c). Por outro lado, através da análise qualitativa de espectros de energia dispersiva de raios-X, também foi possível acompanhar a evolução do oxigênio no interior do óxido e do substrato.

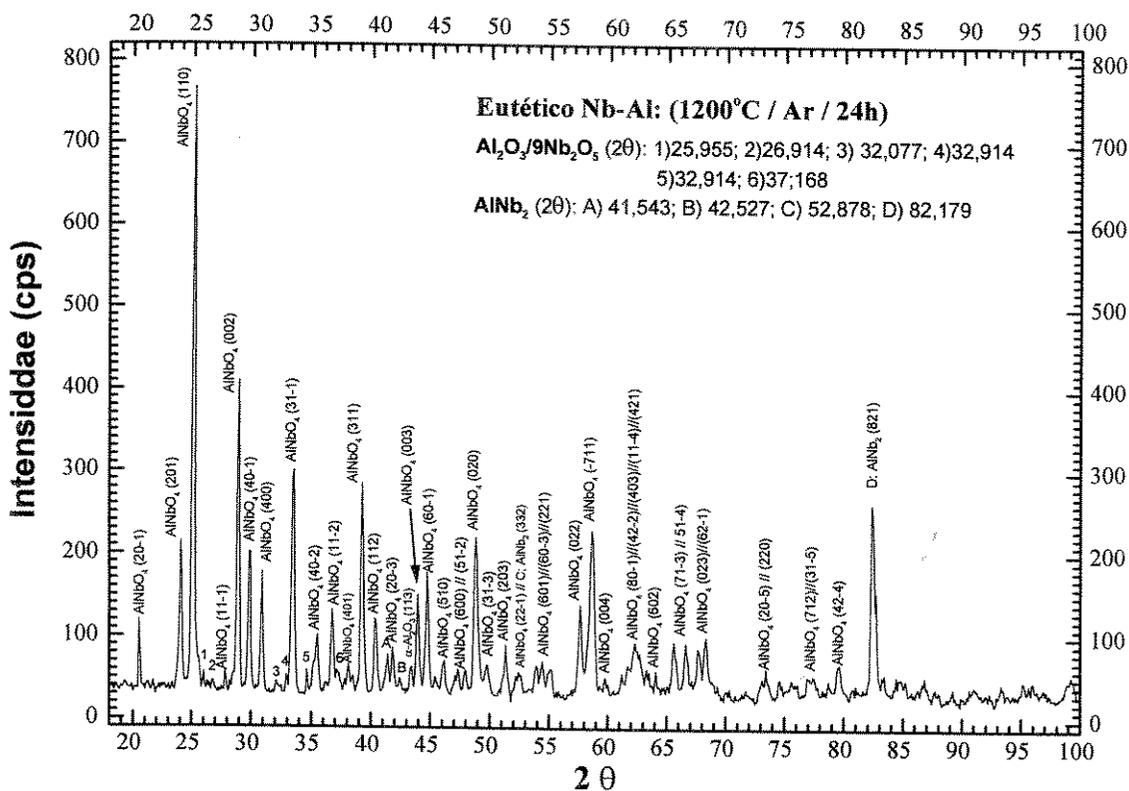


Figura 5.69. Análise por difração de raios-X da liga eutética Nb-Al, solidificada direcionalmente e oxidada em ar.

Tabela 5.11. Composição química de diferentes regiões observadas na figura 5.67 (20kV).

Região (% atômica)									
Elemento	1	2	3	4	5/clara	6/escura	7	8	9
	Substrato		ZOI	Óxido	Nb ₂ Al	Al ₃ Nb	Al ₂ O ₃	Nb ₂ Al	Al ₃ Nb
Al	29,5	30,5	29,9	29,7	21,5	30,7	94,6	26,9	77,6
Nb	70,5	69,5	70,1	70,3	78,5	69,3	5,4	73,1	22,4
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Energia	Intensidade (cps)								
~ 0,518 (keV)									
O	0,0	768	1.311	1.532	1.299	1.532	2.135	657	0,0

Na figura 5.70, observa-se a amostra eutética ternária Al₃Nb-Nb₂Al-AlNbNi, após oxidação em ar sintético e temperatura de 1.200°C durante 24 horas. A formação de trincas e fissuras é menos severa que na liga binária. A degradação da liga possivelmente está relacionada ao fenômeno "pest", que pode assumir mecanismos de falha envolvendo oxidação e tensões dos tipos interna e externa. Na figura 5.70, a presença de protuberâncias de óxidos ao longo da amostra sugere que as mesmas exerçam algum tipo de tensão no substrato, pois próximo às protuberâncias apresenta-se a maior incidência de trincas e fissuras, como é observado nos extremos e no centro da amostra. Segundo Grabke et al. [Grabke, 1991], as protuberâncias geralmente são formadas em lugares onde existe segregação ou engrossamento da fase AlNbNi. Isso também é observado nas figuras 5.71 e 5.72, porém, esta fase apresenta-se junto à fase alumina (cor preta) ou junto à fase cinza escura (região 7).

Na figura 5.71a, observa-se o processo de oxidação abaixo de uma protuberância de óxido, onde forma-se uma camada externa de óxido não protetor com presença de porosidade. A camada é constituída das fases AlNbO₄, mistura de fases de Al₂O₃/NiO e Al₂O₃/Nb₂O₅, que foram confirmadas através da análise de difração de raios-X. Junto à camada externa são formados filmes finos de alumina- α (região 2), que geralmente tem função protetora do substrato quando submetida a meios agressivos acima de 1.000°C. Entretanto, em regiões onde a alumina não está presente ou apresenta-se com espessura muito fina, são formados outros tipos de óxidos junto à fase AlNbNi (região 6). A formação desses óxidos de cor cinza escuro (região 7, figura 5.72), possivelmente está relacionada ao excesso de íons de oxigênio (O⁻²) que reagem com a fase AlNbNi. A não identificação quantitativa desses óxidos está relacionada às limitações do MEV em relação à análise composicional de fases oxidadas. No entanto, as fases possivelmente

correspondem à mistura de óxidos de NiNb_2O_6 e NiAl_2O_4 . Segundo Grabke et al. [Grabke, 1990] a fase Laves AlNbNi , desenvolve preferencialmente camadas de mistura de óxidos constituídas pelas fases NiNb_2O_6 e NiAl_2O_4 , entre outras.

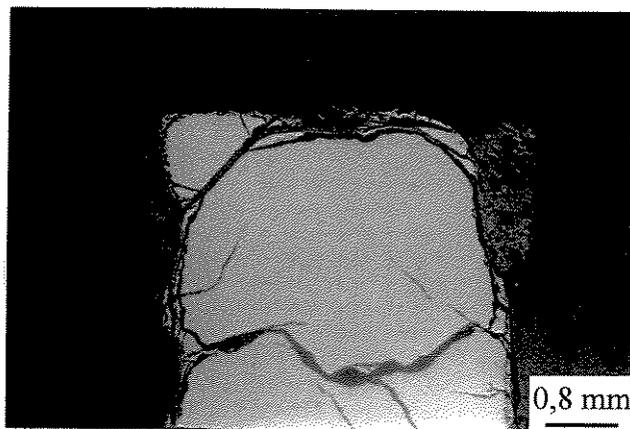
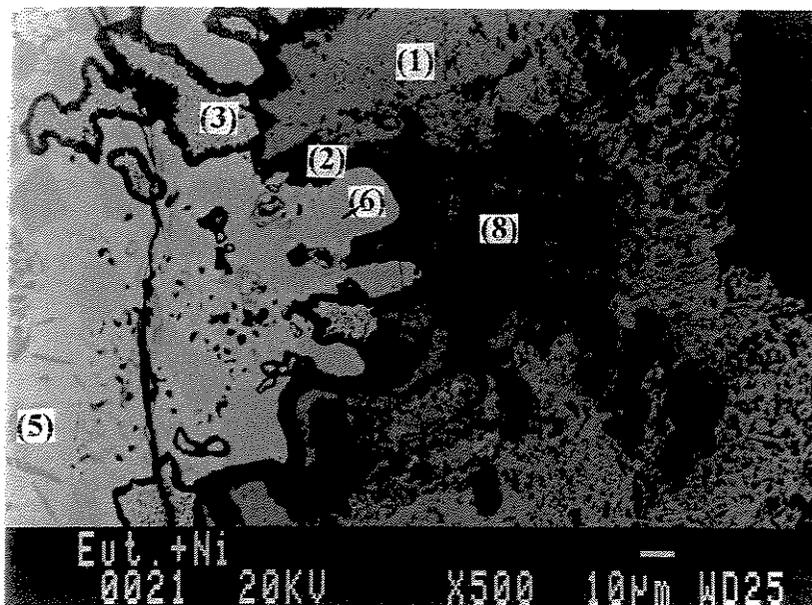


Figura 5.70. Amostra eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$ oxidada em ar em 1.200°C .

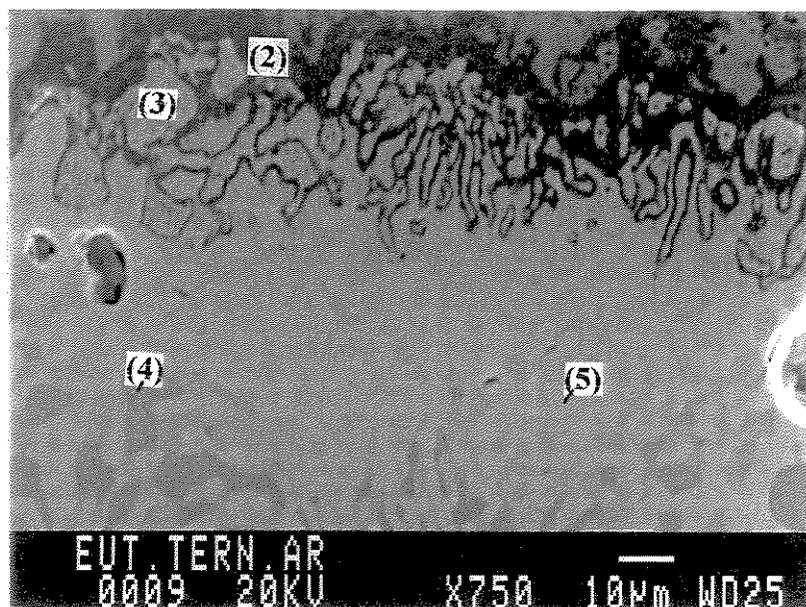
Em regiões onde não se têm protuberância de óxidos (figura 5.71b), observa-se que junto ao óxido de alumina (região 2) existe uma oxidação seletiva em grãos da fase Al_3Nb . Nestes grãos, ocorre a difusão de alumínio para o contorno do grão para reagir com o oxigênio, produzindo filmes finos de alumina em volta do grão. A segregação desses grãos atua como uma camada protetora da região adjacente à fase rica em Nb (Nb_2Al) localizada no substrato. A presença de cavidades ou de porosidades no interior dos grãos de Al_3Nb em processo de oxidação (região 3) pode ser favorecida pela perda ou segregação de componentes (Al ou Ni). A formação de porosidade também é favorecida pela presença e segregação superficial de traços de enxofre. É conhecido que a segregação de enxofre diminui a energia superficial de superfícies metálicas livres [Grabke, 1991].

Outra observação interessante durante o processo de oxidação da liga ternária é a formação de uma zona rica em Nb_2Al (região 5) com presença da fase AlNbNi em uma faixa de 30 a $40\ \mu\text{m}$ de espessura. Nesta zona existe um engrossamento e um aumento na fração volumétrica da fase Nb_2Al , possivelmente devido à transformação de Al_3Nb em Nb_2Al , que comporta-se como a principal fonte de íons de Al^{+3} para a formação da alumina. Por outro lado, o crescimento do filme de alumina nestas ligas é favorecido pela segregação da fase AlNbNi junto ao filme de alumina e pela degradação da fase Al_3Nb , que atuam como barreira à difusão do oxigênio para o interior da liga, protegendo dessa maneira a oxidação acelerada da fase Nb_2Al .

A figura 5.72 exibe uma análise de imagem de raios-X da distribuição de elementos constituintes da amostra oxidada. Observa-se na região 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$), alta concentração dos elementos Al e O e ausência de Nb. Entretanto, a maior concentração de elemento Ni localiza-se nas regiões 6 e 7, seguido do substrato. Por outro lado, a formação da região 7 (NiNb_2O_6 e NiAl_2O_4) pode ser favorecida pela presença de vazios e de superfícies livres de AlNbNi .



(a)



(b)

Figura 5.71. Microestrutura da interface substrato/camada óxida da liga eutética ternária $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al-AlNbNi}$: a) oxidação abaixo de uma protuberância, e b) oxidação sem presença de protuberância.

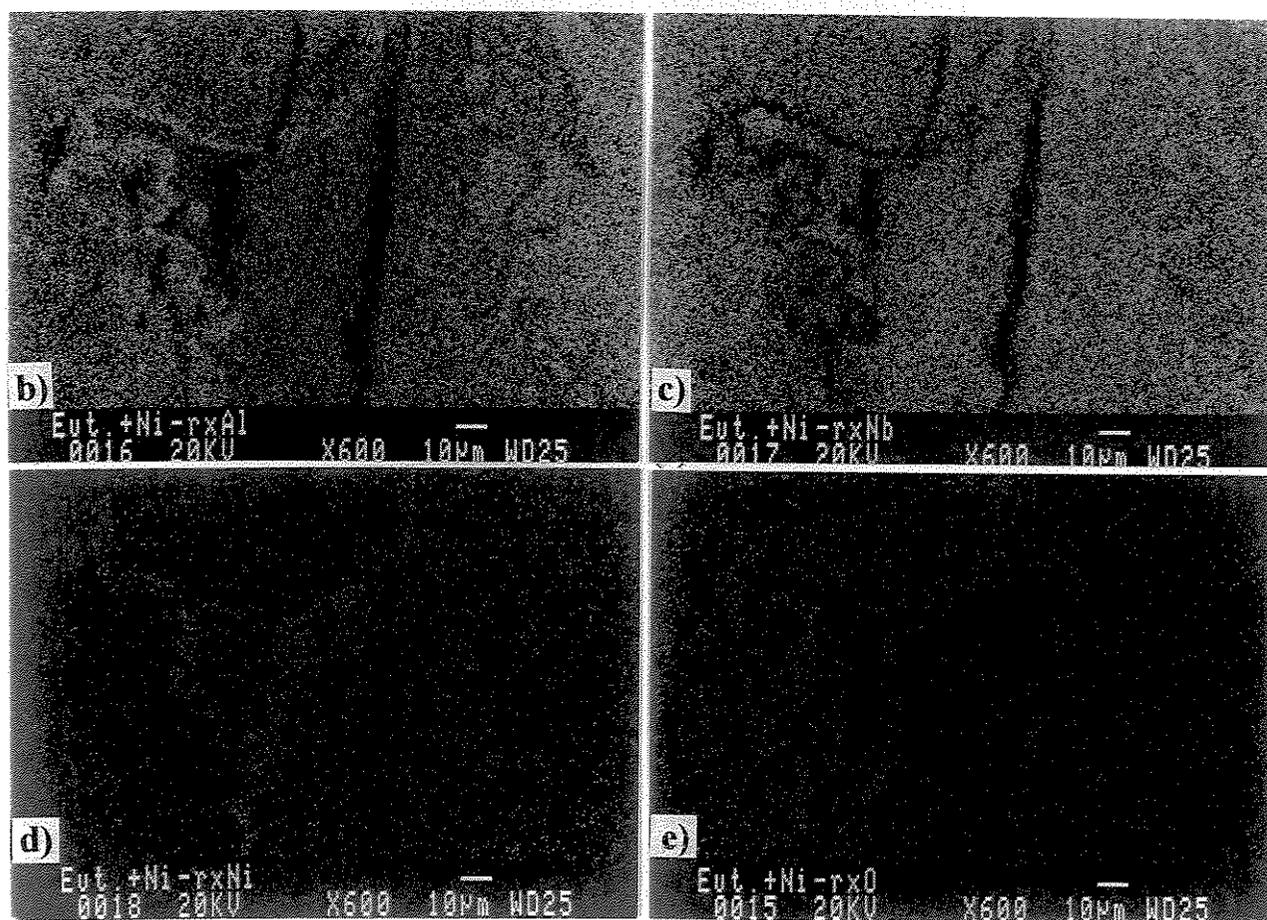
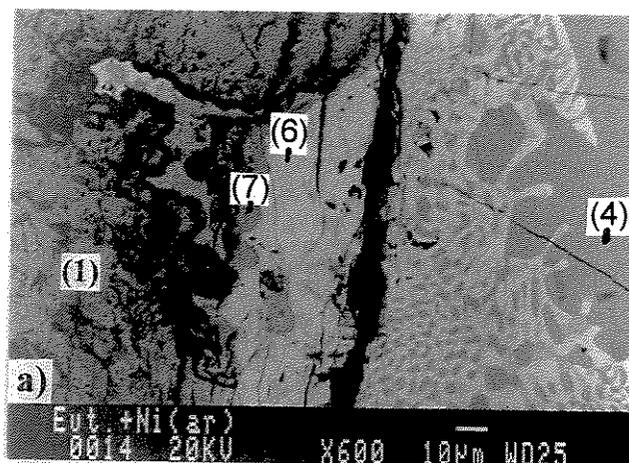


Figura 5.72. Análise de imagem por raios-X: a) microestrutura da interface substrato/óxido, b) distribuição de Al, c) distribuição de Nb, d) distribuição de Ni, e) distribuição de O.

A presença das fases Al_2O_3 , Nb_2O_5 , AlNbO_4 e NiO foi conferida por análise de difração de raios-X, sendo o resultado observado no difratograma da figura 5.73, onde utilizou-se óxido

da camada externa, que foi triturado para a obtenção de pó. O difratograma quando comparado ao banco de dados do JCPDS mostra que a camada externa está constituída basicamente de AlNbO_4 seguida da mistura de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $5\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$. No entanto, existe uma elevada sobreposição de picos entre os óxidos AlNbO_4 , $5\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$, e $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{Nb}_2\text{O}_5$, devido à coincidência no ângulo 2θ . Uma análise de composição por EDS das diferentes regiões oxidadas e não oxidadas (figuras 5.71-5.72) é observada na tabela 5.12. Por outro lado, através de uma análise qualitativa por espectros de energia dispersiva de raios-X, também é possível acompanhar a evolução do oxigênio no interior do óxido e substrato.

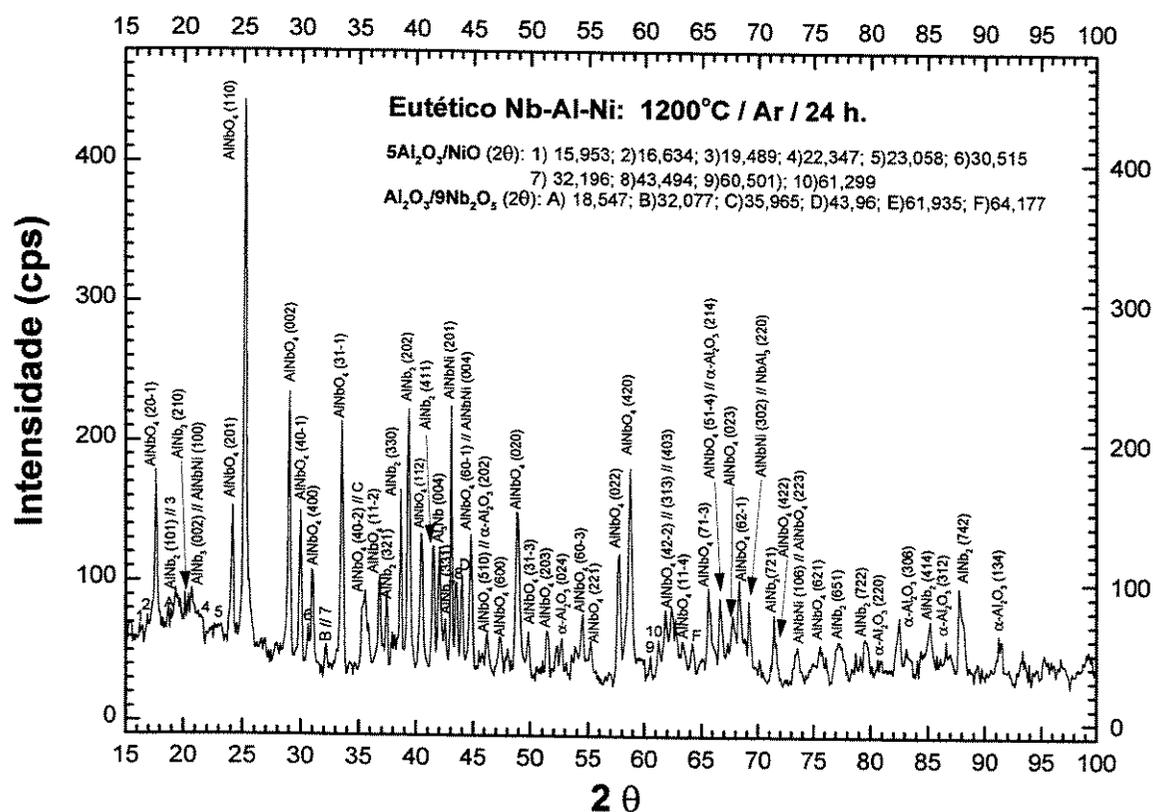


Figura 5.73. Difratograma da camada externa óxida da liga eutética ternária em ar sintético por 24 horas.

Tabela 5.12. Composição química de diferentes regiões observadas nas figuras 5.71 e 5.72 (20kV).

Região (% atômica)								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Elemento	Mistura NbAlO ₄ Nb ₂ O ₅ NiO, Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₃ Nb processo de oxidação	Al ₃ Nb	Nb ₂ Al	AlNbNi	NbNiAl/ Fase Cinza Escuro	Porosidade
Al	49,6	97,9	48,2	71,5	35,4	56,1	51,9	presença de S, Cl, Si,
Nb	49,4	2,1	51,1	27,7	64,2	31,2	37,5	
Ni	1,0	-	0,7	0,8	0,4	12,7	10,6	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Energia	Intensidade (cps)							
~0,522 keV O	1,493	5,057	751	-	-	-	1,289	

5.8 Estabilidade da Microestrutura em Altas Temperaturas

A estabilidade térmica das ligas eutéticas binária e ternária foi estudada em condições isotérmicas, próxima à temperatura $0,75T_f$ ou especificamente em 1.200°C , em atmosfera de argônio. Para isso, foram utilizadas amostras solidificadas direcionalmente com taxa de crescimento de 2cm/h , que foram colocadas no interior de um tubo de quartzo. Posteriormente, o tubo foi inserido em um forno equipado com sistema de vácuo e injeção de argônio, sendo o controle térmico a partir de um termopar tipo K, colocado convenientemente junto à amostra. O tratamento isotérmico foi realizado em várias etapas: 24, 48 e 96 horas. Após cada etapa, as amostras tratadas foram resfriadas em água para posterior caracterização. Antes da caracterização microestrutural, as seções transversais das amostras foram ligeiramente lixadas em grana 1.200 e polidas até $0,25\mu\text{m}$, eliminando dessa maneira oxidações na superfície da amostra. O resultado desse tratamento, exibido nas figuras 5.74 e 5.75, mostra que em nenhuma das etapas, após tratamento de 24, 48 e 96 horas, existe mudança morfológica, pois ambas as ligas eutéticas, binária e ternária, conservam a mesma microestrutura. No entanto, no sistema Nb-Al (figura 5.74), observa-se que em algumas superfícies tratadas existe aumento ou eliminação de falhas como na região A (desencontro de regiões lamelares). O mesmo poderia se dizer da região B,

onde existe um encontro de três grãos, e um deles apresenta uma morfologia eutética mais irregular com presença isolada de regiões fibrosas. A mesma situação é observada no sistema ternário Nb-Al-Ni (figura 5.75). As falhas observadas nas micrografias 5.74 e 5.75 aparentam haver sido originadas durante o processo de crescimento das ligas eutéticas em condições controladas. Isso concorda com o trabalho de Suchthelen [Suchthelen, 1978], que sugere que o aumento ou diminuição na espessura de fibras ou lamelas é devido à instabilidade local ou à perturbações na interface sólido/líquido, que geram processos de aumento de espessura (engrossamento), seja por coalescência, quando existe toque de fases, ou pelo processo "Ostwald ripening". Segundo Courtney [1974] e May [1975], o processo "Ostwald ripening" em estruturas fibrosas é produzido pelo aumento da espessura de fibras com o consumo de fibras de raio menor (associadas a processos de difusão, migração e extermínio de falhas) com uma redução na energia superficial interfacial entre as fases. Por razões geométricas, eutéticos lamelares não aumentam de espessura pelo processo "Ostwald ripening", exceto pela migração e extermínio de falhas, o que produz um engrossamento das lamelas adjacentes.

A não alteração na morfologia microestrutural dos sistemas Nb-Al e Nb-Al-Ni sugere que as microestruturas são estáveis em condições isotérmicas e atmosfera inerte, concordando com um dos requisitos para ser considerado material estrutural. Isso mostra que as fases constituintes das estruturas eutéticas binária e ternária estão em equilíbrio termodinâmico, pelo menos até 1.200°C.

Por outro lado, os ensaios isotérmicos de oxidação em meios ativos como ar e oxigênio mostram que as ligas eutéticas sofreram severa instabilidade microestrutural na superfície ou próxima à superfície. Como foi visto, o sistema Nb-Al exibe uma cinética de oxidação muito severa, do tipo linear, ou seja, produz óxidos não protetores, sem percepção de aumento ou diminuição da espessura lamelar durante a oxidação. No caso do sistema Nb-Al-Ni, a cinética de oxidação é muito menos severa do que no sistema Nb-Al, devido à formação do filme protetor, $\text{Al}_3\text{O}_2\text{-}\alpha$. Porém no substrato, próximo ao filme protetor, existe uma região de engrossamento das fases Nb_2Al e AlNbNi , devido ao desaparecimento da fase Al_3Nb por esgotamento de Al e à formação de mais fases Nb_2Al , tal como foi observada na figura 5.71.

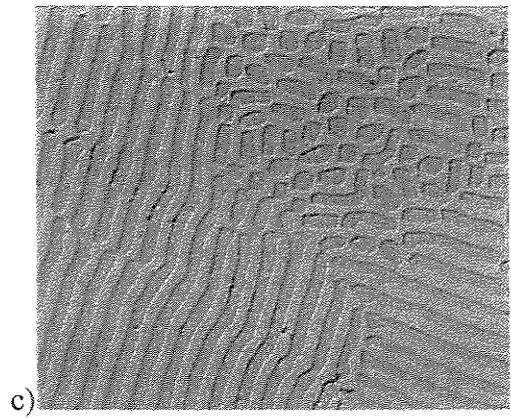
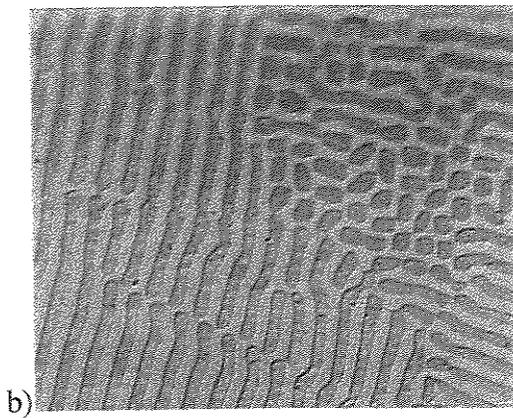
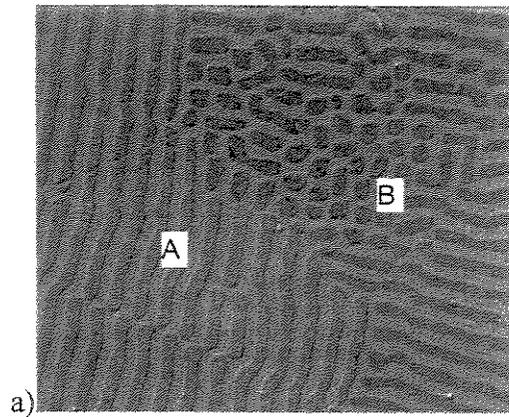


Figura 5.74. Tratamento isotérmico do sistema Nb-Al: a) 24 horas, b) 48 horas, e c) 96 horas (10 μm : —)

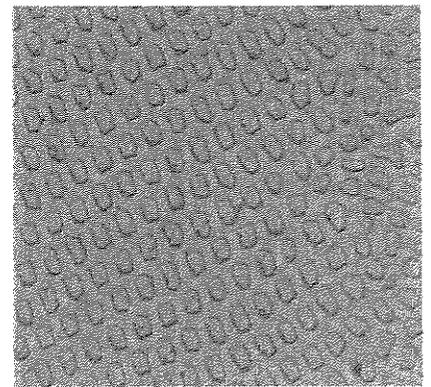
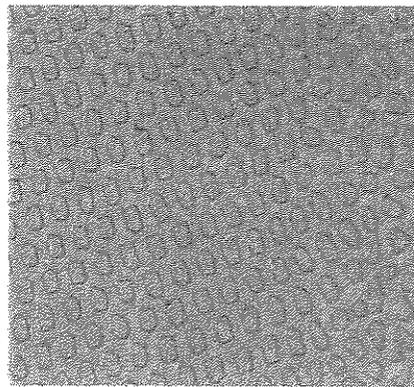
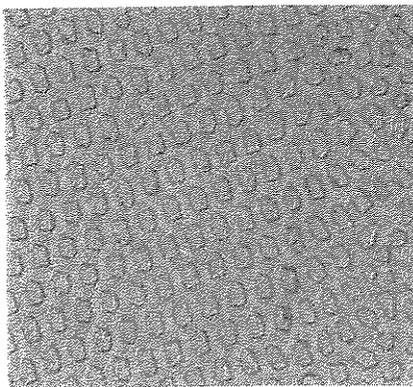


Figura 5.75. Tratamento isotérmico do sistema Nb-Al-Ni: a) 24 horas, b) 48 horas, e c) 96 horas. (10 μm : —).

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O desenvolvimento do presente trabalho teve como objetivo principal avaliar os aspectos ligados à obtenção, processamento, e caracterização de ligas eutéticas nos sistemas Al-Nb e Nb-Al-Ni. A análise dos resultados permitiu obter as seguintes conclusões:

- a. A obtenção de ligas eutéticas e próximas à eutética nos sistemas Al-Nb e Al-Nb-X (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni) em forno a arco mostrou-se viável, permitindo obter microestruturas bastante homogêneas no tocante à composição química;
- b. A análise de ligas hipoeutéticas e hipereutéticas do sistema Nb-Al mostrou que fases primárias Al_3Nb e Nb_2Al têm tendência ao crescimento facetado. Na composição eutética, ambas as fases crescem de maneira regular, lado a lado, de forma não facetada;
- c. A liga eutética Al_3Nb-Nb_2Al na condição bruta de fusão exibe microestrutura regular caracterizada por células eutéticas do tipo lamelar. A adição de terceiros elementos (X = Ti, Cu, Cr e Si) ao sistema Nb-Al modificou a microestrutura eutética celular para

eutético dendrítico. No entanto, a adição de Ni resultou na transição morfológica de celular lamelar para celular fibroso;

- d. Ligas próximas à composição eutética, obtidas pela adição de elementos de ligas X (X= Ti, Cu, Cr, Si e Ni) e solidificadas direcionalmente apresentaram mudanças na morfologia eutética. Tais ligas exibiram fibras de curto comprimento após a adição de Ni, transições de estrutura lamelar para fibrosa (pela adição de Ti e Cu) e eutético globular (pela adição de Si);
- e. Em relação à adição do elemento Ni, observou-se a formação da fase AlNbNi. Adições de 2,42% atômico de Ni ao eutético binário Al_3Nb-Nb_2Al permitiram identificar uma nova liga eutética de estrutura ternária, formada pelas fases $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$, com transformação eutética junto à composição Al-40,4Nb-2,4Ni (% at.) e temperatura próxima a 1.553,6 °C. Observou-se também, que a solubilidade de Ni nas fases Al_3Nb e Nb_2Al está abaixo de valores existentes na literatura. Por outro lado, a adição de Ni inibe a perda de alumínio observada durante o crescimento direcional da liga eutética binária;
- f. Durante a solidificação direcional, baixas taxas de crescimento produziram estrutura lamelar (no sistema Al-Nb) e estrutura fibrosa (no sistema Nb-Al-Ni), com alto grau de regularidade. O aumento dessa taxa causou o decréscimo no espaçamento lamelar e no espaçamento entre fibras, aumentou a presença de defeitos e a degeneração dessas microestruturas. A variação do espaçamento em função da taxa de crescimento mostrou concordância com a clássica equação de Jackson e Hunt: $V\lambda^2 = \text{constante}$, para o eutético binário Al_3Nb-Nb_2Al . No caso do eutético ternário $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$, tal concordância tem algumas limitações. Observou-se também, que o aumento do gradiente térmico na interface sólido/líquido permite obter microestruturas eutéticas mais regulares;
- g. Ligas eutéticas na condição bruta de fusão exibem maior valor de dureza que as solidificadas direcionalmente. No tocante à tenacidade à fratura, esta propriedade é melhorada em relação às ligas na condição bruta de fusão. Isso indica que amostras na condição bruta de fusão exibem maior concentração de tensões residuais resultantes da

solidificação rápida. A liga eutética binária apresenta K_{IC} igual a $2,3 \text{ MPam}^{1/2}$, ligeiramente superior ao valor da liga eutética ternária ($2,1 \text{ MPam}^{1/2}$). A formação da nova fase AlNbNi não melhora o comportamento mecânico do compósito eutético binário;

- h. Os ensaios de compressão a quente das ligas eutéticas binária e ternária solidificadas direcionalmente mostraram que ambos compósitos exibem alta resistência mecânica até $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ e possivelmente, apresentem uma temperatura de transição frágil-dúctil acima dessa temperatura;
- i. O micromecanismo de fratura de amostras no estado bruto e solidificadas direcionalmente de ambas as ligas eutéticas é por clivagem, típico de materiais frágeis, ou seja, as amostras apresentaram superfícies fraturadas planas sem sinais de deformação e o desenvolvimento das trincas é de forma reta e preferencialmente do tipo transgranular. Por outro lado, a alternância de camadas de lamelas ou de fibras e a presença de defeitos dificultaram a propagação da trinca;
- j. A realização de ensaios de oxidação em temperatura de $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar sintético e de oxigênio mostrou que a resistência à oxidação da liga eutética ternária é muito superior a da liga eutética binária. A cinética de crescimento do óxido em ambos sistemas Nb-Al e Nb-Al-Ni é do tipo quase-linear. Isso indica que o Al desses compósitos é insuficiente para formar filmes protetores de óxidos. O melhoramento na resistência à oxidação no sistema Nb-Al-Ni é favorecido pela segregação da fase AlNbNi junto ao filme de alumina;
- k. Em atmosfera oxidante, a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pode ser considerada como crítica para ambas as ligas eutéticas solidificadas direcionalmente. Acima dessa temperatura, a taxa de oxidação é muito elevada e a degradação dos compósitos é mais acentuada. Em atmosfera de argônio, ambas as ligas apresentam alto grau de estabilidade microestrutural, inclusive após exposições de tempo de até 96 horas, em 1.200°C .

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A análise dos resultados deste trabalho permite identificar vários estudos que poderão aprofundar o conhecimento sobre as ligas dos sistemas Nb-Al e Nb-Al-Ni e dentre os quais podem ser citados:

- a. Aprofundar os estudos a respeito das propriedades mecânicas em temperaturas acima de 1.000 °C;
- b. Avaliar a tenacidade à fratura de ligas nos sistemas Nb-Al e Nb-Al-Ni em altas temperaturas através de técnicas de indentação;
- c. Aprofundar os estudos a respeito da solubilidade de Ni nas fases Al_3Nb e Nb_2Al e da extensão da fase $AlNbNi$ em diferentes isotermas;
- d. Avaliar a influência da adição de outros elementos na microestrutura da liga eutética Al_3Nb-Nb_2Al , porém fora do limite de solubilidade das fases Al_3Nb e Nb_2Al ;
- e. Solidificação rápida das ligas eutéticas binária e ternária, procurando avaliar a reação eutética em condições distantes do equilíbrio;
- f. Avaliar os mecanismos de crescimento cooperativo durante o crescimento da liga eutética ternária $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$.

Referências Bibliográficas

- [Aikin, 1997] Aikin, R. M., *The Mechanical Properties of In-Situ Composites*, J. of Metals, p.35, 08/1997.
- [Aliprando, 1978] Aliprando, J. J.; Shatynski, R. S., *The Thermal Stability of Directionally Solidified Co-W eutectic Alloys*, In: *Composite Materials - Interfaces in Metal Matrix Composites*, N. Y.: Academic Press, v.1, p.31, 1978.
- [Allibert, 1973] Allibert, C.; Wicker, A.; Driole, J.; Bonnier, E., *Etude du Systeme Niobium-Aluminum-Silicium, I. Sections Isothermes partielles a 1500 et °C et Comportement de la Phase Nb(Si,Al)₂*, J. the Less-Common Metals, v.31, p.31, 1973.
- [Alves, 1998] Alves, R. A. P., *Preparação de Materiais Compósitos In Situ a Partir de Ligas Eutéicas nos Sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr*, Tese de Doutorado, UNICAMP/FEM, 1998.
- [Anton, 1989] Anton, D. L.; Shah, D. M.; Duhl, D. N.; Giamei, A. F., *Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach*, J. of Metals, p.12, 09/1989.
- [Anton, 1992] Anton D. L.; Shah, D. M., *High Evaluation of Topologically Close Packed Intermetallics*, Mat. Sci. and Eng., v.A153, p.410, 1992.
- [Askeland, 1996] Askeland, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, 3.ed. London, Chapman & Hall, 854p, 1996.
- [ASTM, 1989] Annual Book of American Society for Testing and Materials, E209-65, v.2, p.310, 1989.
- [ASTM, 1997] Annual Book of American Society for Testing and Materials, E384-89, v.2, p.1, 1997.
- [Aziz, 1982] Aziz, M. J., *Model for Solute Redistribution During Rapid Solidification*, J. Appl.

- Phys., v.53, n.2, p.1158, 02/1982.
- [Barth, 1993] Barth, E. P.; Sanchez, J. M., *Observation of a New Phase in the Niobium-Aluminum System*, Scripta MAT. et MET., v.28, p.1347, 1993.
- [Bath, 1975] Bath, B. N., *Effect of Thermotransport on Directionally Solidified Aluminum-Copper Eutectic*, J. Crystal Growth, v.28, p.68, 1975.
- [Bénard, 1964] Bénard, J., *The oxidation of metals and alloys*, Metall. Rev., v.9, n.36, p.473, 1964.
- [Benjamin, 1966] Benjamin, J. S.; Giessen, B. C.; Grant, N. J., *Intermediate Phases in the Ternary System Nb(Cb)-Ni-Al at 1140°C*, Trans. Metall. Soc. AIME, v.236, p.224, 1966.
- [Bergasmark, 1989] Bergasmark, E.; Simensen, J. C.; Kofstad, P., *The Oxidation of Molten Aluminum*, Mat. Sci. and Eng., v.A120, p.95, 1989.
- [Bewlay, 1994] Bewlay, B. P.; Sutliff, J. A.; Jackson, M. R., *Investigation of High-Temperature Eutectic-Based Microcomposites*, Annual Reports (March 1994 and March 1995), GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, AFOSR contract F49620-93-C0007.
- [Bhattacharya, 1992] Bhattacharya, A. K., *In Situ Ductile Toughening of Nb₂Al by Combustion Synthesis*, J. Am. Ceram. Soc., v.75, p.1678, 1992.
- [Biloni, 1996] Biloni, H.; Bottinger, J. W., *Solidification*, In: Cahn, W. R.; Haasen, P., "Physical Metallurgy", 4.ed. Amsterdam: Elsevier Science, v.1, 1996.
- [Brady, 1922] Brady, F. L., *The Structure of Eutectics*, J. of Institute of Metals, v.28, p.369, 1922.
- [Brawn, 1976] Brawn, W. P.; Worzala, J. F., *Resistivity and Lattice Parameter Variations in Nb₂Al Type Sigma Phases*, J. of Materials Science, v.11, p.760, 1976.
- [Cantor, 1974] Cantor, B.; Chadwick, G. A., *The Growth Crystallography of Unidirectionally Solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectics*, J. Crystal Growth, v.23, p.12, 1974.
- [Cantor, 1975] Cantor, B.; Chadwick, G. A., *Authors Reply to Comments on "The Growth Crystallography of Directionally Solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectics"*, J. Crystal Growth, v.30, p.140, 1975.
- [Caram, 1993] Caram, R., *Influência da Convecção no Crescimento de Ligas Eutélicas Fibrosas*, Tese de Livre Docência, UNICAMP, 1993.
- [Carlsson, 1989] Carlsson, A. E.; Meschter, P. J., *Relative Stability of L1₂, D0₂₂ and D0₂₃ Structures in MA₃ Compounds*, J. Mater. Res., v.4, n.5, p.1060, 09-10/1989.
- [Chadwick, 1967] Chadwick, G.A., *Controlled Eutectic Growth*, in: "The Solidification of Metals",

- London, The Iron and Steel Institute, p.138, 1967.
- [Chadwick, 1972] Chadwick, G. A., *Metallography of Phase Transformations*, London: Butterworth & Co, 302p, 1972.
- [Chang, 1992] Chang, K. M.; Bewlay, B. P.; Sutliff, J. A.; Jackson, M. R., *Cold-Crucible Directionally Solidification of Refractory Metal-Silicide Eutectics*, J. of Metals, p.59, 1992.
- [Choi, 1993] Choi, S. R.; Salem, J. A.; Hebsur, M. G., *Evaluation of the Fracture Toughness of Nb-40Al-8Cr-1W-1Y-0.05B Intermetallic Material by Indentation Techniques*, J. Mat. Sc., v.28, p.155, 1993.
- [Cline, 1971] Cline, H. E., Walter, J. L., Lifshin, E., Russell, R. R., *Structures, Faults, and the Rod-Plate Transitions in Eutectics*, Met. Trans., v.2, p.189, 01/1971.
- [Courtney, 1974] Courtney, H. T., *Thermal and Mechanical Stability in Finely Divided Structures, Interfaces in Matrix Composites*, In: Broulman, J. L., Krock, H. R., Composite Materials, N. Y.: Academic Press, v.1, p.1-29, 1974.
- [Crocker, 1973] Crocker, M. N., Fidler, R. S., Smith, R. W., *The Characterization of Eutectic Structures*, London: Proc. Roy. Soc., A335, p.15, 1973.
- [Crocker, 1975] Crocker, N. M.; McParlan, M.; Baragar, D.; Smith, W. R., *Anomalous Eutectic Growth - I/II*, J. Crystal Growth, v.29/30, p.85/198, 1975.
- [Davies, 1977] Davies, J. G.; Double, D. D., *Orientations and Interfaces in Directionally Solidified Eutectic Systems*, In: Sheffield International Conference on Solidification and Casting, The Metals Society, v.1, p. 16/1, 07/1977.
- [Dieter, 1986] Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3.ed. N. Y.: McGraw-Hill, 751p, 1986.
- [Dimiduk, 1993] Dimiduk, D. M.; Mendiratta, M. G.; Subramaniam, P. R., *Development Approaches for Advanced Intermetallic Materials - Historical Perspectives and Selected Successes*, In: Darolia, R. et al., *Structural Intermetallics*, Warrendale – TMS, p.619, 1993.
- [Dimitrov, 1994] Dimitrov, O., *Ordering and Disorder Processes*, In: Westbrook, J. H.; Fleisher R. L., *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Chichester-England: John Wiley & Sons, v.1, p.771, 1994.
- [Doychak, 1991] Doychak, J.; Hebsur, G. M., *Protective Al₂O₃ Scale Formation on NbAl₃-base Alloys*, Oxidation of Metals, v.36, n.1/2, p.113, 1991.
- [Ebrahimi, 1993] Ebrahimi, F.; Hoelzer, D. T.; Castillo-Gomez, J. R., *Fracture Toughness of $\sigma+x$*

- Microstructures in the Nb-Ti-Al System*, Mat. Sc. Eng., v.A171, p.35, 1993.
- [Elliott, 1977] Elliott, R., *Eutectic Solidification*, Int. Met. Reviews, v. 219, p.161, 09/1977.
- [Elliott, 1981] Elliott, P. R., *The Al-Nb System (Aluminum-Niobium)*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v.2, p.75-81, 1981.
- [Elliott, 1983] Elliott, R., *Eutectic Solidification Processing –Crystalline and Glassy Alloys*, First Ed. London: Butterworths & Co Ltd., 370p, 1983.
- [Fisher, 1978] Fisher, D.J.; *Aspects of Faceted/Non-Faceted Eutectic Growth, Studied by Means of Organic Analogues*, Tese de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 179p, 1978.
- [Fisher, 1980] Fisher, D. J.; Kurz, W., *A Theory of Branching Limited Growth of Irregular Eutectics*, Acta Metallurgica, v.28, p.777, 1980.
- [Fleischer, 1989] Fleischer, L. R.; Taub, I. A., *Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compound: The Materials Science Approach*, J. of Metals, p.8, 09/1989.
- [Fleischer, 1985] Fleischer, R. L., *High-Temperature, High Strength Materials - An Overview*, J. of Metals, p.16, 12/1985.
- [Flemings, 1974] Flemings, M. C., *Solidification Processing*, N. Y.: McGraw-Hill, 364p, 1974.
- [Froes, 1989] Froes, F. H., *Structural Intermetallics*, J. of Metals, p.6, 09/1989.
- [Galasso, 1967] Galasso, F. S., *Unidirectional Solidified Eutectics for Optical Electronic and Magnetic Applications*, J. of Metals, v.19, p.17, 1967.
- [George, 1994] George, E. P.; Yamaguchi, M., Kumar, K. S.; Liu, C. T., *Ordered Intermetallics*, Annu. Rev. Mater. Sci., p.409, 1994.
- [Germond, 1975] Germond, G.; Rhodes, C. G., *Comments on "The Growth Crystallography of Unidirectionally Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectics" by B. Cantor and G. A. Chadwick**, J. Crystal Growth, v.30, p.137, 1975.
- [Giamei, 1990] Giamei, A. F., *Intermetallics*, Advanced Materials & Processes, v.1, p.35, 1990.
- [Gigliotti, 1970] Gigliotti, M. F. X; Colligan, G. A.; Powell, G. F., *Halo Formation in Eutectic Alloy Systems*, Met. Trans. AIME., v.1, p.891/p.2046, 1970.
- [Girgis, 1992] Girgis, K., *Structure of Intermetallics Compounds*, In; Cahn, R. W.; Haasen, P., "Physical Metallurgy", 3.ed. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, p.219, 1983.

- [Grabke, 1990] Grabke, J. H.; Steinhorst, M.; Brumm, M., *Development of Oxidation-Resistant Alloys on the Base of the Aluminides NbAl₃, NiAl, NbAlNi, High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, Belgium: Kluwer Academic Publisher, v.2, p.1703, 1990.
- [Grabke, 1991] Grabke, J. H.; Steinhorst, M.; Brumm, M.; Wiemer, D., *Oxidation and Intergranular Disintegration of the Aluminides NiAl and NbAl₃ and Phases in the System Nb-Al-Ni*, *Oxidation of Metals*, v.35, n.3/4, p.199, 1991.
- [Guilherme de Aragão, 1996] Guilherme de Aragão, J. B., Ebrahimi, F., *High Temperature Deformation of Nb-Ti-Al Alloy with $\sigma + \gamma$ Microstructure*, *Mat. Sc. Eng.*, v.A208, p.36, 1996.
- [Guy, 1970] Guy, G. A., *Metalurgia Física para Ingenieros*, Fondo Educativo Interamericano, 374p, 1970,.
- [Hall, 1976] Hall, E. O., Algie, S. H., *The Sigma Phase*, *Metallurgical Reviews*, v.11, p.61, 1966.
- [Hansen, 1970] Hansen, R. C.; Raman, A., *Alloy Chemistry of $\sigma(\beta-U)$ -related Phases (III. σ -Phases with Non-Transitions Elements*)*, *Z. Metallkde.*, v.61, n.2, p.115, 1970.
- [Häussermann, 1995] Häussermann, U.; Nessper, R., *Structural Stability of Networks in Main Group Intermetallics*, *J. of Alloys and Compounds*, v.218, p.244, 1995.
- [Heredia, 1993] Heredia, F. E.; He, M. Y.; Lucas, G. E.; Evans, A. G.; Deve, H. E.; Konitzer, D., *The Fracture Resistance of Directionally Solidified Dual-Phase NiAl Reinforced with Refractory Metals*, *Acta Metall. Mater.* v.14, n.2, p.505, 1993.
- [Hertzberg, 1996] Hertzberg, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 4th edition E. U.: John Wiley & Sons, 786p., 1996.
- [Hipsley, 1992] Hipsley, C. A.; Strangwood, M, *Embrittlement and Crack Growth in High Temperature Intermetallics*, *Mat. Sci. Tech.*, v.8, p.350, 04/1992.
- [Hoeltzer, 1985] Hoeltzer, D. T.; Ebrahimi, F., *An investigation of Phase Stability in the Ternary Niobium-Titanium-Aluminum System*, In: Stephens, J. J.; Ahmad I High, *Temperature Niobium Alloys*, Warrendale-Pensilvania: TMS, p.105, 1985.
- [Hogan, 1971] Hogan, M.; Kraft, R.W.; Lemkey, F. D.; in: "*Advances in Materials Research*", Wiley-Interscience, v.5, p.91, 1971
- [Hunt, 1962-3] Hunt, J. D., Chilton, M. A., *An Investigation of the Lamella \rightarrow Rod Transition in Binary Eutectics*, *J. of the Institute Metals*, v.91, p.91, 1962-3.
- [Hunt, 1966] Hunt, J. D., Jackson, K. A., *Binary Eutectic Solidification*, *Trans. of The Met. Soc.*

of AIME, v.236, p.843, 06/1966.

- [Hunt, 1968] Hunt, R.; Raman., *Alloy Chemistry of $\sigma(\beta U)$ -Related Phases "I. Extension of μ - and Occurrence of μ' -Phases in the Ternary Systems Nb(Ta)-X-Al, (X=Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo)*, Z. Metallkde., v.59, n.9, p.701, 1968.
- [Hurle, 1967] Hurle, D. J.; Hunt, J. D., *Structure of Directionally Solidified Semiconductor Eutectics*, in: "*The Solidification of Metals*", London: The Iron and Steel Institute, p.162, 1967.
- [Jackson, 1958] Jackson, K.A., *Mechanism of Growth Liquid Metals and Solidification*, Cleveland, Ohio, American Society for Metals, p.174, 1958.
- [Jackson, 1966] Jackson, K.A.; Hunt, J. D., *Lamellar and Rod Eutectic Growth*, Trans. AIME, v.236, p.1129, 1966.
- [Jackson, 1996] Jackson, M. R.; Bewlay, B. P.; Rowe, R. G.; Skelly, D. W.; Lipsit, H. A., *High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites*, J. of Metals, 01/1996, p.39.
- [Jones, 1970] Jones, D. W., Chapter 4: *Refractory Metal Crystal Growth Techniques*, In: *Crystal Growth*, 1970.
- [Jorda, 1980] Jorda, J. L.; Flükiger, R.; Muller, J., *A New Metallurgical Investigation of the Niobium Aluminium System*, J. of the Less-Common Metals, v.75, p.227, 1980.
- [Kaltembach, 1989] Kaltembach, K.; Gama, S.; Pinatti, G. D.; Schulze, K.; Hening, T. E., *A Contribution to the Ternary System Al-Nb-Ti*, Z. Metallkde., v.80, n.8, p.535, 1989.
- [Kaufman, 1973] Kaufman, L. ; Nesor, H., *Theoretical Approaches to the Determination of the Phase Diagrams*, Annual Rev. Materials Science, v.3, p.1-30, 1973.
- [Khan, 1990] Khan T.; Naka, S.; Veyssiere, P.; Costa, P., *Intermetallics for Structural Applications*, In: *Proceedings; "High Temperature Materials for Power Engineering 1990"*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Liege, Belgium, v.2, 1990, p.1533.
- [Kimura, 1998] Kimura, Y.; Pope, D. P., *Ductility and Toughness in Intermetallics*, Intermetallics, v.6, p.567, 1998.
- [Kraft, 1962] Kraft, R. W., *Crystallography of Equilibrium Phase Interfaces in Al-CuAl₂ Eutectic Alloys*, Trans. of Metallurgical Society of AIME, v.224, p.65, 1962.
- [Kumagai, 1992] Kumagai, T.; Hanada, S., *Microstructural of Nb₂Al-NbAl₃ Eutectic Alloys Produced by Unidirectional Solidification*, Mat. Sc. Eng., v.A152, p.349, 1992.
- [Kumar, 1990] Kumar, K. S., *Ternary Intermetallics in Aluminium - Refractory Metal-X Systems*

- ($X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), *Int. Mat. Review*, v.35, n.6, p.293, 1990.
- [Kumar, 1993] Kumar, K. S.; Liu, C. T.; *Ordered Intermetallic Alloy, Part.II: Silicides Trialuminides and Others*, *J. of Metals*, p.28, 1993.
- [Kumar, 1994] Kumar, S. G., Reddy, R. G., Brewer, L., *Phase Equilibria in Ti_3Al-Nb Alloys at $1000^\circ C$* , *J. of Phase Equilibria*, n.3, v.15, p.279, 1994.
- [Kurz, 1979] Kurz, W.; Fisher, D. J., *Dendrite Growth in Eutectic Alloys: The Coupled Zone*, *Int. Met. Reviews*, v. 242, n.5-6, p.177, 1979.
- [Kurz, 1992] Kurz, W., Fisher, D.J.; *Fundamentals of Solidification*, Third Edition Switzerland: TransTech Publications, 305p, 1992.
- [Lamplough, 1914] Lamplough, F. E. E.; Scott, J. T., *The Growth of Metallic Eutectics*, *Proc. Royal Society*, v.90A, p.600, 1914.
- [Langer, 1980] Langer, J. S., *Eutectic Solidification and Marginal Stability*, *Physical Review Letters*, v.44, n.15, p.1023, 1980.
- [Lankford, 1982] Lankford, J., *Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime: Implications for Fracture Toughness evaluation by the Indentation Method*, *J. of Materials Science Letters*, v.1, p.493, 1982.
- [Leonhardt, 1997] Leonhardt, M., Hermann, H., Lindenkreuz, G., e Löser, W., *Undecooling and Rapid Solidification Processing of Eutectic Nb-Al Melts*, *Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, p.472, 07/1997.
- [Li, 1989] Li, Z.; Ghosh, A.; Kobayashi, A.S.; Bradt, C.R., *Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime*, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.72, n.6, p.904, 1989.
- [Liu, 1990] Liu, J.; Zhou, Y.; Shang, B., *Lamellar Eutectics Stable Growth-I/II, (I-Modeling / II-Experiment on Al-Si Eutectic)*, *Acta Metall. Mater.*, v.38, n.9, p.1625-1634, 1990.
- [Liu, 1990] Liu, C. T.; Stiegler, J. O., *Ordered Intermetallics*, In: *Metals Handbook*, USA: ASM International, v.2, p.913, 1990.
- [Lundin, 1963] Lundin, C. E.; Yamamoto, A. S., *The Equilibrium Phase Diagram, Niobium (Columbium)-Aluminum*, *Trans. Met. Soc. AIME*, v.236, p.863, 1963.
- [Mabuchi, 1997] Mabuchi, H.; Tsuda, H.; Matsui, T.; Morii, K., *Microstructure and Mechanical Properties of Ternary $L1_2$ Intermetallic Compound in Al-Ti-Cr System*, *Materials*

- Transactions, JIM, v.38, n.6, p.560, 1997.
- [McCartney, 1980] McCartney, D. G.; Jordan, R. M.; Hunt, J. D., *The Structures Expected in a Simple Ternary Eutectic System: Part II. The Al-Ag-Cu Ternary System*, Met. Trans. A, v.11A, p.1251, 1980.
- [Markiv, 1965] Markiv, V. Ya.; Voroshilov, Yu. V.; Kripyakevich, P. I.; Cherkashin, E. E., *New Compounds of the $MnCu_2Al$ and $MgZn_2$ Types Containing Aluminum and Gallium*, Soviet Physics-Crystallography, v.9, n.5, p.619, 03-04/1965.
- [Markiv, 1966] Markiv, V. Ya.; Matushevskaya, N. F.; Kuz'ma Yu. B., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, v.6, p.127, 1966.
- [Massalski, 1987] Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Subramaniam, P. R.; Kacprzak, L., *Binary Alloy Phase Diagrams*, OH: ASM, Materials Park, v.1, p.139, 1987.
- [Massalski, 1990] Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Subramaniam, P. R.; Kacprzak, L., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2.ed. OH: ASM, Materials Park, v.1, p.179, 12/1990.
- [May, 1975] May, J., *Directional Solidification a New Route for Eutectics Alloys in Tough Applications*, Metals e Materials, p.45, 09/1975.
- [Mazdiyazni, 1989] Mazdiyazni, A.; Miracle, D. B.; Dimiduck, D. M., *High Temperature Phase Equilibria of the $L1_2$ Composition in the Al-Ti-Ni, Al-Ti-Fe, and Al-Ti-Cu Systems*, Scripta METALLURGICA, v.23, p.327, 1989.
- [Mc Lean, 1983] Mc Lean, M., *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*, London: The Metals Society, 337p, 1983.
- [Meethan, 1987] Meethan, G. W., *The Capability of Current Materials in Relation to Future Gas Turbine Needs*, In: Marriott J. B. et al. "High Temperature Alloys - Their Exploitable Potential", London: Elsevier Applied Science, p.XXIII, 1987.
- [Meier, 1992] Meier, H. G.; Pettit, S. F., *The Oxidation Behavior of Intermetallic Compounds*, Mat. Sc. Eng., v.A153, p.548, 1992.
- [Menon, 1992] Menon, E. S. K., Sbramaniam, P. R., Dimiduck, D. M., *Phase Equilibria in Niobium Rich Nb-Al-Ti Alloys*, Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, v.27, p.265, 1992.
- [Metcalf, 1988] Metcalf, E., *Microstructural Characterization*, London: The Institute of Metals, Series III, 350p, 1988.
- [Monceau, 1998] Monceau, D.; Pieraggi, B., *Determination of Parabolic Rate Cosntants from a*

Local Analysis of Mass-Gain Curves, Oxidation of Metals, v.50, n.5/6, p.477, 1998.

- [Mota, 1998] Mota, M. A., *Obtenção e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ no Sistema Fe-Al-Nb*, Tese de Mestrado, UNICAMP/FEM, 1998.
- [Niihara, 1982] Niihara K.; Morena, R.; Hasselman, D. P. H., *Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios*, J. Mat. Sc. Letter, v.1, p.13, 1982.
- [Nourbakhsh, 1992] Nourbakhsh, S.; Sahin, O.; Rhee, W. H.; Margolin, H., *Microstructural Characterization of a Zirconia-Toughened Alumina Fiber Reinforced Niobium Aluminate Composite*, Acta Metall. Mater., n.2, v.40, p.285, 1992.
- [Okamoto, 1994] Okamoto, H.; Massalski, T. B., *Binary Alloy Phase Diagrams Requiring Further Studies*, Journal of Phase Equilibria, v.15, n.5, p.500, 1994.
- [Padilha, 1986] Padilha, A. F.; Ambrozio Fo. F., *Técnicas de Análise Microestrutural*, S. P.: Hemus Ltda., 190p, 1986.
- [Pan, 1984] Pan, V. M.; Latysheva, V. I.; Kulik, O. G.; Popov, A. G.; Litvinenko, E. N., *The $Al_3Nb-Nb-Nb_5Si_3$ Phase Diagram*, Russian Metallurgy, Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, v.4, p.233, 1984.
- [Parsons, 1981] Parsons, J. D.; Yue, A. S., *Growth of Fiber Optic Eutectics and Their Applications*, J. of Growth Crystal, v.55, p.470, 1981.
- [Perkins, 1990] Perkins, A. R.; Meier, H. G., *The Oxidation Behavior and Protection of Niobium*, J. of Metals, p.17, 08/1990.
- [Ponton, 1989] Ponton, C. B.; Rawlings, R. D., *Vickers Indentation Fracture Toughness Test Part I - Review of Literature and Formulation of Standardised Indentation Toughness Equations*, Materials Science and Technology, v.5, p.865, 09/1989.
- [Portevin, 1923] Portevin, A. M., *The Structure of Eutectics*, J. Inst. of Metals, v.29, p.239, 1923.
- [Raison, 1970] Raison, G.; Vignes, A., *Oxydation et Phénomène de Peste de L'Aluminiure de Niobium $NbAl_3$* , Revue de Physique Appliquée, v.5, p.535, 06/1970.
- [Raj, 1992] Raj, V. S.; Hebsur, M.; Locci, E. L.; Doychak, J., *Effect of Oxidation on the Mechanical Properties of a $NbAl_3$ Alloy at Intermediate Temperatures*, J. Mater. Res., v.7, n.12, p.3219, 12/1992.
- [Raman, 1965] Raman, A.; Schubert, K., *Über den Aufbau Einiger zu $TiAl_3$ Veruandter Legierungsreihen (I. Untersuchungen in Einigen T^4 -Zn-Ga, T^4 -Zn-Ga und T^4 -Ga-Ge*

- Systemen**), Z. Metallkde., v.56, n.1, p.40, 1965.
- [Ray, 1992] Ray, R.; Ayer, R., *Microstructures and Mechanical Properties of Rapidly Solidified Niobium Aluminide (NbAl₃)*, J. Mat. Sc., v.27, p.1642, 1992.
- [Reuss, 1990] Reuss, S.; Vehoff, H., *Temperature Dependence of the Fracture Toughness of Single Phase and Two Phase Intermetallics*, Scripta METALLURGICA et MATERIALA, v.24, p.1021, 1990.
- [Reviere, 1992] Reviere, R. D.; Noebe, R. D.; Oliver, B. F., *Processing Microstructure and Low-Temperature Properties of Directionally Solidified NiAl/NiAlNb Alloys*, Materials Letters, v.14, p.149, 1992.
- [Ruggiero, 1998] Ruggiero, M. A.; Rutter, J. W., *Formation of Microstructure in the Cd-In-Sn Ternary Eutectic*, Materials Science and Technology, v.14, p.177, 03/1998.
- [Rutter, 1977] Rutter, J. W., *Modification of Eutectic Morphology*, J. of Crystal Growth, v.42, p.515, 1977.
- [Sauthof, 1989] Sauthof, G., *Intermetallics Phases - Materials Developments and Prospects*, Z. Metallkde., v.80, n.5, p.337, 1989.
- [Sauthof, 1990] Sauthof, G., *Intermetallic Alloys – Overview on New Materials Developments for Structural Applications in West Germany*, Z. Metallkde., v.81, p.855, 1990.
- [Scheil, 1954] Scheil, E., *Über die Eutektische Kristallisation*, Z. Metallkde., v.45, p.298, 1954.
- [Schneibel, 1988] Schneibel, J. H.; Becher, P. F.; Horton, J. A., *Microstructure and Fracture Toughness of Powder-Processed Al₃Nb*, J. Mat. Res., v.3, n.6, p.1272, 11-12/1988.
- [Shah, 1995] Shah, D. M.; Anton D. L.; Pope, d. P.; Chin, S., *In-Situ Refractory Intermetallic-Based Composites*, Mat. Sc. Eng., v.A192, p.658, 1995.
- [Shechtman, 1975] Shechtman, D.; Jacobson, L. A., *Deformation Modes in NbAl₃*, Metallurgical Transactions A, v.6A, p.1325, 07/1975.
- [Sherman, 1974] Sherman, V.; Vedula, K., *High Temperature Dispersion Strengthening of NiAl*, J. Mat. Sc., v.21, p.1974, 1986.
- [Shubert, 1964] Shubert, K.; Meissner, H. K.; Raman, A.; Rossteutscher, W., *Einige Strukturdaten Metallischer Phasen (IX)*, Naturwissenschaften, v.51, p.287, 1964.
- [Smith, 1992] Smith, P. P.; Oliver, B. F.; Noebe, R. D., *Solidification Processing of Intermetallic Nb-Al Alloys*, Scripta METALLURGICA et MATERIALA, v.26, p.1365, 1992.

- [Souza, 1974] Souza, S. A., *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*, 3.ed. S. P.: Edgard Blücher Ltda., 197p, 1974.
- [Steinhorst, 1989] Steinhorst, M.; Grabke, J. H., *Oxidation of Niobium Aluminide NbAl₃*, Mat. Sc. Eng., v.A120, p.55, 1989.
- [Stringer, 1978] Stringer, J.; Johnson, M. D.; Whittle, P. D., *High-Temperature Oxidation of Directionally Solidified Ni-Cr-Nb-Al (γ/γ' - δ) Eutectic Alloys*, Oxidation of Metals, v.12, n.3, p.257, 1978.
- [Subramaniam, 1996] Subramaniam, P. R.; Mendiratta, M. G.; Dimiduk, D. M., *The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Application*, J. of Metals, v.48, n.1, p.33, 01/1996.
- [Subramaniam, 1989] Subramaniam, P. R.; Simmons, J. P.; Mendiratta, M. G.; Dimiduk, D. M., *In: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, (Ed. N. S. Stoloff et al.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., v.133, p.51, 1989.
- [Suchtelen, 1978] Suchtelen, V. J., *Coarsening of Eutectic Structures During and After Unidirectional Growth*, J. of Crystal Growth, v.43, p.28, 1978.
- [Sundquist, 1962-3] Sundquist, B. E.; Bruscatto, R.; Mondolfo, L. F., *The Structure of Eutectics*, Journal of the Institute Metals, v.91, p.204, 1962-3.
- [Takasugi, 1985] Takasugi, T.; Isumi, O., *Electronic and Structural Studies of Grain Boundary Strength and Fracture in L1₂ Ordered Alloys – I. On Binary A₃B Alloys*, Acta Metall, v.33, n.7, p.1247, 1985.
- [Taran, 1992] Taran, J.N.; in: "*Microstructural Design by Solidification Processing*", The Minerals, Metals and Materials Society, p.193, 1992.
- [Taub, 1987] Taub, A. I.; Briant, C. L., *Composition Dependence of Ductility in Boron-Doped, Nickel-Base L1₂ Alloys*, Acta Metall., v.35, n.7, p.1597, 1987.
- [Thomas, 1976] Thomas, M. K., *Unidirectional Solidification of a Cr-Nb-Al Eutectic Alloy*, Conf. In: "*In situ Composites - II*", Lake George, NY, Eds: Jackson, M. R. et al., p.37, 1976.
- [Trevisan, 1997] Trevisan, O. E. A., *Crescimento Direcional e Caracterização Microestrutural do Material Compósito In Situ Al₃Nb-Nb₂Al*, Tese de Mestrado, UNICAMP/FEM, 71p, 1997.
- [Trivedi, 1987] Trivedi, R.; Magnim, P.; Kurz, W., *Theory of Eutectic Growth under Rapid Solidification Conditions*, Acta Metall., v.35, p.971, 1987.
- [Uz, 1991] Uz, M.; Carlson, O. N., *Atomic Mass Transport of Interstitial Solutes in Niobium and*

- Some of its Alloys Under a Temperature Gradient*, In: Stephens, J. J., Ahmad, I., *High Temperature Niobium Alloy*, E. U.: The Minerals Metals & Materials Society (TMS), p.13, 1991.
- [Villars, 1995] Villars, P.; Prince, A.; Okamoto, H., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM-International, v.3-4, 1995.
- [Villars, 1994] Villars, P., *Factors Governing Crystal Structures*, In: Westbrook, J. H.; Fleischer R. L., *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Chichester: John Wiley & Sons, v.1, p.227, 1994.
- [Wade, 1992] Wade, R. K.; Petrovic, J. J., *Fracture Modes in MoSi₂*, J. Am. Ceram. Soc., v.75, n.6, p.1682, 1992.
- [Westbrook, 1977] Westbrook, J. H., *Intermetallic Compounds: Their past and promise*, Metall. Trans. A, v.8A, n.9, p.1327, 1977.
- [Westbrook, 1994] Westbrook, J. H.; Fleischer R. L., *Intermetallic Compounds: Principles and Practice - (Kinetics and phase Transformations)*, Chichester: John Wiley & Sons, v.1, p.856, 1994..
- [Wunderlich, 1992] Wunderlich, W.; Machon, L.; Sauthoff, G., *Dislocation Analysis at Crack Tips at Phase Boundaries in a Intermetallic NiAl-NbNiAl Alloy*, Z. Metallkde. v.83, p.9, 1992.
- [Yang, 1997] Yang, J. M., *The Mechanical Behavior of In-Situ NiAl-Refractory Metal Composites*, J. of Metals, p.400, 8/1997.
- [Zakharov, 1984] Zakharov, A. M.; Karsanov, G. V; Troitskii, B. S., *Isothermal Sections of the Nb-Ti-Al System at 1200-600°C*, Russian Metallurgy – Izvestiya Akademi Nauk SSR, v.1, p.199, 1984.
- [Zdziobek, 1995] Zdziobek, A., Durand-Charre, M., Driole, J., Durand, F., *Experimental Investigation of High Temperature Phase Equilibria in the Nb-Al-Ti System*, Z. Metallkde., v.86, p.334, 1995.
- [Zhu, 1994] Zhu, Y. T.; Devletian, J. H.; Manthiram, A., *Application of Differential Thermal Analysis to Solid-Solid Transitions in Phase Diagram Determination*, Journal of Phase Equilibria, v.15, n.1, p.37, 1994.

