



Universidade de São Paulo  
Escola Politécnica

PMT-594 TRABALHO DE FORMATURA II

RECRYSTALIZAÇÃO DA LIGA Ni<sub>3</sub>Al IC50

ALUNO: DANIEL FAGNONI LEMOS

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE ALBERTO SOARES TENÓRIO

## ÍNDICE

<b>Resumo</b>	i
<b>Objetivos</b>	ii
<b>1 - Introdução</b>	01
<b>1.1- Intermetálicos</b>	01
1.1.1- Intermetálicos Ordenados	01
1.1.2- O sistema Ni-Al	06
1.1.3- Grau de ordem e reações ordem-desordem	09
1.1.4- Endurecimento por solução sólida	11
1.1.5- Propriedades mecânicas	13
1.1.6- Processamento e fabricação	14
1.1.7- Aplicações estruturais	15
<b>1.2- Recristalização</b>	16
1.2.1- O estado encruado	16
1.2.2- Heterogeneidades de deformação na microestrutura	17
1.2.3- Início da recristalização	18
1.2.4- Poligonização	19
1.2.5- Recristalização	20
1.2.6- Nucleação	21
1.2.7- Crescimento das regiões recristalizadas	24
1.2.8- Crescimento de grão	24
1.2.9- Recristalização secundária	26
<b>1.3- Recristalização de Ni<sub>3</sub>Al</b>	27
<b>2- Materiais e métodos</b>	31
<b>3- Resultados e discussão</b>	33
3.1- Caracterização da liga no estado bruto de fusão	33
3.2- Caracterização das amostras deformadas	33
3.3- Ensaios de recozimento isotérmico - microestrutura	33
3.4 - Ensaios de recozimento isotérmico - microdureza	38
3.5- Ensaios de recozimento isotérmico - crescimento de grão	43
<b>4- Conclusões</b>	45
<b>Referências bibliográficas</b>	46

## Resumo

### Recristalização da liga Ni<sub>3</sub>Al IC-50

Este trabalho abordou o estudo da recristalização da liga Ni<sub>3</sub>Al comercialmente denominada IC-50. Esta liga pertence a um grupo de materiais denominado materiais avançados. O interesse no comportamento da recristalização, advém do fato de que quase todos os materiais passam por um processo de recristalização durante a fabricação do produto final, e além disso a liga IC-50 está voltada para aplicações em temperaturas elevadas.

A liga IC-50 foi fornecida pelo Oak Ridge National Laboratory, em forma de barras que foram obtidas por fusão a arco, e sofreram redução por forjamento rotativo. Foram retiradas amostras dessas barras para a realização de tratamentos térmicos na faixa de temperatura entre 800-1000°C, em tempos progressivos.

As amostras, bruta de fusão e tratada termicamente foram observadas em microscópio óptico e foram feitas medidas de microdureza em todas as amostras, e o tamanho de grão foi medido para as amostras tratadas à 1000°C e 1200°C.

A amostra bruta de fusão apresentou uma estrutura com presença de fase ordenada  $\gamma'$  alternada com uma região de  $\gamma/\gamma'$ , exibindo uma rede retangular de fase  $\gamma$ .

As amostras deformadas apresentaram bandas de cisalhamento com dois sistemas de escorregamento atuantes.

As amostras tratadas a 800°C indicam uma possível recristalização parcial, e nas amostras tratadas a 1000°C e 1200°C observou-se recristalização total.

Os dados de microdureza evidenciaram uma contínua perda de resistência com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento. Os valores de dureza obtidos após a recristalização da amostra com 60% de deformação foram maiores do que com 40% de deformação.

Para os grãos das amostras submetidas às mesmas temperaturas de tratamento e mesma redução observou-se tamanhos semelhantes, sendo o crescimento de grãos da liga IC-50 lento.

## **Objetivos**

Este trabalho teve como objetivo avaliar a recristalização da liga Ni<sub>3</sub>Al comercialmente denominada IC-50. Para isso, realizou-se a caracterização da liga nos estados bruto de fusão, deformado, e tratado termicamente na faixa de temperatura entre 800°C e 1200°C, além de terem sido realizadas medidas de microdureza e de tamanho de grão para caracterizar a recristalização.

## **1 - Introdução**

### **1.1- Intermetálicos**

#### **1.1.1- Intermetálicos Ordenados**

A liga IC-50 pertence a um grupo de materiais denominados intermetálicos ordenados. Intermetálicos ordenados são uma classe especial de materiais avançados que, atualmente, são utilizados na fabricação de uma série de equipamentos que se destacam pelo alto valor do fator resistência/peso, especialmente para aplicações em temperaturas elevadas. Isso se deve, sobretudo, a habilidade de alguns intermetálicos de possuirem um aumento da resistência mecânica com a temperatura, com estabilidade estrutural e química. Ainda, a estrutura ordenada desses compostos torna a mobilidade atômica lenta, o que leva a baixas velocidades de vários processos metalúrgicos, como recristalização, fluência e corrosão <sup>1</sup>. Essa característica é uma vantagem adicional para trabalhos a alta temperatura.

As ligas intermetálicas ordenadas, apresentam abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ , configurações atômicas específicas, formando estruturas ordenadas. Quando essas estruturas ordenadas se estendem por vários planos atômicos, esse material apresenta a ordem à longa distância (Long Range Order, LRO), também chamado de super-reticulado cristalino.<sup>2</sup>

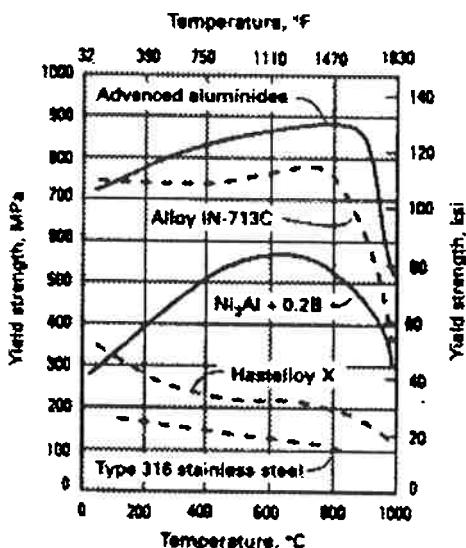
Os intermetálicos com base em aluminetos, titanetos e silicetos apresentam a vantagem de possuirem baixa densidade, principalmente quando a aplicação destes é voltada para rotores e engenharia aero-espacial.

Destaca-se, entre os intermetálicos, os aluminetos de níquel devido a grande quantidade de pesquisa fundamental e aplicada a partir da década de 70<sup>3</sup>. Em verdade, os aluminetos de níquel, ou seja NiAl e Ni<sub>3</sub>Al, foram os primeiros intermetálicos a serem estudados segundo as modernas técnicas de espectroscopia e microscopia.

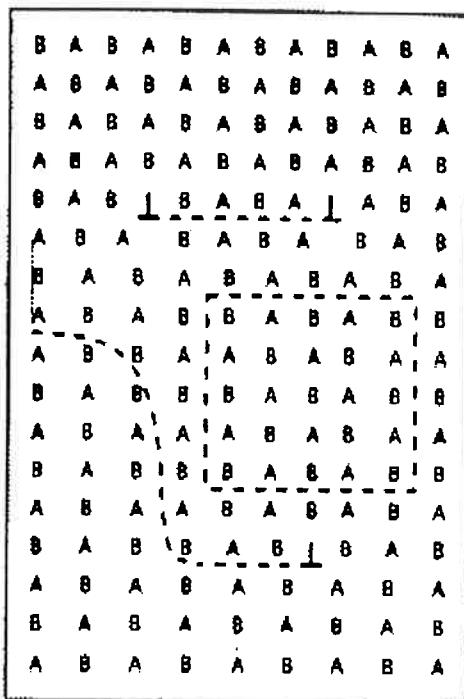
Os aluminetos de níquel, em especial o Ni<sub>3</sub>Al, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores da área de materiais, devido às suas excelentes propriedades em temperaturas elevadas. Sua baixa densidade e baixo custo em

relação às superligas de níquel, alta resistência mecânica e à oxidação, aliadas a um limite de escoamento que cresce com a temperatura, desde a ambiente até cerca de 840 K, motivou empresas como a General Electric a investirem um grande capital no desenvolvimento dessas ligas. Na figura 1, pode-se observar a característica incomum do Ni<sub>3</sub>Al através do aumento da resistência mecânica com a temperatura, numa comparação com outros materiais <sup>3</sup>. A deformação em ligas intermetálicas é controlada por escorregamento do super-reticulado ou discordâncias em dupla. A primeira discordância passa gerando um contorno de anti-fase e a segunda passa restaurando a estrutura, conforme mostra a figura 2, para um reticulado ordenado A-B de duas dimensões. A baixa mobilidade das discordâncias no super-reticulado à temperaturas elevadas, fornece um comportamento anormal do limite de escoamento, isto é, ao invés de diminuir com o aumento da temperatura, o limite de escoamento aumenta (figura 1). O Ni<sub>3</sub>Al possui estrutura cristalina do tipo L<sub>1</sub><sub>2</sub>, a qual é uma variação da estrutura CFC para o estado ordenada. A estrutura L<sub>1</sub><sub>2</sub>, apresentada na figura 3a, pode ser modelada em quatro sub-reticulados 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, IV), figura 3b, 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 vizinho apenas átomos de A. A estrutura do Ni<sub>3</sub>Al exibe alta ductilidade em todas as direções cristalográficas. Os escorregamentos ocorrem no sistema [111]<110>. Entretanto, o Ni<sub>3</sub>Al policristalino apresenta alta fragilidade devido à baixa coesão dos contornos de grão. A alta fragilidade do Ni<sub>3</sub>Al foi o principal obstáculo para a utilização comercial dessa liga.

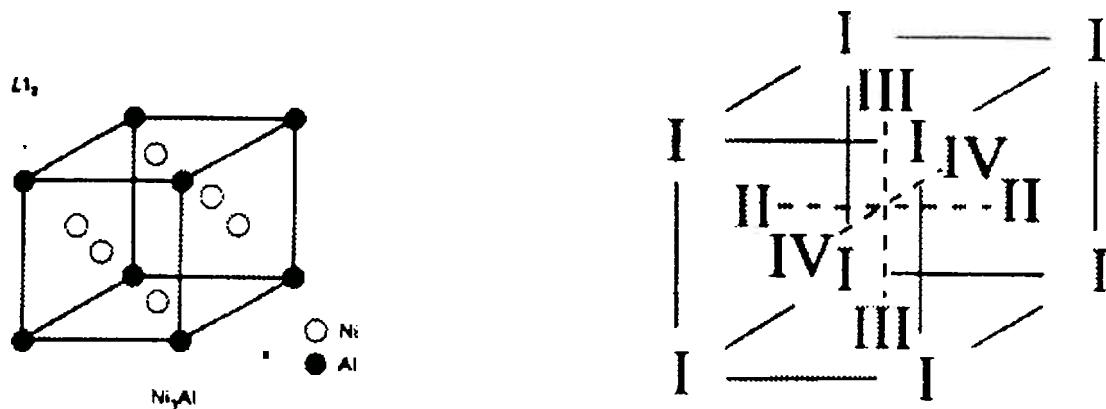
Aoki e Izumi <sup>3</sup> foram os primeiros pesquisadores que provaram que pequenas adições de boro aumentam drasticamente a ductilidade do Ni<sub>3</sub>Al policristalino. Isso foi atribuído ao fato que o boro tende a aumentar a coesão dos contornos de grão, através de mecanismos de concessão de um elétron para os átomos de níquel. (figura 4).



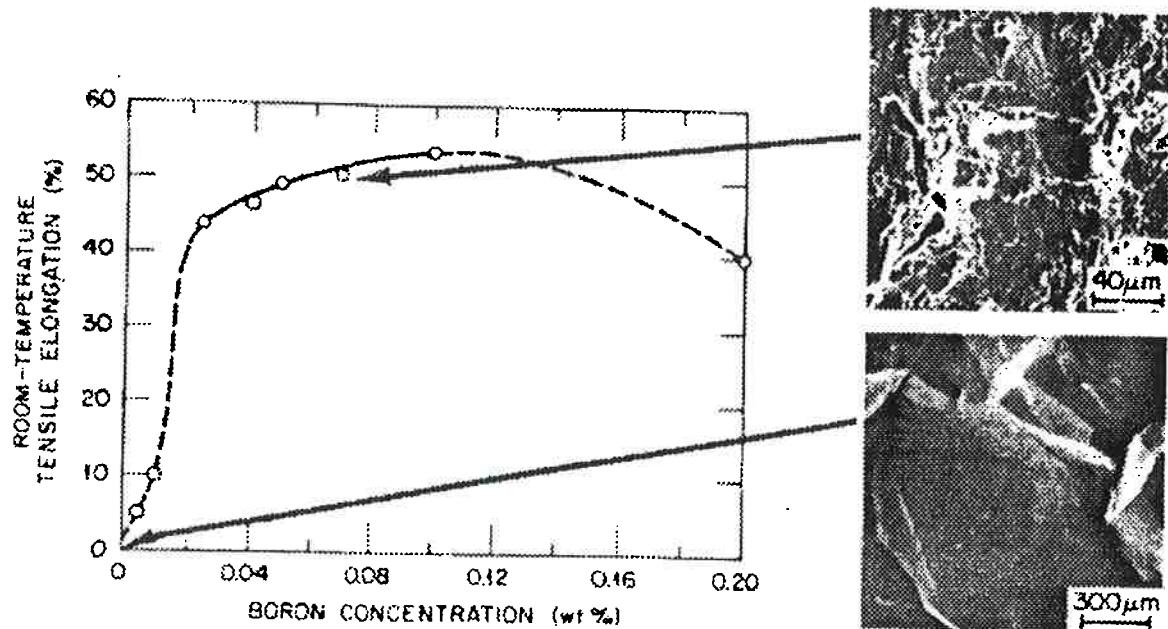
**Figura 1:** Comparação entre o limite de escoamento a 0,2% em função da temperatura de teste para o Ni<sub>3</sub>Al (B) e outros materiais.<sup>2</sup>



**Figura 2:** Representação esquemática de discordâncias em um super-reticulado ordenado cúbico A-B de duas dimensões.<sup>2</sup>



**Figura 3:** (a) estrutura cristalina da fase Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ )<sup>2</sup> (b) célula unitária  $L1_2$ , onde estão destacados os sub-reticulados I,II,III,IV,<sup>11</sup>



**Figura 4:** Efeito do teor de boro em ensaio de tração a T ambiente, e comportamento da fratura do Ni<sub>3</sub>Al contendo 24 at% de boro.<sup>14</sup>

Assim, materiais dúcteis foram obtidos por diversas técnicas como:

metalurgia convencional (lingotamento e tratamento termo-mecânico), metalurgia do pó e solidificação rápida. O processamento por solidificação rápida logo ganhou excelência devido a vários motivos:

- possibilidade de obtenção de novas ligas com propriedades melhoradas;
- rapidez na preparação de espécimes para avaliação preliminar;

c) possibilidade de produzir peças maciças por metalurgia do pó;

A grande desvantagem do processamento por solidificação rápida deve-se ao fato de, pelo menos, uma das dimensões ser extremamente fina, para que haja extração rápida de calor do volume do material. Assim, os produtos de processamento por solidificação rápida pode ser pequenas esferas, fios cilíndricos finos ou tiras. Comumente, quando esses produtos são tiras, esses passam por um processo de Trituração e, subsequentemente, são processados por metalurgia do pó.

Assim, é necessário que se saiba como um material no estado metaestável, por exemplo solidificado rapidamente, se comportará durante o estágio de sinterização.

Neste estágio, podem ocorrer alterações estruturais para diminuir a energia livre da fase ordenada. Isso é facilmente conseguido diminuindo-se a energia livre devido a formação de contornos de grão e aumentando-se o grau de ordem dentro dos grãos. Esses dois procedimentos são conhecidos como crescimento de grão e ordenação, respectivamente.

As propriedades em alta temperatura de materiais estruturais intermetálicos são diretamente controladas pelas características da ordem atômica e pela mobilidade atômica devida a difusão. Em estruturas L1<sub>2</sub>, como a do Ni<sub>3</sub>Al, a temperatura de transição ordem-desordem, chamada de T<sub>C</sub>, é próxima ou acima da temperatura de fusão. Entretanto, mudanças na ordem à longa distância em função do tratamento térmico das ligas como produzidas podem ser observados em vários trabalhos.

Baker et al <sup>5</sup> estudaram pós solidificados rapidamente de Ni<sub>3</sub>Al verificando que o grau de ordem,  $\eta$ , determinado a partir da razão entre a intensidade integrada entre os picos de superestrutura e os fundamentais, foi de 0,55. Esse valor também foi encontrado por Lima <sup>4</sup> para ligas levemente enriquecidas em Al. Esse resultado indica que o processamento por solidificação rápida promove certa desordem, associada a armadilhamento de átomos ("trapping") em anti-sítios na rede cristalina <sup>6</sup>. Tratamentos térmicos subsequentes realizados por

Baker<sup>5</sup> e Lima<sup>4</sup> mostraram a tendência das linhas da superestrutura de crescer, indicando aumento da ordem por rearranjo atômico.

Dimitrov et al<sup>7</sup> estudaram a ordenação em ligas de Ni<sub>3</sub>Al tratadas termicamente através de medidas da resistividade elétrica criogênica. Estes autores observaram uma transição na resistividade, e no grau de ordem, em ligas tratadas termicamente a cerca de 900 °C por 40 minutos.

### 1.1.2- O Sistema Ni-Al

O diagrama de fases Ni-Al consiste de duas soluções terminais com estrutura cristalina A1 (CFC), e de fases intermetálicas: Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ni e Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, conforme representado na figura 5<sup>8</sup>. A tabela I apresenta as reações que ocorrem nesse diagrama, e na tabela II estão relacionadas as fases deste diagrama com suas composições e estrutura cristalina.

**Tabela I:** Principais reações no sistema Ni-Al.<sup>8</sup>

Reação	Tipo de reação	Temperatura
L → Al	Fusão	660.452
L → NiAl <sub>3</sub> + ( Al)	Eutética	639.9
L + Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> → NiAl <sub>3</sub>	Perítetica	854
L +NiAl → Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Perítetica	1133
L → NiAl	Congruente	1638
NiAl + Ni <sub>3</sub> Al → Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Peritetóide	700
L + NiAl → Ni <sub>3</sub> Al	Perítetica	1395
L → (Ni) + Ni <sub>3</sub> Al	Eutética	1385
L → Ni	Fusão	1455

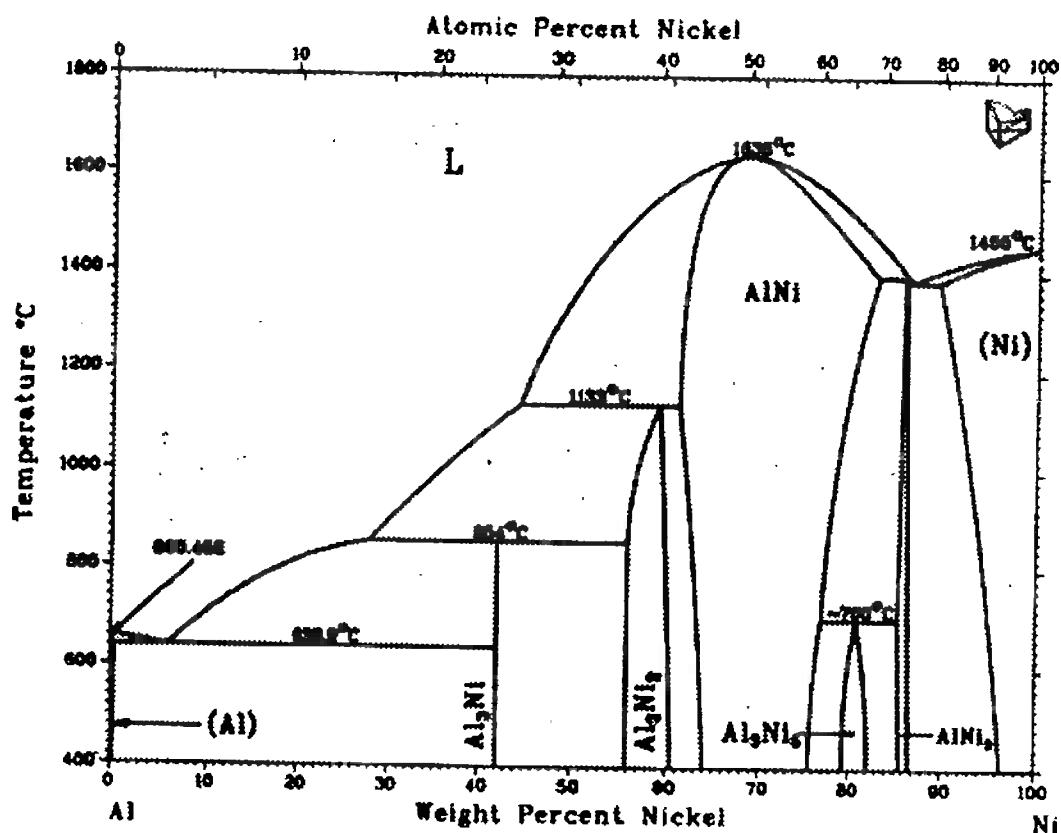


Figura 5: Diagrama de fases Ni-Al.<sup>8</sup>

Tabela II: Fases com respectivas composições e estruturas cristalinas no sistema Ni-Al.<sup>8</sup>

Fase	Composição (at % Ni)	Estrutura Cristalina
(Al)	0 a 0.11	A1
NiAl <sub>3</sub>	25	D0 <sub>11</sub>
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	36.8 a 41.5	D5 <sub>13</sub>
NiAl	42 a 69.2	B2
Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	64 a 68	....
Ni <sub>3</sub> Al	73 a 76	L1 <sub>2</sub>
(Ni)	78.8 a 100	A1

A fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> foi recentemente confirmada, utilizando-se métodos de difração de raio-X, microscopia ótica e eletrônica. Há também uma fase metaestável ordenada  $\beta'$ , que é obtida de ligas a partir de 64 at % de Ni resfriadas rapidamente, chegou-se a uma estrutura complexa, com agulhas de diferentes orientações cristalográficas. Estudos posteriores realizados com difração de raios-X constataram regiões com super-reticulado de Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> em martensita NiAl.

Neste trabalho nos interessa a parte do diagrama rica em níquel. Nessa região estão presentes as seguintes fases: Ni ( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), NiAl ( $\beta$ ), e Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>.

A metade rica em níquel do diagrama de equilíbrio, se caracteriza pela presença das reações peritética, formadora da fase Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), e eutética onde há a formação das fases Ni ( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ), conforme figura 6, sendo esta, a versão mais aceita deste campo do diagrama de equilíbrio Ni-Al. Dessa forma, as reações ficam:

- (a) L +  $\beta$  (Ni Al)  $\rightarrow$   $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) peritético
- (b) L  $\rightarrow$   $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) +  $\gamma$  (Ni) eutético

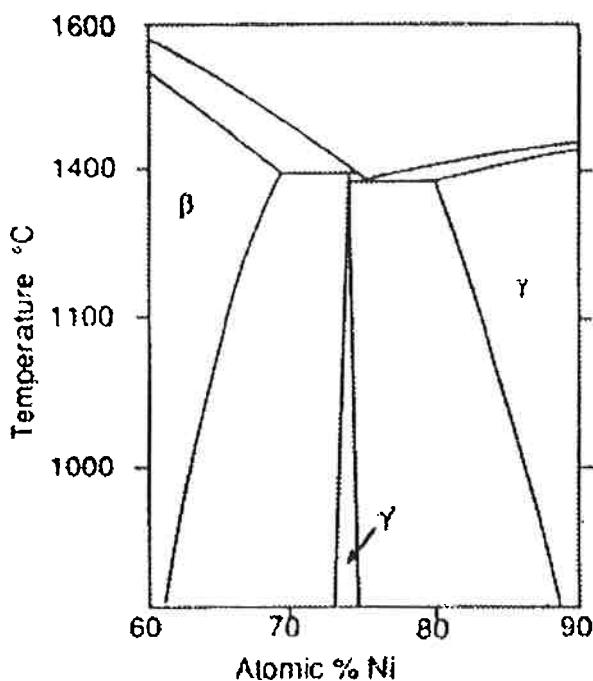


Figura 6: Região rica em Ni do sistema Ni-Al.<sup>10</sup>

### 1.1.3- Grau de ordem e reações ordem-desordem

O estado ordenado, conforme explicado anteriormente, é encontrado nas ligas, somente em temperaturas abaixo da temperatura crítica de ordenação ( $T_c$ ). Assim, pode-se definir uma relação denominada "ordem à longa distância", que determina a probabilidade de ocupação de determinada espécie atômica, em um sítio específico da estrutura cristalina, conforme a seguinte equação:

$$\eta = r_A^\alpha \cdot x_A / 1 - x_A$$

onde:

$\eta$  = grau de ordem à longa distância;

$r_A^\alpha$  = probabilidade dos sítios de  $\alpha$  estarem ocupados por átomos de A em uma determinada temperatura;

$x_A$  = fração de átomos de A.

O grau de ordem varia de  $\eta=0$  para o estado de total desordem, até  $\eta=1$  para o estado de total ordem, sendo o estado de ordem máximo obtido na composição estequiométrica, já que nessa composição, o número de átomos de um determinado tipo é igual ao número de sítios destinados ao mesmo. Fora da composição estequiométrica, observa-se que um certo tipo de átomo está em excesso, havendo portanto, falta de sítios destinados a esses átomos, que então passarão a ocupar sítios destinados à átomos de outro tipos, provocando a quebra da periodicidade atômica ao longo do reticulado. Conclui-se dessa forma, que o grau de ordem máximo que pode ser atingido por uma liga depende de sua composição química sendo definido como:

$$\eta_{MAX} = X_A / \phi_A$$

onde:

$\phi_A$  = concentração de sítios destinados aos átomos A

Mesmo em ligas cujo grau de ordem à longa distância é baixo, pode-se encontrar um certo padrão entre as ligações das espécies atômicas, o que permite determinar outro parâmetro, dessa vez levando em consideração, a

ordem local dos átomos. Esse parâmetro se denomina ordem à curta distância, que é dado pela expressão:

$$\sigma = (q - q_D) / (q_0 - q_D)$$

onde:

$\sigma$  = grau de ordem à curta distância;

$q$  = número de ligações possíveis, com átomos de tipo diferente, a uma determinada temperatura;

$q_0$  e  $q_D$  = número possível de ligações com átomos estranhos no estado ordenado e desordenado.

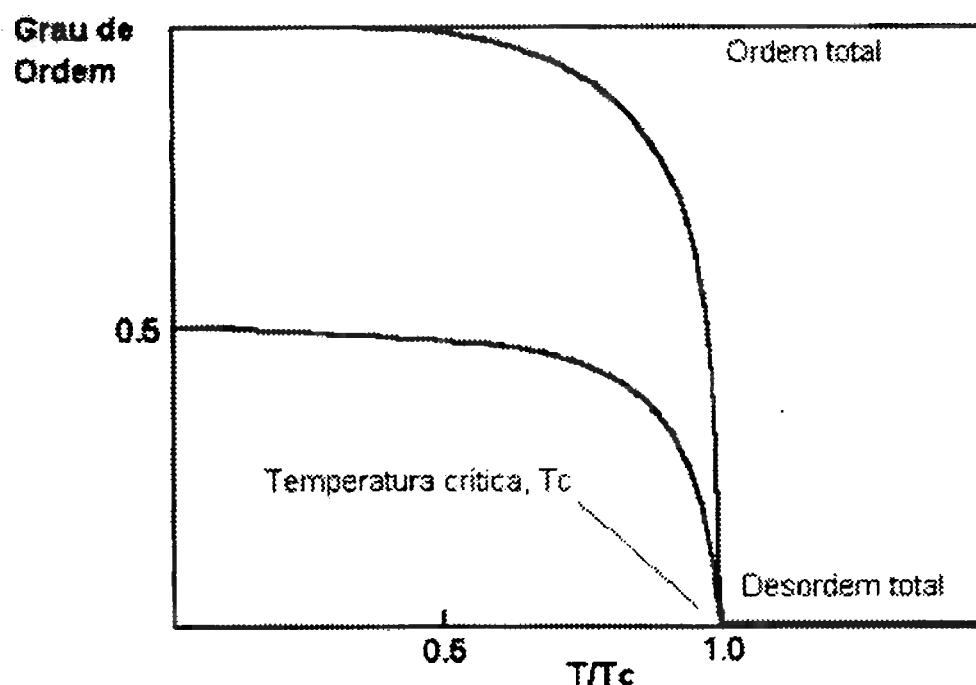
Neste caso, também o grau de ordem à curta distância varia de  $\sigma = 1$  para total ordem e  $\sigma = 0$  para a total desordem.<sup>11</sup>

Com o aumento da temperatura, o grau de ordem cai progressivamente, devido ao aumento da mobilidade atômica, até atingir a temperatura crítica, onde o grau de ordem é zero. Essa reação, denominada reação ordem-desordem, pode ocorrer de duas formas:

- No primeiro tipo, durante o aquecimento, o grau de ordem cai continuamente até  $T_c$ , deixando a estrutura totalmente desordenada. Esse tipo de reação, é denominada reação de segunda ordem, ocorrendo nas ligas CuZn.

- No segundo tipo, observa-se que com o aquecimento, o grau de ordem varia muito pouco até  $T_c$ , quando essa temperatura é atingida, o grau de ordem cai abruptamente a zero. Essa reação é denominada reação de primeira ordem. As transformações de primeira ordem ocorrem na liga Ni<sub>3</sub>Al, sendo geralmente observadas em estruturas CFC e em ligas que apresentam altas temperaturas de transformação ordem-desordem.

Estes dois tipos de reações estão apresentadas na figura 7:



**Figura 7:** Variação do grau de ordem nas transformações ordem-desordem de primeira e segunda ordem.<sup>11</sup>

Cahn et al.<sup>12</sup> determinaram a temperatura de transformação ordem-desordem das ligas Ni<sub>3</sub>Al. Foi observado, por microscopia eletrônica de transmissão, que algumas composições obtidas por solidificação direcional, não apresentavam contornos de anti-fase, a ausência desses contornos levou à hipótese de que a liga, em certas composições, solidifica ordenada, ou seja,  $T_c$  estaria acima da temperatura de fusão do material, neste caso, a temperatura de ordenação congruente na composição estequiométrica foi determinada como sendo de 1583°C, estando acima da temperatura de fusão do material que é de 1390°C.

#### 1.1.4- Endurecimento por Solução Sólida

O Ni<sub>3</sub>Al dopado com B, serve como uma base para projeto de materiais resistentes e dúteis para usos estruturais. O alumineto é capaz de ser endurecido por solução sólida, pois este pode dissolver substanciais adições de elementos de liga sem perder a ordem a longa distância.

Novas ligas de Ni<sub>3</sub>Al foram criadas com a adição de elementos de liga como Cr, Fe, Zr e Mo. Esses elementos conferem propriedades que permitem o

processamento para a manufatura de peças. A adição de Zr no intermetálico cristalino auxilia na melhoria da resistência à alta temperatura através do efeito endurecedor por solução sólida, e com controlada microadições de boro, aumenta a coesão do contorno de grão, ajudando na melhoria da dutilidade à temperatura ambiente.<sup>13</sup>

Um estudo <sup>2</sup> mostra os domos de solubilidade da fase ternária Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>), a 1000°C, para vários elementos de liga. Os elementos que dissolvem substancialmente no Ni<sub>3</sub>Al podem ser divididos em três grupos (figura 8). O primeiro grupo inclue o Si, Ge, Ti, Va e Hf, os quais substituem quase que exclusivamente os sítios do subreticulado do Al. O segundo grupo constitui-se do Cu, Co e Pt substituindo os sítios do Ni. O terceiro grupo que inclue elementos como o Fe, Mn e Cr substituem os sítios tanto do Al quanto do Ni. Guard e Westbrook sugeriram primeiramente que a estrutura eletrônica (isto é, a posição dos elementos da tabela periódica) mais que o fator do tamanho atômico dos átomos , tem um papel dominante no comportamento substitucional. A extensão da solução sólida no Ni<sub>3</sub>Al, no entanto, é controlada pela diferença do tamanho atômico, e pela diferença nas entalpias de formação entre o Ni<sub>3</sub>Al e o Ni<sub>3</sub>X. O endurecimento a temperatura ambiente do Ni<sub>3</sub>Al depende do comportamento substitucional dos elementos de liga, diferença do tamanho atômico e do grau de não estequiometria da liga.

Uma revisão das propriedades mecânicas do Ni<sub>3</sub>Al indicaram que este pode ser endurecido mais efetivamente pelos elementos substitucionais dos sítios do Al e, em um menor grau pelos elementos substitucionais do Ni, ou em ambos os sítios. Adicionalmente, o endurecimento é mais pronunciado para ligas estequiométricas e ligas ricas em Al, e é menos pronunciada para ligas ricas em Ni. O endurecimento por solução sólida é bastante complexo a temperaturas elevadas. Os efeitos do endurecimento dependem fortemente da orientação do cristal e da temperatura do teste, os quais não podem ser explicados pelos modelos clássicos de solução sólida desenvolvidos baseando-se na interação elástica entre as discordâncias e os defeitos de simetria. Por exemplo, o Hf mostra-se mais efetivo no endurecimento a 850°C do que a temperatura ambiente. Estas observações sugerem que este endurecimento não comum é

relacionado com o fato do soluto afetar o ancoramento do processo de escorregamento com desvio ("cross slip") que ocorre a altas temperaturas. O Hf e o Zr são mais efetivos no endurecimento do Ni<sub>3</sub>Al a temperaturas elevadas.<sup>2</sup>

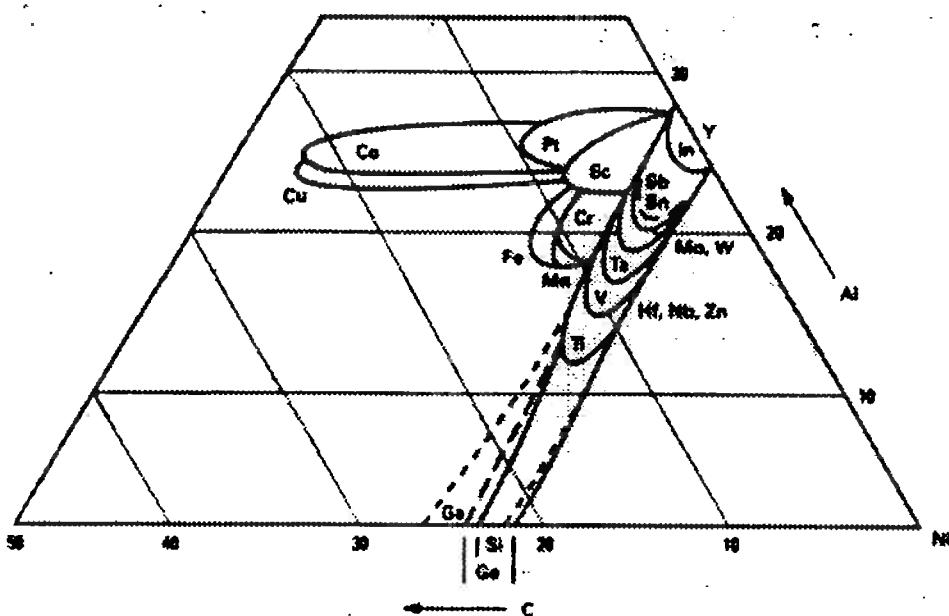


Figura 8: Representação esquemática dos domos de solubilidade da fase ternaria Ni<sub>3</sub>Al a 1000°C.<sup>2</sup>

### 1.1.5- Propriedades Mecânicas

O estudo da dutilidade e resistência do Ni<sub>3</sub>Al levou ao desenvolvimento de ligas dúcteis de alumínio de níquel para aplicações estruturais. Estas ligas usualmente possuem Hf, Zr, Ta e Mo a níveis de até 5% em peso para o aumento de resistência do contorno de grão e aumento da dutilidade a temperaturas elevadas, além de até 10% em peso de Cr para aumento da dutilidade a temperaturas intermediárias (400 a 900 °C). Boro a níveis menores que 500 ppm é adicionado para aumento da resistência do contorno de grão e aumentar a dutilidade a temperatura ambiente. O limite de escoamento do Ni<sub>3</sub>Al bruto de fusão, é mais resistente que a liga a base de níquel IN-713C a temperaturas até 700°C. As ligas Ni<sub>3</sub>Al contendo Cr geralmente possuem 5 a 15% de fase desordenada ( $\gamma$ ), sendo que esta quantidade é função da concentração de Al.

As propriedades de fluência são função da tensão, temperatura e composição. Adições de Hf e Zr são mais efetivas na melhoria das propriedades

de resistência a fluência. O tamanho de grão é também um fator importante, as ligas de Ni<sub>3</sub>Al possuem melhor resistência a fluência para tamanhos de grão grosseiros (como por exemplo no estado bruto de fusão) do que finos. Assim para aplicações onde a resistência a fluência é importante deseja-se obter grãos grosseiros para temperaturas acima de 700°C.

Em geral, a resistência a fluência das ligas de Ni<sub>3</sub>Al é comparável àquelas da maior parte das superligas a base de níquel, mas não tão boas quanto algumas apresentadas por monocristais avançados de superligas a base de níquel como os utilizados em palhetas de turbinas a jato.

As propriedades de fadiga das ligas de Ni<sub>3</sub>Al são substancialmente melhores do que a das superligas a base de Ni quando testadas abaixo da faixa de dutilidade mínima. A boa resistência a fadiga do Ni<sub>3</sub>Al e de outras ligas intermetálicas ordenadas é atribuída a um escorregamento planar fino e a estrutura de discordâncias do super reticulado. Fragilização dinâmica em meios oxidantes reduz severamente a resistência a fadiga do Ni<sub>3</sub>Al a temperaturas acima de 500°C, no entanto, este problema pode ser amenizado por uma adição moderada de cromo (por exemplo 8% em peso).<sup>2</sup>

#### **1.1.6- Processamento e Fabricação**

As características únicas de resistência e dutilidade das ligas de Ni<sub>3</sub>Al apresentam grande perspectiva de processamento. Estas ligas apresentam excelente dutilidade a temperatura ambiente, mas sua dutilidade a quente é sensível a temperatura de teste, tamanho de grão e composição da liga.

As técnicas convencionais de fabricação (tais como laminação a quente de grandes lingotes), não são efetivas, pois as regiões próximas a superfície resfriam para a faixa de dutilidade mínima o que leva a formação de grandes trincas intergranulares superficiais. O forjamento isotérmico oferece excelentes possibilidades de fabricação, pois estas ligas exibem um comportamento superplástico acima de 1000°C. O forjamento convencional a quente é possível para ligas de tamanho de grão fino contendo menos 0,3% em átomos de Hf ou Zr. A fabricação por trabalho é efetivo se o material pode ser fundido na forma de chapa ou barra as quais podem ser posteriormente deformadas a frio sem a

necessidade de repetidos tratamentos de recristalização. As ligas no estado bruto de fusão possuem excelente dutilidade e encontra-se no estado pronto para fabricação do material trabalhado por deformação a frio.

A extrusão a quente de materiais de metalurgia do pó é outro meio efetivo de fabricação de ligas de Ni<sub>3</sub>Al.

### **1.1.7- Aplicações estruturais**

Embora as propriedades das ligas de Ni<sub>3</sub>Al aproximem-se das superligas, as ligas de Ni<sub>3</sub>Al não apresentam possibilidade de deslocar o uso das superligas para aplicações em motores aeronáuticos. A oportunidade de uso reside na melhoria das propriedades das ligas de Ni<sub>3</sub>Al contendo uma segunda fase. Adicionalmente, as ligas a base de Ni<sub>3</sub>Al podem prover uma excelente matriz para o desenvolvimento de compósitos. As aplicações potenciais (e propriedades a serem exploradas) incluem:

- turbinas a gás, água e vapor (excelente resistência a cavitação, erosão e oxidação);
- parafusos de aeronaves (baixa densidade e facilidade para atingir a resistência desejada);
- turbinas automotivas (alta resistência a fadiga e baixa densidade);
- pistões e válvulas (resistência ao desgaste e capacidade de desenvolver uma barreira térmica por tratamento de oxidação a alta temperatura);
- juntas de expansão para uso em ambientes corrosivos (boa resistência a corrosão em meio aquoso);
- ferramentas (resistência a alta temperatura e resistência ao desgaste desenvolvida por uma pré-oxidação);
- moldes permanentes (habilidade de desenvolver uma barreira térmica por oxidação a alta temperatura).<sup>2</sup>

## **1.2 Recristalização**

### **1.2.1- O Estado encruado**

Ao ser deformado a frio, um metal armazena em sua estrutura de 2 a 10% da energia utilizada na deformação. No estado encruado, a energia armazenada corresponde às energias dos defeitos cristalinos criados pela deformação, sendo esses defeitos principalmente discordâncias<sup>15,16,17</sup>.

Todos os metais, portanto, têm durante a deformação a frio, o número de discordâncias aumentado, porém a quantidade e a distribuição dessas discordâncias em suas estruturas variam de caso para caso, ou seja, os valores de energia armazenada dependem de vários fatores tais como: estrutura cristalina do metal; temperatura, quantidade e velocidade de deformação; pureza do metal e sua energia de defeito de empilhamento (EDE).

A energia de defeito de empilhamento nos fornece uma idéia da proximidade que existe entre as discordâncias parciais na estrutura de um metal (quanto menor a EDE, maior a separação entre as parciais).

Deste modo, nos metais com baixa energia de defeito de empilhamento, as discordâncias se dissociam em parciais distantes, dificultando os fenômenos de escorregamento com desvio ("cross-slip") e escalada ("climb"), reduzindo a sua mobilidade. Isto resulta em uma distribuição planar de discordâncias na microestrutura.

Nos metais com alta EDE, cujas discordâncias encontram-se dissociadas em parciais mais próximas, os fenômenos de escorregamento com desvio e escalada são facilitados, e então, a maior mobilidade de discordâncias proporciona à microestrutura uma distribuição heterogênea de discordâncias, formando um arranjo celular, que é energeticamente mais favorável que a distribuição planar.

Desta forma, conclui-se que, a energia armazenada nos metais com alta EDE é menor que a energia armazenada nos metais com baixa EDE, para um mesmo grau de deformação a frio e mantidas as outras variáveis constantes,

pois na situação de maior mobilidade, a ocorrência de aniquilação e rearranjo de discordâncias é mais frequente.

A temperatura de deformação também influí nos valores de energia armazenada na deformação, pois sua diminuição além de diminuir a mobilidade de discordâncias, pode também ocasionar a diminuição da energia de defeito de falha de empilhamento, sendo o mesmo efeito ocasionado pelo aumento da velocidade de deformação, mas em grau menor.

A presença de átomos de soluto provoca um aumento da densidade de discordâncias e consequentemente da energia armazenada na deformação, já que ocorre uma diminuição da mobilidade das discordâncias devido à sua interação com os átomos de soluto, favorecendo a distribuição planar de discordâncias<sup>15,16,17</sup>.

A importância de se estudar o estado encruado, está no fato de que a energia armazenada durante a deformação a frio na forma de defeitos, será no posterior tratamento de recozimento, o potencial termodinâmico para o desenvolvimento da recristalização.

### **1.2.2- Heterogeneidades de deformação na microestrutura**

A distribuição de defeitos cristalinos em um metal encruado é bastante heterogênea, sendo as principais heterogeneidades de deformação as seguintes: bandas de transição, bandas de cisalhamento, e as macias de deformação. Estas heterogeneidades serão locais preferenciais para o início da recristalização.

As bandas de transição, também chamadas bandas de deformação ou microbandas, se formam entre duas regiões de um grão que sofreram diferentes rotações durante a deformação, devido à utilização de diferentes sistemas de escorregamento. A banda de transição é portanto, a fronteira entre duas regiões adjacentes com alto grau de desorientação dentro de um grão<sup>16</sup>.

As células de deformação dentro da banda de transição são menores e mais alongadas. As bandas de transição estão confinadas no interior dos grãos, não ultrapassando os seus contornos. Como o início da recristalização está

associado às altas diferenças de orientação localizadas no reticulado, as bandas de transição são locais preferenciais para início da recristalização.

As bandas de cisalhamento, diferentemente das bandas de transição, atravessam os contornos de grão. Elas formam-se após altos graus de deformação em razão da concentração de escorregamento em planos orientados favoravelmente. As bandas de cisalhamento também são heterogeneidades importantes no início da recristalização. Sua ocorrência está associada com metais altamente deformados a frio, com metais com tamanho de grão grosso e deformações com predominância de componentes de compressão.

A maiação mecânica é uma maneira alternativa de deformação plástica. Ela ocorre em situações em que a deformação plástica por deslizamento de planos se torna difícil, tais como em materiais com estrutura cristalina que apresenta poucos sistemas de escorregamento ou durante a deformação plástica em baixas temperaturas ou em altas velocidades de deformação. As maclas de deformação são heterogeneidades que também desempenham um papel importante no início da recristalização. As maclas de deformação são formadas principalmente em metais com estrutura hexagonal compacta (HC), eventualmente em metais com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e mais raramente em metais de estrutura cúbica de faces centradas (CFC).

A EDE apresenta uma influência clara na maiação mecânica de metais com estrutura cúbica. Com a diminuição da EDE ocorre uma crescente diminuição da mobilidade das discordâncias, desfavorecendo a deformação por escorregamento e favorecendo a maiação. A energia de contorno de macla também é diminuída com o abaixamento da EDE, o que implica em menor gasto energético para a formação de maclas e, portanto, maior facilidade de ocorrência de maiação mecânica<sup>16,17</sup>.

### **1.2.3- Início da recristalização**

A recristalização pode ser tratada como uma transformação de fase que se dá por nucleação e crescimento.

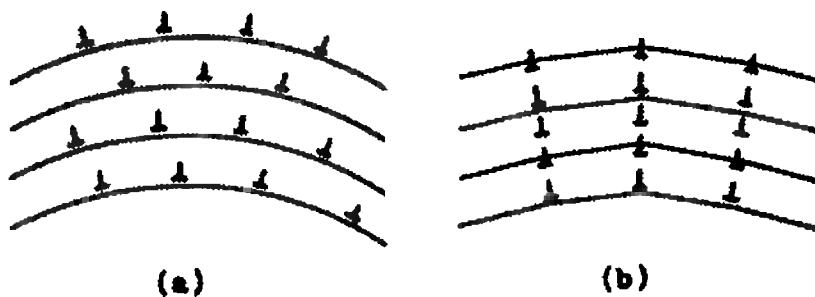
Quando um metal é deformado a frio e sofre um posterior recocimento, ocorrem mudanças microestruturais no sentido de diminuir a energia armazenada na deformação. As principais mudanças microestruturais são as seguintes:

- (a) reação entre defeitos puntiformes levando a uma diminuição da quantidade dos mesmos;
- (b) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias;
- (c) rearranjo de discordâncias de modo a formar configurações de menor energia, como por exemplo, contornos de baixo ângulo;
- (d) formação de contornos de alto ângulo;
- (e) absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração, e
- (f) redução da área total de contornos de grão.

Os processos (a),(b),(c),e (d) são definidos como recuperação e os processos (e) e (f) são definidos como recristalização e crescimento de grão, respectivamente. As mudanças microestruturais ocorridas na recuperação levam a uma restauração parcial das propriedades do material.

#### **1.2.4- Poligonização**

Dos processos de recuperação, este é o que ocorre em temperaturas mais altas, onde durante o aquecimento do metal que foi deformado plasticamente, ocorre o reagrupamento das discordâncias e a aniquilação de discordâncias de sinais opostos. As discordâncias de mesmo sinal movimentam-se nos planos de escorregamento e sofrem escalada, agrupando-se em subcontornos, e assim, minimizando os seus campos de tensão elástica. O mecanismo de poligonização é representado na figura 12.



**Figura 12:** Representação esquemática do processo de poligonização. (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão. (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento.<sup>15,16,17</sup>

### 1.2.5- Recristalização

A recristalização pode ser definida como a eliminação de defeitos cristalinos através da migração de contornos de grande ângulo. Cronologicamente, esse estágio se situa após a poligonização. A cinética de recristalização pode ser descrita por uma curva do tipo sigmoidal como mostrado na figura 13, que relaciona fração recristalizada e tempo de recozimento. Esse tipo de cinética foi inicialmente estudada de uma maneira genérica por Avrami e depois utilizada em metalurgia física por Johnson e Mehl.

Para recozimentos isotérmicos, a curva abaixo pode ser descrita pela equação geral:

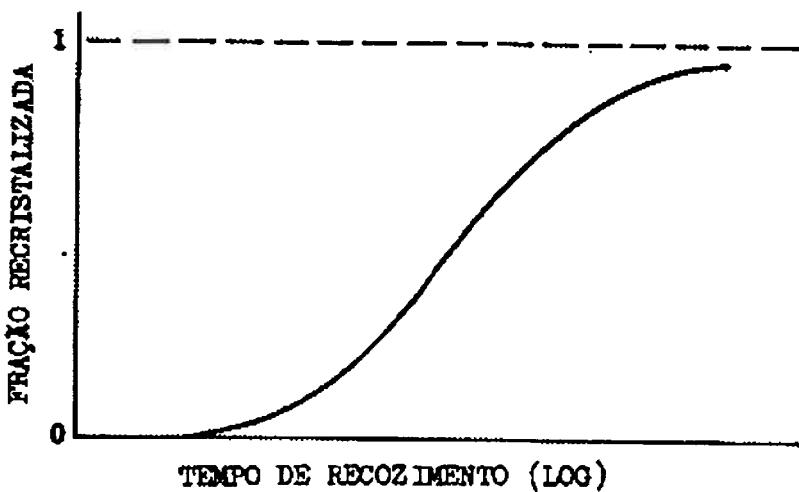
$$X = 1 - \exp(-B \cdot t^n)$$

onde:

X = fração recristalizada;

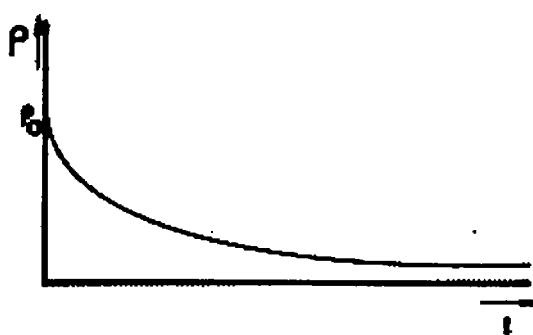
t = tempo de recozimento;

B, n = coeficientes dependentes da temperatura e do material.



**Figura 13:** Cinética de recristalização representada pela curva de fração recristalizada (X) em função do tempo de recozimento.<sup>15</sup>

Sabe-se que o principal potencial termodinâmico para a recristalização primária (densidade de discordâncias), decresce com o decorrer do tempo de recozimento, devido à ocorrência de recuperação nas regiões não recristalizadas, conforme pode ser observado na figura 14. Esse efeito é mais acentuado para metais com alta energia de defeito de empilhamento, devido à facilidade de ocorrência de recuperação nestes metais, e portanto pode influenciar a cinética de recristalização.



**Figura 14:** Cinética de recuperação de um metal encruado.<sup>16</sup>

### 1.2.6- Nucleação

Os mecanismos de rearranjo de discordâncias de modo a formar uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo, com alta

mobilidade e portanto, capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada, são definidos como nucleação da recristalização.

Os modelos de nucleação da recristalização são os seguintes:

- migração de contornos de alto ângulo pré existentes induzido por deformação

Este mecanismo envolve a migração de um contorno de grão pré-existente para o interior de um grão mais deformado. A condição para que o processo possa ocorrer é o balanço energético favorável entre a redução da energia armazenada devido a eliminação de defeitos e o aumento da superfície total do contorno de grão devido ao "embarrigamento".

O requisito básico para a ocorrência desse mecanismo é a existência de grandes diferenças de deformação entre grãos vizinhos. Tais diferenças de deformação são frequentes quando o material está pouco deformado, não existindo na microestrutura heterogeneidades como bandas de transição que seriam sítios preferenciais de nucleação. O mecanismo em questão é dominante para deformações de até 40%.

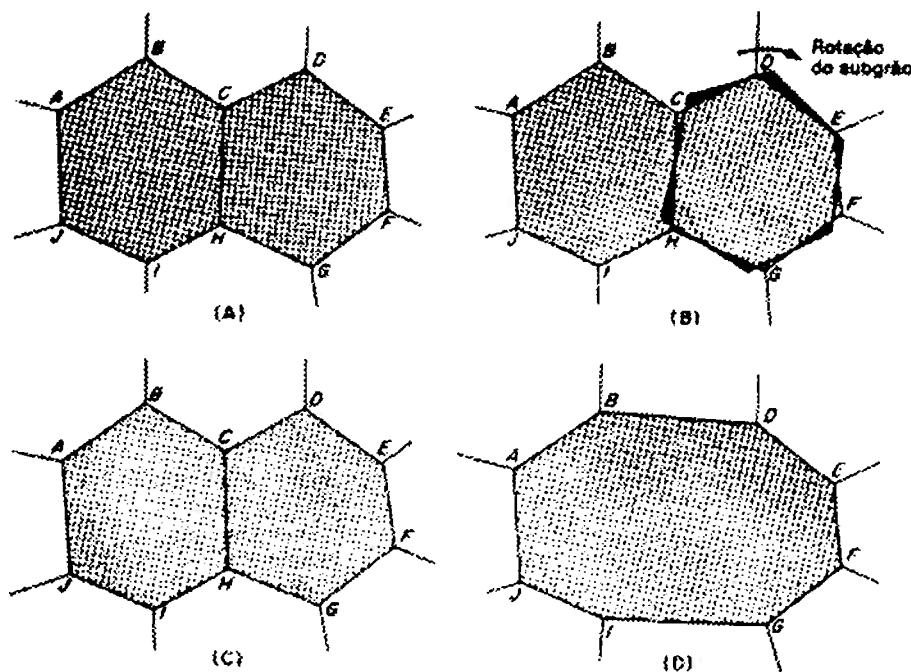
- nucleação por migração de contornos de baixo ângulo (subcontornos)

O modelo é baseado no fenômeno de poligonização onde são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por subcontornos. Uma vez formado o subgrão, este é capaz de crescer sobre os seus vizinhos por migração de seus subcontornos assistida termicamente. Dessa forma, ocorrerá uma diminuição da energia armazenada pela eliminação e rearranjo de defeitos da microestrutura. O subcontorno em migração absorve discordâncias, aumentando sua diferença de orientação, sua energia e sua mobilidade até que se transforma em um contorno de alto ângulo, caracterizando a nucleação.

Esse mecanismo parece estar associado a altas deformações, a distribuições largas de tamanho de subgrão, a temperaturas de recozimento relativamente altas e a metais de baixa EDE.

- nucleação por coalescimento de subgrãos

Este mecanismo consiste em coalescimento de dois subgrãos vizinhos, o que equivale a uma rotação, tornando seus reticulados cristalinos coincidentes (figura15).



**Figura 15:** Coalescimento de dois subgrãos por “rotação” de um deles. (a) Estrutura original antes do coalescimento. (b) Rotação do subgrão CDEFGH. (c) Estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento. (d) Estrutura final após alguma migração de subcontorno.<sup>17</sup>

O coalescimento é um mecanismo que promove crescimento de subgrão, eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada), e alteração das diferenças de orientação entre o grupo que sofreu coalescimento e os subgrãos vizinhos. O aumento dessas diferenças de orientação leva ao aparecimento de um contorno de grande ângulo capaz de migrar com alta velocidade, constituindo um núcleo de recristalização.

Este mecanismo, parece estar associado à bandas de transição, a distribuições largas de diferenças de orientação entre subgrãos, a deformações moderadas, a regiões vizinhas a contornos de grão, a temperaturas de recocimento relativamente baixas e a metais com alta EDE<sup>15,16</sup>.

As heterogeneidades de deformação são regiões que contém grande quantidade de defeitos cristalinos e distorções no reticulado e são locais

preferenciais para a ocorrência da nucleação da recristalização. Nos metais em que ocorrem a formação de macelas mecânicas e bandas de transição e cisalhamento, a nucleação ocorrerá inicialmente nas intersecções dessas heterogeneidades ou junto a elas.

#### **1.2.7- Crescimento das regiões recristalizadas**

A recristalização pode ser definida como a eliminação de defeitos cristalinos através da migração de contornos de alto ângulo. O principal potencial termodinâmico para que a recristalização ocorra é a energia armazenada na deformação. Quando há a formação de uma região livre de defeitos circundada por um contorno de alto ângulo, a recristalização prossegue por crescimento desse núcleo sobre a matriz encruada, até que os grãos recristalizados se toquem mutuamente. A recristalização primária termina quando as frentes de reação se encontram. Como a distribuição das regiões recristalizadas é geralmente heterogênea, as frentes de reação começam a tocar-se mutuamente já para baixas frações volumétricas recristalizadas.

A velocidade de migração varia com o ângulo de desorientação (diferença de orientação entre dois grãos). Para diferenças de orientação de poucos graus (subcontornos de grão, por exemplo), a mobilidade pode aumentar ou diminuir com o aumento do ângulo de desorientação  $\theta$ , a energia de ativação para migração de contornos de pequeno ângulo sugere que o processo seja controlado pelo mecanismo de escalada de discordâncias.

A partir de diferenças de orientação de 15°, a mobilidade aumenta com  $\theta$  e a energia de ativação para migração de contornos de alto ângulo sugere que a movimentação desses contornos é controlada pela transferência de átomos através do contorno em migração.<sup>15,16</sup>

#### **1.2.8- Crescimento de grão**

Quando a recristalização se completa, a estrutura de grãos recristalizados ainda não é a mais estável. A quantidade de contornos passa a atuar como potencial termodinâmico para o crescimento de grão de modo a diminuir a área

total desses contornos. Assim como a recristalização primária, o crescimento de grão é assistido por ativação térmica. No entanto, o potencial termodinâmico para o crescimento de grão é cerca de duas ordens de grandeza menor que o potencial termodinâmico para a recristalização primária.

O crescimento de grão é definido como o crescimento de determinados grãos às custas de outros de modo a diminuir a área total de contornos. A diferença de energia dos contornos de dois grãos vizinhos de tamanhos diferentes representa o potencial termodinâmico local para o crescimento de grão, esse potencial termodinâmico aumenta com a diferença de tamanho entre os grãos.

Quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a grande maioria com um diâmetro próximo a um diâmetro médio, define-se o fenômeno como crescimento normal de grãos ou simplesmente crescimento de grão. Outra possibilidade, seria o crescimento preferencial de alguns grãos, levando a uma distribuição estatística bimodal de tamanho de grão. Este processo é conhecido como crescimento anormal de grão ou recristalização secundária.

A forma dos grãos é controlada por um compromisso entre o equilíbrio de tensões e os requisitos geométricos necessários para o total preenchimento do espaço. Em análise bidimensional, a situação de equilíbrio consiste em grãos de seis lados formando ângulo de 120°.

A curvatura dos contornos de grão leva a uma diferença de potencial químico, promovendo a migração de átomos através dos contornos de grão, esses contornos se movem na direção de seu centro de curvatura através de um fluxo de átomos no sentido oposto, o que na recristalização se dá de maneira oposta, pois os contornos de grão na recristalização, migram no sentido oposto ao seu centro de curvatura e com velocidade maior do que durante o crescimento de grão<sup>15,16</sup>.

A cinética de crescimento normal de grão foi obtida empiricamente a partir de observações experimentais, e segue a seguinte equação:

$$D - D_0 = K * t^n$$

onde:

D = diâmetro médio dos grãos no instante t;

D<sub>0</sub> = diâmetro médio inicial dos grãos;

K e n = constantes dependentes do material e da temperatura;

t = tempo de recozimento.

### 1.2.9- Recristalização secundária

Quando a recristalização primária termina, o crescimento normal de grão subsequente pode ser interrompido pelo crescimento exagerado de determinados grãos que englobam os que permanecem com seu tamanho aproximadamente constante. Este fenômeno é chamado de recristalização secundária e está associado a fatores que limitam o crescimento normal de grão, tais como: dispersão de precipitados, textura preferencial forte ou limitações impostas pela espessura da amostra.

A cinética de recristalização secundária, também obedece uma equação do tipo:

$$X = 1 - \exp(-A \cdot t^n)$$

onde:

X = fração volumétrica de grãos secundários;

t = tempo de recozimento após o término da recristalização primária;

A, K = parâmetros dependentes do material e da temperatura.

Esta equação, também é representada por uma curva do tipo sigmoidal. A similaridade com a cinética de recristalização primária é que deu origem à denominação recristalização secundária.

Em seus estágios intermediários, a recristalização secundária leva a uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, terminando ao final do processo, novamente com uma distribuição normal de grãos.

### 1.3- Recristalização de Ni<sub>3</sub>Al

O interesse no comportamento da recristalização advém do fato de que quase todos os materiais passam por um processo de recristalização durante a fabricação do produto final. Adicionalmente, a recristalização pode ocorrer quando os componentes fabricados estão sujeitos a altas temperaturas de serviço, como no caso das aplicações da liga IC-50.<sup>18</sup>

Gottstein et al.<sup>19</sup> realizaram tratamentos isotérmicos, baseados em uma definição de recristalização após 1 hora, e mostraram que a temperatura de recristalização após 80% de deformação é aproximadamente 625°C ou 0.55T<sub>m</sub>. Este valor é bem alto quando comparado a metais puros ( T<sub>r</sub> = 0.3 T<sub>m</sub> ) ou soluções desordenadas ( T<sub>r</sub> = 0.4 T<sub>m</sub> ), mas comparável ao comportamento de recristalização de outros componentes intermetálicos.

Uma alta temperatura de recristalização indica ou uma baixa taxa de nucleação, ou uma pequena mobilidade do contorno de grão, ou uma forte força de arraste no movimento do contorno de grão, ou ainda uma combinação de todos esses fatores. De acordo com observações reportadas em outros trabalhos<sup>18,21,22</sup>, o processo de nucleação parece não ser substancialmente afetado pela ordenação de longa distância, mas o crescimento sim.

Nada se sabe sobre a mobilidade intrínseca do contorno de grão em componentes intermetálicos, isto é, a influência da ordem à longa distância no movimento do contorno de grão. Hutchinson et al.<sup>20</sup>, concluiram de seus resultados de cinética e textura em Cu<sub>3</sub>Au, que houve uma baixa mobilidade para uma grande quantidade de contornos de grão. Certamente, a estrutura ordenada impõe restrições adicionais no mecanismo atômico de transferência de massa do grão deformado para o grão recristalizado, visto que nem toda posição atômica é equivalente, como são em estruturas desordenadas. Portanto, a distância média por átomo para a migração, torna-se maior em estruturas cristalinas ordenadas, e consequentemente a taxa de migração do contorno de grão será menor do que em arranjos desordenados.

A redução da mobilidade do contorno de grão, poderia também ser causada pela presença do boro, pois sabe-se que este segregá para o contorno

de grão, e poderia ancorar o seu movimento, contudo também foi encontrada baixa cinética de crescimento para o Ni<sub>3</sub>Al sem adição de boro, portanto essa segregação de boro não pode ser a única causa para a redução da taxa de migração de contorno de grão<sup>19,21</sup>. Hutchinson et al.<sup>20</sup>, explicam os seus pareceres assumindo que a energia de ativação para a migração de contornos de alto ângulo é muito alta em estruturas ordenadas, tanto que o começo da recristalização se dá pelo movimento de contornos de baixo ângulo.

O desenvolvimento da microestrutura durante a laminação é semelhante à de materiais puros com energia de falha de empilhamento intermediária, tal como o Cu<sup>18,19,21</sup>. Os grãos inicialmente equiaxiais tornam-se “empanqueados” para baixas deformações (aproximadamente 20% de laminação), desenvolve regiões não homogêneas (bandas de cisalhamento) dentro dos grãos, e exibem crescentes formações de bandas de cisalhamento através dos grãos para maiores taxas de deformação (aproximadamente 80%). Não foi observada<sup>19</sup> notável formação de maclas tal como ocorre em metais com baixa energia de empilhamento. A recristalização desenvolve-se totalmente nas bandas de cisalhamento para tempos pequenos tal como 10 minutos a 625°C. Após 55 minutos nesta temperatura a recristalização total é atingida. Houve nucleação preferencial nas heterogeneidades de deformação.<sup>18,19,21,22</sup>

Portanto, com o exposto, concluiram<sup>18,19,21,22</sup> que a cinética de recristalização é lenta, o que foi atribuído mais a reduzida mobilidade dos contornos de grão devido a estrutura ordenada do que a segregação do B nos contornos de grão, gerando consequentemente uma alta temperatura de recristalização. A evolução da microestrutura durante a recristalização é semelhante à dos metais e ligas convencionais. A migração de contornos induzida por deformação domina o processo de recristalização após baixas deformações, e após altas deformações a recristalização ocorre através das heterogeneidades de deformação (bandas de cisalhamento), sendo que o tamanho de grão recristalizado é da ordem de 1μm. O Ni<sub>3</sub>Al possui um alto coeficiente K da relação de Hall-Petch<sup>23</sup>. Os valores de dureza podem, portanto, levarem a interpretações errôneas do desenvolvimento microestrutural,

particularmente na obtenção do estado recristalizado e da temperatura de recristalização.<sup>19</sup>

Ball et al.<sup>22</sup> realizaram um estudo comparativo do efeito da adição de Fe e Zr na recristalização de ligas Ni<sub>3</sub>Al, isto é IC50 e IC15 obtidas por processo de fusão contínua de tiras finas tendo-se como microestrutura inicial duas fases:  $\gamma/\gamma'$  e  $\gamma'$  com grãos equiaxiais, onde predominava a fase ordenada  $\gamma'$  e onde a fase  $\gamma$  encontrava-se extremamente não homogeneamente distribuída dentro da matriz de  $\gamma'$  e, preferencialmente ao longo dos contornos de grão.

Após deformação por laminação a frio obteve-se<sup>22</sup> uma alta densidade de bandas de cisalhamento que por vezes atravessavam os grãos e apresentavam um ângulo de aproximadamente 30-35° com relação a direção de laminação.

As discordâncias não formam uma estrutura celular e para baixas reduções, a deformação ocorre por escorregamento planar forçado que promove uma desordem local no plano de escorregamento e portanto favorece a formação de microbandas ultrafinas tanto para o IC50 quanto para o Ni<sub>3</sub>Al (B). Adicionalmente o confinamento estrutural do escorregamento não é devido somente a alta fração de fase  $\gamma'$ , mas também a presença de microestrutura duplex  $\gamma/\gamma'$  que adicionalmente favorece o escorregamento planar. Com o aumento da redução, o escorregamento fica cada vez mais confinado a um espaço progressivamente menor, e assim promove a formação de bandas de cisalhamento por instabilidades mecânicas locais<sup>22</sup>.

No recozimento de 15min a 1023, 1123 e 1273K para 85% de deformação observou-se<sup>22</sup> que a recristalização iniciou-se nas bandas de cisalhamento com tamanho de grão de aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ , e com temperaturas maiores, observou-se<sup>22</sup> grãos recristalizados nas regiões da matriz adjacentes às bandas de cisalhamento com um tamanho de grão médio 5 vezes maior que aqueles nucleados dentro das bandas. Recristalização completa foi observada<sup>22</sup> para 15min a 1273K. Uma característica da microestrutura recristalizada foi a não homogeneidade da distribuição de tamanho de grão com finos grãos ao longo das bandas (35° em relação a direção de laminação), e grãos grosseiros nas demais regiões da matriz. Observou-se também uma redistribuição da fase  $\gamma$  na



forma de pequenos precipitados. Para 24hs a 1373K observou-se<sup>22</sup> alguns grãos de fase  $\gamma'$  enquanto outros grãos compunham-se de uma mistura de  $\gamma/\gamma'$  e  $\gamma'$  preferencialmente localizada em contorno de grão, onde finas partículas de fase  $\gamma'$  cuboidal de cerca de 35nm estava dispersa na fase  $\gamma$ .

Para a evolução da microestrutura no crescimento de grão para tratamentos com 5hs e 25hs a 1373K, observou-se<sup>22</sup> o desaparecimento dos finos grãos ao longo das bandas de cisalhamento e uma distribuição de tamanho de grão mais uniforme que o da recristalização primária. Nos contornos de grão, regiões com estrutura duplex  $\gamma/\gamma'$  mais  $\gamma$  com muitos microns foram encontradas. Apesar da alta temperatura de recristalização (1373K aproximadamente 0,82  $T_f$ , onde  $T_f$  é a temperatura de fusão do material), o crescimento de grão observado foi bastante pequeno, sendo que para 25 hs o tamanho de grão foi da ordem de 8-9  $\mu\text{m}$  descontando-se as maclas de recozimento.

Deste modo, após completada a recristalização primária obtém-se uma distribuição de tamanho de grão não uniforme, sendo que as bandas alternadas de grãos finos e grandes pode ser atribuída a diferentes cinéticas de recristalizações locais. Em regiões em que havia bandas de cisalhamento, o tamanho de grão foi muitas vezes menor que em outros locais. A precipitação de  $\gamma'$  dentro da solução sólida  $\gamma$  deve-se a regiões supersaturadas ao longo dos contornos de grão. Como a fase  $\gamma$  é coerente com as partículas de  $\gamma'$ , a diferença principal entre as duas fases passa a ser a composição química.

Com o progresso da recristalização os grão finos desaparecem devido a diferentes potenciais termodinâmicos locais para crescimento de grão. No entanto, zonas de  $\gamma/\gamma'$  ao longo dos contornos de grão impedem a movimentação dos contornos, ancorando estes, e consequentemente retardando muito o crescimento na liga IC50. Assim, a microestrutura que determina as propriedades mecânicas parece permanecer estável mesmo durante prolongados recozimentos a altas temperaturas tal como 0,82  $T_f$ .

## **2- Materiais e métodos**

O material utilizado neste trabalho foi a liga IC-50, fornecida em formas de barras, pela Oak Ridge National Laboratory , e cuja composição é apresentada na tabela a seguir:

**Tabela III:** Composição da liga IC-50

ELEMENTO	PORCENTAGEM ATÔMICA
Al	21.73
Cr	—
Mo	—
Zr	0.34
B	0.01
Ni	77.92

As barras foram produzidas por fusão a arco e fundidas em barras de 25mm de diâmetro e 127mm de comprimento. Cada barra foi deformada a frio pelo processo de forjamento rotativo, sofrendo uma redução de área de 40% (diâmetro final de 19.4mm) e 60% (diâmetro final de 15.8mm).

Foram cortadas amostras das barras deformadas, para a realização de tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C, para os dois graus de deformação, em tempos progressivos, conforme a tabela abaixo:

**Tabela IV:** Tratamentos térmicos de recozimento

TEMPERATURA	TEMPO (horas)
800°C	2      4      6
1000°C	1      2      4
1200°C	0.5    1      2

Os tratamentos isotérmicos de recozimento foram realizados em um forno tipo retorta, que se encontra no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, com atmosfera

protetora de argônio. As amostras foram introduzidas no forno após este ter atingido a temperatura de tratamento, e ao final do tempo determinado, foram resfriadas bruscamente em água.

Após os tratamentos, as amostras foram embutidas e polidas, para posterior análise com microscópio ótico. O ataque metalográfico na liga IC-50 foi realizado com o reagente Marble, com a seguinte composição:

- 10g sulfato de cobre;
- 50 ml HCl;
- 50ml H<sub>2</sub>O

As amostras foram então fotografadas em microscópio Zeiss, modelo Ultraphot. Por meio desta técnica, pode-se acompanhar a evolução da recristalização e do crescimento de grão em áreas estatisticamente significativas.

Foram também realizadas medidas de microdureza, em equipamento Wilson, Tukon, Microhardness tester do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, com carga de 500g e aumento de 200X. Foram medidas as duas diagonais da impressão e tirado o valor médio, com o valor obtido entrou-se em uma tabela de conversão fornecida pelo fabricante, para a determinação da dureza Vickers. Os valores obtidos são a média de seis valores de cada amostra. Realizou-se ainda medidas de microdureza com carga de 10g e aumento de 600X, sendo estas realizadas no microdurômetro do próprio Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica.

As medidas de tamanho de grão foram realizadas nas microestruturas já fotografadas, com o auxílio de uma régua, considerando os respectivos aumentos da figura. Os valores obtidos são a média de dez valores de tamanho de grão de cada amostra. Não foram realizadas medidas nas amostras recozidas à 800°C, pois estas não apresentaram grãos com contornos definidos.

### **3- Resultados e discussão**

#### **3.1- Caracterização da liga no estado bruto de fusão**

Em um primeiro momento, realizou-se a caracterização da liga no estado bruto de fusão. Para esta condição, foi possível observar (figuras 16 e 17) a presença da fase ordenada  $\gamma'$  (áreas claras), alternada com uma região de  $\gamma/\gamma'$ , exibindo uma rede retangular de fase  $\gamma$  (áreas escuras).

#### **3.2- Caracterização das amostras deformadas.**

As microestruturas das amostras que sofreram deformação a frio, podem ser observadas nas figuras 18 e 19, onde é possível notar a presença de bandas de cisalhamento, com dois sistemas de escorregamento atuantes.

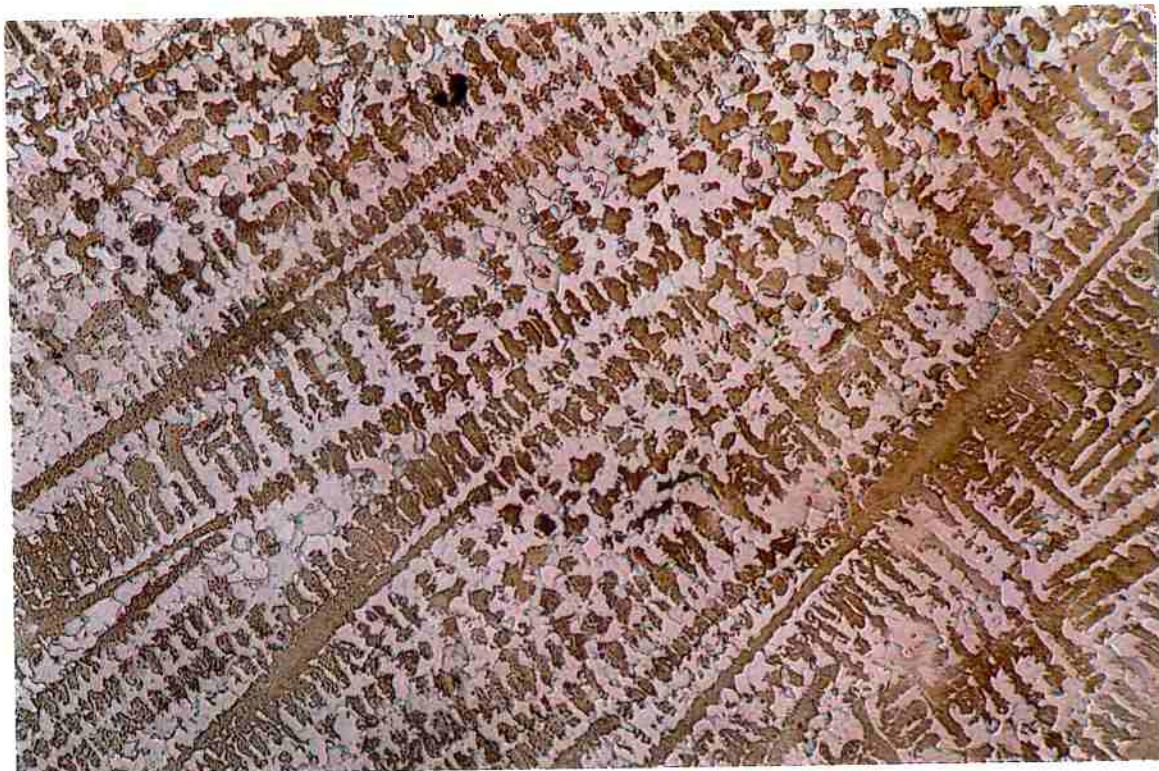
#### **3.3- Ensaios de recozimento isotérmico- microestrutura.**

Pode-se observar nas amostras tratadas a 800 C, figuras 20 e 21, que a forma dendrítica da rede ainda se mantém. Além disso, não é possível mais observar as bandas de cisalhamento, o que indica que houve ativação de mecanismos de recozimento (recuperação e/ou recristalização), porém, a princípio, parece difícil afirmar, por microscopia óptica, que houve recristalização. Verificou-se ainda, na região da fase  $\gamma'$  a presença de grãos mais claros e grãos mais escuros, figura 21, indicando uma possível recristalização parcial. As medidas de microdureza sugerem que as regiões mais claras são grãos recristalizados, conforme será mostrado mais adiante.

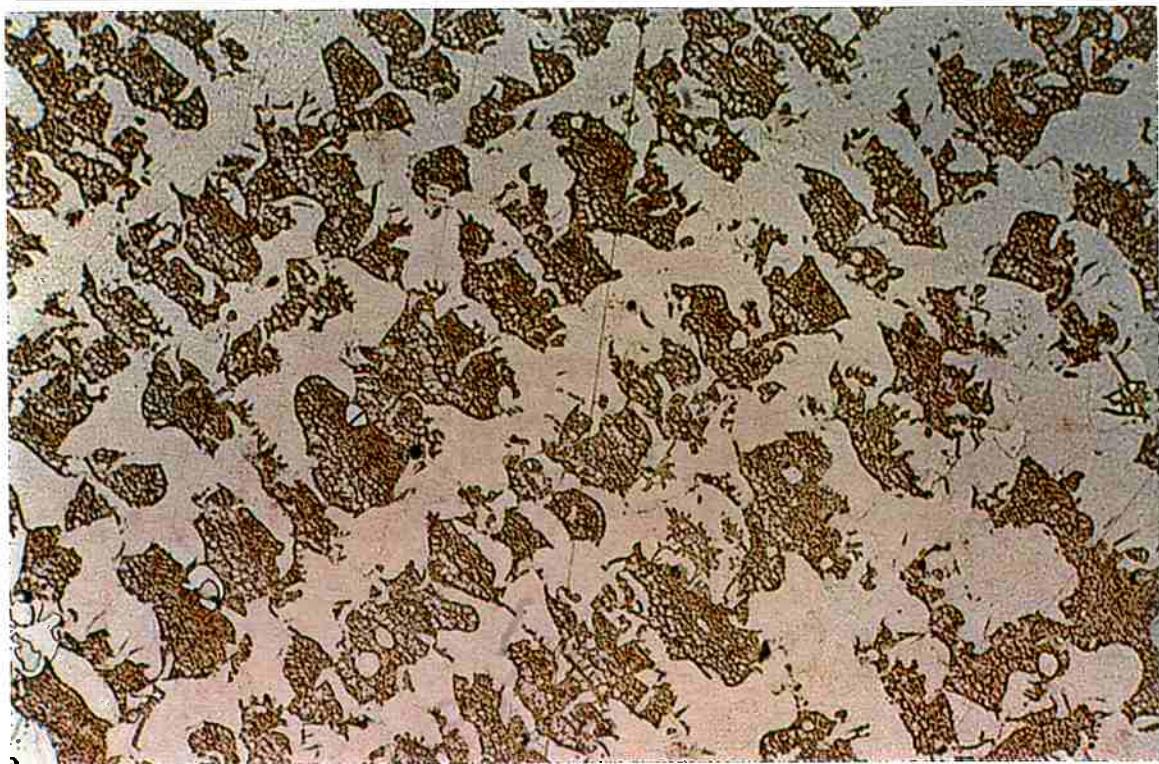
Nas amostras tratadas a 1000 e 1200 C, figuras 22 e 23, pode-se observar, que a estrutura está totalmente recristalizada, já a partir dos primeiros tempos de tratamento. Na maioria delas é possível observar a presença de grãos maclados, figura 23. Notou-se ainda, para estas amostras,

que aumenta a fração de  $\gamma'$  e diminui a fração da região de  $\gamma/\gamma'$ , com relação ao material bruto de fundição.

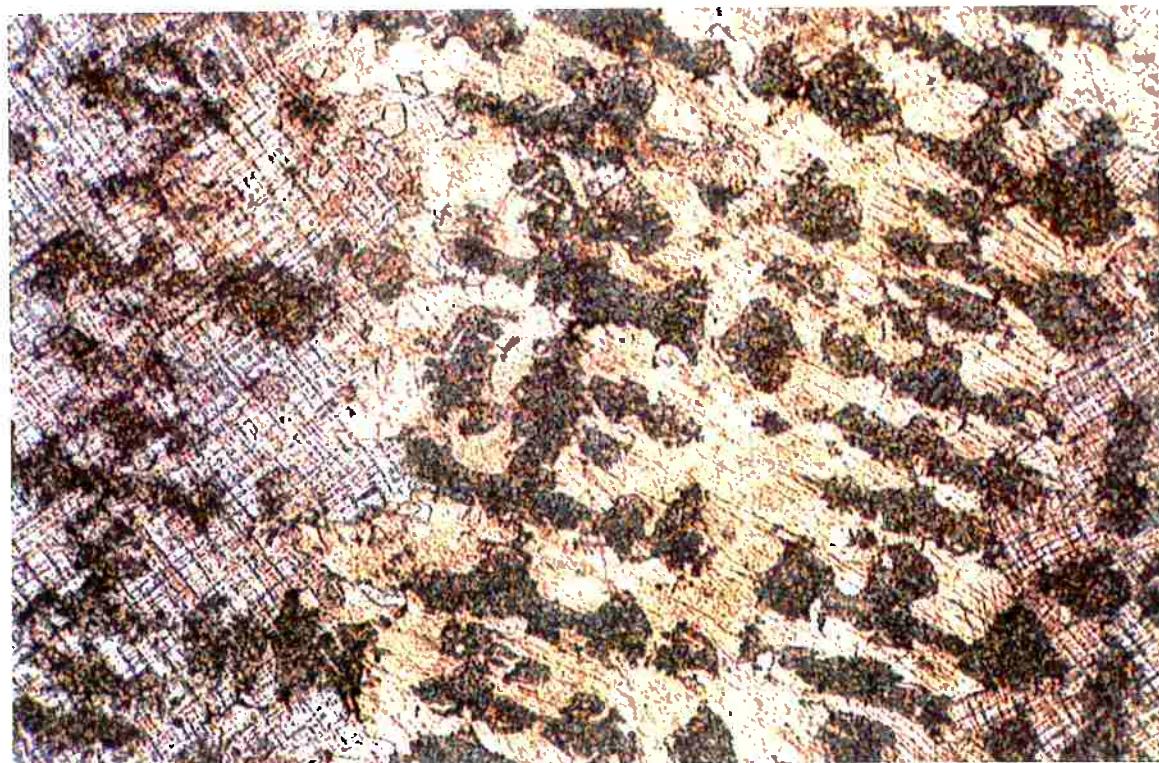
O aumento da região da fase ordenada  $\gamma'$  pode ser atribuído à diminuição da segregação causada pelo processo de solidificação. Assim a deformação causaria uma diminuição nas heterogeneidades a qual seria complementada pelo recocimento.



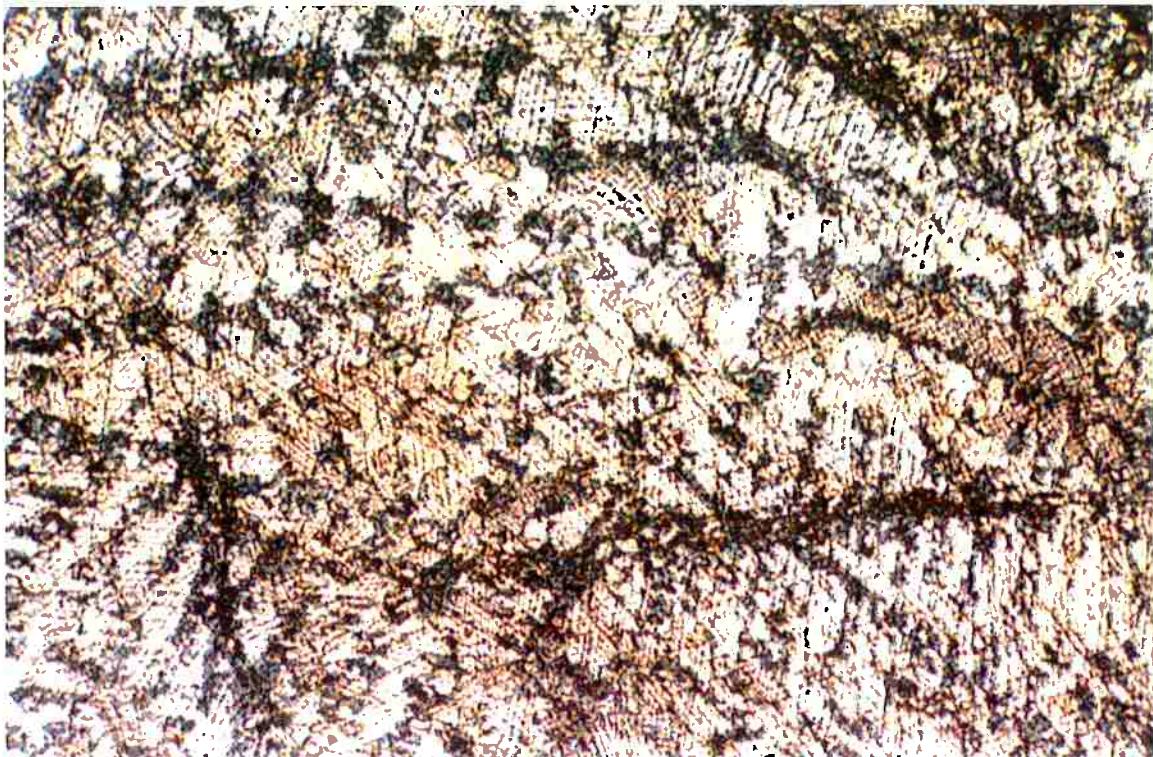
**Figura 16:** Microestrutura da liga IC-50 bruta de fusão. Ataque: Marble.  
Aumento: 80X



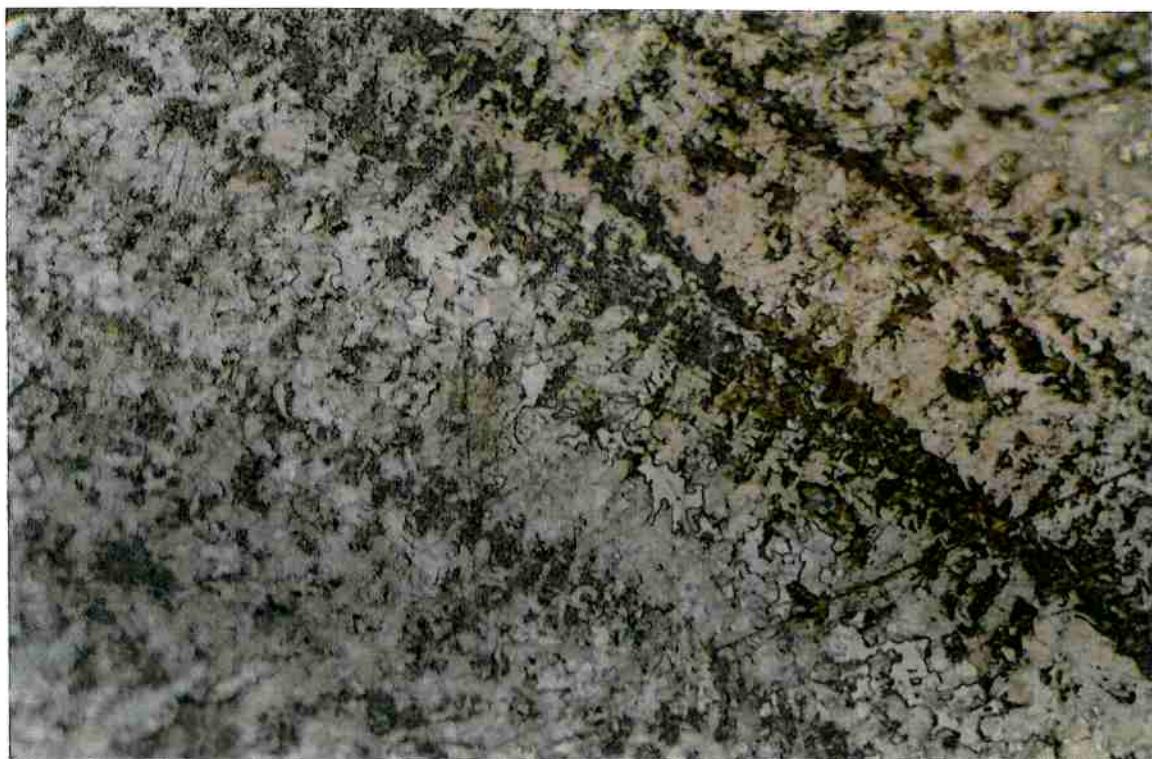
**Figura 17:** Detalhe da figura anterior, evidenciando a estrutura retangular da fase  $\gamma$ . Ataque: Marble. Aumento: 250X



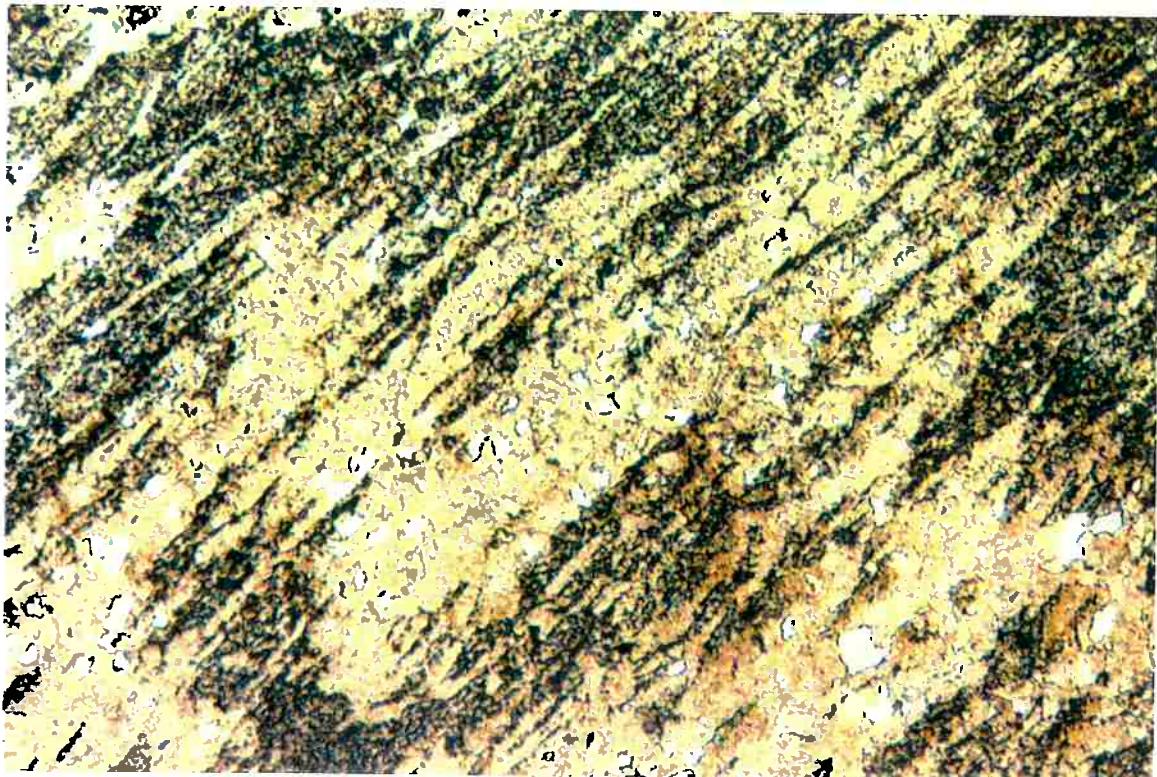
**Figura 18:** Liga IC-50 deformada 40%. Deformação evidenciada pela presença de linhas de escorregamento em dois sistemas de escorregimento distintos. Ataque: Marble. Aumento: 250X



**Figura 19:** Liga IC-50 deformada 60%. Deformação mais acentuada que a figura anterior e também com dois sistemas de escorregamento atuantes. Ataque: Marble. Aumento:250X.



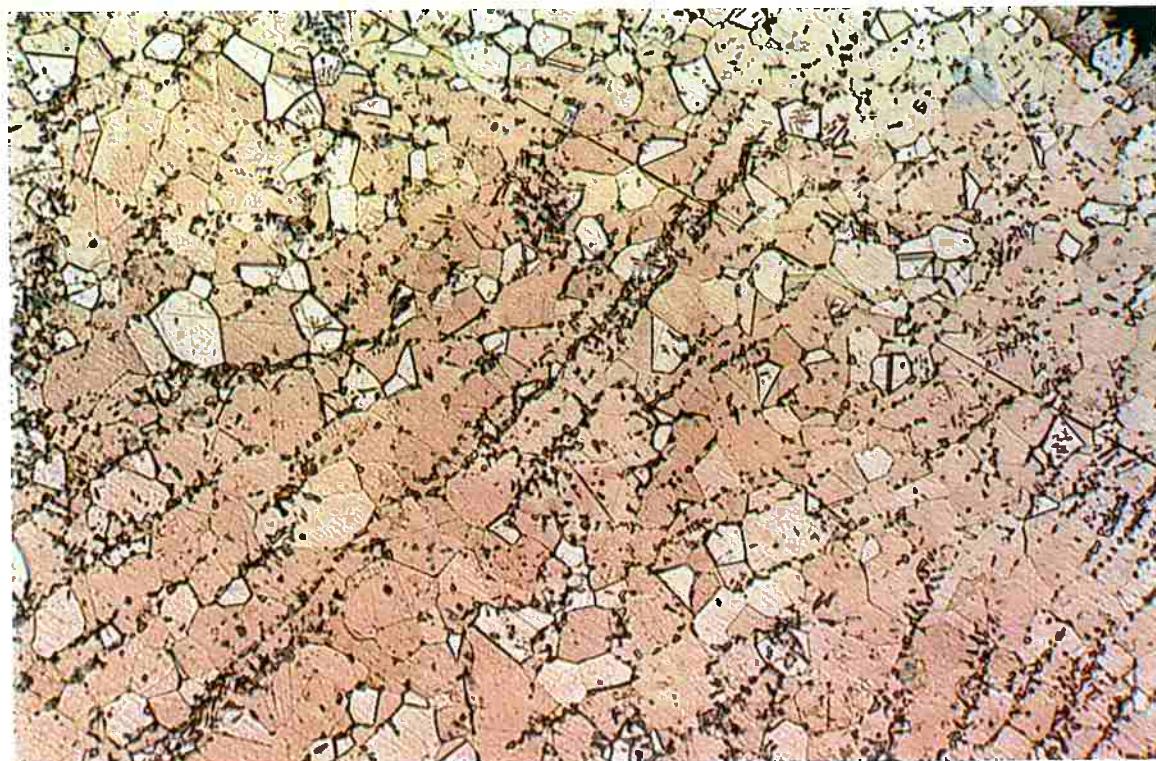
**Figura 20:** Liga IC-50 deformada 40% e recozida durante 6 horas a 800°C. Ataque: Marble. Aumento: 250X.



**Figura 21:** Liga IC-50 deformada 60% e recozida durante 2 horas a 800°C.  
Ataque: Marble. Aumento 400X



**Figura 22:** Liga IC-50 deformada 40% e recozida durante 1 hora a 1000°C.  
Ataque: Marble. Aumento 250X



**Figura 23:** Liga IC-50 deformada 60% e recozida durante 2 horas a 1200 C.  
Ataque:Marble.Aumento:250X

### 3.4- Ensaios de recocimento isotérmico- microdureza.

O desenvolvimento da recristalização foi acompanhado através de medidas de microdureza, e os valores obtidos estão apresentados na tabela seguinte.

**Tabela V:** Valores médios de microdureza Vickers (HV) (carga 500 g)

Amostra	Microdureza HV	Amostra	Microdureza HV
40% de deformação	404.3	60% de deformação	519.3
800°C , 2hs	311.3	800°C , 2hs	338.0
800°C, 4hs	254.7	800°C, 4hs	295.0
800°C, 6hs	230.7	800°C, 6hs	292.3
1000°C, 1h	182.3	1000°C, 1h	238.7
1000°C, 2hs	170.6	1000°C, 2hs	225.0
1000°C, 4hs	164.2	1000°C, 4hs	208.3
1200°C, 0.5h	200.0	1200°C, 0.5h	200.0
1200°C, 1h	199.0	1200°C, 1h	196.3
1200°C, 2hs	165.3	1200°C, 2hs	153.8

Para obter uma informação mais precisa, foram realizadas medidas de microdureza com carga de 10g nas amostras tratadas a 800°C, já que as medidas realizadas com carga de 500g não são conclusivas para este tratamento, pois seus valores variaram mais do que 10%.

Para obter uma definição de como se encontra a microestrutura, realizou-se as impressões em pequenas regiões claras e regiões mais escuras da amostra, as quais suspeitava-se serem referentes a respectivamente grãos recristalizados e não-recristalizados, tendo-se verificado que as regiões mais claras apresentaram valores menores (média de 145 HV) de dureza do que as regiões mais escuras (225HV), que estão mais próximos dos valores obtidos com 500g de carga. Estes resultados sugerem que a recristalização já iniciou a 800°C, mesmo para o tratamento de 2 horas.

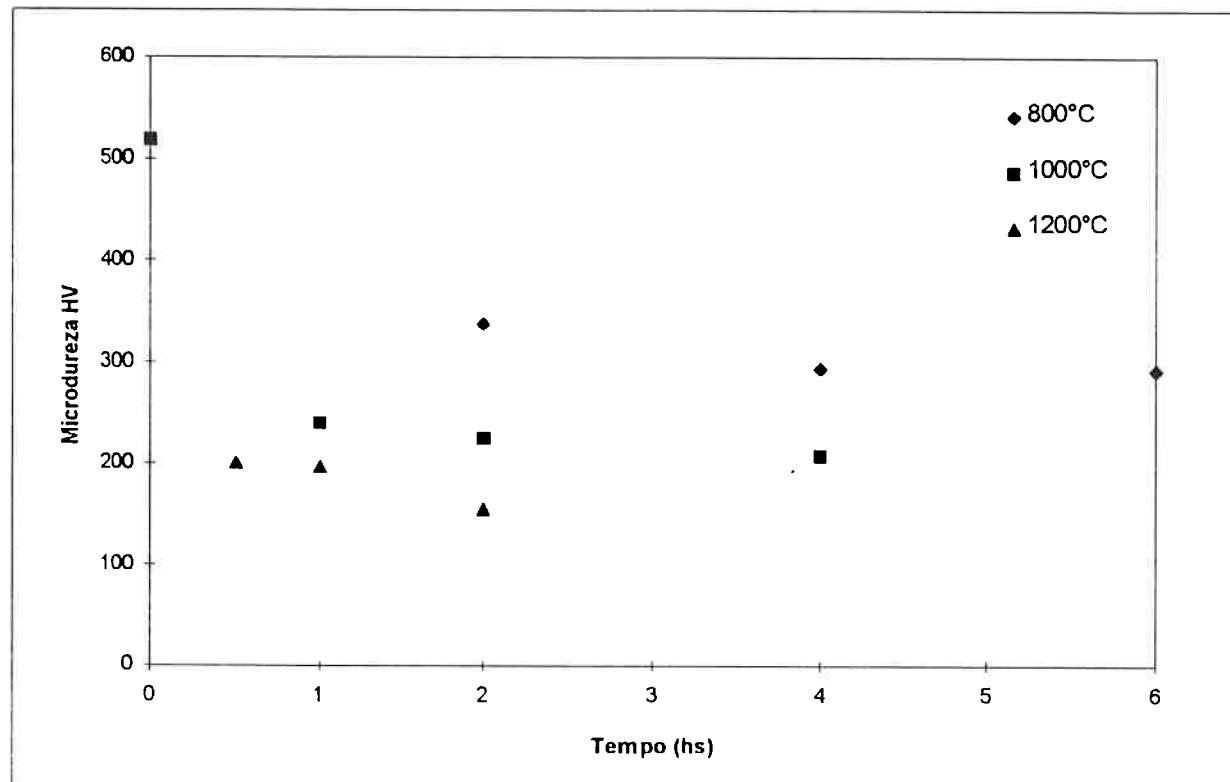
O valor médio de 145 HV nas regiões claras foi praticamente constante para todas as amostras tratadas a 800°C, assim acredita-se que sejam essas as regiões recristalizadas.

Nota-se pela tabela anterior que os valores de dureza continuam a decrescer, mesmo após a recristalização ter ocorrido. Esta queda dos valores pode ser atribuída ao crescimento de grão, que embora sendo pequeno influ-

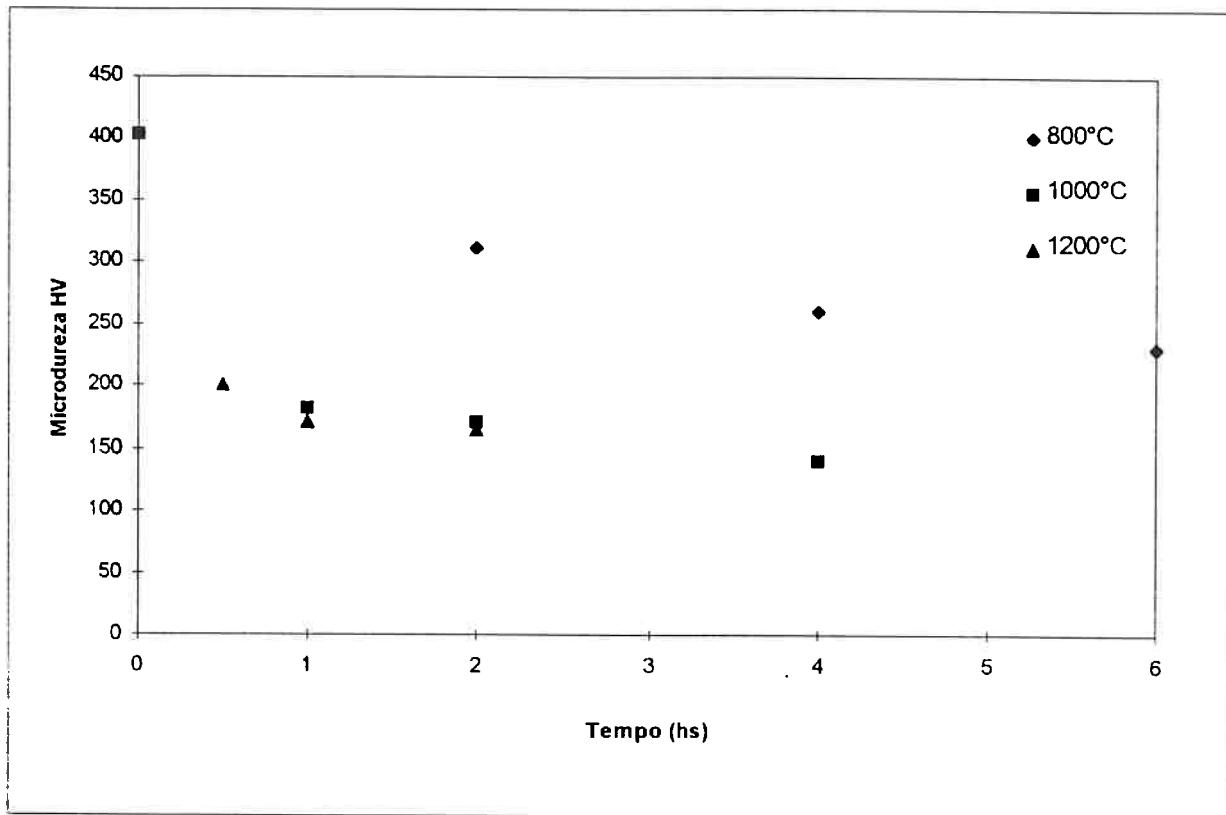


sensivelmente nos valores de dureza, pois segundo Schulson et al<sup>23</sup> a dureza é bastante sensível à variações no tamanho de grão, já que o coeficiente K da relação de Hall-Petch ( $\sigma = \sigma_0 + K/D^{1/2}$  onde  $\sigma$  é o limite de escoamento e D o tamanho de grão), para o Ni<sub>3</sub>Al é bastante elevado.

Os dados de microdureza evidenciam uma contínua perda de resistência com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento, como pode ser visto pelas figuras abaixo:



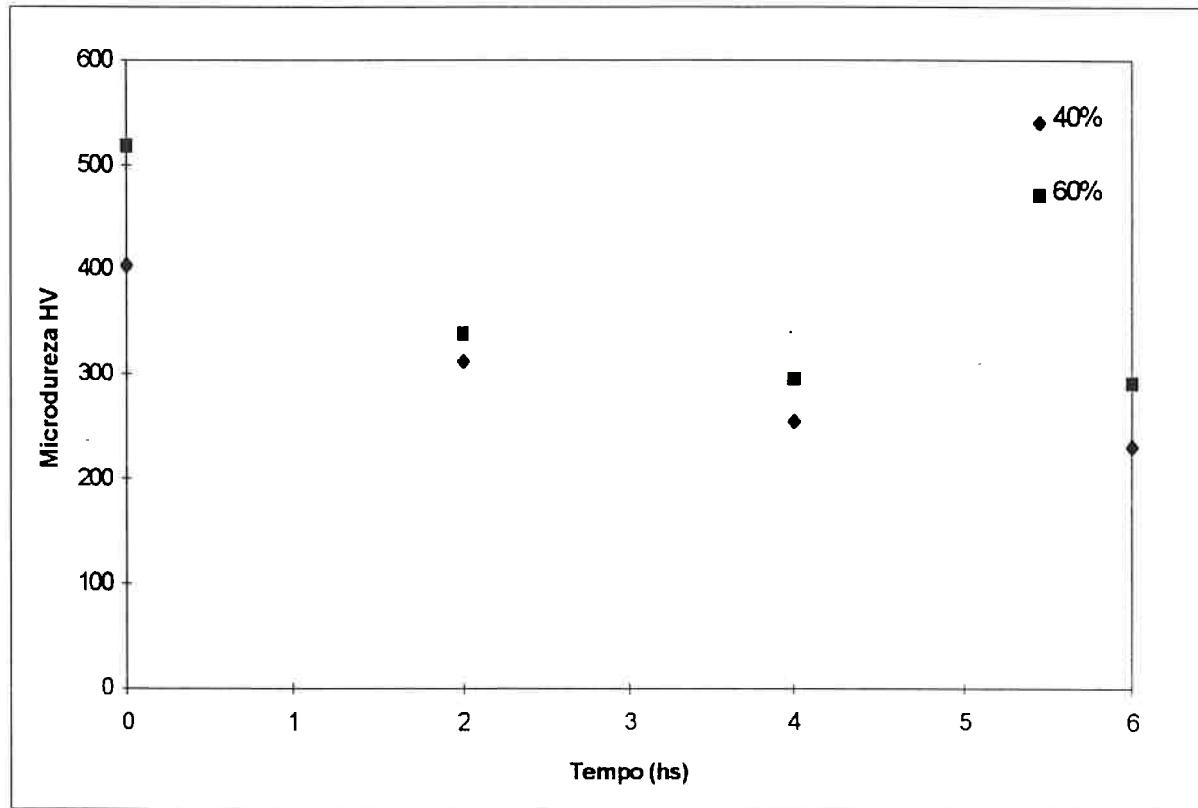
**Figura 24:** Dureza em função do tempo de recozimento para diferentes temperaturas- 60% de redução.



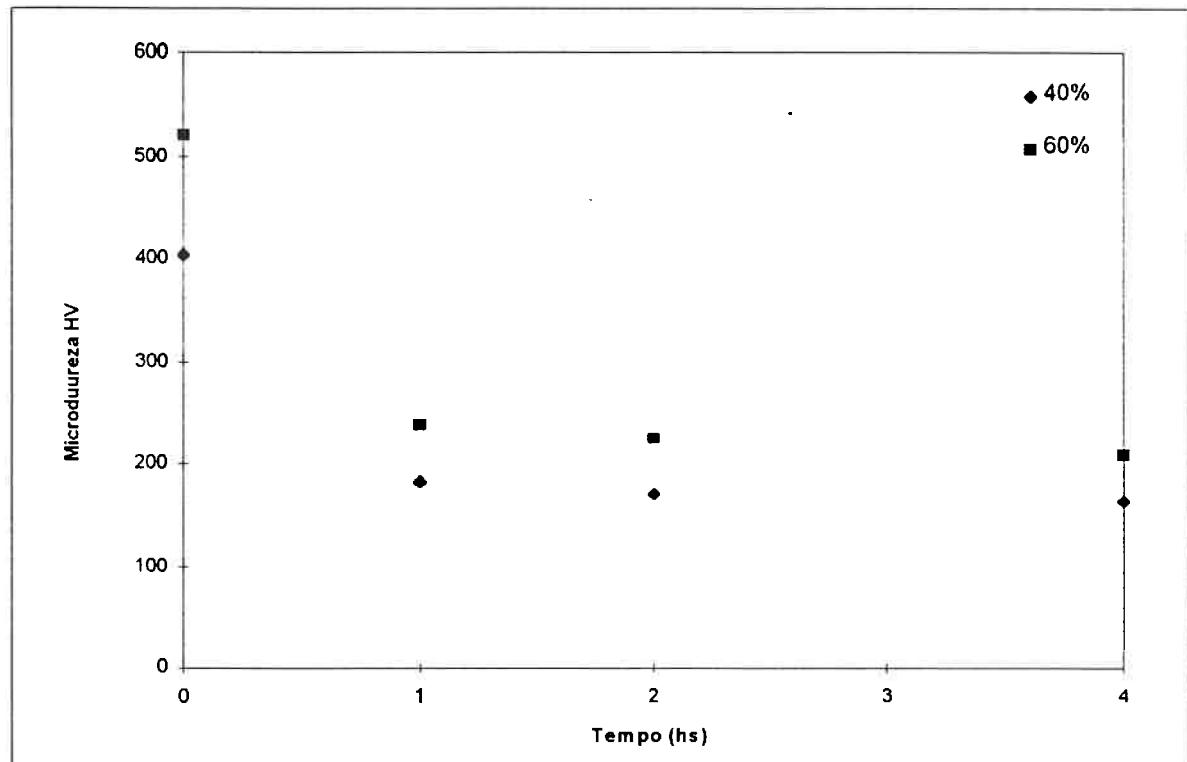
**Figura 25:** Dureza em função do tempo de recocimento para diferentes temperaturas.- 40% de redução.

A diminuição dos valores de microdureza, dificilmente é devida somente a recristalização primária, já que uma certa fração dessa diminuição deve estar associada à ocorrência de recuperação e de crescimento de grão, portanto o acompanhamento da cinética de recristalização por medidas de dureza não é um procedimento totalmente adequado.

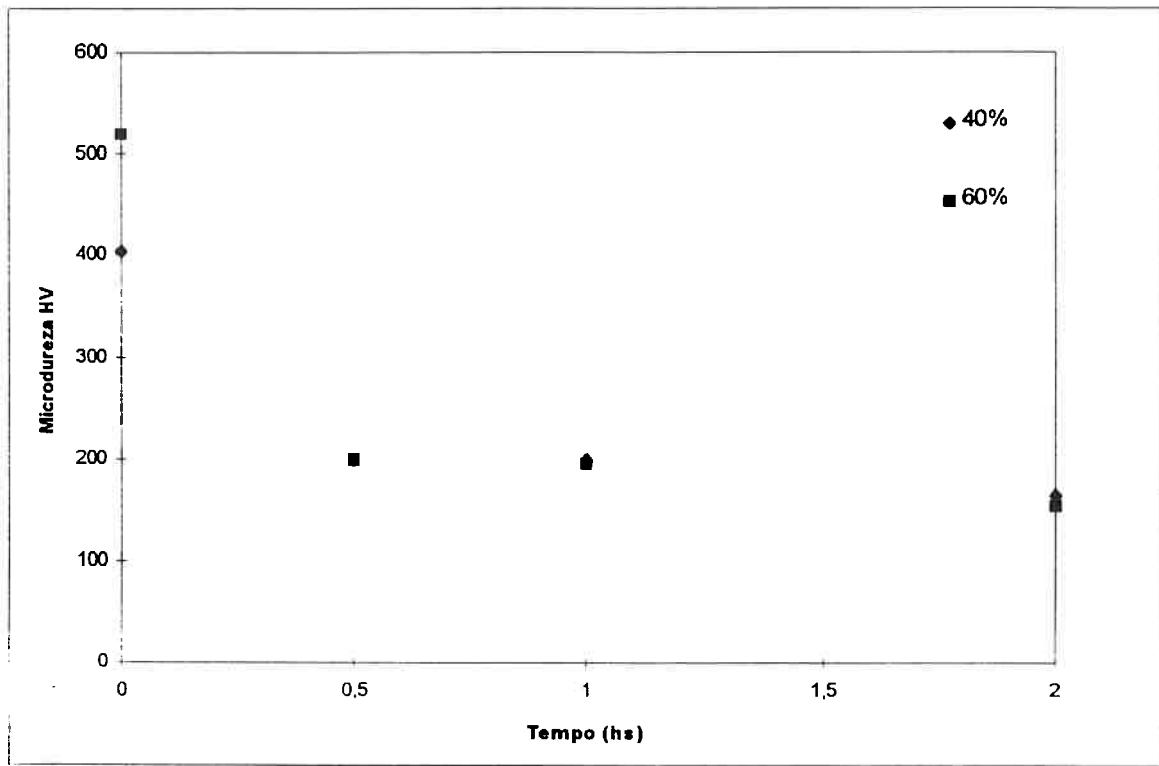
A recristalização da amostra com 60% de deformação leva a valores de dureza maiores, embora próximos, do que a amostra com 40% de deformação, conforme mostram as figuras que se seguem. Este comportamento também foi observado por Gottstein et al.<sup>19</sup>.



**Figura 26:** Variação de dureza durante o recozimento para diferentes graus de deformação.-800°C



**Figura 27:** Variação de dureza durante o recozimento para diferentes graus de deformação- 1000°C,



**Figura 28:** Variação de dureza durante o recozimento para diferentes graus de deformação -1200°C.

### 3.5- Ensaios de recozimento isotérmico- crescimento de grão.

A tabela VI mostra os valores de tamanho de grão obtidos para as respectivas condições de tratamento, exceto à 800°C.

**Tabela VI- Resultados de tamanho de grão de  $\gamma'$ .**

Amostra	tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	Amostra	tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )
1000°C, 1h, 40%	35.3	1000°C, 1h, 60%	19.8
1000°C, 2hs, 40%	35.7	1000°C, 2hs, 60%	22.0
1000°C, 4hs, 40%	38.2	1000°C, 4hs, 60%	24.8
1200°C, 0.5h, 40%	40.5	1200°C, 0.5h, 60%	30.7
1200°C, 1h, 40%	41.7	1200°C, 1h, 60%	34.9
1200°C, 2hs, 40%	49.3	1200°C, 2hs, 60%	35.1

Os grãos das amostras, submetidas às mesmas temperaturas de tratamento e mesma redução possuem tamanhos semelhantes, como mostra a tabela anterior, pois conforme mostrou Gottstein<sup>22</sup> durante o processo de recristalização ocorre redistribuição de soluto no contorno, criando condições de precipitação de  $\gamma$  entre os contornos da fase ordenada. Estes cristais de  $\gamma$  causam uma diminuição da velocidade de crescimento de grão por ancoramento dos mesmos (“Zener drag”).

Ou ainda, como mostra a literatura<sup>18,19,21,22</sup> o crescimento de grão é dificultado devido à baixa mobilidade do contorno de grão em estruturas ordenadas.



#### **4- Conclusões**

A recristalização do IC-50, para os tempos estudados foi parcial nas temperaturas de 800°C e total para 1000 e 1200°C, o crescimento de grãos da liga IC-50 é lento, mesmo a temperaturas de 1200°C. Os grão obtidos estão na ordem de 20-40 mm.

Ocorre um decréscimo na dureza do material com o recozimento até valores de cerca 140 HV. Maiores deformações implicam em valores de dureza final mais elevados.

### Referências Bibliográficas

- 1- O. Izumi e T. Takasugi, Journal of Materials Research, vol. 3, p.426, 1988.
- 2- C.T. Liu, J.O. Stiegler e F.H. Froes, "Ordered Intermetallics", Metals Handbook, vol. 1, décima edição, p. 913-920.
- 3- K. Aoki e O. Izumi, Journal of Materials Research, vol. 14, p.1800, 1979.
- 4- M.S.F. Lima em "Produção e Caracterização Microestrutural e Mecânica de Aluminetos de Níquel Solidificados Rapidamente", dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1992.
- 5- I. Baker, F.S. Ichishita, V.A. Surprenant e E.M. Schulson, "Rapidly solidified and annealed powders of Ni<sub>3</sub>Al, Metallography, vol. 17, p.299, 1984.
- 6- W.J. Boettinger e M.J. Aziz, "Theory for the trapping of disorder and solute in intermetallic phases by rapid solidification", Acta Metallurgica, vol. 37, p.3379, 1989.
- 7- C. Dimitrov, T. Tarfa e O. Dimitrov em "Ordering and Disordering in Alloys", Editado por A.R. Yavari, Elsevier Science Publishing CO., Grenoble, France, 1991, p. 130.
- 8- M.F. Singleton, J.R. Murray e P. Nash, "Binary Alloy Phase Diagram", vol.1, 2<sup>a</sup> edição, p. 181, ASM International, 1992.
- 9- A. Ball e R.E. Smallman "Vacancy defects in the ordered compound NiAl", Acta Metallurgica, vol.16, p.233, 1968.
- 10- J.D. Verhoeven, J.H. Lee, F.C. Laabs e L.L. Jones, "The phase equilibria of Ni<sub>3</sub>Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiments.", Journal of Phase Equilibria, vol.12,p.15, 1991.
- 11- A.M. Barros, "Estudo da recuperação e ordenação de ligas Ni<sub>3</sub>Al solidificadas rapidamente.", dissertação de mestrado, Poli/USP, 1996.
- 12- R.W. Chan, R.A. Siemers, J.E. Geiger e P. Bardhan, "The Order-Disorder transformation in Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al-Fe alloys-I. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility.", Acta Metallurgica, vol.35, p.2737, 1987.

- 13- S.Anand, J.Kalapodis e T.S.Srivatsan, "Influence of cold deformation on the microstructure of polycrystalline nickel aluminide intermetallic compound.", Journal Of Materials Science Letters, vol.11, p.791, 1992.
- 14- C.T.Liu e V.K.Sikka, "Nickel Aluminides for structural uses.", Journal Of Metals, p.20, may 1986.
- 15- F.S.Júnior, "Estudo comparativo entre a recristalização do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr.", dissertação de mestrado, Poli/Usp, 1993.
- 16- A.F.Padilha e F.S.Júnior, "Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura.", ABM, p.17, 1996.
- 17- R. E. Reed-Hill, "Princípios de metalurgia física", 2<sup>ª</sup> edição, p.228-276, 1982.
- 18- G. Gottstein e W.Kim, em "Recrystallization Behavior of Ni<sub>3</sub>Al", High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, 1988, Boston, p. 511.
- 19- G. Gottstein, P.Nagpal e W.Kim, "Recrystallization and texture in boron-doped Ni<sub>3</sub>Al.", Materials Science and Engineering, A108, p.165, 1989.
- 20- Apud em Gottstein et al. [19].
- 21- Y.Yang e I.Baker, "Recrystallization of FeAl and Ni<sub>3</sub>Al with and without boron.", Scripta Materialia, vol.34, p.803, 1996.
- 22- J. Ball, B. Zeumer, e G. Gottstein, "Large Strain Deformation of Ni<sub>3</sub>Al + B: IV. The Effect of Zr and Fe Additions", Intermetallics, vol. 3, 1995, p. 209.
- 23- E. M. Schulson, T.P. Weihs, D.V. Viens e I. Baker, "The effect of grain size on the yield strength of Ni<sub>3</sub>Al", Acta metallurgica, vol.33, p.1587, 1985.