

TARITA SHIRAISHI FURLAN

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Ni-Cr-Al

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

São Paulo

2004

TARITA SHIRAISHI FURLAN

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Ni-Cr-Al

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

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2004

RESUMO

O presente trabalho dá início a um estudo das transformações de fases ocorridas em uma liga Ni-Cr-Al de composição 76,7%Ni – 8,45%Cr – 14,85%Al. Essa liga chama a atenção pela morfologia das fases presentes quando em estado bruto de fundição. Foram feitos tratamentos térmicos de homogeneização a 1200°C e 1250°C e isotérmicos a 900° C e 1050° C por diferentes tempos afim de tentar entender melhor as transformações ocorridas. A caracterização das ligas foi feita por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectrografia de energia dispersiva e difração de raios X.

Os resultados obtidos foram diferentes do esperado por ter havido perda de alumínio e conseqüentemente a formação de fases de composição diferente da prevista.

Diversas morfologias de precipitados foram encontradas. Tenta-se nesse trabalho estudá-las e explicá-las dentro dos recursos existentes e do prazo previsto para sua realização.

A liga estudada se mostrou extremamente complexa do ponto de vista morfológico e embora se tenha dado início ao trabalho de entendê-la, ainda há muito o que observar e entender sobre esta liga.

ABSTRACT

This paper starts the study of a Ni-Cr-Al alloy (composition: 76,7%Ni – 8,45%Cr – 14,85%Al). The as-cast alloy called our attention because of the morphology of the present phases. The samples were homogenized at 1200°C and 1250°C and isothermally treated at 900° C and 1050° C for different amounts of time in order to better understand the phase transformations that had occurred. The samples were characterized by optical microscopy, SEM, EDS and X-ray diffraction.

The results were different from expected due to aluminium loss and therefore the phases formed had different composition from expected.

Several precipitate morphologies were found and in this paper we try to explain them within the available resources and time limitations.

This alloy has a complex morphology and although we started its study, there is still plenty to understand about it.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Compostos Intermetálicos Ordenados	8
2.2 Ligas baseadas no sistema Ni-Al	9
2.3 Ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1 Fundição das ligas	12
3.2 Tratamentos térmicos	14
3.3 Análise metalográfica	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5. CONCLUSÕES	34
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Liga S2 mostrando uma microestrutura heterogênea	2
Figura 2 - Liga S2 mostrando uma região de agulhas.	2
Figura 3 – Microestrutura da primeira tentativa de reprodução da liga S2 (onde se pode ver grãos, sem a presença de precipitados)	3
Figura 4 – Microestrutura da segunda tentativa de reprodução da liga S2 (onde se pode ver uma típica estrutura bruta de fundição, sem a presença de precipitados).....	3
Figura 5 – Liga 1: Grãos de γ/γ'	4
Figura 6 – Diagrama de fases Ni-Al com destaque em vermelho para a região estudada	5
Figura 7 - agulhas de γ' crescendo próximas a um contorno de grão	6
Figura 8 - estrutura aparentemente martensítica na matriz de β	6
Figura 9 - Diagrama ternário Ni-Cr-Al indicando a posição das ligas 4 e 5	7
Figura 10 – Aumento na região do diagrama ternário Ni-Cr-Al indicando a posição das ligas 4 e 5	7
Figura 11 - Foto do forno de indução	12
Figura 12 - Esboço da parte interior do forno	12
Figura 13 - Posição das cargas no cadinho	12
Figura 14 - Simulação da liga 5 feita em Thermocalc	13
Figura 15 - Forno tubular	15
Figura 16 - Forno de mufla	15
Figura 17 - Liga 5 em estado bruto de fundição (amostra1).....	16
Figura 18 - Liga 5 em estado bruto de fundição (amostra1)	17
Figura 19 - (MEV-elétrons retroespalhados)Amostra 1: detalhe da fase rica em cromo	19
Figura 20 –(MEV-elétrons retroespalhados) Identificação das fases analisadas em EDS	20
Figura 21 - Resultado da difração de Raios-X na amostra 1	20
Figura 22 - Posição da liga 5 no diagrama Ni-Cr-Al	21

Figura 23 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 2 ainda com estrutura bruta de fundição	22
Figura 24 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 2 com fases formadas no interior das dendritas	23
Figura 25 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: maior dissolução, sem precipitações	23
Figura 26 - Resultado da difração de Raios-X na amostra 7	24
Figura 27 - (MEV-elétrons secundários) amostra 6	25
Figura 28 - (MEV-elétrons secundários) amostra 6	26
Figura 29 – Amostra 8	26
Figura 30 – Amostra 9	27
Figura 31 - – Amostra 10	27
Figura 32 - Resultado da difração de Raios-X na amostra 10	28
Figura 33 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: região de encontro entre duas dendritas	29
Figura 34 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: região de encontro entre duas dendritas	29
Figura 35 - Amostra 11: agulhas se formando a partir da interface interdendrítica	30
Figura 36 - Amostra 11: agulhas se formando a partir da interface interdendrítica	31
Figura 37 - Amostra 11: precipitados em forma de “folhas de bananeira”	31
Figura 38 - (MEV-elétrons secundários) Amostra 2: precipitados em forma de “folhas de bananeira” na parte superior da figura	32
Figura 39 –Desenho esquemático do precipitado em forma de “folha de bananeira” ...	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação simbólica das fases	4
Tabela 2 – Composição nominal das ligas fundidas	13
Tabela 3 – Seqüência de tratamentos realizados em cada amostra	16
Tabela 4 – Desenhos esquemáticos das fases encontradas: (a) fases β e γ' ; (b) martensita borboleta; (c) agulhas finas distribuídas ao acaso; (d) precipitados degenerados	18
Tabela 5 – Composição das fases da amostra 1 obtidas através de análise em EDS.....	19
Tabela 6 – Análise dos resultados da difração de raios-X na amostra 1	21
Tabela 7 – Composição das fases da amostra 7 obtidas através de análise em EDS.....	24
Tabela 8 – Análise dos resultados da difração de raios-X na amostra 7	24
Tabela 9 – Composição das fases da amostra 10 obtidas através de análise em EDS ...	28
Tabela 10 – Análise dos resultados da difração de raios-X na amostra 10	28

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria aeroespacial e a necessidade de materiais com boas propriedades mecânicas em altas temperaturas, o interesse pelos materiais intermetálicos se ampliou.

Os compostos intermetálicos são materiais que costumam manter boas propriedades mecânicas em altas temperaturas e, em casos como o TiAl, baixa densidade, sendo portanto muito interessantes não só para a indústria aeronáutica como para aplicações estruturais em geral.

Os compostos intermetálicos mais estudados são os cúbicos de face centrada de estrutura $L1_2$ de composição A_3B , nos quais o átomo A ocupa os centros das faces e o átomo B as pontas. Outro tipo de composto intermetálico muito estudado é o cúbico de corpo centrado de estrutura B2 com composição AB [1].

Em 1994, Goldenstein e Yoshimura propuseram uma nova classe de ligas intermetálicas baseadas no sistema Ni-Al-Cr-C compostas por uma matriz de fase γ' ordenada, $Ni_3(Al,Cr)$, com uma dispersão de carbonetos de cromo eutéticos. Pretendia-se com isso obter uma elevada resistência à abrasão associada a resistência mecânica a altas temperaturas, além de resistência à corrosão. Desde então, esse grupo de pesquisa vem se dedicando ao desenvolvimento desta família de ligas tanto na teoria com a otimização do banco de dados do Thermocalc, quanto na prática, com a fundição de ligas, tendo publicado diversos artigos sobre o assunto [2-6].

Este trabalho faz parte do projeto de desenvolvimento de ligas Ni-Cr-Al-C e sua realização partiu de uma liga de composição em peso 84,4%Ni-7,6%Cr-9,0%Al (Liga S2[6]). Essa liga foi fundida em um forno a arco modelo MAM-1 da Bühler com atmosfera protetora de argônio e, pelo modo de operação do forno, ligas desse tipo apresentaram um grande problema de fundibilidade e homogeneidade. Devido a este problema, a liga S2 apresentou regiões com microestrutura e composições distintas.

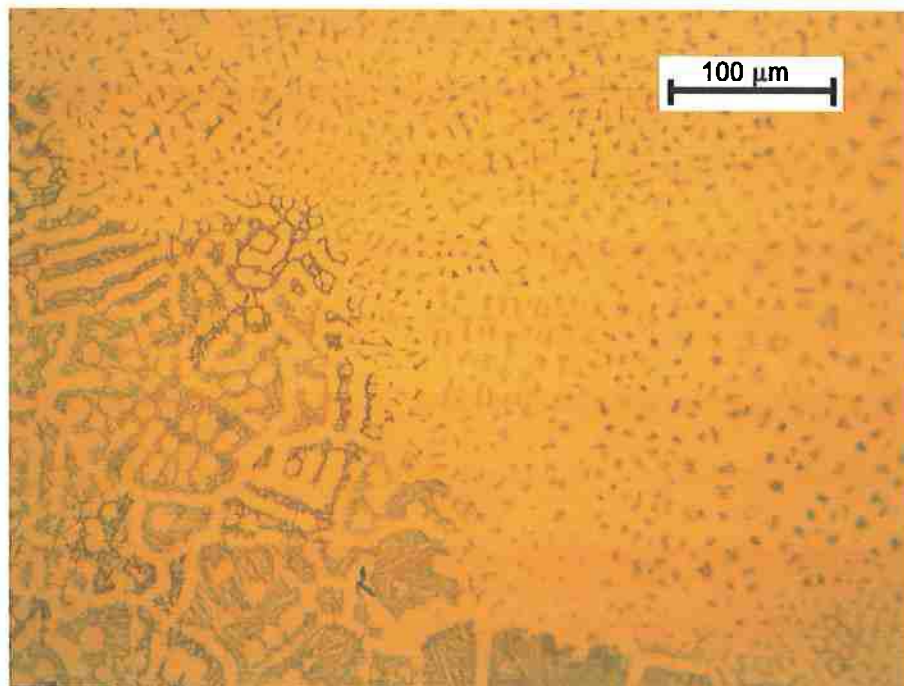


Figura 1 – Liga S2 mostrando uma microestrutura heterogênea.

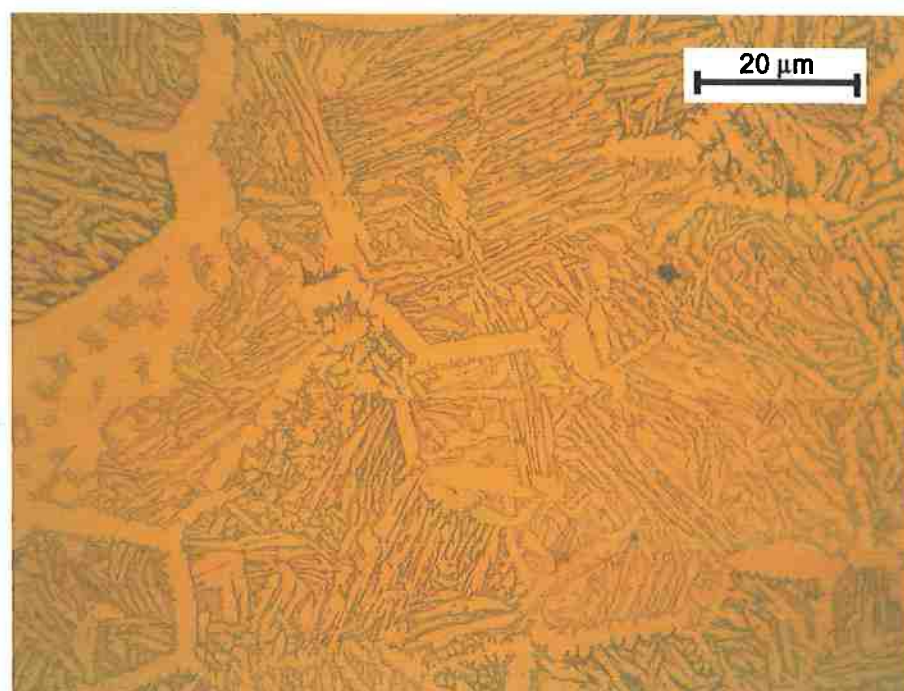


Figura 2 – Liga S2 mostrando uma região de agulhas

É possível ver na figura 2 uma microestrutura com formato de agulhas. Por ser uma forma muito interessante, decidiu-se tentar reproduzir essa microestrutura. A primeira tentativa foi a de reproduzir a liga S2. Entretanto, não foi possível

reproduzir a microestrutura porque desta vez a liga foi fundida homoganeamente (figuras 3 e 4).

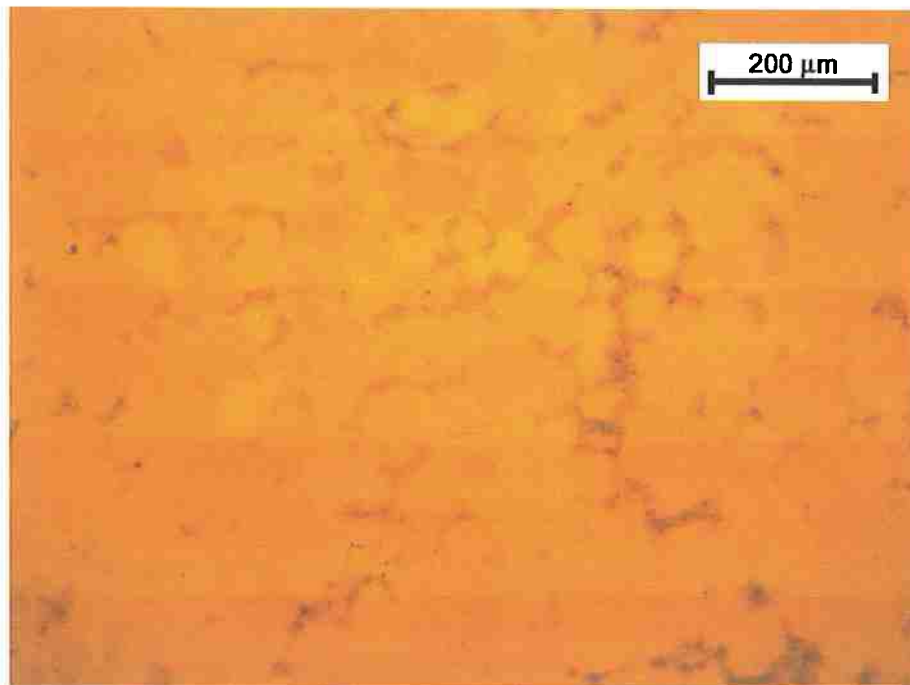


Figura 3 – Microestrutura da primeira tentativa de reprodução da liga S2 (onde se pode ver grãos, sem a presença de precipitados).

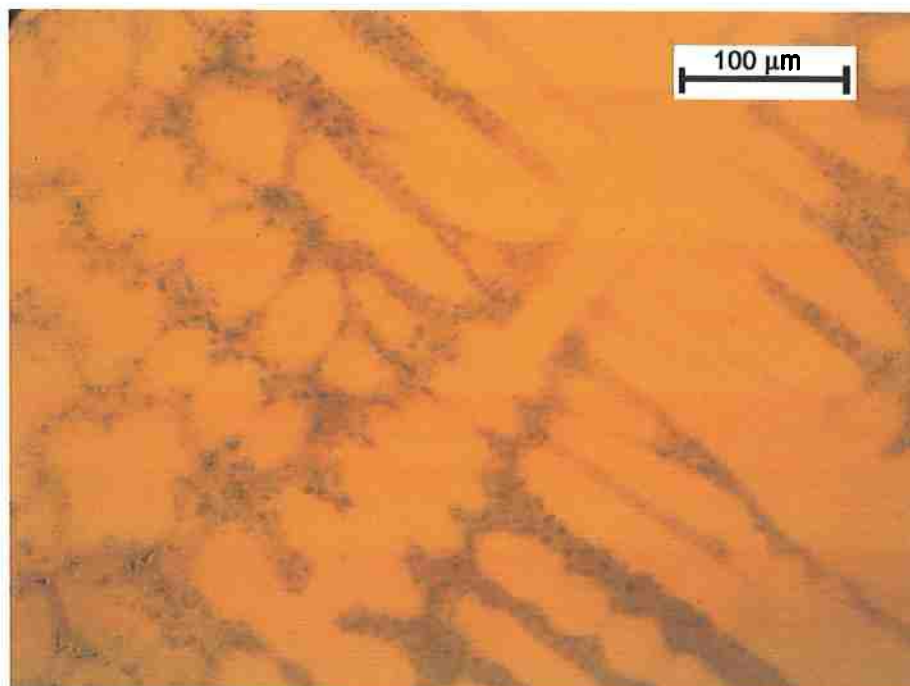


Figura 4 – Microestrutura da segunda tentativa de reprodução da liga S2 (onde se pode ver uma típica estrutura bruta de fundição, sem a presença de precipitados).

A realização de um EDS na região de interesse, nos revelou a ausência de cromo. A partir desses dados, foi calculada uma composição média aproximada baseada no resultado do EDS e fundimos a liga 1 de composição: 91%Ni – 9%Al (figura 5).

O resultado obtido foi o seguinte:

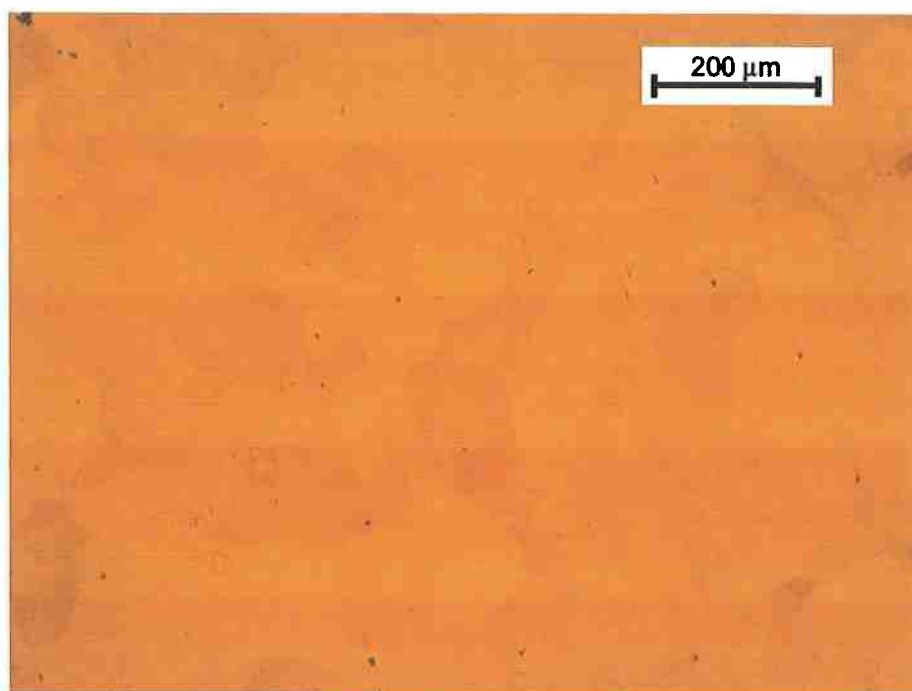


Figura 5 – Liga 1: Grãos de γ/γ' .

Tabela 1 – Representação simbólica das fases	
Fase	Representação simbólica
Ni	γ
Ni ₃ Al	γ'
NiAl	β

Após uma análise do diagrama de fases Ni-Al (figura 6), verificou-se que a liga 1 estava no campo γ/γ' e portanto nunca formaria uma microestrutura de agulhas. Decidiu-se então fundir duas ligas que estivessem no campo β/γ' . Isso porque a microestrutura desejada se assemelha muito à microestruturas que, assim como as fases β e γ' , contém fases com estruturas do tipo CCC e CFC. Essas novas ligas são de composição:

- liga 2: 78%Ni – 22%Al;
- liga 3: 80%Ni – 20%Al.

Por estar muito próxima do campo de β , a liga 2 não apresentou a estrutura acicular que se esperava, e sim uma estrutura de grão homogêneos e extremamente frágeis, característicos da fase β . Os resultados desejados foram obtidos com a liga 3 (figuras 7 e 8).

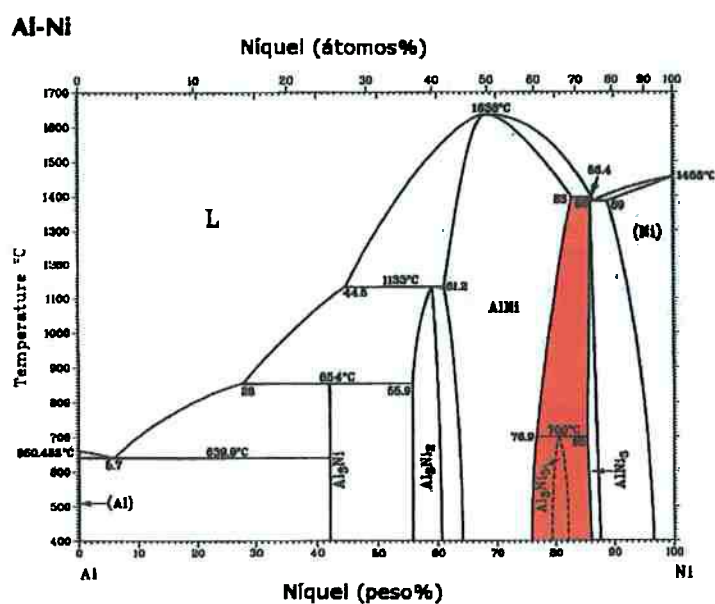


Figura 6 – Diagrama de fases Ni-Al com destaque em vermelho para a região estudada



Figura 7 – agulhas de γ' crescendo próximas a um contorno de grão.

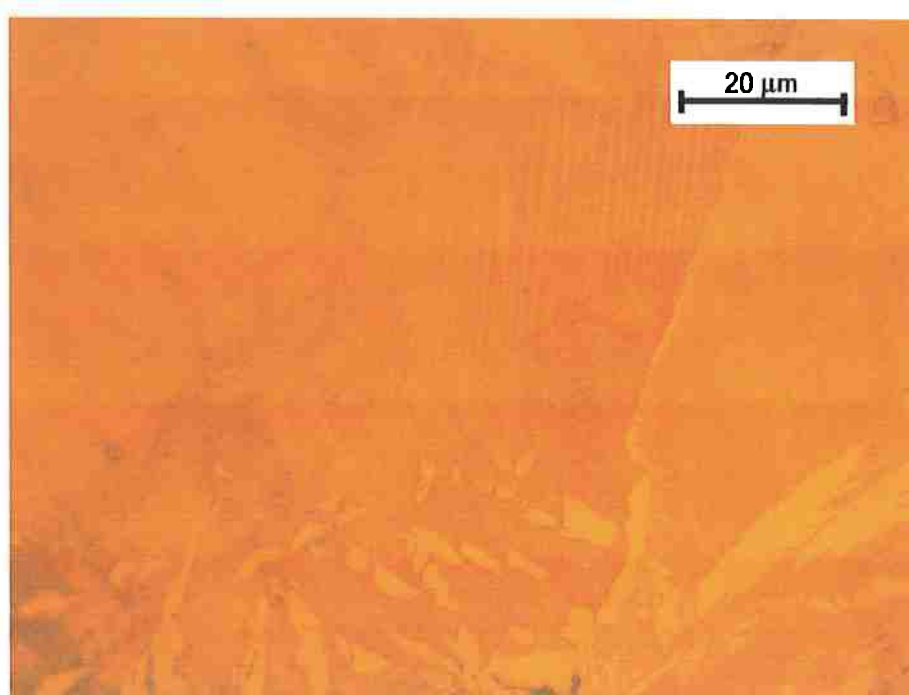


Figura 8 – estrutura aparentemente martensítica na matriz de β .

Entretanto, ligas do tipo Ni-Al já haviam sido muito estudadas, inclusive com composições e microestruturas muito próximas às encontradas na liga 3[7].

Decidiu-se então estudar ligas Ni-Cr-Al. A decisão de adicionar cromo é justificada pelo aumento da resistência à oxidação deste material.

Baseando-se no diagrama ternário Ni-Cr-Al, foram escolhidas duas composições dentro do campo β/γ' :

- liga 4: 78,1%Ni – 8,35%Cr – 13,55%Al

- liga 5: 76,7%Ni – 8,45%Cr – 14,85%Al

Foi uma prioridade sempre trabalhar no limite máximo de adição de cromo para oferecer à liga maior resistência à oxidação.

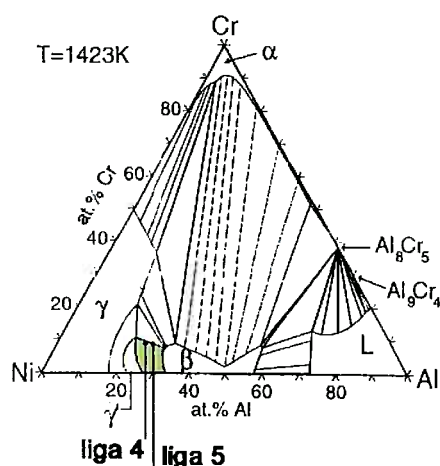


Figura 9 – Diagrama ternário Ni-Cr-Al indicando a posição das ligas 4 e 5.

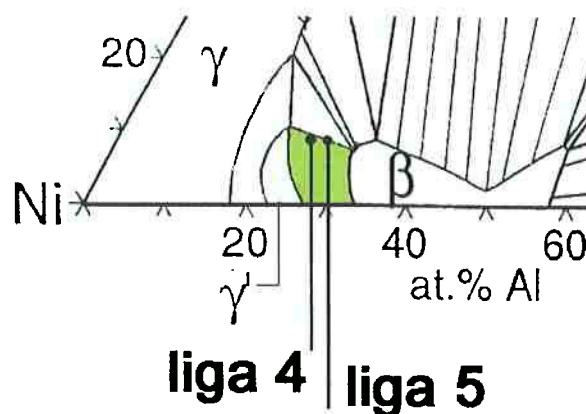


Figura 10 – Aumento na região do diagrama ternário Ni-Cr-Al indicando a posição das ligas 4 e 5.

Entre a liga 4 e a liga 5, escolheu-se trabalhar com a liga 5 na tentativa de estabelecer a transformação $\beta \rightarrow \beta + \gamma'$, assim como na liga 3 que serviu de base para estas ligas.

Este trabalho apresenta um estudo da microestrutura da liga 5 e dá início a um estudo das transformações de fase que ocorrem nesta liga, afim de melhor entender o sistema ternário Ni-Cr-Al para ajudar no estudo do sistema quaternário Ni-Cr-Al-C realizado por este grupo de pesquisas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compostos Intermetálicos Ordenados

A maioria dos metais tem uma estrutura desordenada, com átomos distribuídos ao acaso, embora haja muito poucos materiais com distribuição realmente ao acaso. Em geral, há uma ordenação mínima. Esses materiais são chamados de desordenados. Entretanto, há uma série de materiais em que os átomos tendem a ocupar sítios preferenciais, gerando uma liga ordenada. Essa ordenação é obtida quando o material é resfriado a temperaturas abaixo de uma temperatura crítica de ordenação (T_c).

Quando a ligação entre os átomos não é inteiramente metálica, e sim parcialmente iônica, essa liga é chamada de intermetálica [8].

Os compostos intermetálicos ordenados constituem uma classe única de materiais metálicos que formam estruturas cristalinas ordenadas a longa distância abaixo da temperatura crítica de ordenação.

Nas décadas de 1950 e 1960, esses compostos intermetálicos foram muito estudados devido à descoberta de discordâncias com comportamento mecânico não usual, relacionado às estruturas ordenadas.

As discordâncias encontradas nos materiais comuns, quando se dividem em parciais, geram uma falha de empilhamento na região confinada entre as parciais. Essas discordâncias parciais estão em um único plano de escorregamento e não apresentam vetor de Burgers. Já as discordâncias encontradas nas estruturas ordenadas são pares de superdiscordâncias e geram uma região chamada contorno de antifase (APB).

A deformação nos materiais de estrutura ordenada está relacionada ao deslocamento de pares de superdiscordâncias, nos quais a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de antifase e a segunda discordância restaura a ordem original [9].

Os materiais ordenados apresentam uma característica muito particular que é o fato de seu limite de escoamento aumentar com o aumento da temperatura. Esse comportamento é resultado de um escorregamento com desvio (“cross slip”) e de

uma discordância em hélice $[101](111)$ para o plano (010) , o que faz com que o núcleo dessa discordância que era móvel se torne estática. Portanto, uma discordância que era móvel no plano (111) se torna estática no plano (010) [10].

2.2 Ligas baseadas no sistema Ni-Al

A partir da metade da década de 80, o Prof. C. T. Liu do Oak Ridge National Laboratory, com o auxílio de seu grupo de pesquisa, começou a estudar ligas com estrutura baseada em Ni_3Al (L12), como alternativa a ligas convencionais refratárias. Isso porque nesses materiais, a energia da APB nos planos (111) são, em geral, mais baixas que as do plano (010) e portanto as discordâncias em hélice tendem a deslizar dos planos (111) , nos quais elas são móveis, para os planos (010) , nos quais elas são sésseis. Como esse processo é termicamente ativado, o limite de escoamento aumenta com o aumento da temperatura [1].

Além disso, descobriu-se que a adição de pequenas quantidades de boro ($\sim 0.1\%$ em peso) aumentavam a coesão entre os contornos de grão do Ni_3Al e a geração de discordâncias pela desordenação atômica induzida pelo boro nos contornos de grão, resolvendo o problema da alta fragilidade apresentada por esse material em temperatura ambiente [1,9].

A fragilização por efeitos ambientais em altas temperaturas, um outro fator limitante do uso de ligas baseadas no sistema Ni-Al, pode ser suavizada pela adição moderada de Cr (6-10% em átomos). Essa fragilização ocorre a temperaturas em torno de 800°C por um efeito dinâmico resultante da aplicação simultânea de tensões de tração e presença de oxigênio. A adição de cromo leva à rápida formação de uma película protetora de óxido de cromo, restaurando a ductilidade em temperaturas intermediárias. Esse mesmo efeito pode ser conseguido pelo crescimento alongado dos grãos de Ni_3Al [9].

Embora as propriedades destas ligas baseadas em Ni_3Al alcancem às das superligas, é pouco provável que as ligas de Ni_3Al substituam as superligas em aplicações de motores de aeronaves. Entretanto existem potenciais de aplicação em turbinas de gás, água e vapor, turbo-compressores automotivos, pistões e válvulas,

foles flexíveis para juntas de dilatação em ambientes corrosivos, ferramentas e moldes permanentes [9].

Recentemente [11] foi anunciado o início da produção de peças fundidas de ligas baseadas em Ni_3Al para aplicações em ferramentas de conformação a quente, mobília” de fornos de alta temperatura e fornos de cementação, equipamentos para a indústria petroquímica, etc. Elas são propostas como uma alternativa com melhores propriedades às ligas ferrosas resistentes ao calor da série H, como ASTM HK e HH.

Existem possibilidades para se aumentar ainda mais as propriedades mecânicas das ligas baseadas em Ni_3Al pela incorporação de segundas fases[9]. Neste sentido têm sido investigados compósitos de matriz intermetálica (CMIs), onde ligas baseadas em Ni_3Al são reforçadas com fases cerâmicas, como SiC e Al_2O_3 . A produção de CMIs, além de ser onerosa, apresenta dificuldades como a elevada temperatura de fusão dos intermetálicos, que causa reações indesejáveis com os reforços, e a dificuldade em se obter distribuições uniformes dos reforços [12, 13].

2.3 Ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al

Materiais na forma do binário policristalino Ni-Al puro apresentam propriedades mecânicas e químicas relativamente ruins. O desempenho quanto à resistência à corrosão, fluência e resistência mecânica da fase γ' podem ser melhorados através da adição de elementos de liga como Cr, Fe, Nb, W e Ti [14, 15, 16, 17]

A adição de cromo em ligas de Ni-Al é um assunto estudado porque, além da suavização da fragilização por efeito ambientais mencionada acima, descobriu-se que o cromo é um formador de solução sólida muito eficiente no endurecimento do material [14]. Entretanto, pouco se encontra na literatura sobre a microestrutura dessas ligas e é portanto objetivo deste trabalho ampliar esse estudo.

O sistema ternário Ni-Cr-Al raramente é estudado puro, mas tem sido estudado com adições de outros elementos como Co e Y para recobrimentos de turbinas a gás afim de aumentar a resistência aos efeitos ambientais dessas peças. A função desse tipo de recobrimento é a constante formação de camadas protetoras de óxidos que aumentam a durabilidade das turbinas. Além disso, esses compostos se

ligam facilmente ao recobrimento cerâmico que é aplicado sobre eles como barreiras térmicas[15]. Assim como a adição de Co e Y, ligas do tipo Ni-Al-Cr-Y-Si também são usadas para recobrimentos de palhetas de turbina de aviões [16].

O estudo do sistema Ni-Al-Cr é portanto importante como base para o estudo dos sistemas quaternários citados acima.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fundição das ligas

Os materiais utilizados nas ligas (Ni, Cr e Al) são todos de alta pureza, tendo suas composições analisadas em EDS.

A fundição das ligas foi feita em um forno de indução do tipo VIP Power-melt Inductotherm com atmosfera protetora de argônio e sistema de refrigeração a água (figuras 11 e 12). As ligas foram resfriadas dentro do forno, sendo portanto um resfriamento lento. Foram fundidas cargas de 20 gramas em cadinhos de alumina.



Figura 11 - Foto do forno de indução

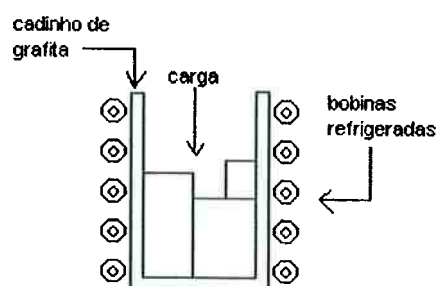


Figura 12 – Esboço da parte interior do forno

A disposição das cargas no cadinho seguiu a sequência aplicada ao processo Exo-Melt™ para ligas de Ni-Al[18] que utiliza o calor de formação do intermetálico Ni_3Al de forma a facilitar a fundição:

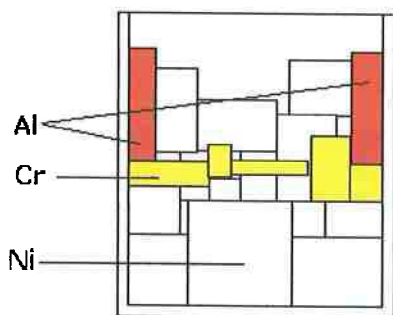


Figura 13 – Posição das cargas no cadinho

Foi fundido um total de 6 diferentes composições de liga, sendo elas:

Tabela 2 – Composição nominal das ligas fundidas			
	Ni(%peso)	Cr(%peso)	Al(%peso)
Liga S2	84,4%	7,6%	9%
Liga 1	91%	-----	9%
Liga 2	78%	-----	22%
Liga 3	80%	-----	20%
Liga 4	76%	8,4%	13,6%
Liga 5	76,7%	8,45%	14,85%

A escolha das composições já foi justificada acima, na introdução. Escolheu-se estudar mais a fundo a liga 5 por estar mais próxima ao campo de β , na tentativa de obter uma transformação do tipo: $\beta \rightarrow \gamma' + \beta$. Infelizmente, não foi esse o resultado alcançado porque o alto teor de cromo utilizado na liga se mostrou um fator limitante para o uso desta liga próxima à fase β . Portanto, a liga 5, mesmo em altas temperaturas, não chega a ter 100% de β , como mostra a simulação da liga feita em Thermocalc (figura 14).

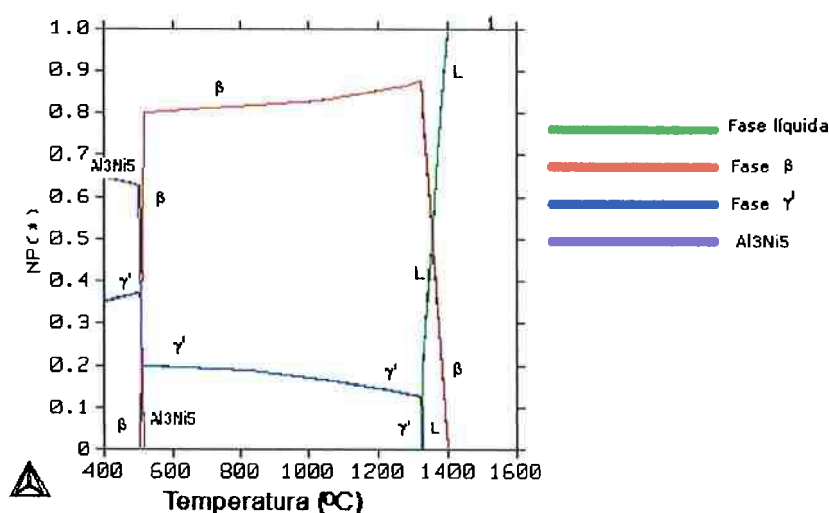


Figura 14 – Simulação da liga 5 feita em Thermocalc

Esta simulação prevê a formação das fases β (NiAl de estrutura CCC ordenada), γ' (Ni₃Al de estrutura CFC ordenada) e prevê também a formação da fase Al₃Ni₅ em baixas temperaturas. Sabe-se que esta fase é ortorrômbica e metaestável, embora pouco se saiba sobre seus efeitos no comportamento mecânico dos materiais. Entretanto, acredita-se que esta fase seja prejudicial à ductilidade dos materiais [19].

3.2 Tratamentos térmicos

Afim de entender melhor as transformações de fases que ocorrem nesse sistema, foi feita uma homogeneização de amostras da liga 5 a 1200°C por 12 horas, seguida de resfriamento em água (lote 1) e, por ter se mostrado insuficiente, foi feita uma nova homogeneização a 1250°C por 24 horas, também seguida de resfriamento em água (lote 2). Para não haver oxidação das amostras, todas elas foram encapsuladas a vácuo em tubos de sílica de alta pureza.

As amostras do lote 1 foram utilizadas para testes na escolha da temperatura e tempos adequados para os tratamentos das amostras do lote 2.

Os tratamentos das amostras do lote 1 consistiram em elevar a temperatura das amostras a 1250°C por uma hora e fazer tratamentos isotérmicos a, 1050°C por 3, 5, 7 e 9 minutos, seguidos de resfriamento em água.

A partir dos resultados obtidos, decidiu-se repetir o tratamento nas amostras do lote 2, alterando-se os tempos para 5, 12 e 25 minutos.

Uma outra amostra do lote 2 foi tratada a 900°C e resfriada em água para verificar seu comportamento a uma temperatura mais baixa.

Os tratamentos de homogeneização foram feitos em um forno tubular Grion (figura 15), a princípio com uma retorta metálica (iconel), a 1200°C e atmosfera de argônio. Com o aumento da temperatura do tratamento (1250°C), a troca da retorta metálica por uma retorta cerâmica foi necessária. Como a retorta cerâmica utilizada não tem saída de gás, não foi possível injetar argônio no sistema.

Os tratamentos isotérmicos foram feitos em um forno de mufla Brasimet tipo K250 (figura 16). Como há grande perda de calor na abertura de fornos desse tipo, foi colocada no forno uma barquinha cerâmica contendo areia para garantir a

manutenção e a homogeneidade da temperatura durante o tratamento e as amostras foram enterradas na areia.



Figura 15 – Forno tubular



Figura 16 – Forno de mufla

3.3 Análise metalográfica

As ligas fundidas foram cortadas em uma serra de disco ISOMET 100 e foram embutidas em baquelite. As ligas foram lixadas com sequência de lixas 100#, 180#, 220#, 400# e 600#. O polimento foi realizado em politrizes com pasta de diamante de granulométricas 6 μm , 3 μm e 1 μm .

As ligas foram analisadas em microscópio óptico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O ataque químico foi realizado com reagente Marble (50 mL de ácido clorídrico, 50 mL de água destilada e 10 g de sulfato de cobre), com duração de 2 a 3 segundos.

Além disso, foram feitas análises de difração de raios X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV para determinação das fases presentes e suas composições.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento, foi feita a seguinte classificação das amostras:

Tabela 3 – Seqüência de tratamentos realizados em cada amostra				
		Homogeneização	Reaquecimento	Isotérmico
	Am.1	-----	-----	-----
Lote 1	Am.2	1200°C por 12 hs.	-----	-----
	Am.3	1200°C por 12 hs.	1250°C	1050°C por 3 min.
	Am.4	1200°C por 12 hs.	1250°C	1050°C por 5 min.
	Am.5	1200°C por 12 hs.	1250°C	1050°C por 7 min.
	Am.6	1200°C por 12 hs.	1250°C	1050°C por 9 min.
Lote 2	Am.7	1250°C por 24 hs.	-----	-----
	Am.8	1250°C por 24 hs.	1250°C	1050°C por 5 min.
	Am.9	1250°C por 24 hs.	1250°C	1050°C por 12 min.
	Am.10	1250°C por 24 hs.	1250°C	1050°C por 25 min.
	Am.11	1250°C por 24 hs.	1250°C	900°C por 5 min.

Os resultados deste trabalho se baseiam nas fases encontradas na liga 5 que, quando em estado bruto de fundição apresenta a seguinte microestrutura:



Figura 17 – Liga 5 em estado bruto de fundição (amostra 1).

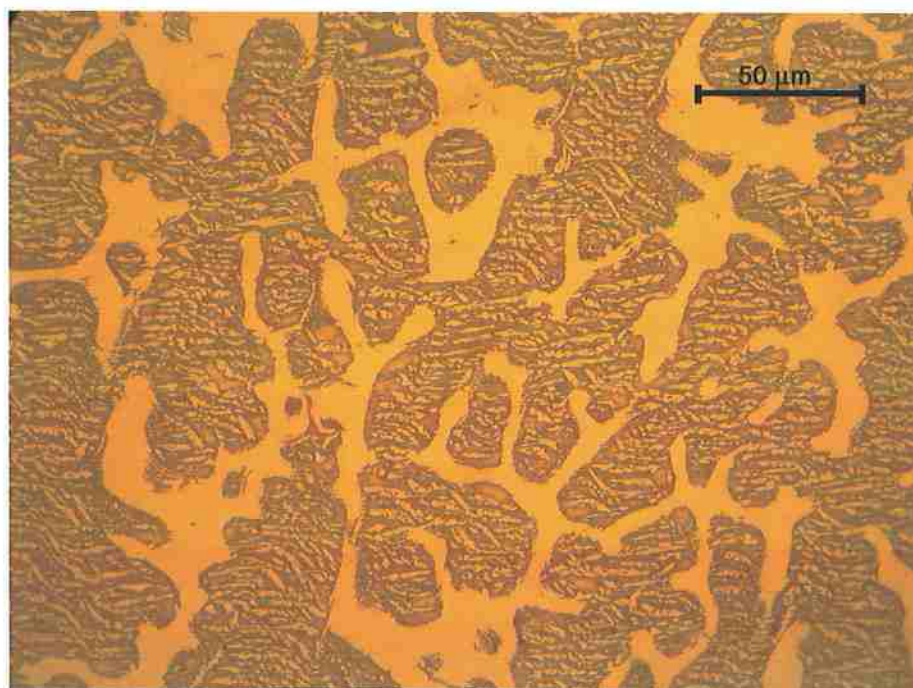


Figura 18 – Liga 5 em estado bruto de fundição (amostra 1).

Pode-se notar que existe uma fase contínua que acredita-se que seja a fase γ' (fase clara da figura 17) e uma fase irregular que acredita-se ser a fase β (fase escura da figura 17). Além disso, esse material apresenta ainda uma fase precipitada no interior da fase β . É interessante notar também que, pela diferença de formas desses precipitados, talvez não haja só uma fase, mas diversas fases precipitadas.

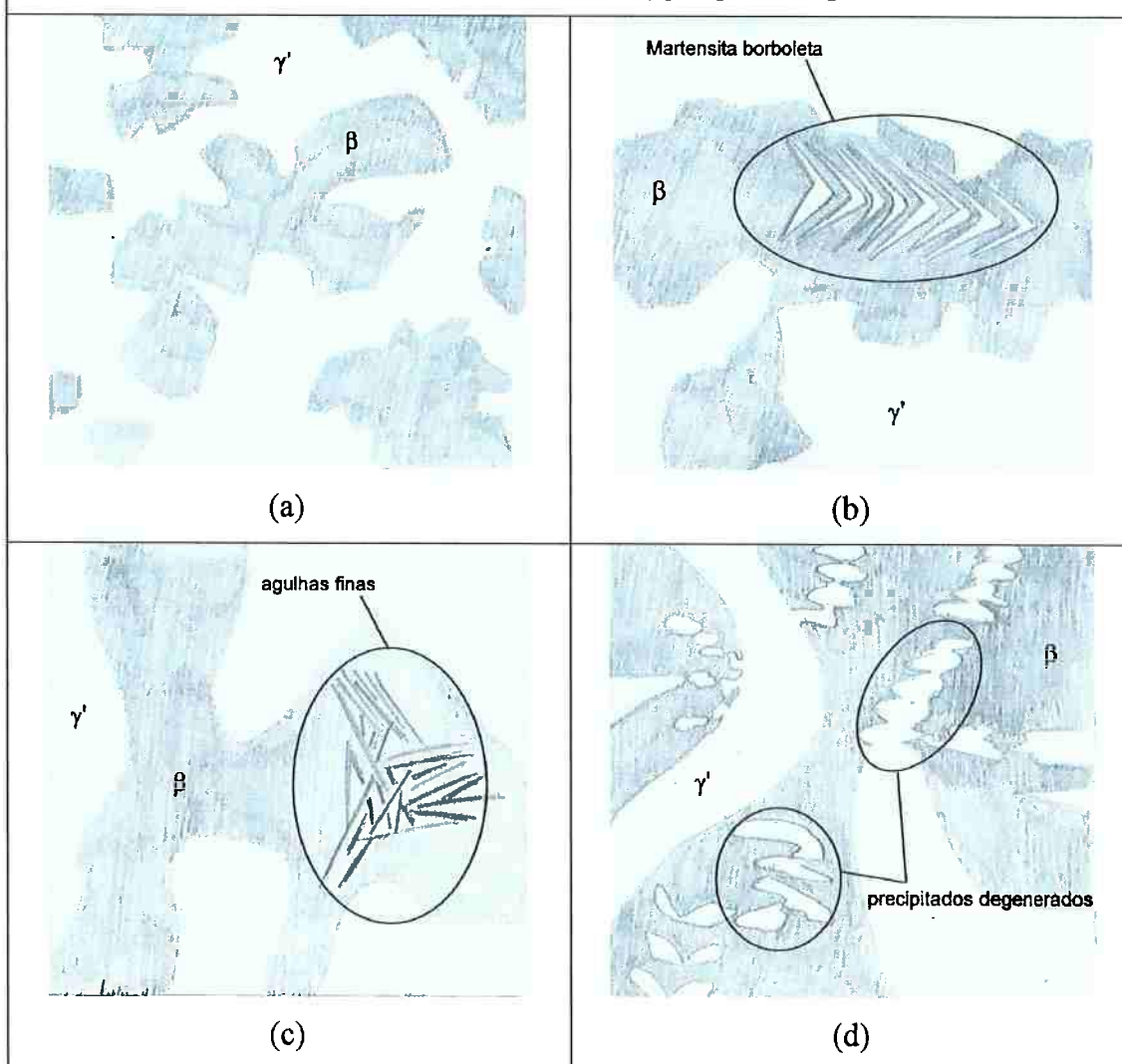
A forma de precipitados que se pode ver na figura 18, são famílias de agulhas, sendo grande parte delas curvadas em forma de “V”, muito semelhantes a uma martensita do tipo borboleta (*butterfly martensite*), comumente encontrada em ligas Fe-Ni, Fe-Ni-C e Fe-Ni-Cr-C. Esse tipo de martensita se forma, em geral, em temperaturas abaixo de 215°C e seu crescimento se dá em diversas etapas: formação de plaquetas finas de martensita que se cruzam e servem de “coluna vertebral” para o engrossamento de ambos os lados da martensita [20, 21]. A presença de precipitados de γ' em β com esta morfologia já havia sido encontrada por Lapin *et al.* [22] em ligas Ni-Al-Cr-Ti.

Ainda na figura 18, é possível ver à direita regiões de agulhas não direcionais, mais finas e aparentemente espalhadas e direcionadas ao acaso.

A figura 19 mostra uma estrutura predominantemente formada por famílias de precipitados muito semelhante à microestrutura de precipitados degenerados

descrita por Reynolds *et al.* [23] em ligas de Ni-Cr formados a partir do processo de nucleação simpática sugerida por Aaronson *et al.*[24]. Aaronson define a nucleação simpática como a nucleação de um precipitado cristalino, com composição diferente da matriz, na interface de outro cristal da mesma fase.

Tabela 4 – Desenhos esquemáticos das fases encontradas: (a) fases β e γ' ; (b) martensita borboleta; (c) agulhas finas distribuídas ao acaso; (d) precipitados degenerados



Fotos feitas com elétrons retroespalhados (BSE) no MEV nos mostram ainda a presença de uma outra fase (figura 19), bem mais rica em cromo, como se pode constatar em uma análise de EDS.



Figura 19 – (MEV-elétrons retroespalhados)Amostra 1: detalhe da fase rica em cromo

Como se pode ver na figura 19, essa fase rica em cromo (região mais escura indicada pelas setas) contorna a fase β como se antes houvesse ali um outro tipo de contorno. Essa fase é aparentemente coerente com a matriz.

Os resultados obtidos em EDS foram os seguintes:

Tabela 5 – Composição das fases da amostra 1 obtidas através de análise em EDS						
	Al(%peso)	Cr(%peso)	Ni(%peso)	Al(%at)	Cr(%at)	Ni(%at)
Fase 1 - agulhas grossas	6.93	5.90	87.17	13.85	6.11	80.04
Fase 2 – matriz da dendrita	10.39	6.45	83.16	20.00	6.44	73.56
Fase 3 – matriz	4.66	14.97	80.37	9.43	15.74	74.83
Fase 4 – contorno rico em cromo	2.84	44.82	52.34	5.66	46.38	47.96
Fase 5 – agulhas muito finas	10.08	7.74	82.18	19.44	7.74	72.82
Fase 6 – agulhas finas	9.88	7.60	82.52	19.09	7.62	73.28

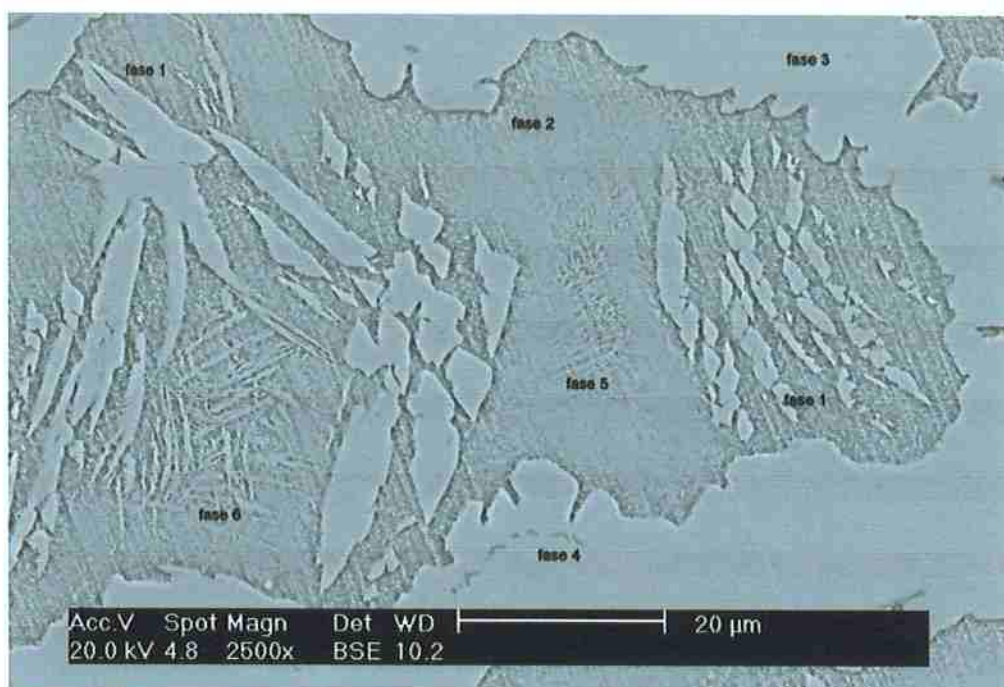


Figura 20 –(MEV-elétrons retroespalhados) Identificação das fases analisadas em EDS

Uma análise de difração de raios X revelou somente a presença de NiAl e Ni_3Al (figura 21), sem a formação da fase Ni_5Al_3 prevista na simulação desta liga realizada no Thermocalc (figura 14). Isso nos mostra que, mesmo com algumas diferenças de composição e morfologia, as fases 2, 5, e 6 são as mesmas, assim como as fases 1 e 3.

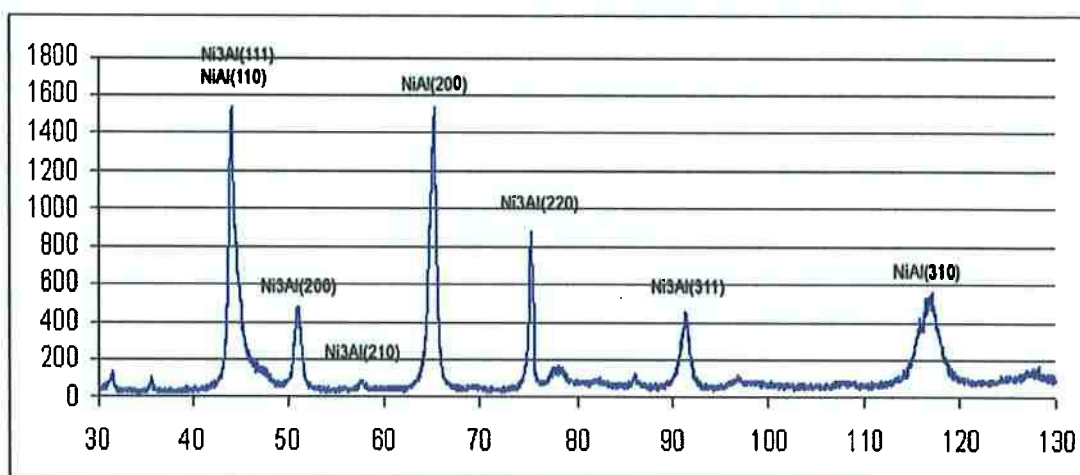


Figura 21 – Resultado da difração de Raios-X na amostra 1

Tabela 6 – Análise dos resultados da difração de raios-X da amostra 1		
Ângulo (2θ)	Ni ₃ Al	NiAl
44,06	(111)	(110)
51,00	(200)	-----
57,66	(210)	-----
64,76	-----	(200)
75,22	(220)	-----
91,23	(311)	-----
115,53	-----	(310)
Radiação (CuK α) λ : 1,54060		
Parâmetro de rede (a) calculado: 3,56 Å		

Acredita-se que as fases 2, 5 e 6 sejam β e as fases 1 e 3 sejam γ' . Os picos da fase rica em cromo não aparecem nas difrações de raios X provavelmente devido à inexpressiva quantidade em que estão presentes na amostra, mas de acordo com o diagrama de fases Ni-Cr-Al, a presença desta fase está prevista, já que a composição da liga 5 está bem próxima ao campo de equilíbrio $\beta/\gamma'/\text{Cr}$.

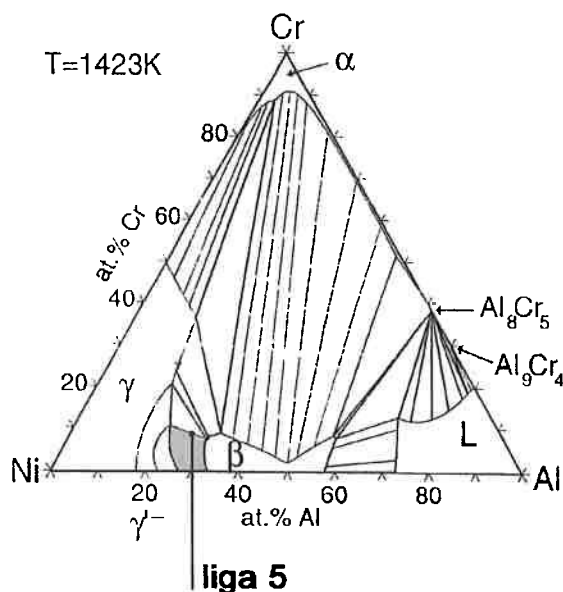


Figura 22 – Posição da liga 5 no diagrama Ni-Cr-Al.

A textura nas amostras pode ter provocado a alteração de intensidade e largura dos picos vistos na figura 21.

Mesmo que os resultados estejam coerentes com as previsões para esta liga, ou seja, há fase γ' e β , pela análise de EDS pode-se perceber que houve perda de alumínio, provavelmente durante a fusão desta liga. A liga inicial tinha 27at% de alumínio e na liga final, a fase que mais contém alumínio é a fase 2 com 10,39at% de alumínio.

A partir dos resultados da difração de raios X, decidiu-se estudar o crescimento das fases formadas. Para isso foi feita uma homogeneização seguida de tratamentos isotérmicos.

A homogeneização por 12 horas a 1200°C resultou em uma microestrutura diferente do que se esperava. A estrutura bruta de fundição não desapareceu e os precipitados formados no interior das dendritas, apesar de estarem bem mais finos, continuaram existindo (figuras 23 e 24). Esse fato se deve, provavelmente, à demora na quebra das cápsulas que continham as amostras na água.

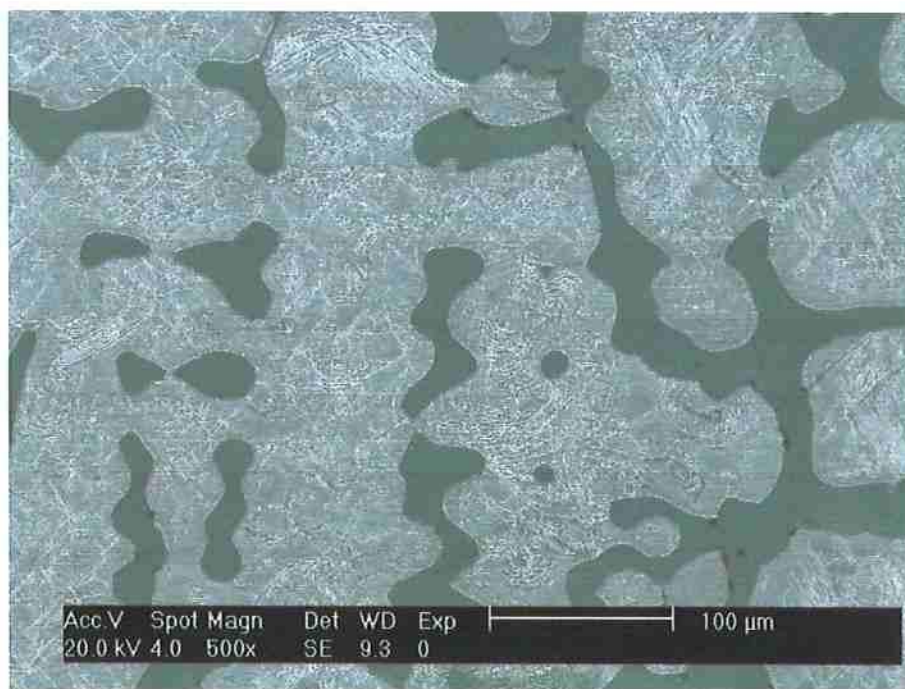


Figura 23 – (MEV-elétrons secundários) Amostra 2 ainda com estrutura bruta de fundição

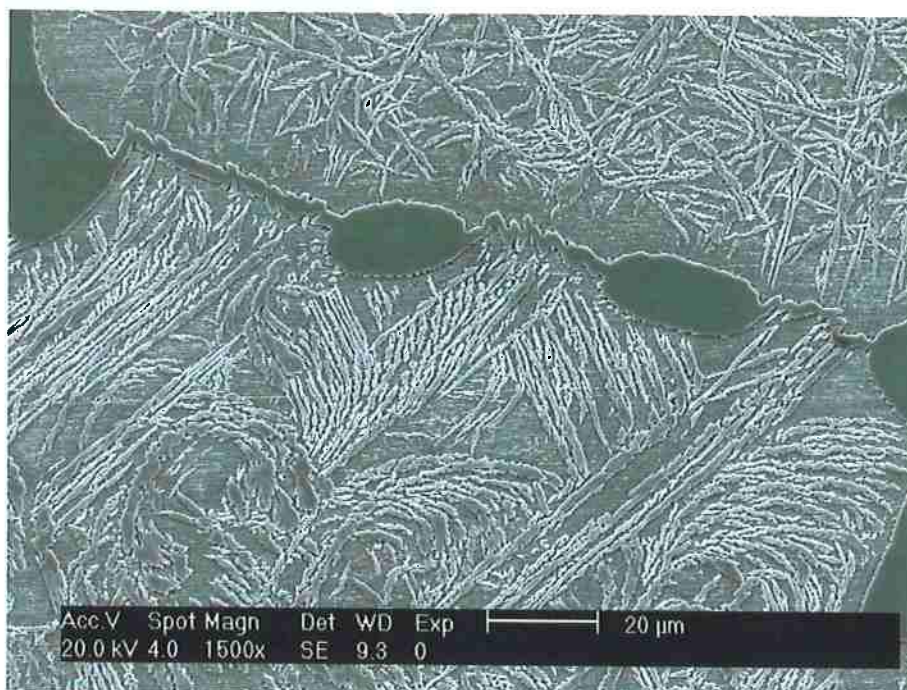


Figura 24 – (MEV-elétrons secundários) Amostra 2 com fases formadas no interior das dendritas.

A homogeneização por 24 horas a 1250°C teve resultados bem mais satisfatórios, pois houve uma dissolução bem maior das fases, sem precipitações (figura 25).

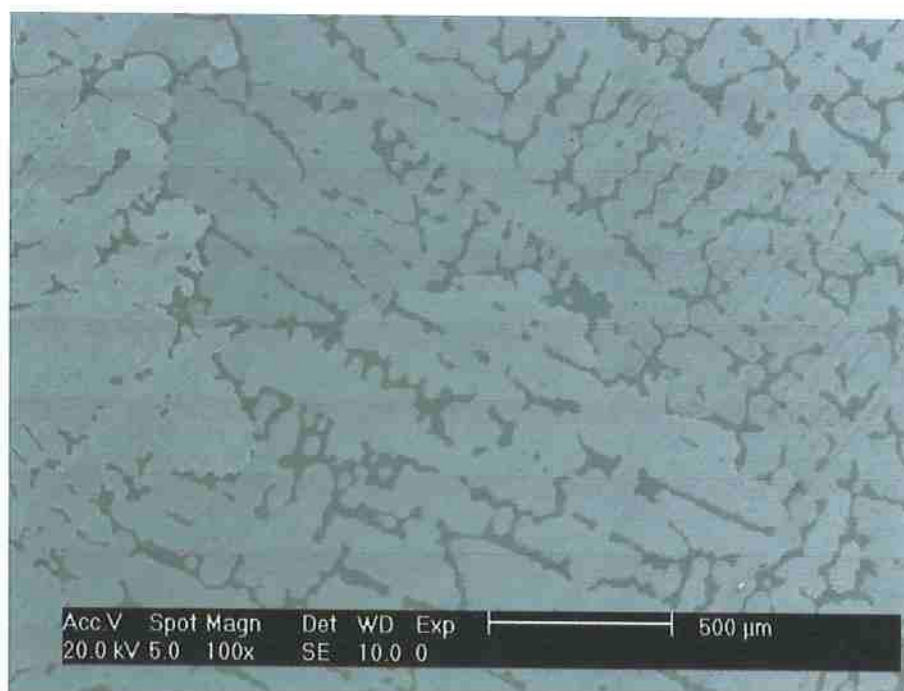


Figura 25 – (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: maior dissolução, sem precipitações.

Assim como o resultado encontrado em uma quantificação de elementos realizada por EDS (tabela 5), a análise de difração de raios X revelou somente a presença de Ni_3Al (figura 26). A diferença de ataque vista na figura 25 se dá somente pela variação de cromo e alumínio em cada uma das regiões. Essa variação de cromo e alumínio pode também indicar a presença da fase A1 (NiAl desordenada) que contém picos coincidentes com os do Ni_3Al .

Tabela 7 – Composição das fases da amostra 7 obtidas através de análise em EDS						
	Al(%peso)	Cr(%peso)	Ni(%peso)	Al(%at.)	Cr(%at.)	Ni(%at.)
fase clara da amostra 7	8.95	7.49	83.02	17.24	7.49	73.50
fase escura da amostra 7	4.81	14.13	80.53	9.61	14.65	73.96

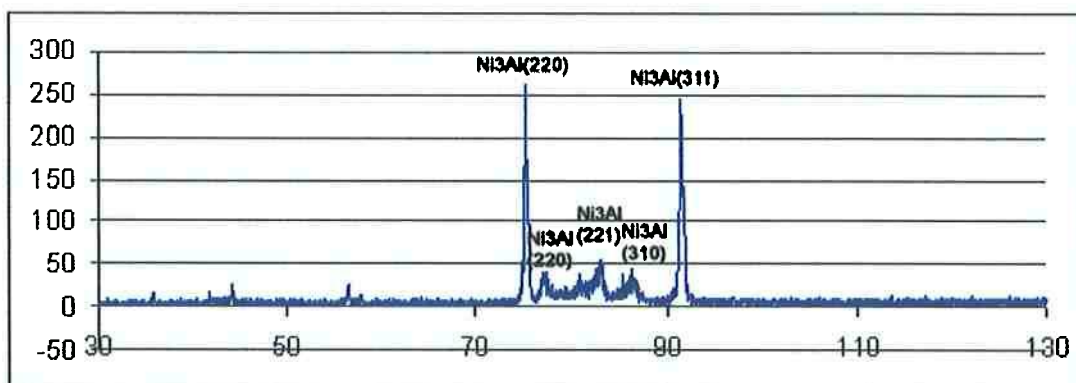


Figura 26 – Resultado da difração de Raios-X na amostra 7

Tabela 8 – Análise dos resultados da difração de raios-X da amostra 7		
Ângulo (2θ)	Ni_3Al	NiAl
75,24	(220)	-----
76,88	(220)	-----
80,64	(221)	-----
86,26	(310)	-----
91,28	(311)	-----
Radiação (CuKα) λ: 1,54060		
Parâmetro de rede (a) calculado: 3,57 Å		

Novamente se confirma a perda de alumínio nessas ligas. Essa perda pode ter acontecido por evaporação, já que o forno trabalha com fluxo de argônio em regime aberto, ao invés de regime fechado com pressão controlada.

A alteração da intensidade dos picos presentes e a ausência de alguns picos importantes nas fases presentes são resultado da forte textura deste material, no qual os grãos podem ser vistos a olho nu.

Devido à melhor homogeneização do lote 2, decidiu-se utilizar as amostras do lote 1 para testes afim de definir tempos e temperaturas para os tratamentos realizados com o lote 2.

Após o tratamento a 1050°C, a microestrutura das amostras 3, 4, 5 e 6 foi a mesma (figuras 27 e 28).

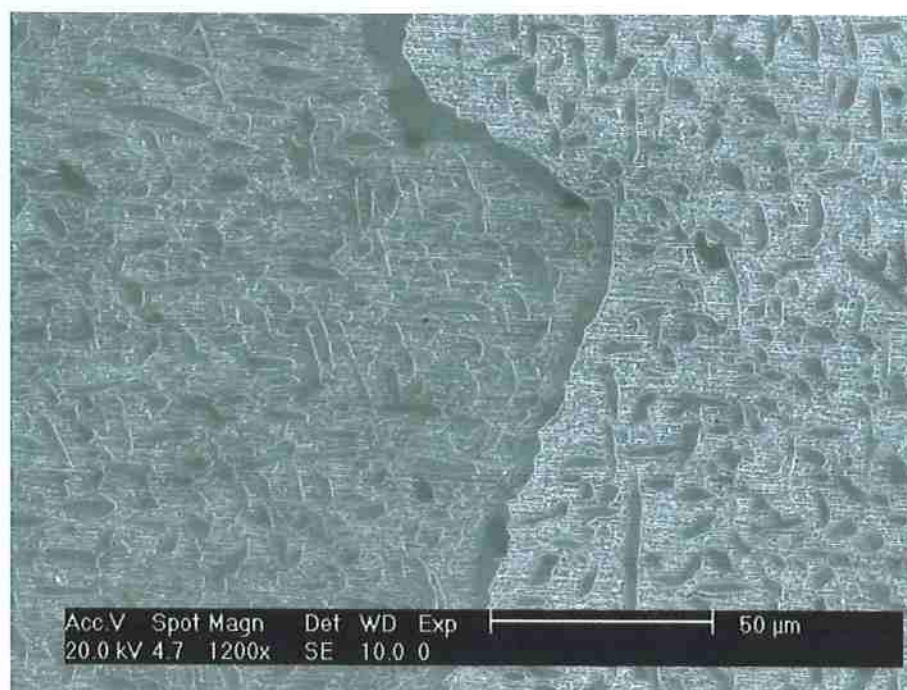


Figura 27 – (MEV-elétrons secundários) amostra 6.

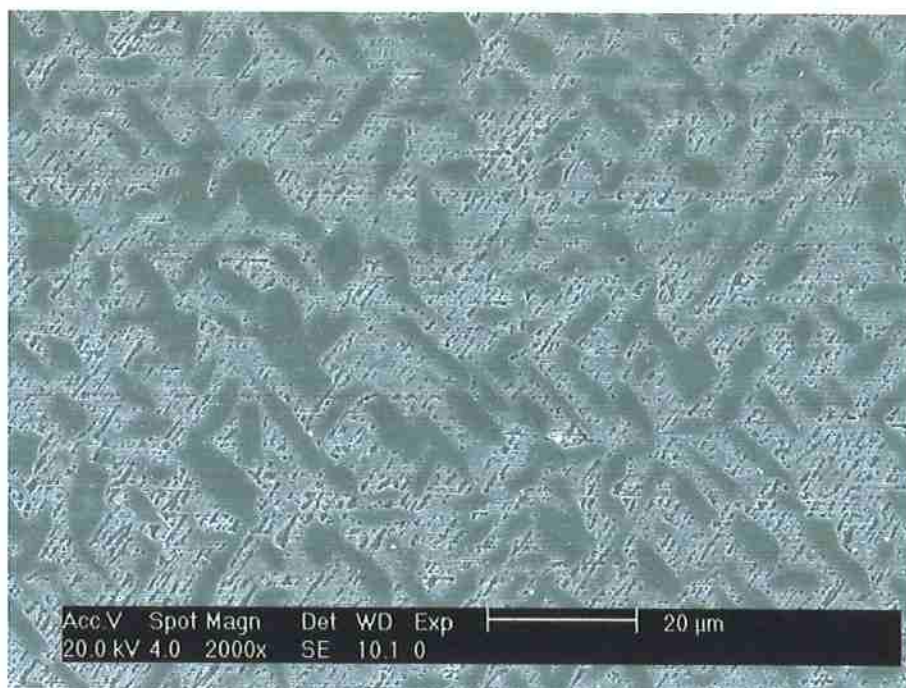


Figura 28 – (MEV-elétrons secundários) amostra 6.

O mesmo tratamento foi repetido com as amostras 8, 9 e 10 (figuras 29, 30 e 31) do lote 2, com pequenas alterações de tempo. O tempo foi alterado para verificar se havia crescimento da fase precipitada no interior da dendrita. Como não houve, conclui-se que os tempos escolhidos se encontram após o final da transformação desta fase.

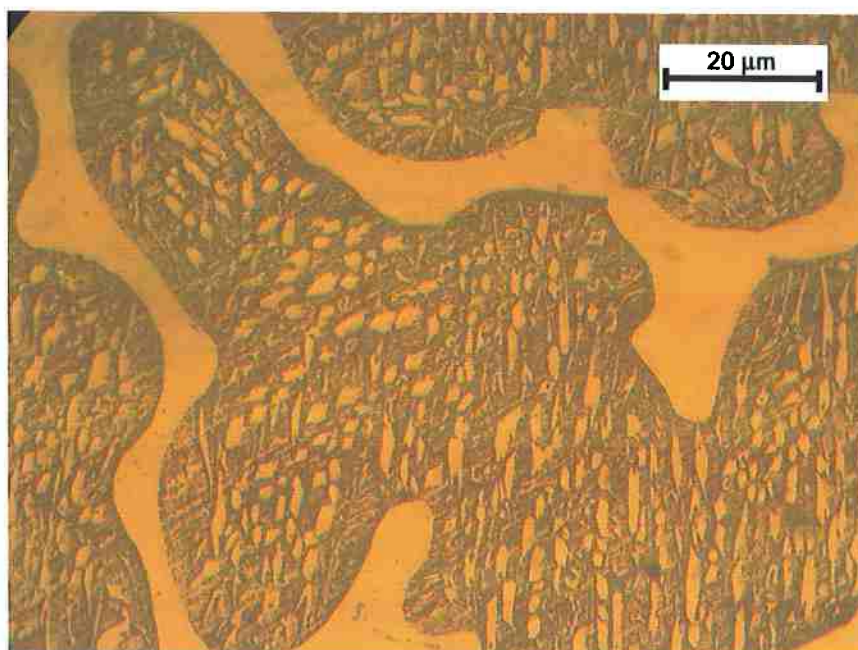


Figura 29 – Amostra 8

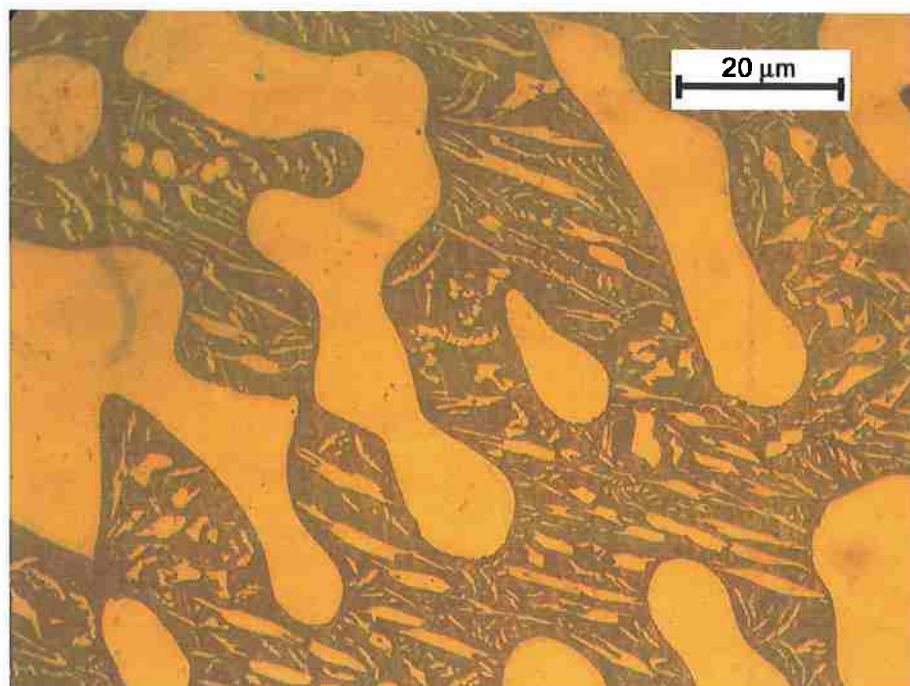


Figura 30 – Amostra 9

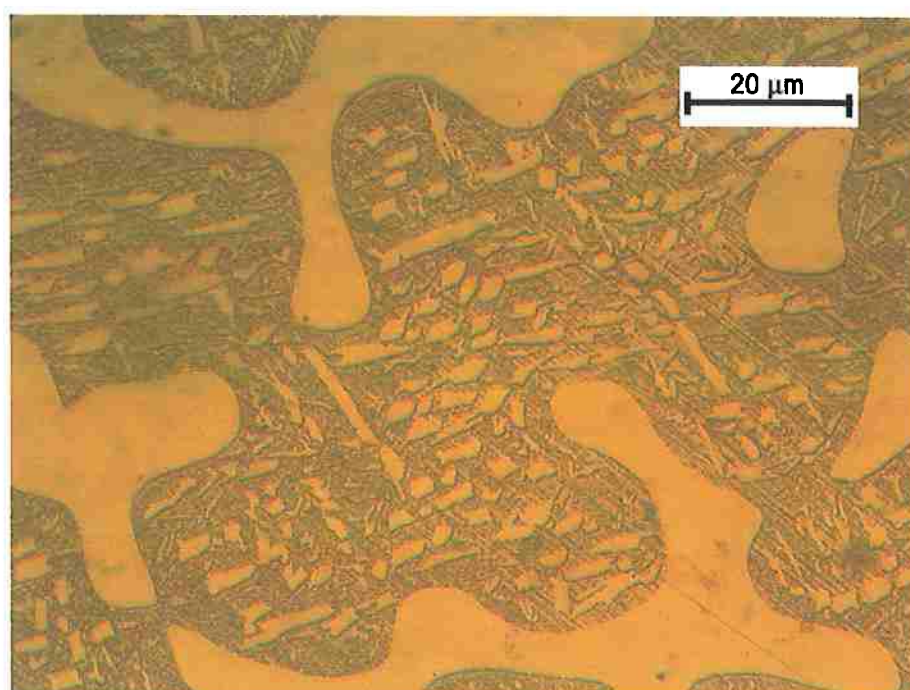


Figura 31 – Amostra 10

Tanto a quantificação de elementos presentes nas fases (tabela 9) quanto a difração de raios X (figura 32) realizadas na amostra 10 revelaram somente a presença de Ni_3Al .

Tabela 9 – Composição das fases da amostra 10 obtidas através de análise em EDS						
	Al(%peso)	Cr(%peso)	Ni(%peso)	Al(%at.)	Cr(%at.)	Ni(%at.)
Fase clara da amostra 10	10.32	6.57	82.74	19.71	6.51	72.60
Precipitados	6.09	10.16	83.24	12.07	10.44	75.78

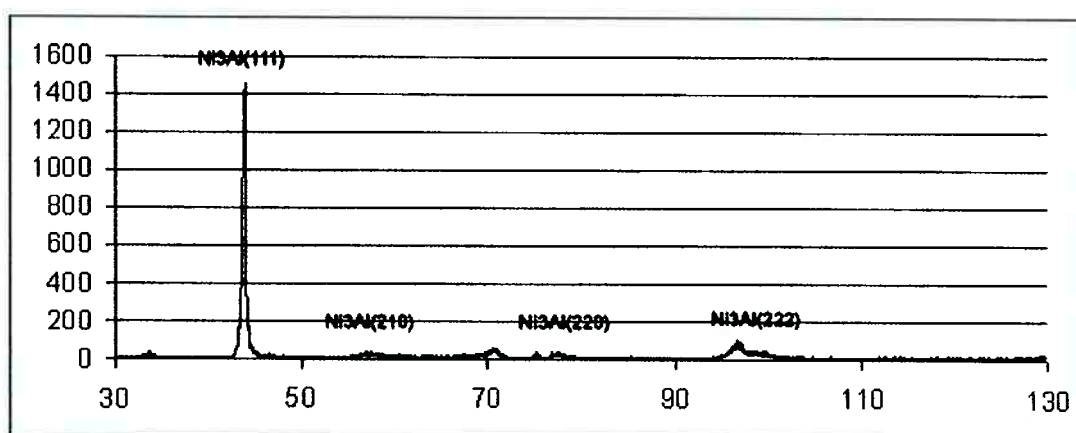


Figura 32 – Resultado da difração de Raios-X na amostra 10

Tabela 10 – Análise dos resultados da difração de raios-X da amostra 10		
Ângulo (2θ)	Ni_3Al	NiAl
43,92	(111)	-----
57,52	(210)	-----
75,18	(220)	-----
96,5	(222)	-----
Radiação (CuKα) λ: 1,54060		
Parâmetro de rede (a) calculado: 3,57 Å		

Novamente há influência da textura no resultados da difração de raios X.

Comparando-se as tabelas 7 e 9 pode-se ver que houve uma redistribuição dos elementos nas fases , embora nenhuma fase nova tenha se formado.

O crescimento das agulhas grossas dentro das dendritas se dá provavelmente pela nucleação e crescimento de agulhas a partir da interface. As figuras 33 e 34 nos mostram o início desse crescimento na amostra 7. A amostra homogeneizada

apresenta agulhas nucleadas nas regiões em que as dendritas se encontram. O crescimento de outras agulhas no interior das dendritas se dá provavelmente por nucleação simpática, como havia sido suposto anteriormente.



Figura 33 – (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: região de encontro entre duas dendritas

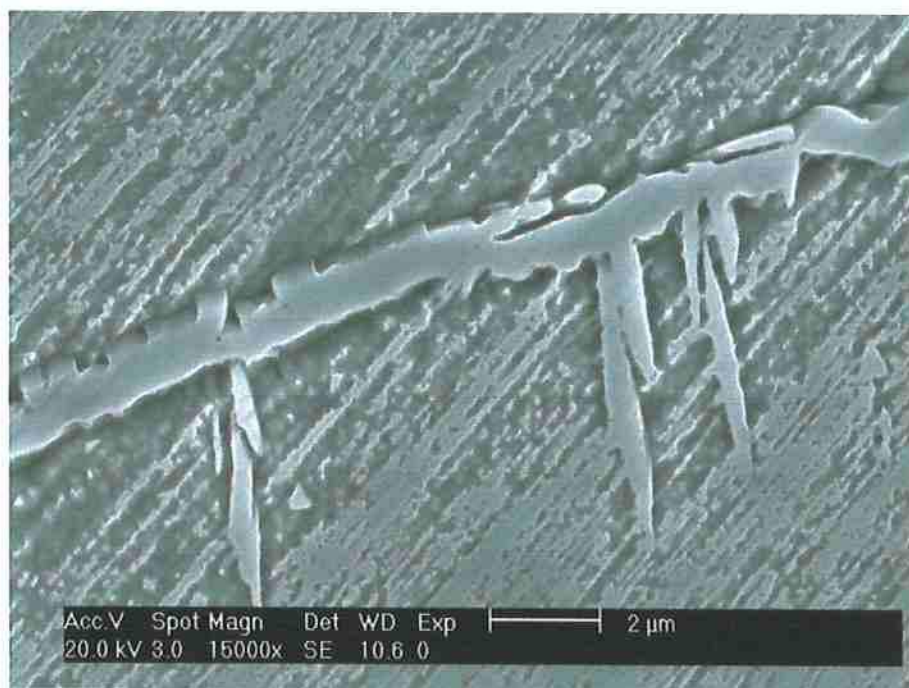


Figura 34 – (MEV-elétrons secundários) Amostra 7: região de encontro entre duas dendritas

A partir dessas análises, o seguinte mecanismo de crescimento pode ser proposto:

- 1) Nucleação de agulhas de γ' nas interfaces interdendríticas.
- 2) Formação de outras agulhas no interior das dendritas por nucleação simpática.
- 3) Crescimento dessas agulhas e diminuição do tamanho das dendritas, deixando uma fase rica em cromo no antigo contorno das dendritas.

A seqüência proposta pode ser confirmada pela amostra 11 na qual há nucleação de agulhas no interior das dendritas a partir das agulhas nucleadas na interface. Entretanto, as agulhas de γ' não cresceram a ponto de reduzir o espaço ocupado pelas dendritas e portanto não se pode ver a formação da fase rica em cromo (figuras 35 e 36).

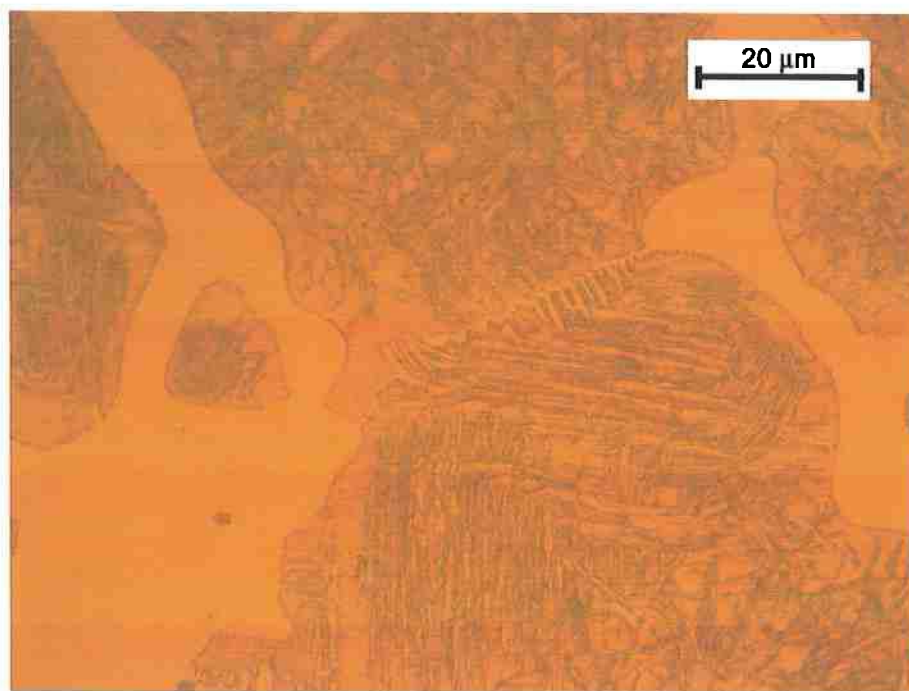


Figura 35 – Amostra 11: agulhas se formando a partir da interface interdendrítica

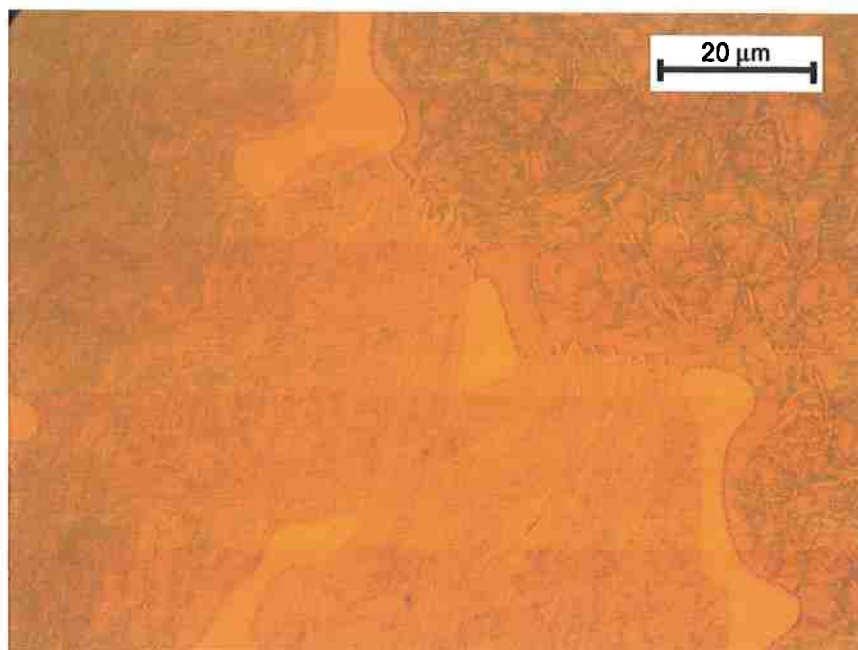


Figura 36 – Amostra 11: agulhas de formando a partir da interface interdendrítica

Nas amostras 2 e 11 fica clara também a presença de um outro tipo de morfologia de precipitado (figuras 37 e 38). Essa morfologia se assemelha a “folhas de bananeiras” e, em geral, se encontra no lado contrário ao lado da nucleação das agulhas. Essa é portanto a provável morfologia dos precipitados que não nucleiam a partir das agulha interdendríticas.

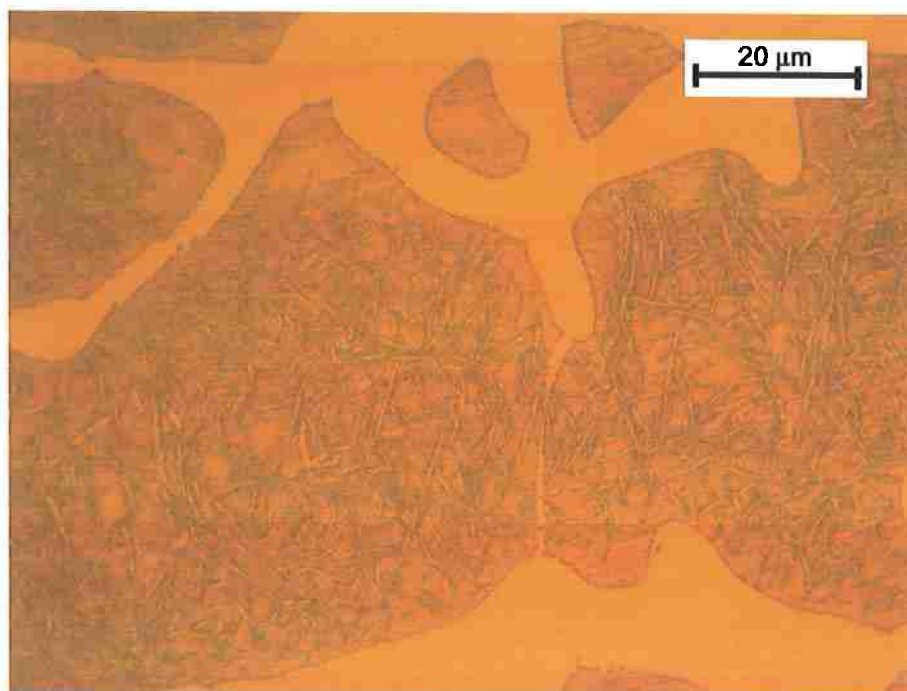


Figura 37 – Amostra 11: precipitados em forma de “folhas de bananeira”

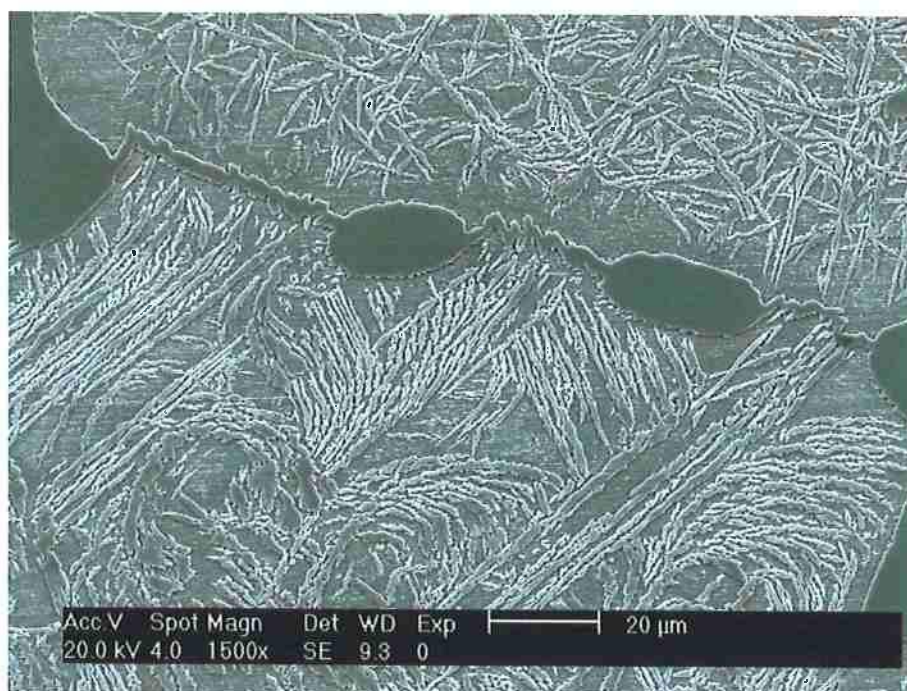


Figura 38 –(MEV-elétrons secundários) Amostra 2: precipitados em forma de “folhas de bananeira” na parte superior da figura



Figura 39 – Desenho esquemático do precipitado em forma de “folhas de bananeira”

Durante a discussão deste trabalho, diversas questões foram levantadas. Devido à limitação imposta pelo tempo, alguns estudos interessantes deixaram de ser feitos, mas podem ser realizados futuramente como continuação deste trabalho. A

realização de diversas difrações de raios X em outras direções de corte ou difração do pó deste material poderiam ajudar a interpretar os resultados de ausência de picos importantes, presença de pequenos picos não identificados e alargamento e alteração da intensidade de picos presentes.

A fusão dessas ligas em um forno de atmosfera e pressão bem controlados ajudaria a entender a grande perda de alumínio ocorrida e a realização de isotérmicos a temperaturas mais baixas ajudaria a entender a formação das diferentes morfologias de precipitados.

5. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados, foi possível notar a presença de diversas morfologias de precipitados no interior das dendritas de β na amostra bruta de fundição. Apesar das diferentes morfologias, foi constatado por meio de difração de raios X que os precipitados são todos da mesma fase, com diferentes distribuições de cromo.

O cromo é um soluto substitucional do alumínio e tem preferência pela fase γ' , como nos mostra a quantificação de elementos nas fases presentes na amostra 1.

Há formação de uma fase rica em cromo ao redor das dendritas na amostra 1. Essa fase se forma provavelmente devido à velocidade de movimentação do cromo ser mais lenta que a velocidade de movimentação do alumínio e do níquel. Essa diferença cinética se torna clara na amostra 7 que, apesar de conter somente a fase γ' , tem diferenças de concentração de cromo, remanescentes da estrutura de fundição.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POPE, D.P., In: High temperature ordered intermetallic alloys II, Materials research society, Symposium proceedings, vol.81, 1987, p.3-12.
- [2] YOSHIMURA, H.N. e GOLDENSTEIN, H., Compostos intermetálicos fundidos brancos – WCIC – Uma nova família de ligas para fundição resistentes a altas temperaturas. Anais do 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1996.
- [3] YOSHIMURA, H.N.; MATSUBARA, Y.; GOLDENSTEIN, H., WCI – White cast intermetallic compound – A new high temperature foundry material. Acta Microscopica. Vol.6, Supl. A, p. 174-175, Setembro, 1997.
- [4] SILVA, Y.N.; YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H., Compostos intermetálicos fundidos brancos – WCIC – Uma nova famílias de ligas para fundição – Caracterização estrutural. Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais – ABM, São Paulo, SP, 1997.
- [5] FARINA, A.B., SILVA, W.S., SILVA, Y.N., GOLDENSTEIN, H., Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C, Anais do 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2004.
- [6] 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.
- [7] CUI, Y.X.; ZHEN, L.; YANG, D.Z.; BI, G.P.; WANG, Q.; Effect of quenching rate on microstructures of NiAl alloy, Materials Letters, v.48, 2001, p.121-126.
- [8] CHAWLA, K.K., MEYERS, M.A., Mechanical behavior of materials, Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall, c1999, p.525-538.
- [9] LIU, C.T., STIEGLER, J.O., Ordered intermetallics. In: Metals handbook, Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials. 10ed. Ohio, ASM International, 1990, v.2, p.913-942
- [10] POPE, D.P., VITEK, V., Plastic flow of L1(2) ordered alloys, In: Materials Research Society, Symposium Proceedings, High temperature ordered intermetallic alloys IX, outono/2000.
- [11] ORTH, J.E.; SIKKA, V.K. Commercial casting of nickel aluminide alloys. Advanced Materials & Processes, v.148, p.33-6, nov. 1995.

- [12] STOLOFF, N.S. Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and its alloys. *International Materials Reviews*, v.34, n.4, p.153-83, 1989.
- [13] WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R.; DOORBAR, P.J. Intermetallic-matrix composites - a review. *Intermetallics*, v.4, p.217-29, 1996.
- [14] COTTON, J.D.; NOEBE, R.D.; KAUFMAN, M.J.; The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. Microstructures and Mechanical Properties. *Intermetallics* v.1, p.3-20, 1993.
- [15] FRITSCHER, K.; LEYENS, C.; SCHULZ, U.; Investigation of an as-sprayed NiCrCoAlY overlay coating. A thermoanalytical approach. *Materials Science and Engineering*, A369, p. 144-150.
- [16] HAN, Y.F.; XING, Z.P.; CHATURVEDI, M.C.; XU, Q.; Oxidation resistance and microstructure of Ni-Cr-Al-Y-Si coating on Ni₃Al based alloy, *Materials science and engineering A*, v.239-240, p.871-876, 1997.
- [17] BURSIK, J.; BROZ, P.; PICHA, R.; Microstructural and phase equilibria study in the Ni-Al-Cr-W system at 1173 and 1273K; *Intermetallics*, v.11, p. 483-490.
- [18] SIKKA, V.K.; MAVITY, J.T.; ANDERSON, K.; Processing of nickel aluminides and their industrial applications, *Materials science and engineering A*, v.132, issues1-2, p.712-721, 1992.
- [19] YANG, J.H.; WAYMAN, C.M., Training and aging effects on shape memory behavior in a two-phase NiAlFe alloy, *Materials Letters*, v.16, issue 5, p.254-259.
- [20] GONG, H.; GU, N.J. The compound formation mechanism of butterfly martensite. *Metallography*, v.21, p.1-10, 1988.
- [21] UEMOTO, M.; HYODO, T.; MAEDA, T. TAMURA, I.; Electron microscopy studies of butterfly martensite, *Acta Metall.*, v.32, No. 8, p.1191-1203, 1984.
- [22] LAPIN, J.; VANO, A.; Coarsening kinetics of α - and γ' - precipitates in a multiphase intermetallic Ni-Al-Cr-Ti type alloy with additions of Mo and Zr, *Scripta Materialia*, v.50, 2004, p.571-575.
- [23] REYNOLDS Jr., W.T.; KIKUCHI, M.; CHEN, G.; ROSS III, T.W.; CHEN, J.K. The selection of precipitate habit planes in Cr-32 Wt Pct Ni, *Met. And Mat. Trans. A*, v.25A, p. 1994-2639.
- [24] AARONSON, H.I.; MENON, E.S.K.M. Morphology, crystallography and kinetics of sympathetic nucleation, *Acta Metall.*, v.35, No. 3, p. 549-563, 1987.