

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT 594 - Trabalho de Formatura II

Mecanismos e Cinética do Processo de Reordenação de Ligas Ni₃Al (γ') + B

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004079

Aluno
Raul Feres Furquim de Campos

Orientador
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

1995

ÍNDICE

<u>1. RESUMO</u>	<u>1</u>
<u>2. INTRODUÇÃO</u>	<u>2</u>
2.1. INTERMETÁLICOS ORDENADOS	2
2.2. SISTEMA NI-AL	5
2.2.1. Ni₃Al e NiAl	7
2.3. GRAU DE ORDEM E REAÇÕES ORDEM-DESORDEM	9
2.4. CONTORNOS DE ANTI-FASE	11
2.5. CINÉTICA DE ORDENAÇÃO	12
2.6. MECANISMOS DE ORDENAÇÃO EM Ni₃Al	15
<u>3. OBJETIVOS</u>	<u>19</u>
<u>4. METODOLOGIA E MATERIAIS UTILIZADOS</u>	<u>20</u>
4.1. OBTENÇÃO DA LIGA Ni₃Al+B	20
4.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
4.3. DEFORMAÇÃO POR LAMINAÇÃO A FRIO DAS AMOSTRAS LAMINADAS	23
4.4. TRATAMENTO ISOTÉRMICO DAS AMOSTRAS LAMINADAS	24
4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS	26
4.5.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE ORDEM	28
4.5.2. DETERMINAÇÃO DA PROBABILIDADE DE DEFEITOS DE EMPILHAMENTO	29
4.6. METALOGRAFIA DAS AMOSTRAS	30
<u>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>31</u>
5.1. REDUÇÃO E TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO	31
5.2. GRAU DE ORDEM	32
5.3. PROBABILIDADE DE DEFEITOS DE EMPILHAMENTO	34
5.4. RECRYSTALIZAÇÃO	36
<u>6. CONCLUSÕES</u>	<u>37</u>
<u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>38</u>

1. RESUMO

Os compostos intermetálicos ordenados são materiais que formam cristais ordenados a longa distância. O interesse no estudo desses compostos baseia-se principalmente na alta resistência que os mesmos apresentam em temperaturas elevadas. A maior restrição ao seu uso é a grande fragilidade, que impede seu uso como material estrutural.

Um dos intermetálicos ordenados mais estudados atualmente é o formado na liga Ni-Al. As fases presentes nessas ligas são: γ (Ni), γ' (Ni₃Al) e β (NiAl). As fases γ e γ' apresentam reticulado cristalino tipo cfc (γ' é L1₂) e a fase β apresenta reticulado cristalino tipo ccc, B2.

É sabido que microadições de boro eliminam a fragilidade desses materiais. O objetivo deste trabalho foi produzir uma liga deformável a frio, estudar o melhor tempo de recozimento dessa liga, antes de submetê-la à deformação, e verificar o comportamento dos mecanismos e da cinética de reordenação após diferentes tempos de tratamentos isotérmicos a 400°C e a 600°C, variando de 0,5 h até 240h. Isso foi feito estudando-se o grau de ordem e a probabilidade de defeitos de empilhamento atômico através de difração de raios-X. Objetivou-se, ainda, a observação da microestrutura das amostras para verificar a ocorrência de recristalização nas mesmas.

Chegou-se a conclusão de que o grau de redução conseguido na laminação após tratamentos de homogeneização a 1050°C começa a cair para tempos superiores a 1 hora. Concluiu-se também que a temperatura do tratamento isotérmico após laminação tem um forte efeito sobre a cinética de reordenação e sobre a probabilidade de defeitos de empilhamento. Não se conseguiu observar, nas amostras de 236 h de tratamento a 600°C, sinais de recristalização.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Intermetálicos Ordenados ⁽¹⁾

As ligas intermetálicas ordenadas possuem, geralmente, faixas de composição bastante estreitas formando compostos estequiométricos simples, apresentando estruturas cristalinas ordenadas a longa distância abaixo de uma temperatura crítica, denominada *temperatura crítica de ordenação*.

Nas décadas de 50 e 60 foram extensamente estudadas ligas intermetálicas ordenadas com baixa temperatura crítica, o que resultou na descoberta de uma estrutura não usual de discordância e propriedades mecânicas associadas à reticulados ordenados. A deformação em ligas ordenadas é controlada por escorregamento de superreticulado ou discordâncias em dupla. A primeira discordância passa gerando um contorno de anti-fase e a segunda restaura a estrutura, como exemplifica a figura 1 para um reticulado ordenado A-B de duas dimensões. A baixa mobilidade das discordâncias no superreticulado a altas temperaturas fornece um comportamento anormal do limite de escoamento, isto é, ao invés de diminuir com o aumento da temperatura, o limite de escoamento aumenta. Esse comportamento foi observado em vários intermetálicos como o Ni_3Al e o Cu_3Au .

O interesse nos intermetálicos caiu no final dos anos 60 devido aos fortes problemas de fragilidade apresentados por esses compostos. A maioria dos intermetálicos fortemente ordenados são tão frágeis que não se pode fabricar componentes úteis, limitando o uso dessas ligas como material de engenharia.

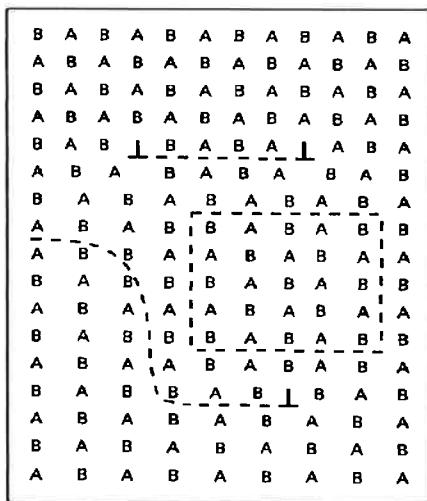


Figura 1 - Esquema de discordâncias em um superreticulado ordenado cúbico A-B.

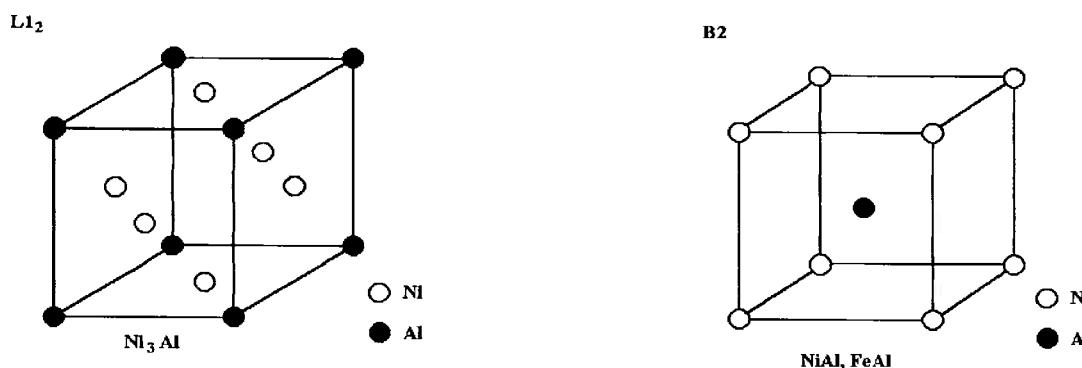
As ligas intermetálicas ordenadas possuem boas propriedades mecânicas a alta temperatura devido à ordenação a longa distância, à baixa mobilidade de discordâncias no superreticulado e à baixa difusividade a altas temperaturas; o que as faz interessantes como materiais estruturais de alta temperatura. Entretanto, devido a sua alta fragilidade, os intermetálicos têm sido utilizados principalmente como endurecedor nestes materiais. Por exemplo, nas superligas de níquel a resistência é devida a uma fina dispersão de partículas γ' (Ni_3Al ordenado) em uma matriz de γ (Ni) dutil e desordenada.

No final da década de 70, alguns resultados indicaram que a dutilidade e a viabilidade de se fabricar estes compostos poderiam ser extremamente melhoradas utilizando princípios de metalurgia física para o desenvolvimento de ligas. Neste sentido, os primeiros materiais a serem trabalhados para resolver o problema da fragilidade foram os aluminetos de níquel, ferro e titânio, pelo fato de possuirem qualidades interessantes para trabalhos a alta temperatura, tais como: quantidade suficiente de alumínio para formação de um filme protetor de Al_2O_3 em ambiente oxidante, baixa densidade, ponto de fusão relativamente alto (tabela 1) e boa resistência a alta temperatura.

Tabela 1 - Propriedades dos aluminetos de níquel, titânio e ferro

Liga	Estrutura Cristalina	Temperatura Crítica de Ordenação, T _c (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	D0 ₃	540	1540	6,72	141
	B2	760	1540
FeAl	B2	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	1100	1600	4,20	145
TiAl	L1 ₀	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂	1350	1350	3,40	...

A estrutura cristalina desses aluminetos está esquematizada na figura 2, assim como o esquema dos respectivos sistemas ordenados. É interessante notar que para a maioria dos aluminetos da tabela 1 a temperatura crítica de ordenação é igual à temperatura de fusão. Além disso, o grau de ordem diminui com o aumento do desvio da composição estequiométrica. Também pode-se, ainda, adicionar elementos sem se perder a estrutura ordenada. Por exemplo, no caso do Ni₃Al, átomos de silício podem ocupar as posições do alumínio, átomos de cobalto podem ocupar as posições do níquel e átomos de ferro podem ocupar ambas as posições. Em muitos casos, os assim chamados compostos intermetálicos podem ser utilizados como base para desenvolvimento de ligas de modo a melhorar ou otimizar propriedades para aplicações específicas.



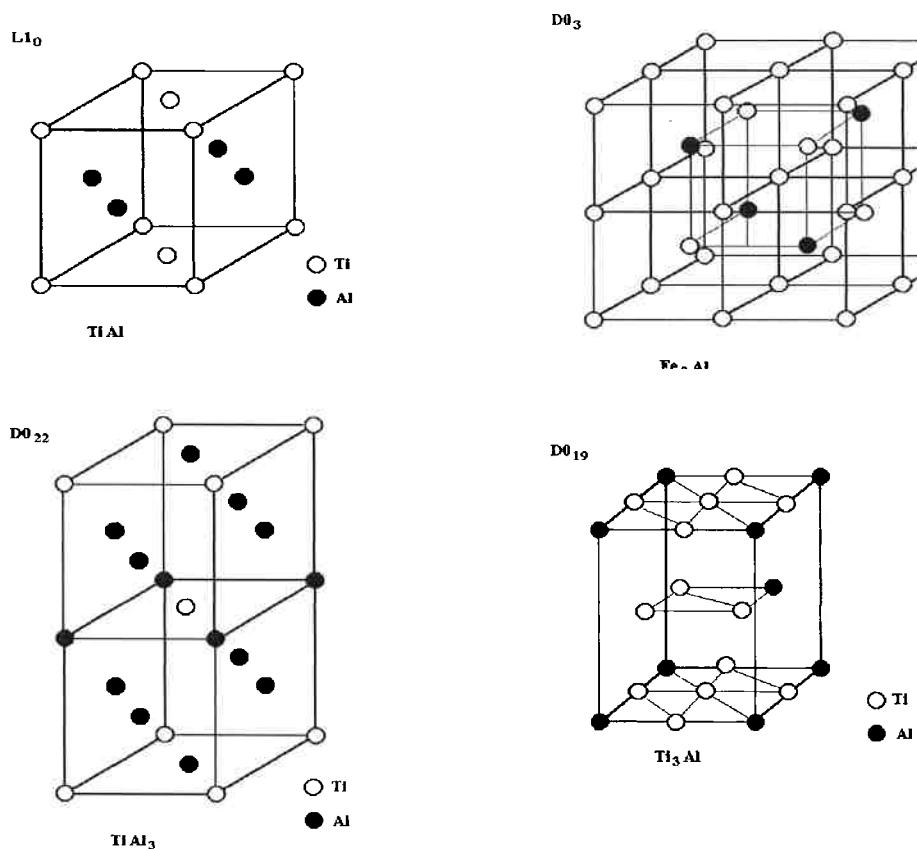
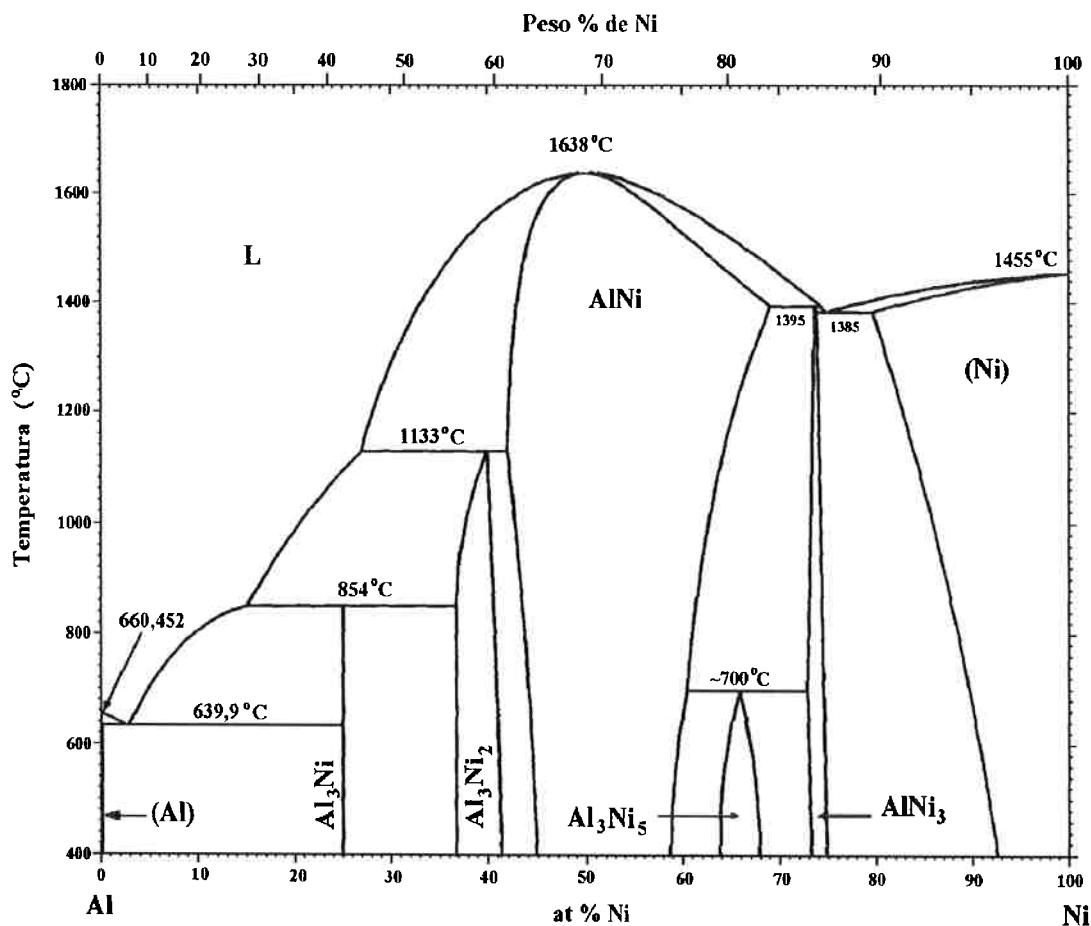


Figura 2 - Estrutura Cristalina dos aluminetos da tabela 1

2.2. Sistema Ni-Al

O diagrama de fases Ni-Al consiste de duas soluções sólidas com estrutura cristalina cfc, (Al) e (Ni), e de fases intermetálicas Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 e Ni_5Al_3 . O diagrama de fases está apresentado na figura 3.

Figura 3 - Diagrama de fases Ni-Al ⁽²⁾

Na tabela 2 estão as principais reações com suas respectivas temperaturas; na tabela 3 estão relacionadas as fases deste diagrama com suas composições e estruturas cristalinas.

Tabela 2 - Principais reações no sistema Ni-Al ⁽³⁾

Reação	Tipo da Reação	Temperatura (°C)
L → Al	Fusão	660,452
L → NiAl ₃ + (Al)	Eutética	639,9
L + Ni ₂ Al ₃ → NiAl ₃	Peritética	854
L + NiAl → Ni ₂ Al ₃	Peritética	1133
L → NiAl	Congruente	1638
NiAl + Ni ₃ Al → Ni ₅ Al ₃	Peritetóide	700
L + NiAl → Ni ₃ Al	Peritética	1395
L → (Ni) + Ni ₃ Al	Eutética	1385
L → Ni	Fusão	1455

Tabela 3 - As fases suas composições e estruturas cristalinas ⁽³⁾

Fase	Composição (at% Ni)	Estrutura Cristalina
(Al)	0 a 0,11	A1
NiAl ₃	25	D0 ₁₁
Ni ₂ Al ₃	36,8 a 41,5	D5 ₁₃
NiAl	42 a 69,2	B2
Ni ₅ Al ₃	64 a ~68	...
Ni ₃ Al	73 a 76	L1 ₂
(Ni)	78,8 a 100	A1

A fase Ni₅Al₃ foi recentemente confirmada utilizando-se métodos de difração de raios-X, microscopia óptica e eletrônica. Há também uma fase metaestável ordenada β' , que é obtida de ligas a partir de 64 at% Ni resfriadas rapidamente, chegou-se a uma estrutura complexa com agulhas de diferentes orientações cristalográficas. Estudos posteriores realizados com difração de raios-X constataram regiões com superreticulado de Ni₅Al₃ em martensita NiAl⁽³⁾.

2.2.1. Ni₃Al e NiAl ⁽¹⁾

Os compostos Ni₃Al e NiAl tem estruturas cristalinas diferentes, o primeiro L₁₂ (estrutura derivada da cfc), e o segundo B2 (estrutura derivada da ccc), o que faz com que tenham propriedades físicas e mecânicas muito distintas.

O intermetálico ordenado Ni₃Al tem excelente resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas a alta temperatura, o que faz esse material interessante para o trabalho nessas condições. O monocrystal de Ni₃Al é dútil à temperatura ambiente, o que não acontece com o policristal que sofre fratura intergranular com baixíssima plasticidade. Essa fratura intergranular também ocorre em materiais com elevado grau de pureza, onde não se detecta microsegregação nos contornos de grão, sugerindo que a fragilidade seja uma característica intrínseca do material.

Descobriu-se que microadições de boro (~0,1%) não só eliminam a fragilidade como também tornam o material extremamente maleável, aumentando o alongamento máximo para 50% a temperatura ambiente (figura 4). Entretanto, esse efeito, que é único para o boro (outros elementos químicos semelhantes, como o carbono, não tem efeito comparável), só se verifica em ligas com menos de 25 at% de alumínio, uma vez que a segregação do boro para os contornos de grão não é tão forte em ligas com teores mais elevados de alumínio. Atribui-se o aumento da dutilidade ao aumento de coesão dos contornos de grão e ao melhoramento na geração de discordâncias, que podem ser induzidos por uma maior desordem no contorno de grão gerada pelo boro.

Outros elementos substitucionais, como o Fe, Mn, Cr e Be, adicionados em quantidades muito maiores, também exercem um aumento importante, porém limitado, na dutilidade.

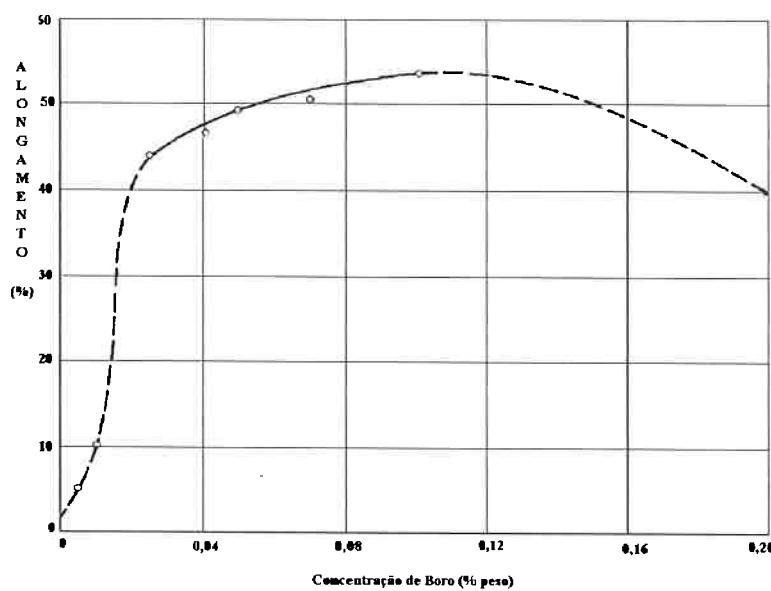


Figura 4 - Efeito do teor de boro em ensaio de tração a T_{ambiente} de uma liga Ni-24 at% Al

O Ni₃Al apresenta um comportamento anormal do limite de escoamento, que aumenta com o acréscimo de temperatura até cerca de 600°C, como mostra a figura 5.

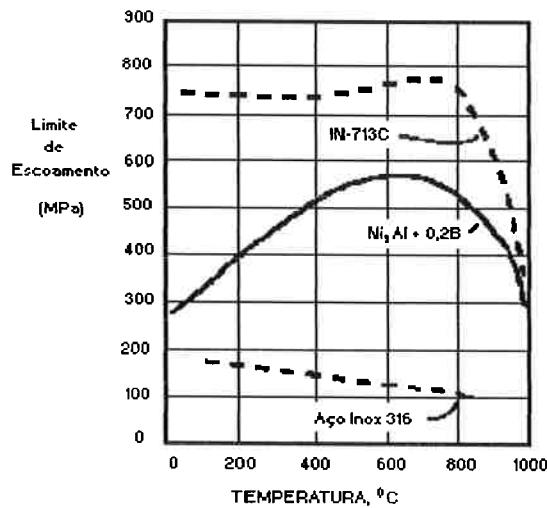


Figura 5 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura de ensaio para as ligas Ni₃Al+0,2 at% B, IN-713C e aço inox 316

2.3. Grau de Ordem e Reações Ordem-Desordem

O estado ordenado, conforme explicado anteriormente, é encontrado nas ligas somente em temperaturas abaixo da temperatura crítica de ordenação (T_c). Define-se, então, um parâmetro denominado *Grau de Ordem*, η , para determinar a quantidade de átomos que estão ocupando seus locais certos na rede cristalina.

Este parâmetro varia de 0 a 1, ou do estado de total desordem para o estado de total ordem, respectivamente. Esse último é obtido na composição estequiométrica, pois nesta composição o número de átomos de um determinado tipo é igual ao número de sítios destinados ao mesmo. Fora da composição estequiométrica observa-se que um certo tipo de átomo está em excesso, havendo, portanto, falta de sítios destinados a esses átomos, que então passarão a ocupar sítios destinados à átomos de outro tipo.

Conclui-se, dessa forma, que o grau de ordem máximo que pode ser atingido por uma liga depende de sua composição química.

Mesmo em ligas onde o grau de ordem à longa distância é baixo pode-se encontrar um certo padrão entre as ligações das espécies atômicas, o que permite determinar outro parâmetro, dessa vez levando em consideração a ordem local dos átomos. Esse parâmetro é denominado *Ordem à Curta Distância*, σ , e também varia de 0 (total desordem) a 1 (total ordem). Enquanto este parâmetro quantifica a ordem local dos átomos, o grau de ordem à longa distância quantifica a ordenação total na liga.

Conforme se aumenta a temperatura, o grau de ordem cai progressivamente, devido ao aumento da mobilidade atômica, até atingir a temperatura crítica, onde o grau de ordem é zero (figura 6).

Essa reação, denominada reação ordem-desordem, pode ocorrer de duas formas: No primeiro tipo, durante o aquecimento o grau de ordem cai continuamente até T_c onde a estrutura fica totalmente desordenada. Essa reação é denominada *reação de segunda ordem*, e ocorre, por exemplo, na liga CuZn. No segundo tipo, observa-se pequena variação do grau de ordem até T_c , quando então esse cai abruptamente a zero. Essa reação é denominada *reação de primeira-ordem*. As transformações de primeira-ordem ocorrem na liga Ni₃Al, sendo geralmente observadas em estruturas CFC e em ligas que apresentam altas temperaturas de transformação ordem-desordem.

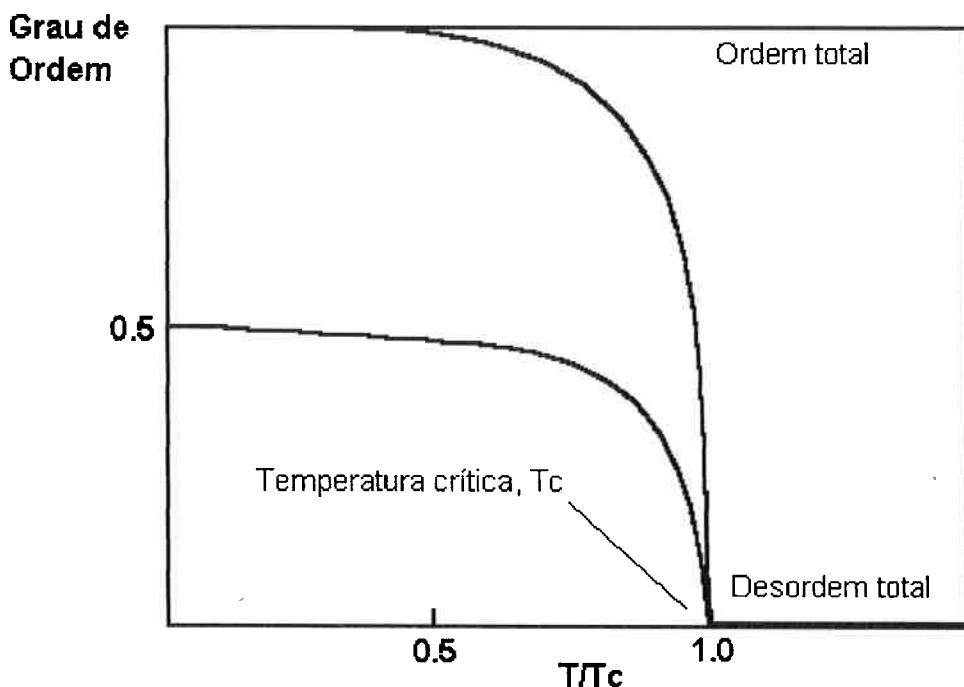


Figura 6 - Variação do grau de ordem com a temperatura

2.4. Contornos de Anti-Fase

No processo de nucleação e crescimento de regiões ordenadas, diversos núcleos ordenados independentes podem se formar ao longo da rede. Ocorre que na reação C.F.C. \rightarrow L1₂, os átomos se ordenam conforme arranjos locais que não são necessariamente iguais aos núcleos ordenados vizinhos. O ponto de encontro entre duas regiões ordenadas pode apresentar inconsistências na periodicidade atômica provocando uma região desordenada. Ao encontro entre domínios ordenados se dá o nome de contornos de anti-fase (Antiphase domain boundary ou A.P.B.).

As regiões formadas pelos A.P.B.'s representam locais de alta energia do reticulado. A essas regiões é associada uma determinada quantidade de energia que é denominada de energia de contornos de anti-fase. O valor da energia associada aos contornos de anti-fase é de difícil determinação, e os valores variam entre diversos autores.

Teoricamente os contornos de anti-fase podem se orientar em todos os planos da estrutura $L1_2$, mas os contornos alinhados na direção da família de plano [100] apresentam menor deformação da estrutura e consequentemente menor energia associada. Neste caso, uma camada de átomos de Ni separa os domínios ordenados e a troca da seqüência atômica ocorre ordenadamente, havendo um número menor de ligações erradas.

2.5. Cinética de Ordenação

Conforme visto, para cada temperatura existe um correspondente grau de ordem de equilíbrio. Ocorre que, esse grau de ordem não é estabelecido instantaneamente durante uma mudança de estado, mas é necessário um certo intervalo de tempo para que ocorra a redistribuição dos átomos na estrutura cristalina.

Assim, o processo de ordenação é essencialmente um processo difusivo. Ocorre que nas ligas intermetálicas os átomos apresentam certas interações com seus vizinhos, como diâmetros atômicos aproximadamente iguais e ligações atômicas difíceis de serem rompidas, que são um obstáculo à movimentação atômica. Isso tem como resultado o fato de que a difusão atômica neste tipo de estrutura depende de defeitos da rede cristalina, mais especificamente da movimentação de lacunas.

Uma série de trabalhos foram gerados propondo modelos cinéticos de ordenação. Basicamente dois tipos de modelamento foram desenvolvidos: a) modelos químicos; b) modelos baseados na movimentação de lacunas na rede.

No primeiro, a ordenação é tratada como uma reação química. Com esse modelo consegue-se prever com boa precisão as taxas de ordenação do material, apesar de não estarem previstas ligas em condições fora do

equilíbrio, como uma estrutura com um número de lacunas maior que o de equilíbrio termodinâmico. Além disso, não se consideram os mecanismos de movimentação atômica durante o processo de ordenação.

No segundo modelo, consideram-se as interações dos átomos com seus vizinhos e a difusão das lacunas ao longo da estrutura atômica, usando metodologias como Simulação de Monte Carlo. Esse modelo ganhou grande destaque à partir da década de 1970, quando surgiu a possibilidade do uso de computadores para a realização dos numerosos cálculos repetitivos que são exigidos.

A ordenação, em termos de introdução de aumento do grau de ordem à longa distância, somente pode ser atingida por ativação térmica. Assim, os estudos cinéticos de ordenação consistem na aplicação de tratamentos isotérmicos ao material em temperaturas abaixo da temperatura crítica de transformação ordem-desordem.

Estudos cinéticos de ordenação foram desenvolvidos para várias ligas intermetálicas, como os sistemas Cu₃Au, Ni₃Fe, Ni₃Mn, FeCo e Ni₄Mo. A variação do grau de ordem da liga provoca drásticas variações em certas propriedades físicas e através dessas variações pode-se direta ou indiretamente determinar o grau de ordem a longa distância. Assim, as metodologias que podem ser aplicadas incluem: difração de raios-X e de neutrons, resistividade elétrica, varredura térmica diferencial (Differential Scanning Calorimetry - D.S.C.) e propriedades ferromagnéticas.

Os estudos cinéticos são divididos em duas categorias: estudos de transformação ordem-ordem e desordem-ordem. Como o próprio nome caracteriza, os estudos desordem-ordem exigem que a amostra esteja totalmente desordenada - grau de ordem igual a zero - analisando-se o aumento do grau de ordem em uma temperatura abaixo da temperatura de transformação ordem-desordem. Nos trabalhos desordem-ordem a aplicação

de desordem ao sistema não implica, como pode ser presumido, em perda da cristalinidade. Para a aplicação de desordem total pode-se aplicar métodos como deformação mecânica, radiação de alta energia ou resfriamento rápido (quanto maior a velocidade de resfriamento menor o grau de ordem, pois não há tempo suficiente para que os processos difusivos possam agir fazendo com que os átomos possam se alocar em seus sítios corretos na estrutura).

Em amostras onde a temperatura de transformação ordem-desordem está abaixo da temperatura de fusão, a aplicação de desordem ao material pode ser efetuada através de aplicação de uma tempea a partir de uma temperatura acima da temperatura de transformação, mas em ligas onde a temperatura de transformação está acima da temperatura de fusão, como é o caso do Ni₃Al, a desordem por esse método somente é obtida através de métodos de solidificação rápida onde a velocidade da frente de solidificação é extremamente alta, como fusão por pulso de laser.

Outro método para induzir desordem consiste no uso de radiação de alta energia, como elétrons, bombardeio de íons, neutrons ou raios gama. A indução de desordem na estrutura se dá por acúmulo de defeitos pontuais, lacunas e anti-sítios.

O método provavelmente mais utilizado para provocar desordem é a deformação mecânica. Diversos trabalhos se utilizam desse método para induzir desordem ao material de estudo, sendo que ligas Ni₃Al somente podem ser totalmente desordenadas por intenso trabalho mecânico ou por radiação. Gialanella et al⁽⁸⁾ observou por difração de raios X a destruição da ordem em função do tempo em amostras Ni₃Al submetidas a deformação mecânica em moinho de bolas. Microestruturalmente, os autores identificaram que, durante o processo de desordem, o grau de ordem diminuia por: i) aumento do número de contornos de anti-fase, provocado pelo acúmulo e aumento de defeitos (como lacunas e discordâncias), e consequente diminuição do tamanho de domínios ordenados; ii) pela movimentação das discordâncias formadas

durante a aplicação da força, que altera a ordem local por deslocar as espécies atômicas.

Ball et al.⁽³⁾ deformaram amostras ordenadas de Ni₃Al + B por laminação a frio. A faixa de redução aplicada ao material variou de 10 a 95%, sendo o menor grau de ordem obtido de 0,2 para a maior redução.

2.6. Mecanismos de Ordenação em Ni₃Al

A identificação dos mecanismos que ocorrem durante os processos de ordenação é realizada por processo contínuo de aquecimento onde são acompanhadas as variações físicas da liga, acompanhamento esse feito basicamente por calorimetria ou resistividade.

As ligas Ni₃Al fundidas e tratadas termicamente apresenta alto grau de ordem inicial e baixa concentração de defeitos cristalinos, numa faixa de composições de 24,6 até 26,5 at.%Al. Amostras submetidas a aquecimento contínuo tiveram sua resistência elétrica residual medida. Durante o processo de aquecimento foram identificados três estágios: 1) Até 800 K não foram identificados variações relevantes na resistência elétrica ; 2) No estágio 2 há uma variação reversível importante na resistência elétrica do material que ocorre numa faixa de 800 até 1000 K. Essa variação é afetada pela composição química sendo que a variação máxima ocorre na composição estequiométrica ; 3) A partir de 1000 K ocorrem pequenas variações positivas ou negativas.

A grande variação da resistência elétrica num curto intervalo de temperaturas indica a característica de uma transformação de primeira ordem, como na amostra não há um número relevante de defeitos considera-se que a variação observada se deve exclusivamente à ordenação. O fato da variação da resistência ser mais proeminente na composição estequiométrica associa-se a

variação do grau de ordem de equilíbrio que é máximo na composição estequiométrica.

Os mecanismos de ordenação em ligas desordenadas fora do equilíbrio termodinâmico foram analisados por Baro et al., usando Varredura Térmica Diferencial (D.S.C.). Neste estudo as amostras foram deformadas em moinho de bolas, e submetidas a aquecimento contínuo. Foi observada a presença de três processos exotérmicos irreversíveis identificados como (em ordem crescente de temperatura): colapso de lacunas, ordenação e crescimento de domínios ordenados, mecanismo esse observado microestruturalmente.

Assim, comprova-se que os mecanismos de ordenação mudam para as ligas ordenadas e para ligas desordenadas com uma concentração de lacunas maior que a de equilíbrio termodinâmico. Para ligas ordenadas, o aquecimento provoca apenas a variação do grau de ordem por ativação térmica, mas essa variação é observada apenas por resistometria e afeta apenas a ordem local, pois, conforme determinado por Cahn et al.⁽⁵⁾, as ligas Ni₃Al apresentam temperatura de transição ordem-desordem maior que a temperatura de fusão.

Em ligas Ni₃Al os primeiros trabalhos de observação de cinética de ordenação foram os de Corey & Potter⁽⁷⁾ e de Clark & Mohanty⁽⁶⁾, que observaram diretamente a evolução do grau de ordem pelo tempo, em tratamentos isotérmicos, por difração de raios X em amostras totalmente desordenadas por deformação a frio.

Corey & Potter submeteram amostras de Ni₃Al a tratamentos isotérmicos numa faixa de temperatura de 200°C até 270°C. Observou-se que quase instantâneamente o grau de ordem crescia de 0 até 0,4 e que as taxas de ordenação eram maiores que as esperadas. Essa inesperada velocidade de ordenação foi atribuída ao excesso de lacunas na liga decorrente do processo de desordem.

Pôde-se observar, ainda, que o grau de ordem aumenta com o tempo de tratamento e as taxas de ordenação aumentam com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, mais rápido o material se reordena. Ocorre, entretanto, que à 200°C o grau de ordem não aumenta, pelo contrário, percebe-se que com o tempo de tratamento ocorre uma leve desordem na liga. Esse fenômeno foi explicado pelos processos de aniquilação de lacunas em excesso para se atingir a concentração de equilíbrio termodinâmico.

O processo de aniquilação de lacunas foi descrito por diversos autores^(4,6). Basicamente o que se observa, a princípio, é que as lacunas se movimentam, pois há um número elevado dessas na liga e a taxa de ordenação é elevada. Com essa movimentação ocorrem os primeiros encontros de lacunas e nesses encontros uma lacuna pode ficar associada a outra formando uma lacuna dupla. O encontro de lacunas e sua respectiva associação prossegue até a movimentação não ser mais possível. Esse precipitado de lacunas continua a crescer na forma de um disco alinhado. Esses anéis de lacunas crescem até atingir o limite em que os planos atômicos adjacentes colapsam um sobre o outro formando um anel de discordâncias conhecido como anel prismático de discordância ou anel de Frank, que delimita um disco central onde os átomos “perderam” seus vizinhos “certos” na rede cristalina caracterizando uma região de falha de empilhamento atômico.

A formação dos anéis prismáticos de discordâncias aumentam a probabilidade de falha de empilhamento da liga provocando desordem atômica. Corey & Potter⁽⁷⁾ observaram o aumento da probabilidade de falha de empilhamento nas amostras pela separação das posições dos picos de difração 2θ₂₀₀ e 2θ₁₁₁ e para a temperatura de 200 °C.

Após o processo de coalecimento de lacunas ter se encerrado, mecanismos de recuperação começam a agir e voltam a recuperar a ordem da liga. O próprio anel prismático pode ser um nucleador de lacunas que ao difundirem pelo reticulado produzem ordem na estrutura e eventualmente condensam na forma

de uma rede de discordâncias que, por escorregamento induzido, pode formar contornos de anti-fase diminuindo o tamanho médio dos domínios ordenados.

A formação dessa rede de discordâncias foi observado por Ball & Smallman⁽³⁾, usando microscopia eletrônica de transmissão, para a fase ordenada NiAl. Após a formação dos discos de lacunas foi observado o crescimento destes e a formação de discordâncias em hélice.

A presença de uma concentração de lacunas maior do que a de equilíbrio termodinâmico foi verificada tanto pelo processo pelo qual as amostras foram desordenadas como pelo cálculo da probabilidade de falha de empilhamento. A princípio, a probabilidade de falha de empilhamento cai com o tempo de tratamento devido à movimentação inicial de lacunas que ordena a liga, após certo tempo a precipitação de lacunas começa a ocorrer provocando o aumento da probabilidade de falha de empilhamento que, após certo tempo, volta a cair devido aos processos de relaxamento da estrutura.

A não obeservação de desordem induzida pela geração de falha de empilhamento durante a precipitação de lacunas se deve a concentração inicial de lacunas. No trabalho de Corey & Potter⁽⁷⁾ as amostras foram deformadas a temperatura de -70 °C, enquanto que Clark & Mohanty⁽⁶⁾ executaram a deformação a -195 °C. Assim, nas amostras de Clark & Mohanty⁽⁶⁾, a quantidade de lacunas era insuficiente para provocar desordem, provocando apenas o retardamento na evolução do grau de ordem.

Assim, conclui-se que existe uma concentração inicial de lacunas limite acima da qual o processo de aniquilação desse defeito pontual afeta de forma significativa o processo de ordenação e, abaixo desta, apesar dos processos de precipitação estarem ocorrendo, as lacunas em movimento no reticulado provocam uma ordenação que compensa o surgimento da falha de empilhamento.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar os mecanismos e a cinética do processo de reordenação das ligas γ' - Ni₃Al + B deformadas a frio e tratadas isotérmicamente nas temperaturas de 400°C e 600°C, com diferentes tempos de tratamento. Para isso serão calculados o grau de ordem e a probabilidade de falha de empilhamento para as temperaturas escolhidas. A fim de se obter a liga deformável a frio, serão testadas várias composições químicas, perto do equilíbrio estequiométrico, para determinar qual dessas composições fornecerá a liga desejada.

Pretende-se também determinar o melhor tempo de tratamento de homogeneização para a liga como fabricada, antes de submetê-la à deformação à frio e verificar se, nessa faixa de temperatura e nesses períodos de tempo de tratamento isotérmico após a deformação, ocorre recristalização da amostra.

4. METODOLOGIA E MATERIAIS UTILIZADOS

O presente trabalho teve sua metodologia de desenvolvimento baseada nas seguintes atividades:

1. Produção e obtenção da liga a ser estudada;
2. Determinação do melhor tempo de homogeneização da liga, antes da deformação a frio;
3. Corte da liga em amostras e homogeneização das mesmas;
4. Laminação a frio das amostras;
5. Corte das amostras laminadas, para tratamento em diferentes temperaturas e tempos;
6. Tratamento isotérmico das amostras a 400°C e 600°C, por diferentes períodos, de 0,5 h até 236 h;
7. Difração de raio-x em todas as amostras para análise do grau de ordem e da probabilidade de defeitos de falha de empilhamento;
8. Metalografia das amostras de maior tempo e temperatura, para verificar se ocorreu recristalização;

4.1. Obtenção da liga Ni₃Al+B

Para a preparação da liga Ni₃Al com adição de 0,2 at% B, foi utilizado forno de indução, com e sem atmosfera protetora de argônio. O esquema do forno com atmosfera protetora de argônio está mostrado na figura 7.

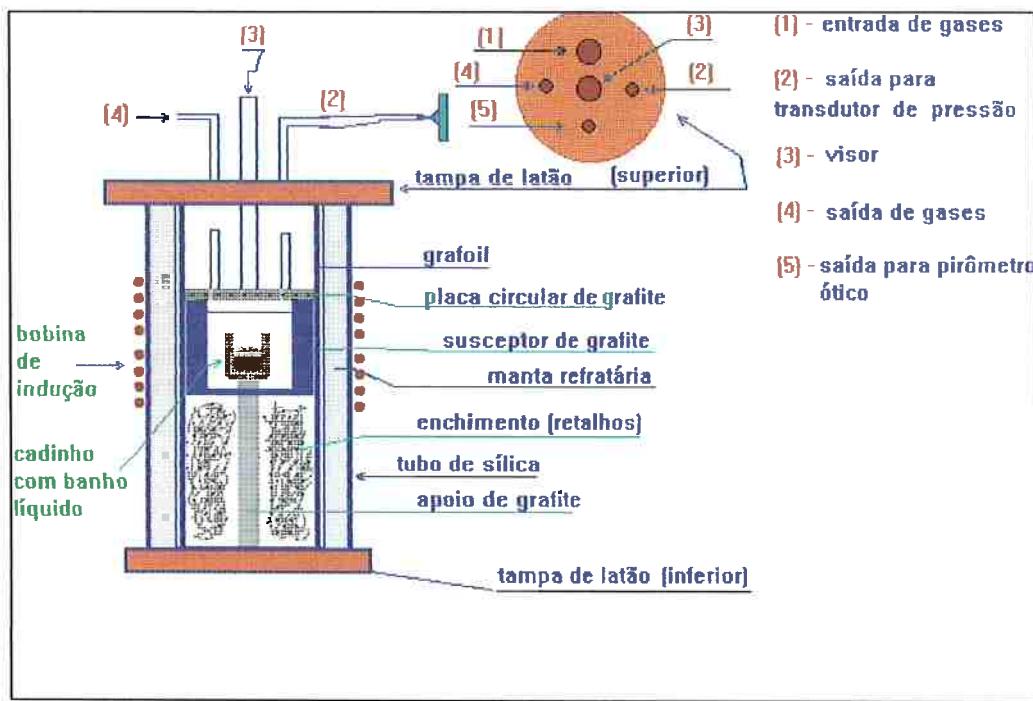


Figura 7 - Esquema do forno de indução a ser utilizado na preparação das ligas.

Foram preparadas cargas para várias diferentes teores de Ni e Al, pois não se conseguiu obter a liga deformável a frio com a relação estequiométrica para Ni₃Al (75 at% Ni - 25 at% Al).

A preparação da carga foi feita de acordo com a seqüência:

1. Esmerilhamento das plaquetas de níquel, para retirada da camada de óxido;
2. Corte da quantidade necessária de alumínio, obtida segundo a tabela 4, mostrada a seguir;
3. Lavagem do níquel e do alumínio com água e sabão e posteriormente enxague em éter de petróleo e acetona, para retirar o excesso de sujeira e umidade;
4. Montagem do níquel e do alumínio em cadrinho de alumina e colocação deste dentro de cadrinho de grafita, para garantir proteção ao forno;

Tabela 4: Transformação at% para %peso

at% Ni	at% Al	% peso Ni	% peso Al
75	25	86,72%	13,28%
76	24	87,33%	12,67%
77	23	87,93%	12,07%

As massas das cargas estão mostradas na tabela 5, abaixo.

Tabela 5: Cargas preparadas para obtenção da liga Ni₃Al

Corrida	at%Ni	at%Al	M _{Ni} (g)	M _{Al} (g)	M _B (g)	M _{refusão} (g)	M _{total} (g)
1	75	25	411,81	63,09	0,202	-	475,10
2	75	25	419,71	64,30	0,206	-	484,21
3	76	24	323,85	47,00	0,157	-	371,01
4	76	24	165,00	23,95	0,08	186,76	375,79
5	77	23	246	33,77	0,14	-	279,91
6	77	23	571,18	44,64	0,158	-	615,98

No caso da corrida quatro foi re-utilizado o produto da corrida três.

O Boro, até a corrida quatro, foi colocado junto com o níquel e com o alumínio no cadiño de alumina antes deste ser colocado no forno. Nas corridas 5 e 6, entretanto, o boro foi introduzido após a fusão da carga, diminuindo dessa forma possíveis perdas que ocorriam durante o aquecimento. Além disso, nessas duas últimas corridas ao invés de se acrescentar 0,2 at% de Boro, foi acrescentado 0,05 % de Boro em peso (0,2 at% B = 0,042 % em peso).

O resfriamento das ligas foi feito lentamente, dentro do próprio forno, num período aproximado de 3 h.

Todas as ligas preparadas tiveram uma amostra homogeneizada por 1 hora a 1050°C (em atmosfera de argônio), resfriada ao ar e depois laminada a frio para verificar sua fragilidade.

A liga deformável a frio somente foi obtida com a proporção 77 at% Ni - 23 at% Al, acrescida de 0,05 % em peso de Boro (corridas 5 e 6).

4.2. Determinação do tempo de homogeneização das amostras

Uma vez obtida a liga da corrida 6 (seis), foram tiradas três amostras para serem homogeneizadas por diferentes tempos à temperatura de 1050°C. Após este tratamento de homogeneização, essas amostras foram laminadas a frio e foi medida a redução máxima suportada por cada uma. Com isso determinou-se o melhor tempo de homogeneização para as amostras seguintes.

4.3. Deformação por laminação a frio das amostras laminadas

A liga foi cortada em 15 amostras (em máquina Cut-off) as quais foram colocadas num forno com atmosfera protetora de argônio, para serem homogeneizadas a 1050°C, por uma hora. Após o tratamento de homogeneização, as amostras foram resfriadas ao ar e então laminadas a frio. Como o grau de ordem é influenciado pelo grau de deformação sofrida pela liga, decidiu-se por aplicar a mesma redução em todas as amostras. Para isso deformou-se a amostra e anotou-se a redução máxima obtida para ela. Todas as outras amostras foram deformadas de maneira a apresentar uma redução a mais próxima possível da primeira. Os dados da laminação são mostrados na tabela 6.

Tabela 6: redução das amostras

Amostra	Espessura Inicial, h_0 (mm)	Espessura Final, h_1 (mm)	redução $h_0 - h_1 / h_0$
1	6,8	4,0	0,41
2	5,3	3,1	0,42
3	5,3	3,1	0,42
4	4,0	2,3	0,43
5	4,3	2,5	0,42
6	4,2	2,4	0,43
7	6,2	3,6	0,42
8	6,2	3,6	0,42
9	6,1	3,6	0,41
10	4,2	2,4	0,43
11	5,5	3,2	0,42
12	-	-	-
13	-	-	-
14	-	-	-
15	-	-	-

4.4. Tratamento isotérmico das amostras laminadas

Após terem sido laminadas, as amostras foram cortadas em amostras menores, com cerca de 1 a 2 cm², para serem colocadas nos tratamentos isotérmicos, como indicado na tabela 7.

Tabela 7: Temperatura e tempo de tratamento das amostras.

Temperatura de Tratamento (°C)	Tempos de duração dos tratamento (h)
400	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 10, 30, 72, 120, 240
600	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 10, 30, 72, 120, 240

Das 11 amostras que foram laminadas, obtiveram-se 28 amostras para os tratamentos isotérmicos, sendo que duas delas não foram colocadas no forno a fim de se avaliar o efeito da laminação sem tratamento térmico posterior. Também foi cortada uma amostra extra da liga *as cast*, para se avaliar o grau de ordem após a solidificação, sem tratamento de homogeneização, sem deformação e sem tratamento isotérmico.

A tabela 8 mostra a temperatura e o tempo que cada amostra foi tratada, bem como qual a sua amostra de origem (das 11 inicialmente laminadas).

Tabela 8: Tempos e temperaturas de tratamento isotérmico

Amostra	Amostra de Origem	T (°C)	t (h)
1	5 (só homog.)	-	-
2	10 (só homog.)	-	-
3	6	400	0.5
4	6	400	1
5	6	400	1.5
6	9	400	2
7	10	400	2.5
8	11	400	2.5
9	1	400	3
10	4	400	5
11	8	400	10
12	4	400	30
13	4	400	72
14	7	600	0.5
15	7	600	1
16	7	600	1.5
17	9	600	2
18	11	600	2.5
19	5	600	3
20	5	600	5
21	8	600	10
22	8	600	28
23	3	600	30
24	3	600	72
25	1	400	138
26	2	600	138
27	1	400	236
28	2	600	236
29	as cast	-	-

Os tratamentos isotérmicos a 600°C foram realizados com atmosfera protetora de argônio a fim de minimizar a oxidação das amostras.

As amostras cujo tempo de tratamento foi alcançado foram retiradas do forno e resfriadas ao ar.

4.5. Difração de raios-X das amostras

Após terem resfriado ao ar, as amostras provenientes do tratamento isotérmico foram lixadas nas lixas 180, 240 e 320 para retirada da camada de óxido e então encaminhadas para a difração de raios-X. Para essas medidas utilizou-se um equipamento de difração de raios-X Phillips modelo PW 1710, com tensão de 40 kV e corrente de filamento 40 mA, com anôdo de cobre gerando radiação monocromática Cuk α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Para as amostras laminadas e sem tratamento isotérmico e para as amostras tratadas a 400°C, a varredura efetuada cobriu o campo de 2 θ de 20° a 150°, com passo de 0,02° e tempo de 4 s por passo, com excessão da amostra 8. Para a amostra da liga as cast e para as amostras tratadas a 600°C, a varredura efetuada cobriu o campo de 2 θ de 20° a 60°, com passo de 0,02° e tempo de 1 s por passo.

Através desta técnica foi possível determinar o grau de ordem e a probabilidade de defeitos de empilhamento atômico na estrutura, como está explicado a seguir. Os parâmetros e cálculos relativos aos difratogramas foram executados com o auxílio do software APD (Automated Powder Diffractometer), da Phillips.

Um difratograma típico das amostras estudadas neste trabalho é mostrado no figura 8.

No difratograma, os picos são característicos para cada fase, permitindo assim que se identifique as fases presentes na liga. Como valores dos ângulos são tabelados para cada fase (JCPDS), pode-se identificar as fases apenas comparando os valores lidos no difratograma com os valores tabelado. Na tabela 9, é mostrado um resumo dos valores de 2 θ pertinentes ao caso em estudo, para as fases γ e γ' .

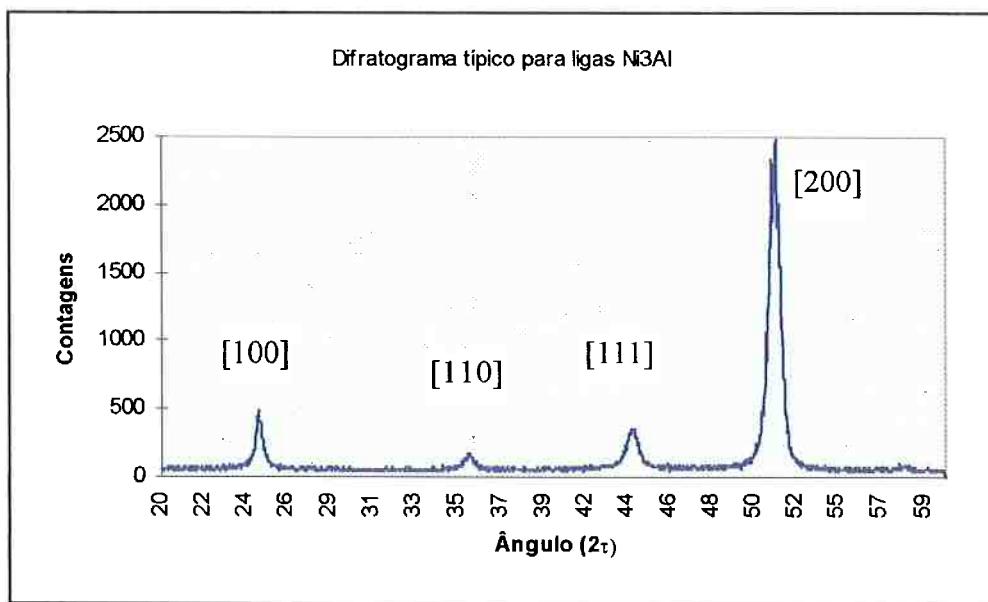


Figura 8 - Difratograma típico de ligas Ni₃Al (no caso, amostra 13)

Tabela 9: Valores de 2 θ para as fases γ e γ'

γ	γ'
23.47523	
	24.73328
27.19043	
33.43901	
	35.24078
36.2254	
	43.6466
43.73529	
48.15055	
	50.75387
56.08443	

4.5.1. Determinação do grau de ordem⁹

O posicionamento dos picos de difração não é alterado consideravelmente pelo efeito da ordenação cristalina, uma vez que as variações dimensionais do reticulado são muito pequenas durante a ordenação. Pode-se determinar a variação do grau de ordem pela equação:

$$\eta = 1,5 \sqrt{\frac{I_{[100]}}{I_{[200]}}}$$

As intensidades $I_{[100]}$ e $I_{[200]}$ foram calculadas através da determinação da área delimitada pela curva dos picos de difração [100] e [200], respectivamente, através do software APD. A figura 9 mostra uma aproximação da área embaixo do pico de difração de superreticulado [100] por uma curva gaussiana. Este método foi utilizado para calcular a área de todos os picos necessários.

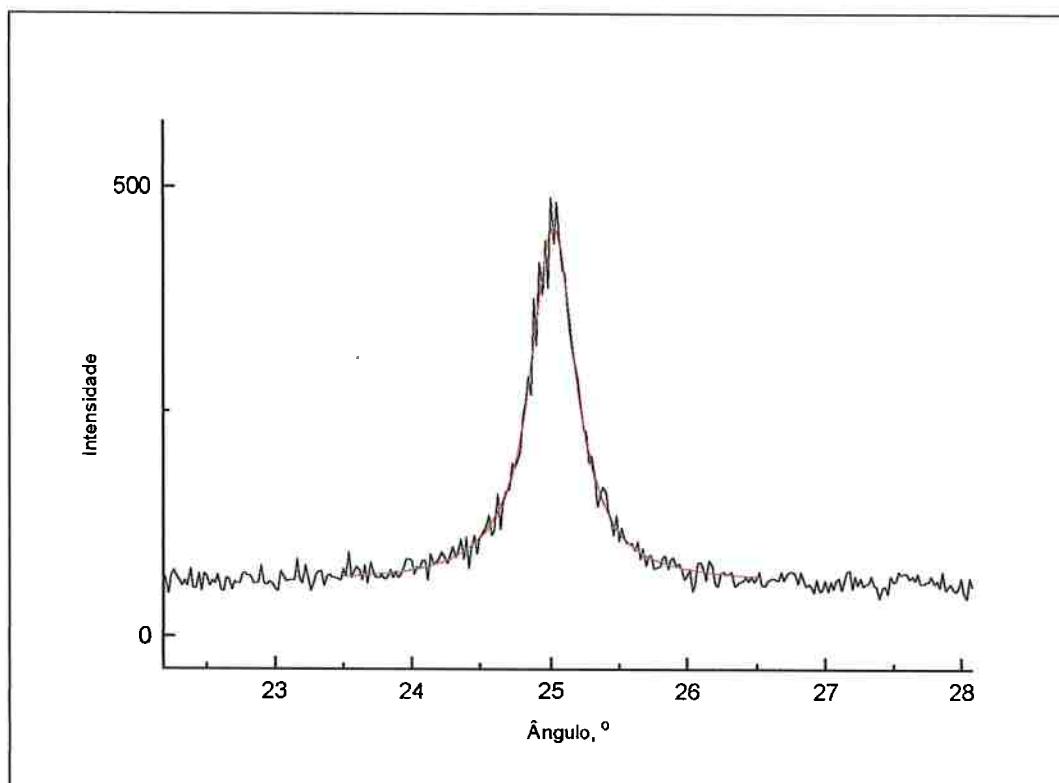


Figura 9 - Aproximação da área do pico por curva gaussiana

Inicialmente definiu-se valores de 2θ para os quais a área do pico deveria ser calculada. No caso do pico de difração da família de planos [100], o intervalo escolhido foi para 2θ entre 23,5° e 26,5°. Para o pico de difração da família de planos [200], o intervalo escolhido foi 2θ entre 49° e 53°.

Entretanto, os resultados obtidos por essa metodologia não foram satisfatórios devido à grande variação de um difratograma para outro e pelas condições de alguns difratogramas. Assim, decidiu-se usar um intervalo separadamente para cada curva gaussiana, garantindo resultados mais confiáveis, evitando que fossem incluídas áreas que estivessem fora do pico.

4.5.2. Determinação da probabilidade de defeitos de empilhamento

Durante a formação dos anéis de discordâncias, ocorre o colapso dos planos atômicos adjacentes, provocando a quebra da seqüência normal de empilhamento atômico. Esta seqüência para a família de planos atômicos [111] para uma estrutura CFC é: A B C A B C A B C... Com a presença de defeitos, o empilhamento fica: A B C B C A B C.

Este defeito provoca o deslocamento do pico de difração [111] para ângulos 2θ maiores, ao mesmo tempo que desloca o pico de difração [200] para valores menores de 2θ .

Dessa forma, pode-se determinar a probabilidade de defeitos de empilhamento atômico pela subtração da posição 2θ do pico de difração [111] em relação ao pico [200] ou,

$$2\theta[200] - 2\theta[111]$$

4.6. Metalografia das amostras

Ao retornarem da difração de raios-X, todas as amostras foram embutidas em resina. Como o objetivo era verificar se ocorreu recristalização nas amostras, primeiro foram analisadas as amostras que ficaram mais tempo em tratamento e em temperatura mais alta. Assim, as amostras que foram tratadas por 236 h, tanto à 400°C como à 600°C, foram lixadas até lixa 1000, polidas até 1 micrônmetro atacadas com Marble, para depois serem observadas em microscópio óptico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Redução e tempo de homogeneização

Como visto, a redução máxima que pode ser obtida na liga quando submetida a laminação a frio começa a diminuir a partir de um determinado tempo de tratamento de homogeneização, uma vez que aumenta a oxidação do material, tornando-o mesmo mais suscetível à trincas. Os resultados são mostrados na figura 10.

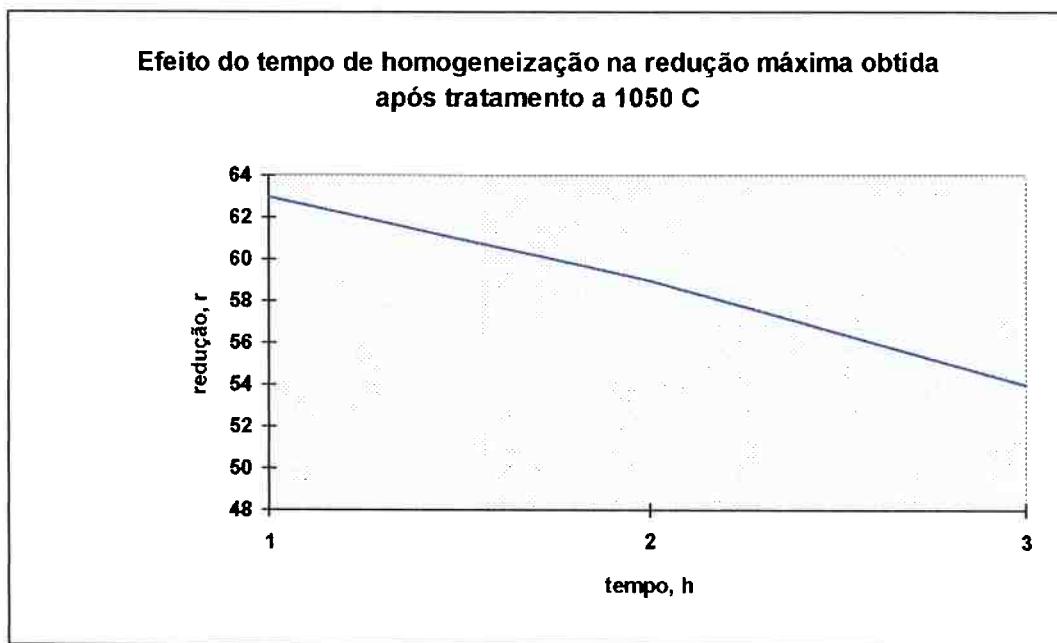


Figura 10: efeito do tempo de homogeneização na redução máxima obtida após tratamento a 1050°C.

Dessa forma, determinou-se o melhor tempo de homogeneização (1 hora) para as amostras, antes de serem deformadas a frio.

É importante ressaltar que o ideal seria levantar uma curva de diversos tempos de homogeneização, em diferentes temperaturas para se descobrir a melhor combinação desses dois fatores na redução máxima da liga quando laminada a frio. Isto, no entanto, está fora do escopo deste trabalho.

A análise visual das fraturas dos primeiros ensaios de laminação mostraram que estas ocorreram por clivagem, o que indicou a presença de fase β na microestrutura

5.2. Grau de Ordem

Com o cálculo das áreas dos picos de difração conforme explicado no item 4.5.1, foram levantadas duas curvas do grau de ordem em função do tempo de tratamento, uma para cada temperatura (600°C e 400°C), mostradas na figura 11. Os dados resultantes da análise dos difratogramas, a partir dos quais foram levantadas as curvas estão na tabela 10.

Tabela 10: Tempo, temperatura e grau de ordem

Tempo	Grau de Ordem 400°C	Grau de Ordem 600°C
0,1	0,19674	0,19674
0,5	0,33447	0,46117
1	--	0,53677
1,5	--	0,48977
2	0,36868	--
2,5	0,49000	0,57781
3	--	0,47267
5	0,41929	0,46755
10	0,47600	0,52364
28	--	0,51132
30	--	0,50582
72	0,43589	0,53509
138	--	0,60107
236	0,45802	0,61344

É importante notar que nem todos os valores estão preenchidos. Isto se deve ao fato de que os respectivos difratogramas não apresentavam condições para leitura dos dados, como por exemplo as amostras 4 e 5, tratadas a 400°C por 1 h e 1,5 h, respectivamente.

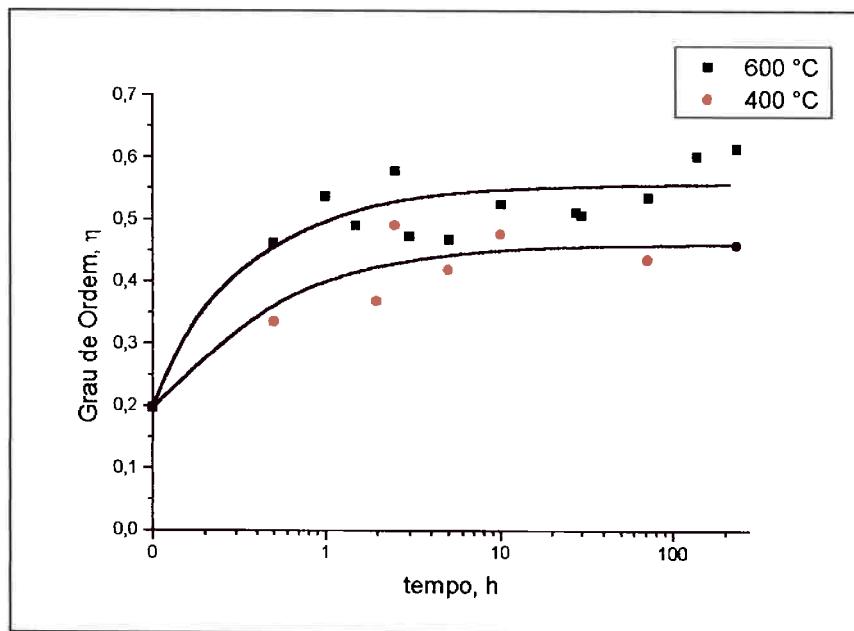


Figura 11 - Grau de Ordem versus tempo de tratamento isotérmico

Nota-se que o comportamento do grau de ordem de ambas as ligas aumenta com o tempo de tratamento, o que significa que a liga está se reordenando após a perda de ordenação causada pela deformação a frio. Além disso, percebe-se claramente que o grau de ordem da liga tratada a 600°C é recuperado mais rapidamente e também atinge valores mais próximos da liga bruta de fusão (para a liga as cast, $\eta = 0,84$), que a liga tratada a 400°C. Isto se deve ao fato de que a 600°C, a recuperação dos defeitos de empilhamento ocorre muito mais rapidamente que a 400°C, como se pode depreender do item 5.3.

5.3. Probabilidade de defeitos de empilhamento

A probabilidade de defeitos de empilhamento foi calculada para ambas as temperaturas utilizando-se o conceito de diferença entre o ângulo do pico de difração de [100] e [200].

O gráfico da figura 12 mostra que a probabilidade de defeitos de empilhamento diminui com o início do tratamento térmico. Isto se explica pelo fato de estar ocorrendo a diminuição do número de defeitos cristalinos presentes no reticulado através de um processo de recuperação.

O aumento que se segue, pode ser atribuído à precipitação de lacunas no reticulado e ao coalescimento das mesmas, o que acaba por provocar a queda dos planos atómicos superiores sobre os inferiores e a consequente formação de anéis de discordâncias (anéis de Frank), o que representa um aumento no número de defeitos de empilhamento. Quando a fase de precipitação e coalescimento das lacunas começa a estabilizar (pois chegou perto do equílibrio termodinâmico do número de lacunas), a probabilidade de defeitos de empilhamento começa a diminuir por causa da recuperação e reordenação, tendendo dessa forma a um patamar.

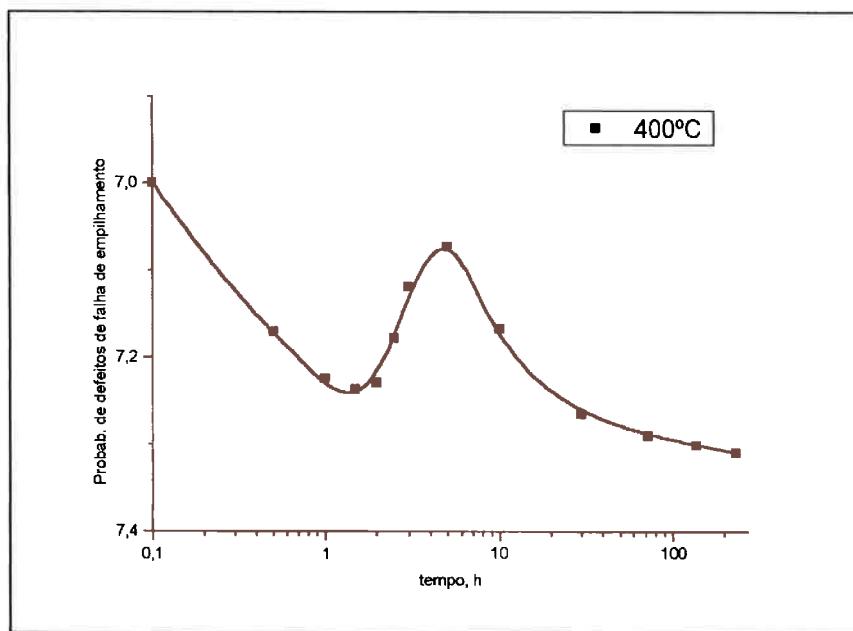


Figura 12 - probabilidade de defeitos de empilhamento, 400°C

Para as amostras tratadas térmicamente a 600°C, o gráfico da figura 13 mostra que o processo de recuperação é muito mais intenso que no tratamento a 400°C, e que a faixa de probabilidade de defeitos de empilhamentos é mais estreita. Note-se que este gráfico apresenta sempre uma tendência de queda, ao contrário do grafico da figura 12, que apresenta efetivamente um aumento.

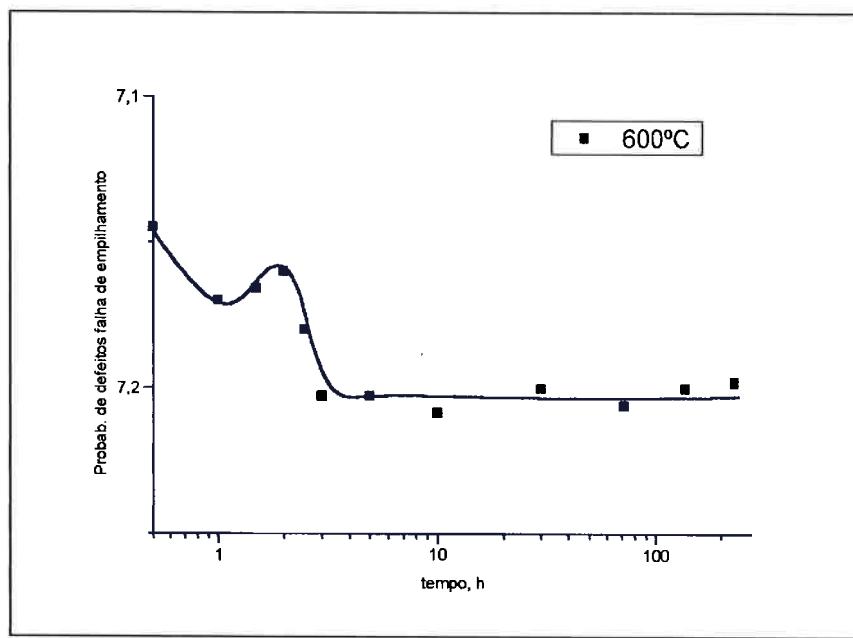


Figura 13 - probabilidade de defeitos de empilhamento, 600°C

5.4. Recristalização

A observação das microestruturas das amostras 27 e 28, tratadas por 236 h a 400°C e 600°C, respectivamente, não mostrou processo de recristalização. Apenas foi observado uma estrutura bruta de solidificação, com as dendritas alinhadas na direção de laminação. Isto implica, também, que o grau de redução na laminação não foi alto o suficiente para quebrar toda a estrutura dendrítica e muito menos para alinhá-la na direção de laminação. Porém, a redução empregada foi suficiente para diminuir bastante o grau de ordem da liga bruta de fusão, que de 0,84 passou para 0,19.

6. CONCLUSÕES

1. A maior redução obtida para tratamentos de homogeneização é conseguida com tempo de 1 hora, decrescendo a partir desse tempo pelo aumento da camada de óxido na superfície do material;
2. Para maiores temperaturas e mesmo intervalo de tempo de tratamento, o grau de ordem (η) final da amostra deformada a frio aumenta;
3. Para maiores tempos de tratamento isotérmico, o grau de ordem (η) final da amostra deformada a frio aumenta;
4. Quanto maior a temperatura do tratamento isotérmico, mais rapidamente aumenta o grau de ordem da amostra deformada a frio;
5. Quanto maior a temperatura do tratamento isotérmico, mais rapidamente diminui a probabilidade de defeitos e empilhamento;
6. Não se observa recristalização para amostras tratadas a 600°C, por um período de 236 h.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Metals Handbook, 'Ordered Intermetallics'. 10^a Edição, vol. 2, pág. 913-920
2. *Binary Alloy Phase Diagram*, vol.1, 2^a edição, pág. 181 e 183, ASM International, 1992
3. BALL, A. & SMALLMAN, R. E. **Vacancy Defects in the Ordered Compound NiAl**. Acta Metallurgica, Vol. 16, pag. 233-241, 1968.
4. BALL, J. ; MITTEAU, R. & GOTTSSTEIN, G. **Investigation of Deformation Induced Disorder and Re-Ordering by Subsequent Annealing in Ni₃Al + B**. Ordering and Disordering in Alloys, ed. Yavari, A. R., Elsevier Science Publishers LTD, pag. 138-145, 1992.
5. CAHN, R. W. ; SIEMERS, R. A. ; GEIGER, J. E. & BARDHAN, P. **The Order-Disorder Transformation in Ni₃Al and Ni₃Al-Fe Alloys - I. Determination of The Transition Temperatures and Their Relation to Ductility**. Acta Metallurgica, Vol. 35, No. 11, pag. 2737-2751, 1987.
6. CLARK, J. P. & MOHANTY, G. P. **Anomalous Recovery Phenomena During Annealing of Cold Worked**. Scripta Metallurgica, Vol. 8, pag. 959-964, 1974.
7. COREY, C. L. & POTTER, D. I. **Recovery Processes and Ordering in Ni₃Al**. Journal of Applied Physics, Vol. 38, No. 10, pag. 3894-3900, 1967.
8. GIALANELLA, S. ; NEWCOMB, S. B. & CAHN, R. W. **Order Parameter and Lattice Parameter of L1₂ Ordered Alloys, with Special Reference to Ni₃Al-based Alloys**. Ordering and Disordering in Alloys, ed. Yavari, A. R., Elsevier Science Publishers LTD, pag. 67-78, 1992.
9. BARROS, A. M. Comunicação pessoal