



EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS ISÓCRONOS NA MICROESTRUTURA DA LIGA INTERMETÁLICA Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% At.)

Annelise Bruno Pluschchik¹ e Antonio Augusto Couto²

^{1,2}Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN- CNEN/SP
C.P.: 11049, Cidade Universitária, 05422-970, São Paulo, SP
Fone (0XX11)8169441, Fax (0XX11)8169370, e-mail: acouto@net.ipen.br

Resumo- Os efeitos de tratamentos térmicos isócronos de 1 hora, na faixa de temperaturas de 400-1000 °C, na microestrutura da liga intermetálica Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) inicialmente forjada e laminada a quente (1000-1100 °C) foram investigados utilizando microscopia óptica, medidas de microdureza, difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A microestrutura da liga apresentou-se já totalmente recristalizada na condição como laminada a quente, com um crescimento de grão pronunciado acompanhado de queda de microdureza em decorrência dos tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 800 °C. A presença de uma segunda fase foi também observada por microscopia eletrônica de varredura nestas amostras. A análise desta segunda fase por energia dispersiva em conjunto com difratometria de raios-x mostrou ser a perovisquita de composição Fe₃AlC. A estrutura cristalina presente após os tratamentos térmicos em toda a faixa de temperaturas foi basicamente B2 + D0₃. Contudo, os domínios ordenados do tipo D0₃ estão presentes finamente dispersos na matriz, enquanto que os domínios ordenados B2 apresentam tamanho e morfologia variáveis em função da temperatura de tratamento térmico. O aumento da temperatura de tratamento térmico provocou um aumento no tamanho médio dos domínios ordenados B2.

Palavras-chave: intermetálicos, ordenação, aluminetos, domínios ordenados

Abstract - The effects of isochronal heat treatments for temperatures in the range 400-1000 °C on the microstructure for initially hot worked (1000-1100 °C) Fe-30Al-1.6Cr-0.15Zr-0.2B (at. %) intermetallic alloy were investigated using optical microscopy, micro-hardness, x-ray diffraction, and scanning and transmission electron microscopy. The microstructure of Fe-30Al-1.6Cr-0.15Zr-0.2B (at. %) alloy have already presented completely recrystallized in the hot worked condition, with a pronounced grain growth followed by a decrease of micro-hardness due to heat treatments at temperatures above 800 °C. The presence of a second phase was observed by optical and scanning electron microscopy. The analysis of this second phase by dispersive energy and x-ray diffraction evidenced the piroviskite (Fe₃AlC). The crystalline structure after heat treatments was basically B2 + D0₃. However, the D0₃ ordered domains are disperses in the matrix, while that the B2 ordered domains present size and morphology variables depending of the heat treatment condition. The increase of the temperature of heat treatment provoked an increase in the size of the B2 ordered domains.

Key-words: intermetallics, ordering, aluminides, ordered domains

INTRODUÇÃO

Ligas intermetálicas ordenadas, tais como aluminetos e silicetos, têm sido estudadas extensivamente nas duas últimas décadas, e como resultado destes esforços, muitas

propriedades atraentes foram obtidas e as microestruturas caracterizadas [1,2]. Em geral, a resistência mecânica de intermetálicos ordenados não degrada rapidamente com o aumento da temperatura e são também comumente resistentes à oxidação e à corrosão. Contudo, a fragilidade de intermetálicos a temperatura ambiente tem limitado sua utilização em aplicações estruturais. Ligas intermetálicas à base de Fe_3Al tem sido mais recentemente investigadas. Estas ligas possuem baixo custo de matéria-prima, permitem a conservação de elementos estratégicos e apresentam menor densidade do que os aços inoxidáveis, com potencialmente uma maior razão resistência mecânica - peso. Os grandes obstáculos para a utilização das ligas Fe_3Al em aplicações estruturais em temperaturas elevadas são a baixa ductilidade a temperatura ambiente e a queda acentuada na resistência mecânica acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

O diagrama binário de fases, em composições próximas à estequiométrica Fe_3Al (18,5 a 35 % at. Al), aceito hoje em dia, é mostrado na figura 1. Esta figura mostra duas versões correntemente adotadas para a região rica em ferro, sugeridas por Okamoto e Beck [3] (diagrama de equilíbrio verdadeiro) e por Oki, Hasaka e Eguchi [4] (diagrama metaestável). As fases de maior interesse deste sistema são: α , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado desordenada; $FeAl$, com estrutura cristalina cúbica simples ordenada do tipo B2 e Fe_3Al , com estrutura cristalina cúbica de faces centradas ordenada do tipo $D0_3$.

As alternativas para a melhoria das propriedades mecânicas de ligas à base de Fe_3Al passam necessariamente por um conhecimento mais aprofundado da microestrutura destas ligas por meio de estudos sistemáticos que busquem caracterizar as fases presentes nestas ligas. Diante desta constatação, neste estudo pretende-se investigar o efeito de tratamentos térmico isócronos na recristalização e na ordenação do tipo B2 e $D0_3$ na liga $Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B$ (% at.) A adição de cromo ao redor de 2% at. tem se mostrado efetiva na melhoria da ductilidade [5,6] e as adições de zircônio e boro tem como objetivo a melhoria da resistência mecânica em temperaturas elevadas destas ligas. Portanto, pretende-se, a partir de uma liga em particular dar uma contribuição ao entendimento de alguns pontos relacionados com a microestrutura desta liga.

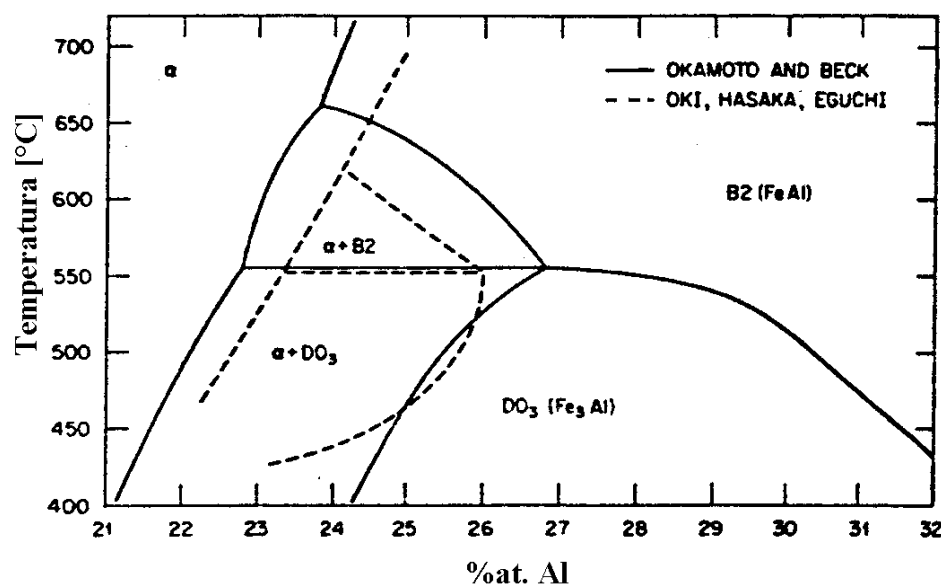


Figura 1. Diagrama de fases Fe-Al mostrando as fases de interesse próximas da composição estequiométrica Fe_3Al [3,4].

METODOLOGIA

Uma liga Fe-30Al-1,6Cr 0,15Zr-0,2B (% atômica) foi preparada por fusão em forno a indução ao ar a partir de matérias-primas de pureza comercial. Os lingotes obtidos (aproximadamente 5 kg) foram homogeneizados a 1000 °C por 24 h e subsequentemente forjados e laminados a 1000 °C até uma espessura de 1,5 mm aproximadamente. Amostras, retiradas das chapas laminadas a quente, foram tratadas termicamente em temperaturas no intervalo de 400-1000 °C por 1 h, para análise metalográfica e medidas de microdureza. O forno utilizado para os tratamentos térmicos foi previamente aquecido para retirar a umidade e, após os tratamentos térmicos, as amostras foram resfriadas em água.

As amostras foram atacadas com uma solução química de composição 10 ml de HNO₃, 15 ml de CH₃COOH e 5 ml de HCl. As medidas de microdureza destas amostras foram feitas em um aparelho Otto-Wolpert com penetrador Vickers e aplicação de carga de 200 gf por 10 s. Nessas mesmas amostras foram feitas as análises microestruturais ópticas e medida de tamanho de grão, com o auxílio de um microscópio óptico, marca Olympus, modelo AHTM-3, acoplado a um analisador de imagem marca Leica, modelo Quantimet 600. Estas mesmas amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura num microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.

A análise das fases presentes, nas diferentes condições de tratamentos térmicos, foram feitas a partir de difratogramas de raios-x obtidos num difratômetro Rigaku Dmax, utilizando-se radiação K α do cobre. As amostras para a observação por microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas por meio de lixamento de discos de 3 mm de diâmetro, obtidos em corte por eletroerosão, e posterior eletroafinamento com um eletrólito constituído de ácido perclórico e metanol (10% percl. + 90% met. à 40 °C), num equipamento marca Struers, modelo Tenupol. As amostras foram então observadas num microscópio marca JEOL, modelo 200C, operando sob tensão de 200 KV.

RESULTADOS

Na figura 2 são apresentados os resultados de microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico para amostras da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) inicialmente laminadas a quente e submetidas a tratamentos térmicos de 1 hora. Na amostra como laminada a quente, obteve-se um valor de microdureza Vickers de 360 kgf/mm². Após tratamento térmico acima de 700 °C ocorre um ligeiro decréscimo nesse valor (obtendo-se valores em torno de 300 kgf/mm²). Micrografias ópticas típicas na condição como laminada e tratadas termicamente a 700, 800 e 1000 °C são apresentadas na figura 3. Nesta figura observa-se que a amostra na condição como laminada a quente apresenta-se já totalmente recristalizada. Os valores de tamanho de grão médio nas amostras das ligas na condição laminada a quente e tratadas termicamente até temperaturas próximas de 700 °C, foi da ordem de 85 μ m. Nos tratamentos térmicos acima de 700 °C, o tamanho de grão médio das amostras aumentou consideravelmente. Obteve-se valores de tamanho de grão médio de 120, 140 e 180 μ m em decorrência de tratamentos térmicos a 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Um detalhe da micrografia da amostra tratada termicamente à 1000 °C é mostrada na figura 4A. Observa-se nesta figura a presença de uma segunda fase distribuída linearmente no sentido da laminação. Esta mesma amostra observada por microscopia eletrônica de varredura é apresentada na figura 4B. A análise química por energia dispersiva (EDS) desta segunda fase só evidenciou a presença de ferro e alumínio com composição próxima da matriz Fe-30Al.

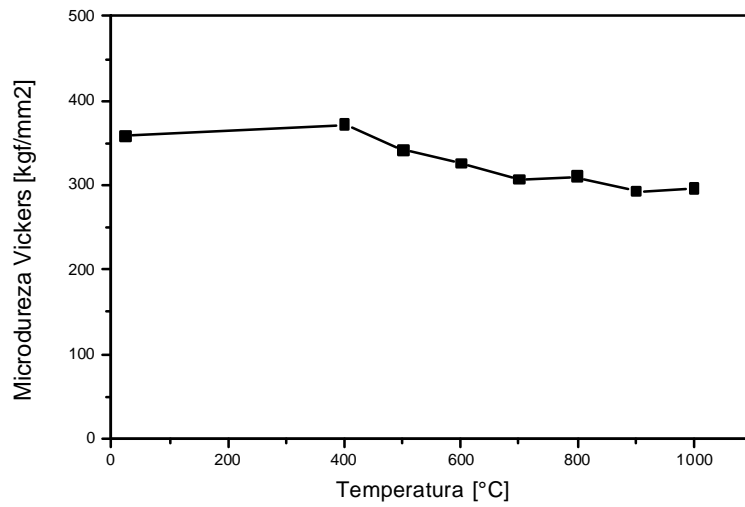


Figura 2. Medidas de microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico (1 h) da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) inicialmente laminada à quente.

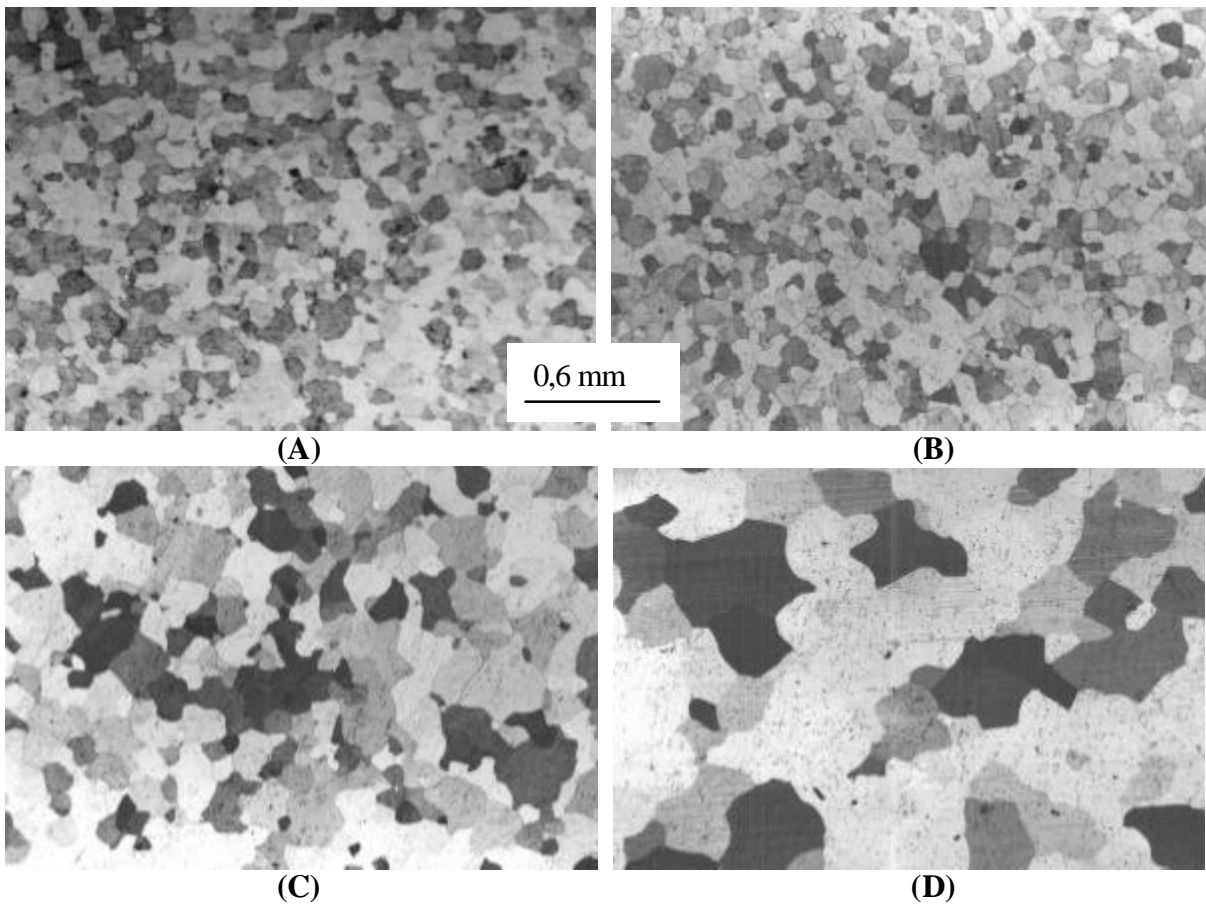


Figura 3. Micrografias ópticas típicas da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) nas condições: (A) laminada a quente e tratadas termicamente por 1 hora a (B) 700 °C, (C) 800 °C e (D) 1000 °C.

Na análise feita por difração de raios-x, nota-se que a amostra como laminada apresentou as raiais da estrutura ordenada DO₃ e B2. Contudo, a intensidade da raia (111) (exclusiva da estrutura ordenada DO₃) mostrou-se baixa. Nos difratogramas das amostras tratadas na faixa de temperaturas de 400 a 1000 °C, somente foram observadas as raiais da estrutura ordenada B2, não sendo observado em nenhum dos difratogramas, raiais da estrutura ordenada DO₃. O grau de ordem B2 das amostras como laminada e tratadas termicamente apresentaram valores de $0,35 \pm 0,04$, com exceção das amostras tratadas a 600 e 700 °C, que apresentaram valores ao redor de 0,45.

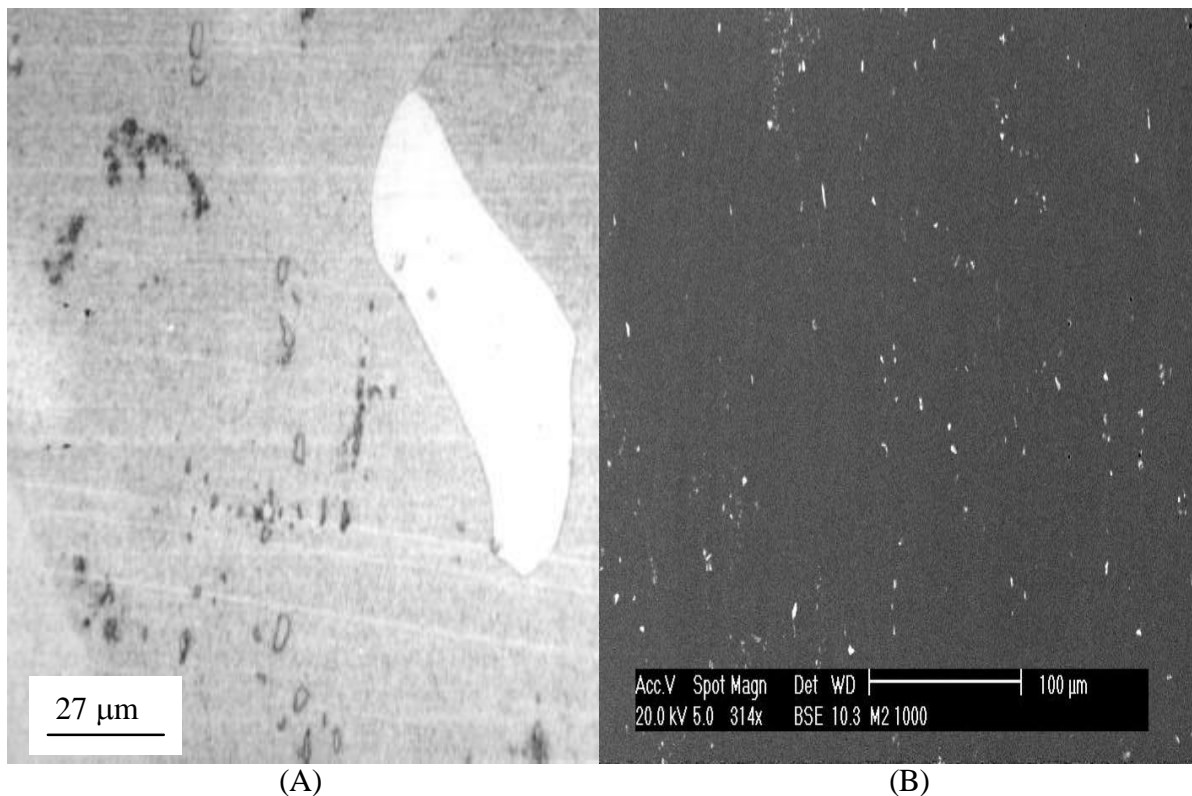


Figura 4. Detalhes da micrografia típica da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) laminadas a quente e tratadas termicamente a 1000 °C por 1 hora observadas (A) por microscopia óptica e (B) por microscopia eletrônica de varredura.

A análise da ordenação B2 e DO₃ por microscopia eletrônica de transmissão mostrou a existência, em todos os padrões de difração eletrônica, de reflexões típicas das estruturas ordenadas B2 e DO₃, como pode ser observado na figura 5. A imagem típica em campo escuro, a partir da reflexão de super-reticulado (111) da estrutura ordenada DO₃, é apresentada na figura 6, onde observa-se em contraste (regiões claras) os domínios ordenados. Todas as imagens obtidas a partir desta reflexão, em todas as condições investigadas, mostraram uma estrutura ordenada DO₃, composta de domínios extremamente finos. Diferentemente das observações da estrutura ordenada DO₃, as imagens obtidas a partir da reflexão de super-reticulado (100) da estrutura ordenada B2 apresentaram domínios ordenados com tamanhos variáveis, dependendo do estado das amostras. Esse fato pode ser constatado nas figuras 7A e 7B, onde observa-se diferentes tamanhos e morfologias dos domínios ordenados, em contraste (regiões claras), obtidos a partir da reflexão (100) da estrutura B2 nas amostras como laminada e tratada termicamente a 1000 °C por 1 h, respectivamente.



Figura 5. Padrão de difração eletrônica, $B=[011]$, da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) laminada a quente e tratada termicamente a 1000 °C por 1 hora.

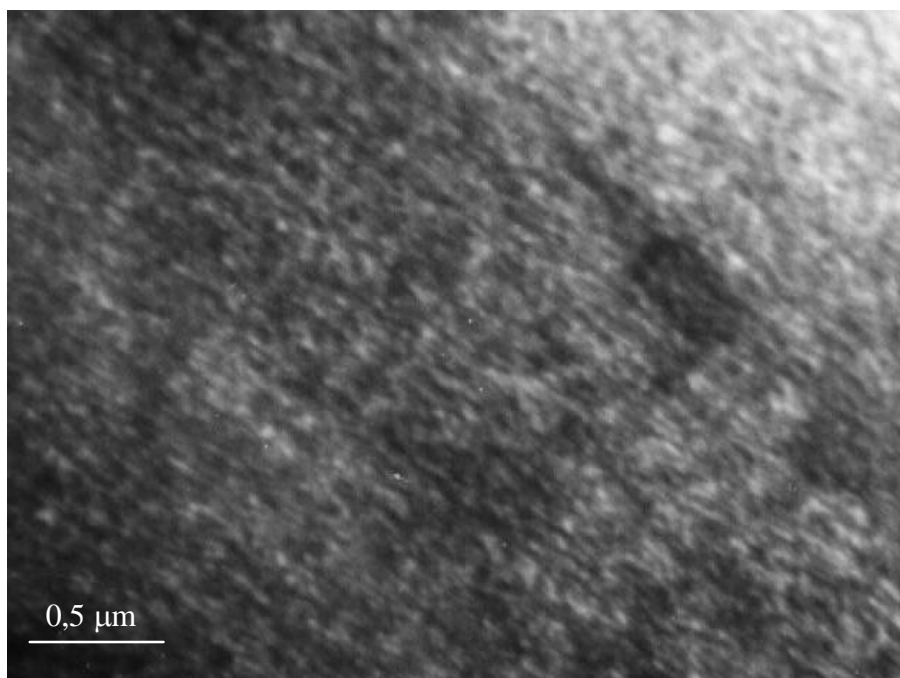
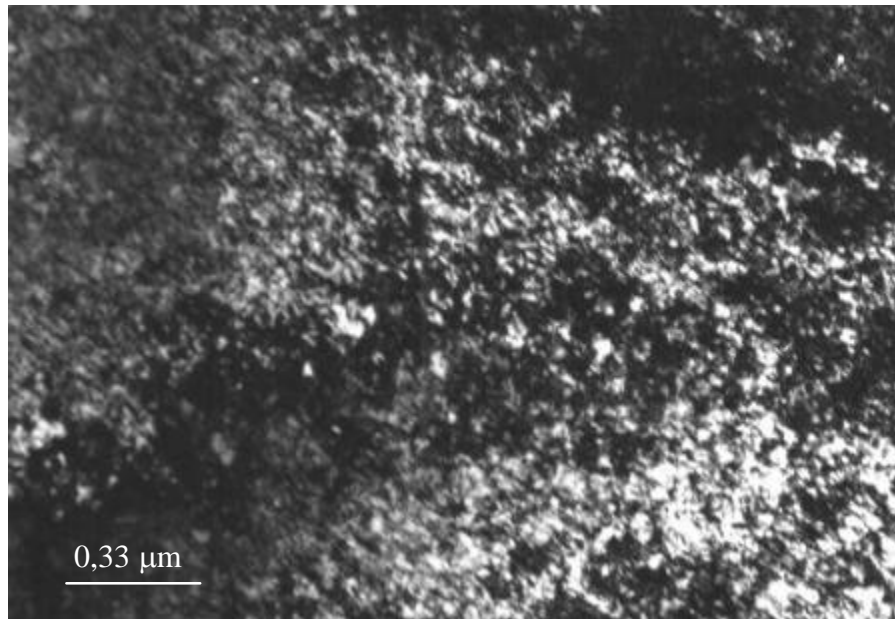
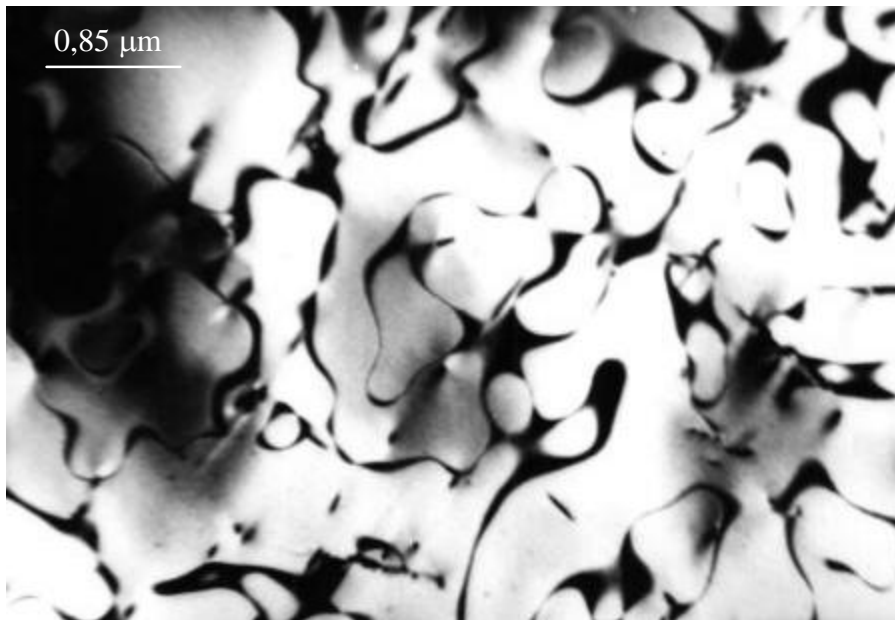


Figura 6. Micrografia típica da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) laminadas a quente, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado DO_3 .



(A)



(B)

Figura 7. Micrografias típicas da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.), observadas em campo escuro a partir da reflexão (100) do ordenado B2, nas condições (A) laminada a quente e (B) tratada termicamente a 1000 °C por 1 hora.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Uma análise com base nas observações microestruturais, será feita, buscando compreender melhor como os tratamentos térmicos alteram a microestrutura da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.). Os resultados de microdureza mostraram que em tratamentos térmicos acima de 700 °C ocorre um ligeiro amolecimento da liga. A nível de microscopia óptica e eletrônica de transmissão a única diferença na microestrutura das amostras tratadas termicamente em temperaturas acima de 700 °C é o crescimento de grão, inexistente em temperaturas mais baixas. Como na análise da ordenação por difratometria de raios-x e por

microscopia eletrônica de transmissão não foi notada nenhuma diferença significativa, pode-se concluir que esse ligeiro amolecimento em temperaturas de tratamento térmico acima de 700 °C é decorrente do crescimento de grão.

Com relação a presença da segunda fase, onde só foi possível detectar a presença de ferro e alumínio em teores próximos ao da matriz, a análise conjunta com os difratogramas de raios-x, indica ser provavelmente a perovisquita de composição Fe_3AlC . Esta conclusão é baseada na presença de picos no difratograma de raios-x não pertencentes às estruturas presentes nas ligas Fe-Al e coincidentes com alguns picos mais intensos da perovisquita. Além disto, em trabalhos anteriores, Marcinkowski e outros [7] e Baligheid e outros [8] observaram a presença da perovisquita nas ligas com teor de carbono mais alto. Kerr [9] conseguiu evitar a formação da perovisquita, a partir da liga utilizada por Marcinkowski, por meio de descarbonetações, onde reduziu o teor de carbono da liga de 0,05 para 0,005 % em peso. Vale ressaltar que a liga utilizada no presente trabalho apresentou teor de carbono de 0,058 % em peso; quantidade suficiente para a formação da perovisquita.

A análise do estado de ordenação destas ligas foi feita utilizando-se, conjuntamente, difratometria de raios-x e microscopia de transmissão. A liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) apresentou em todas as condições, por difratometria de raios-x, raiais típicas da estrutura ordenada do tipo B2, sem nenhuma indicação da presença de ordem do tipo $D0_3$. O grau de ordem S para a estrutura B2 da liga Fe-30Al-1,6Cr-0,15Zr-0,2B (% at.) praticamente não apresentou variações significativas em função da condição de tratamento térmico. Apesar da não observação das raiais da estrutura ordenada $D0_3$ por difratometria de raios-x, pode-se notar a presença das reflexões da estrutura $D0_3$ nos padrões de difração eletrônica.

A explicação para a não detecção da estrutura ordenada $D0_3$ por difratometria de raios-x está provavelmente relacionada com o fato dos domínios ordenados $D0_3$ serem extremamente finos e difusos. O contraste, por microscopia eletrônica de transmissão, dos domínios B2 é bem maior que para os domínios $D0_3$, significando que a estrutura cristalina B2 nesta liga é mais bem definida do que a estrutura $D0_3$. Esta observação implicaria numa dificuldade maior na detecção da estrutura $D0_3$ por difratometria de raios-x. Além disto, como visto em trabalhos anteriores [10,11], o cromo na liga Fe_3Al favorece a ordenação B2 em detrimento à ordenação $D0_3$, ocupando as posições cristalográficas do alumínio, deslocando os campos de fase do diagrama de fases binário Fe-Al. Concluindo, o tempo de permanência da liga em temperaturas onde a fase $D0_3$ é estável foi muito pequeno, promovendo então uma estrutura de domínios ordenados $D0_3$ imperfeita, de tamanho reduzido e difusa.

Com relação a estrutura ordenada B2, nota-se uma evolução dos domínios ordenados em função da temperatura de tratamento térmico por 1 h. Quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada, a partir da condição laminada à quente, o tamanho e a fração volumétrica dos domínios ordenados B2 são aumentados e a morfologia modificada. Esta microestrutura observada de domínios ordenados B2 com diferentes tamanhos e morfologia é resultante do fato do tratamento térmico ter sido interrompido pelo resfriamento em água a partir de diferentes pontos do diagrama de fases, apesar de todos pertencerem ao mesmo campo de fase B2. Em temperaturas mais elevadas de tratamento térmico, os domínios ordenados B2 tiveram melhores condições de crescer.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Tecnológico Mackenzie (ITM) pela fusão da liga e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pela conformação mecânica das ligas. Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pela bolsa de iniciação científica concedida a um dos autores.

REFERÊNCIAS

1. WESTBROOK, J. H. *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds* (Wiley, New York), 1959.
2. GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in Proc. C- MRS International 90, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
3. OKAMOTO, H. & BECK, P.A. Phase relationships in the iron-rich Fe-Al alloys. *Metall. Trans.*, v. 2, p.569, 1971.
4. OKI, K.; HASAKA, M. & EGUCHI, T. Process of order-disorder transformation in iron-aluminum alloys. *Jpn. Appl. Phys.*, v.12, p.1522, 1973.
5. McKAMEY, C.G.; LIU, C.T.; CATHCART, J.V.; DAVID, S.A. & LEE, E.H. ORNL, TM-10125, 1986.
6. McKAMEY, C.G. & LIU, C.T. Development of Iron Aluminides. ORNL/SGPM, v.2, 1986.
7. MARCINKOVSKI, M.J.; TAYLOR, M.E. & KAYSER, F.X. *J. Mater. Sci.*, v. 10, p.406, 1975 apud KERR, W.R. Fracture of Fe₃Al. *Metall. Trans. A*, v. 17 A, p.2298-2300, 1986.
8. BALIGIDAD, R.G.; PRAKASH, U.; RADHAKRISHNA, A. & RAMAKRISHNA RAO, V. Effect of carbides on embrittlement of Fe₃Al based intermetallic alloys. *Scr. Mater.*, v.36, p.667-671, 1997.
9. KERR, W.R. Fracture of Fe₃Al. *Metall. Trans. A*, v. 17 A, p.2298-2300, 1986.
10. KRAL, F.; SCHWANDER, P. & KOSTORZ, G. Superdislocations and antiphase boundary energies in deformed Fe₃Al single crystals with chromium. *Acta Mater.*, v.45, p.675-682, 1997.
11. Couto, A.A.; Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe₃Al, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1998