

ANA PAOLA VILLALVA BRAGA

ESTUDO DO SISTEMA Al-C-Ni VISANDO O APRIMORAMENTO DO  
BANCO DE DADOS *NICRALC* PARA O SISTEMA Al-C-Cr-Ni

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo.

São Paulo

2007

ANA PAOLA VILLALVA BRAGA

ESTUDO DO SISTEMA Al-C-Ni VISANDO O APRIMORAMENTO DO  
BANCO DE DADOS *NICRALC* PARA O SISTEMA Al-C-Cr-Ni

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo

Área: Engenharia de Materiais

Orientador: Hélio Goldenstein

São Paulo

2007

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Santo Expedito e a São Longuinho pelas graças alcançadas.

E ao CNPq, pela concessão da Bolsa de Iniciação Científica. Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que sempre incentivaram meus estudos e minha paixão pelo curso de Engenharia de Materiais.

Ao Prof. Hélio Goldenstein, que me acolheu quando despertei interesse pela pesquisa e sempre distribuiu ajuda e paciência quando recorri a ele. Aos colegas e funcionários do laboratório, fundamentais para o andamento do trabalho.

Ao meu pai Edson e minha amada mãe Maria de Lourdes, fonte de amor e tranquilidade durante toda a minha vida e, principalmente, durante os momentos de estresse e desilusão. Obrigada pelo suporte financeiro durante o período em que não pude cumprir com muitas obrigações dentro de casa. À minha irmã Marcela, por mostrar que minha paciência pode sempre ser superada.

Ao meu namorado Rafael, que me acompanhou no último ano, sempre me incentivando a estudar e a pesquisar, demonstrando interesse pela minha vida profissional.

Aos meus gatos Robinho, Gatona e Jacaré, por servirem sempre de descarga emocional.

Aos amigos do CEAE Aclimação Nilton, Sueli, Ricardo, Mara, Marilda, Monique, Rafael, Tatiana e tantos outros, que me acompanham no trabalho de reforma íntima e auxílio mútuo.



orque o Reino dos Céus é semelhante a um pai de família que saiu de manhã cedo para contratar trabalhadores para a sua vinha. Depois de combinar com os trabalhadores um denário por dia, mandou-os para a vinha. Tornando a sair pela hora terceira, viu outros que estavam desocupados e disse-lhes: "Ide, também vós para a vinha, e eu vos darei o que for justo". Eles foram. Tornando a sair pela sexta hora e pela hora nona, fez a mesma coisa. Saindo pela hora undécima, encontrou outros que ali estavam e disse-lhes: "Porque ficais aí o dia inteiro desocupados? Responderam: "Porque ninguém nos contratou". Disse-lhes: "Ide, também vós, para a vinha". Chegada a tarde, disse o dono da vinha ao seu administrador: "Chama os trabalhadores e paga-lhes o salário começando pelos últimos até aos primeiros. Vindo os da hora undécima, receberam um denário cada um. E vindo os primeiros, pensaram que receberiam mais, mas receberam um denário cada um também eles. Ao receber, murmuravam contra o pai de família, dizendo: Estes últimos fizeram uma hora só e tu os igualastes a nós, que suportamos o peso do dia e o calor do sol". Ele então disse a um deles: "Amigo, não fui injusto contigo. Não combinaste um denário? Toma o que é teu e vai. Eu quero dar a este último o mesmo que a ti. Não tenho o direito de fazer o que eu quero com o que é meu? Ou o teu olho é mau porque eu sou bom? Assim, os últimos serão os primeiros, e os primeiros serão os últimos".

# ÍNDICE

RESUMO.....	13
ABSTRACT .....	14
INTRODUÇÃO .....	15
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
1.1. Aluminetos de níquel e fases relacionadas .....	17
1.1.1. Ni <sub>3</sub> Al ( $\gamma'$ ) .....	17
1.1.2. NiAl ( $\beta$ ) .....	19
1.2. Diagramas binários e dados termodinâmicos .....	20
1.2.1. Al-C .....	21
1.2.2. Al-Ni .....	22
1.2.3. Ni-C .....	23
1.2.4. Al-C-Ni .....	23
1.3. Solubilidade do carbono no níquel .....	25
1.4. Solubilidade do carbono no sistema Ni-Al .....	26
1.5. Ferros fundidos .....	29
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4. CONCLUSÃO.....	59
5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	60
6. BIBLIOGRAFIA.....	61
APÊNDICE A – FOTOGRAFIAS EM MEV.....	65
A.1. Amostra 01 .....	65
A.2. Amostra 02 .....	66
A.3. Amostra 03 .....	67
A.4. Amostra 04 .....	68
A.5. Amostra 05 .....	69
A.6. Amostra 06 .....	70
A.7. Amostra 07 .....	71
A.8. Amostra 08 .....	72
A.9. Amostra 09 .....	73
A.10. Amostra 10 .....	74

A.11. Amostra 11 .....	75
A.12. Amostra 12 .....	76
Anexo B – Cálculo do diagrama Ni-C .....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases Ni-Al (wt%).	17
Figura 2: Estrutura CFC L12 do Ni <sub>3</sub> Al. Os átomos de alumínio ocupam os vértices do cubo e os átomos de níquel ocupam os centros das faces.	18
Figura 3: Variação do limite de escoamento com a temperatura de ensaio para ligas NICRALC submetidas a tratamento térmico (24h 1200°C + 24h a 760°C) e uma liga no estado bruto de deposição.	19
Figura 4: Estrutura cristalina do NiAl. Os átomos de alumínio ocupam o centro dos cubos e os átomos de níquel ocupam os vértices.	20
Figura 5: Diagrama de fases Al-C, segundo o banco de dados SGTE (% molar).	21
Figura 6: Diagrama de fases Al-Ni, segundo o banco de dados SGTE (% molar).	22
Figura 7: Diagrama de fases C-Ni, segundo o banco de dados SGTE (% molar).	23
Figura 8: Seções isotérmicas calculadas do diagrama Al-C-Ni a (a) 900, (b) 1000 e (c) 1300°C.	25
Figura 9: Dados de solubilidade de C em Ni em g/100g, em função da temperatura (em °C).	26
Figura 10: Ferro fundido cinzento com matriz ferrítica.	30
Figura 11: Ferro fundido nodular com matriz ferrítica.	30
Figura 12: (a) Representação esquemática da estrutura de duas grafitas vermiculares típicas. Esquerda: crescendo a partir da lamela. Direita: crescendo a partir de um nódulo. (b) Início da transformação de uma grafita esferoidal em vermicular.	32
Figura 13: Representação do modelo de cadinho de grafita utilizado na preparação das amostras.	33
Figura 14: Variação da temperatura durante a segunda fusão.	35
Figura 15: Diagrama de fases Ni-C calculado segundo o procedimento mostrado no Anexo B.	36
Figura 16: Aumento da precisão do diagrama de fases anterior, no ponto de interesse. Lê-se o valor de composição 0,114 at%C.	37
Figura 17: O mesmo que a figura anterior, para a porcentagem mássica.	37

Figura 18: Amostra 01, bruta de solidificação. Imagem de microscopia óptica indicando grafita lamelar primária e matriz monofásica ( $\beta$ ). Aumento: 200X.....	39
Figura 19: Amostra 02, bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (BSE) mostrando matriz de $\gamma'$ e eutético ternário $\gamma/\gamma'$ /grafita, além de lamelas grossas de grafita primária. Aumento: 1000X.....	40
Figura 20: Amostra 03, bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (BSE) mostrando matriz de $\gamma'$ e eutético ternário $\gamma/\gamma'$ /grafita, além de lamelas grossas de grafita primária. Aumento: 1000X.....	41
Figura 21: Amostra 04, bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando matriz uniforme de $\gamma$ e grafita primária (lamelas grossas) e secundária (lamelas finas e delgadas). Aumento: 500X.....	42
Figura 22: Amostra 05 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando uma gota fria. Matriz de fase $\gamma$ , com grafita primária e secundária. Aumento: 350X.....	43
Figura 23: Amostra 06 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados, mostrando matriz de $\gamma$ com grafita primária e secundária. Aumento: 500X.....	44
Figura 24: Amostra 07 bruta de solidificação. Matriz monofásica de $\gamma$ , com em lamelas finas e grossas de grafita secundária e primária, respectivamente. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Aumento: 200X.....	45
Figura 25: Amostra 08 bruta de solidificação. Imagem de microscópio óptico mostrando a transição entre a região de grafita nodular e a de grafita lamelar muito fina. Aumento: 50X. ....	46
Figura 26: Amostra 09 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando matriz de $\gamma'$ , grafita lamelar grossa e o ternário $\gamma'/\gamma$ /grafita, porém com poucas lamelas de grafita. Aumento: 1000X.....	47

Figura 27: Amostra 10 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando a matriz de $\gamma'$ com pequena formação de fase $\beta$ e grafita secundária próxima à fase $\beta$ . Aumento: 500X. ....	48
Figura 28: Amostra 11 bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados mostrando estrutura dendrítica com presença de fases $\gamma'$ (clara) e $\beta$ (escura). Presença de grafita apenas em regiões trifásicas $\gamma'/\beta$ /grafita. Aumento: 500X.....	49
Figura 29: Amostra 12 bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados mostrando estrutura dendrítica com presença de fases $\gamma'$ (clara) e $\beta$ (escura). Presença de grafita em regiões trifásicas $\gamma'/\beta$ /grafita. Aumento: 500X. ....	50
Figura 30: Difração de raios-X realizada na amostra 01, da Série I. Os principais picos identificados geram a suspeita de presença de fases $\beta$ e grafita.....	51
Figura 31: Amostra 11, antes do tratamento térmico de solubilização a 1000°C. A microestrutura é uma distribuição uniforme de fases $\beta$ e $\gamma'$ . Aumento: 500X. ...	53
Figura 32: Amostra 11, após reação sofrida durante o tratamento térmico 1000°C por 24 h. Nota-se claramente a transformação de fase $\beta$ em $\gamma'$ +poros, conservando o contorno anterior. Imagens de microscopia óptica, sem ataque. Aumento: (a) 500X, (b) 500X e (c) 250X.....	54
Figura 33: Medidas de fração mássica de níquel, alumínio e carbono realizadas por WDS nas amostras 04, 07, 08, 11 e 12, após tratamento térmico 1000°C por 24 h. As cores acompanham os dados da tabela 3, segundo o tipo de estrutura cristalina: FCC_A1 (verde), FCC_L12 (azul) e B2 (vermelho). ....	55
Figura 34: Amostra 01, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\beta$ (Ni-0,25Al). Aumento: 500x. ....	65
Figura 35: Amostra 02, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni-0,07Al). Aumento: 500x. ....	66
Figura 36: Amostra 03, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fases $\gamma$ (Ni-0,07Al – clara) e $\gamma'$ (Ni-0,12Al – escura). Aumento: 500x. ....	67

Figura 37: Amostra 04, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni-0,03Al). Aumento: 500x. ....	68
Figura 38: Amostra 05, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni-0,02Al). Aumento: 500x. ....	69
Figura 39: Amostra 06, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni). Aumento: 500x. ....	70
Figura 40: Amostra 07, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni-0,02Al). Aumento: 500x. ....	71
Figura 41: Amostra 08, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma$ (Ni). Aumento: 500x. ....	72
Figura 42: Amostra 09, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fases $\gamma$ (Ni-0,07Al – clara) e $\gamma'$ (Ni-0,12Al – escura). Aumento: 500x. ....	73
Figura 43: Amostra 10, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma'$ (Ni-0,14Al – clara) e $\beta$ (Ni-0,23Al – escura). Aumento: 2000x. ....	74
Figura 44: Amostra 11, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma'$ (Ni-0,14Al – clara) e $\beta$ (Ni-0,21Al – escura). Formação de poros de Kirkendall devido à transformação de $\beta$ em $\gamma'$ durante a solubilização. Aumento: 500x. ....	75
Figura 45: Amostra 12, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase $\gamma'$ (Ni-0,15Al – clara) e $\beta$ (Ni-0,22Al – escura). Aumento: 500x. ....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição nominal das ligas fundidas. ....	34
Tabela 2: Composições das amostras 1 a 12. ....	52
Tabela 3: Medidas de fração mássica de níquel, alumínio e carbono realizadas por WDS nas amostras 04, 07, 08, 11 e 12, após tratamento térmico 1000°C por 24 h. As cores acompanham os dados do gráfico da figura 33, segundo o tipo de estrutura cristalina: FCC_A1 (verde), FCC_L12 (azul) e B2 (vermelho). ....	55
Tabela 4: Medidas de solubilidade de carbono na amostra 11, antes (regular) e depois (itálico) do tratamento térmico de solubilização a 1000°C por 24 horas.	56
Tabela 5: Frações volumétricas de fase medidas por metalografia quantitativa. ....	56
Tabela 6: Medições percentagem mássica de carbono por combustão. ....	57
Tabela 7: Resumo dos dados experimentais. Frações de fases (vol%) e composições (wt%). ....	58

## RESUMO

Este projeto visa à obtenção de dados termoquímicos para o sistema Alumínio-Carbono-Níquel. Os dados termoquímicos objetivados são relativos à solubilidade de carbono nas fases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  e  $\beta$ . Estes dados serão utilizados para o desenvolvimento de um banco de dados eficaz para o sistema Al-C-Cr-Ni, com cromo, para possibilitar o projeto de ligas da família NICRALC. Foram preparadas 12 amostras de ligas Ni-Al-C, variando-se a proporção Ni/Al e fundindo-as em cadinhos de grafita pura. Todo o carbono existente nas ligas provém da dissolução da grafita dos cadinhos até a saturação do líquido. As amostras brutas de solidificação foram analisadas em MO e MEV, por EDS e então solubilizadas a 1000°C por 24 horas. Novamente, as composições de Ni e Al foram medidas por EDS e a solubilidade de C em algumas ligas foi medida por WDS. Novos resultados de teor de carbono foram também obtidos por análise química via combustão. Metalografia quantitativa foi usada para medir as frações volumétricas das fases estáveis após o tratamento térmico. À obtenção deste banco de dados soma-se a busca do grupo de pesquisa pela calha eutética do sistema Al-C-Cr-Ni, a qual possibilitará a viabilização comercial das ligas da família NICRALC, visto os elevados pontos de fusão das ligas desta família e as melhores propriedades verificadas nas ligas eutéticas.

Palavras-chave: intermetálicos; metalografia; NICRALC; solubilidade de carbono.

## ABSTRACT

This project aims to obtain thermochemical data for the system Aluminum-Carbon-Nickel. The thermochemical data aimed are related to the solubility of carbon on the  $\gamma$ ,  $\gamma'$  e  $\beta$  phases. This data will be used for the development of an efficient database for the Al-C-Cr-Ni system, with chrome, to enable the project of alloys of the NICRALC family. 12 samples were prepared with Ni-Al alloys, varying the proportion of Ni/Al and casting them into graphite crucibles, until the saturation of the liquid. The as-cast samples were analyzed in OM and SEM, by EDS and then solubilized at 1000°C for 24 hours. Again, the compositions of Ni and Al were measured by EDS and the C solubility in some samples were measured by WDS. New results of carbon concentration were obtained by chemical analysis by combustion. Quantitative metallography was used to measure the volumetric fractions of the stable phases after the thermal treatment. To the obtaining of this database, sums the search of the research group for the eutectic trough of the Al-C-Cr-Ni system, which will make possible the commercialization of alloys on the NICRALC family, given the high fusion points of the alloys on this family and the better properties verified on eutectic alloys.

Keywords: intermetallics, metallography, NICRALC; carbon solubility.

# INTRODUÇÃO

No fim da década de 80 e início da de 90, o grupo do Prof. C. T. Liu do Oak Ridge National Laboratory propôs a utilização de ligas com estrutura baseada em  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $L_{12}$ ) como alternativa a ligas convencionais refratárias<sup>[1]</sup>. A partir de 1994, o grupo do Prof. H. Goldenstein tem pesquisado ligas semelhantes às propostas pelo grupo de Oak Ridge, porém com elevados teores de Cr e C, batizadas de NICRALC. Em 2003, Silva, Y.S realizou cálculos do diagrama de fases do sistema Al-C-Cr-Ni utilizando o software ThermoCalc, através de dados obtidos por análise química, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, micro-análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de raios X de amostras polidas e de resíduos de extração de precipitados e análise térmica diferencial (DTA).<sup>[2]</sup> Em 2006, Silva, W.S. avaliou as propriedades mecânicas em elevadas temperaturas (compressão e dureza), tenacidade à fratura na temperatura ambiente, comportamento tribológico (cavitação, abrasão, deslizamento e erosão) e a resistência à oxidação ao ar e à carburação em atmosfera redutora, em temperaturas elevadas, de ligas NICRALC fundidas<sup>[3]</sup>.

Dentro deste programa de pesquisa, este projeto visa à obtenção de dados termoquímicos para o sistema Al-C-Ni. Os dados termoquímicos objetivados são relativos à solubilidade de carbono nas fases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  e  $\beta$ . Estes dados serão utilizados para o desenvolvimento de um banco de dados eficaz para o sistema Al-C-Cr-Ni, para possibilitar o projeto de ligas da família NICRALC. Um banco de dados termodinâmicos eficaz para o projeto de ligas permite a redução de tempo de ensaios e dimensionamento de ligas, através da possibilidade de estimar as propriedades da liga desejada. À obtenção deste banco de dados soma-se a busca do grupo de pesquisa pela calha eutética do sistema Al-C-Cr-Ni, a qual possibilitará a viabilização comercial das ligas da família NICRALC, visto os elevados pontos de fusão das ligas desta família e as melhores propriedades verificadas nas ligas eutéticas.

De acordo com uma definição simples, intermetálicos são compostos de metais cujas estruturas cristalinas são diferentes daquelas dos metais constituintes, e, portanto fases intermetálicas e ligas ordenadas estão incluídas. Durante os últimos vinte anos os intermetálicos têm sido de enorme, e ainda crescente, interesse na ciência e tecnologia de materiais com respeito às aplicações em altas temperaturas,

e espera-se desenvolver uma nova classe de materiais estruturais com base em intermetálicos. Os intermetálicos se formam porque a força de ligação entre os átomos diferentes é maior do que a força entre os átomos idênticos. Logo, os intermetálicos formam estruturas cristalinas particulares com distribuições atômicas ordenadas nas quais os átomos estão cercados preferencialmente por átomos diferentes<sup>[4]</sup>.

Na revisão bibliográfica que se segue procura-se apresentar os intermetálicos de alumínio (aluminetos), por serem as fases presentes em maior quantidade nas ligas de interesse nesse estudo. Em seguida são mostrados os diagramas binários Al-C, Al-Ni e C-Ni, além de diagramas Al-C-Ni obtidos através de cálculos *ab initio*. Então se discute a solubilidade do C no elemento majoritário das ligas, o níquel, e as alterações do sistema quando se passa a estudar o diagrama Ni-Al-C, a partir de cálculos termodinâmicos e outros experimentos já realizados anteriormente. Finalmente, apresenta-se uma comparação entre os binários Ni-C e o Fe-C.

Os objetivos desse trabalho são obter ligas de diferentes composições Ni-Al-C, para medir a solubilidade do carbono nas fases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  e  $\beta$  desse sistema, a fim de acrescentar dados de solubilidade ao banco de dados termodinâmicos NICRALC, voltado ao sistema Ni-Cr-Al-C.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Aluminetos de níquel e fases relacionadas

A figura 1 mostra o diagrama de fases Ni-Al mais aceito atualmente, no qual os números nas linhas dos diagramas estão identificando as fases de campos bifásicos e sua legenda está à direita do diagrama. L12 é solução sólida de Ni desordenado, L12#2 é Ni<sub>3</sub>Al ordenado e bcc\_B2 é a fase NiAl. Um diagrama de compreensão mais simples é mostrado no item 1.2.2.<sup>[2]</sup>

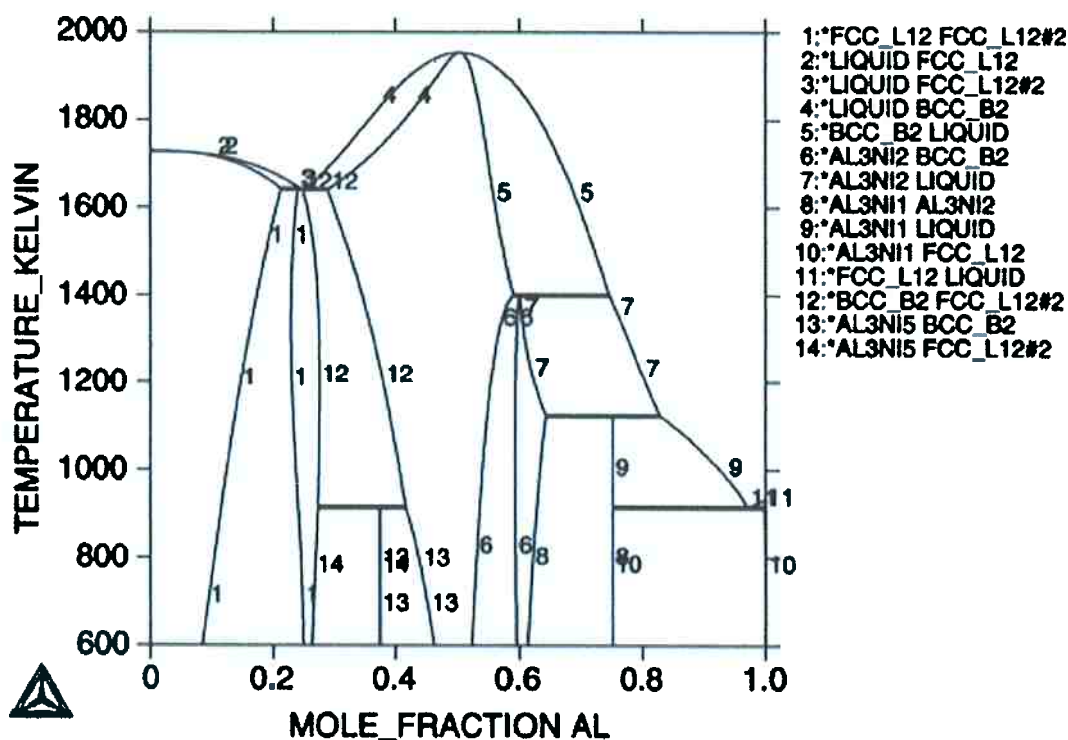


Figura 1: Diagrama de fases Ni-Al (wt%)<sup>[2]</sup>.

### 1.1.1. Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ )

Ni<sub>3</sub>Al, chamado de fase  $\gamma'$ , é o intermetálico mais estudado e conhecido porque ele tem sido usado como fase fortificante em superligas por muito tempo, e porque seus problemas de ductilidade podem ser superados, i.e. ele pode ser "ductilizado" por microligas com boro. O alumineto de níquel Ni<sub>3</sub>Al – conhecido como a fase  $\gamma'$  – cristaliza com a estrutura cúbica L1<sub>2</sub>, a qual resulta da ordenação da estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c) (figura 2). Desvios na estequiometria são acom-

dados primeiramente por defeitos de antisítios. O  $\text{Ni}_3\text{Al}$  funde incongruentemente a cerca de  $1383^\circ\text{C}$  para formar fase Ni-Al líquida e Ni-Al sólido c.f.c desordenado, periteticamente. Além disso, há um equilíbrio eutético a  $1380^\circ\text{C}$  com o Ni-Al nas fases B2 e líquida.

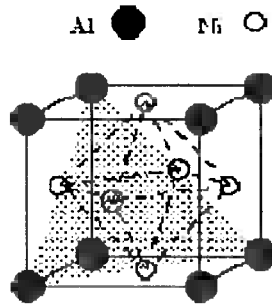


Figura 2: Estrutura CFC  $L1_2$  do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Os átomos de alumínio ocupam os vértices do cubo e os átomos de níquel ocupam os centros das faces.

O  $\text{Ni}_3\text{Al}$  é geralmente estável, i.e. ordenado, até o ponto de fusão, de acordo com a maioria dos investigadores, o que pode, no entanto, ser verdadeiro apenas próximo à composição estequiométrica uma vez que há indicações de que a temperatura crítica de ordenação pode ser levemente mais baixa do que a temperatura de fusão do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  com excesso de Ni. Pode-se obter  $\text{Ni}_3\text{Al}$  desordenado por moagem de alta energia.

Ligas que têm em torno de 8,0 at% de Cr substituindo 4 at% de Al da composição do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , quando acrescidas de pequenas quantidades de Hf, Zr, Mo e Ti aumentam a resistência mecânica a altas temperaturas por endurecimento por solução sólida. Recentemente foi anunciado o início da produção de peças fundidas de ligas baseadas em  $\text{Ni}_3\text{Al}$  como uma alternativa às ligas ferrosas resistentes ao calor da série H, como ASTM HK e HH.<sup>[2]</sup>

### *Anômala dependência da temperatura da tensão de escoamento*

O fluxo plástico do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tem sido estudado em muitos detalhes por muitos autores. A característica excepcional é a dependência positiva – anômala – da tensão de escoamento em relação à temperatura. Entre a temperatura ambiente e cerca de  $700^\circ\text{C}$  a tensão de escoamento aumenta com o aumento da temperatura para atingir um máximo e somente a temperaturas mais altas o amolecimento normal ocorre. A

figura 3 mostra a variação do limite de escoamento com a temperatura de ensaio para ligas NICRALC.

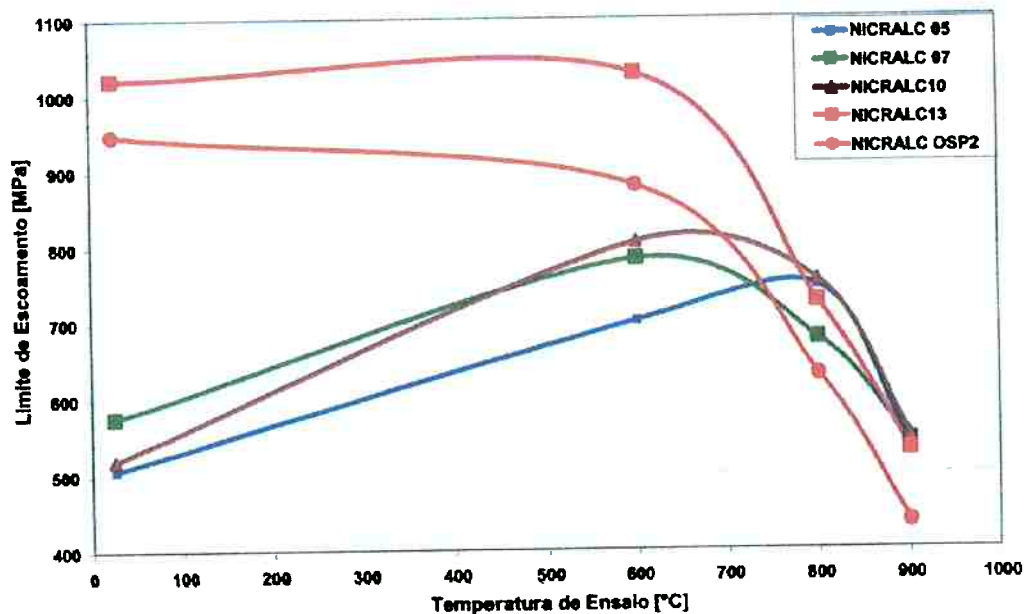


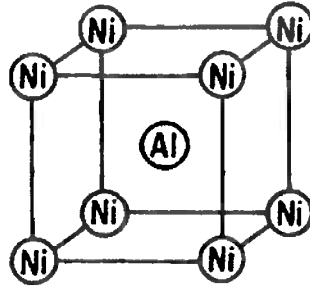
Figura 3: Variação do limite de escoamento com a temperatura de ensaio para ligas NICRALC submetidas a tratamento térmico (24h 1200°C + 24h a 760°C) e uma liga no estado bruto de deposição<sup>[3]</sup>.

Os resultados anômalos da anisotropia da energia e da mobilidade das discordâncias em hélice do super-reticulado determinam a deformação plástica do Ni<sub>3</sub>Al. As discordâncias em hélice podem se dividir em planos {111} e {010}. A discordância em {010} é sésil e a discordância em {111} é glíssil. As discordâncias sésseis agem como obstáculos e aumentam o rápido fortalecimento com o aumento da tensão de escoamento.

### 1.1.2. NiAl ( $\beta$ )

O NiAl, chamada de fase  $\beta$ , é o melhor exemplo conhecido de intermetálicos com uma estrutura cúbica B2, que forma um dos maiores grupos de intermetálicos. A figura 4 mostra a estrutura cristalina de  $\beta$ . Os átomos de alumínio ocupam o centro dos cubos e os átomos de níquel ocupam os vértices. Como é ilustrado pelo diagrama de fases da figura 1, a fase NiAl tem um alcance estendido de homogeneidade e funde congruentemente a cerca de 1640°C para a composição estequiométrica de 50 at% Al. Esse ponto de fusão é maior que o dos elementos constituintes, o que

indica uma ligação forte entre o Ni e o Al e uma correspondente alta estabilidade da fase com uma forte tendência para o ordenamento atômico.



**Figura 4: Estrutura cristalina do NiAl. Os átomos de alumínio ocupam o centro dos cubos e os átomos de níquel ocupam os vértices**

## 1.2. Diagramas binários e dados termodinâmicos

Os itens a seguir mostram diagramas de fases binários e ternários dos elementos envolvidos nesse trabalho (Al, C e Ni), baseados em dados do banco de dados SGTE<sup>[5]</sup>. O item 1.2.4 mostra isotermas calculadas a 1300, 1000 e 900°C, através de modelamento termodinâmico<sup>[6,7]</sup>.

### 1.2.1. Al-C

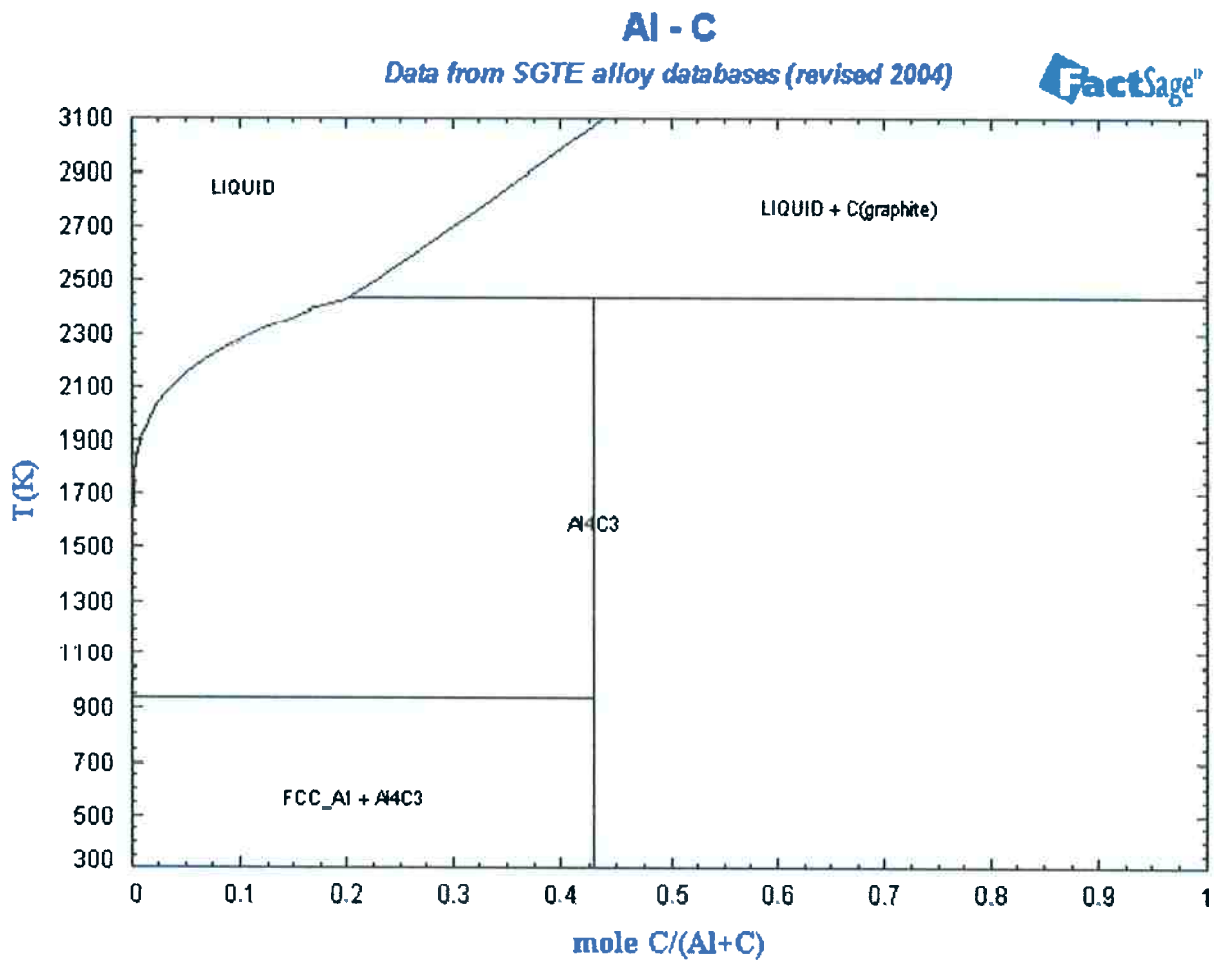


Figura 5: Diagrama de fases Al-C, segundo o banco de dados SGTE (% molar)<sup>[6]</sup>.

As fases presentes no diagrama da figura 5 são:

FCC\_A1

$\text{Al}_4\text{C}_3$

Líquido

C(grafita)

## 1.2.2. Al-Ni

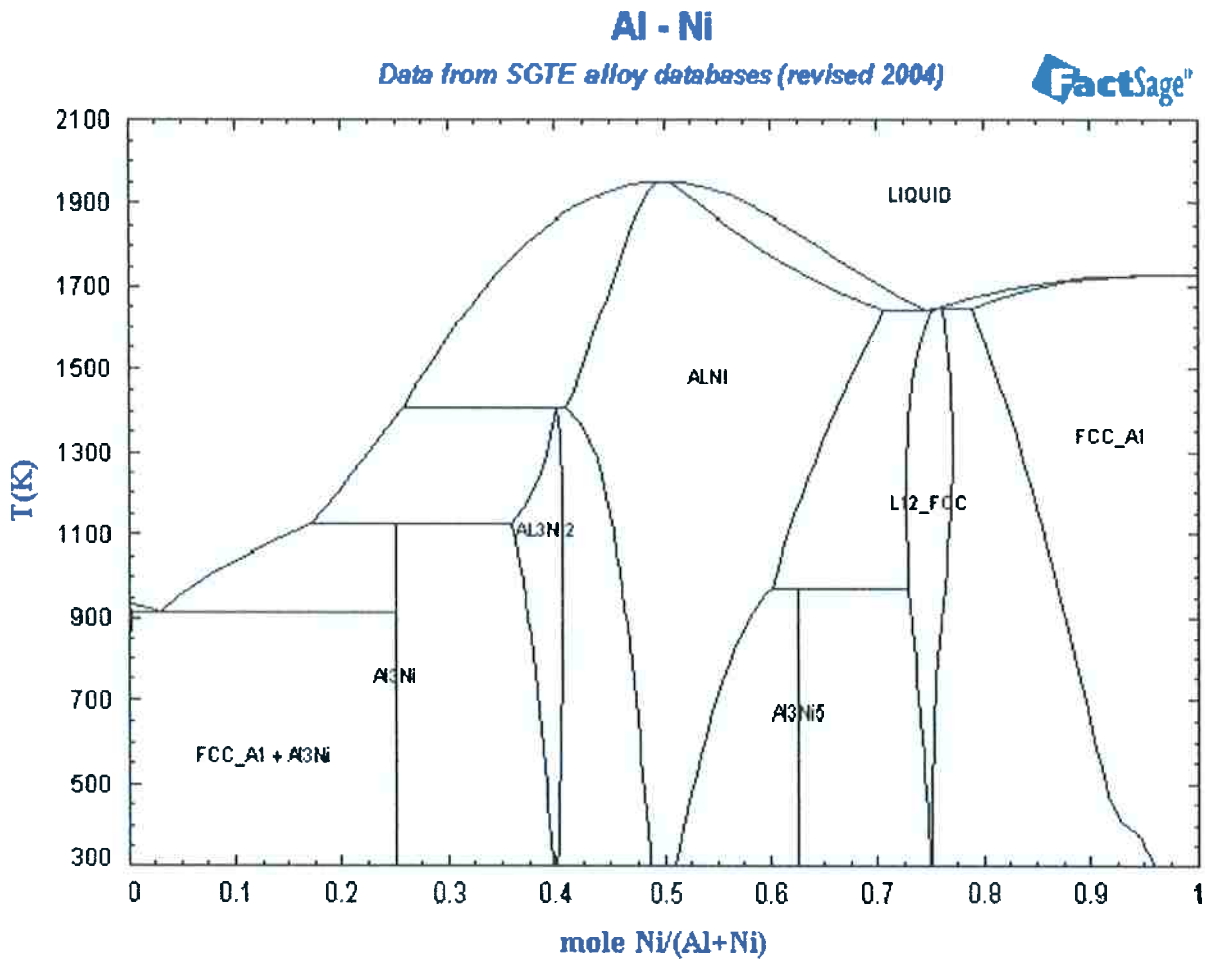


Figura 6: Diagrama de fases Al-Ni, segundo o banco de dados SGTE (% molar)<sup>[6]</sup>.

As fases presentes no diagrama da figura 6 são:

- FCC\_A1
- Al3Ni
- Al3Ni2
- AlNi –  $\beta$
- Al3Ni5
- L12\_FCC –  $\gamma'$
- FCC\_A1 –  $\gamma$
- Líquido

### 1.2.3. Ni-C

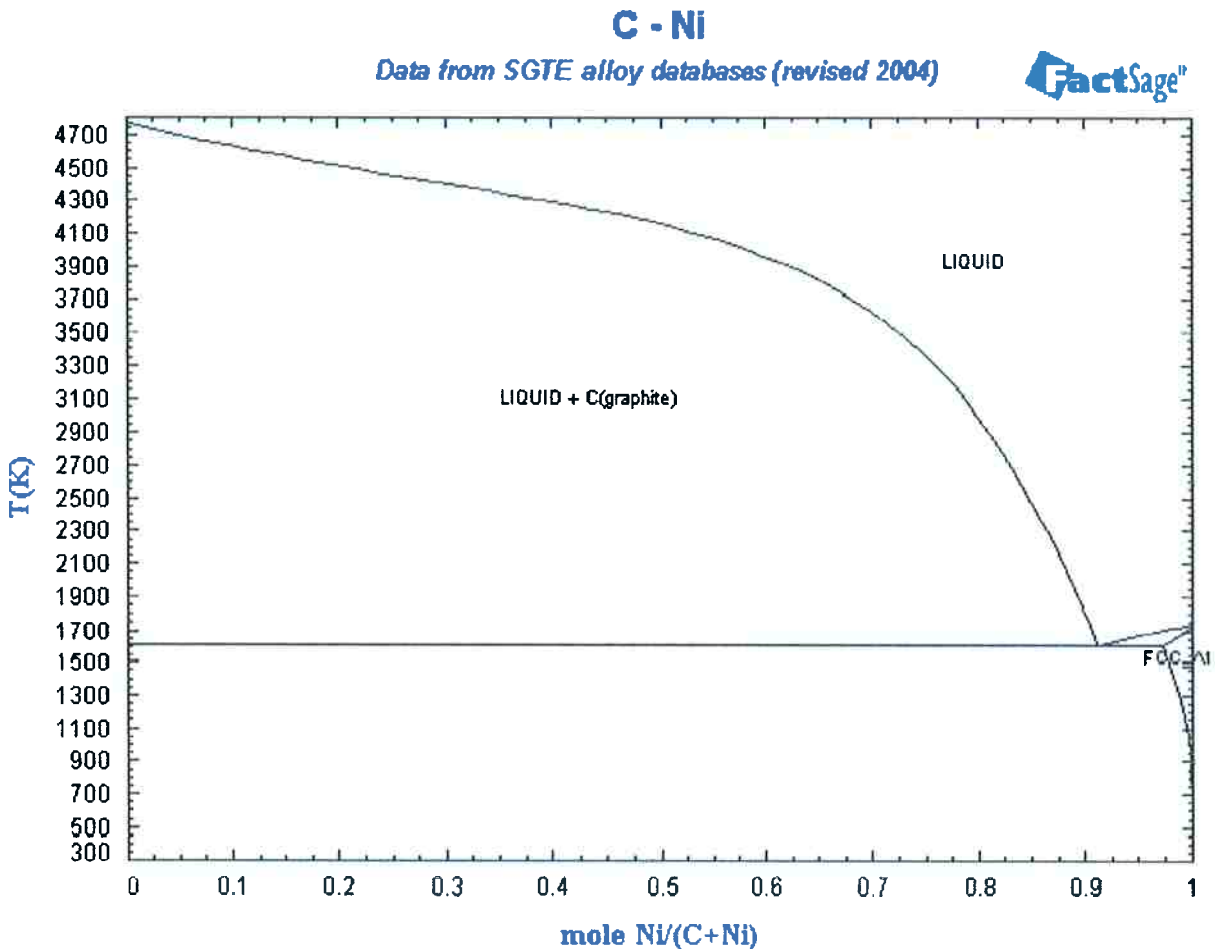


Figura 7: Diagrama de fases C-Ni, segundo o banco de dados SGTE (% molar)<sup>[6]</sup>.

As fases presentes no diagrama da figura 7 são:

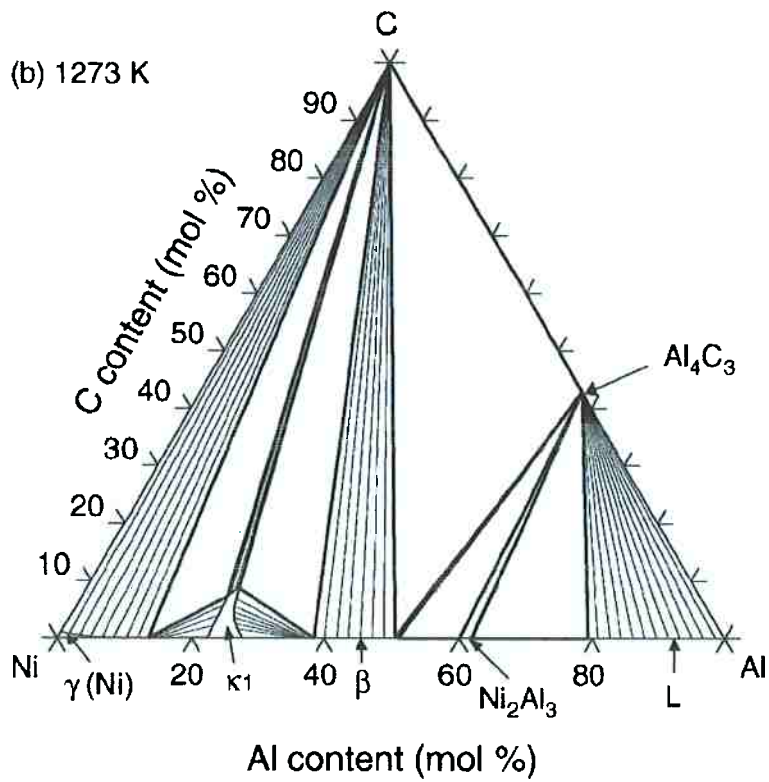
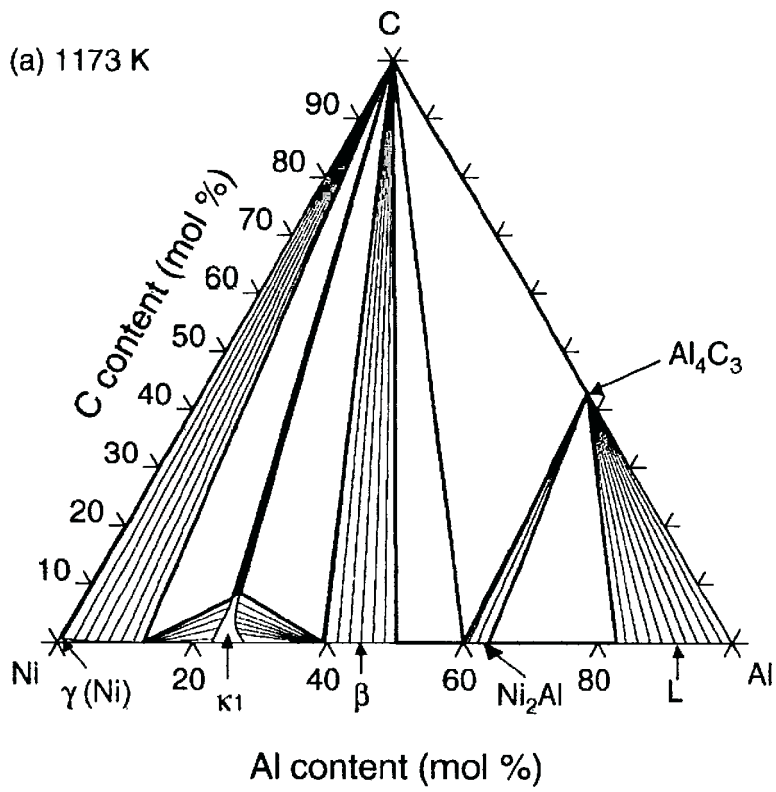
Líquido

C(grafita)

FCC\_A1 –  $\gamma$

### 1.2.4. Al-C-Ni

Em 2004, Ohtani, Yamano e Hasebe fizeram a análise termodinâmica dos sistemas Co-Al-C e Ni-Al-C incorporando cálculos energéticos *ab initio* na aproximação CALPHAD<sup>[6,7]</sup>. A figura 8 mostra os diagramas calculados nas seções isotérmicas a 1300, 1000 e 900°C. Seria útil um aprimoramento desses diagramas através de dados experimentais de solubilidade de carbono das fases presentes em cada isoterma. É nesse ponto que este trabalho se torna importante.



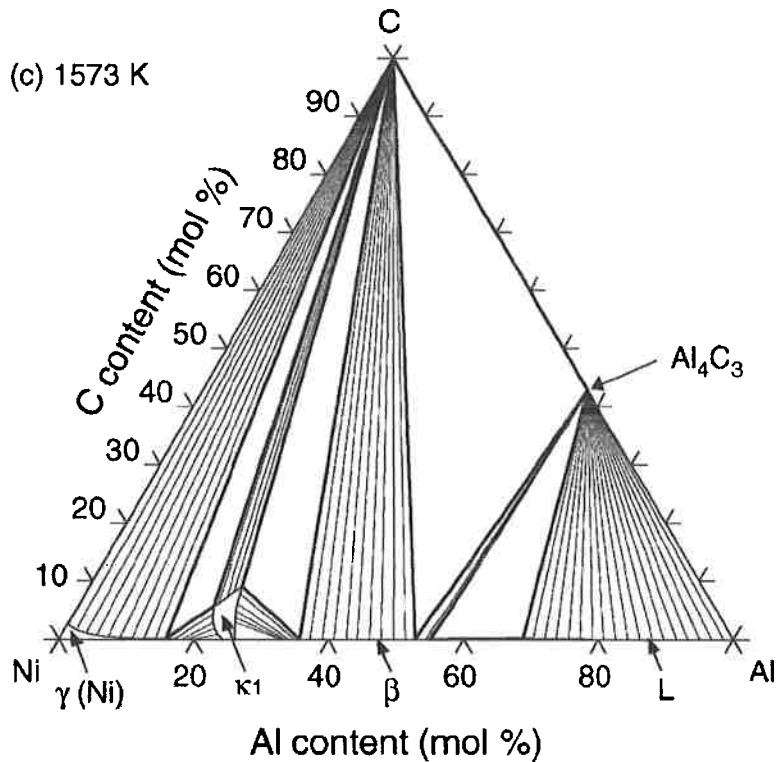


Figura 8: Seções isotérmicas calculadas do diagrama Al-C-Ni a (a) 900, (b) 1000 e (c) 1300°C<sup>[6]</sup>.

### 1.3. Solubilidade do carbono no níquel

Estudos metalúrgicos do sistema níquel-carbono foram revisados experimentalmente. O carboneto  $\text{Ni}_3\text{C}$ , que é o único composto conhecido, não é estável entre cerca de 400°C e 1600°C. Um eutético ocorre a 2.2 wt% C e 1315°C. A solubilidade do carbono no sólido àquela temperatura é dado como cerca de 0,55%. Lander et al. estudaram a solubilidade na faixa de temperatura de interesse.<sup>[8]</sup>

Para tal, utilizaram folhas de 5 mm de espessura de liga de níquel DH-499 (99,9+ %), que foram aquecidas em hidrogênio por duas horas a 1000°C e depois à temperatura experimental, em uma mistura de 75%  $\text{H}_2$  – 25%  $\text{CH}_4$  por uma hora (exceto a amostra a 708°C, que foi aquecida por sete horas). O filme fino superficial produzido pelo segundo aquecimento foi removido por ataque ácido. As concentrações de carbono foram determinadas por queima em oxigênio puro e o dióxido de carbono foi coletado e medido.

Desse modo, foi obtida uma curva (figura 9) de solubilidade em g/100g em função de  $1000/T$  (1/K), a partir da qual se pode determinar a curva:

$$\ln S = 2,480 - 4880/T. \quad (1)$$

onde S é a solubilidade e T é a temperatura.

Calculando para a temperatura de 1000°C (1273 K),

$$S(1273 \text{ K}) = 0,26 \text{ wt}\%C.$$

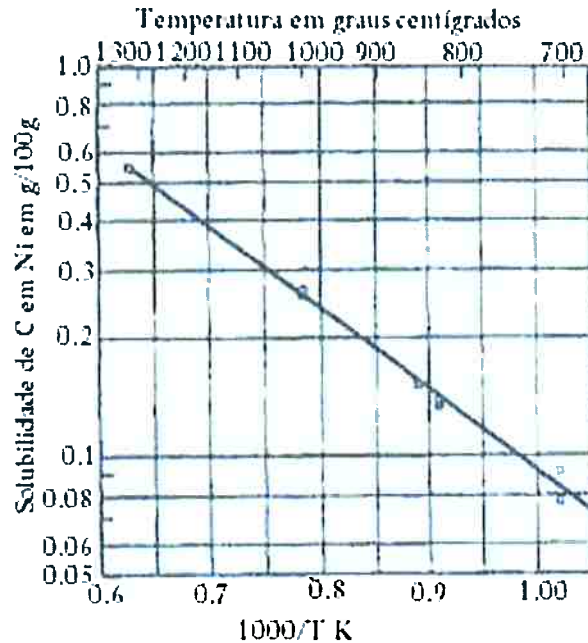


Figura 9: Dados de solubilidade de C em Ni em g/100g, em função da temperatura (em °C)<sup>[8]</sup>.

#### 1.4. Solubilidade do carbono no sistema Ni-Al.

Há muito tempo tem-se tentado descrever o ternário Ni-Al-C, porém até hoje não há disponibilidade de dados concisos a respeito da solubilidade do carbono nas diversas fases do sistema Ni-Al.

Em 1982, Schuster e Nowotny<sup>[9]</sup> produziram 70 ligas a partir de níquel, alumínio e carbono em pó. As misturas apropriadas foram prensadas e fundidas sob argônio puro. Corpos de prova foram examinados por metalografia e difratometria de raios-X, além de ensaios de dureza Vickers. Baseados nos parâmetros de rede, comparados ao parâmetro de rede do cristal Ni<sub>3</sub>Al sem C, os autores determinaram a porcentagem de C em solução.

Alguns anos depois, Ansara<sup>[11, 12]</sup> utilizou o modelamento termodinâmico como instrumento para o desenvolvimento de um banco de dados metalúrgico que envolve cálculos de equilíbrios complexos, os quais requerem conhecimento das proprieda-

des termodinâmicas dos elementos, compostos e fases em solução. O desenvolvimento de um banco de dados deve cumprir os requisitos:

- O tipo de representação das propriedades termodinâmicas dos elementos e substâncias puras deve ser bem definido, não apenas nos seus estados estáveis, mas também nos estados metaestáveis.
- Para fases em solução, o comportamento termodinâmico é geralmente representado por diferentes modelos de maior ou menor complexidade. Para descrever sistemas de maior ordem obtidos por combinação de propriedades termodinâmicas de sistemas de menor ordem, é necessário usar o mesmo modelo ou modelos compatíveis para a mesma fase em todos os sistemas. Em particular, as propriedades termodinâmicas de sais fundidos, escórias e líquidos metálicos devem ser descritos pelo mesmo modelo.
- A informação contida em um banco de dados deve ser auto-consistente. Quando vários grupos colaboram com um banco de dados comum e acessam dados para sistemas multicomponentes, é necessário que os mesmos dados para substâncias e fases em solução para os sistemas de baixa ordem sejam usados pelos diferentes desenvolvedores.<sup>[10]</sup>

A entalpia molar  $H_m$  de mistura de uma solução binária simples pode ser escrita como:

$$H_m = nW(x - x^n) \quad (2)$$

O termo  $W$  é um parâmetro de interação independente da temperatura e  $n$  é um inteiro para a qual o máximo de  $H_m$  é em  $x > 0,5$ . A entropia de mistura de excesso tem a mesma forma, talvez com um valor diferente de  $n$ .

Para sistemas onde existe uma forte tendência de formação de compostos, precisa-se de dois parâmetros para expressar as tendências repulsiva e atrativa. A entalpia de mistura é então dada pela equação seguinte:

$$H_m = mW'(x - x^m) + nW''(x - x^n) \quad (3)$$

O modelo trifatorial, generalizado depois como modelo multifatorial para sistemas ternários, o qual expressa qualquer função de excesso, por exemplo a energia de Gibbs, como segue:

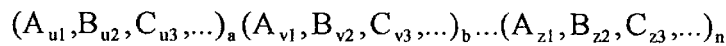
$$G_{xA,xB}^E = \sum_{l=1}^l \beta_{AB}^{(l)} f_{AB}^{(l)} G_{AB}^E(x_A^l, x_B^l) + \sum_{m=1}^{m'} \beta_{AC}^{(m)} f_{AC}^{(m)} G_{AC}^E(x_A^m, x_C^m) + \sum_{n=1}^{n'} \beta_{BC}^{(n)} f_{BC}^{(n)} G_{BC}^E(x_B^n, x_C^n) \quad (4)$$

onde  $G_{ij}^E$  é o valor da energia de Gibbs em excesso do sistema binário ij de composição  $x_i$  e  $x_j$ .

$\beta_{ij}^s$  é um número ( $0 \leq \beta_{ij}^s \leq 1$ ) que cumpre a seguinte condição:

$$\sum_{s=1}^s \beta_{ij}^s = 1$$

O uso do modelo de sub-reticulado baseado no modelo para soluções iônicas permite o tratamento de uma variedade de fases em solução. A fase em solução é representada pela fórmula geral:



onde  $u_i, v_j \dots$  e  $z_l$  são as frações de sítio dos diferentes constituintes em um dado subreticulado, com

$$\sum_i v_i = 1$$

Para fases sólidas, o número de sub-reticulados e as espécies (o que pode incluir lacunas ou íons) que os ocupam é geralmente obtido por informação estrutural. Por exemplo, a fase  $Ni_3Al$ , CFC- $L1_2$ , ordenada, conhecida como  $\gamma'$ :  $(Al, Ni)_3(Al, Ni)$

Juntamente com Dupin, Ansara começou a aplicar o modelamento termodinâmico às fases relacionadas ao sistema Al-Ni e Al-Cr-Ni<sup>[12-16]</sup>, que sofrem ordenamento para formar as fases  $\gamma'$  e  $\beta$  (B2).

No formalismo apresentado para os subreticulados, a constituição da fase é descrita pela fração de sítios dos constituintes em cada subreticulado,  $y_i'$  e  $y_i''$ .  $\Delta G_m^{SL, id}(y_i', y_i'')$  e  $\Delta G_m^{SL, xs}(y_i', y_i'')$ , respectivamente, representam a energia de Gibbs de mistura ideal. Os parâmetros de subreticulado são as energias de Gibbs de formação dos compostos estequiométricos,  $\Delta G_{ij}$ , e os parâmetros de interação,  $L_{i,jk}^{(v)}$ ,  $L_{ki,j}^{(v)}$ ,  $L_{i,j,k,l}$  e  $L_{li,j,k}$ . O subscrito de cada parâmetro indica a natureza das espécies interativas. Espécies do mesmo subreticulado são separadas por uma vírgula e aquelas em diferentes subreticulados são separadas por dois pontos. O inteiro  $v$  e os parâmetros  $L_{i,jk}^{(v)}$  representam a ordem da interação. Quando  $v=0$ , o parâmetro é designado como regular; se  $v=1$ , como sub-regular, etc.

Devido à simetria cristalográfica no caso da fase B2, as seguintes relações são introduzidas:

$$\Delta G_{ji} = \Delta G_{ij}, L_{ki,j}^{(w)} = L_{i,j,k}^{(w)}, L_{li,j,k} = L_{i,j,k,l} \text{ e } L_{k,li,j} = L_{i,j,k,l} \quad (5)$$

Essas relações implicam em  $(dG)_{y_i=y_i'} = 0$  para qualquer valor de  $y_i'$ . Elas garantem a estabilidade da fase desordenada. As propriedades termodinâmicas tanto das fases ordenadas como desordenadas podem, portanto ser modeladas com uma única expressão.

Inicialmente, a fase B2 foi modelada como (Al,Ni)(Ni,□), onde □ representa uma lacuna. A descrição simétrica deve ser (Al,Ni,□)(Al,Ni,□) sem mudar o comportamento termodinâmico da fase.

Como já foi dito anteriormente, em 2004, Ohtani, Yamano e Hasebe<sup>[6]</sup> fizeram a análise termodinâmica dos sistemas Co-Al-C e Ni-Al-C incorporando cálculos energéticos *ab initio* na aproximação CALPHAD. Os resultados do diagrama de fases ternário Co-Al-C foi comparado com o diagrama Ni-Al-C obtido pelo mesmo procedimento de cálculos *ab initio*. Na análise termodinâmica, foi tomado um cuidado especial ao calcular a expressão da energia livre para as estruturas L1<sub>2</sub> (Ni-Al) e E2<sub>1</sub> (Co-Al). Para tratar essas duas estruturas como uma solução contínua, a energia livre foi expressa usando o modelo de subreticulado (M,Al)<sub>3</sub>(Al,M)<sub>1</sub>(C,□)<sub>1</sub>. Por causa da falta de dados experimentais, as propriedades termodinâmicas da estrutura E2<sub>1</sub> foram calculadas usando o método FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

## 1.5. Ferros fundidos

É o termo genérico utilizado para as ligas ferro-carbono nas quais o conteúdo de carbono excede o seu limite de solubilidade na austenita na temperatura do eutético. A maioria dos ferros-fundidos contém no mínimo 2% de carbono, mais silício (entre 1 e 3%) e enxofre, podendo ou não haver outros elementos de liga<sup>[17]</sup>.

Os cinco tipos de ferros fundidos comercialmente existentes são o Cinzento, Dúctil, Maleável, Grafítico compacto e Branco. Todos estes tipos, exceto o Branco, são compostos de uma fase grafítica em uma matriz que pode ser ferrítica, perlítica, bainítica, martensítica temperada ou uma combinação destas.<sup>[17]</sup>

Durante este trabalho, foram encontradas duas formações típicas de grafita semelhantes aos ferros fundidos cinzento e nodular. As figuras 10 e 11 ilustram esses tipos de ferros fundidos:



Figura 10: Ferro fundido cinzento com matriz ferrítica.

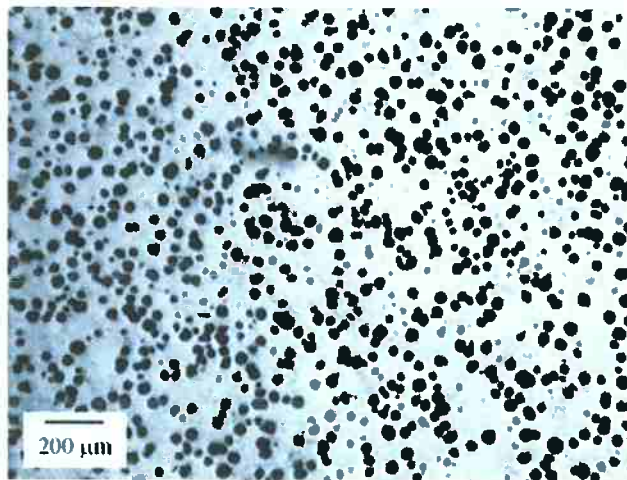


Figura 11: Ferro fundido nodular com matriz ferrítica.

No início dos anos 1970, B. Lux, do Battelle Centre de Recherche de Geneve, na Suíça, e I. Minkoff, do Dept. of Materials Eng'g. Technion, em Israel, estudaram a formação e o crescimento da grafita em ferro fundido. Para tal, usaram ligas de Ni-C contendo 2,2% C, resfriadas à taxa de 50°C/min e então compararam com o ferro fundido<sup>[18]</sup>.

Em micrografias de ferros fundidos nodulares, um envelope uniforme de ferrita é freqüentemente visível ao redor dos esferulitos de grafita. Há alguma similaridade às camadas de ferrita ao redor dos flocos de grafita em alguns tipos de grafita Tipo A quando os fundidos são submetidos a recozimento durante um resfriamento lento. Essencialmente, no entanto, a formação ocorre diretamente durante a solidifi-

cação, como é também sugerido pela descrição "halo de austenita". É importante que esse halo cubra o nódulo completamente e que a penetração pela grafita não apareça normalmente. A grafita evidentemente não pode crescer e ramificar para fora rápido o suficiente para evitar ser completamente cercada <sup>[19]</sup>.

Minkoff e Lux <sup>[18]</sup> mostraram que isso está associado com a particular instabilidade do plano (0001) da grafita, o qual é sempre apresentado ao ferro líquido para todos os tipos de grafita, em terrenos termodinâmicos. Mesmo a esferulita de grafita não é uma exceção. Considerando o reticulado da grafita, essa superfície apresenta o plano mais densamente empacotado com as menores distâncias entre os átomos de carbono, i.e. as ligações mais fortes. Em ligas puras de Ni-C fundidas, o plano cristalino não está em uma posição para se lançar ramos verticais, facilitando a ramificação do monocristal. Em Ni-C, por exemplo, um mecanismo especial de ramificação é necessário para alterar o espaçamento interlamelar. Conseqüentemente, parece plausível que essa propriedade especial do cristal de grafita também previna a grafita nas esferulitas de penetrar na casca de austenita. Assim o crescimento divorciado completo do eutético Fe-C é promovido, tornando possível não apenas o crescimento esferulítico da grafita hipereutética, como também da fração de grafita do eutético. <sup>[19]</sup>

Usando tanto têmpera do líquido como técnica de microscopia de elétrons retroespalhados, Xijun et al. <sup>[20]</sup> descobriram que a grafita vermicular é formada principalmente de duas maneiras. Primeiro, ela cresce a partir de uma grafita lamelar, e segundo, ela degenera a partir de grafita nodular. De acordo com isso, dois modelos de morfologia e processos de formação da grafita vermicular foram sugeridos. Descobriu-se que a direção de crescimento da grafita vermicular freqüentemente muda de uma direção 'a' para 'c', ou vice-versa. Por causa da influência dos elementos modificantes, a grafita vermicular é distorcida severamente, mudando sua direção de crescimento continuamente e ramificando freqüentemente. O crescimento dos ramos pode ser na direção 'a' e/ou 'c', e suas pontas podem ser arredondadas e/ou afiadas. Em todos os casos, existe uma grande fração de grafita em lamelas finas na grafita vermicular. Sugere-se que a redistribuição dos elementos modificantes tem um papel importante na formação da grafita vermicular. Um esquema desse mecanismo é mostrado na figura 12.

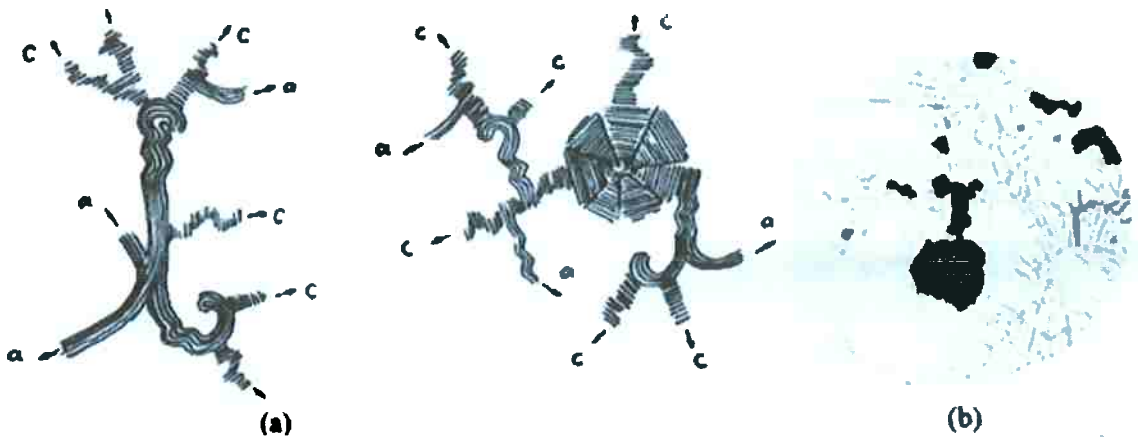
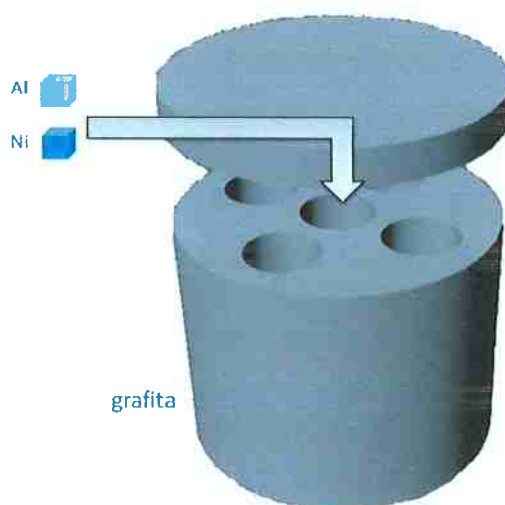


Figura 12: (a) Representação esquemática da estrutura de duas grafitas vermiculares típicas. Esquerda: crescendo a partir da lamela. Direita: crescendo a partir de um nódulo. (b) Início da transformação de uma grafita esferoidal em vermicular.<sup>[20]</sup>

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto foi voltado inicialmente ao aprendizado e uso do software Thermo-Calc, com aulas e suporte do colega Alexandre B. Farina, e posteriormente à preparação de ligas Al-Ni-C, através de fundição em cadinhos de grafita. Passou-se então para a observação em microscopia óptica e eletrônica para identificação de fases e suas composições de níquel e alumínio por espectroscopia de dispersão de energia. Depois as amostras foram submetidas a tratamento térmico de solubilização a 1000°C e analisadas novamente em microscópio óptico e eletrônico. A quantidade de grafita foi medida por metalografia quantitativa. Como primeira tentativa de medição de solubilidade de carbono, algumas amostras foram analisadas por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda e, como segunda tentativa, foi feita análise química via combustão.

A fundição das ligas foi dividida em duas etapas, ambas utilizando matérias-primas (alumínio, níquel e carbono) de alta pureza. As amostras foram calculadas com base apenas no binário Ni-Al, com composições variando entre 60 e 100%at Ni, segundo a Tabela 1. Essas composições visavam a obtenção de uma liga no campo da fase  $\beta$  (01), uma nos campos  $\beta/\gamma'$  (02), três no campo do  $\gamma'$  (03, 04 e 05) e duas no campo do  $\gamma$  (06 e 07). O carbono foi introduzido nas ligas através de cadinhos de grafita pura e maciça, nos quais foram feitos furos cilíndricos que foram preenchidos com Ni e Al particulados (figura 13).



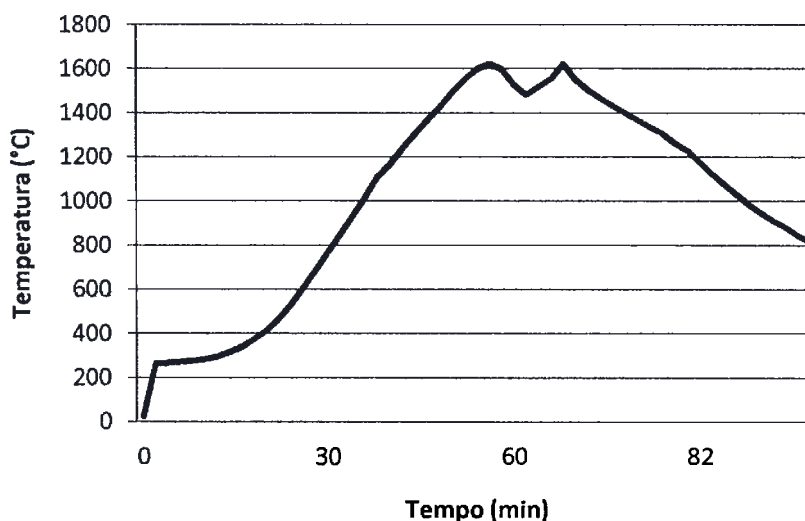
**Figura 13: Representação do modelo de cadinho de grafita utilizado na preparação das amostras.**

**Tabela 1: Composição nominal das ligas fundidas.**

(a) Série I				
Amostra	M Ni (g)	M Al (g)	%wt Ni	%at Ni
01	16,65	5,33	75,75	59,31
02	18,30	4,76	79,36	64,68
03	19,96	4,07	83,06	69,68
04	20,60	3,46	85,62	74,98
05	23,32	2,85	89,11	79,68
06	26,70	1,48	94,75	89,86
07	29,14	0,42	98,58	96,96
(b) Série II				
Amostra	M Ni (g)	M Al (g)	%wt Ni	%at Ni
08	40,02	0,00	100,00	100,00
09	35,89	4,33	89,23	79,20
10	34,67	5,58	86,14	74,05
11	34,68	6,38	84,46	71,40
12	33,42	6,91	82,87	69,00

Em ambos os casos, houve preocupação com o vazamento do líquido pelos furos, o que foi contornado, na primeira vez, com manta e, na segunda vez, com uma tampa de grafita feita com o próprio cilindro usado no molde. Essa manta de grafita é uma possível fonte de contaminação do sistema.

O controle da temperatura foi feito na primeira fusão com pirômetro óptico e na segunda, com termopar. O pirômetro óptico é de difícil leitura e dificultou a medição da temperatura quando as reações começaram a gerar muita fumaça. Estima-se que a temperatura máxima tenha ultrapassado 1800°C. O termopar forneceu dados confiáveis de temperatura, os quais são mostrados no gráfico da figura 13. O pico de temperatura foi 1623,69°C aos 56 minutos e tentou-se manter o sistema na faixa dos  $1550 \pm 50^\circ\text{C}$  por 20 minutos, para eliminar o excesso de carbono na forma de grafita.



**Figura 14: Variação da temperatura durante a segunda fusão.**

As amostras foram cortadas e preparadas para análise em microscópio, com polimento em lixa d'água de SiC 600#, pasta de diamante 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e alumina 0,5  $\mu\text{m}$ . Não foi usada sílica coloidal para o polimento para evitar contaminação por silício, que poderia influenciar a medição de carbono nas amostras. Cada amostra foi analisada sem ataque químico nos microscópios óptico e eletrônico e as principais características microestruturais foram registradas em fotografia. Durante as análises em MEV, foi feita uma análise química por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) de níquel e alumínio, o que mostrou grande perda de alumínio na primeira série de ligas. A amostra 1 foi encaminhada para análise de difração de raios-X no laboratório do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, para confirmar a presença de fase  $\beta$ . A análise foi feita entre 2 e 70°, com passo de 0,017°, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ )

Para que fossem obtidos dados de solubilidade dos elementos em equilíbrio em cada temperatura, havia a necessidade de se homogeneizar as amostras em temperaturas específicas nas quais se deseja construir as isotermas do diagrama de fases. Neste trabalho, a isoterma de interesse foi a de 1000°C (1273 K).

As amostras foram divididas em três partes cada amostra e uma parte foi encapsulada em tubos de vidro de sílica, em vácuo, para tratamento térmico a 1000°C, por 24 horas, em forno mufla, sem proteção de gás inerte. Mais uma vez, todas as amostras foram observadas em MO e MEV e a composição de cada fase constituinte foi determinada por EDS. As amostras 4, 7, 8, 11 e 12, além da amostra 11 bruta

de solidificação, tiveram suas composições medidas por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS), para análise de composição de carbono.

### Cálculos termodinâmicos

Com o intuito de confirmar o valor obtido por Lander<sup>[8]</sup>, foram feitos cálculos termodinâmicos com o auxílio do software ThermoCalc. O sistema Ni-C está descrito no banco de dados SSOL, que é obtido através da série de comandos mostrada no Anexo B.

Desse modo, foram desenhados então três diagramas do sistema Ni-C. O primeiro diagrama mostra todas as fases presentes entre 400°C e 1800°C, variando-se o teor de carbono entre 0 e 100%. Para aumentar a precisão da medida da solubilidade de carbono no níquel a 1000°C, os dois diagramas seguintes foram desenhados entre 980°C e 1020°C e os valores correspondentes no eixo x.

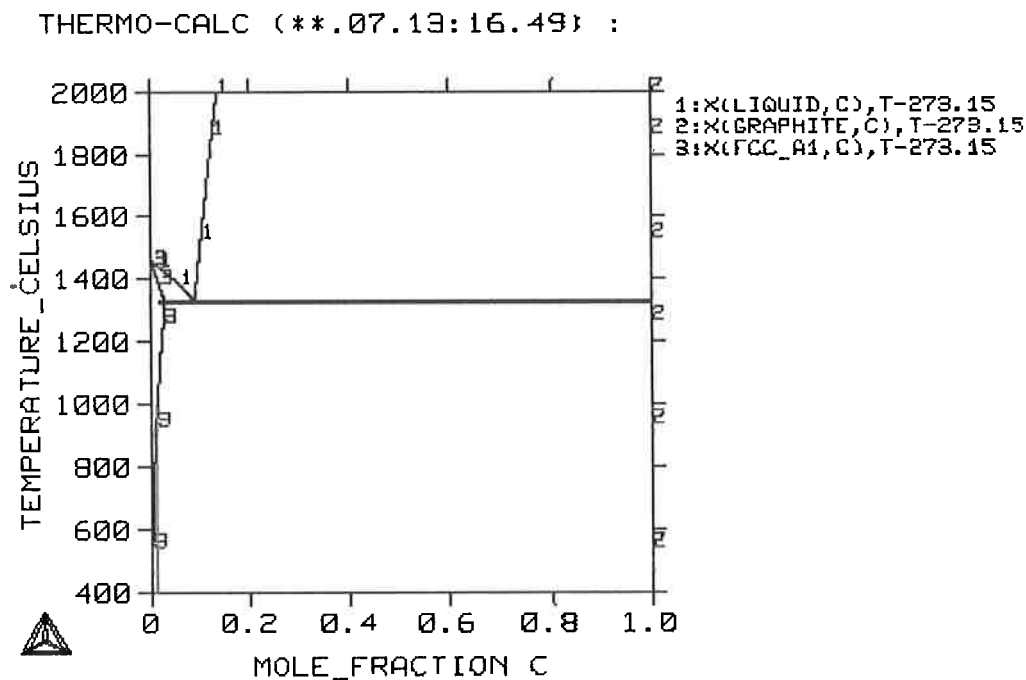


Figura 15: Diagrama de fases Ni-C calculado segundo o procedimento mostrado no Anexo B.

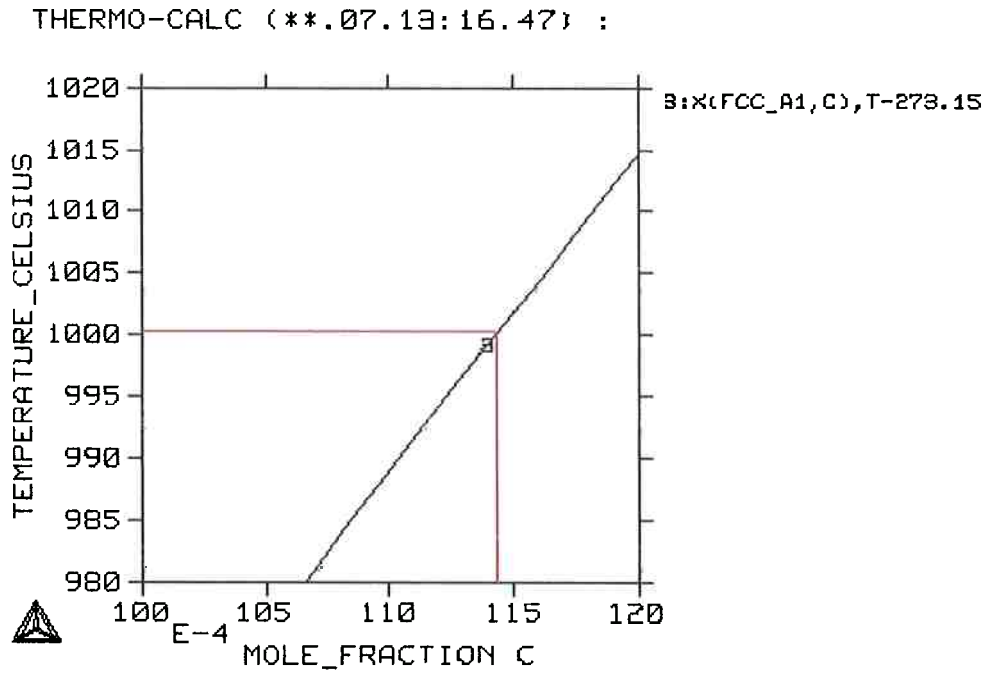


Figura 16: Aumento da precisão do diagrama de fases anterior, no ponto de interesse. Lê-se o valor de composição 0,114 at%C.

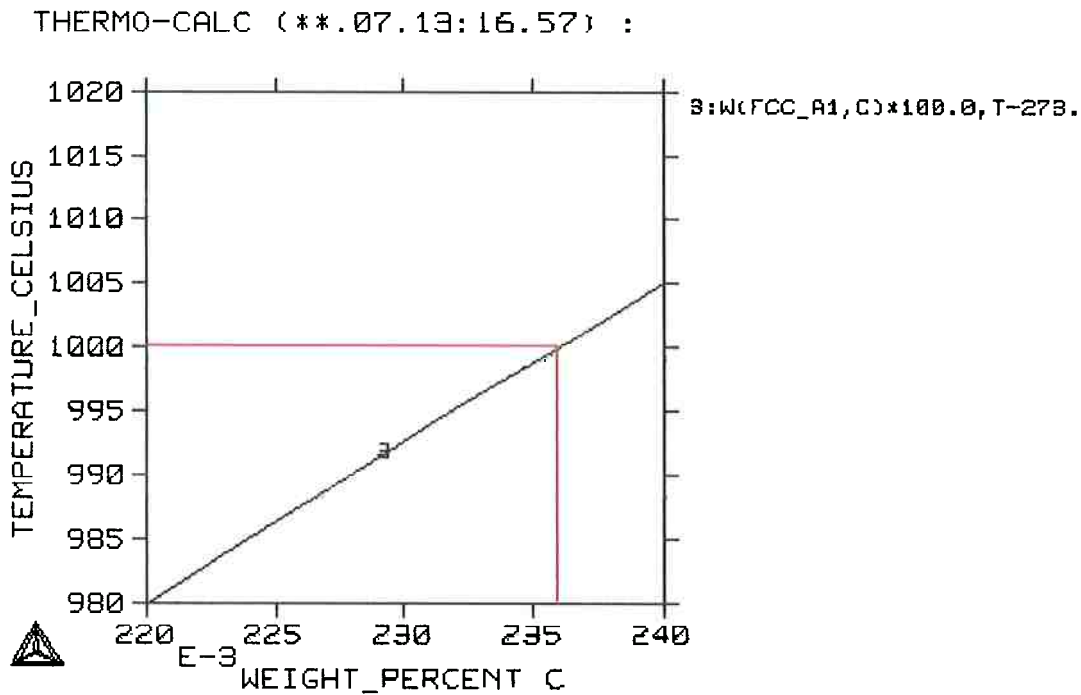


Figura 17: O mesmo que a figura anterior, para a porcentagem mássica.

Logo, a solubilidade calculada do carbono no níquel é de 0,114 at%C ou 0,236 wt%C.

### *Medidas experimentais*

Para que fossem feitas medidas precisas de carbono no WDS, foi necessário preparar novos padrões de Ni-C, para a construção de uma curva de calibração. A amostra 8, de níquel saturado em carbono, foi utilizada como o ponto de 0,24% em massa de C (aproximação do cálculo termodinâmico feito anteriormente). Outro ponto foi obtido com uma amostra do mesmo níquel de alta pureza que foi utilizado como matéria-prima para a preparação das amostras. Esse ponto é necessário porque, mesmo em ligas que não contenham um determinado elemento químico, a análise por WDS sempre detecta alguma contagem desse elemento, como ruído. Tentou-se usar como terceiro ponto um carboneto do tipo  $M_3C_2$  obtido de uma liga NICRALC fornecida pelo colega de grupo Wanderson Santana. Esses carbonetos, teoricamente, contém 40 at%C e os outros 60 at% de Ni e Cr. No entanto, na prática, essa razão não está presente estequiometricamente na amostra, o que gerou pontos de medida insatisfatórios e obrigou a utilização de apenas 2 pontos para a curva de calibração.

Para as medidas de grafita, as imagens obtidas no MEV foram analisadas em um software de imagem que calcula a área de uma região selecionada, além de outras características. Exportando esses dados para um software de planilhas, pode-se calcular a área correspondente à fração de cada fase na imagem. As amostras 1, 2, 10 e 11 foram enviadas à Açotécnica S.A. para que fosse feita análise de carbono via combustão. As análises foram realizadas no Analisador Leco CS-125.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira série de amostras apresentou, ao ser retirada do molde, uma superfície amarela brilhante de origem desconhecida. Além disso, as amostras 2, 4 e 5 sofreram uma separação durante a solidificação de uma substância estranha, porosa e amarelada. Essa substância expandiu após ser embutida e foi perdida. Não se pôde fazer análise química para determinar composição, mas uma hipótese é que seja o carboneto de alumínio metaestável  $Al_4C_3$ , que tem comportamento semelhante ao carbureto de cálcio na presença de umidade.

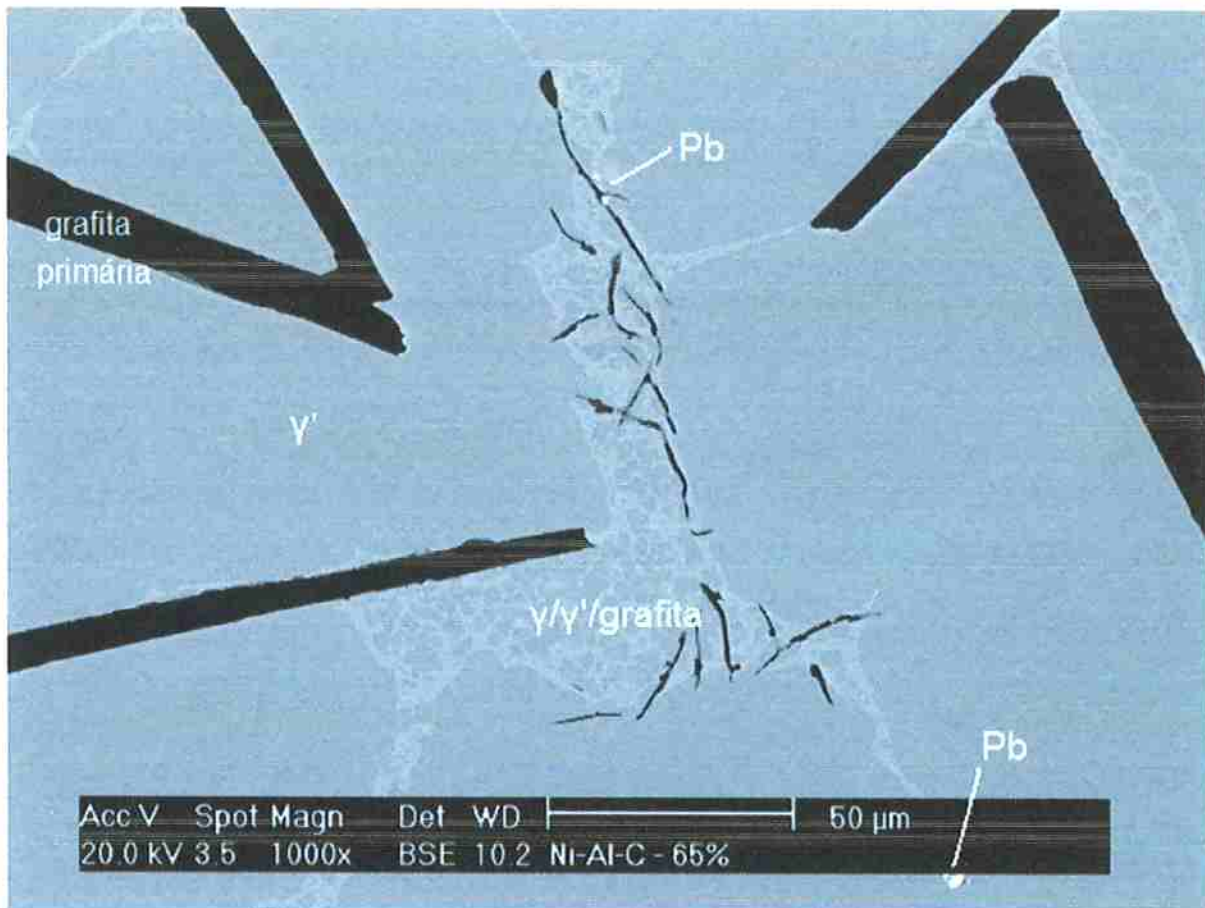
Cada amostra foi observada ao microscópio óptico e as amostras de 1 a 6 foram observadas em microscópio eletrônico de varredura:

➤ Amostra 01 – Figura 18: Matriz monofásica, com grafita acicular grossa. Algumas regiões mais concentradas de grafita. As análises químicas confirmaram NiAl ( $\beta$ ) na matriz.



Figura 18: Amostra 01, bruta de solidificação. Imagem de microscopia óptica indicando grafita lamelar primária e matriz monofásica ( $\beta$ ). Aumento: 200X.

➤ Amostra 02 – Figura 19: Matriz bifásica, com grafita acicular grossa e dendritas de  $\gamma'$  com microconstituente interdendrítico trifásico de  $\gamma/\gamma'$ /grafita (possivelmente eutético ternário), sendo que esta última é significativamente mais delgada do que as demais. A análise por EDS no MEV mostrou contaminação por chumbo, provavelmente proveniente da manta de grafita.



**Figura 19: Amostra 02, bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (BSE) mostrando matriz de  $\gamma'$  e eutético ternário  $\gamma/\gamma'/\text{grafita}$ , além de lamelas grossas de grafita primária. Aumento: 1000X.**

➤ Amostra 03 – Figura 20: Matriz bifásica como a anterior, porém com maior quantidade de  $\gamma$ . A mesma estrutura trifásica  $\gamma/\gamma'$ /grafita se repete. Também houve contaminação por chumbo.

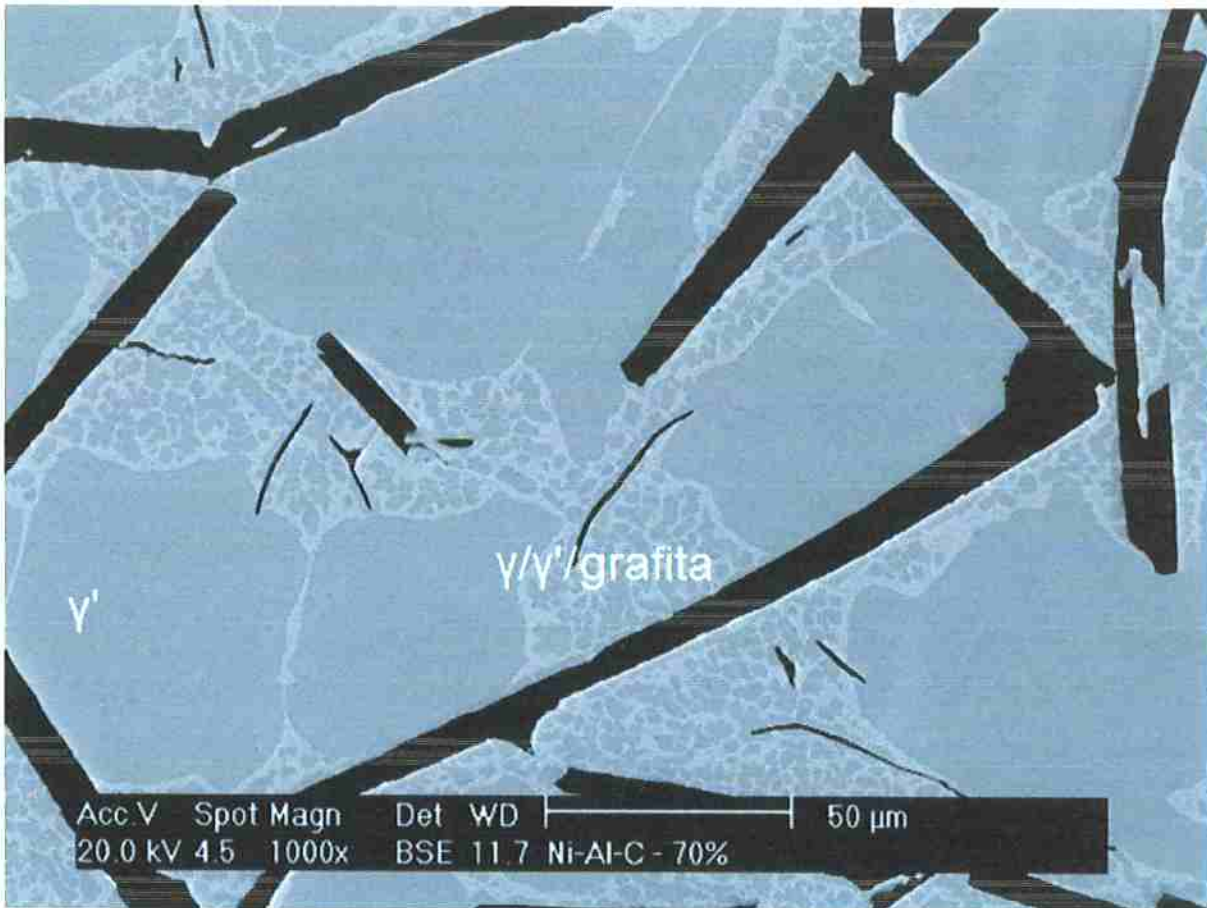


Figura 20: Amostra 03, bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (BSE) mostrando matriz de  $\gamma$  e eutético ternário  $\gamma/\gamma'$ /grafita, além de lamelas grossas de grafita primária. Aumento: 1000X.

> Amostra 04 – Figura 21: Matriz monofásica de  $\gamma$  com grande quantidade de grafita em lamelas finas, semelhante a um ferro fundido cinzento. Dispersas na matriz, há agulhas grossas de grafita primária.

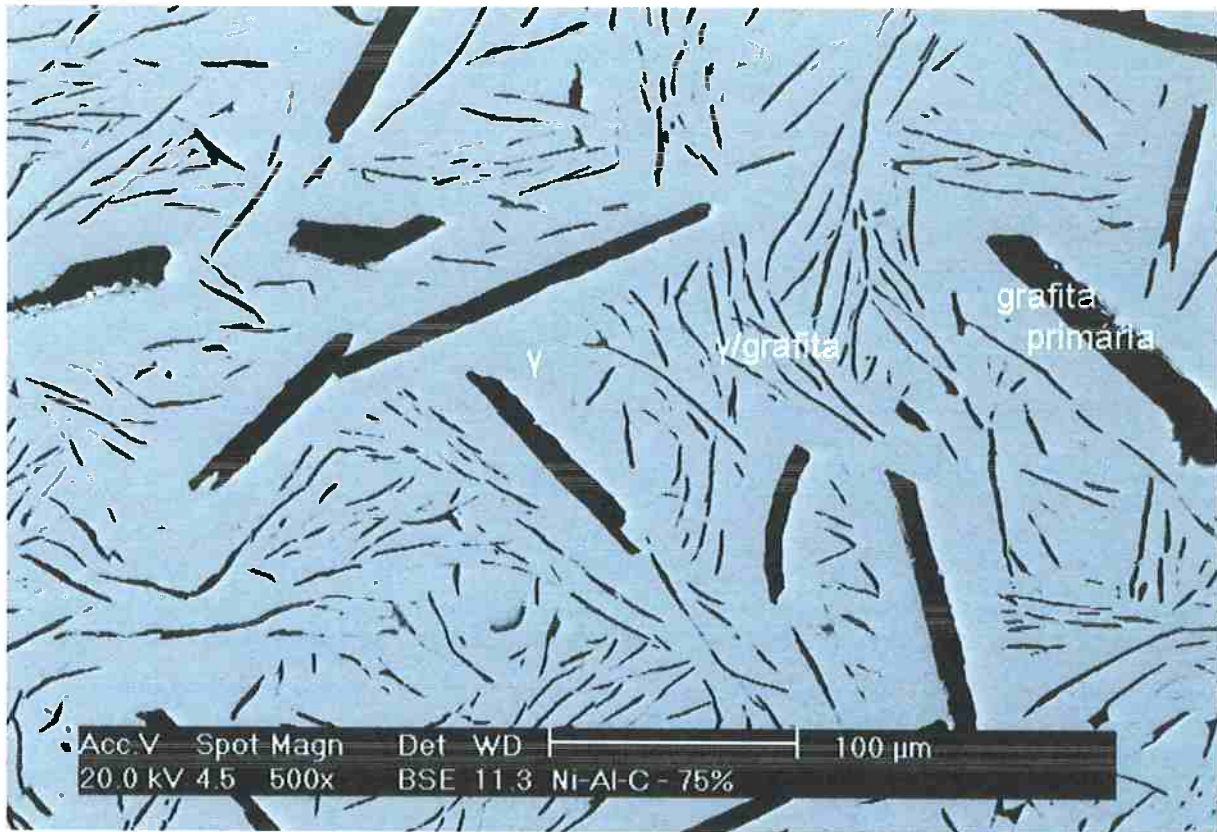


Figura 21: Amostra 04, bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando matriz uniforme de  $\gamma$  e grafita primária (lamelas grossas) e secundária (lamelas finas e delgadas). Aumento: 500X.

> Amostra 05 – Figura 22: Muito parecida com a amostra anterior, porém com grande porosidade, que podem ser locais de nódulos de grafita arrancados no polimento. Formação de gotas frias. Matriz de  $\gamma$ .



Figura 22: Amostra 05 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando uma gota fria. Matriz de fase  $\gamma$ , com grafita primária e secundária. Aumento: 350X.

› Amostra 06 – Figura 23: Matriz ( $\gamma$ ) e fases aciculares grossas e finas muito parecidas com a amostra 04. Amostra muito uniforme, com pouca porosidade. Alguma contaminação por Pb.



Figura 23: Amostra 06 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados, mostrando matriz de  $\gamma$  com grafita primária e secundária. Aumento: 500X.

> Amostra 07 – Figura 24: Matriz monofásica de  $\gamma$ , com em lamelas finas e grossas de grafita secundária e primária, respectivamente. O eutético  $\gamma$ /grafita começa a se formar afastado das lamelas de grafita primária.



Figura 24: Amostra 07 bruta de solidificação. Matriz monofásica de  $\gamma$ , com em lamelas finas e grossas de grafita secundária e primária, respectivamente. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Aumento: 200X.

> Amostra 08 – Figura 25: Matriz monofásica de níquel com interessante formação de três tipos de grafita: lamelar, vermicular e nodular, em regiões bem definidas. A região próxima ao cadinho apresentou grafita em lamelas grossas.

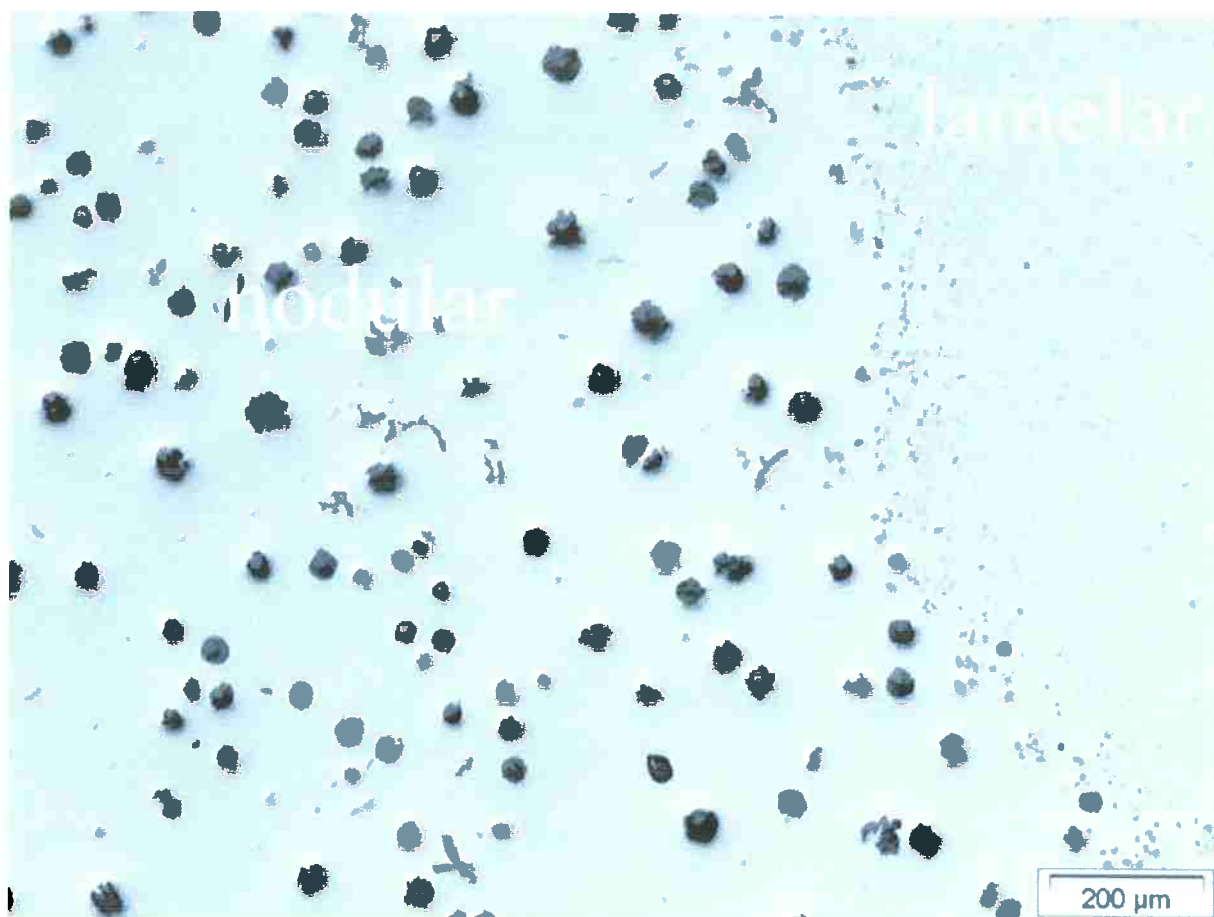
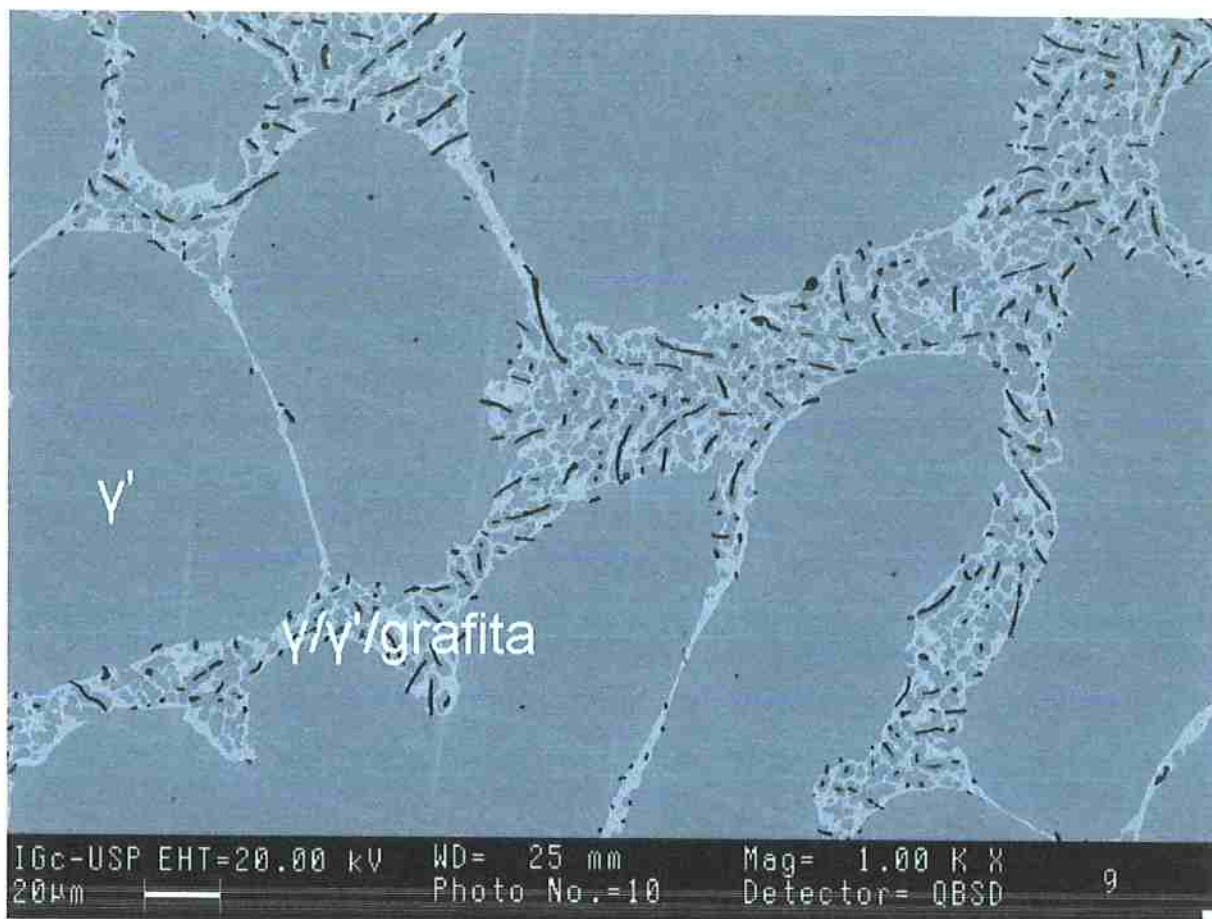


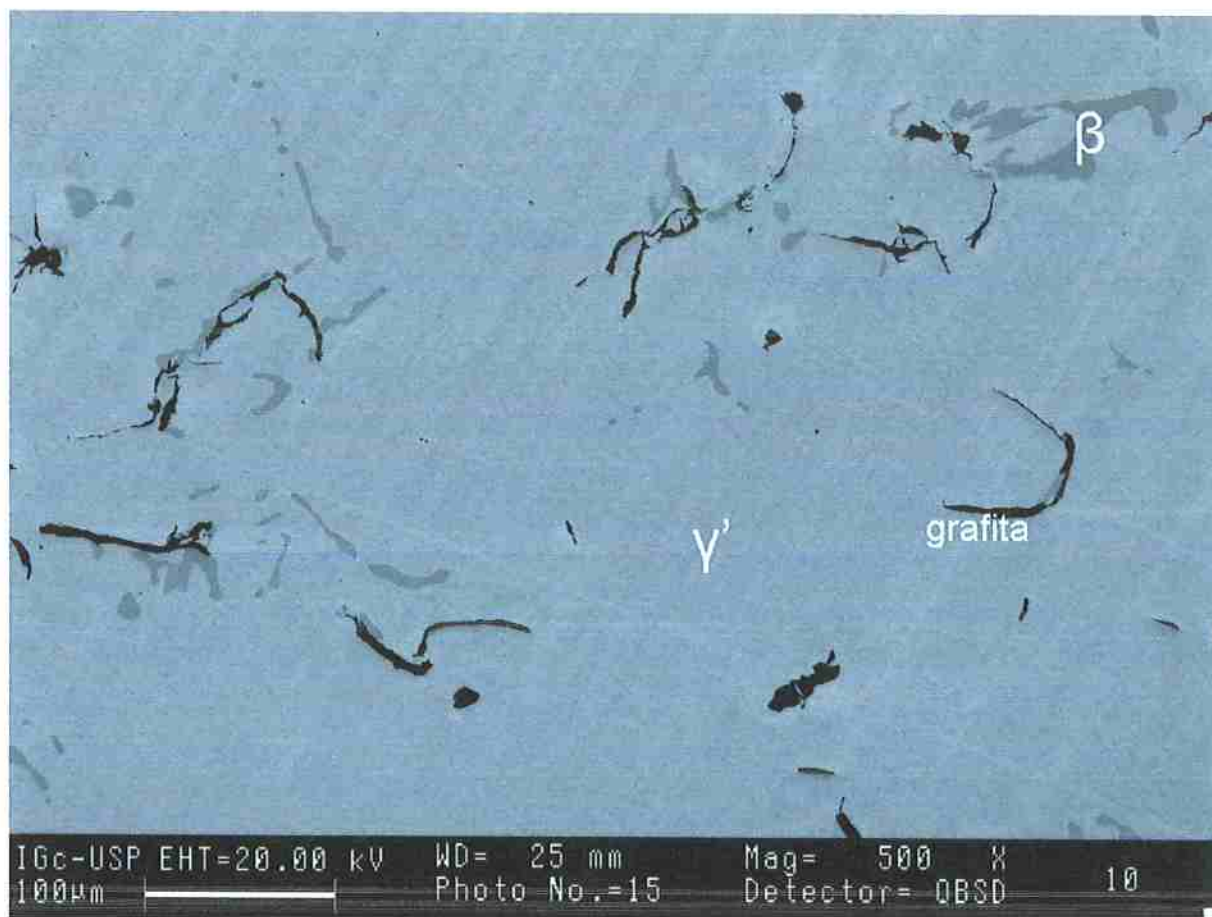
Figura 25: Amostra 08 bruta de solidificação. Imagem de microscópio óptico mostrando a transição entre a região de grafita nodular e a de grafita lamelar muito fina. Aumento: 50X.

> Amostra 09 – Figura 26: Matriz bifásica, com dendritas de  $\gamma'$ , grafita lamelar grossa e novamente a ocorrência do ternário  $\gamma'/\gamma$ /grafita, porém com poucas lamelas de grafita, bem fina.



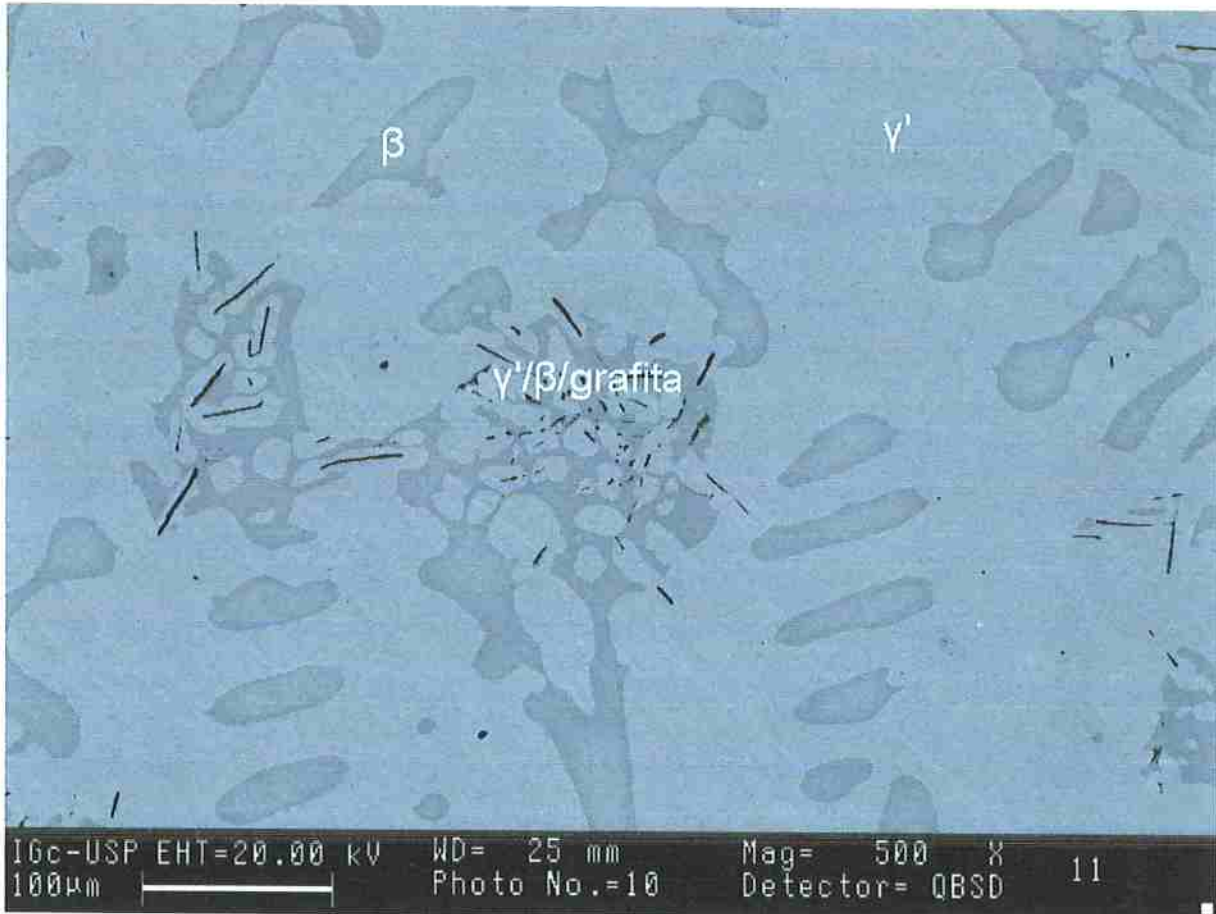
**Figura 26: Amostra 09 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando matriz de  $\gamma'$ , grafita lamelar grossa e o ternário  $\gamma'/\gamma$ /grafita, porém com poucas lamelas de grafita. Aumento: 1000X.**

> Amostra 10 – Figura 27: A amostra é, à primeira vista, bastante homogênea de  $\gamma'$ , mas um maior aumento e contraste mostram algumas ocorrências de uma fase mais escura,  $\beta$ . As ocorrências de grafita são finas e dispersas.



**Figura 27: Amostra 10 bruta de solidificação. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados mostrando a matriz de  $\gamma'$  com pequena formação de fase  $\beta$  e grafita secundária próxima à fase  $\beta$ . Aumento: 500X.**

> Amostra 11 – Figura 28: Dendritas primárias de  $\gamma'$  com posterior formação de  $\beta$ . Em algumas regiões há formação de eutético  $\gamma'/\beta$ /grafita.



**Figura 28: Amostra 11 bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados mostrando estrutura dendrítica com presença de fases  $\gamma'$  (clara) e  $\beta$  (escura). Presença de grafita apenas em regiões trifásicas  $\gamma'/\beta$ /grafita. Aumento: 500X.**

► Amostra 12 – Figura 29: Estrutura de  $\gamma'$  e  $\beta$  como a amostra anterior, porém com contornos irregulares entre as fases. Mesmo tipo de grafita.



**Figura 29: Amostra 12 bruta de solidificação. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados mostrando estrutura dendrítica com presença de fases  $\gamma'$  (clara) e  $\beta$  (escura). Presença de grafita em regiões trifásicas  $\gamma'/\beta$ /grafita. Aumento: 500X.**

A figura 30 mostra o difratograma obtido da análise de difração de raios-X feita na amostra 01. A curva experimental coincidiu com alguns picos de NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> e C(grafita), mas os resultados não foram conclusivos. A indicação de presença de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reforça a suposição inicial sobre a substância estranha formada em algumas amostras da Série I.

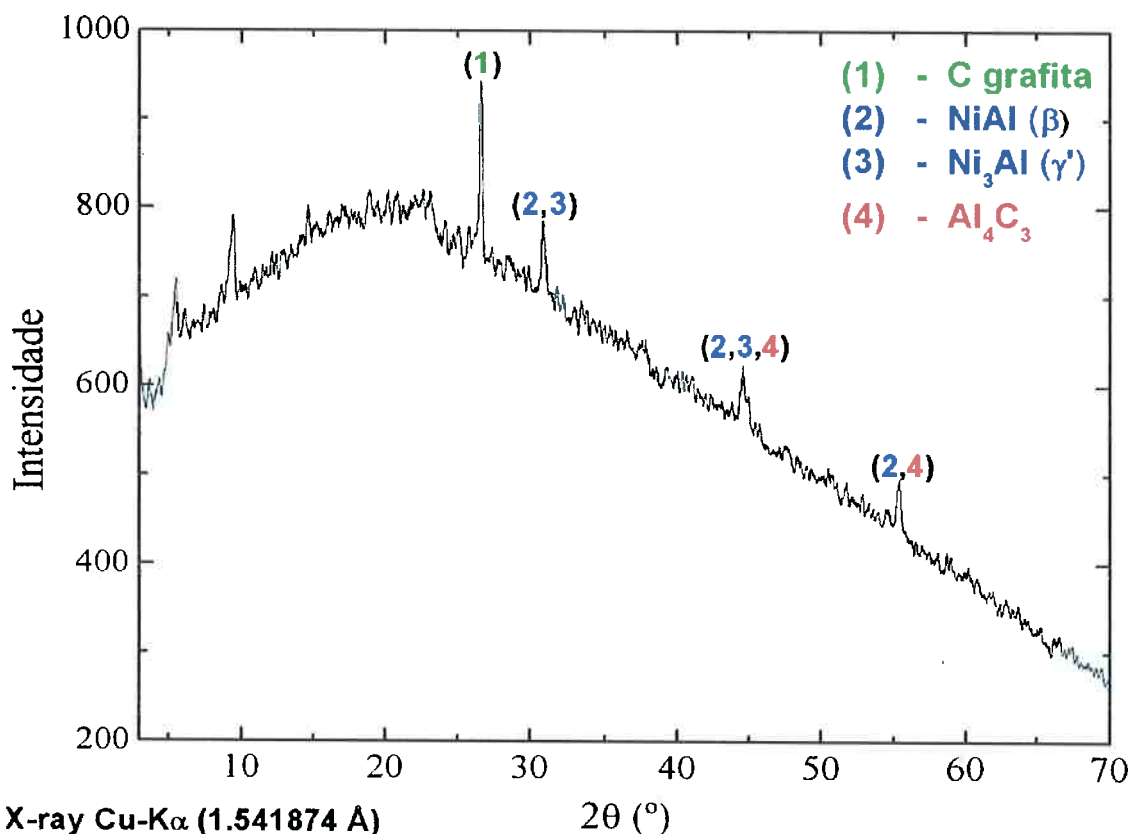


Figura 30: Difração de raios-X realizada na amostra 01, da Série I. Os principais picos identificados geram a suspeita de presença de fases  $\beta$  e grafita.

Os resultados de análise química semi-quantitativa de Ni e Al em EDS das amostras brutas e tratadas estão resumidos na tabela 2. Comparando-se a composição calculada antes da fusão e a composição obtida nas ligas, nota-se claramente a perda de alumínio durante o aquecimento. Isso mostra que a manta de grafita utilizada para proteger os furos do molde não foi eficiente, além de causar contaminação por chumbo. A segunda fusão, em que se utilizou uma tampa sólida de grafita no lugar da manta, não teve formação de fumaça, que provavelmente era composta de alumínio.

Tabela 2: Composições das amostras 1 a 12.

Liga	Matriz	%at Ni	%at Al	2 <sup>a</sup> . fase	%at Ni	%at Al	
Brutas de solidificação	01	$\beta$	58,47	41,53	-	-	-
	02	$\gamma'$	77,38	22,62	$\gamma/\gamma'$	86,50	13,50
	03	$\gamma'$	77,46	22,54	$\gamma/\gamma'$	81,56	18,44
	04	$\gamma$	94,48	5,52	-	-	-
	05	$\gamma$	89,70	10,30	-	-	-
	06	$\gamma$	99,83	0,17	-	-	-
	07	$\gamma$	98,34	1,66	-	-	-
	08	$\gamma$	100,00	0,00	-	-	-
	09	$\gamma'$	81,10	18,90	$\gamma$	82,17	17,83
	10	$\gamma'$	78,35	21,65	$\beta$	82,17	17,83
	11	$\gamma'$	77,68	22,32	$\beta$	67,76	32,24
	12	$\gamma'$	78,78	21,22	$\beta$	69,61	30,39
Após tratamento térmico 1000°C – 24h	01	$\beta$	57,97	42,03	-	-	-
	02	$\gamma$	86,74	13,24	-	-	-
	03	$\gamma'$	77,85	22,15	$\gamma$	86,49	13,51
	04	$\gamma$	93,93	6,07	-	-	-
	05	$\gamma$	95,70	4,30	-	-	-
	06	$\gamma$	100,00	0,00	-	-	-
	07	$\gamma$	95,43	4,57	-	-	-
	08	$\gamma$	99,39	0,61	-	-	-
	09	$\gamma'$	77,40	22,60	$\gamma$	85,98	14,02
	10	$\gamma'$	73,38	22,62	$\beta$	61,26	38,74
	11	$\gamma'$	73,70	26,30	$\beta$	62,93	37,07
	12	$\gamma'$	72,30	27,70	$\beta$	61,65	38,35

O encapsulamento feito para o tratamento térmico de solubilização a 1000°C por 24 horas aparentemente teve falha na vedação, pois as amostras 2, 4 e 11 ficaram escurecidas, o que indica oxidação ou descarbonação.

Ao analisar essas amostras no microscópio, notam-se as seguintes condições:

- ✓ A amostra 2 tornou-se monofásica. Não se sabe se essa transformação é devida à oxidação, descarbonação ou à homogeneização da composição, que antes havia criado segregação de níquel para o líquido, que solidificou como o eutético  $\gamma/\gamma'$ .
- ✓ A amostra 4 não sofreu mudanças significativas de microestrutura nem de composição.
- ✓ A amostra 11 sofreu uma reação que despertou um grande interesse, pois a fase  $\beta$  decompôs-se em uma fase mais clara preenchida com muitos pontos escuros e arredondados que arrisca-se chamar de poros. Essa reação pode tratar-se de:
  - Reação  $\beta \rightarrow \gamma' + \text{Grafita}$ , arrancada após o polimento;
  - Poros de Kirkendall;
  - Reação  $\beta \rightarrow \gamma' + \text{Al}_4\text{C}_3$ , que reage com a umidade.

Para dar uma primeira estimativa, a principal suspeita é de que os tais pontos arredondados sejam poros de Kirkendall. As figuras 31 e 32 mostram fotografias feitas em microscópio óptico da amostra 11, antes e depois do tratamento térmico que gerou a reação desconhecida. Nota-se que a nova formação acompanha com fidelidade a forma da fase  $\beta$  anterior. A verificação dessa estimativa foi feita durante a análise química via combustão descrita adiante neste trabalho.

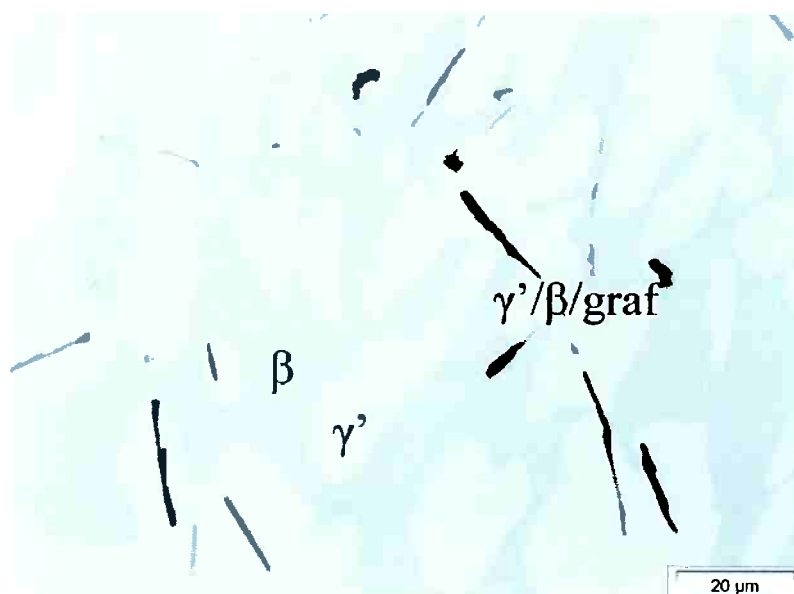


Figura 31: Amostra 11, antes do tratamento térmico de solubilização a 1000°C. A microestrutura é uma distribuição uniforme de fases  $\beta$  e  $\gamma'$ . Aumento: 500X.

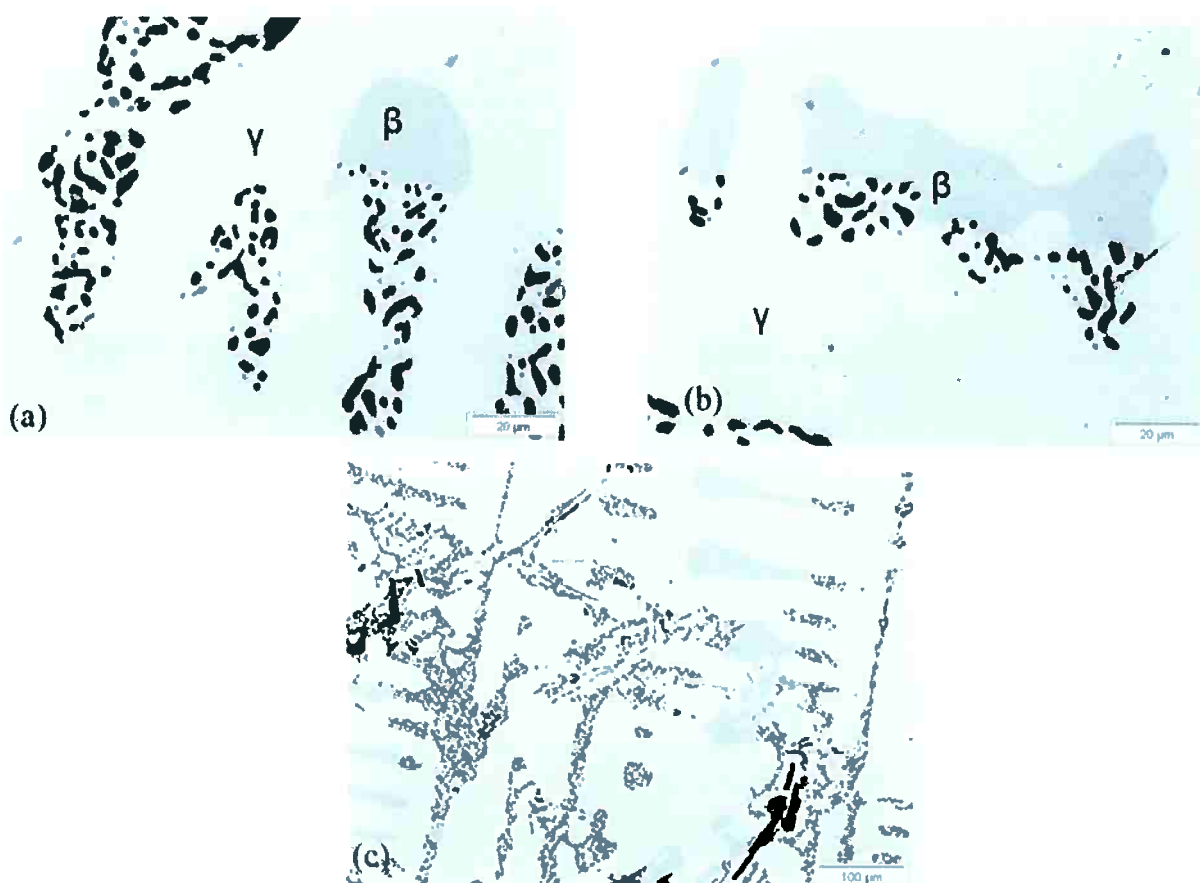


Figura 32: Amostra 11, após reação sofrida durante o tratamento térmico 1000°C por 24 h. Nota-se claramente a transformação de fase  $\beta$  em  $\gamma$ +poros, conservando o contorno anterior. Imagens de microscopia óptica, sem ataque. Aumento: (a) 500X, (b) 500X e (c) 250X.

Joseph I. Goldstein<sup>[21]</sup> alerta quanto a uma possível interferência no pico do C K $\alpha$  que pode ser gerada pelo pico do Ni L $\alpha_1$ . Antes de iniciar as análises de carbono, foi verificado se o aparelho estava detectando esse tipo de interferência. Nenhuma interferência foi detectada (apenas o pico do C estava sendo gerado).

As composições de Ni, Al e C medidas por WDS são apresentadas na tabela 3 e no gráfico da figura 33. Os dados em vermelho são referentes à fase  $\beta$ ; os dados em azul são referentes à fase  $\gamma'$ ; os dados em verde são referentes à fase  $\gamma$ . Para facilitar a comparação entre as amostras, os dados estão formatados de maneira semelhante para cada amostra: 04 – itálico; 07 – negrito; 08 – regular; 11 – itálico negrito; 12 – sublinhado.

Tabela 3: Medidas de fração mássica de níquel, alumínio e carbono realizadas por WDS nas amostras 04, 07, 08, 11 e 12, após tratamento térmico 1000°C por 24 h. As cores acompanham os dados do gráfico da figura 33, segundo o tipo de estrutura cristalina: FCC\_A1 (verde), FCC\_L12 (azul) e B2 (vermelho).

Amostra	wt% Ni	wt% Al	wt% C	desv pad
08	99,365	0,000	0,644	0,034
08	99,320	0,000	0,681	
07	98,280	1,001	0,719	
07	98,079	1,248	0,673	
07	98,006	1,331	0,663	
04	95,331	4,041	0,628	
04	95,155	4,233	0,612	
04	95,032	4,330	0,638	
12	81,746	17,662	0,592	
11	81,502	18,061	0,437	
12	80,978	18,469	0,553	
12	74,860	25,140	0,000	0,000
11	73,345	26,655	0,000	

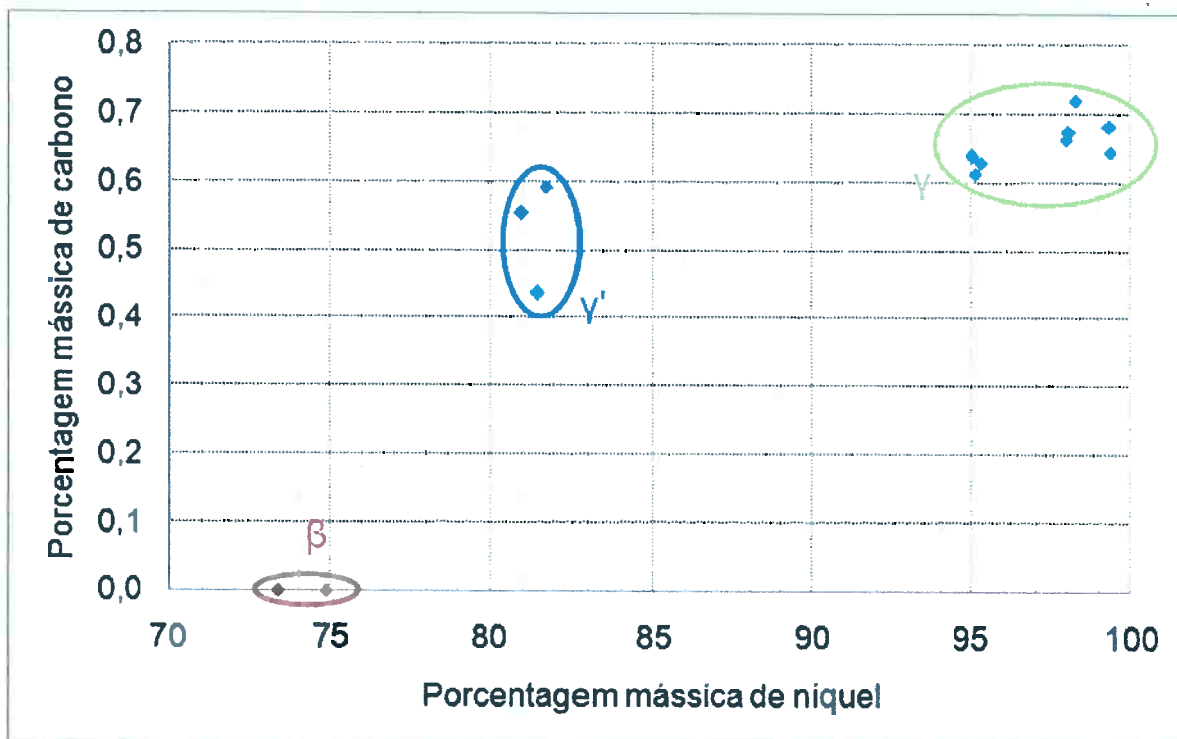


Figura 33: Medidas de fração mássica de níquel, alumínio e carbono realizadas por WDS nas amostras 04, 07, 08, 11 e 12, após tratamento térmico 1000°C por 24 h. As cores acompanham os dados da tabela 3, segundo o tipo de estrutura cristalina: FCC\_A1 (verde), FCC\_L12 (azul) e B2 (vermelho).

Todas as amostras que continham fase do tipo NiAl ( $\beta$ ) mostraram que não há solubilidade de carbono nesse tipo de estrutura. Em fases com estrutura do tipo FCC\_L12 (Ni<sub>3</sub>Al –  $\gamma'$ ), a solubilidade de carbono detectada variou entre 0,437 e 0,592 wt%C, gerando uma média de  $0,53 \pm 0,08$  wt%C. Em fases com estrutura do tipo FCC\_A1 (Ni –  $\gamma$ ), a solubilidade de carbono detectada variou entre 0,612 e 0,719 wt%C, gerando uma média de  $0,657 \pm 0,034$  wt%C.

A análise na amostra 11 bruta de solidificação mostrou valores menores de composição de carbono nas fases  $\gamma'$  e  $\beta$ , conforme a tabela 4, o que indica que houve difusão do carbono das grafitas para a matriz, durante a solubilização.

**Tabela 4: Medidas de solubilidade de carbono na amostra 11, antes (regular) e depois (itálico) do tratamento térmico de solubilização a 1000°C por 24 horas.**

wt% Ni	wt% Al	wt%C
73,805	26,195	0
<i>73,345</i>	<i>26,655</i>	<i>0</i>
85,014	17,600	0,390
<i>81,502</i>	<i>18,061</i>	<i>0,437</i>

As medições de frações de fase feitas por metalografia quantitativa são apresentadas na tabela 5:

**Tabela 5: Frações volumétricas de fase medidas por metalografia quantitativa.**

Amostra	grafita (%)	$\gamma$ (%)	$\gamma'$ (%)	$\beta$ (%)
01	3,9	0,0	0,0	96,1
02	11,5	88,5	0,0	0,0
03	4,2	25,4	70,4	0,0
04	10,8	89,2	0,0	0,0
05	13,1	86,9	0,0	0,0
06	14,7	85,3	0,0	0,0
07	13,7	86,3	0,0	0,0
08	14,1	85,9	0,0	0,0
09	1,6	13,4	85,0	0,0
10	0,4	0,0	99,4	0,2
11	6,9	0,0	90,9	2,2
12	3,4	0,0	53,9	42,7

É evidente na tabela 5 que as amostras compostas apenas por fase  $\gamma$  (02, 04, 05, 06, 07 e 08) contêm um teor de grafita significativamente maior do que as demais amostras. Além disso, nas amostras compostas por matriz de  $\gamma'$  e eutético  $\gamma/\gamma'$ /grafita (03 e 09), a grafita do eutético está cercada preferencialmente de fase  $\gamma$ .

Pode-se fazer alguma correlação entre os dados de metalografia quantitativa da Tabela 5 e os dados de porcentagem de carbono obtidos por análise química via combustão, que são mostrados na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6: Medições porcentagem mássica de carbono por combustão.**

Amostra	1	2	10	11
%C	0,88	3,06	0,94	0,69

Ao se comparar as medições de carbono das amostras 10 e 11, ambas de matriz de  $\gamma'$  com eutético  $\gamma'/\beta$ /grafita, conclui-se que houve perda de carbono durante o tratamento térmico na amostra 11, que sofreu alguma exposição à atmosfera do forno por causa de problemas no encapsulamento. A partir dessa informação, chega-se à conclusão de que a reação sofrida na amostra 11 gerou a transformação da fase  $\beta$  em  $\gamma'$ , com formação de poros de Kirkendall e descarbonação da amostra.

A Tabela 7 apresenta um resumo de todos os dados experimentais obtidos neste trabalho. Os resultados estão apresentados da seguinte maneira:

- A composição de cada fase está apresentada abaixo da fração volumétrica das fases presentes na amostra, como encontradas por metalografia quantitativa;
- A penúltima coluna mostra a porcentagem mássica total de carbono, contando com a grafita e o carbono dissolvido no metal;
- As medidas que não foram determinadas estão marcadas com um ponto de interrogação (?);
- A composição de carbono é apresentada em 2 linhas para cada amostra. A linha de cima contém medidas calculadas através da análise química por combustão e da metalografia quantitativa; a linha de baixo contém medidas obtidas por WDS;
- Com exceção das porcentagens volumétricas, todas as medidas são mássicas.

Os cálculos de %C feitos através de metalografia quantitativa e análise por combustão geraram valores congruentes com os dados de WDS, com exceção do  $\gamma'$ . Esse ponto ainda é duvidoso e deve ser melhor estudado futuramente.

Tabela 7: Resumo dos dados experimentais. Frações de fases (vol%) e composições (wt%).

Amostra	Y			Y'			β			C total combustão	Grafita metal quant
1	88,5 vol%			-			96,1 vol%			0,88%	3,9 vol%
2	93 %Ni	7 %Al	0,63 %C	-			-			3,06%	11,5 vol%
			?								
3	25,4 vol%			70,4 vol%			-				4,2 vol%
	93 %Ni	7 %Al	?	88 %Ni	12 %Al	?					
4	89,2 vol%			-			-				10,8 vol%
	97 %Ni	3 %Al	?								
5	86,9 vol%			-			-				13,1 vol%
	98 %Ni	2 %Al	?								
6	85,3 vol%			-			-				14,7 vol%
	100 %Ni	0 %Al	?								
7	86,3 vol%			-			-				13,7 vol%
	98 %Ni	2 %Al	?								
8	85,9 vol%			-			-				14,1 vol%
	100 %Ni	0 %Al	0,663 %C								
9	13,4 vol%			85,0 vol%			-				1,6 vol%
	93 %Ni	7 %Al	?	88 %Ni	12 %Al	?					
10	-			99,4 vol%			0,2 vol%			0,94%	0,4 vol%
				86 %Ni	14 %Al	0,81 %C	77 %Ni	23 %Al	0 %C		
11	-			90,9 vol%			2,2 vol%			0,69%	6,9 vol%
				86 %Ni	14 %Al	0,437 %C	79 %Ni	21 %Al	interminado		
12	-			53,9 vol%			42,7 vol%				3,4 vol%
				85 %Ni	15 %Al	0,573 %C	78 %Ni	22 %Al	?		

## 4. CONCLUSÃO

- A solubilidade de carbono mostrou-se nula na fase  $\beta$  sólida, apesar da quantidade significativa de grafita;
- O valor obtido da solubilidade de carbono na fase  $\gamma$ , a  $1000^{\circ}\text{C}$ , foi  $0,65 \pm 0,02$  wt%C, diferente do valor  $0,55$  wt%C fornecido pela literatura<sup>[8]</sup>;
- Durante a formação do eutético  $\gamma/\gamma'$ /grafita, o crescimento de metal não mostra competição significativa entre  $\gamma$  e  $\gamma'$ , porém após o tratamento de solubilização a grafita tende a ficar cercada de fase  $\gamma$ ;
- O valor da solubilidade de carbono na fase  $\gamma'$  não pôde ser determinado, por inconsistência dos dados experimentais obtidos por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda ( $0,51 \pm 0,10$  wt%C) e por análise química via combustão e metalografia quantitativa ( $0,81 \pm 0,10$  wt%C);
- A morfologia do eutético  $\gamma/\gamma'$  é complexa e se conserva após o tratamento térmico de solubilização a  $1000^{\circ}\text{C}$ , mesmo após 24 horas;
- Em amostras com fases  $\gamma'$  e  $\beta$ , as lamelas de grafita estão preferencialmente cercadas por  $\gamma'$ .

## 5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de carbono nas demais amostras;
- Repetir os procedimentos de tratamento de solubilização e análise química para encontrar pontos em outras isotermas;
- Pesquisar a calha eutética do sistema;
- Implementar os dados no banco de dados NICRALC.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1 – LIU, C. T. et al. **Proceedings of High Temperature Aluminides & Intermetallics**. TMS, 1989.
- 2 – SILVA, Y.N, **Caracterização Microestrutural e Validação de Banco de Dados Termodinâmico para Simulação de Propriedades de Ligas do Sistema Al-C-Cr-Ni**, Dissertação de Mestrado, EPUSP, junho de 2003.
- 3 – SILVA, W.S. **Avaliação do Comportamento Mecânico e Tribológico de Ligas Ni-Cr-Al-C**. São Paulo, 2006, pp 1-14.
- 4 - SAUTHOFF, G. **Intermetallics phases - materials development and prospects**. Zeitschrift fur Metallkunde, v.80, p.337-344, maio 1989.
- 5 – **FactSage Database Documentation**. Disponível em <[http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm%20](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm%20)>
- 6 - OHTANI, H., YAMANO, M., HASEBE, M. **Thermodynamic analysis of the Co-Al-C and Ni-Al-C systems by incorporating ab-initio energetic calculations into the CALPHAD approach**. CALPHAD v. 20 pp. 177-190, 2004.
- 7 – RAGHAVAN, V. **Al-C-Ni (Aluminum-Carbon-Nickel)**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. Springer. Oct 29, 2007.
- 8 – LANDER, J.J., KERN, H.E., BEACH, A.L., **Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide**. Journal of Applied Physics, v.23 n.12, 1952, pp.1305-1309.
- 9 – SHUSTER, J. C.. NOWOTNY, H. **The ternary system Ni-Al-C**. Monash. Für Chemie v. 113 pp. 163-170, 1982.
- 10 – ANSARA, I. **Thermodynamic modeling and development of data bases**. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.20, pp.39-42, 1991.
- 11 – ANSARA, I. **Thermodynamic modeling of solution and ordered phases**. Pure & Appl. Chem. v.70, n.2, pp. 449-459, 1998.
- 12 – DUPIN, N; **"Contribution à L'évaluation Thermodynamique des Alliages Polyconstitués à Base de Nickel"**, In: Thèse pour obtenir le titre de Docteur, l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 30 Mars 1992.
- 13- ANSARA, I; SUDMAN, B; WILLEMIN, P; **"Thermodynamic Modeling of Ordered Phases in the Ni-Al System"**, In: Acta Metall. Vol. 36 No. 4, pp.977-982, 1988

- 14 - ANSARA, I; DUPIN, N; LUKAS, HL; SUDMAN, B; **Thermodynamic assessment of the Al-Ni system**, In: Journal of Alloys and Compounds 247 pp.20-30, 1997
- 15 - ANSARA, I., DUPIN, N. **On the sublattice formalism applied to the B2 phase**. Zeitschrift fur Metallkunde, v.90, p.76-98, 1999.
- 16 - ANSARA, I., SUNDMAN, B., DUPIN, N. **Thermodynamic Re-Assessment of the ternary system Al-Cr-Ni**. CALPHAD. V.25 n.2 pp; 279-298, 2001.
- 17 - Infomet – Informações britadas, fundidas e laminadas. **Ferros fundidos**. Disponível em <[http://www.infomet.com.br/h\\_ferros\\_fundidos.php](http://www.infomet.com.br/h_ferros_fundidos.php)>
- 18 - MINKOFF, I.; LUX, B.; **On Eutectic and Spherulitic Graphite Growth**. AFS Cast Metals Research Journal, 1970: p. 181-183.
- 19 - LUX, B., **On the Theory of Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron**. AFS Cast Metals Research Journal, 1972: p. 49-65.
- 20 - XIJUN, D., PEIYUE, Z., QIFU, L., **Structure and Formation of Vermicular Graphite**. Materials Research Society Symposia Proceedings, ed. H. Fredriksson and M. Hillert. Vol. 34, 1985, Elsevier Science Publishing Co. Stockholm, Sweden. 552.
- 21 - GOLDSTEIN, J.I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd ed. Plenum Pub Corp, 2002.
- 22 - ABE, T., SUNDMAN, B. **A description of short range ordering in the compound energy formalism**. CALPHAD, v. 27 pp. 403-408, 2003.
- 23 - ANSARA, I., DUPIN, N. SUNDMAN, B. **Reply to the paper: When is a compound energy model not a compound energy? A critique of the 2-sublattice order/disorder model**. CALPHAD v. 21 n. 4 pp. 535-542, 1997.
- 24 - FARINA, A. B., BENEDUCE NETO, F., SILVA, W. S. GOLDENSTEIN, H. **Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema**. XVI CBECIMAT, Porto Alegre, Novembro 2004, CD-ROM.
- 25 - FARINA, A. B., FURLAN, T. S., GOLDENSTEIN, H. **Uso do banco de dados NICRALC no projeto de ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al-C**. 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 25 e 26 de Novembro de 2004, São Paulo, Brasil
- 26 - FARINA, A., NUNES, Y., SILVA, W., GOLDENSTEIN, H. **Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C**. 59 Congresso Anual da ABM, São Paulo, Julho de 2004, CD-ROM.

- 27 – FARINA, A. B. SILVA, Y. N., BENEDUCE NETO, F., SILVA, W. S., GOLDENSTEIN, H., **Progress on development of the thermodynamic database of the system Ni-Cr-Al-C.** Gordon Research Conference on High Temperature Materials, Processes and Diagnostics. Colby College, Waterville, Maine. August 1-6, 2004.
- 28 – FRISK, K. SELLEBY, M. **The Compound Energy Formalism: Applications.** J. Alloys and Compounds v. 320, pp. 177-188, 2001.
- 29 – HACK, K. **The STGE Casebook – Thermodynamics at Work.** The Inst. Of Materials, 1996.
- 30 – HUTTER, L. J., STADELMEIER, H. H. **Ternary carbides of transition metals with aluminium and magnesium.** Acta Metall., v. 6 pp. 367-370, 1958.
- 31 – KAJIHARA, M.; HILLERT, M. **Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-C System.** Met.Trans. A, v.21A, p.2777-2787, outubro 1990.
- 32 – KUMAR, K. C., RAGHAVAN, V. **A thermodynamic analysis of the Al-C-Fe system.** J. Phase Equilibria, v. 12 n. 3 pp. 275-286, 1991.
- 33 – MINKOFF, I., LUX, B., **Metallography in three dimensions. Some aspects of the microstructure of alloys containing silicon and graphite observed by scanning electron microscopy.** Micron, 1971, v. 2, pp. 282-289.
- 34 – MINKOFF, I., LUX, B., **Ribbed Growth of Graphite in Ni-C Solutions containing Boron.** Nature, v. 225, Feb 1970, pp. 540-542.
- 35 – OKAMOTO, H., VILLARS, P., PRINCE, A. **Handbook of ternary alloy phase diagram.** ASME International, Ohio, pp. 2857-2858, 1995.
- 36 – OKAMOTO, H. **Al-C (Aluminium-Carbon).** J. Phase Equilibria, v. 13 n. 1, pp. 97-98, 1992.
- 37 – SAUNDERS, N. MIODOWNIK, A. P. **CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide.** Pergamon Materials Press, 1998.
- 38 – SAUNDERS, N. **When is a compound energy model not a compound energy? A critique of the 2-sublattice order/disorder model.** CALPHAD, v.20 pp. 491-499, 1996.
- 39 – SAUNDERS, N. **Bancos de dados termodinâmicos Ni9 e Ni16, ThermoTech<sup>(R)</sup>,** 1996.
- 40 – SANTOS, A.B.S., **Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares.** 3ª impressão ed. 1989, São Paulo: IPT.

- 41 – SILVA, W. S., RAMANATHAN, L. V., KUNIOSHI, C. T. GOLDENSTEIN, H. **Oxidation Resistance of NICRALC Alloys a Preliminary Study.** Proceedings of ABRASION 2005, pp. 213-222, 2005.
- 42 – SILVA, Y. N.; YOSHIMURA, H. N.; SILVA, W. S.; GOLDENSTEIN, H.; **Modelamento termodinâmico do sistema Ni-Al-Cr-C.** 58º Congresso Anual da ABM, Julho de 2003, Rio de Janeiro – Brasil.
- 43 – SOURMAIL, T. **Coatings for Turbine Blades.** Disponível em <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/coatings/index.html>>
- 44 – SUNDMAN, B., **TCC Thermo-Calc software User's Guide.** Version Q. Stockholm, Sweden, 2004. pp. 1-402.
- 45 – SUNDMAN; B., **Thermo-Calc Examples.** Version Q. Stockholm, Sweden, 2004. pp. 6-117.
- 46 – **Banco de dados SSOL-STGE (Solid Solution Database do STGE)** – Disponível no softwares Thermo-Calc<sup>(R)</sup> e FACT-SAGE<sup>(R)</sup>.
- 47 – TWI World Centre for Materials Joining Technology. **Weldability of Materials: Cast Irons.** Disponível em <[http://www.twi.co.uk/j32k/protected/band\\_3/jk25.html](http://www.twi.co.uk/j32k/protected/band_3/jk25.html)>

## APÊNDICE A – FOTOGRAFIAS EM MEV

### A.1. Amostra 01

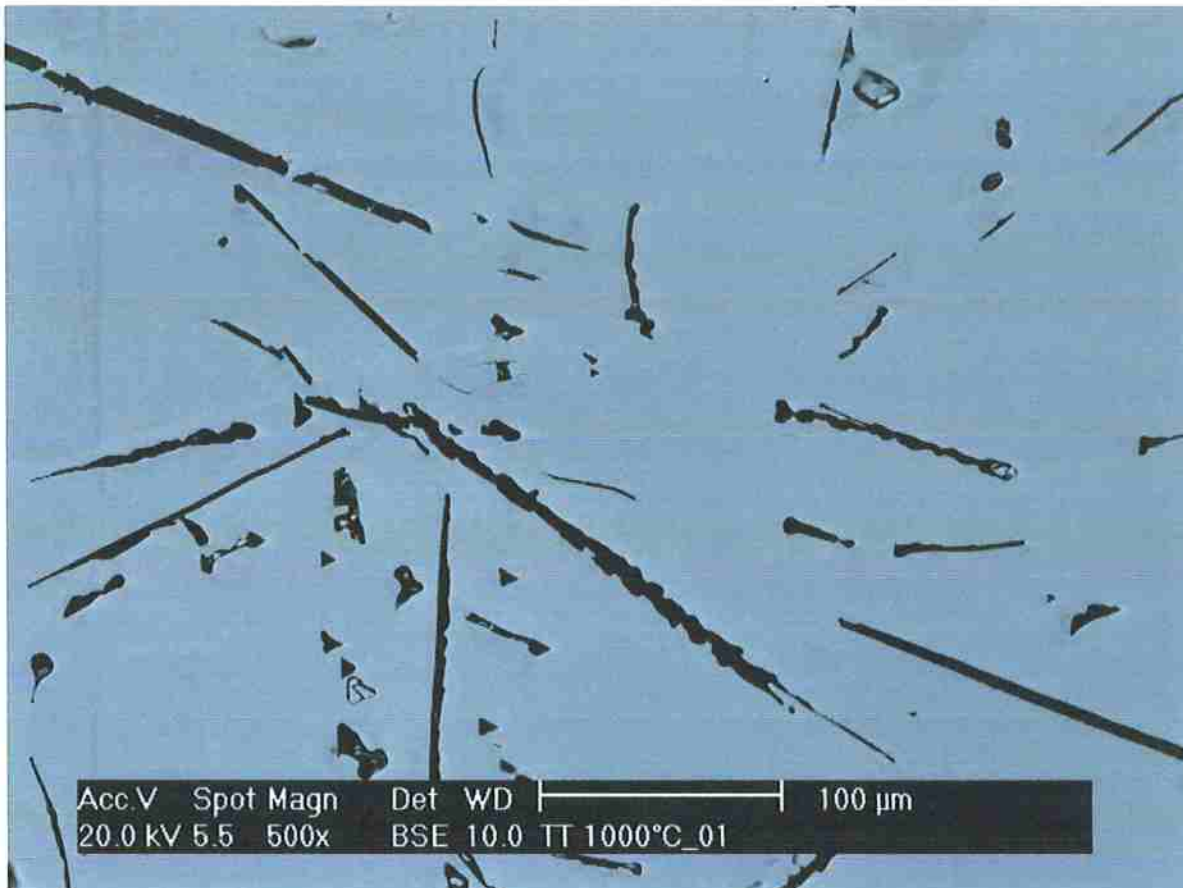


Figura 34: Amostra 01, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\beta$  (Ni-0,25Al). Aumento: 500x.

## A.2. Amostra 02

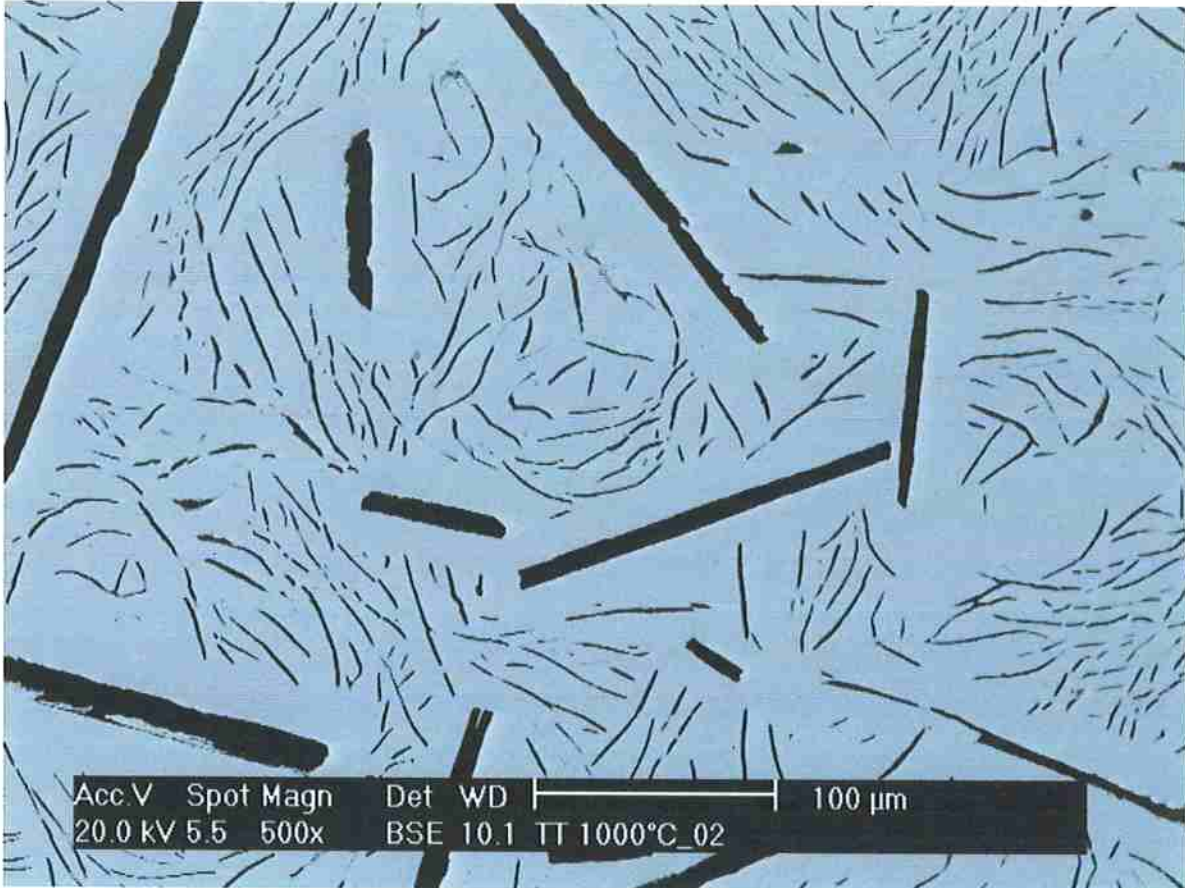


Figura 35: Amostra 02, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni-0,07Al). Aumento: 500x.

### A.3. Amostra 03



Figura 36: Amostra 03, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fases  $\gamma$  (Ni-0,07Al – clara) e  $\gamma'$  (Ni-0,12Al – escura). Aumento: 500x.

#### A.4. Amostra 04

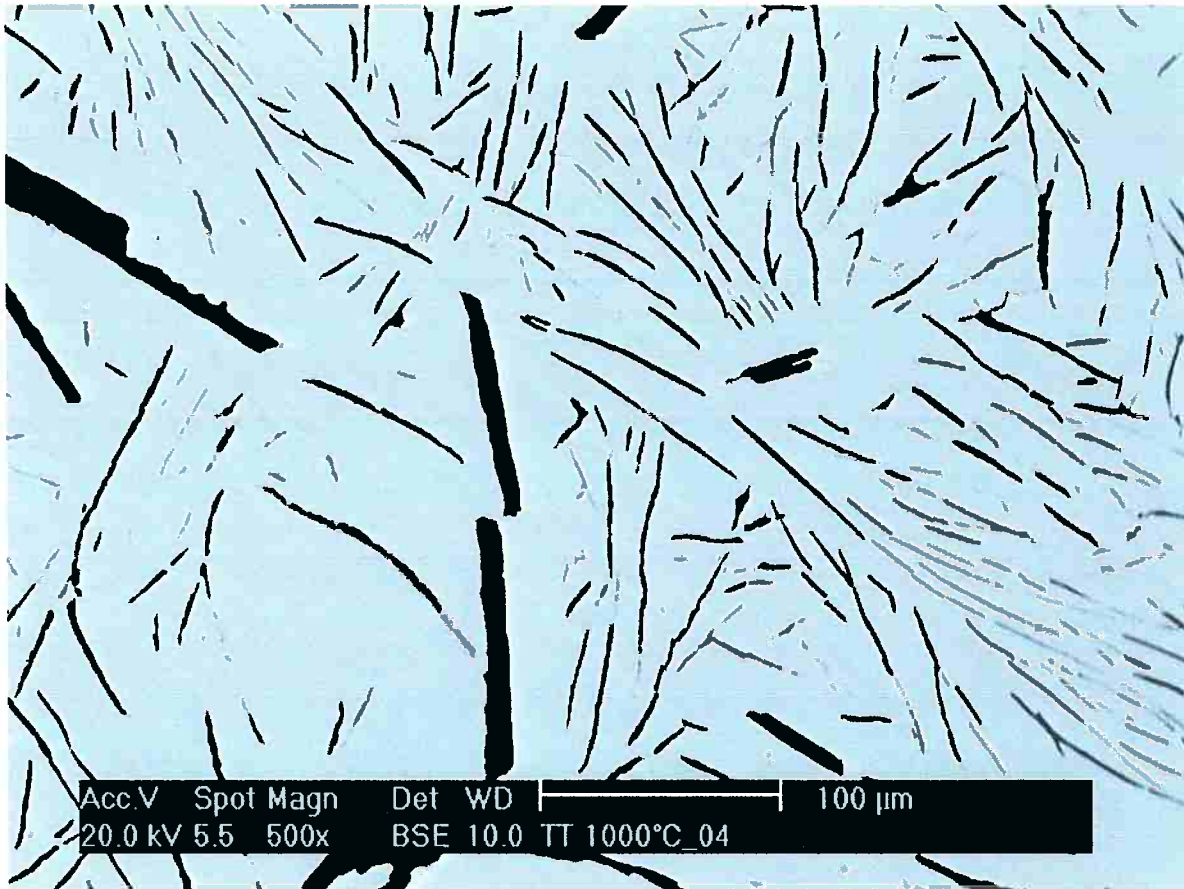


Figura 37: Amostra 04, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni-0,03Al). Aumento: 500x.

## A.5. Amostra 05

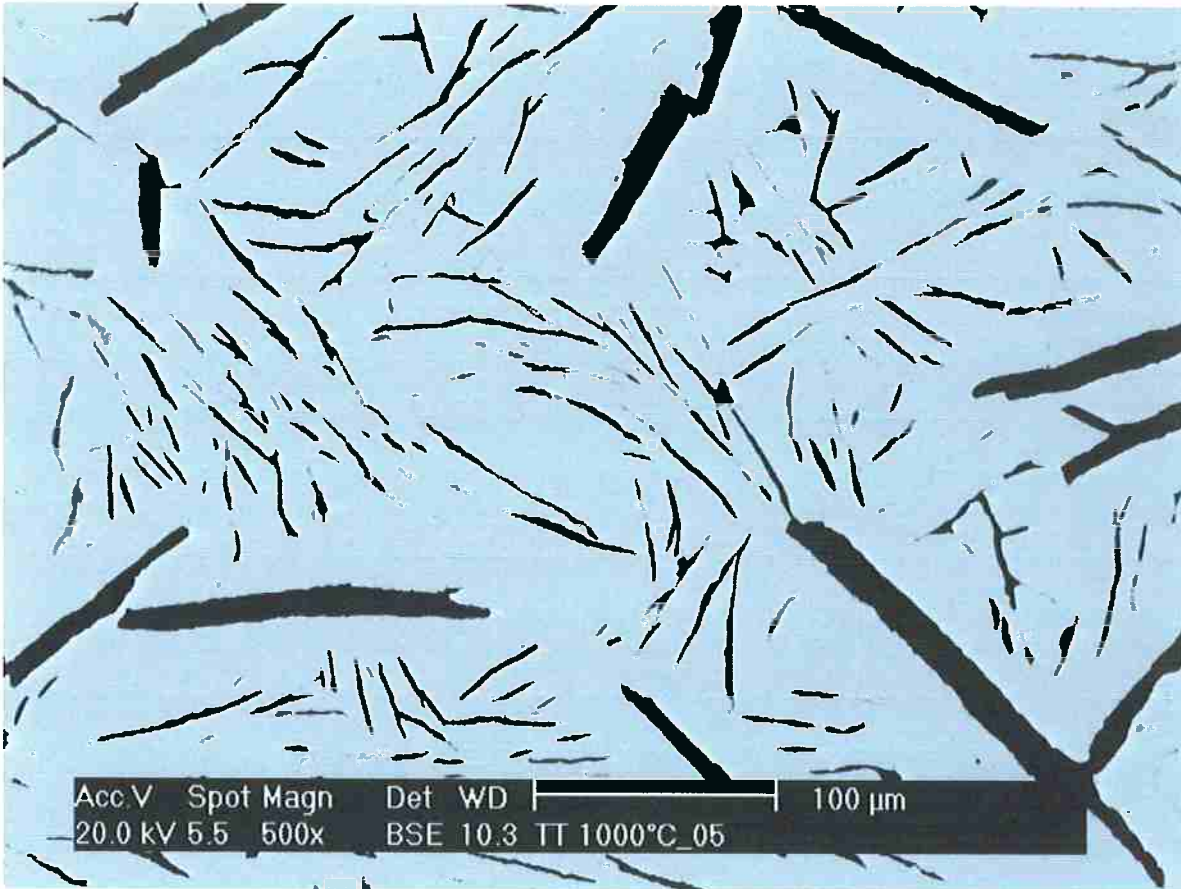


Figura 38: Amostra 05, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni-0,02Al). Aumento: 500x.

## A.6. Amostra 06

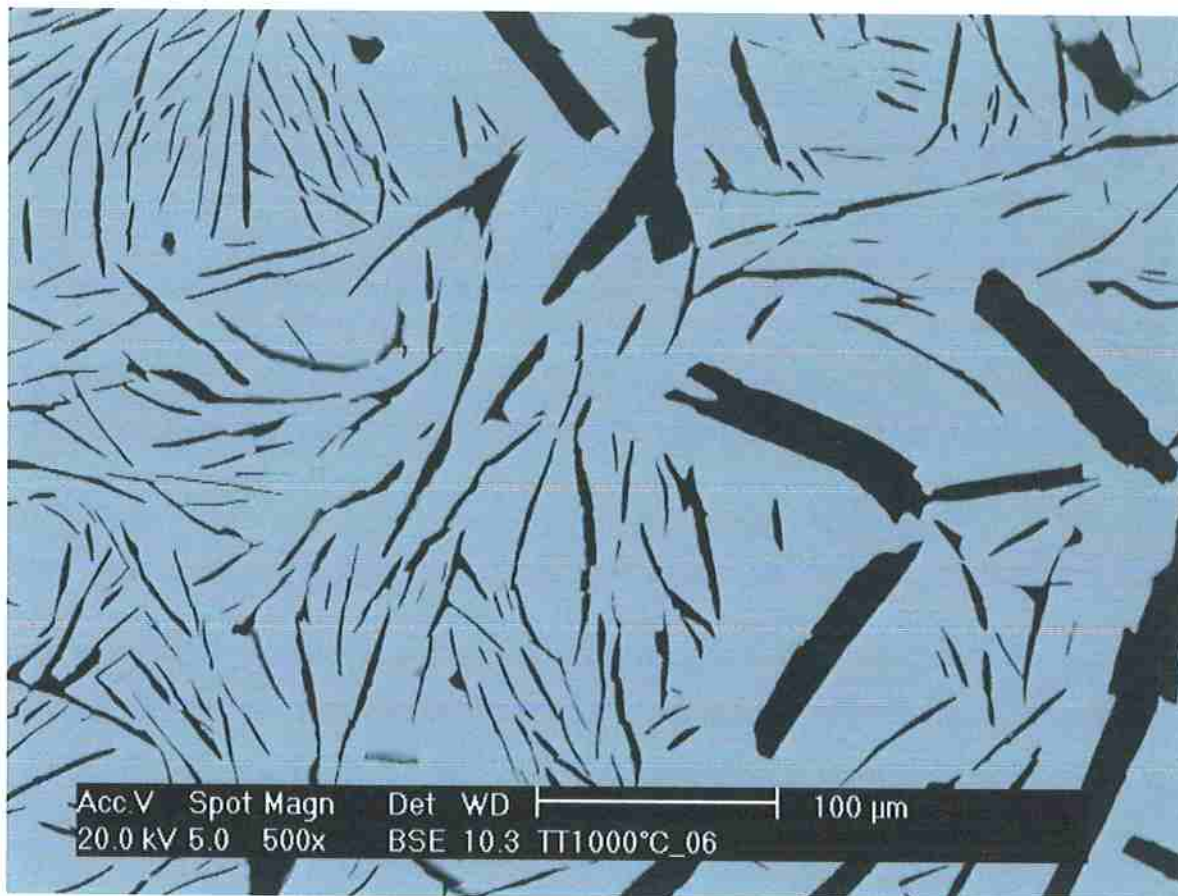


Figura 39: Amostra 06, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni). Aumento: 500x.

## A.7. Amostra 07



Figura 40: Amostra 07, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni-0,02Al). Aumento: 500x.

## A.8. Amostra 08

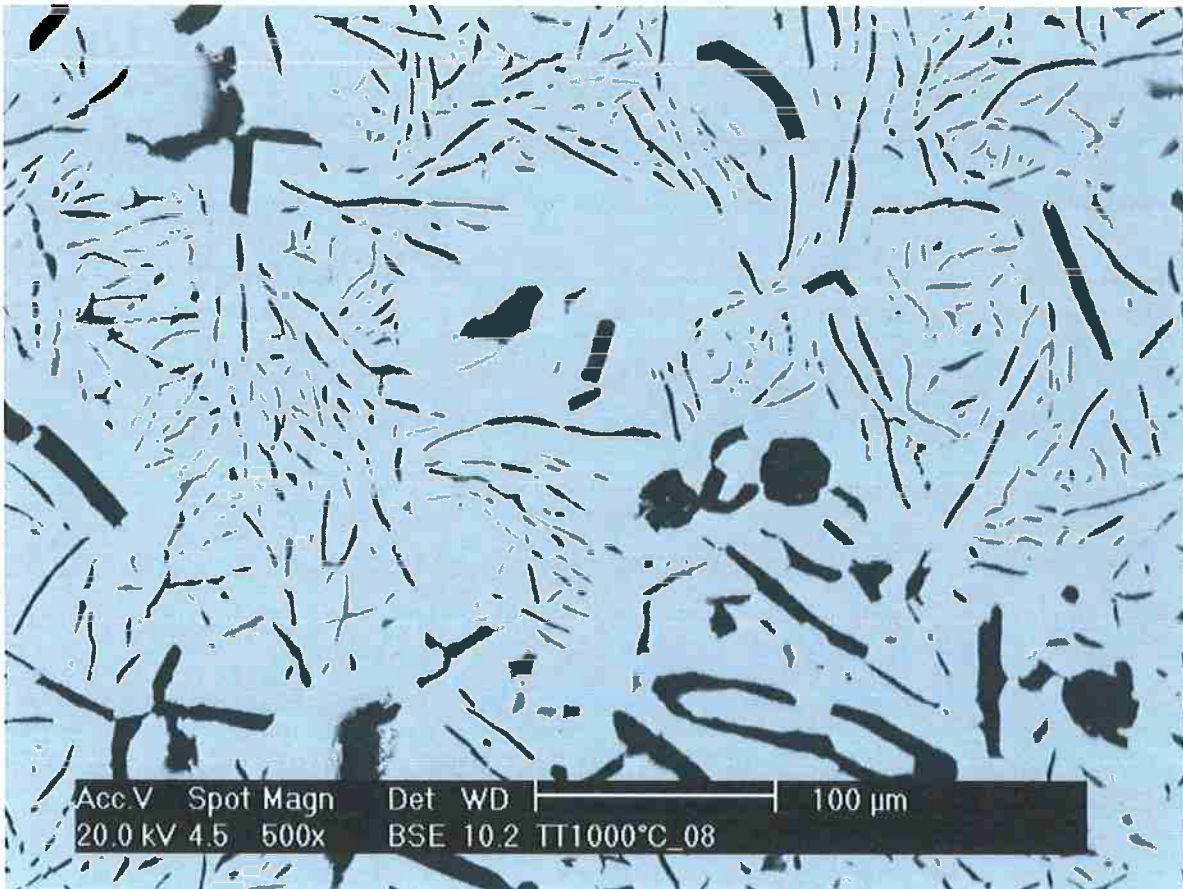


Figura 41: Amostra 08, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma$  (Ni). Aumento: 500x.

## A.9. Amostra 09

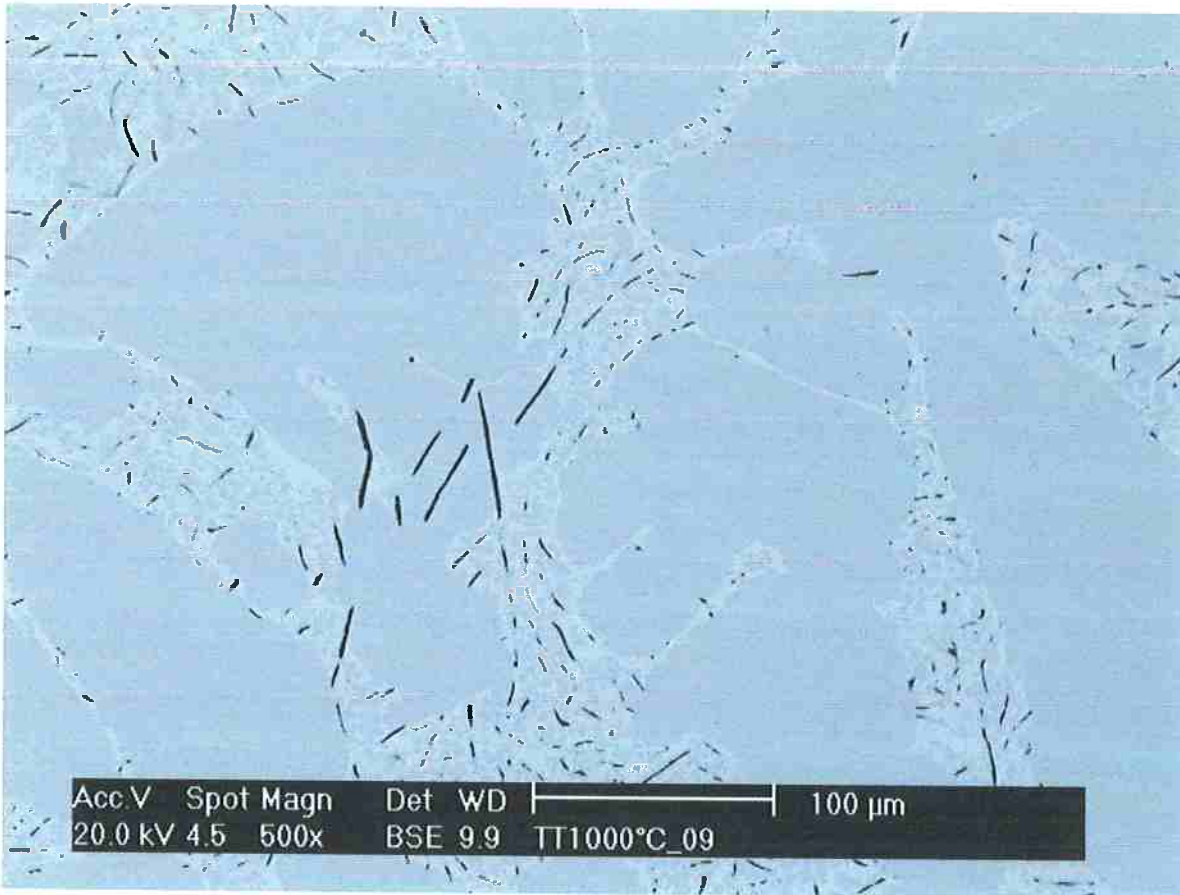
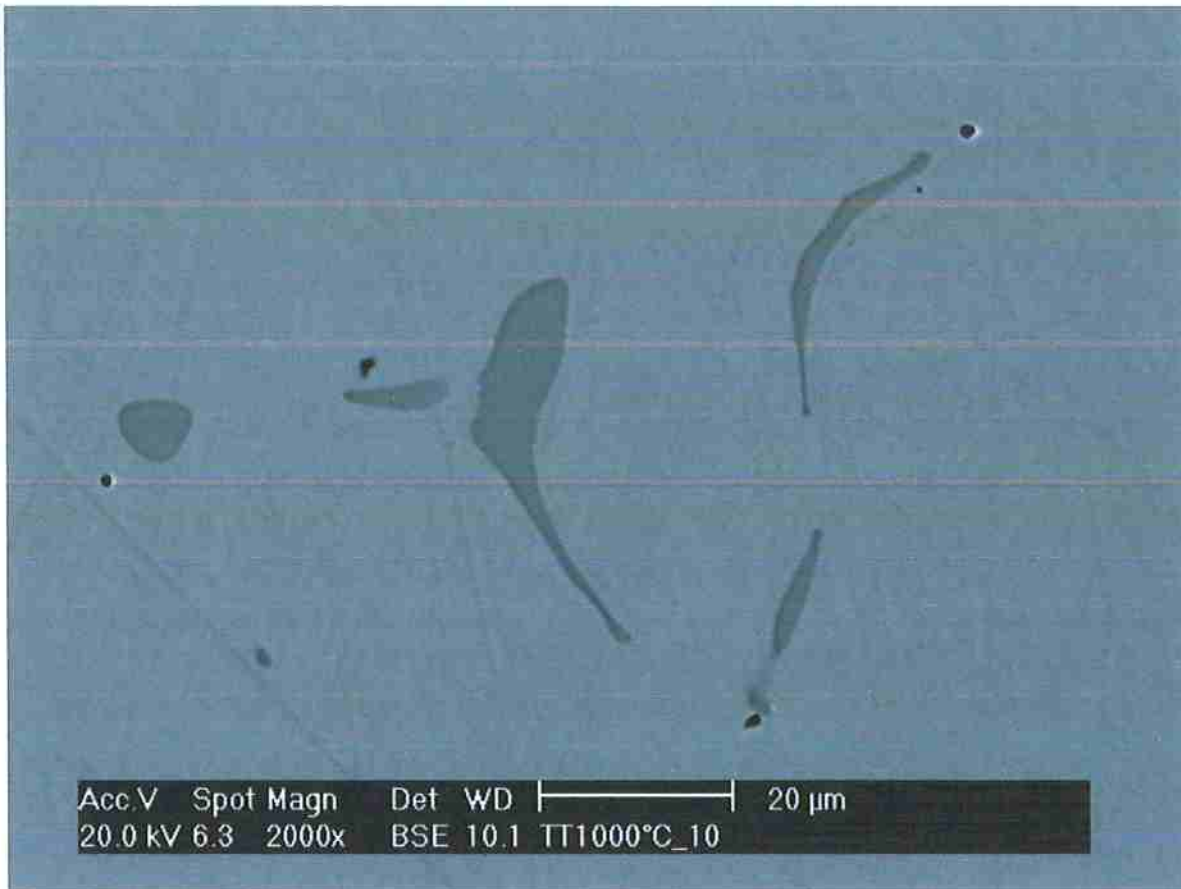


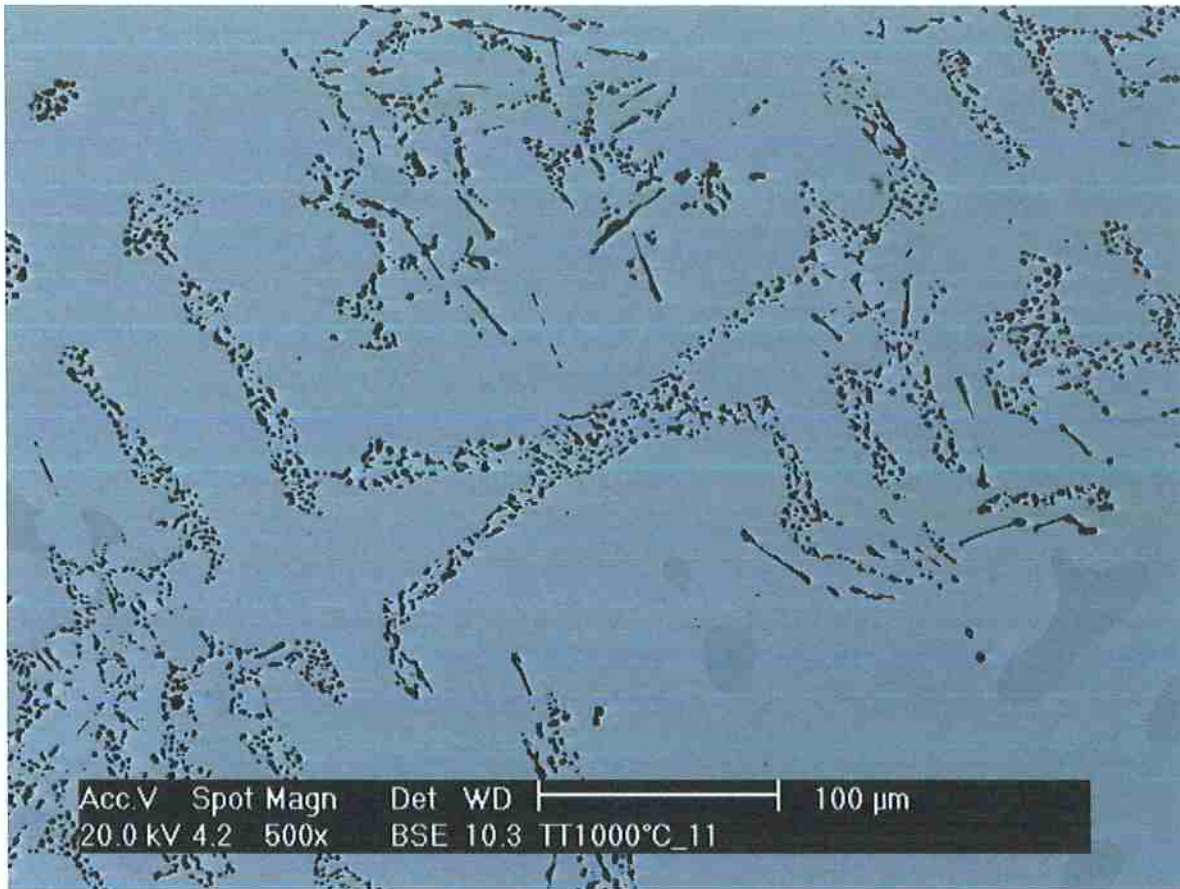
Figura 42: Amostra 09, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fases  $\gamma$  (Ni-0,07Al – clara) e  $\gamma'$  (Ni-0,12Al – escura). Aumento: 500x.

## A.10. Amostra 10



**Figura 43:** Amostra 10, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma'$  (Ni-0,14Al – clara) e  $\beta$  (Ni-0,23Al – escura). Aumento: 2000x.

## A.11. Amostra 11



**Figura 44: Amostra 11, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma'$  (Ni-0,14Al – clara) e  $\beta$  (Ni-0,21Al – escura). Formação de poros de Kirkendall devido à transformação de  $\beta$  em  $\gamma'$  durante a solubilização. Aumento: 500x.**

## A.12. Amostra 12



**Figura 45: Amostra 12, solubilizada a 1000°C. Imagem de microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados. Presença de fase  $\gamma'$  (Ni-0,15Al – clara) e  $\beta$  (Ni-0,22Al – escura). Aumento: 500x.**

## ANEXO B – CÁLCULO DO DIAGRAMA Ni-C

Procedimento de cálculo do diagrama de fases Ni-C no software ThermoCalc:

GOTO\_MODULE

DATABASE\_RETRIEVAL

SWITCH\_DATABASE

SSOL

Define-se o sistema Ni-C através dos comandos

DEFINE\_SYSTEM Ni C,,

GET-DATA

Não há necessidade de excluir fases ou adicionar outro banco de dados, para esses cálculos simples.

O cálculo do equilíbrio é feito no módulo Poly-3 através da série de comandos:

GOTO\_MODULE

POLY-3

DEFINE\_COMPONENTS Ni C,,

Define os componentes níquel e carbono.

SET\_CONDITION P=1E5 N=1 T=2000 X(C)=0.0001

Define a pressão como 1 bar =  $10^5$  Pa, número total de moles do sistema = 1, temperatura de 2000 K e fração molar de carbono = 0,0001.

LIST\_CONDITIONS

Lista as condições de equilíbrio estabelecidas e confere se o número de graus de liberdade é igual a zero.

SET\_AXIS\_VARIABLE 1 X(C) 0 1 0.001,,

SET\_AXIS\_VARIABLE 2 T 400 2500 5,,

Definem os eixos que se deseja variar para varrer a composição e a temperatura, entre os valores 0 e 1 e 400 e 2500, respectivamente, com os passos 0,001 e 5.

SET\_ALL\_START\_VALUES Y

Determina valores iniciais automáticos para as fases constituintes.

```
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM 1 2 -1 -2
```

```
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM,,,,
```

Adiciona o equilíbrio inicial.

```
COMPUTE_EQUILIBRIUM
```

```
COMPUTE_EQUILIBRIUM
```

Calculam o equilíbrio até que não haja variação no número de iterações.

```
LIST_EQUILIBRIUM,,,
```

Verifica se o equilíbrio calculado é o equilíbrio desejado.

```
MAP,,
```

Mapeia um diagrama de fases a partir de um equilíbrio inicial.

A partir de então, pode-se partir para o comando POST, que desenhará o diagrama de fases nas condições definidas a seguir:

```
POST
```

```
SET_DIAGRAM_AXIS X MOLE-FRACTION C
```

```
SET_DIAGRAM_AXIS Y TEMPERATURE-CELSIUS
```

Especifica a variável dos eixos, entre as opções: fração molar, porcentagem molar, temperatura em Kelvin ou graus Celsius, atividade, fração mássica e porcentagem mássica.

```
SET_LABEL_CURVE_OPTION D
```

Especifica o tipo de legenda do gráfico, entre as opções:

- A: Lista as fases estáveis ao longo de uma curva.
- B: Idem A, porém as fases iguais têm mesmo número.
- C: Lista as quantidades dos eixos, ou seja, os significados das curvas.
- D: Idem C, porém as mesmas fases têm mesmos números.
- N: Nenhuma marcação para as curvas é plotada.

```
SET_SCALING_STATUS X N 0 1
```

```
SET_SCALING_STATUS Y N 400 2000
```

Define as escalas dos eixos como não automática (N), entre os limites 0 e 1 e 400 e 2000, respectivamente, no caso da Figura 2.

```
PLOT_DIAGRAM,,
```