

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

Estudo da solidificação de ligas de Ni-23 a 27 at% Al

Aluna: Denise Croce Romano Espinosa
Orientador: Jorge Alberto Soares Tenório
Disciplina: Trabalho de Formatura II (PMT-594)

1995

ÍNDICE

1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	2
2.1. Intermetálicos Ordenados	2
2.2. Sistema Ni-Al	6
2.2.1. Ni_3Al e NiAl	8
2.3. Parte rica em Ni do diagrama Ni-Al	11
2.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)	14
3. OBJETIVOS	20
4. METODOLOGIA	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6. CONCLUSÕES	34
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

Resumo

Na literatura o diagrama de fases Ni-Al, na parte rica em níquel, apresenta duas configurações conflitantes em relação à temperatura e à composição em que ocorrem as reações eutética e peritética. As fases envolvidas nessas reações são: γ (Ni), γ' (Ni_3Al) e β (NiAl). As fases γ e γ' apresentam reticulado cristalino tipo cfc (γ' é L1_2) e a fase β apresenta reticulado cristalino tipo ccc, B2.

Este trabalho tem por objetivo verificar a posição relativa das reações eutética e peritética da parte rica em níquel do diagrama de fases Ni-Al, através da análise de micrografias de amostras com composições variando de 73 a 78 at% Ni. Também foram realizados ensaios de DTA com velocidades de resfriamento de 10 e 5°C/min, além de análises de raios-X e microanálise por EDS no MEV nas amostras das ligas em estado bruto de fusão para identificação das fases presentes.

A presença de fase β em amostras com mais de 75 at% Ni indica que o diagrama de fases proposto por Schramm e confirmado recentemente por Verhoeven, no qual a reação peritética $\text{L} + \gamma \rightarrow \gamma'$ seguida da reação eutética $\text{L} \rightarrow \gamma' + \beta$; é o que mais se adequa às condições experimentais deste trabalho. E o constituinte eutético apresentou caráter divorciado nas velocidades de resfriamento deste estudo.

2. Introdução

2.1. Intermetálicos Ordenados ⁽¹⁾

As ligas intermetálicas ordenadas possuem, geralmente, faixas de composição bastante estreitas formando compostos estequiométricos simples, apresentando ordem a longa distância abaixo de uma temperatura crítica (temperatura 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 seja, por parciais de Schockley, a primeira parcial passa gerando um contorno de anti-fase e a segunda parcial 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 aumento anormal do limite de escoamento, esse comportamento foi observado em vários intermetálicos como o Ni_3Al e o Cu_3Au .

Devido aos fortes problemas de fragilidade o interesse nos intermetálicos caiu no final dos anos 60. 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.

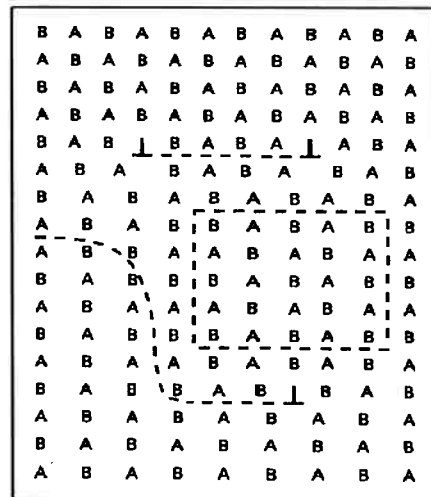


Figura 1 - Representação esquemática de discordâncias em um superreticulado ordenado cúbico A-B.

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 tem sido utilizados principalmente como endurecedor em materiais estruturais. 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) dútil e desordenada.

No final da década de 70, alguns resultados indicaram que a ductilidade e factibilidade destes compostos poderiam ser extremamente melhoradas utilizando princípios de metalurgia física. Os primeiros materiais a serem trabalhados para resolver o problema da fragilidade foram os aluminetos de níquel, ferro e titânio, pois eles possuem qualidades interessantes para trabalhos a alta temperatura 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 (ver tabela 1) e boas propriedades de resistência a alta temperatura.

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

Liga	Estrutura Cristalina	$T_c^{(*)}$ (°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	...

(*) Temperatura crítica de ordenação

A estrutura cristalina desses aluminetos está esquematizada na figura 2, assim como o esquema dos respectivos sistemas ordenados. É interessante notar que para os aluminetos da tabela 1 a temperatura crítica de ordenação é igual à temperatura de fusão.

Em muitas instâncias as ligas intermetálicas ordenadas podem ser utilizados como base para desenvolvimento de ligas de modo a melhorar ou otimizar propriedades para aplicações específicas.

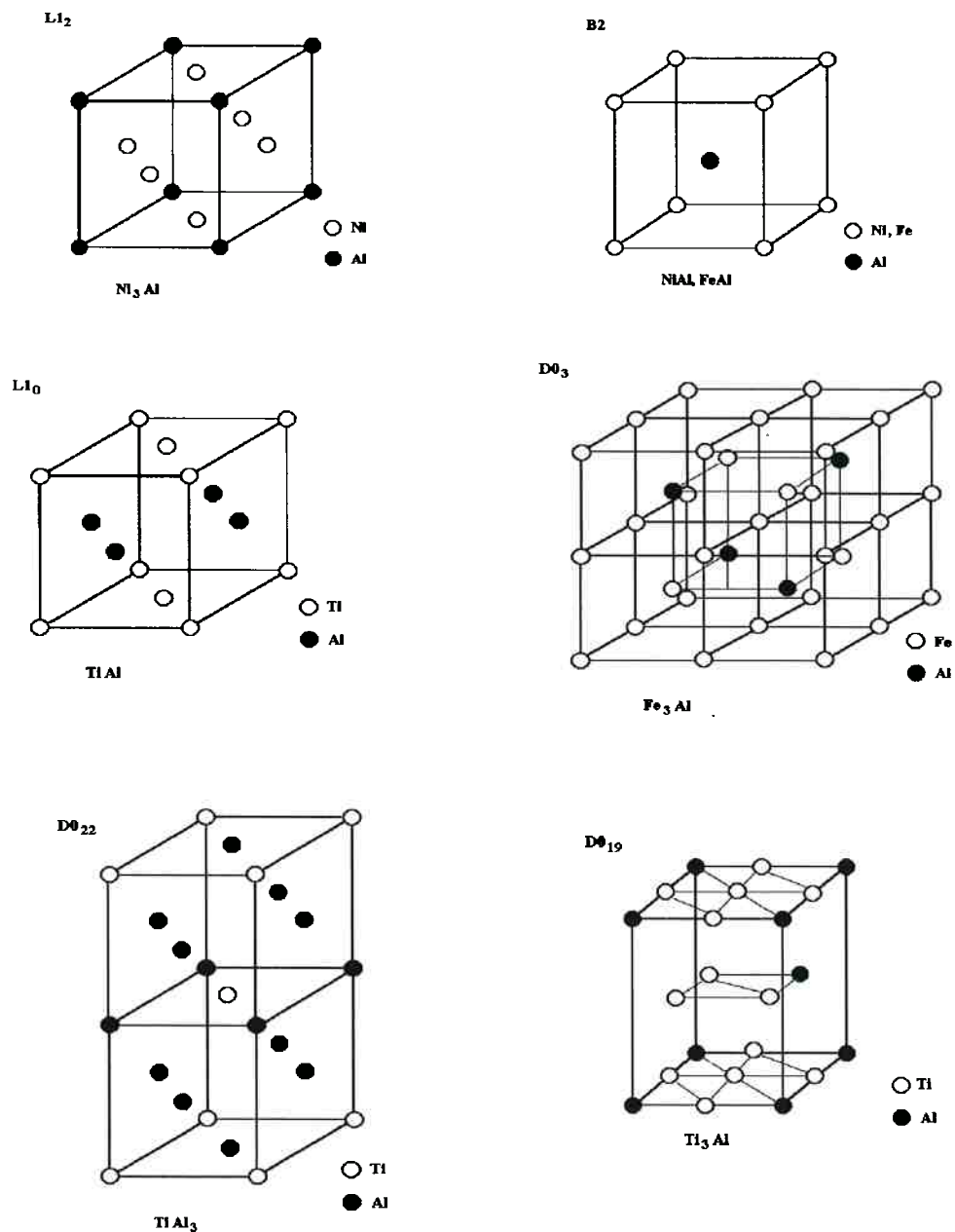


Figura 2 - Estrutura Cristalina dos aluminetos da tabela 1

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.

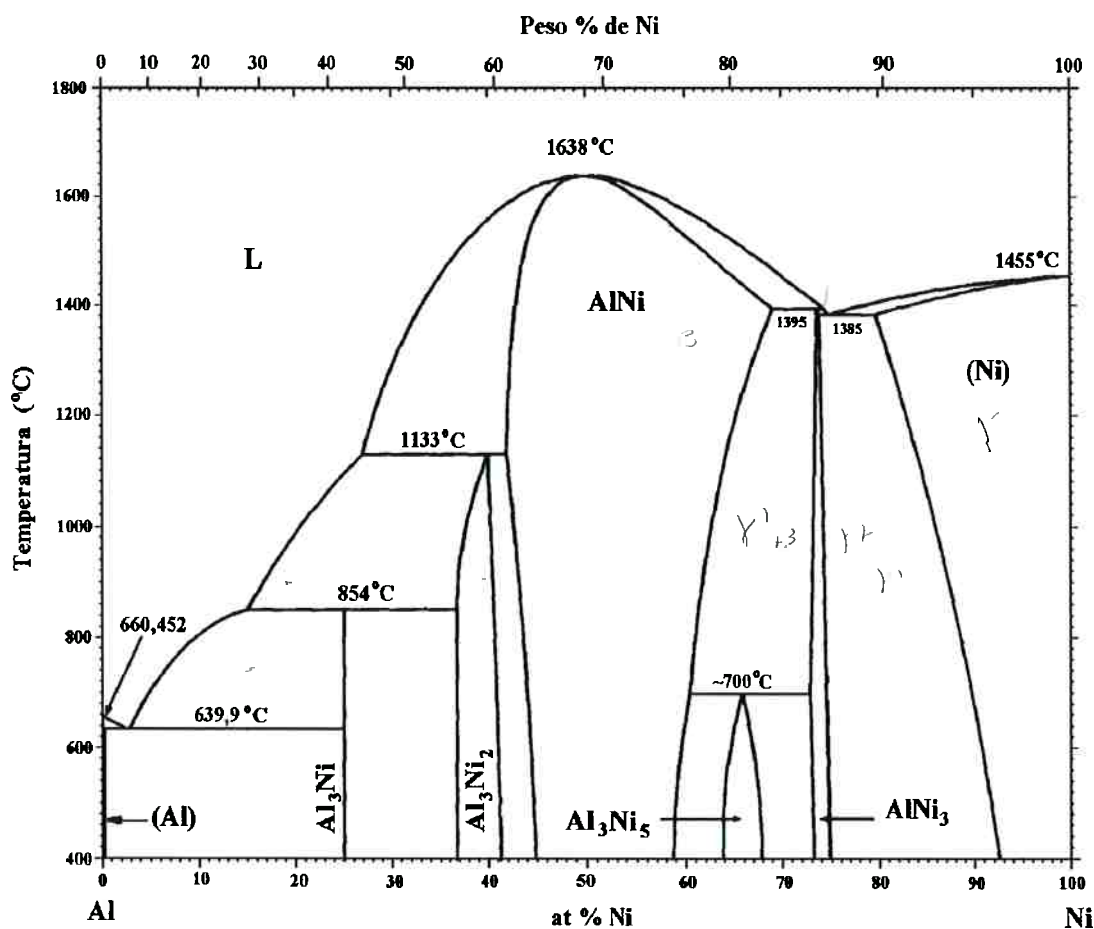


Figura 3 - Diagrama de fases Ni-Al ⁽⁶⁾

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)
$L \rightarrow Al$	Fusão	660,452
$L \rightarrow NiAl_3 + (Al)$	Eutética	639,9
$L + Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl_3$	Peritética	854
$L + NiAl \rightarrow Ni_2Al_3$	Peritética	1133
$L \rightarrow NiAl$	Congruente	1638
$NiAl + Ni_3Al \rightarrow Ni_5Al_3$	Peritetóide	700
$L + NiAl \rightarrow Ni_3Al$	Peritética	1395
$L \rightarrow (Ni) + Ni_3Al$	Eutética	1385
$L \rightarrow Ni$	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_2Al_3	36,8 a 41,5	D5 ₁₃
$NiAl$	42 a 69,2	B2
Ni_5Al_3	64 a ~68	...
Ni_3Al	73 a 76	L1 ₂
(Ni)	78,8 a 100	A1

A fase Ni_5Al_3 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 Ni_5Al_3 em martensita $\text{NiAl}^{(3)}$.

A transformação martensítica no NiAl satisfaz certos pré-requisitos de memória de forma, a transformação é termoelástica, a fase original e a martensítica são ordenadas e a martensita é internamente maclada⁽³⁾.

2.2.1. Ni_3Al e $\text{NiAl}^{(1)}$

Os compostos Ni_3Al e NiAl tem estruturas cristalinas diferentes, o primeiro $L1_2$ (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 Ni_3Al tem excelente resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas a alta temperatura, o que faz esse material interessante para o trabalho nessas condições. O monocristal de Ni_3Al 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, sugerindo que a fragilidade seja uma característica intrínseca do material.

Descobriu-se que microadições de boro ($\sim 0,2\%$) não só eliminam a fragilidade como aumentam o alongamento máximo para 50% a temperatura ambiente. O efeito do boro é único, outros elementos químicos semelhantes, como o carbono, não tem efeito comparável; adições muito maiores de elementos substitucionais (Fe, Mn, Cr ou Be) também exercem um aumento, mas limitado, na ductilidade.

O efeito benéfico do boro depende da estequiometria, sendo efetivo no aumento da ductilidade somente em ligas com menos de 25 at% Al. Esse efeito está sendo atribuído 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.

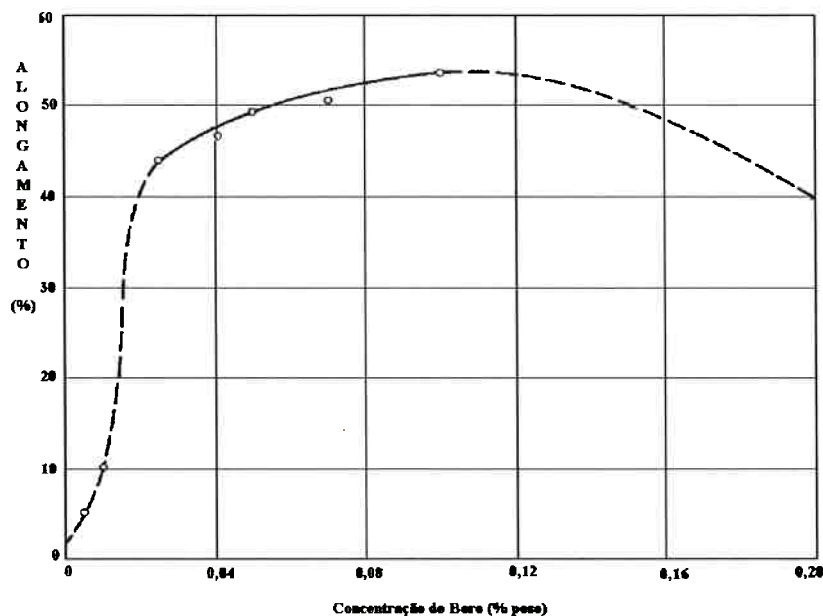


Figura 4 - Efeito do teor de boro em ensaio de tração a temperatura ambiente de uma Ni_3Al (24 at% Al)

O Ni_3Al 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

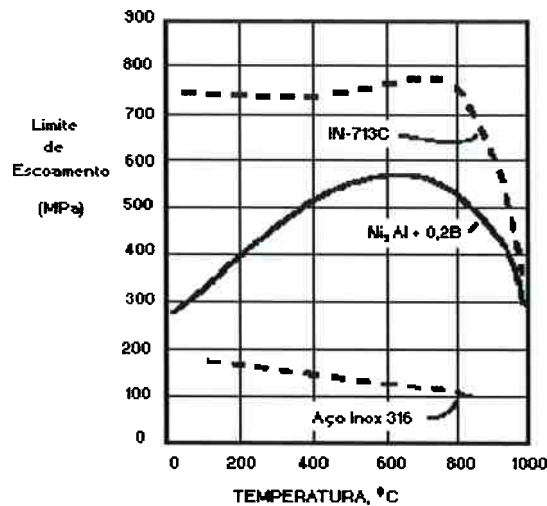


Figura 5 - Variação do limite de escoamento em função da temperatura de ensaio do Ni₃Al, da liga IN-713C e do aço inox 316

O intermetálico ordenado NiAl apresenta maior potencial, em relação ao Ni₃Al, para aplicações a alta temperatura devido a sua estrutura cristalina, além de ter um ponto de fusão mais elevado (1638°C), densidade substancialmente menor que a do Ni₃Al e um módulo de Young maior, também possui uma excelente resistência à oxidação a altas temperaturas.

O NiAl tem como problemas para ser utilizado como material estrutural sua baixa ductilidade a temperatura ambiente e baixa resistência mecânica e à fluência a alta temperatura. Monocristais apresentam razoável ductilidade em compressão, mas, assim como os policristais, são frágeis em tração a temperatura ambiente. A baixa quantidade de sistemas de escorregamento tem sido considerado como a maior causa da baixa ductilidade no NiAl. Esse alumineto apresenta um crescimento na ductilidade acima de 400°C e se torna muito dútil acima de 600°C. A qualquer composição o limite de escoamento decresce com o aumento de temperatura.

2.3. Parte rica em Ni do diagrama Ni-Al

No sistema Ni-Al existem uma reação eutética e uma peritética próximas à composição de γ' (Ni₃Al). De acordo com o diagrama de fases aceito atualmente pela ASM (fig.3 e 6), o ponto peritético ocorre a uma concentração mais baixa de níquel e a uma maior temperatura que o ponto eutético. A reação eutética, neste sistema, forma as fases γ e γ' . Segundo Schramm (fig.7), a reação peritética ocorre a uma concentração mais alta de níquel que a eutética, fazendo com que β e γ' sejam as fases do constituinte eutético.

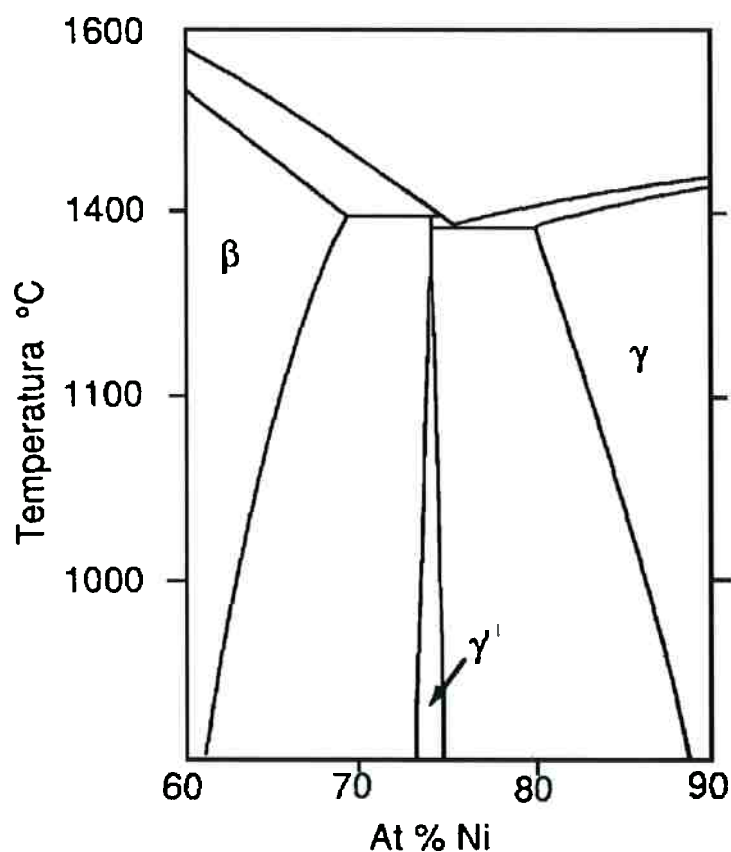


Figura 6 - Parte rica em níquel do diagrama Ni-Al ⁽⁴⁾, segundo ASM

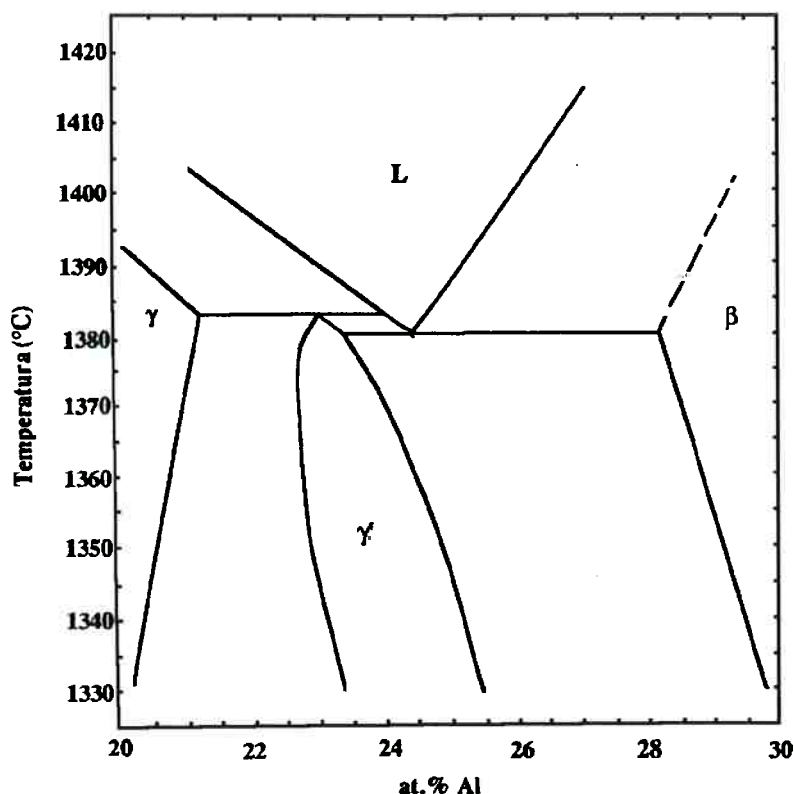


Figura 7 - Parte rica em níquel do diagrama Ni-Al⁽²⁾ proposto por Verhoeven ,
que concorda com o diagrama proposto por Schramm

A reação eutética $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ com composição 75 at%Ni e à temperatura de $1385 \pm 1^\circ\text{C}$, foi estabelecida por Alexander *et al*^(7,3) e confirmada posteriormente por Floyd⁽³⁾ e por Schobel *et al*⁽³⁾ através de raios-X e exame metalográfico de ligas fundidas.

Já o diagrama proposto por Schramm, com a reação eutética $L \rightarrow \beta + \gamma'$ ocorrendo a 1360°C , foi comprovado por Bremer *et al*⁽⁵⁾, Verhoeven *et al*^(2,4) dentre outros, utilizando ensaios de DTA, difração de raios-X e raios- γ , microscopia de transmissão e óptica e experiências solidificação direcional. A tabela 4 representa as composições e temperaturas em que ocorrem as reações eutética e peritética segundo as diversas experiências realizadas para comprovação desta parte do diagrama.

Tabela 4 - Valores de temperatura e composição da *liquidus* para os pontos eutético e peritético para composições próximas do Ni₃Al

	Temperatura (°C)		Composição (at% Ni)	
Autor	Peritética	Eutética	Peritética	Eutética
Alexander ⁽⁷⁾	1395	1385	74,5	75,0
Singleton ⁽³⁾	1395	1385	74,5	75,0
Bremer ⁽⁵⁾	1365	1362	77,0	75,7
Schramm ⁽⁸⁾	1362	1360	77,0	75,7
Verhoeven ^(2,4)	1383	1380	77,0	75,5
Hilpert ⁽⁴⁾	1372	1369	76,2	75,2

De acordo com Verhoeven⁽²⁾ e Bremer⁽⁵⁾, que realizaram exames metalográficos para determinação da sequência de solidificação, para ligas hipoeutéticas (23-24 at%Al) temos a precipitação de γ puro ocorrendo uma transição para o γ' , essa transição aparece como uma pequena região com bandas de γ e γ' . O líquido ainda não reagido forma uma estrutura eutética (agulhas de β numa matriz de γ'). Para ligas hipereutéticas (27 at% Al) a solidificação começa com a precipitação da fase β com posterior formação de uma estrutura eutética lamelar $\beta + \gamma'$ que não cresce muito e temos a precipitação de β puro novamente; essa sequência gera uma estrutura com lamelas de β e de constituinte eutético. Para ligas com 25 e 26 at%Al temos apenas a precipitação do eutético.

Verhoeven^(2,4) observou, em suas experiências, a ocorrência de um “aparente eutético de três fases”, a fase γ' do eutético interdendrítico ($\beta + \gamma'$) era composta por três lamelas, a central com precipitados de γ em uma matriz de γ' e as outras duas lamelas

de γ' puro em contato dos dois lados com a lamela central. Essa estrutura foi observada apenas em amostras com composição entre 24,4 e 24,5 at% Al. Uma possível explicação para o aparecimento desta estrutura é a formação de um eutético metaestável lamelar (β/γ), que é decomposto durante o resfriamento em lamelas de γ' ao longo das interfaces β/γ .

2.4. Análise Térmica Diferencial (DTA) ⁽⁹⁾

A Análise Térmica Diferencial consiste basicamente em se medir a diferença de temperatura entre a amostra estudada e uma referência (material termicamente inerte) ou a temperatura do forno, considerando uma taxa de resfriamento ou aquecimento uniforme. Essa diferença de temperatura na amostra é devida a mudanças físicas ou químicas com a variação da temperatura, ou seja, a reações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem durante o ensaio. A figura 8 mostra um esquema do sistema de medida do DTA.

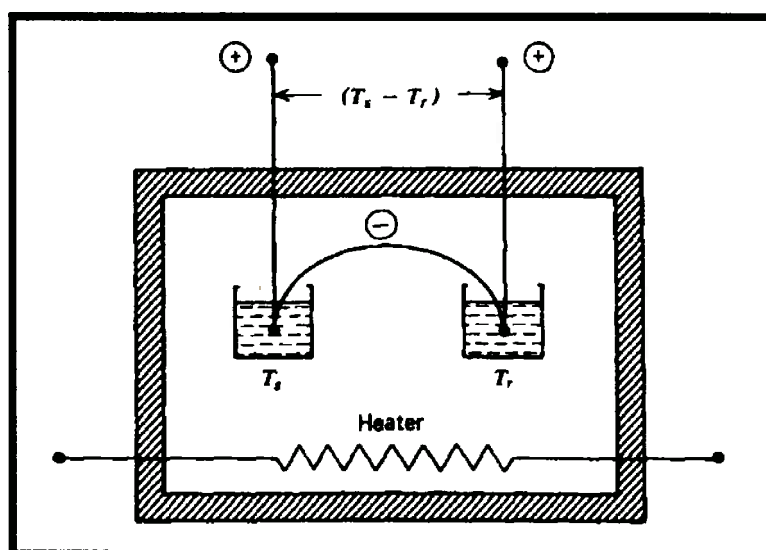


Figura 8 - Sistema de medida de um DTA

Com este método é possível detectar pequenas diferenças de temperatura entre a amostra e a referência. A área do pico de tensão *versus* tempo é proporcional à entalpia da reação e à massa da amostra. A figura 9 mostra uma curva típica de DTA, nela estão ilustrados quatro tipos de transição:

- (I) - Transição de segunda ordem (mudança na baseline);
- (II) - Pico causado por uma transformação (ou reação) endotérmica: fusão;
- (III) - Pico causado por uma transformação (ou reação) endotérmica: reação de decomposição ou de dissociação;
- (IV) - Pico causado por uma transformação (ou reação) exotérmica: mudança de fase.

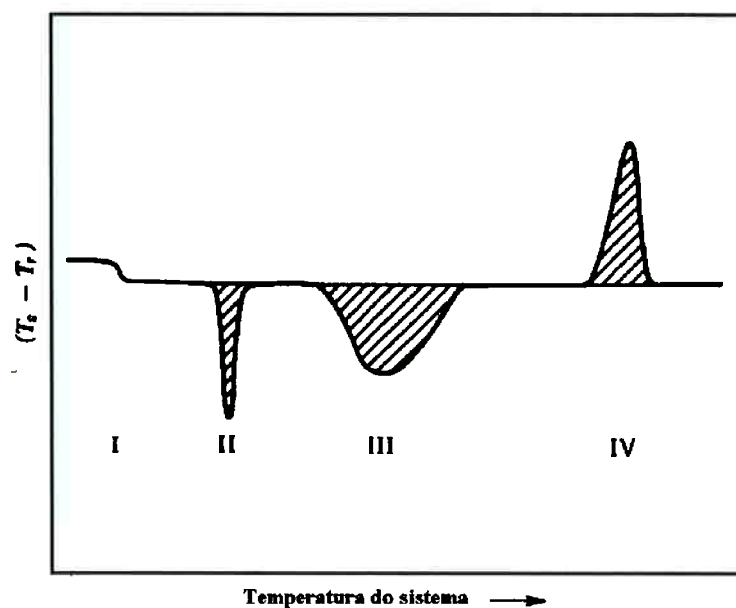


Figura 9 - Curva típica de DTA

O número, a forma e a posição dos picos podem ser usados para uma identificação qualitativa do material em estudo, já a área sob os picos oferece uma determinação semi-quantitativa da entalpia da respectiva reação.

Fatores que influenciam na curva típica de DTA

A DTA é uma análise em que é utilizada a técnica de temperatura dinâmica, assim vários fatores podem afetá-la. Fatores como taxa de resfriamento (ou aquecimento) e mudança da atmosfera do forno podem afetar a curva, eles podem mudar o número e a posição dos picos, alterar a *baseline* do sistema (importante para se obter reprodutibilidade de resultados e para resultados qualitativos, nos quais a área dos picos é relevante).

Os fatores que influenciam uma curva de DTA podem ser divididos em duas classes: (i) fatores do instrumento e (ii) características da amostra.

Fatores do instrumento

Taxa de resfriamento/aquecimento

Uma taxa de resfriamento/aquecimento alta faz decrescer a resolução entre dois picos adjacentes, podendo até ocultar um dos picos. Já uma taxa de resfriamento/aquecimento muito baixa faz a área dos picos ficarem menores, podendo suprimir algum pico. Outro efeito da variação da taxa de resfriamento/aquecimento é que a amplitude dos picos aumenta com o aumento da taxa de resfriamento/aquecimento. Esses efeitos estão exemplificados nas figuras abaixo.

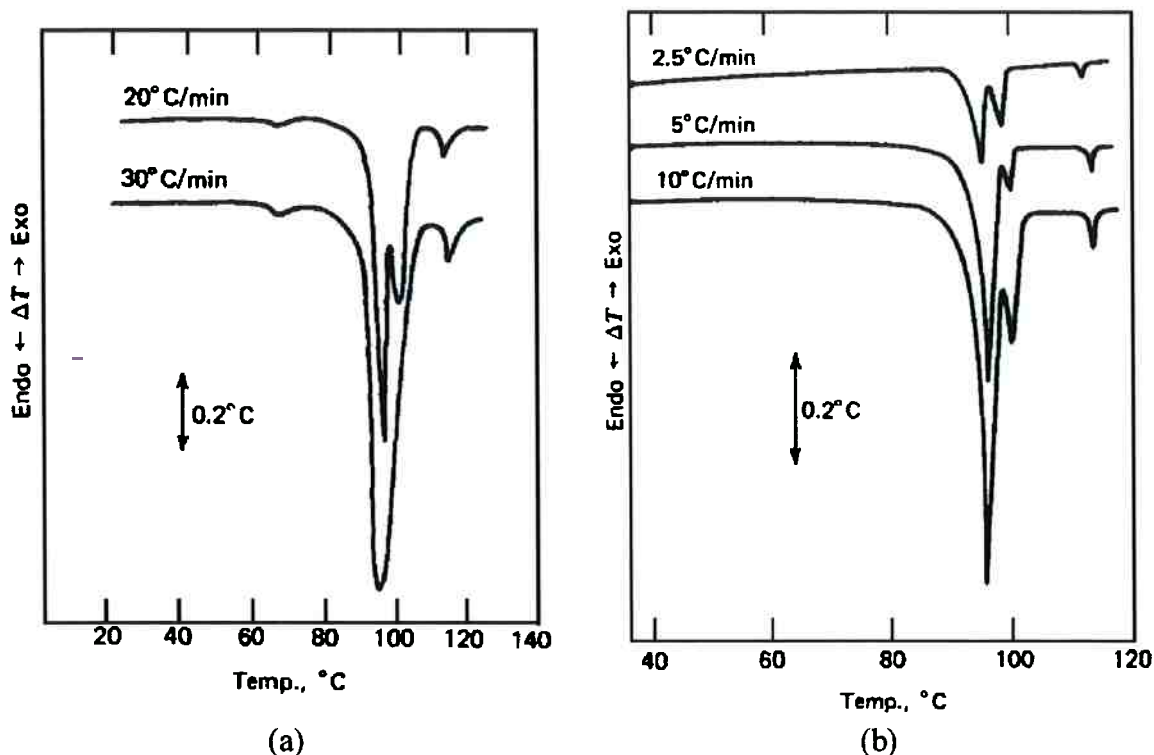


Figura 10- Efeito da taxa de resfriamento (a) na resolução de dois picos adjacentes (b) na amplitude dos picos

Atmosfera no forno

Dependendo do tipo de atmosfera gasosa em que é realizado o ensaio podem haver reações entre a atmosfera e a amostra produzindo picos extras, como por exemplo o oxigênio do ar causa uma reação de oxidação e consequente pico exotérmico.

Existem, ainda, dois tipos de atmosfera: a estática, normalmente utilizada em sistemas fechados e a dinâmica, no qual o fluxo de gás que passa pelo forno (ou amostra e referência) é mantido constante. A diferença entre as curvas obtidas quando utiliza-se uma atmosfera dinâmica ou estática está exemplificado na figura 11, na qual observa-se que a temperatura mínima do pico é mais baixa quando utiliza-se a técnica de atmosfera dinâmica de gás.

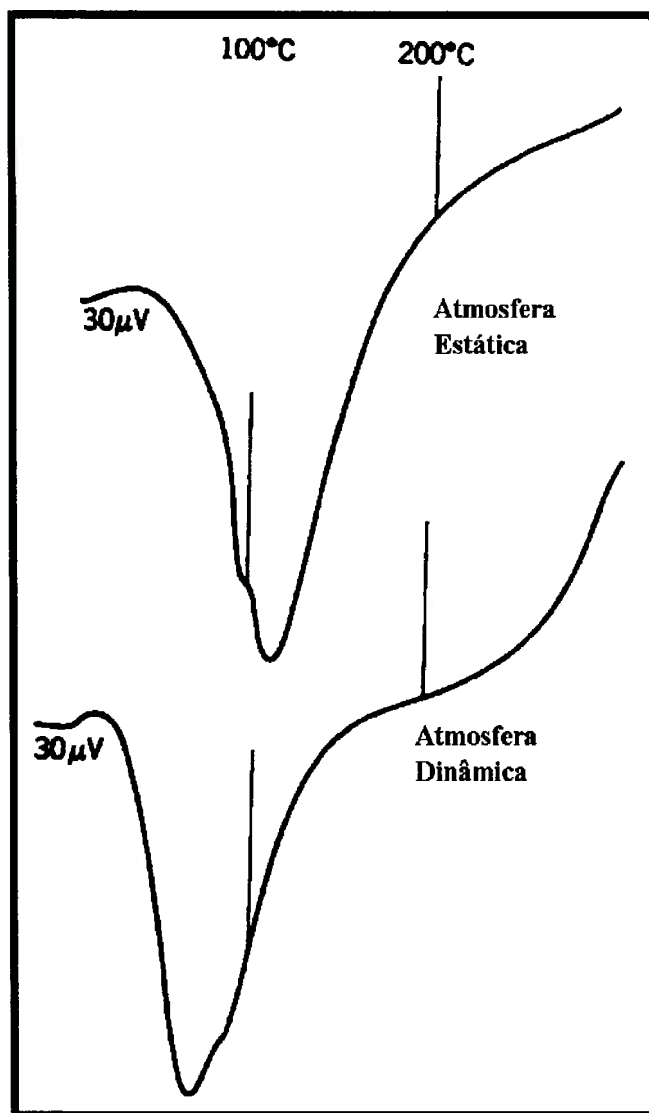


Figura 11 - Efeito do emprego de uma atmosfera estática ou dinâmico de gás no forno

Outros fatores

Fatores como porta-amostra e tipo e localização dos termopares também afetam a curva obtida num ensaio de DTA, como neste trabalho esses parâmetros são constantes, por imposição do equipamento, eles não serão discutidos.

Características da amostra

Massa da amostra

De acordo com várias teorias sobre DTA, a área embaixo do pico é proporcional à entalpia da reação ou transição, assim como à massa da amostra reativa. Em geral, a área do pico (A) é inversamente proporcional à condutividade térmica (k), diretamente proporcional à densidade (ϕ) e à entalpia da reação (ΔH) e independente do calor específico da amostra.

$$A \propto \frac{\phi r^2 \Delta H l}{k}$$

onde r é o raio da amostra, l é o comprimento e A é a área do pico ($\Delta T \times tempo$). Assim

temos que $A = \frac{\phi V \Delta H}{k}$, onde V é o volume da amostra. Se substituirmos V por Gm , onde

G é um fator de calibração e m é a massa, obtermos uma relação entre a massa da amostra e a área do pico.

3. Objetivos

Este trabalho tem por objetivos verificar para as velocidades de resfriamento de 10 e 5°C/min a posição relativa das reações invariantes (eutética e peritética) envolvendo as fases β , γ e γ' , a qual apresenta controvérsias na literatura, através de análises microestruturais de ligas no intervalo entre 73 e 78 at% Ni.

4. Metodologia

1 - Preparação de cinco ligas Ni-Al em forno de indução (figura 12) com atmosfera de argônio conforme as composições mostradas na tabela 5, utilizando-se Al (99,97%) e Ni (99,99%).

Tabela 5 - Composições nominais das ligas a serem estudadas

Amostra	at%Ni	at%Al
1	73,22	26,78
2	75	26
3	76	25
4	77	24
5	78	23

2 - Metalografia de amostras no estado bruto de fusão, que consiste basicamente de:

- Embutimento da amostra em baquelite,
- Lixamento até lixa 1000,
- Polimento até 1 μ m com diamante,
- Polimento até 0,5 μ m com alumina,
- Ataque: Marble quente (aprox. 60°C)

3 - Ensaios de DTA (análise térmica diferencial) com 2 taxas de resfriamento: 10°C/min e 5°C/min

4 - Análise dos resultados do DTA

5 - Metalografia das amostras resultantes dos ensaios de DTA

6 - Análise por EDS no M.E.V. para identificação das fases nas ligas fundidas

7 - Análise dos resultados

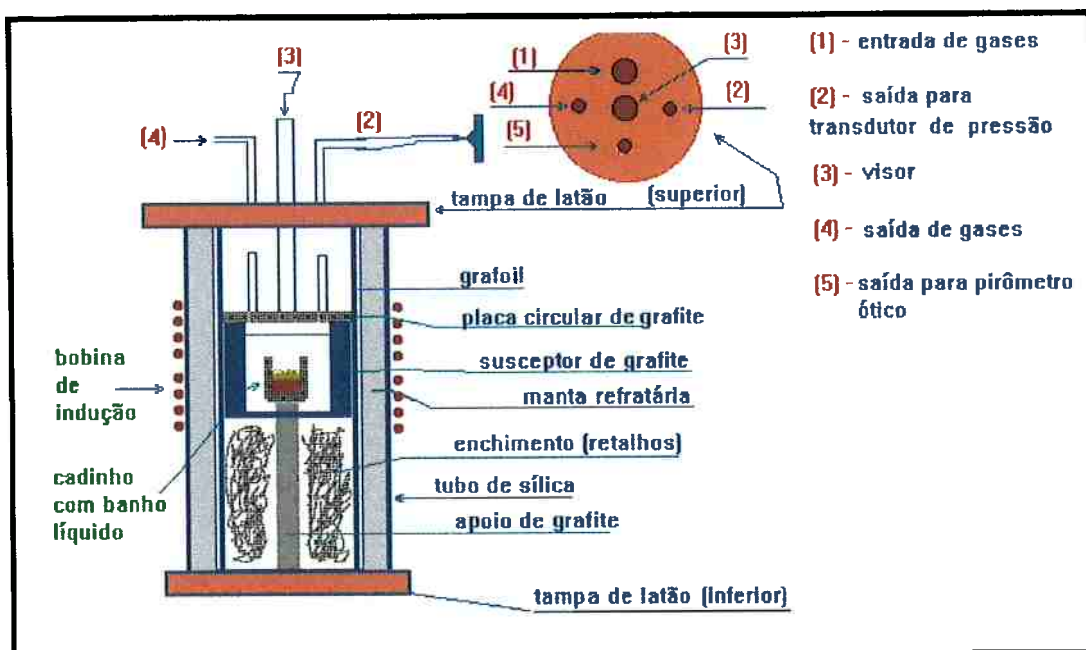


Figura 12 - Esquema do forno de indução

5. Resultados e discussão

As ligas feitas por fundição em forno de indução foram submetidas a uma análise química por absorção atômica, obtendo-se os resultados mostrados na tabela 6, na qual ainda estão as composições químicas nominais e as analisadas por EDS.

Tabela 6 - Composição química das ligas

Liga	Composição Nominal (at% Ni)	Composição Analisada (at% Ni)	Composição analisada por EDS (at% Ni)
1	73,22	77,12	72,812
2	75	75,63	73,122
2a	75	77,62	76,764
3	76	81,71	78,218
4	77	81,81	78,823
5	78	81,11	80,277

As composições analisadas por EDS de áreas superiores a 1mm representam uma média de cinco medidas de cada amostra. Pode-se notar que os resultados não foram compatíveis com o da análise por absorção atômica (tomado como mais correto).

Foram feitas microanálises (por EDS) das fases reveladas nas micrografias das amostras das ligas 1, 2 e 2a, foram feitas 5 medidas em cada amostra das fases presentes. A fase escura apresentou composição semelhante nas 3 amostras, o que indicou que eram a mesma fase, a média das composições medidas foi de 65,044 com desvio padrão de 0,6604, o que representa a fase β nos dois diagramas de fases Ni-Al estudados (figuras 6 e 7). A fase clara também apresentou composição semelhante nas amostras analisadas, tendo

como média das composições medidas 75,012 e desvio padrão de 1,1541, o que representa fase γ' nos dois diagramas de fases Ni-Al estudados neste trabalho (figuras 6 e 7). A amostra da liga 3 apresentou pequena quantidade de fase escura (β) e não foi possível fazer a microanálise devido a seu reduzido tamanho. As amostras das ligas 4 e 5 não apresentaram mais de uma fase distinguível por microscopia óptica, sendo uma segunda fase distinguida por microscopia eletrônica através de imagem de elétrons retroespalhados por diferença de número atômico, mas devido ao baixo contraste não foi possível realizar a análise por EDS das fases.

Também foram feitas difrações de raios-X nas amostras como fundidas para identificação das fases presentes em cada amostra. Podendo-se observar os resultados na tabela 7.

As fases que deveriam estar presentes nessas amostras segundo os diagramas de fase apresentados na Introdução (figuras 6 e 7) estão listadas na tabela 7 juntamente com os resultados das difrações de raios-X e da microanálise por microscopia.

Tabela 7- Resultados das análises realizadas com as amostras das ligas como fundidas

Liga	Microscopia	Raio-X	Diagrama fig. 6	Diagrama fig. 7
1	β, γ'	γ', β	γ, γ'	γ, γ'
2	β, γ'	γ', β	γ'	γ', β
2a	β, γ'	γ', β	γ, γ'	γ, γ'
3	β, γ'	γ', β	γ, γ'	γ, γ'
4	γ	γ, γ'	γ, γ'	γ, γ'
5	γ	γ, γ'	γ, γ'	γ, γ'

Pode-se propor a seguinte sequência de solidificação para as ligas:

Liga 1: Segundo diagrama da figura 7: há a precipitação de γ primário seguida da reação

$L + \gamma \rightarrow \gamma'$, com composição do líquido peritético entre 24 e 24,5 at%Al. O líquido

remanescente solidifica-se produzindo γ' até chegar à composição eutética, quando ocorre a reação $L \rightarrow \beta + \gamma'$. Segundo o diagrama da figura 6 não é possível obter a fase β , sendo a solidificação basicamente precipitação de γ primário seguida da reação eutética $L \rightarrow \gamma + \gamma'$.

Assim, os resultados obtidos para esta liga concordam com o diagrama da figura 7, proposto por Schramm⁽⁸⁾ em 1941 e confirmado por Verhoeven⁽²⁾.

Liga 2: Segundo diagrama da figura 7: precipitação de γ' primário (apesar de em pequena quantidade) e posterior reação eutética $L \rightarrow \beta + \gamma'$. Pelo diagrama da figura 6 não é possível obter-se a fase β . Sendo esses resultados também mais coerentes com o diagrama da proposto por Schramm⁽⁸⁾.

Liga 2a: Apresenta composição próxima à da liga 1, sendo possível propor uma sequência de solidificação semelhante à descrita para liga 1.

Liga 3: Não é possível obter-se a fase β seguindo-se a solidificação da liga por nenhum dos dois diagramas de fase em questão.

As ligas 4 e 5 apresentam as fases $\gamma + \gamma'$, estas fases não foram distinguíveis por microscopia óptica utilizando-se o ataque para as ligas estudadas neste trabalho (Marble) e, como suas composições químicas estão muito diferentes das objetivadas, não vamos nos aprofundar na análise de seus resultados por hora.

Micrografias

Nas figuras 13 e 14 são mostradas as micrografias da liga 1 no estado bruto de fusão e sem ataque. As ligas solidificadas com velocidades de resfriamento de 5 e 10°C/min apresentaram microestrutura semelhantes à da liga no estado bruto de fusão. Pode-se observar nas fotos uma fase contínua clara, que foi identificada por EDS como γ' e uma fase mais escura com composição β . Assim, supondo o diagrama proposto por Verhoeven⁽²⁾ como sendo o mais adequado neste estudo, como discutido anteriormente, o constituinte eutético apresenta um aspecto divorciado.

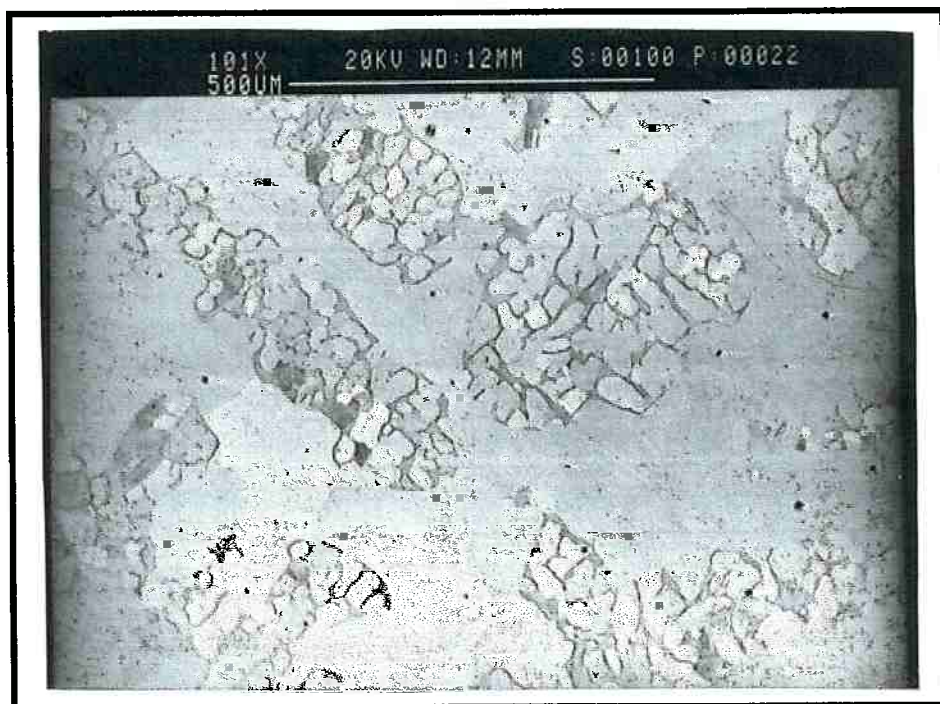


Figura 13 - Imagem de elétrons retroespalhados. Microestrutura típica da liga 1, fase escura é β e a fase clara é γ'

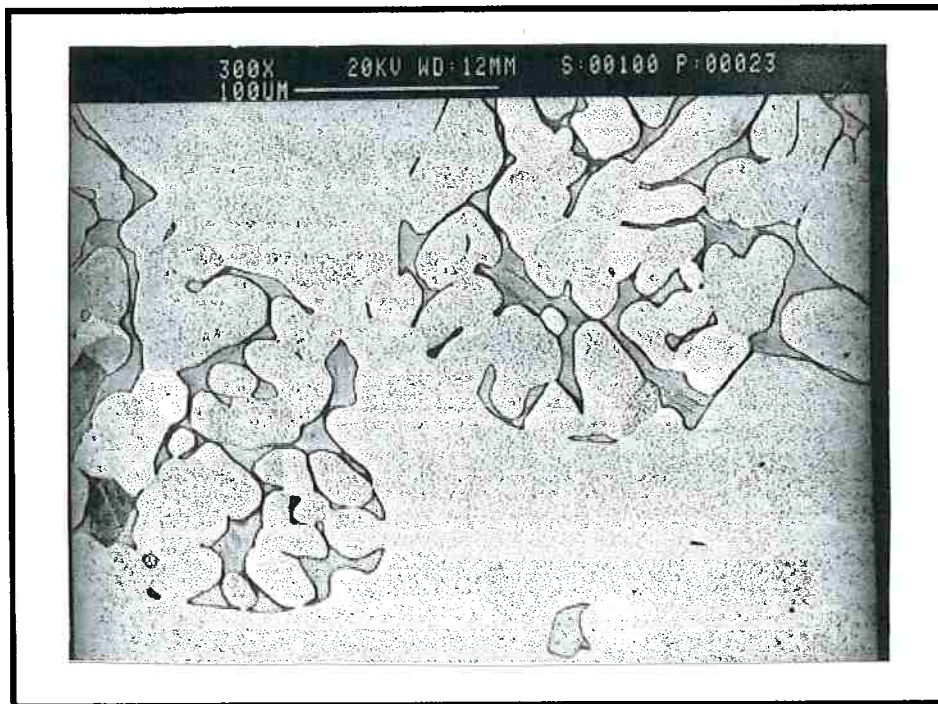


Figura 14 - Imagem de elétrons retroespalhados. Detalhe da microestrutura mostrada na figura 13

Nas figura 15 é mostrada micrografia da liga 2 no estado bruto de fusão sem ataque. Nesta microestrutura nota-se a presença de um eutético divorciado $\beta + \gamma'$, que teve as fases identificadas por EDS. Foi observada pouca precipitação de γ' primário nas ligas no estado bruto de fusão devido a alta velocidade de resfriamento, a qual foi observada em maior intensidade na amostra solidificada com taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (figura 16). Na figura 16 a fase clara é a fase β e a mais escura a fase γ' , pois esta é uma imagem de elétrons secundários denotando relevo na amostra. A microestrutura desta liga também concorda com a microestrutura esperada supondo o diagrama proposto por Verhoeven⁽²⁾ como mais provável.

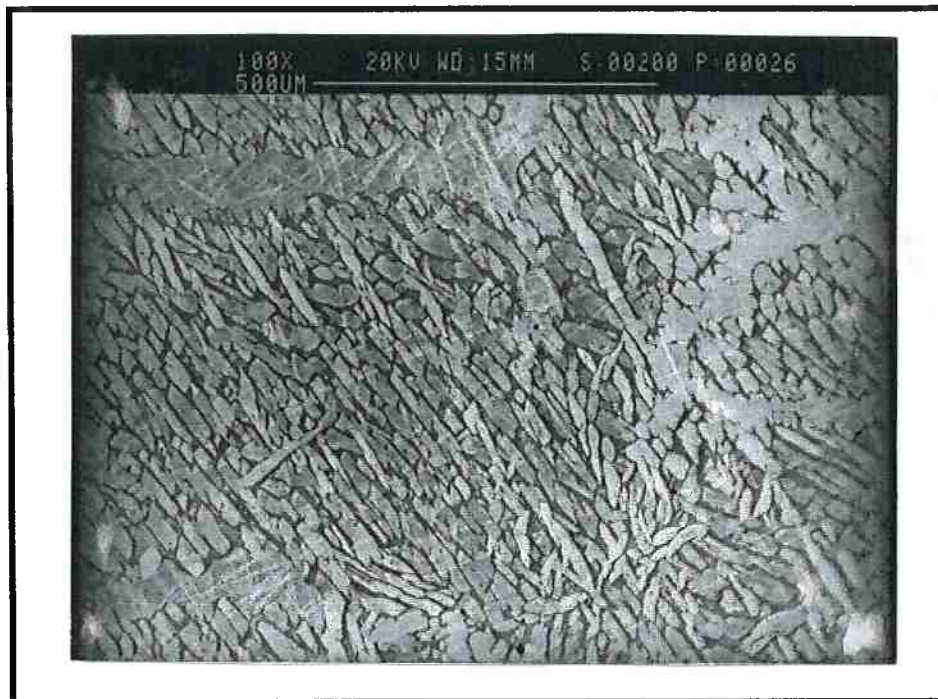


Figura 15 - Imagem de elétrons retroespalhados. Microestrutura da liga 2 no estado bruto de fusão, a fase clara é γ' e a fase mais escura é β

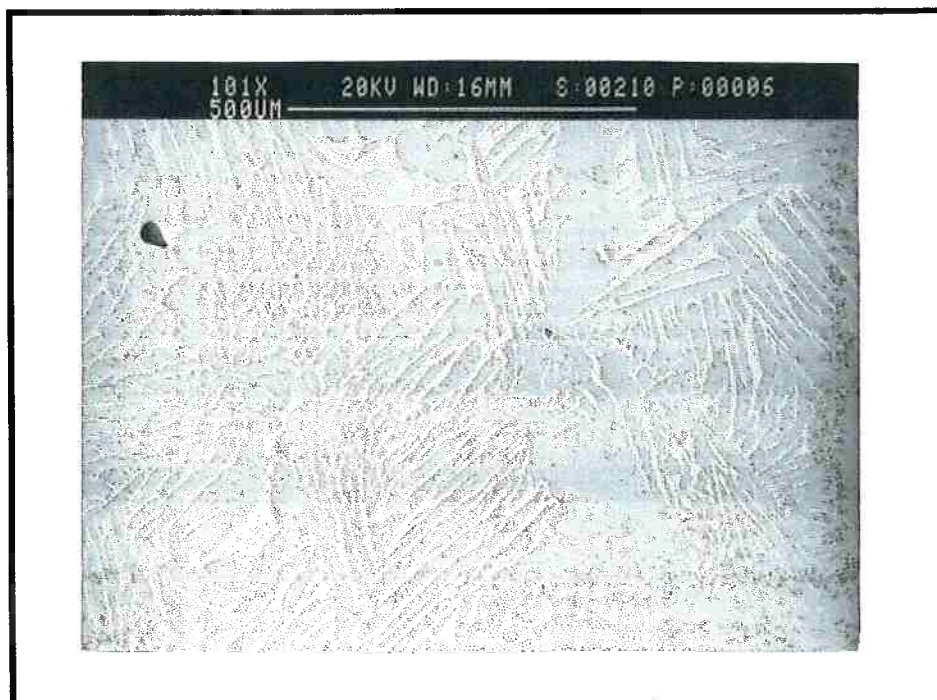


Figura 16 - Imagem de elétrons secundários. Detalhe da microestrutura de uma amostra da liga 2 resfriada com velocidade de resfriamento de 10°C/min, onde a fase clara é β e a mais escura é γ' .

A figura 17 é mostrada a micrografia da liga 2a no estado bruto de fusão sem ataque. Esta liga, como dito anteriormente, apresenta sequência de solidificação semelhante à da liga 1, mas na micrografia nota-se a presença em menor quantidade da fase escura β , o que explicável por esta ser uma liga mais rica em níquel que a liga 1.



Figura 17 - Imagem de elétrons retroespalhados. Microestrutura típica da liga 2a, fase contínua clara é γ' e fase escura é β

Para as ligas 3, 4 e 5 temos, pelo diagrama de fases, ha precipitação de γ' no estado sólido. Devido ao baixo contraste não foi possível realizar microanálise (por EDS) das fases. Portanto, é necessário um melhor estudo envolvendo novos ataques para a caracterização metalográfica das ligas. As figuras 18 e 19 mostram a microestrutura típica encontrada nas amostras 3, 4 e 5. A amostra 3 apresentou no estado bruto de fusão pequena quantidade de fase β , fase esta que não está mais presente nas amostras desta liga solidificadas com

velocidade de resfriamento de 10 e 5°C/min. As microestruturas das ligas 3 (amostras com resfriamento controlado), 4 e 5 são semelhantes e mostradas nas figuras 18 e 19.



Figura 18 - Imagem de elétrons retroespalhados. Microestrutura típica das amostras 3 (com resfriamento controlado), 4 e 5.

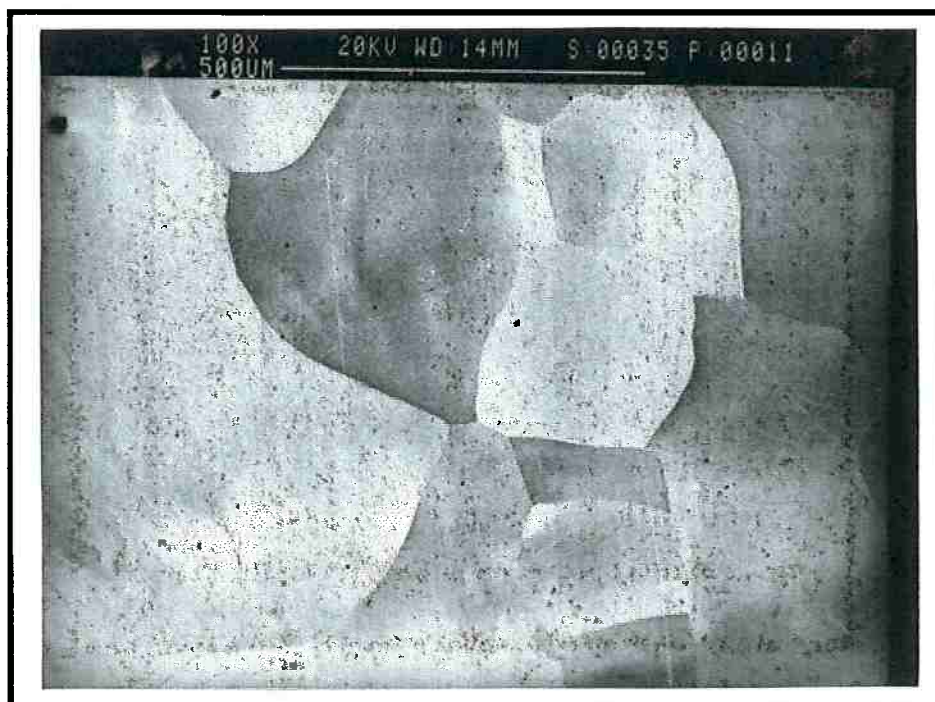


Figura 19 - Imagem elétrons retroespalhados. Microestrutura típica das ligas 3 resfriada a 5°C/min. Não foi observada a presença de fase β

Análise Térmica Diferencial (DTA)

As figuras 20 e 21 são o resultado da DTA da liga 1 com velocidade de resfriamento de 10 e 5°C/min, respectivamente. As curvas obtidas para as outras ligas têm seus resultados resumido nas tabelas 8 e 9.

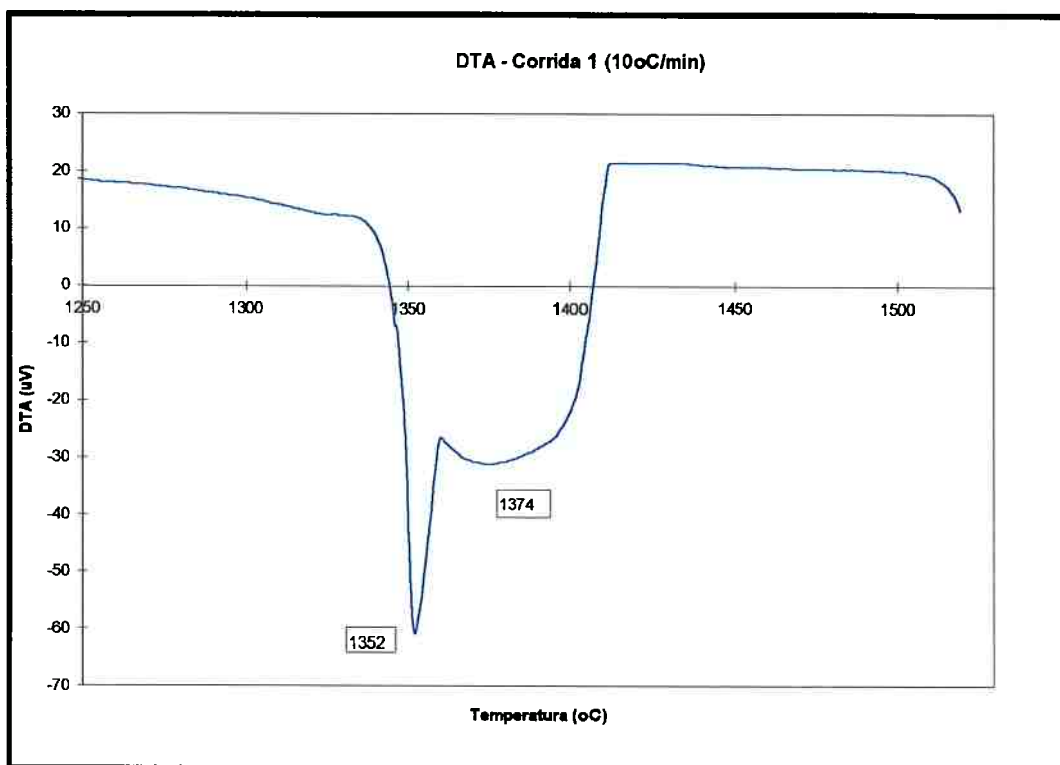


Figura 20 - Curva de DTA obtida da solidificação da liga 1 com velocidade de resfriamento de 10°C/min

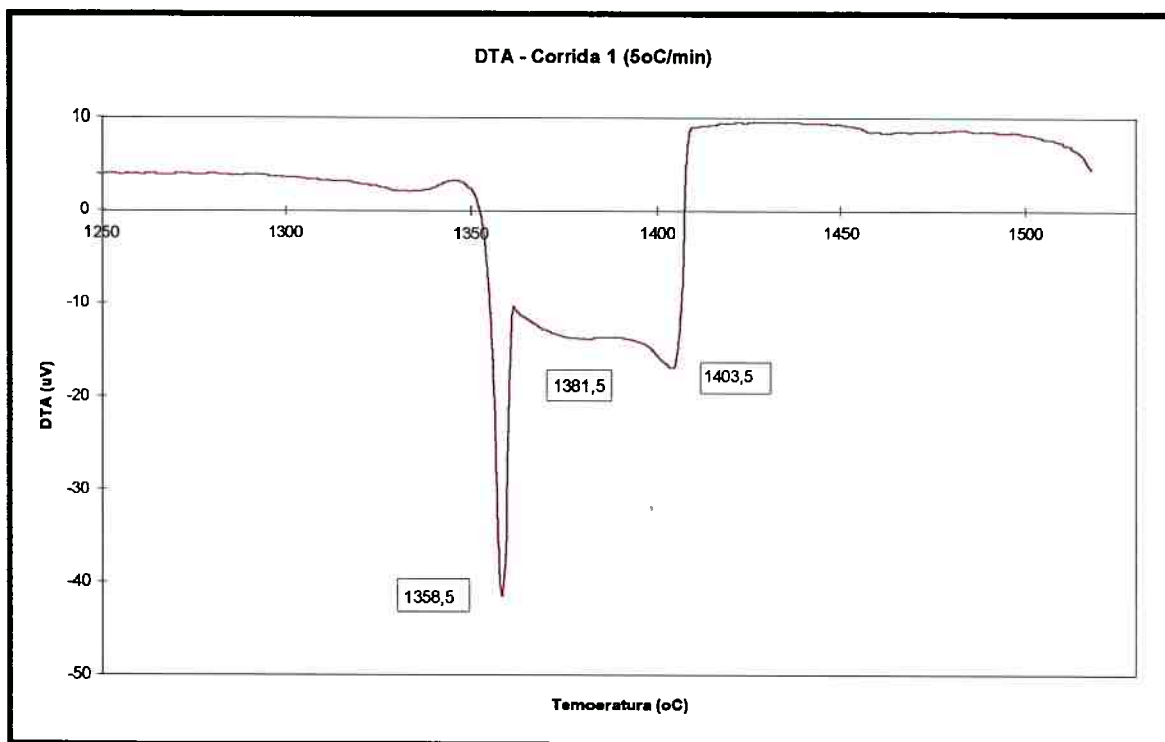


Figura 21 - Curva de DTA obtida da solidificação da liga 1 com velocidade de resfriamento de 5°C/min

Nas tabelas 8 e 9 a nomenclatura 1° Pico refere-se ao pico situado na menor temperatura, 2° Pico ao pico situado numa temperatura maior que do 1° Pico e 3° Pico ao situado numa temperatura maior que do 2° Pico. Esta nomenclatura pode ser identificada confrontando-se as figuras 20 e 21 com as tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Resultados dos DTAs, para taxa de resfriamento de 10°C/min

Ligas	1° Pico (°C)	2° Pico (°C)
1	1352	1374
2	1353	1391
2a	1338	
3	1335,5	
4	1347,5	1357
5	1357,5	1369

Tabela 9 - Resultados dos DTAs, para taxa de resfriamento de 5°C/min

Ligas	1º Pico (°C)	2º Pico (°C)	3º Pico (°C)
1	1358,5	1381,5	1403,5
2	1361	1388	1411,5
2a	1344	1359	---
3	1344,5	---	---
4	1348	---	---
5	1354,5	1365,5	---

O número de reações que deveriam ocorrer para as ligas 1, 2, e 2a segundo o diagrama de fases proposto por Verhoeven⁽²⁾ é o mesmo encontrado nos resultados de DTA nos ensaios com velocidade de resfriamento de 5°C/min, o que já não acontece ao comparar-se com o diagrama de fases da figura 6⁽⁴⁾ (aceito pela ASM), isso é mais um indício que o diagrama suposto é o mais provável neste estudo.

As temperaturas encontradas não são muito significativas devido à falta de uma curva de calibração do aparelho, não sendo possível, portanto, estimar uma temperatura para ocorrência das reações eutética e peritética, nem de pontos da curva *líquidus*.

6. Conclusões

- Há uma perda elevada de alumínio no processo de fusão da liga, como pode ser notado comparando-se as composições nominais e as obtidas por absorção atômica.
- A análise da composição das ligas (não das fases) por EDS apresentam um considerável desvio com relação às análises químicas efetuadas.
- Os resultados indicam que no sistema Ni-Al ocorre primeiro a reação peritética $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ seguida da reação eutética $L \rightarrow \gamma' + \beta$.
- O constituinte eutético $\gamma' + \beta$ apresentou caráter divorciado para todas as velocidades de resfriamento deste estudo.

7. Referências Bibliográficas

- 1 - METALS HANDBOOK, 10ª Ed., Metals Park, Ohio, ASM, 1992, v. 2, p. 913-920
- 2 - VERHOEVEN, J.D. e LEE, J.H. Metaestable Eutetic Formation in Ni-Al Alloys. *Journal of Phase Equilibria*, v. 15, nº2, p. 136-146, 1994
- 3 - NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*. Materials Park, ASM International, 1991. p. 3-11
- 4 - VERHOEVEN, J.D. e LEE, J.H., LAABS, F.C. e JONES, L.L. The Phase Equilibria of Ni₃Al Evaluated by Directional Solidification and Diffusion Couple Experiments. *Journal of Phase Equilibria*, v. 12, nº1, p. 15-23, 1991
- 5 - BREMER, T.J., et al. Experimental Analysis of the Ni-Al Phase Diagram. *Journal of Crystal Growth*, v. 87, p. 185-192, 1988
- 6 - BINARY Alloy Phase Diagram. 2ª ed., Metals Park, ASM International, 1992. v.1, p.181 e 183
- 7 - ALEXANDER, W.O., VAUGHAN, N.B. The Constitution of the Nickel-Aluminium System. *The Journal of the Institute of Metals*, v. 61, p. 247-263, 1937
- 8 - SCHRAMM, J. Das binäre Teilsystem Nickel-NiAl. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.33, nº10, p. 347-355, 1941
- 9 - WENDLANDT, W. W., *Thermal Analysis*. New York, John Wiley & Sons, 1986. pag. 213-264