



ESCOLA POLITÉCNICA
DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo da Precipitação da Fase
Beta em Ligas a Base de Ni_3Al
Solidificadas Rapidamente e
Tratadas Termicamente**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004111

Data: 04/12/1995

Aluno: Cedric Hernalsteens

Orientador: Prof. Doutor Jorge Alberto Soares Tenório

ÍNDICE

1. RESUMO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 INTERMETÁLICOS ORDENADOS ⁽¹⁾	4
2.2 SISTEMA NI-AL	6
2.2.1 NI ₃ AL E NIAL ⁽¹⁾	10
2.3 MARTENSITA (β')	12
2.3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	16
2.3.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	18
3. OBJETIVOS	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS	29
4.2 EQUIPAMENTO “MELT SPINING” PARA FABRICAÇÃO DE FITAS	30
4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL	31
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	31
4.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	32
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
4.4 FABRICAÇÃO DAS FITAS	32
4.5 ANÁLISE QUÍMICA	35
4.6 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS	36
5. ANÁLISE MICROESTRUTURAL	37
5.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTAS DE FUSÃO	37
5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS FITAS COMO FABRICADAS	42
6. DISCUSSÃO	46
6.1 FITAS DA LIGA 1	46
6.2 FITAS DA LIGA 3	53
7. CONCLUSÕES	59
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	60
9. ANEXO 1	63
10. ANEXO 2	66

1. RESUMO

As ligas ordenadas intermetálicas começaram a despertar grande interesse a partir da década de 60 devido à sua potencialidade. Dentre elas estão as ligas de Ni, mais especificamente a liga Ni-Al, que apresenta resistência à corrosão razoável à altas temperaturas e boas propriedades mecânicas. Este trabalho visa estudar um composto específico deste sistema, que é a fase martensita. Para tal, utilizou-se o processo de solidificação rápida por "melt spinning" em ligas Ni-22,08at%Al e Ni-18,29at%Al seguido de tratamento térmico a 500°C e 900°C. Assim sendo, teve-se como principais resultados que existe como relatado por outros autores⁽¹⁸⁾, a existência de um eutético metaestável resultante da supressão da reação peritética, que a 500°C a fase martensita decompõe-se na fase Ni_5Al_3 , e que existe uma forte tendência da fase martensita ter um equilíbrio estável dentro do campo de estabilidade $\gamma+\gamma'$.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERMETÁLICOS ORDENADOS ⁽¹⁾

As ligas intermetálicas ordenadas possuem, geralmente, faixas de composição bastante estreitas formando compostos estequiométricos simples, apresentando ordem a longa distância abaixo de uma temperatura crítica (temperatura de ordenação).

Nas décadas de 50 e 60 foram extensamente estudadas ligas intermetálicas ordenadas com baixa temperatura crítica, o que resultou na descoberta de uma estrutura não usual de discordância e propriedades mecânicas associadas à reticulados ordenados. A deformação em ligas ordenadas é controlada por escorregamento de superreticulado, ou seja, por parciais de Schockley, a primeira parcial passa gerando um contorno de anti-fase e a segunda parcial restaura a estrutura, como exemplifica a Fig. 1 para um reticulado ordenado A-B de duas dimensões. A baixa mobilidade das discordâncias no superreticulado a altas temperaturas fornece um aumento anormal do limite de escoamento, esse comportamento foi observado em vários intermetálicos como o Ni_3Al e o Cu_3Au .

Devido aos fortes problemas de fragilidade o interesse nos intermetálicos caiu no final dos anos 60. A maioria dos intermetálicos fortemente ordenados são tão frágeis que não se pode fabricar componentes úteis, limitando o uso dessas ligas como material de engenharia.

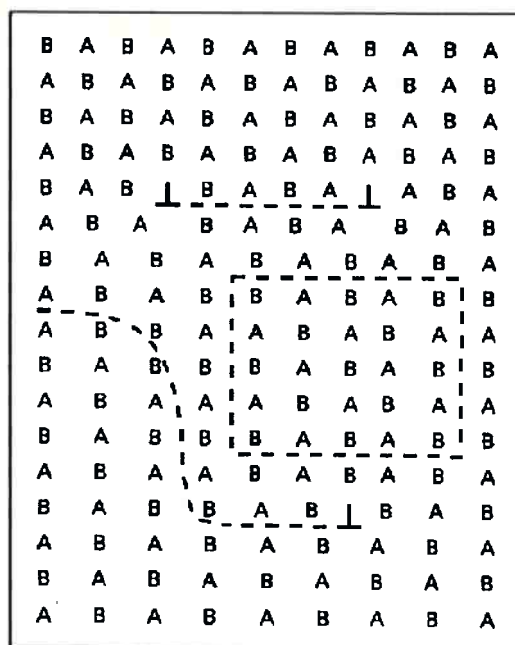


Figura 1 - Representação esquemática de discordâncias em um superreticulado ordenado cúbico A-B.

As ligas intermetálicas ordenadas possuem boas propriedades mecânicas a alta temperatura devido à ordenação a longa distância, à baixa mobilidade de discordâncias no superreticulado e à baixa difusividade a altas temperaturas; o que as faz interessantes como materiais estruturais de alta temperatura. Entretanto, devido a sua alta fragilidade, os intermetálicos tem sido utilizados principalmente como endurecedor em materiais estruturais. Por exemplo, nas super-ligas de níquel a resistência é devida a uma fina dispersão de partículas γ' (Ni_3Al ordenado) em uma matriz de γ (Ni) dúctil e desordenada.

No final da década de 70, alguns resultados indicaram que a ductilidade e factibilidade destes compostos poderiam ser extremamente melhoradas utilizando princípios de metalurgia física. Os primeiros materiais a serem trabalhados para resolver o problema da fragilidade foram os aluminetos de níquel, ferro e titânio, pois eles possuem qualidades interessantes para trabalhos a alta temperatura como: quantidade suficiente de alumínio para formação de um filme protetor de Al_2O_3 em ambiente oxidante, baixa densidade, ponto de fusão relativamente alto (ver Tabela 1) e boas propriedades de resistência a alta temperatura.

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

Fase	Estrutura Cristalina	T _c ^(*) (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	D0 ₃	540	1540	6,72	141
	B2	760	1540	...	...
FeAl	B2	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	1100	1600	4,20	145
TiAl	L1 ₀	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂	1350	1350	3,40	...

(*) Temperatura crítica de ordenação

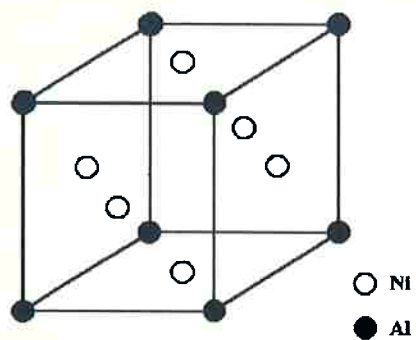
A estrutura cristalina desses aluminetos está esquematizada na Fig. 2, assim como o esquema dos respectivos sistemas ordenados. É interessante notar que para os aluminetos da Tabela 1 a temperatura crítica de ordenação é igual à temperatura de fusão.

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

2.2 SISTEMA NI-AL

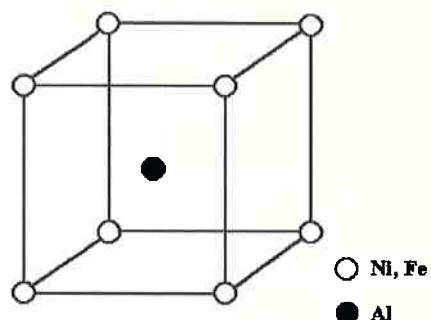
O diagrama de fases Ni-Al consiste de duas soluções sólidas com estrutura cristalina cfc, (Al) e (Ni), e de fases intermetálicas Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃, NiAl₃ e Ni₅Al₃. O diagrama de fases está apresentado na Fig. 3.

L1₂



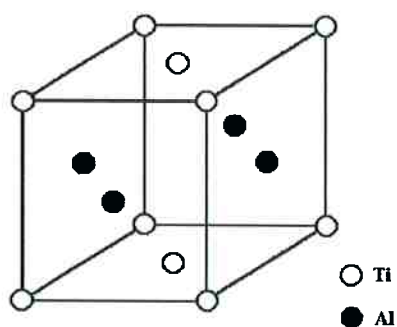
Ni₃Al

B2



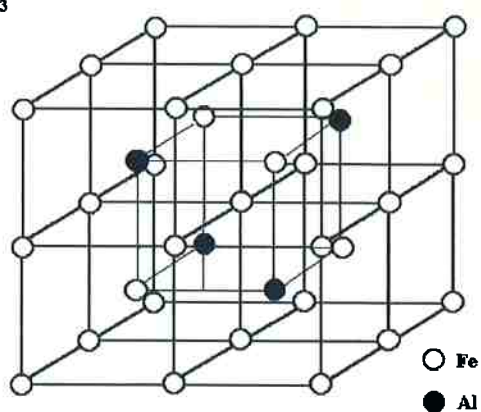
NiAl, FeAl

L1₀



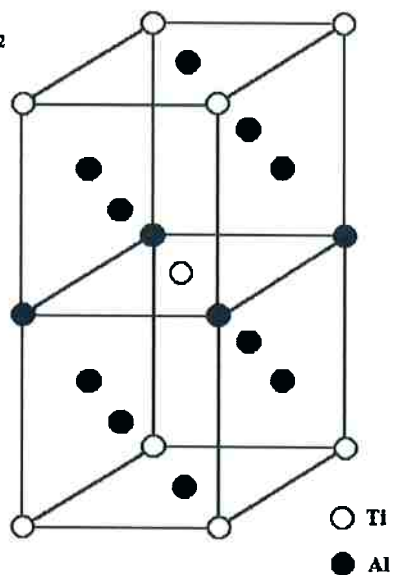
TiAl

D0₃



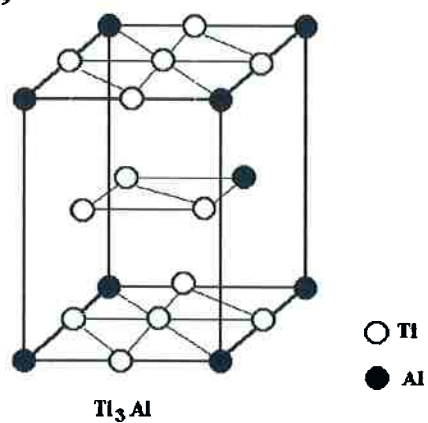
Fe₃Al

D0₂₂



TiAl₃

D0₁₉



Ti₃Al

Figura 2 - Estrutura Cristalina dos aluminetos da Tabela 1

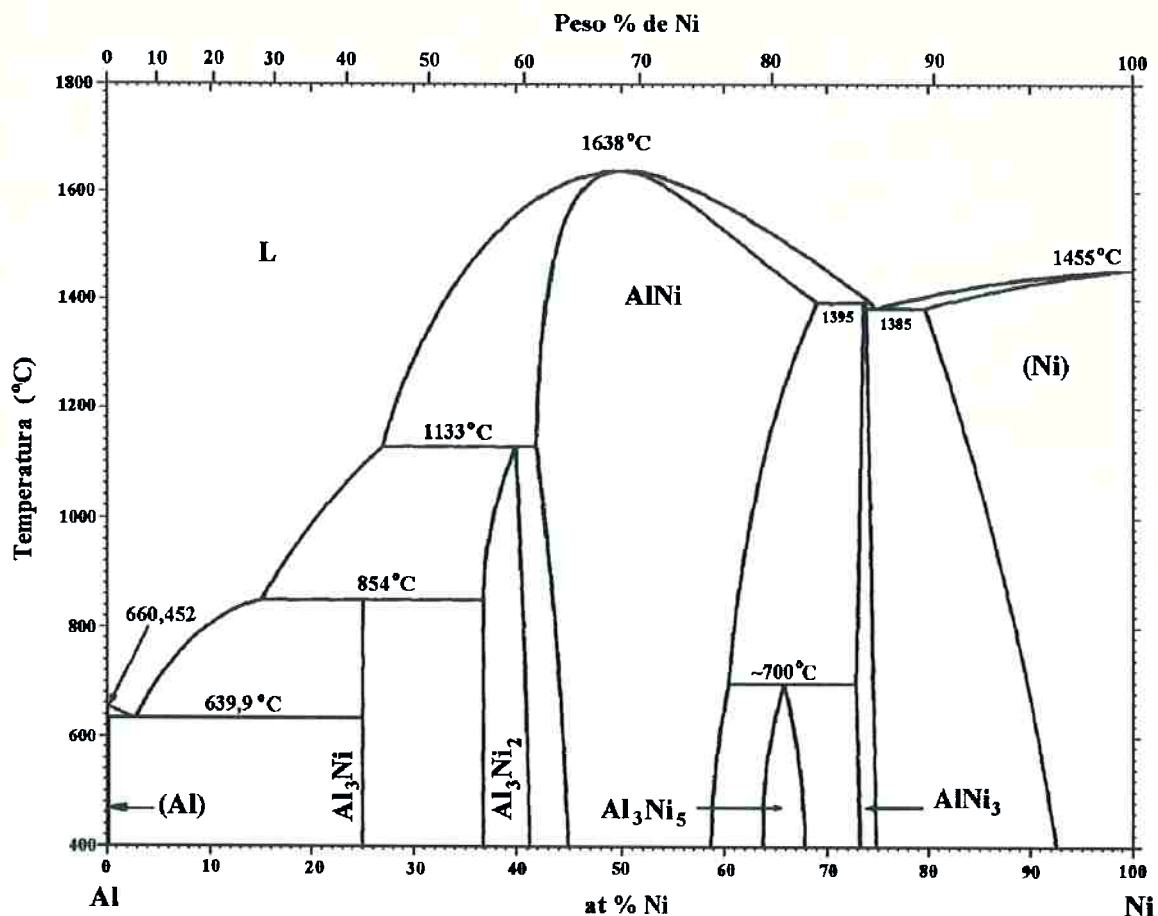


Figura 3 - Diagrama de fases Ni-Al

Na Tabela 2 estão as principais reações com suas respectivas temperaturas, na Tabela 3 estão relacionadas as fases deste diagrama com suas composições e estruturas cristalinas.

Tabela 2 - Principais reações no sistema Ni-Al ⁽²⁾

Reação	Tipo da Reação	Temperatura (°C)
$L \rightarrow Al$	Fusão	660,452
$L \rightarrow NiAl_3 + (Al)$	Eutética	639,9
$L + Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl_3$	Peritética	854
$L + NiAl \rightarrow Ni_2Al_3$	Peritética	1133
$L \rightarrow NiAl$	Congruente	1638
$NiAl + Ni_3Al \rightarrow Ni_5Al_3$	Peritetoide	700
$L + NiAl \rightarrow Ni_3Al$	Peritética	1395
$L \rightarrow (Ni) + Ni_3Al$	Eutética	1385
$L \rightarrow Ni$	Fusão	1455

Tabela 3 - As fases suas composições e estruturas cristalinas ^(2,24)

Fase	Composição (at% Ni)	Estrutura Cristalina
(Al)	0 a 0,11	A1
NiAl ₃	25	D0 ₁₁
Ni ₂ Al ₃	36,8 a 41,5	D5 ₁₃
NiAl	42 a 69,2	B2
Ni ₅ Al ₃	64 a ~68	D _{2h} ¹⁹
Ni ₃ Al	73 a 76	L1 ₂
(Ni)	78,8 a 100	A1

A fase Ni₅Al₃ foi recentemente confirmada utilizando-se métodos de difração de raios-X, microscopia óptica e eletrônica⁽²⁴⁾. Há também uma fase metaestável ordenada β', que é obtida de ligas a partir de 64 at% Ni resfriadas rapidamente, chegou-se a uma estrutura complexa com agulhas de diferentes orientações cristalográficas. Estudos posteriores realizados com difração de raios-X constataram regiões com superreticulado de Ni₅Al₃ em martensita NiAl⁽²⁾.

A transformação martensítica no NiAl satisfaz certos pré-requisitos de memória de forma, a transformação é termoelástica, a fase original e a martensítica são ordenadas e a martensita é internamente maclada⁽²⁾.

2.2.1 Ni_3Al E NiAl ⁽¹⁾

Os compostos Ni_3Al e NiAl tem estruturas cristalinas diferentes, o primeiro L1_2 (estrutura derivada da cfc), e o segundo B2 (estrutura derivada da ccc), o que faz com que tenham propriedades físicas e mecânicas muito distintas.

O intermetálico ordenado Ni_3Al tem excelente resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas a alta temperatura, o que faz esse material interessante para o trabalho nessas condições. O monocristal de Ni_3Al é dúctil à temperatura ambiente, o que não acontece com o policristal que sofre fratura intergranular com baixíssima plasticidade. Essa fratura intergranular também ocorre em materiais com elevado grau de pureza, sugerindo que a fragilidade seja uma característica intrínseca do material.

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

O efeito benéfico do boro depende da estequiometria, sendo efetivo no aumento da ductilidade somente em ligas com menos de 25 at% Al. Esse efeito está sendo atribuído ao aumento de coesão dos contornos de grão e ao melhoramento na geração de discordâncias, que podem ser induzidos por uma maior desordem no contorno de grão gerada pelo boro.

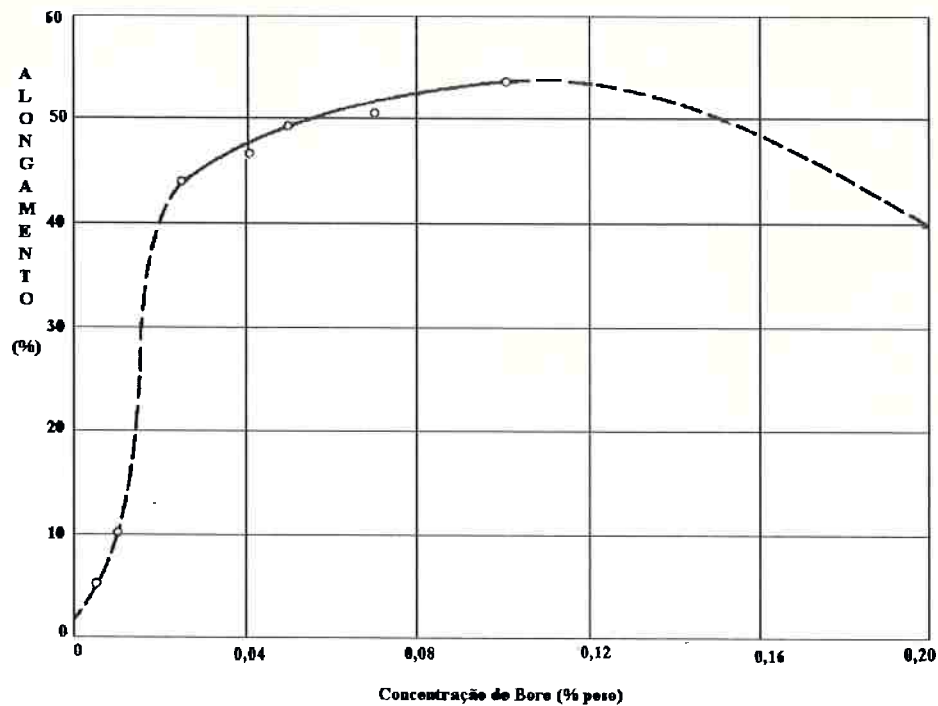


Figura 4 - Efeito do teor de boro em ensaio de tração a temperatura ambiente de uma Ni_3Al (24 at% Al)

O Ni_3Al apresenta um comportamento anormal do limite de escoamento, que aumenta com o acréscimo de temperatura até cerca de 600°C , como mostra a Fig. 5

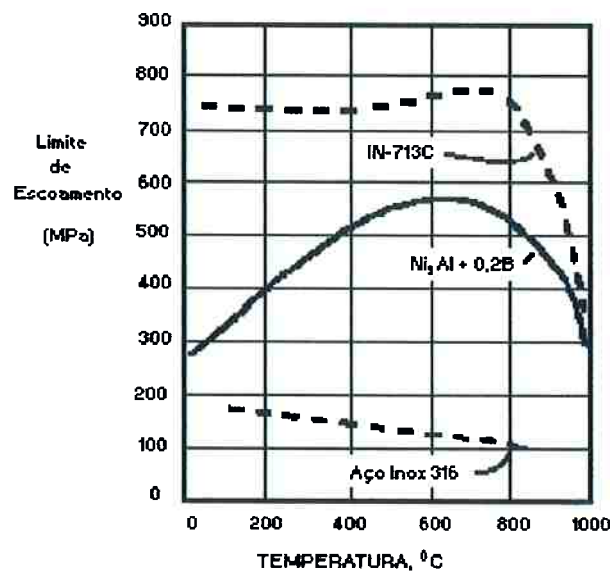


Figura 5 Variação do limite de escoamento em função da temperatura de ensaio do Ni_3Al , da liga IN-713C e do aço inox 316

O intermetálico ordenado NiAl apresenta maior potencial, em relação ao Ni_3Al , para aplicações a alta temperatura devido a sua estrutura cristalina, além de ter um ponto

de fusão mais elevado (1638°C), densidade substancialmente menor que a do Ni₃Al e um módulo de Young maior, também possui uma excelente resistência à oxidação a altas temperaturas.

O NiAl tem como problemas para ser utilizado como material estrutural sua baixa ductilidade a temperatura ambiente e baixa resistência mecânica e à fluência a alta temperatura. Monocristais apresentam razoável ductilidade em compressão, mas, assim como os policristais, são frágeis em tração a temperatura ambiente. A baixa quantidade de sistemas de escorregamento tem sido considerado como a maior causa da baixa ductilidade no NiAl.

Esse alumineto apresenta um crescimento na ductilidade acima de 400°C e se torna muito dúctil acima de 600°C. A qualquer composição o limite de escoamento decresce com o aumento de temperatura

2.3 MARTENSITA (β')

A Martensita do Sistema Ni-Al, vem despertando o interesse de pesquisadores devido a várias de suas características, sendo uma delas, o fato de ser termoelástica,⁽²⁾ o que leva a presença do efeito memória de forma. Foi observado pela primeira vez, por Guard e Turkalo⁽³⁾ numa liga Ni-35 at.% Al. Desde então, experimentos vem sendo feitos para a determinação de suas características.

Inicialmente, concordou-se que para a formação da Martensita^(3,8) era necessário ligas com mais de 63at.%Al e têmpera a partir de temperaturas acima de 1000 °C. Entretanto, trabalhos posteriores indicaram^(7,4) que é possível obter-se Martensita com menos de 63at.%Al e que a têmpera não é uma condição necessária⁽⁶⁾ para sua existência.

Até hoje, foram identificadas três estruturas cristalinas atribuídas a Martensita de Ni-Al. A primeira delas, foi uma estrutura tetragonal de face centrada (L1₀) modificada^(3,8) com $c/a=0,865$ para uma liga com 66at.%Ni (Fig.6a). A seguir identificou-se uma estrutura ordenada do mesmo tipo que a anterior (L1₀), entretanto normal^(3,5,9), sem a presença de

modificações (Fig.6b). O terceiro tipo de Martensita entretanto, foi observado para composições com menos de 60at.%Al e para temperaturas ligeiramente acima do M_s ^(7,4). Este tipo consiste de uma estrutura romboédrica de sete camadas, conhecida como "7R". A Tabela 4, relaciona um resumo das estruturas encontradas.

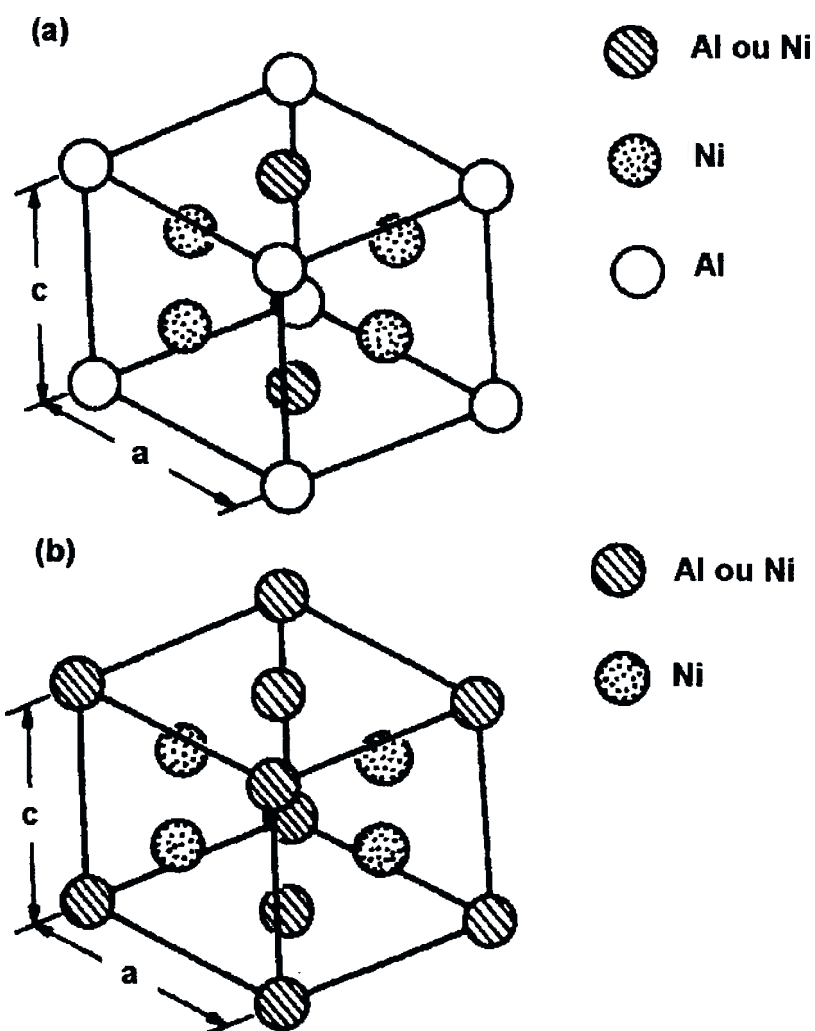


Figura 6 - Estrutura da martensita de Ni-Al. (a) Tipo $L1_0$ modificado. (b) Tipo $L1_0$ normal.⁽³⁾

Tabela 4 - Cristalografia das estruturas encontradas no canto rico em Ni ligas de Ni-Al ⁽⁴⁾.

Símbolo da Fase	Notação cristalina & Tipo de Estrutura	Notação de Empilhamento		
		Modo	Ramsdell	Zhandnov
β_2	B2(CsCl) CCC ordenado	ABAB		
α'	L1 ₀ (CuAuI) TFC ordenado	ABC	3R	(1) ₃
LPS (α')	Romboédrico	ABCABA ⁻ C ⁻	7R	(5,2) ⁻
γ_2'	Hexagonal	AB ⁻	2H	(11)

A Martensita apresenta-se na forma de plaquetas (Fig.7), nunca tendo sido observado o formato lenticular.

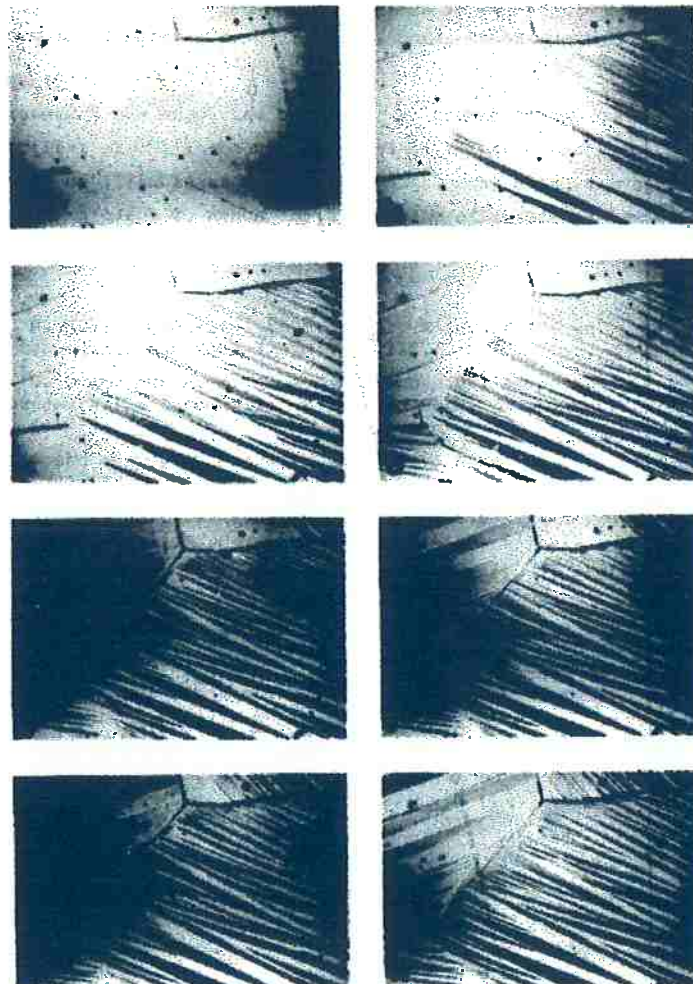


Figura 7 - Relevo superficial de uma liga Al-63,1 at.%Ni, demonstrando a característica termoelástica da transformação martensítica. A diferença entre as fotos é de 1 °C , de cima para baixo e da esquerda para a direita (24x)⁽⁶⁾.

Estudos por microscopia eletrônica de transmissão (MET), indicam que a Martensita apresenta maclas internas, com plano de hábito determinado (Fig.8).

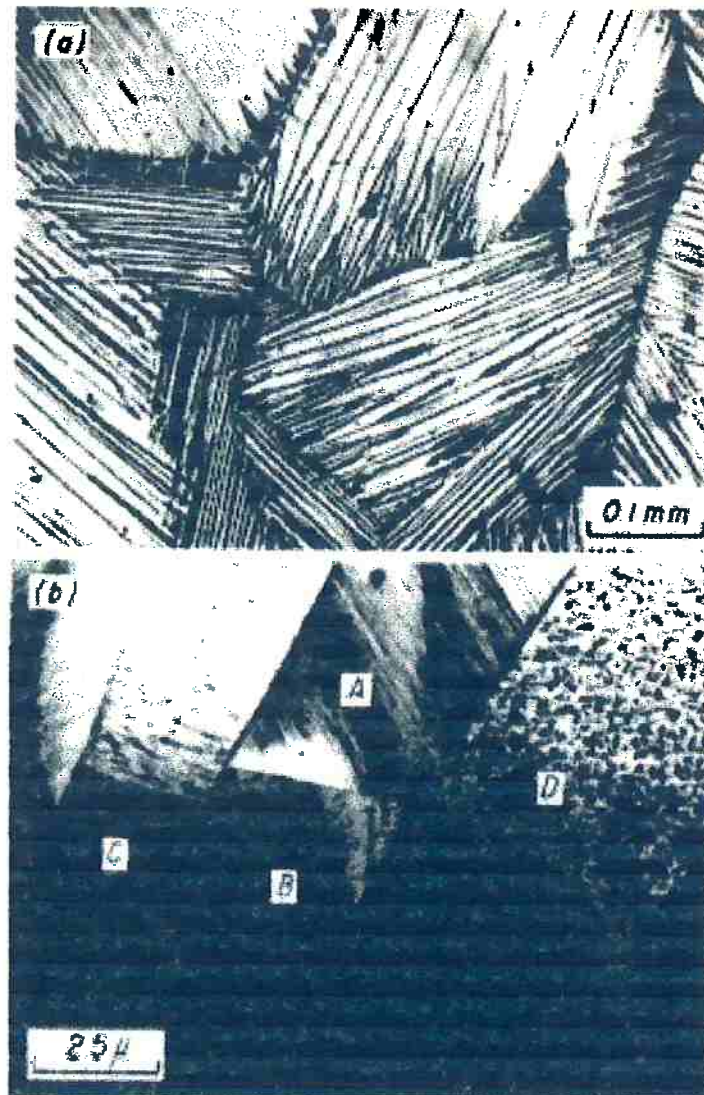


Figura 8 - Micrografia óptica (a) e de transmissão de elétrons (MET) de martensita em Ni-36,8 at.%Al, temperada a partir de 1250 °C em água com gelo. Não foi identificado β_1 retido. As várias falhas planares nas regiões A e B são maclas e as nas regiões C e D não são identificadas ⁽³⁾.

Outra característica da transformação martensítica, é a sua forte dependência com a composição, onde variações de 1at.% no M_s ⁽⁶⁾. (Fig.9)

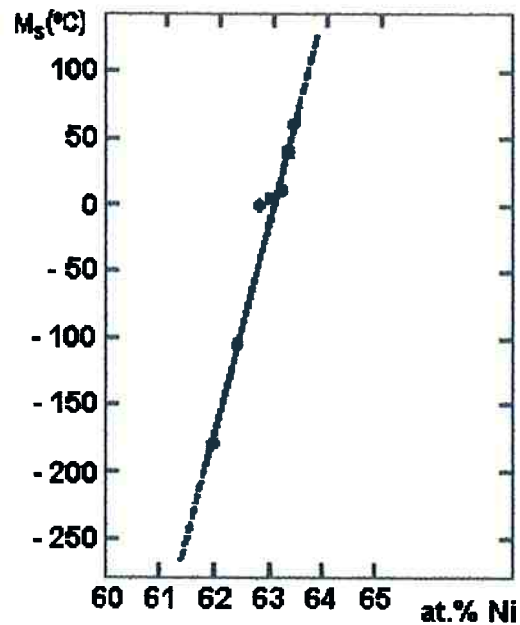


Figura 9 - Temperatura M_s das ligas Ni-Al ⁽⁵⁾.

2.3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

A transformação martensítica, ocorre segundo uma distorção de Bain do reticulado de uma estrutura β_2 (ccc) para uma estrutura α' (tfc) ^(3,8) (Fig. 10)

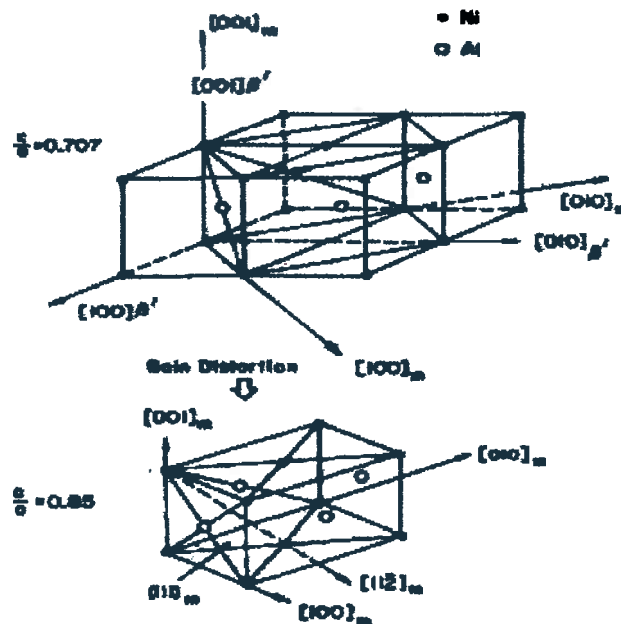


Figura 10 - Representação esquemática da martensita de Ni-Al (L_{10}) a partir de β_2 por uma distorção de Bain

Uma observação a ser feita, é que no caso da Martensita $L1_0$ modificada, é necessário a existência de um NiAl ordenado como mostra a Fig.11.

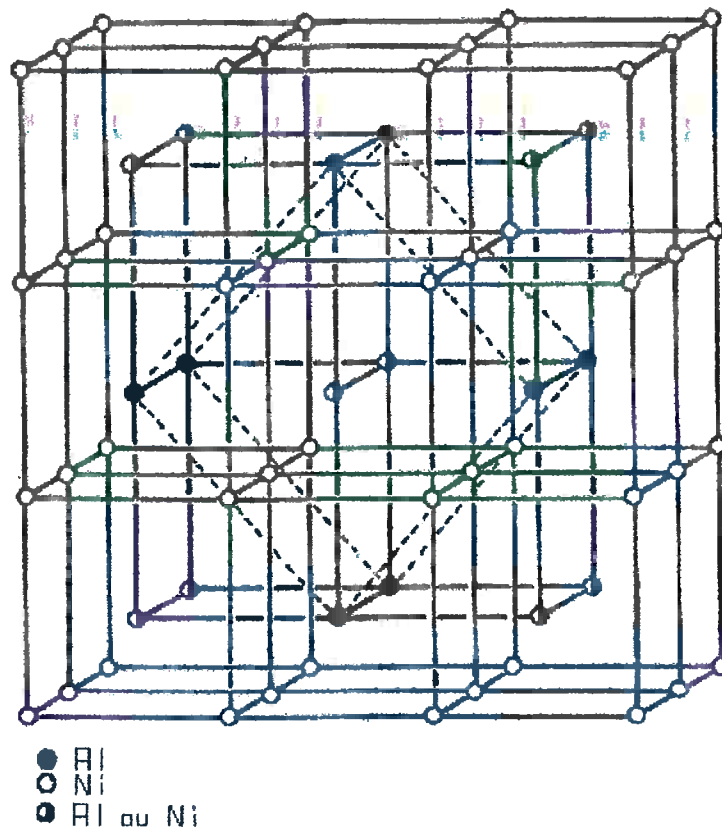


Figura 11 - Estrutura ordenada de NiAl ⁽⁸⁾

A estrutura martensítica do tipo 7R (ou estado pré-martensítico) pode ser entendida como um empilhamento do tipo 3R ($L1_0$) maclado, como mostra a Fig.12.

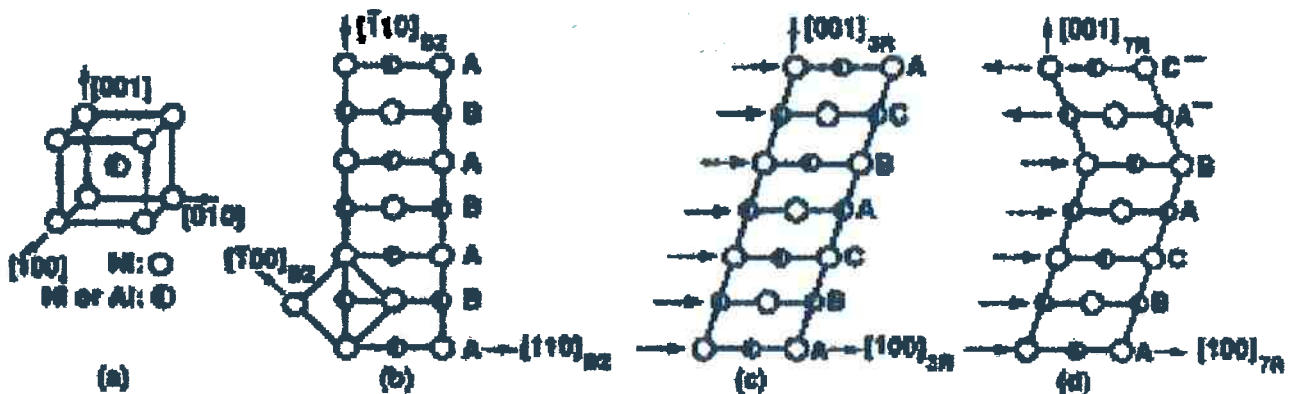


Figura 12 - (a) Estrutura cristalina da fase original β_2 (B2), (b-d) empilhamento de planos compactos: (b) (110) de B2, (c) (001) da martensita 3R, (d) (001) da martensita 7R ⁽⁴⁾.

2.3.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

O estudo metalográfico da martensita termoelástica das ligas Ni-Al, foi feito por Chakravorty e Wayman ⁽⁵⁾ com um aparato de resfriamento como mostra a Fig.13.

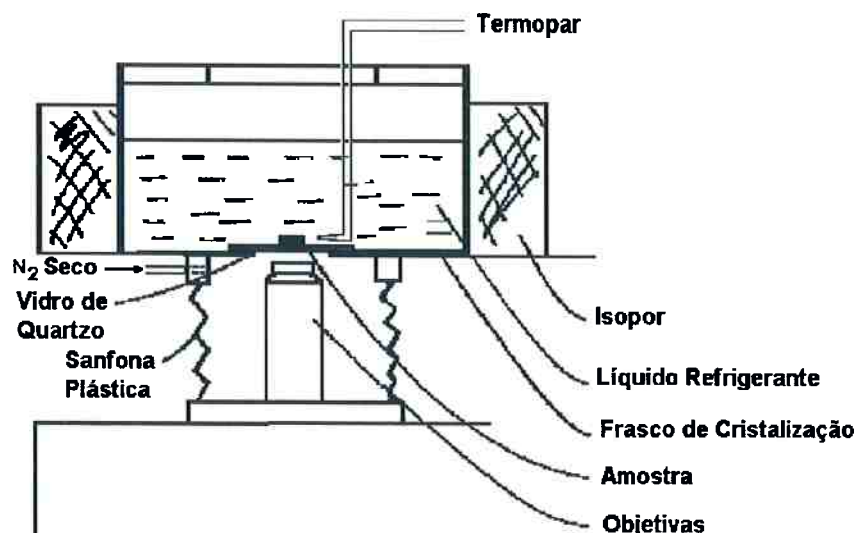


Figura 13 - Aparato utilizado para o estudo da transformação martensítica a baixas temperaturas ⁽⁵⁾.

Foram observados três morfologias diferentes da martensita, dependendo Cada uma delas do número de variantes da martensita e das características cristalográficas (i.e., deformação da forma, planos internos de maclação, etc.) de cada variante. As morfologias observadas, podem ser classificadas da seguinte maneira:

a) Morfologia em forma de “Lança”

A Fig.14 mostra uma morfologia típica de “lança”. Nesta figura conseguimos observar 2 variantes de martensita, uma A e outra B, que aparecem em preto e branco, respectivamente. A matriz não transformada aparece em cinza. Os planos de hábito das duas variantes, estão representados como T_A e T_B e o traço de junção entre as duas variantes é representado como T_C . T_C , é claramente diferente de T_A e T_B . Com o resfriamento posterior estas martensitas podem crescer, até atingirem o tamanho da amostra. Quando duas martensitas tipo A (ou B) se encontram, estas coalescem,

formando uma agulha maior; sendo indicado como P na Fig.14(a), uma união quase finalizada. Quando duas variantes diferentes se encontram, uma morfologia de “lança” é formada, com plano de junção paralelo a T_c . A indicação Q (Fig. 14(a)) mostra um exemplo desta junção. A morfologia resultante quando a transformação for total, é de uma série de regiões brancas e pretas com interfaces paralelas entre elas (Fig.14(b)).



Figura 14 - Micrografia óptica mostrando a morfologia de cunha (a) e com transformação posterior mostrando uma morfologia branco e preto (b). Variantes similares de martensita coalescem, P em (a) e variantes diferentes, A e B interagem formando um plano de junção cujo traço é T_c em (a). A medida que a transformação prossegue, as lanças crescem e se encontram formando uma aparência listrada branca e preta o que remonta a presença de cunhas (b) ⁽⁵⁾.

b) Morfologia em forma de “Garfo”

A Fig. 15 mostra uma seqüência de micrografias de uma amostra resfriada da temperatura ambiente (23°C) até 0°C e reaquecida.. Como no caso anterior foram observadas duas variantes, A e B. A medida que a transformação avança, as duas variantes parecem se transformar uma na outra, deixando nenhuma interface visível entre elas. A marca “P”, ilustra este processo nas Figs. 15 (a), (b) e (c). Cada variante nesta morfologia, cresce independentemente até que o encontro ocorra. A medida que a reação ocorre, o ponto c (encontro entre as duas variantes) move-se, o que é observado pela posição relativa à marca D nas Figs. 15 (a), (b) e (c).

No aquecimento, fig. 15 (d), (e) e (f), a martensita reverte para a fase matriz. O ponto de junção “C”, move-se em direção oposta à observada durante o resfriamento. Entretanto, o

número de “garfos” resultante é menor que o existente na mesma temperatura durante o resfriamento, o que indica a presença de uma histerese. Outro fator que também indica esta histerese, é a posição relativa da Marca “P” em relação ao Ponto “C”.

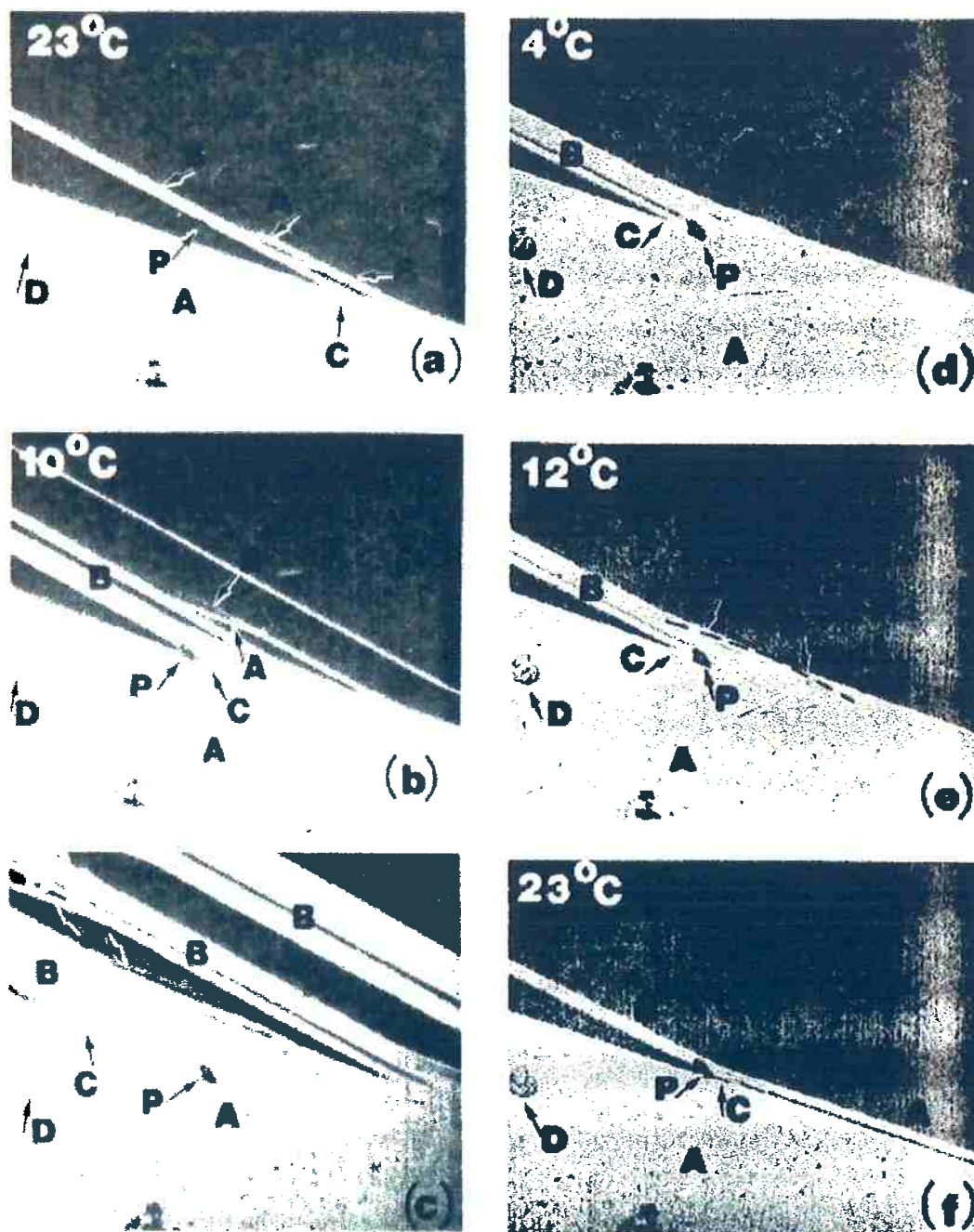


Figura 15 - Micrografia óptica mostrando a morfologia “garfo”. O efeito da diminuição da temperatura é evidente a partir das marcas P, C e D. Ambas as variantes A e B crescem e se encontram sem interface aparente. Várias variantes crescem e coalescem numa plaqueta maior ⁽⁵⁾.

Normalmente, a morfologia é uma mistura de ambos os tipos de martensita, do tipo “lança e do tipo “garfo”, como mostrado nas Figs.16(a)-(e) e 17(a)-(e), que indicam o resfriamento de 23°C até -20°C e o posterior aquecimento a 23°C respectivamente.

Também é evidente destas figuras a existência de uma histerese devido a ciclagem térmica.

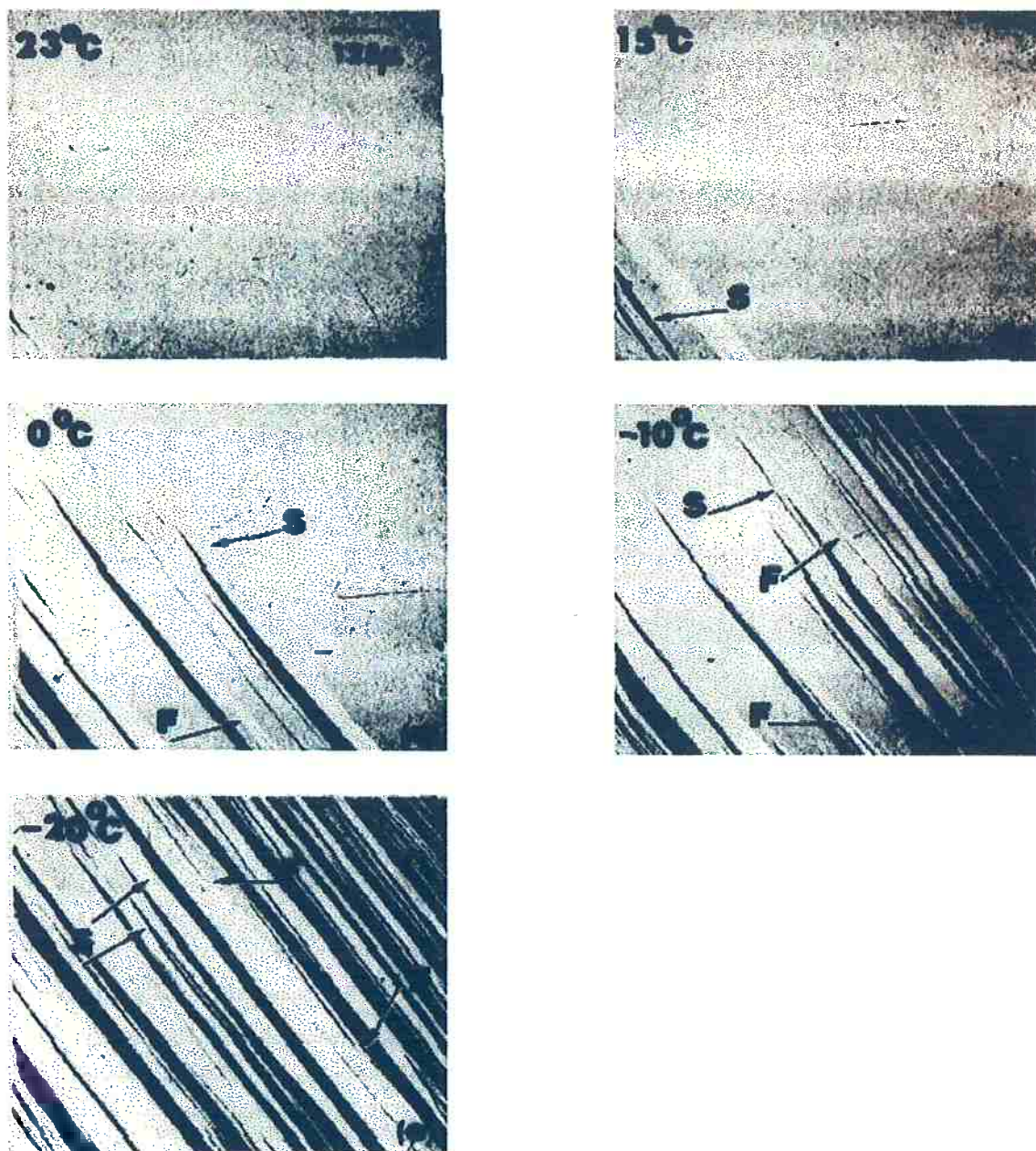


Figura 16 - Micrografia óptica mostrando morfologia mista de tipos em lança e garfo, marcado respectivamente por S e F. As figuras de (a) a (e) mostram a transformação durante o resfriamento.

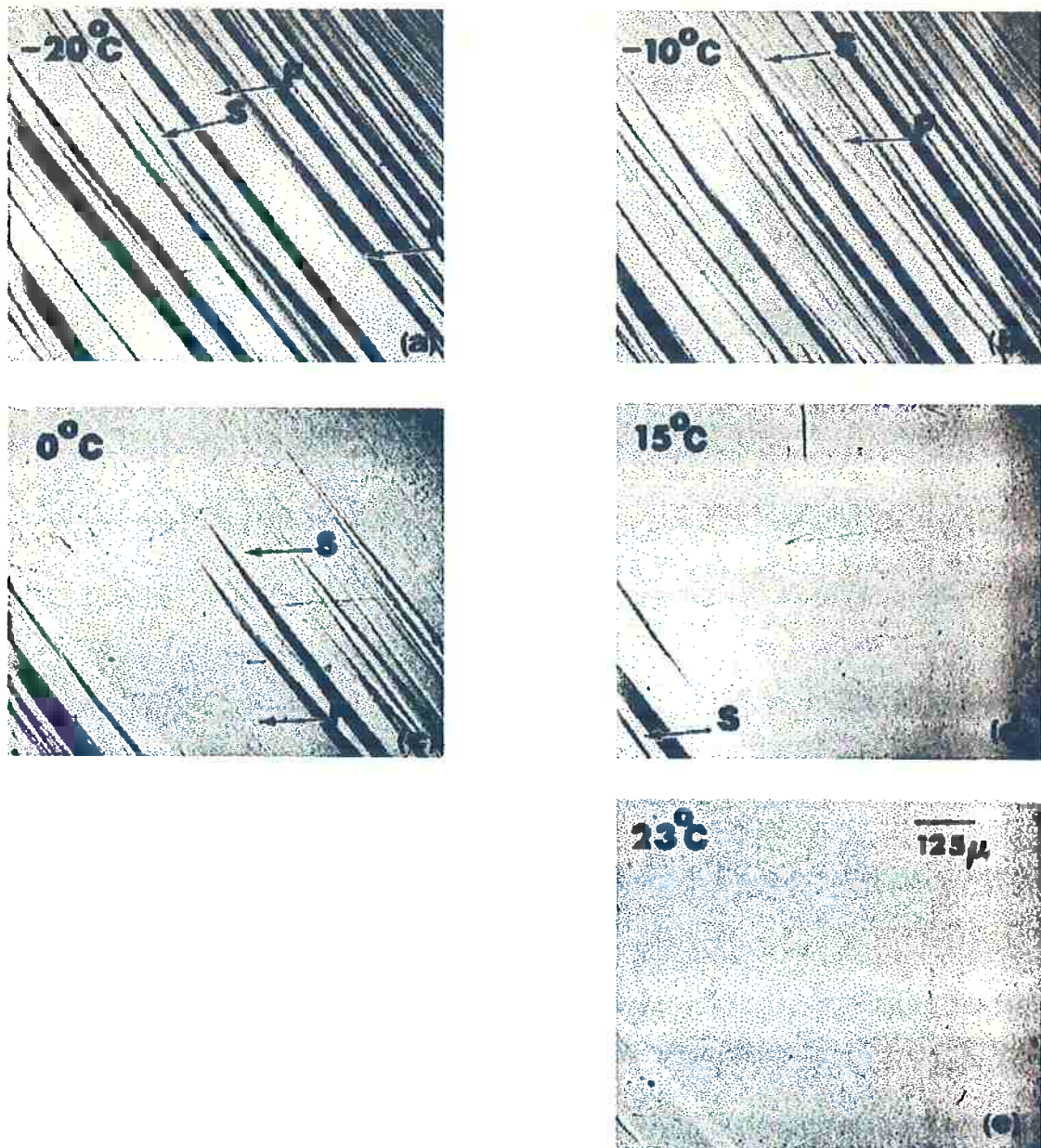


Figura 17 - Micrografia óptica da mesma amostra da Fig.16 mostrando a reversão da transformação durante o aquecimento.⁽⁵⁾

c) Morfologia de martensitas concorrentes (Interseção)

A Morfologia de Interseção ou Sobreposição de plaquetas de martensita (Fig.19 (a)-(f)) não é comum nas ligas Ni-Al. A Fig.19 mostra uma seqüência de micrografias obtidas durante o resfriamento de uma amostra de 23°C a 0°C e durante o reaquecimento. As micrografias mostram duas variantes A e B claramente reconhecidas pelos seus traços de plano de hábito. O ângulo entre os traços neste caso em particular é de 114°. Ambas, A e B, crescem (ou encolhem) pelo movimento de uma única interface (o plano de hábito)

através da matriz M. Ambas possuem “tilt” característico na superfície (mudança de forma), parecendo mais escuras do que a matriz. O movimento das martensitas pode ser determinado através das marcas C, D e E, indicando que a martensita A move-se da esquerda para a direita. O mesmo pode ser feito com a martensita B em relação a marca E.

Ambos, A e B crescem independentemente no resfriamento. A região marcada com um X, é aparentemente formada a partir de uma sobreposição das duas variantes. A medida que a temperatura abaixa, A e B crescem uma dentro da outra, aumentando a região X. Outro exemplo da morfologia de sobreposição, Fig.18, mostra que duas variantes se interpenetram deixando a região X comum a ambas.

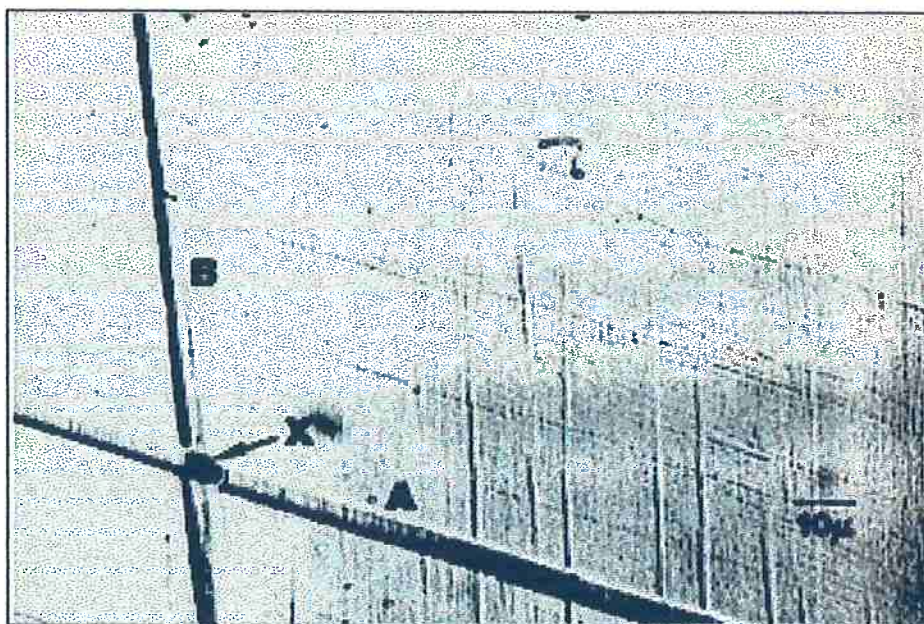


Figura 18 - Micrografia óptica da morfologia de martensitas concorrentes. A região X parece ter contraste diferente da variantes A e B.

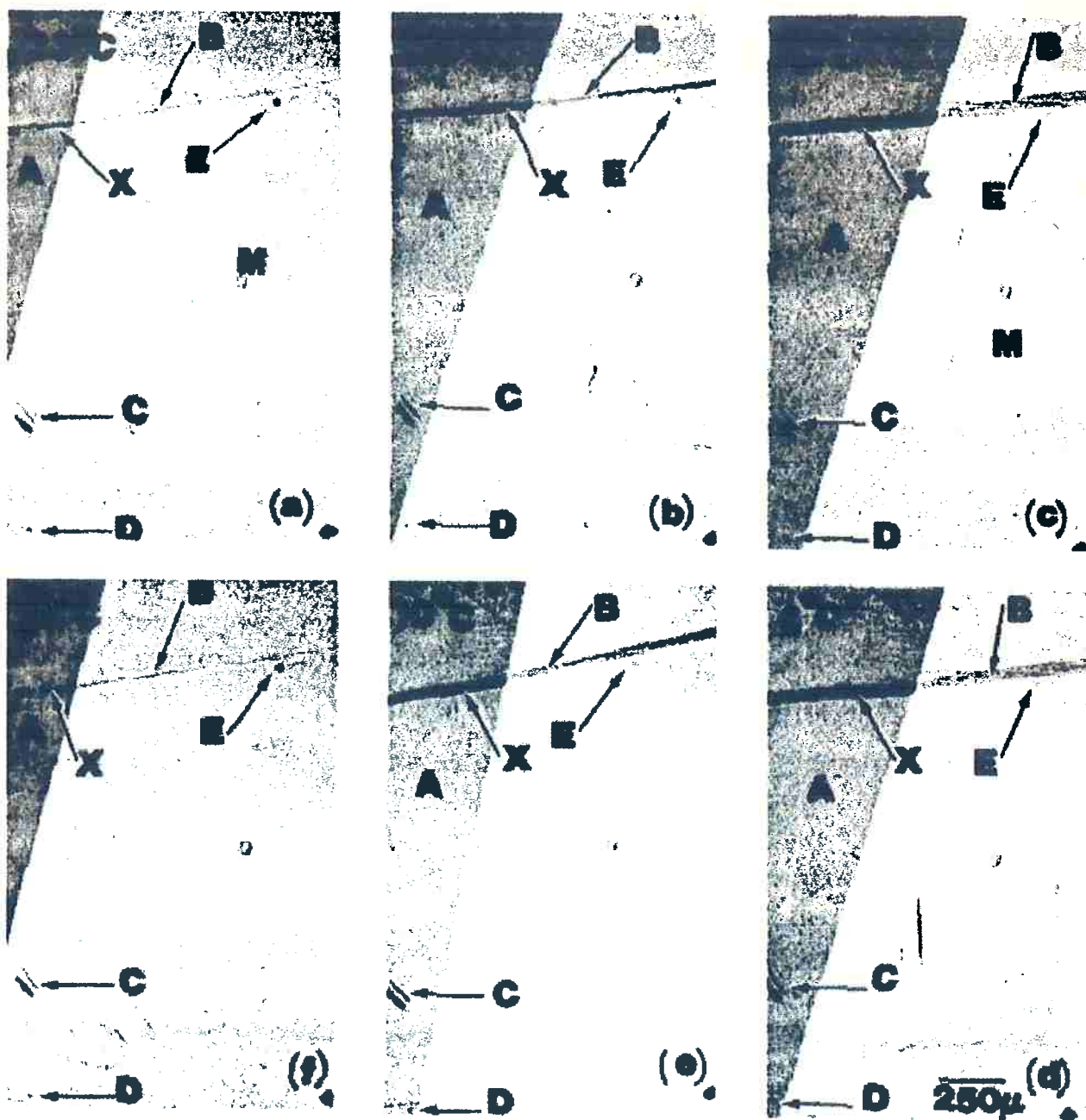


Figura 19 - Micrografia óptica mostrando a morfologia de sobreposição. A e B são duas variantes que sobrepõe-se na região marcada X. A medida que a temperatura decresce, (a) para (c), ambas as variantes crescem uma para dentro da outra, e a região marcada com x aumenta de tamanho. A matriz não transformada é marcada com M nas figuras (a) e (c). As variações de tamanho podem ser seguidas com referência às marcas C, D e E.

2.3.2.1 ANÁLISE DA MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA DE INTERFERÊNCIA⁽⁵⁾

A microscopia por interferência, é um método bastante útil no estudo da morfologia martensítica. Tendo cada variante da martensita "tilt" característico da superfície, este é um método preciso no reconhecimento de diferentes variantes sem a necessidade da análise de duas superfícies.

A Fig.20 (a) e (b) mostra uma micrografia de interferência, destacando bem as variantes martensíticas mostrando ambos a mesma região a 10°C e 0°C respectivamente. O padrão de franja da matriz não transformada é marcada por M. Observando a Fig.20, é claro o crescimento da fase transformada com a diminuição da temperatura (marca P).

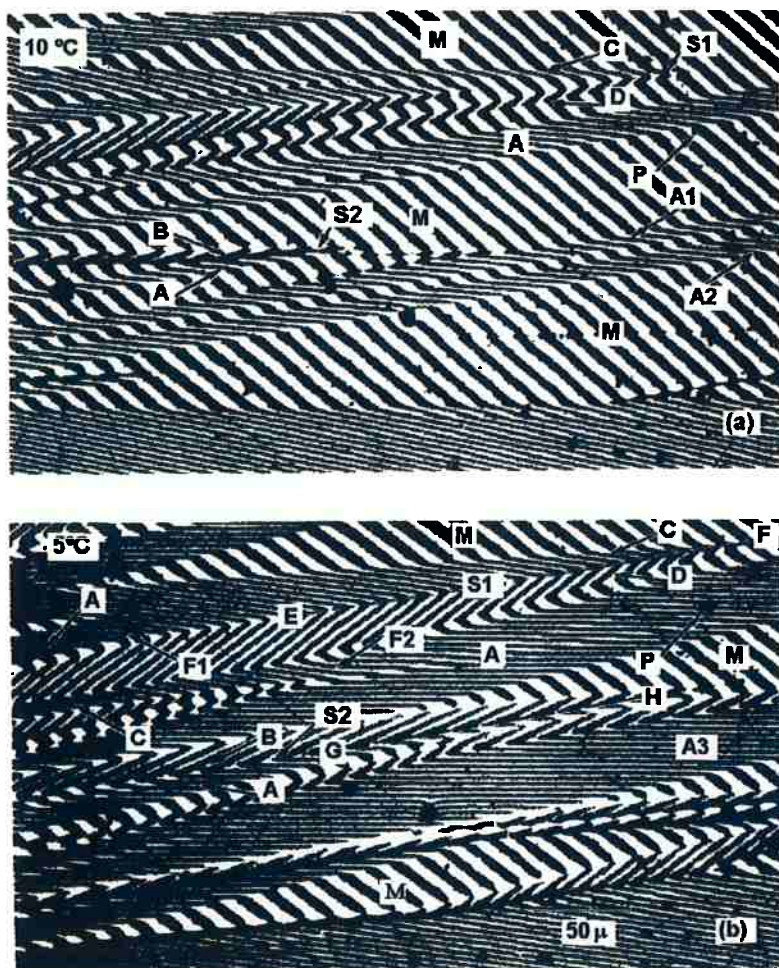


Figura 20 - Micrografias de interferência, demonstrando a utilidade deste método no estudo de morfologia martensítica.

Comparando-se a orientação das franjas de interferência com a da matriz M, pode-se reconhecer 4 variantes diferentes da martensita, A, B, C e D. Após o estudo de várias amostras, foram feitas as seguintes observações:

1. Cada plaqueta de martensita pode crescer independentemente antes de encontrar outra. Plaquetas possuindo a mesma "tilt" de superfície (i.e., tendo mesma orientação das franjas) podem nuclear separadamente, A_1 e A_2 na Fig. 20(a) e ao encontrar-se Fig.20(b), formar uma plaqueta única A_3 . A_1 , A_2 e A_3 são todos os mesmos tipos de variantes.
2. As variantes A, B, C e D formam uma morfologia de "lança", S_2 e S_1 . Esta morfologia é facilmente reconhecida pela mudança brusca d orientação das franjas de interferência através da Linha EF - Fig.20(b). O "V" formado pelas franjas de interferência S_1 é oposto ao formado em S_2 , entretanto a linha de interface EF é paralela a interface GH. Isto indica (pelo menos uma superfície) que a interface entre as variante A e B é paralela àquela entre as variantes C e D.
3. As variantes A, B, C e D formam uma morfologia de "garfo". Esta morfologia é reconhecida por pequenas mudanças de orientação das franjas de interferência. A Fig.20(B) mostra a ocorrência desta morfologia em F_1 e F_2 , que é formada pelo encontro das variantes A e C. A Fig.21(a) mostra um claro exemplo da morfologia em "garfo". As franjas na plaqueta B não são paralelas as da plaqueta A, indicando que são variantes diferentes (também traços dos planos de hábito não paralelos). A Fig. 21(B) é uma micrografia de duas plaquetas que se interceptam. A região comum a ambas é marcada com um X e claramente possui um "tilt" diferente das variantes A e B.

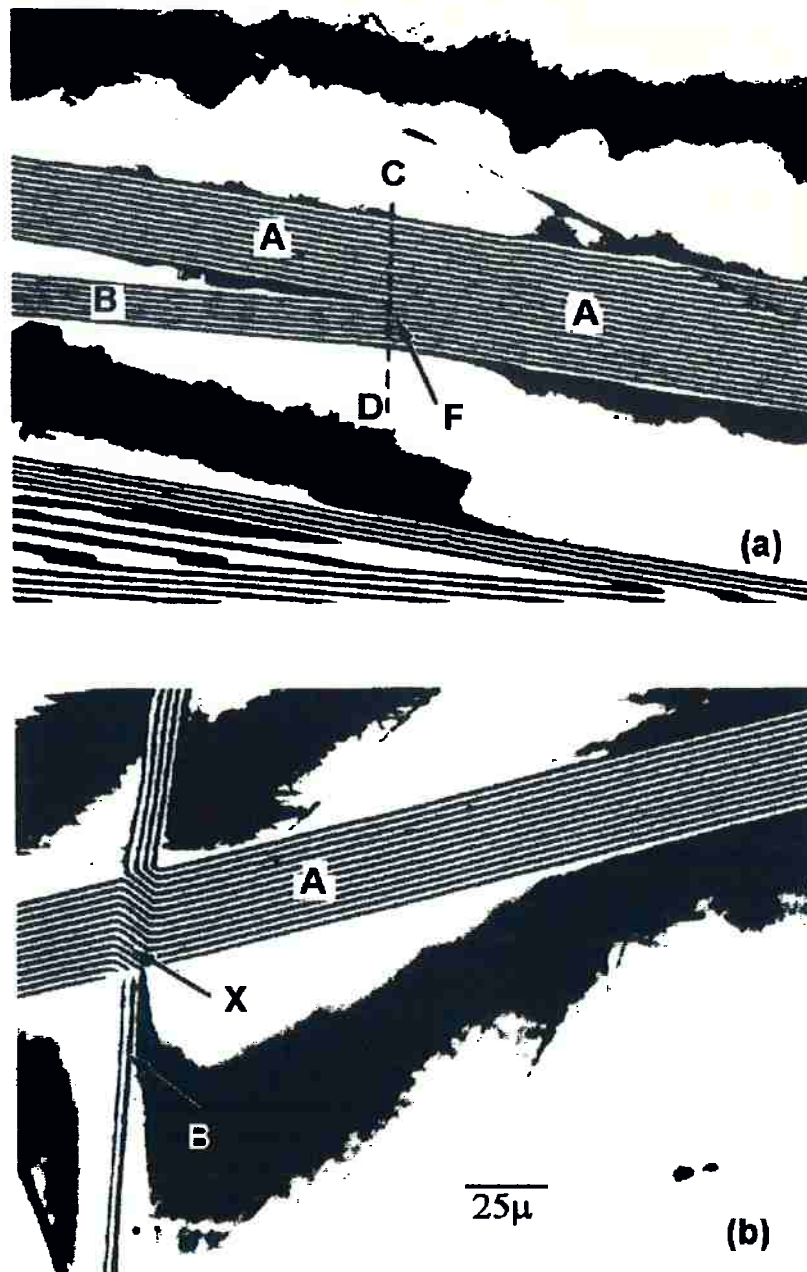


Figura 21 - Micrografia de interferência mostrando os padrões de (a) morfologia garfo e de (b) sobreposição.

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar a decomposição de aluminetos de níque obtidos por solidificação rápida via "melt spinning", mais precisamente a fase martensita. Teve-se como foco o estudo em ligas próximas à composição eutética e a decomposição nas temperaturas de 500°C e 900°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS

Foram preparadas cinco ligas Ni-Al em forno de indução com atmosfera de argônio conforme as composições nominais mostradas na Tabela 5, utilizando-se Al (99,97%) e Ni (99,99%). Para a fusão, utilizou-se o forno da Fig.22.

Tabela 5 - Composições nominais das ligas a serem estudadas

Amostra	at%Ni	at%Al
1	73,22	26,78
2	74	26
3	75	25
4	76	24
5	77	23

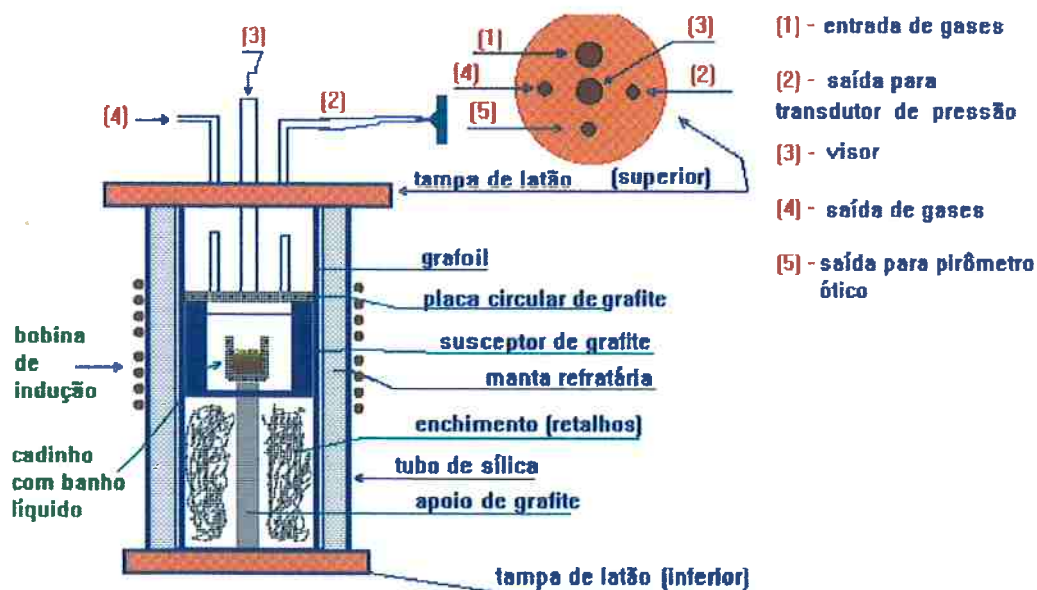


Figura 22 - Forno de Indução com atmosfera controlada para fusão das ligas

4.2 EQUIPAMENTO “MELT SPINING” PARA FABRICAÇÃO DE FITAS

As fitas foram feitas por “melt spinning” no IFUSP utilizando-se um equipamento (Fig. 23, 24) com as seguintes características:

Substrato: aço 1020;

Diâmetro da roda: 280 mm;

Cadinho: Quartzo ($\varnothing 12\text{mm}$) com espessura de parede de 1 mm;

Gás de proteção: He (Hélio);

Forno: Indução (Inductoterm);

Controle de temperatura: pirômetro óptico;

Controle de pressão: pressostatos;

Distância entre cadinho e roda: $\approx 0,2\text{ mm}$;

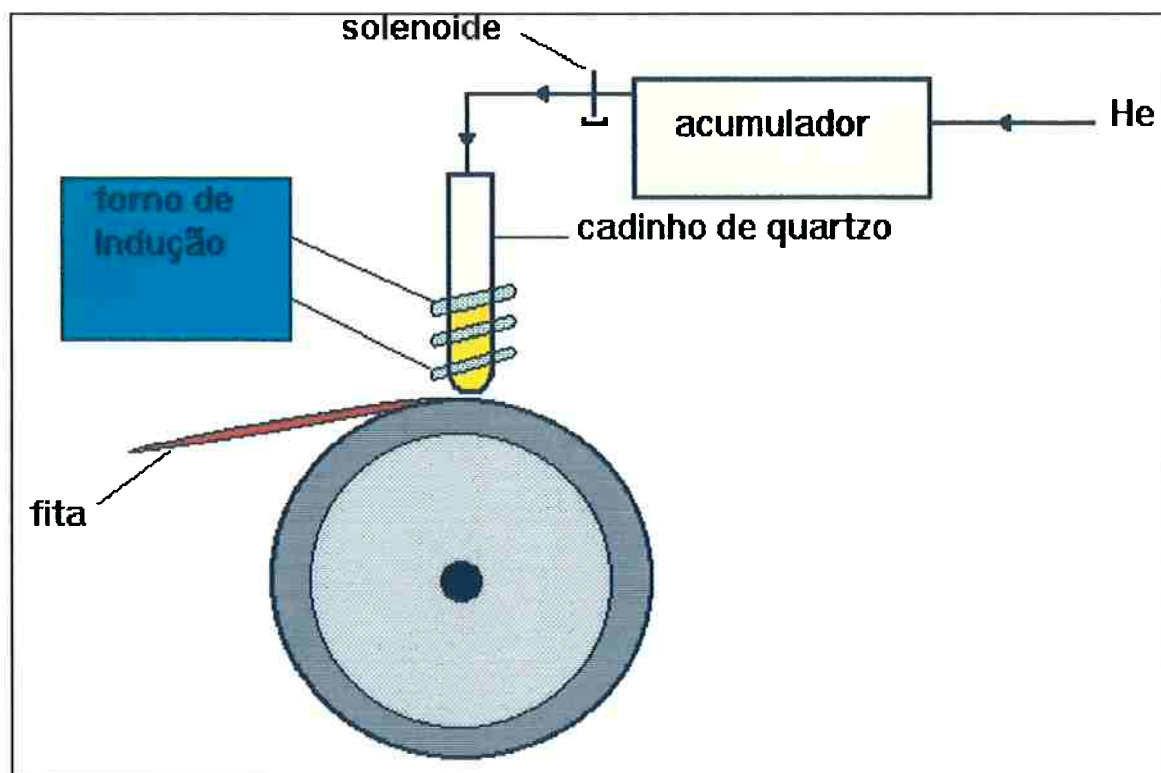


Figura 23 - esquema do “melt spinning” utilizado

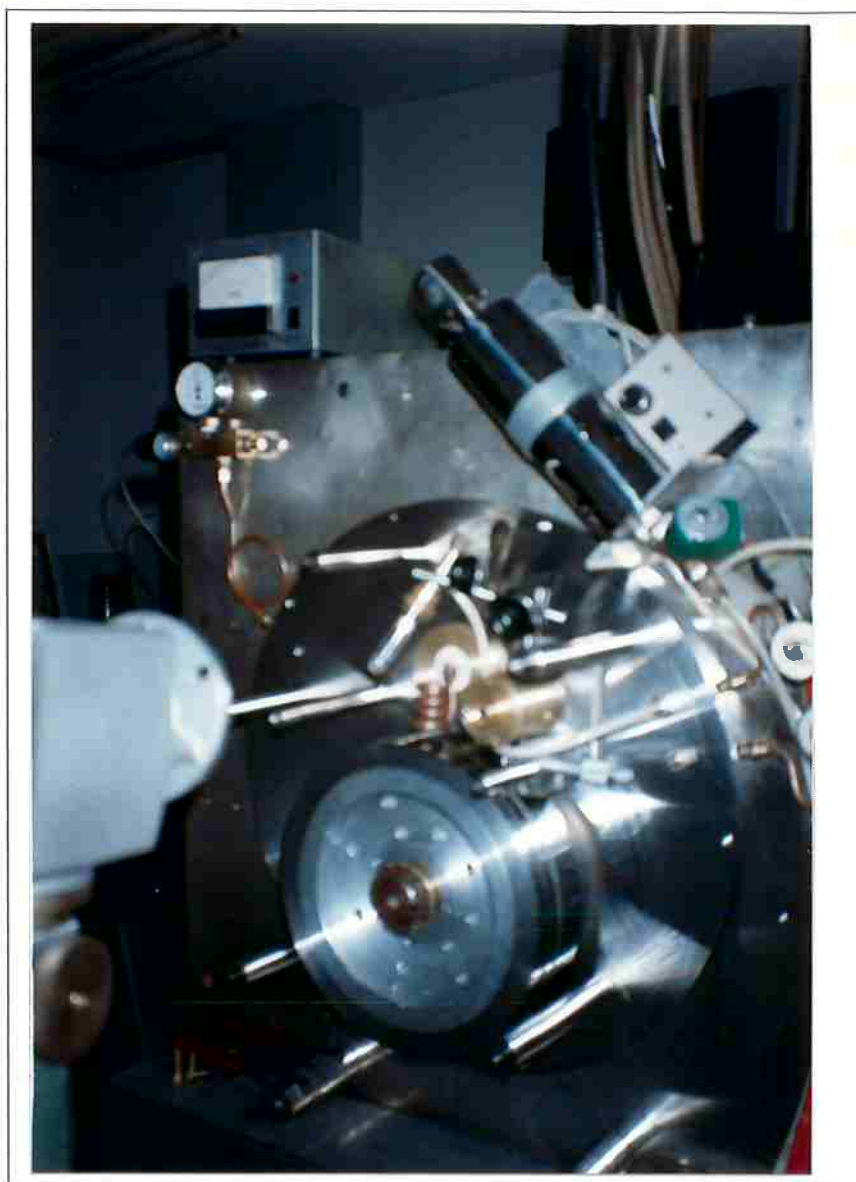


Figura 24 - "melt spining" do IFUSP

4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de R-X é a técnica mais eficiente na determinação de fases num material, permitindo a identificação de fases mesmo em frações volumétricas bastante reduzidas (até 5%). No presente estudo utilizou-se um difratômetro da marca PHILIPS modelo PW1830 operado sob tensão 40 kV e corrente de filamento de 40 mA e porta

amostra giratório para reduzir o efeito de textura. A fonte do feixe era um ânodo de Cu com um filtro de Ni para a obtenção da radiação monocromática CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). As fichas para identificação das fases estão relacionadas no Anexo 2.

4.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A microscopia óptica mostrou-se um recurso limitado na análise das fitas devido ao tamanho de grão bastante reduzido ($\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$) e dificuldades com o ataque químico disponível (marble). Portanto a técnica só foi utilizada para as ligas fundidas. O equipamento utilizado foi um banco metalográfico Jena Zeiss modelo NEOPHOT 32.

4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise microestrutural das fitas tanto como uma análise mais fina das ligas como fundidas foi feito através de um microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge modelo Stereoscan 240 equipado com uma sonda EDS marca LINK ANALYTICAL 10000.

4.4 FABRICAÇÃO DAS FITAS

Após a análise por difração de R-X das ligas fundidas (Fig. 25 - 29), escolheu-se duas ligas que apresentavam a fase $\beta\text{-NiAl}$ e uma que apresentava somente a fase $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, com o objetivo de definir-se uma liga hipoeutética, uma eutética e uma hipereutética. Assim sendo, as ligas escolhidas foram as de composição 1, 3 e 4 descritas no item 5.1. Este critério foi utilizado devido à dificuldades na realização da análise química.

Tendo-se definido as ligas para a confecção das fitas, utilizou-se os parâmetros abaixo na operação do “melt spinning”:

Temperatura: 1560 a 1600 °C;
Diâmetro do furo: 0,8 a 1,2 mm;
Pressão de ejeção: 100 mm Hg;
Velocidade da roda: 1300 rpm (19 m/s);

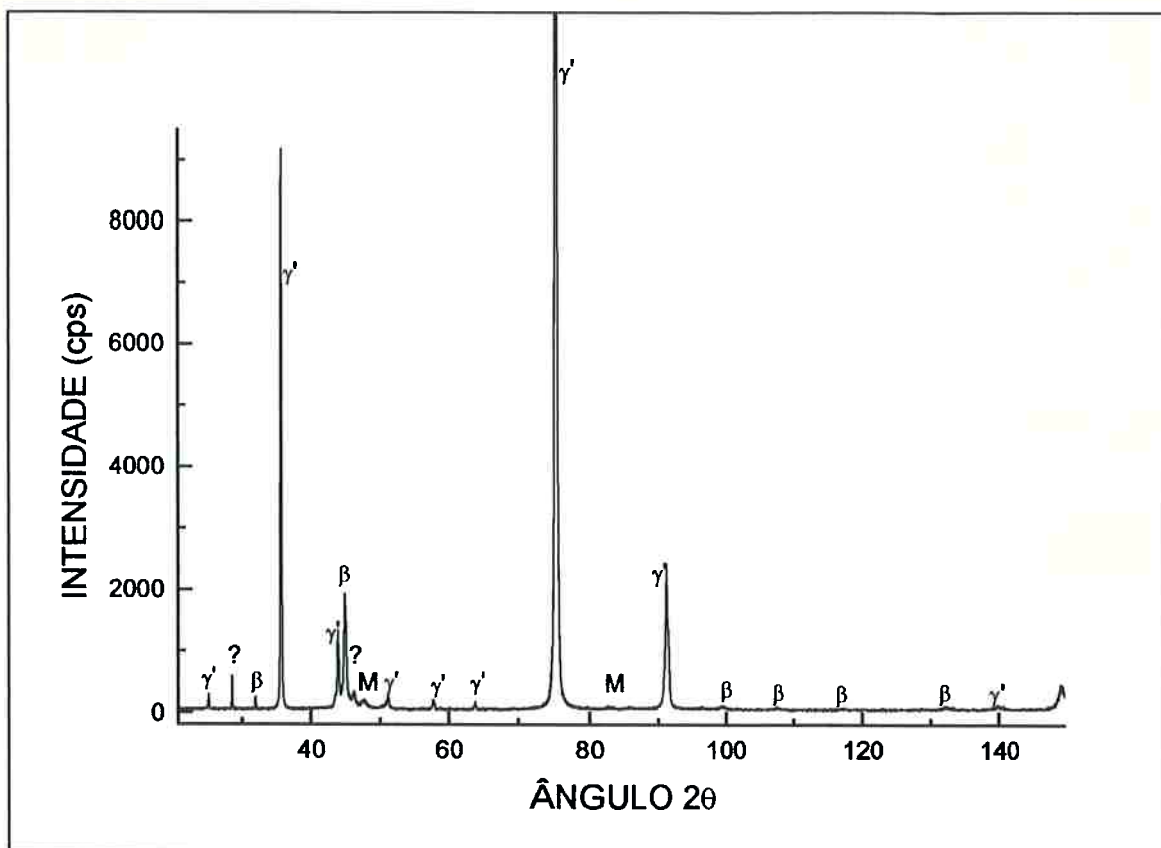


Figura 25 - Difratoograma da liga 1 como fundida.

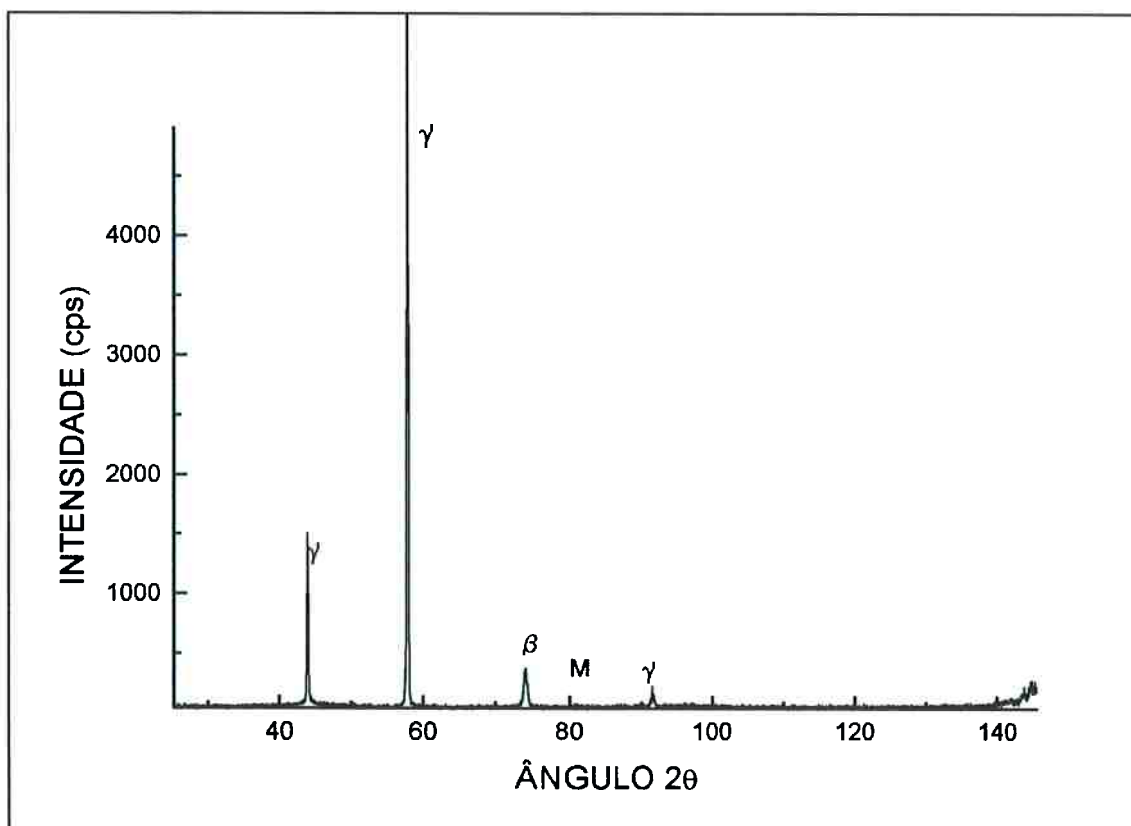


Figura 26 - Difratoograma da liga 2 como fundido.

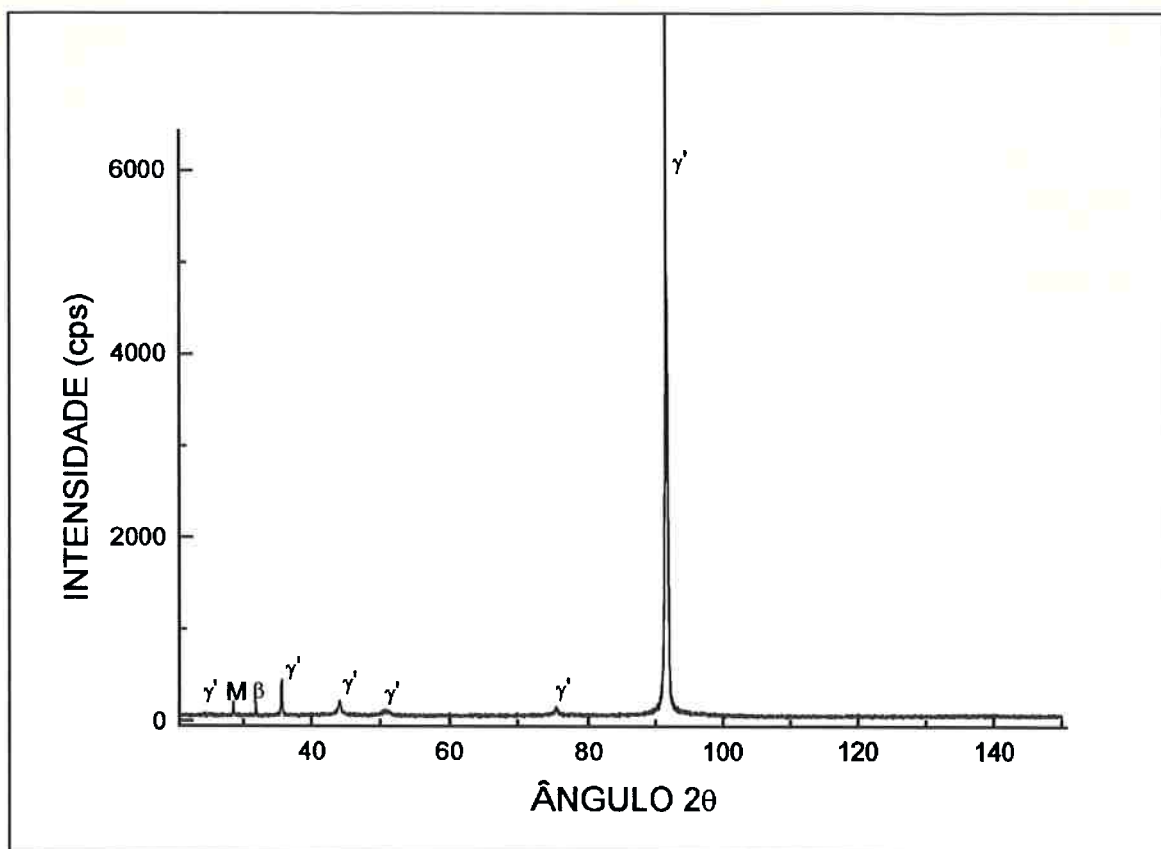


Figura 27 - Difratoograma da liga 3 como fundida.

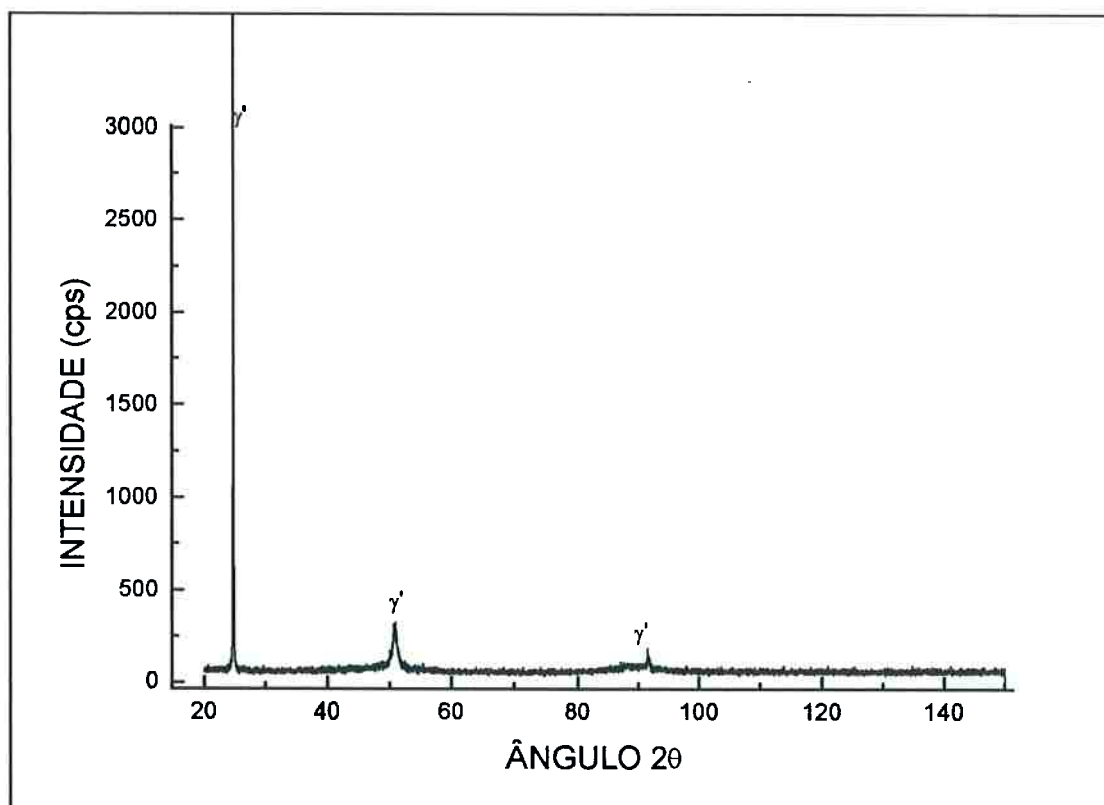


Figura 28 - Difratoograma da liga 4 como fundido.

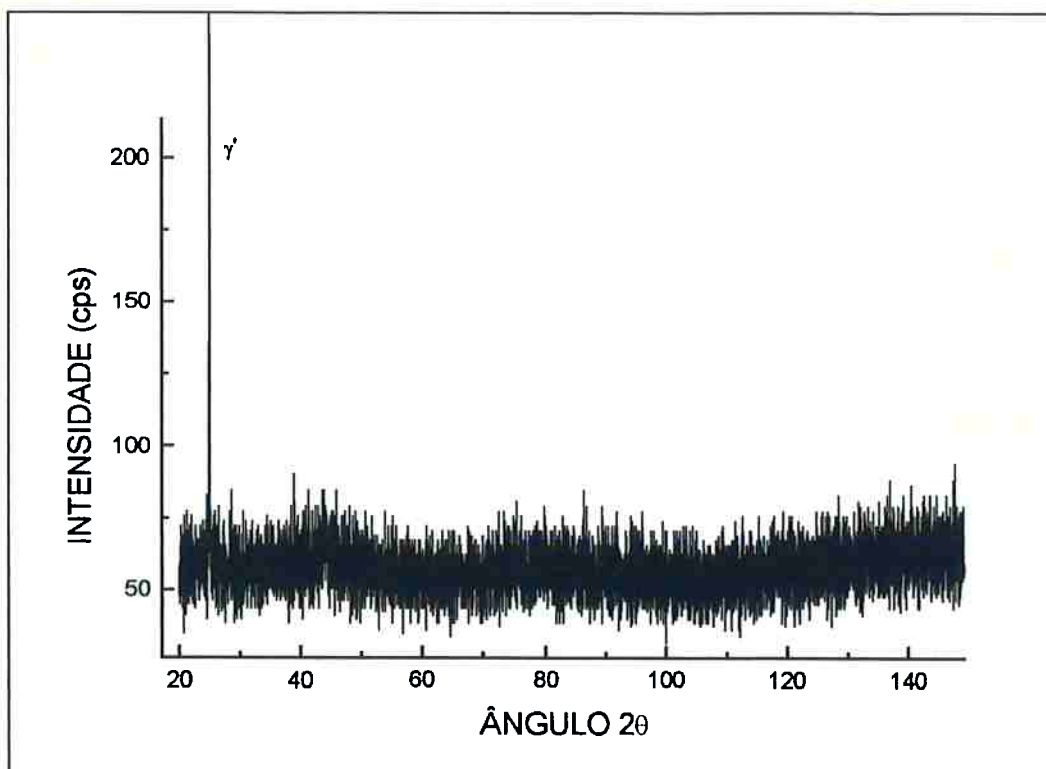


Figura 29 - Difratoograma da liga 5 como fundido.

4.5 ANÁLISE QUÍMICA

Para análise química, utilizou-se uma sonda EDS acoplada ao microscópio eletrônico de varredura para análise das fases encontradas e para análise da liga utilizou-se a técnica de Absorção Atômica. A Tabela 6, representa a composição analisada das ligas brutas de fusão.

Tabela 6 - Composições analisadas das ligas estudadas

Amostra	at%Ni	at%Al
1	77,12	22,08
2	77,62	22,38
3	81,71	18,29
4	81,81	18,19
5	81,11	18,89

4.6 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS

Visando rastrear a decomposição da martensita, procedeu-se tratamentos isotérmicos por tempos variados. Para tal, utilizou-se fornos tipo mufla marca LINDBERG com fluxo de gás Argônio e purga a vácuo para evitar oxidação e resfriamento em água. As temperaturas e tempos de tratamento estão especificados na tabela abaixo.

Tabela 7 - Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos

Temperatura (°C)	Tempo
500	1 h
	5 h
	20 h
	50 h
	100 h
	150 h
900	10 min
	30 min
	60 min

5. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTAS DE FUSÃO



Figura 30 - Liga 1 Ataque: Marble 50X (MO)



Figura 31 - Liga 1 Ataque: Marble 400X (MO)



Figura 32 - Liga 1 Ataque: Marble 640X (MO)

Observa-se nas Figs.30-32 uma estrutura dendrítica primária e uma região interdendrítica eutética. A análise por EDS mostrou que a região escura corresponde à fase $\beta(\text{NiAl})$ e a região clara à fase γ' . A região contínua é constituída da fase $\gamma + \gamma'$. A morfologia da estrutura indica a presença de uma reação peritética que associado à composição química obtida por absorção atômica, confirmam o diagrama de fases proposto por Lee e Verhoeven⁽¹³⁾. (Fig. 71 do Anexo 1)

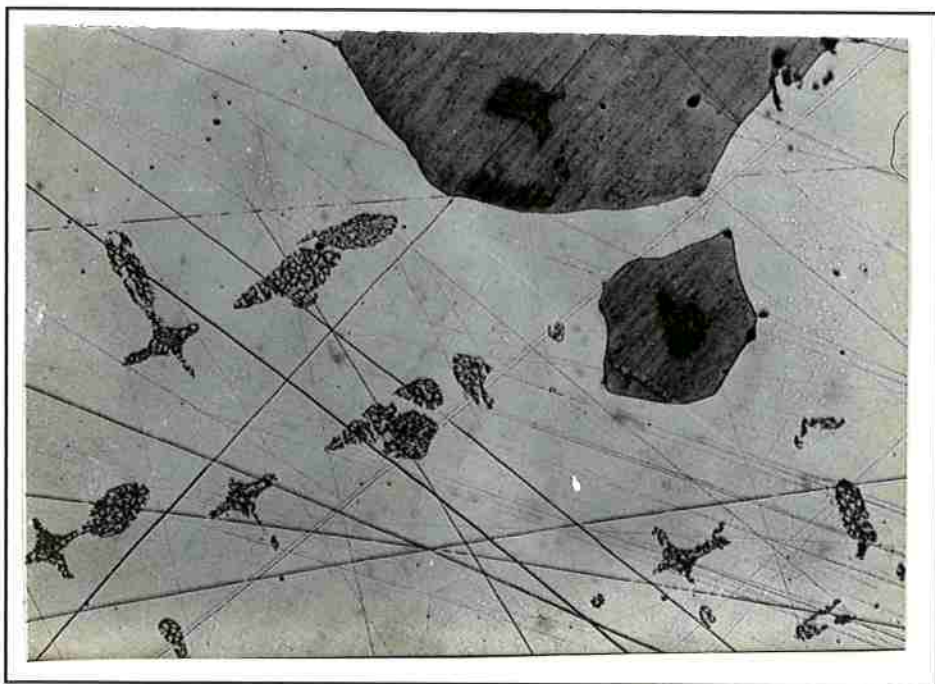


Figura 33 - Liga 3 Ataque: Marble 50X (MO)

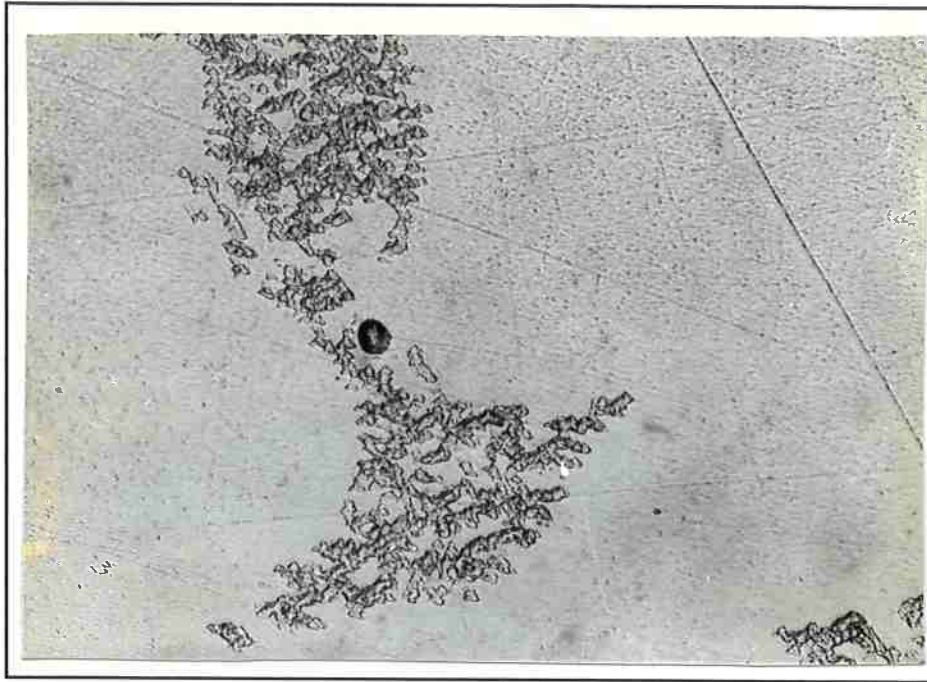


Figura 34 - Liga 3 Ataque: Marble 400X (MO)

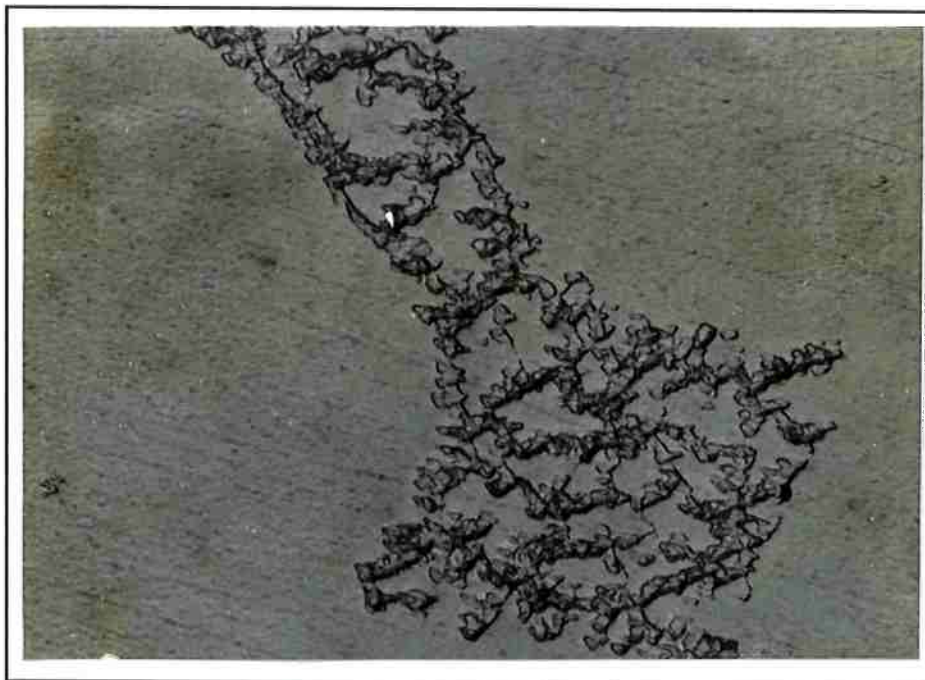


Figura 35 - Liga 3 Ataque: Marble 640X (MO)

As Figs.33-35 apresentam uma fase contínua (dendrítica) que de acordo com o difratograma e diagrama de fases é γ' . O líquido interdendrítico sofreu reação eutética formando $\gamma' + \beta$.



Figura 36 - Liga 4 imagem de elétron retroespalhado (MEV)



Figura 37 - Liga 4 imagem de elétron retroespalhado (MEV)

As Figs. 36, 37 e 38 mostram a presença de uma fase dendrítica primária γ que se decompõe em γ e γ' (Fig.72 do Anexo 1). A região mais clara é mais rica em níquel e a mais escura em alumínio. Quando se observa em maiores aumentos (Fig. 39 e 40), observa-se uma estrutura tipo escrita chinesa tanto para a região clara como para a escura típica de super ligas, sendo então identificadas como γ e γ' .



Figura 38 - Liga 4 imagem de elétron secundário da região mais clara (MEV)

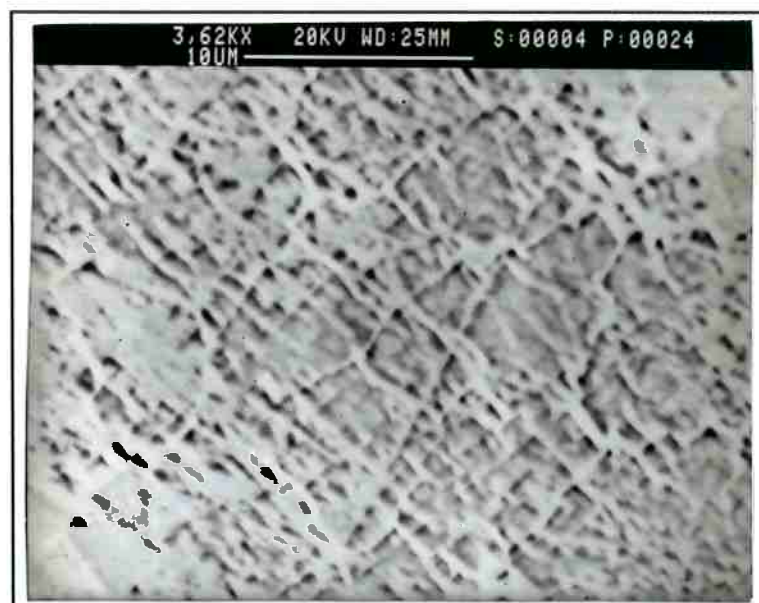


Figura 39 - Liga 4 imagem de elétron secundário da região mais clara (MEV)

A caracterização das ligas foi feita simultaneamente neste trabalho de formatura e no de Denise C.R. Espinosa, sendo esta a responsável pela interpretação das mesmas. As micrografias aqui apresentadas foram feitas em amostras preparadas independentemente.

5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS FITAS COMO FABRICADAS

As micrografias da fita da liga 1 (Fig. 40 - 42) mostram a presença de um sistema bifásico, com características de uma reação eutética. A região clara corresponde as fases $\gamma + \gamma'$ e a fase escura corresponde ao composto β , que foi destacado pelo ataque metalográfico. Esta conclusão é embasada na não observação de poros antes do ataque e à micrografia cedida por Barros⁽²⁶⁾ onde a fase β está presente com morfologia parecida (Fig. 73 do Anexo 1). Estes dados indicam coerência com o diagrama metaestável proposto por Nourbaskhsh e Chen⁽¹⁸⁾ (Fig. 70 do Anexo 1).

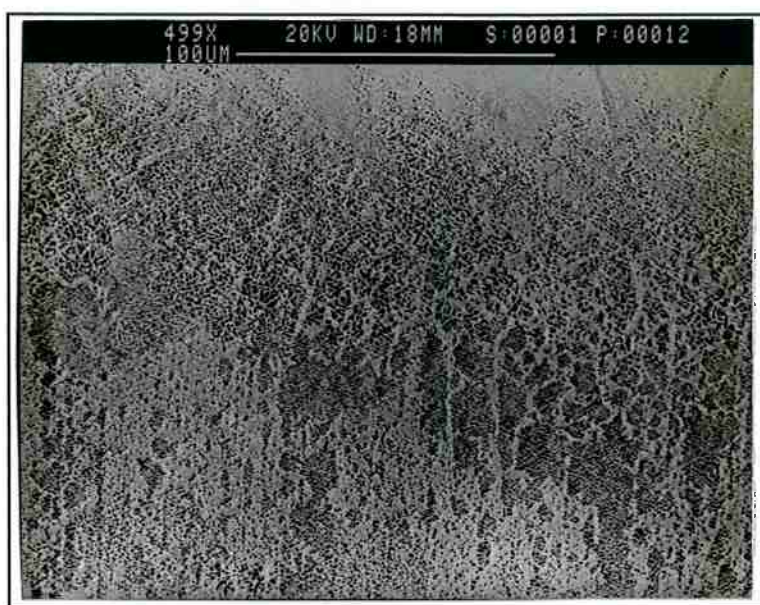


Figura 40 - Fita da liga 1 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).



Figura 41 - Fita da liga 1 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

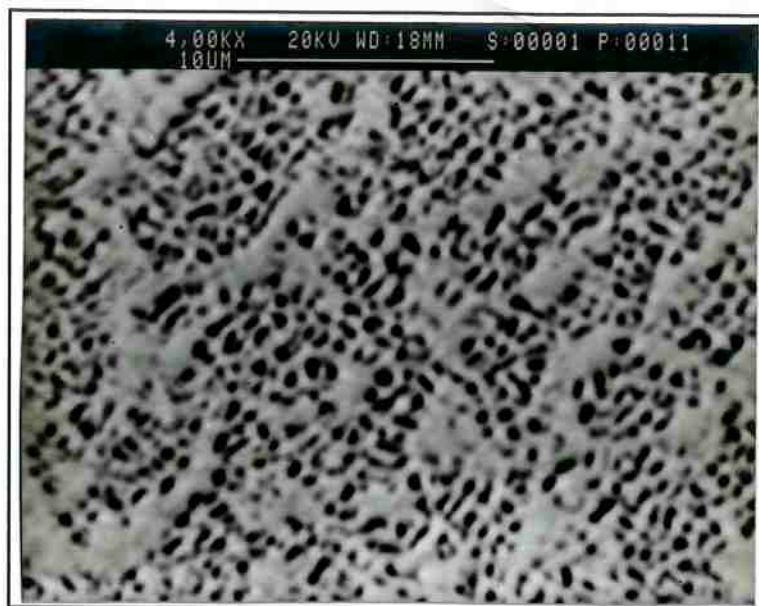


Figura 42 - Fita da liga 1 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

As micrografias das fitas das ligas 3 (Fig. 43 - 45) e 4 (Fig. 46 - 48) são muito semelhantes, apresentando grãos de $\gamma + \gamma'$ e uma certa quantidade de poros, onde deve estar precipitado a fase β .

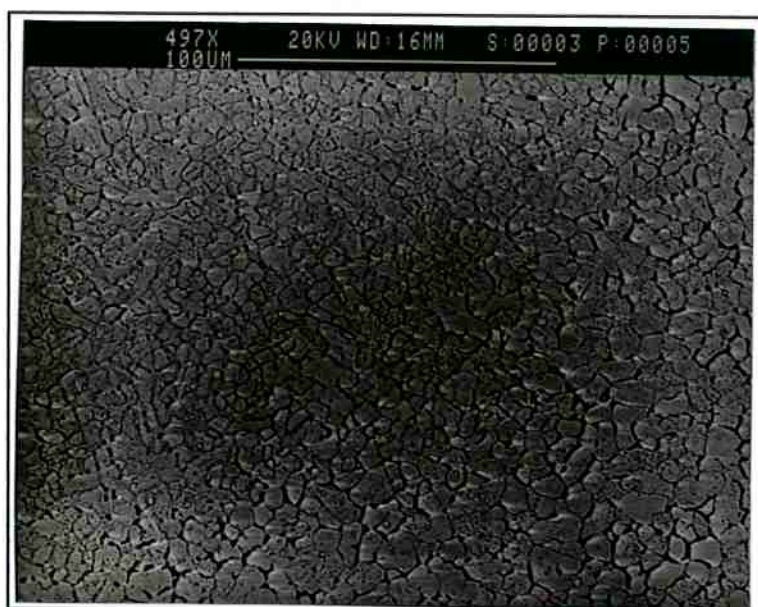


Figura 43 - Fita da liga 3 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).



Figura 44 - Fita da liga 1 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

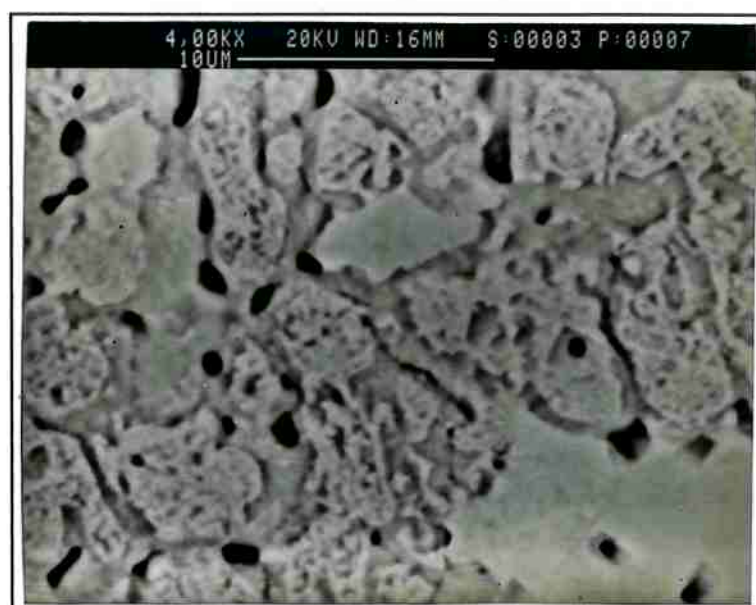


Figura 45 - Fita da liga 3 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

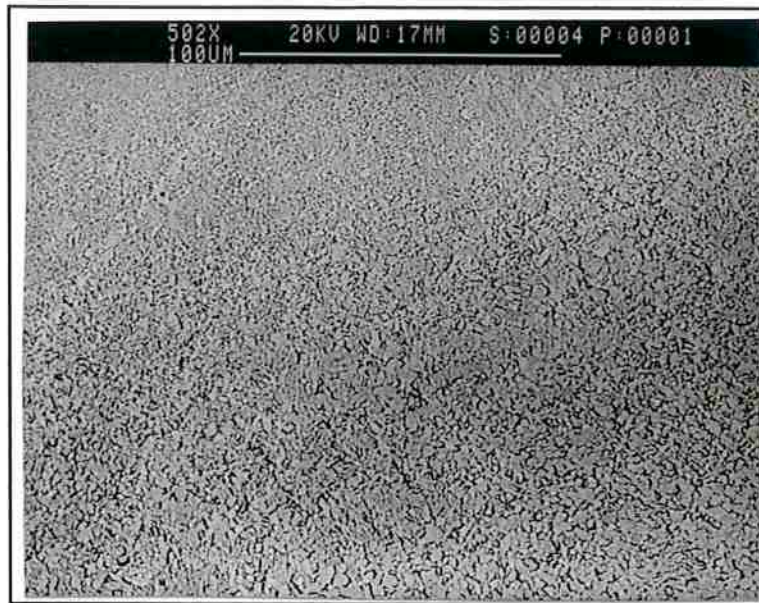


Figura 46 - Fita da liga 4 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

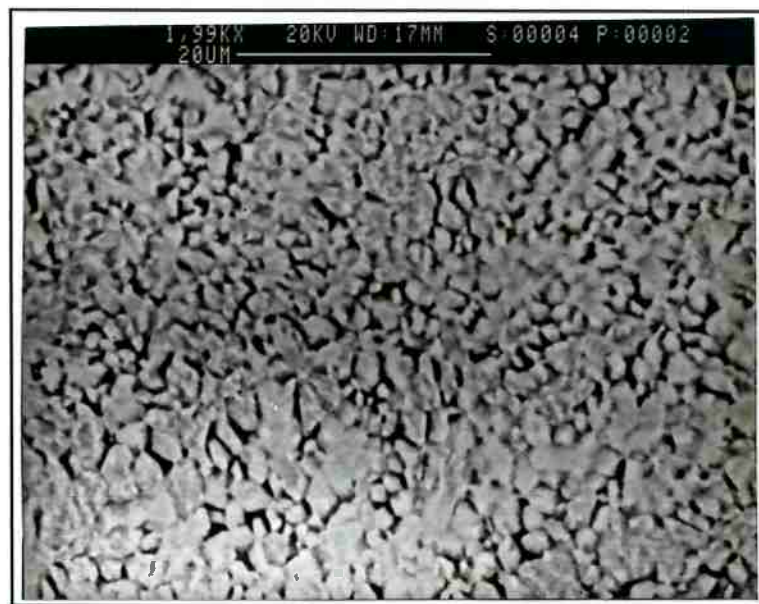


Figura 47 - Fita da liga 1 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

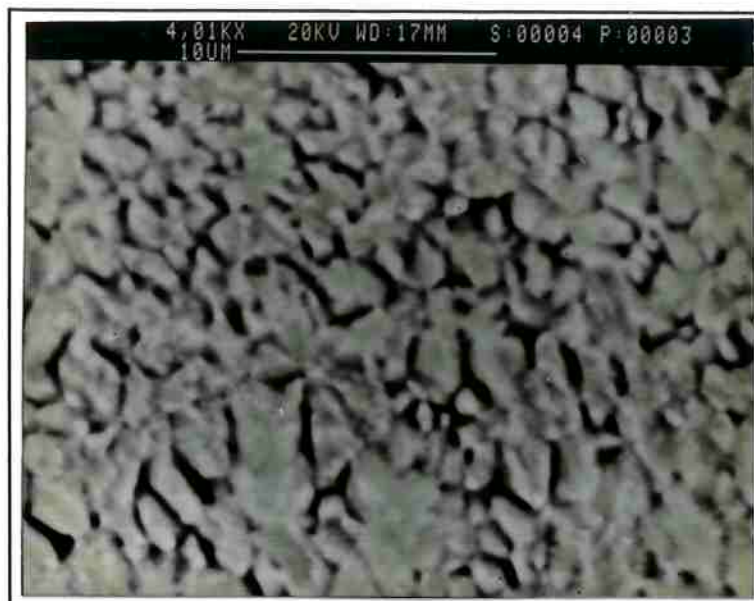


Figura 48 - Fita da liga 4 como fabricada imagem de elétron secundário (MEV).

6. DISCUSSÃO

6.1 FITAS DA LIGA 1

As fitas da liga 1 solidificaram-se conforme o diagrama metaestável proposto por Nourbakhsh & Chen⁽¹⁸⁾ (Fig. 70 do Anexo 1) onde temos a formação de γ primário e um líquido eutético que se decompõe segundo a reação $L \rightarrow \gamma + \beta$. Deste modo, todo o γ se transformará em $\gamma + \gamma'$ de acordo com o equilíbrio proposto por Chan et al.⁽²⁵⁾ (Fig.72 do Anexo 1). A maior parte do β formado, transformará em martensita (M). Deste modo, o difratograma da fita da liga 1 como fabricado (Fig.49) está de acordo.

Os difratogramas das fitas tratadas a 500 °C (Fig.50 - 55) mostram que a partir de 5 horas de tratamento começa a surgir a fase Ni_5Al_3 enquanto que os difratogramas dos tratamentos a 900°C (Fig. 56 - 58) não apresentam esta fase. Pelos dados da Fig.9 e da estrutura cristalina o campo de estabilidade da martensita é entre 63 e 75 at%Ni. Associando deste modo a temperatura de tratamento térmico a 500 °C e a composição da martensita, vemos a possibilidade do aparecimento da fase. Além disto, o trabalho de Khadkikar & Vedula⁽²⁴⁾ que mostra que a diferença entre a martensita e a fase Ni_5Al_3 é

somente uma relação de ordenação (Fig.69 do Anexo 1). Cheng & Flower⁽²²⁾, trabalhando com difração de R-X de uma liga Al-75at%Ni também observaram o aparecimento desta fase. Eles propõe a seguinte sequência de transformação:

M-NiAl $\rightarrow$ β -NiAl	abaixo de 410°C
β -NiAl $\rightarrow$ N-Ni ₅ Al ₃	entre aproximadamente 480 e 850°C
N-Ni ₅ Al ₃ $\rightarrow$ β -NiAl e γ' -Ni ₃ Al	entre aproximadamente 850 e 1100°C
β -NiAl $\rightarrow$ γ' -Ni ₃ Al	acima de 1100°C

Os difratogramas (Fig. 50 - 58) das fitas tratadas mostram que mesmo depois de várias horas de tratamento, tanto a 500 °C como a 900 °C a martensita não desaparece completamente. Isto é aceitável pois como mostra Chakravorty e Wayman⁽⁵⁾ (Fig. 9), existe à temperatura ambiente uma certa quantidade de martensita estável.

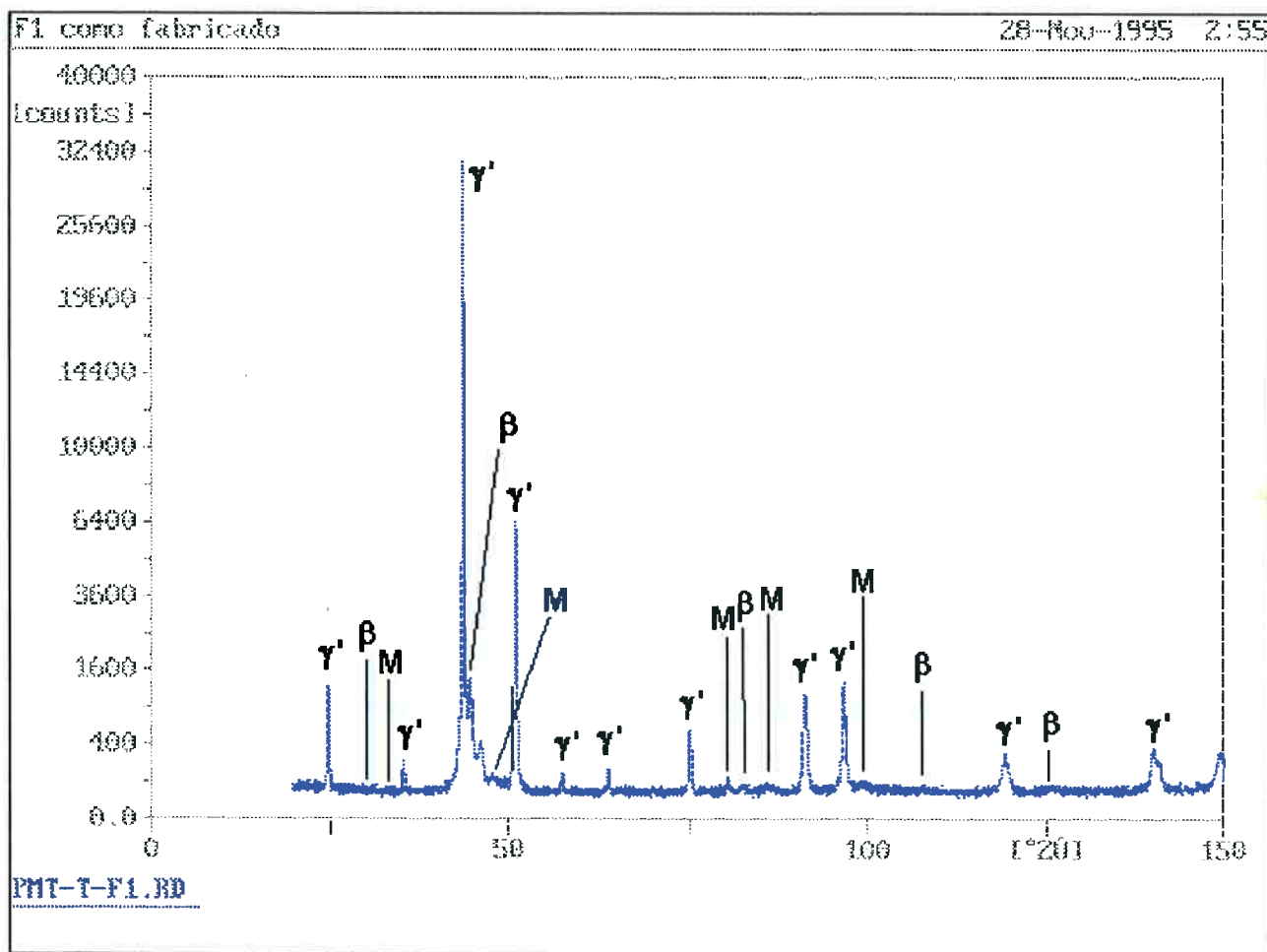


Figura 49 - Difratograma da fita da liga 1 como fabricado.

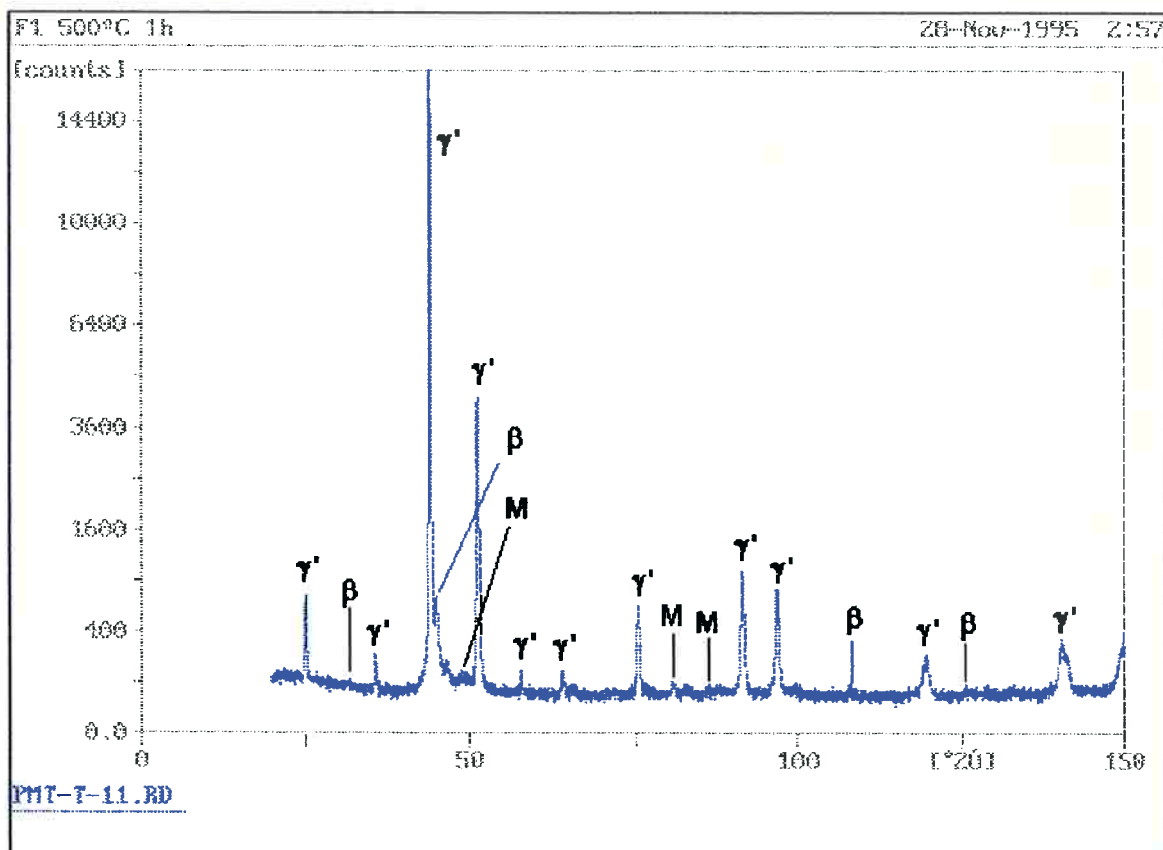


Figura 50 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 1h.

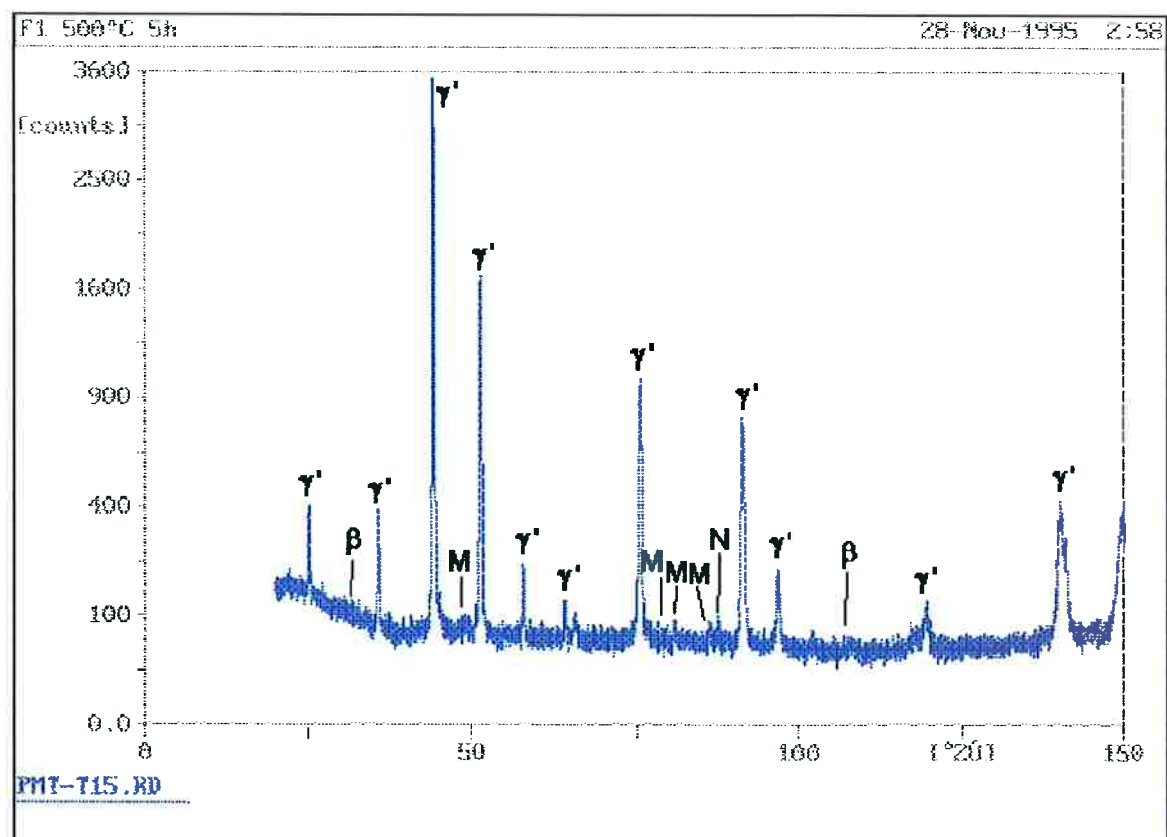


Figura 51 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 5h.

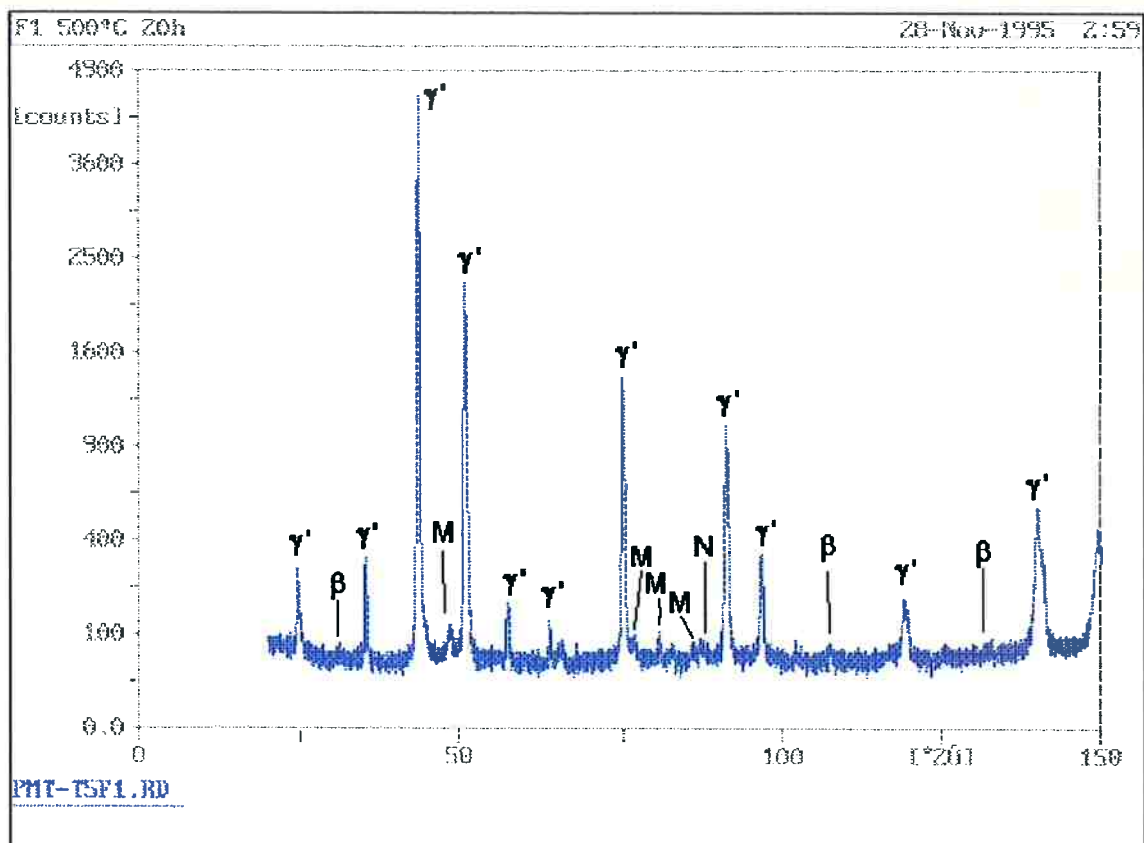


Figura 52 -Difratograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 20h.

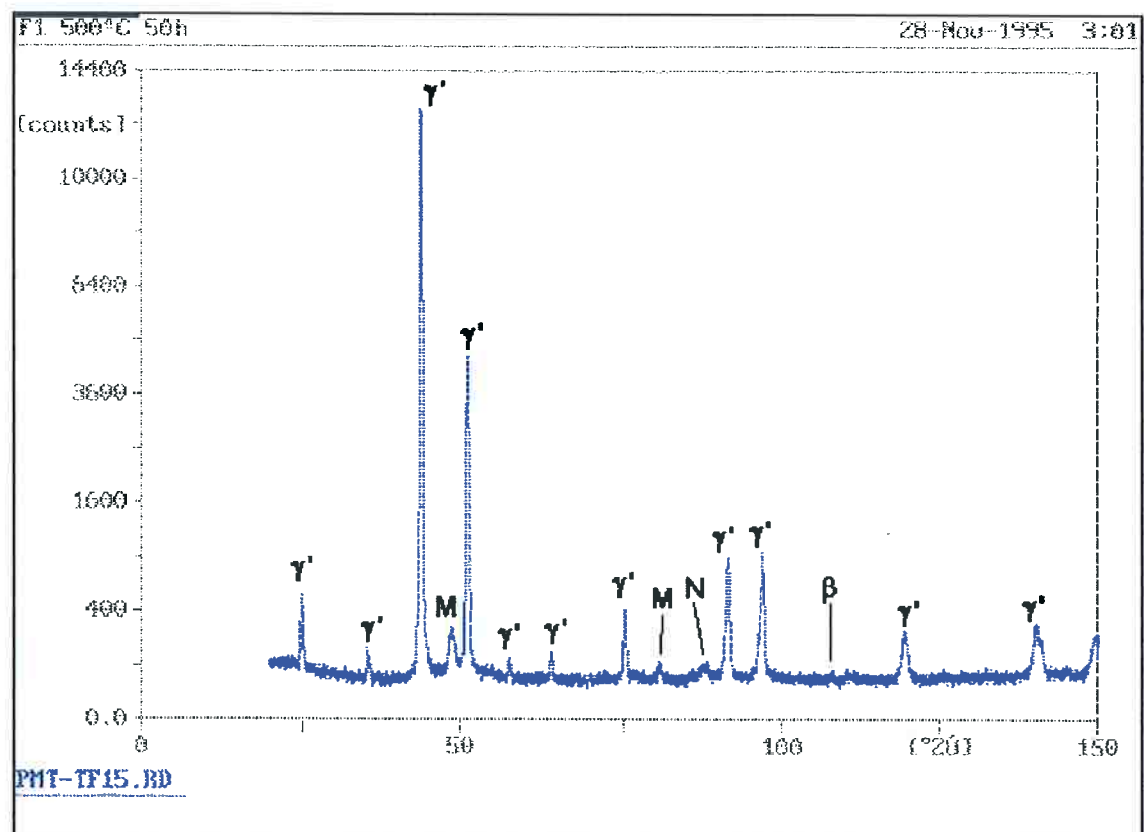


Figura 53 - Difratograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 50h.

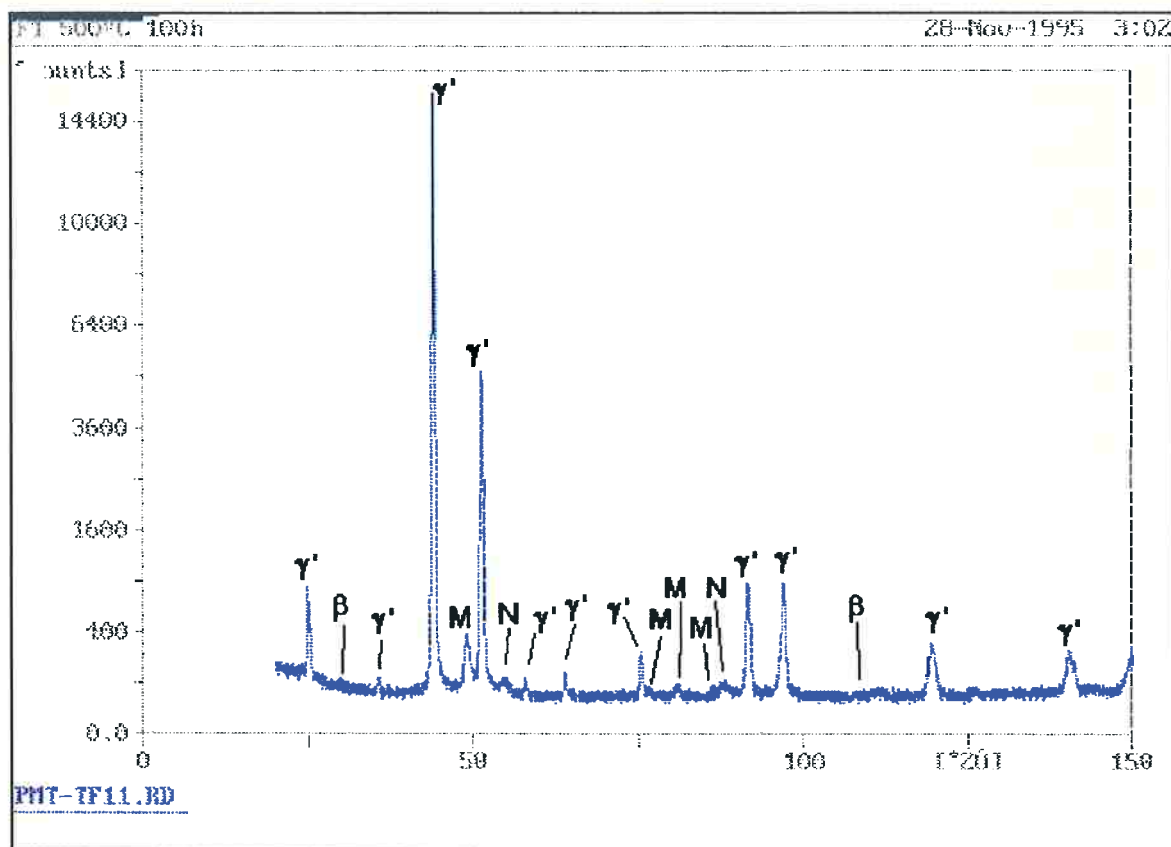


Figura 54 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 100h.

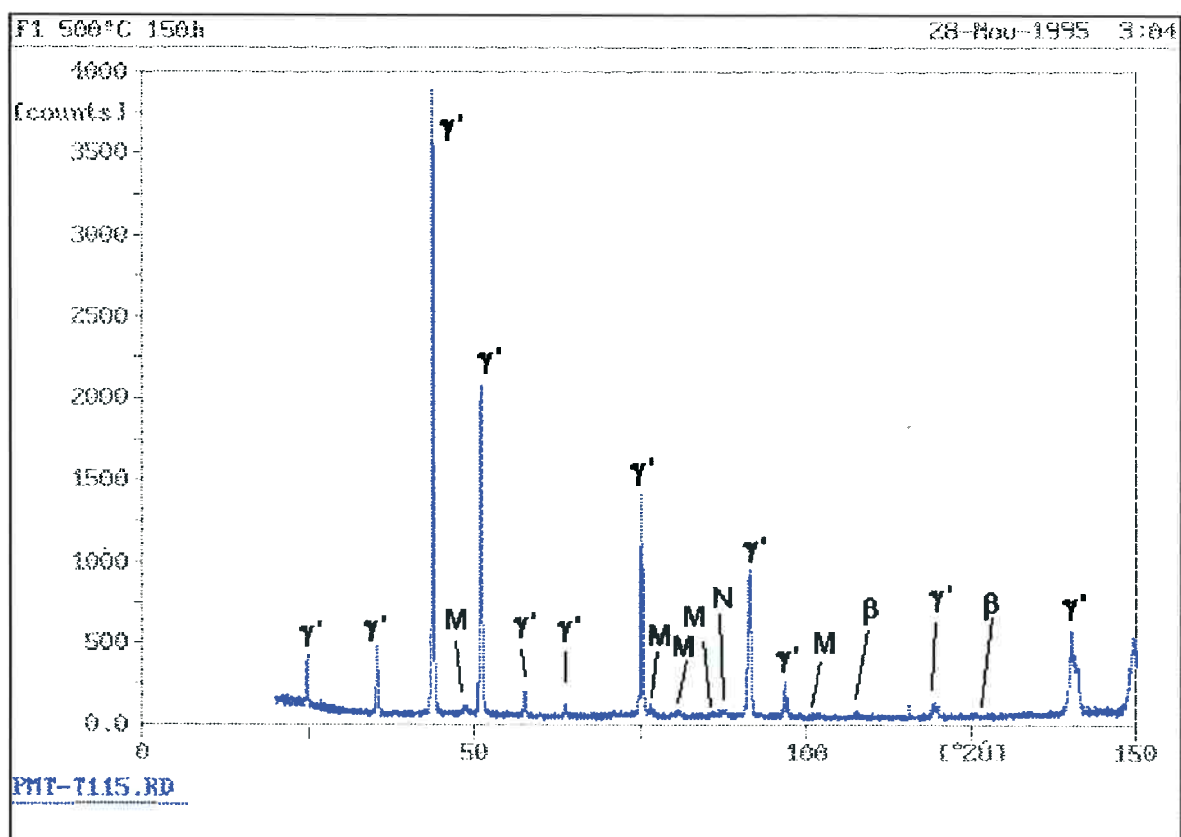


Figura 55 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 500 °C por 150h.

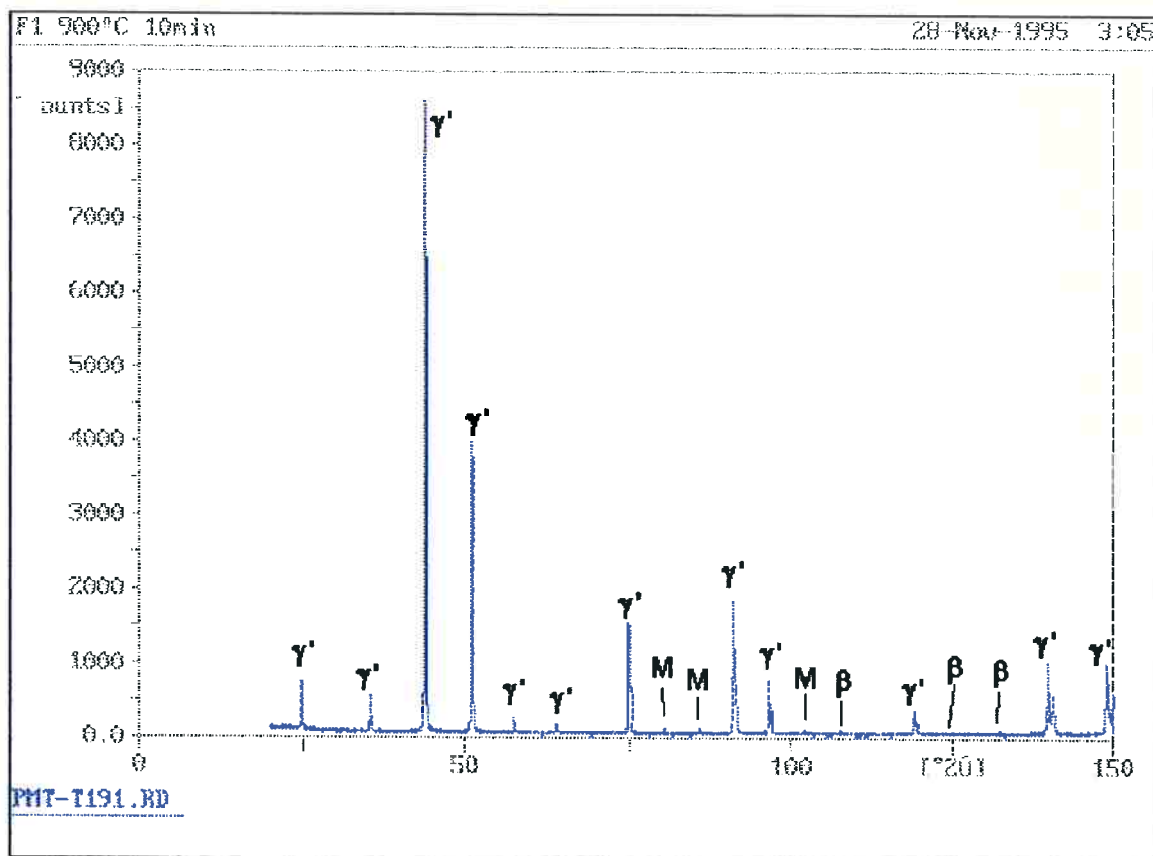


Figura 56 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 900 °C por 10min.

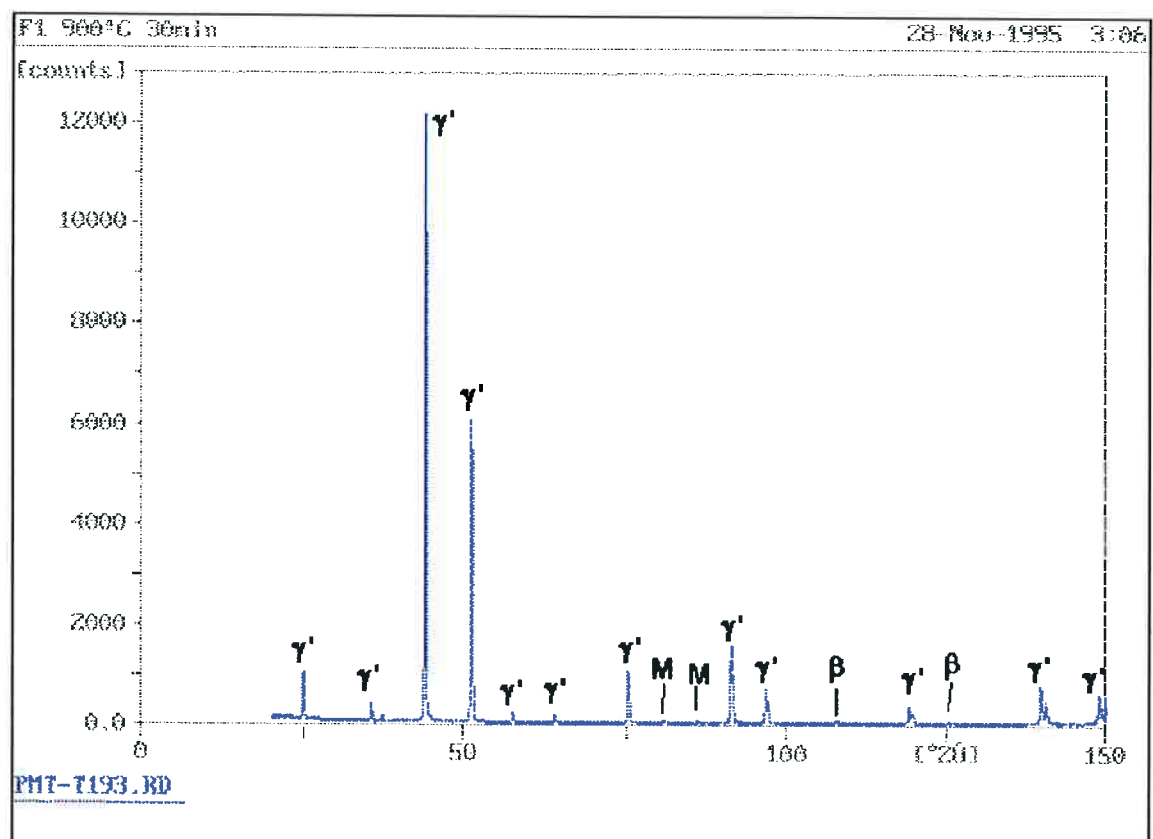


Figura 57 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 900 °C por 30min.

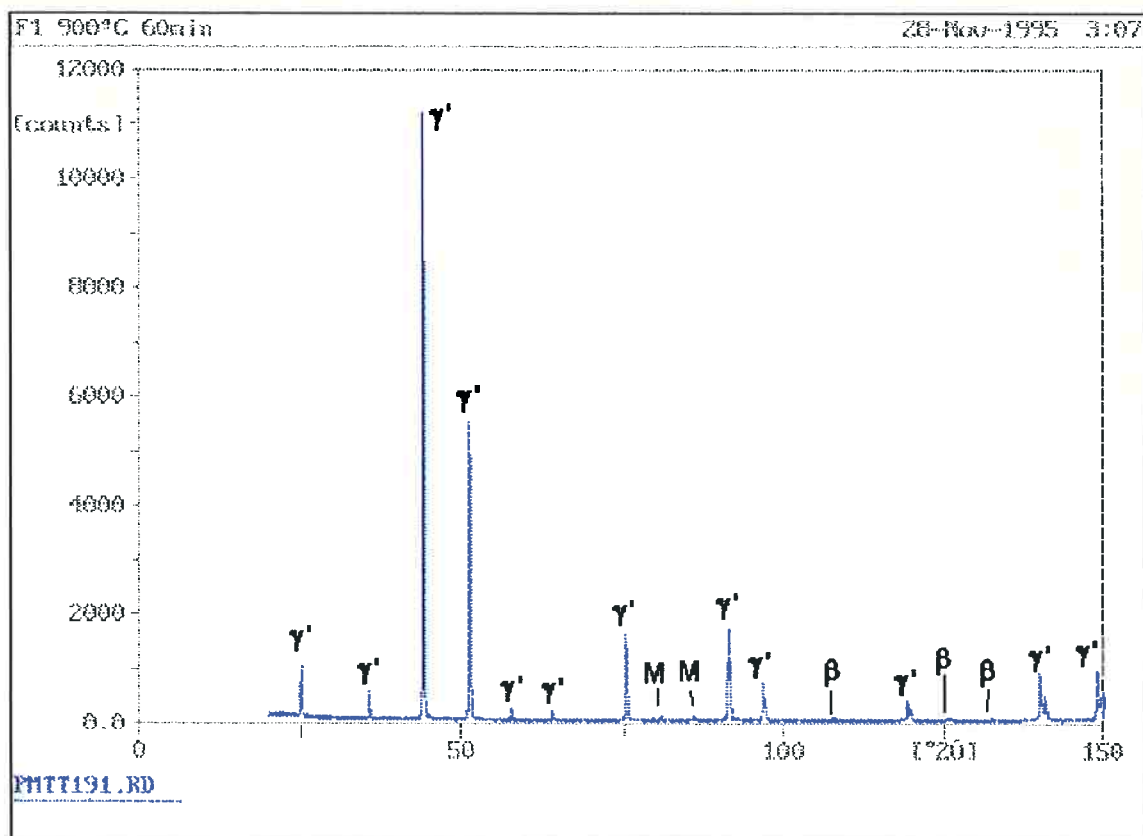


Figura 58 - Difratoograma da fita da liga 1 tratada a 900 °C por 60min.

6.2 FITAS DA LIGA 3

As fitas da liga 3 e 4 apresentam o mesmo comportamento, portanto apesar de se ter os dados das duas ligas, no presente trabalho será discutido somente a liga 3.

Observa-se que a 500°C em todos os tempos de recozimento, foi verificada a presença da fase β e M. Ou seja, para esta temperatura mesmo com 150 horas de recozimento não há o total desaparecimento destas fases. Convém lembrar que segundo os diagramas de equilíbrio propostos para esta composição ter-se-ia apenas $\gamma+\gamma'$. Este comportamento também foi reportado por Khadkikar & Vedula⁽²⁴⁾, onde para uma liga Al-75at%Ni tratada a 550°C, a fase β ainda persistia após 15 dias de tratamento.

Não foi detectado a formação da fase Ni_5Al_3 , provavelmente devido à baixa fração de M.

Os cálculos das áreas dos picos de M e β indicados na Tabela 8, não permitem concluir que está ocorrendo a decomposição destas fases.

Tabela 8 - Área calculada dos picos das fases M e β das fitas da liga 3

Temperatura	Tempo	M(212)	M(310)	M(311)	M(113)	β (200)	β (300)	β (311)	β (222)
CF*	_____	_____	12.12	15.27	3.53	_____	6.3	13.26	7.41
500°C	1h	_____	9.56	11.96	_____	_____	_____	11.67	8.37
	5h	_____	10.66	16.00	_____	_____	4.85	11.52	9.14
	20h	_____	11.13	11.95	_____	_____	3.61	16.69	6.61
	50h	_____	10.61	14.61	_____	_____	4.77	9.83	9.90
	100h	_____	8.58	13.22	_____	_____	_____	8.9	5.74
	150h	_____	13.19	13.08	_____	_____	_____	11.94	7.4
900°C	10min	46.67	11.24	8.47	_____	24.81	10.41	5.04	_____
	30min	12.07	6.85	13.39	_____	17.38	8.85	6.33	_____
	60min	8.79	11.38	10.39	_____	19.5	9.21	4.38	_____

* Fita como fabricada

A 900°C as mesmas conclusões podem ser tiradas.

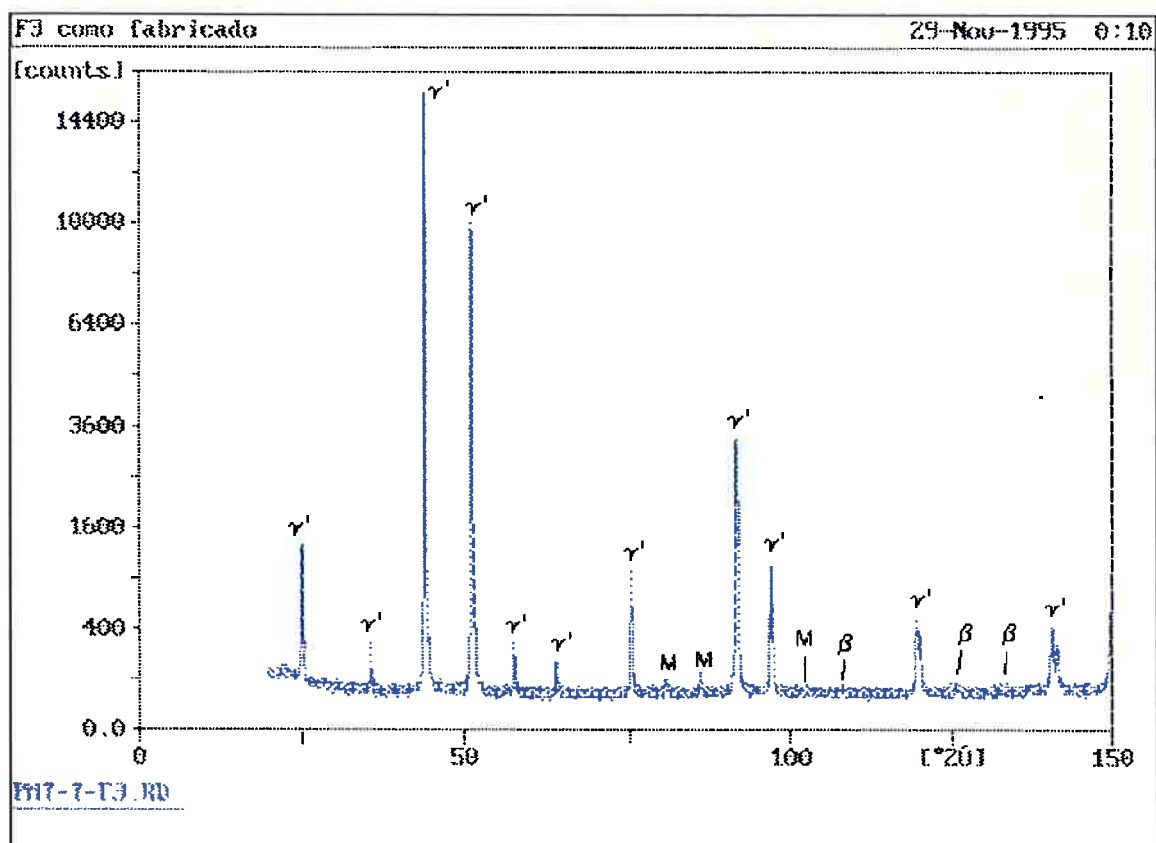


Figura 59 - Difratoograma da fita da liga 3 como fabricado.

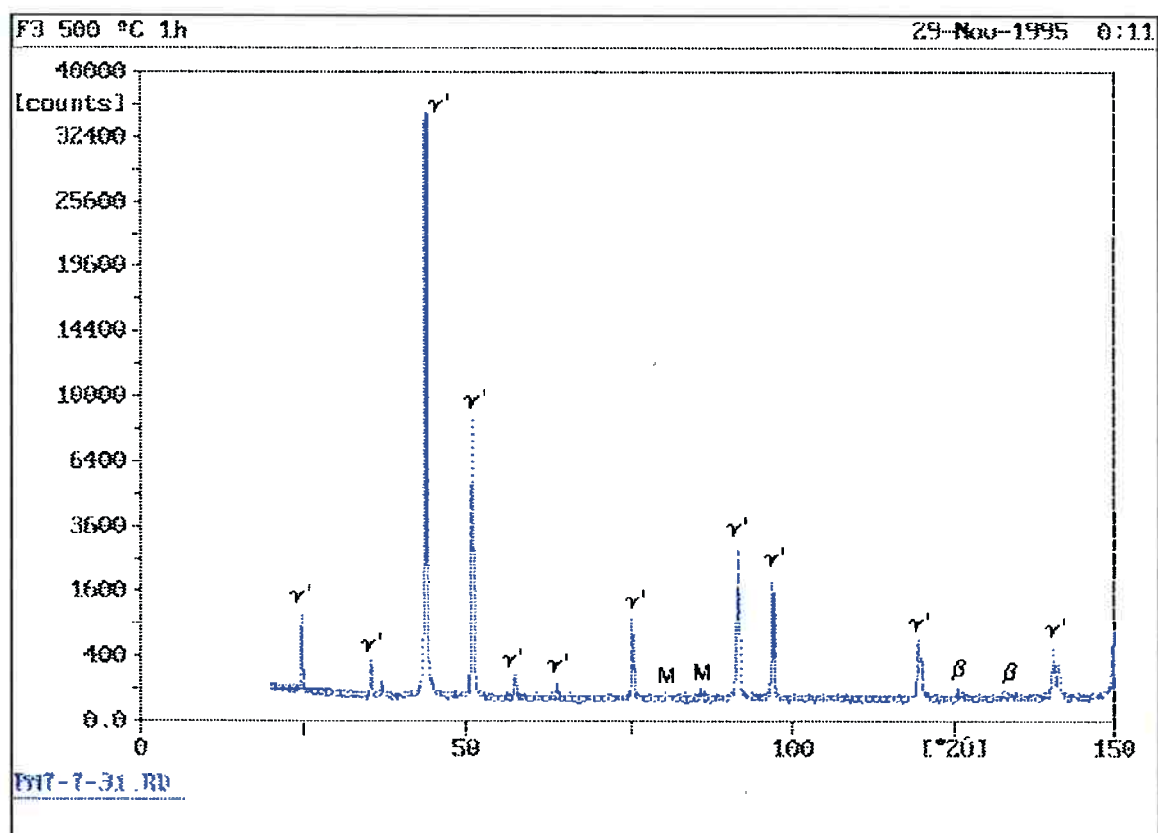


Figura 60 - Fita 3 tratada a 500 °C por 1h.

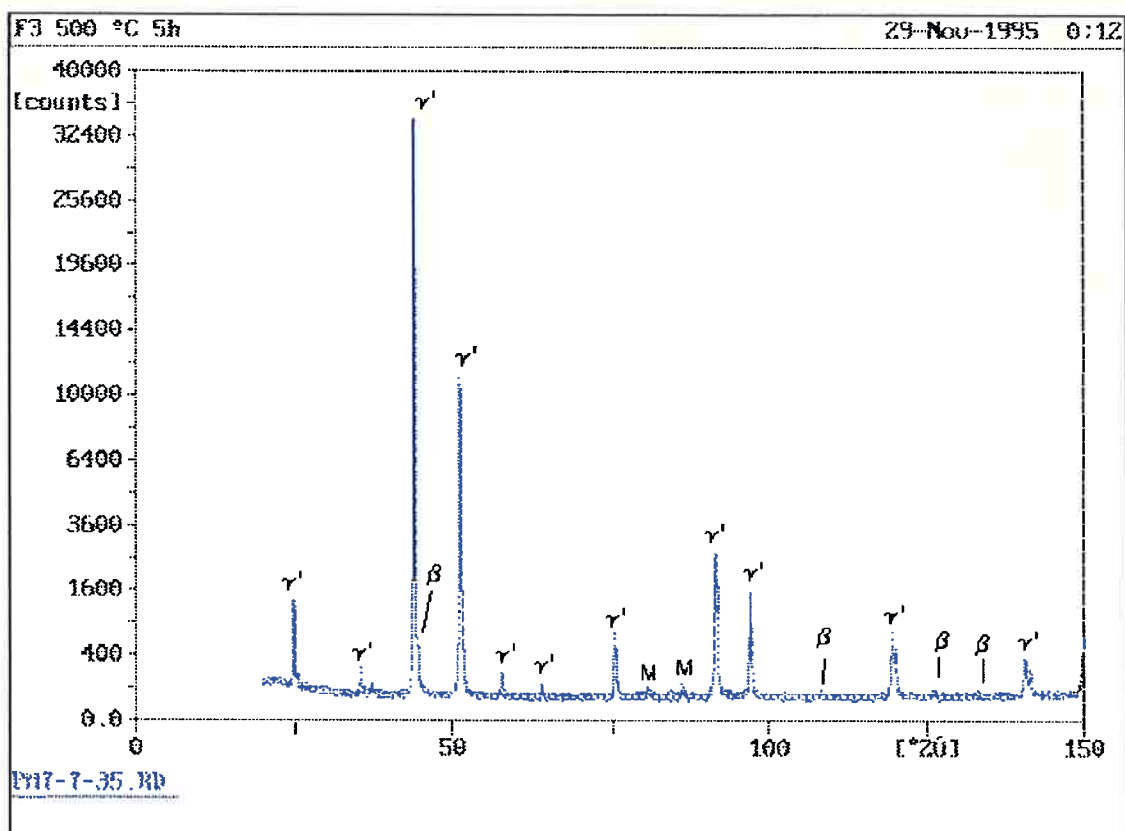


Figura 61 - Fita 3 tratada a 500 °C por 5 h.

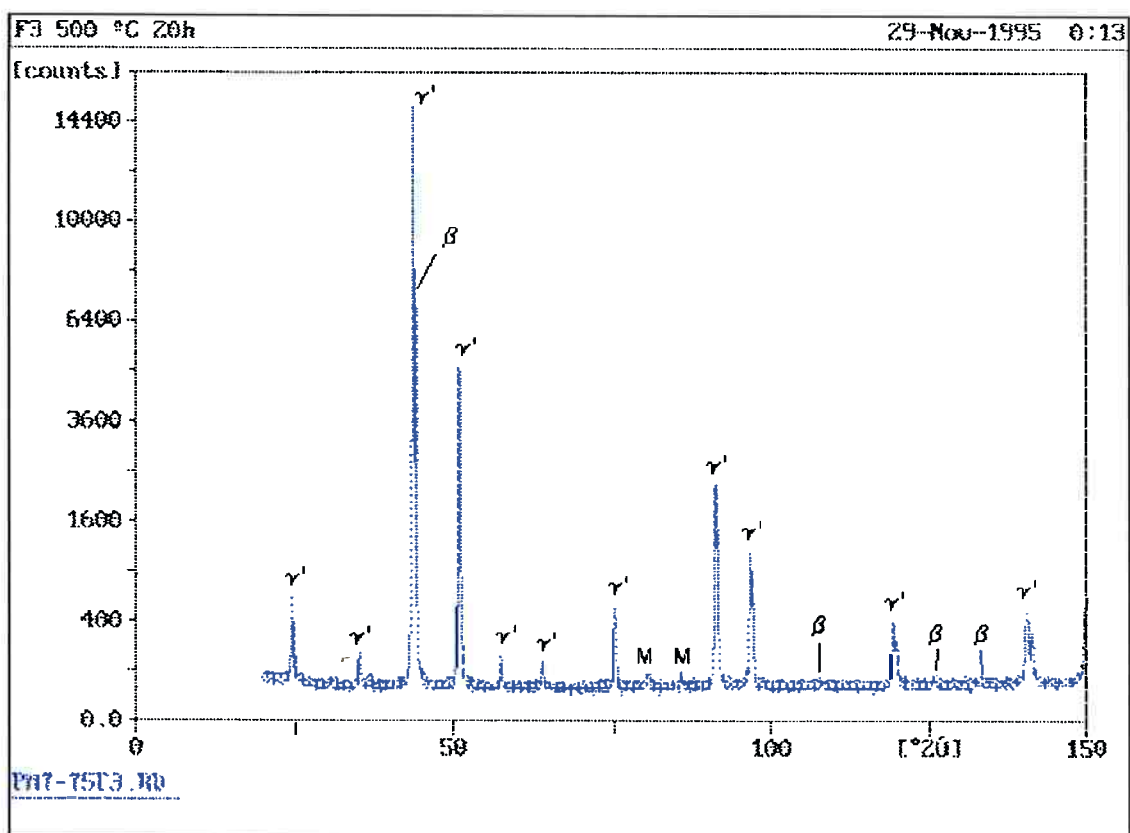


Figura 62 - Fita 3 tratada a 500 °C por 20 h.

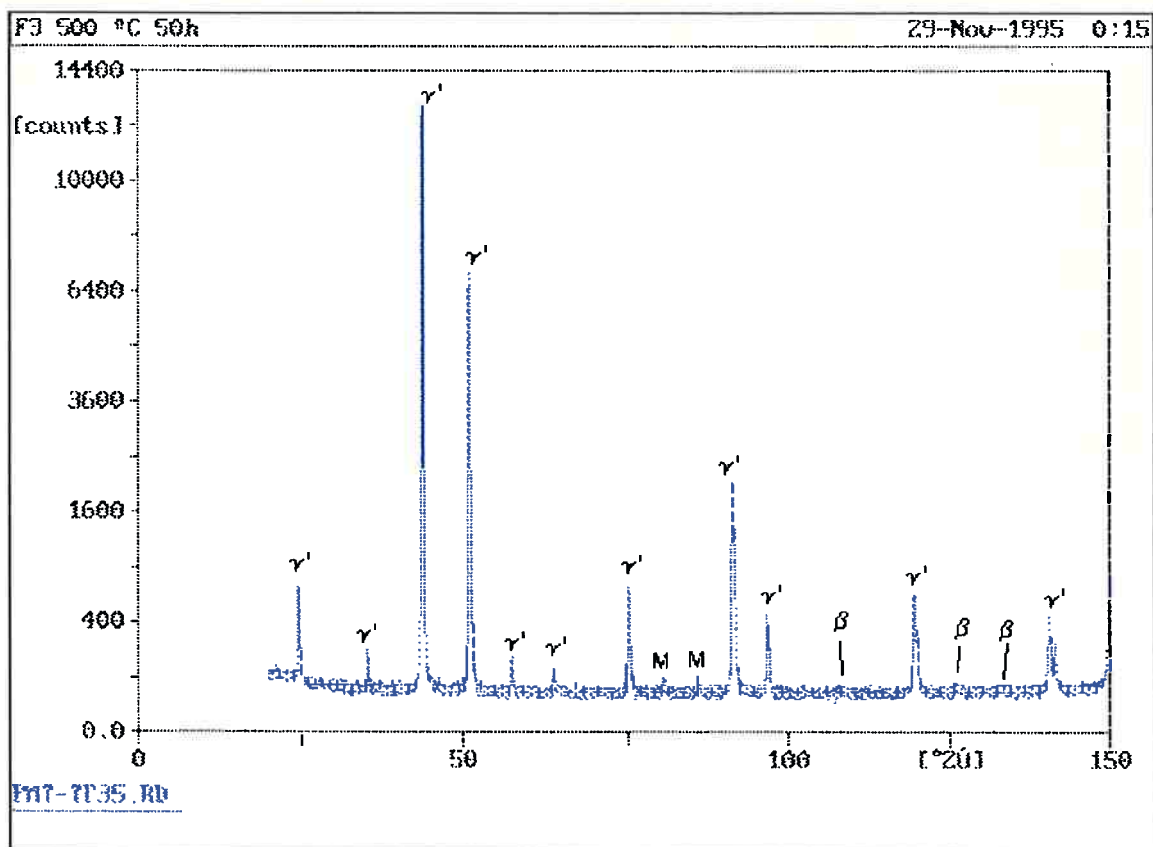


Figura 63 - Fita 3 tratada a 500 °C por 50h.

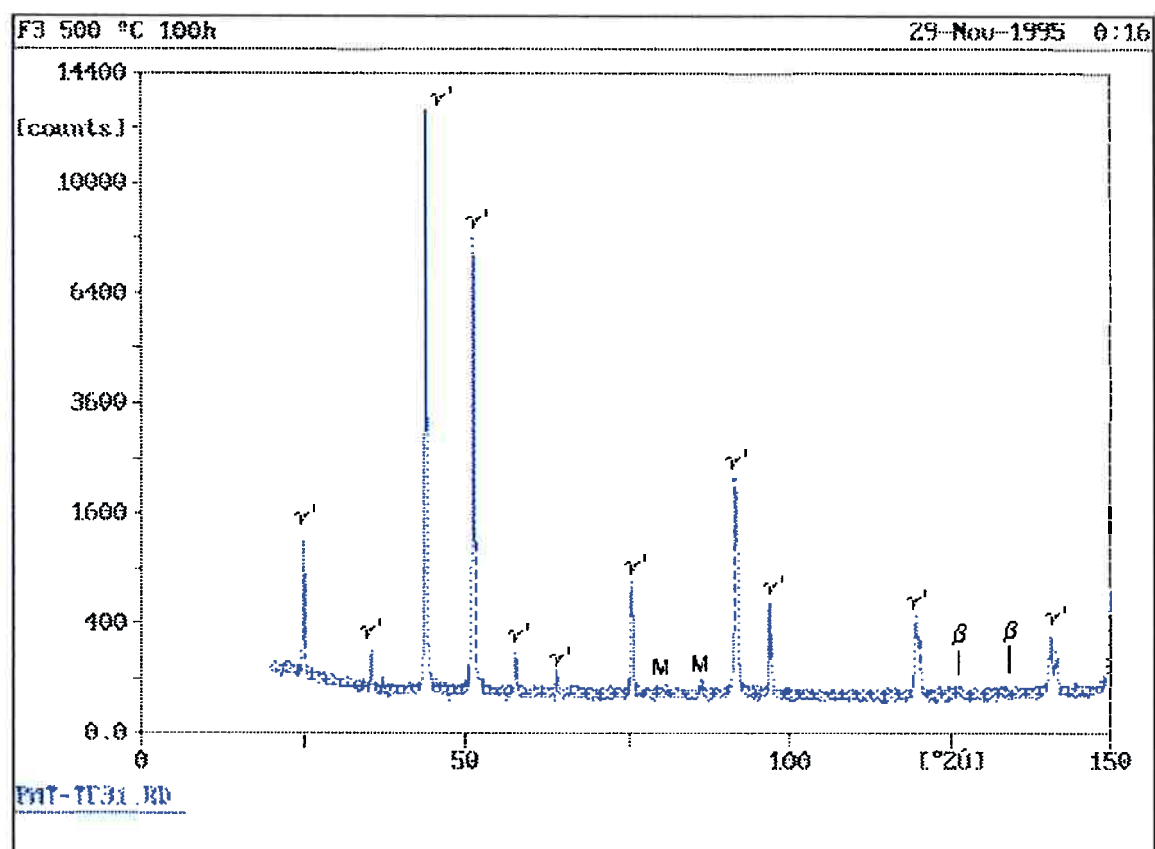


Figura 64 - Fita 3 tratada a 500 °C por 100h.

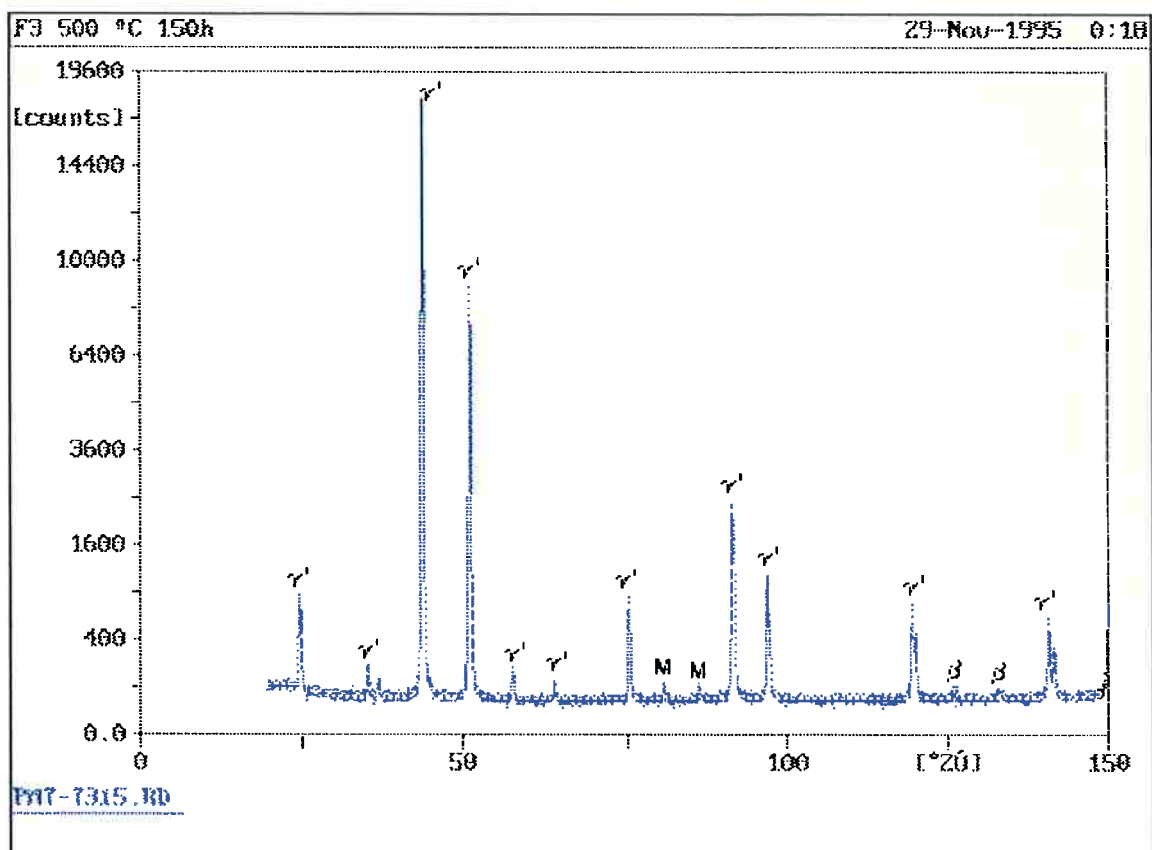


Figura 65 - Fita 3 tratada a 500 °C por 150h.

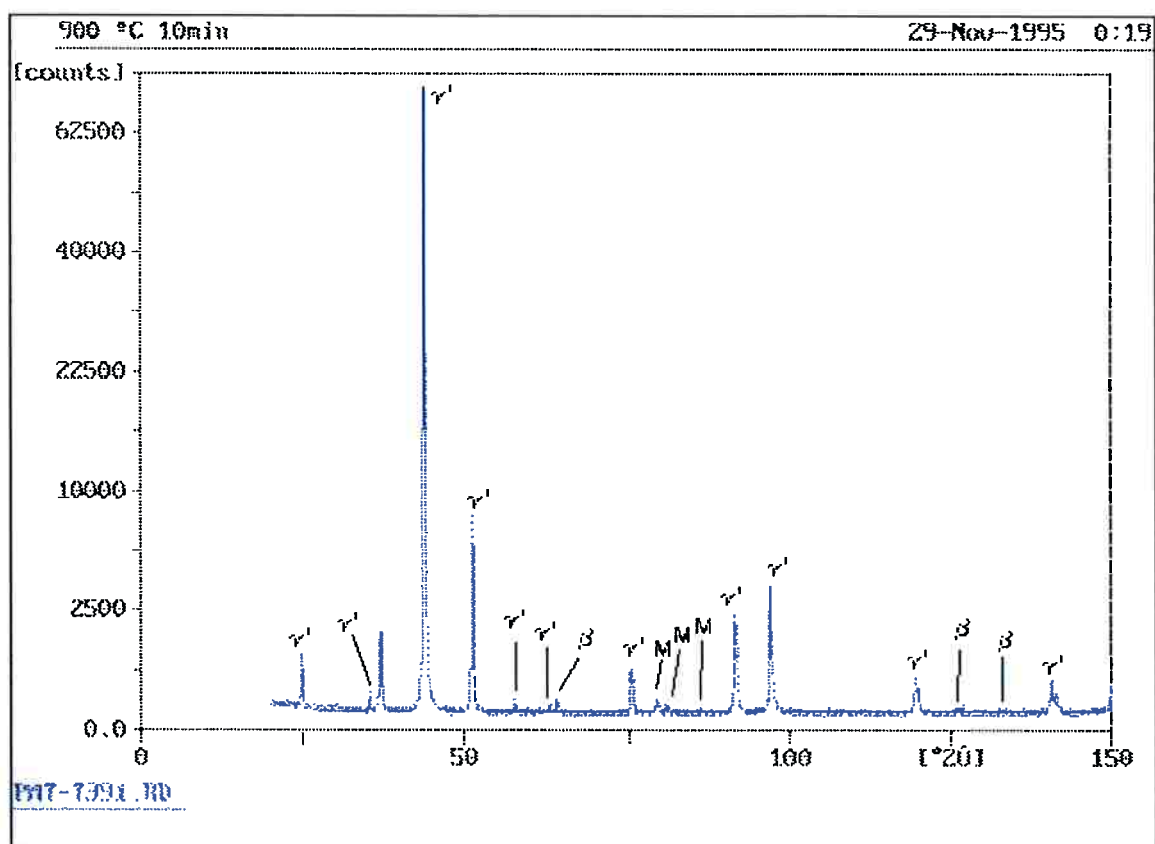


Figura 66 - Fita 3 tratada a 900 °C por 10min.

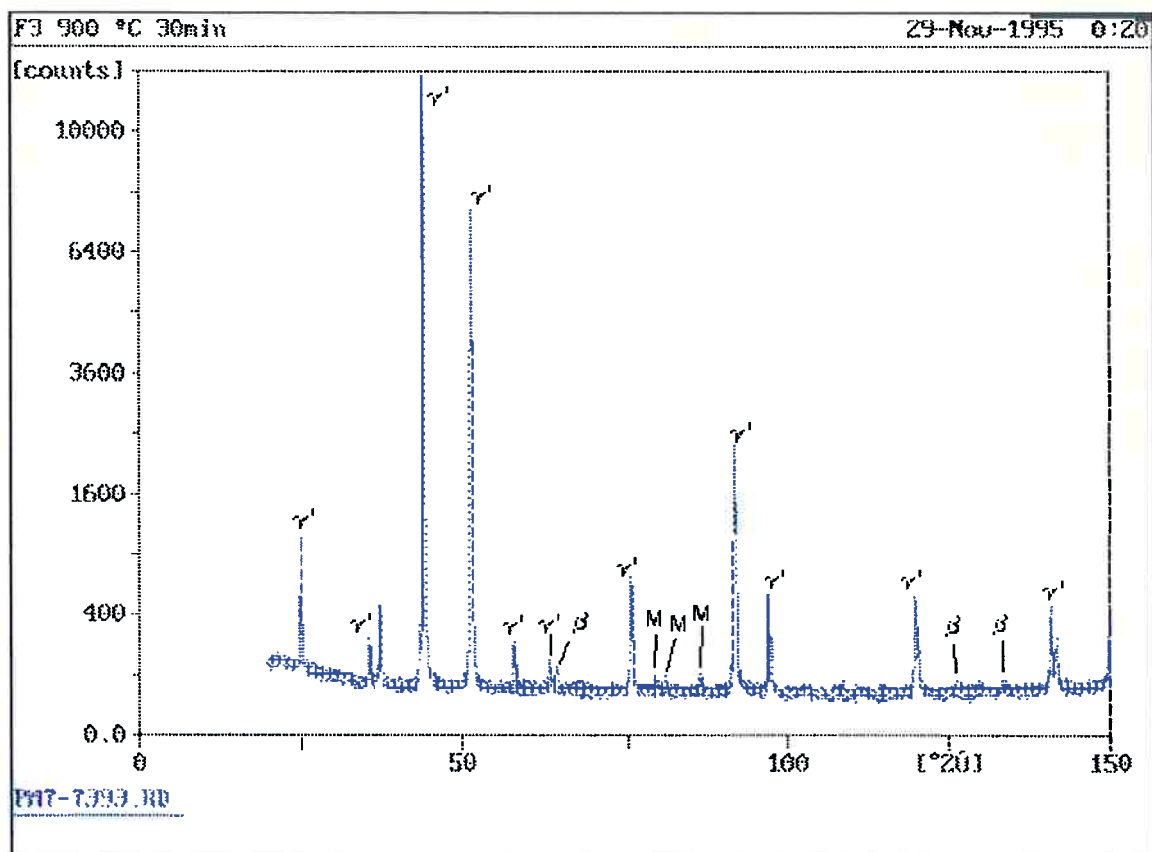


Figura 67 - Fita 3 tratada a 900 °C por 30min.

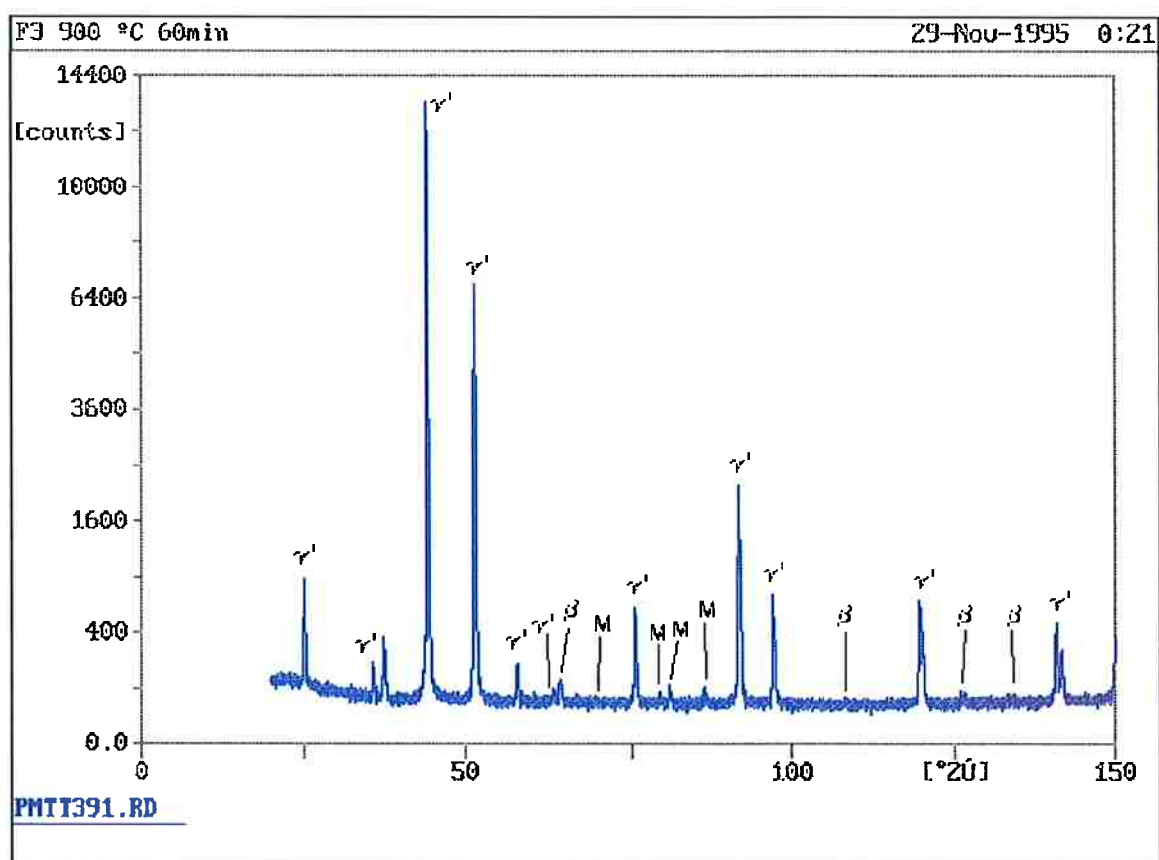


Figura 68 - Fita 3 tratada a 900 °C por 60 min.

7. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados neste trabalho permitem concluir o seguinte:

1. No processo de solidificação rápida da liga "1" Ni-22,08at%Al há a formação de dendritas primárias de γ e um constituinte eutético $\gamma+\beta$, confirmando o diagrama metaestável proposto por Nourbakhsh & Chen⁽¹⁸⁾. Pela regra das alavancas esta liga deve apresentar cerca de 38% de fase β a 1000°C.
2. No processo de solidificação rápida da liga "3" Ni-18,29at%Al e "4" Ni-18,19at%Al há a formação de dendritas primárias de γ e poucos poros interdendríticos, indicando uma pequena fração volumétrica de β . Pela regra das alavancas esta liga deve apresentar 18% de fase β a 1000°C.
3. Para a liga "1" no aquecimento a 500°C há a decomposição da fase Martensita, dando como produto a fase Ni_5Al_3 após 5 horas de recozimento. Até 150 horas esta fase continua presente, indicando certa estabilidade, o que confirma os dados de Cheng & Flower⁽²²⁾ e de Khadkikar & Vedula⁽²⁴⁾.
4. Para as ligas "3" e "4", não foi possível detectar a decomposição da martensita em Ni_5Al_3 , acreditando-se que seja devido à fração volumétrica muito baixa da martensita.
5. Após 150 horas de recozimento a 500°C, para todas as ligas a Martensita e a fase β ainda estão presentes, indicando certa estabilidade e a presença de uma martensita de equilíbrio, como indica Chakravorty & Wayman⁽⁵⁾.
6. Após 1 hora de recozimento a 900°C, para todas as ligas a Martensita e a fase β também continuam presentes.
7. Para todas as ligas, nos tratamentos a 900°C não consegue-se afirmar a decomposição da martensita em β e γ' , sendo talvez necessário tempos maiores

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - Metals Handbook, "Ordered Intermetallics". 10ª Edição, vol. 2, pág. 913-920
- 2 - NASH, P., SINGLETON, M.F., MURRAY, J.L.; "Al-Ni (Aluminum-Nickel)", *Monograph Series on Alloy Phase Diagrams - Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, pág. 3-11, ASM International, 1991
- 3 - Enami, K., Nenno, S., Shimizu, K.; "Crystal Structure and Internal Twins of the Ni-36,8 at.% Al Martensite", *Transactions JIM*, pág. 161-165, Vol.14, 1973.
- 4 - Tanner, L.E., Pelton, A.R., VanTendeloo, G., Schryvers, D., Wall, M.E.; "Premartensitic Microstructures in Ni-Al Ordered β_2 Phase: I - Effects Induced by Cooling", *Scripta Metalurgica et Materialia*, pág.1731-1736, Vol.24, 1990.
- 5 - Chakravorty, S., Wayman, C.M.; "The Thermoelastic Martensitic Transformation in β' Ni-Al Alloys: I. Crystallography and Morphology", *Metallurgical Transactions A*, pág.555-568, Vol.7A, April 1976.
- 6 - Au, Y.K., Wayman, C.M.; "Thermoelastic Behavior of the Martensitic Transformation in β' NiAl Alloys", *Scripta Metalurgica et Materialia*, pág.1209-11214, Vol.6, 1972.
- 7 - Martynov, V.V., Enami, K., Khandros, L.G., Tkachenko, A.V., Nenno, S.; "Crystal Structure of Stress-Induced and Thermal Martensites in 63,1 at.% Ni-Al Alloy", *Scripta Metalurgica et Materialia*, pág.1167-1171, Vol.17, 1983
- 8 - Rosen, S., Goebel, J.A.; "The Crystal Structure of Nickel-Rich NiAl and Martensitic NiAl", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, pág.722- 724, Vol.242, April 1968.

- 9 - Chakravorty, S., Wayman, C.M.; "The Thermoelastic Martensitic Transformation in β' Ni-Al Alloys: I. Electron Microscopy", Metallurgical Transactions A, pág.569-582, Vol.7A, April 1976.
- 10 - Shapiro, S.M. et al.; "Neutron-Scattering Study of Premartensitic Behavior in Ni-Al Alloys", Physical Review Letters, pág. 3199-3202, Vol.57 (25), December 1986
- 11 - Shapiro, S.M. et al.; "Soft Mode Behavior in Ni-Al Alloys", Physica B, pág. 59-61, Vol.156 & 157
- 12 - Shapiro, S.M. et al.; "Neutron-Scattering Study of the Martensitic Transformation in a Ni-Al β -Phase Alloy", Physical Review Letters, pág. 1298-1301, Vol.62 (11), March 1989
- 13 - Lee, J.H. e Verhoeven, J.D.; "Metaestable Eutectic Formation in Ni-Al Alloys", J.of Phase Equilibria, pág.136-146, Vol.15 (2), 1994.
- 14 - Liu, M., Finlayson, T.R. e Smith, T.F.; "Martensite Precursor Observations Using Thermal Expansion: Ni-Al", Materials Science and Engineering, pág.225-232, Vol.A157, 1992
- 15 - Noda, Y. et al.; "Martensitic Transformation of a NiAl Alloy. I. Experimental Results and Approximate Structure of the Seven-Layered Phase", Physical Review B, pág.10397-10404, Vol.42 (16), December 1990
- 16 - Yamada, Y. et al.; ; "Martensitic Transformation of a NiAl Alloy. II. Theoretical Treatments", Physical Review B, pág.10405-10414, Vol.42 (16), December 1990
- 17 - Rubini, S. et al.; "Electronic Structure and the Martensitic Transformation in β -Phase Ni-Al Alloys: Al NMR and Specific-Heat Measurements", Physical Review B, pág.10563-10572, Vol.46 (17), November 1992

- 18 - Nourbakhsh, S e Chen, P.; "Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Solidified and Annealed Ni-Al Intermetallic Alloys", *Acta Metallurgica*, pág.1573-1583, Vol.37 (6), 1989.
- 19 - Pushin, V.G., Pavlova, S.P. e Yurchenko, L.I.; "Investigation of Pre-Transition States and the Martensitic Transformation in B2-Alloys Ni-Al", *Phys. Met. Metall.* Pág.168-178, Vol.67 (1), 1989
- 20 - Martynov, V.V. et al.; "Structure of Martensitic Phases Formed in alloy 63.1 at.% Ni-Al in Tension", *Phys. Met. Metall.* Pág.136-143, Vol.55 (5), 1983
- 21 - Kim, Y.D. e Wayman, C.M.; "Shape Recovery and Phase Transformation Behavior in Ni-Al Alloys", *Metallurgical Transactions A*, pág.2981-2986, Vol.23A, November 1992.
- 22 - Cheng, T. E. and Flower, H.M.; "High Temperature X-Ray Diffraction Investigation of Nickel-Rich NiAl and NiAl-TiB₂", *Acta Metall. Mater.*, pág.1399-1405, Vol.42 (4), 1994
- 23 - Woong, K. et al.; "Theoretical and Experimental Investigation of the Phase Decomposition Process of Ni-Rich Ni-Al System", *Scripta Metallurgica*, pág.1779-1784, Vol.23, 1989
- 24 - Khadkikar, P.S. and Vedula, K.; "An Investigation of the Ni₅Al₃ Phase", *J. Mater. Res.*, pág. 163-167, Vol.2 (2), Mar/Apr 1987.
- 25 - Cahn, R.W. et al.; "The order-disorder transformation In Loco Ni₃Al and Ni₃Al-Fe alloys - I", *Acta Metall.* Pág. 2737-2751, Vol.35 (11), 1987.
- 26 - Barros, A.M.; comunicação pessoal.

9. ANEXO 1

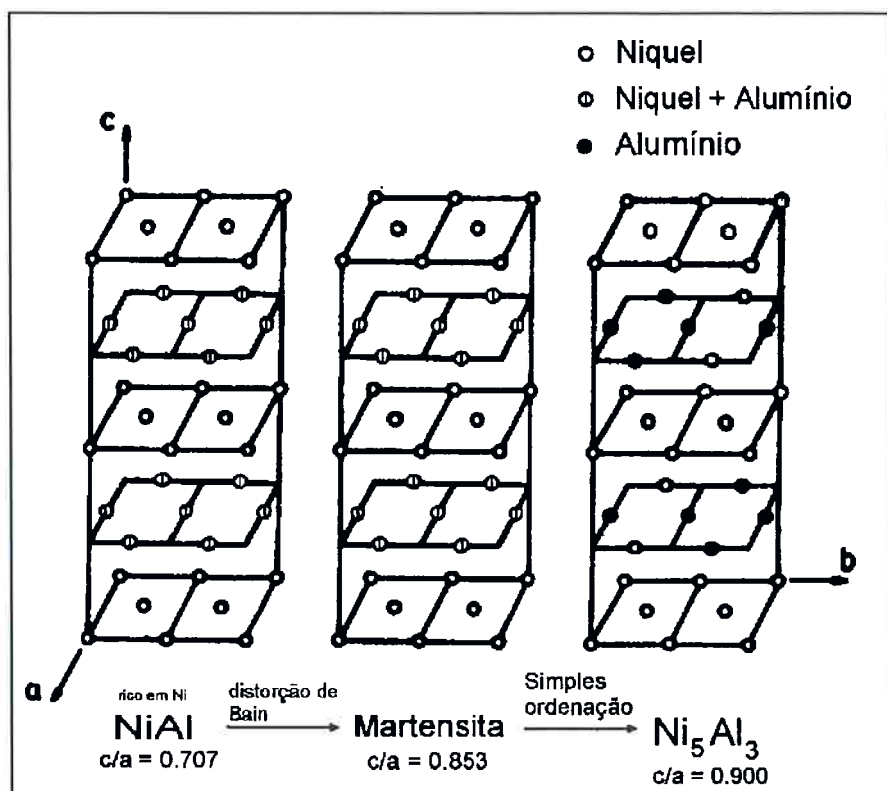


Figura 69 - Sequência de transformação do NiAl em Ni₅Al₃ ⁽²⁴⁾

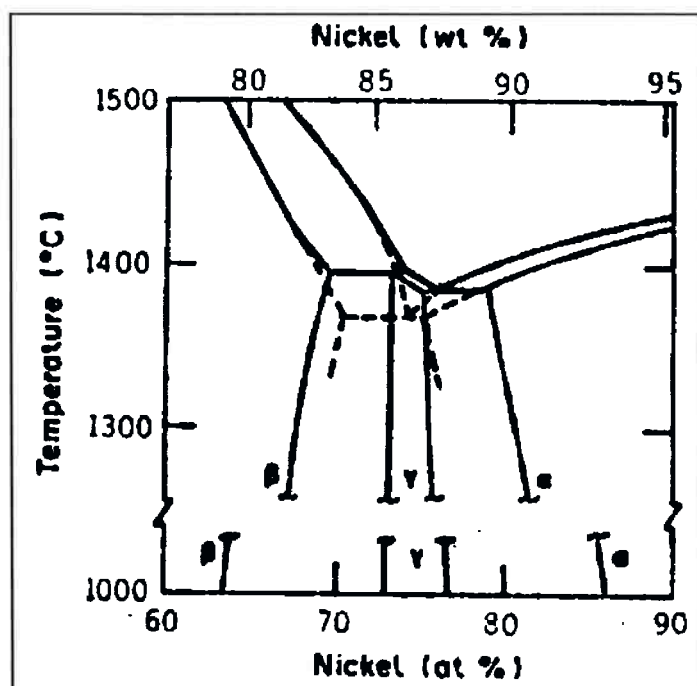


Figura 70 - Diagrama metaestável com supressão da reação peritética devido ao resfriamento rápido ⁽¹⁸⁾.

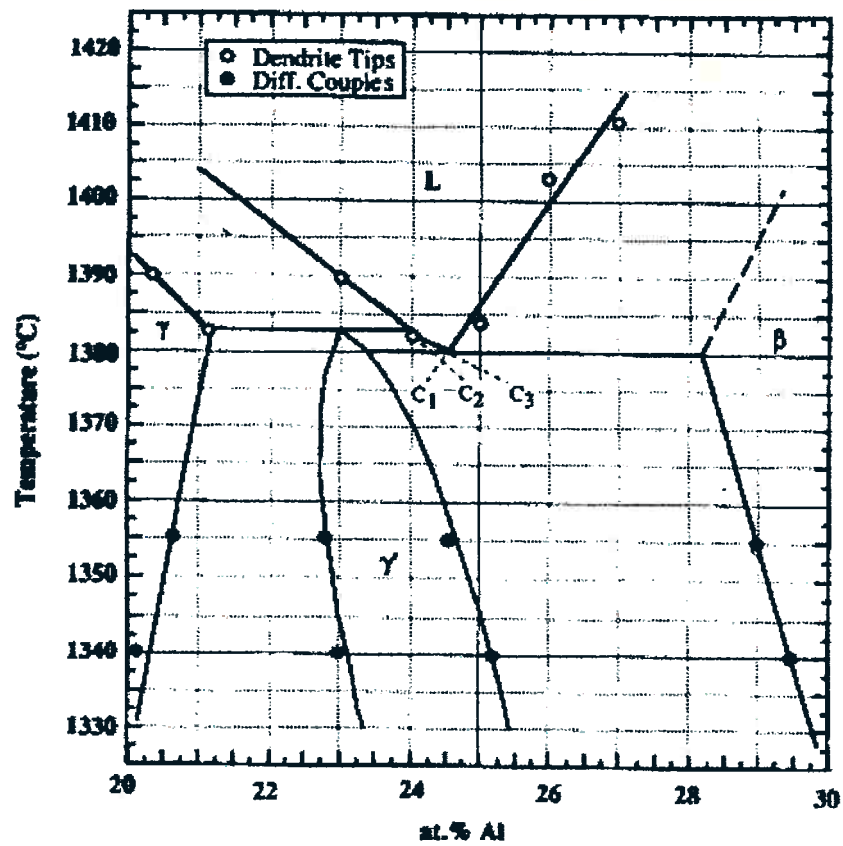


Figura 71 - Diagrama de equilíbrio proposto por Lee e Verhoeven ⁽¹³⁾

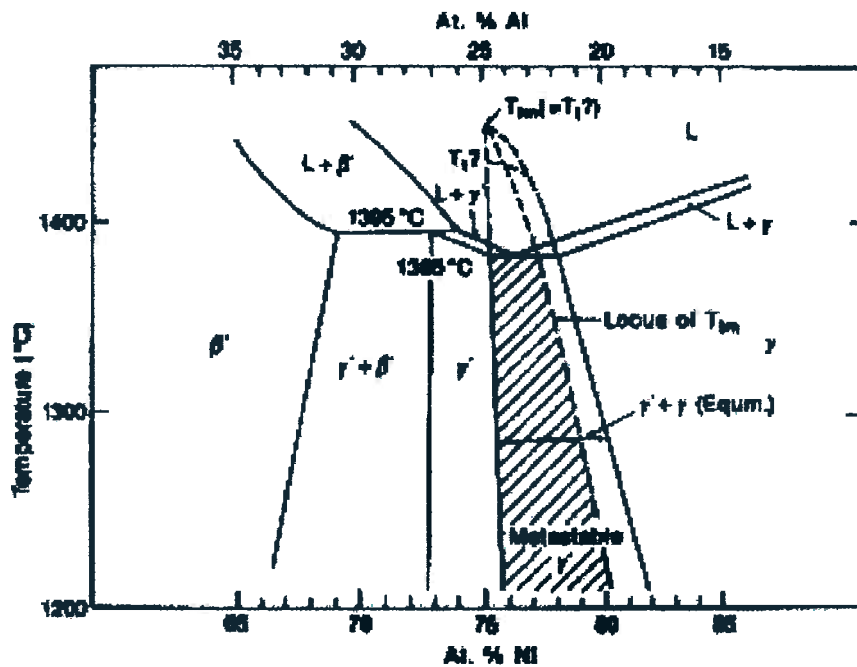


Figura 72 - Diagrama de equilíbrio mostrando o campo de reação ordem/desordem proposto por Cahn et al. ⁽²⁵⁾



Figura 73 - Micrografia de uma liga solidificada por "melt spinning", mostrando a presença da fase β (partículas escuras) ⁽²⁶⁾.

10. ANEXO 2

	d (Å)	(hkl)
γ' - Ni ₃ Al cúbico cartão JCPDS 9-97	3.6	100
	2.547	110
	2.074	111
	1.799	200
	1.603	210
	1.461	211
	1.265	220
	1.078	311
	1.032	222
	0.8930	400
	0.8190	331
	0.7980	420
N - Ni ₅ Al ₃ ortorôm- bico Ref.24	3.735	200,001
	3.364	020
	2.991	111
	2.641	201
	2.500	220,021
	2.077	221
	1.869	400,002
	1.682	040
	1.634	420,022
	1.419	241
	1.320	402
	1.250	440,042
	1.229	422
	1.114	223
	1.039	442

	d (Å)	(hkl)
M - Ni ₃ Al tetragonal cartão JCPDS 21-8 e Ref.8	3.79	100
	3.28	001
	2.68	110
	2.48	101
	2.07	111
	1.89	200
	1.69	210
	1.64	201,002
	1.50	211,102
	1.40	112
	1.34	220
	1.26	300
	1.24	221,202
	1.20	310
	1.18	301,212
	1.13	311
	1.05	320,103
	1.04	222
	1.01	113
	1.00	321,302
β - NiAl cúbico cartão JCPDS 20-19	2.89	100
	2.04	110
	1.667	111
	1.444	200
	1.291	210
	1.179	211
	1.021	220
	0.9623	300
	0.9130	310
	0.8705	311
	0.8334	222
	0.8007	320