



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

PMT 596 – TRABALHO DE FORMATURA 2000

CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DA
SUPERLIGA À BASE DE FERRO
INCOLOY MA 956

Autor: Maysa Terada

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2000

Índice

1. Objetivos.....	06
2. Histórico.....	07
3. Introdução.....	08
4. Materiais e métodos.....	15
4.1. Análise microscópica.....	15
4.1.1. Microscopia óptica.....	16
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	16
4.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	18
4.2. Extração de precipitados.....	19
4.3. Fluorescência de raios x.....	20
4.4. Câmara de Debye-Scherrer.....	20
4.5. Difratômetro de raios x.....	21
4.6. Medidas de Microdureza Vickers.....	22
5. Resultados obtidos.....	23
5.1. Análise microscópica.....	23
5.1.1. Microscopia óptica.....	23
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	25
5.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	25

5.2. Extração de precipitados.....	27
5.3. Fluorescência de raios x.....	27
5.4. Câmara de Debye-Scherrer.....	29
5.5. Difratômetro de raios x.....	29
5.6. Medidas de microdureza Vickers.....	31
6. Discussão dos resultados.....	32
6.1. Análise microscópica.....	32
6.1.1. Microscopia óptica.....	32
6.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	33
6.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	34
6.2. Fluorescência de raios x.....	34
6.3. Câmara de Debye-Scherrer.....	36
6.4. Difratômetro de raios x.....	36
7. Conclusões.....	38
8. Referências Bibliográficas.....	40

Índice de Figuras e Tabelas

Tabela 1: Composição química especificada da liga <i>MA 956</i> (% em peso).....	09
Tabela 2: Algumas propriedades mecânicas da liga <i>MA 956</i>	12
Tabela 3: Algumas propriedades físicas da liga <i>MA 956</i>	13
Tabela 4: % em peso da liga <i>MA 956</i> obtida no MEV.....	25
Tabela 5: Resultados obtidos na fluorescência de raios x.....	28
Tabela 6: Resultados obtidos na câmara de Debye-Scherrer.....	29
Tabela 7: Comparação das análises de % em peso da liga <i>MA 956</i>	33
Figura 1: Seção transversal da barra (MO).....	23
Figura 2: Tamanho de grão na seção transversal da barra (MO).....	24
Figura 3: Seção longitudinal da barra (MO).....	24
Figura 4: Discordâncias e precipitados dispersos na liga <i>MA 956</i> (MET).....	26
Figura 5: Precipitados dispersos na liga <i>MA 956</i> (MET).....	26
Figura 6: Contorno de grão da liga <i>MA 956</i> (MET).....	27
Figura 7: Difratograma correspondente à amostra transversal da liga <i>MA 956</i>	30
Figura 8: Difratograma correspondente aos precipitados extraídos da liga <i>MA 956</i>	30
Figura 9: Diagrama de fases Al_2O_3 - Y_2O_3	35

RESUMO

A superliga à base de ferro INCOLOY MA 956 é endurecida por dispersão de óxidos e teve sua primeira utilização comercial no início da década de 80. Sua composição nominal é 20%Cr-5%Al-0,4%Ti-0,5% Y_2O_3 . É produzida por mecanosíntese ("mechanical alloying"), seguida de extrusão a quente e recozimento para crescimento direcional de grãos ("zone annealing"). Apresenta excepcionais resistências mecânicas à quente, à oxidação, à carbonatação e à corrosão a quente. Possui excelente desempenho tanto em aplicações em altas temperaturas como na temperatura ambiente.

No presente trabalho são apresentados resultados de caracterização microestrutural da liga, após o tratamento térmico final que antecede o uso, obtidos com o auxílio de numerosas técnicas complementares de análise microestrutural, tais como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química, microscopia eletrônica de transmissão com difração de elétrons em área selecionada e com microanálise química, extração de precipitados e difração de raios x. Especial atenção foi dada à caracterização das partículas de óxido após o processamento termomecânico da liga.

Durante o processamento, as partículas de óxido de ítrio incorporam elementos da liga, principalmente alumínio, mudando, portanto, de composição química e eventualmente de estrutura cristalina. Um estudo detalhado, envolvendo a determinação de quantidade, tamanho, distribuição, composição e estrutura cristalina das partículas, foi realizado. Estes resultados foram interpretados com auxílio do diagrama de fases $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. A matriz ferrítica foi caracterizada determinando-se a relação de aspecto e a orientação cristalográfica (textura) dos grãos alongados na direção do eixo da barra, resultantes do processo de recozimento para crescimento direcional ("zone annealing").

1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal apresentar uma caracterização detalhada da microestrutura da superliga à base de ferro *INCOLOY MA 956*, utilizando-se diversas técnicas complementares de análise tais como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microanálise química por dispersão de energia, extração de precipitados, difração de raios x utilizando-se difratômetro e câmara de Debye-Scherrer, análises químicas e medidas de dureza.

Serão abordados e discutidos alguns aspectos de grande importância, tais como a influência do tratamento térmico para crescimento direcional de grãos (*"zone annealing"*) sobre a microestrutura da liga e a incorporação de elementos de liga pelas partículas de óxido durante o processamento termomecânico.

2. HISTÓRICO

As primeiras superligas foram desenvolvidas pelos laboratórios da INCO em Birmingham, Inglaterra, visando a produção de engrenagens de motores a jato. O maior incentivo para a produção destas ligas foi a necessidade de novos materiais, com propriedades superiores às dos aços austeníticos, para aplicações sob altas temperaturas. Nos últimos quarenta anos as técnicas de solidificação direcional aprimoraram ainda mais estas propriedades.¹

A liga *MA 956* foi inicialmente desenvolvida e utilizada como material de alto desempenho para componentes de turbinas a gás (câmaras de combustão) e sistemas avançados de conversão de energia. A combinação de boas propriedades físicas e mecânicas possibilitou, no final dos anos 80, a utilização da liga em muitas outras aplicações industriais em temperaturas elevadas, tais como: componentes de fornos, leitos fluidizados, queimadores e barreiras térmicas.² Nesta época a produção da liga pelo seu principal fabricante (*Inco Alloys International*) superava 500 toneladas anuais. Em meados da década de 90 foi proposta a utilização da liga *MA 956* na confecção de implantes cirúrgicos, devido à combinação de boas propriedades mecânicas do substrato com a biocompatibilidade da alumina.³

3. INTRODUÇÃO

O Brasil já dispõe de uma indústria de equipamentos bastante competitiva. Os projetos atuais de equipamentos freqüentemente especificam, geralmente por exigência das matrizes estrangeiras de seus clientes, materiais resistentes a altas temperaturas e resistentes à corrosão e à oxidação que não são produzidos no país. Exemplos típicos são os aços inoxidáveis duplex, os aços inoxidáveis superferríticos e as superligas. A produção desses materiais no país exige a disponibilidade de equipamentos modernos, o domínio da complexa tecnologia de processamento e, principalmente, um volume considerável de pedidos que justifiquem o investimento. Como o número e a geometria (chapas, tubos, barras e outros perfis) de ligas especificadas nos diferentes projetos são em geral muito diversificados e a tonelagem necessária pequena, a maioria desses materiais acaba sendo importada. Por outro lado, esses materiais são freqüentemente usinados, soldados e tratados termicamente no país. Portanto, o conhecimento e o domínio da metalurgia física dessas ligas especiais acaba sendo mais urgente para o país do que suas tecnologias de obtenção e processamento.

A superliga Incoloy MA 956 é indicada para aplicações em altas temperaturas, nas indústrias nuclear, química, petroquímica, aeroespacial e para outros propósitos envolvendo condições de operação rigorosas, devido à sua excelente resistência à oxidação e à corrosão a quente (acima de 1100°C).⁴ Sua boa resistência à corrosão em fluidos fisiológicos sugere, ainda, sua utilização em implantes cirúrgicos, como próteses dentárias ou em joelhos.⁵

Sua produção é realizada por mecanosíntese ("mechanical alloying"), seguida de extrusão a quente. Mecanosíntese ("mechanical alloying") é um método utilizado na produção de materiais compostos de pós, com microestrutura controlada e alta homogeneidade. O

processo é baseado na moagem de partículas, onde ocorrem ligações e fraturas sucessivas do material em um moinho de bolas de alta energia. A mistura deve conter um metal dúctil para agir como aglomerante das outras partículas.⁶

Para que o processo seja realizado de forma eficiente, as condições de trabalho devem ser rigorosamente controladas, ou seja, deve-se assegurar o processamento completo dos pós, assim como o balanço adequado entre as fraturas e ligações.⁷

Os pós produzidos por mecanosíntese ("mechanical alloying") são consolidados por extrusão a quente, sob temperaturas entre 900°C e 1100°C.⁸

Na liga MA 956, esta forma de produção visa o aprimoramento das propriedades mecânicas através da obtenção de uma dispersão de óxido de ítrio, incoerente com a matriz, estável até mesmo na temperatura de fusão da liga.⁹ A Tabela 1 fornece a composição química especificada da liga.

Tabela 1 - Composição química especificada da liga MA 956 (% em peso)¹⁰

C	Cr	Al	Ti	Ni	Co	Cu	Y ₂ O ₃
≤ 0,10	18,5 - 21,5	3,75 - 5,75	0,20 - 0,60	≤ 0,50	≤ 0,30	≤ 0,15	0,30 - 0,60

A liga apresenta uma microestrutura inicial composta por uma solução sólida de estrutura CCC. A presença do cromo é responsável pelo endurecimento através de solução sólida substitucional e pela alta resistência à oxidação. As adições de alumínio propiciam uma camada estável e aderente de óxido (Al₂O₃), protegendo a liga da oxidação em temperaturas elevadas (entre 1350°C e 1400°C).^{6,11} Entre os elementos de liga presentes e suas funções, podemos citar o titânio,

que contribui para a redução na quantidade de carbono em solução sólida, formando carbonetos tipo MC.

O processamento por “*mechanical alloying*” e a extrusão a quente conferem grãos finos ($d < 1\mu\text{m}$) ao material, o que resulta em uma boa resistência ao escoamento plástico. A dureza nesta condição é inaceitavelmente alta, assim sendo, essas ligas são normalmente utilizadas na condição recristalizada.²

A recristalização ocorre quando metais trabalhados a frio são aquecidos a temperaturas suficientemente altas, permitindo a movimentação dos contornos de grão de alta energia, que buscam a formação de cristais perfeitos.¹² Em geral, a recristalização primária de ligas metálicas resulta em grãos equiaxiais e de granulometria fina.¹³

A mistura de pós ocorrida antes da extrusão influencia no desenvolvimento da estrutura recristalizada.¹³ As resistências mecânica e à oxidação apresentadas são favorecidas pela fina dispersão de óxido de ítrio, incoerente com a matriz. Os precipitados causam endurecimento pelo mecanismo de Orowan.

A liga MA 956 apresenta resistência à recristalização, ou seja, o processo ocorre apenas em temperaturas por volta de 1350°C , considerada alta, e apresenta duração de aproximadamente 1h.¹⁴ A presença de dispersões finas de precipitados (menores que $0,1\mu\text{m}$) explica esta dificuldade, pois gera uma certa estabilidade dos contornos de grão e subestruturas de discordâncias, oferecendo resistência à sua movimentação.¹⁵ As partículas dispersas na liga causam também um acentuado encruamento durante a deformação plástica, além de influenciarem na nucleação e na velocidade de migração das interfaces.¹⁶ Um fator considerado benéfico à recristalização é a forte textura do tipo {111} presente, que favorece o coalescimento de subgrãos.¹³ A ocorrência da recristalização em materiais processados por mecanosíntese se deve à alta energia armazenada durante o processo.²

A realização de tratamentos térmicos de recristalização secundária, sob acentuados gradientes de temperatura ("zone annealing") produz microestruturas estáveis, altamente anisotrópicas, com grãos muito grandes, com diâmetros de até 10mm, alongados e determinada orientação preferencial (textura), garantindo um aumento na resistência à fluência, ideal para aplicações em altas temperaturas. A presença de forte textura do tipo (100) [110] no material, assim como a fina dispersão de óxido inibem a nucleação durante o recozimento, resultando em um número limitado de grãos, que nucleiam somente na região central da barra.^{11,17,18}

Pesquisas recentes⁸, caracterizaram a microestrutura da liga MA 956, na condição como recebido, como sendo composta de partículas finas à base de ítrio e alumínio, contendo algumas partículas maiores de alumina pura e carbonitretos de titânio em uma matriz ferrítica. A análise do tamanho das partículas de óxido revelaram que o diâmetro dominante das mesmas encontrava-se na faixa de 3 a 60 nm e o diâmetro médio encontrado para as partículas foi de 9 nm. Elas foram identificadas como ítrio alumínio tetragonal (YAG – $Y_3Al_5O_{12}$) ou como ítrio alumínio monoclinico (YAM – $Y_4Al_2O_9$). O estudo sobre a estabilidade térmica da dispersão de óxidos na liga INCOLOY MA 956 mostrou que as partículas não são totalmente estáveis e sofrem coalescimento durante aquecimento em temperaturas acima de 1150°C.⁸

Foi observada ainda, na microestrutura inicial da liga MA 956, uma distribuição bimodal de partículas, composta de partículas finas, com tamanho médio da ordem de 10 nm, uniformemente distribuídas e espaçadas de aproximadamente 100 nm, e partículas maiores com tamanho médio da ordem de 100 nm.¹⁹ As partículas menores foram identificadas como sendo essencialmente compostas de óxido de ítrio (Y_2O_3), enquanto as partículas maiores seriam de $YAlO_3$ (YAP), assim

como compostos à base de alumínio e titânio, tais como TiN, TiC e Al₂O₃.²⁰

As Tabelas 2 e 3 fornecem algumas propriedades apresentadas pela liga.

Tabela 2 – Algumas propriedades mecânicas da liga MA 956¹⁵:

Resistência a tração	650 MPa	94 psi
Tensão de escoamento	550 MPa	80 psi
Alongamento	9%	9%
Tensão de ruptura a tração (1000 h)		
800°C		98 MPa
900°C		79 MPa
1000°C		67 MPa
1100°C		51 MPa

Tabela 3 – Algumas propriedades físicas da liga *MA 956*⁵:

7,25 g/cm ³	Massa específica a 20°C	-
7,25 mg/m ³	Densidade	0,262 lb/in ³
1480°C	Ponto de fusão	2700 F
469 J/kg. °C	Calor específico a 0°C	0,112 Btu/lb.F
11,3 µm/m. °C	Coeficiente de expansão a 20°C	6,25 In/in.F
10,9 W/m. °C	Condutividade térmica	76 Btu.in/ft ² .h.F
1.31 µΩ.m	Resistividade elétrica	788 ohm.circ mil/ft

A densidade da liga *MA 956*, mostrada na Tabela 1, se encontra em torno de 12% abaixo da das ligas de níquel e é em média, 42% menor que as de molibdênio.¹⁸ A menor massa por unidade de área gera maior facilidade no manuseio e menores esforços causados nos componentes adjacentes às peças. Além disso, o ponto de fusão da liga *MA 956* é maior que o das ligas a base de níquel, enquanto seu coeficiente de expansão é mais baixo. Estes fatores contribuem para a excelente estabilidade dimensional em temperaturas acima de 1100°C (2000F).²²

As excelentes resistências à oxidação, à carbonatação (“carburization”) e à corrosão à quente (“hot corrosion”) da liga se devem ao alto teor de alumínio presente, formador de uma camada fina e extremamente aderente de óxido protetor -alumina (Al_2O_3)- desenvolvido durante a exposição da liga ao ar, em temperaturas em torno de 1100°C.²³ A camada de óxido formada é termodinamicamente

muito estável, protegendo o material do ataque de atmosferas agressivas mesmo em temperaturas entre 1350°C e 1400°C.⁶ A resistência à oxidação da liga é favorecida ainda pela presença da fina dispersão de óxido de ítrio. Este efeito pode ser explicado pelo aumento do transporte de oxigênio, tanto pela formação de compostos à base de ítrio nos contornos de grão da camada de óxido, bem como pela diminuição do tamanho dos grãos da mesma.^{24,25}

As excelentes resistências mecânica a quente e à oxidação em temperaturas elevadas da liga MA 956 podem, resumidamente, ser atribuídas aos seguintes fatores:

- i) estrutura de grãos grosseiros, favoravelmente orientados e com baixa densidade transversal de contornos de grão;
- ii) dispersão de óxido de ítrio homogeneousemente distribuída;
- iii) camada protetora de alumina extremamente aderente e estável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi uma superliga ferrítica denominada *Incoloy MA 956*, cuja composição química foi apresentada na Tabela 1. As amostras utilizadas tinham de 3g a 5g e foram retiradas da seção transversal de barras cilíndricas extrudadas com diâmetros de 30 mm e comprimento médio de 300 mm. O pó da liga foi produzido por mecanosíntese, seguido de consolidação por extrusão a quente para a formação de barras e finalmente pelo tratamento térmico de recozimento sob acentuado gradiente térmico ("zone annealing"), para obtenção de grãos grandes, alongados e com a textura desejada. A barra foi fornecida pelo Dr. W. K. Reick do Instituto de Materiais (Institut für Werkstoffe) da Universidade do Ruhr em Bochum (Ruhr-Universität Bochum) da Alemanha.

4.1. Análise Microscópica

A observação e análise microestrutural foi realizada com auxílio de três tipos complementares de microscopia: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises por MO e MEV foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, enquanto as análises por MET foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, pela Dra. Andréa Madeira Kliauga.

4.1.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas e possui dois princípios de funcionamento: por reflexão e por transmissão de luz. O princípio baseado na transmissão é utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos, pois a luz polarizada separa facilmente as regiões amorfas (isotrópicas) das cristalinas (anisotrópicas).

Os metais e semicondutores são analisados pelo modo reflexivo, onde a penetração da luz é muito pequena.

Os metais devem ser analisados nos microscópios óticos de luz refletida, pois os fôtons de luz são absorvidos pelos elétrons livres. Por outro lado, quando polidos apresentam alta refletância.

A resolução deste tipo de microscópio é determinada pelo comprimento de onda da luz visível ($4000\text{ \AA} - 8000\text{ \AA}$). Deste modo, é possível a observação de grande parte dos defeitos cristalinos e de constituintes maiores que $0,5\text{ }\mu\text{m}$.²³

Para a análise realizada no microscópico ótico, as amostras foram lixadas utilizando-se lixas de grana 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 e polidas com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$. Após o polimento, as amostras sofreram ataque eletrolítico utilizando uma solução de 6% em volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante 5 minutos e 0,5 A. Com o microscópio ótico, foi possível observar os contornos de grão da liga MA 956, assim como determinar o tamanho aproximado destes grãos.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite a análise de superfícies irregulares devido à sua excelente profundidade de foco.

Este microscópio realiza uma análise da estrutura superficial, baseado em um feixe de elétrons de alta energia que incide na amostra. Os elétrons podem sofrer aceleração entre 2 kV e 40kV e são direcionados para uma coluna formada por um conjunto de três lentes magnéticas.²⁵ Estas lentes geram um feixe fino de elétrons que focaliza a superfície a ser analisada.²⁷ Nas análises realizadas neste trabalho, os elétrons foram acelerados por uma diferença de potencial de 20 kV.

O feixe de elétrons, ao incidir na amostra, causa os seguintes fenômenos principais: emissão de elétrons secundários, emissão de elétrons retroespalhados, absorção de elétrons, emissão de raios x característicos, emissão de elétrons Auger e emissão de luz. Para cada tipo de emissão ou sinal pode-se usar um ou mais tipos de detector. Por exemplo, para detecção e análise dos raios x característicos pode-se utilizar tanto a análise por dispersão de energia como a análise por comprimentos de onda.

No presente trabalho foram realizadas imagens com elétrons secundários e com elétrons retroespalhados em um MEV Cambridge, modelo Stereoscan 240, instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP. A composição química das micro-regiões foram estudadas por meio da análise dos raios x característicos pelo método de dispersão de energia.

Para a análise realizada no microscópico eletrônico de varredura, as amostras foram lixadas utilizando-se lixas de grana 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 e polidas com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Após o polimento, as amostras sofreram ataque eletrolítico utilizando uma solução de 6% em volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante 5 minutos e 0,5A.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas.

O microscópio eletrônico de transmissão é constituído de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, encerrados em uma coluna evacuada com pressão de 10^{-5} mm Hg. Entre os seus componentes, podemos destacar a lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração.

Os elétrons provenientes do feixe atingem a amostra e se espalham em todas as direções. Após atravessarem a amostra, saem pela superfície inferior com intensidade e direção controladas pelas leis de difração impostas pelo arranjo dos átomos. A imagem da distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados é formada pela lente objetiva e somente os planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a Figura de difração.

A maioria dos equipamentos utilizados dispõe de tensão de aceleração de até 200kV. As análises foram realizadas em um microscópio CM120 da Phillips, com tensão de aceleração de 120kV. As amostras foram preparadas com diâmetro de 3mm e afinadas por polimento mecânico. O polimento eletrolítico foi realizado a uma temperatura de 5°C, 30V e solução composta de 85% de etanol e 15% de HClO_4 (ácido perclórico).

As análises por MET foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, pela Dra. Andréa Madeira Kliauga.

4.2. Extração de Precipitados

Na extração de precipitados, a matriz da liga pode ser dissolvida química ou eletroliticamente. A separação dos precipitados pode ser realizada através de filtração ou centrifugação.²³

Para a dissolução da matriz e extração de precipitados da liga MA 956, foi realizado um método químico, utilizando reagente de Berzelius. Com base na massa inicial da amostra foram feitos os cálculos estequiométricos para o preparo da solução necessária para completa dissolução da matriz, chegando-se à seguinte composição mínima: 47,7 g de CuCl₂.2H₂O, 41,7 g de KCl, 2,9 g de ácido tartárico, 22,4 ml de HCl e 275 ml de água destilada. A temperatura da solução foi mantida em 40°C durante a extração. A solução era agitada durante a extração, com auxílio de um agitador magnético, para acelerar a cinética do processo.

Foi realizada uma pré-extração de 20 minutos sob uma temperatura de 40°C para a eliminação de possíveis defeitos de superfície da amostra e uma pesagem posterior. A dissolução ocorreu em aproximadamente 7 horas, aproximadamente, ainda sob o efeito de agitação e aquecimento.

As soluções foram filtradas a vácuo, através de filtro de membrana de PTFE, com tamanho de poro de 0,2µm, previamente pesado e umedecido com etanol. O filtrado foi lavado com uma solução de 0,25 molar de ácido clorídrico e água destilada. Após a lavagem o filtro foi colocado para secar em uma estufa a 100°C durante 6 horas, sendo novamente pesado ao final do processo.

O resíduo extraído foi analisado no microscópio eletrônico de varredura, com análise dos raios x característicos por dispersão de energia, e por difração de raios x, com auxílio de uma câmara de Debye-Scherrer e de um Difratômetro. Além disto, o resíduo foi quimicamente analisado por fluorescência de raios x.

4.3. Fluorescência de Raios x

A fluorescência é uma análise química onde a amostra é bombardeada com raios x. A radiação primária faz com que o material emita radiação secundária fluorescente, reconhecida por um espectômetro.

Este método é baseado no princípio de que cada elemento químico, ao ser atingido por elétrons com alta energia, emite uma radiação característica que possibilita sua identificação. A intensidade da radiação emitida depende do comprimento de onda e da intensidade da radiação primária do teto de raios x.²⁸

Os comprimentos de onda utilizados na análise por fluorescência variam entre 0,2 Å a 20 Å e a voltagem utilizada, entre 50 kV e 100kV.

O método foi utilizado, neste trabalho, para a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes nos precipitados extraídos da liga MA 956. As análises de fluorescência de raios x foram realizadas no Laboratórios do IPEN.

4.4. Câmara de Debye-Scherrer

Este método de análise foi selecionado devido à pequena quantidade de material disponível, e à sua forma de pó, pois uma quantidade entre 1mg e 2mg de pó já é o suficiente para a análise. Para a preparação da amostra, pode-se recobrir uma superfície fina de fibra de vidro com geléia de petróleo ou cola, e adicionar o pó. Um outro modo de preparação consiste no encapsulamento do pó em um recipiente de pequena absorbância como celofane ou vidro de borato de lítio.²⁶ No presente trabalho, a amostra sofreu encapsulamento em um recipiente de vidro com paredes muito finas.

A análise é realizada rotacionando-se a amostra enquanto uma radiação monocromática incide sobre seus numerosos grãos orientados ao acaso. Cada conjunto de planos atingido origina um cone de difração. Os cones interceptam e impressionam um filme colocado na superfície interna da câmara.

Para a obtenção de maior quantidade possível de impressões no filme, foi utilizado o tubo de molibdênio para a realização da análise. Este elemento foi selecionado devido ao pequeno comprimento de onda da sua radiação $\text{k}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

A câmara de *Debye-Scherrer* utilizada foi uma Rigaku modelo CN1111, com 114,6 mm de diâmetro, instalada no laboratório de difração de raios x da Seção de Caracterização Física do IPEN. Os ensaios realizados tiveram duração de 5 horas.

As análises de difração de raios x foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios x do IPEN, no âmbito de um estágio, supervisionado pelo Dr. Nelson Batista de Lima.

4.5. Difratômetro de Raios x

O princípio de funcionamento do difratômetro se baseia na geração de raios x por uma fonte e na incidência deste feixe em um colimador, seguido da amostra a ser analisada.

Durante a análise, a amostra sofre um movimento de rotação, acompanhado pelo movimento do detector do feixe, de modo que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão do feixe serão iguais à metade do ângulo de difração. A intensidade do feixe difratado é medido por um contador tipo Geiger, de cintilação, ou um semicondutor.²³

A amostra deve apresentar superfície plana. No caso de pós, deve ser utilizado um aglomerante amorfo. No presente trabalho foram

analisadas seções transversais e longitudinais da barra produzida por mecanosíntese de MA 956, além dos precipitados extraídos através da dissolução da matriz e filtração à vácuo.

As análises de difração de raios x foram realizadas no difratômetro Rigaku modelo GMAX-2000, instalado no laboratório de difração de raios X da Seção de Caracterização Física do IPEN e no equipamento Phillips modelo MPD 1880 / PW-1720, instalado no Departamento de Engenharia de Minas (PMI) da EPUSP, com passo angular de 0,05°, tempo de contagem de 5 segundos e radiação de Cu-K α .

4.6. Medidas de Microdureza Vickers

O ensaio de dureza é utilizado na especificação de materiais, inclusive para efeito de comparação. O método conhecido como microdureza Vickers consiste na aplicação de uma carga em uma superfície plana da amostra, durante cerca de 18 segundos. O penetrador utilizado é de diamante e possui o formato de uma pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas.²⁸ A medição é feita nas diagonais da base da indentação causada pela penetração da pirâmide sob a ação de uma carga conhecida.²³

A carga utilizada varia de 1 a 120 kgf. As análises foram realizadas com uma carga de 0,3kgf. Os ensaios foram efetuados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1. Análise Microscópica

5.1.1. Microscopia Óptica

Foram analisadas amostras das seções transversal e longitudinal da barra da liga MA 956 produzida por mecanosíntese.

Após a preparação metalográfica de uma amostra da seção transversal da barra, foram observados grãos grandes, com tamanho médio de aproximadamente 4 mm, em pequenas quantidades, distinguíveis a olho nu, que diminuem sensivelmente de tamanho na direção periférica do cilindro. Os contornos de grão apresentam aspecto serrilhado.

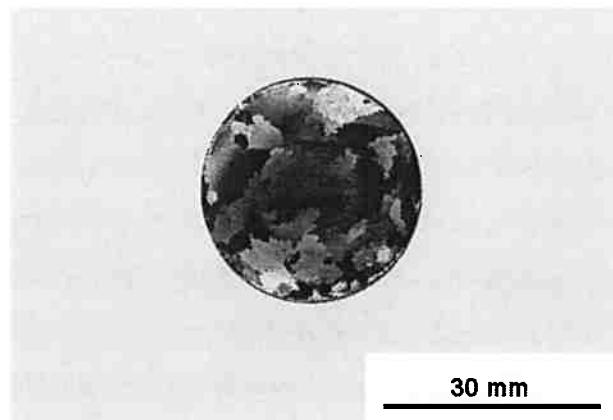


Figura 1: Seção transversal da barra (MO)

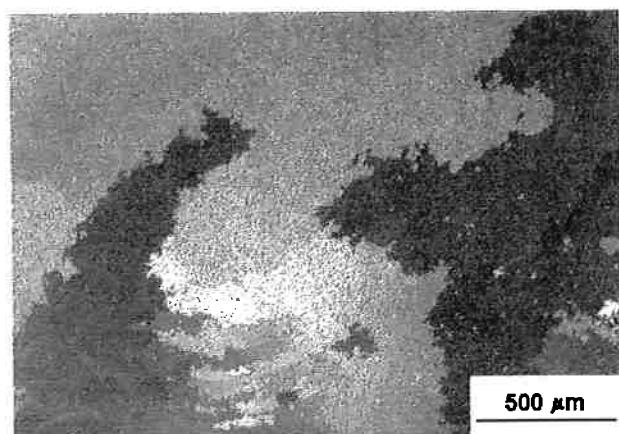


Figura 2: Tamanho de grão na seção transversal da barra (MO)

Observando uma amostra da região longitudinal da barra, podemos notar que os contornos de grão aparecem paralelos uns aos outros, evidenciando a orientação destes grãos paralelamente à direção de extrusão da barra. As Figuras 2 e 3 evidenciam ainda, a existência de poucos grãos, grosseiros e colunares, todos com tamanhos semelhantes, com alta relação de aspecto e orientados.

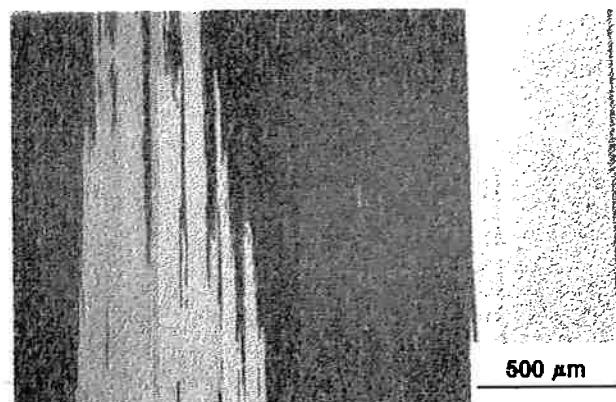


Figura 3: Seção longitudinal da barra (MO)

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi realizada uma análise quantitativa e qualitativa da liga, para um estudo mais aprofundado da sua composição química. A Tabela 4 a seguir apresenta os elementos químicos detectados, assim como a porcentagem em peso presente.

Tabela 4 - % em peso da liga MA 956 obtida no MEV

Fe	Ni	Al	Cr	Ti	Si	Cu
74,7	0,09	3,8	20,6	0,3	0,37	0,02

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise do material por microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu identificar uma dispersão de partículas muito finas no interior da amostra e observar a densidade de discordâncias presentes no material. Imagens obtidas por essa técnica são mostradas nas Figuras 4 e 5.

Aparecem partículas presentes em toda a extensão da liga, sem que haja nenhuma região preferencial. Estas partículas apresentam um diâmetro médio de 20nm. Os contornos de grão possuem aspecto serrilhado, como demonstrado na Figura 6.

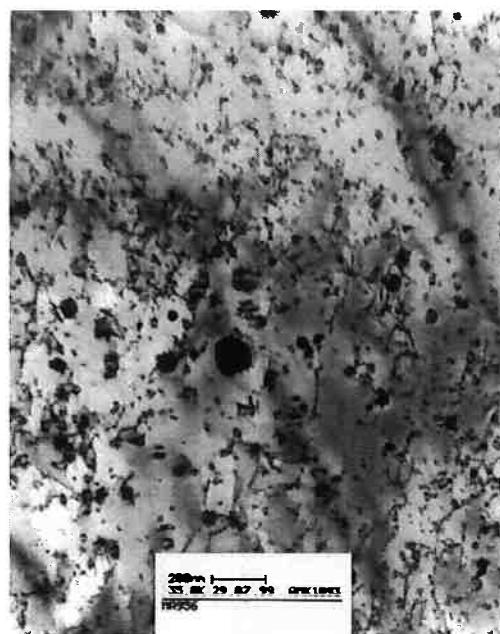


Figura 4: Discordâncias e precipitados dispersos na liga MA 956 (MET)

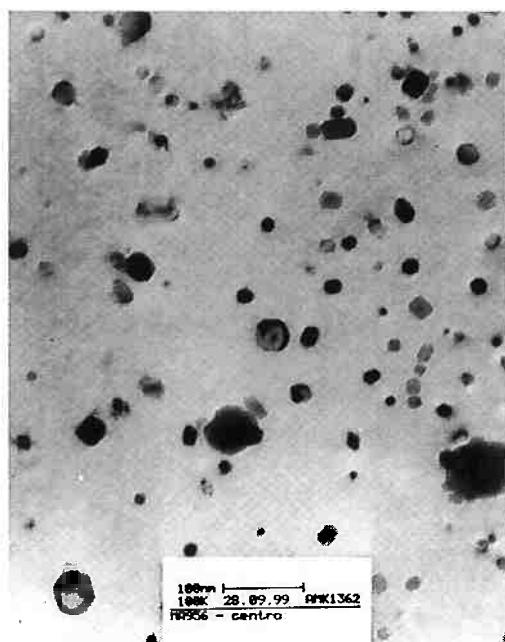


Figura 5: Precipitados dispersos na liga MA 956 (MET)



Figura 6: Contorno de grão da liga MA 956 (MET)

5.2. Extração de Precipitados

Os precipitados apresentam coloração escura e granulometria fina. A amostra utilizada para a extração de precipitados possuía massa inicial de 5,9995g. Após a pré-extração a amostra teve sua massa reduzida para 5,1924g. As massas inicial e final do filtro de PTFE utilizado foram, respectivamente, 0,0993g e 0,1464g. A diferença de massa de 0,0471g representa, em relação à massa inicial da amostra, a presença de 0,78% (em peso) de precipitados.

5.3. Fluorescência de raios x

O resíduo extraído apresentou, como esperado, elevados teores de ítrio, alumínio e titânio, elementos constituintes de compostos

encontrados em trabalhos que fazem menção à microestrutura do material na condição “como recebido”.^{8,20,28} Os elevados teores de Cu, Cl e K encontrados podem ser atribuídos à presença de resíduos da solução de *Berzelius* utilizada na dissolução da matriz da liga.

A análise semi-quantitativa baseada no método de parâmetros fundamentais indica que o elemento predominante nos precipitados extraídos da liga é a ítria, que aparece em uma proporção de 3:1 com o alumínio, segundo elemento em quantidade.

Tabela 5 – Resultados obtidos na fluorescência de raios x. Limite de determinação de 100µg/g. Imprecisão inferior a 10%.

Elemento químico	Porcentagem presente (%)
Y	13,6
Ti	10,8
Cl	5,1
Al	4,4
K	2,0
Cu	1,8
Si	0,6
Fe	0,4
Ca	0,2
Cr	0,2
S	0,1
Br	<0,1
Mg	<0,1

5.4. Câmara de Debye-Scherrer

A análise realizada nos precipitados extraídos da liga resultou em sete pares de linhas nitidamente visíveis, correspondentes aos seguintes ângulos e intensidades:

Tabela 6 – Resultados obtidos na câmara de Debye-Scherrer

Par	29	intensidade
1	16.406	baixa
2	24.117	baixa
3	25.704	baixa
4	34.211	alta
5	36.052	baixa
6	42.117	média
7	48.978	média

5.5. Difratômetro de Raios x

Foram realizadas análises em amostras transversais e longitudinais da barra de MA 956. As amostras transversais apresentaram um único pico muito intenso, representando o plano (222). O pico (110) aparece com pouca intensidade, praticamente se confundindo com a radiação de fundo.

O parâmetro de rede da liga foi calculado como ($0,287 \pm 0,002$ nm), apresentando-se de acordo com o parâmetro de rede da ferrita.

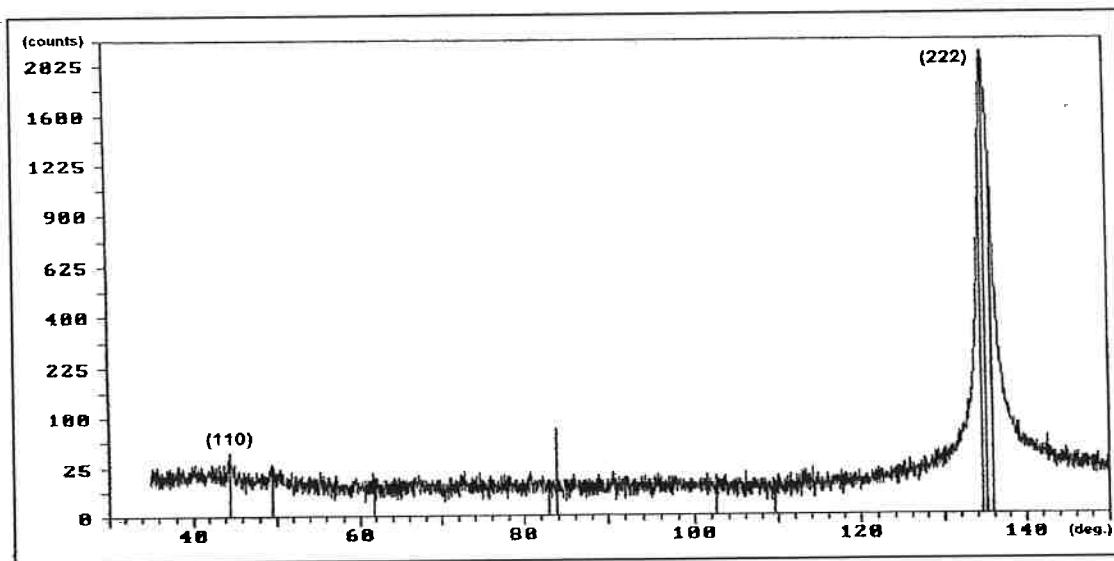


Figura 7: Difratograma correspondente à amostra transversal da liga MA 956

Os precipitados extraídos resultaram em 18 picos difratados, correspondentes a planos de diferentes materiais presentes.

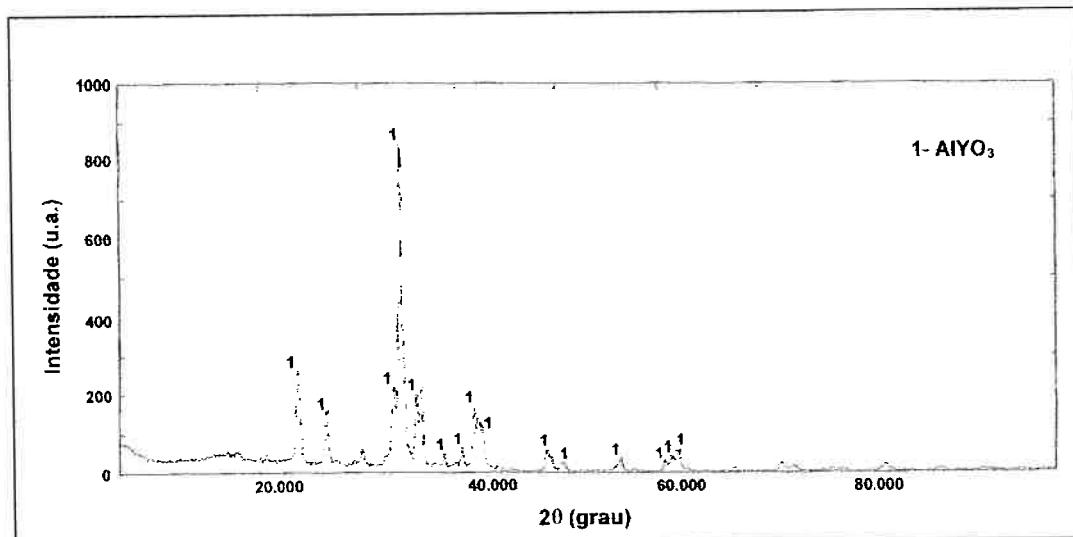


Figura 8: Difratograma correspondente aos precipitados extraídos da liga MA 956

5.6. Medidas de Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram feitas visando determinar a possível variação de valores ao longo da seção transversal da barra. Não houve variação significativa na dureza da liga, que se apresentou como $(252,3 \pm 4,5)$ HV.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. Análise Microscópica

6.1.1. Microscopia Óptica

As chamadas ligas ODS (*oxide dispersion strengthening*) produzidas por mecanosíntese, são diferentes das outras produzidas por processos convencionais, devido à presença de dispersóides, estrutura dos grãos e textura. Originalmente, apresentam tamanhos de grão com diâmetros menores que $0,1\mu\text{m}$. Sua resistência mecânica é muito alta devido à grande densidade de discordâncias e ao tamanho de grão fino (submicrométrico).

Os tratamentos térmicos de recristalização sob altos gradientes de temperaturas (“zone annealing”), fazem com que haja recristalização secundária, gerando grãos alongados. Além disso, a textura favorável do material recristalizado melhora a resistência à fluência e à fadiga térmica da liga.⁷ Assim, a presença de grãos grandes e alongados é resultante da realização de tratamentos térmicos de recristalização a altas temperaturas (“zone annealing”). O maior crescimento dos grãos ocorre ao longo da direção de extrusão da barra, ou seja, na direção normal ao gradiente de temperatura.²⁹ Este tipo de estrutura é ideal para aplicações em temperaturas elevadas, pois pode ser orientada favoravelmente à direção de solicitação e possui baixa densidade transversal de contornos de grão, o que confere ao material excelente resistência à fluência.

O fato dos grãos diminuírem sensivelmente de tamanho na direção periférica do cilindro, se deve às menores temperaturas de recristalização presentes nesta região, causada pela maior mobilidade dos contornos de grão.²¹

O aspecto serrilhado dos contornos de grão se deve à interferência das partículas sobre os contornos de grão em migração, ou seja, aos precipitados incoerentes com a matriz. Estes precipitados dificultam o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico de recristalização ("zone annealing"), alterando o formato dos contornos.

6.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Tabela 7 a seguir apresenta a comparação da porcentagem dos elementos químicos detectados na análise por fluorescência e no MEV, utilizando análise por dispersão de energia. Os resultados encontrados por ambas as técnicas de análise química são comparáveis e mostram que a liga utilizada neste trabalho atende à especificação de composição química encontrada na literatura.¹⁰

Tabela 7 – comparação das análises de % em peso da liga MA 956

Elemento químico	Análise por fluorescência	Análise no MEV
Fe	72,38	74,71
Cr	21,26	20,62
Al	5,51	3,84
Ti	0,53	0,36
Ni	0,08	0,088
Cu	0,11	0,024
Co	0,11	*
Ni	0,08	0,088
C	0,017	*
S	0,03	*
Y ₂ O ₃	*	*

* não quantificado

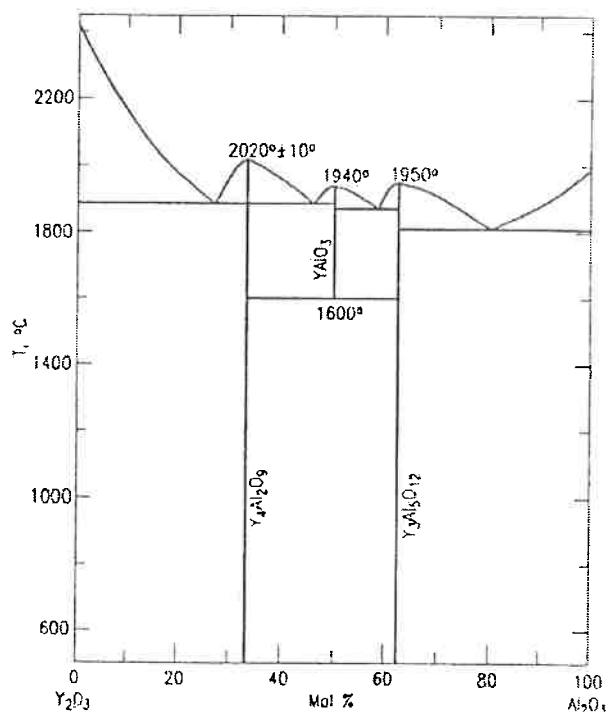
6.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A presença de partículas distribuídas homogeneamente em toda a extensão da liga, sem que haja nenhuma região preferencial é resultado do processo de fabricação por mecanosíntese (“*mechanical alloying*”). Na liga MA 956, esta forma de produção visa o aprimoramento das propriedades mecânicas através da obtenção de uma dispersão de óxido de ítrio, incoerente com a matriz, estável até mesmo na temperatura de fusão da liga.¹⁰

Os diferentes tamanhos das partículas são resultantes da reação do óxido de ítreo com elementos químicos da matriz e do coalescimento que ocorre principalmente acima de 1100°C, onde os dispersóides maiores crescem, incorporando os menores.⁷

6.2. Fluorescência de raios x

Os resultados obtidos indicam que os precipitados extraídos são, em sua maioria, compostos formados por alumínio e ítria. Partículas finas de Y_2O_3 podem ser ligadas ao alumínio através de colisões mecânicas.³⁰ Estudos baseados no diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ apresentado na Figura 10, detectaram a existência de aproximadamente vinte compostos diferentes obtidos por precipitação de nitratos e de fundidos. Três destes compostos cristalinos são considerados mais estáveis: $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM – yttrium aluminum monoclinic), YAIO_3 (YAP – yttrium aluminum perovskite) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG – yttrium aluminum garnet).^{30,31}

Fig. 9264—System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$.Figura 9: Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ ³¹

O YAlO_3 (YAP – yttrium aluminum perovskite) pode ser encontrado na forma hexagonal e ortorrômbica, e se trata de um composto metaestável, cuja faixa de estabilidade se encontra entre 1600°C e 1835-1875°C. Sua fase cristalina pode ser obtida sem aquecimento, pelo método da mistura em um moinho de bolas, por exemplo, onde as partículas do alumínio e da ítria são fraturadas pelas colisões, e passam por um processo de caldeamento. A energia mecânica empregada no processo não só reduz a formação de óxidos indesejáveis como favorece a cristalização de complexos Y-Al-O³⁰

A formação da fase YAlO_3 (YAP – yttrium aluminum perovskite) ortorrômbica se dá a partir de fases intermediárias de YAlO_3 (YAP – yttrium aluminum perovskite) hexagonal, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM – yttrium aluminum monoclinic) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG – yttrium aluminum garnet),

submetidas a altas temperaturas (1500°C) durante 24 horas, aproximadamente.³²

6.3. Câmara de Debye-Scherrer (Difração de raios x)

Os pares de linhas nitidamente visíveis na análise dos precipitados extraídos indicaram a presença de óxido de ítrio e alumínio e estrutura ortorrômbica (AlYO_3 - JCPDS # 33-0041).

6.4. Difratômetro de Raios x

Foram realizadas análises em secções transversais e longitudinais da barra da liga MA 956. As amostras transversais apresentaram um único pico muito intenso, representando o plano (222). O pico (110) aparece pouco intenso, praticamente se confundindo com a radiação de fundo. Estes resultados indicam que os planos (111), paralelos aos planos (222), encontram-se predominantemente orientados paralelamente à seção transversal da amostra. Como a direção [111] é perpendicular ao plano (111) e a amostra é uma barra (e não uma chapa), pode-se supor que o material possui uma acentuada textura de fibra do tipo <111>, orientada paralelamente ao eixo da barra. A ausência de outros picos no difratograma indica uma forte textura do material, que resulta em excelentes resistências à fluência e à fadiga térmica.

O parâmetro de rede da liga foi calculado como ($0,287 \pm 0,002$ nm), que se apresenta de acordo com o parâmetro de rede da ferrita (0,2866 nm), reafirmando a estrutura ferrítica da liga.

O difratograma dos precipitados extraídos resultou em 18 picos. O resultado reforçou a conclusão baseada nos resultados obtidos na

câmara de Debye-Scherrer, de que o óxido predominante possui estrutura ortorrômbica, ou seja, se trata do composto Al₂O₃ (JCPDS # 33 – 0041). Existem ainda, indícios da presença de um óxido monoclinico de Ti₃O₅ (JCPDS # 40 – 0806), cuja confirmação pode vir de pesquisas futuras, mais aprofundadas.

7. CONCLUSÕES

- A superliga à base de ferro *INCOLOY MA 956* pode ser classificada como sendo um material tipicamente oligocrystalino, possuindo uma microestrutura caracterizada pela presença de grãos muito grandes, alongados e de contornos serrilhados, com alta relação de aspecto e orientados paralelamente à direção de extrusão. O material possui ainda, uma acentuada textura de fibra do tipo <111>, orientada paralelamente ao eixo da barra. Estas características são resultantes do tratamento térmico para crescimento direcional de grãos (“zone annealing”), realizado após sua fabricação por mecanosíntese (“mechanical alloying”), seguida de extrusão a quente.
- A composição química dos elementos metálicos presentes no material utilizado neste trabalho atende à especificação encontrada na literatura.¹⁰ A quantidade de Y_2O_3 , determinada pela extração de precipitados é compatível com a especificação. Como resultado da mecanosíntese, as partículas dispersas na matriz metálica encontram-se uniformemente distribuídas.
- A presença da fina dispersão de óxido permite a retenção das propriedades mecânicas da liga em níveis utilizáveis até elevadas temperaturas, tal como mostrado na Tabela 2, pelos dados de tensão de ruptura a tração para 1000 horas. A resistência mecânica da liga não diminui significativamente entre 870°C e 1100°C. Este comportamento é típico dos materiais endurecidos por dispersão, sendo muito benéfico no que diz respeito à confiabilidade de componentes que operam sob condições variáveis.²

- Durante o processamento termomecânico, as partículas de óxido de ítrio incorporam elementos de liga, principalmente alumínio, formando compostos estáveis no sistema Y_2O_3 - Al_2O_3 . O óxido predominante possui estrutura ortorrômbica, ou seja, se trata do composto AlYO_3 (JCPDS # 33 – 0041).
- O parâmetro de rede da liga foi calculado como ($0,287 \pm 0,002$ nm), e se apresenta de acordo com o parâmetro de rede da ferrita (0,2866 nm), reafirmando a estrutura ferrítica da liga

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GIBBONS, T.B., The Superalloys – Present Status and Future. In: **Advanced Materials and Processes**, Informationsgesellschaft Verlag, v.1, p. 315-318, 1989
2. CHOU, T.S., BADESHIA, H.K.D.H., Dynamic Recrystallization in Hot Deformed oxide Dispersion Strengthened MA 956 and MA 957 Alloys. In: **Materials Science and Technology**, v.11, p. 1129-1138, 1995
3. GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L. et al, The MA 956 Superalloy: a potential biomaterial for surgical implants. In: **Euromat 97: 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications**, v.3, p. 597-600, Netherlands, 1997
4. <http://inaba.nrim.go.jp/apfim/project/MA956.html>
5. ESCUDERO, M.L.; RUIZ, J.; GONZALES-CARRASCO, J.L.; CHAO, J.; LOPEZ, M.F., GARCIA-ALONSO, M.C., Characterization of the ODS MA956 Superalloy for Biomedical Surgical Implants. In: **Revista de Metalurgia**, n. 34, p.83-5, maio 1998.
6. ARZT E.; SCHULTZ L., **New Materials by Mechanical Alloying Techniques**, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1989.
7. MCCOLVIN G.M.; SMITH G.D., Environmental Resistance of Incoloy Alloy MA956.
8. CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A, DUBIEL, B., Mechanically Alloyed, Ferritic Oxide Dispersion Strengthened Alloys: Structure and Properties. In: **Journal of Materials Processing Technology**, v.64, p. 53-64, 1997

9. <http://www.inco.net/inco/incoloyma956.htm>
 10. WEGST, C.W., **Stahlschlüssel**, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach, 1995
 11. KLUG, R.C.; KRAUSS, G.; MATLOCK, D.K., Recrystallization in Oxide-Dispersion Strengthened Mechanically Alloyed Sheet Steel. In: **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 27A, p. 1963-1978, jul. 1996.
 12. BALOCH, M.M., BHADDESHIA, H.K.D.H., Directional Recrystallization in Inconel MA 6000 Nickel Base Oxide Dispersion Strengthened Superalloy. In: **Materials Science and Technology**, v. 6, p. 1236-1246 december, 1990
 13. CHOU, T.S., Recrystallization Behavior and Grain Structure in Mechanically Alloyed Oxide Dispersion Strengthened MA956 Steel. In: **Materials Science and Engineering**, p.78-90, 1997.
 14. CHOU, T.S.; BHADDESHIA, H.K.D.H., Cristallographic Texture in Mechanically Alloyed Oxide Dispersion-Strengthened MA956 and MA957 Steels. In: **Metallurgical Transactions A**, v.24A, p.773-779, abril 1993
 15. KLUG, R.C.; KRAUSS, G.; MATLOCK, D.K., Influence of Hot Rolled Texture on Subsequent Rolling and Annealing of Incoloy MA 956-ODS Sheet Steel. In: **The Minerals, Metals & Materials Society**, p. 535-546, 1994
 16. <http://matweb.com/SpecificMaterial.asp?bassnum+NINC88&group=General>
 17. PADILHA, A F., **Encruamento, Recuperação e Recristalização de Ligas Contendo Dispersão de Precipitados**, série Publicação IPEN, 1988
-

18. CHOU, T.S., BHADESHIA, H.K.D.H., Grain Control in Mechanically Alloyed Oxide Dispersion Strengthened MA 957 Steel. In: **Materials Science and Technology**, v. 9, p.890-897, 1993
19. MIODOWNIK, M.A., MARTIN, J.W., LITTLE, E.A., Secondary Recrystallization of Two Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Superalloys: MA 956 and MA 957. In: **Materials Science and Technology**, v. 10, p. 102-109, 1994
20. ALAMO, A., REGLE, H., PONS, G., BECHADE, J.L., **Materials Science Forum**, v.88, p. 183-189, 1992
21. SOUZA, S.A, **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**, ed. da Universidade de São Paulo, 1974
22. FISCHER, J.J.; Properties of Mechanical Alloyed Superalloy Related to Industrial Heating Uses. In: **Industrial Heating**, dezembro, 1998
23. PADILHA, A.F., FILHO, F.A, **Técnicas de Análise Microestrutural**, ed. Hemus, 1985.
24. TURKER, M., HUGHES, T.A, Oxidation Behavior of Three Commercial ODS Alloys at 1200°C. In: **Oxidation of Metals**, v. 44, 1995
25. QUADAKKERS, W.J., SCHMIDT, K., GRÜBMEIER, H., WALLURA, E., Composition, Structure and Protective Properties of Alumina Scales on Iron-based Oxide Dispersion Strengthened Alloys. In: **Materials at High Temperatures**, v. 10, p. 23-32, 1992
26. HUMPHREYS, F. J., **Microstructural Characterization**, M. Mclean, p. 94-160, 1988

27. PHILLIPS, V. A., **Modern Metalographic Techniques and Their Applications**, Wiley-Interscience, 1971
28. CULLITY, B. D., **Elements of X-ray Diffraction**, Addison-Wesley Pub. Co., 1978
29. SHA, W., BHADESHIA, H.K.D.H.; Directional Recrystallization in Mechanically Alloyed Oxide Dispersion-Strengthened Metals By Annealing in a Moving Temperature Gradient. In: **Journal of Materials Science**, v.30, p.1439-1444, 1995
30. GUO, X.; SAKURAI, K., Crystallization of Yttrium Aluminum Perovskite at Around Room Temperature, In: **Journal of Materials Science Letters**, v.19, p.451-452, 2000
31. ROTH, R.S., **Phase Equilibria Diagrams - Phase Equilibria for Ceramics**, vol. XI, The American Ceramic Society, p.107, 1995
32. HESS, N.J.; MAUPIN, G.D.; CHICK, L.A.; SUNBERG, D.S.; McCREEDY, D.E.; ARMSTRONG, T.R.; Synthesis and Crystallization of Yttrium-Aluminium Garnet and Related Compounds, In: **Journal of Materials Science**, v.29, p.1873-1878, 1994