

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Peterson Luiz  
FERRANDINI E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 12 / 01 / 02

  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Contribuição ao Estudo da Microestrutura,  
Comportamento Mecânico e Estrutura de Defeitos  
Cristalinos do Composto Intermetálico Nb<sub>2</sub>Al**

Autor: **Peterson Luiz Ferrandini**  
Orientador: **Rubens Caram Junior**

30/02

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

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

**Contribuição ao Estudo da Microestrutura,  
Comportamento Mecânico e Estrutura de Defeitos  
Cristalinos do Composto Intermetálico Nb<sub>2</sub>Al**

Autor: **Peterson Luiz Ferrandini**  
Orientador: **Rubens Caram Junior**

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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

Campinas, 2002  
SP – Brasil

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	F411c
V	EX
TOMBO BCI	57783
PROC.	16-837-02
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/12/02
Nº CPD	

CM00177092-4

B1B 10 271588

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

F411c

Ferrandini, Peterson Luiz

Contribuição ao estudo da microestrutura, comportamento mecânico e estrutura de defeitos cristalinos do composto intermetálico Nb<sub>2</sub>Al / Peterson Luiz Ferrandini. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Rubens Caram Junior.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

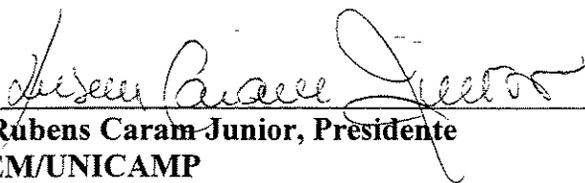
1. Compostos intermetálicos. 2. Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

**Contribuição ao Estudo da Microestrutura,  
Comportamento Mecânico e Estrutura de Defeitos  
Cristalinos do Composto Intermetálico Nb<sub>2</sub>Al**

Autor: Peterson Luiz Ferrandini  
Orientador: Rubens Caram Junior



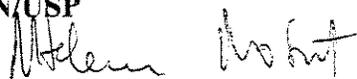
Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente  
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso  
IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Izilda Marcia Ranieri  
IPEN/USP



Profa. Dra. Maria Helena Robert  
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei  
DEMA/FEM/UNICAMP

Campinas, 12 de setembro 2002

71093.601

## **Agradecimentos**

Agradeço a algumas pessoas e instituições a importantíssima ajuda recebida, já que sem elas este trabalho não teria se realizado. São elas:

Meu orientador, Prof. Rubens Caram Jr., que deu a sugestão inicial do tema do trabalho, deu o suporte necessário à realização do mesmo, sugeriu as importantes mudanças de direção, e que com seu espírito sempre positivo e extremamente amigo foi o responsável pela continuação nos momentos de desânimo.

Prof. Lisandro Pavie Cardoso, pela ajuda na realização e interpretação dos ensaios de difração de raios X, e pelas discussões e sugestões de inestimável valor, assim como ao Sr. Alfredo José Fraymann pelo excelente trabalho na realização de medidas.

Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LME/LNLS pelo uso dos equipamentos e pelo treinamento recebido, em especial ao Prof. Daniel Ugarte, Sr. Paulo Cesar Silva, Sr. Rogério Maltez e Sr. Jefferson Bettini, que não se limitaram a me treinar, mas me passaram sua valiosa experiência em microscopia eletrônica.

Prof. Renato Papaléo, a quem tenho como modelo.

Amigos de sala e de grupo, pelas discussões, pelo auxílio, pelo convívio e pela amizade: Antonio Teodoro Dutra Jr, Carmo Roberto Peliciari, Carlos Triveño Rios, Maria Dorotéia Costa Sobral, Enrico José Giordani, Fernando Urrutia Araujo, Marcelo Zanotello, Marilsa Aparecida Mota, Maurício Jaime, Ricardo Risso Chaves, Srdjam Milenkovic, Suzimara Rossilho de Andrade, Tácito Brandão Pinto, Wilton Walter Batista.

Pessoal técnico e administrativo do DEMA, pela forma amigável e eficiente com que me ajudaram sempre que precisei: Claudenete Vieira Leal, Emilcio Cardoso, Fabio Gatamorta, José Daniel P. Cedro, José Luiz Lisboa, Maria do Carmo M. Ferreira, Rita Helena Jacon, Sérgio Gomez da Cruz.

Senhores Adelino A. Coelho e Carlos Sales Lambert, do IFGW, pela ajuda com o equipamento de vácuo.

Senhores Roberto Bortolussi, Adelaide Bispo de Sá e Jorge Kolososki, do UNIFEI, pela pronta ajuda sempre que necessário.

Sr. Solano Jacon pelo competente trabalho na elaboração dos desenhos necessários.

LCE/DEMA da UFSCAR, pela utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

FAPESP, pelo suporte financeiro.

Ninguém vive melhor do que alguém que esteja tentando se tornar uma pessoa melhor.

Sócrates

**Resumo:**

FERRANDINI, Peterson L. Contribuição ao Estudo da Microestrutura, Comportamento Mecânico e Estrutura de Defeitos Cristalinos do Composto Intermetálico Nb<sub>2</sub>Al. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Tese (Doutorado).

Os compostos intermetálicos podem exibir combinação interessante de características, o que os torna uma alternativa na obtenção de materiais estruturais para operação em altas temperaturas. Dentre tais compostos destaca-se o Nb<sub>2</sub>Al, também denominado de fase  $\sigma$ . Tal composto exibe comportamento mecânico peculiar, envolvendo alta fragilidade à temperatura ambiente e resistência mecânica muito elevada em altas temperaturas. O presente trabalho objetivou estudar a microestrutura, o comportamento mecânico e a estrutura de defeitos cristalinos do Nb<sub>2</sub>Al. Inicialmente, ligas Nb-Al foram preparadas através de fusão a arco. Às ligas obtidas foram adicionados os elementos Ni, Si, Ti, Mo, V e Zr em quantidades variáveis. A análise microestrutural procurou estabelecer o efeito dessas adições na modificação da estrutura cristalina do Nb<sub>2</sub>Al, na formação de precipitados e no comportamento mecânico, quantificado através de ensaios de dureza, e tenacidade à fratura. Em seguida foi investigado o efeito da variação dos teores de Nb e Al na estrutura desse composto, avaliados através de ensaios de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Nessa etapa também procurou-se estabelecer o efeito da taxa de solidificação sobre a microestrutura. O comportamento mecânico do composto Nb<sub>2</sub>Al foi estudado através de medidas de dureza em altas temperaturas. A estrutura de defeitos cristalinos foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos indicam que a adição de outros elementos ao Nb<sub>2</sub>Al não modificou sua estrutura cristalina ou seu comportamento mecânico, formando apenas precipitados, indicando alta estabilidade de seu arranjo atômico. O aumento da quantidade de alumínio nesse composto acarretou na modificação de seus parâmetros de rede. Constatou-se que o composto Nb<sub>2</sub>Al não apresenta transição frágil/dúctil entre a temperatura ambiente e 800 °C. Finalmente, a análise de sua estrutura cristalina revelou a presença de falhas de empilhamento e a ausência de discordâncias ou de sinais de sua movimentação, o que explicaria sua alta fragilidade.

**Palavras-chave:** Intermetálicos; Nb<sub>2</sub>Al; microestrutura; propriedades mecânicas.

**Abstract:**

FERRANDINI, Peterson L. A Contribution to the Study of Microstructure, Mechanical Behaviour and Crystalline Defects of the Intermetallic Compound Nb<sub>2</sub>Al. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade estadual de Campinas, 2002. 127p. Tese (Doutorado).

The intermetallic compounds usually exhibit interesting features, which make them candidate materials to be used for the manufacturing of mechanical components to operate at high temperatures. An intermetallic compound which attracts attention for research is Nb<sub>2</sub>Al, also known as the  $\sigma$  phase. Such a compound presents a very particular mechanical behaviour, showing low fracture toughness at room temperature and remarkable strength at high temperatures. The purpose of this work was to study the microstructure, the mechanical behaviour and the crystalline defects structure of Nb<sub>2</sub>Al. Firstly, samples of Nb-Al alloys were arc melted. Afterwards Nb-Al alloys were alloyed with the following elements: Ni, Si, Ti, Mo, V and Zr, each one at several levels. The effects of these additions on the crystalline structure of Nb<sub>2</sub>Al, on the precipitation of other phases and on the mechanical properties were investigated. Mechanical properties were evaluated by means of hardness and fracture toughness tests. The influence of the variation of niobium and aluminium contents on the microstructure of this compound was evaluated utilizing X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was also investigated the effect of the heat extraction rate on the microstructure of the alloys. Vickers indentations were used to study the mechanical behaviour of the Nb<sub>2</sub>Al compound at high temperatures and a transmission electron microscopy study of the crystalline defects was also done. The results show that the alloying elements do not cause any change neither to the crystalline structure, nor to the mechanical behaviour of the Nb<sub>2</sub>Al. The only effect of the alloying elements was to form precipitates, which shows the remarkable stability of the structure. The increase of the aluminium content causes changes in the lattice parameters. It was verified that the Nb<sub>2</sub>Al compound does not show a brittle to ductile transition between room temperature and 800 °C. Finally, the crystalline structure presents considerable amount of stacking faults as well as it was not found any sign of dislocations and dislocations motion, which explains the highly brittle behaviour of the material.

**Key-words:** Intermetallics; Nb<sub>2</sub>Al; microstructure; mechanical properties.

## Índice

	<b>Página</b>
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	viii
Lista de símbolos	ix
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos do presente trabalho	4
<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução aos compostos intermetálicos	5
2.2 Sistema Nióbio-Alumínio	8
2.3 Aspectos cristalográficos da fase $\sigma$	9
2.4 Fases de Laves	16
2.5 Defeitos em cristais	16
2.6 Contornos de anti-fases	20
2.7 Difusão atômica e o efeito Kirkendall	22
2.8 Caracterização mecânica de compostos intermetálicos	23
<b>Materiais e métodos</b>	<b>29</b>
3.1 Elaboração das amostras	29
3.2 Tratamento térmico	32
3.3 Corte dos lingotes para obtenção das amostras	34
3.4 Determinação da microdureza Vickers	35
3.5 Determinação da tenacidade à fratura	35
3.6 Difração de raios X	36

3.7	Fluorescência de raios X	37
3.8	Microscopia óptica	37
3.9	Microscopia eletrônica de varredura	38
3.10	Microscopia eletrônica de transmissão	38
3.11	Ensaio de dureza a altas temperaturas	40
<b>Resultados e discussões</b>		45
4.1	Considerações iniciais	45
4.2	Efeitos das adições de elementos de liga ao Nb <sub>2</sub> Al	45
4.3	Efeitos da variação dos teores de alumínio e nióbio no Nb <sub>2</sub> Al	56
4.4	Difração de raios X	59
4.4.1	Identificação das fases presentes nas amostras 29 – 36	60
4.4.2	Estudo da evolução microestrutural das seções transversais dos lingotes.	66
4.4.3	Determinação dos parâmetros de rede do composto Nb <sub>2</sub> Al.	80
4.5	Determinação de dureza em altas temperaturas.	84
4.6	Avaliação da Estrutura de Defeitos Cristalinos do Composto Nb <sub>2</sub> Al.	89
<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros</b>		98
5.1	Conclusões	98
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	100
<b>Referências bibliográficas</b>		102
<b>Anexo I</b>		108

## Lista de figuras

Figura 2.1	(a) estrutura cristalina desordenada e (b) estrutura cristalina ordenada.	6
Figura 2.2	Diagrama de fases do sistema Nb-Al [Massalski, 1990].	8
Figura 2.3	Célula cristalina da fase sigma. a) vista espacial [Nourbakhsh, 1992]; b) projeção [001] onde se vê as 5 posições atômicas não equivalentes [Daams, 1991].	10
Figura 2.4	(a) rede formada pela interligação das posições atômicas no plano $Z=1/2$ , (b) rede formada pela interligação das posições atômicas no plano $Z=0$ . As posições atômicas localizadas no plano $Z=1/4$ são representadas pelos pontos pretos.	12
Figura 2.5	Sobreposição das figuras 2.4a e 2.4b gerando a projeção (001) da estrutura da fase $\sigma$ , sem a presença de falhas	13
Figura 2.6	Figura 2.6. Diagrama esquemático da estrutura da fase $\sigma$ .	13
Figura 2.7	A falha $f_1$ indicada pela linha tracejada ocorre no plano (100) da estrutura da fase $\sigma$ (vista a partir do plano (001))	14
Figura 2.8	(a) Diagrama ilustrativo de formação de uma falha do tipo $f_1^-$ , mostrando a situação após a retirada das colunas L', p' e R' (eixo Y perpendicular ao plano do papel). (b) Diagrama mostrando como a estrutura deve se ajustar nas imediações da falha para que a continuidade do material possa ser mantida. A falha é produzida quando a porção direita do cristal é deslocada $f_1^- = (a_0/30)[\bar{1}5\ 4\ 0]$ .	15
Figura 2.9	Arranjo atômico das estruturas (a) $C_{14}$ , (b) $C_{15}$ e (c) $C_{36}$ . As posições atômicas não equivalentes de cada célula estão identificadas por números [Daams, 1991].	17
Figura 2.10	Falhas de empilhamento na estrutura da fase $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al, de acordo com Nourbakhsh et al. (a) quando $g = (\bar{3}30)$ as falhas são perfeitamente visíveis; (b) quando $g = (00\bar{4})$ as falhas são praticamente invisíveis[Nourbakhsh, 1992].	19
Figura 2.11	Falhas na estrutura do composto intermetálico FeCr obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão[Marcinkowski, 1962].	20

Figura 2.12	Arranjo atômico ordenado exibindo dois grãos cristalinos contendo diversos domínios de antifase e os respectivos contornos de antifases [Reed-Hill, 1994].	21
Figura 2.13	Experimento de difusão atômica de Kirkendall [Reed-Hill, 1994]	22
Figura 2.14	(a) Conjunto no início do experimento de Kirkendall, (b) conjunto após o mesmo experimento.	23
Figura 2.15	Representação esquemática de uma trinca de Palmqvist e de uma trinca radial geradas por uma impressão Vickers.	28
Figura 3.1	Forno de fusão a arco: (a) diagrama e (b) equipamento em operação.	30
Figura 3.2	Forno utilizado para tratamento térmico.	33
Figura 3.3	Sistema de vácuo utilizado.	34
Figura 3.4	Lingote pronto para ser embutido e cortado, depois do tratamento térmico.	34
Figura 3.5	a) A unidade central é vista sem as duas placas inferiores. Como o elemento de aquecimento não está colocado pode-se ver o porta amostra (tubo de alumina) e o termopar. b) A unidade central montada. Pode-se ver o lado externo do porta amostra e do termopar.	41
Figura 3.6	A unidade central montada sobre a base móvel, que está acoplada à carcaça do dispositivo. Ao fundo vê-se as conexões de corrente para aquecimento da amostra e ao centro as conexões do termopar.	42
Figura 3.7	O tubo metálico flexível ligado à bomba de vácuo é conectado à saída encontrada na lateral da carcaça. A mesma conexão é utilizada para o sensor de vácuo.	42
Figura 3.8	Na parte posterior do dispositivo estão colocadas as conexões de tensão de aquecimento “A”, a conexão do termopar “B”, o manípulo para movimentação da amostra “C” e a entrada de argônio para lavagem da câmara “D”.	43
Figura 3.9	O dispositivo montado, acoplado ao equipamento MTS. Na figura pode-se ver também a fonte de alimentação, a bomba de vácuo, o cilindro de argônio e as respectivas conexões.	44
Figura 4.1	(a) Trincas associadas a áreas com porosidades; (b) poro da figura (a) observado sob maior ampliação; (c) vazios de contração na superfície de fratura; (d) vista da superfície de fratura sob maior ampliação.	46
Figura 4.2	Microestruturas obtidas com adições de (a) 0,5% Ni, (b) 1,0% Ni, (c) 3,0% Ni e (d) 5,0% Ni (% em átomos).	48
Figura 4.3	Microestruturas obtidas com adições de (a) 0,5% Ti, (b) 1,0% Ti, (c) 3,0% Ti e (d) 5,0% Ti (% em átomos).	49
Figura 4.4	Microestruturas obtidas com adições de (a) 1,0% Si, (b) 1,5% Si, (c) 2,5% Si e (d) 4,0% Si (% em átomos).	50
Figura 4.5	Impressão de microdureza considerada satisfatória por ter gerado trincas relativamente regulares a partir dos quatro vértices da impressão.	51
Figura 4.6	(a) Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de titânio.	53
Figura 4.6	(b) Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de níquel.	53
Figura 4.6	(c) Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de silício.	54
Figura 4.7	Microestruturas obtidas com as adições: (a) Mo 0,5%, (b) Mo 1,0%, (c) V 0,5%, (d) V 1,0% (% em átomos).	55

Figura 4.8	Microestruturas obtidas com as adições: (a) Zr 0,5%, (b) Zr 1,0% (% at).	55
Figura 4.9	Presença de Nb <sub>3</sub> Al na microestrutura da amostra 29.	58
Figura 4.10	Presença de Nb <sub>3</sub> Al na amostra 31 (fase Nb <sub>3</sub> Al é mais pesada e aparece mais clara).	58
Figura 4.11	Presença de Nb <sub>2</sub> Al (matriz) e de Nb <sub>3</sub> Al (fase clara) e micro trincas na amostra 32.	58
Figura 4.12	Presença de Nb <sub>2</sub> Al (matriz) e de Nb <sub>3</sub> Al (fase clara), micro trincas e poros na amostra 33.	58
Figura 4.13	Microestrutura monofásica (Nb <sub>2</sub> Al) da amostra 34.	58
Figura 4.14	Microestrutura monofásica (Nb <sub>2</sub> Al) da amostra 35.	58
Figura 4.15	Presença de Al <sub>3</sub> Nb (fase escura) na amostra 36.	59
Figura 4.16	Medidas de composição obtidas através de fluorescência de raios X indicando que o objetivo de se obter amostras com teores crescentes de alumínio foi atingido.	60
Figura 4.17	a) difratograma da amostra 29. b) difratograma da amostra 31.	62
Figura 4.17	c) difratograma da amostra 32. d) difratograma da amostra 33.	63
Figura 4.17	e) difratograma da amostra 34. f) difratograma da amostra 35.	64
Figura 4.17	g) difratograma da amostra 36.	65
Figura 4.18	a) Microestrutura da amostra 34, sem fase secundária e com presença de inclusões. b) Microestrutura da amostra 35, sem fase secundária, com presença de inclusões e poros.	65
Figura 4.19	a) Difratograma de raios X indicando a presença das fases $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al, Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>3</sub> Al na parte superior do lingote da amostra 29. b) Imagem de elétrons retroespalhados da secção 29-15 indicando a presença das fases Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>3</sub> Al.	67
Figura 4.20	a) Difratograma de raios X indicando a presença das fases $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>2</sub> Al na parte superior do lingote da amostra 34. b) Microestrutura da parte superior da amostra 34, indicando a presença de Nb <sub>2</sub> Al, com traços da fase Nb <sub>3</sub> Al.	68
Figura 4.21	a) Difratograma de raios X da parte superior do lingote da amostra 36, onde são identificados os principais picos das fases $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>2</sub> Al. b) Imagem de elétrons retroespalhados da parte superior da amostra 36 constituída pela fase $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al.	69
Figura 4.22	a) Difratograma de raio X da secção 29-40, onde se constata a presença das fases $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al, Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>3</sub> Al.	71
Figura 4.22	b) Microestrutura da secção 29-40 indicando a presença das fases Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>3</sub> Al (fase clara).	72
Figura 4.23	a) Difratograma de raios X da secção 34-40 indicando a presença das fases $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al e Nb <sub>2</sub> Al.	72
Figura 4.23	b) Microestrutura obtida através de imagem de elétrons retroespalhados indicando a presença da matriz Nb <sub>2</sub> Al e das fases Nb <sub>3</sub> Al e Al <sub>3</sub> Nb.	73

Figura 4.24	a) Difratoograma de raios X da secção 36-40 indicando a presença das fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb}$ .	73
Figura 4.24	b) Microestrutura da secção 36-40 mostrando as fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb}$ (fase escura).	74
Figura 4.25	a) Difratoograma de raios X da secção 2965 exibindo picos das fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ , $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Nb}_3\text{Al}$ . b) Microestrutura da secção 29-65 exibindo as fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ , $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Nb}_3\text{Al}$ .	75
Figura 4.26	a) Difratoograma de raios X da secção 3465, constituída pelas fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ , $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Nb}_3\text{Al}$ . b) Microestrutura da secção 3465 constituída pela fase $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ , $\text{Nb}_2\text{Al}$ e traços de $\text{Nb}_3\text{Al}$ .	76
Figura 4.27	a) Difratoograma de raios X da secção 36-65 exibindo picos relativos às fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb}$ . b) Microestrutura da secção 36-40 exibindo as fases $\sigma$ - $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb}$ .	77
Figura 4.28	a) Microestrutura da secção 3440 indicando a presença de contornos dendríticos. b) Microestrutura da secção 3465, indicando granulação refinada.	78
Figura 4.29	Imagem da estrutura cristalina do $\text{Nb}_2\text{Al}$ obtida através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução - Direção do feixe $[2\bar{1}2]$ .	80
Figura 4.30	Evolução dos parâmetros de rede $a$ e $c$ da estrutura tetragonal do composto $\text{Nb}_2\text{Al}$ em função do teor de alumínio. ■ - $a$ ; ● - $c$ .	82
Figura 4.31	As posições atômicas "A" e "D" são ocupadas por átomos de Al, posições "B" por átomos de Nb e as posições "C" e "E" são preferencialmente ocupadas por Nb, mas podem ser ocupadas também pelo Al. (a) plano $Z=0$ ; (b) plano $Z=1/4$ e (c) plano $Z=1/2$ .	83
Figura 4.32	Evolução da força aplicada em função do tempo em um ensaio de dureza.	85
Figura 4.33	Dureza do composto intermetálico $\text{NiAl}$ em função da temperatura.	86
Figura 4.34	Superfícies de fratura do $\text{Nb}_2\text{Al}$ à temperatura ambiente: (a) e (b) presença de facetas junto a porosidades, (c) e d) presença de padrões de rios, evidência do fenômeno de clivagem.	88
Figura 4.35	Dureza do composto $\text{Nb}_2\text{Al}$ em função da temperatura.	89
Figura 4.36	Impressões Vickers obtidas em ensaios do composto intermetálico $\text{Nb}_2\text{Al}$ : (a) temperatura ambiente; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C e (f) 800 °C.	90
Figura 4.37	Estrutura eutética constituída por lamelas de $\text{Nb}_2\text{Al}$ (escuras) e por lamelas de $\text{Al}_3\text{Nb}$ (claras), sem defeitos cristalinos aparentes.	92
Figura 4.38	As imagens ampliadas da microestrutura mostrada na figura 4.37 confirmando a aparente inexistência de defeitos nas lamelas de $\text{Nb}_2\text{Al}$ .	93
Figura 4.39	Planos atômicos junto à interface entre lamelas das fases $\text{Nb}_2\text{Al}$ e $\text{Al}_3\text{Nb}$ , indicando que o ângulo entre os planos cristalinos aparentes das duas fases se mantém constante.	93
Figura 4.40	Mesma falha de sequência observada sob diferentes condições de contraste.	94
Figura 4.41	Linhas de defeitos que podem ser uma combinação de falhas de empilhamento e contornos de anti-fases [Kumar, 2000].	95

Figura 4.42	Falhas observadas em um grão de Nb <sub>2</sub> Al, (b) padrão de difração do Nb <sub>2</sub> Al correspondente ao eixo de zona [2 $\bar{1}$ 2].	96
Figura 4.43	Imagens exibindo alta densidade de falhas, segundo eixo de zona [2 $\bar{1}$ 2].	97
Figura 4.44	Estrutura da fase Nb <sub>2</sub> Al livre de defeitos cristalinos.	97

## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Estruturas cristalinas dos intermetálicos presentes no sistema Nb-Al.	9
Tabela 3.1	Soluções empregadas na decapagem dos materiais [Triveño Rios, 2001].	29
Tabela 3.2	Grau de pureza dos materiais utilizados.	29
Tabela 3.3	Teores das adições de elementos de liga feitas ao Nb <sub>2</sub> Al, em porcentagem em átomos.	31
Tabela 3.4	Composição do reagente utilizado na análise microestrutural.	37
Tabela 4.1	Tenacidade à fratura das amostras que receberam adições de Ni, Ti e Si.	50
Tabela 4.2	Microdureza Vickers em Kgf/mm <sup>2</sup> das amostras que receberam adições de elementos de liga	52
Tabela 4.3	Composições, obtidas por fluorescência de raios X, das amostras 29 a 36, utilizadas na identificação e determinação dos parâmetros de rede.	59
Tabela 4.4	Composições estequiométricas e encontradas por EDS, em porcentagens atômicas, das fases presentes nas amostras.	59
Tabela 4.5	Teores de alumínio das amostras utilizadas no estudo das secções transversais em diferentes pontos dos lingotes (%at).	78
Tabela 4.6	Tamanhos de grão calculados a partir dos difratogramas de raios X.	81
Tabela 4.7	Valores dos parâmetros de rede $a$ e $c$ em Å.	81
Tabela 4.8	Distâncias interatômicas na fase $\sigma$ -Nb <sub>2</sub> Al.	83

## Lista de símbolos

A, B	Átomos dos elementos A e B.
AB	Compostos intermetálicos formados pelos elementos A e B na proporção 1:1.
AB <sub>2</sub>	Compostos intermetálicos formados pelos elementos A e B, na proporção 2:1.
E	Módulo de elasticidade (GPa)
HV	Dureza ou microdureza Vickers (GPa)
K	Camada eletrônica K.
K <sub>IC</sub>	Tenacidade à fratura. (MPa.m <sup>1/2</sup> )
L	Faixas verticais de hexágonos representando posições atômicas no plano Z=0.
L	Camada eletrônica L.
L	Valor médio das duas diagonais de uma impressão Vickers (μm)
L'	Fileira L de hexágonos específica, retirada para criar uma falha.
M	Camada eletrônica M.
P	Carga utilizada para obter uma impressão Vickers (gf).
R	Faixas verticais de hexágonos representando posições atômicas no plano Z=1/2.
R'	Fileira R de hexágonos específica, retirada para criar uma falha.
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica de ordenamento
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
Z	Número atômico.
a	Base da célula cristalina (Å).
a	Comprimento de meia diagonal de uma impressão Vickers (μm).
b	Vetor de Burgers de uma discordância.
c	Altura da célula cristalina (Å).

$c$	Comprimento de meia trinca gerada por uma impressão Vickers ( $\mu\text{m}$ ).
$d$	Espaçamento interplanar na célula cristalina ( $\text{\AA}$ ).
$f_1$	Indicação do efeito da falha de sequencia no cristal
$f_1^-$	Vetor representativo de uma falha na estrutura da fase sigma.
$fL_1$	Deslocamento provocado na rede devido à criação de uma falha no plano $Z=0$ .
$\vec{fR}_1$	Deslocamento provocado na rede pela retirada de uma fileira $R'$ de hexágonos ( $Z=1/2$ ).
$fR_2$	Deslocamento provocado na rede pela retirada de $p'$ e $R'$ .
$fR_3$	Deslocamento provocado na rede pela retirada de $p'$ .
$l$	Comprimento de meia trinca gerada por uma impressão Vickers ( $\mu\text{m}$ ).
$p$	Fileiras verticais de pares de triângulos formados por posições atômicas nos planos $Z=1/2$ e $Z=0$ .
$p'$	Fileira $p$ de pares triângulos específica, retirada para criar uma falha.
$\delta$	Constante utilizada na Lei de Moseley
$\lambda$	Comprimento de onda ( $\text{\AA}$ ).
$\theta$	Ângulo de incidência de um feixe de raios X em um cristal ( $^\circ$ ).
$\sigma$	Fase sigma
$2\Delta f_1$	Módulo do deslocamento que ocorre nos planos $Z=0$ e $Z=1/2$ para acomodar uma falha no cristal

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Considerações iniciais

As temperaturas de trabalho de propulsores aeronáuticos e equipamentos para a geração de energia em geral, são bastante elevadas, o que leva seus componentes a operar sob condições bastante severas e agressivas. É fato conhecido que o aumento da eficiência dessas máquinas térmicas está intimamente relacionado com acréscimos em sua temperatura de operação, que por sua vez, é limitada pelos materiais empregados na fabricação desses componentes [Fleischer, 1989]. Atualmente, os principais materiais utilizados na fabricação de componentes críticos (aqueles que recebem solicitações mecânicas consideráveis sob altas temperaturas) dessas máquinas são as superligas à base de níquel. Um exame da evolução das máquinas térmicas construídas com essas superligas indica que acréscimos na temperatura de operação são pouco prováveis, já que existe um fator limitador, representado pela temperatura de fusão do níquel (1.453 °C). Além disso, a principal fase responsável pelo aumento de resistência mecânica nessas superligas é o composto intermetálico  $Ni_3(Al, X)$ , que exibe temperatura de fusão inferior à do níquel [Anton et al., 1989].

Dessa maneira, torna-se evidente que o desenvolvimento desses equipamentos passa obrigatoriamente pela obtenção de materiais com melhor relação peso/resistência, elevada resistência à fluência, boa resistência à oxidação e, principalmente, materiais que mantenham suas propriedades mecânicas em altas temperaturas [Wadsworth, 1989].

Como possíveis alternativas ao uso das superligas à base de níquel tem-se os metais refratários, os materiais cerâmicos, alguns tipos de materiais compósitos e os compostos intermetálicos. Os metais refratários têm como principal deficiência sua baixa resistência à oxidação. No caso dos materiais cerâmicos, apesar de apresentarem ótima estabilidade térmica e química, existem poucas evidências de que venham a apresentar tenacidade à fratura suficientemente alta para suportar carregamentos dinâmicos [Anton et al., 1989]. No tocante aos materiais compósitos, sua grande limitação é devida às reações interfaciais que podem ocorrer entre suas fases constituintes.

Com relação aos compostos intermetálicos, atualmente observa-se que parcela significativa dos esforços despendidos no desenvolvimento de materiais estruturais para operação em temperaturas elevadas são direcionados a essa classe de compostos. O termo composto intermetálico está associado a uma ampla classe de fases e compostos que possuem estrutura cristalina diferente daquela dos metais constituintes. Apesar de estarem presentes em inúmeras aplicações há muito tempo, desde que se iniciou a prática metalúrgica com o desenvolvimento da metalurgia física, apenas recentemente esse compostos passaram a ser objeto de pesquisa científica de maneira intensiva. Os compostos intermetálicos são uma classe particular de materiais metálicos, que por sua vez exibem comportamento mecânico também particular. Tal comportamento pode ser sintetizado na baixíssima ductilidade à temperatura ambiente e portanto, baixíssima tenacidade. Em temperaturas elevadas, esses compostos apresentam maior tenacidade, maior tenacidade à fratura e tendência de aumento da resistência mecânica. O que determina essa particularidade do comportamento mecânico dos compostos intermetálicos é exatamente sua estrutura cristalina ordenada de longo alcance [Liu, 1990]. Sabe-se também que a intensa interação entre seus átomos é um dos fatores que explicam a alta resistência mecânica em temperaturas elevadas. Em baixas temperaturas, dependendo do sistema considerado, as causas para a baixa ductilidade desses materiais são várias, como por exemplo, o insuficiente número de sistemas de escorregamento, fragilidade de contornos de grão, deslizamento cruzado limitado e a limitação do movimento de discordâncias por impurezas [Kumar, 1990].

Ao se analisar a utilização dos compostos intermetálicos constata-se que existem diversos campos onde esses materiais estão presentes. Uma análise superficial indica algumas aplicações,

que podem sintetizar a evolução desses compostos. Um dos primeiros empregos industriais desse tipo de material estava relacionado a propriedades magnéticas de ligas do sistema Fe-Si-Al. Em seguida, há aproximadamente 5 décadas, ocorreu o desenvolvimento e uso de materiais supercondutores na construção de magnetos de alto desempenho. Mais recentemente, uma outra aplicação importante desses materiais estava associada à obtenção de ligas com memória de forma utilizando transformações de fase martensíticas. Finalmente, outra utilização de grande importância industrial refere-se à obtenção de compostos semicondutores aplicados em dispositivos e equipamentos eletrônicos.

Ainda sobre a utilização dos compostos intermetálicos em altas temperaturas como elementos estruturais, atualmente sua utilização é limitada devido à sua alta fragilidade em baixas temperaturas. Porém, ao se observar que tais materiais são usados com sucesso como fases endurecedoras em ligas convencionais, torna-se evidente que o emprego de compostos intermetálicos como materiais estruturais em altas temperaturas é possível, desde que alguns problemas sejam contornados. Um exemplo desse fato são os aluminetos de titânio. Caso similar refere-se ao desenvolvimento do alumineto de níquel,  $Ni_3Al$ , que é a fase responsável pelo aumento de resistência nas superligas de níquel.

Através de uma revisão da literatura é possível constatar que um número elevado de sistemas metálicos são, atualmente, sistematicamente investigados em busca de compostos intermetálicos com características estruturais interessantes para uso em altas temperaturas e um deles é o sistema Nb-Al. O sistema Nb-Al apresenta três fases intermediárias: os compostos  $Nb_3Al$ ,  $Al_3Nb$  e  $Nb_2Al$ . Enquanto os compostos  $Al_3Nb$  e  $Nb_3Al$  foram e são investigados com o objetivo de se desenvolver materiais estruturais [Erickson, 1992; Menon, 1992; Passa, 1996], o composto  $Nb_2Al$ , denominado fase sigma, não foi alvo de grande número de trabalhos. A fase sigma foi muito mais estudada na composição FeCr em função de suas características deletérias quando precipitada em alguns aços. Porém, uma análise cuidadosa mostra que apesar desse composto ser muito frágil à temperatura ambiente, ele exhibe comportamento mecânico extremamente interessante em altas temperaturas, que pode ser sintetizado por resistência mecânica e dureza extremamente elevadas. Certamente, a ocorrência desse fenômeno está associada a transições do tipo frágil-dúctil, entretanto, para esse composto em particular, a

literatura não apresenta dados em abundância sobre os mecanismos envolvidos nessas mudanças de comportamento.

## 1.2. Objetivos do presente trabalho

Considerando-se as propriedades mecânicas do composto intermetálico  $Nb_2Al$  dos pontos de vista microscópico e macroscópico, pode-se concluir que esse material exibe potencial para substituir as ligas de níquel empregadas como material estrutural em altas temperaturas. Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar, dos pontos de vista micro e macroscópico, o composto intermetálico  $Nb_2Al$ . Tal objetivo será alcançado mediante a realização das seguintes etapas:

- a. Preparação de ligas do sistema Nb-Al, incluindo elementos de liga, em uma extensa faixa de composições utilizando-se forno de fusão por arco voltáico;
- b. Avaliação do efeito de adições dos elementos de liga Ni, Ti, Si, Mo, V e Zr na microestrutura e propriedades do composto intermetálico  $Nb_2Al$ ;
- c. Avaliação do efeito do teor de alumínio na microestrutura do composto intermetálico  $Nb_2Al$ ;
- d. Avaliação da presença e características de defeitos estruturais do composto intermetálico  $Nb_2Al$ ;
- e. Avaliação da aplicação da técnica de ensaio de dureza em alta temperatura como forma de caracterizar mecanicamente o composto intermetálico  $Nb_2Al$ .

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Introdução aos compostos intermetálicos

A despeito de existir intensa pesquisa envolvendo compostos intermetálicos, os egípcios, há 4.500 anos já utilizavam o composto  $\text{Cu}_3\text{As}$  no recobrimento de peças de bronze [Sauthoff, 1989]. Atualmente, a motivação principal em se investigar os compostos intermetálicos está associada ao potencial que esses materiais exibem como elementos estruturais para operação em altas temperaturas. Hoje, quando se avalia os materiais estruturais utilizados em temperaturas elevadas constata-se a existência de alguns compostos intermetálicos desempenhando tais funções, porém esses compostos ainda não podem substituir com vantagens as superligas à base de níquel [Yamaguchi, 2000].

Nas ligas metálicas desordenadas, em que se solubilizam dois ou mais elementos, ocorre a substituição do átomo de um elemento por outro, em largas faixas de composição, enquanto que algumas vezes, para certas concentrações se desenvolve nova estrutura, ordenada, onde as posições atômicas são ocupadas por átomos específicos. Esse tipo de arranjo é definido como um super-reticulado. Em uma liga formada pelos elementos A e B por exemplo, o ordenamento ocorre devido ao fato de as ligações A-B serem muito mais intensas que as ligações A-A e B-B. Quando a energia de ordenamento é baixa, a partir de certa temperatura, predomina a tendência de aumento da entropia e a estrutura perde seu aspecto ordenado, dando origem à temperatura crítica de ordenamento  $T_c$ , acima da qual a estrutura é desordenada. Quando a energia de ordenamento é elevada, o arranjo ordenado é mantido até a temperatura de fusão [Fleischer,

1989]. Em tal situação, pode-se dizer que a temperatura  $T_c$  é mais alta que  $T_f$ . A figura 2.1 mostra esquematicamente uma estrutura desordenada e uma estrutura ordenada.

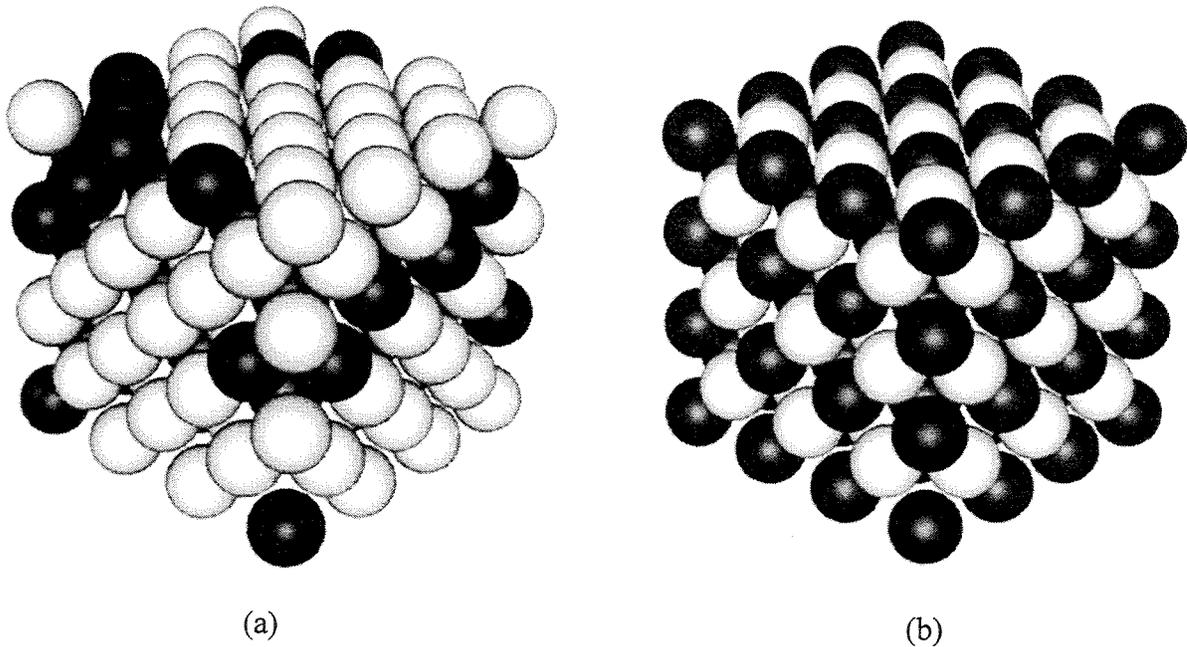


Figura 2.1. (a) estrutura cristalina desordenada e (b) estrutura cristalina ordenada.

Os compostos intermetálicos apresentam estruturas ordenadas sob a forma de várias estruturas cristalinas. Dentre os fatores que governam tais estruturas podem ser listados o caráter da ligação química, a diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes, as bandas de energia e concentração de elétrons e a relação entre os raios atômicos [Ferro, 1996]. Porém, é importante observar que em um composto intermetálico as composições não seguem, normalmente, as regras de valência química válidas para outros compostos químicos conhecidos, e na formação das ligas metálicas em geral as ligações atômicas têm um caráter bastante geral, sendo muito mais dependentes do conjunto.

Ao se examinar a evolução do conhecimento sobre compostos intermetálicos para uso estrutural, necessariamente deve-se citar os aluminetos de níquel. Tais compostos, especificamente o  $\text{NiAl}$  e o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , representam uma classe de material com grande possibilidade de ser utilizada industrialmente em condições de operação agressivas, envolvendo temperaturas de trabalho elevadas. Os aluminetos de níquel caracterizam-se por exibir alta resistência

mecânica em altas temperaturas, baixa densidade e boa resistência à corrosão. Todavia, como é comum aos compostos intermetálicos, a utilização intensiva desses aluminetos é muito prejudicada pela baixa tenacidade à fratura em baixas temperaturas.

De acordo com a literatura, é possível modificar o comportamento mecânico do NiAl, principalmente seu comportamento frágil, pela adição de elementos de liga. A adição de pequenas quantidades de boro ao NiAl permite modificar seu comportamento mecânico, inibindo as fraturas em contornos de grão [George, 1990]. Entretanto, mesmo que a fratura intergranular seja reduzida, tal adição não resulta em aumento significativo de ductilidade. Provavelmente, a fragilidade do NiAl está associada à inexistência de um número suficiente de sistemas de deslizamento em sua estrutura. De acordo com Darolia e co-autores [Darolia, 1989; Darolia, 1992], a fragilidade do NiAl pode ser reduzida através da adição de baixas quantidades dos metais Fe, Mo ou Ga. Ainda assim, os resultados obtidos não indicam um aumento significativo de ductilidade.

Graças à possibilidade de utilização de compostos intermetálicos em aplicações envolvendo altas temperaturas, grande parte das investigações científicas atualmente desenvolvidas sobre os mesmos estão voltadas à compreensão de seu comportamento mecânico. Os compostos intermetálicos são bastante frágeis à temperatura ambiente, apresentando baixos valores de tenacidade à fratura. Entretanto, com o aumento da temperatura esses materiais podem sofrer transições de comportamento, podendo exibir grande ductilidade em altas temperaturas. À temperatura ambiente, é comum encontrar-se valores de tenacidade à fratura da ordem de  $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , porém, com o aumento da temperatura é possível obter ductilidade considerável e, conseqüentemente, elevação nos valores de tenacidade à fratura [Ebrahimi, 1993]. Em relação à determinação da tenacidade à fratura de compostos intermetálicos, em função de sua natureza extremamente frágil, é relativamente comum a utilização do método da impressão de dureza Vickers, muito utilizado para materiais cerâmicos. É interessante observar que além do aumento de ductilidade, esses compostos muitas vezes exibem também aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura.

## 2.2. Sistema nióbio-alumínio

A figura 2.2 exibe o diagrama de fases do sistema Nb-Al [Massalski, 1990]. Em tal diagrama observa-se que a temperatura de fusão do nióbio é 2.469 °C e a do alumínio, 660,45 °C. Nos extremos desse diagrama, junto às regiões ricas em nióbio e ricas em alumínio, observa-se que à temperatura ambiente o nióbio permite dissolver em torno de 6 % de alumínio em átomos, enquanto o alumínio permite a solução de até 24 % de nióbio em átomos.

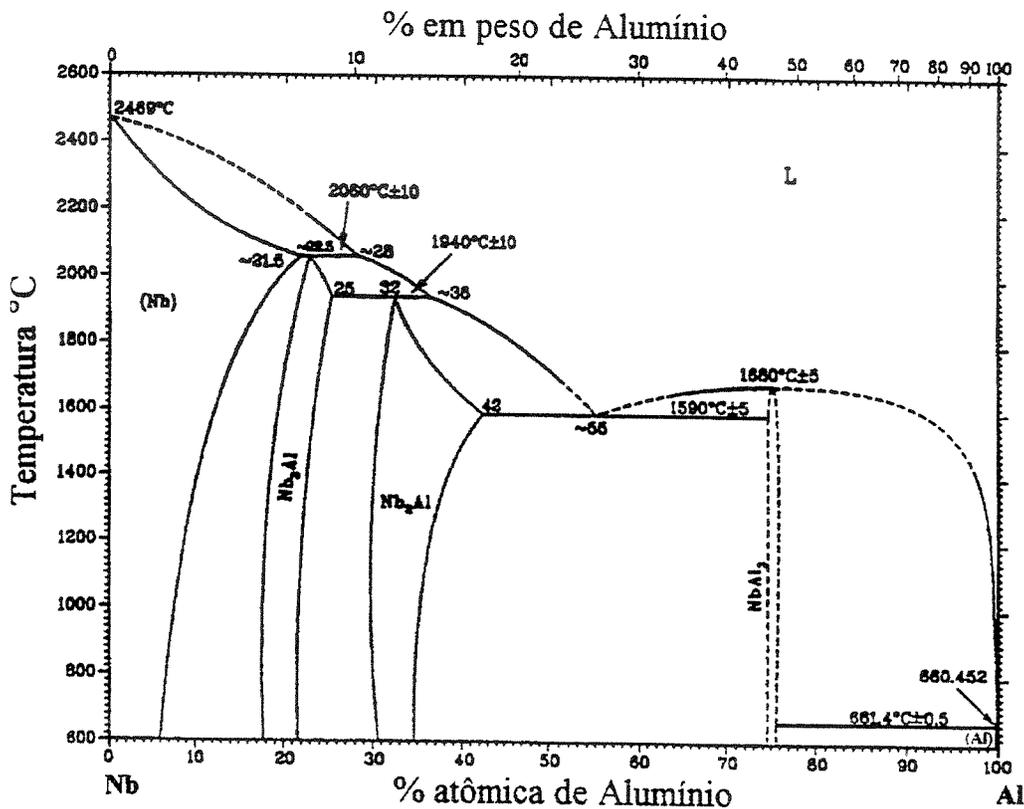


Figura 2.2. Diagrama de fases do sistema Nb-Al [Massalski, 1990].

Ao se aumentar a concentração de nióbio no alumínio, junto à composição de 25 % ocorre a formação do composto Al<sub>3</sub>Nb, um dos três intermetálicos encontrados no sistema Nb-Al. O Al<sub>3</sub>Nb tem estrutura tetragonal de 8 átomos por célula e suas designações, de acordo com os vários sistemas de identificação de estruturas cristalinas podem ser vistas na tabela 2.1. Outro intermetálico que o sistema Nb-Al apresenta é o Nb<sub>3</sub>Al. Esse composto tem estrutura

cúbica, também de 8 átomos por célula e os detalhes sobre classificação e designação de sua estrutura podem ser vistos novamente na tabela 2.1. Outro ponto importante a ser observado no diagrama Nb-Al é a presença de uma reação eutética quando a composição é aproximadamente igual a 55 % em átomos de alumínio, formando a liga eutética Nb<sub>2</sub>Al-Al<sub>3</sub>Nb.

Tabela 2.1. Estruturas cristalinas dos intermetálicos presentes no sistema Nb-Al.

Fase	Estrutura cristalina	Designação Strukturbericht	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo
Nb <sub>3</sub> Al	cúbico	A15	cP8	Pm <sub>3</sub> n	Cr <sub>3</sub> Si
Nb <sub>2</sub> Al	tetragonal	D8 <sub>b</sub>	tP30	P4 <sub>2</sub> /mmn	σCrFe
Al <sub>3</sub> Nb	tetragonal	D0 <sub>22</sub>	tI8	I4/mmm	Al <sub>3</sub> Ti

O terceiro composto intermetálico do sistema Nb-Al é o Nb<sub>2</sub>Al, denominado de fase σ, também listado na tabela 2.1. Essa fase tem estrutura tetragonal tP30 σCrFe ou D8<sub>b</sub> e grupo espacial P4<sub>2</sub>/mmn Sua estrutura cristalina é bastante complexa, apresentando 30 átomos por célula, semelhante à estrutura hexagonal compacta e, geralmente, é encontrada em sistemas que envolvem metais de transição. À temperatura ambiente, a fase σ-Nb<sub>2</sub>Al existe entre 31 e 34 % de alumínio em átomos.

### 2.3. Aspectos cristalográficos da fase σ

A célula cristalina da fase σ, quando analisada como uma estrutura hexagonal, exhibe alguns de seus átomos deslocados do plano basal para posições intermediárias entre as camadas, resultando em maior empacotamento. Existem 5 posições atômicas não equivalentes na célula e o arranjo permite 3 números de coordenação: 12, 14 e 15. Usualmente o átomo de maior diâmetro ocupa as posições de maior número de coordenação e o átomo de menor diâmetro ocupa as posições de menor número de coordenação, enquanto que ambos podem ocupar as posições de coordenação intermediária. Existem exceções à essa regra e a despeito de Nióbio e Alumínio terem o mesmo diâmetro atômico, o alumínio sempre ocupa as posições de menor número de

coordenação no  $\text{Nb}_2\text{Al}$  [Brown, 1961]. A figura 2.3 mostra a célula cristalina da fase  $\sigma$  em vista espacial e sua projeção.

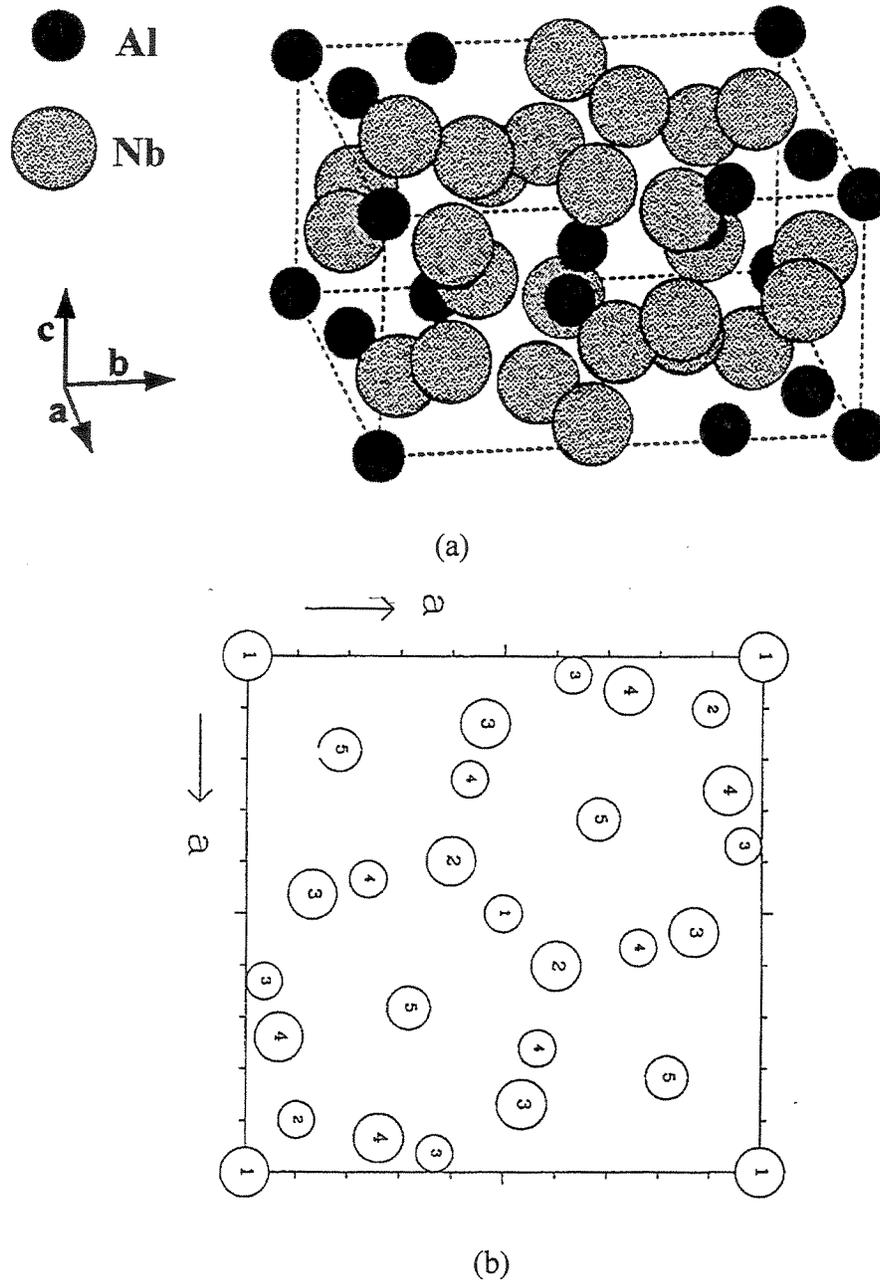


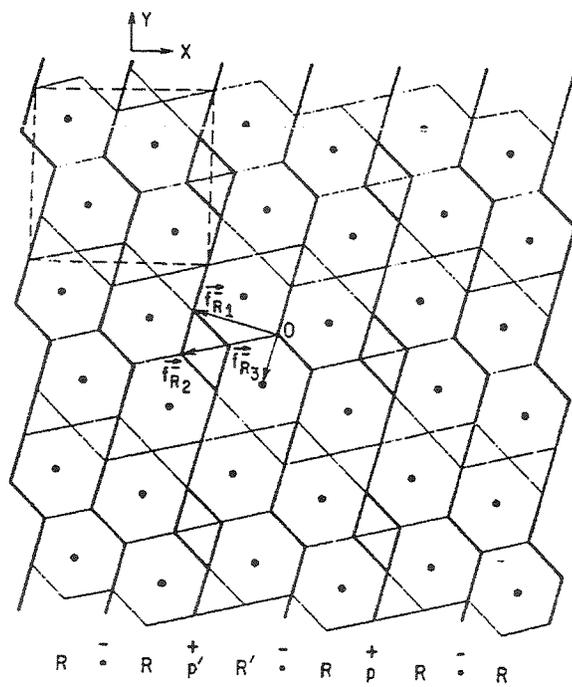
Figura 2.3. Célula cristalina da fase  $\sigma$ : (a) vista espacial [Nourbakhsh, 1992], (b) projeção [001] onde se observam as cinco posições atômicas não equivalentes [Daams, 1991].

É possível representar a estrutura cristalina da fase  $\sigma$  através de seus planos atômicos paralelos ao plano (001). Nesse caso, as posições centrais de cada átomo do plano  $Z=1/2$  (figura

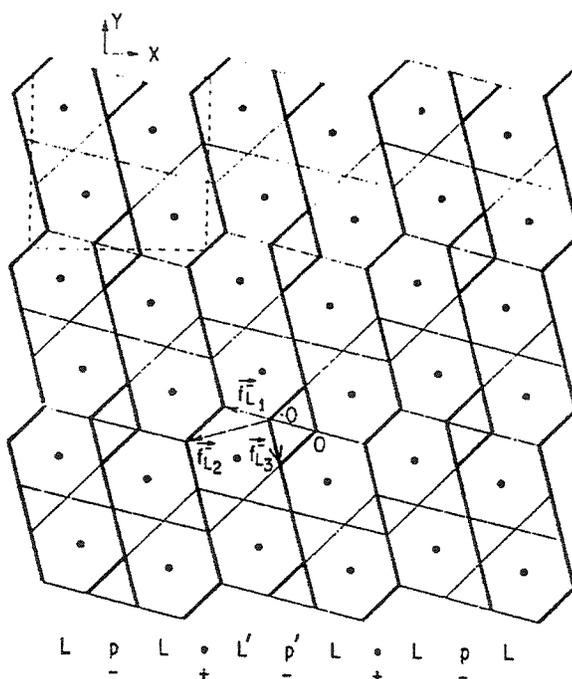
2.3) podem ser unidas por linhas, de forma a produzir a rede mostrada na figura 2.4.a. Nessa ilustração, o quadrado tracejado no canto superior esquerdo equivale a uma célula unitária. Na verdade, os hexágonos e triângulos que formam a rede não são regulares, pois para que a rede corresponda exatamente à célula essas figuras geométricas devem ser levemente distorcidas. As posições atômicas do plano  $Z=0$  formam outra rede, vista na figura 2.4.b. A estrutura pode ser dividida em faixas verticais que são as linhas mais grossas nas figuras 2.4.a e 2.4.b. As posições atômicas do plano  $Z=1/4$  encontram-se muito próximas ao centro dos hexágonos e estão indicadas pelos pontos pretos.

As faixas verticais de hexágonos que aparecem na figura 2.4.a são denominadas R, enquanto que as faixas verticais de hexágonos que aparecem na figura 2.4.b são denominadas L, enquanto as fileiras verticais de pares de triângulos são denominadas p. Ao se sobrepor as figuras 2.4.a e 2.4.b obtém-se a figura 2.5, que é uma representação detalhada da célula cristalina, vista na figura 2.3. Ainda nas figuras 2.4 e 2.5, ao se deslocar na direção x, sentido positivo, ao se passar de uma faixa L para outra, contígua, observa-se que y varia positivamente (nas figuras 2.4 e 2.5 é representado pelo sinal +) e ao se passar de uma faixa R para outra, y varia negativamente (sinal -). Por outro lado, quando existe uma coluna p entre as duas faixas essa variação se inverte. Vê-se então que p nunca se sobrepõe a p. Essas condições devem ser obedecidas para que as relações de coordenação entre os átomos da célula sejam satisfeitas. Dessa maneira, é possível esquematizar a estrutura da fase  $\sigma$  conforme mostra a figura 2.6.

Na figura 2.4.a, ao se eliminar a coluna de hexágonos indicada por R', provoca-se o deslocamento de parte da rede,  $\vec{f}_{R_1}$ , gerando uma falha. Nessa ilustração, R indica que essa falha ocorre junto ao plano  $Z=1/2$ . A notação O, no centro da figura 2.4.a corresponde à origem do deslocamento. É oportuno observar que tal deslocamento não altera o acoplamento das faixas verticais no plano (001), assim como nesse contorno, os tipos de átomos mais próximos continuam sendo os mesmos. Três tipos de falhas podem ocorrer no plano (100), as quais estão indicadas na figura 2.4.a pelos índices  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Rede formada pela interligação das posições atômicas no plano  $Z=1/2$ , (b) rede formada pela interligação das posições atômicas no plano  $Z=0$ . As posições atômicas localizadas no plano  $Z=1/4$  são representadas pelos pontos pretos.

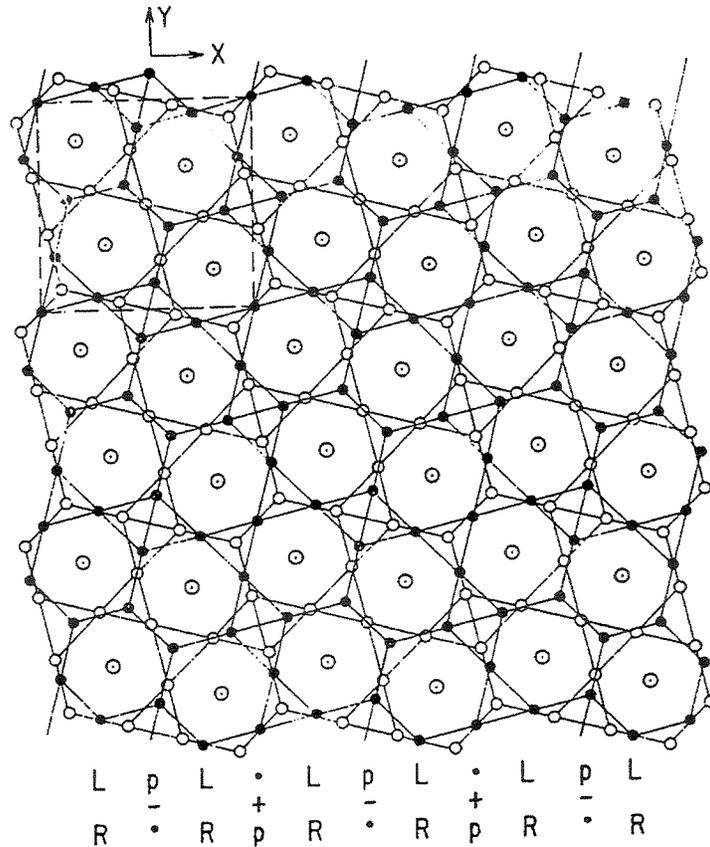


Figura 2.5. Sobreposição das figuras 2.4.a e 2.4.b gerando a projeção (001) da estrutura da fase  $\sigma$ , sem a presença de falhas

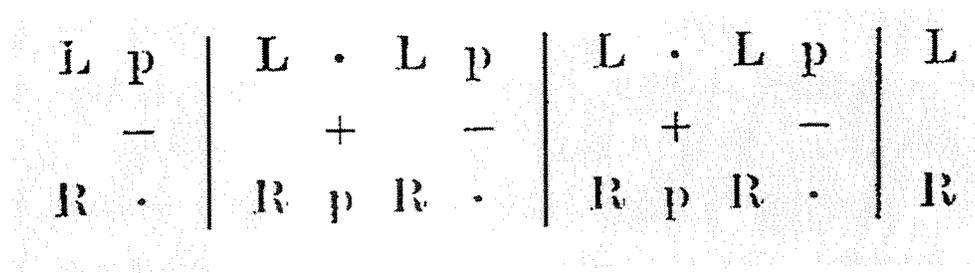


Figura 2.6. Diagrama esquemático da estrutura da fase  $\sigma$ .

A ocorrência de uma falha  $fR_2$  está associada à remoção de  $p'$  e  $R'$  (figura 2.4.a), enquanto que para ocorrer uma falha  $fR_3$ , apenas  $p'$  deve ser removido. O mesmo tipo de raciocínio pode ser usado para o plano  $Z=0$ , mostrado na figura 2.4.b.

Ao se considerar uma falha em três dimensões, é esperado que os vetores de deslocamento em cada plano sejam iguais ao vetor da falha no cristal. Entretanto, isso não ocorre na estrutura da fase  $\sigma$ , pois os vetores de deslocamento nas camadas R e L não são iguais, tanto em direção quanto em módulo. Como exemplo, as magnitudes das falhas  $f_{R_1}$  e  $f_{L_1}$  são  $(a/15)[\bar{7}20]$  e  $(a/15)[\bar{8}20]$ , respectivamente, o que representa a diferença de  $(a/15)[\bar{1}00]$  entre dois planos R e L. Na figura 2.7, observa-se o arranjo resultante da sobreposição de dois planos  $Z=1/2$  e  $Z=0$  contendo falhas  $f_{R_1}$  e  $f_{L_1}$ , respectivamente. A falha criada no plano (100) é representada pela linha tracejada. As duas partes do cristal (à esquerda e à direita da linha tracejada) sofreram deslocamento paralelo em relação ao plano (001) para poderem permanecer unidas. A notação  $f_1$ , sem as letras R e L refere-se à falha no cristal e não nos planos  $Z=0$  ou  $Z=1/2$ .

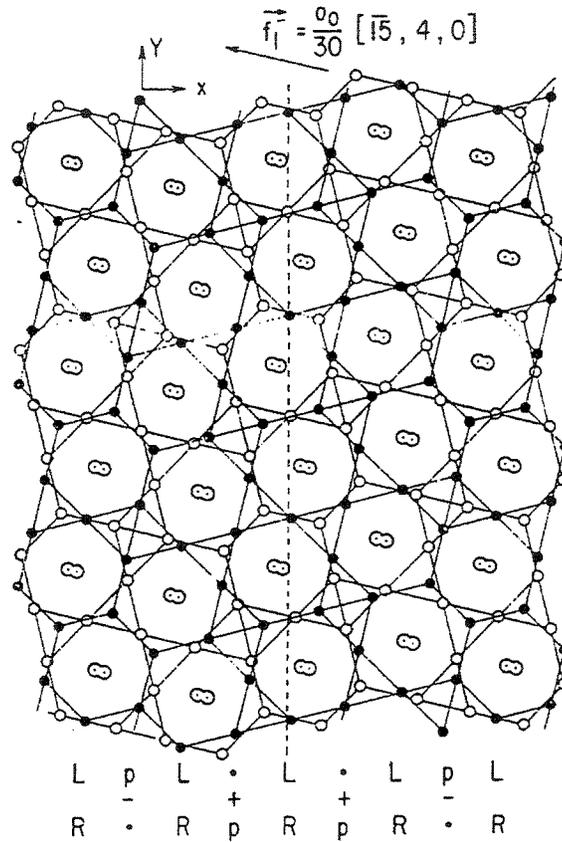


Figura 2.7. A falha  $f_1$  indicada pela linha tracejada ocorre no plano (100) da estrutura da fase  $\sigma$  (vista a partir do plano (001))

Um diagrama de formação de uma falha  $f_1$  é mostrado na figura 2.8, onde os centros dos átomos são representados por traços verticais. Após a eliminação das colunas L', p' e R', como mostra a figura 2.8.a, a parte direita do cristal deve deslocar-se à esquerda. Entretanto, tal deslocamento não ocorre a não ser que a coluna L seja estendida na direção  $x$  em uma quantidade  $2\Delta f_1$  e a coluna R seja contraída na mesma direção de uma quantidade  $2\Delta f_1$ , como mostra a figura 2.8.b. Esse rearranjo ocorre apenas nas imediações da falha.

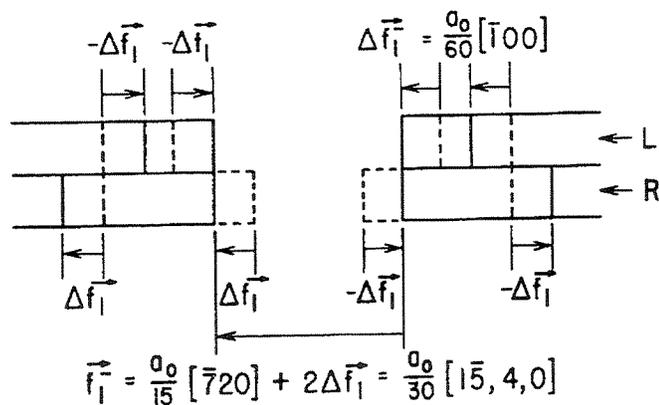
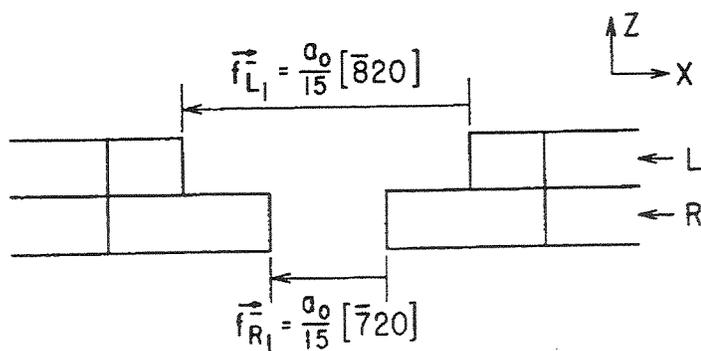


Figura 2.8. (a) Diagrama ilustrativo de formação de uma falha do tipo  $f_1^-$ , mostrando a situação após a retirada das colunas L', p' e R' (eixo Y perpendicular ao plano do papel). (b) Diagrama mostrando como a estrutura deve se ajustar nas imediações da falha para que a continuidade do material possa ser mantida. A falha é produzida quando a porção direita do cristal é deslocada  $f_1^- = (a_0/30)[\bar{1}5\ 4\ 0]$ .

O vetor representativo da falha no plano (100), que pode ser chamado de vetor da falha no cristal, é dado por  $f_1^- = (a_0/30)[\bar{1}5\ 4\ 0]$  ou, em outras palavras, a parte do cristal localizada à

direita da falha é deslocada de  $f_1^-$  em relação à parte esquerda, no plano da falha. Ao se comparar a estrutura contendo uma falha, na figura 2.7, com a estrutura sem falha, na figura 2.5, é possível notar que a estrutura com falha sofreu pequena distorção. Dessa maneira é possível concluir que as falhas do tipo  $f_1^-$  são de baixa energia. Os três tipos de falhas abordados são primários e, portanto, nenhum deles pode ser formado a partir da combinação dos outros dois. Entretanto, é possível ocorrer combinações, o que levaria ao aparecimento de vários subtipos de falhas.

## 2.4 – Fases de Laves

Um grupo importante de compostos intermetálicos é formado pelas fases de Laves. No caso de sistemas binários, esse tipo de fase ocorre quando a relação entre os tamanhos atômicos dos dois elementos varia entre 1 e 1,2. Em termos geométricos, o valor ideal para que ocorra a fase de Laves é quando a relação entre os átomos é igual a 1,225. Porém, uma análise de compostos com esse tipo de fase revela valores bem menores que o valor ideal (desde 1,1) e também, bem superiores a esse (até 1,6). A fase de Laves corresponde a estruturas compactas de fórmula aproximadamente igual a  $AB_2$ . Dentre os compostos conhecidos que exibem fases de Laves, três tipos de estruturas cristalinas podem ser identificadas:

$C_{14}$  –  $hP12$  -  $MgZn_2$ , estrutura hexagonal de seqüência de empilhamento ABABAB;

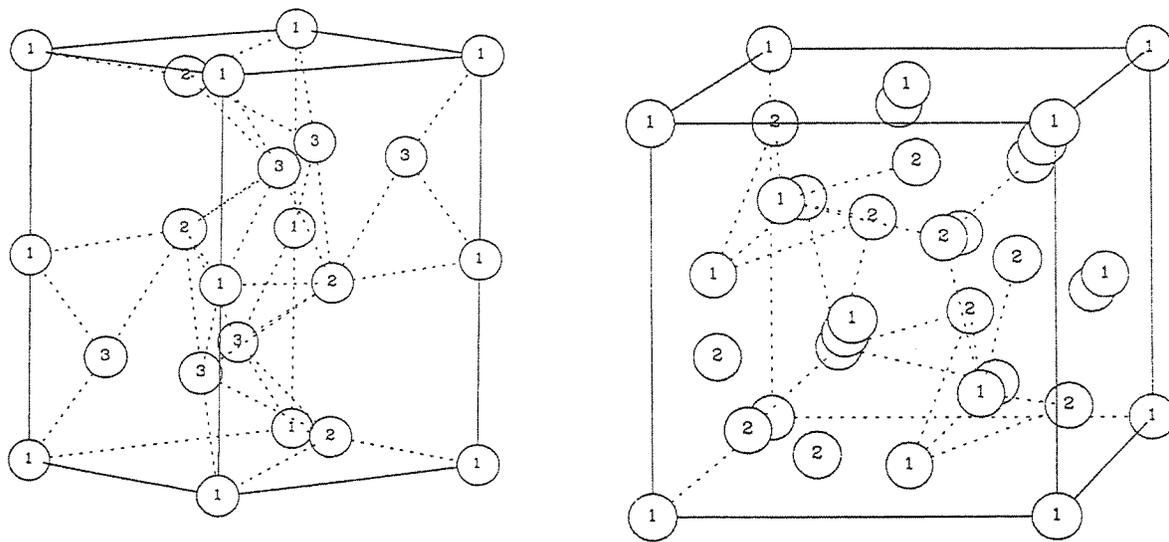
$C_{15}$  –  $cF24$  -  $MgCu_2$ , estrutura cúbica de seqüência de empilhamento ABCABC;

$C_{36}$  –  $hP24$  -  $MgNi_2$ , estrutura hexagonal de seqüência de empilhamento ABCABC.

A representação das células cristalinas das estruturas  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  e  $C_{36}$  são apresentadas na figura 2.9.

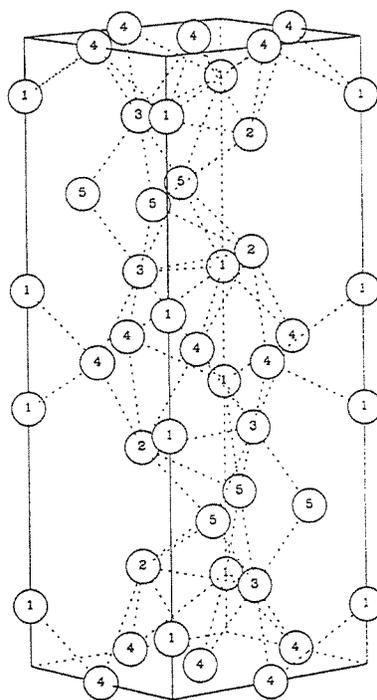
## 2.5 – Defeitos em Cristais

Um dos defeitos cristalinos mais importantes são as discordâncias, também denominadas de imperfeições lineares. Esse tipo de defeito caracteriza-se pela existência em alguns locais da estrutura cristalina, de um semiplano atômico adicional. Uma discordância é caracterizada por seu vetor de Burgers ( $\vec{b}$ ). Esse vetor é utilizado para quantificar a distorção que tal discordância causa à rede cristalina e representa a intensidade e direção dessa distorção.



(a)

(b)



(c)

Figura 2.9. Arranjo atômico das estruturas (a)  $C_{14}$ , (b)  $C_{15}$  e (c)  $C_{36}$ . As posições atômicas não equivalentes de cada célula estão identificadas por números [Daams, 1991].

Quando uma discordância exibe vetor de Burgers igual a uma unidade do reticulado, ela é designada como unitária. O vetor de Burgers de uma discordância é especificado por suas

componentes nas três direções fundamentais. Assim, na deformação plástica de um cristal de estrutura CFC, o escorregamento ocorrerá junto à direção [110]. Conseqüentemente, o vetor de Burgers tem essa mesma direção e sua intensidade é equivalente a  $\frac{1}{2}$  diagonal de uma face. Tal vetor é representado por  $\vec{b} = \frac{1}{2}[110]$ .

É fato conhecido que a energia de deformação da rede cristalina provocada pela presença de uma discordância completa é proporcional a  $|\vec{b}|^2$ . Entretanto, caso essa discordância seja decomposta em duas discordâncias parciais, observa-se que a soma de suas respectivas energias de deformação será inferior à energia associada à discordância unitária. Essas duas discordâncias normalmente recebem a designação de discordâncias parciais de Shockley. A decomposição de uma unitária em duas parciais resulta na separação física das duas componentes, gerando uma região entre elas de descontinuidade na seqüência de empilhamento de planos atômicos, ou seja, forma-se uma falha de empilhamento. Conforme consta da teoria básica de cristalografia, um cristal CFC tem como seqüência normal de empilhamento o arranjo ABCABC. Quando esse arranjo é interrompido por uma falha de empilhamento, a seqüência altera-se para ABCACABC. Dessa maneira, a presença de uma falha de empilhamento em uma estrutura CFC gera, de forma localizada, uma região de estrutura HC.

A distância entre duas parciais de Shockley está associada ao balanço entre a ação de duas forças. A primeira dessas forças resulta dos campos de tensão dessas duas discordâncias, que causa repulsão mútua. A outra força resulta da presença da falha de empilhamento e tem caráter atrativo. Quando não existem outras fontes de tensão na estrutura, a energia de uma falha de empilhamento pode ser calculada. Essa energia é determinada a partir da largura de equilíbrio entre as duas parciais, que por sua vez está associada à força que uma dessas discordâncias parciais exerce sobre a outra.

Uma parcial de Shockley pode ser definida como uma discordância que tem  $\vec{b}$  no plano onde ocorre a falha de empilhamento. Por outro lado, quando o vetor de Burgers,  $\vec{b}$ , não se encontra em tal plano, define-se a discordância como parcial de Frank. Como uma parcial apenas

pode mover-se quando seu vetor de Burgers estiver no plano da falha, uma discordância parcial de Shockley é móvel, enquanto a de Frank é fixa. [Barret, 1980; Reed-Hill, 1994A].

Na literatura, aparentemente, existem informações limitadas sobre estudos de defeitos cristalinos na estrutura do  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . Uma das poucas fontes de informações refere-se ao estudo de Nourbakhsh et al. [Nourbakhsh, 1992]. Tal investigação trata de defeitos cristalinos na estrutura desse composto, concluindo que a quantidade de discordâncias é limitada, bem como o número de sistemas de deslizamento resume-se a dois:  $(100)/[010]$  e  $(010)/[100]$ . Utilizando microscopia eletrônica de transmissão, Nourbakhsh et al. [Nourbakhsh, 1992] observaram que as falhas de empilhamento presentes na estrutura do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  estão associadas a discordâncias, sugerindo que algumas dessas falhas poderiam ser combinações de falhas de empilhamento e contornos de anti-fases. A figura 2.10 mostra falhas que Nourbakhsh classificou como falhas de empilhamento [Nourbakhsh, 1992].

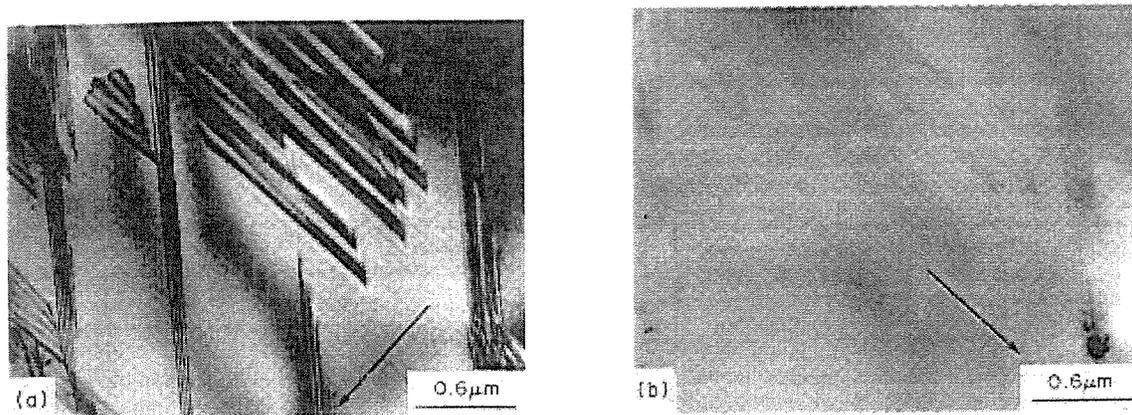


Figura 2.10. Falhas de empilhamento na estrutura da fase  $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$ , de acordo com Nourbakhsh et al. (a) quando  $g = (3\bar{3}0)$  as falhas são perfeitamente visíveis; (b) quando  $g = (00\bar{4})$  as falhas são praticamente invisíveis [Nourbakhsh, 1992].

Outra forma de avaliar a estrutura de defeitos do composto  $\text{Nb}_2\text{Al}$  é através do estudo de compostos intermetálicos com estruturas cristalinas similares. Marcinkowski e Miller [Marcinkowski, 1962], estudando o composto  $\text{FeCr}$ , precipitado em aços, que tem estrutura cristalina igual à do  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , constataram que essa fase  $\sigma$  é nucleada a partir de grãos de ferrita. Nesse estudo, foi observado que a quantidade de falhas na estrutura era muito elevada. Em função do mecanismo de formação dessas falhas, Marcinkowski e Miller denominaram as

mesmas de falhas de seqüência. Com relação à presença de discordâncias nessa estrutura, constatou-se que a quantidade desse tipo de defeito é insignificante, o que poderia explicar, em parte, a alta fragilidade deste tipo de composto. A figura 2.11 exhibe falhas encontradas na estrutura do FeCr. Marcinkowski e Miller também concluíram que a estrutura exibe apenas dois sistemas de deslizamento. As poucas discordâncias observadas nesse trabalho são fixas, ou discordâncias parciais de Frank. Finalmente, uma avaliação dos trabalhos de Nourbakhsh e co-autores [Nourbakhsh, 1992] e de Marcinkowski e Miller [Marcinkowski, 1962] mostra concordância entre os resultados obtidos.

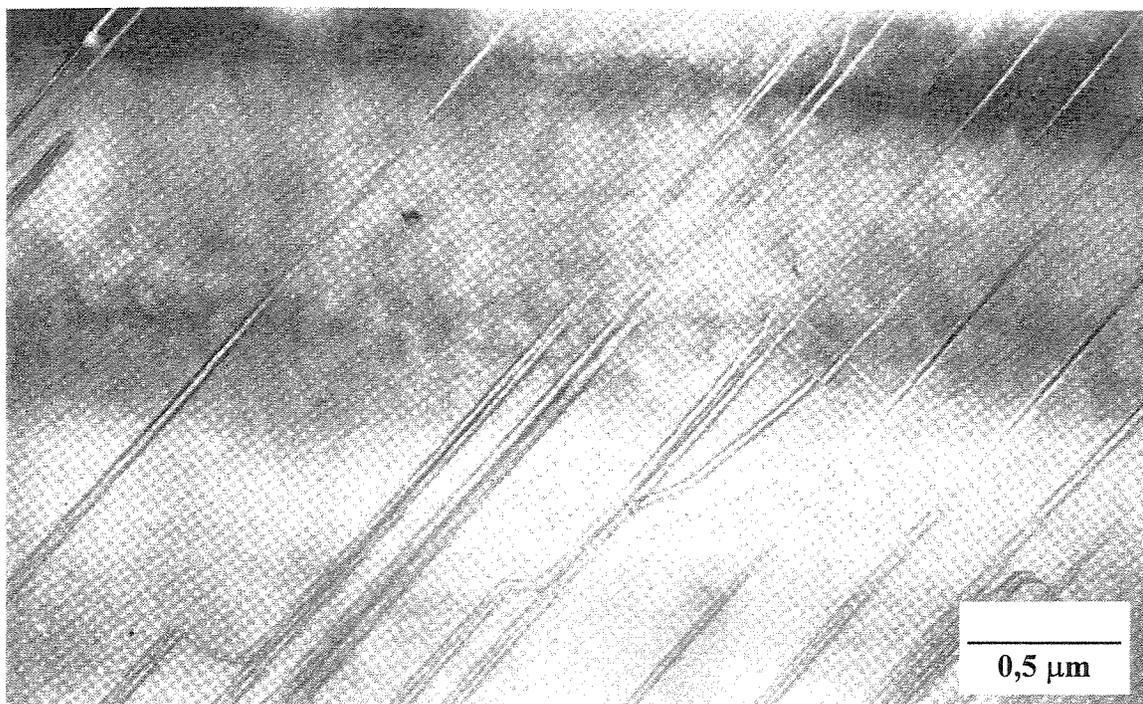


Figura 2.11. Falhas na estrutura do composto intermetálico FeCr obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão [Marcinkowski, 1962].

## 2.6. Contornos de anti-fases

Domínios de antifases e contornos de antifases são características microestruturais exclusivas de estruturas ordenadas. Uma região ordenada de um cristal é denominada domínio e seu máximo tamanho é determinado pelas dimensões do cristal ou grão em que ele está contido. Em uma liga binária AB, dentro de um domínio, cada átomo A tem como vizinho apenas átomos B. Porém, no contorno desse domínio as posições se invertem, ou seja, um átomo A será vizinho

de outro átomo A. Assim, pode-se afirmar que um contorno de antifase é uma interface separando dois cristais de mesma orientação, deslocados um em relação ao outro. Usualmente, um grão de uma estrutura ordenada exibe diversos domínios e a diferença entre grãos e domínios pode ser vista na figura 2.12. A região superior esquerda da ilustração contém três domínios, enquanto a região inferior direita contém dois domínios. Propriedades interessantes de ligas ordenadas podem estar relacionadas à presença de domínios de antifases e contornos de antifases. Em ligas ordenadas, a mobilidade de discordâncias depende da estrutura de seus núcleos, que muitas vezes estão ligados a contornos de antifases.

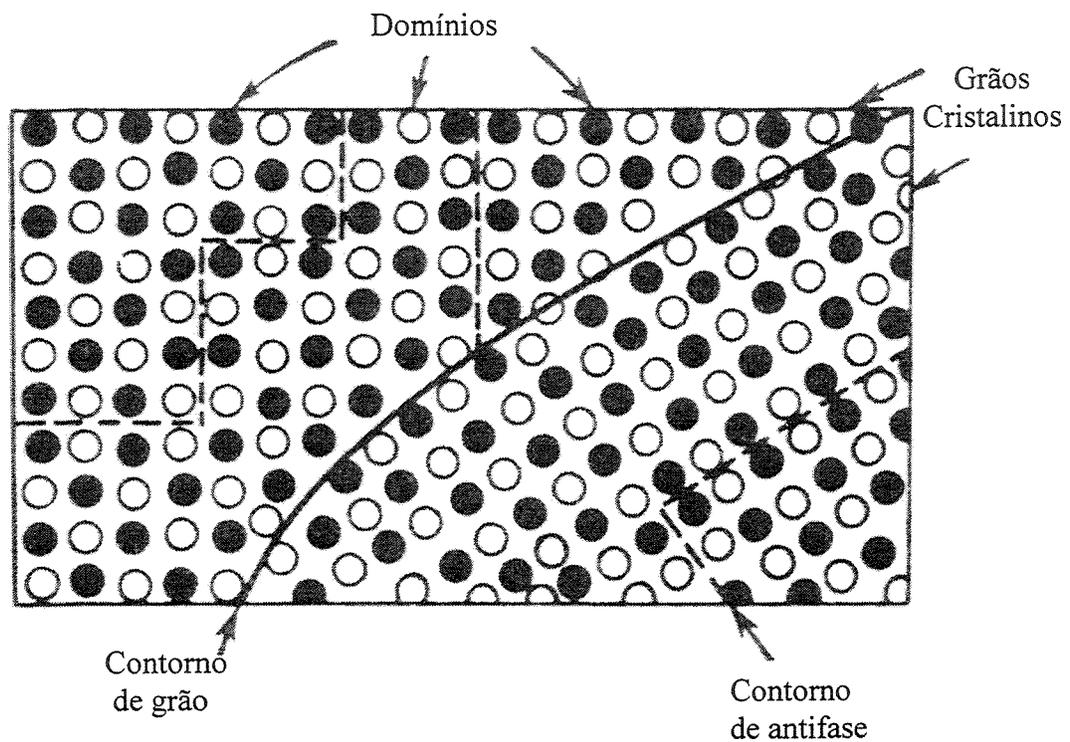


Figura 2.12. Arranjo atômico ordenado exibindo dois grãos cristalinos contendo diversos domínios de anti-fase e os respectivos contornos de antifases [Reed-Hill, 1994B].

Existem dois processos pelos quais os contornos de antifases e domínios de antifases são formados. Tais processos consistem em transformações do tipo desordem/ordem e dissociação de discordâncias. Em transformações desordem/ordem, que ocorrem durante um resfriamento, o ordenamento ocorre em algum ponto do cristal, a partir da nucleação e posterior crescimento de regiões ordenadas, que se tornam domínios de antifases caso venham a se tocar. Ocorrendo a

dissociação de discordâncias, um contorno de antifases surge na forma de uma faixa estreita ligando duas discordâncias parciais [Barret, 1980; Reed-Hill, 1994B; Sun, 1995].

## 2.7. Difusão Atômica e o efeito Kirkendall

Sabe-se que uma solução sólida onde estão presentes dois tipos de átomos, quando mantida em alta temperatura, as velocidades de movimentação (velocidades de difusão) de tais átomos na rede cristalina são diferentes. Nesse caso, o átomo do elemento com temperatura de fusão inferior desloca-se com maior velocidade. Kirkendall [Reed-Hill, 1994C] realizou experimentos objetivando avaliar tal fenômeno de difusão. Nesses estudos, duas barras de metais puros com diferentes temperaturas de fusão foram soldadas. Na região de junção dos metais, foram adicionados fios de metais refratários insolúveis nos metais originais. Tais fios foram empregados como referência da posição inicial da junção. Um diagrama de tal experimento é mostrado na figura 2.13.

O conjunto constituído pelo par de metais soldado foi aquecido até altas temperaturas e mantido aquecido por período de tempo suficiente para que a difusão atômica dos metais se efetivasse. Após tal experimento, a análise do par de difusão revelou que a junção havia se movimentado em relação à posição inicial. Constatou-se que a difusão do elemento de menor ponto de fusão em direção ao elemento de maior ponto de fusão foi mais intensa que o contrário. A figura 2.14 mostra a montagem de Kirkendall, incluindo a nova posição dos fios de referência. Observa-se que após o experimento de difusão, a junção deslocou-se de uma distância  $x$  em relação ao local original.

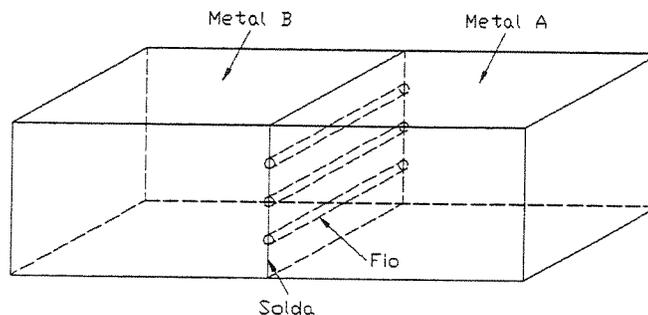


Figura 2.13. Experimento de difusão atômica de Kirkendall [Reed-Hill, 1994C].

Outra constatação vinda do experimento é a formação de vazios ou poros junto à região com metal de menor ponto de fusão, ou seja, essa região perde massa ao longo do experimento. Isso se deve à maior velocidade de difusão dos átomos do elemento de menor ponto de fusão dentro da rede, criando um fluxo atômico desigual em uma das direções no par de difusão. Conseqüentemente, como esse fluxo atômico é diferente, observa-se também a geração de tensões residuais no conjunto.

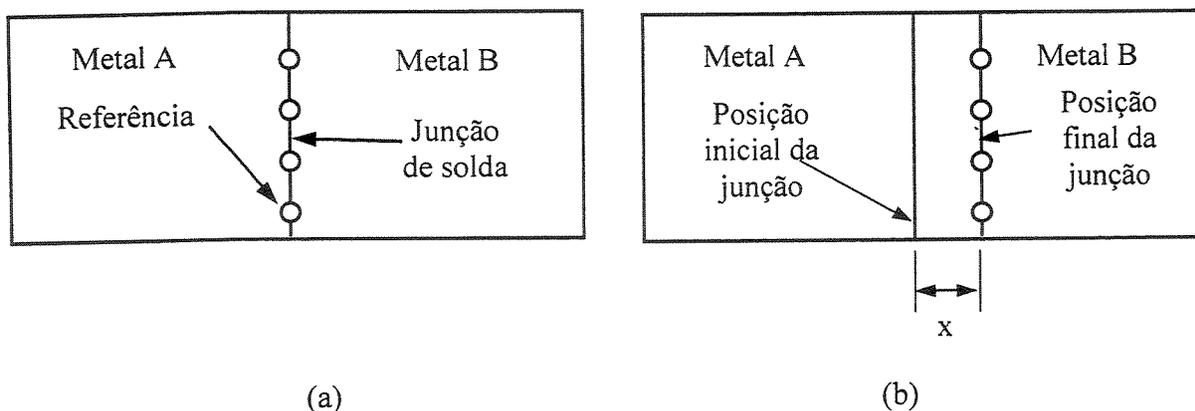


Figura 2.14. (a) Conjunto no início do experimento de Kirkendall, (b) conjunto após o mesmo experimento.

## 2.8. Caracterização mecânica de compostos intermetálicos

É evidente que quando se realiza um trabalho de pesquisa visando desenvolver materiais estruturais, torna-se necessário determinar propriedades mecânicas em condições específicas. As propriedades mecânicas mais comumente determinadas são resistência à tração, resistência à compressão, tenacidade, tenacidade à fratura e dureza. A dureza pode ser considerada como um parâmetro parcial ou incompleto na caracterização de um material, já que o mesmo material, em diferentes condições, por exemplo, apresentando maior ou menor tenacidade, maior ou menor tenacidade à fratura, maior ou menor resistência, pode apresentar os mesmos valores de dureza. Isso se deve ao fato de a dureza não ser exatamente uma propriedade mecânica, mas o resultado da interação de um conjunto de propriedades. Esse fato que poderia ser visto como negativo sob determinada ótica, é extremamente positivo. Realizando-se um ensaio de dureza pode-se estimar não apenas a resistência mecânica de um material, mas também, em alguns casos, sua tenacidade à fratura.

A determinação das propriedades citadas envolve o emprego de corpos de prova com geometria específica, além de condições experimentais muito bem determinadas. Por outro lado, um ensaio para caracterizar a dureza de um material requer apenas que o corpo de prova tenha uma superfície plana. Essa informação leva a crer que se ensaios mecânicos como de tração e compressão pudessem ser substituídos por ensaios de dureza, a caracterização de materiais estruturais seria razoavelmente simples e, portanto, mais rápida e com custo operacional inferior. Infelizmente, excetuando-se o ensaio para determinação da tenacidade à fratura de materiais frágeis, o ensaio de dureza ainda não substitui os outros ensaios. Entretanto, a partir de medidas de dureza é possível fazer importantes estimativas, que representam economia de tempo e menor custo.

Conforme citado anteriormente, o comportamento mecânico de alguns compostos intermetálicos é bastante complexo. Ao se efetuar a caracterização mecânica de tais materiais é prudente estabelecer alguns conceitos fundamentais, os quais incluem a definição da dureza, da tenacidade, da tenacidade à fratura e de técnicas normalmente empregadas em suas determinações.

A dureza não é uma propriedade mecânica tão bem definida como outras, pois depende das condições de análise. A dureza pode significar, por exemplo, a resistência que um material apresenta à penetração de um corpo estranho ou a resistência que um material apresenta a ser riscado por outro. Isso significa que quando se mede a dureza de um material através de um ensaio de impressão não se está determinando uma propriedade mecânica única, mas sim um conjunto de propriedades [ASTM E 140].

Um das técnicas existentes para se medir dureza é o ensaio Vickers. Nesse ensaio, cargas entre 1,0 kgf e 120 kgf são utilizadas na aplicação de um penetrador em forma de pirâmide sobre a superfície de um corpo de prova. Em alguns casos, entretanto, cargas inferiores a 1,0 kgf podem ser utilizadas. Nesse caso, tal procedimento é denominado de ensaio de microdureza Vickers. Nos ensaios de microdureza, à medida que as cargas são pequenas, as impressões resultantes têm dimensões inferiores às do ensaio de dureza com cargas maiores. Portanto, os corpos de prova a serem empregados necessitam apresentar superfície com melhor acabamento, bem como a

determinação das dimensões da impressão deve ser realizada com maior precisão. O valor de dureza Vickers é calculado a partir da relação entre a carga utilizada para produzir a impressão e as dimensões da impressão obtida. Tal valor é calculado utilizando-se a expressão:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}(\theta/2)}{L^2} = \frac{1854P}{L^2} \quad (2.2)$$

onde P é a carga utilizada em gf e L é a média das duas diagonais da impressão, em  $\mu\text{m}$ .

Tenacidade é um conceito que a despeito de ser bastante utilizado, não é facilmente definível. Pode-se afirmar que a tenacidade de um material é sua capacidade de absorver energia durante um processo de deformação plástica. Existem dois parâmetros normalmente utilizados para quantificar tenacidade: (a) a área sob a curva tensão x deformação obtida em um ensaio de tração ou (b) a energia absorvida em um ensaio de impacto. Nos dois casos, é possível concluir que a tenacidade será tanto maior quanto mais favorável for a combinação de resistência e ductilidade do material em questão. Alta tenacidade está intimamente ligada à capacidade de deformação plástica do material, mas em geral, um material que exibe grande ductilidade também exibe baixa resistência. Ao se deformar um material que exibe baixa resistência, a carga necessária é baixa e, portanto, a energia envolvida no processo também será pequena. Como exemplo ilustrativo pode-se utilizar a deformação plástica de dois materiais com comportamentos distintos: o chumbo e um material cerâmico como a alumina. Enquanto o chumbo é altamente dúctil, a alumina exibe elevada resistência mecânica e tem um comportamento altamente frágil. Ao ser solicitada mecanicamente através de um ensaio de tração, a alumina exigirá elevada carga para se romper, porém, uma vez atingido seu limite de resistência esse material se romperá sem apresentar nenhuma deformação plástica. Tal avaliação leva à conclusão que a alumina exibe baixa absorção de energia durante o processo e, portanto, baixa tenacidade. Por outro lado, um metal como o chumbo, ao ser solicitado mecanicamente apresentará grande deformação plástica, porém, sem apresentar elevada resistência a tal deformação. Assim, apesar de exibir alta ductilidade, sua absorção de energia não será elevada, o que também implica em baixa tenacidade. Dessa comparação é possível observar que elevados valores de tenacidade apenas são obtidos quando o material exibe alta resistência mecânica combinada a certa capacidade de deformação plástica.

Um método grosseiro para se estimar a tenacidade de um determinado material à temperatura ambiente é o ensaio Chisel. Nesse método, utilizam-se choques com uma ferramenta de aço para uma estimativa inicial, classificando o material numa escala de 0 a 3. Se o material se quebra simplesmente pelas tensões de solidificação ou com um toque de um martelo leve (160 g), ele é classificado como “0”. Se o material tem que receber vários golpes de um martelo leve para se quebrar, ele é classificado como “1”. Se o material tem que receber vários golpes de um martelo pesado (729 g) para se romper, ele é classificado como “2”. Se o material não se quebra, nem mesmo recebendo vários golpes do martelo pesado ele é classificado como “3” [Fleischer, 1991].

A tenacidade à fratura é uma propriedade intimamente associada aos materiais estruturais. Supondo-se que um componente possui uma falha geométrica como uma trinca e está sendo solicitado por uma tensão mecânica, pode-se afirmar que na região próxima a essa trinca a tensão mecânica atuante será intensificada, o que é resultado da conjugação de efeitos da tensão aplicada ao componente e da geometria da suposta trinca. Sabe-se que além do aumento do valor da tensão efetiva a que o material está sujeito, cria-se um estado triplo de tensão na região junto à ponta da trinca, condição que inibe deformação plástica. Em uma situação extrema, essa intensificação de tensão pode levar o material a sofrer fratura frágil, o que pode significar ruptura catastrófica do componente. Esse valor crítico do fator de intensificação de tensão é denominado de tenacidade à fratura do material. De acordo com Hertzberg [Hertzberg, 1996], um material pode ser solicitado à tração, por exemplo, sob vários níveis de tensão, mas existirá um valor de tensão específico que provocará a deformação plástica desse material e outro, também específico, que causará sua ruptura. Esses dois níveis de tensão são tradicionalmente denominados de limite de escoamento e limite de resistência do material, respectivamente. Da mesma forma, se um componente é solicitado mecanicamente por uma determinada tensão e este exhibe uma falha geométrica, tal componente estará sujeito a um valor de intensificação de tensão. Dependendo da geometria da falha existente e do nível de tensão aplicado, será gerada uma intensificação de tensão que ocasionará a propagação instável da falha, o que caracterizará uma fratura frágil. A esse nível crítico de intensificação de tensão que leva à fratura, denomina-se de tenacidade à fratura do material. Concluindo, a tenacidade à fratura de um material representa a máxima resistência à propagação de uma trinca.

Uma forma eficiente de se determinar a tenacidade à fratura de um material é através do método de impressão de dureza Vickers. Quando uma impressão de dureza é realizada em um material metálico dúctil, a deformação plástica ocorre devido à movimentação de discordâncias, em uma escala atômica. Em um material frágil, a mesma impressão de dureza se forma por mecanismos distintos, que incluem a deformação plástica e a compactação da estrutura, ambos em escala microscópica. Em ambos os casos ocorre a formação de uma zona de deformação plástica abaixo do penetrador.

Os mecanismos responsáveis pela formação dessa zona de deformação plástica em materiais frágeis não são completamente compreendidos, porém, sabe-se que em alguns casos ocorre o movimento intenso de discordâncias (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC), escorregamentos causando trincas intergranulares (ZnS) ou o escorregamento localizado (KCl, LiF) [Dietz, 1990]. A deformação plástica é acompanhada de deformação elástica da região que circunda a impressão, o que gera uma região de deformação elastoplástica, que exibe tensões paralelas à superfície da amostra e paralelas à direção de penetração. Essas tensões são responsáveis pela formação e pelo crescimento da trinca. O estado de tensão criado pelo penetrador é composto por duas parcelas: uma reversível e outra irreversível ou residual. A parcela reversível está ligada ao processo de penetração e age fora da zona deformada plasticamente. Essa parcela pode gerar tanto tensões de compressão como tensões de tração. Mais importante para a configuração final da trinca é a parcela irreversível, ligada à zona de deformação plástica abaixo do penetrador e às forças residuais presentes após retirada a carga.

A realização de uma impressão de dureza em um material frágil pode resultar em dois tipos de trincas: trincas diagonais e trincas laterais. As trincas laterais não podem ser utilizadas na determinação da tenacidade à fratura e, portanto, não serão aqui discutidas. As trincas diagonais são aquelas que se iniciam nos cantos da impressão, produzindo uma falsa extensão da diagonal da impressão. Essas trincas desenvolvem-se em direção perpendicular à superfície do material e podem ser trincas de Palmqvist ou radiais. Uma trinca é definida como de Palmqvist quando duas trincas pequenas são geradas nos dois cantos de uma diagonal da impressão, de forma simétrica, sem ocorrer a junção, formando dois semi-círculos no plano perpendicular à superfície de impressão. No caso de trincas radiais, a formação dessa falha gera um único semi-círculo,

também perpendicular à superfície de impressão. A figura 2.15 mostra esquematicamente uma trinca de Palmqvist e outra radial.

Na literatura há uma série de investigações sobre a determinação da tenacidade à fratura a partir do método de impressão de dureza Vickers, utilizando a relação entre o tamanho das diagonais de impressão e o comprimento das trincas geradas [Li, 1989]. Existem modelos criados especificamente para trincas de Palmqvist, modelos específicos para trincas radiais e modelos universais, que podem ser utilizados para os dois tipos de trincas. Um dos métodos eficientes na determinação da tenacidade à fratura de um material refere-se ao modelo de Blendell, dado pela relação:

$$K_{IC} = 0,0285 HV^{0,6} E^{0,4} a^{0,5} \log\left(8,4 \frac{a}{c}\right) \quad (2.3)$$

onde  $K_{IC}$  é a tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), HV é a dureza Vickers (GPa), E é o módulo de elasticidade (GPa), c é o comprimento de meia trinca gerada ( $\mu\text{m}$ ) e a é o comprimento de meia diagonal da impressão Vickers ( $\mu\text{m}$ ).

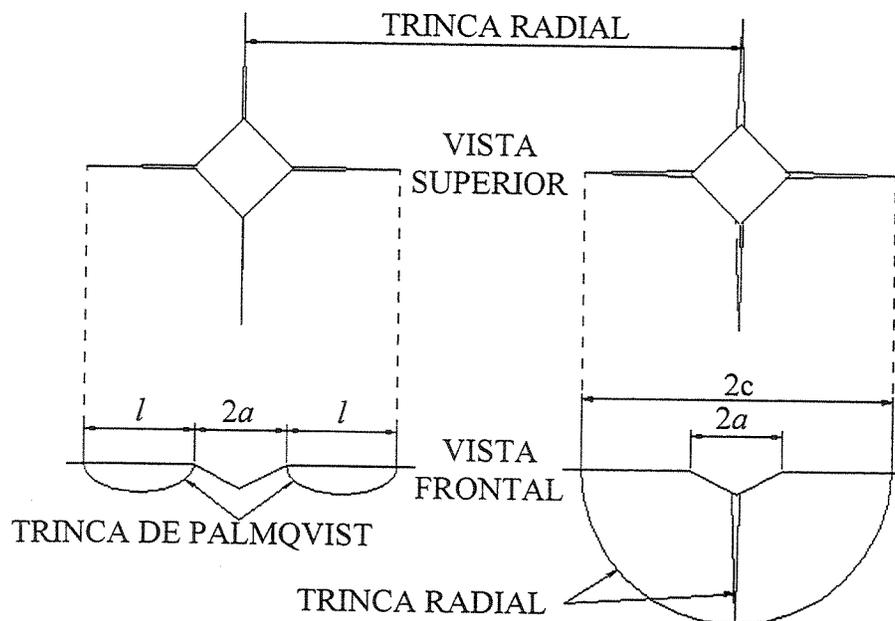


Figura 2.15. Representação esquemática de uma trinca de Palmqvist e de uma trinca radial geradas por uma impressão Vickers.

## Capítulo 3

### Materiais e métodos

#### 3.1. Elaboração das amostras

O primeiro passo na elaboração das amostras foi preparar os materiais utilizados na fusão. Alguns foram recebidos em pequenas partículas ou pó, isentos de óxidos, enquanto o alumínio, o nióbio, o titânio e o níquel foram recebidos em barras ou placas, que foram cortadas em pedaços menores e decapados. Os reagentes químicos utilizados no processo de decapagem podem ser vistos na tabela 3.1. Os materiais utilizados eram todos de pureza comercial. A tabela 3.2 mostra os graus de pureza dos elementos utilizados.

Tabela 3.1. Soluções empregadas na decapagem dos materiais [Triveño Rios, 2001].

Material	Solução (em volume)
Nióbio	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF. (1:2:2:2)
Alumínio	10% NaOH
Níquel	HNO <sub>3</sub> (1:1)
Titânio	20% H <sub>2</sub> O, 40% HF, 40% HNO <sub>3</sub>

Tabela 3.2. Grau de pureza dos materiais utilizados.

Elemento	Al	Nb	Ni	Ti	Si	Mo	Zr	V
Pureza (%)	99,97	99,99	99,96	99,84	99,97	99,95	99,00	99,70

O equipamento utilizado na fusão e preparação das amostras é um forno a arco que consiste basicamente de três partes: bomba de vácuo, fonte de corrente contínua e câmara de fusão. A bomba de vácuo é mecânica e atinge a pressão mínima de aproximadamente 250 mbar (25 kPa). A fonte de corrente contínua fornece entre 5 A e 200 A e é operada por meio de um pedal. Os detalhes da câmara de fusão podem ser observados na figura 3.1.

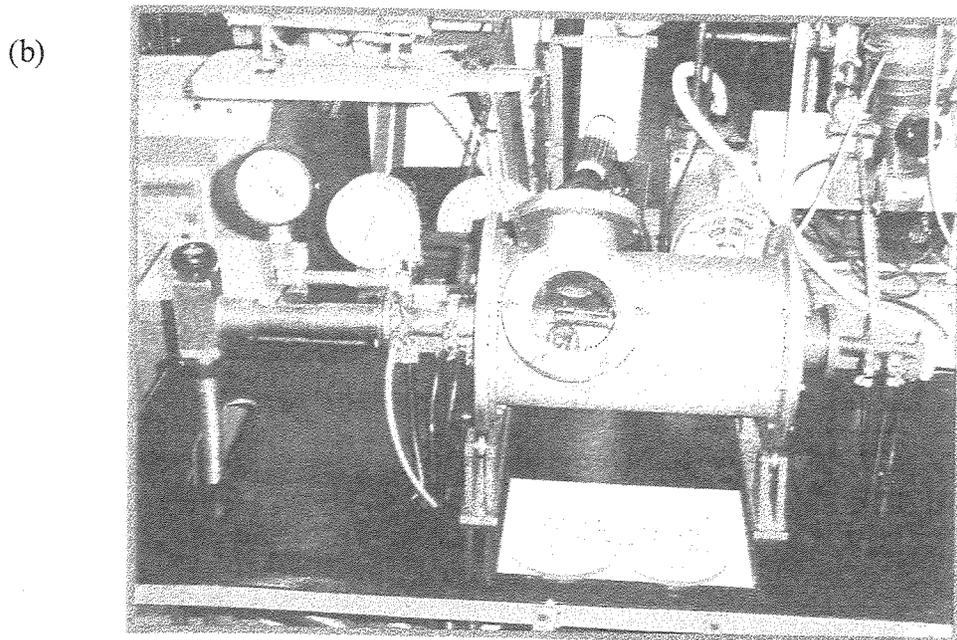
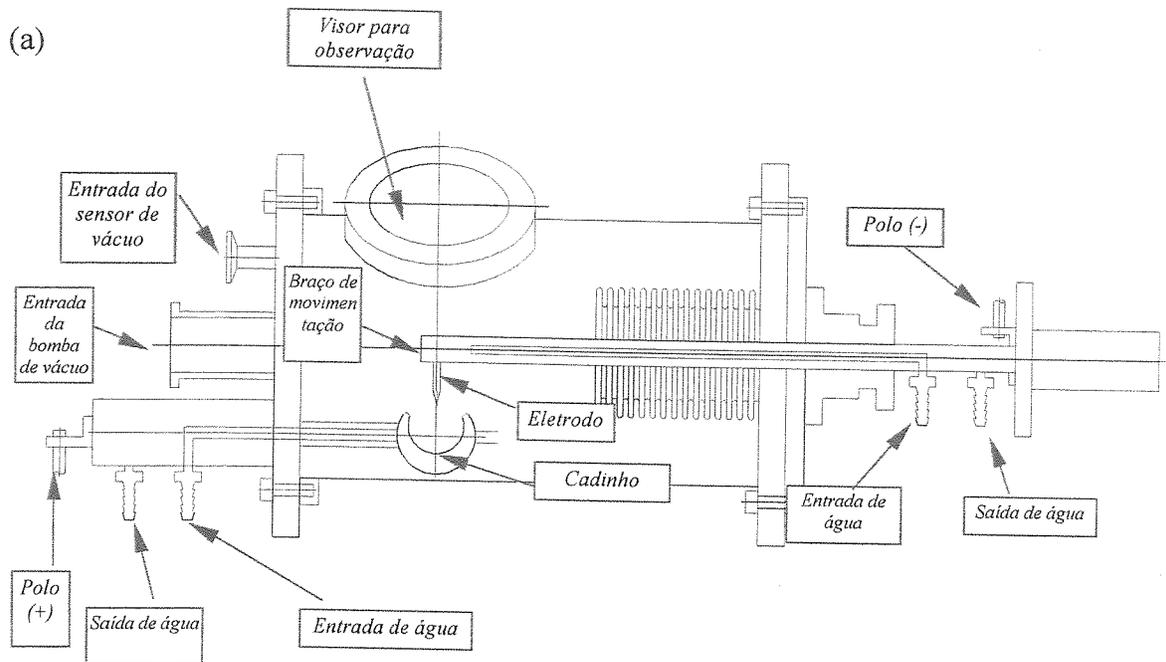


Figura 3.1. Forno de fusão a arco: (a) diagrama e (b) equipamento em operação.

Os materiais utilizados na fusão eram colocados no forno na forma de pequenos pedaços. A necessidade de se utilizar materiais nessa forma resulta do fato de as temperaturas de fusão do nióbio e do alumínio serem muito diferentes (Al – 660 °C; Nb – 2.469 °C), o que faz com que, ao se atingir a temperatura de fusão do nióbio, ocorra alguma perda de alumínio por evaporação. Quanto menores os pedaços de nióbio, menor o tempo de aquecimento necessário para se garantir fusão completa e, portanto, menor a perda de alumínio por evaporação. Outro fator que exigiu a utilização de pequenos pedaços foi a necessidade de se obter massas precisas de cada um dos componentes para que as amostras tivessem a composição mais próxima possível da composição nominal. Todas as amostras utilizadas tinham massa nominal 10 g.

As porcentagens nominais das várias adições de elementos de liga utilizados estão na tabela 3.3. As massas foram medidas utilizando-se uma balança semi-analítica (de três casas decimais) e a diferença entre os valores de massa calculados e aqueles efetivamente utilizados na fusão foi sempre menor que 0,003 g. Isso significa que o maior erro cometido na pesagem de alumínio foi de 0,3% e para os elementos de liga adicionados o maior erro de pesagem esteve próximo a 5%.

Tabela 3.3. Teores das adições de elementos de liga feitas ao Nb<sub>2</sub>Al, em porcentagem em átomos.

Titânio	0,5	1,0	3,0	5,0
Níquel	0,5	1,0	3,0	5,0
Silício	1,0	1,5	2,5	4,0
Molibdênio	0,5	1,0		
Zircônio	0,5	1,0		
Vanádio	0,5	1,0		

Para minimizar a perda de alumínio por evaporação, ao se colocar a amostra no cadinho para a fusão, o alumínio sempre foi colocado primeiro, sendo então coberto pelo nióbio, possibilitando dessa maneira, ser aquecido de forma indireta e não diretamente a partir do arco elétrico. Para garantir homogeneidade, após a primeira fusão, as amostras eram retiradas do cadinho, trituradas e recolocadas no cadinho para uma nova fusão. Antes de se triturar as amostras elas eram pesadas para se quantificar a perda de alumínio e ao se recolocar o material no cadinho para a refusão, a massa de alumínio evaporada era repostada. Dessa forma, a perda de

alumínio por evaporação foi sempre menor que 0,5%. Para evitar contaminação dessas amostras por outros elementos metálicos, antes de se colocar o material a ser fundido no cadinho, todas as partes acessíveis do forno eram limpas com um lenço de papel embebido em acetona, assim como as partículas maiores, depositadas no fundo do forno, eram retiradas com o auxílio de um aspirador. A cada fusão foi executado o procedimento de eliminação de oxigênio da câmara, que consiste em se fazer vácuo por cerca de 25 minutos e em seguida preencher a câmara com argônio, fazendo novo vácuo por 5 minutos. Esse procedimento era repetido mais duas vezes, até que finalmente a câmara era preenchida com argônio e estava pronta para se elaborar a fusão.

Foram preparados dois conjuntos distintos de amostras. No primeiro, essas amostras eram constituídas apenas por nióbio e alumínio. No outro grupo, além dos elementos citados, foram adicionados outros elementos de liga. Nas amostras do primeiro grupo, as quantidades de alumínio e nióbio foram variadas com o objetivo de avaliar o efeito da composição nas características da fase  $\sigma$ . Essa variação esteve limitada a valores próximos à faixa de composição de existência da fase  $\sigma$ . As composições nominais utilizadas foram as seguintes:  $Nb_{71}Al_{29}$ ,  $Nb_{69}Al_{31}$ ,  $Nb_{68}Al_{32}$ ,  $Nb_{67}Al_{33}$ ,  $Nb_{66}Al_{34}$ ,  $Nb_{65}Al_{35}$  e  $Nb_{64}Al_{36}$ . (valores em porcentagem em átomos). Essas amostras foram designadas por seus teores nominais de alumínio, sendo então chamadas de 29, 31, 32, etc.

### **3.2. Tratamento térmico**

Todas as amostras utilizadas nesse trabalho receberam tratamento térmico para alívio das tensões de solidificação e também, com o objetivo de eliminar possíveis heterogeneidades de composição. A temperatura utilizada foi sempre de 1.100°C. No caso das amostras utilizadas no estudo da evolução microestrutural das secções longitudinais dos lingotes (item 4.3.2) utilizou-se um tempo de tratamento igual a 24 horas, enquanto que para todas as outras amostras, o tempo de tratamento foi de 40 horas. A temperatura foi controlada eletronicamente utilizando-se termopares do tipo K. A figura 3.2 mostra o forno utilizado para a realização dos tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno resistivo, circular, contendo um tubo de quartzo de comprimento próximo a 48 cm, diâmetro interno igual a 16 mm e diâmetro externo igual 20 mm, com uma extremidade aberta e a outra fechada, que foi posicionado na região central do forno. Esse tubo desempenha o papel de câmara de vácuo, onde as amostras são acondicionadas para o tratamento.

Como a liga se oxida muito facilmente, é necessário que o tratamento térmico seja feito sob atmosfera inerte, o que levou à utilização de argônio como atmosfera. Para a limpeza da câmara adotou-se procedimento bastante similar àquele adotado na fusão das amostras no forno a arco: após serem colocadas três amostras no tubo e deslocadas até a extremidade fechada do mesmo, posicionada na região central do forno, a bomba de vácuo era acionada por 25 minutos. Em seguida era realizada a lavagem da câmara com argônio e novamente a bomba de vácuo era acionada por aproximadamente 5 minutos. Essa operação era repetida por mais duas vezes e então a câmara era preenchida com argônio e o sistema de aquecimento acionado. A figura 3.3 mostra o sistema de vácuo utilizado e a figura 3.4 mostra um lingote obtido após tratamento térmico.

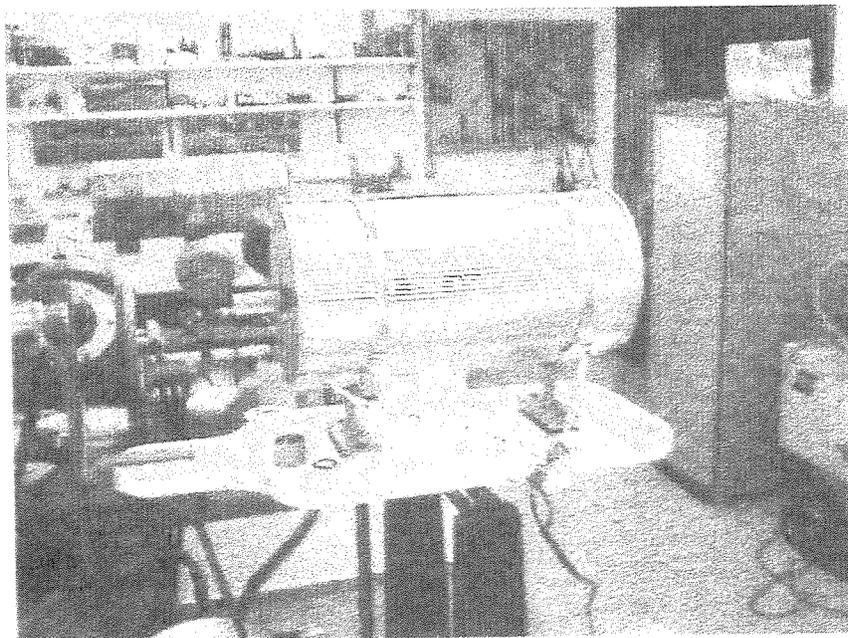


Figura 3.2. Forno utilizado para tratamento térmico.

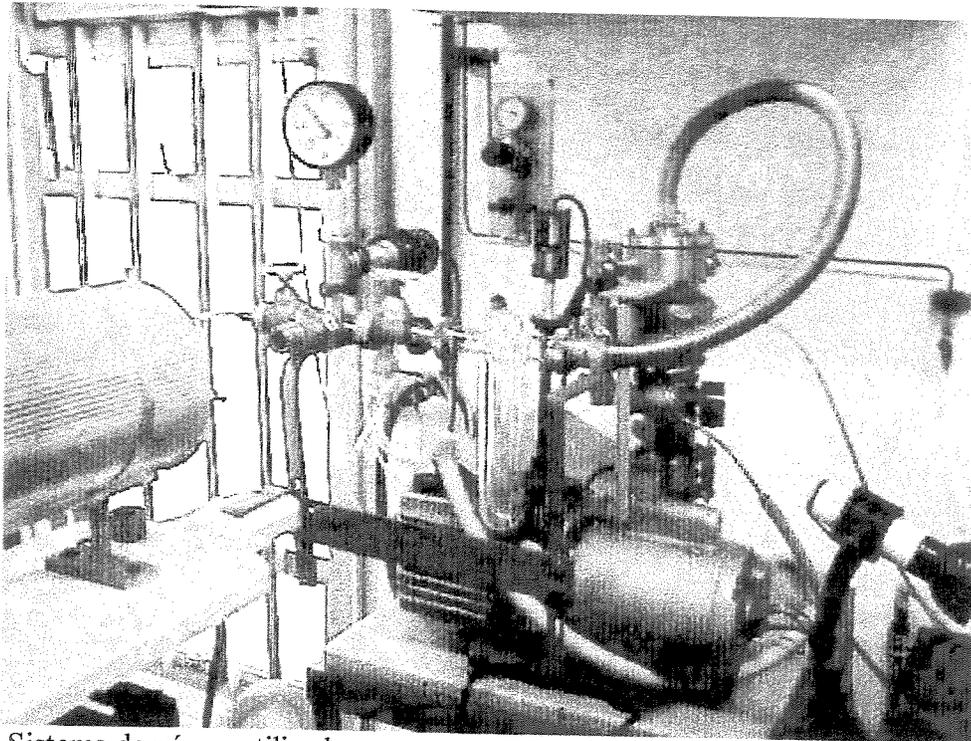


Figura 3.3. Sistema de vácuo utilizado.

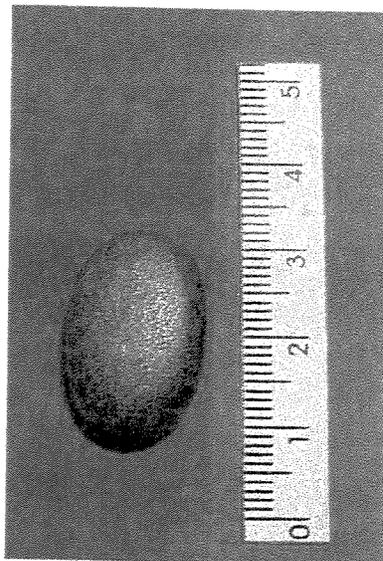


Figura 3.4. Lingote pronto para ser embutido e cortado, após o tratamento térmico.

### 3.3. Corte dos lingotes para obtenção das amostras

As técnicas utilizadas na caracterização da liga foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, ensaios de dureza Vickers,

difração de raios X e fluorescência de raios X. Todas essas técnicas exigem faces planas e para tanto os lingotes tiveram que ser cortados. Todos os cortes foram realizados em um equipamento BUEHLER, Isomet 2000, utilizando-se disco diamantado refrigerado com água. Devido a grande fragilidade da liga, os lingotes sempre tiveram que ser embutidos antes de serem cortados para que não sofressem fratura durante a operação. Os embutimentos foram feitos em resina de poliéster, de cura a frio.

### **3.4. Determinação da microdureza Vickers**

Algumas amostras, depois de cortadas, lixadas e polidas foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers. Os ensaios de dureza foram sempre executados com as amostras embutidas. Foi tomado o devido cuidado para que as impressões de dureza realizadas não gerassem trincas e, portanto, pudessem resultar em valores confiáveis. Dessa forma, na determinação da dureza foram utilizadas apenas cargas baixas, mais precisamente 50 gf e 100 gf. O equipamento utilizado foi um durômetro BUEHLER, modelo Micromet 2100, que permite cargas entre 10 gf e 1.000 gf. Foram realizadas 6 medidas para cada valor dado e o tempo adotado de aplicação da carga foi 10 segundos.

### **3.5. Determinação da tenacidade à fratura**

O método escolhido para a determinação da tenacidade à fratura foi o da impressão de dureza Vickers. Assim como para os ensaios de dureza, os lingotes foram cortados lixados, polidos e estavam embutidos quando ensaiados. Devido à grande quantidade de poros e trincas encontrados no material, a quantidade de impressões de dureza necessária foi muito grande. Normalmente eram necessárias entre 15 e 20 impressões para cada medida considerada ideal. Em alguns casos, apenas se obteve uma boa impressão após 30 impressões realizadas. O equipamento utilizado para fazer as impressões foi o mesmo utilizado nos ensaios de microdureza, com tempo de aplicação da carga também de 10 segundos. Como na determinação da tenacidade à fratura o objetivo é exatamente gerar trincas na amostra, foram usadas cargas mais altas; mais precisamente 200, 500 e 1.000 gf. Os valores a serem apresentados a seguir referem-se à média de no mínimo 5 impressões consideradas ideais. É interessante ressaltar que quando a trinca

gerada durante a impressão é considerada satisfatória, os valores de tenacidade à fratura obtidos são independentes da carga utilizada, já que os mesmos são obtidos com base na relação entre a diagonal da impressão de dureza e o comprimento da trinca.

### **3.6. Difração de raios X**

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de pó da marca PHILIPS modelo PW 1730/10, utilizando-se tubo de cobre, portanto com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . As medidas foram feitas em intervalos de  $0,02^\circ$  e o tempo de contagem foi de 2 segundos. Na determinação dos parâmetros de rede, assim como na identificação das fases presentes, as amostras utilizadas para as medidas foram cortadas na direção longitudinal (em relação à principal direção de extração de calor), lixadas e polidas, como detalhado anteriormente. No estudo da evolução microestrutural das secções transversais, os lingotes foram embutidos em resina de poliéster e desbastados por lixamento a partir do topo. Para garantir a planicidade das superfícies, os lingotes foram lixados em uma lixadeira automática BUEHLER, modelo Phoenix Beta. Os lingotes das amostras 29, 34 e 36 foram desbastados até se atingir uma superfície 1,5 mm abaixo do topo dos mesmos, originando as secções 29-15, 34-15 e 36-15. Como das outras vezes, as secções foram lixadas até se chegar à lixa 1.200 e então polidas com suspensão de alumina  $0,3 \text{ \mu m}$ . O procedimento foi repetido para se atingir as secções localizadas 4,0 mm abaixo do topo dos lingotes, originando-se as secções 29-40, 34-40 e 36-40 e mais uma vez, até se atingir as secções 6,5 mm abaixo do topo dos lingotes, originando as secções 29-65, 34-65 e 36-65. Cada uma dessas secções foi submetida a ensaio de difração de raios X e fotografada através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados. Deve-se aqui frisar o sentido que foi adotado para os termos secção longitudinal e secção transversal: como na operação de fusão dos lingotes, a extração de calor é mais intensa na direção da parede do cadinho, pode-se supor que a solidificação, majoritariamente, se dá na mesma direção, em sentido oposto. O termo secção transversal se refere à direção de extração de calor e não à geometria do lingote.

### 3.7. Fluorescência de raios X

Algumas amostras tiveram suas composições determinadas por espectrometria de fluorescência de raios X. As amostras foram exatamente aquelas utilizadas para difração de raios X e, portanto, foram cortadas e lixadas para se obter as superfícies planas e lisas, necessárias à realização das medidas. Utilizou-se o método semi-quantitativo com parâmetros fundamentais, isto é, comparando-se as intensidades medidas com intensidades teóricas contidas em um banco de dados do equipamento. Utilizou-se um equipamento da marca RIGAKU, modelo RIX 3100, e sobre as condições de operação, foram medidas a intensidade de raios X das linhas K do alumínio difratadas com cristal de PET e linhas K do nióbio, difratadas com cristal de LiF. O equipamento permite utilizar vários porta amostras para fazer as medições, com o que se altera a área atingida pelo feixe de raios X

### 3.8. Microscopia óptica

A preparação das secções analisadas por microscopia óptica se deu da seguinte forma: os lingotes foram embutidos e cortados longitudinalmente, gerando as amostras. Estas foram lixadas até se chegar à lixa de granulação 1.200. Após o lixamento, as amostras foram polidas com suspensão de alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e atacadas com reagente químico para revelação da microestrutura. A composição do reagente utilizado é vista na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Composição do reagente utilizado na análise microestrutural.

HF - 1 parte (ácido fluorídrico)	HNO <sub>3</sub> - 3 partes (ácido nítrico)	CH <sub>3</sub> CHOH COOH - 6 partes (ácido láctico)
-------------------------------------	--	---

As amostras foram observadas e fotografadas utilizando-se um microscópio OLYMPUS, modelo BX60M.

### **3.9 Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado na determinação de composição das amostras, determinação de composição das fases por meio de EDS (espectrometria de energia dispersiva) e na caracterização microestrutural, por meio de imagens obtidas a partir de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. O aparelho utilizado foi da marca JEOL, modelo JXA 840-A. Assim como para as outras análises já citadas, as amostras foram cortadas, lixadas e polidas antes de serem analisadas.

### **3.10. Microscopia eletrônica de transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que envolve número muito grande de detalhes e conceitos, sendo assim bastante complexa. No entanto, uma vez dominados o equipamento e a técnica fica evidente o extremo grau de importância que deve ser dado à preparação das amostras, sem o que não é possível realizar as análises.

A preparação das amostras se deu na seguinte ordem: a partir dos lingotes foram cortadas fatias de aproximadamente 1,5 mm de espessura. Utilizando-se “bálsamo do Canadá”, as fatias foram fixadas a uma placa de aço para serem lixadas e terem sua espessura diminuída. O lixamento teve início com lixa 320 e chegou-se até lixa 800, chegando-se a espessuras entre 140 e 180  $\mu\text{m}$ . Durante esse processo inicial de lixamento as amostras foram viradas na placa de aço para que ao se chegar à espessura desejada os dois lados estivessem com o mesmo acabamento. O próximo passo foi obter, a partir dessas amostras, discos de diâmetro 3 mm. Para o corte dos discos as amostras foram fixadas a uma lâmina de vidro, novamente utilizando-se cera especial como adesivo. Os discos foram cortados utilizando-se equipamento de ultra-som, em que um anel que é a extremidade de um cabeçote vibrante, é colocado em contato com a amostra, em meio a uma mistura de água e pó abrasivo. Uma vez feitos os cortes, a lâmina de vidro é aquecida, para fundir a cera e os discos podem ser retirados. Usando-se a cera, os discos são então fixados a um cilindro de diâmetro igual a 8 mm para terem sua espessura diminuída em até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Essa operação é realizada utilizando-se um dispositivo próprio, chamado “disk grinder”.

Esse desbaste é realizado usando-se lixa 1.000 e o acabamento é feito polindo-se a amostra com alumina 1,0  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ .

O material com que se trabalhou apresenta uma combinação de três fatores que torna a etapa final de preparação das amostras especialmente difícil. Esses fatores são: elevada dureza, elevada fragilidade e grande quantidade de poros e trincas. A presença de poros e trincas impede que as amostras sejam preparadas usando desbaste eletrolítico, já que ocorre ataque preferencial nesses pontos. Nesse caso, ao contrário de se diminuir a espessura da amostra, esta é perfurada. A combinação de fragilidade mais a presença de poros e trincas impede que se faça desbaste mecânico, prévio ao “ion milling”, pois a amostra se quebra, já que nesse desbaste prévio se atinge espessuras da ordem de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . A alta dureza impede que se use o artifício de fazer um sanduíche, utilizando-se material mais resistente junto com a amostra no desbaste final. É comum utilizar-se lâminas de silício para fazer tal sanduíche e então fazer a operação final de desbaste no “ion milling”. Devido a alta dureza do material, todos os outros componentes da amostra se desgastavam e o  $\text{Nb}_2\text{Al}$  não.

Depois de várias tentativas utilizando-se o  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , decidiu-se utilizar a liga eutética  $\text{Nb}_2\text{Al}-\text{Al}_3\text{Nb}$ , solidificada direcionalmente. Optou-se pela liga solidificada direcionalmente por esta não apresentar porosidades e trincas e, portanto, ser menos sujeita a quebra durante o processo de preparação. A ordem de preparação até a obtenção dos discos com espessura 110  $\mu\text{m}$  foi a mesma, e o desbaste final foi feito utilizando-se ataque eletrolítico. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido perclórico 7,5% em etanol. Utilizou-se tensão 6 V, temperatura do eletrólito variando entre  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de desbaste variou entre 4 e 12 minutos. Foram obtidas várias amostras “finas”, que possibilitaram iniciar a observação no microscópio. Como após esse não se obteve resultados satisfatórios, optou-se por preparar as amostras a partir da liga eutética, no estado bruto de fusão (a partir do lingote obtido no forno a arco). Novamente, houve algum trabalho até se conseguir gerar amostras satisfatórias, e houve necessidade de trocar o eletrólito, passando-se a utilizar uma solução de ácido sulfúrico 10 % em etanol e, finalmente, atingindo-se a condição ideal com solução de ácido sulfúrico 10 % em metanol. A condição ideal de “afinamento” das amostras foi obtida, mas como praticamente todas as amostras se quebravam quando eram retiradas do suporte do TENUPO, última etapa da preparação, depois de várias

horas de trabalho, passou-se a colar um anel de latão na borda das amostras, com a finalidade de aumentar a resistência mecânica das mesmas, o que fez com que o número de amostras quebradas caísse muito. Dessa forma, finalmente, conseguiu-se obter amostras com a qualidade e a quantidade necessárias para desenvolver o trabalho.

As observações e imagens gravadas foram feitas em um microscópio JEOL JEM 3010, que opera com tensão de 300 kV.

### **3.11. Ensaio de dureza a altas temperaturas**

Segundo as normas da ASTM, para que se possa realizar um ensaio de dureza é necessário ter uma base onde o corpo de prova possa ser apoiado e um meio que permita a aplicação de uma carga muito bem determinada, constante e por um intervalo tempo bem definido [ASTM E 10; ASTM E 92]. Quando se realiza um ensaio de dureza Vickers, a carga a ser aplicada pode variar entre 1 kgf e 120 kgf e o tempo de aplicação da carga deve ser entre 10 s e 15 s, a menos que outro valor seja especificado [ASTM E 92]. Como a intenção foi realizar ensaios a altas temperaturas isso acarretou a necessidade de se realizar os ensaios sob atmosfera controlada, para evitar a oxidação da amostra.

Em função da indisponibilidade de um equipamento que permitisse todas essas exigências, optou-se pelo desenvolvimento de um dispositivo dessa natureza. Com base nessas exigências chegou-se à conclusão de que o equipamento a ser construído deveria ter os seguintes itens: uma unidade responsável pela aplicação controlada da carga, que seria o equipamento normalmente utilizado para ensaios mecânicos, MTS; uma unidade central que alojasse a amostra e que seria também responsável pelo aquecimento da mesma e uma carcaça que teria o papel de estrutura ao mesmo tempo em que seria a câmara de vácuo necessária para se obter a atmosfera controlada.

A unidade central foi construída em cerâmica refratária e consiste de 5 placas quadradas de 80 mm de lado e espessura ~ 10 mm. As duas placas inferiores possuem apenas orifícios para os parafusos de fixação e elas têm a função única de isolar termicamente a base metálica dessa unidade. As duas placas intermediárias possuem além dos furos para os parafusos de fixação, um

furo central de diâmetro 40 mm, onde se aloja o elemento de aquecimento (resistor). A placa cerâmica superior, além dos furos para os parafusos de fixação, tem também um furo central de diâmetro 10 mm, em que se encaixa o porta-amostra. O porta-amostra é um tubo de alumina de 30 mm de comprimento, diâmetro interno de 6,5 mm e diâmetro externo de 10 mm. A unidade central foi montada sobre uma base móvel, que permite deslocar com precisão o corpo de prova ao longo de uma dada direção e portanto, realizar várias medidas em uma única operação. Para controle da temperatura, na placa superior foi feito um canal que permite a introdução de um conduto, de alumina, por onde são colocados os filamentos do termopar tipo S. A extremidade desse termopar situa-se junto à parede externa do tubo de alumina. Alguns detalhes da unidade central podem ser vistos na figura 3.5. O aquecimento é controlado eletronicamente através de um sistema que permite controle do tipo PID.

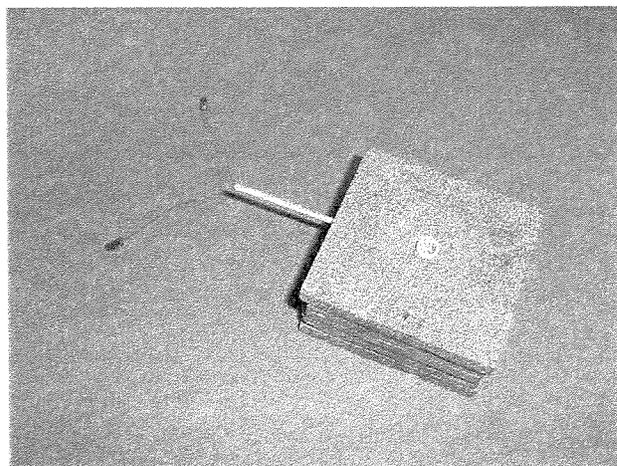
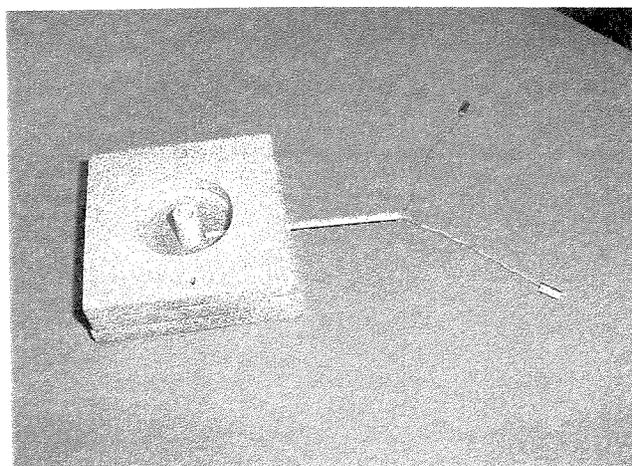


Figura 3.5.a A unidade central é vista sem as duas placas inferiores. Como o elemento de aquecimento não está colocado pode-se ver o porta-amostra (tubo de alumina) e o termopar.

Figura 3.5.b A unidade central montada. Pode-se ver o lado externo do porta-amostra e do termopar.

A figura 3.6 mostra a unidade central montada sobre a base móvel, que por sua vez está acoplada à carcaça do dispositivo. Pode-se observar as conexões elétricas que possibilitam o aquecimento, ao fundo, assim como as conexões do termopar ao centro. A carcaça do dispositivo foi construída a partir de um tubo de aço inoxidável de diâmetro externo igual a 200 mm, onde foram colocadas duas saídas. A saída superior é o conduto, por onde passa o eixo ligado ao equipamento MTS em sua extremidade superior e que acomoda o penetrador em sua extremidade inferior. Na saída lateral é conectado o tubo flexível da bomba de vácuo, assim como o sensor de

vácuo (figura 3.7). Na parte anterior do dispositivo existe uma janela de vidro, necessária para que se possa observar a posição do penetrador em relação ao corpo de prova.

Na parte posterior do dispositivo foram colocados cinco orifícios para que pudessem ser feitas as conexões necessárias: dois deles foram destinados à polarização elétrica do resistor, para aquecimento da amostra, o terceiro suporta a conexão elétrica que capta o sinal do termopar, o quarto orifício se destina à instalação do manípulo que permite acionar a base móvel que desloca a amostra e o quinto é utilizado como entrada de argônio, para lavagem da câmara na obtenção da atmosfera controlada (figura 3.8).

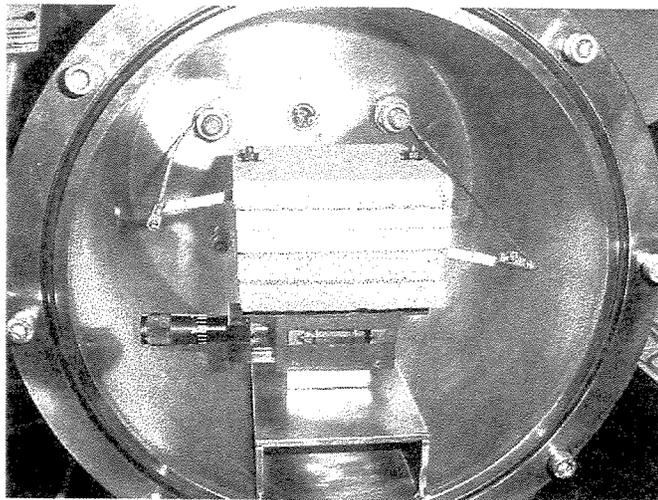


Figura 3.6. A unidade central montada sobre a base móvel, que está acoplada à carcaça do dispositivo de medidas de dureza em altas temperaturas. Ao fundo vêem-se as conexões de corrente para aquecimento da amostra e ao centro as conexões do termopar.

A figura 3.9 mostra o conjunto montado, acoplado ao equipamento MTS e ligado à fonte de tensão para aquecimento e à bomba de vácuo. O anexo I apresenta os desenhos relativos à fabricação dos vários componentes utilizados na construção do dispositivo.

O elemento de aquecimento é um fio resistivo da liga Ni-Cr enrolado em forma de espiras, que são isoladas por miçangas cerâmicas. A resistência do elemento é de  $12,5 \Omega$  e a fonte de alimentação utilizada permite controlar a tensão fornecida. Para que o tempo de vida da resistência não seja muito reduzido chegou-se à conclusão de que a tensão de trabalho não deve

ultrapassar 50 V, o que significa trabalhar com corrente elétrica igual ou inferior a 4 A e potência máxima de 625 W.

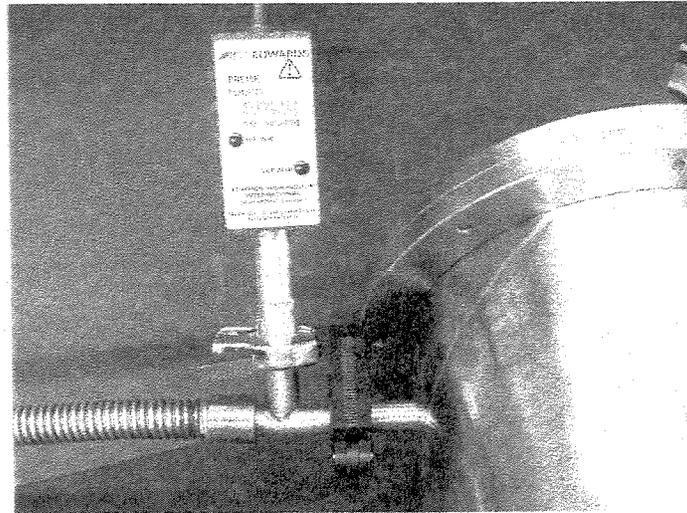


Figura 3.7. O tubo metálico flexível ligado à bomba de vácuo é conectado à saída encontrada na lateral da carcaça. A mesma conexão é utilizada para o sensor de vácuo.

Como o porta-amostra empregado nesse dispositivo tem um diâmetro interno igual a 6,5 mm, a forma e dimensão dos corpos de prova ensaiados estavam limitadas a paralelepípedos de base quadrada com aresta de no máximo 4,5 mm. A altura dos corpos de prova pode variar entre 4,0 mm e 6,0 mm. O acabamento superficial foi obtido através do lixamento dos corpos de prova utilizando-se lixa 600.

Mais um detalhe importante sobre os ensaios de dureza realizados a altas temperaturas é o penetrador. Sabe-se que a altas temperaturas o diamante sofre um processo de “grafitização” e na prática isso se traduz em perda das arestas da pirâmide Vickers e, conseqüentemente no arredondamento após a utilização por um curto espaço de tempo. Esse problema foi contornado utilizando-se um penetrador de safira, que é óxido de alumínio monocristalino. Já que normalmente não se fabricam penetradores de safira, foi obtido um cilindro do material, de diâmetro 10 mm e altura 7,0 mm. Este foi cortado no equipamento ISOMET, com disco de diamante, obtendo-se então uma barra quadrada de lado 1,5 mm e altura 7 mm. Esta foi fornecida à DIMAFER Ferramentas Diamantadas Especiais, que confeccionou o penetrador.

Os ensaios foram realizados utilizando-se carga 5 kgf e tempo de aplicação 10 s.

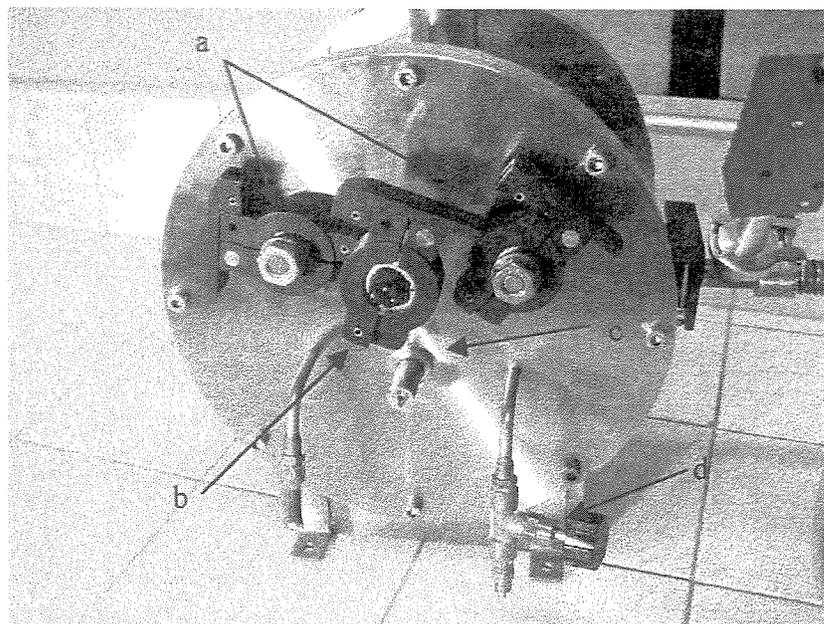


Figura 3.8. Na parte posterior do dispositivo estão colocadas as conexões de tensão de aquecimento “a”, a conexão do termopar “b”, o manípulo para movimentação da amostra “c” e a entrada de argônio para lavagem da câmara “d”.

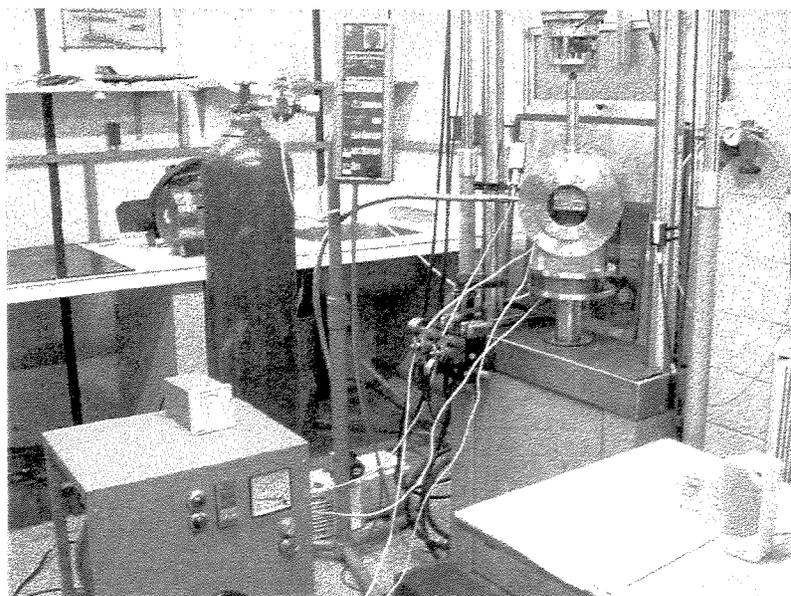


Figura 3.9. Dispositivo montado e acoplado ao equipamento MTS. Pode-se notar a fonte de alimentação, a bomba de vácuo, o cilindro de argônio e as respectivas conexões.

## Capítulo 4

### Resultados e discussões

#### 4.1. Considerações iniciais

Como o trabalho foi dividido em partes, os resultados aqui descritos são apresentados em várias seções, a saber: efeitos da adição de elementos de liga, efeitos da variação dos teores de nióbio e alumínio, ensaios de dureza a altas temperaturas e avaliação de defeitos cristalinos.

#### 4.2. Efeitos das adições de elementos de liga nas características do Nb<sub>2</sub>Al

Antes de iniciar a discussão sobre os efeitos da adição de elementos de liga na microestrutura e propriedades do composto Nb<sub>2</sub>Al é necessário fazer alguns comentários sobre a quantidade de poros e trincas presentes nas amostras estudadas. Na maior parte das figuras contendo micrografias, tanto nas obtidas por microscopia óptica quanto naquelas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, é grande a presença de trincas e porosidades. Algumas trincas de tamanho considerável, ao serem observadas através de microscopia eletrônica de varredura, evidenciam estar associadas a áreas de grande concentração de porosidades, como pode ser visto na figura 4.1. A figura 4.1.a mostra uma trinca e em alguns pontos pode-se constatar que ela se desenvolve ao redor de uma área porosa; a figura 4.1.b mostra um poro ampliado. Nas figuras 4.1.c e 4.1.d são vistos detalhes encontrados em superfícies de fratura de amostras que se romperam devido a tensões termo-mecânicas induzidas durante o resfriamento.

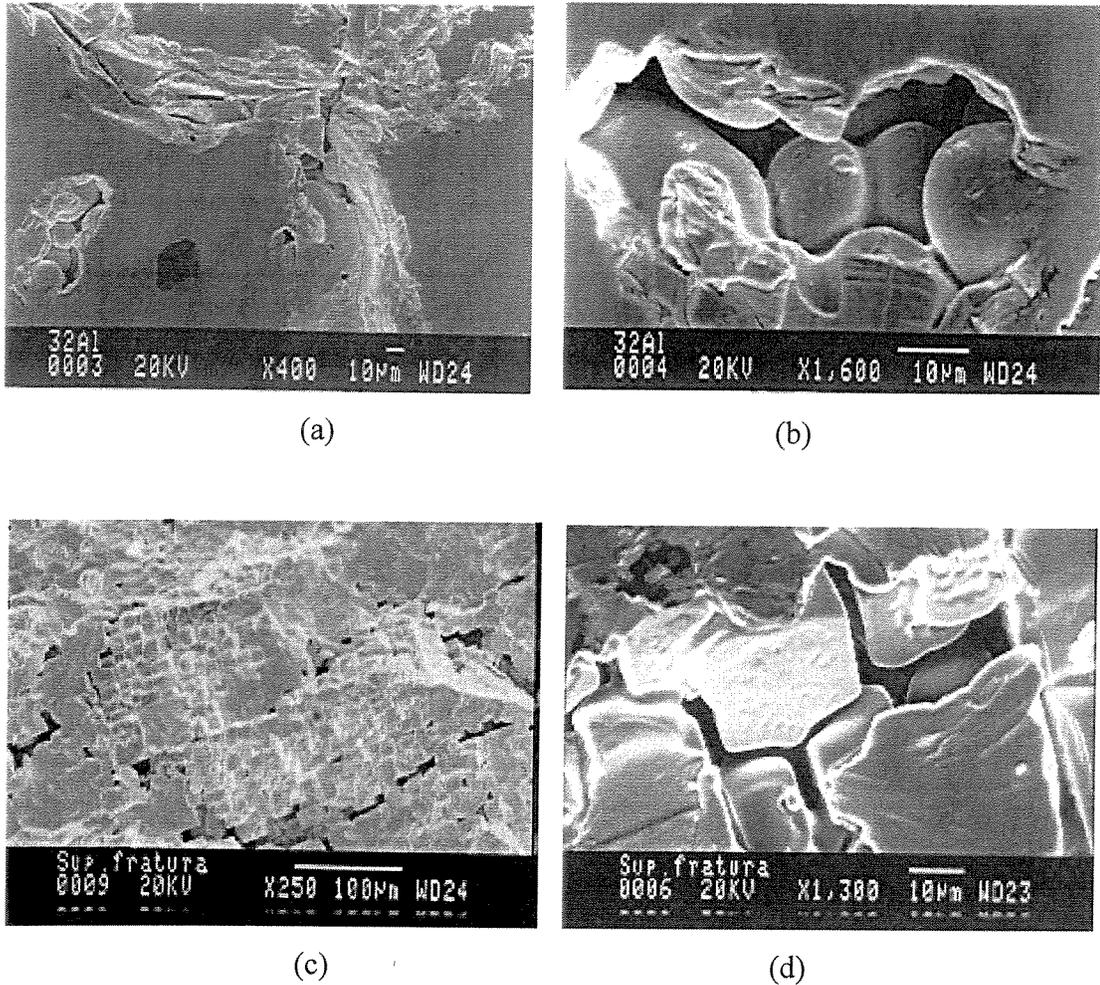


Figura 4.1. (a) Trincas associadas a áreas com porosidades; (b) poro da figura (a) observado sob maior ampliação; (c) vazios de contração na superfície de fratura; (d) vista da superfície de fratura sob maior ampliação.

A presença de trincas e poros nas amostras está associada principalmente à conjunção de dois fatores que são a alta dureza do material e as condições de solidificação. Sabe-se que no processo de fusão dos lingotes, em cadinho de cobre refrigerado, os gradientes de temperatura nas várias regiões do lingote durante a solidificação são consideravelmente elevados, pois durante o processo a distribuição de temperaturas no lingote é bastante heterogênea. Esse fenômeno, além de ser responsável pela grande quantidade de poros, também induz ao tensionamento da estrutura, que por sua dureza elevada, não se acomoda e trinca. Associado a esse fator tem-se também a contração que normalmente ocorre no resfriamento [Mabuchi et al., 1997]. Barth [Barth and Sanchez, 1993] menciona em seu estudo que a alta velocidade de resfriamento e contração

envolvidos no processo de solidificação e resfriamento, são responsáveis pela geração de microtrincas.

Devido a grande diferença entre os pontos de fusão do nióbio e do alumínio, também é de se esperar alguma influência do efeito Kirkendall [Mysko et al., 1989; Barama and Harabi, 1998; Mabuchi et al., 1997; Reed-Hill, 1994C], tanto na presença de poros e trincas, quanto na estrutura altamente tensionada.

A adição de elementos de liga foi elaborada em duas etapas. Na etapa inicial foram estudados os efeitos da adição de níquel, titânio e silício. Na etapa seguinte foram adicionados molibdênio, zircônio e vanádio.

Há duas alternativas a serem seguidas quando o objetivo é modificar as propriedades mecânicas de um composto intermetálico através da adição de elementos de liga. Essas duas alternativas são: (a) através de adições, provocar o aparecimento de uma fase secundária, mais tenaz, que aumente a tenacidade da liga, melhorando seu comportamento mecânico, o que leva à geração dos materiais compósitos *in situ* [Behr, 1999; Aragão and Ebrahimi, 1996; Yoshida and Takasugi, 1997; Chan, 1996; Kumar, 1990]; (b) através de adições, promover alterações da estrutura cristalina, passando de uma estrutura reconhecidamente menos tenaz, para outra mais tenaz [Stoloff, 1993; Mabuchi et al., 1997; Sauthoff, 1990; Kumar, 1990]. No presente trabalho, o objetivo não foi gerar uma segunda fase mais tenaz, mas sim a alteração estrutural. Foram feitas adições de elementos de liga ao Nb<sub>2</sub>Al, na tentativa de provocar a modificação da estrutura, que resultasse no aumento de sua tenacidade. Inicialmente, foram adicionados Ni, Si e Ti em teores entre 0,5% e 5,0%. As figuras 4.2 - 4.4 mostram as microestruturas resultantes.

Nota-se que a adição de Ni gerou uma segunda fase, que está presente em pequena quantidade, mesmo quando o teor de adição foi 0,5% (em átomos). Além do aparecimento da fase segregada, a adição de níquel resultou em diminuição pronunciada de porosidades e trincas, o que promoveu aumento de tenacidade, pois poros e trincas funcionam como intensificadores de tensão, que definitivamente determinam menor tenacidade [Hertzberg, 1996A]. Pode-se dizer que num ensaio de tenacidade Chisel, um método grosseiro de avaliação dessa propriedade [Aoki,

1995; Fleischer, 1991], o valor obtido com as amostras que receberam 3,0% e 5,0% Ni seria maior.

Com resultado bastante diferente em relação à adição de níquel, o titânio faz com que a microestrutura perca seu aspecto dendrítico, o que pode ser visto na figura 4.3. Por outro lado, mesmo também ocasionando segregação de outra fase, a adição de titânio não reduz a quantidade de poros e trincas com a mesma eficiência que o níquel, o que também é facilmente observável na figura 4.3. Como resultado, nenhum efeito de aumento de tenacidade foi percebido nas amostras que receberam adições de titânio.

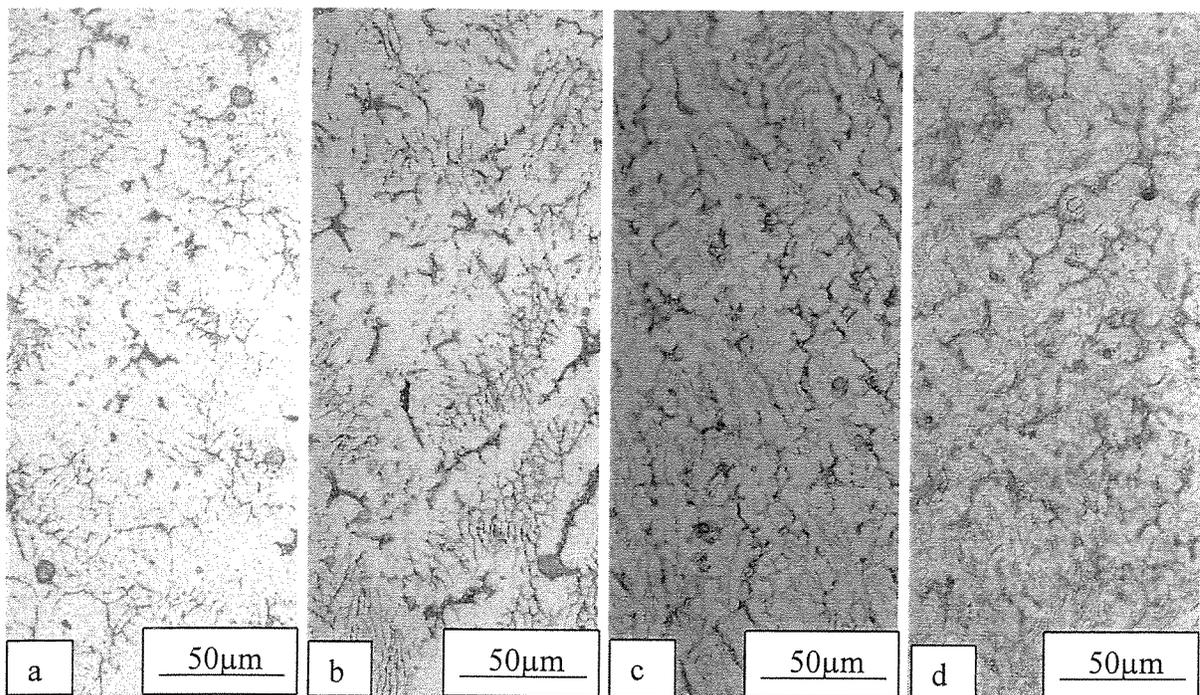


Figura 4.2. Microestruturas obtidas com adições de (a) 0,5% Ni, (b) 1,0% Ni, (c) 3,0% Ni e (d) 5,0% Ni (% em átomos).

Na figura 4.4 são mostradas as microestruturas obtidas com as adições de silício, que assim como as anteriores não resultaram em aumento considerável de tenacidade do Nb<sub>2</sub>Al. Nota-se que, assim como no caso das adições de titânio, a estrutura deixou de apresentar aspecto dendrítico e a presença de trincas nas amostras indica que a tenacidade ainda é baixa. Nota-se também que uma segunda fase foi segregada. Sobre as adições de silício, é necessário mencionar ainda que foram feitas também adições em teores de 0,1%, 0,3% e 0,5% (% em átomos),

resultando em estruturas tão frágeis que se quebravam ainda dentro do forno, logo após a fusão, sob o efeito das tensões de resfriamento.

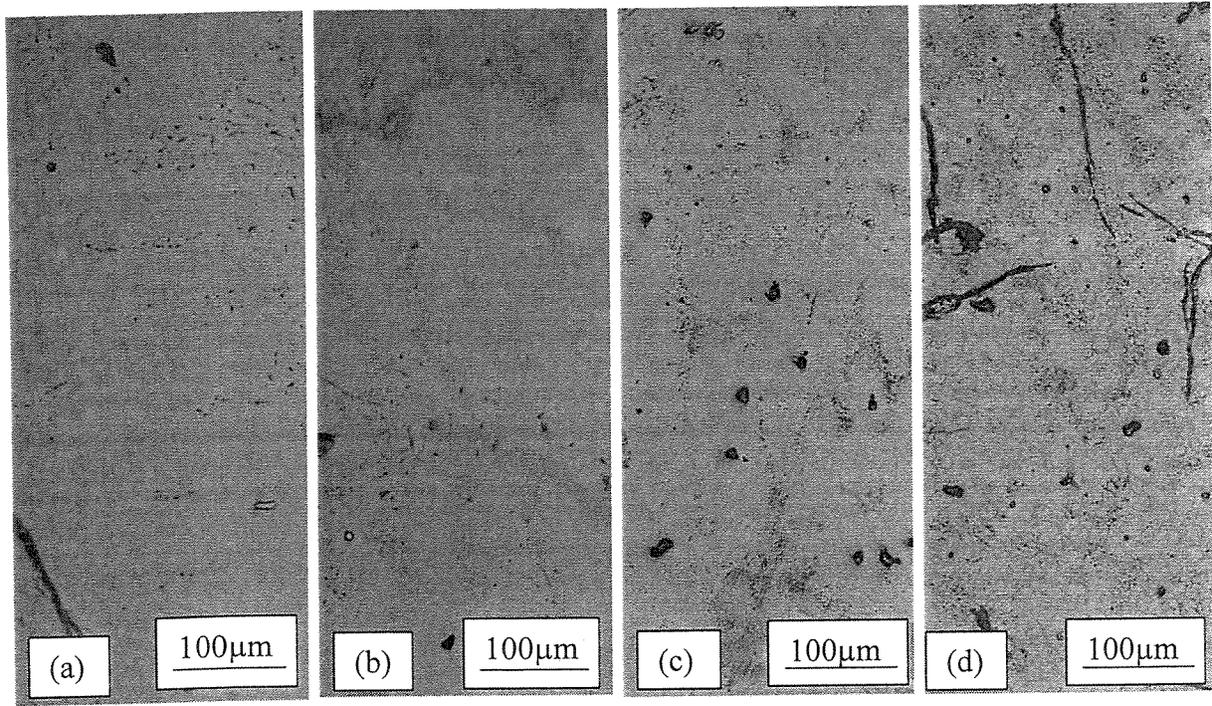


Figura 4.3. Microestruturas obtidas com adições de (a) 0,5% Ti, (b) 1,0% Ti, (c) 3,0% Ti e (d) 5,0% Ti (% em átomos).

Na tentativa de quantificar os efeitos dessas adições sobre as propriedades mecânicas da liga, foram determinadas microdureza e tenacidade à fratura pelo método da impressão de dureza Vickers.

Na tabela 4.1 estão apresentados os valores de tenacidade à fratura, onde se pode observar que a despeito do fato de as adições de níquel terem reduzido a quantidade de poros e trincas da estrutura, o que provocou aumento de tenacidade, a estrutura não perdeu seu aspecto frágil intrínseco. Como se pode constatar pelos resultados obtidos, as adições não provocaram melhora substancial de tenacidade à fratura, já que segundo a literatura, tal tenacidade do composto  $Nb_2Al$  é próxima a  $1,9 \text{ MPam}^{1/2}$  [Ebrahimi, 1993] e os valores encontrados estão dentro dessa faixa. É interessante notar que os valores de tenacidade à fratura de materiais estruturais de engenharia são maiores que  $20 \text{ MPam}^{1/2}$  [Davidson, 1996].

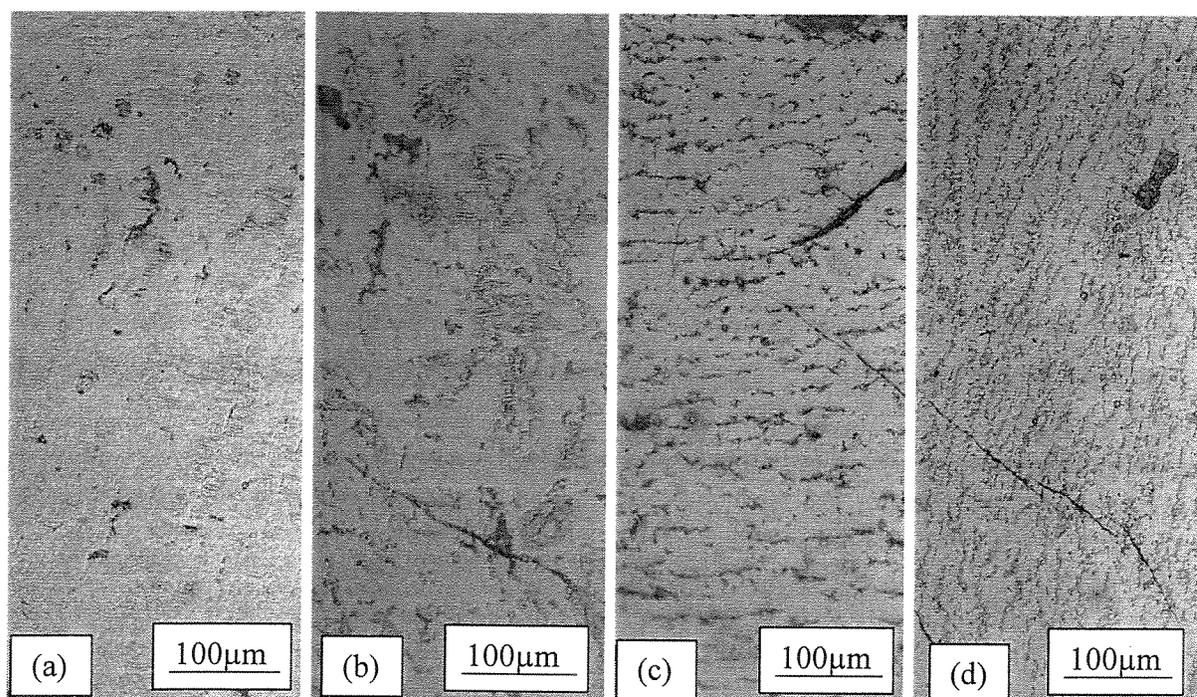


Figura 4.4. Microestruturas obtidas com adições de (a)1,0% Si, (b) 1,5% Si, (c) 2,5% Si e (d) 4,0% Si (% em átomos).

Tabela 4.1. Tenacidade à fratura das amostras que com adições de Ni, Ti e Si.

Amostra	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Amostra	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Amostra	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Ni0,5	1,92±0,09	Ti0,5	1,71±0,11	Si1	2,14±0,08
Ni1	1,64±0,16	Ti1	1,80±0,10	Si1,5	1,96±0,20
Ni3	1,64±0,08	Ti3	1,85±0,20	Si2,5	1,96±0,35
Ni5	1,82±0,24	Ti5	1,81±0,37	Si4	1,60±0,11

Sobre o método da impressão de dureza para a determinação da tenacidade à fratura, é necessário citar ainda que houve grande dificuldade na obtenção de trincas que pudessem ser consideradas satisfatórias. A figura 4.5 mostra uma impressão considerada como sendo satisfatória. Devido à presença prévia de trincas e poros nas amostras, na maior parte das vezes as trincas obtidas tiveram que ser descartadas por apresentarem vários tipos de defeitos, como quebra das bordas da impressão, trincas que não se desenvolviam de forma plana e impressões que não geravam trincas a partir de todos os seus vértices. Muitas vezes também, surgiram

defeitos classificados por Dietz [Dietz and Tietz, 1990] como “lateral crack”, “plane crack” e “edge crack”.

Segundo o critério de classificação encontrado na literatura [Niihara, 1982; Dietz and Tietz, 1990; Lankford, 1982], a maior parte das trincas satisfatórias obtidas foi considerada como sendo do tipo Palmqvist, porém, algumas trincas foram consideradas como sendo do tipo média. A respeito da classificação das trincas obtidas, cabe ainda uma observação: de acordo com a literatura pode-se classificar as trincas segundo a relação  $l/a$  (figura 2.15); trincas de Palmqvist ocorrem quando  $0,25 \leq l/a \leq 2,5$ . Os mesmos autores, no entanto, afirmam que trincas de Palmqvist ocorrem para materiais de maior tenacidade, como as ligas WC-Co, preferencialmente a baixas cargas. Sabe-se que as ligas WC-Co apresentam tenacidade à fratura por volta de  $10 \text{ MPam}^{1/2}$ . Isso pode ser considerado como uma evidência de que as trincas obtidas são trincas médias, já que a tenacidade à fratura do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  é próxima a  $1,9 \text{ MPam}^{1/2}$ .

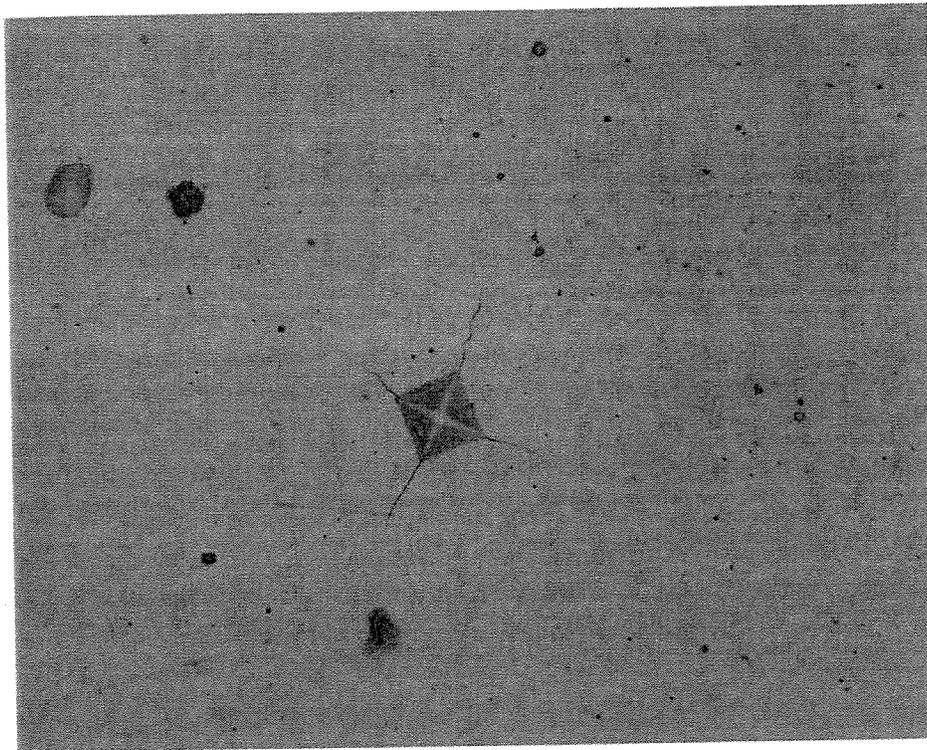


Figura 4.5. Impressão de microdureza considerada satisfatória por ter gerado trincas relativamente regulares a partir dos quatro vértices da impressão.

Existem vários modelos criados para determinar a tenacidade à fratura pelo método da impressão de dureza Vickers, alguns específicos para trincas de Palmqvist, alguns específicos para trincas médias e alguns aplicáveis em ambos os casos [Li, et al., 1989]. Devido às dúvidas em relação à classificação das trincas obtidas nesse trabalho optou-se por utilizar um modelo universal (expressão 2.3).

Na tabela 4.2 estão apresentados os valores de microdureza Vickers encontrados. A dureza do Nb<sub>2</sub>Al, segundo a literatura é HV 1250 [Jorda, 1992] e HV 1029 [Bhattacharya, 1992]. A primeira observação a ser feita é quanto aos desvios, relativamente altos, que devem ser esperados quando se opta por utilizar microdureza [Dymek, 1997; Trentler et al., 1995]. Pode-se também esperar que os resultados de medidas de dureza variem em função da carga utilizada. Normalmente, ao se utilizar cargas mais altas os valores obtidos são mais baixos [Triveño Rios et al., 2002]. Esse efeito não ficou tão evidente com as medidas realizadas devido ao fato de a variação das cargas utilizadas ter sido pequena, provocando pequena variação, que poderia ser questionada devido aos desvios relativamente altos. No entanto, ao se observar os valores médios, na figura 4.6, vê-se que a tendência é perceptível. Optou-se por utilizar cargas de 50 gf e 100 gf porque com essas cargas não ocorreu trincamento das amostras, o que certamente ocasionaria alteração dos valores obtidos. Segundo Dietz [Dietz and tietz, 1990], para se obter valores exatos de dureza deve-se utilizar apenas cargas baixas, que não levem à geração de trincas.

Tabela 4.2. Microdureza Vickers em kgf/mm<sup>2</sup> das amostras com adições de elementos de liga.

Carga	Ni0,5	Ni1	Ni3	Ni5
50gf	1.044±34	1.085±60	1.062±55	1.064±44
100gf	1.009±68	1.037±18	1.063±68	1.057±35
Carga	Ti0,5	Ti1	Ti3	Ti5
50gf	1.022±66	1.032±59	1.046±68	1.008±10
100gf	1.024±30	991±44	1.011±45	1.028±38
Carga	Si1	Si1,5	Si2,5	Si4,0
50gf	1.114±37	1.082±53	1.109±48	1.140±54
100gf	1.049±41	1.087±36	1.075±37	1.088±48

Outra informação importante sobre as adições feitas é que a adição de titânio gerou estrutura de menor dureza enquanto que a adição de silício gerou estrutura mais dura. Convém lembrar novamente que ao se considerar os desvios encontrados, os valores se confundem. Porém, quando se analisa os valores médios, na figura 4.6, a tendência se torna evidente.

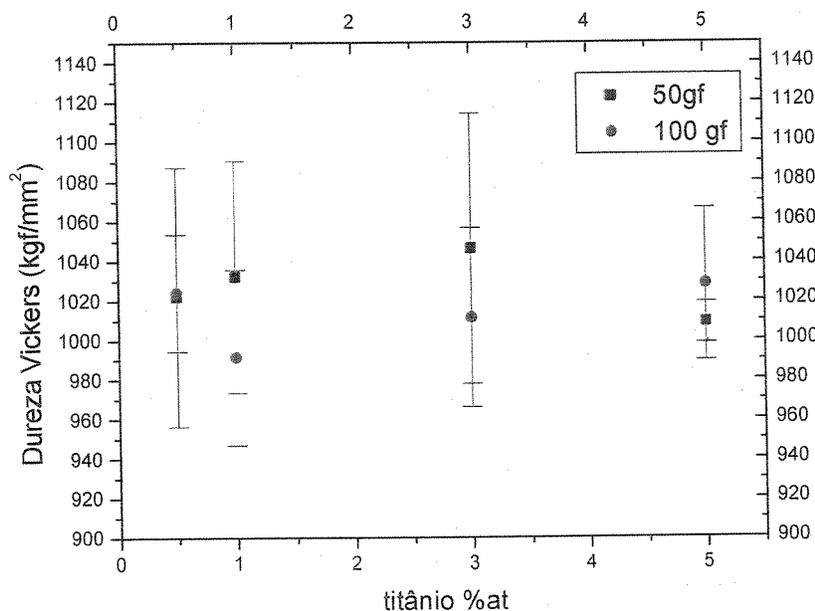


Figura 4.6.a. Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de titânio.

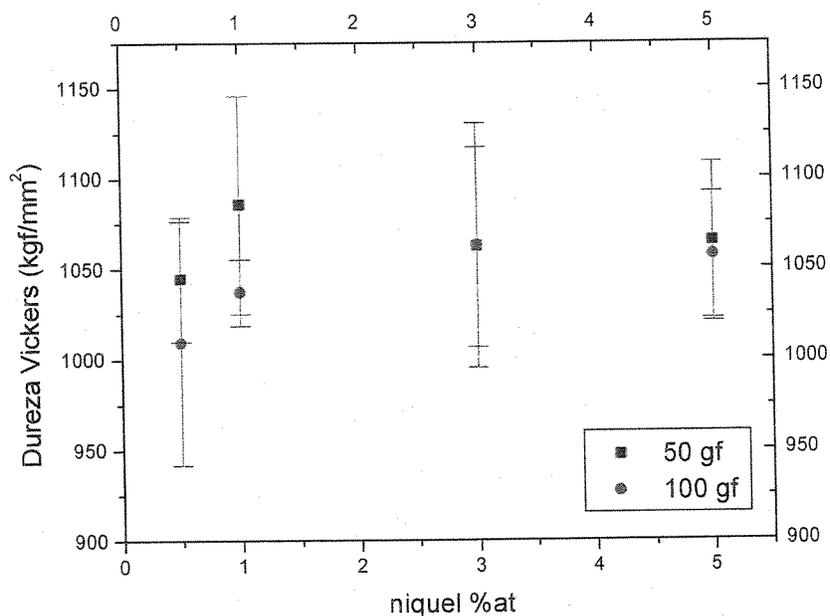


Figura 4.6.b. Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de níquel.

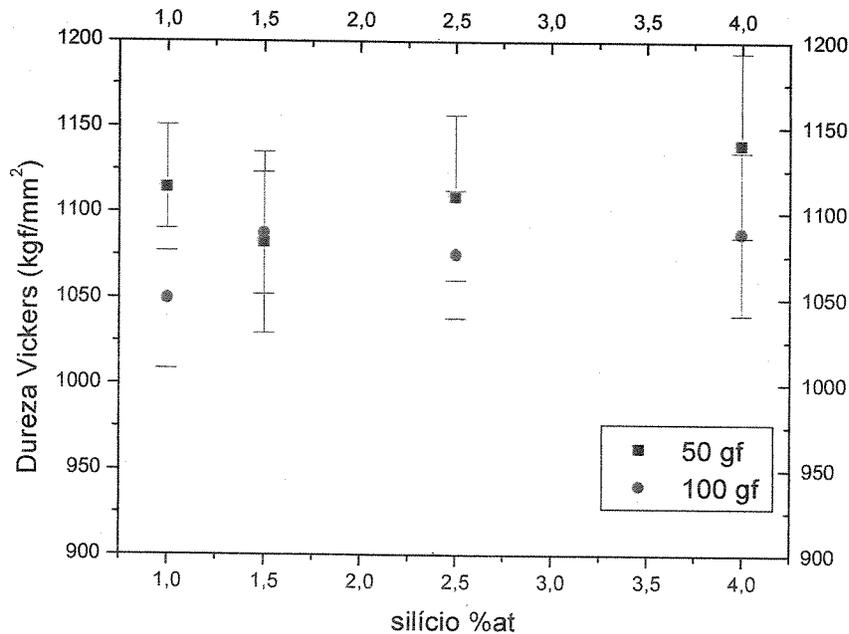


Figura 4.6.c. Microdureza Vickers em função da porcentagem de adição de silício.

Usualmente, quando uma liga perde dureza sua ductilidade aumenta e por conseqüência sua tenacidade à fratura também. Ao se comparar os valores de tenacidade à fratura obtidos com os valores de microdureza (tabelas 4.1 e 4.2) observa-se que essa expectativa não se confirma; ao mesmo tempo em que se pode dizer que as estruturas com adição de titânio são menos duras e que as estruturas com adição de silício são mais duras em relação às estruturas com adição de níquel, nenhuma tendência específica é encontrada em relação aos valores de tenacidade à fratura. Em outras palavras, para ligas intermetálicas, diminuição de dureza não significa obrigatoriamente aumento de tenacidade à fratura. Erickson [Erickson, 1992] denominou esse fenômeno observável nas ligas intermetálicas como comportamento “soft yet brittle”.

Finalmente, ainda objetivando promover alterações estruturais que resultassem em aumento de tenacidade, foram feitas adições de Mo, Zr e V ao Nb<sub>2</sub>Al. As figuras 4.7 e 4.8 mostram as microestruturas obtidas, onde se pode notar grande quantidade de trincas e defeitos, o que indica que não houve ganho de tenacidade. Diante disso decidiu-se que não seria necessário determinar a tenacidade à fratura, como para as adições anteriores, já que o resultado obtido foi evidente.

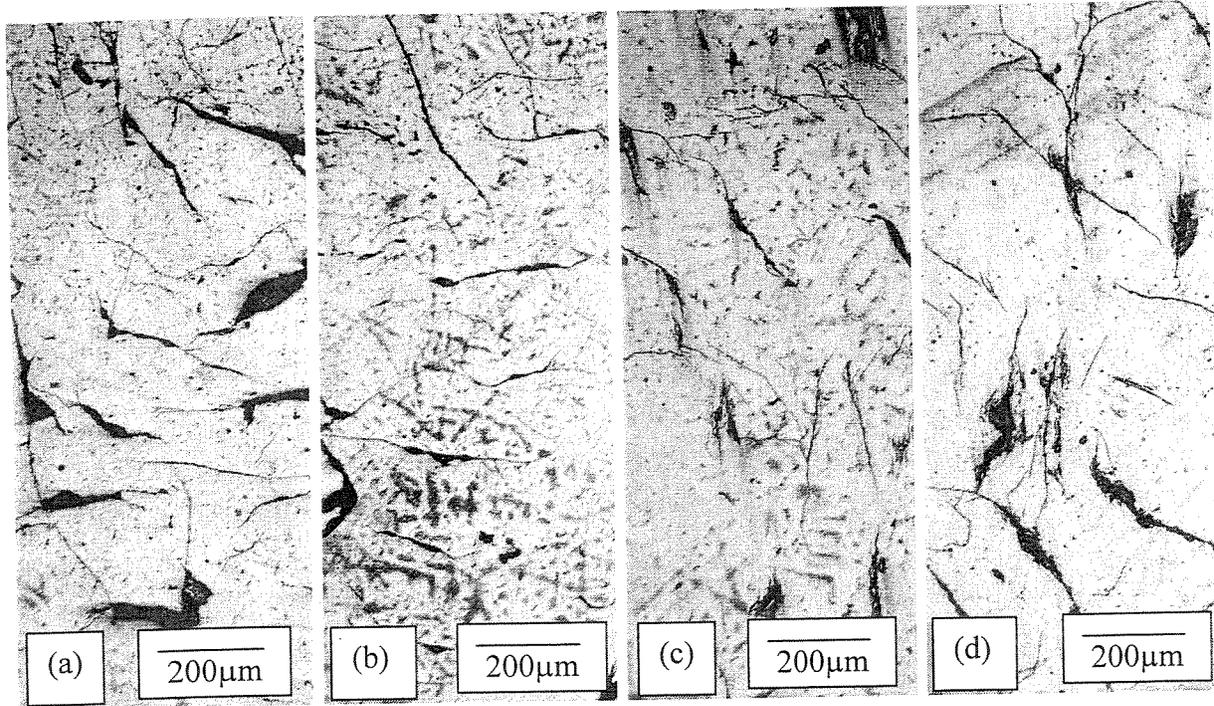


Figura 4.7. Microestruturas obtidas com as adições: (a) Mo 0,5%, (b) Mo 1,0%, (c) V 0,5%, (d) V 1,0% (% em átomos).

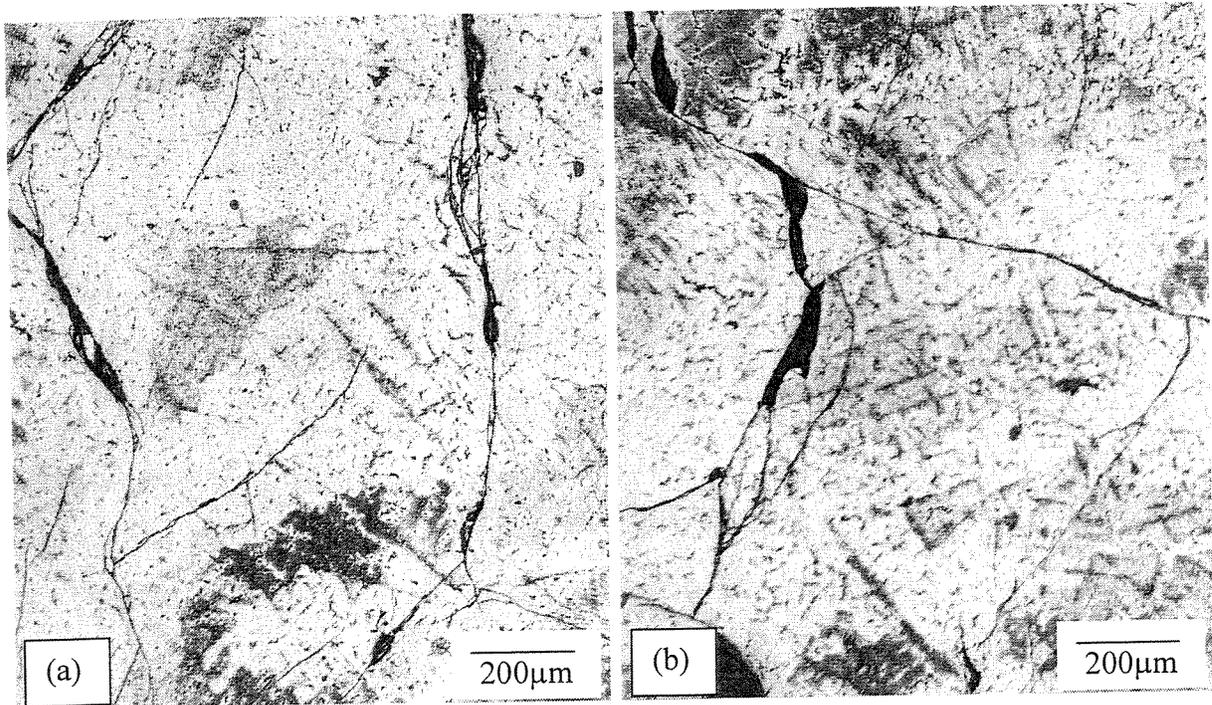


Figura 4.8. Microestruturas obtidas com as adições: (a) Zr 0,5%, (b) Zr 1,0% (% em átomos).

### 4.3. Efeitos da variação dos teores de alumínio e nióbio no Nb<sub>2</sub>Al

Pode-se observar no diagrama Nb-Al (figura 2.2) que para composições entre 31% e 34% de alumínio (em átomos) a fase estável é o Nb<sub>2</sub>Al. Para composições com porcentagens de alumínio inferiores a 31% e superiores a 34% o campo é bifásico, apresentando Nb<sub>3</sub>Al+Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al+Al<sub>3</sub>Nb, respectivamente. Portanto, segundo o diagrama Nb-Al, a expectativa era de que a amostra 29 se apresentasse bifásica, com a presença de Nb<sub>3</sub>Al e a amostra 36 também se apresentasse bifásica com a presença de Al<sub>3</sub>Nb. No entanto, a análise microestrutural mostrou que as amostras 31, 32 e 33, assim como a 29, apresentaram alguma quantidade de Nb<sub>3</sub>Al. As figuras 4.9 a 4.15 referem-se a imagens obtidas a partir de elétrons retroespalhados e mostram claramente a presença da fase secundária. Note-se que as ampliações utilizadas são consideráveis e que as imagens mostradas são de áreas escolhidas para evidenciar a presença da segunda fase e não a quantidade da mesma. A quantidade de fase secundária é pequena em todas as amostras. A amostra 36, conforme era previsto, apresentou alguma quantidade de Al<sub>3</sub>Nb.

As denominações utilizadas para as amostras, como já foi citado, indicam as composições nominais, ou seja, as composições utilizadas na preparação das amostras. Sabe-se que à temperatura de fusão do nióbio o alumínio evapora e devido a essa evaporação, as composições determinadas após a fusão e solidificação não correspondem às composições nominais. Existem, no entanto, algumas evidências de que as composições obtidas mesmo não sendo iguais às composições nominais são as composições desejadas.

O fato de se ter utilizado composições indicadas pelo diagrama Nb-Al já é forte evidência de que a liga obtida é a liga desejada. Nos ensaios de difração de raios X, como será visto a seguir, a fase  $\sigma$  foi encontrada em todas as amostras. A composição dessas amostras foi determinada por fluorescência de raios X e a composição das fases foi determinada por EDS. A tabela 4.3 mostra as composições determinadas por fluorescência de raios X, onde se verifica que, em termos absolutos, as composições diferem dos valores esperados, já que, por exemplo, a amostra 36 apresentou como segunda fase o composto Al<sub>3</sub>Nb, enquanto que a composição indicada é 32,7 % de alumínio em átomos. Ao se observar o diagrama de fases Nb-Al nota-se

claramente que uma liga com essa composição não pode apresentar  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , mas apenas  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . É importante lembrar que para efetuar as medidas de fluorescência de raios X não se utilizou padrão ou não se levantou uma curva de calibração. Portanto, o método é semiquantitativo, o que implica em teores de alumínio menores que o real, o que ocorre em função da absorção de sinal pela matriz.

Quanto ao efeito de absorção pela matriz, sabe-se que na determinação da composição de uma liga por fluorescência de raios X, a amostra ao receber a radiação de raios X, emite um sinal respectivo. Em outras palavras, o feixe de raios X incide sobre a amostra, interage com os átomos da mesma e um sinal de saída é gerado. Esse sinal se deve à interação dos raios X incidentes com os átomos das camadas internas e externas do cristal. A radiação emitida pelos átomos de alumínio localizados nas camadas mais externas do cristal é totalmente detectada no processo, porém, a radiação proveniente dos átomos localizados nas camadas mais internas deve percorrer um caminho dentro da estrutura para ser detectada. A energia emitida pelos átomos de alumínio internos, ao caminhar ao longo da estrutura, interage com átomos de nióbio, sendo absorvida pelos mesmos. Esse fenômeno acarreta na menor intensidade de radiação detectada, o que representa um teor de alumínio inferior ao real [RIGAKU Industrial Corporation, 2001; Jenkins, 1972]. Por outro lado, os valores de composição medidos por fluorescência de raios X podem ser considerados efetivos como parâmetro de comparação entre as amostras, já que mostram a tendência gradativa de aumento da quantidade de alumínio. A figura 4.16 mostra a tendência de aumento do teor de alumínio nas amostras avaliadas. Se por um lado os resultados obtidos com fluorescência de raios X não podem ser considerados em termos absolutos, dado que indicaram a presença de 32,7% de alumínio para a amostra 36, que exibe a fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$  em sua estrutura, por outro lado, observando a figura 4.16, constata-se que tais resultados mostram a variação da composição final das amostras de forma confiável. Tal constatação se deve à evaporação do alumínio durante sua fusão, que não pode ser controlada e portanto, não poderia ser exatamente linear. As análises de composição das fases realizadas por EDS indicaram resultados com desvios relativamente altos, mas que se aproximam das composições estequiométricas de cada fase. Esses resultados são bastante importantes na identificação das fases secundárias,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  e  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , já que as medidas de difração de raios X nem sempre fornecem evidências seguras da presença das mesmas.

A tabela 4.4 mostra as composições estequiométricas de cada fase e os resultados obtidos por de EDS.

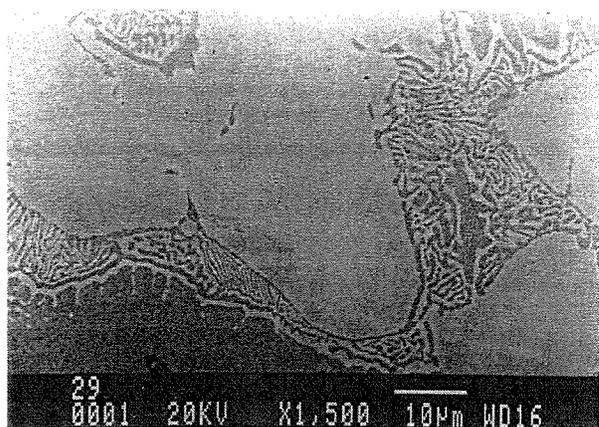


Figura 4.9. Presença de  $Nb_3Al$  na microestrutura da amostra 29.

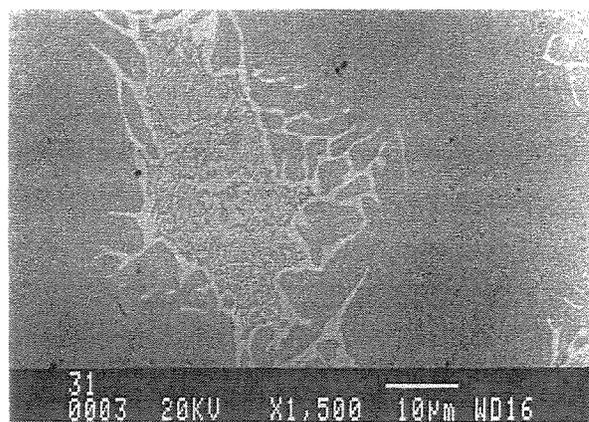


Figura 4.10. Presença de  $Nb_3Al$  na amostra 31 (fase  $Nb_3Al$  é mais pesada e aparece mais clara).

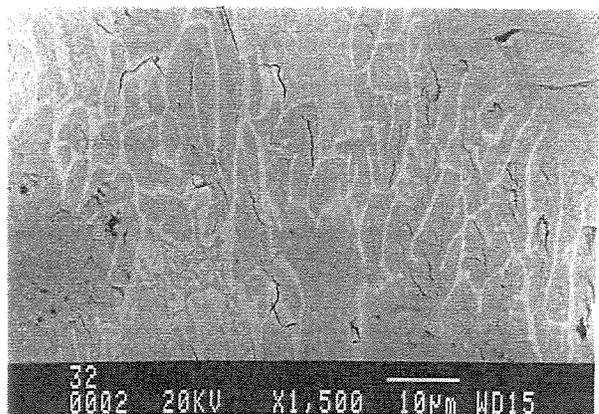


Figura 4.11. Presença de  $Nb_2Al$  (matriz) e de  $Nb_3Al$  (fase clara) e micro trincas na amostra 32.

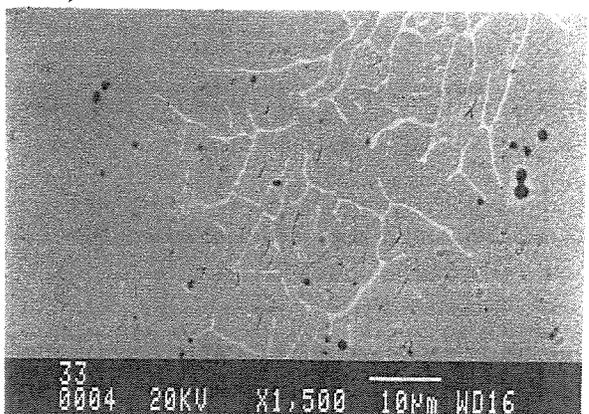


Figura 4.12. Presença de  $Nb_2Al$  (matriz) e de  $Nb_3Al$  (fase clara), micro trincas e poros na amostra 33.

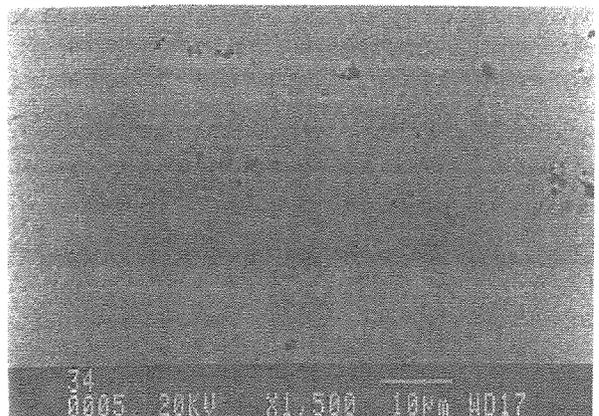


Figura 4.13. Microestrutura monofásica ( $Nb_2Al$ ) da amostra 34.

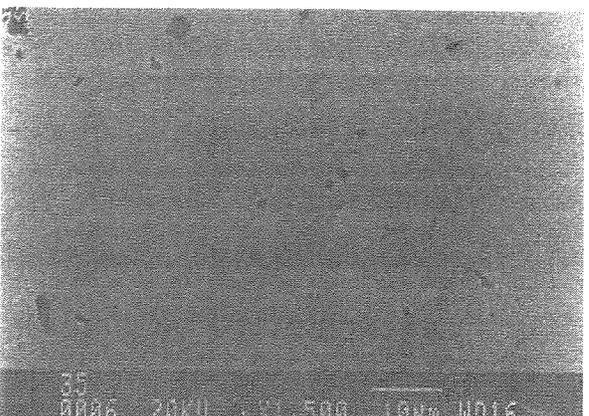


Figura 4.14. Microestrutura monofásica ( $Nb_2Al$ ) da amostra 35.

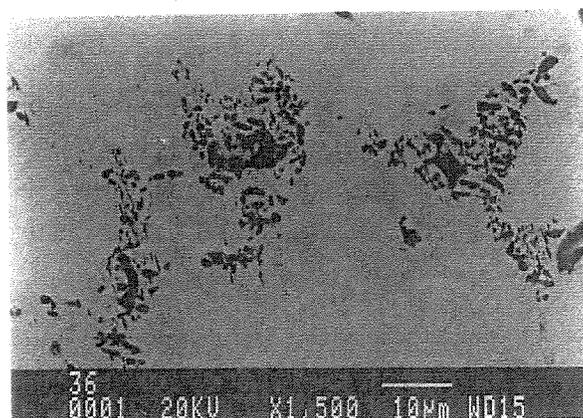


Figura 4.15. Presença de  $\text{Al}_3\text{Nb}$  (fase escura) na amostra 36.

Tabela 4.3. Composições obtidas por fluorescência de raios X das amostras 29 a 36, utilizadas na identificação e determinação dos parâmetros de rede.

Amostra	29	31	32	33	34	35	36
Nb (% at.)	75,0	72,8	73,3	72,1	70,0	68,4	67,3
Al (% at.)	25,0	27,2	27,5	27,9	30,0	31,6	32,7

Tabela 4.4. Composições estequiométricas e encontradas por EDS, em porcentagens atômicas, das fases presentes nas amostras.

	$\text{Nb}_2\text{Al}$	$\text{Nb}_3\text{Al}$	$\text{Al}_3\text{Nb}$
%Nb estequiométrica	66,6	75,0	25,0
%Nb - EDS	$70 \pm 6$	$83 \pm 1$	$34 \pm 5$
%Al estequiométrica	33,3	25,0	75,0
%Al - EDS	$30 \pm 6$	$17 \pm 1$	$66 \pm 5$

#### 4.4. Difração de raios X

O banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) fornece duas fichas diferentes para o composto  $\text{Nb}_2\text{Al}$ : a fase  $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$ , de composição fixa,  $\text{Nb}_{34}\text{Al}$  (% em átomos) e a fase  $\text{Nb}_2\text{Al}$  de composição variável,  $\text{Nb}_{25-35}\text{Al}$  (% em átomos). Segundo o JCPDS, para se identificar uma fase, a identificação dos três picos principais é suficiente e por picos principais entende-se os de maior intensidade.

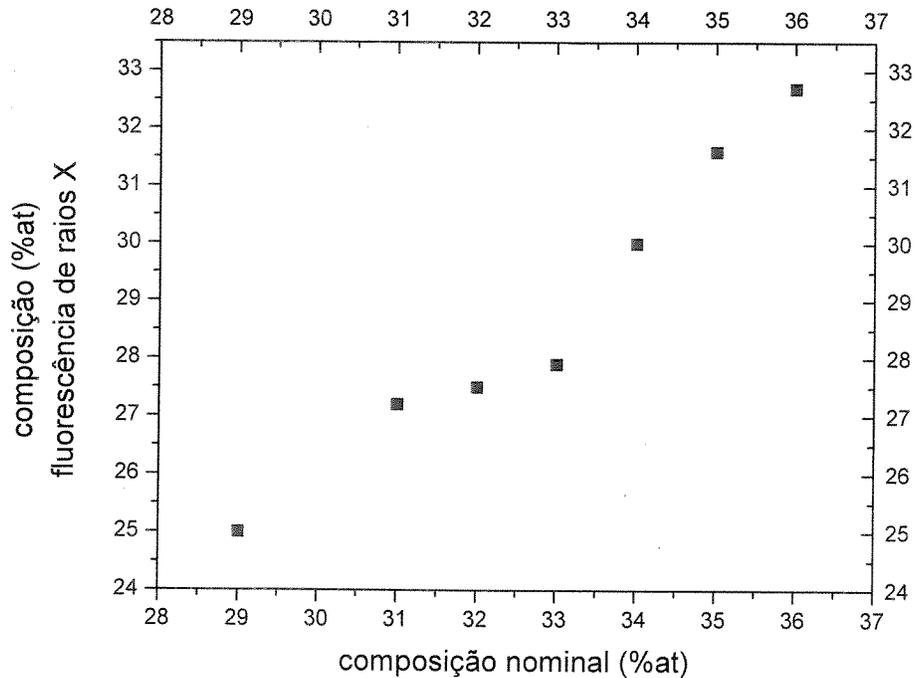


Figura 4.16. Medidas de composição obtidas através de fluorescência de raios X indicando que o objetivo de se obter amostras com teores crescentes de alumínio foi atingido.

#### 4.4.1. Identificação das fases presentes nas amostras 29 – 36

A identificação da fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al por difração de raios X foi bastante clara, não deixando nenhuma dúvida, já que os principais picos dessa fase, assim como vários outros, foram localizados nos difratogramas de todas as amostras. Um fato que mostra a correta identificação da fase é o cálculo dos parâmetros de rede ter sido feito com base na ficha da fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e os resultados terem sido bastante coerentes. Ainda sobre a identificação, alguns picos não apareceram, assim como foi notado que houve diferença considerável nas intensidades dos picos identificados. Tanto os picos que não apareceram como as diferenças de intensidade podem ser atribuídas ao fato de as medidas não terem sido feitas com pó, mas com pedaços (fatias polidas) das amostras, que não é a condição ideal. Em outras palavras, o fato de as medidas não terem sido feitas com pó certamente levou à ocorrência de alguma orientação, responsável por diferentes intensidades daquelas esperadas para os picos identificados.

Nos difratogramas das amostras 29, 31 e 32 foram identificados dois picos pertencentes ao  $\text{Nb}_3\text{Al}$ : o principal, (210) e o segundo mais intenso, (211). No difratograma da amostra 31 também foi identificado o pico (200) e no difratograma da amostra 33 apenas o pico relativo ao plano (210) foi identificado. Nos difratogramas das amostras 34 e 35 foram identificados os picos relativos à fase  $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$ , portanto apenas essa fase foi identificada, o que é completamente coerente, já que essas amostras são monofásicas, como pode ser visto nas imagens obtidas a partir de elétrons retroespalhados, mostradas nas figuras 4.13 e 4.14.

Note-se que as amostras 34 e 35 têm composição próxima, são monofásicas e apresentam a mesma fase, mas seus difratogramas apresentam diferenças consideráveis quanto às intensidades dos picos identificados, assim como apresentam alguns picos diferentes. Esse detalhe ilustra a influência da orientação das amostras nas medidas de raios X. Note-se que todos os difratogramas vistos na figura 4.17, a despeito de serem relativos a amostras compostas pelas mesmas fases, apresentam grande variação quanto às intensidades dos picos identificados. A fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$  não pode ser identificada com base nos resultados de difração de raios X (figura 4.17.g.). Porém, a figura 4.15 mostra que a fase existe na amostra 36 e uma possível causa para a não identificação por difração de raios X é a pequena quantidade dessa fase na amostra. Sabe-se também que alguns picos da fase  $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$  e da fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$  se sobrepõem [Triveño Rios, 2001]. A seguir, na figura 4.17, são apresentados os difratogramas obtidos, onde foram indicados os planos correspondentes a cada pico de  $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$ , e aqueles relativos ao  $\text{Nb}_3\text{Al}$ . É interessante lembrar que a ausência de picos de  $\text{Al}_3\text{Nb}$  evidencia a importância de outras técnicas utilizadas na caracterização.

Os difratogramas mostrados apresentam picos que não foram identificados como sendo de nenhuma das fases pertencentes ao diagrama Nb-Al. Esses picos podem ser associados à presença de impurezas, já que na obtenção das amostras foram utilizados materiais de pureza comercial e a despeito dos procedimentos de lavagem do forno com argônio para eliminação de oxigênio, não é possível afirmar que esse foi totalmente eliminado. É possível que os picos não identificados sejam relativos à presença de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbAlO}_4$  [Meier, 1992; Anton, 1992] ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [Perkins, 1990; Grabke, 1990].

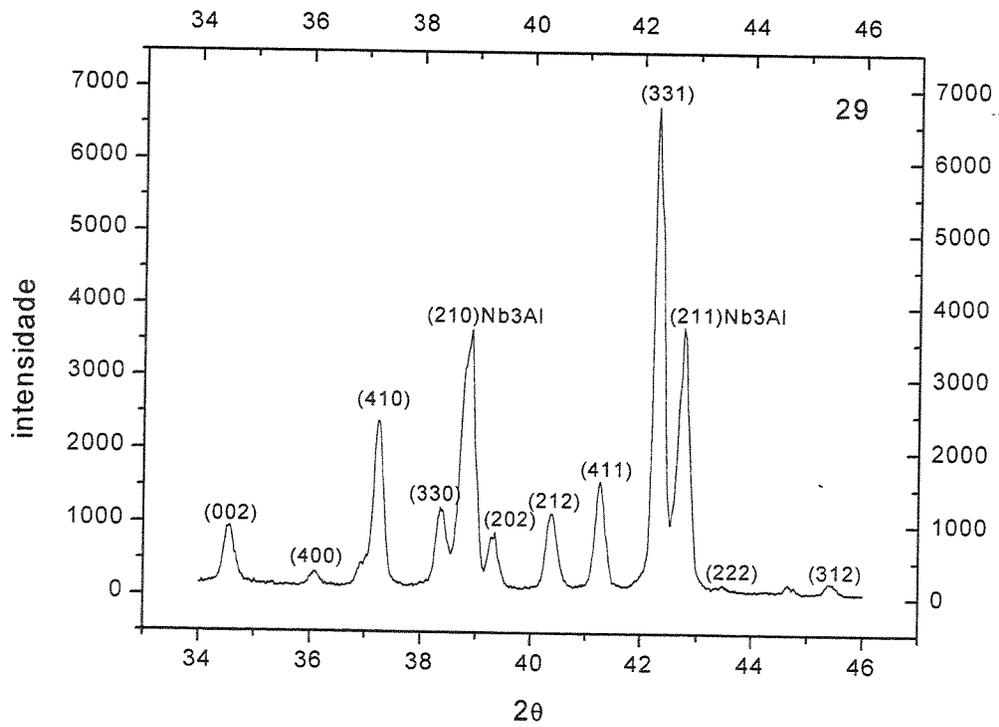


Figura 4.17.a. Difratoograma de raios X da amostra 29.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

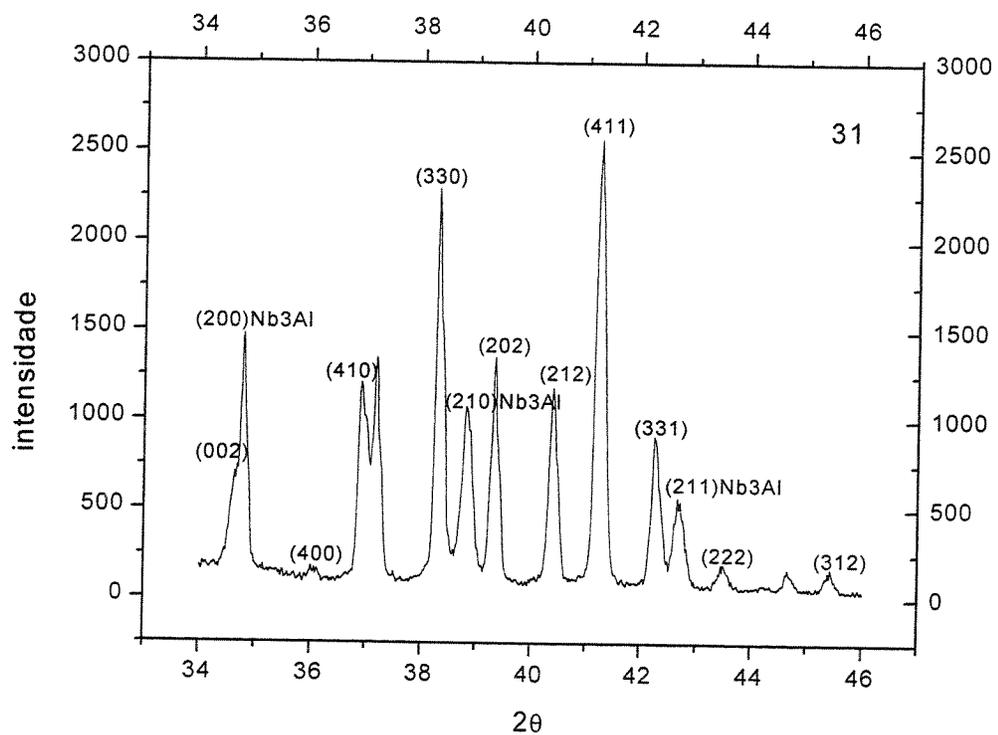


Figura 4.17.b. Difratoograma de raios X da amostra 31.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

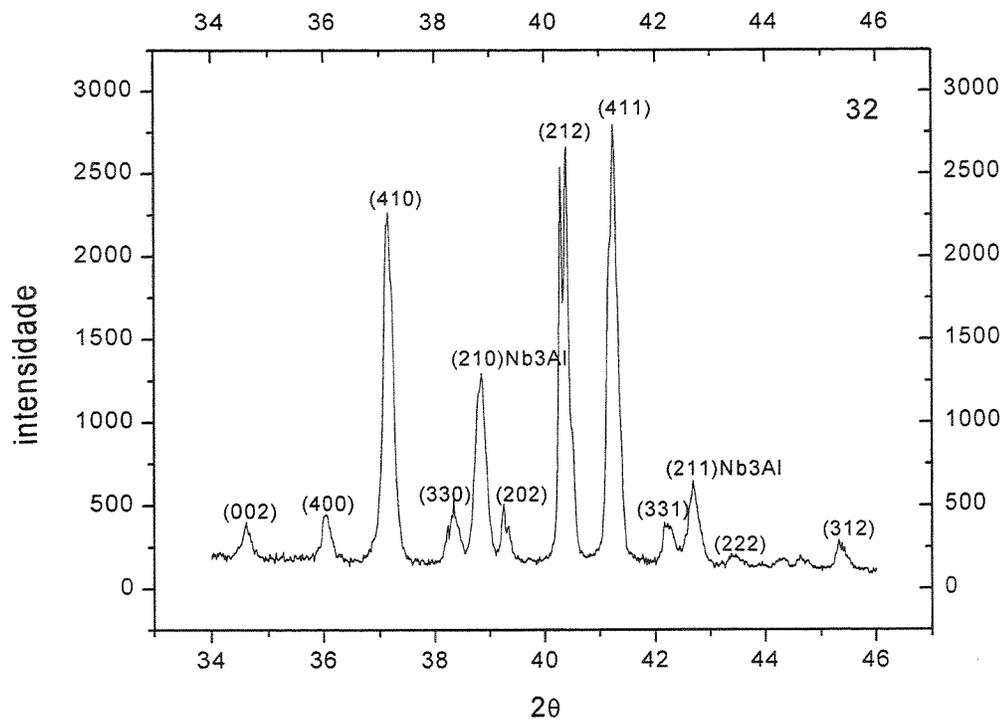


Figura 4.17.c. Difratoograma de raios X da amostra 32.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

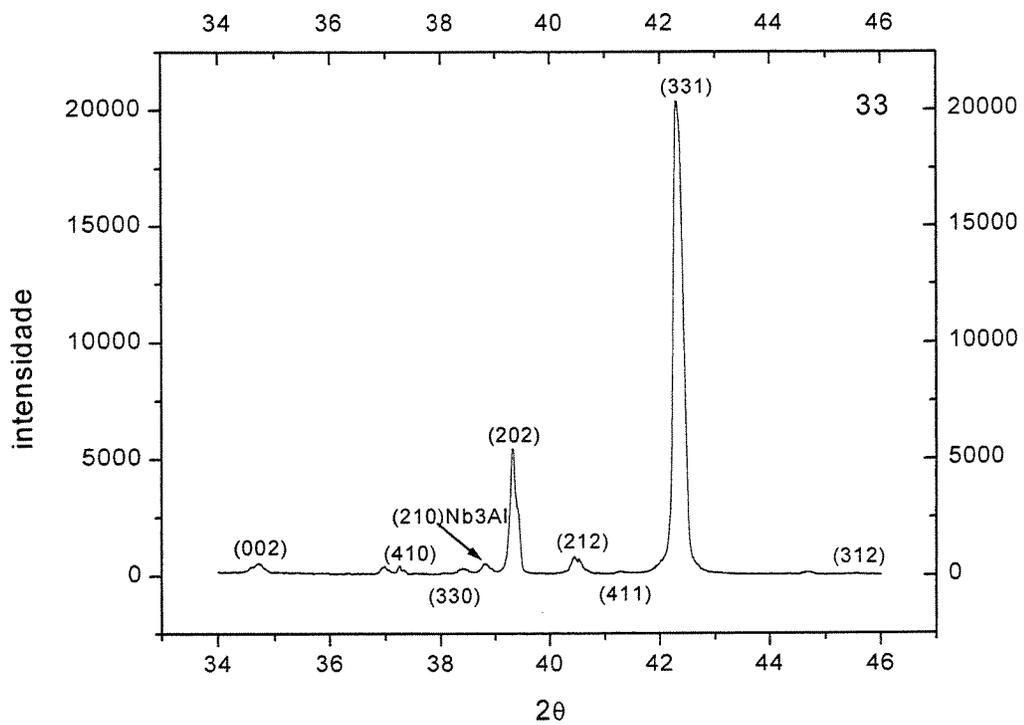


Figura 4.17.d. Difratoograma de raios X da amostra 33.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

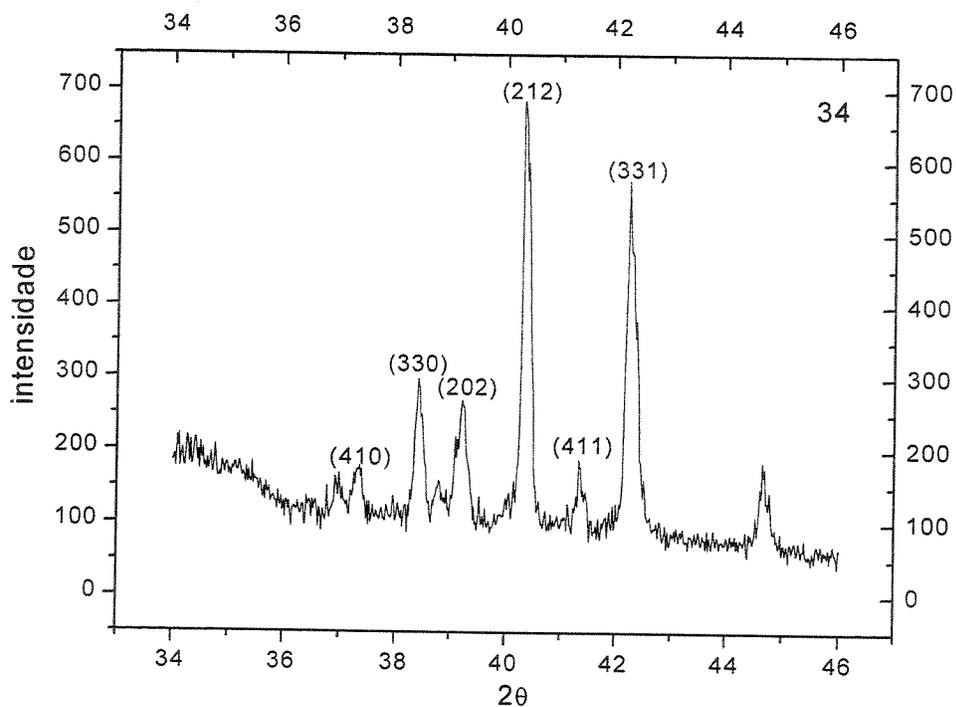


Figura 4.17.e. Difratoograma de raios X da amostra 34.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

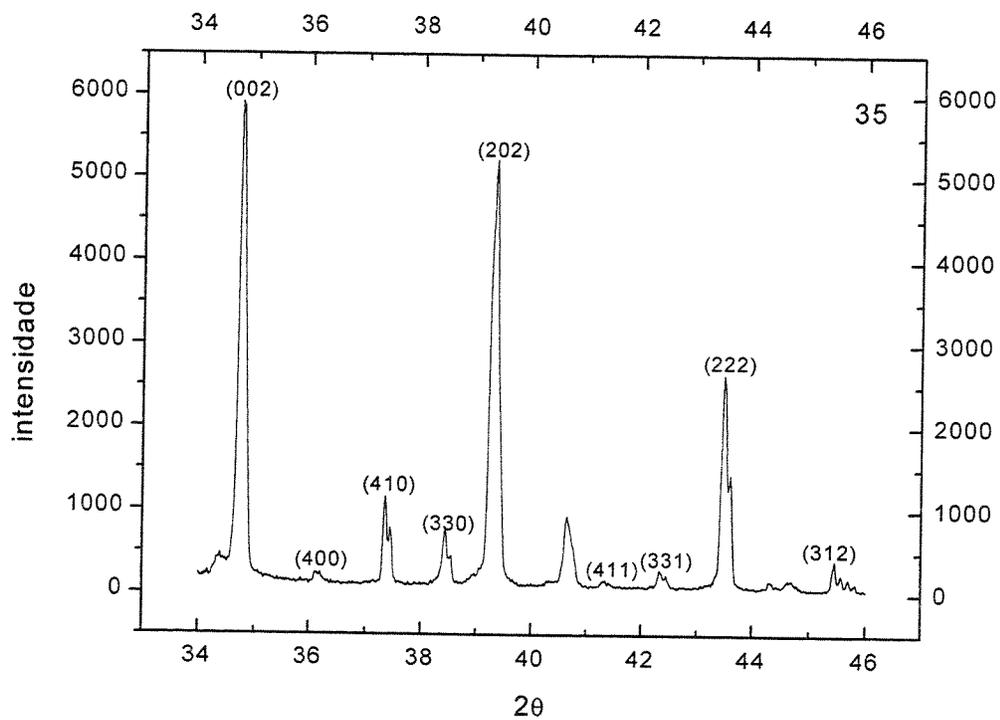


Figura 4.17.f. Difratoograma de raios X da amostra 35.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

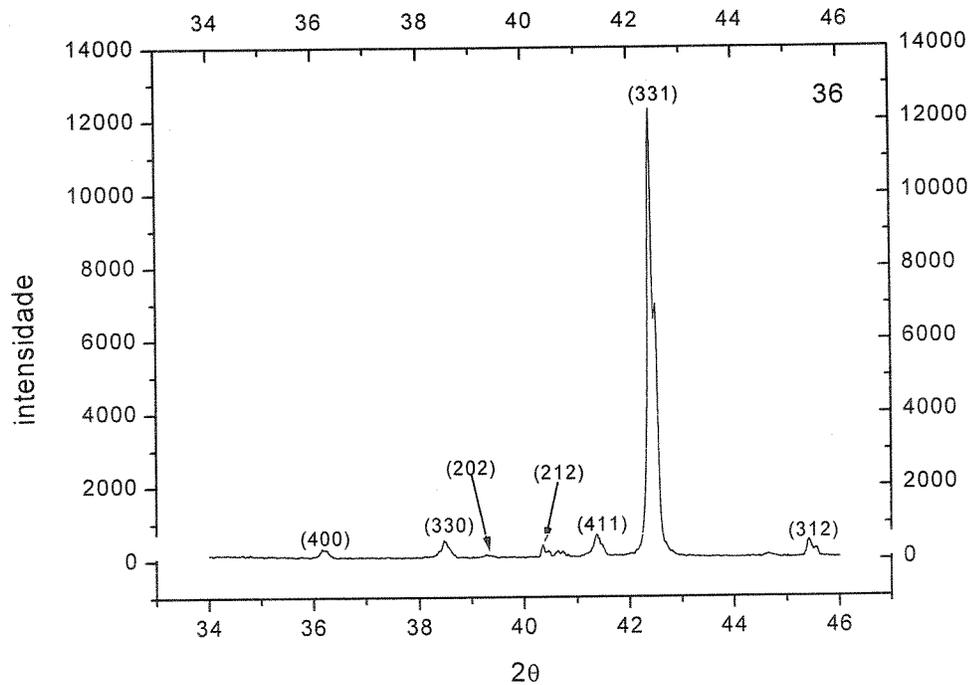


Figura 4.17.g. Difratoograma de raios X da amostra 36.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

A figura 4.18, obtida por microscopia ótica, mostra a presença de vários pontos. Alguns desses pontos são porosidades, porém outros representam precipitados ou óxidos, já que as amostras escolhidas foram exatamente as de número 34 e 35, que não deveriam apresentar fase secundária, como pode ser visto nas imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados (figuras 4.9-4.15).

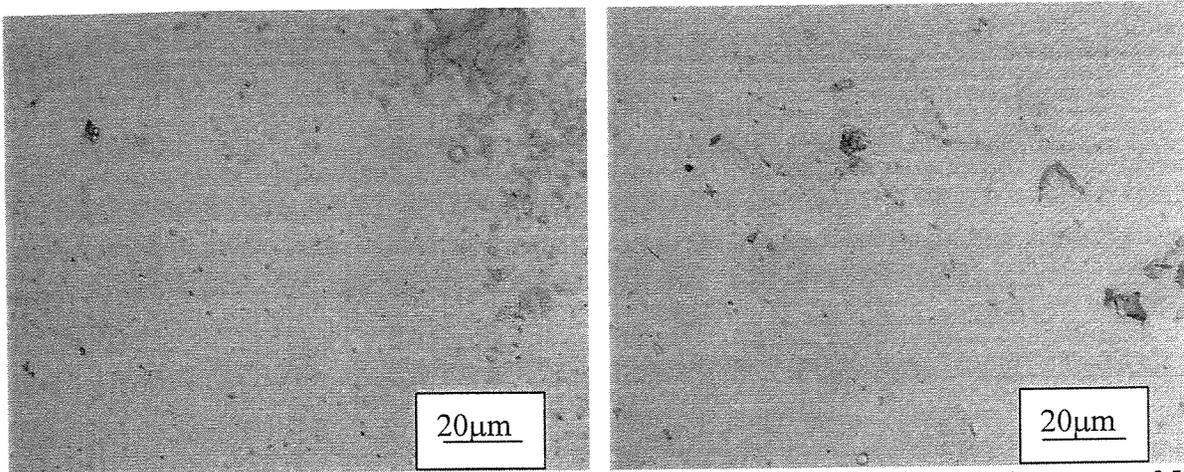


Figura 4.18.a. Microestrutura da amostra 34, sem fase secundária e com presença de inclusões. Figura 4.18.b. Microestrutura da amostra 35, sem fase secundária, com presença de inclusões e poros.

#### 4.4.2. Evolução microestrutural das secções transversais dos lingotes

Devido ao processo de obtenção das amostras, é de se esperar que alguma diferença microestrutural seja encontrada ao se analisar as secções transversais em diferentes posições dos lingotes. A região do lingote que fica junto à parede do cadinho é submetida a maior taxa de resfriamento durante a solidificação, condição em que a nucleação é intensa e o crescimento dos grãos limitado. Sabe-se que nas secções mais afastadas da parede do cadinho a extração de calor é mais lenta, fazendo com que a velocidade de solidificação também diminua, o que permite maior crescimento dos grãos.

Como já foi citado anteriormente, a designação dada à secção 1,5 mm abaixo do topo do lingote da amostra 29 é 29-15, assim como 34-40 é a designação dada à secção localizada 4,0 mm abaixo do topo do lingote da amostra 34 e assim sucessivamente. A figura 4.19 mostra o difratograma de raios X obtido após a análise da secção 29-15, assim como a respectiva imagem de elétrons retroespalhados. Nota-se no difratograma de raios X os principais picos de  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al e também a presença dos picos relativos aos planos (200), (210) e (211) do composto Nb<sub>3</sub>Al. Observando-se a figura 4.19.b, nota-se que a imagem de elétrons retroespalhados confirma a presença de duas fases, Nb<sub>3</sub>Al e  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al + Nb<sub>2</sub>Al, já que nesse tipo de imagem, Nb<sub>3</sub>Al, mais rico em nióbio, de maior peso atômico, aparece em cor mais clara que Nb<sub>2</sub>Al, assim como a fase Al<sub>3</sub>Nb, mais rica em alumínio, com peso atômico menor, aparece com tonalidade mais escura. Na figura 4.20 estão apresentados o difratograma de raios X e a imagem de elétrons retroespalhados da secção 34-15. Como era possível esperar, a difração de raios X não indicou a presença do composto Nb<sub>3</sub>Al. A amostra é monofásica, mas na imagem de elétrons retroespalhados (figura 4.20.b) nota-se a presença de traços de Nb<sub>3</sub>Al, que devido à pequena quantidade não foi detectada através da difração de raios X. Também se observa na figura 4.20.a que a intensidade dos picos relativos ao plano (411) das fases naquela secção é muito baixa. A figura 4.21 se refere à secção 36-15. Apenas as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al foram identificadas pela difração de raios X, o que é coerente, já que mesmo que a presença de Al<sub>3</sub>Nb fosse esperada, segundo o diagrama Nb-Al, a imagem de elétrons retroespalhados (figura 4.21.b) mostra uma secção monofásica, sem nenhum traço da fase.

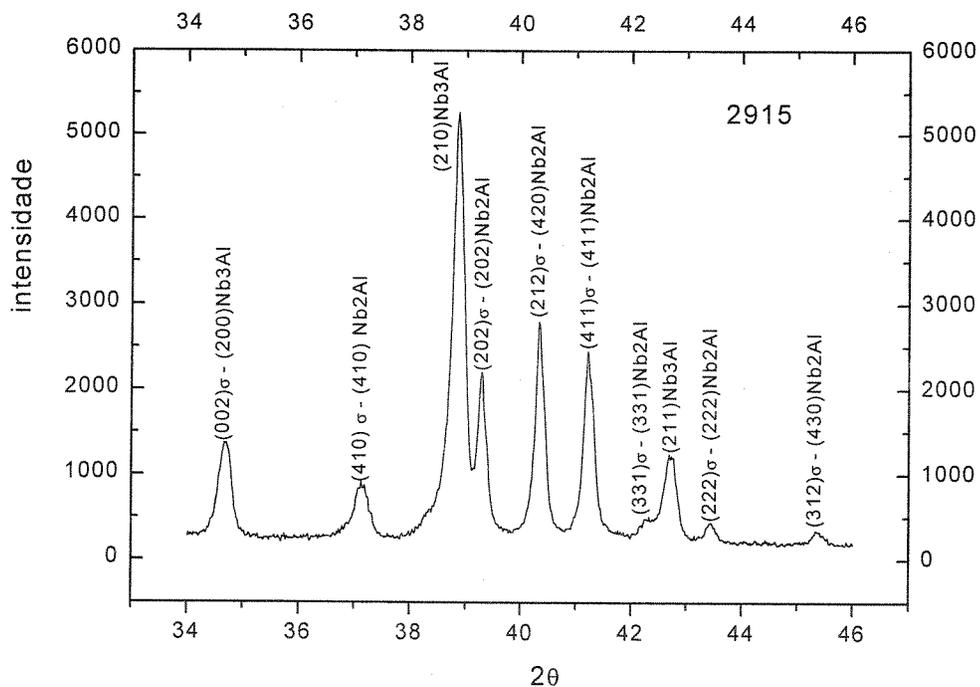


Figura 4.19.a. Difratoograma de raios X indicando a presença das fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al na parte superior do lingote da amostra 29.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

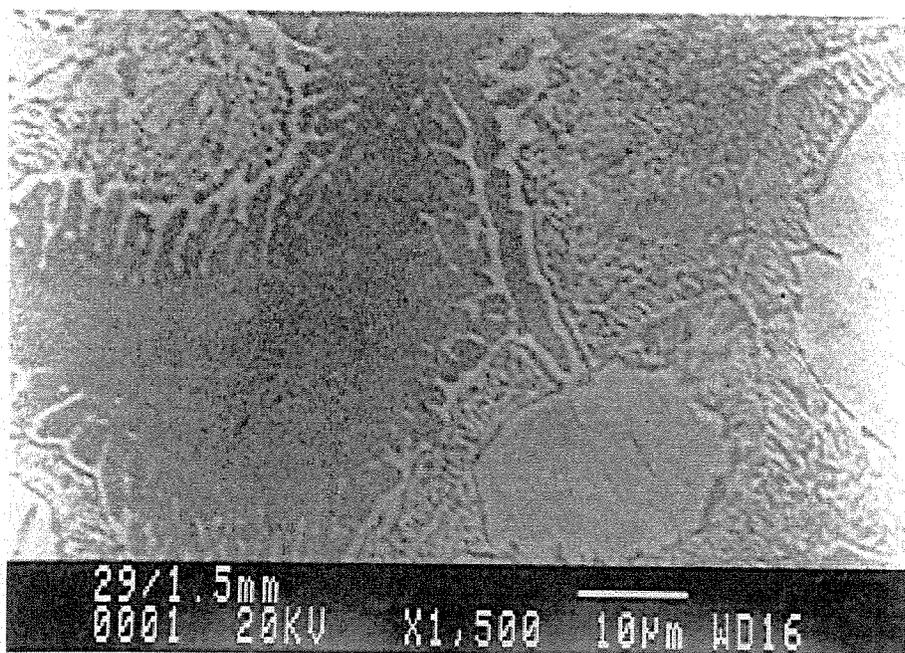


Figura 4.19.b. Imagem de elétrons retroespalhados da secção 29-15 indicando a presença das fases Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al.

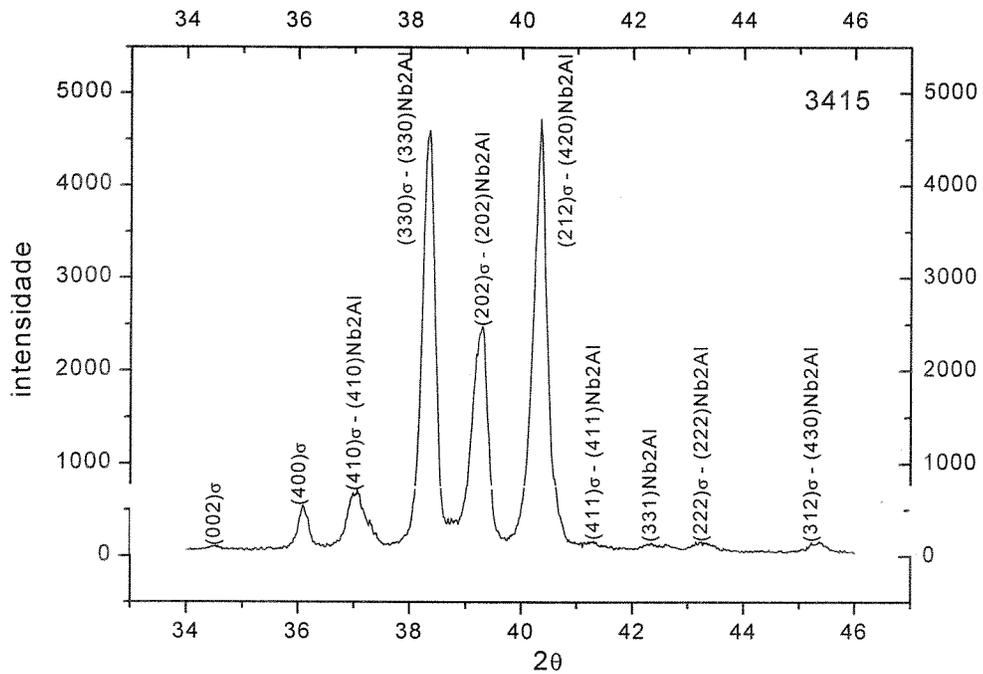


Figura 4.20.a. Difratoograma de raios X indicando a presença das fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al na parte superior do lingote da amostra 34.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

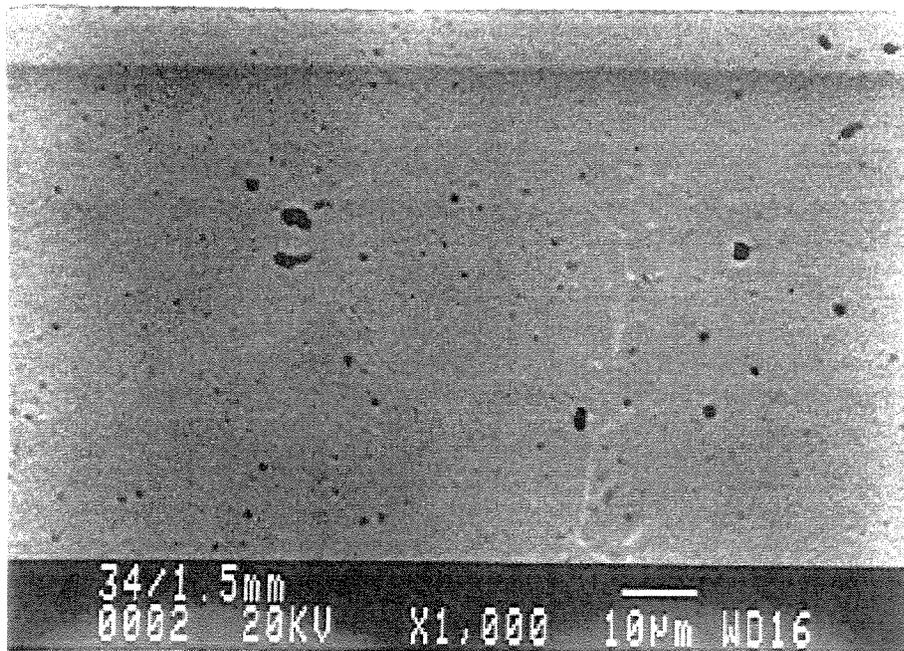


Figura 4.20.b. Microestrutura da parte superior da amostra 34, indicando a presença de Nb<sub>2</sub>Al, com traços da fase Nb<sub>3</sub>Al.

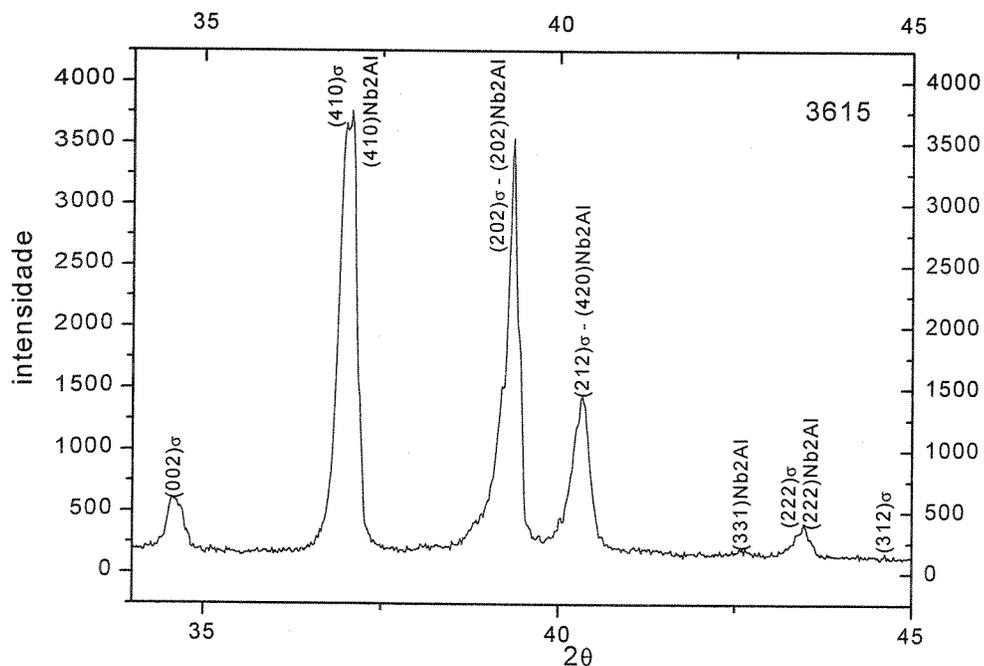


Figura 4.21.a. Difratoograma de raios X da parte superior do lingote da amostra 36, onde são identificados os principais picos das fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

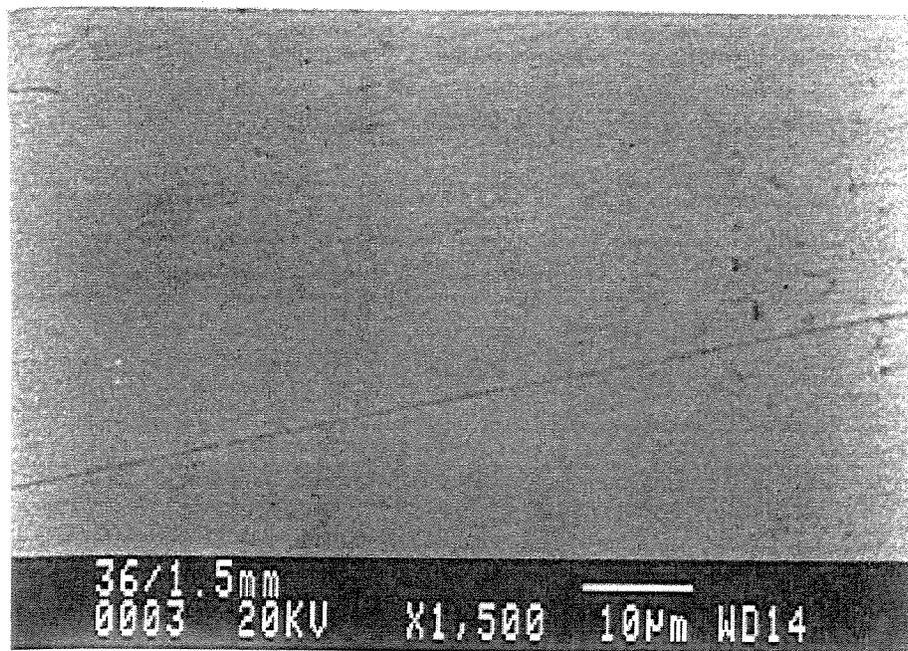


Figura 4.21.b. Imagem de elétrons retroespalhados da parte superior da amostra 36 constituída pela fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al.

Por outro lado, os picos relativos ao plano (411) das fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al não aparecem. Como o plano (411) é um dos mais intensos nas duas fases ( $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al), não é possível afirmar que elas estão presentes na secção 36-15 sem analisar dados adicionais. Convém lembrar que a diferença entre as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al não é acentuada. As duas fases têm os mesmos planos principais, com variações de espaçamento interplanar. Como as duas correspondem ao Nb<sub>2</sub>Al não é possível distingui-las em micrografias, tanto obtidas por microscopia ótica quanto por microscopia eletrônica de varredura. Apenas se fará distinção entre as duas nessa parte do trabalho, onde isso é necessário. No restante do trabalho a distinção não será feita.

Quanto ao fato de a secção 36-15 não apresentar Al<sub>3</sub>Nb, sabe-se que a presença dessa fase está ligada à composição da amostra. Como ocorre evaporação de alumínio durante a fusão das amostras, através da técnica de fluorescência de raios X foram determinadas as composições de cada secção e os resultados podem ser vistos na tabela 4.5. Vale lembrar mais uma vez que as medidas de fluorescência de raios X foram realizadas sem utilização de padrão, sendo, portanto, de caráter semiquantitativo, assim como aquelas apresentadas na tabela 4.3. Tais resultados sugerem ser necessário cuidado adicional na interpretação dos resultados obtidos. No entanto, tais resultados ilustram bem o fato de que a composição difere para cada secção, sem nenhuma dúvida de que as secções mais próximas ao topo dos lingotes apresentam teores de alumínio mais baixos. Isso pode ser atribuído ao fato de que as secções mais próximas ao topo do lingote são as últimas a se solidificar, o que resulta em mais tempo de evaporação e, portanto, com mais perda de massa.

O difratograma de raios X e a imagem de elétrons retroespalhados da secção 29-40 podem ser vistos na figura 4.22. Como podia se esperar, a secção 29-40 apresentou as fases Nb<sub>3</sub>Al,  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al. As respectivas presenças são confirmadas pelos picos identificados no difratograma, assim como na imagem de elétrons retroespalhados pode-se distinguir as fases Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al. A figura 4.23 se refere à secção 34-40. Na figura 4.23.a pode-se observar que os principais picos de  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al foram identificados, evidenciando a presença das fases, assim como em  $2\theta = 39^\circ$  está sobreposto ao pico (202) de  $\sigma$ , o pico (112) da fase Al<sub>3</sub>Nb. O pico (112) é o mais intenso da fase Al<sub>3</sub>Nb e se encontra na posição exata, segundo o “JCPDS”, mas

como a quantidade dessa fase é bastante reduzida nessa secção e as medidas não foram feitas com pó, havendo alguma orientação pré-estabelecida, não foram identificados outros picos da fase. Na figura 4.23.b observa-se que nessa secção existem pequenas quantidades da fase  $Nb_3Al$  e  $Al_3Nb$ , o que mostra que o pico identificado na figura 4.23.a refere-se ao plano (112) da fase  $Al_3Nb$ . Outro detalhe a ser comentado observando-se a figura 4.23.b é sobre o tratamento térmico a que foram submetidas as amostras. O fato de existirem as fases  $Nb_3Al$  e  $Al_3Nb$  nessa secção, além do composto  $Nb_2Al$ , mostra que a temperatura de tratamento térmico deveria ser maior para que a amostra tivesse sido homogeneizada e, portanto, se apresentasse monofásica. Ainda sobre a figura 4.23.b, nota-se que a pequena quantidade de  $Al_3Nb$  da secção está presente na forma de composto eutético, o que também foi observado por Barth [Barth et al., 1992] em suas investigações. O difratograma de raios X e a imagem de elétrons retroespalhados relativos à secção 36-40 são vistos na figura 4.24. Na figura 4.24.a é possível notar que foram identificados os picos relativos à fase  $\sigma$  e os picos (112) e (004) da fase  $Al_3Nb$ , portanto nessa secção a fase  $Nb_2Al$  não está presente. A presença da fase  $Al_3Nb$  é confirmada pela figura 4.24.b.

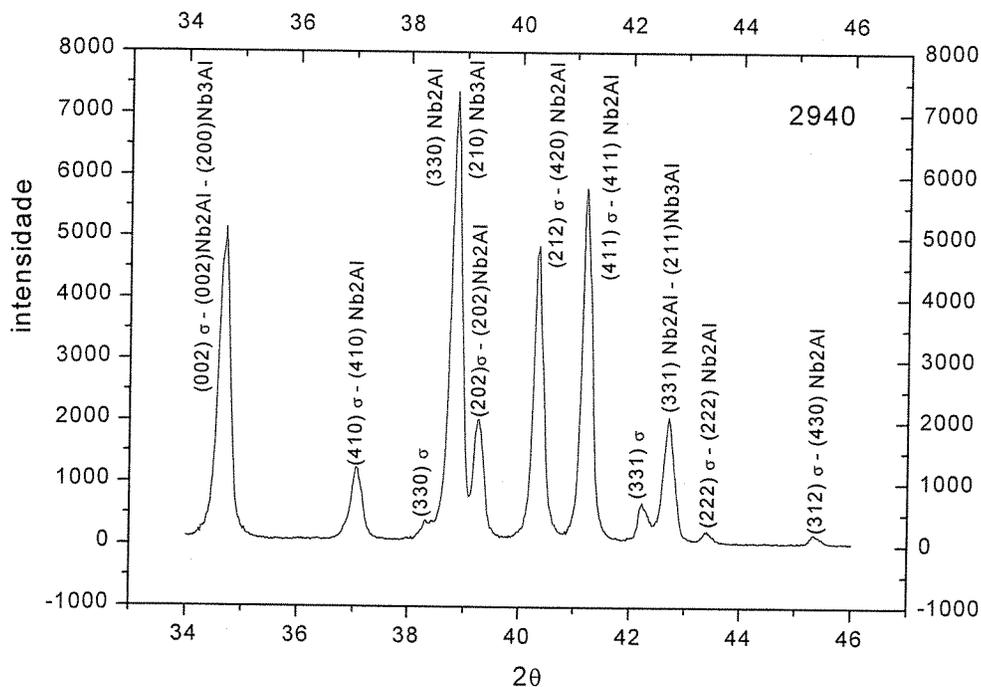


Figura 4.22.a. Difratograma de raio X da secção 29-40, onde se constata a presença das fases  $\sigma$ - $Nb_2Al$ ,  $Nb_2Al$  e  $Nb_3Al$ .  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

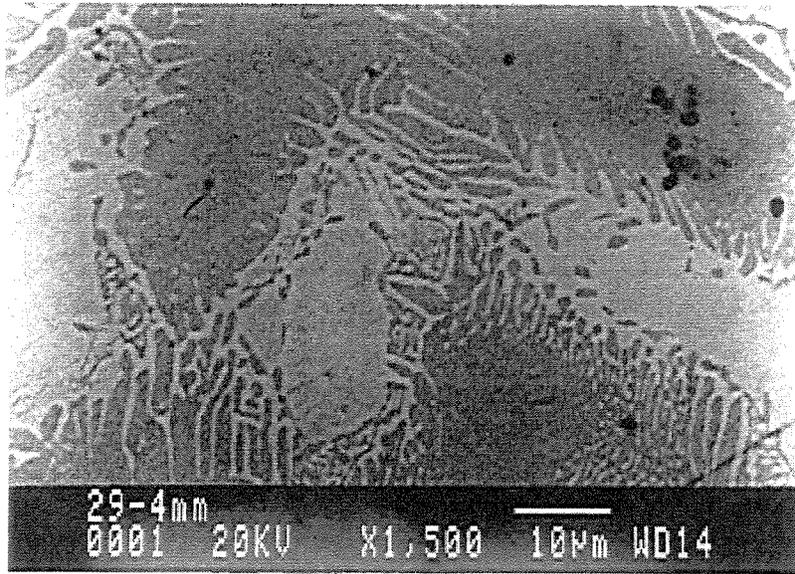


Figura 4.22.b. Microestrutura da secção 29-40 indicando a presença das fases  $Nb_2Al$  e  $Nb_3Al$  (fase clara).

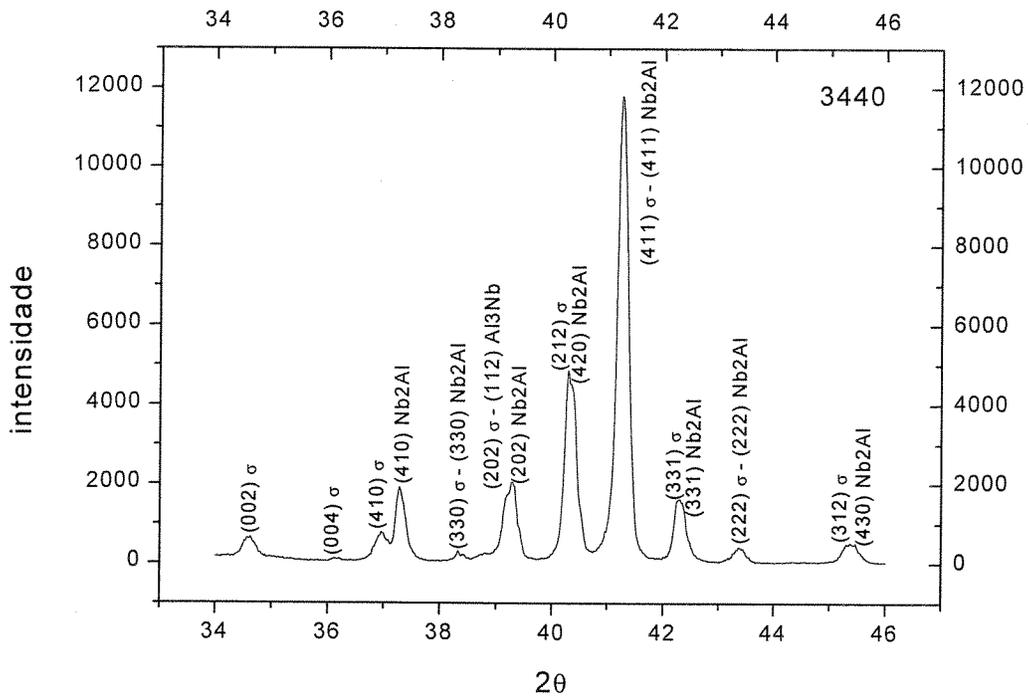


Figura 4.23.a. Difratoograma de raios X da secção 34-40 indicando a presença das fases  $\sigma$ - $Nb_2Al$  e  $Nb_2Al$ . Vê-se também o pico mais intenso do  $Al_3Nb$ , relativo ao plano (112).  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

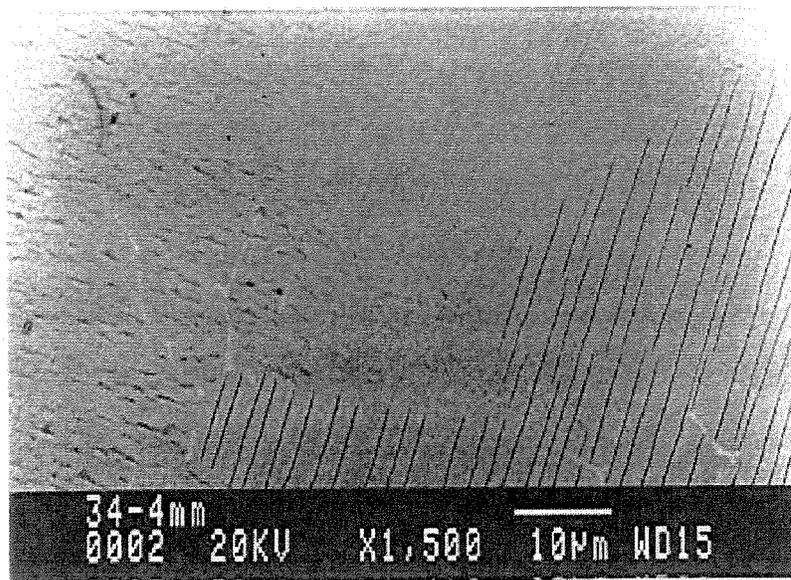


Figura 4.23.b. Microestrutura obtida através de imagem de elétrons retroespalhados indicando a presença da matriz Nb<sub>2</sub>Al e das fases Nb<sub>3</sub>Al e Al<sub>3</sub>Nb .

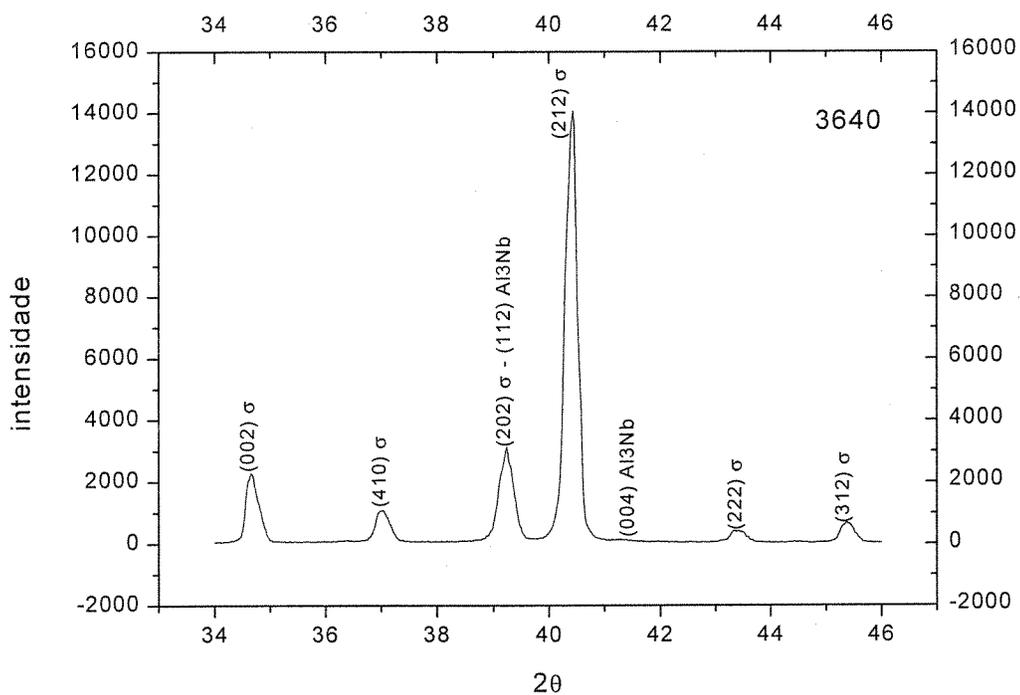


Figura 4.24.a. Difratoograma de raios X da secção 36-40 indicando a presença das fases σ-Nb<sub>2</sub>Al e Al<sub>3</sub>Nb. 2θ em graus. Intensidade em cps.

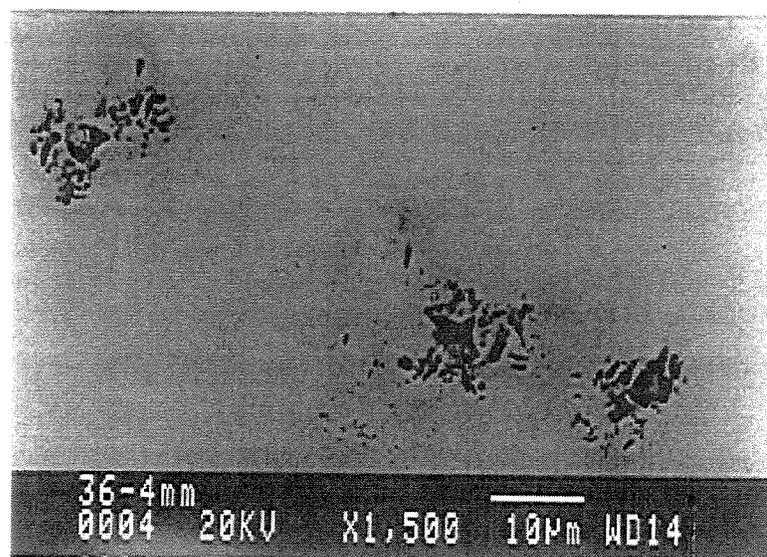


Figura 4.24.b. Microestrutura da secção 36-40 mostrando as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Al<sub>3</sub>Nb (fase escura).

Na secção 29-65 foram identificadas as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al, assim como os principais picos de Nb<sub>3</sub>Al no intervalo avaliado (figura 4.25.a). A figura 4.25.b exibe a imagem de elétrons retroespalhados coerente com os ensaios de raios X. A figura 4.26 refere-se à secção 34-65 e baseando-se no difratograma de raios X (figura 4.26.a), foram identificadas as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al. Na figura 4.26.b notam-se traços de Nb<sub>3</sub>Al. A figura 4.27.a. mostra o difratograma relativo à secção 36-65, enquanto a figura 4.27.b mostra a respectiva imagem de elétrons retroespalhados. Na figura 4.27.a foram identificados os principais picos da fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, assim como o pico relativo ao plano (112) de Al<sub>3</sub>Nb. O fato de a fase Nb<sub>2</sub>Al não ser encontrada na amostra 36 pode ser explicado, já que segundo o JCPDS ela existe em uma faixa de composições e no final dessa faixa encontra-se a fase  $\sigma$ . O que se fez nesse trabalho foi exatamente aumentar a quantidade de alumínio e com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que as amostras 29 e 34 têm composições onde existem as fases Nb<sub>2</sub>Al e  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, enquanto que a amostra 36 tem composição tal que apenas a fase  $\sigma$  é encontrada.

Seguindo-se tal raciocínio, pode-se questionar a existência da fase  $\sigma$  em todas as outras amostras utilizadas nesse trabalho, tanto no estudo das secções transversais quanto nas amostras utilizadas na identificação e cálculo dos parâmetros de rede. Já que a fase  $\sigma$  tem composição única, com 34% de Al em átomos, não seria esperado encontrar apenas Nb<sub>2</sub>Al em todas as

amostras com menores teores de alumínio? Como em todos os difratogramas foram encontrados os principais picos de fase  $\sigma$ , é inegável a presença dessa fase e, portanto, a conclusão é que para composições com porcentagens de alumínio diferentes daquela em que apenas a fase  $\sigma$  existe, as duas fases,  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al, coexistem.

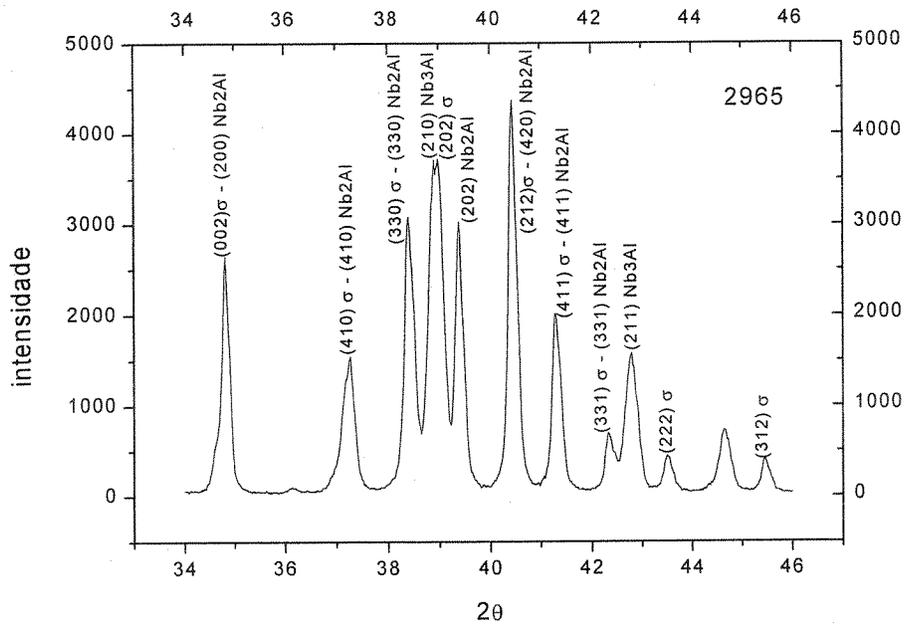


Figura 4.25.a. Difratograma de raios X da secção 2965 exibindo picos das fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

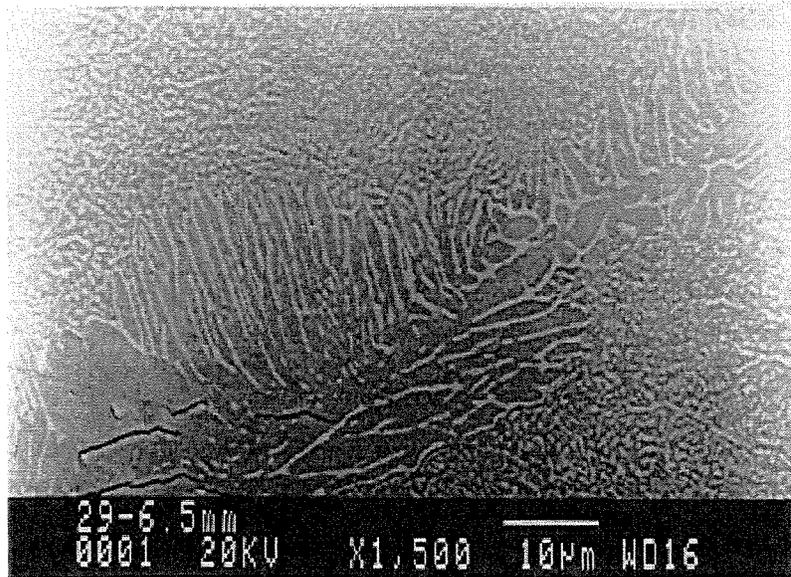


Figura 4.25.b. Microestrutura da secção 29-65 exibindo a fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al e Nb<sub>3</sub>Al.

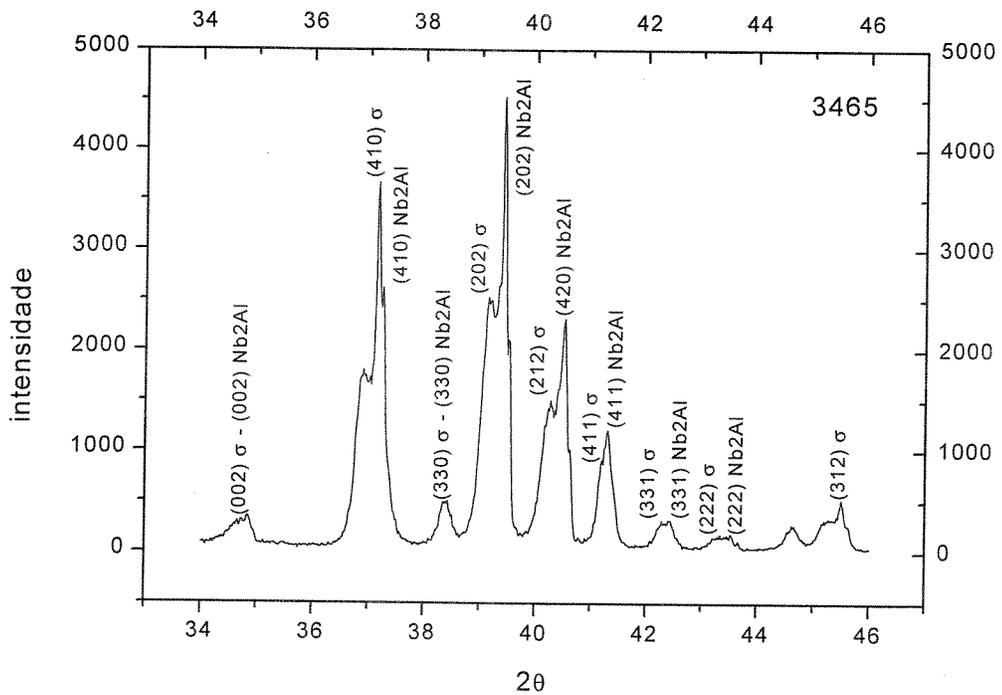


Figura 4.26.a. Difratoograma de raios X da secção 3465, constituída pelas fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al e traços de Nb<sub>3</sub>Al. 2 $\theta$  em graus. Intensidade em cps.

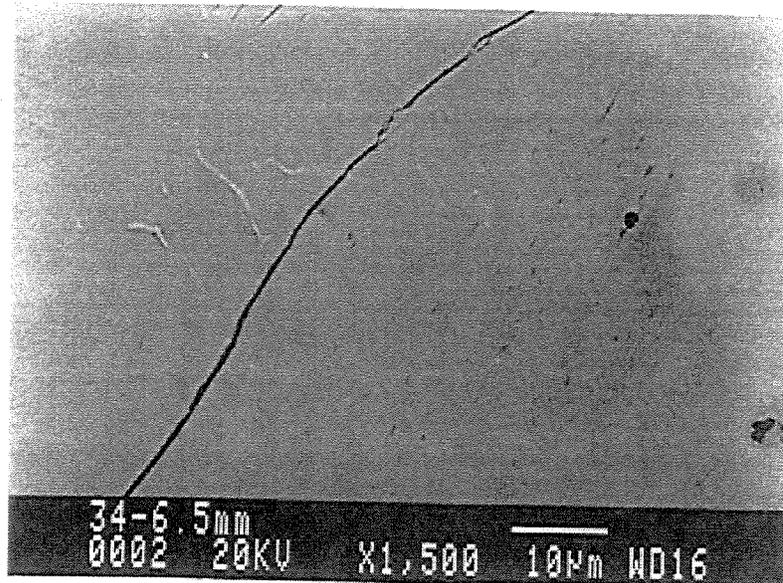


Figura 4.26.b. Microestrutura da secção 3465 constituída pela fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al e traços de Nb<sub>3</sub>Al.

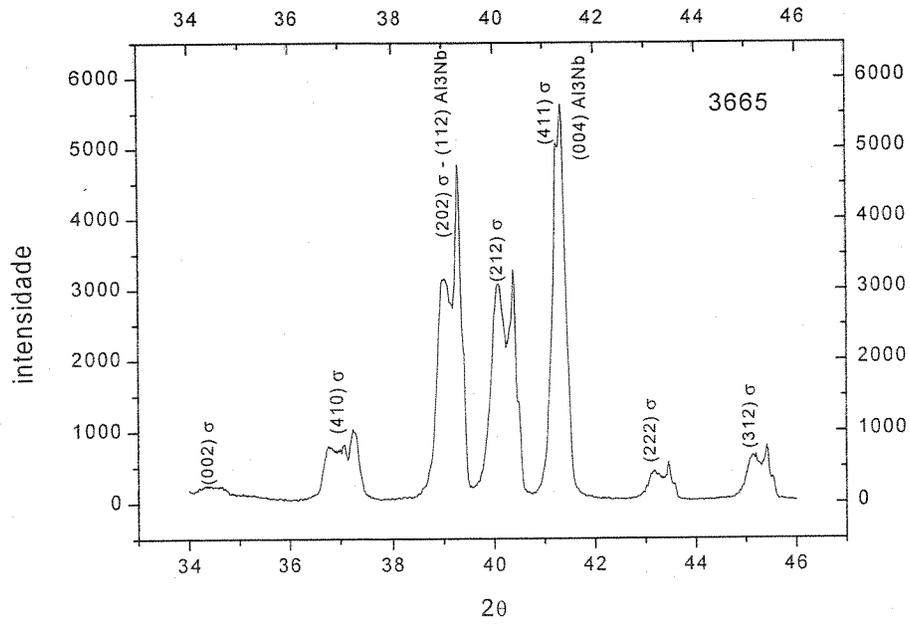


Figura 4.27.a. Difratoograma de raios X da secção 36-65 exibindo picos relativos às fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Al<sub>3</sub>Nb.  $2\theta$  em graus. Intensidade em cps.

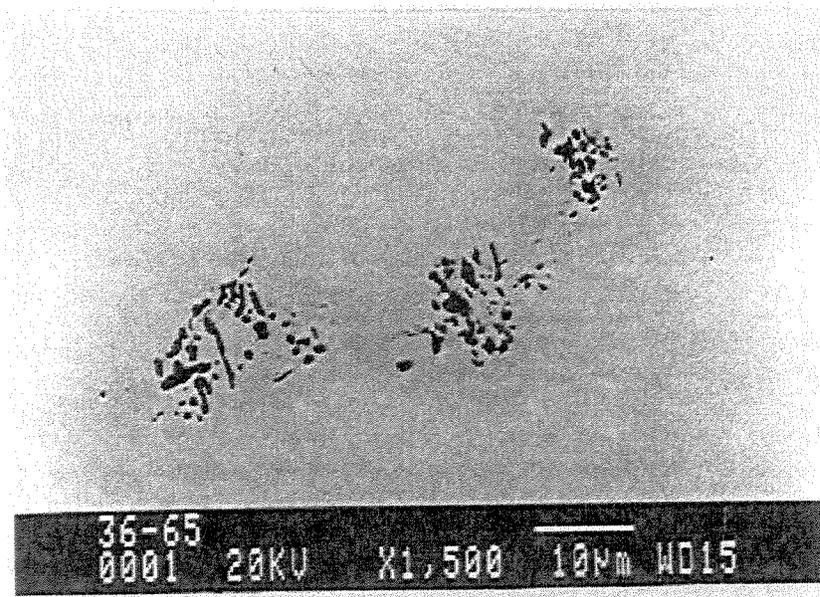


Figura 4.27.b. Microestrutura da secção 36-40 exibindo as fases  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al e Al<sub>3</sub>Nb.

Tabela 4.5 – Teores de alumínio das amostras utilizadas no estudo das secções transversais em diferentes pontos dos lingotes (%at).

SECÇÃO	AMOSTRA		
	29	34	36
15	24,9	28,1	31,0
40	25,4	30,2	31,2
65	27,4	32,6	34,5

Quando são comparados os difratogramas de raios X obtidos da análise das regiões localizadas a 1,5 mm, a 4,0 mm e a 6,5 mm abaixo do topo dos lingotes, nota-se que a largura dos picos aumenta à medida que a amostra se distancia desse topo. É fácil observar que o alargamento dos picos torna-se mais intenso para amostras localizadas na região em contato com o cadinho, que solidificou-se sob maior taxa de extração de calor. A figura 4.28.a mostra uma imagem obtida por microscopia ótica da secção 34-40. Não é observada quantidade elevada de contornos de grão, o que sugere que a estrutura é uniforme e de grãos relativamente grandes. Por outro lado, a figura 4.28.b mostra também uma imagem obtida por microscopia ótica, da mesma amostra 34, mas da secção 34-65. Observa-se grande quantidade de contornos, o que sugere maior número de grãos, obviamente de tamanho menor. As diversas orientações são facilmente observadas nos grãos em que houve precipitação de  $Al_3Nb$ .

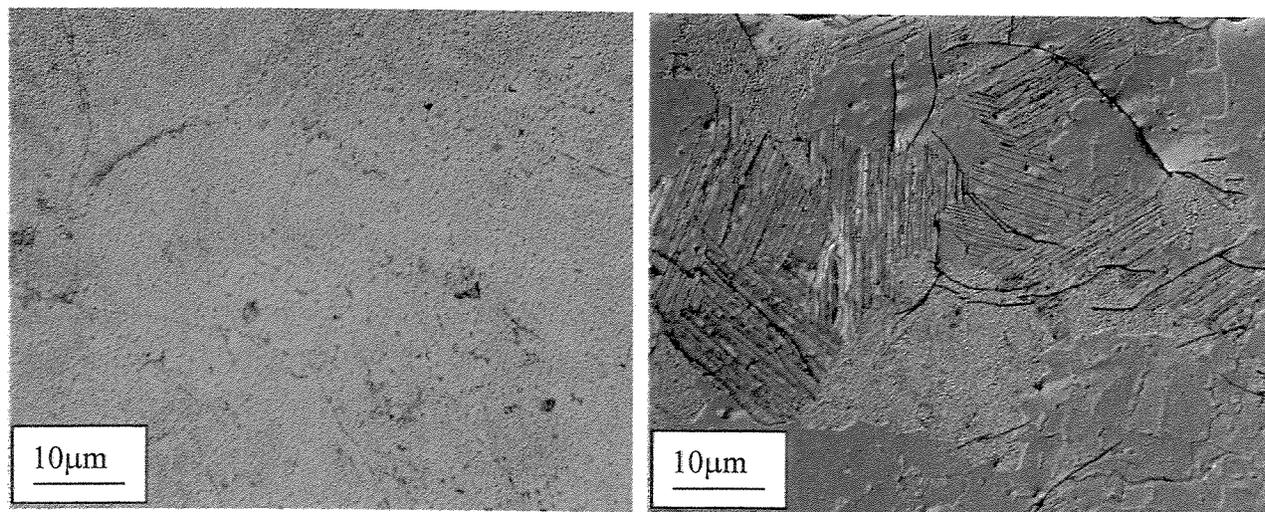


Figura 4.28.a. Microestrutura da secção 3440, indicando a presença de contornos dendríticos. Figura 4.28.b. Microestrutura da secção 3465, indicando granulação refinada.

Em um difratograma de raios X os picos de difração deveriam ser bastante estreitos, o que não acontece na prática. Tal fenômeno é basicamente atribuído ao fato de que não existe apenas interferência construtiva, sob ângulo de Bragg exato, e interferência destrutiva em ângulos diferentes. Na verdade, quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, ocorre também difração sob ângulos levemente diferentes do ângulo de Bragg. Conseqüentemente, picos de um difratograma de raios X têm sua intensidade máxima no ângulo exato de Bragg e intensidades menores em ângulos levemente diferentes, o que leva os picos a apresentarem largura diferente de zero [Cullity, 1978A]. No caso das amostras analisadas nesse trabalho, o efeito de alargamento de picos pode ser atribuído à diminuição de tamanho dos grãos [Mukhopadhyay, 1995; Wu, 1997; Liu, 1995], à distorção da rede cristalina [Wu, 1997] e à presença de diferentes orientações dentro de um mesmo grão. A partir dos respectivos difratogramas de raios X, a amostra 29, utilizada no item 4.4.1, assim como as seções 29-15, 29-40 e 29-65 tiveram seus tamanhos de grão determinados. A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos, onde se pode confirmar a diminuição de tamanho de grão nas seções mais próximas à parede do cadinho, que correspondem a maior velocidade de resfriamento na solidificação.

Sobre distorções da rede cristalina, estas podem causar, localmente, alteração do espaçamento ou da direção planar. Elas podem ser causadas pela presença de impurezas e pela existência de tensões residuais no cristal. Quanto às impurezas na rede cristalina, conforme já mencionado anteriormente, o nível das mesmas não é desprezível. Além disso, a forma de preparação das amostras das ligas Nb-Al, em forno de fusão a arco e cadinho refrigerado, certamente gera tensões termo-mecânicas consideráveis, que eventualmente poderiam provocar distorções na rede cristalina das amostras. A figura 4.29, obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, mostra o arranjo de átomos em um grão constituído pelo composto Nb<sub>2</sub>Al. Nessa imagem é possível constatar falta de regularidade na rede cristalina do Nb<sub>2</sub>Al, porém a maior parte da mesma mostra planos atômicos perfeitamente delineados. Na região próxima à parte superior esquerda nota-se a irregularidade da rede, o que indica que o cristal apresenta uma região em que o espaçamento interplanar é diferente, o que pode indicar, como já mencionado, distorção da estrutura cristalina [Willians, 1996].

Sobre a existência de diferentes orientações cristalinas dentro de um mesmo grão, esta se dá por exemplo, quando um metal é encruado e submetido a tratamento térmico para recristalização. Durante o tratamento ocorre a recuperação da rede cristalina, deformada pelo trabalho mecânico e no processo formam-se, dentro de um mesmo grão, áreas com orientações levemente diferentes, chamadas sub-grãos, que mais uma vez acarretarão em pequenos desvios do ângulo de Bragg [Cullity, 1978B]. Os respectivos difratogramas podem ser vistos nas figuras 4.25.a, 4.26.a e 4.27.a. Ainda sobre a figura 4.28, na seção 34-40 (figura 4.28.) existem áreas de granulação iguais a aquelas vistas na seção 34-65 (figura 4.28.b) e vice-versa. O detalhe relevante é a quantidade dessas áreas em cada seção; na seção 34-40 a ocorrência dessas áreas é muito pequena, somente na periferia da amostra, enquanto que na seção 34-65 a quantidade é muito maior, praticamente em toda a secção.

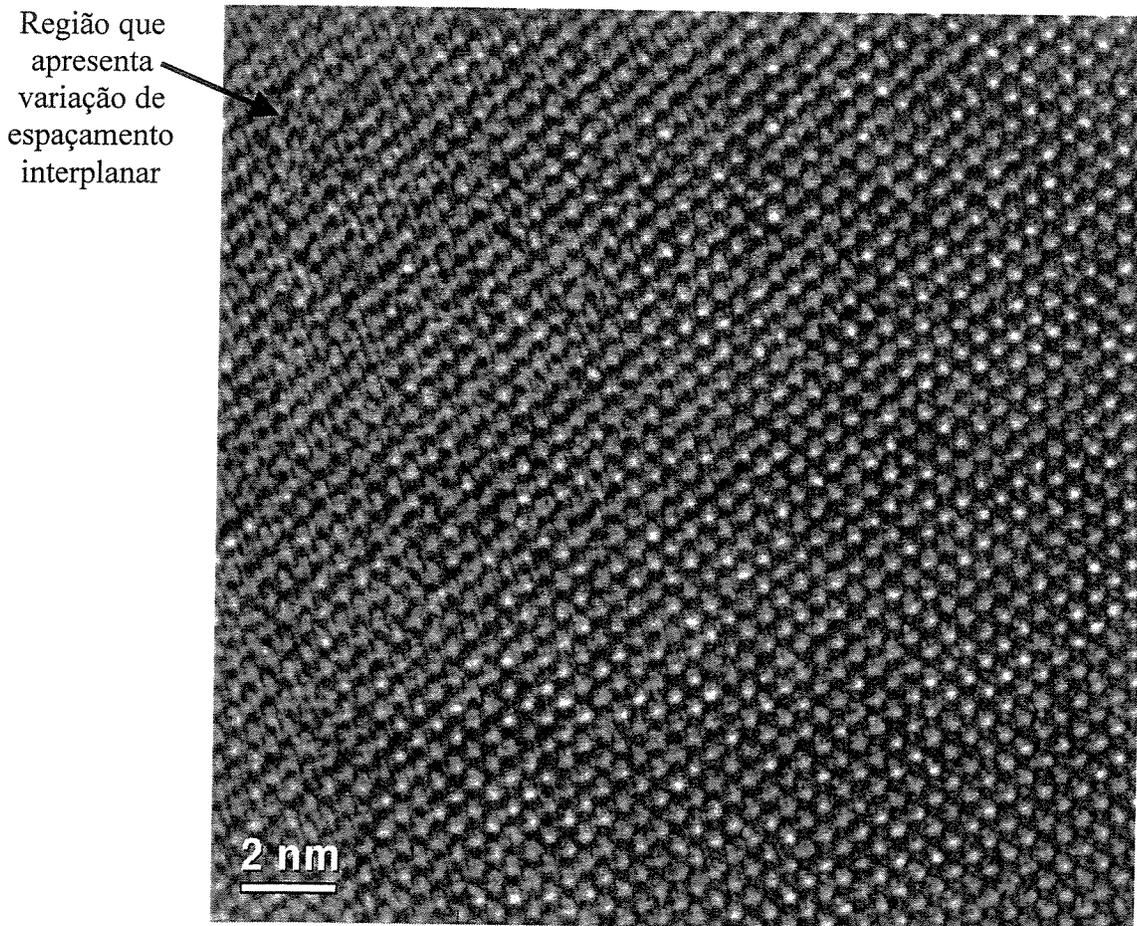


Figura 4.29. Imagem da estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  obtida através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução - Direção do feixe  $[2\bar{1}2]$ .

Tabela 4.6. Tamanhos de grão calculados a partir dos difratogramas de raios X.

	Amostra 29	29-15	29-40	29-65
T. Grão (Å)	1331	742	703	496

#### 4.4.3. Determinação dos parâmetros de rede do composto Nb<sub>2</sub>Al

Como informação prévia deve-se salientar que ao se fazer referência à variação do teor de alumínio no composto Nb<sub>2</sub>Al, a intenção é se referir à alteração da proporção nióbio/alumínio. A determinação dos parâmetros de rede da fase  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al foi feita com base nos picos relativos aos planos atômicos identificados nos difratogramas de cada amostra. No cálculo dos valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  foi empregada a clássica expressão que relaciona índices de Miller e os parâmetros de rede citados:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

onde  $d$  é o espaçamento interplanar,  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller do plano em questão,  $a$  é a aresta da base quadrada da célula cristalina e  $c$  sua altura. Os valores dos parâmetros de rede obtidos podem ser vistos na tabela 4.7. Pode-se notar que os valores de  $c$  permanecem relativamente estáveis quando a composição da liga é alterada, porém, os valores de  $a$  apresentam tendência de queda com o aumento do teor de alumínio. As tendências de redução do parâmetro  $a$  e de estabilidade do parâmetro  $c$  pode ser melhor avaliadas a partir da figura 4.30.

Tabela 4.7. Valores dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em Å.

Parâmetro	Amostra						
	29	31	32	33	34	35	36
$a$	9,95±0,01	9,96±0,02	9,96±0,02	9,95±0,01	9,94±0,01	9,93±0,01	9,92±0,01
$c$	5,17±0,01	5,16±0,02	5,17±0,01	5,16±0,02	5,17±0,02	5,17±0,01	5,16±0,01

Essa ilustração indica que para teores de alumínio entre 29% e 33% (em átomos), o parâmetro  $a$  tende a exibir-se estável, enquanto que teores maiores de alumínio claramente provocam seu decréscimo. Tal comportamento era previsto, pois o diagrama Nb-Al mostrado na figura 2.2 apresenta campo monofásico para teores de alumínio variando entre 31% e 34%. Considerando que dentro desse intervalo apenas o composto Nb<sub>2</sub>Al é estável à temperatura

ambiente e sua composição varia, é previsível que a alteração da proporção de átomos de nióbio e alumínio provoque variações nas dimensões da célula cristalina do  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . As figuras 4.9 a 4.12 mostram que as amostras 29 a 33 são bifásicas, apresentando além da fase  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , a fase  $\text{Nb}_3\text{Al}$ . Portanto, a fase  $\text{Nb}_2\text{Al}$  dessas amostras deve ter composição constante, notando-se apenas variação na quantidade de  $\text{Nb}_3\text{Al}$  em função de alteração da composição geral da amostra. Com o aumento da quantidade de alumínio, observou-se a diminuição da quantidade da fase  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , até sua total eliminação. Tal fato foi constatado nas amostras 34 e 35, como visto nas figuras 4.13 e 4.14. Com o aumento posterior do teor de alumínio, foi formada a fase  $\text{Al}_3\text{Nb}$ , conforme indica a figura 4.15. Dessa observação é possível concluir que o aumento da quantidade de alumínio nas amostras, em determinada faixa de composições, manteve a microestrutura monofásica e constituída de  $\text{Nb}_2\text{Al}$ . Isso indica que a adição de alumínio foi absorvida pelo composto  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , o que confirma que essa fase existe dentro de uma faixa de composições. Assim, constata-se que as amostras 29 a 33 apresentam o composto  $\text{Nb}_2\text{Al}$  com teor de alumínio constante e mínimo possível, enquanto que a amostra 36 apresenta o mesmo composto com o maior teor de alumínio possível.

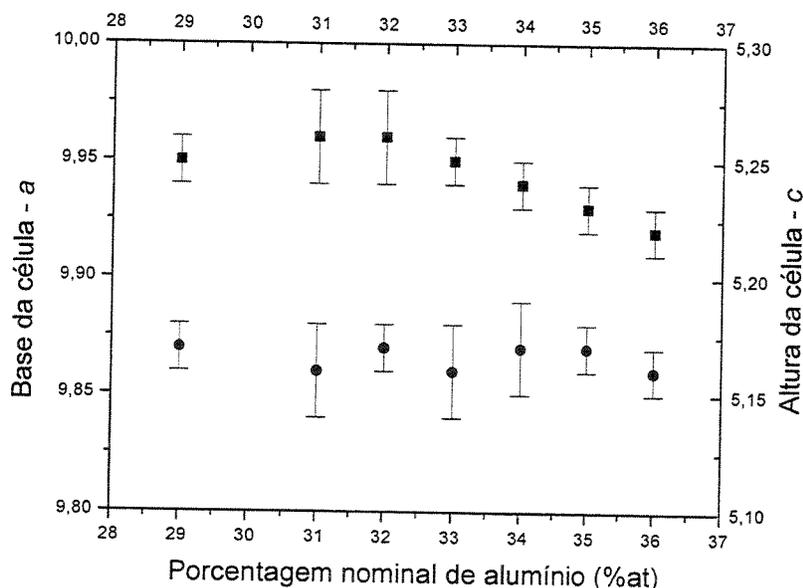


Figura 4.30. Evolução dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura tetragonal do composto  $\text{Nb}_2\text{Al}$  em função do teor de alumínio. ■ -  $a$ ; ● -  $c$ .

Quanto à variação dos valores do parâmetro  $a$ , é importante mencionar que algumas das posições atômicas na célula unitária do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  podem ser ocupadas tanto por átomos de nióbio como por átomos de alumínio e esse dois elementos exibem raios atômicos iguais a 1,43 Å

[Wernick, 1967]. Por outro lado, a distância interatômica na célula cristalina, entre dois átomos de nióbio é maior que entre um átomo de nióbio e um átomo de alumínio, que por sua vez é maior que a distância entre dois átomos de alumínio. Conclui-se que quanto maior o número de átomos de alumínio na célula, maior o número de distâncias interatômicas menores e menor será a dimensão da célula cristalina. As distâncias interatômicas entre nióbio e alumínio no composto  $Nb_2Al$  são apresentadas na tabela 4.8 [Brown, 1961]. Vale citar que segundo a literatura os valores dos parâmetros de rede da fase  $\sigma-Nb_2Al$  são  $a = 9,943 \text{ \AA}$  e  $c = 5,186 \text{ \AA}$  [Brown, 1961; Nourbakhsh, 1992].

Tabela 4.8. Distâncias interatômicas na fase  $\sigma-Nb_2Al$ .

Nb-Nb	Nb-Al	Al-Al
3,040 $\text{\AA}$	2,895 $\text{\AA}$	2,712 $\text{\AA}$

Quanto à variação dos parâmetros de rede com a variação do teor de alumínio, a célula cristalina da fase  $\sigma$  é composta por três planos cristalinos diferentes, que podem ser vistos separadamente na figura 4.31. Sabe-se que as posições atômicas designadas pelas letras “C” e “E”, com número de coordenação igual a 14, podem ser ocupadas tanto por átomos de nióbio quanto por átomos de alumínio. Analisando-se as figuras 4.31.a e 4.31.c pode-se observar que

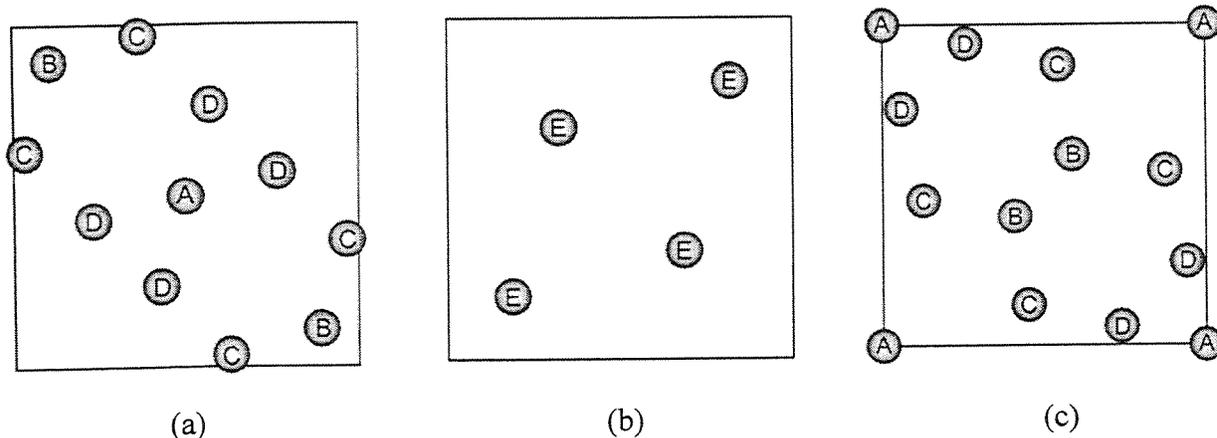


Figura 4.31. As posições atômicas “A” e “D” são ocupadas por átomos de Al, posições “B” por átomos de Nb e as posições “C” e “E” são preferencialmente ocupadas por Nb, mas podem ser ocupadas também pelo Al. (a) plano  $Z=0$ ; (b) plano  $Z=1/4$  e (c) plano  $Z=1/2$ .

quando a posição atômica “C” deixa de ser ocupada por um átomo de nióbio e passa a ser ocupada por um átomo de alumínio, duas ligações atômicas de menores distâncias serão introduzidas nessa posição, resultando em um efeito muito mais intenso na dimensão da base da

célula do que em sua altura .Brown e Worzala [Brown, 1976] determinaram que quando se aumenta o teor de alumínio da liga, apenas uma das quatro posições “E” será ocupada por átomos de alumínio. As outras três continuarão a ser ocupadas por átomos de nióbio. Isso mostra que a altura da célula depende muito mais da interação entre os vários planos cristalinos.

#### **4.5. Determinação de dureza em altas temperaturas**

Com o objetivo de caracterizar mecanicamente o composto  $Nb_2Al$  em altas temperaturas, ensaios de compressão foram programados. Entretanto, as dificuldades experimentais envolvidas na implementação dos mesmos mostraram ser superiores ao esperado, inviabilizando sua implementação. Tais obstáculos motivaram a escolha de outra técnica de caracterização, mais precisamente ensaios de dureza em altas temperaturas. A indisponibilidade de um equipamento de medidas de dureza em altas temperaturas resultou na decisão de projetar e construir um sistema próprio que permitisse tais ensaios. Conforme descrito anteriormente, o dispositivo de medidas de dureza em altas temperaturas é constituído de uma câmara com atmosfera controlada através de vácuo e injeção de argônio, onde estão localizadas a unidade de aquecimento e amostra. O penetrador piramidal é movimentado utilizando-se um sistema de ensaios mecânicos MTS.

Como forma de ajustar o dispositivo de medidas de dureza foram adotados dois procedimentos básicos. Inicialmente foram realizadas medidas à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram comparados a medidas de dureza Vickers obtidas para as mesmas amostras em equipamentos certificados. Essa etapa inicial de ajustes teve como finalidade avaliar a confiabilidade das medidas em baixas temperaturas. O outro procedimento foi mais específico e voltado aos objetivos do presente trabalho, ou seja, determinar comportamento mecânico em altas temperaturas. Nessa segunda etapa de ajuste foram ensaiadas amostras do composto intermetálico  $NiAl$  em temperaturas variando da ambiente até  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse composto já foi investigado por diversos autores e sabe-se que o mesmo exhibe transição frágil/dúctil em temperaturas próximas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados dessas duas etapas de ajuste permitem julgar a efetividade das medidas obtidas.

O equipamento de ensaios mecânicos MTS utilizado permite registrar a evolução das cargas aplicadas em função do tempo de ensaio. A figura 4.32 exibe o registro de um ensaio de dureza, onde se nota a rampa de aplicação da carga, que apresenta descontinuidade devido à interferência do anel “O RING” utilizado no sistema de controle da atmosfera. Através dessa ilustração é possível observar que a carga máxima aplicada é igual a 5,5 kgf e o tempo de aplicação de 10 s. Esse valor de carga corresponde à força aplicada sobre a amostra mais as parcelas relativas à interferência do anel de vedação e à pressão interna da câmara. Vale salientar que com o aumento da temperatura, a pressão interna da câmara também aumenta. Isso faz com que a carga máxima também aumente.

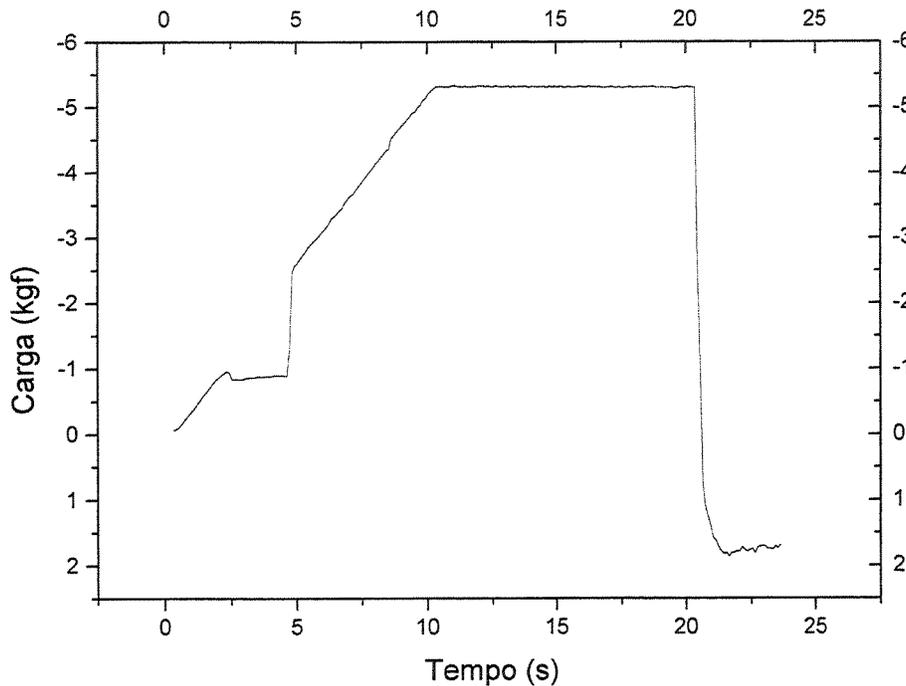


Figura 4.32. Evolução da força aplicada em função do tempo em um ensaio de dureza.

Os resultados dos ensaios de dureza do composto NiAl em alta temperatura podem ser vistos na figura 4.33. Observa-se que a 350 °C o valor de dureza obtido foi HV 246 enquanto que a 400 °C o valor é HV 153. Isso demonstra que entre 350 °C e 400 °C o material apresenta a transição frágil/dúctil. Outro detalhe a ser enfatizado, que confirma a presença da transição, é o comportamento relativamente constante do material entre 25 °C e 350 °C e acima de 400 °C, em que a variação dos valores obtidos é bastante reduzida.

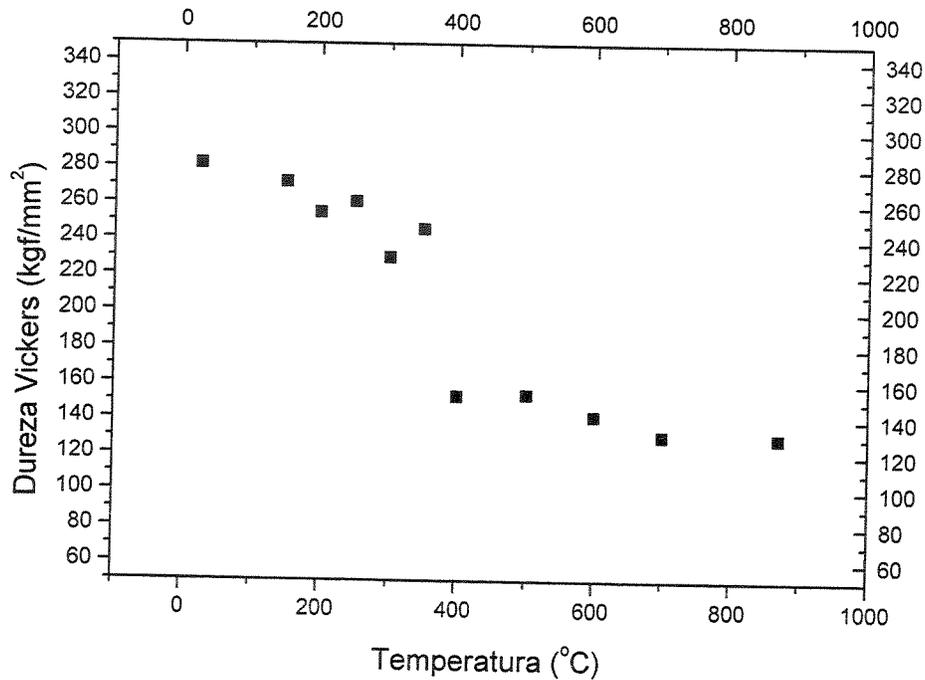


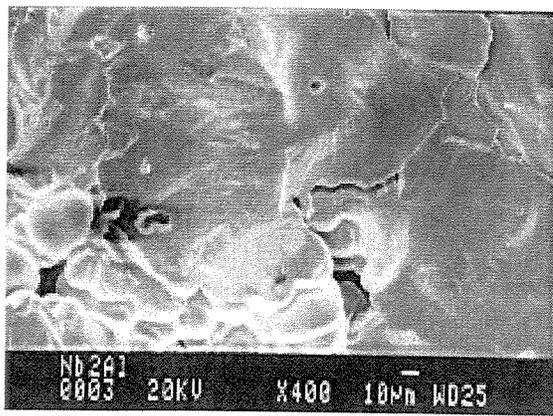
Figura 4.33. Dureza do composto intermetálico NiAl em função da temperatura.

Informações da literatura indicam que a temperatura de transição frágil/dúctil do composto NiAl sofre profunda influência de sua estrutura cristalina [Darolia, 1991]. No estado monocristalino essa temperatura de transição depende diretamente da direção de sollicitação. Por outro lado, no estado policristalino, não há concordância entre os dados disponíveis [Darolia, 1991]. Enquanto Liu [Liu, 1993] identificou a transição à temperatura de 277 °C, Kimura [Kimura, 1998] afirma que a mesma transição ocorre à temperatura de 527 °C e Takahashi [Takahashi, 1995] não observou nenhuma variação abrupta de comportamento mecânico ligada ao aumento da temperatura. Esses dados indicam que o NiAl apresenta transição frágil/dúctil, porém, existe divergência em relação à temperatura em que ela ocorre. Os resultados obtidos neste trabalho (figura 4.33) confirmam a existência dessa transição e em temperatura compatível com a de outros autores, o que sugere que o conjunto experimental desenvolvido para medidas de dureza em altas temperaturas permite obter informações confiáveis.

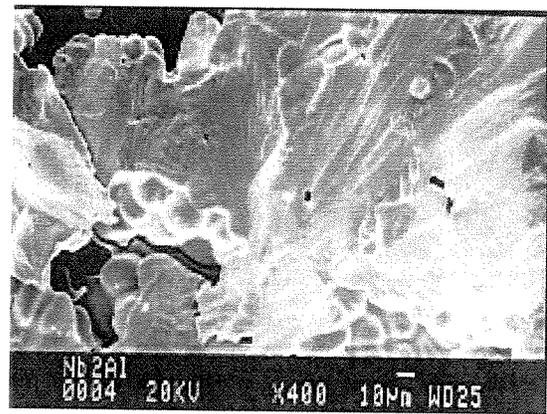
Finalizada a etapa de ajuste, o conjunto foi empregado em ensaios do composto Nb<sub>2</sub>Al. O composto Nb<sub>2</sub>Al, como já mencionado, apresenta elevada dureza à temperatura ambiente, que é coerente com sua acentuada fragilidade. Outra característica que evidencia a grande fragilidade desse material é observada pela análise de suas superfícies de fratura [Hertzberg, 1996A]. Na figura 4.34 estão mostradas superfícies de fratura de amostras rompidas à temperatura ambiente. Essas superfícies indicam que a fratura se dá unicamente por clivagem, pois apenas se observa a presença de facetas planas, característica desse micromecanismo de fratura. Observa-se também a presença abundante de padrões de rios, assim como a presença de defeitos nas imediações da trinca. A presença exclusiva de sinais de clivagem na superfície de fratura evidencia a falta de capacidade do material de se deformar plasticamente [Hertzberg, 1996B; Metals Handbook, 8<sup>th</sup> ed.]

A dureza do Nb<sub>2</sub>Al foi determinada à temperatura ambiente e em intervalos de 100 °C, a partir de 200 °C até 800 °C. Como pode ser visto na figura 4.35, houve variação dos valores obtidos, o que é atribuído, mais uma vez, ao número elevado de defeitos macroscópicos presentes nas amostras. Os resultados obtidos demonstram que dentro da faixa de temperaturas avaliada não ocorreu transição frágil/dúctil. O valor de dureza obtido à temperatura ambiente (HV 811) é bastante próximo àquele encontrado a 800 °C (HV 776) e apenas 100 pontos acima do valor obtido à temperatura de 700 °C. Esses valores demonstram que não houve queda acentuada da dureza no intervalo estudado, a despeito de se ter encontrado HV 647 a 400 °C. Barth [Barth, 1992], que utilizou microdureza Vickers em seus experimentos, reporta HV 820 à temperatura ambiente, HV 700 a 700 °C e HV 650 a 800 °C. Tais medidas estão em razoável concordância com os valores aqui obtidos.

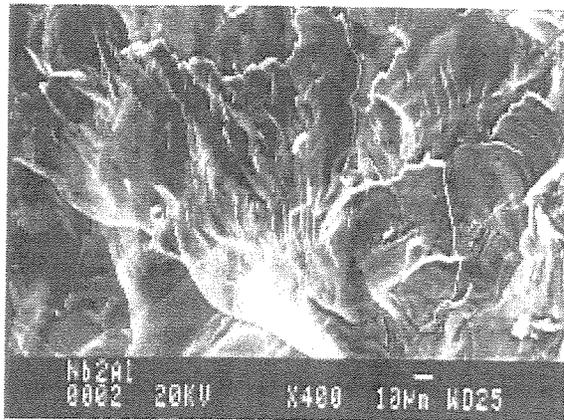
Além da dureza propriamente dita, o ensaio de dureza permite avaliar outro aspecto do comportamento mecânico do material, que é sua tenacidade à fratura. Tal ensaio, como descrito anteriormente, é baseado na avaliação das trincas geradas em uma amostra ao se realizar uma impressão de dureza. Inicialmente, vale salientar que não é possível quantificar tenacidade à fratura com base nos resultados obtidos, pois para tanto seria necessário realizar um número elevado de impressões, o que permitiria obter trincas ideais.



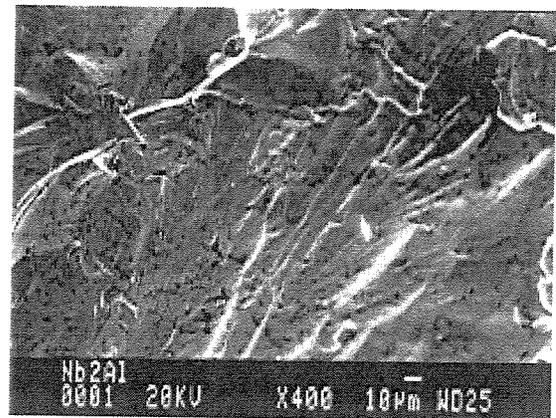
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.34. Superfícies de fratura do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  à temperatura ambiente: (a) e (b) presença de facetas junto a porosidades, (c) e (d) presença de padrões de rios, evidência do fenômeno de clivagem.

A formação de trincas associadas às impressões de dureza pode indicar de forma qualitativa a existência de alteração no comportamento mecânico do material com o aumento da temperatura. Caso ocorra uma transição frágil/dúctil no aquecimento, a geração de trincas em baixas temperaturas pode deixar de ocorrer em temperaturas acima da temperatura de transição. Em síntese, como o aumento da tenacidade à fratura está intimamente ligado à presença e ao comprimento das trincas geradas pela impressão, a análise dessas impressões pode fornecer dados importantes sobre o comportamento mecânico do material. A figura 4.36 mostra impressões de dureza Vickers. Como é possível observar, em todas as temperaturas de ensaio utilizadas, em maior ou menor intensidade, as impressões causaram trincamento do corpo de prova. Em alguns casos, como se nota no caso das impressões obtidas às temperaturas de 200 °C e 800 °C, houve

também quebra das bordas da impressão. Isso demonstra que o comportamento do material se mantém inalterado até 800 °C.

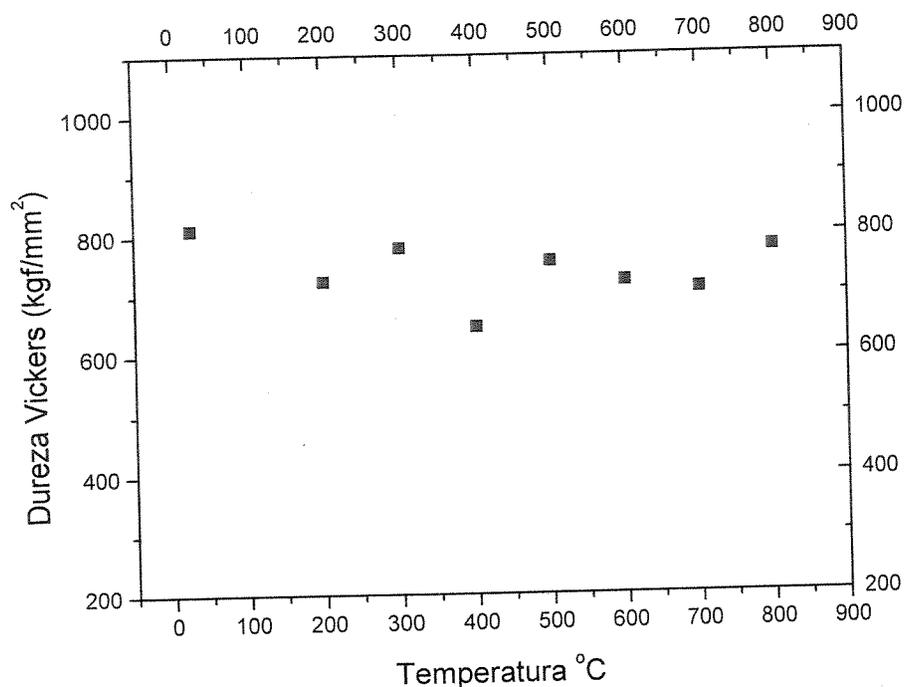
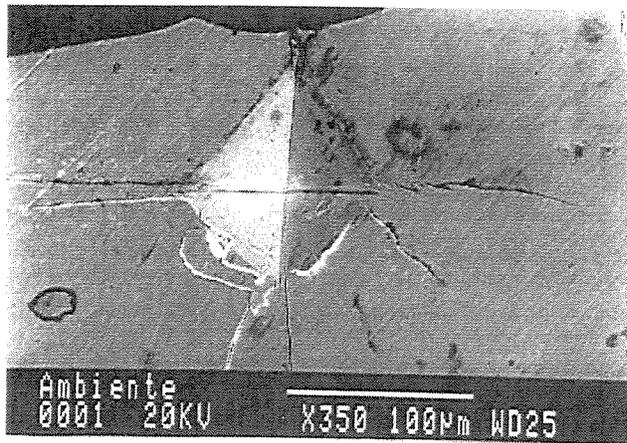


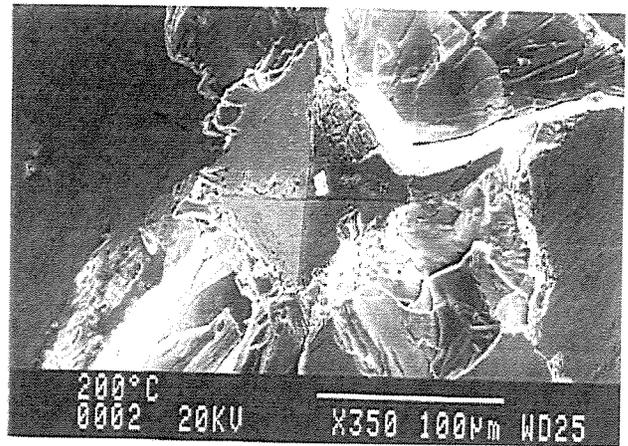
Figura 4.35. Dureza do composto Nb<sub>2</sub>Al em função da temperatura.

#### 4.6. Avaliação da Estrutura de Defeitos Cristalinos do Composto Nb<sub>2</sub>Al

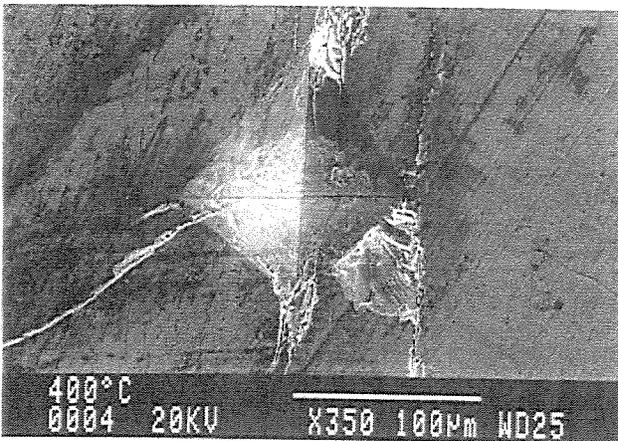
Sabe-se que é fundamental para um material estrutural apresentar um conjunto favorável de propriedades mecânicas. Tal conjunto favorável pode ser obtido, geralmente, quando se obtém uma combinação de valores satisfatórios de resistência mecânica e ductilidade. Sabe-se também que as propriedades mecânicas de um material são completamente dependentes da presença de discordâncias e de sua mobilidade na rede cristalina [Korner, 1989; Hemker, 1993; Staton-Bevan, 1975; Kumar, 2000]. Tais fatos levam à conclusão de que a extrema fragilidade apresentada pelo composto intermetálico Nb<sub>2</sub>Al está ligada à natureza e quantidade de defeitos cristalinos presentes em sua estrutura.



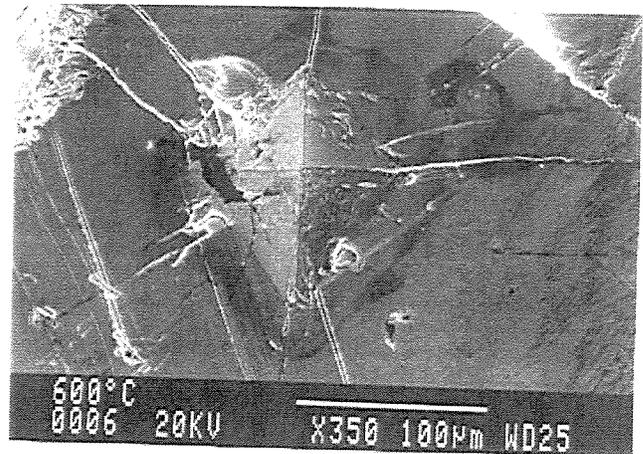
(a)



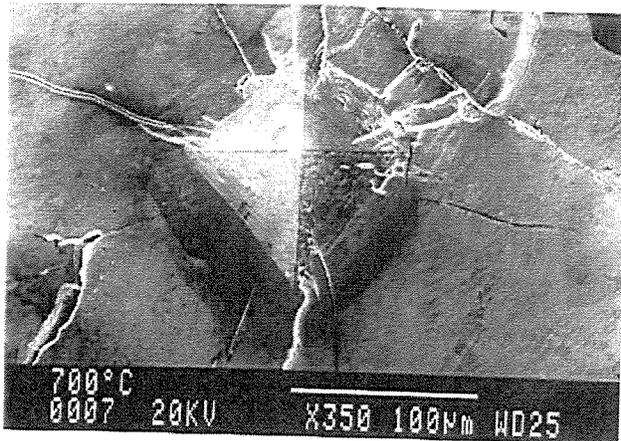
(b)



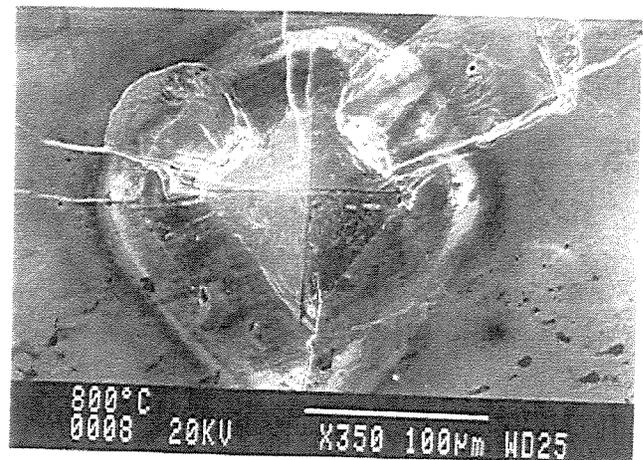
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.36. Impressões Vickers obtidas em ensaios do composto intermetálico Nb<sub>2</sub>Al: (a) temperatura ambiente; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C e (f) 800 °C.

Conforme citado anteriormente, o volume de informações sobre a estrutura de defeitos na estrutura cristalina do composto  $Nb_2Al$  é restrita e uma forma efetiva de estudar tal estrutura é através da observação de estruturas semelhantes, no caso a estrutura do composto intermetálico  $FeCr$ . Investigando a fase  $\sigma$ - $FeCr$ , Marcinkowski [Marcinkowski & Miller, 1962] observou a presença de volume elevado de falhas, a que chamou falhas de sequência. Porém, nesse trabalho, foram identificados poucos sinais da presença de discordâncias, bem como nenhum sinal que indicasse movimentação das mesmas. Kumar [Kumar, 2000] investigou defeitos em fases de Laves, de estrutura hexagonal e, portanto, semelhante à estrutura do composto  $Nb_2Al$ . Os resultados dessa investigação mostraram que tal estrutura exibia defeitos planares que poderiam corresponder a falhas de empilhamento.

Conforme salientado anteriormente, em função de dificuldades experimentais, a observação da estrutura do composto  $Nb_2Al$  através de microscopia eletrônica de transmissão foi elaborada pela análise de amostras da estrutura eutética  $Al_3Nb-Nb_2Al$ . Tais amostras exibiam além de regiões eutéticas formadas pelas fases  $Al_3Nb-Nb_2Al$ , regiões formadas pela fase primária  $Nb_2Al$ . Inicialmente, buscou-se evidências da presença de discordância ou de falhas em regiões contendo a estrutura eutética lamelar  $Al_3Nb-Nb_2Al$ . Tal procura não teve sucesso, pois não foram encontrados sinais de tais discordâncias ou mesmo de falhas. Na figura 4.37 observa-se uma região de estrutura eutética lamelar onde as lamelas escuras são constituídas do composto  $Nb_2Al$ , enquanto as lamelas mais claras correspondem ao composto  $Al_3Nb$ . A figura 4.38, utilizando maior nível de ampliação, permite confirmar que não há sinais evidentes da presença de discordâncias ou falhas. Tais observações levam a concluir que a estrutura cristalina do composto  $Nb_2Al$  poderia, em princípio, estar livre de falhas. Uma possível explicação para essa ausência poderia ser a direção de crescimento das lamelas, pois alguns tipos de defeitos cristalinos são visíveis apenas em determinadas direções de observação da amostra. Em uma estrutura eutética lamelar, as fases constituintes estão arranjadas de maneira alternada, sempre em contato direto uma com a outra. Além disso, sabe-se que o plano de contato de uma fase com a outra é sempre o mesmo, portanto pode-se afirmar que dentro de um grão eutético, as lamelas apresentam uma direção única de crescimento. A figura 4.39 mostra a interface entre as fases  $Al_3Nb$  e  $Nb_2Al$  em uma estrutura eutética lamelar. Pode-se observar que o ângulo entre os planos cristalinos das duas fases é constante, pois cada fase tem um determinado plano de contato com a outra, o que

confirma o crescimento direcional das lamelas. A figura 4.40 mostra imagens de uma mesma falha encontrada em um grão do composto  $Nb_2Al$ , obtidas com diferentes inclinações da amostra. Percebe-se a alteração de aspecto quando a amostra é observada sob diferentes ângulos, o que ilustra o efeito do ângulo de inclinação em relação ao feixe na imagem de um defeito cristalino. Outro detalhe a ser observado na figura 4.38 é a maior espessura das lamelas de  $Nb_2Al$ . A diferença de pesos atômicos entre as duas fases faz com que a lamela de  $Al_3Nb$  seja mais clara, porém nota-se que em algumas regiões as lamelas de  $Nb_2Al$  são muito escuras, o que é atribuído à sua maior espessura. Pode-se concluir que as dificuldades em se visualizar as imperfeições cristalinas na estrutura eutética poderiam estar relacionadas a tal diferença de espessura. Assim, é possível concluir que a não observação de defeitos na estrutura eutética poderia estar associada a ângulos de observação desfavoráveis, bem como a dificuldades geradas pela espessura das lamelas de  $Nb_2Al$ .

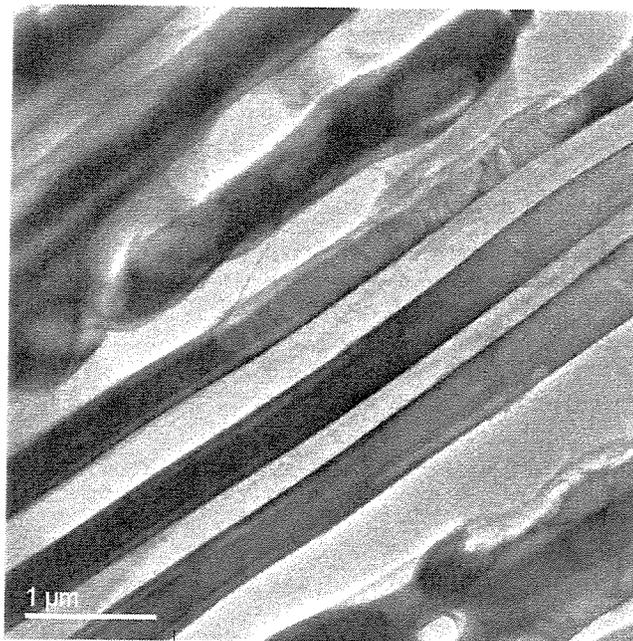


Figura 4.37. Estrutura eutética constituída por lamelas de  $Nb_2Al$  (escuras) e por lamelas de  $Al_3Nb$  (claras), sem defeitos cristalinos aparentes.

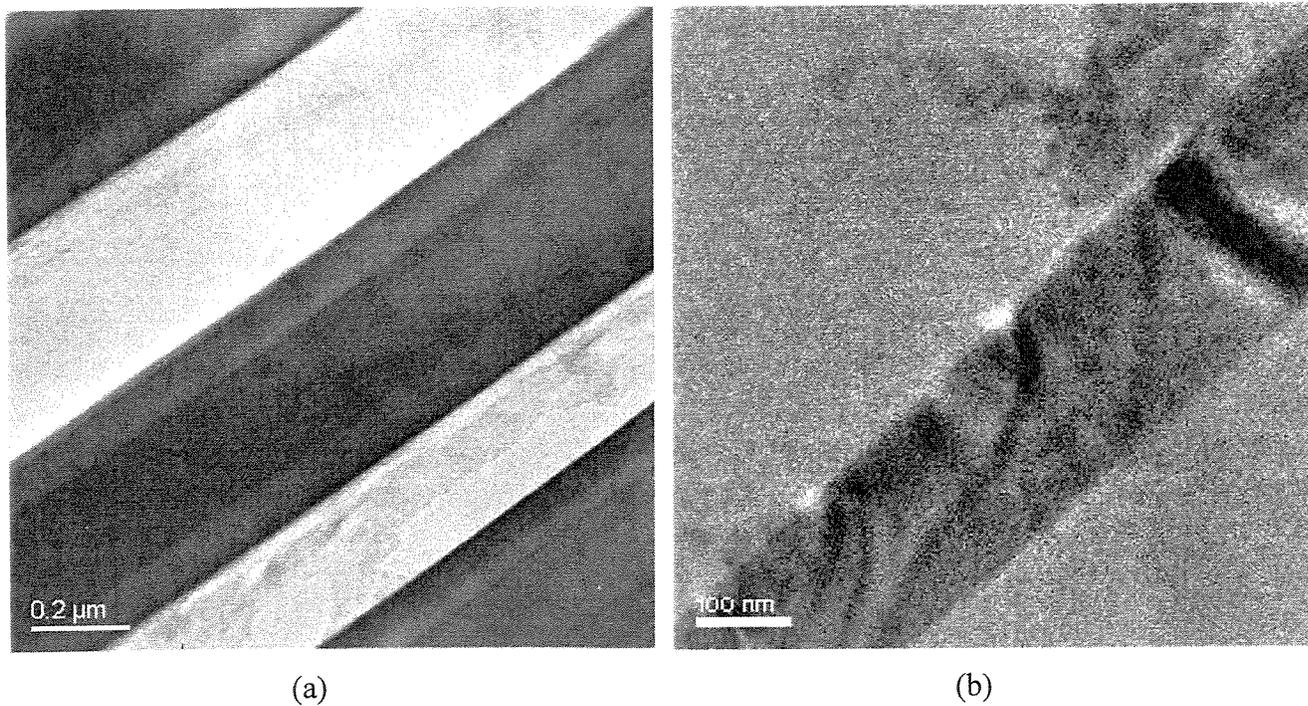


Figura 4.38. As imagens ampliadas da microestrutura mostrada na figura 4.37 confirmando a aparente inexistência de defeitos nas lamelas de  $Nb_2Al$ .

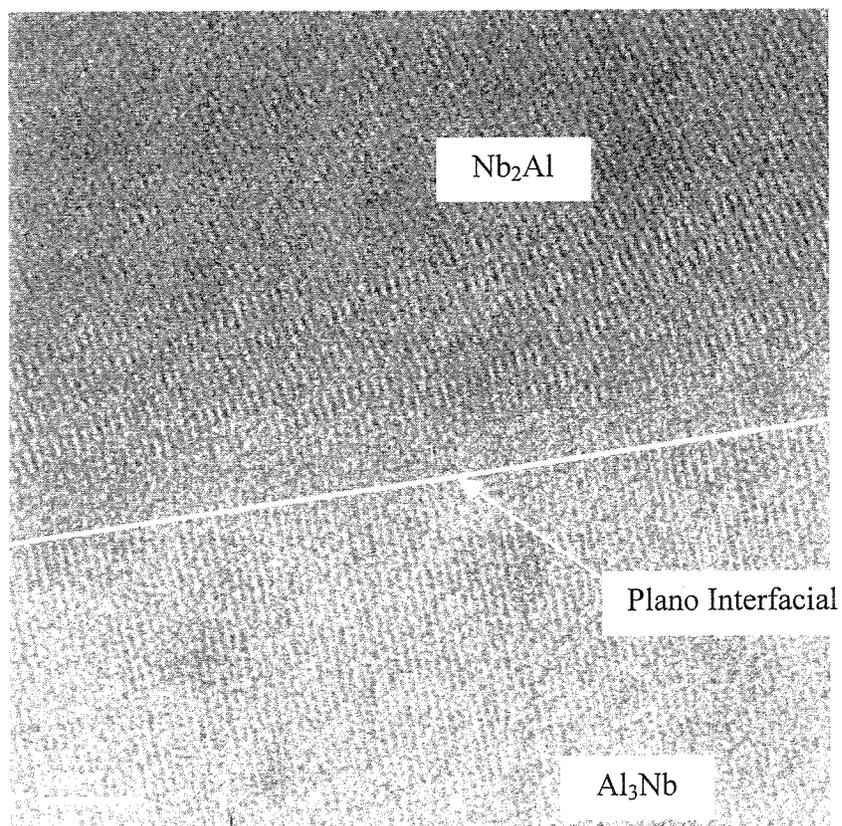
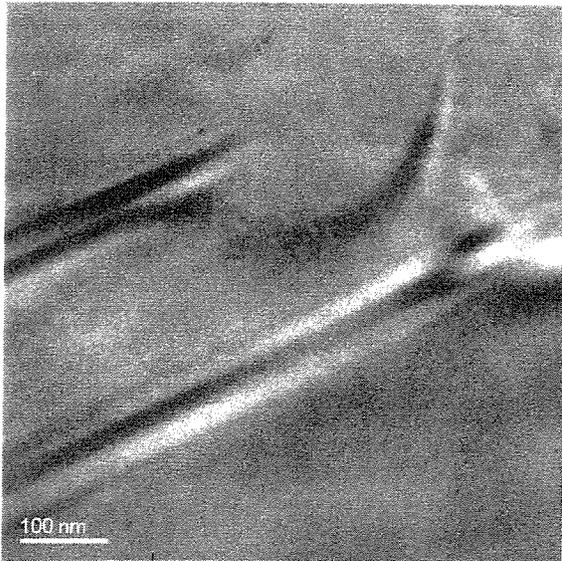
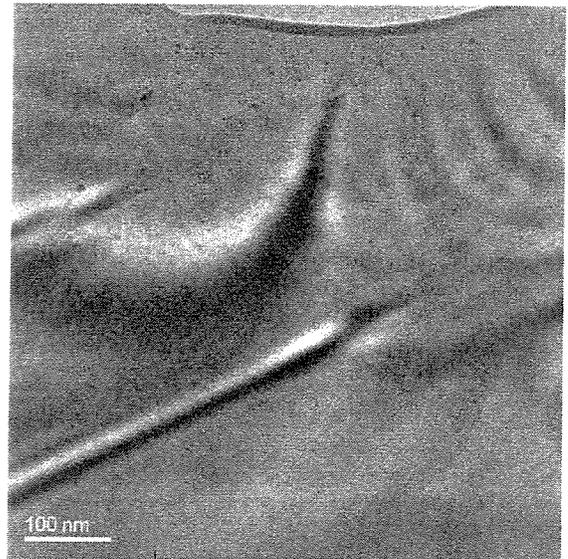


Figura 4.39. Planos atômicos junto à interface entre lamelas das fases  $Nb_2Al$  e  $Al_3Nb$ , indicando que o ângulo entre os planos cristalinos aparentes das duas fases se mantém constante.

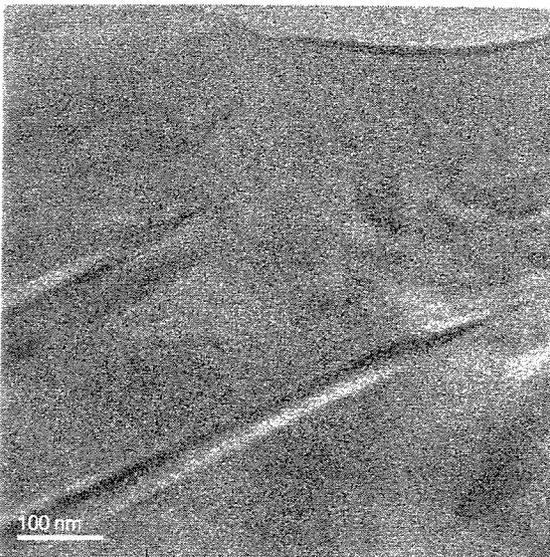
Ao serem analisadas regiões constituídas pela fase primária Nb<sub>2</sub>Al, os resultados obtidos foram diferentes daqueles encontrados na análise da estrutura eutética. Nesse caso, foi observado um número significativo de regiões contendo alta densidade de falhas, chamadas falhas de sequência, com base no trabalho de Marcinkowski [Marcinkowski, 1962]. Marcinkowski encontrou esse tipo de defeito na liga FeCr. Esse tipo de falha ocorre sem que haja nenhuma mudança do número de coordenação ou da distância entre os átomos mais próximos, sendo portanto uma falha de baixa energia, que ocorre freqüentemente na fase  $\sigma$ .



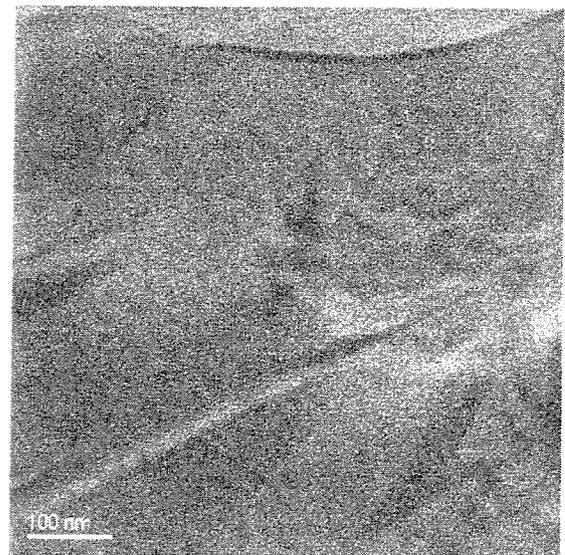
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.40. Mesma falha de sequência observada sob diferentes condições de contraste.

A comparação entre as informações presentes nas figuras 4.41 e 4.42 permite afirmar que o que se vê nessa última corresponde a falhas de sequência. A figura 4.41 mostra uma imagem presente na investigação de Kumar [Kumar, 2000], relativa à estrutura de Laves. Enquanto a figura 4.42 exibe uma imagem da estrutura do composto  $Nb_2Al$ , assim como o respectivo padrão de difração, onde se observa a direção de alinhamento da amostra. É necessário informar que a indexação do padrão de difração foi feita utilizando-se o “software” CARINEV.

Conforme discutido anteriormente, as falhas de sequência apenas foram observadas em grãos primários de  $Nb_2Al$ , conforme apresentado nas figuras 4.40 e 4.42. Tais figuras correspondem a regiões com baixa densidade dessas falhas. Por outro lado, foram também avaliadas regiões contendo alta densidade desses defeitos, como indica a figura 4.43, ou regiões onde não se observa nenhum sinal de falhas, como mostra a figura 4.44. Ainda sobre a presença de falhas, Marcinkowski afirma que elas se encontram nos planos  $\{100\}$  e  $\{010\}$  e as discordâncias parciais associadas a elas não têm seus vetores de Burgers coincidentes com os planos de deslizamento, sendo, portanto, parciais de Frank [Barret, 1980]. Nourbakhsh [Nourbakhsh, 1992] sugere que essas falhas da estrutura podem ser combinação de falhas de empilhamento e contornos de antifase e sugere que a deformação ocorre por apenas dois sistemas de escorregamento:  $(100)/[010]$  e  $(010)/[100]$ , o que é coerente com a extrema fragilidade apresentada pelo composto  $Nb_2Al$  nas várias condições e temperaturas de análise.

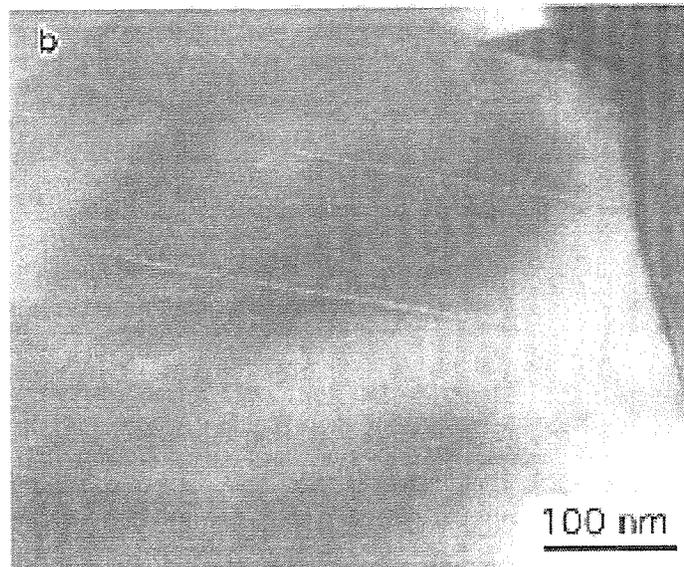
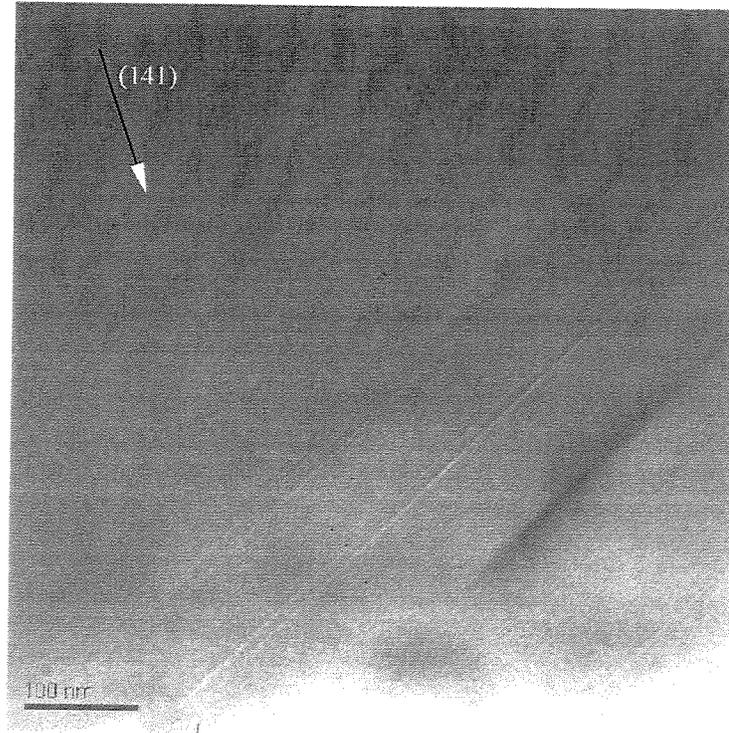
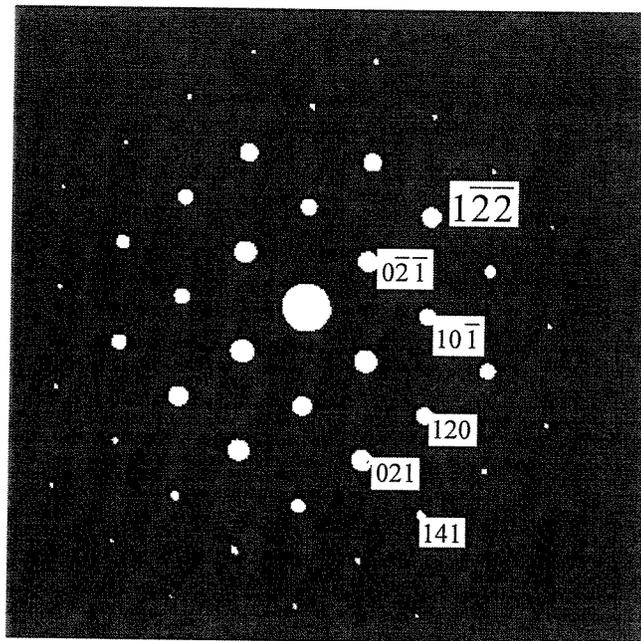


Figura 4.41. Linhas de defeitos que podem ser uma combinação de falhas de empilhamento e contornos de anti-fases [Kumar, 2000].



(a)



(b)

Figura 4.42 (a) Falhas observadas em um grão de  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , (b) padrão de difração do  $\text{Nb}_2\text{Al}$  correspondente ao eixo de zona  $[2\bar{1}2]$ .

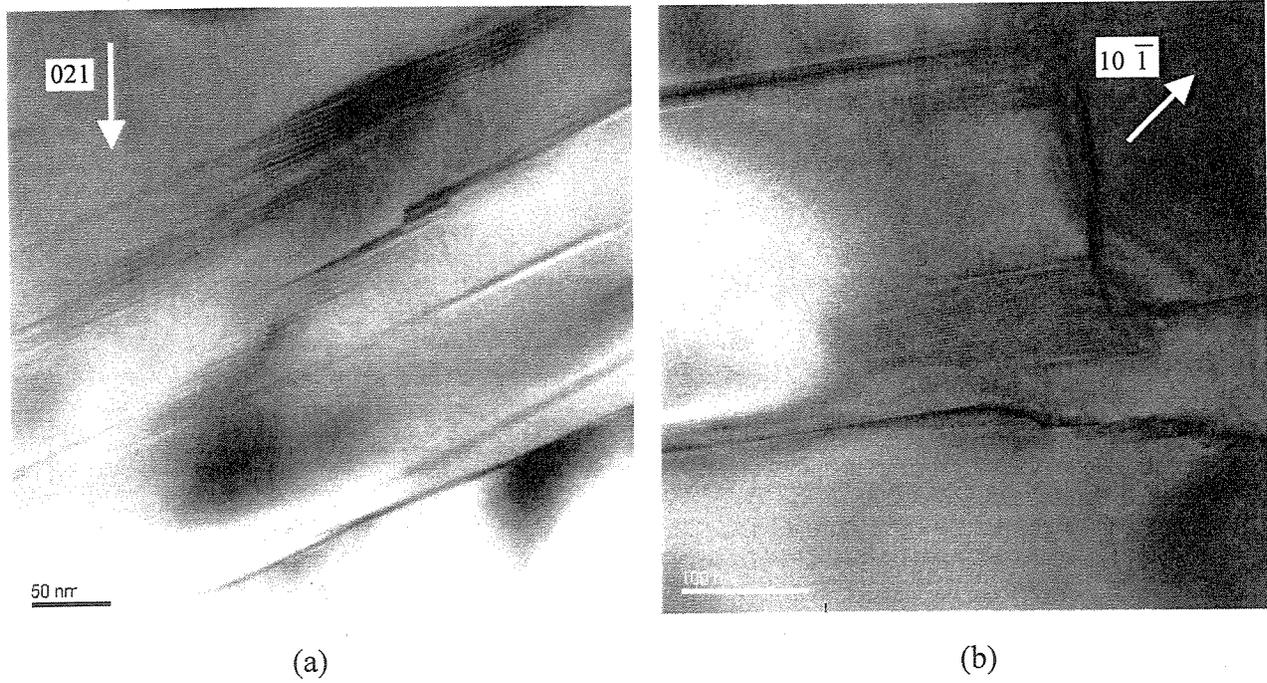


Figura 4.43. Imagens exibindo alta densidade de falhas, segundo eixo de zona  $[2\bar{1}2]$ .

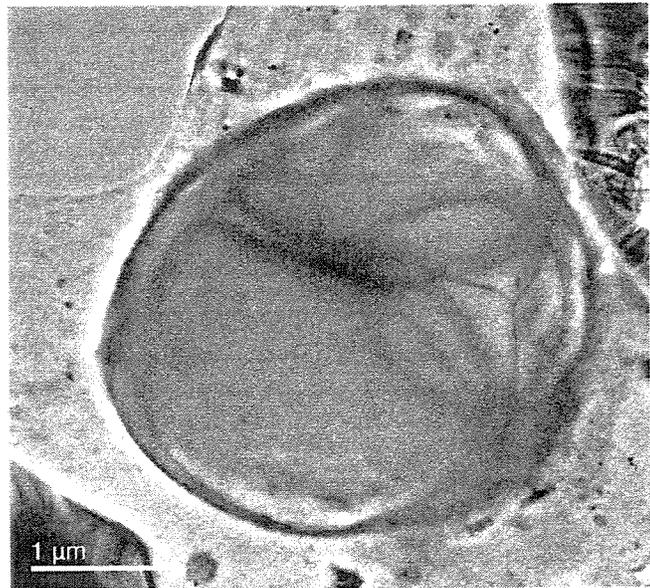


Figura 4.44. Estrutura da fase  $Nb_2Al$  livre de defeitos cristalinos.

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

#### 5.1 Conclusões

Os resultados obtidos a partir da análise da obtenção, dos efeitos de adições de elementos de liga, das propriedades mecânicas e dos defeitos estruturais do composto intermetálico  $Nb_2Al$ , permitem concluir que:

- a. A preparação de ligas do sistema Nb-Al através de fusão a arco mostrou-se viável. Apesar desses dois elementos exibirem elevada diferença em termos de temperatura de fusão, os resultados obtidos indicam que foi possível obter amostras com bom nível de homogeneidade química e pouca perda de massa por evaporação. Além dos elementos Al e Nb, a adição de outros elementos (Ni, Ti, Si, Mo, V e Zr) também teve resultados satisfatórios em termos de homogeneidade composicional;
- b. A adição de elementos de liga a esse composto não provocou nenhuma mudança estrutural, apenas resultou na geração de precipitados. Tal fato indica que a solubilidade dos elementos de liga utilizados no  $Nb_2Al$  é extremamente baixa. Além disso, tais adições não resultaram em alterações significativas em seu comportamento mecânico. Dos elementos de liga adicionados, o níquel resultou em menor quantidade de poros e trincas, enquanto que o titânio levou à queda da dureza, mantendo sua alta fragilidade, indicando que o  $Nb_2Al$  pode exibir o comportamento definido na literatura como “soft yet brittle”. A

realização de tratamentos térmicos à temperatura de 1.100 °C não resultou em mudanças estruturais ou eliminação de precipitados;

- c. O exame de ligas Nb-Al com composições variando entre 31 % e 34 % de Al (% em átomos) confirmou que a fase estável nessa faixa é o composto Nb<sub>2</sub>Al. O aumento do teor de Al nessas ligas provocou o decréscimo do parâmetro de rede *a* (a base da célula), que varia entre 9,96 Å (31%) e 9,92 Å (34%). Por outro lado, variações na proporção entre a quantidade de átomos de Nb e Al não causaram modificação significativa no parâmetro de rede *c*;
- d. As condições de solidificação das amostras do sistema Nb-Al afetam de forma profunda a microestrutura desse composto. Quando a liga é solidificada com maiores velocidades a microestrutura torna-se mais refinada, induzindo a distorções na rede cristalina. Além desse fenômeno, observou-se também que maiores velocidades de resfriamento levam à geração de estrutura comparável àquelas em que se tem a presença de sub-grãos, evento típico em processos de recristalização. Tais efeitos não foram eliminados após a realização dos tratamentos térmicos;
- e. A técnica de medida de dureza em altas temperaturas apresenta-se como uma alternativa interessante na avaliação do comportamento mecânico de materiais acima da temperatura ambiente. O conjunto experimental desenvolvido permitiu elaborar medidas confiáveis, incluindo a análise do composto intermetálico NiAl. Os resultados obtidos indicam que esse composto exhibe transição frágil/dúctil entre 350 °C e 400 °C. A aplicação dessa técnica na avaliação do comportamento mecânico do Nb<sub>2</sub>Al sugere que esse composto não exhibe transição frágil/dúctil entre a temperatura ambiente e 800 °C. Constatou-se que sua tenacidade à fratura permanece reduzida mesmo com o aumento de temperatura. Além disso, observou-se que a dureza do Nb<sub>2</sub>Al é mantida praticamente a mesma dentro da faixa de temperaturas investigada. Tais fatos sugerem que a estrutura cristalina do composto Nb<sub>2</sub>Al exhibe baixa energia livre e portanto tem alta estabilidade;

- f. O exame da estrutura de defeitos cristalinos do composto  $Nb_2Al$ , através de microscopia eletrônica de transmissão, indicou a presença de falhas muito semelhantes a falhas de empilhamento, mas que devido ao mecanismo de formação e segundo a literatura, são chamadas de falhas de sequência. Ao se utilizar estruturas eutéticas lamelares, onde as fases crescem em direções bem determinadas, não foi possível constatar tais falhas. Ao se examinar grãos equiaxiais do composto constatou-se a presença abundante dessas falhas. Porém, não foram identificados sinais da presença ou de movimentação de discordâncias, o que explica a alta fragilidade do composto  $Nb_2Al$ . Tais resultados indicam que as falhas na estrutura do  $Nb_2Al$  apenas existem em planos atômicos bem definidos. Baseando-se em resultados da literatura e nos resultados aqui obtidos pode-se sugerir que a alta fragilidade do  $Nb_2Al$  é devida ao número limitado de sistemas de escorregamento.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

A realização da presente investigação permite sugerir as seguintes linhas de pesquisa complementares:

- a. Investigação do efeito da adição de outros elementos de liga, de diferentes tamanhos atômicos como boro, que poderia ser dissolvido intersticialmente ou elementos de tamanhos maiores, que poderiam substituir o alumínio ou o nióbio, na microestrutura, na estabilidade da estrutura cristalina e no comportamento mecânico do composto intermetálico  $Nb_2Al$ ;
- b. Investigação do efeito de irradiação de neutrons sobre a estrutura de defeitos cristalinos do composto intermetálico  $Nb_2Al$  e relacionar a elevação da quantidade de defeitos em linha com variações no comportamento mecânico desse composto;
- c. Aperfeiçoamento do sistema de medidas de dureza em altas temperaturas através do aumento de sua temperatura de trabalho para valores próximos a  $1.500\text{ }^{\circ}C$ , utilizando resistores de SiC, o que permitiria estudar comportamentos mecânicos de uma ampla variedade de compostos intermetálicos, incluindo o composto intermetálico  $Nb_2Al$ ;

- d. Investigação do comportamento mecânico do composto intermetálico  $Nb_2Al$  em temperaturas entre 1.000 e 1.400 °C, por meio de ensaios de dureza Vickers, obtendo-se medidas de dureza propriamente dita, de tenacidade à fratura e constatando ou não a existência de transição de comportamento frágil/dúctil dentro dessa faixa de temperaturas;
  
- e. Avaliação da microestrutura e comportamento mecânico utilizando-se amostras do composto intermetálico  $Nb_2Al$  obtidas por outro meio, como em forno de feixe de elétrons ou metalurgia do pó, com menor quantidade de falhas geométricas, como trincas e poros.

## Referências Bibliográficas

- Anton, D. L., Shah, D. M., Duhl, D. N., Giamei, A. F. *Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach*. JOM, v.41, p.12, 1989.
- Anton, D. L. and Shah, D. M. *High temperature evaluation of topologically close packed intermetallics*. Materials Science and Engineering, A153, p.410. 1992.
- Aoki, K., Ishikawa, K., Masumoto, T. *Ductilization of Ni<sub>3</sub>Al by alloying with boron and substitutional elements*. Materials Science and Engineering A192/193, p.316, 1995.
- ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials E10-93, v.03-01, p.106, 1995.
- ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials E92-82, v.03-01, p.208, 1995.
- ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials E140-95, v. 03.01, p.268, 1995.
- Aragão, B. J. G., Ebrahimi, F. *High temperature deformation of Nb-Ti-Al alloys with  $\sigma + \gamma$  microstructure*. Materials Science and Engineering A208, p.37. 1996.
- Barama, S. E. and Harabi, A. *Processes involved during the production of Fe-W-Mo alloys by powder metallurgy*. Journal of Materials Science. v.33, p.2431. 1998.
- Barret, C., Massalski, T. B. *Structure of metals*. p.387, 3<sup>rd</sup> ed. Pergamon Press Ltd, Oxford, 1980.
- Barth, E. P. and Sanchez, J. M. *Observation of a new phase in the niobium-aluminum system*. Scripta Metallurgica et Materialia, v.28, p.1347, 1993.

- Barth, E. P., Tien, J. K., Uejo, S., Kambara, S. *High temperature strength of niobium aluminide intermetallics*. Materials Science and Engineering, A153 p.398, 1992.
- Behr, R., Mayer, J., Arzt, E. *TEM investigations of the superdislocations and their interaction with particles in dispersion strengthened intermetallics*. Intermetallics v.7, p.423, 1999.
- Bhattacharya, A. K. *In situ ductile Toughening of Nb<sub>2</sub>Al by Combustion Synthesis*. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, p.1678, 1992.
- Brown, P. J. and Forsyth, J. B. *The structure of the  $\sigma$ -phase Nb<sub>2</sub>Al*. *Acta crystallografica*, 14, p.362, 1961.
- Brown, P. W. and Worzala, F. J. *Resistivity and lattice parameter variations in Nb<sub>2</sub>Al type sigma phases*. *Journal of Materials Science* 11. p.760, 1976.
- Chan, K. S. *The fracture toughness of niobium-based, in situ composites*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, p.2518, 1996.
- Cullity, B. D., *Elements of X-ray diffraction*, Chap.3, 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley Publishing Company. Massachusetts. 1978A.
- Cullity, B. D., *Elements of X-ray diffraction*, Chap.8, 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley Publishing Company. Massachusetts. 1978B.
- Daams, J. L. C., Villars, P., Van Vucht, J. H. L. *Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases*. ASM International, 1991
- Darolia, R., *NiAl alloys for high-temperature structural applications*. *JOM*, p.44, março 1989.
- Darolia, R., Lahrman, D. F., Field, R. D. *The effect of iron, gallium and molybdenum on the room-temperature tensile ductility of NiAl*. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.26, n.7, p.1007, 1992.
- Davidson, D. L., Chan, K. S., Anton, D. L. *The effects on fracture toughness of ductile-phase composition and morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si In situ composites*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, p.3007. 1996.
- Dietz, M., tietz, H. D. *Characterization of engineering ceramics by indentation methods*. *J. of Materials Science*. v.25, p.3731. 1990.
- Dymek, S., Dollar, M. and Leonard, K. *Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb<sub>3</sub>Al-based alloys*. *Materials Science and Engineering* A239, p.507. 1997.

- Ebrahimi, F., Hoelzer, D. T., Castillo-Gomez, J. R. *Fracture toughness of  $\sigma + X$  microstructures in the Nb-Ti-Al system*. Materials Science and Engineering A171, p.35, 1993.
- Erickson, R. B., *Microstructural development and second phase toughening of  $Al_3Nb$ -based matrix material*. Master of Science Thesis. University of Florida, 1992.
- Ferro, R & Saccone, A. in Physical Metallurgy. Editado por R. W. Cahn e P. Haasen, North-Holland, Netherlands, cap. 4, 1996.
- Fleischer, R. L., Field, R. D., Briant, C. L. *Mechanical properties of high-temperature alloys of AlRu*. Metallurgical Transactions A, v.22A, p.403, 1991.
- Fleischer, R. L. & Taub, I. A., *Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Materials Science Approach*. JOM, v.41, p.8, 1989.
- George, E. P., Liu, C. T. *Brittle-fracture and grain-boundary chemistry of microalloyed NiAl*. Journal of materials Research, v.5, n.4, p.754, april 1990.
- Grabke, H. J., Steinhorst, M., Brumm, M. *Development of oxidation-resistant alloys on the base of the aluminides NbAl, NiAl and NbNiAl*. "High temperature materials for power engineering 1990" (part II). Proceedings of a conference held in Liege, Belgium. Edited by Bachelet, E. et al. Kluwer Academic Publishers, London.
- Hemker, K. J., Viguier, B., Mills, M. J. *Dislocation core structure in the ordered intermetallic alloy TiAl*. Materials Science and Engineering A164, p.391, 1993.
- Hertzberg, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials* John Wiley & Sons, New York, ch.8, 1996A.
- Hertzberg, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials* John Wiley & Sons, New York, p.297, 1996B.
- Jenkins, R., Vries, J. L. *Practical X-ray Spectrometry*. Philips Technical Library, New York, p.108, 1972.
- Kimura, Y., Pope, D. P. *Ductility and toughness in intermetallics*. Intermetallics. v.6, p. 567, 1998.
- Korner, A. *The dislocation structure in  $Ni_3(Al,Ti)$  above the temperature of the maximum in flow stress*. Philosophical Magazine letters, v.60, n.3, p.103, 1989.
- Kumar, K. S. *Ternary intermetallics in aluminium-refractory metal-X systems ( $X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ )*. International Materials Reviews. v.35, n.6 p.293. 1990.

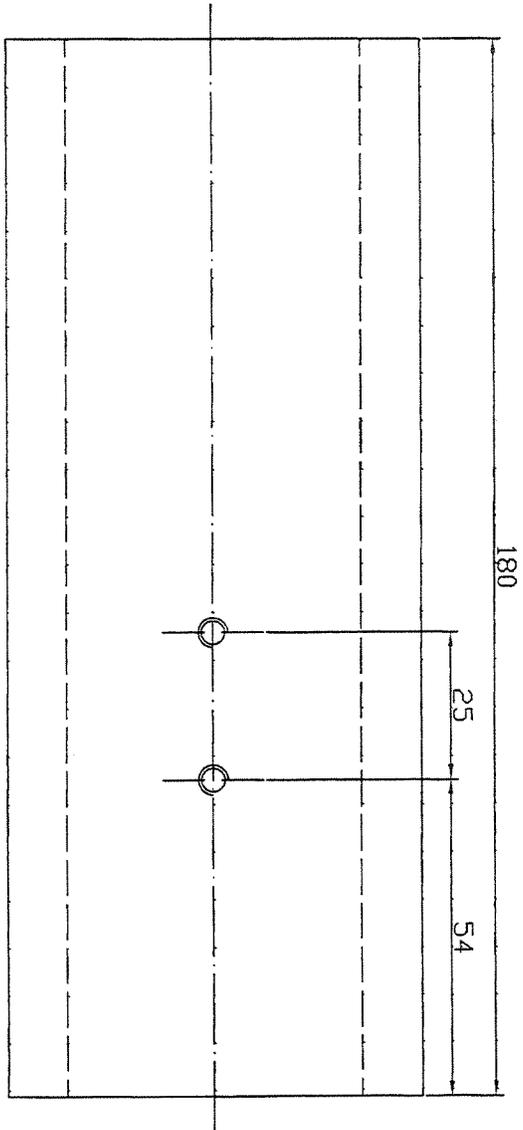
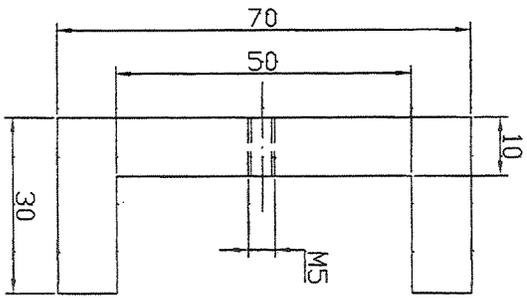
- Kumar, K. S., Pang, L., Liu, C. T., Horton, J., Kenik, E. A. *Structural stability of the laves phase Cr<sub>2</sub>Ta in a two-phase Cr-Cr<sub>2</sub>Ta alloy*. Acta Materialia, v.48, p.911, 2000.
- Lankford, J. *Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method*. J. of Materials Science Letters. v.1, p.493. 1982.
- Laves, F. in Intermetallic Compounds. Edited by J. H. Westbrook, John Wiley & Sons, New York, p. 129, 1967.
- Li, Z., Ghosh, A., Kobayashi, A. S., Bradt, R. C. *Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime*. J. of the American Ceramic Society. v.72, n.6 p.904. 1989.
- Liu, C. T., Stiegler, J. O., Froes, F. H. *Ordered intermetallics*, in Metals Handbook. ASM. v.2, 10<sup>a</sup> edição, p.913-942, 1990.
- Liu, C. T., Kumar, K. S. *Ordered intermetallic Alloys, Part I: Nickel and iron aluminides*. JOM, p.38, maio 1993.
- Liu, Z. G., Guo, J. T., Hu, Z. Q. *Mechanical alloying of the Ni-Al(M) (M ≡ Ti,Fe) system*. Mat. Sci. Engineering A192/193 p.577. 1995.
- Mabuchi, H., Tsuda, H., Matsui, T., Morii, K. *Microstructure and mechanical properties of ternary L1<sub>2</sub> intermetallic compound in Al-Ti-Cr system*. Materials Transactions, JIM, v.38, 6, p.560. 1997.
- Marcinkowski, M. J., Miller, D. S. *A study of defect sub-structures in Fe-Cr sigma phase by means of transmission electron microscopy*. Philosophical Magazine, v.7, p.1025, 1962.
- 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.
- Metals Handbook. *Interpretation of Scanning-Electron-Microscope Fractographs*. , 8<sup>th</sup> ed., v.9 Fractography, p.64.
- Meier, G. H. and Pettit, F. S. *The oxidation behaviour of intermetallic compounds*. Materials Science and Engineering, A153, p.548. 1992.
- Menon, E. S. K., Subramanian, P. R., Dimiduk, D. M. *Phase equilibria in niobium rich Nb-Al-Ti alloys*. Scripta Metallurgica et Materialia. v.27, p.265, 1992.

- Mukhopadhyay, D. K., Suryanarayana, C. and Froes, F. H. *Structural Evolution in Mechanically alloyed Al-Fe Powders*. Metallurgical and Materials Transactions A v.26A, p.1939. 1995.
- Mysko, D. D., Lumsden, J. B., Powers, W. O, Wert, J. A. *Effect of heat treatment and hot isostatic pressing on void density and fracture mode of  $Al_{67}Ni_8Ti_{25}$* . Scripta METALLURGICA, v. 23, p.1827, 1989.
- Niihara, K. *A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*. J. of Materials Science Letters 2. p.221. 1983.
- Nourbakhsh, S., Sahin, O., Rhee, W. H., Margolin, H. *Microstructural characterization of a zirconia-toughened alumina fiber reinforced niobium aluminate composite*. Acta Metall. Mater., v. 40, n° 2, p.285, 1992
- Passa, E., Shao, G., Tsakiroopoulos, P. *Phase transformations in Nb-17Al- $\chi$ Mo alloys*. Intermetallics, v.5, p.203, 1997.
- Perkins, R. A. and Meier, G. H. *The oxidation behavior and protection of niobium*. Journal of Metals, p.17, 08/1990.
- Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R., *Physical Metallurgy Principles*, p.107, 3<sup>rd</sup> ed., PWS Publishing Company. Boston, 1994A.
- Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R., *Physical Metallurgy Principles*, p.336, 3<sup>rd</sup> ed., PWS Publishing Company. Boston, 1994B.
- Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R., *Physical Metallurgy Principles*, p.364, 3<sup>rd</sup> ed., PWS Publishing Company. Boston, 1994C.
- RIGAKU Industrial Corporation. Apostila do curso “*Análises Químicas por Espectrometria de fluorescência de Raios X*”, I 10, 2001.
- Southoff, G. *Intermetallic Phases – Materials Developments and Prospects*. Z. Metallkunde. Bd. 80, p.337, 1989.
- Southoff, G. *Intermetallic Alloys – Overview on new materials developments for structural applications in West Germany*. Z. Metallkunde. Bd. 81, p.859, 1990.
- Staton-bevan, A. E., Rawlings, D. *Dislocation structures in deformed single-crystal  $Ni_3(Al,Ti)$* . Philosophical Magazine, v.32, n.4, p.787, 1975.
- Stoloff, N. S. *Toughening mechanisms in intermetallics*. Metallurgical Transactions A v.24A, p.561. 1993. ASM. v.2, 10<sup>a</sup> edição, p.913-942, 1990.

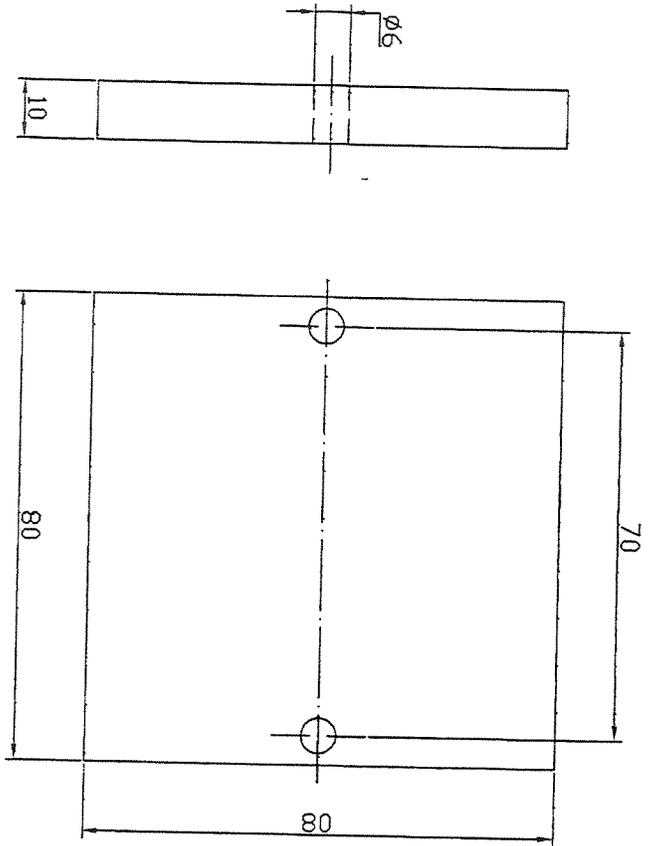
- Sun, Y. *Structure of the Antiphase Boundaries and Domains*. In *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*. Edited by J. H. Westbrook e R. L. Fleischer. v.1, ch.21, John Wiley & Sons, 1995.
- Takahashi, T., Dunand, D. C. *Nickel alumínide containing refractory-metal dispersoids 2: microstructure and properties*. *Materials Science and Engineering A192*, p.195, 1995.
- Trentler, T. J., Suryanarayanan, R., Sastry, S. M. L., Buhro, W. E. *Sonochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum disilicide*. *Materials Science and Engineering A204*, p. 193. 1995.
- Triveño Rios, C. *Obtenção, crescimento direcional e caracterização das estruturas eutéicas  $Al_3Nb-Nb_2Al$  e  $Al_3Nb-Nb_2Al-AlNbNi$* . Tese de doutorado. UNICAMP/FEM, 2001.
- Triveño Rios, C., Ferrandini, P., Caram, R., Ferreira, I. Trabalho submetido para publicação.
- Williams, D. B., Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.
- Wadsworth, J & Froes, F. H., *Development of metallic materials for aerospace applications* JOM, p.12, maio 1989.
- Wernick, J. H., in *Intermetallic Compounds*. Edited by J. H. Westbrook, John Wiley & Sons, New York, ch. 12, 1967.
- Wu, N. Q., Wu, J. M., Wang, G. X, Li, Z. Z. *Amorphization in the Al-C system by mechanical alloying*. *J. of Alloys and Compounds* v.260, p.121. 1997.
- Yamaguchi, M., Inui, H., Ito, K. *High-temperature structural intermetallics*. *Acta materialia*, 48, p.307, 2000.
- Yoshida, M., Takasugi, T. *High-temperature deformation of the  $NbCr_2$ -based Laves intermetallics in Nb-Cr-V and Nb-Cr-Mo alloy systems*. *Materials Science and Engineering A224*, p.77, 1997.

## **Anexo I**

Conforme exposto anteriormente, ao se optar pela técnica de determinação de dureza para caracterização do comportamento mecânico do composto intermetálico  $Nb_2Al$  em altas temperaturas, optou-se também por construir o equipamento. Após fixados alguns pontos básicos, como método de aquecimento da amostra, método de controle da atmosfera, método de controle de temperatura, método de controle e aplicação da carga e método de movimentação da amostra, partiu-se para o projeto dos componentes necessários à montagem do conjunto. Os desenhos utilizados na fabricação desses componentes estão mostrados a seguir.

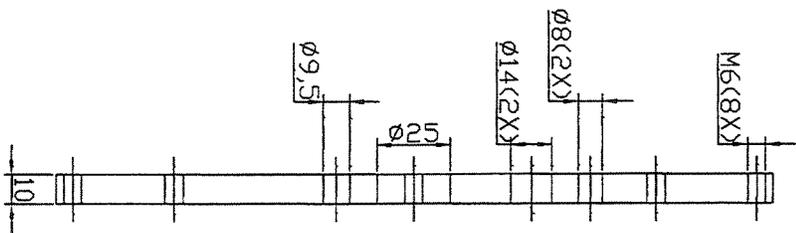
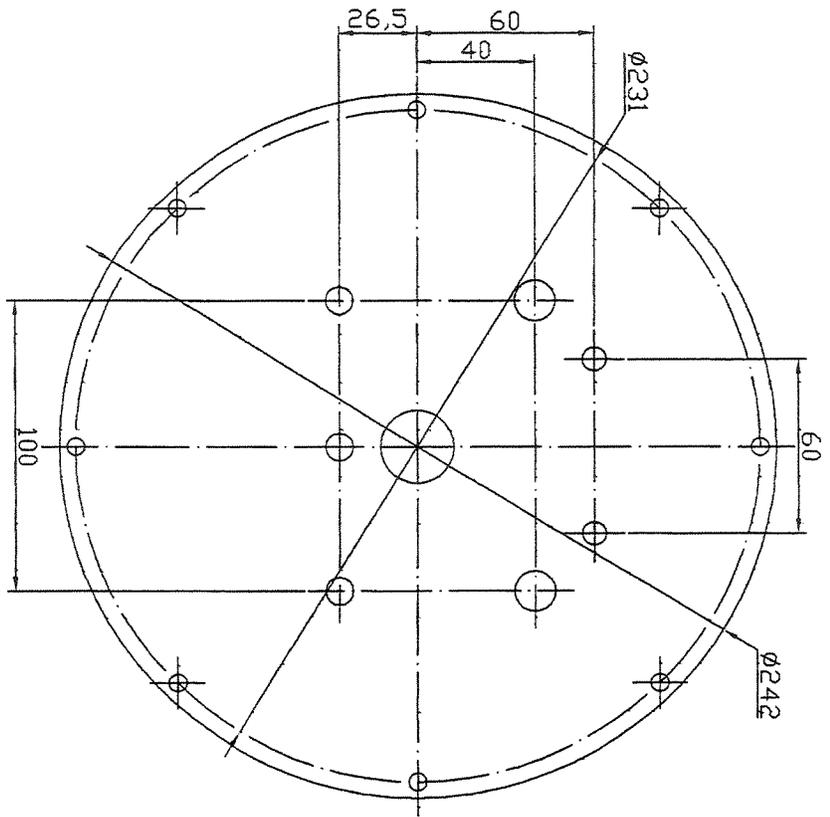


DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SDLAND	DES-02
ESC: 1/1	BASE FIXA	

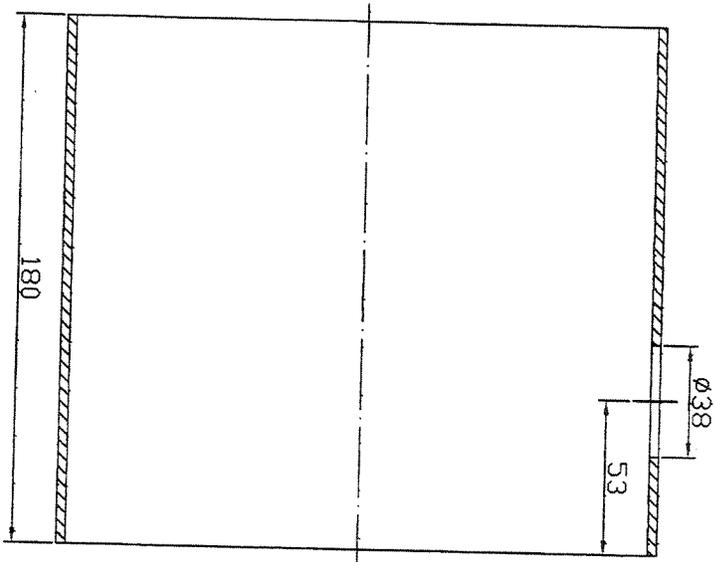
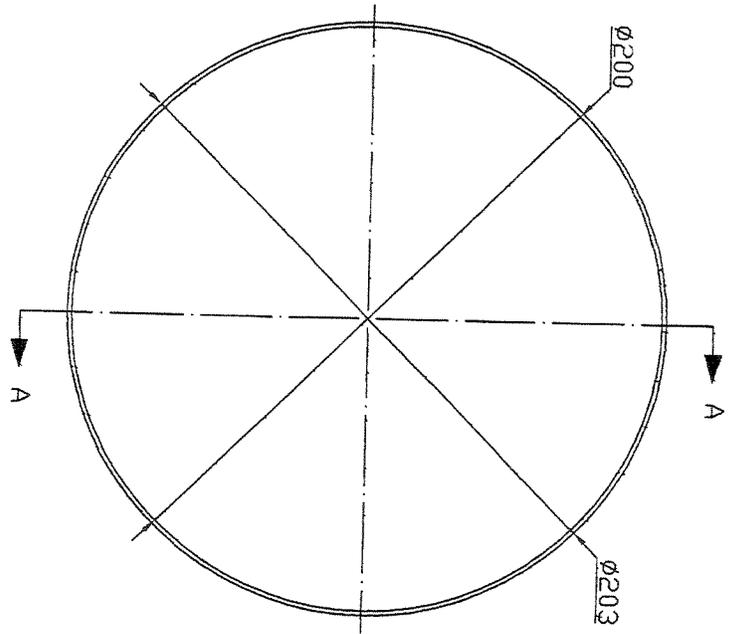


2 PEÇAS

DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOLAND	DES-06
ESQ. 11	BASE CERÂMICA INF.	

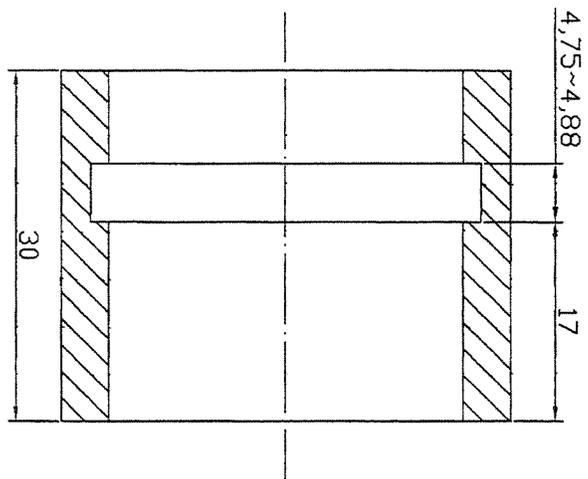
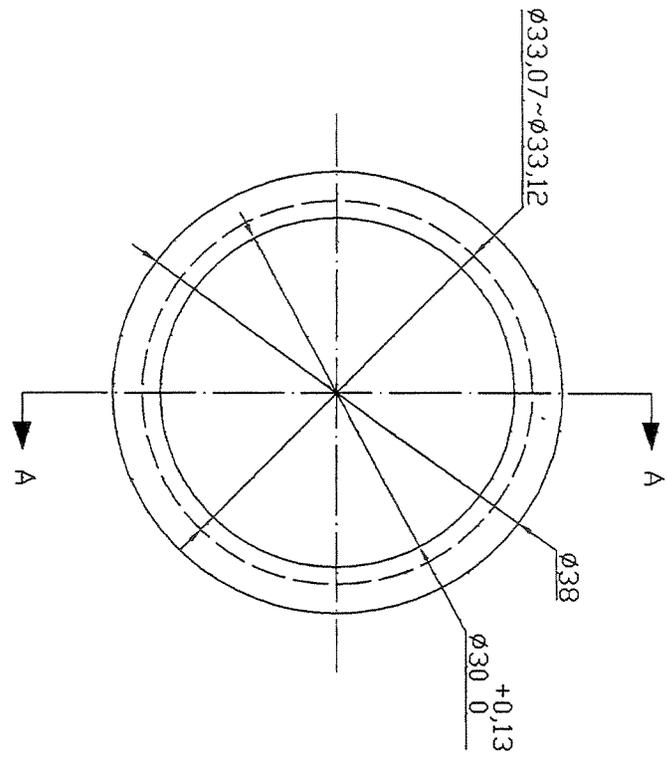


DEMA/FEM/UNICAMP	
26/04/2001	SOLAND
ESC. 1:2	TAMPA TRASEIRA
	DES-07

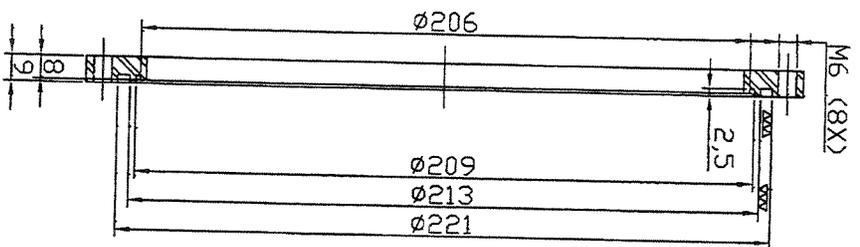
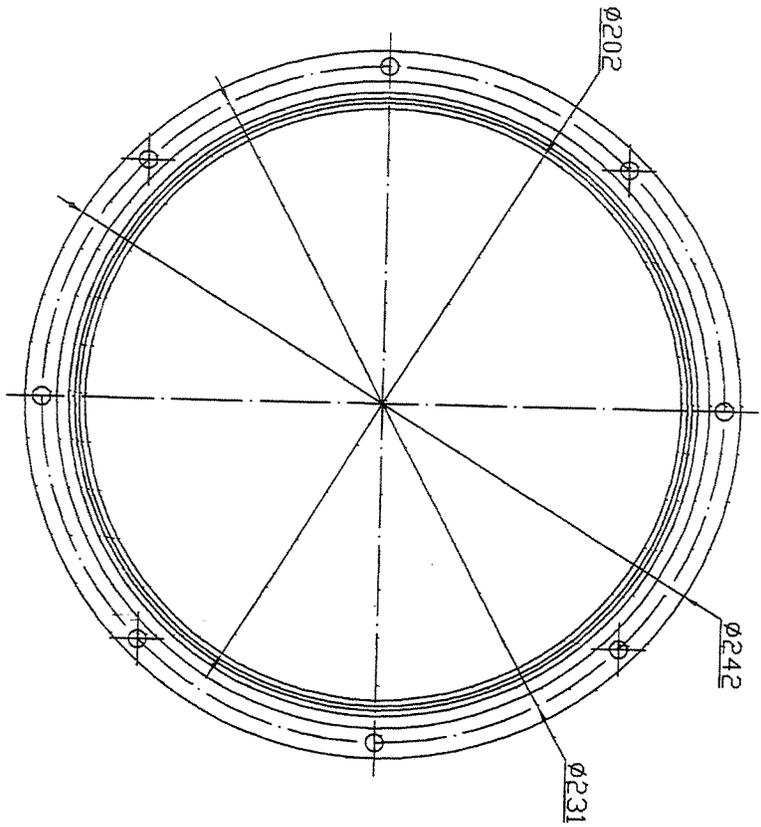


CORTE A-A

DEMA/FEM/UNICAMP			
02/04/2001	SOLAND	DES-08	
ESC.: 1:2	CARCAÇA		

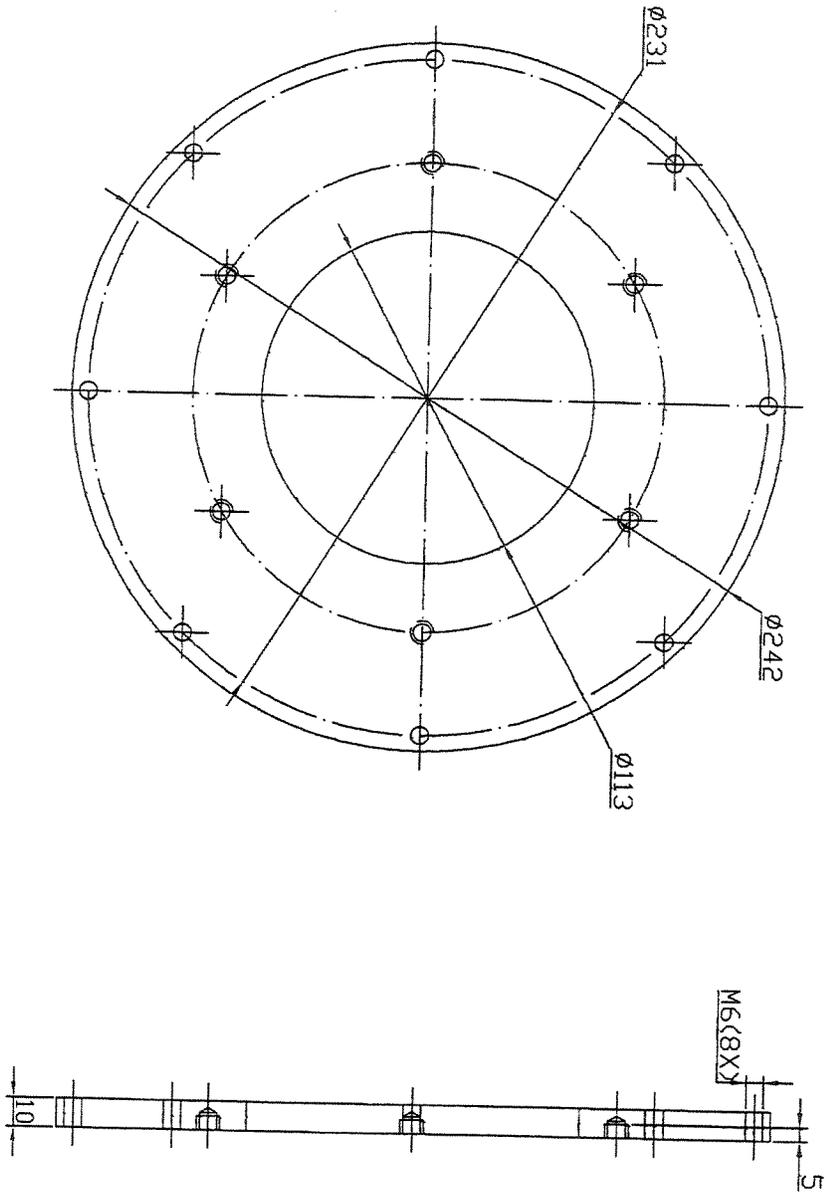


DEMA/FEM/UNICAMP		
26/04/2001	SDLAND	DES-09
ESC.: 2:1	BUCHA EIXO PENETR	

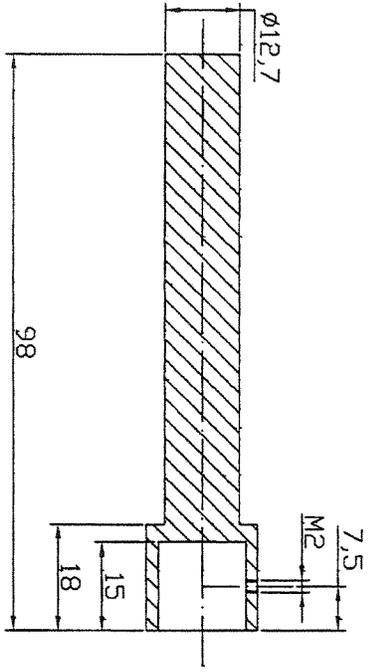
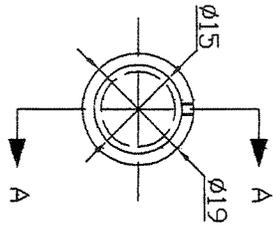


DEMA/FEM/UNICAMP		
26/03/2001	SOLAND	DES-10
ESC.: 1/2	FLANGE	



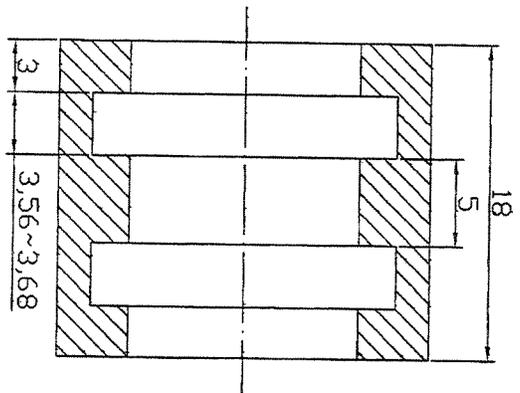
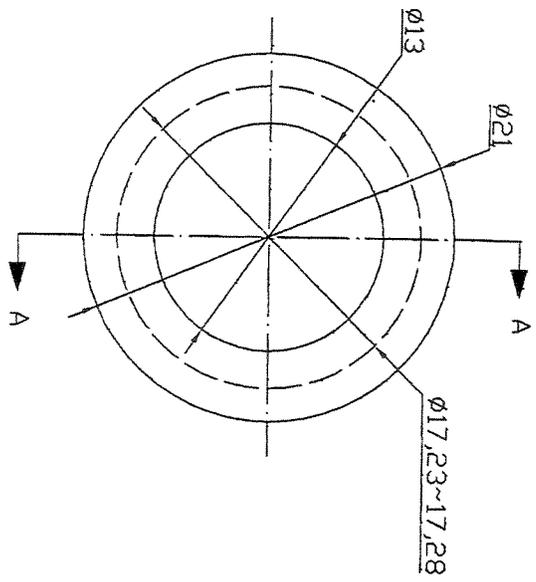


DEMA/FEM/UNICAMP	
26/04/2001	SDLAND DES-20
ESC.: 1/2	TAMPA FRONTAL



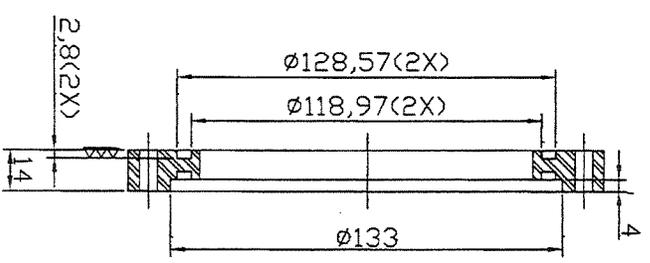
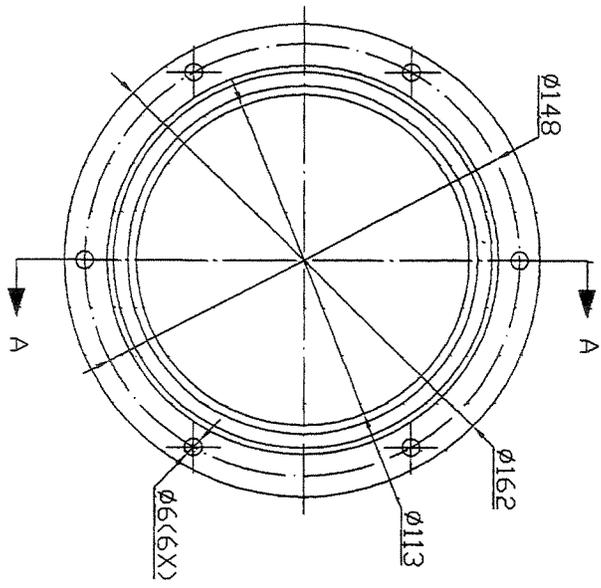
CORTE A-A

DEMA/FEM/UNICAMP	
26/04/2001	SOLAND DES-21
ESCA: 1:1	MANIPULO



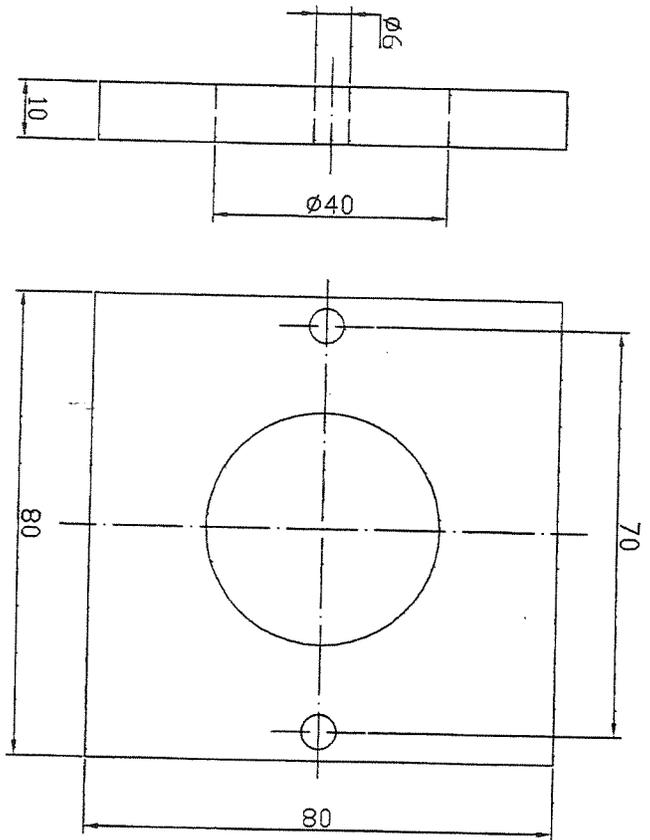
CORTE A-A

DEMA/FEM/UNICAMP	
26/04/2001	SDLAND DES-22
ESC.: 3:1	BUCHA DD MANIPULO

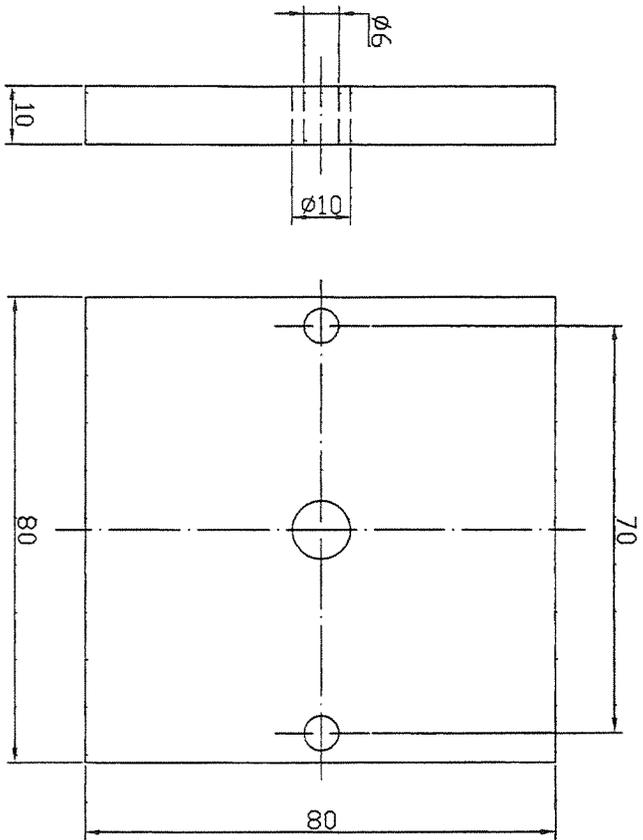


CDRTE A-A

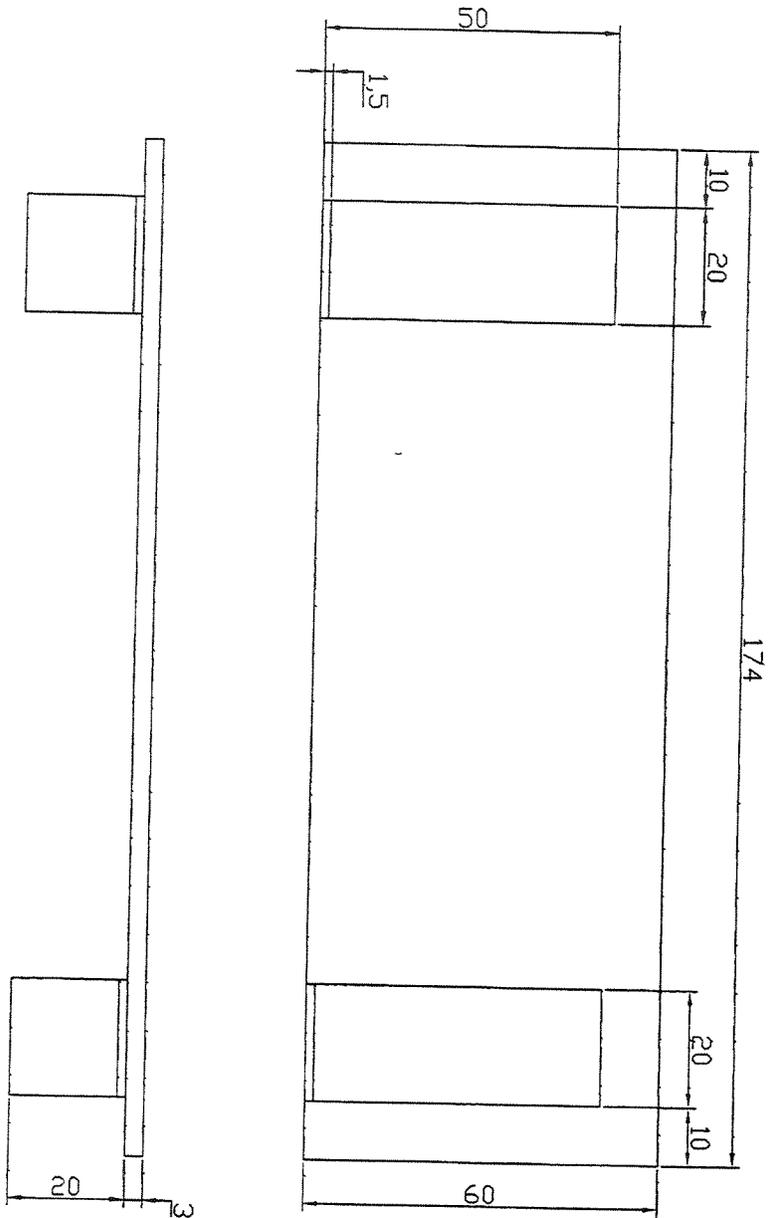
DEMA/FEM/UNICAMP	
26/04/2001	SOLAND
DES-23	DES-23
ESCJ 1:2	TAMPA DD VISDR



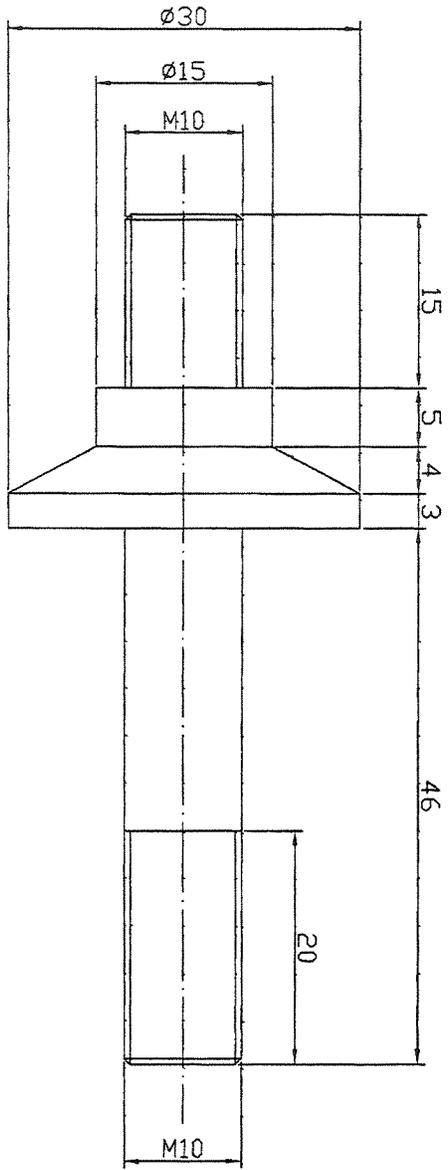
DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOLAND	DES-24
ESC.: 1:1	BASE CERÂMICA INT.	



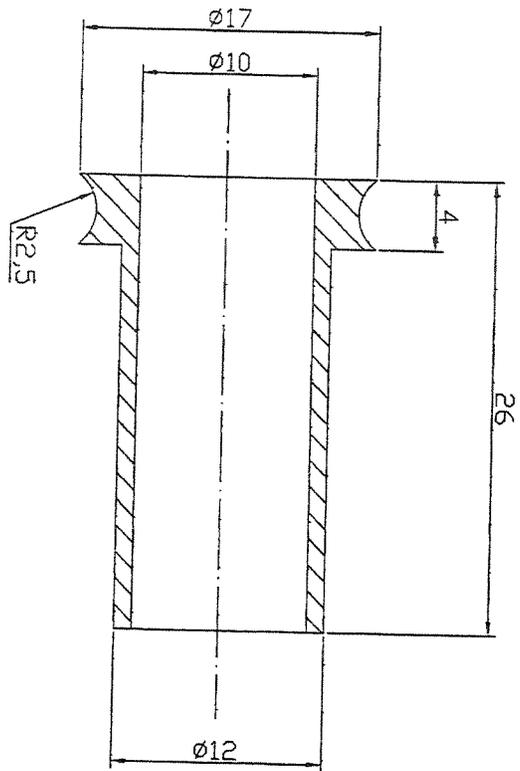
DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SDLAND	DES-25
ESC.: 1:1	BASE CERAMICA SUP	



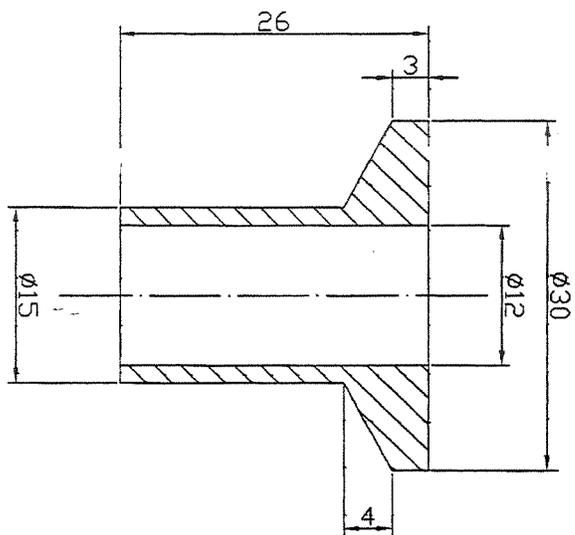
DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOLAND	DES-26
ESC.: 1:1	SUPORTE EXTERNO	



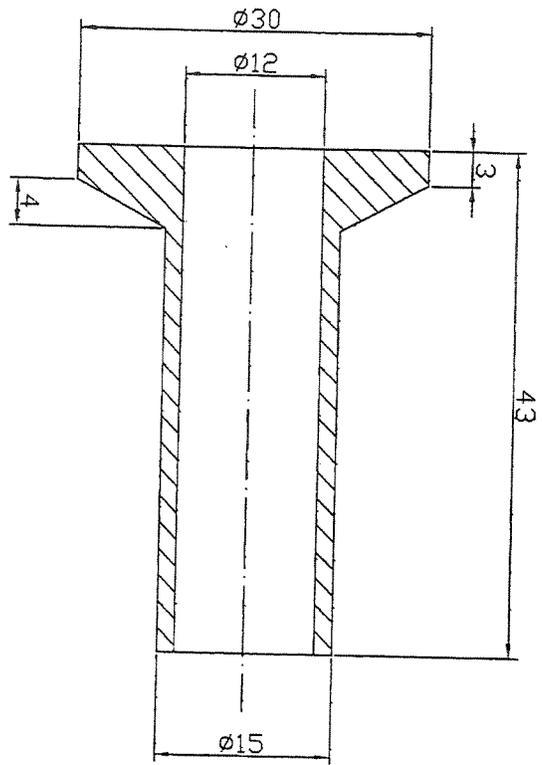
DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SO LAND	DES-27
ESC.: 211	CONTATO TENSÃO AQU	



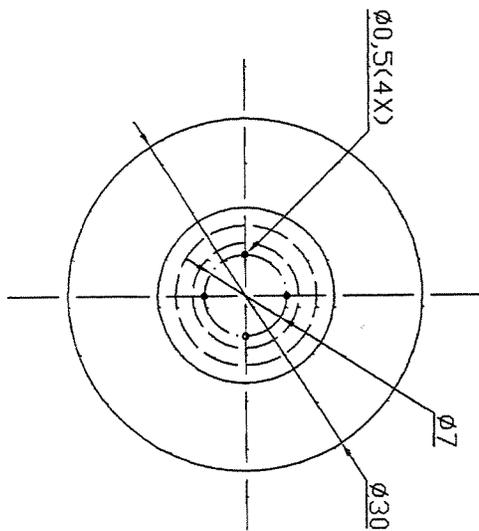
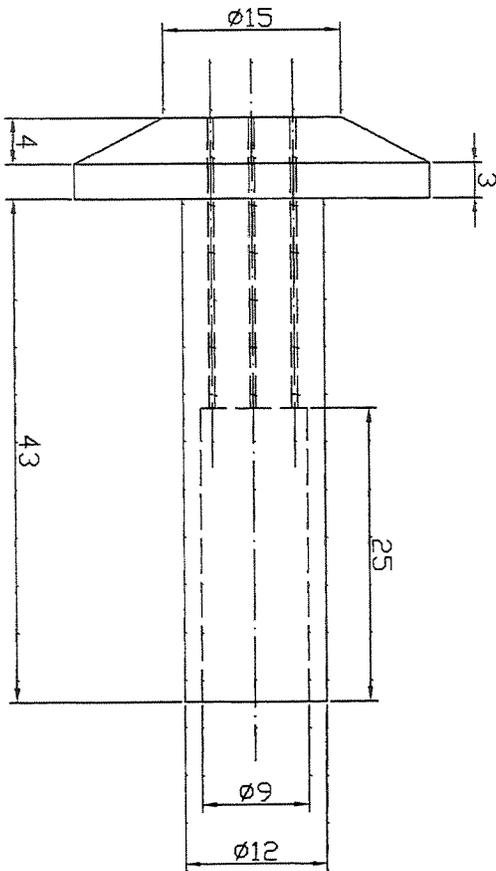
DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SO LAND	DES-28
ESC: 3:1	ISOLADOR DE TEFLON	



DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOLAND	DES-29
ESC.: 2:1	BUCHA DE ACOPPLAMEN	



DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOLAND	DES-30
ESC.: 2:1	BUCHA ACDPL.	TERMDP



DEMA/FEM/UNICAMP		
02/04/2001	SOL AND	DES-31
ESCA: 2:1	BUCHA DO TERMOPIAR	