



ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

TRABALHO DE FORMATURA
ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS
Ni – 20 A 40at% Al

Aluno: Renato Rufino Xavier

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

SÃO PAULO
1999

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação e incentivo na realização desse trabalho.

A Humberto N. Yoshimura do IPT/SP (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), pela discussão dos resultados obtidos e pelo auxílio na caracterização das ligas estudadas.

A Alexandre Martins Barros, pela realização das análises térmicas e pelo auxílio na interpretação das curvas de resfriamento.

A Denise Croce Romano Espinosa, pela revisão e pelas sugestões na confecção do trabalho.

A Alexandre Miyahira, pelas amostras cortadas para realização dos ensaios DTA.

A Márcia Ribeiro, pela ajuda na preparação das amostras para análise metalográfica.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
RESUMO	VI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 LIGAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS	1
1.2 Ni₃Al	3
1.3 NiAl	5
2. O DIAGRAMA DE FASES Ni – Al	6
2.1 PARTE RICA EM Ni DO SISTEMA Ni – Al	8
3. OBJETIVOS	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1 MATERIAIS	13
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	14
4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	15
4.4 ANÁLISE METALOGRAFICA	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1 RAIOS-X	18
5.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	19
5.3 ANÁLISE METALOGRAFICA	27
6. CONCLUSÕES	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária $L1_2$ onde estão destacados os sub-reticulados I, II, III e IV ³	1
Figura 2: Representação esquemática de discordâncias em um reticulado cúbico bidimensional ¹	2
Figura 3: Variação do limite de escoamento com a temperatura para ligas de Ni_3Al , duas super-ligas e aço inox 316 ¹	4
Figura 4: Estrutura cristalina das fases Ni_3Al ($L1_2$) e $NiAl$ ($B2$) ¹	5
Figura 5: Diagrama de Fases Ni-Al ⁵	6
Figura 6 : Parte do diagrama Ni-Al próximo ao Ni_3Al , segundo a ASM ¹²	10
Figura 7 : Diagrama Ni-Al, parte rica em Ni, proposto por Verhoeven ¹²	10
Figura 8 : Diagrama de equilíbrio proposto por Nourbakhsh & Chen. Com o aumento da velocidade de resfriamento, ocorre a formação de um eutético metaestável representado pelas linhas pontilhadas ¹⁴	11
Figura 9: Espectro de difração de raios-X de uma amostra com 72,8 at% Ni sem tratamento, onde pode-se observar os picos dos planos da fase $\gamma'(Ni_3Al)$ ³	14
Figura 10: a) Sistema clássico para DTA; b) Fluxo de calor c) Curva típica de DTA, representando um pico endotérmico ¹⁵	15
Figura 11: Curva típica de DTA, identificando quatro tipos de transição ¹⁶	16
Figura 12: Ensaio DTA para amostra 4 (71,65 at% Ni) resfriada a 20°C/min , mostrando dois picos exotérmicos, com as respectivas temperaturas de início de reação.....	19
Figura 13: DTA da amostra 4, resfriada a 10°C/min.....	19
Figura 14: DTA da amostra 4, resfriada a 5°C/min.....	20
Figura 15: Pontos obtidos por DTA, com diferentes velocidades de resfriamento, sobrepostos ao diagrama proposto pela ASM ⁵	22
Figura 16: Pontos obtidos por DTA, com diferentes velocidades de resfriamento, sobrepostos ao diagrama proposto por Schram ¹⁰	22
Figura 17: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 20°C/min.....	23
Figura 18: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 10°C/min.....	23
Figura 19: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 5°C/min.....	24
Figura 20: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 0,1°C/min.....	24
Figura 21: Diagrama de fases Ni-Al, representando a média dos pontos obtidos por DTA.....	26
Figura 22: Micrografias das amostras de 1 a 6 como fundidas. Aumento: 100x.....	27

Figura 23: Amostra 2 (64,93 at% Ni), apresentando estrutura martensítica. Aumento : 200x.....	28
Figura 24: Amostra 5 (74,06 at% Ni), apresentando constituinte primário β e fase contínua γ' . Imagem de elétrons secundários. Aumento 300x.....	29
Figura 25: Micrografias das amostras de 7 a 10 como fundidas. Aumento: 100x.....	30
Figura 26: Amostra 8 (76,65 at% Ni). Fase primária γ (clara), com precipitação de γ' . Fase contínua (escura), apresentando constituinte eutético $\gamma + \gamma'$. Imagem de elétrons retroespalhados. Aumento: 900x.....	31
Figura 27: Amostra 10 (79,46 at% Ni). Presença da fase primária γ e do constituinte eutético interdendrítico $\gamma + \gamma'$. Aumento: 500x.....	31
Figura 28: Micrografias das amostras após DTA com velocidade de resfriamento de 5°C/min. Aumento: 100x.....	32
Figura 29: Amostra 4 (71,65 at% Ni), mostrando precipitação de γ' no interior da fase β . Aumento: 800x.....	33
Figura 30: Amostra 9 (77,46 at% Ni) resfriada a 5°C/min. Tem-se a precipitação da fase γ' (escura) na fase γ (clara). Aumento: 1000x.....	34
Figura 31: Amostra 10 (79,37 at% Ni) resfriada a 5°C/min. Precipitação de γ' em γ . Não se observou a presença de constituinte eutético. Aumento: 500x.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações no sistema Ni – Al avaliado ⁶	7
Tabela 2: Fases: composições e estruturas cristalinas ⁶	7
Tabela 3: Temperaturas e composições das reações eutética e peritética, para a parte rica em Ni do sistema Ni – Al ¹²	9
Tabela 4: Composição nominal das ligas estudadas.....	13
Tabela 5: Análise por difração de raios-X das amostras como fundidas.....	18
Tabela 6: Resultados determinados por DTA.....	21
Tabela 7: Temperatura e composição determinadas por DTA do sistema Ni – Al na parte rica em Ni.....	25
Tabela 8: Média das temperaturas e composições obtidas por DTA.....	26

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi o de estudar as duas configurações conflitantes em relação à temperatura e composição em que ocorrem as reações eutética e peritética do diagrama de fases Ni-Al, na parte rica em Ni. O diagrama de fases Ni-Al usualmente aceito, envolve uma reação eutética com as fases γ (Ni) e γ' (Ni_3Al). Alguns estudos têm questionado a forma como essa região tem sido apresentada, considerando como fases eutéticas, β (NiAl) e γ' (Ni_3Al). Foram realizados ensaios DTA (análise térmica diferencial) com velocidades de resfriamento variando entre 20°C/min e 0,1°C/min, difração de raios-X e análise metalográfica em ligas de composição entre 60 e 80at% Ni. Os ensaios DTA mostraram a existência de dois patamares de temperaturas distintos, indicando uma reação peritética em uma concentração menor de Ni que a reação eutética. As reações peritética $L + \beta \rightarrow \gamma'$ e eutética $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ determinadas nesse trabalho, apesar de ocorrerem em temperaturas menores, são coerentes com o diagrama atualmente aceito pela ASM.

1. INTRODUÇÃO

1.1 LIGAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS

As ligas intermetálicas ordenadas formam, abaixo da temperatura crítica de ordenação T_c , uma estrutura ordenada que se estende por vários planos atômicos. Esse material apresenta ordem a longa distância (Long Range Order), também chamado de super-reticulado cristalino ¹.

Nas ligas intermetálicas, devido à relação entre os diâmetros atômicos dos elementos que a compõem, os átomos ocupam apenas posições substitucionais na rede cristalina. O sólido apresenta entalpia de mistura negativa (reação entre os componentes exotérmica). Assim, os átomos de determinada espécie passam a ocupar preferencialmente sítios específicos do reticulado cristalino, sítios em que possam fazer o maior número de ligações com átomos de espécie diferente. Pode-se definir por vetores as posições específicas dos átomos A e B numa célula primitiva de Bravais, sendo essa a origem do conceito de super-reticulado ².

A notação de Strukturbericht é usada para designar os super-reticulados ² e as células primitivas para a estrutura desordenada. O reticulado cúbico de face centrada primitivo é denominado por A1, e esse dá origem ao super-reticulado $L1_2$, mostrado na figura 1, encontrado na fase Ni_3Al .

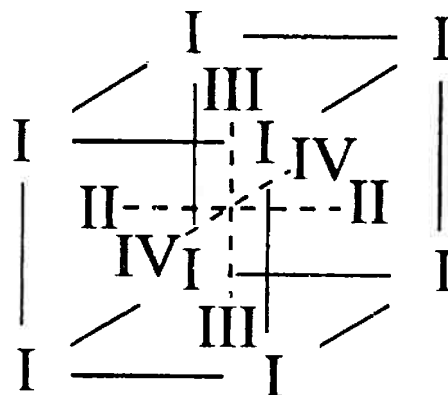


Figura 1: Célula unitária $L1_2$ onde estão destacados os sub-reticulados I, II, III e IV ³

A estrutura $L1_2$ pode ser modelada em quatro sub-reticulados cúbicos simples, ocupados apenas por uma espécie atômica. Os átomos A (Ni) formam uma estrutura de três sub-reticulados, formados pelos átomos das faces opostas (II, III e IV). Nessa posição, cada átomo A apresenta como vizinhos quatro átomos B e oito átomos da mesma espécie. Os átomos B (Al) são arranjados em um sub-reticulado cúbico simples (I), composto pelos átomos dos vértices, com cada átomo tendo como vizinhos apenas átomos de A⁴. O super-reticulado $L1_2$ corresponde a estrutura ideal para a composição A_3B , onde átomos B ocupam as posições (000) e os átomos A as posições $\frac{1}{2}(a\ 0\ 0)$, $\frac{1}{2}(0\ a\ 0)$, $\frac{1}{2}(0\ 0\ a)$.

Ligas com temperatura crítica de ordenação abaixo de 700°C foram extensamente estudadas nas décadas de 50 e 60, resultando na descoberta de estruturas não usuais de discordâncias e propriedades mecânicas associadas a reticulados ordenados. A deformação em ligas ordenadas é controlada por escorregamento de super-reticulado, ou discordâncias parciais, conforme ilustração da figura 2, para um reticulado ordenado de duas dimensões AB. A primeira parcial gera um contorno de anti-fase e a segunda restaura a estrutura. A baixa mobilidade das discordâncias no super-reticulado e altas temperaturas fornecem um aumento anormal no limite de escoamento, comportamento observado em intermetálicos como Ni_3Al ¹.

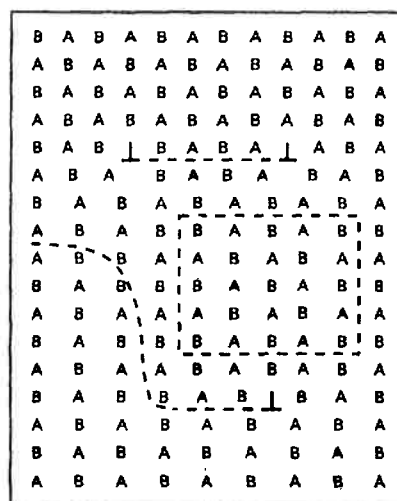


Figura 2: Representação esquemática de discordâncias em um reticulado cúbico bidimensional¹

As propriedades em alta temperatura de materiais estruturais intermetálicos são diretamente controladas pelas características da ordem atômica e pela mobilidade atômica devido à difusão. Em estruturas $L1_2$ como o Ni_3Al , a temperatura de transição ordem-desordem T_c é próxima ou acima da temperatura de fusão.

A maioria dos intermetálicos fortemente ordenados são muito frágeis, limitando o uso dessas ligas como materiais de engenharia. Esse comportamento é alterado em altas temperaturas devido à ordenação a longa distância, à baixa mobilidade de discordâncias no reticulado e à baixa difusividade. Entretanto, devido a sua alta fragilidade, os intermetálicos tem sido utilizados principalmente como endurecedor em materiais estruturais. Nas superligas de níquel, a resistência é devida a uma fina dispersão de partículas γ' (Ni_3Al ordenado) em uma matriz de γ (Ni) dúctil e desordenada.

1.2 Ni_3Al

O Ni_3Al é um intermetálico ordenado de estrutura cristalina $L1_2$ (estrutura derivada da cfc) de excelente resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas a alta temperatura. O monocristal de Ni_3Al é dúctil a temperatura ambiente, mas o policristal sofre fratura intergranular com baixíssima plasticidade. Esse efeito persiste, mesmo em materiais com elevado grau de pureza, sem segregação detectada nos contornos de grão, sugerindo que a fragilidade seja uma característica intrínseca do material. Essa observação levou à procura por impurezas que pudessem atuar de uma forma benéfica. Pequenas adições de boro, não eliminam apenas a fragilidade, como aumentam o alongamento para 50% à temperatura ambiente ¹. Esse efeito benéfico é atribuído a um aumento intrínseco da resistência ou coesão dos contornos de grão e uma melhora na geração de discordâncias.

O Ni_3Al apresenta um comportamento anormal do limite de escoamento com o acréscimo da temperatura até 600°C (figura 3). Esse comportamento, menor para baixas solicitações, ocorre devido ao rápido endurecimento por encruamento. Esse encruamento é causado pelo escorregamento com desvio de discordâncias em hélice, mudando de plano de escorregamento, tornando-se menos móveis.

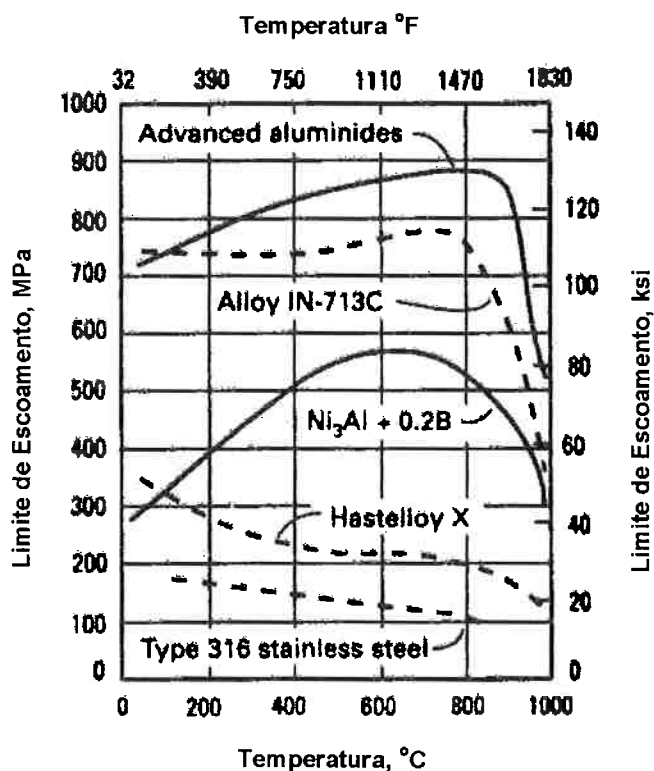


Figura 3: Variação do limite de escoamento com a temperatura para ligas de Ni_3Al , duas super-ligas e aço inox 316¹

A comercialização dessas ligas ainda é muito pequena, sendo limitada praticamente para fins de pesquisa². A principal aplicação é na produção de autopeças, como eixo e palhetas de turbocompressores, válvulas de admissão e escape de gases, anéis de vedação de cilindros, pistões e todas as peças que exigem resistência ao desgaste e, que necessitem trabalhar em altas temperaturas. Esse material ainda apresenta superplasticidade em temperaturas acima de 950°C , permitindo o forjamento de peças de estruturas complexas.

1.3 NiAl

O sistema Ni-Al, contendo de 40at% Ni, começa a formar uma fase cristalina ordenada $B2$, originada do reticulado ccc. Esse intermetálico NiAl apresenta um maior potencial em relação ao Ni_3Al para aplicações em altas temperaturas devido ao ponto de fusão mais elevado, à densidade menor e ao módulo de Young maior, acrescentando, ainda, excelente resistência a oxidação em altas temperaturas¹. Para utilização como material estrutural, o NiAl apresenta problemas como a sua baixa ductilidade a temperatura ambiente, baixa resistência mecânica e fluência a alta temperatura. Os monocristais apresentam razoável ductilidade em compressão mas, ambos os monocristais como os policristais, são frágeis em tração a temperatura ambiente. A baixa ductilidade do NiAl deve-se à baixa quantidade de sistemas de escorregamento. O NiAl apresenta um agudo crescimento na ductilidade acima de 400°C e se torna muito dúctil acima de 600°C. O limite de escoamento decresce com o aumento de temperatura em qualquer posição. A figura 4 mostra as estruturas cristalinas das duas fases intermetálicas estudadas

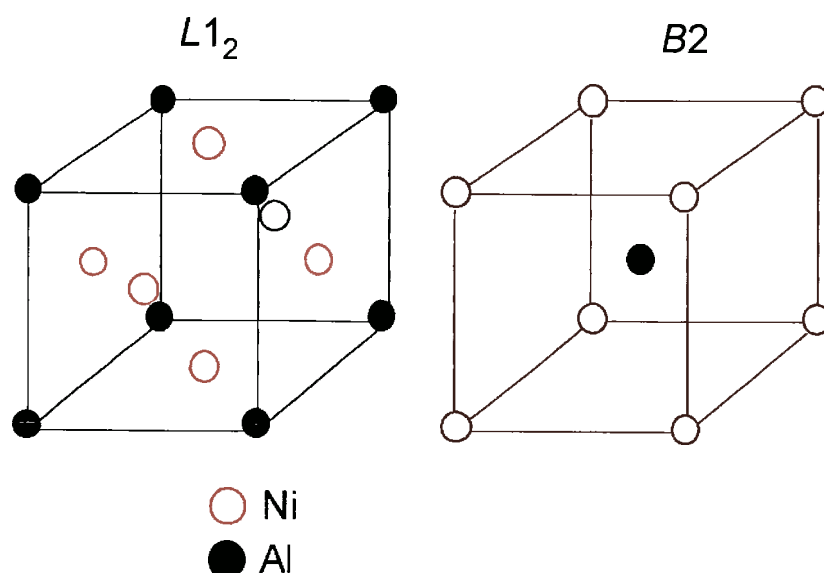


Figura 4: Estrutura cristalina das fases Ni_3Al ($L1_2$) e NiAl ($B2$) ¹

2. O DIAGRAMA DE FASES Ni – Al

O diagrama de fases Ni-Al usualmente aceito consiste em duas soluções terminais de estrutura 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 5.

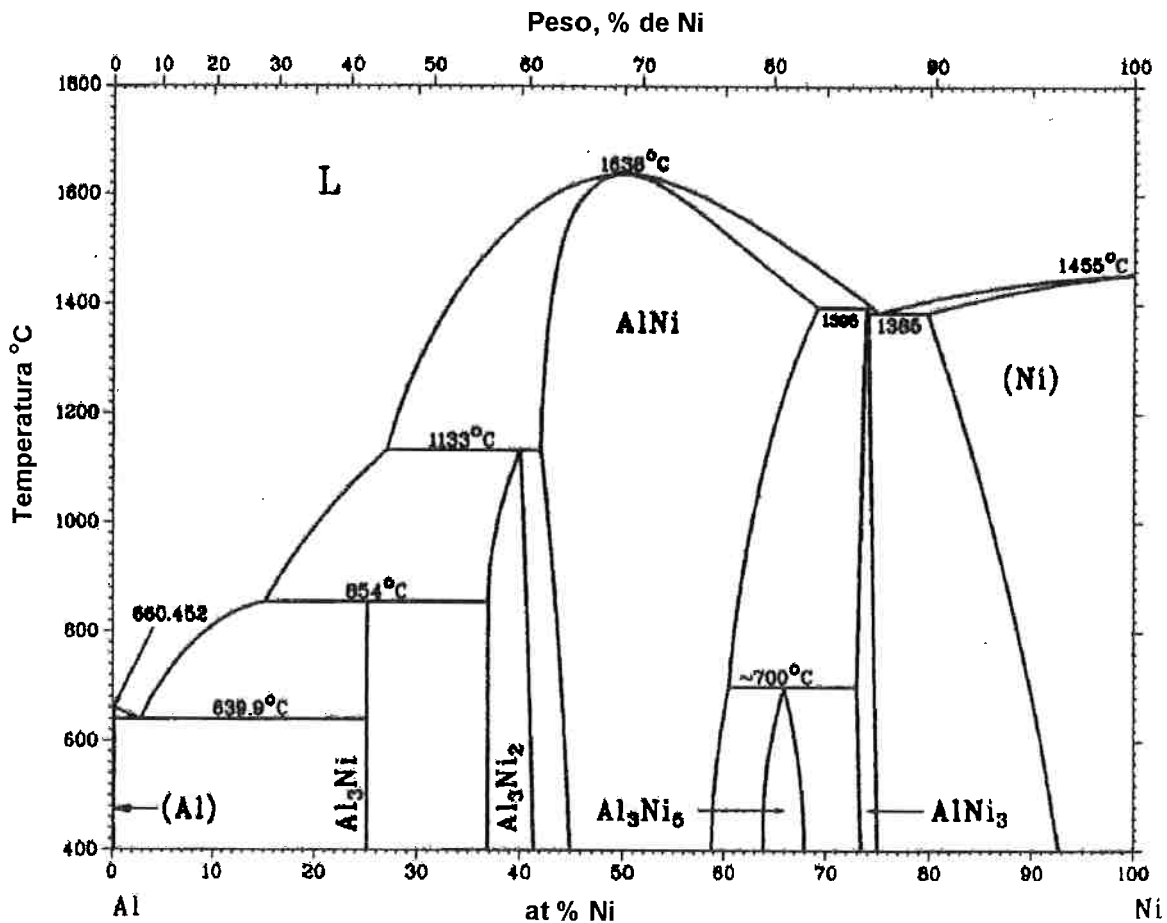


Figura 5: Diagrama de Fases Ni-Al⁵

As principais reações com suas respectivas temperaturas estão na tabela 1. A relação entre as fases, composição e estrutura cristalina destas estão presentes na tabela 2.

Tabela 1- Reações no sistema Ni-Al avaliado ⁶

Reação	Composição em at% de Ni nas fases			Temperatura °C	Tipo de reação
$L \leftrightarrow Al$	0			660,452	Fusão
$L \leftrightarrow NiAl_3 + Al$	2,7	25	0,11	639,452	Eutética
$L + Ni_2Al_3 \leftrightarrow NiAl_3$	15	36,8	25	854	Peritética
$L + NiAl \leftrightarrow Ni_2Al_3$	26,9	42	40	1133	Peritética
$L \leftrightarrow NiAl$	50			1638	Congruente
$NiAl + Ni_3Al \leftrightarrow Ni_5Al_3$	60,5	73	66	700	Peritetóide
$L + NiAl \leftrightarrow Ni_3Al$	74,5	69,2	73,8	1395	Peritética
$L \leftrightarrow (Ni) + Ni_3Al$	75	79,8	74	1385	Eutética
$L \leftrightarrow Ni$	100			1455	Fusão

Tabela 2 - Fases: composições e estruturas cristalinas ⁶

Fase	Composição (at% Ni)	Estrutura Cristalina
(Al)	0 a 0,11	A1
Ni_3Al	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 solubilidade do Ni no Al é muito limitada, diminuindo de 0,11at% Ni na temperatura eutética para 0,01at% Ni a 500°C. O Ni dissolve Al em solução sólida até um máximo de 21,1 at% na temperatura eutética de 1385°C da parte rica em Ni ⁷.

Na parte rica em níquel, tem-se a presença das seguintes fases: Ni (γ), Ni₃Al (γ'), Ni₅Al₃ e NiAl (β). A fase Ni (γ), A1(cfc), é estável na faixa de composições 100 – 78,8 at%Ni. A fase Ni₃Al (γ') L1₂ (cfc), apresenta estabilidade na faixa de composições de 76 a 73 at% Ni a 25°C ⁶.

Na solução de Ni supersaturada os primeiros precipitados de L1₂ Ni₃Al (γ') formados são coerentes com a matriz cfc ⁸.

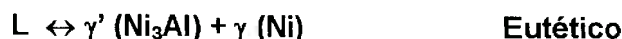
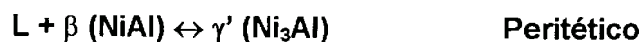
A fase NiAl (β) B2 (ccc) é estável na faixa de composição entre 69,2 – 42at% Ni, apresentando fusão congruente a 1638 °C. A fase NiAl com aproximadamente 64at% Ni, resfriada rapidamente de temperaturas elevadas (1200°C), leva a formação de uma martensita ordenada e maclada ⁶. Essa transformação martensítica satisfaz certos pré-requisitos de memória de forma: a transformação é termoelástica, tanto a fase original como a martensítica são ordenadas e a martensita é internamente maclada ^{6,9}. Análises metalográficas revelaram uma complexa estrutura de agulhas de martensita de diferentes orientações cristalográficas.

Estudos posteriores de difração de raios-X e microscopia óptica e eletrônica ⁶, mostraram a presença de regiões com um super-reticulado de Ni₅Al₃ em martensita de AlNi (a 64at% Ni).

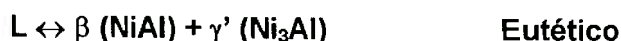
2.1 PARTE RICA EM Ni DO SISTEMA Ni-Al

A metade rica em níquel do diagrama de equilíbrio caracteriza-se pela presença das reações peritética, formadora da fase γ' (Ni₃Al), e eutética, onde há a formação das fases γ' (Ni₃Al) e γ (Ni). De acordo com o diagrama de fases aceito atualmente pela ASM, o ponto peritético ocorre a uma concentração menor de Ni que o ponto eutético.

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*^{6,7} (figura 6) e confirmada posteriormente por Floyd e Schobel *et al*⁶, através de raios-X e exame metalográfico das ligas fundidas.



Porém, segundo Schramm¹⁰, a reação peritética ocorre com uma concentração maior de Ni que a eutética, formando as fases β e γ' . O diagrama proposto por Schramm, com a reação eutética $L \rightarrow \beta + \gamma'$ ocorrendo a 1360°C , foi comprovado por Bremer¹¹, Verhoeven¹² (figura 7), utilizando ensaios DTA, difração de raios-X, microscopia óptica e de transmissão e experiências de solidificação direcional. Pelo diagrama modificado as reações se apresentam da seguinte forma:



A tabela 3 mostra alguns valores de composição e temperatura obtidos na literatura para as reações eutética e peritética.

Tabela 3 – Temperaturas e composições das reações eutética e peritética, para a parte rica em Ni do sistema Ni-Al¹²

Referência	Temperatura °C		Composição at% Ni	
	Peritético	Eutético	Peritético	Eutético
Nash ⁶	1395	1385	74,5	75
Hilpert ¹²	1372	1369	76,2	75,2
Bremer ¹¹	1365	1362	77	75,7
Verhoeven ¹²	1383	1380	77	75,5

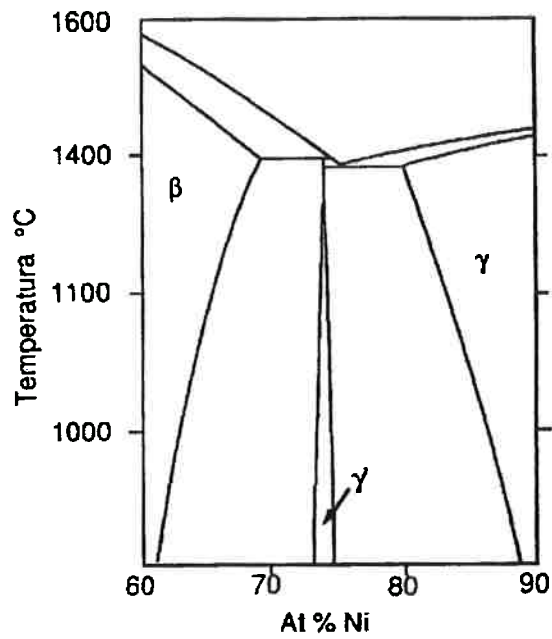


Figura 6 : Parte do diagrama Ni-Al próximo ao Ni_3Al , segundo a ASM ¹²

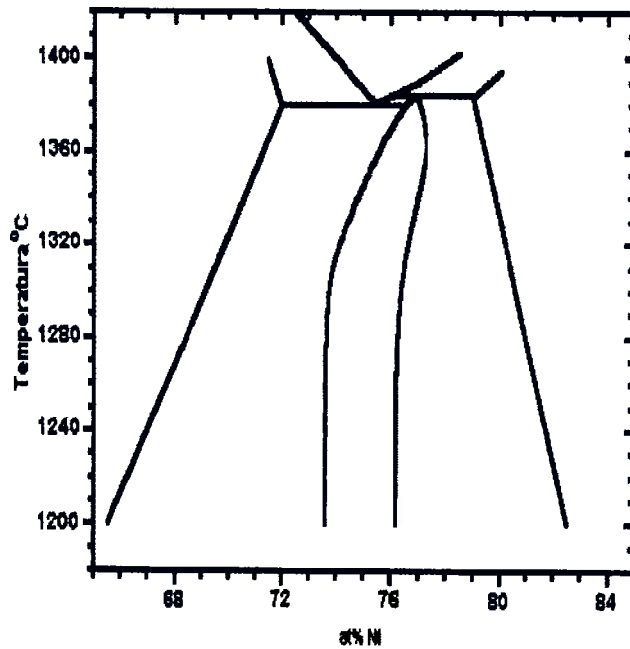


Figura 7 : Diagrama Ni-Al, parte rica em Ni, proposto por Verhoeven ¹²

Para a determinação da sequência de solidificação das ligas hipereutéticas (76-77at% Ni), de acordo com Verhoeven^{12,13} e Bremer¹¹, tem-se a precipitação de γ puro, ocorrendo uma transição para o γ' . Essa transição aparece como uma pequena região com bandas de γ e γ' . Forma-se uma estrutura eutética (agulhas de β numa matriz de γ') pelo líquido ainda não reagido. Para as ligas hipoeutéticas (73 at% Ni), a solidificação começa com a precipitação de fase β , com formação posterior de estrutura eutética lamelar $\beta + \gamma'$, que não cresce muito. Temos, novamente, a precipitação de β puro. Essa sequência gera uma estrutura com lamelas de β e de constituinte eutético. Tem-se apenas a precipitação do eutético para ligas entre 74 e 75 at% Ni.

Nourbakhsh & Chen¹⁴ propuseram que altas velocidades de resfriamento proporcionam a formação de um eutético metaestável $\beta + \gamma$, com a supressão da reação peritética, de formação da fase γ' (figura 8). O tratamento térmico posterior reverteu o quadro de metaestabilidade, pela formação da fase γ' a partir da fase γ supersaturada, até atingir as fases previstas no diagrama Ni- Al da figura 6.

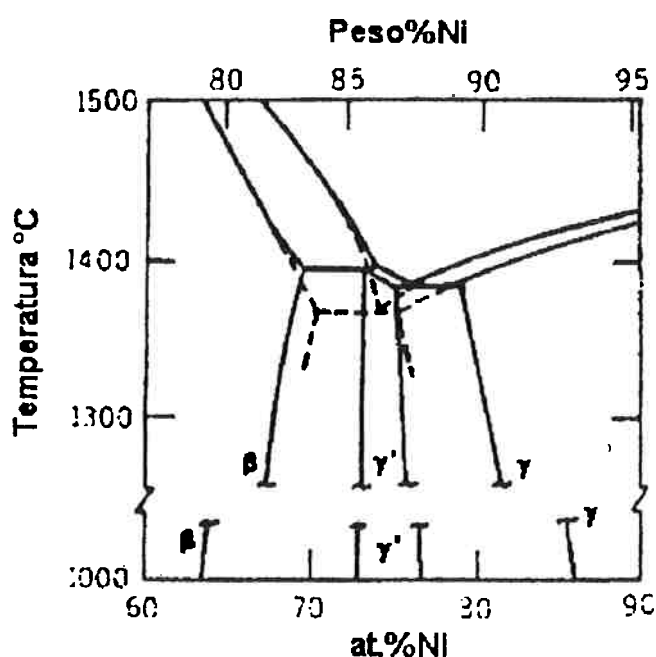


Figura 8 : Diagrama de equilíbrio proposto por Nourbakhsh & Chen. Com o aumento da velocidade de resfriamento, ocorre a formação de um eutético metaestável representado pelas linhas pontilhadas¹⁴

3. OBJETIVOS

O objetivo desse estudo é a verificação da posição relativa das reações eutética e peritética, envolvendo as fases β (NiAl), γ' (Ni₃Al) e γ (Ni), que apresenta controvérsias na literatura quanto à composição e temperatura. O diagrama será estudado através de difração de raios-X, ensaios DTA com velocidades de resfriamento variando de 20°C/min a 0,1° C/min, metalografia das ligas entre 60 e 80 at% Ni no estado bruto de solidificação, metalografia das ligas após realização do ensaios DTA e microanálise por EDS no M.E.V de algumas ligas estudadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram preparadas dez ligas de Ni-Al por fusão a arco, em lingotes de aproximadamente 12mm de diâmetro por 35mm de comprimento, cujas composições estão indicadas na tabela 4. Utilizou-se Al (99,97%) e Ni (99,99%). As composições foram selecionadas visando o estudo de todas as fases, assim como todas as sequências possíveis de solidificação, seguindo os dois diagramas conflitantes.

Tabela 4 – Composição nominal das ligas estudadas

Amostra	At% Ni	At% Al
1	60,11	39,89
2	64,93	35,07
3	70,04	29,96
4	71,65	28,35
5	74,06	25,94
6	74,85	25,15
7	75,74	24,26
8	76,65	23,35
9	77,46	22,54
10	79,37	20,63

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através das informações obtidas por difração de raios-X, pode-se determinar as estruturas cristalinas e as fases presentes nas amostras. Foi utilizado um equipamento de difração de raios-X Philips, PW 1710, com tensão de 40kV e corrente de filamento de 50mA e ânodo de cobre. A varredura efetuada cobriu o campo de 2θ de 20 a 120° com passo de 0.020 e velocidade de varredura de 1s/passo. O campo escolhido para a varredura é suficiente para identificar todas as fases encontradas nas amostras, além dos picos de super-reticulado (100) e fundamental (200). Os parâmetros relativos aos difratogramas foram executados em software APD Philips. Um espectro típico da fase γ' é mostrado na figura 9.

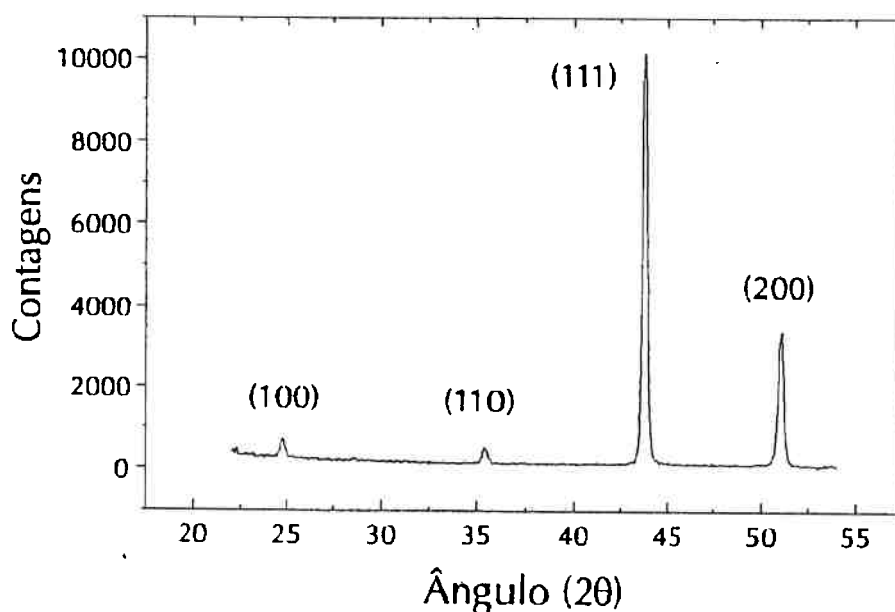


Figura 9: Espectro de difração de raios-X de uma amostra com 72,8 at% Ni sem tratamento, onde pode-se observar os picos dos planos da fase γ' (Ni₃Al)³

O posicionamento dos picos de difração não é muito afetado pelo efeito da ordenação da estrutura cristalina, pois as variações dimensionais do reticulado são muito pequenas durante a ordenação³. Na estrutura ordenada estudada ($L1_2$), além da primeira classe de reflexões, denominadas raias fundamentais, há uma segunda classe de reflexões menos intensas, denominadas raias de superestrutura. As raias fundamentais da estrutura $L1_2$, são, por exemplo, as raias (200), (111), (311), típicas da estrutura cfc. As raias (100), (110), (210), (211), são raias de superestrutura e identificam a presença da fase γ' (Ni_3Al).

4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste basicamente em medir a diferença de temperatura entre um material de referência e a amostra estudada, considerando uma taxa de aquecimento ou resfriamento uniforme. Essa diferença de temperatura ocorre devido a mudanças físicas ou químicas com a variação de temperatura. O material de referência não deve sofrer transformações na faixa de temperatura a ser estudada. A figura 10 esquematiza um sistema para DTA.

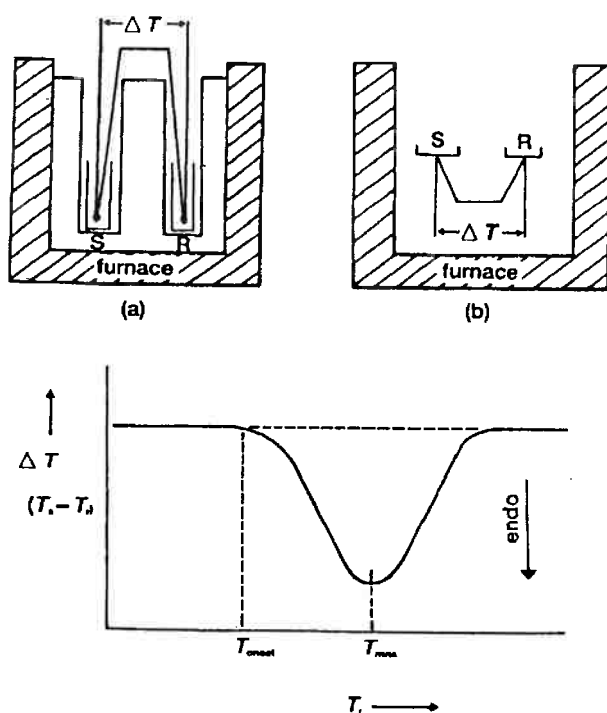


Figura 10: a) Sistema clássico para DTA
b) Fluxo de calor
c) Curva típica de DTA, representando um pico endotérmico¹⁵

Quando a amostra sofre uma transformação, pode tanto absorver (endotérmica) ou liberar (exotérmica) calor. Na fusão de um material por exemplo, onde temos absorção de energia térmica para promover a transformação de fase, o equipamento irá detectar que a amostra está a uma temperatura inferior a de referência, acusando uma transformação endotérmica.

A área do pico de tensão versus tempo é proporcional à entalpia da reação e à massa da amostra. A figura 11, mostra uma curva típica de DTA, ilustrando quatro tipos de transição:

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

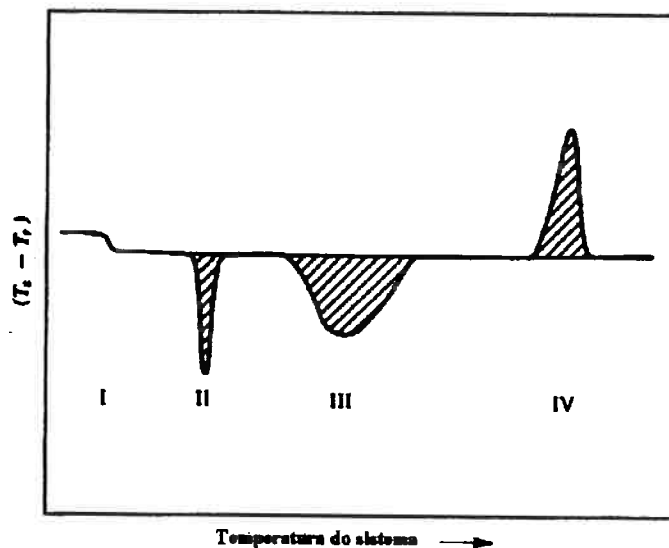


Figura 11: Curva típica de DTA, identificando quatro tipos de transição ¹⁶

Foi utilizado um equipamento DSC-200, da Netzsch do Brasil. Para todas as amostras, realizou-se DTA com velocidades de resfriamento de 20°C/min, 10°C/min e 5°C/min, sendo feita uma varredura de 1550°C até 1000°C. Para algumas ligas de composição entre 70 e 77 at% Ni, foi realizado DTA com velocidade de 1°C/min e 0,1°C/min, variando o ciclo entre 10°C acima e 10°C abaixo dos pontos obtidos com velocidade de 5°C/min. Os dados foram analisados em software do próprio equipamento.

4.4 ANÁLISE METALGRÁFICA

As amostras fundidas foram cortadas no ISOMET em dois planos, longitudinal e transversal, para análise metalográfica. Foi realizada a análise metalográfica das amostras no estado bruto de solidificação e após a realização do DTA, consistindo basicamente de :

- embutimento das amostras em baquelite;
- polimento até 1 μ com diamante;
- ataque com Marble quente (aproximadamente 60°C);
- caracterização da estrutura através de microscopia óptica.

Algumas amostras também foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura, com realização de microanálise por EDS para identificação das fases presentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos serão discutidos separadamente para cada amostra, através das diferentes técnicas utilizadas.

5.1 RAIOS-X

Foram feitas difrações de raios-X nas amostras como fundidas para identificação das fases presentes em cada amostra. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela 5.

Tabela 5 – Análise por difração de raios-X das amostras como fundidas

Amostra	At% Ni	Fases Presentes
1	60,11	β
2	64,93	----
3	70,04	β, γ'
4	71,65	β, γ'
5	74,06	γ, γ'
6	74,85	γ, γ'
7	75,74	γ, γ'
8	76,65	γ, γ'
9	77,46	γ, γ'
10	79,37	γ, γ'

A amostra 2 (64,93 at%Ni), apresentou picos fora do padrão das fases presentes, não sendo possível a determinação das fases por difração. Essa amostra tem composição na faixa que pode apresentar um super-reticulado de Ni_5Al_3 em martensita de NiAl (64 at% Ni).

5.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A figuras 12, 13 e 14 mostram os ensaios DTA realizados para a amostra 4, com diferentes velocidades de resfriamento, representando as temperaturas de início de reação obtidas pelo próprio software do aparelho.

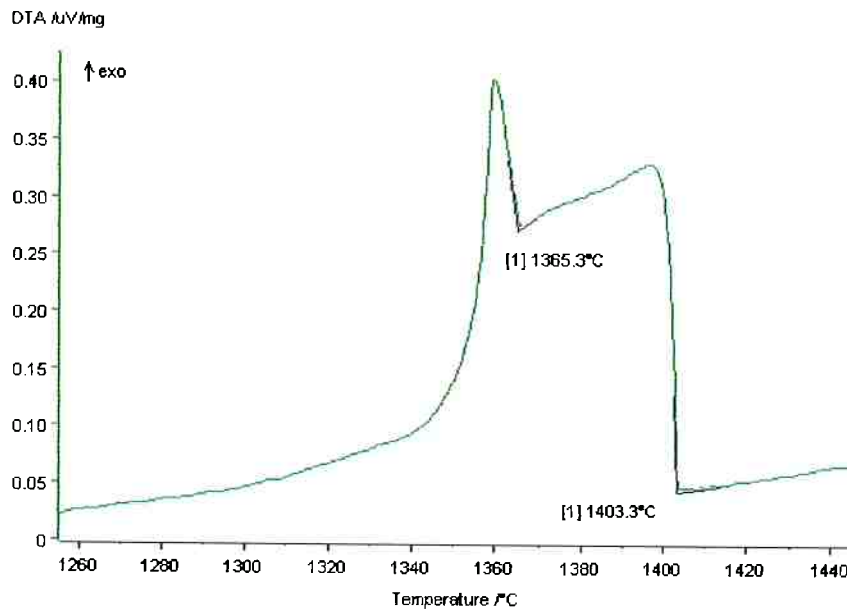


Figura 12: Ensaio DTA para amostra 4 (71,65 at% Ni) resfriada a 20°C/min , mostrando dois picos exotérmicos, com as respectivas temperaturas de início de reação

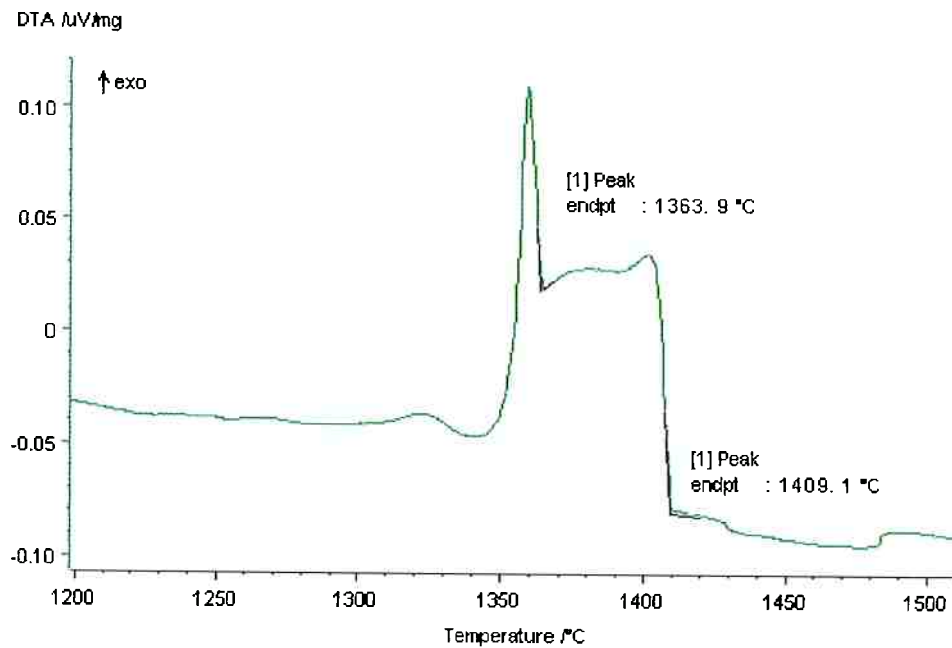


Figura 13: DTA da amostra 4, resfriada a 10°C/min

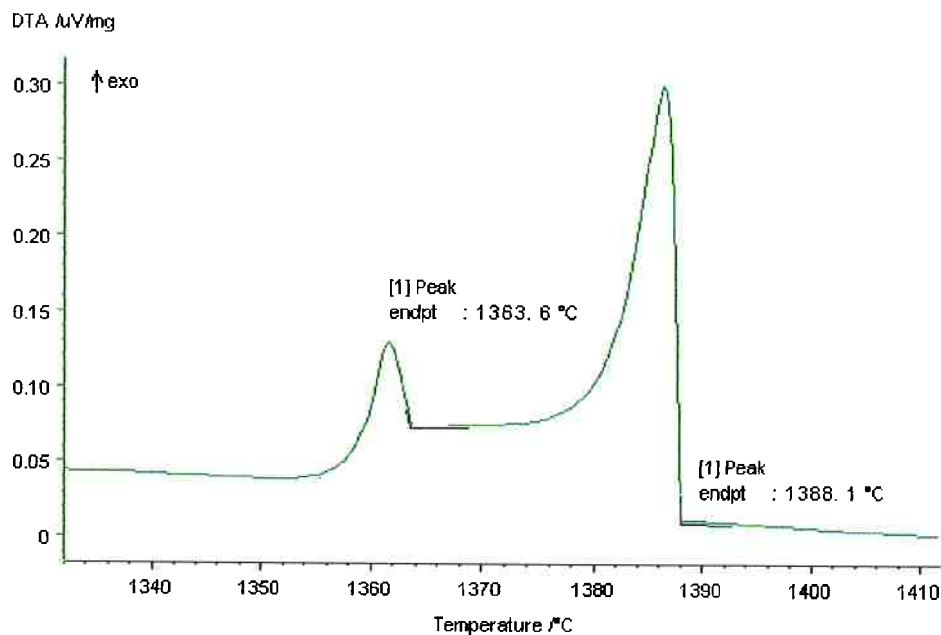


Figura 14: DTA da amostra 4, resfriada a 5°C/min

Os ensaios DTA apresentaram de 1 a 2 picos exotérmicos, sendo que, apenas a amostra 6 (74,85 at% Ni) resfriada a 0,1°C/min apresentou 3 picos. Não foi possível a obtenção dos picos para as amostras 1 (60,11 at% Ni) e 2 (64,94 at% Ni), pois estas não chegaram a fundir até 1550°C, temperatura máxima que pode ser obtida pelo aparelho.

As diferentes velocidades de resfriamento impostas fizeram variar a temperatura de início de reação nas ligas estudadas, mas não houve uma tendência definida de aumento ou diminuição da temperatura. Nota-se, para uma diminuição na velocidade de resfriamento, uma melhor distinção nos picos obtidos. O número de picos obtidos foi o mesmo para diferentes velocidades de resfriamento, com exceção da amostra 6 resfriada a 0,1°C/min.

Os resultados obtidos para outras composições são resumidos na tabela 6, indicando todas as temperaturas de início de reação obtidas para as ligas estudadas nas diferentes velocidades de resfriamento.

Tabela 6 – Resultados determinados por DTA

Amostra	Velocidade de Resfriamento (°C/min)	1ª reação °C	2ª reação °C	3ª reação °C
3	20	1421,4	1302,4	----
70,04 at% Ni	10	1411,9	1366,5	----
	5	1405,6	1366,5	----
	1	1389,0	----	----
4	20	1403,3	1365,3	----
71,65 at% Ni	10	1409,1	1363,9	----
	5	1388,1	1363,6	----
	1	1403,9	1365,5	----
5	20	1373,3	1362,5	----
74,06 at% Ni	10	1378,7	1363,1	----
	5	1375,6	1357,7	----
	1	1368,2	1361,0	----
	0,1	1371,7	1367,3	----
6	20	1368,7	1359,4	----
74,85 at% Ni	10	1351,8	----	----
	5	1355,7	----	----
	1	1363,2	----	----
	0,1	1368,0	1366,6	1365,7
7	20	1371,6	----	----
75,74 at% Ni	10	1347,6	----	----
	5	1337,7	----	----
8	20	1369,8	1358,6	----
76,65 at% Ni	10	1365,5	1352,3	----
	5	1369,2	1357,4	----
	0,1	1379,5	1366,4	----
9	20	1379,1	1356,5	----
77,46 at% Ni	10	1371,2	1359,0	----
	5	1373,9	1363,5	----
10	20	1392,8	1362,7	----
79,37 at% Ni	10	1363,9	----	----
	5	1367,0	----	----

Todos as temperaturas obtidas pela realização da análise térmica foram sobrepostas nos dois diagramas conflitantes (figuras 15 e 16), para verificar qual o diagrama que melhor se encaixa aos resultados obtidos por DTA.

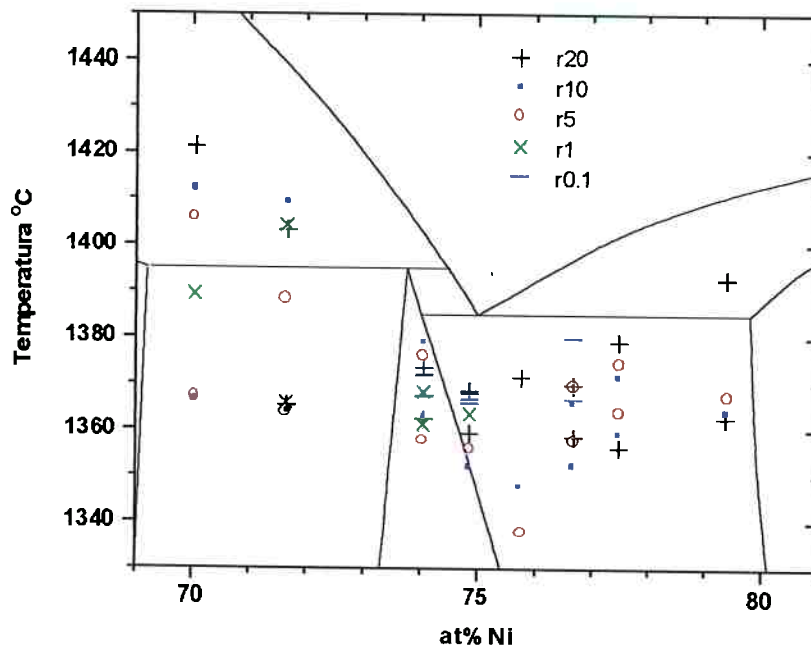


Figura 15: Pontos obtidos por DTA, com diferentes velocidades de resfriamento, sobrepostos ao diagrama proposto pela ASM ⁵

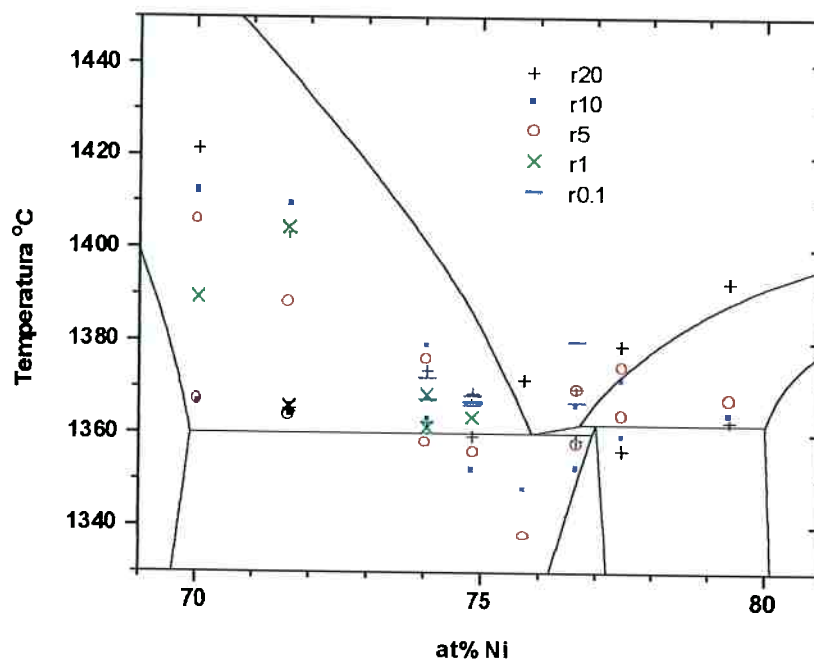


Figura 16: Pontos obtidos por DTA, com diferentes velocidades de resfriamento, sobrepostos ao diagrama proposto por Schram ¹⁰

As temperaturas obtidas nos ensaios DTA ficaram mais próximas das temperaturas do diagrama proposto por Schram, assim como a composição em que ocorre a reação eutética. Porém, ao traçar os patamares das temperaturas onde ocorrem as reações eutética e peritética (figuras 17, 18, 19 e 20), notou-se que a reação eutética ocorre a uma composição com maior teor de Ni que a peritética. Isso aconteceu para todas as velocidades de resfriamento estudadas, mostrando que os resultados obtidos por DTA são mais coerentes com diagrama proposto pela ASM.

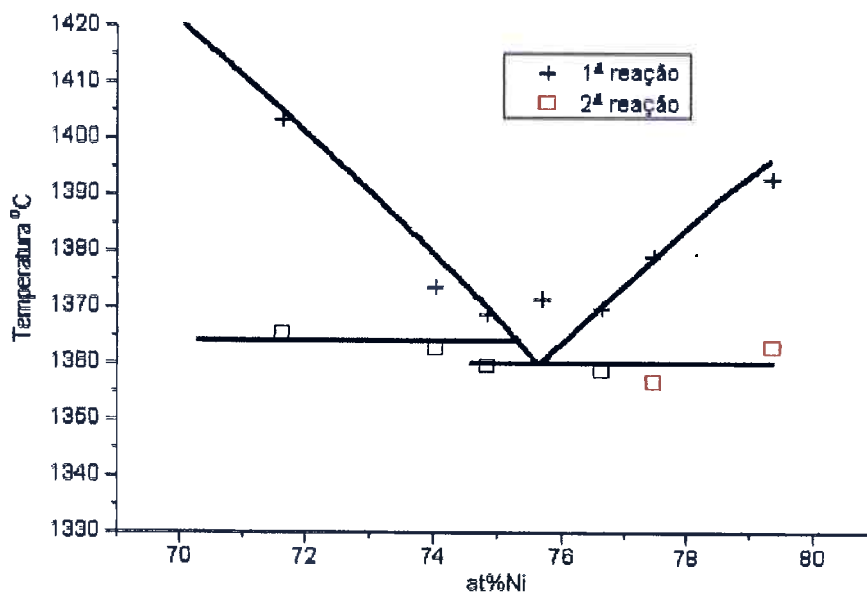


Figura 17: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 20°C/min

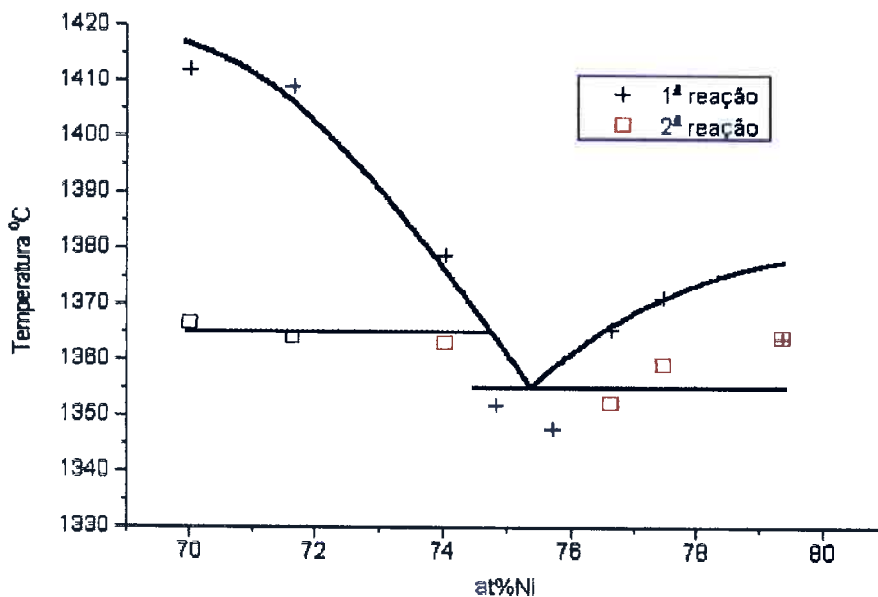


Figura 18: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 10°C/min

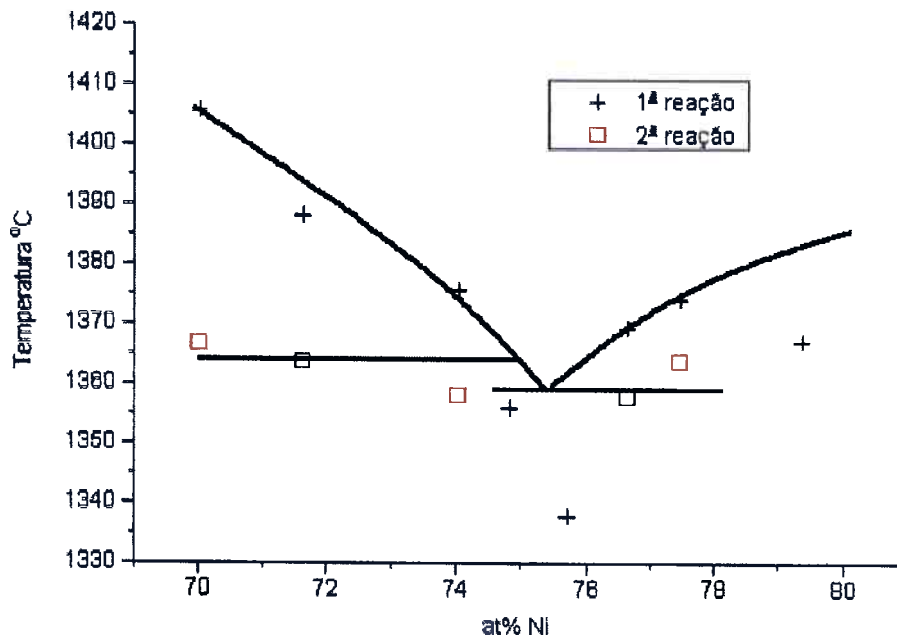


Figura 19: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 5°C/min

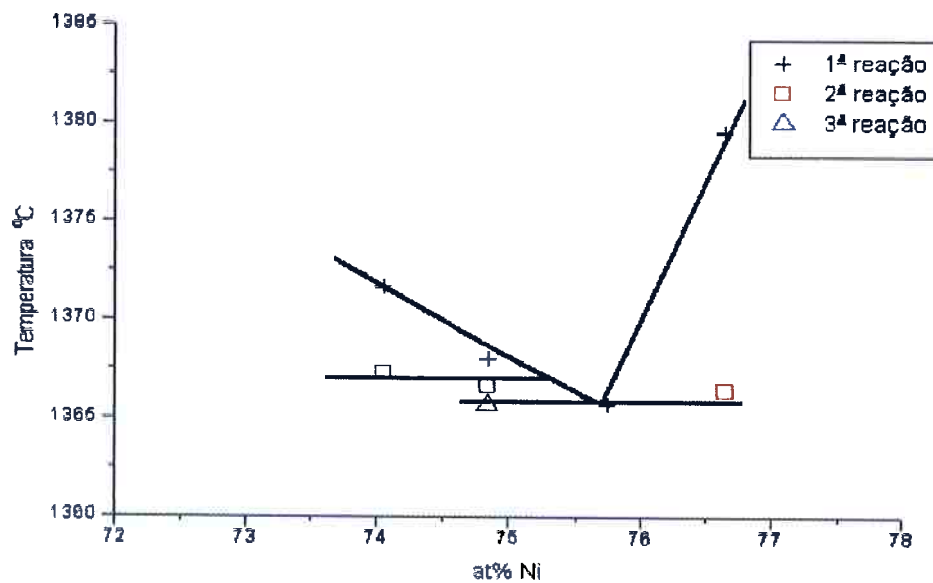


Figura 20: Determinação do diagrama Ni-Al por DTA a 0,1°C/min

Para velocidade de resfriamento de 0,1°C/min, a diferença entre os dois patamares ficou em torno de 1,5°C. Além disso, observou-se um pequeno aumento nas temperaturas da reação eutética e peritética em relação às outras velocidades de resfriamento utilizadas.

As temperaturas das reações eutética e peritética e a composição do líquido nessas reações foram determinadas graficamente. Os resultados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 – Temperatura e composição determinadas por DTA do sistema Ni-Al na parte rica em Ni

Velocidade de resfriamento (°C/min)	Composição do peritético at% Ni	Composição do eutético at% Ni	Temperatura do peritético °C	Temperatura do eutético °C
20	75,4	75,7	1364	1360
10	74,8	75,4	1365	1355
5	75,0	75,5	1364	1359
0,1	75,3	75,6	1367	1365,5

Não foi possível estabelecer uma ligação das velocidades de resfriamento utilizadas com a composição e a temperatura das reações invariantes. A 0,1°C/ min tem-se a menor diferença de composição e temperatura das reações estudadas.

As amostras utilizadas para os ensaios DTA, foram cortadas dos lingotes como fundidos. Apesar dos lingotes apresentarem uma certa homogeneidade, como a amostra utilizada para o DTA era muito pequena, pode ter havido uma pequena variação na composição, suficiente para alterar os valores obtidos.

Foi, então, utilizada uma média dos valores obtidos acima, assim como a média das temperaturas da primeira e segunda reação nas diferentes velocidades de resfriamento (tabela 8), para construção do diagrama de fases Ni-Al na parte rica em Ni (figura 21).

Tabela 8 – Média das temperaturas e composições obtidas por DTA

Composição do peritético at% Ni	Composição do eutético at% Ni	Temperatura do peritético °C	Temperatura do eutético °C
75,1	75,5	1365,6	1359,9

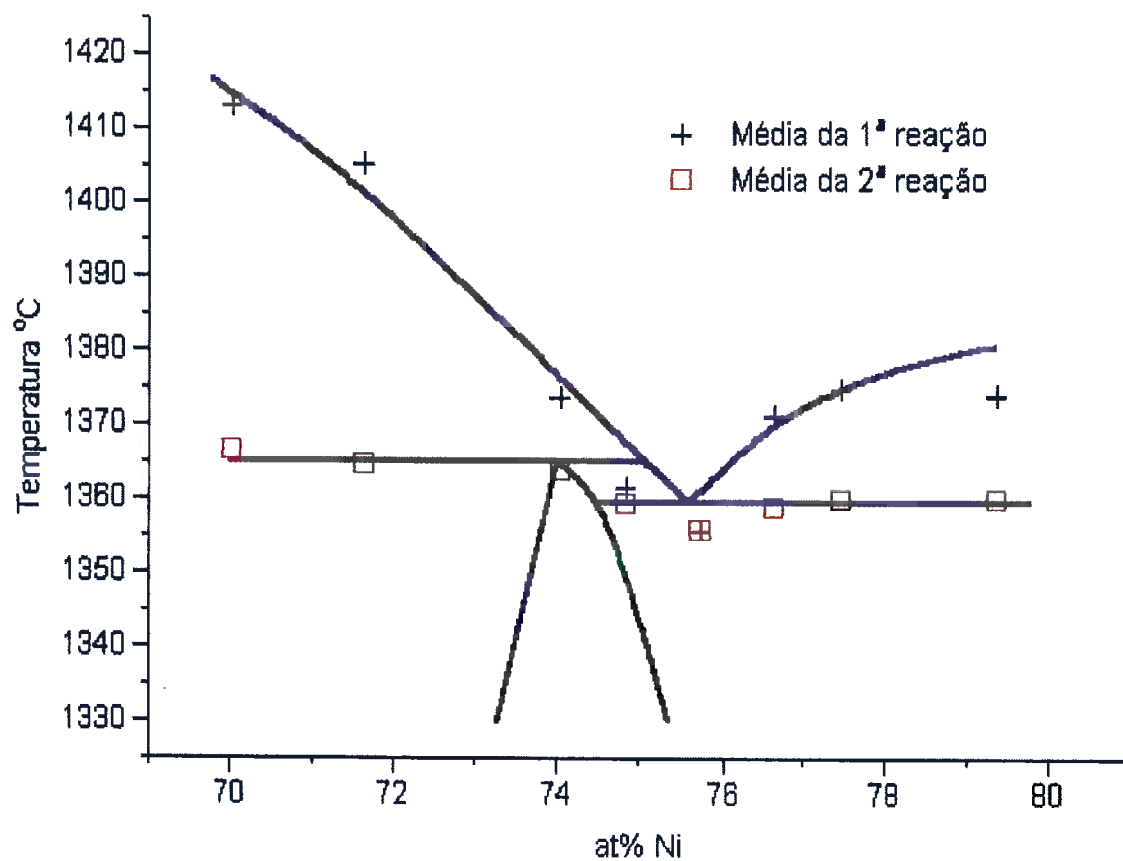


Figura 21: Diagrama de fases Ni-Al, representando a média dos pontos obtidos por DTA

5.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA

Através da microscopia óptica, tentou-se caracterizar as estruturas internas das amostras, assim como determinar suas respectivas fases. As micrografias da figura 22, mostram as ligas de 60,11 at% Ni a 74,85 at% Ni, como fundidas.



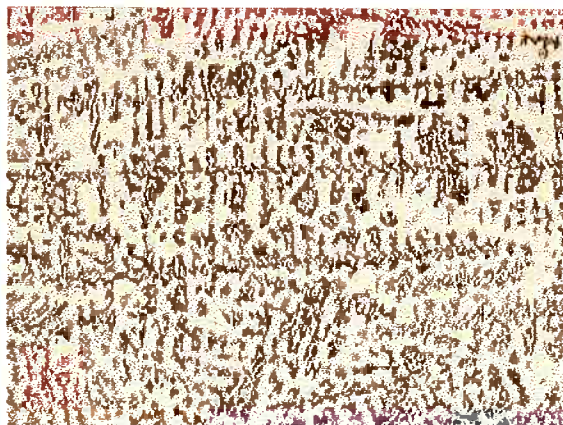
Amostra 1 – 60,11 at% Ni



Amostra 2 – 64,93 at% Ni



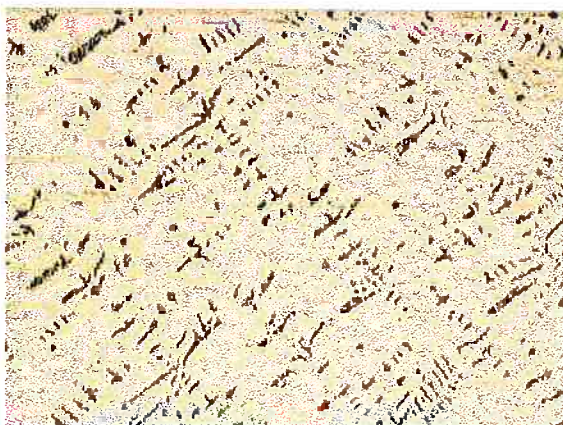
Amostra 3 – 70,04 at% Ni



Amostra 4 – 71,65 at% Ni



Amostra 5 – 74,06 at% Ni



Amostra 6 – 74,85 at% Ni

Figura 22: Micrografias das amostras de 1 a 6 como fundidas
Aumento: 100x

A amostra 1 (60,11 at% Ni), como determinado anteriormente por difração de raios-X e DTA, apresentou apenas a fase β . A diferença observada na coloração das dendritas, vem da variação do ataque com a composição local.

A amostra 2 (64,93 at% Ni) apresentou algumas regiões com formação de uma estrutura martensítica (figura 23), observada por Nash⁶ e Au⁹. Provavelmente, os picos de difração de raios-X obtidos para essa liga, diferentes do padrão da estrutura $B2$ da fase β , foram causados por essa estrutura.



Figura 23: Amostra 2 (64,93 at% Ni), apresentando estrutura martensítica
Aumento : 200x

A amostra 3 (70,04 at% Ni) apresentou a formação de uma fase β primária dendrítica, com a precipitação posterior da fase γ' . Através do líquido remanescente, tem-se a reação peritética $L + \beta \rightarrow \gamma'$. Não se observou a formação de um constituinte eutético, informação coerente com o diagrama proposto pela ASM.

As ligas 4 (71,65 at% Ni) e 5 (74,06 at% Ni) apresentaram a mesma sequência de solidificação. Com o aumento do teor de níquel notou-se uma diminuição do constituinte primário β , assim como um aumento da fase contínua γ' . Na figura 24, tem-se a amostra 5 observada no MEV.



Figura 24: Amostra 5 (74,06 at% Ni), apresentando constituinte primário β e fase contínua γ' . Imagem de elétrons secundários.

A fase β não apareceu nas análises feitas por difração de raios-X para as ligas 5 e 6 devido à pequena fração apresentada nessas ligas. A amostra 6, pelo diagrama atualmente aceito, não apresentaria a formação da fase β . Porém, notou-se uma pequena formação de constituinte primário de β , que só é possível, se houver um deslocamento da composição da *liquidus* no patamar peritético para maiores teores de Ni. Essa informação foi confirmada com a realização de microanálise por EDS nas amostras 5 e 6.

As ligas de 7 (75,74 at% Ni) a 10 (79,37 at% Ni), apresentaram constituinte eutético entre as fases γ e γ' . As micrografias da figura 25 mostram essas ligas como fundidas.

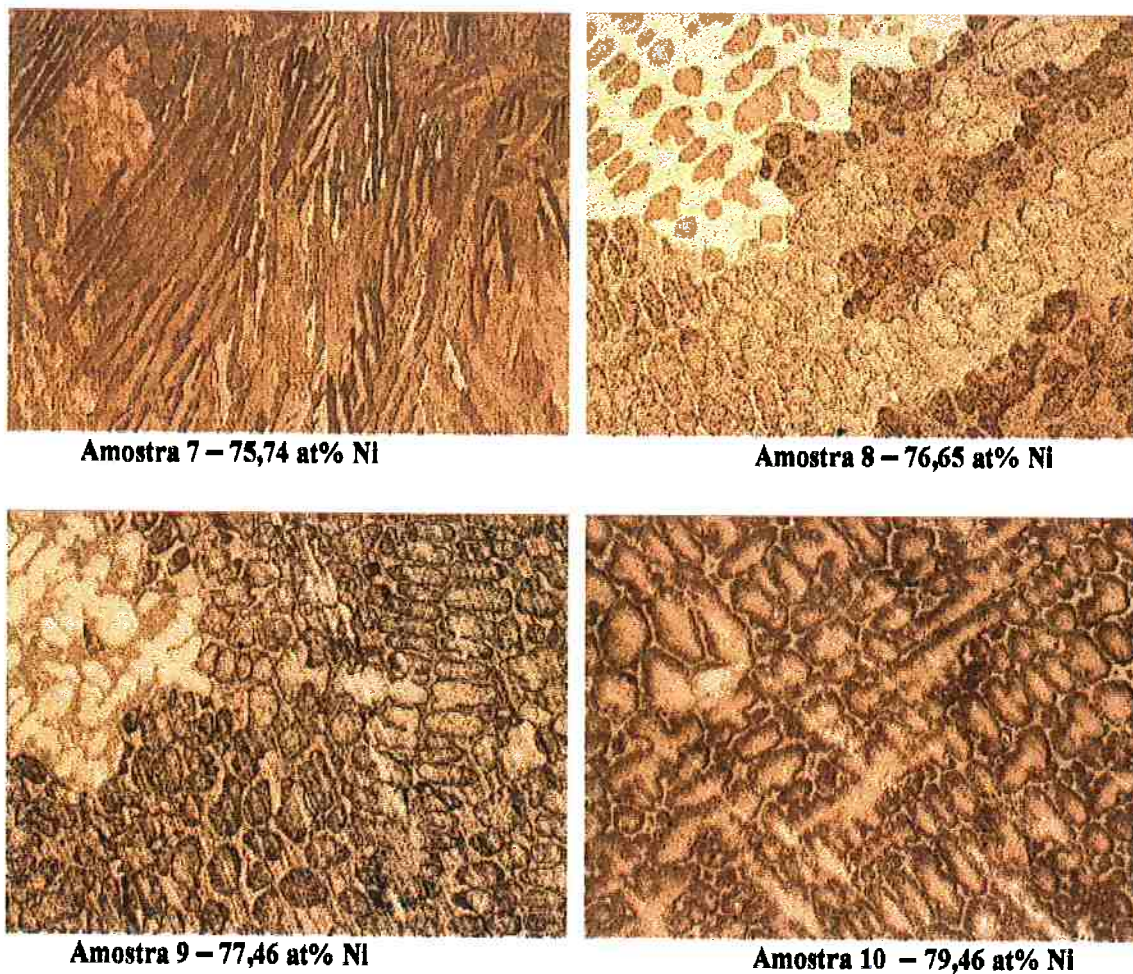


Figura 25: Micrografias das amostras de 7 a 10 como fundidas
Aumento: 100x

Essas amostras apresentaram uma diminuição do constituinte eutético com o aumento do teor de níquel. A distinção das fases γ e γ' no eutético é de difícil percepção através de microscopia óptica e pequenos aumentos.

O ataque utilizado deixa a fase γ um pouco mais escura em comparação com a fase γ' . Nota-se, para as amostras 8 (figura 26), 9 e 10 um aumento do fase primária γ na forma dendrítica. A fase eutética ficou mais evidenciada na amostra 10 (figura 27). Tem-se a presença da fase γ nos contornos de anti-fase da fase ordenada γ' . Essas amostras também apresentaram a precipitação da fase γ' no constituinte primário γ .

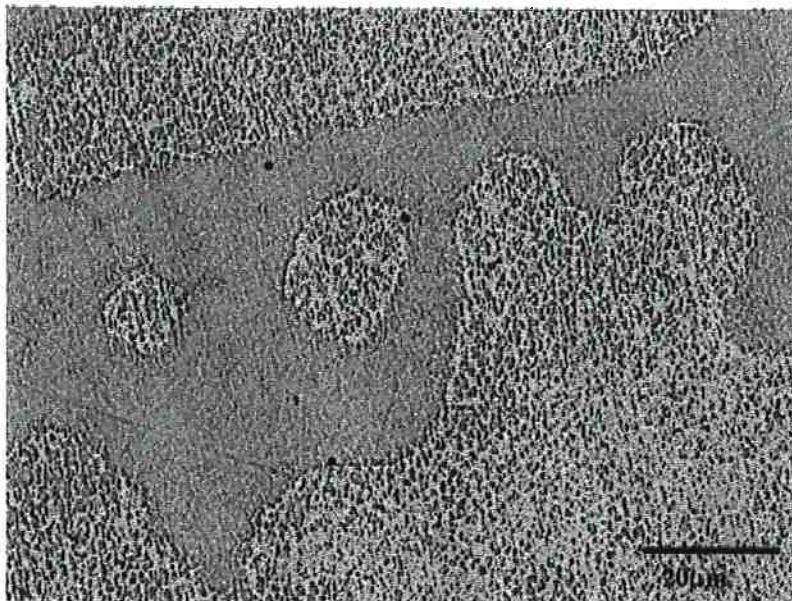
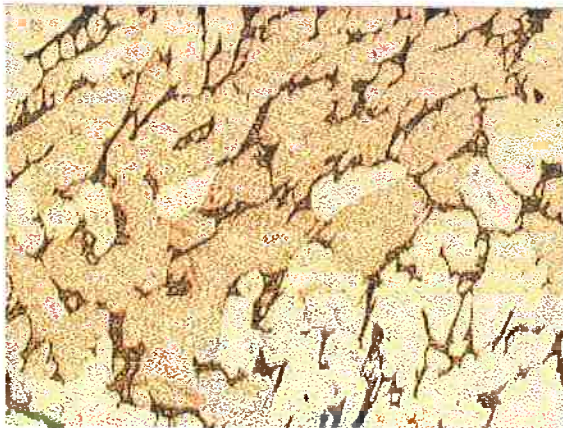


Figura 26: Amostra 8 (76,65 at% Ni). Fase primária γ (clara), com precipitação de γ' . Fase contínua (escura), apresentando constituinte eutético $\gamma + \gamma'$. Imagem de elétrons retroespalhados



Figura 27: Amostra 10 (79,46 at% Ni). Presença da fase primária γ e do constituinte eutético interdendrítico $\gamma + \gamma'$. Aumento: 500x

A sequência da figura 28 mostra algumas micrografias obtidas após a realização dos ensaios DTA.



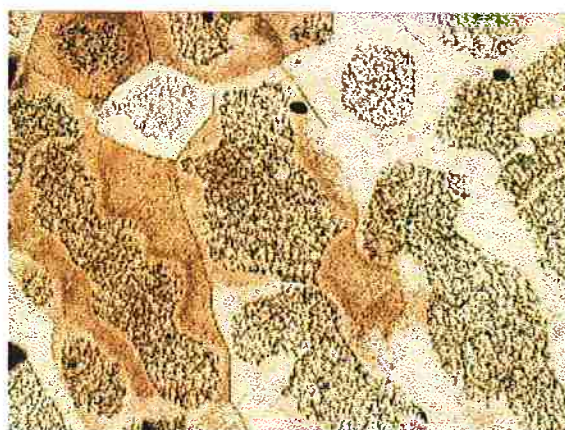
Amostra 4 – 71,65 at% Ni



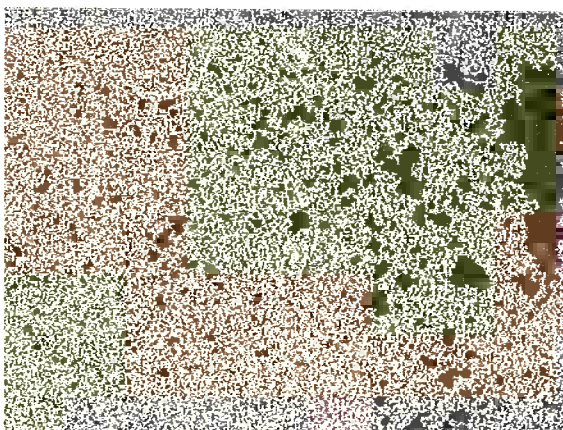
Amostra 5 – 74,06 at% Ni



Amostra 7 – 75,74 at% Ni



Amostra 9 – 77,46 at% Ni



Amostra 10 – 79,37 at% Ni

Figura 28: Micrografias das amostras após DTA com velocidade de resfriamento de 5°C/min. Aumento: 100x

Para as amostras de 3 a 6, de composição variando entre 70,04 at% Ni a 74,85 at% Ni, tem-se a diminuição da fase primária β com a diminuição da velocidade de resfriamento. Para as amostras 5 e 6 resfriadas a 0,1°C/min, a fase β desaparece por completo. A reação peritética $L + \beta \rightarrow \gamma'$, torna-se mais evidente para menores velocidades de resfriamento.

Na figura 29, tem-se a amostra 4 (71,65 at% Ni) resfriada a 20°C/min. A microanálise feita por EDS, indica a precipitação de γ' no interior de β .

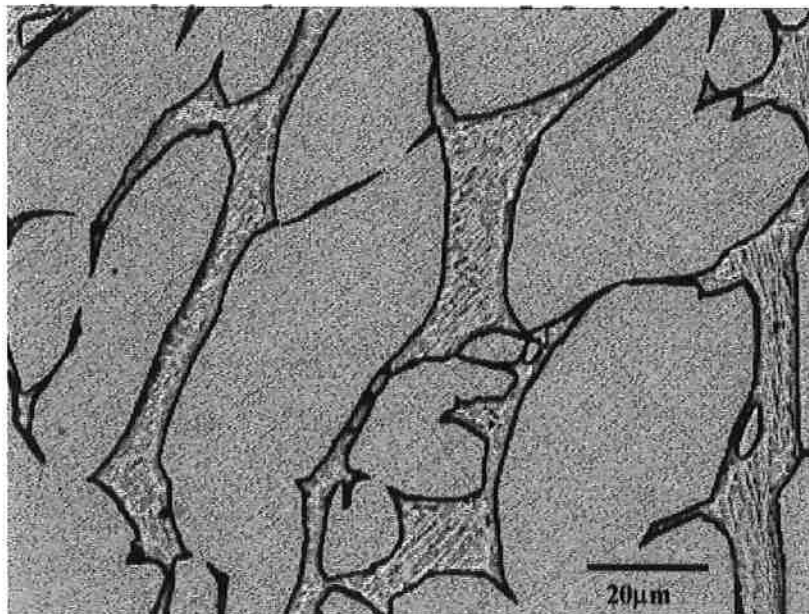


Figura 29: Amostra 4 (71,65 at% Ni), mostrando precipitação de γ' no interior da fase β

Na amostra 7 (75,74 at% Ni) resfriada a 20°C/min tem-se a presença apenas da fase γ' . Para essa velocidade de resfriamento, a amostra 7 solidifica-se praticamente ordenada.

As amostras 8 (76,65 at% Ni) e 9 (77,46 at% Ni) apresentaram uma precipitação de γ' na fase primária γ , havendo uma fase contínua que só pode ser observada como eutética através de microscopia eletrônica de varredura (figura 30).

A amostra 10 (79,37 at% Ni), resfriada a 20°C/min, não apresentou constituinte eutético como apresentou a liga fundida (figura 31). Houve apenas formação da fase γ primária com posterior precipitação de γ' .

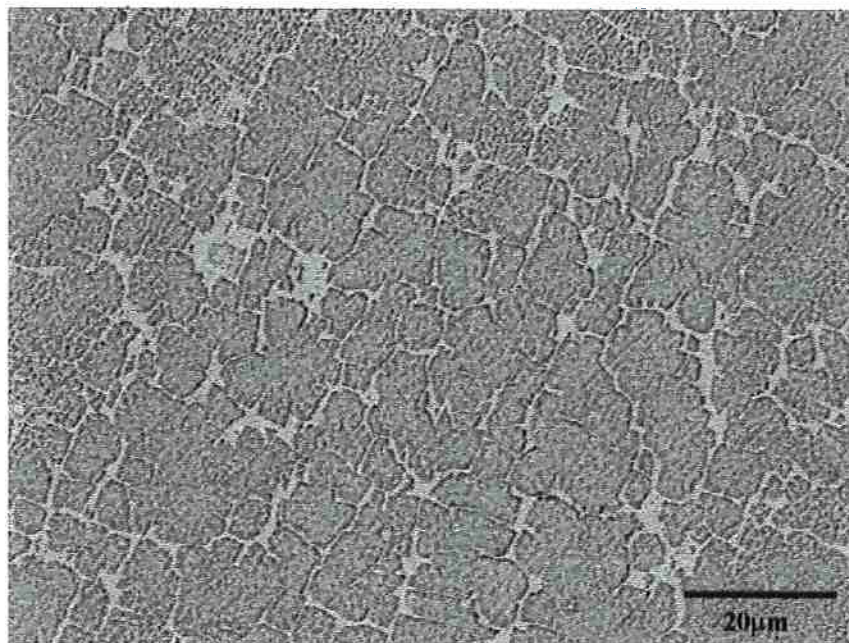


Figura 30: Amostra 9 (77,46 at% Ni) resfriada a 5°C/min. Tem-se a precipitação da fase γ' (escura) na fase γ (clara)

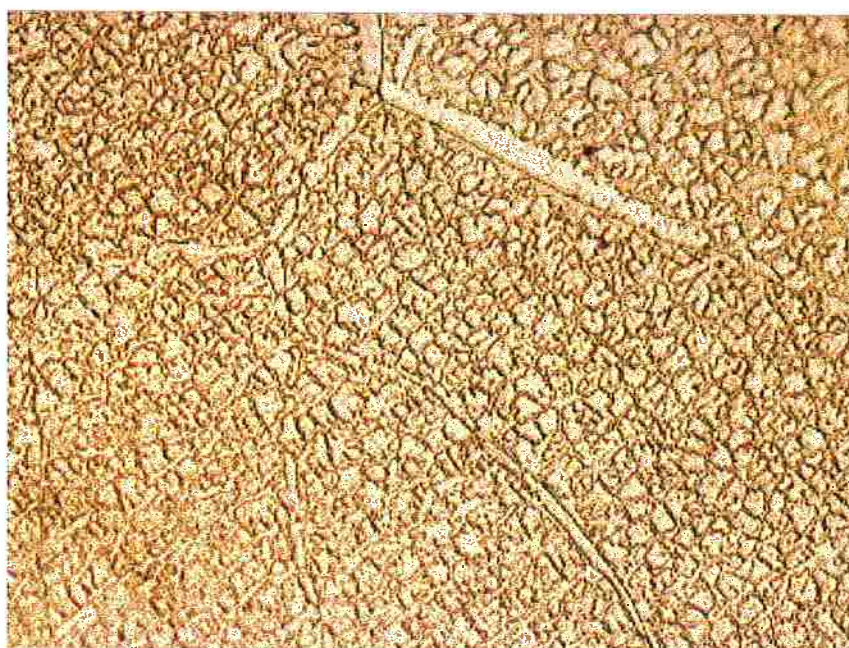


Figura 31: Amostra 10 (79,37 at% Ni) resfriada a 5°C/min. Precipitação de γ' em γ . Não se observou a presença de constituinte eutético. Aumento: 500x

6. CONCLUSÕES

1. Não foi possível, através dos resultados determinados por análise térmica diferencial DTA, estabelecer uma relação entre as velocidades de resfriamento impostas e a composição e temperatura das reações peritética e eutética estudadas. Porém, foi possível observar a existência de dois patamares de temperaturas distintos, relacionados às reações peritética e eutética.
2. Esses patamares de temperaturas determinados por DTA, nas diferentes velocidades de resfriamento, indicam a ocorrência da reação peritética $L + \beta \rightarrow \gamma'$, seguida da reação eutética $L \rightarrow \gamma' + \gamma$. Esse resultado é coerente com o diagrama de fases atualmente aceito pela ASM. Porém, as reações eutética e peritética ocorreram em temperaturas menores e em composições com maiores teores de níquel.
3. As micrografias observadas também concordam com o diagrama de fases atualmente aceito.
4. A distinção das fases γ (Ni) e γ' (Ni₃Al) não foi observada em composições próximas à composição do eutético para as velocidades de resfriamento menores que 5°C/min.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIU, C. T. & STIEGLER, J. O. *Ordered Intermetallics*. Metals Handbook, 10^a Ed., Metals Park, Ohio, ASM, v.2, 1992. pag. 913-920
2. PORTER, D. A. & EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., Berkshire, England, 1^o ed., 1987
3. BARROS, A. M. *Estudo da Recuperação e Ordenação de Ligas Ni₃Al Solidificadas Rapidamente*. Dissertação de Mestrado EPUSP, 1996. pag. 5-66
4. WETBROOK, J. H. *Intermetallic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1^a ed., 1967
5. BINARY Alloy Phase Diagram. 2^a ed., Metals Park, ASM International, V.1, 1992. pag. 181-183
6. NASH, P. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*. Materials Park, ASM International, 1991. pag. 3-11
7. ALEXANDER, W. O., VAUGHAN, N. B. *The Constitution of the Nickel-Aluminium System*. The Journal of the Institute of Metals, v.61, 1937. pag. 247-263
8. COREY, C. L. & LISOWSKY, B. *Phase Decomposition in Near Ni₃Al Alloys*. Transactions of Metallurgical Society of AIME, Vol. 239, 1967. pag. 239-243
9. AU, Y. K. & WAYMAN, C. M. *Martensitic Transformation in β NiAl Alloys*. Scr. Metall. 6(12), 1972. pag. 1209-1214
10. SCHRAM, J. *Das binäre Teilsystem Nickel-NiAl*. Zeitschrift für metallkunde, v.33, n^o 10, 1941. pag. 347-355
11. BREMER, T. J., et al. *Experimental Analysis of the Ni-Al Phase Diagram*. Journal of Crystal Growth, v.87, 1988. pag. 185-192.
12. 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, n^o 1, 1991. pag. 15-23
13. VERHOEVEN, J. D. e LEE, J. H. *Metaestable Eutectic Formation in Ni-Al alloys*. Journal of Phase Equilibria, v.15, n^o2, 1994. pag. 136-146

14. NOURBAKSH, S. & CHEN, P. *Microstructure and Mechanical Properties of Rapid Solidified and Annealed Ni-Al Intermetallic Alloys*. Acta Metallurgia, v.37, no. 6, 1989. pag 1573-1583
15. BROW, M.E. *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman and Hall, London, 1988. pag. 23-49
16. WENDLANDT, W. W., *Thermal Analysis*. New York, John Wiley & Sons, 1986. pag. 213-265