



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E DA ADIÇÃO DE
CROMO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS

Fe - 24 at.% Al

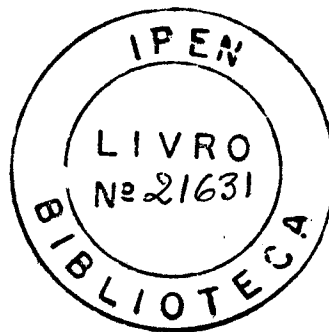
JEAN CARLO CAMASMIE DE PAOLA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientador:
Dr. Paulo Iris Ferreira

São Paulo
1998

Ao Domenico
Fortitudine vincimus



Ao IPEN/CNEN que generosamente pôs a minha disposição equipamentos e laboratórios pelos quais sou especialmente grato. Aos órgãos governamentais:

- CNPq – RHAE pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa, processo 521385/96 – 2NV;
- À FINEP – Projeto *Tecnologia de Solidificação Rápida* – Convênio 54-94.0003-00 pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao doutor Paulo Iris Ferreira, pela orientação e amizade.

Nunca serei capaz de exprimir devidamente meus agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram com esta tarefa: Birgit pelas críticas e conselhos pacientes, Glauson e Mariano pelo capricho e zelo ao lidar com as amostras e ao Nildemar pelas façanhas únicas ao pilotar um microscópio de transmissão.

Para Arduíno, Brasília e Pedro, que sempre confiaram em mim.

Para Nílson que vive, ama e respira ciência.

Ricardo, Amilton e Albertim que me mostraram o caminho da metalurgia.

Para Couto, meu amigo, pelas discussões e co-orientação.

À agência de propaganda W/G, pelo suporte técnico.

Jefferson, Alexandre, Manoel e Marcelo sou muito grato pelas discussões, sugestões e incentivos.

A Paola que forneceu a lógica, a crítica, a firmeza e o amor pelos quais a tempos já lhe sou grato.

E, a Chris e a Cida que me deram amor, apoio, tiveram compreensão nos momentos difíceis e nunca deixaram de acreditar.

RESUMO

Foram produzidas quatro ligas intermetálicas do sistema Fe-Al-Cr, com composições nominais Fe-24Al, Fe-24Al-2Cr, Fe-24Al-4Cr, Fe-24Al-6Cr (at.%), elaboradas em forno resistivo sob atmosfera de argônio e solidificadas em lingoteira de cobre. Após tratamento de homogeneização de uma hora a 1000 °C, os lingotes obtidos foram submetidos à laminação em temperaturas compreendidas entre 1000 °C e 800 °C, resultando em lâminas de 0,70 mm de espessura. Amostras das quatro ligas foram inicialmente submetidas a tratamentos térmicos isócronos de uma hora na faixa de temperaturas entre 450 °C e 900 °C. Medidas de microdureza a temperatura ambiente foram realizadas, havendo uma ligeira elevação na microdureza das amostras tratadas em temperaturas próximas a 500 °C, quando comparadas com aquelas na condição como laminada. Uma forte redução na microdureza foi observada em temperaturas compreendidas entre 550 °C e 750 °C para as quatro ligas. Acima de 750 °C nenhuma variação na microdureza foi detectada. O aumento no teor de cromo nas ligas na condição como laminada provoca aumento na microdureza. O estudo da microestrutura por microscópio óptico e eletrônico de transmissão evidenciou que esse decréscimo de microdureza pode ser associado à ocorrência de recuperação e recristalização do material, e que estes fenômenos acarretam uma diminuição no tamanho de grão final. O aumento dos valores de microdureza para temperaturas próximas a 500 °C está provavelmente associado ao desenvolvimento da fase ordenada $D0_3$. Ensaios de tração uniaxial a temperatura ambiente foram executados em corpos de prova, para todas as composições, após tratamentos térmicos de uma hora nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900 °C. Notou-se que, quanto maior for a temperatura de tratamento térmico menor será o valor do limite de escoamento, independentemente da composição da liga. As ligas tratadas a 800 °C apresentaram os maiores valores de alongamento. A liga com 2 at.% Cr apresentou, para todas as temperaturas de tratamento, os maiores valores de alongamento. Um novo tratamento térmico foi realizado então, após o tratamento a 800 °C/1h, para obter a estrutura ordenada $D0_3$, na tentativa de aumentar o valor de limite de escoamento. O tratamento subsequente foi feito a 500 °C/9d. Este tratamento mostrou-se deletério ao alongamento porém benéfico ao limite de escoamento, para as quatro ligas estudadas. A observação em microscopia eletrônica de transmissão mostrou que o tratamento a 800 °C/1h promove o aparecimento das fases α

(desordenada), B2 (ordenada imperfeita) e D0₃ (ordenada), enquanto que para o tratamento a 800 °C/1h + 500 °C/9d as fases presentes são α e D0₃.

A partir dos resultados de ensaios de tração uniaxial, conduzidos com extensômetro, foram obtidos os parâmetros: módulo de Young E, coeficiente de resistência K e coeficiente de encruamento das ligas estudadas. A observação das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração foi realizada por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura, e constatou-se que estes materiais apresentam fratura por clivagem para todos os tratamentos térmicos e para todos os teores de cromo presentes na liga.

**THE EFFECT OF HEAT TREATMENT AND CHROMIUM
ADDITION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF
Fe-24 at.% Al ALLOYS**

ABSTRACT

Four intermetallic alloys of the system Fe-Al-Cr, with nominal compositions Fe₂₄Al, Fe₂₄Al₂Cr, Fe₂₄Al₄Cr, Fe₂₄Al₆Cr (at.%), have been produced in a resistance furnace under argon atmosphere, using a zirconia crucible for melting and a copper ingot mould for casting. After 24 hours homogenizing treatment at 1000 °C, the ingots were rolled at temperatures ranging from 1000 °C to 800 °C, resulting in 0.70-mm thick plates. Samples of the four alloys were submitted to one-hour heat treatment at temperatures ranging from 450 °C to 900 °C. Room-temperature microhardness measurements were carried out, and a slight rise in the microhardness of samples treated at temperatures near 500 °C was verified, as compared to those as rolled. A strong decrease in the microhardness was noticed at temperatures ranging from 550 °C to 750 °C for all four alloys. Above 750 °C no hardness variation was detected. A increase in the chromium content in the as rolled alloys raises the microhardness. The study of the microstructure through optical and transmission electron microscopy showed that the strong decrease in microhardness can be associated with the occurrence of recovery and recrystallization of the material, besides the fact that such phenomena bring about a decrease in the size of the final grain. The increase in microhardness values for temperatures near 500 °C can be associated with development of the ordered phase D0₃. Room temperature uniaxial tensile tests were carried out in specimens, of all the four alloys, after one-hour heat treatment at 750, 800, 850 and 900 °C. It was shown that, the higher the treatment temperature, the lower the value of yield strength, in spite of the alloy composition. The alloy heat treated at 800 °C showed the highest elongation values. The 2 at.% Cr alloy, at all heat-treatment temperatures, presented the largest elongation values. The 800 °C/1h heat treated specimens of the four alloys were submitted to a second heat treatment at 500 °C/9d in an attempt to raise the yield strength through the development of D0₃ ordered structure. An increase in the yield strength and a decrease in the elongation was obtained for all alloys, after this 2nd heat treatment. Transmission electron microscopy observations of the heat treated material

evidenced the occurrence of the phases α (disordered), B2 (imperfectly ordered) and D0₃ (ordered) after the 800 °C/1h treatment and the phases α and D0₃ after 800 °C/1h + 500 °C/9d. From the results of the uniaxial tensile tests, executed with extensometer, the Young's modulus, E, the strength coefficient, K and the strain hardening coefficient, n, were determined. Scanning electron microscope observations of the fracture surfaces of tensile tests specimens showed that the four alloys fail by a cleavage mechanism, independently of chromium content and/or heat treatment of the alloy.

ÍNDICE

1. Introdução	01
Justificativa do trabalho	06
2. Revisão bibliográfica	
2.1 Intermetálicos do sistema Fe-Al	07
2.2 Transformações ordem-desordem	13
2.3 Comportamento mecânico de intermetálicos do sistema Fe-Al	17
2.4 Efeito da adição de elementos de liga	19
2.5 Fratura em ligas Fe ₃ Al	25
2.6 Corrosão em aluminetos de ferro	28
2.7 Aplicações potenciais de aluminetos baseados no Fe ₃ Al	30
3. Procedimentos experimentais	
3.1 Preparação das ligas	31
3.2 Laminação dos lingotes	32
3.3 Ensaio mecânicos	33
3.4 Análise metalográfica	34
4. Resultados e discussão	
4.1 Efeitos de tratamentos térmicos isócronos sobre a microdureza e microestrutura das ligas na condição como laminada	37
4.2 Efeitos de tratamentos térmicos de uma hora sobre a microestrutura, resistência mecânica e alongamento das ligas investigadas	44
4.2.1 Microestrutura óptica e eletrônica de transmissão	44
4.2.2 Ensaio mecânicos	53
4.2.2.1 Módulo de elasticidade E – (módulo de Young)	53
4.2.2.2 Coeficientes de encruamento e de resistência	55
4.2.2.3 Limite de Escoamento e alongamento	57
4.2.2.4 Análise de Superfície de Fratura	68
5. Conclusões	72
6. Bibliografia	74

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O termo intermetálicos é usualmente utilizado para uma designação curta e resumida de fases que resultam da combinação de vários metais, e que formam uma numerosa classe de diferentes tipos de materiais. Utilizando uma definição simples, intermetálicos são compostos de metais, em geral com uma estequiometria bem definida, e com estruturas cristalinas diferentes daquelas dos metais constituintes. Desta forma fases intermetálicas e ligas ordenadas também estão incluídas. Durante os últimos dez anos os intermetálicos têm sido foco de enorme interesse, tanto do ponto de vista de ciência como de tecnologia com vistas a aplicações em altas temperaturas. Uma nova categoria de materiais para fins estruturais é esperada com base no desenvolvimento dos intermetálicos. Vários materiais já desenvolvidos estão em vias de comercialização em várias partes do mundo, em particular nos Estados Unidos, no Japão e na Alemanha. Entretanto, há que ser notado que além dos intermetálicos com excelente propriedades em altas temperaturas há outros com ótimas propriedades físicas.

As ligas intermetálicas ordenadas formam uma classe única de materiais por apresentarem um arranjo atômico distinto do convencional. Abaixo do ponto de fusão ou de uma determinada temperatura, chamada temperatura crítica de transição ordem-desordem, T_c , as várias espécies atômicas destas ligas tendem a ocupar sítios específicos no reticulado cristalino, formando estruturas ordenadas. Esta capacidade dos átomos, no interior de determinadas ligas, de se arranjamem em configurações específicas do espaço, é definida como ordenação [1]. Estes materiais são freqüentemente [2] chamados tanto por ligas ordenadas como por compostos intermetálicos ordenados. O termo "ligas ordenadas" é comumente empregado para ligas nas quais estruturas cristalinas ordenadas a longa distância (long-range order), podem se desenvolver (AuCu, $T_c \sim 390$ °C; FeNi₃, $T_c \sim 500$ °C; FeNi, $T_c \sim 360$ °C; CuZn, $T_c \sim 450$ °C). O termo "composto intermetálico", por outro lado, é utilizado para ligas que se ordenam em composições e fórmulas específicas, como o FeAl₂, o Fe₂Al₅, o Ni₃Al e o NbAl₃ dentre outros. Nestes casos, em geral, a ordem é mantida até o ponto de fusão.

Os intermetálicos ordenados são ligas conhecidas, de um modo geral, por apresentarem grande fragilidade e uma série de propriedades atraentes, tais como: resistência mecânica elevada a altas temperaturas (como o Ni₃Al, para o qual o limite de escoamento aumenta com o aumento da temperatura), baixa densidade relativa (TiAl), alta resistência à corrosão e

oxidação, baixa ou nenhuma utilização de elementos de liga estratégicos (Fe_3Al). Segundo Liu [3] os fatores que afetam as propriedades mecânicas dos intermetálicos ordenados são: ordem a longa distância, processo de difusão relativamente lento, presença de superdiscordâncias, presença de domínios ordenados (anti-phase domain-APD).

Os intermetálicos têm sido produzidos desde o começo da história da metalurgia, como pode ser visto na tabela 1. Os primeiros intermetálicos utilizados eram resultantes de sistemas de ligas que apresentavam baixo ponto de fusão e suas aplicações eram em função da dureza e da resistência à abrasão. Devido ao comportamento metálico dos intermetálicos eles podiam ser polidos e desta maneira, o aspecto decorativo era também importante para muitas aplicações. Neste contexto há que se mencionar que alguns intermetálicos apresentam lindas cores, como por exemplo o violeta do Cu_2Sb . Como exemplos podem ser citados as roupas em bronze do Egito antigo [4], e os espelhos, vasos e esculturas que foram desenvolvidos pelos chineses e pelos romanos. Da Inglaterra e da Irlanda existem as ferramentas encontradas no interior das minas de cobre datadas de 1800 A. C. [5].

Os intermetálicos foram utilizados primeiramente como materiais funcionais conforme mostrado na tabela 1. Certamente as primeiras aplicações industriais estavam ligadas ao especial comportamento magnético de certas fases, que apresentavam excelentes propriedades magnéticas associadas com resistência ao desgaste o que explica o uso em cabeçotes de gravadores. Na segunda metade do século outra importante aplicação resultou do desenvolvimento de novos materiais supercondutores, baseados no composto Al_5 ; um terceiro grupo de materiais funcionais abrange as ligas que apresentam o efeito de memória de forma.

Um importante grupo de materiais funcionais é aquele formado pelos elementos das famílias III-V da tabela periódica, como o InSb , o InAs e o GaAs , que têm sido aplicados em componentes eletrônicos e na geração de energia termoelétrica. Os elementos constituintes destas fases representam a transição entre metais e semimetais e não-metais e os compostos resultantes são semicondutores.

Os intermetálicos se tornaram objeto de pesquisa científica durante o século passado, com o desenvolvimento da metalurgia física destes materiais. O primeiro componente intermetálico mencionado na literatura foi descrito por Karsten, na Alemanha em 1839. Os primeiros trabalhos apresentados no começo deste século incluíam estudos sobre a estabilidade das fases presentes, o equilíbrio de fases e as reações de fase de maneira a estabelecer o diagrama de fases. Concomitantemente, várias propriedades foram estudadas, tais como: a química, a eletroquímica, a física e a mecânica. Com relação ao comportamento mecânico, foi constatado que o

aumento na dureza destes materiais era acompanhado de inusitada fragilidade.

Tabela 1.1 Histórico da utilização de intermetálicos [6].

Desde Aprox.	Material ou Processo	Fase	Aplicação
2500 AC	cementação	Cu_3As	recobrimento de ferramentas de bronze (Egito, Bretanha)
100 AC	latão amarelo	CuZn	moedas, ornamentos (Roma),
	bronze de alto estanho	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	espelhos(China)
600	amálgama	$\text{Ag}_2\text{Hg}_3 + \text{Sn}_6\text{Hg}$	restauração odontológica (China)
1500	amálgama	Cu_4Hg_3	restauração odontológica (Alemanha)
1505	amálgama	Sn_8Hg	superfície de espelhos (Veneza)
1540	tipo de metal	SbSn	impressão
1910	acutal	$(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{Al}$	faca (Alemanha)
1921	Permalloy	Ni_3Fe	liga de alta permeabilidade magnética
1926	Permendur	$\text{FeCo}(-2\text{V})$	liga magnética mole
1931	Alnico	NiAl-Fe-Co	ímã permanente
1935	Sendust	$\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{Al})$	cabeçotes magnéticos
1938	Cu-Zn-Al	CuZn-Al	liga de efeito memória de
	Cu-Al-Ni	$(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{-Al}$	forma
1950	folha de papel alumínio	NiAl, CoAl	superfície protetora
1956	Kanthal Super, Mosilit	MoSi_2	elementos resistentes de fornos
1961	composto A15	Nb_3Sn	supercondutores
1962	Nitinol	NiTi	liga de efeito memória de forma
1967	ímãs Co-Sm	Co_5Sm	ímãs permanentes

Os materiais intermetálicos isoladamente não encontraram aplicação como materiais estruturais no passado devido à sua elevada fragilidade. A única exceção é o uso de amálgama para restauração odontológica. Por outro lado, vários intermetálicos foram utilizados, com sucesso, como uma

segunda fase para aumentar a resistência em ligas convencionais de aplicações estruturais. Com estes resultados, ficava claro que eram promissores não só nesta área mas também a altas temperaturas devido à sua alta dureza e estabilidade, e desta maneira, várias atividades de pesquisa foram iniciadas no começo da década de cinquenta para esclarecer e quantificar o potencial destes materiais para o uso estrutural. Várias fases candidatas promissoras foram identificadas, mas o respectivo desenvolvimento destes materiais foi contido pelos problemas insolúveis de fragilidade, o que acarretou a diminuição das pesquisas ao longo da década seguinte.

A fase áurea destas pesquisas foi o desenvolvimento de elementos resistivos para fornos baseados no MoSi_2 , que utiliza o vantajoso comportamento químico desta fase, isto é, sua alta resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Neste contexto, o recobrimento de superfícies há que ser mencionado por ter sido desenvolvido no desenrolar da pesquisa de superligas para recobrir materiais visando a proteção contra corrosão em temperaturas elevadas, sendo as ligas NiAl e CoAl os melhores exemplos.

Há que ser ressaltado que o MoSi_2 é um caso na fronteira dos intermetálicos, desde que o silício não é um metal, mas um semicondutor. Sabe-se que a combinação entre silício e metais resulta em compostos com propriedades de metais assim como propriedades de semicondutores; os silicetos marcam a transição de intermetálicos para compostos de metais e não-metais. Entretanto, silicetos são tradicionalmente incluídos naquele campo devido às várias similaridades com os metais.

A partir da década de trinta, vários esforços foram conduzidos no sentido de entender e melhorar as propriedades dos intermetálicos com vistas a produzi-los para emprego estrutural. Os estudos destas ligas, foram mais notadamente realizados [7]: no Naval Ordnance Laboratory (na década de 50), na Ford Motor Co. (nas décadas de 50 e 60), na Iowa University (de 1965 até 1974). Durante as décadas de 50 e 60, um grande número de investigações foi realizado nos intermetálicos, visando o entendimento de suas propriedades físicas. Estudos foram levados a cabo visando explicar o comportamento anormal destes materiais em função da temperatura. Entretanto, o principal problema continuava a ser a baixa ductilidade, sem que as razões deste fenômeno fossem elucidadas. Devido a isto, o uso destes materiais foi descartado à época. Vários artigos de revisão estão disponíveis na literatura, destacando-se três, os realizados por Sauthoff, por Cahn e por Marcinkowski e Brown [6, 8, 9].

O primeiro desenvolvimento de materiais estruturais com sucesso foi aquele baseado nos aluminetos de titânio, Ti_3Al e TiAl , que iniciou-se no princípio da década de setenta com estudos fundamentais de deformação plástica, embora o potencial destas fases para uso em altas temperaturas já

tivesse sido reconhecido durante os anos cinquenta. Estes estudos ainda se mantêm como pode ser verificado pelo grande número de trabalhos publicados mais recentemente [6,10].

Outro desenvolvimento que obteve êxito foi aquele baseado no alumineto de níquel Ni_3Al , que é a segunda fase em superligas de níquel responsável pelo aumento na resistência. O primeiro grande avanço no que concerne à melhoria da ductilidade destas ligas foi dado por Aoki e Izumi em 1979 [11]. Estes autores obtiveram um expressivo aumento na ductilidade do intermetálico ordenado Ni_3Al por intermédio de microadições, entre 200 e 500 ppm, de boro. Nas ligas sem boro, a baixa coesão entre grãos é responsável pela baixa ductilidade e pela fratura intergranular. Admite-se que a adição de boro provoca o aumento da coesão intergranular e o modo de fratura passa a ser transgranular, evidenciado pela presença de alvéolos (“dimples”), resultando em um expressivo aumento no alongamento em ensaios de tração a temperatura ambiente. As observações feitas por Aoki e Izumi constituem um marco no conhecimento dos intermetálicos. Até então, acreditava-se que a fragilidade destes materiais fosse uma propriedade intrínseca. Como consequência, um grande número de investigações em várias ligas intermetálicas se seguiu. A partir de 1985, vem ocorrendo a cada dois anos, um congresso internacional que visa unicamente o debate do assunto intermetálicos [8].

Mais recentemente, programas nacionais visando o desenvolvimento de intermetálicos vêm sendo conduzidos agressivamente pelos países centrais:

- nos Estados Unidos, a partir de 1980, com o apoio financeiro governamental (“Department of Energy”) distribuído entre as empresas Pratt and Whitney (P & W), TRW, no Oak Ridge National Laboratory (ORNL) e nas universidades;
- na Comunidade Européia aonde mais de 2 bilhões de dólares estão sendo utilizados para pesquisa nestes materiais no quadriênio 94-98, a maior parte das pesquisas ainda é individual ou de projetos nacionais, com a Europa atuando de forma branda na coordenação, como na Finlândia, Alemanha, Itália e Suíça [12]. Na Alemanha [13], após 1985 programas de pesquisa foram estabelecidos para promover o estudo fundamental de fases intermetálicas. Assim, o objetivo da Alemanha é explorar as possibilidades dos novos materiais intermetálicos abrangendo as fases com Cr, Al e Si e com baixa densidade, para o uso em temperaturas acima de 1000°C;
- no Japão, o programa de investigação dos intermetálicos [10] vem sendo conduzido desde os trabalhos pioneiros de Aoki e Izumi nos vários sistemas, mas com ênfase nos materiais para aplicações aeronáuticas, mais especificamente as ligas Ti-Al e Ni-Al.

Embora os esforços dispendidos por estes países nos últimos dez anos tenham sido notáveis, a comercialização de novos produtos resultantes destes esforços de investigação, embora dificultada pela noção fortemente enraizada entre os metalurgistas da fragilidade dos intermetálicos, vem sendo concretizada mais recentemente [14,15,16].

No Brasil, alguns esforços localizados vem sendo desenvolvidos nesta área, mais especificamente no IPEN desde 1989 [17] e na EPUSP [18].

Justificativa do trabalho

A maioria das investigações mais recentes nos intermetálicos do sistema Fe-Al, têm sido feitas nas composições compreendidas entre o Fe_3Al e o FeAl . Poucas investigações têm focado as ligas Fe_3Al ligeiramente hipo-estequiométricas. De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Al, as ligas nesta faixa de composições, podem apresentar, dependendo do tratamento térmico, várias estruturas de equilíbrio. No caso específico da liga Fe-24Al, as fases possíveis são: desordenada pura (α , acima de $\sim 680^\circ\text{C}$); B2 (entre ~ 680 e $\sim 650^\circ\text{C}$); B2 + α (entre ~ 650 e $\sim 550^\circ\text{C}$) e $\text{D0}_3 + \alpha$, em temperaturas inferiores a 550°C . Os efeitos da presença destas estruturas sobre a resistência mecânica e a ductilidade do material não é conhecido. Também, pouco se conhece sobre as cinéticas das transformações ordem-desordem e da recuperação-recristalização e seus efeitos nas propriedades mecânicas destes materiais. Além disso, o efeito da adição de cromo nesta faixa de composições é também desconhecido. O objetivo deste trabalho é a investigação dos efeitos da adição de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e na resistência mecânica de ligas Fe24Al e Fe24AlxCr, com $x = 2, 4$ e 6 at.%.

CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Intermetálicos do Sistema Fe - Al

As relações de fase do sistema binário Fe-Al são apresentadas no diagrama de equilíbrio da figura 2.1. Vários intermetálicos estão presentes neste sistema, usualmente referenciados como aluminetos de ferro: FeAl_3 (fase θ), Fe_2Al_5 (fase η), FeAl_2 (fase ζ), FeAl (B2) e Fe_3Al (DO_3). Dentre estes materiais os mais intensamente pesquisados nos últimos anos são os derivados do Fe_3Al e do FeAl [6, 8].

A metalurgia física dos aluminetos de ferro foi extensivamente estudada durante a década de 60 e início da de 70, buscando refinar o diagrama de fases em composições próximas à estequiométrica Fe_3Al . Utilizaram-se técnicas tais como microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, medidas dilatométricas, e de resistividade elétrica, determinação de calor específico e estudos de efeito Mössbauer [20 - 34].

As ligas Fe_3Al são caracterizadas como do tipo solução sólida substitucional, ordenadas em baixas temperaturas e desordenadas em temperaturas elevadas. Para a composição de interesse deste trabalho, Fe-24Al (at.%), as fases presentes são identificadas:

- α - solução sólida substitucional Fe-Al com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc);
- B2-fase ordenada, de composição baseada no FeAl , com estrutura derivada da estrutura cúbica simples;
- DO_3 -fase ordenada, de composição baseada no Fe_3Al , com a célula unitária derivada da estrutura cúbica de faces centradas;

Na figura 2.2 estão apresentadas representações esquemáticas das células B2 e DO_3 . A descrição cristalográfica da fase B2 perfeita, pode ser feita através de duas células cúbicas simples, uma só com átomos de ferro e outra só com os de alumínio, sendo uma localizada no ponto (0, 0, 0) e a outra célula em (1/2, 1/2, 1/2). Assim, estas duas células são designadas sub-redes da estrutura B2. A distribuição dos átomos de ferro e alumínio nas sub-redes, determinará o tipo de estrutura. A estrutura B2 ideal pode ser vista na figura 2.2b. Uma outra forma de observar-se esta estrutura é através da célula cúbica de corpo centrado com um átomo de alumínio no centro e 1/8 de átomo de ferro em cada vértice. Movendo-se, no diagrama de fases de equilíbrio da composição FeAl (B2), em direção à composição estequiométrica Fe_3Al (DO_3), a diminuição de alumínio é compensada pela ocupação de átomos de ferro em antigos sítios de alumínio. Esta estrutura é comumente referida como B2 imperfeita. Próximo à composição

estequiométrica Fe_3Al , a estrutura DO_3 ocorre. A descrição cristalográfica para esta estrutura é obtida através de quatro células cúbicas de faces centradas dispostas a partir de $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, porém sendo mais facilmente observada pela superposição de oito células cúbicas de corpo centrado, quatro acima e quatro abaixo com átomos de alumínio se alternando nos centros, conforme mostrado na figura 2.2a [35].

A formação das superredes B2 e DO_3 , pode ser interpretada em termos da repulsão entre átomos de alumínio, que procurarão ocupar sempre posições mais distantes possíveis. Na estrutura DO_3 , os átomos de alumínio são os terceiros vizinhos mais próximos [21].

Fe_3Al

O Fe_3Al é formado no resfriamento por reações de ordenação no estado sólido que transformam a solução sólida ccc, que é estável acima de 800°C , primeiro na fase FeAl de estrutura B2, que possui estabilidade entre 800°C e 550°C e então na estrutura DO_3 . Revisões recentes realizadas por Oki et alli [36] e Okamoto e Beck [22] no diagrama de fases próximas à composição estequiométrica Fe_3Al , apresentaram variações nos limites dos campos entre as fases $(\text{B2} + \alpha)$ e B2, $(\text{B2} + \alpha)$ e $(\text{DO}_3 + \alpha)$ e entre $(\text{DO}_3 + \alpha)$ e DO_3 , e estão indicadas no diagrama da figura 2.3.

Segundo Allen e Cahn [37], as duas versões apresentadas na figura 2.3, estão de acordo com a forma dos vários campos de fase, mas são discordantes em relação à localização dos contornos. Estes autores concluem a partir de considerações termodinâmicas e experimentos críticos que ambas as versões estão corretas, sendo o diagrama sugerido por Oki, Hasara e Eguchi aquele que representa a condição metaestável, enquanto que a versão de Okamoto e Beck representa a condição de equilíbrio. O diagrama proposto por Okamoto e Beck, confirma a existência de 3 fases baseadas no sistema cúbico de corpo centrado. Em particular a liga contendo 24 at.% Al, apresenta a seguinte variação estrutural com a temperatura: solução sólida desordenada (α) acima de 680°C até a temperatura da linha solidus; entre $\sim 680^\circ\text{C}$ e $\sim 650^\circ\text{C}$ a estrutura de equilíbrio é B2 imperfeita, entre $\sim 650^\circ\text{C}$ e 550°C a estrutura de equilíbrio estável é $(\text{B2} + \alpha)$, abaixo de 550°C a estrutura de equilíbrio é $(\text{DO}_3 + \alpha)$.

As duas estruturas ordenadas, B2 e DO_3 , podem se formar a partir da fase desordenada (α) na vizinhança da composição Fe_3Al . Estas estruturas podem existir em uma extensa faixa de composição e, em certas regiões, uma transição direta de DO_3 para B2 é possível [38].

Apesar destes esforços no sentido de refinar os resultados, no que se refere ao delineamento mais preciso dos contornos, o diagrama de fases atualmente aceito com a transformação $D0_3 / B2$ tem sido questionado por Hilfrich e colaboradores [39]. Embora o diagrama de fases do sistema Fe-Al tenha sido publicado 25 anos atrás [22, 27, 29], algumas diferenças na temperatura e na composição das transformações de fase ainda são encontradas [32, 35].

As ligas utilizadas no presente trabalho são ligas ternárias Fe – Al – Cr. Uma intensiva busca na literatura permitiu a recuperação somente de diagramas ternários com cortes isotérmicos em temperaturas superiores a 600 °C [38, 40]. Na figura 2.4 é mostrado um corte isotérmico a 600°C, do diagrama ternário Fe – Al – Cr, obtido por Rivlin e Raynor [38]. Uma análise cuidadosa da região de interesse deste trabalho, ou seja, o paralelogramo delimitado pelas composições (0 – 10%) (% em massa) Cr, (10 – 20%) (% em massa) Al, permite verificar que este corte possui incongruências quando comparado ao diagrama de Okamoto e Beck, (figura 2.3). Nesta região os campos de estabilidade das fases B2 e (B2 + α), presentes no sistema binário Fe – Al não estão corretamente posicionados.

Esta revisão do sistema Fe – Al – Cr, apresenta como característica marcante informações claras e precisas das reações presentes, como a peritética, a eutética e a peritetóide, mas os campos ou calhas que delimitam e unem estas transformações não estão indicados. Não são conhecidos componentes ternários com os elementos ferro, cromo e alumínio, embora os compostos binários destes elementos estejam melhor estabelecidos [38, 41]. As informações disponíveis sobre as reações no estado sólido do sistema ternário são ainda insuficientes e inconclusivas, indicando a necessidade de maiores investigações.

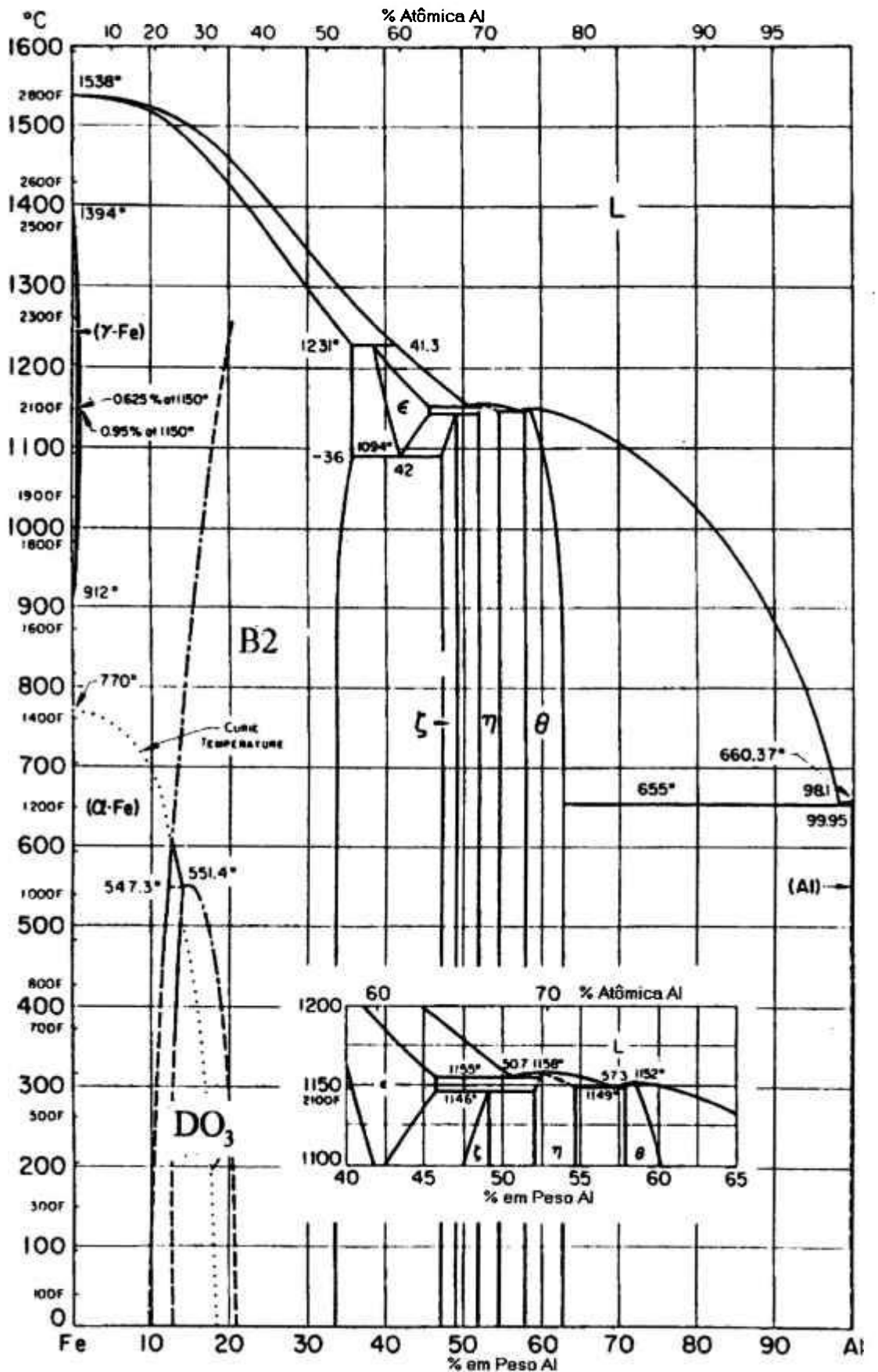
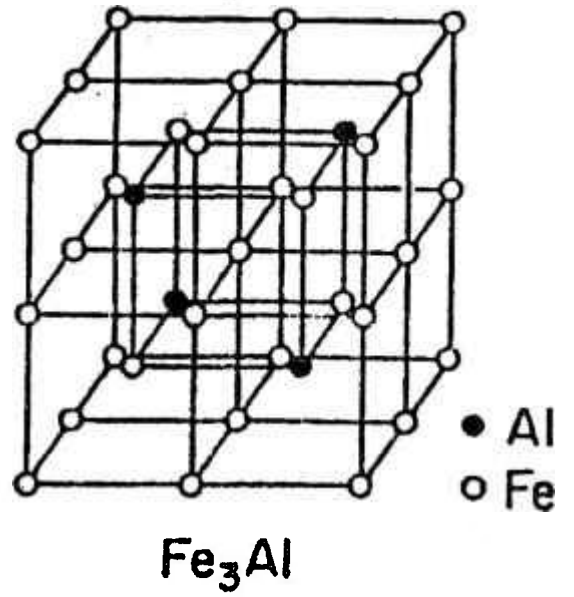
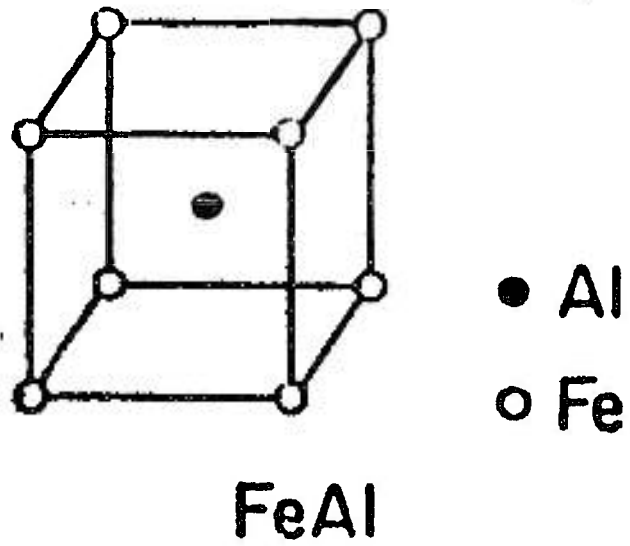


Fig.-2.1 Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Al [19].



(a)



(b)

Fig.-2.2 Representação esquemática das superestruturas: (a) DO_3 e (b) B2.

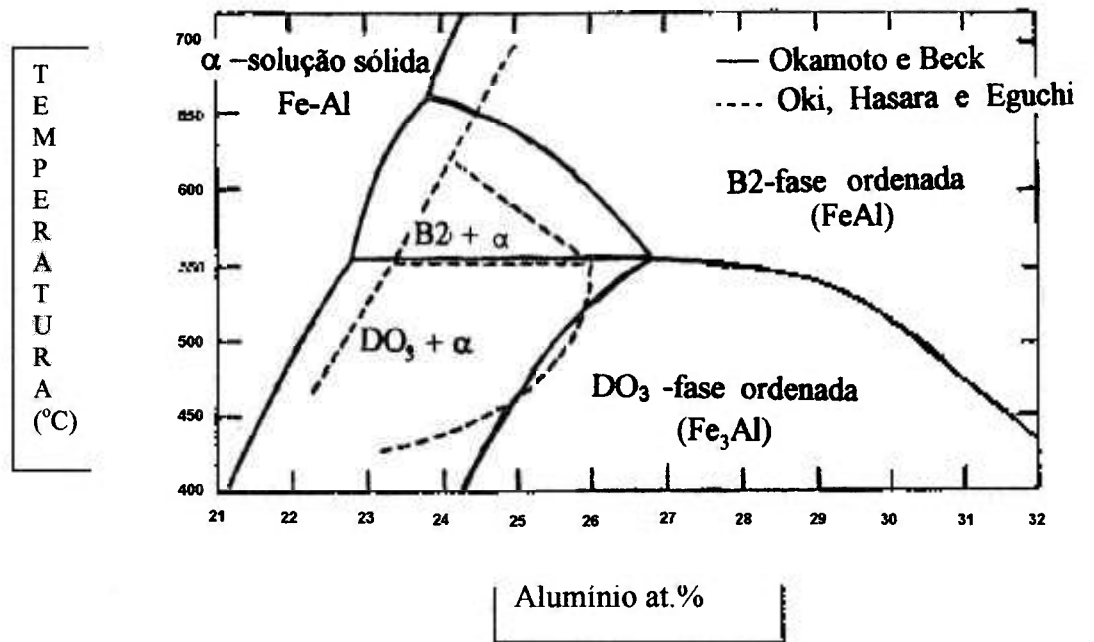


Fig.-2.3 Diagrama de fases Fe-Al, mostrando a região de interesse deste estudo [31, 32].

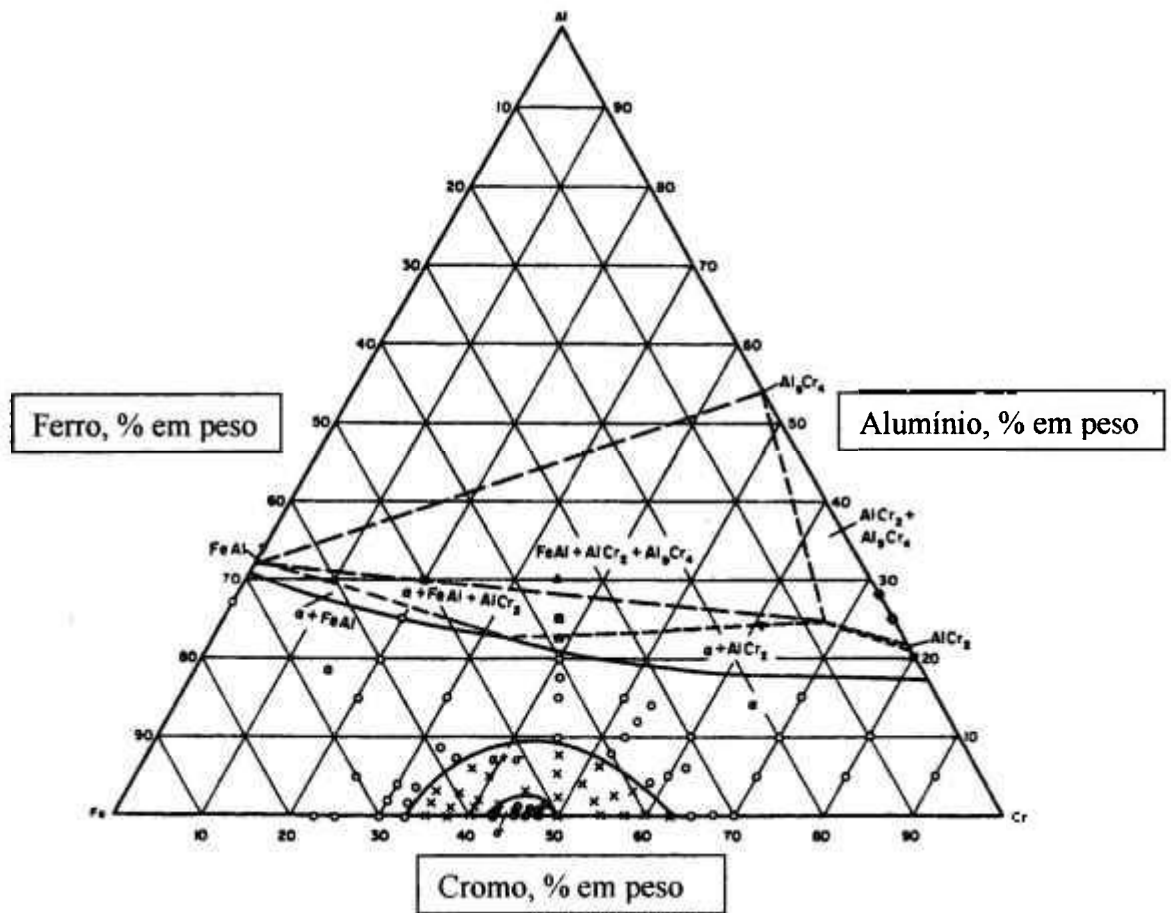


Fig-2.4 Diagrama ternário Fe-Al-Cr, em um corte à temperatura de 600 °C [40].

2.2 Transformações Ordem-Desordem

Considerações Gerais

Os processos de ordenação são caracterizados pelo rearranjo dos átomos de uma liga no estado sólido, de maneira que estes ocupem posições específicas no reticulado cristalino, formando um superreticulado. Este fenômeno se desenvolve para uma determinada temperatura, chamada temperatura crítica de transição ordem-desordem, T_c . À medida que a ordenação ocorre, por meio de difusão em temperaturas adequadas, são formadas regiões ordenadas que crescem com o tempo nestas temperaturas. Estas regiões ordenadas, independentes entre si, são chamadas domínios ordenados ou domínios antifase (antiphase domain – APD). A interface existente entre dois domínios ordenados vizinhos é usualmente definida como contorno antifase (antiphase boundary – APB).

De forma a especificar o grau de ordem de arranjos atômicos como descritos acima, serão introduzidos alguns conceitos de parâmetros de ordem. As definições destes parâmetros não são únicas, porém a convencional para parâmetro de ordem a longa distância \underline{S} é a definida por Bragg e Williams [20, 42] e a para parâmetro de ordem a curta distância $\underline{\sigma}$, a apresentada por Bethe [20].

A transformação ordem-desordem foi analisada teoricamente por Bragg e Williams [42], para o caso de uma liga binária constituída de átomos A e B, de espécies distintas. No estado ordenado, os átomos A ocupam os sítios α e os átomos B ocupam os sítios β . Sendo N_A o número de átomos A e N_B o número de átomos B presentes no cristal, isto é, o cristal contem $N = N_A + N_B$ átomos. Sejam N_α o número de sítios passíveis de serem ocupados pelos átomos A e N_β o número de sítios disponíveis para ocupação por átomos B. Em uma determinada temperatura uma fração destes sítios estará corretamente ocupada.

Sejam:

r_α a fração de sítios α corretamente ocupados;

ω_α a fração de sítios α incorretamente ocupados;

r_β a fração de sítios β corretamente ocupados;

ω_β a fração de sítios β incorretamente ocupados;

Sendo um sítio α corretamente ocupado aquele que contém um átomo A enquanto que, um sítio α incorretamente ocupado é aquele que contém um átomo B. A partir do exposto fica claro que:

$$r_{\alpha} + \omega_{\alpha} = r_{\beta} + \omega_{\beta} = 1$$

E que, quando o cristal estiver perfeitamente ordenado

$$r_{\alpha} = r_{\beta} = 1$$

Quando o cristal estiver totalmente desordenado, a fração de sítios α corretamente ocupados será igual à fração de átomos A presente. Se

$$m_A = N_A/N \text{ for a fração de átomos A e}$$

$$m_B = N_B/N \text{ for a fração de átomos B ,}$$

o número de sítios incorretamente ocupados obedece a condição

$$N_A \cdot \omega_{\alpha} = N_B \cdot \omega_{\beta}$$

ou

$$m_A \cdot \omega_{\alpha} = m_B \cdot \omega_{\beta}$$

O grau de ordem presente na liga (A,B) segundo Bragg e Williams [20] pode ser descrito por meio de um parâmetro de ordem usualmente designado por parâmetro de ordem a longa distância \underline{S} , definido por

$$\underline{S} = r_{\alpha} - \omega_{\beta} = r_{\beta} - \omega_{\alpha}$$

De acordo com esta definição, para a liga perfeitamente ordenada $\underline{S} = 1$ e para a liga totalmente desordenada $\underline{S} = 0$.

Se a ordenação da liga (A,B) for caracterizada pela seqüência AB, AB, para a situação totalmente ordenada, os vizinhos do átomo A serão os átomos B e vice versa. Um novo parâmetro de ordem definido por Bethe, para ordem a curta distância representado por $\underline{\sigma}$, é apresentado e diferentemente daquele a longa distância, este não está relacionado com os sítios α e β , mas com a configuração dos primeiros vizinhos mais próximos. Seja Q o número total de pares na rede e que cada átomo seja circundado por z primeiros vizinhos. Então, tem-se

$$Q = (z/2).N$$

Denominando de Q_{AA} , Q_{BB} e Q_{AB} o número de pares AA, BB e AB, respectivamente, a fração de pares de átomos diferentes é dada por

$$q = Q_{AB} / Q$$

No estado de máxima ordem, q assume o maior valor, q_m que é unitário para os casos mais simples, e para o estado desordenado o menor valor q_r . O parâmetro de ordem a curta distância $\underline{\sigma}$, é definido então, como sendo

$$\underline{\sigma} = (q - q_r) / (q_m - q_r)$$

os limites são a unidade e o zero, para a situação totalmente ordenada e totalmente desordenada respectivamente, de modo semelhante ao encontrado para \underline{S} .

O parâmetro de ordem a curta distância $\underline{\sigma}$ mede o modo pelo qual, na média, cada átomo está circundado por vizinhos ou a extensão da ordem local, em contraste com o parâmetro de ordem a longa distância \underline{S} , que fornece a ordem através da ocupação dos sítios ao longo de toda a rede. O parâmetro $\underline{\sigma}$ não é unicamente determinado por \underline{S} . De fato, para a situação totalmente ordenada $\underline{S} = 1$, a ordem a curto alcance deve ser perfeita, $\underline{\sigma} = 1$, mas é também possível que a ordem a longa distância não seja total mas ainda possa haver alguma a curta distância.

Reações de ordenação podem ser classificadas em duas categorias, de acordo com a mudança no parâmetro de ordem a longa distância na proximidade da temperatura crítica. Em ligas como Cu_3Au a ordem a longa distância muda descontinuamente na temperatura crítica e isto identifica a reação como uma transição clássica ou de primeira ordem. O comportamento descontínuo ordem-desordem provem do fato de que o Cu_3Au está baseado na estrutura cúbica de faces centradas em que os primeiros vizinhos de um determinado átomo são vizinhos mais próximos de outro átomo. Conseqüentemente, quando um átomo desordena, afeta fortemente a energia de ordenação de todos os seus vizinhos e causa desordem que se propaga através da liga.

Em estruturas do tipo CuZn , os primeiros vizinhos de um determinado átomo não são os primeiros vizinhos do outro tipo e o desordenamento pode ocorrer independentemente em vários pontos da estrutura. Isto resulta numa gradual diminuição da ordem a longa distância com a aproximação da temperatura crítica e define-se esta reação como não clássica ou como transformação de fase de segunda ordem. É neste tipo de transformação que se inclui a liga Fe_3Al .

A mudança estrutural que ocorre durante uma transformação ordem-desordem pode ser acompanhada por vários métodos como: medidas de resistividade elétrica, medidas de permeabilidade magnética, difração de

raios-X, elétrons, neutrons ou prótons, por calor específico ou microscopia eletrônica de transmissão [8, 20].

Em geral, as estruturas das ligas ordenadas a longa distância são convenientemente descritas em termos das estruturas cristalinas dos metais de origem [21]. Nas ligas Fe_3Al os átomos de alumínio terão como primeiros vizinhos mais próximos átomos de ferro. A diminuição de energia resultante da mudança da estrutura randômica para a estrutura ordenada, com menor energia livre, e a conseqüente mudança da estrutura eletrônica será responsável pela força motriz para a reação de ordenação.

Devido às subredes vizinhas das ligas ordenadas possuírem composições diferentes, os padrões de difração apresentam um pico de intensidade máxima extra que não é observado nos padrões de estruturas desordenadas. Os picos de difração máximos extras são chamadas reflexões de superestrutura e possuem intensidades proporcionais ao quadrado da diferença entre os fatores de estrutura da subrede das células unitárias. Estas são chamadas de reflexões de super-estrutura para diferenciar daquelas provenientes da reflexão principal, quando a liga se encontra desordenada e todas as subredes apresentam a mesma composição.

Para uma liga que contenha átomos de diferentes tipos, que possuam interações atrativas, a configuração de equilíbrio entre eles será a estrutura ordenada que maximize o número de vizinhos diferentes. Isto resulta na diminuição do fator de estrutura governado pelas reflexões permitidas e em muitos casos a simetria é menor que a primitiva. Para um material perfeitamente ordenado ocorrerão reflexões que são proibidas para a estrutura desordenada [43].

Os contornos de antifase podem aparecer por duas causas básicas: por tratamento térmico de ordenação ou por deformação plástica de ligas ordenadas. Como a ordenação é um fenômeno cooperativo, em certas temperaturas, átomos de um determinado tipo se juntam em uma subrede, continuando a fazer isto durante todo o crescimento da região ordenada. Separadamente regiões ou domínios nucleados podem adotar uma diferente orientação que quando se tocam cria-se contornos de domínios ordenados (antiphase boundaries-APB). No segundo caso, se uma discordância passa através de um reticulado ordenado, esta cria um contorno antifase quando se move. Uma segunda discordância recuperará a estrutura ordenada, de tal forma que numa faixa estreita do contorno antifase, duas discordâncias estarão ligadas por uma falha de empilhamento. Esta é uma situação geométrica similar àquela de um par de discordâncias parciais separadas por uma faixa estreita de falha de empilhamento. Numa situação de equilíbrio, dependendo da energia do contorno antifase, uma separação particular de duas parciais será atingida. Esta combinação de duas discordâncias e um contorno antifase é conhecida como superdiscordância [44].

Contornos antifase são visíveis em microscópio eletrônico de transmissão, porque os elétrons espalhados pelos átomos pertencentes à sub-rede de um dos lados do contorno, não estão em fase com os espalhados do outro lado do contorno.

Os contornos antifase podem influenciar a nucleação de precipitados por três maneiras distintas [21]:

1^a) para certas orientações do contorno o arranjo atômico pode ser parecido, coerente ou semicoerente, com a estrutura do precipitado;

2^a) a composição do contorno antifase pode aproximar-se da nova fase, e localmente aumentar a probabilidade da nucleação;

3^a) o contorno é uma região de alta energia, o que pode diminuir a energia necessária para a nucleação.

Segundo Longworth e Mikkola [41], existe uma clara relação entre o tamanho de um domínio antifase (APD) e o grau de ordem. Ligas com domínios grandes possuem contornos antifase (APBs) bem caracterizados e reflexões de superrede intensas, enquanto ligas com pequenos APDs possuem APBs difusos e reflexões de superestrutura fracas.

Adições de elementos de liga podem mudar a energia de interação entre átomos vizinhos, levando à formação de diferentes APBs. Longworth e Mikkola[41] estudando este efeito em ligas Fe-Al, concluíram que a adição de molibdênio e háfnio promove domínios com a metade do tamanho, enquanto a adição de tântalo provoca a diminuição de 25% no tamanho médio de APD, quando comparado com a liga binária. De forma contrária, a adição de titânio provoca o aumento do tamanho do domínio 2,5 vezes para 3,9 at%. e 5 vezes para 4,7 at%.

2.3 Comportamento Mecânico de Intermetálicos do sistema Fe-Al

As discordâncias que são perfeitas em ligas desordenadas, não são necessariamente perfeitas quando estas ligas se ordenam. As discordâncias, ao movimentarem, podem deixar uma região desordenada para trás e assim há a necessidade de outra para reordenar o cristal. Em redes ordenadas uma superdiscordância pode ser formada por múltiplas discordâncias ordinárias.

A estrutura $D0_3$ apresenta a direção de escorregamento $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, e o plano de escorregamento $(1\ 1\ 0)$, apresentando como vetor de Burgers $1/2a_0\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ e a superdiscordância será constituída por quatro superparciais $1/2a_0[1\ 1\ 1]$ ligadas por domínios antifase [9], onde a_0 é o parâmetro de rede.

O comportamento das discordâncias no FeAl tem sido objeto de estudos [45, 46]. Em particular, o plano de escorregamento $\langle 100 \rangle$, tem sido observado apenas em altas temperaturas, enquanto o plano $\langle 111 \rangle$ é observado em temperaturas baixas com a temperatura de transição

aumentando com o decréscimo da porcentagem de alumínio. As discordâncias do plano $\langle 100 \rangle$ são perfeitas e não apresentam parciais, já aquelas do plano $\langle 111 \rangle$ são superdiscordâncias divididas em duas parciais com contorno antifase entre elas. A energia do contorno antifase, que contribui para a energia da discordância da superestrutura, diminui com o decréscimo da porcentagem de alumínio [6]. A transição do plano $\langle 111 \rangle$ para o $\langle 100 \rangle$ está relacionada com o pico de limite de escoamento e com a queda brusca da ductilidade para temperaturas em torno de 450 °C para ligas FeAl não-estequiométricas, ou estrutura B2 imperfeita[47].

FeAl

A fase FeAl apresenta estrutura B2 e completa e total miscibilidade entre os elementos [45], e funde incongruentemente.

O mono cristal de FeAl apresenta alguma ductilidade em compressão embora não seja conhecida a ductilidade em tração [6]. A ductilidade em tração em temperaturas baixas, assim como a ductilidade em compressão, para o FeAl policristalino é praticamente nula para a composição estequiométrica, aumentando com a diminuição do alumínio, isto é, aumentando com o desvio a partir da composição estequiométrica. Este comportamento é supostamente devido à retenção do excesso de lacunas que aumenta a dureza e o limite de escoamento, diminuindo a ductilidade [48]. O processo envolvido no estabelecimento da concentração de lacunas de equilíbrio é considerado muito lento e então, tratamentos térmicos de várias centenas de horas na temperatura de 400 °C são recomendados para obter ductilidade em ligas FeAl não-estequiométricas.

Fe₃Al

Uma característica especial é a dependência incomum entre o limite de escoamento e a temperatura, que atinge um valor máximo para valores de temperatura abaixo da temperatura de ordenação, devido à condição de ordem parcial. Admite-se que este comportamento seja o resultado da diminuição da ordem, de maneira semelhante ao FeCo. Entretanto novos estudos têm mostrado que esta anomalia é resultante de uma complexa relação entre a temperatura e o tipo das discordância parciais [49, 50]. A deformação plástica do Fe₃Al sob condições especiais promove a pseudo-elasticidade e o efeito memória de forma [6, 51].

O Fe₃Al tem sido ligado com sucesso para se obter ductilidade [52, 53]. Boas combinações de ductilidade e resistência foram obtidos com tratamentos termomecânicos. Se a adição de elementos de liga superar o limite de solubilidade, haverá a precipitação de uma segunda fase, podendo

ser uma fase do tipo Heusler com estrutura cúbica $L2_1$ ou uma fase de Laves com estrutura hexagonal $C14$, que, se ocorrerem, podem ser usadas para melhorar a resistência do material [54, 55].

Na busca de ligas Fe_3Al mais resistentes e de melhor ductilidade numa primeira abordagem [56] adicionou-se o boro, de maneira semelhante à conduzida em ligas Ni_3Al . Diferentemente do que ocorre no Ni_3Al , no Fe_3Al nenhuma mudança no alongamento ou modo de fratura é observada em corpos de prova ensaiados em tração ao ar, indicando assim, que o mecanismo de fratura é distinto do imaginado inicialmente, dispensando assim para este fim, o uso de boro.

A adição de boro em ligas com teores maiores de alumínio, próximo à composição 50 at.% Al, com superestrutura $B2$, provoca a mesma mudança no modo de fratura que a liga Ni_3Al , de estrutura $L1$, ambas passam de intergranular para transgranular com aumento da ductilidade [57].

A tabela 2.1 apresenta a evolução dos resultados dos estudos, em relação a ductilidade para Fe_3Al .

2.4 Efeito da adição de elementos de liga

A investigação dos efeitos do teor de alumínio no limite de escoamento de ligas $Fe-Al$ foi conduzida por McKamey e colaboradores [59], em ligas tratadas a 500 °C/5dias, visando obter a estrutura DO_3 . A figura 2.5 mostra, o limite de escoamento e o alongamento como função da concentração de alumínio, para corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente. O limite de escoamento é máximo entre 24 e 26 at.% de Al e então diminui rapidamente até 30 at.%. A transição de altos para baixos valores, coincide com o contorno entre os campos das fases ($\alpha + DO_3$) e DO_3 à 500 °C, e assim, segundo os autores, esta mudança do comportamento está associada à presença da fase desordenada α . De maneira que, a elevada resistência destas ligas a temperatura ambiente pode ser relacionada à presença da fase ordenada em uma matriz desordenada. Ligas com teores de alumínio superiores a 26 at.% não sofrem deste processo por não apresentarem o campo ($\alpha + DO_3$). O aumento da ductilidade a partir de 24 at.% foi relacionado pelos autores com a diminuição do limite de escoamento.

Tabela-2.1 Cronologia da ductilidade, a temperatura ambiente, de aluminetos de ferro, baseados em Fe₃Al [58].

Data	Referência	Ductilidade máxima (%)
1939	Sykes & Brampfyle (Metro Vickers Elect. Co. Ltd.)	nenhuma
1950	Nachman & Buehler (Naval Ordenance Lab.)	1 a 2
1957	Kayser (Ford Motor Co.)	1
1957	Justusson, Zackay & Morgan (Ford Motor Co.)	2 a 5
1963	Davies & Stoloff (Ford Motor Co.)	nenhuma
1964	Stoloff & Davies (Ford Motor Co)	nenhuma
1967	Leamy (Iowa State University)	2 a 5
1975	Marcinkowski, Taylor & Kayser (I. S. U.)	3
1982	Mendiratta, Mah & Ehlers (Mat. Lab. Wright-Patterson)	8
1984	Inouye (ORNL)	nenhuma
1986	Hook, Johnson & Erfort (Armco)	6 a 9
1990	Sikka e colaboradores (ORNL)	15 a 20
1990	Couto, De Paola & Ferreira (IPEN)	8

Um outro estudo do comportamento do endurecimento por precipitação em ligas Fe₃Al, foi realizado por McKamey [7], a partir de corpos de prova das ligas Fe-24 at.% Al e Fe-26 at.% Al. Estes materiais foram submetidos a tratamento térmico a 400 °C e ensaiados nas temperaturas 450, 500 e 540 °C. Os resultados dos ensaios de tração mostraram que o limite de escoamento da liga com 24 at.% Al aumentou de um fator de dois ou mais quando tratada à 500 °C por 60 min, enquanto a liga com 26 at.% apresentou pequeno decréscimo. O estabelecimento da estrutura ($\alpha + D0_3$), durante o tratamento em temperaturas na faixa 400-500 °C, foi considerado como o responsável, o que não ocorre com a liga com 26 at.% Al por não passar pelo campo ($\alpha + D0_3$). Para a temperatura de 540 °C, o Fe-24%Al apresentou o valor máximo de limite de escoamento após 15 min de tratamento, mas necessitou de 30.000 min à 450 °C. Os autores concluem então que, o limite de escoamento cresce com a temperatura de teste, até um valor máximo que promove uma combinação de fração volumétrica e distribuição entre α e a fase ordenada D0₃.

Os esforços de desenvolvimento mais recentes de ligas do sistema Fe-Al, envolvem a investigação de teores de alumínio superiores a 25 at.% pois, para muitas aplicações, altas porcentagens de alumínio são desejadas de modo a melhorar a resistência à oxidação e à sulfetação. Os maiores obstáculos para o aumento da fração de alumínio são [7]:

- a) perda da ductilidade a temperatura ambiente;
- b) queda da resistência acima de 600 °C e,
- c) a necessidade de procedimentos especiais na fusão para prevenir trincas, devido ao choque térmico e controle de impurezas.

Na tabela 2.2, são mostrados os elementos de liga comumente adicionados, quais aqueles que produzem efeito de solução sólida e quais os que possuem baixa ou nenhuma solubilidade, assim como são resumidos os efeitos dessas adições nas propriedades mecânicas.

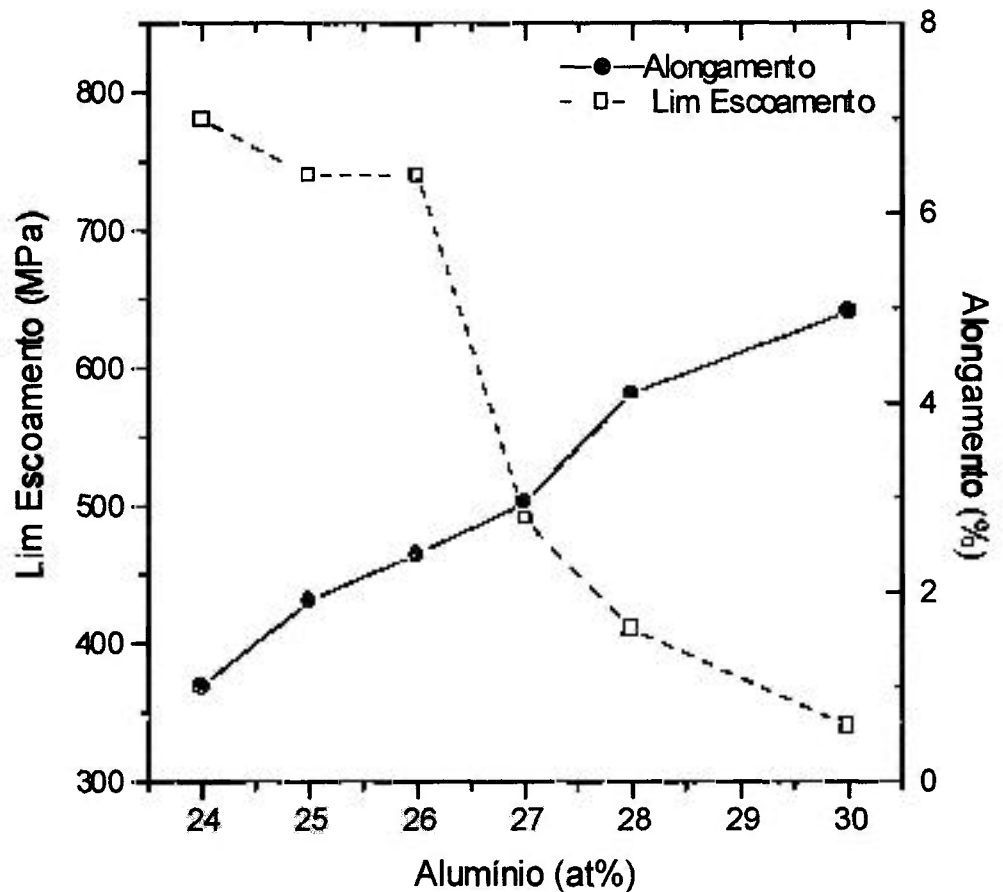


Fig.-2.5 Relação entre o limite de escoamento e alongamento e o teor de alumínio de ligas Fe-Al, que apresentam a estrutura DO_3 [59].

Tabela-2.2 Efeito da adição de elementos nas propriedades do Fe₃Al [7].

<u>Trans.</u>		<u>Temp Amb</u>	<u>Temp</u>
<u>Elemento</u>	Usinabilidade	Along. / Lim Esc	
<u>B2-DO₃</u>			
<u>Formadores de Precipitados</u>			
Nb	-----	abaixa / eleva	-----
Cu		abaixa / eleva	-----
Ta	abaixa	abaixa / eleva	-----
Zr	abaixa	abaixa / -----	
B		eleva / eleva	-----
C		----- / eleva	-----
<u>Formadores de Solução Sólida</u>			
Cr	abaixa	eleva / abaixa	-----
Ti	-----	abaixa / eleva	eleva
Mn	-----	abaixa / abaixa	eleva
Mo	abaixa	abaixa# / abaixa	eleva
Ni		abaixa / abaixa	-----

abaixa # indica valores conflitantes na literatura

----- indica que não altera a propriedade

vazio indica sem valores na literatura

Vários elementos são adicionados com vistas ao controle do tamanho de grão: boro é o elemento mais eficiente no refino do grão, outros elementos como o cério, o enxofre, o silício, o zircônio e as terras raras

(mish metal) também refinam, porém de modo menos intenso. O mish metal inibe o crescimento de grão em temperaturas elevadas, enquanto o cério, o enxofre, o manganês e o molibdênio promovem um rápido crescimento [60, 61].

Normalmente o boro é adicionado na forma de TiB_2 [7]. A adição de TiB_2 promove, por outro lado, trincas a quente e é deletéria à soldabilidade do material. Sendo o carbono, entretanto, benéfico.

A adição de cobre (~15 at.%) aumenta significativamente o limite de escoamento, porém, estas ligas não demonstram virtualmente nenhum (0,1%) alongamento, em ensaios desde a temperatura ambiente até 760 °C. A fratura que se apresenta é totalmente intergranular, sendo que parte do cobre adicionado toma o lugar do ferro produzindo o composto $(Fe,Cu)_3Al$ [58].

O silício é adicionado com o intuito de aumentar os valores das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas [62, 63]. Entretanto a presença de silício em Fe_3Al [63] afeta diretamente a possibilidade de conformação plástica. Para baixos teores, de até 3 at.%, pode-se laminar a quente sem maiores dificuldades. Ligas com teores de 7 at.% quebram se forem laminadas a 750 °C, porém, se a temperatura for elevada a 900 °C, podem ser laminadas sem problemas. Aumentando-se o teor para 13 at.% estas ligas não são passíveis de conformação em quaisquer temperaturas.

O uso de cromo, como terceiro elemento, para melhorar a ductilidade a temperatura ambiente, foi estudado por McKamey e colaboradores [59] para ligas com estrutura cristalina DO_3 . Foram utilizadas quatro composições para caracterizar o efeito do cromo (Fe-28 %Al e Fe-28 %Al com 2, 4 e 6 %Cr, em átomos por cento). O alongamento da liga sem cromo foi apenas 3,7%, contra 9,4 com 2 %, 8,2 com 4 % e 8,4 com 6 %Cr, comprovando que o uso de cromo melhora a ductilidade. Outro resultado importante deste estudo, refere-se ao modo de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração. O mecanismo de fratura da liga binária foi clivagem. A adição de cromo provoca mudança no modo de fratura para mista clivagem e intergranular, como em ligas de estrutura B2. Esta mudança no modo de fratura indicaria a passagem para um material mais frágil. Porém não é isto o que ocorre, pois o material torna-se mais dúctil. Os autores não apresentaram uma conclusão definitiva sobre este fato nem encontraram uma relação clara entre o nível de cromo adicionado e a porcentagem de fratura intergranular.

O estudo da influência da adição de cromo em ligas Fe_3Al , com estruturas B2, realizado no ORNL [58, 62, 64], obteve como resultado as seguintes conclusões:

- o limite de escoamento diminui suavemente, indicando algum amolecimento por solução sólida, com o aumento do teor de cromo na liga;
- a presença de finas linhas de escorregamento onduladas, em ligas com cromo em oposição a linhas de escorregamento grossas e retas em ligas binárias, indica que o escorregamento cruzado (*cross slip*) é mais fácil quando o cromo está presente;
- o espaçamento entre as 4 parciais aumenta, indicando uma diminuição da energia do contorno antifase;
- há mudança no modo de fratura quando se adiciona cromo. De 100% clivagem passa a uma fratura mista clivagem e intergranular, sugerindo que o cromo aumenta a resistência à clivagem;
- a adição de cromo resulta numa mudança no óxido protetor. Ainda não está claro se esta mudança ocorre na estrutura, composição ou na cinética de formação do óxido.

Nas ligas em vias de uso comercial [65], a fração de cromo varia para cada aplicação. Assim, para usos em ambiente sulfetantes a liga deverá ter 2,20 % Cr. Para se obter a máxima ductilidade a temperatura ambiente 5,5 % Cr mais 0,15 % Zr e 5,5 % Cr; para máxima resistência a altas temperaturas mais 1,0 % Nb e 0,05 % C, sendo todas as porcentagens em peso.

A condição da superfície dos corpos de prova das ligas contendo cromo influencia sobremaneira os resultados mecânicos. Ligas contendo cromo apresentam alongamento em tração duas vezes maior quando os óxidos superficiais estão presentes, porém quando retirados por polimento eletrolítico, nenhuma diferença é observada entre a liga com cromo e a liga binária [60].

A presença de impurezas como o manganês e o silício atua de forma importante na redução da ductilidade em lingotes comerciais [58].

A fluência em ligas metálicas ordenadas é controlada pelos mesmos mecanismos que atuam em ligas desordenadas (i. e., processo por difusão, escorregamento e ascensão de discordâncias e escorregamento dos contornos de grão), acrescidos dos efeitos devidos à estrutura atômica ordenada (i. e., diferente equilíbrio na concentração de lacunas, energia de ativação diferente para deformação e difusão). A energia de ativação para fluência, em temperaturas homólogas $T_H > 0,5$, é aproximada pela energia de ativação para auto difusão, devido ao mecanismo envolver a formação, a movimentação e a absorção de lacunas. O processo de difusão é dificultado em estruturas ordenadas porque há ligações específicas entre os átomos e a distância entre sítios equivalentes é maior. Entretanto a resistência à fluência nestas ligas é menor que em ligas desordenadas. A importância de outros fatores como: não estequiometria, contornos antifase, a natureza e

estrutura de superdiscordâncias, e o papel que estes desempenham na deformação e na fratura ainda não estão bem compreendidos [62, 63, 66].

A liga Fe₃Al possui baixa resistência à fluência em altas temperaturas, não havendo muitos trabalhos no sentido de entender e desenvolver ligas mais resistentes [63, 66, 67].

A adição de titânio foi estudada por Li e Lin [68] que fundiram três ligas em forno a arco com as composições Fe-36,5 Al, Fe-36,5 Al-1Ti, Fe-36,5 Al-2Ti e mostraram que o tamanho médio de grão diminuiu de valores da ordem de 500 µm, antes do ensaio de tração à 1000 °C, para próximo de 50 µm após deformação de 290 %, para a liga com 2 % de titânio, a que obteve o melhor alongamento. A microestrutura de grãos grandes das ligas FeAl parece ser recristalizada durante a deformação superplástica. Entretanto, baseado no processo de evolução da microestrutura os autores apresentaram a hipótese de que não ocorre recristalização clássica e sim uma contínua recuperação e recristalização durante a deformação superplástica.

Stoloff e colaboradores [69] estudaram a influência da adição de vários elementos de liga e descobriram que notadamente Mo, Zr e Nb são benéficos na resistência à fluência. Maiores benefícios podem ser alcançados mediante um tratamento térmico que promova finos carbonetos precipitados. Estes autores já desenvolveram uma liga baseada no Fe₃Al, que possui propriedades de resistência à ruptura por fluência comparável ao aço inoxidável austenítico AISI 316.

2.5 Fratura em ligas Fe₃Al

Até 1986, a liga binária estequiométrica Fe₃Al, foi descrita como inerentemente frágil. Isto se deve ao trabalho de Marcinkowski e colaboradores [46] que mostrou, em 1975, que a liga contendo 25 at.% Al apresentava fratura intergranular. Esta fratura foi obtida em corpos de prova resfriados lentamente, presumivelmente a partir da fase B2, até 204 °C e ensaiada nesta temperatura.

Porém, a partir desta data, Kerr [70] publica trabalho mostrando que a fratura nestas condições é transgranular e tenta explicar a diferença entre os modos de fratura. Segundo Kerr, o material utilizado na experiência conduzida por Marcinkowski, que exibiu fratura intergranular, assim se comportou devido a uma combinação única da história de preparo e processamento do material, teor de carbono presente e temperatura de ensaio. Para a liga Fe-Al em composições próximas à estequiométrica Fe₃Al, com baixo teor de carbono (~50 ppm) o tipo de fratura é a clivagem.

Um grande número de investigações, realizadas de 1986 até o presente, tem mostrado que, em temperatura ambiente, o modo de fratura de ligas baseadas no Fe₃Al e no FeAl depende do teor de alumínio presente na liga: para teores de até 40 at.% Al o modo de fratura é transgranular (clivagem); teores superiores a 40 at.% Al promovem fratura intergranular.

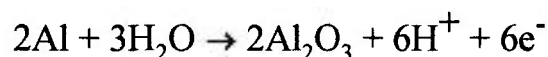
A baixa ductilidade destes intermetálicos em temperatura ambiente vem preocupando de longa data os pesquisadores, principalmente pelo fato destes materiais apresentarem um número suficiente de sistemas de escorregamento independentes, o que, a princípio, garantiria boa ductilidade [58]. Entretanto estudos têm evidenciado que as ligas Fe₃Al a temperatura ambiente, são intrinsecamente dúcteis e o baixo alongamento observado em ensaios de tração ao ar é resultante da ação de um fator externo. Ensaios de tração conduzidos por Liu e colaboradores [52], em corpos de prova destas ligas sob várias atmosferas (tabela 2.3), evidenciaram que estas podem apresentar uma boa ductilidade se vapor de água não estiver presente na atmosfera do ensaio.

Tabela-2.3 Efeito da atmosfera de ensaio, à temperatura ambiente, no alongamento em Fe₃Al (28 at.% Al).

Atmosfera de teste (pressão de gás)	Alongamento (%)
Ao ar	4,1
Vácuo (1×10^{-4} Pa)	12,8
Ar + 4% H ₂ ($6,7 \times 10^{-4}$ Pa)	8,4
Oxigênio ($6,7 \times 10^{-4}$ Pa)	12,0
Vapor de água ($1,3 \times 10^{-3}$ Pa)	2,1

A explicação proposta para este fenômeno [52, 58, 62, 63, 67], envolve a atuação do hidrogênio. Segundo Sikka e colaboradores [58] o vapor de água presente no ar reage com alumínio e ferro para formar hidrogênio atômico na superfície da liga

A reação envolvida, segundo Liu [52] é:



O hidrogênio produzido é adsorvido e absorvido pelo corpo de prova durante o ensaio de tração, e conduzido até a região da trinca, resultando em baixa ductilidade a temperatura ambiente [52].

A fragilização pelo hidrogênio em aluminetos de ferro, assim como em aluminetos de níquel, parece ocorrer pela interação na movimentação de discordâncias e/ou redução da resistência à clivagem [62, 63].

Sikka e colaboradores [58] mostraram também que o uso de grãos altamente alongados e essencialmente nenhum contorno de grão transversal, parece ser um caminho para diminuir o efeito do hidrogênio. McKamey e colaboradores [67] porém acreditam ser este um fenômeno dinâmico, ocorrendo somente durante o ensaio de tração.

Estudos realizados por Liu e colaboradores [52], em ligas Fe-28 at.%Al, mostraram que, tanto a estrutura B2 como a DO₃ são sensíveis à atmosfera de ensaio. Para ensaios sob atmosfera de vapor de água o alongamento é baixo para ambas as estruturas (~2,1%), tornando-se elevado sob vácuo (~12%). Porém o limite de escoamento não é alterado pela atmosfera de ensaio, mantendo-se em ~387 MPa para a estrutura B2 e ~300 MPa para a DO₃.

Recentemente vários outros grupos de pesquisa estudaram a presença de hidrogênio em aluminetos: Shan e Lin [71] estudando ligas Fe-28Al e Fe-28Al-4Cr, teores em porcentagem atômica, variaram a taxa de deformação em ensaios de tração ao ar, observaram que para taxas crescentes o alongamento torna-se até 4 vezes maior, concluindo que nestas condições não há tempo suficiente para difusão de hidrogênio e o material pode se mostrar intrinsecamente dúctil.

Zang e colaboradores [72] conduziram experimentos com duas composições de alumínio Fe-28,15 at.% Al e Fe-26,55 at.% Al. Estes autores concluíram que as estruturas ordenadas B2 e DO₃ são menos sensíveis à fragilização por hidrogênio do que a estrutura desordenada, para a composição estequiométrica Fe₃Al e que o hidrogênio presente não muda o modo de fratura.

Liu e colaboradores [52] ensaiando aluminetos com quatro composições, Fe-35,0Al; Fe-36,5Al; Fe-40,0Al e Fe-43,0Al, reportaram que os resultados mecânicos para as ligas com altas porcentagens de alumínio, sugerem que o efeito ambiental torna-se secundário em relação a outros mecanismos de fragilização. Estes autores observaram também, que o modo de fratura é sensível à composição química do material. A liga com 40 at.% Al apresenta fratura intergranular ao ar ou em atmosfera de oxigênio seco com baixa ductilidade.

Porém, em trabalho recente, Morris e Gunther [73] estudando a liga Fe 22,7 at.% Al homogeneizada por 96 h/1000 °C e tratada a 450 °C/10d

apresentaram resultados que divergem destes acima descritos sobre a fragilização ambiental. Estes autores variaram a taxa de deformação em ensaios de tração a temperatura ambiente desde $10^{-6}/s$ até $0,1/s$ e relataram que os resultados mecânicos (limite de escoamento e alongamento) são independentes da taxa de deformação.

2.6 Corrosão em Aluminetos de Ferro

As ligas convencionais para emprego em altas temperaturas ou são baseadas em níquel ou em aços com altas porcentagens de níquel e um sensível balanço de um ou mais elementos estratégicos, tais como Cr, Co, Nb, Ta e W para que se obtenha resistência a corrosão, alta resistência mecânica, boa ductilidade, usinabilidade e estabilidade térmica. Devido a susceptibilidade à corrosão a quente ser catastrófica em ambientes de SO_2 e SO_3 (i. e., gases de combustão), H_2S (fábricas que utilizam carvão) e sulfatos alcalinos (turbinas a gás), estas ligas não atendem às características exigidas para usos em conversores de energia fóssil. Além de apresentarem um custo elevado, estas ligas sofrem fragilização por envelhecimento e evaporação de cromo em temperaturas altas [56].

Uma importante característica dos aluminetos de ferro é a resistência à corrosão em ambientes oxidantes, particularmente em temperaturas elevadas. Esta resistência provem da estabilidade termodinâmica e da velocidade de crescimento, relativamente baixa depois de formada, da camada superficial de alumina [7].

Estudos de fases estabilizadas, citados por McKamey et alli [7], em sistemas Fe-Al-O demonstraram que a alumina se formará, em aluminetos de ferro, mesmo em ambientes com baixa pressão parcial de oxigênio. Para a liga binária pura Fe-Al, 14% é a concentração mínima de alumínio para promover uma camada externa e impedir a oxidação interna. A adição de cromo provoca uma diminuição na concentração crítica mínima de alumínio, enquanto que a adição de níquel atua de modo oposto.

Os primeiros resultados de resistência à corrosão produziram o Thermenol (28 % Al, 1,5-2 % Mo e pequenas porcentagens <1 % de zircônio e carbono, sendo o balanço ferro), mostrando que ligas baseadas em aluminetos de ferro possuem excelente resistência aos seguintes meios corrosivos [7]:

- 1) solução de NaCl 20 % à 900 °C;
- 2) soluções de NaOH;
- 3) ácidos orgânicos;
- 4) NH_4OH concentrado;
- 5) produtos alimentícios;

- 6) vapores sulfurosos até 700 °C e
- 7) ácido nítrico concentrado.

Os resultados dos estudos de oxidação, publicados por McKamey e colaboradores [56, 62], em ligas Fe₃Al com teor de alumínio variando entre 24 e 30 at.% e com a temperatura de teste de 800 °C, são mostrados na figura 2.6. Nesta figura pode-se notar que os aluminetos de ferro têm maior resistência à oxidação, nesta temperatura, do que o aço inoxidável AISI 316. Para temperaturas entre 600 e 1000 °C, o ganho em peso permanece baixo ($<6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$), mesmo após 500 h de exposição.

McKamey e colaboradores [56] também submeteram aluminetos de ferro aos produtos de decomposição gasosa de CaSO₄, em cápsula de quartzo selada sob vácuo, por 168 h. As temperaturas de teste foram 700 e 871 °C. Não houve variação significativa do ganho em peso a 700 °C. Na temperatura de 871 °C, todas as ligas ficaram cobertas por uma camada de óxido, e o ganho em peso não variou significativamente. Estes resultados indicam, claramente que os aluminetos de ferro são muito resistentes a ambientes sulfetantes.

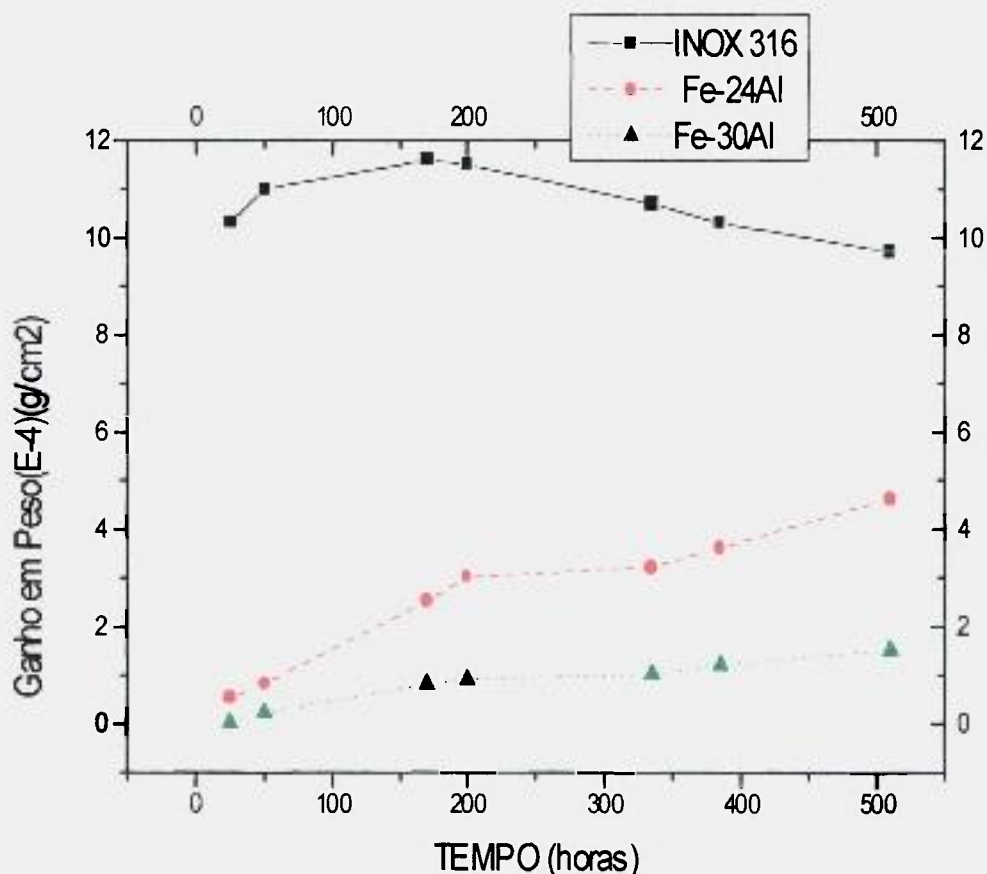


Fig.-2.6 Resistência à oxidação de aluminetos de ferro e aço inoxidável tipo AISI 316 à 800 °C.

2.7 Aplicações Potenciais de Aluminetos Baseados no Fe_3Al

Por apresentarem uma resistência mecânica relativamente elevada e por serem capazes de produzir uma camada protetora de óxido de alumínio [56], os aluminetos de ferro próximos à composição Fe_3Al apresentam um elevado potencial para serem empregados na fabricação de componentes para uso em altas temperaturas em ambientes oxidantes e sulfetantes. Aluminetos de ferro podem, em princípio, vir a ser muito mais baratos que as ligas convencionais, em virtude dos baixos preços do ferro e alumínio. Some-se a isto o fato de que um possível sucesso na substituição de ligas resistentes a altas temperaturas, vir a reduzir a dependência de elementos estratégicos, tais como cromo e cobalto.

Estas propriedades vantajosas têm sido levadas em consideração para emprego dos aluminetos nas seguintes aplicações estruturais [7]:

- 1) componentes de compressores de motores à jato.
- 2) parte estrutural em aeronaves;
- 3) elementos resistivos de aquecimento;
- 4) guarnição de fornos;
- 5) trocadores de calor;
- 6) sistemas de descarga para automóveis;
- 7) tubulação para gases em usinas que utilizem energia fóssil;
- 8) equipamentos de manuseio de alimentos;
- 9) equipamentos para processamentos químicos;
- 10) componentes de reatores nucleares.

Por outro lado, as características ferromagnéticas de alguns intermetálicos baseados no Fe_3Al , têm propiciado o emprego destes materiais em uma série de dispositivos eletromagnéticos, principalmente como material para cabeçotes de gravadores [6].

CAPÍTULO : 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação das ligas

O alumínio foi recebido na forma de lingote comercialmente puro, o cromo, em tiras, e o ferro, como pó aglomerado, de purezas nominais da ordem de (99,9%) e (99,6%) respectivamente. Foram produzidos quatro lingotes, de ligas intermetálicas baseadas no Fe_3Al , contendo cromo, segundo as composições: Fe-24 at.% Al; Fe-24 at.% Al-2 at.% Cr; Fe-24 at.% Al-4 at.% Cr e Fe-24 at.% Al-6 at.% Cr. A partir da composição atômica nominal da liga, calculou-se a massa necessária de cada elemento. As determinações de massa foram feitas em uma balança marca Marte, com sensibilidade de 0,001g. Todas as matérias primas foram inicialmente lavadas com tetracloreto de carbono sendo o ferro decapado com ácido nítrico e o alumínio com ácido clorídrico; o cromo não necessitou de decapagem. Em seguida, as matérias primas foram secadas por uma hora a $150^{\circ}C$ em estufa e guardadas em dessecador até a fusão.

Os lingotes foram fundidos em um forno resistivo de marca Wild Barfield. A temperatura do forno foi medida com um pirômetro óptico, marca Keller, modelo Pb 06AF2.

Uma vez preparada a carga, esta foi colocada em um cadinho de zircônia de 200 ml de capacidade. De modo a aproveitar o calor gerado na reação exotérmica entre o ferro e o alumínio, que resulta na formação do Fe_3Al , as matérias primas foram dispostas no interior do cadinho de maneira a propiciar a maior superfície de contato possível entre elas. Desta forma a perda de alumínio é minimizada.

As etapas envolvidas na fabricação das ligas foram: a) carregamento do cadinho; b) 3 sucessivas evacuações da câmara, até 10^{-2} Torr e o subsequente preenchimento da câmara com argônio tipo S; c) ao final, a câmara foi preenchida com argônio a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica; d) aquecimento do forno a uma taxa de $400^{\circ}C/hora$ de modo a evitar choques térmicos no cadinho e na resistência de tungstênio, até a temperatura de $1600^{\circ}C$; e) basculamento do cadinho e vazamento do metal líquido em lingoteira de cobre; f) resfriamento do forno sob argônio até a temperatura ambiente, a uma taxa de $400^{\circ}C/h$.

Na tabela 3.1 são apresentados os resultados da análise química das ligas estudadas, obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X.

Tabela 3.1 Valores dos teores de ferro, alumínio e cromo (em at.%)obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X.

Composição Nominal	Fe	Al	Cr
Fe-24Al	balanço	23,6	0
Fe-24Al-2Cr	balanço	23,5	2,1
Fe-24Al-4Cr	balanço	23,8	4,3
Fe-24Al-6Cr	balanço	23,5	6,2

O teor de carbono das quatro ligas foi determinado via análise de gases no equipamento Analisador Simultâneo de carbono e enxofre, Leco modelo CS-244, obtendo-se para as quatro ligas o valor de 0,014 % em massa.

Os quatro lingotes fabricados foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização em forno tipo mufla por 24 horas a 1000°C. A temperatura do forno foi determinada por meio de um termopar tipo K. O forno já se encontrava previamente aquecido nesta temperatura, sendo este tratamento feito ao ar, seguido de resfriamento sobre um tijolo refratário, ao ar. A fotografia de um lingote típico, de perfil quadrado, pode ser visto na figura 3.1.

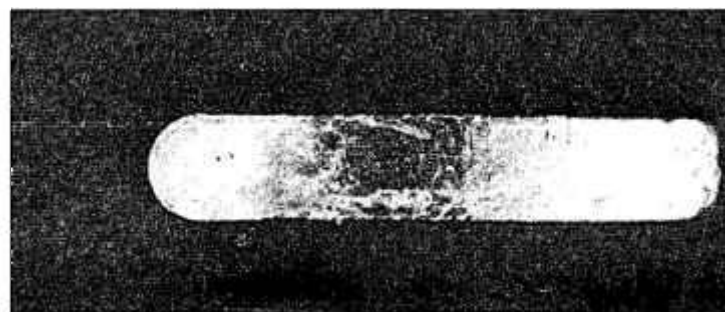


Fig- 3.1 Fotografia ilustrando as características de um lingote típico.

3.2 Laminação dos lingotes

Como as superfícies dos lingotes, brutos de fusão, estavam ligeiramente irregulares foi dado um passe de fresa em todas as faces, retirando-se cerca de 0,5 mm da espessura do material de forma a melhorar o produto da laminação.

Os lingotes foram colocados em um forno do tipo mufla, previamente aquecido a 1000 °C, temperatura indicada pelo mostrador de temperatura do próprio forno, sendo dispostos na parte central até ficarem rubros. Nesta situação os lingotes foram retirados e laminados um a um, com redução na seção transversal por passe de 15 % aproximadamente. Após o passe de laminação o material retornou ao forno e o procedimento foi repetido. O último passe de laminação foi realizado com a temperatura do forno em 800 °C.

Ao final foram obtidas lâminas com 0,70 mm de espessura, que apresentaram pequenas trincas nas bordas (<1 mm) perpendiculares à direção de laminação

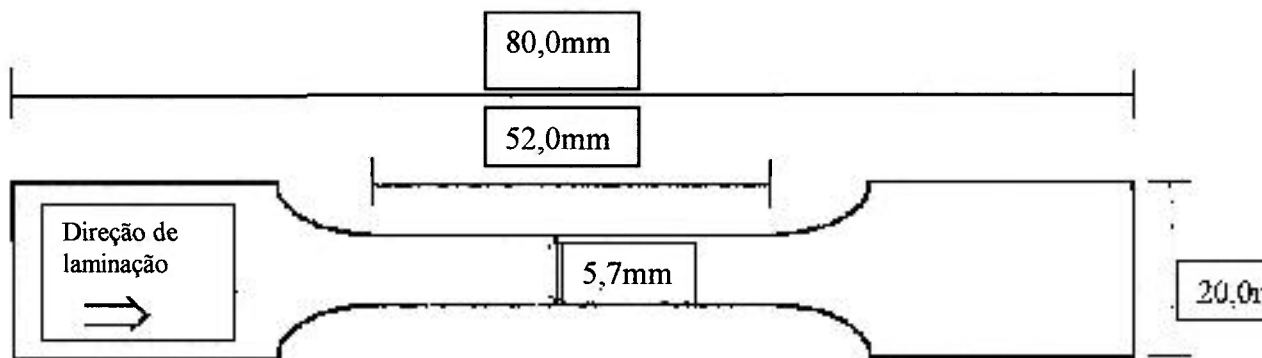


Fig -3.2 Representação esquemática do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.

3.3 Ensaios Mecânicos

Do material como laminado foram retiradas, via corte em guilhotina, chapas de 80,0 mm x 20,0 mm x 0,70 mm, para a usinagem de corpos de prova para os ensaios de tração. Os corpos de prova com a geometria especificada na figura 3.2, foram obtidos pela usinagem em disco de rebolo abrasivo num equipamento modelo Tensilgrind marca Tensilkut Engineering.

Os ensaios de tração foram feitos ao ar, a temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 1115, usando-se uma taxa nominal de deformação de $10^{-4} s^{-1}$, segundo os procedimentos da norma ASTM E8 [74].

Os tratamentos térmicos dos corpos de prova e das amostras para metalografia óptica e eletrônica de transmissão foram realizados conjuntamente, para cada temperatura de tratamento. Estes tratamentos

foram conduzidos em um forno tubular, marca SATEC Systems, modelo F6-1, posicionado verticalmente. As amostras e os corpos de prova foram amarrados juntos e posicionados no interior do forno. Ao final do tratamento a parte inferior do forno foi aberta e o fio cortado de forma que o conjunto foi resfriado em água imediatamente. A temperatura das amostras no interior do forno foi acompanhada por um termopar tipo K.

Os corpos de prova foram separados para estudo da seguinte forma:

- como laminado;
- laminado, seguido por tratamento térmico à 750, 800, 850 e 900 °C por uma hora e resfriados em água;
- laminado, seguido por tratamento térmico à 800 °C por uma hora, ao ar, e resfriado em água; seguido por outro tratamento à 500 °C por 9 dias, sendo os corpos de prova resfriados em água após ambos os tratamentos;

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas em um microdurômetro marca Otto-Wolpert-Werke, modelo M-Testor sob carga de 200 g. Dez impressões independentes foram utilizadas para cada amostra em cada condição de tratamento térmico.

3.4 Análise Metalográfica: Óptica e Eletrônica (MET, MEV)

As amostras para metalografia óptica, foram preparadas da maneira convencional, envolvendo o lixamento e o polimento. As fotografias foram tiradas em um microscópio óptico marca Zeiss modelo H-Pl-Pol. Várias soluções químicas foram utilizadas para a revelação da microestrutura, a saber:

- solução de HCl e HNO₃ na razão 4:1;
- solução de HCl, HNO₃ e ácido acético glacial na proporção 1:2:3 em volume;
- ácido clorídrico concentrado.

A partir do ataque metalográfico apresentado na literatura (solução de HCl, HNO₃ e ácido acético glacial na proporção 1:2:3 em volume) [55, 58, 66, 67] não foi possível o delineamento completo dos grãos. Três das possíveis razões são apresentadas: a) o material não está completamente recristalizado, e por isto mesmo não apresenta todos os grãos; b) o ataque químico não é eficiente, uma vez que nos artigos da literatura nem todos os contornos aparecem; c) o ataque é preferencial para alguma orientação do grão. Farrel e Munroe [77], estudando crescimento de grão em ligas Fe-30 at.% Al, também relataram problemas no delineamento de contornos de grão. Estes autores, constataram que a ação do ataque metalográfico é dependente da orientação, sendo que alguns contornos são devidamente atacados, alguns profundamente atacados e outros fracamente. Os contornos pouco atacados podem ser realçados por um sobreataque que provoca a

queima dos outros dificultando a medida do tamanho do grão. Os autores utilizaram como ataque uma solução de HCl e HNO₃ na razão 4 para 1. Entre os ataques estudados, aquele que apresentou o melhor resultado no que se refere ao delineamento dos contornos de grão foi a solução dos ácidos clorídrico, nítrico e acético na razão 1:2:3 em volume.

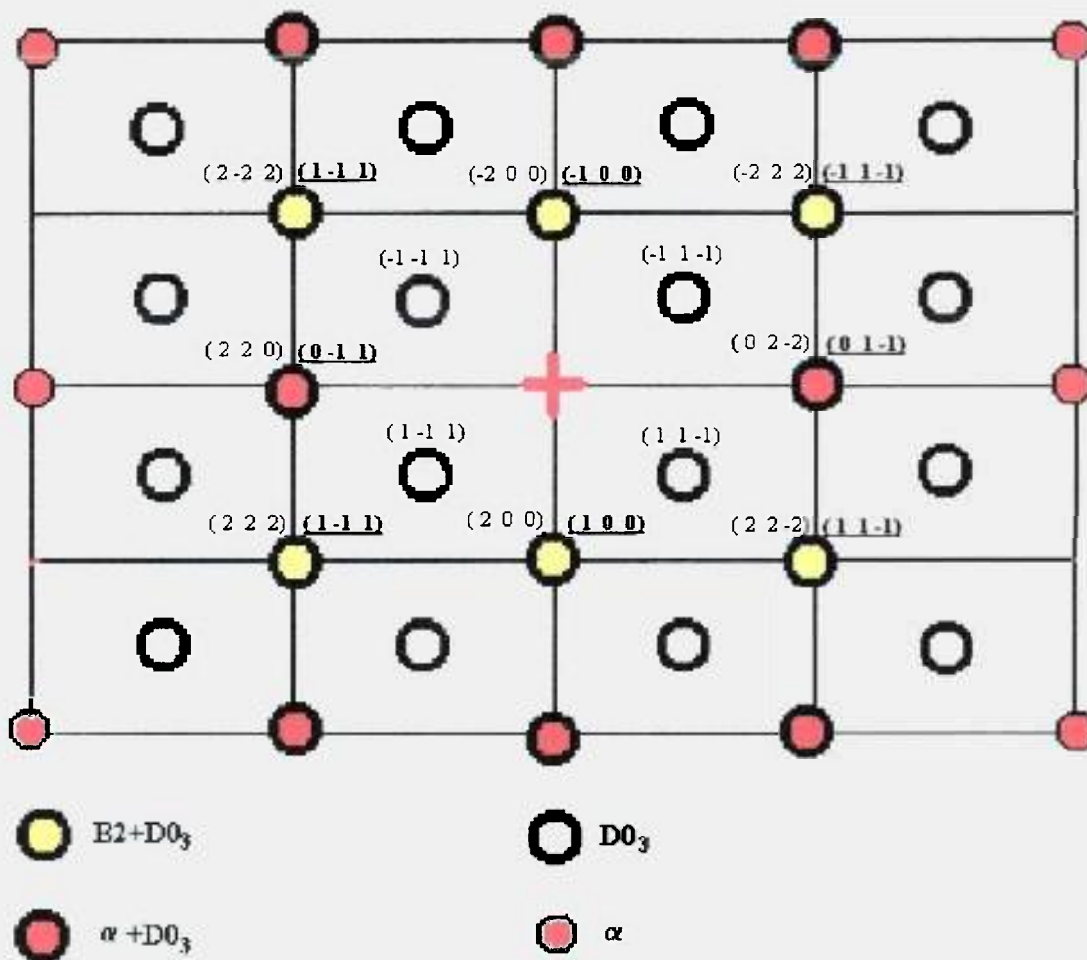
O procedimento metalográfico final que se mostrou mais eficaz quanto à nitidez de imagem foi o de repetir algumas vezes o último polimento com óxido de magnésio e atacar com a solução ácida.

As amostras para observação em microscópio eletrônico de transmissão (MET), foram preparadas por meio de lixamento de discos, com 3 mm de diâmetro, até a espessura aproximada de 0,3 mm. As lâminas finas foram obtidas por eletroafinamento em um equipamento de duplo jato, marca STRUERS, modelo Tenupol-3, com eletrólito de ácido perclórico e metanol operando na faixa de temperaturas de -10 a -20 °C. As observações das lâminas finas foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão marca JEOL, modelo JEM-200C.

As lâminas finas foram analisadas sob as condições de campo claro e campo escuro, de modo a caracterizar a subestrutura de discordâncias e o estado ordenado/desordenado presentes nas ligas. Os padrões de difração foram feitos com $\bar{B} = [011]$, \bar{B} = direção do feixe de elétrons. Nesta orientação os espotes das fases D0₃, B2, e α presentes podem ser mais facilmente indexados. A figura 3.3 mostra a representação esquemática deste padrão onde é indicado ao lado de cada espote o plano cristalográfico correspondente.

As fractografias foram feitas a partir das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca Phillips, modelo 515, operando sob tensão de 20,0 kV.

Nas micrografias ópticas e eletrônicas de transmissão o valor de comprimento apresentado na parte inferior representa a largura do retângulo.



Planos

$(-1\ 0\ 0)$ B2

$(-2\ 0\ 0)$ D0₃

Fig-3.3 Representação esquemática do padrão de difração de ligas Fe₃Al, com $\vec{E} = [011]$, sendo \vec{E} = direção de incidência do feixe eletrônico no cristal sob observação.

CAPÍTULO 4 : RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeitos de tratamentos térmicos isócronos sobre a microdureza e microestrutura das ligas na condição como laminada

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados de microdureza Vickers, medida a temperatura ambiente, das amostras inicialmente no estado como laminadas e submetidas a tratamentos térmicos de uma hora em temperaturas compreendidas entre 450 °C e 900 °C, para as quatro composições investigadas neste trabalho. Estes dados foram utilizados para construir o gráfico da figura 4.1 no qual os valores da microdureza são apresentados em função da temperatura de tratamento térmico. Verifica-se que:

- o valor da microdureza das ligas na condição como laminadas aumenta com o aumento do teor de cromo presente na liga;
- ocorre um ligeiro crescimento da microdureza após tratamento térmico em temperaturas próximas a 490 °C, para todas as composições;
- ocorre uma forte redução da microdureza, de um valor máximo (no entorno de 400 HV) para um valor mínimo (próximo a 300 HV), após tratamentos térmicos no intervalo de temperaturas de compreendido entre ~500 °C e ~700 °C. Tanto os valores máximo e mínimo de microdureza, como o intervalo de temperatura onde a redução ocorre, são dependentes da composição da liga;
- para temperaturas de tratamento térmico superiores a 700 °C a dureza se mantém praticamente constante.

Tabela 4.1 Resultados de microdureza Vickers como função da temperatura de tratamento (uma hora).

Porcentagem de cromo (at.%)	Zero	2	4	6
Temperatura de tratamento (°C)				
25	369±22	381±22	396±24	407±22
480	---	----	410±21	418±16
525	375±20	391±14	375±21	363±24
648	319±18	333±16	314±16	337±26
800	---	---	308±17	---
825	291±20	294±22	306±16	305±18
900	---	---	309±14	---

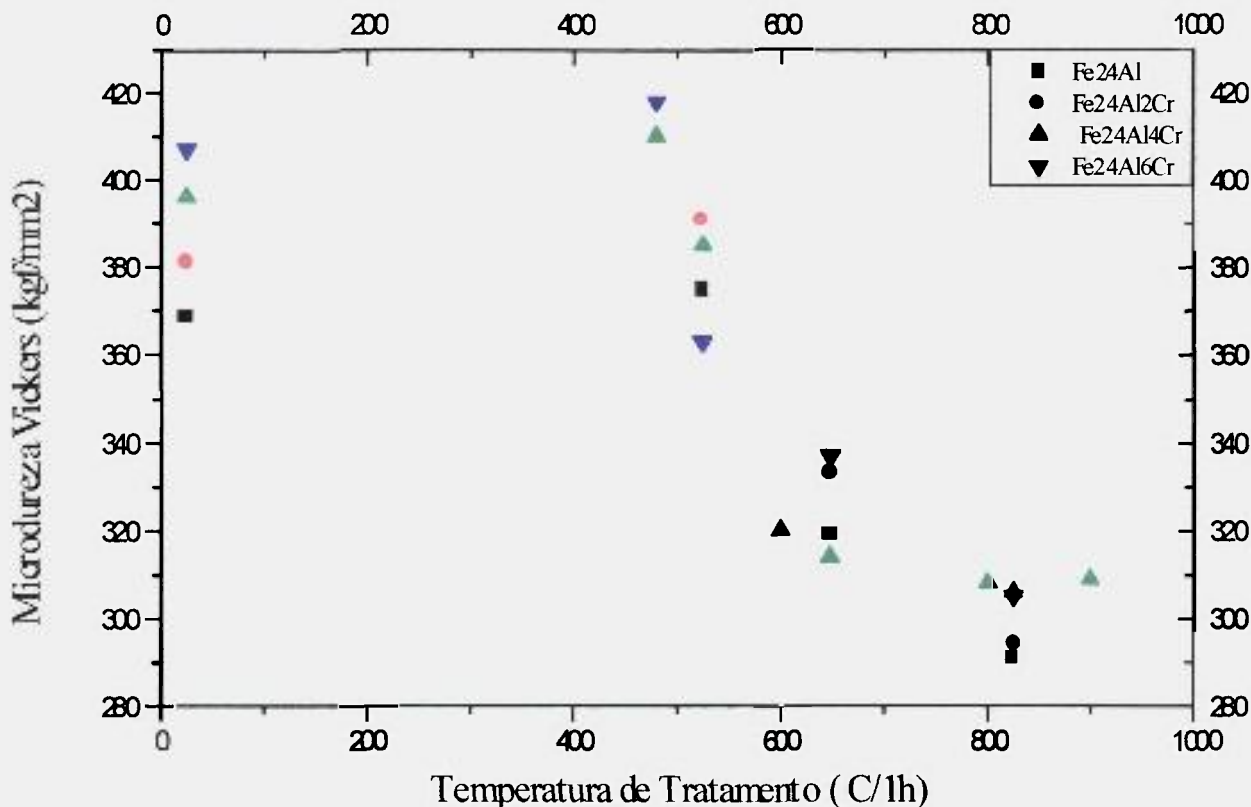


Fig- 4.1 Efeito de tratamentos térmicos de uma hora na microdureza a temperatura ambiente das ligas Fe-24Al, Fe24Al-2Cr, Fe24Al-4Cr e Fe-24Al-6Cr.

A microestrutura das ligas nas condições como laminadas e após os tratamentos térmicos isócronos foi observada em microscópio óptico. De um modo geral, as microestruturas de amostras das quatro composições, apresentaram um comportamento semelhante ao ilustrado na figura 4.2 onde são apresentadas micrografias ópticas obtidas para as amostras da liga Fe-24Al-4Cr nas condições como laminada (figura 4.2 a) e submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 550 °C e 900 °C, figuras 4.2b e 4.2c, respectivamente. Pode-se verificar da figura que o material se caracteriza pela presença de grãos razoavelmente equiaxiais, com tamanho médio igual a $(80 \pm 14) \mu\text{m}$, na condição como laminado (fig. 4.2a), e igual a $(57 \pm 10) \mu\text{m}$ na condição tratado a 900 °C/1h (figura 4.2c). Entretanto, para a condição tratado a 550 °C/1h, (figura 4.2b), o ataque químico não permitiu a revelação de todos os detalhes da microestrutura: em algumas áreas nota-se a presença de grãos muito bem delineados, com tamanho médio entre 8 e 20 μm , enquanto que em outras áreas o resultado do ataque é mais ou menos difuso e não são delineados grãos. Estes resultados

sugerem que o decréscimo de microdureza seja devido, provavelmente, à recuperação e à recristalização do material.

De modo a melhor caracterizar o que está ocorrendo no material durante os tratamentos térmicos, lâminas finas das amostras nestas três condições foram preparadas e observadas em microscópio eletrônico de transmissão. As micrografias da figura 4.3, obtidas para as amostras da liga Fe-24Al-4Cr, ilustram o comportamento geral das várias ligas investigadas. Embora ao nível óptico, as amostras como laminadas apresentem grãos bem delineados, quando observadas em maior magnificação no MET, verifica-se que, nesta condição, o material está fortemente encruado. Isto pode ser constatado na micrografia da figura 4.3a, da qual pode-se verificar que a microestrutura do material laminado é caracterizada pela presença de uma elevada densidade de discordâncias no interior dos grãos. O padrão de difração das áreas analisadas evidenciou que o material nesta condição está totalmente desordenado (fase α). Após o tratamento a 550 °C/1h, uma notável redução na densidade de discordâncias ocorre podendo-se encontrar áreas razoavelmente recristalizadas, áreas contendo subgrãos, e áreas onde a subestrutura de discordâncias está ligeiramente recuperada (micrografias das figuras 4.3b), evidenciando recristalização e recuperação em andamento. A amostra submetida ao tratamento térmico a 850 °C/1h, apresenta uma microestrutura caracterizada pela presença de grãos bem recristalizados, em sua maior parte, e de grãos contendo subgrãos em algumas áreas (fig. 4.3c). A análise do padrão de difração de várias áreas do material mostrou, além da fase α , a presença de espotes das estruturas B2 e D0₃, indicando a ocorrência de ordenação, provavelmente durante o resfriamento da amostra. Mesmo nesta condição o material não está totalmente recristalizado.

Os resultados de análise microestrutural indicam que a grande redução na dureza do material induzida pelos tratamentos térmicos é devida à ação conjunta da recuperação e da recristalização. O fato de os tamanhos de grão após tratamentos térmicos em temperaturas de 700 °C a 900 °C serem similares, sugere que o crescimento de grão é fortemente restringido nestes materiais.

O comportamento da recuperação e recristalização de ligas intermetálicas Fe₃Al ou FeAl deformadas é pouco conhecido, apesar de sua importância. Em um dos poucos trabalhos detalhados realizados no Fe₃Al [75], o comportamento da recuperação foi analisado após tratamentos em temperaturas baixas, e vários mecanismos de aniquilação de defeitos, relaxação de tensão e formação de contornos de subgrãos foram identificados. Mais recentemente, Morris e Gunther [76] investigaram a influência da ordenação sobre a recuperação e a recristalização de uma liga Fe-27,9 Al-5Cr-0,1 Zr (at. %). Estes autores verificaram que o estado inicial

de ordem da amostra laminada, não desempenha nenhum papel na recristalização ou recuperação. Em temperaturas elevadas (acima de 700 °C) a recuperação ocorre mais rápido relativamente à recristalização. Em temperaturas mais baixas (menores que 550 °C) onde o processo de recuperação é mais lento, o mecanismo de nucleação de grãos permanece ativado por longos tempos, em contraste com a situação em temperatura elevada onde a nucleação decresce à medida que o crescimento de grão domina a recristalização.

A ausência de crescimento de grão após tratamentos térmicos das quatro ligas em temperaturas superiores a 700 °C, observado neste trabalho, está em concordância com os resultados de Farrel e Munroe [77]. Estes autores, estudando a cinética de crescimento de grão na liga Fe-30Al, verificaram que a cinética de crescimento de grão neste material é extremamente lenta. A partir dos dados experimentais destes autores é possível se verificar que não haverá crescimento de grão na liga Fe-30Al após tratamentos térmicos de uma hora em temperaturas de 900 °C.

O ligeiro aumento inicial da microdureza das amostras laminadas (com e sem cromo), submetidas a tratamento térmico em temperaturas inferiores a 500 °C (figura 4.1), é provavelmente devido à presença da fase $D0_3$. De acordo com o diagrama da figura 2.3, nesta temperatura, as fases previstas em equilíbrio termodinâmico na liga sem cromo são as fases α (desordenada) e a ordenada $D0_3$. Durante o tratamento térmico a 480 °C/1h, do material encruado, pelo menos dois processos competitivos são passíveis de ocorrer: a recuperação, que tende a diminuir a microdureza; e a nucleação e o crescimento da fase $D0_3$ no interior da matriz α encruada, que tende a aumentar a microdureza. De acordo com dados da literatura [78] a adição de cromo em ligas Fe_3Al favorece a estabilidade da fase $D0_3$ em relação à fase B2, elevando a temperatura crítica de transição $D0_3 \rightarrow B2$ de ~550 °C (na liga binária) para temperaturas próximas a 650 °C pela adição de 5 at.% Cr. Diante disto, a estrutura prevista para todas as ligas, inclusive aquelas contendo cromo, quando tratadas em temperaturas inferiores a esta temperatura crítica, contem as fases α e $D0_3$. Para os tratamentos térmicos realizados em temperaturas acima desta T_c (superiores ao “pico” de microdureza), o comportamento da microdureza é comandado basicamente pelos processos de recuperação e recristalização, quaisquer que sejam as fases presentes.

(a)

(b)

(c)

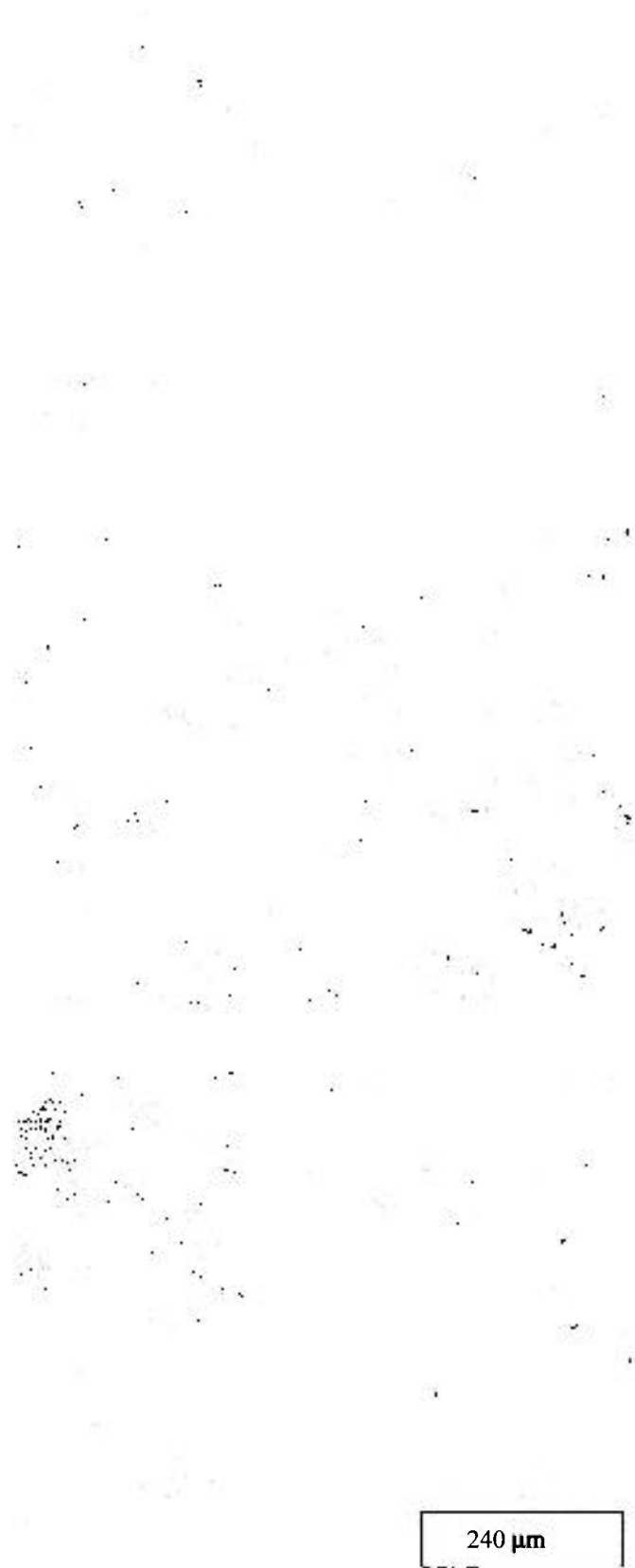
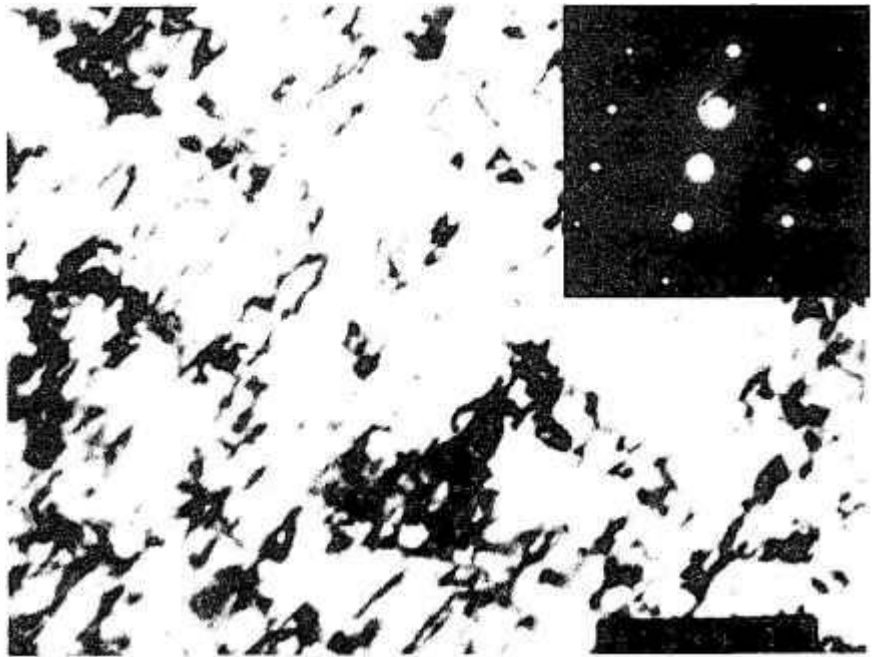
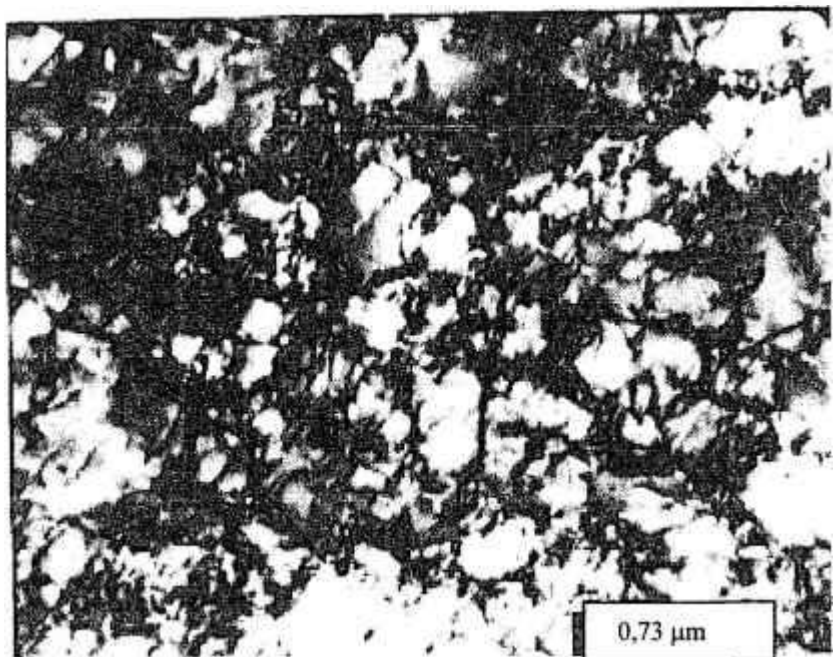


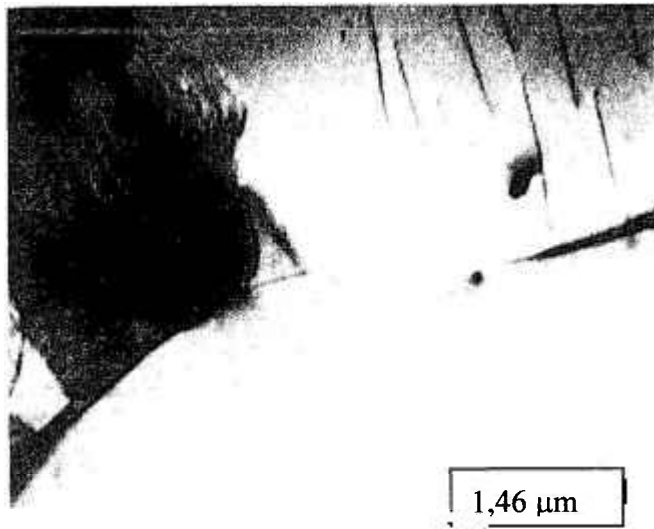
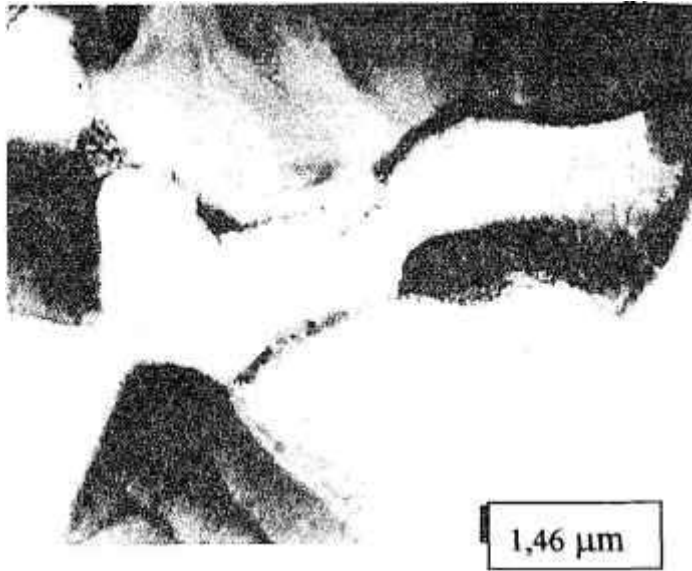
Fig.- 4.2 Micrografias ópticas da liga Fe-24Al-4Cr, nas condições: a).como laminada; b) tratada a 550 °C/1h; c) tratada a 900 °C/1h



(a)



(b)



(c) Fig.-4.3 Superestrutura de discordâncias observada para a liga Fe₂₄Al₄Cr: a) como laminada; b) 550 °C/1h; c) 850 °C/1h.

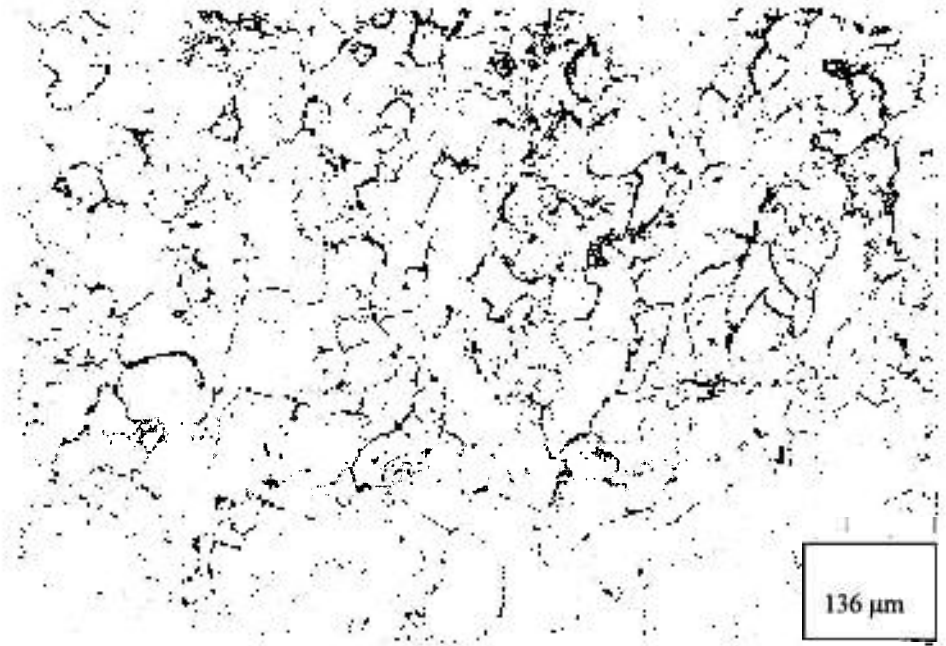
4.2 Efeitos de tratamentos térmicos de uma hora sobre a microestrutura, resistência mecânica e alongamento das ligas investigadas.

No item 4.1 verificou-se que as quatro ligas estão relativamente recristalizadas após tratamentos térmicos de uma hora em temperaturas superiores a 750 °C. Este intervalo de temperaturas, no qual as ligas estão desordenadas (fase α), foi escolhido para a investigação dos efeitos do tratamento térmico sobre a resistência e o alongamento destes materiais. As amostras tratadas na temperatura de 800 °C por uma hora, resfriadas em água (condição que resultou no melhor compromisso entre resistência e ductilidade, como será visto adiante), foram submetidas a um tratamento adicional a 500 °C por nove dias para investigar os efeitos da presença de ordem $D0_3$. No que segue, estes tratamentos térmicos serão referenciados por: TT1 (800 °C/1h – resfriado em água, r. a.) e TT2 (800 °C/1h, r. a. + 500 °C/9d, r. a.).

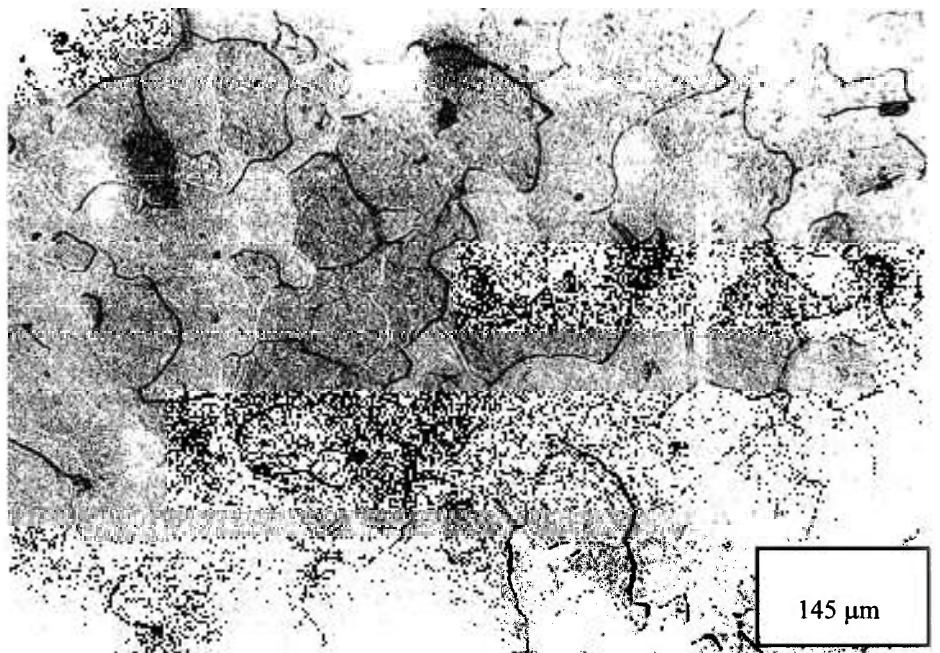
4.2.1 Microestrutura óptica e eletrônica de transmissão

A figura 4.4 mostra microestruturas ópticas típicas de amostras submetidas ao tratamento térmico a 800 °C/1h para as quatro composições. A figura 4.4c mostra uma fotografia para a liga com 4 at.% cromo com luz polarizada, onde se percebe a preferência do ataque por determinadas orientações dos grãos. A amostra com 6 at.% cromo apresentou maior resistência ao ataque metalográfico e os contornos aparecem mal delineados.

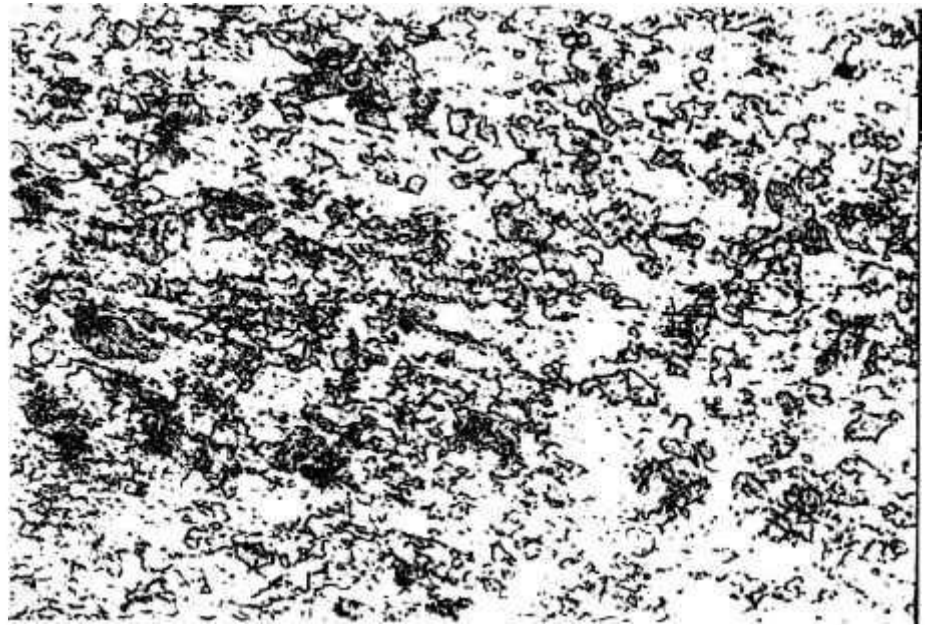
A microestrutura de todas as ligas estudadas quando observadas em microscópio óptico, apresentou variação, no que se refere ao tamanho de grão. Para todas as composições, houve recristalização com tamanho de grão final menor que o inicial após tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 600 °C. O tamanho de grão para as ligas na condição como laminada variou entre 80 μm (Fe₂₄Al₄Cr) e 40 μm (Fe₂₄Al₂Cr). Após o tratamento térmico a 900 °C/1h o tamanho de grão ficou compreendido entre 57 μm (Fe₂₄Al₄Cr) e 20 μm (Fe₂₄Al₂Cr).



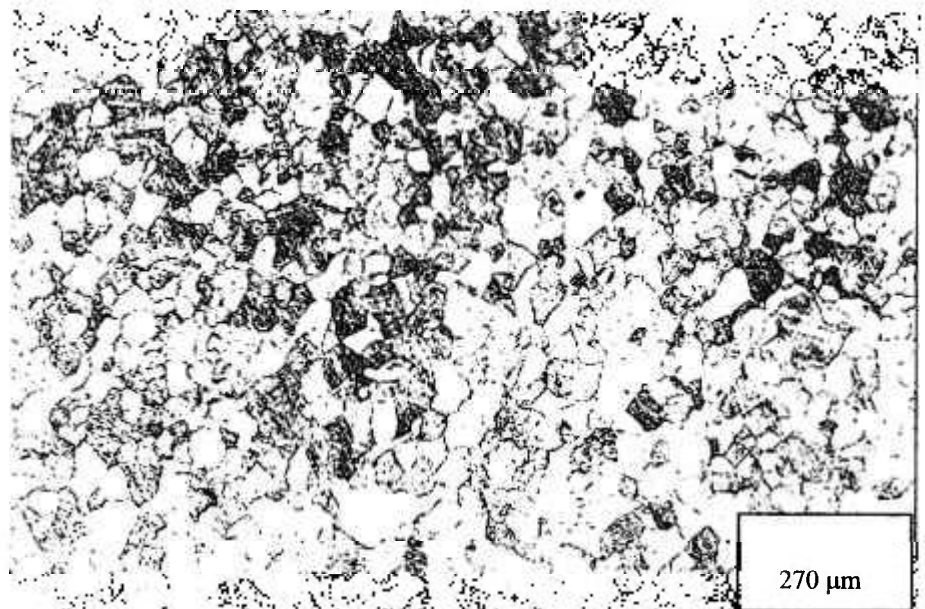
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig- 4.4 Microestrutura óptica típica das quatro composições estudadas, tratamento à 800 °C/1h: (a) 6 at.% Cr; (b) 4 at.% Cr fotografia tirada com luz polarizada; (c) 2 at.% Cr; (d) 0 at.% Cr.

Na figura 4.5 são apresentados a micrografia e o padrão de difração eletrônica ilustrando a microestrutura das liga Fe-24Al após o tratamento térmico TT1. Pode-se observar, através do padrão de difração, que a microestrutura é constituída das fases α , B2 e D0₃. Os espotes (1 1 1) que são provenientes apenas da fase D0₃, são menos intensos não sendo possível a obtenção de imagem de qualquer um dos quatro espotes, indicando que esta fase deva estar presente na matriz, porém, com baixa fração volumétrica e/ou domínios extremamente finos e dispersos. A partir dos espotes (2 0 0), é possível obter-se imagem. Este espote é proveniente das fases B2 e D0₃. Como a fase D0₃, neste caso, não contribui para a formação desta imagem, este só pode ser oriundo de B2, e assim, as fases presentes nesta condição, são α (parte escura) e B2 (parte clara).

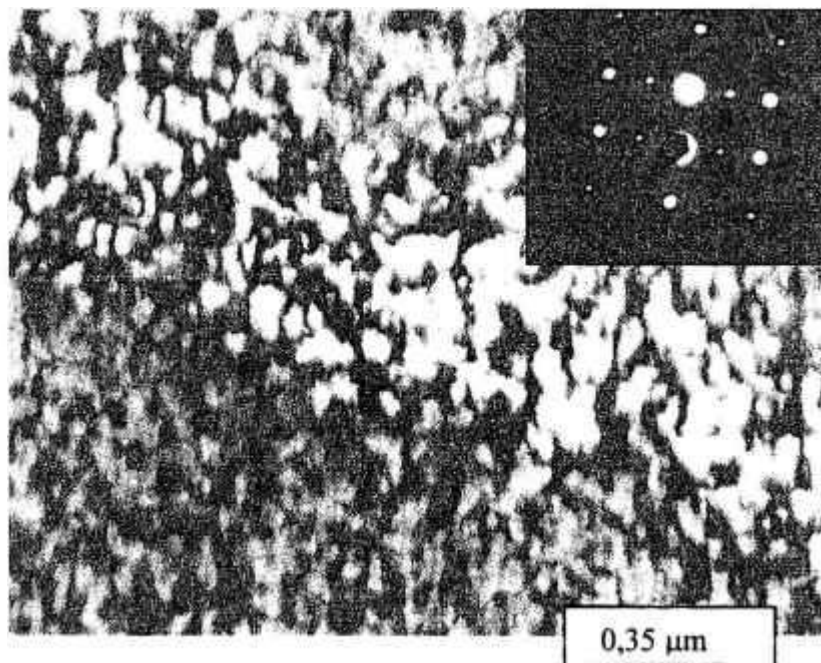


Fig.- 4.5 Micrografia de transmissão em campo escuro obtido com o espote (2 0 0), para a liga Fe-24Al, tratada a 800 °C/1h, resfriada em água, e o padrão de difração.

A presença das fases B2 e D0₃ após tratamento térmico a 800 °C/1h – r. a., somente pode ser explicada pelo ordenamento do material durante o resfriamento.

O aparecimento das fases B2 e D0₃ durante o resfriamento a partir de temperaturas onde a fase α é a fase de equilíbrio, concorda com os resultados obtidos por Fromeyer e colaboradores [79]. Estes autores estudando a liga Fe-26,5 at.% Al, resfriada em água, a partir de temperaturas onde a estrutura determinada pelo diagrama de fases é a α , observaram a presença de B2 com o tamanho do domínio ordenado de 800 nm e também domínios D0₃ com o tamanho da ordem de alguns nanômetros. Estes autores verificaram que, mesmo taxas de resfriamento extremamente elevadas ($\sim 10^5$ K/s), não são suficientes para suprimir a formação da fase D0₃.

Na figura 4.6 são apresentados a micrografia e o padrão de difração da liga Fe₂₄Al₄Cr, que são típicos das ligas contendo cromo, após o tratamento TT1. A adição de cromo, à liga, parece promover a fase D0₃, o que pode ser observado no padrão de difração. Os espotes provenientes apenas da fase D0₃ são intensos e, desta forma, é possível se formar uma imagem, em campo escuro, indicando a presença desta fase. Entretanto, os espotes (2 0 0), são mais intensos, evidenciando também a presença da fase B2. A figura 4.6 é feita com este espote e, em campo escuro, pode-se observar subgrãos contendo no seu interior as estruturas B2 e D0₃ (fase clara) e α (fase escura).

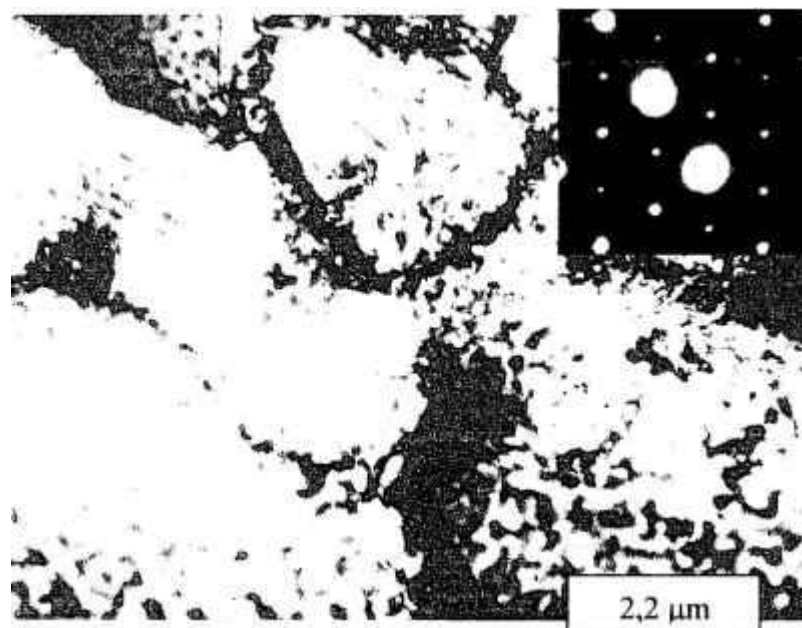


Fig.- 4.6 Micrografia de transmissão da liga Fe₂₄Al₄Cr, após tratamento TT1, típica para todas as ligas com cromo, subgrãos com as fases D0₃, B2 e α .

Na figura 4.7 são apresentados a micrografia de transmissão e o padrão de difração da liga Fe₂₄Al₂Cr, típicos para as quatro composições após tratamentos térmicos a 850 e 900 °C/1h. Pode-se observar que para estas temperaturas de tratamento, e através do microscópio eletrônico de transmissão, não foi possível observar a presença da fase D0₃. A fase B2, por outro lado, pode ser vista de maneira difusa. Este fato provavelmente ocorre, devido as temperaturas de tratamento serem mais elevadas. O aprofundamento deste ponto requer um conhecimento mais detalhado sobre o diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Al-Cr, nesta região de temperatura e composição. Entretanto, estes dados ainda estão por serem coletados.

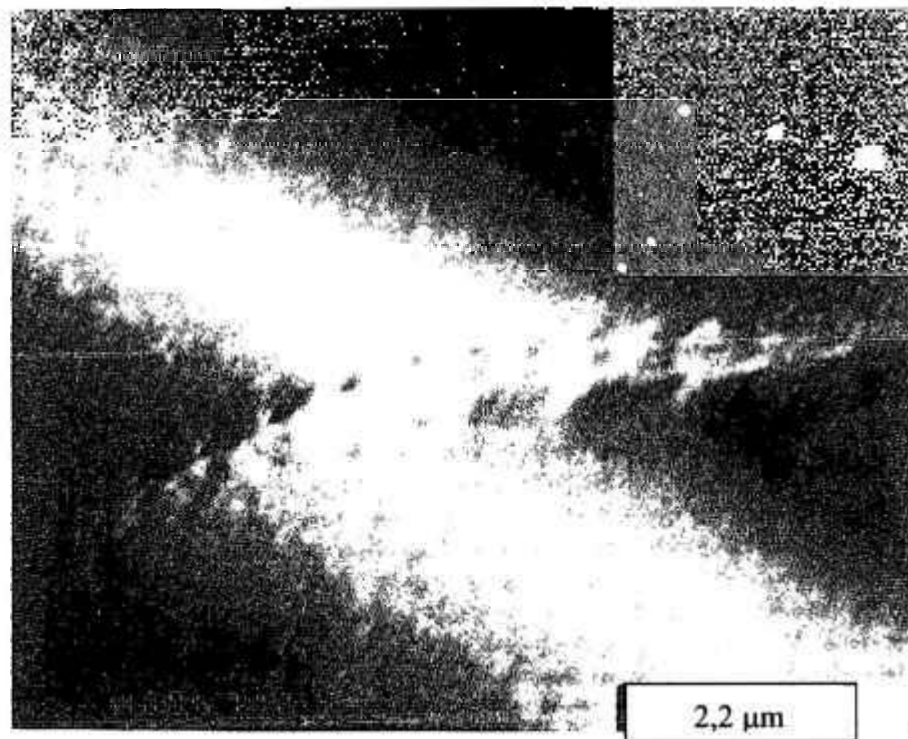


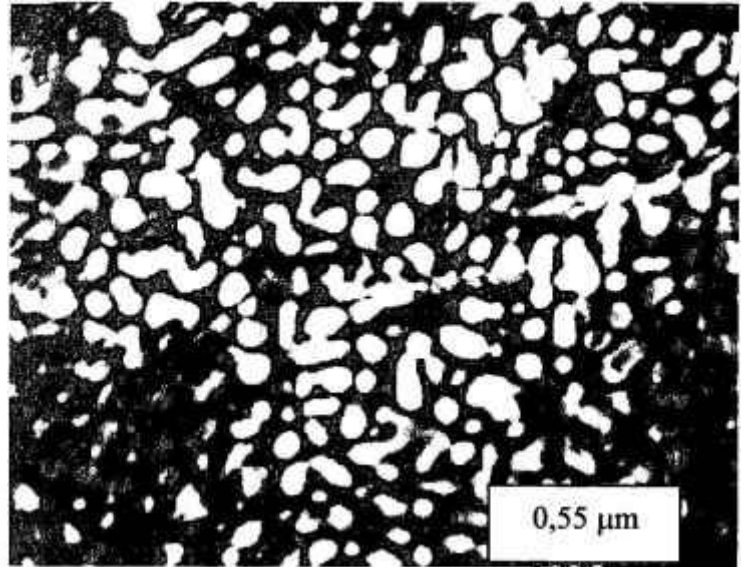
Fig.- 4.7 Micrografia eletrônica da liga Fe₂₄Al₂Cr, apresentando estrutura α + B2, porém predominantemente α .

Na figura 4.8 são apresentadas micrografias eletrônicas obtidas após o tratamento TT2, para as quatro ligas investigadas. O padrão de difração observado em todas as amostras, figura 4.8a, evidencia a presença das fases α e $D0_3$. As micrografias obtidas em campo escuro, utilizando o espote (1 1 1) da fase $D0_3$, fig 4.8b-e mostram a presença da fase α (fase escura) e da fase $D0_3$ (fase clara). Com o aumento do teor de cromo na liga ocorre uma mudança na morfologia da fase $D0_3$ [de globular (zero e 2 at.%) para vermicular (4 e 6 at.%)].

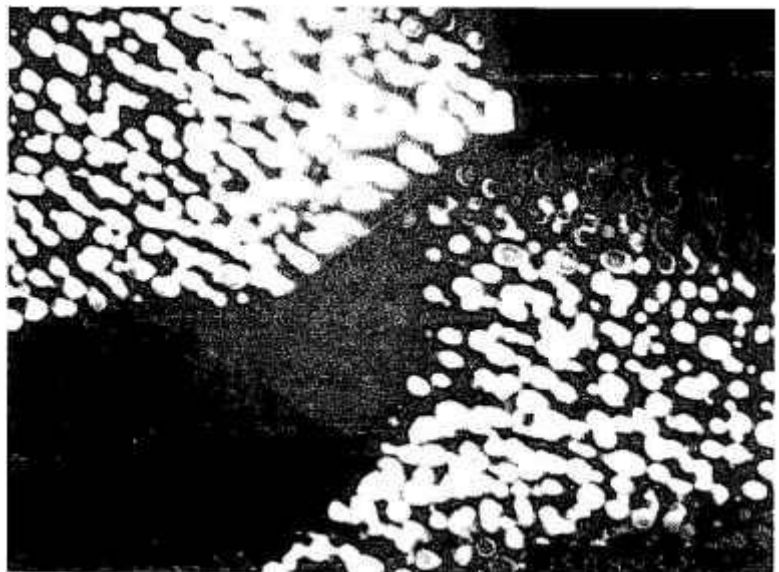
A fração em volume (f_v) da fase $D0_3$ cresce de $f_v = 35 \%$ na liga binária para valores de $f_v = 54 \%$ para 2 % Cr, $f_v = 70 \%$ para 4 % Cr e $f_v = 90 \%$ para a liga contendo 6 % Cr.

(a)

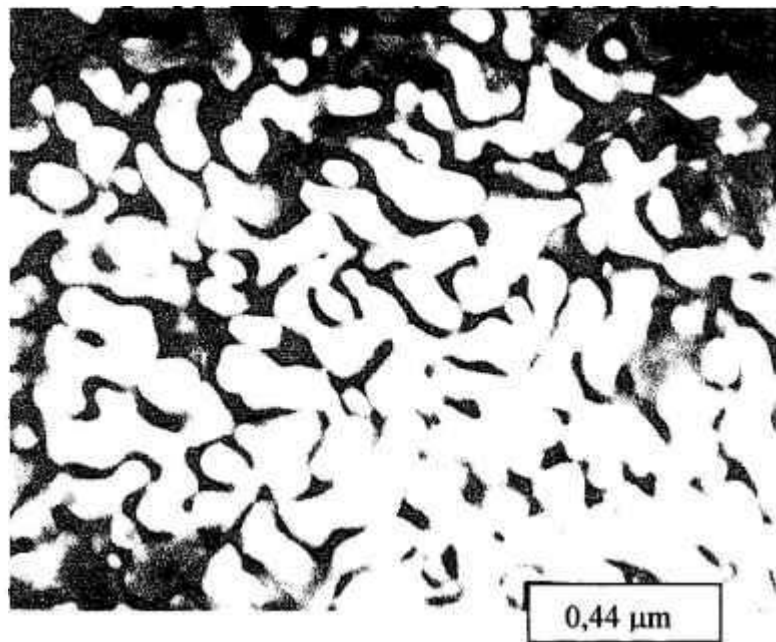




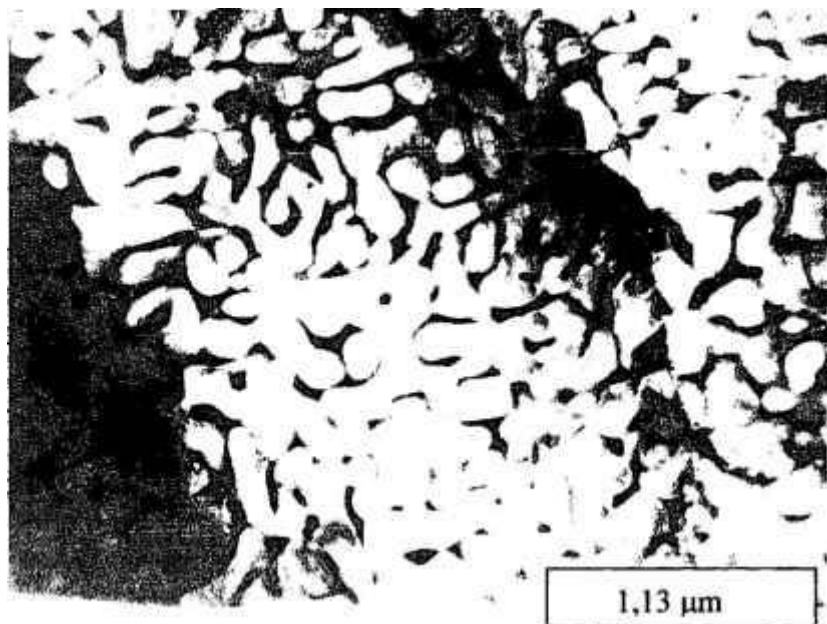
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig-4.8 Micrografias eletrônicas das amostras tratadas TT2 (800 °C/1h, r. a. + 500 °C/9d, r. a.): a) padrão de difração típico; b) Fe₂₄Al; c) Fe₂₄Al₂Cr; d) Fe₂₄Al₄Cr; e) Fe₂₄Al₆Cr.

4.2.2 Ensaio Mecânicos

De um modo geral, para todas as composições investigadas, as curvas tensão-deformação apresentaram o comportamento clássico observado para a maioria dos materiais metálicos, isto é, uma região elástica, na qual a deformação cresce linearmente com a tensão, e uma região plástica, na qual ocorre o encruamento do material. Em todas as ligas, para todas as condições de tratamento térmico utilizadas, a transição entre a zona elástica e a zona plástica foi contínua, não se observando, em nenhum caso a presença de pontos de escoamento.

4.2.2.1 Módulo de Elasticidade E – (Módulo de Young)

O módulo de Young a temperatura ambiente foi determinado a partir das curvas tensão-deformação obtidas no ensaio de tração. A deformação foi medida com um extensômetro preso ao corpo de prova (comprimento útil do extensômetro = 25 mm). Na tabela 4.2 estão apresentados os resultados obtidos para as quatro composições investigadas. A título de comparação estão incluídos na tabela os valores do módulo de Young citado na literatura para o FeAl (B2) e o valor calculado a partir do módulo de cisalhamento do Fe₃Al [80].

Tabela 4.2 Módulo de elasticidade de Young determinado a partir dos ensaios mecânicos

Liga	Fe-24Al	Fe24Al2Cr	Fe24Al 4Cr	Fe24Al6Cr	Fe25Al	Fe50Al
E (GPa)	159	110	139	124	139 #	261 *

calculado

* referência [80]

Os valores do módulo de Young para as quatro ligas, obtidos a partir das curvas tensão-deformação resultante dos ensaios de tração, não são suficientemente precisos para permitir verificar qualquer efeito do teor de cromo presente na liga. Entretanto, a média dos valores obtidos para as quatro ligas, $\bar{E} = (133 \pm 21)$ GPa, compara-se muito bem com o valor calculado para a liga Fe-25Al, a partir de dados disponíveis na literatura, como pode ser visto no que segue.

Cálculo do módulo de Young a partir do valor do módulo de cisalhamento

O cálculo do módulo de Young para a liga Fe₃Al foi feito utilizando-se a aproximação de Voigt e os valores das constantes elásticas obtidos a partir do trabalho de Nakamura [80].

De acordo com a aproximação de Voigt, o módulo de elasticidade de Young é dado por :

$$E = (9 \cdot K_V G) / (3K_V + G) \quad [4.1]$$

Com

$$K_V = (1 / 9)(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + (2/9)(c_{12} + c_{13} + c_{23}) \quad [4.2]$$

Onde

K_V = constante de Voigt

E = módulo de Elasticidade de Young

G = módulo de cisalhamento (*shear modulus*) = 52 GPa (Fe₃Al) [92]

C_{ij} = constantes elásticas do monocristal, [80] para o Fe₃Al

$$c_{11} = 171,0 \text{ GPa}$$

$$c_{22} = c_{33} = c_{11}$$

$$c_{44} = 131,7 \text{ GPa}$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66}$$

$$c_{12} = 130,6 \text{ GPa}$$

$$c_{12} = c_{23} = c_{13}$$

$$K_V = 1/3 (171,0) + 2/3 (130,6) = 144,067$$

$$K_V = 144,067 \text{ GPa}$$

$$E = (9 \cdot K_V G) / (3K_V + G)$$

$$G (D0_3) = 52 \text{ GPa}$$

$$E = (9 \times 144,067 \times 52) / (3 \times 144,067 + 52)$$

$$E = 139 \text{ GPa} \#$$

4.2.2.2 Coeficientes de Encruamento e de Resistência

A deformação real total de um corpo de prova de um determinado material, ε , num ensaio de tração, pode ser decomposta em duas componentes, a deformação real elástica, ε^E , e a deformação real plástica, ε^P , segundo a equação:

$$\varepsilon = \varepsilon^E + \varepsilon^P = (\sigma / E) + \varepsilon^P \quad [4.3]$$

onde: E é o módulo de Young, e σ é a tensão real aplicada ao material.

De um modo geral, na maioria dos metais puros e ligas metálicas, uma relação de potência existe entre a deformação real plástica e a tensão real, dada pela equação de Ramberg-Osgood:

$$\sigma = K.(\varepsilon^P)^n \quad [4.4]$$

onde K é o coeficiente de resistência (*strength coefficient*) e n é o coeficiente de encruamento (*strain hardening coefficient*), usualmente também chamados de parâmetros de Ramberg-Osgood.

Os coeficientes n e K podem ser determinados a partir da análise da parte correspondente ao regime plástico da curva tensão-deformação, obtida em um ensaio de tração. Um gráfico de $\ln \sigma$ X $\ln \varepsilon^P$ resulta em uma reta, da qual os coeficientes podem ser obtidos.

No gráfico da figura 4.9, está apresentada a curva de $\ln \sigma$ X $\ln \varepsilon^P$, para a liga Fe24Al2Cr, após o tratamento térmico TT1 (800 °C/1h). Os pontos da curva \ln [tensão real] vs \ln [deformação real] podem ser aproximados por pontos de uma reta, $y = A + Bx$, com $A = 4,54$ e $B = 0,063$ e com o valor de fator de ajuste $R = 0,99$. Na tabela 4.3 estão apresentados os valores dos coeficientes de resistência e de encruamento obtidos experimentalmente.

Tabela 4.3 Valores dos coeficientes de encruamento, n , e resistência, K , obtidos para 3 das ligas investigadas, após o tratamento TT1.

	Coef.	Liga		
		Fe24Al2Cr	Fe24Al4Cr	Fe24Al6Cr
TT1	n	0,063	0,074	0,107
	K	926	872	1010

Na tabela 4.4 são apresentados valores típicos dos parâmetros de Ramberg-Osgood para uma série de materiais estruturais.

Tabela 4.4 Valores dos parâmetros de Ramberg-Osgood para vários materiais estruturais [91].

Material	n	K (MPa)
Al 1145 – H16	0,042-0,056	126
AISI 950X, BHN = 124	0,22	117
AISI 950X, BHN = 187	0,10	116
AISI 1045, BHN = 500	0,04	2351
Aço SAE 4340	0,15	641
Cobre, recozido	0,54	320
Inconel X	0,12	1855

Os valores de n e K obtidos neste trabalho para as ligas intermetálicas Fe_3Al contendo diferentes teores de cromo, evidenciam:

- A adição de cromo eleva o coeficiente de encruamento n ;
- A adição de cromo eleva o coeficiente de resistência K .

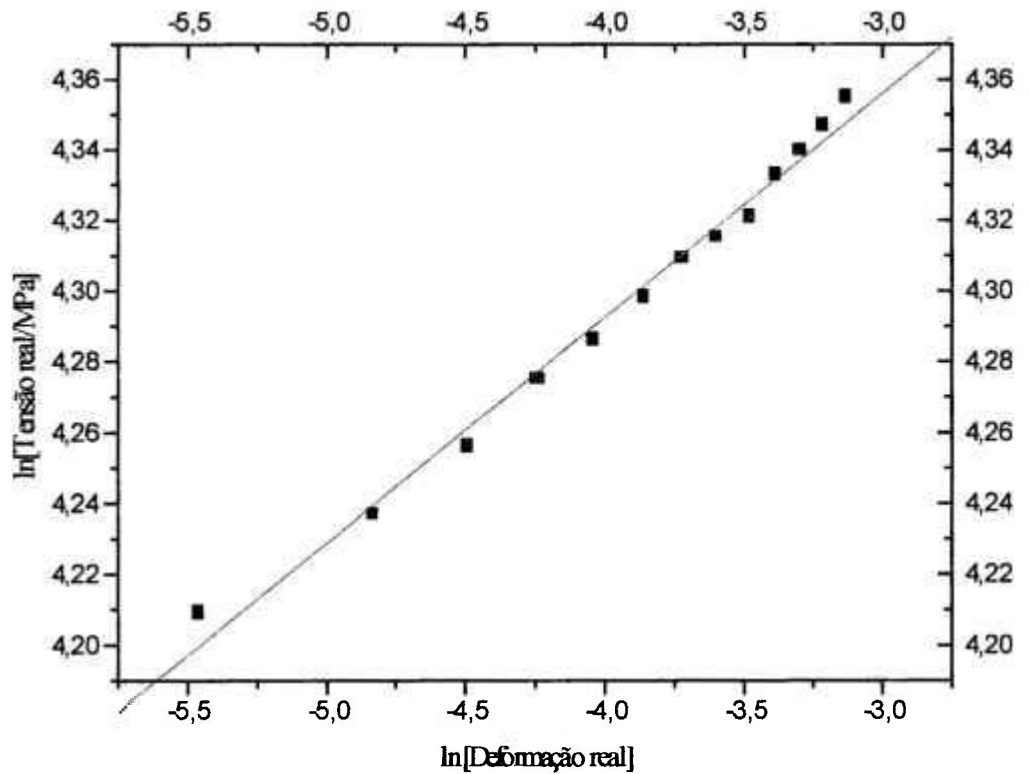


Fig – 4.9 Gráfico da tensão real como função da deformação real, para a liga Fe24Al2Cr após o tratamento TT1.

4.2.2.3 Limite de Escoamento e Alongamento

Nas tabelas 4.5 e 4.6 estão apresentados os resultados de limite de escoamento e alongamento, obtidos nos ensaios de tração ao ar e em temperatura ambiente, para as ligas investigadas, nas condições como laminada e após tratamentos térmicos de uma hora nas temperaturas de 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C. Estão incluídos também os resultados para as quatro composições após os tratamentos a 800 °C/1h + 500 °C/9d (TT2).

Tabela 4.5 Valores de limite de escoamento dos materiais estudados neste trabalho.

at.% de cromo	Limite de Escoamento ($\sigma_{0,2}$) (MPa)			
	zero	2	4	6
condição				
c. laminada	832 ± 23	840 ± 23	853 ± 24	945 ± 26
750°C/1h	650 ± 18	660 ± 18	550 ± 15	590 ± 16
800°C/1h	646 ± 18	641 ± 18	525 ± 15	550 ± 15
850°C/1h	600 ± 17	630 ± 18	500 ± 14	530 ± 15
900°C/1h	600 ± 17	610 ± 17	495 ± 14	465 ± 13
800°C/1h + 500°C/9d	772 ± 22	736 ± 21	604 ± 17	608 ± 17

Tabela 4.6 Valores de alongamento obtidos em ensaios de tração a temperatura ambiente para as ligas objeto de estudo deste trabalho.

at.% de cromo	Valores de Alongamento (%)			
	zero	2	4	6
condição				
c. laminada	2,4	2,4	1,6	1,1
750°C/1h	4,0	6,2	3,0	2,4
800°C/1h	6,2	7,8	3,3	5,2
850°C/1h	1,5	4,9	2,4	4,1
900°C/1h	2,3	1,9	3,2	2,1
800°C/1h + 500°C/9d	3,8	4,6	2,2	0,8

Os resultados apresentados na tabela 4.5 são utilizados no gráfico da figura 4.10, onde os valores de limite de escoamento estão plotados como função do teor de cromo na liga, para as condições como laminado e submetido a vários tratamentos térmicos.

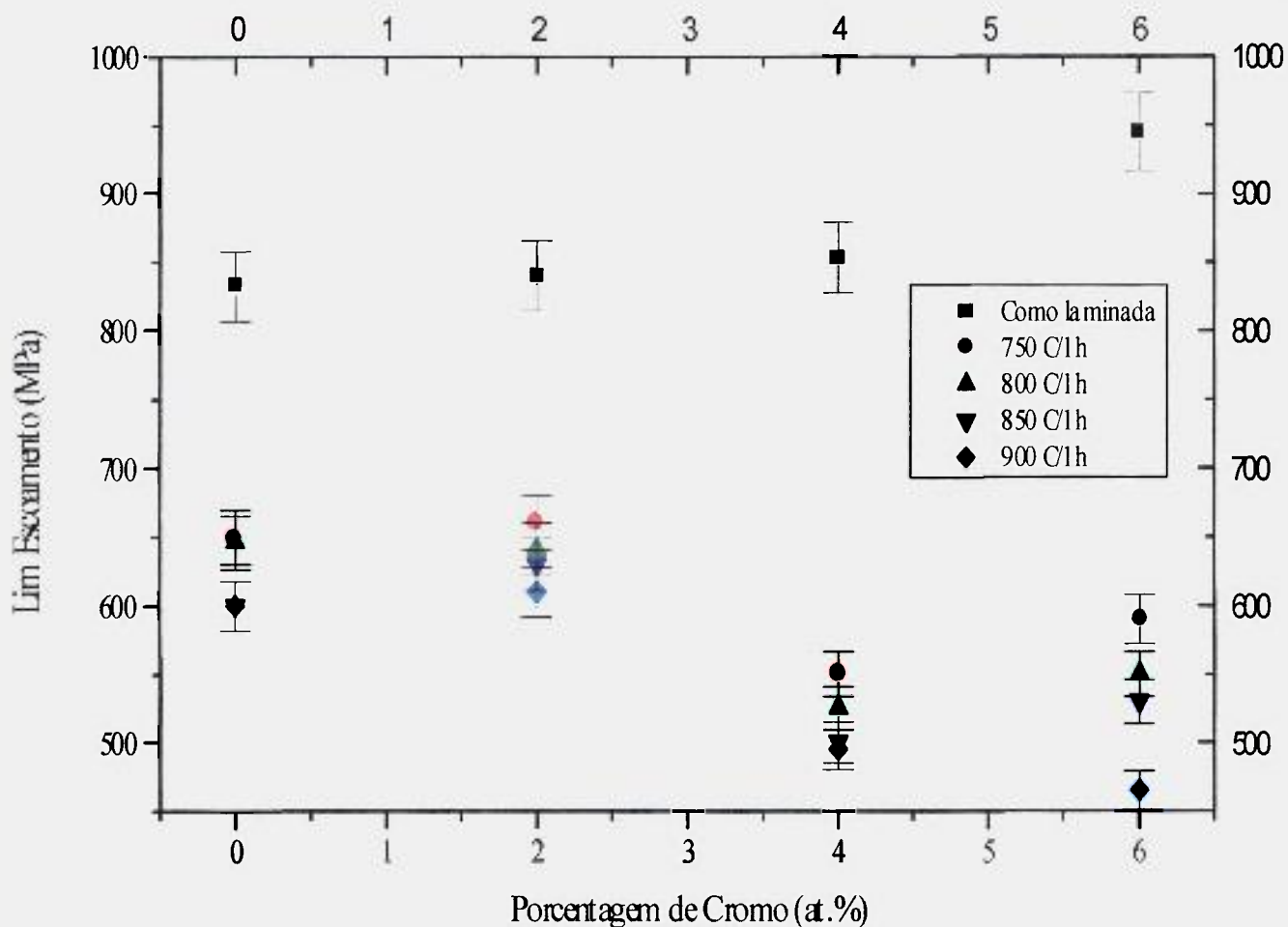


Fig- 4.10 Efeito do teor de cromo e da temperatura de tratamento térmico no limite de escoamento.

A análise dos resultados apresentados na figura 4.10 permite observar:

- a condição como laminada é aquela que apresenta os valores mais elevados do limite de escoamento, para todas as composições investigadas;
- os tratamentos térmicos de uma hora provocam uma sensível redução no limite de escoamento de todas as ligas. Essa redução é tanto maior quanto maior for a temperatura de tratamento térmico, provavelmente devido ao material se encontrar em um estágio mais avançado de recuperação e recristalização decorrente do aumento da temperatura. Este resultado concorda com o descrito por Sanders e colaboradores [82], que estudaram a liga Fe₂₈Al₅Cr. Estes autores conduziram tratamentos térmicos de uma hora na faixa de temperaturas compreendidas entre 700 e 900 °C, e a microestrutura desenvolvida foi caracterizada como sendo B2 imperfeita. Os materiais assim tratados foram submetidos a ensaios de tração ao ar e em temperatura ambiente. Os valores do limite de escoamento encontrados também diminuem com o aumento da temperatura de tratamento;

- o aumento no teor de cromo presente na liga provoca um ligeiro aumento no limite de escoamento e na microdureza das ligas como laminadas. Na condição como laminada a fase presente, observada via MET, foi α , para as quatro composições estudadas. Pode-se observar esta fase como se fosse a ferrita com alumínio dissolvido na matriz. O efeito de adições de cromo em aços onde a fase presente é a ferrita, assim como no ferro puro, promove um aumento na resistência/dureza destes materiais [83]. Assim, o aumento nos valores de dureza e de limite de escoamento das ligas Fe-Al contendo cromo, na condição como laminada, pode ser possivelmente explicado como sendo devido ao processo de endurecimento por solução sólida do cromo na matriz ccc;

- o aumento do teor de cromo, nas ligas que sofreram tratamento térmico, provoca uma suave redução no limite de escoamento para todas as temperaturas de tratamento;

- os valores obtidos de limite de escoamento para a liga sem cromo, do presente trabalho, concordam muito bem com aqueles descritos na literatura, como pode ser observado dos dados compilados por Vedula [84] apresentados na figura 4.11.

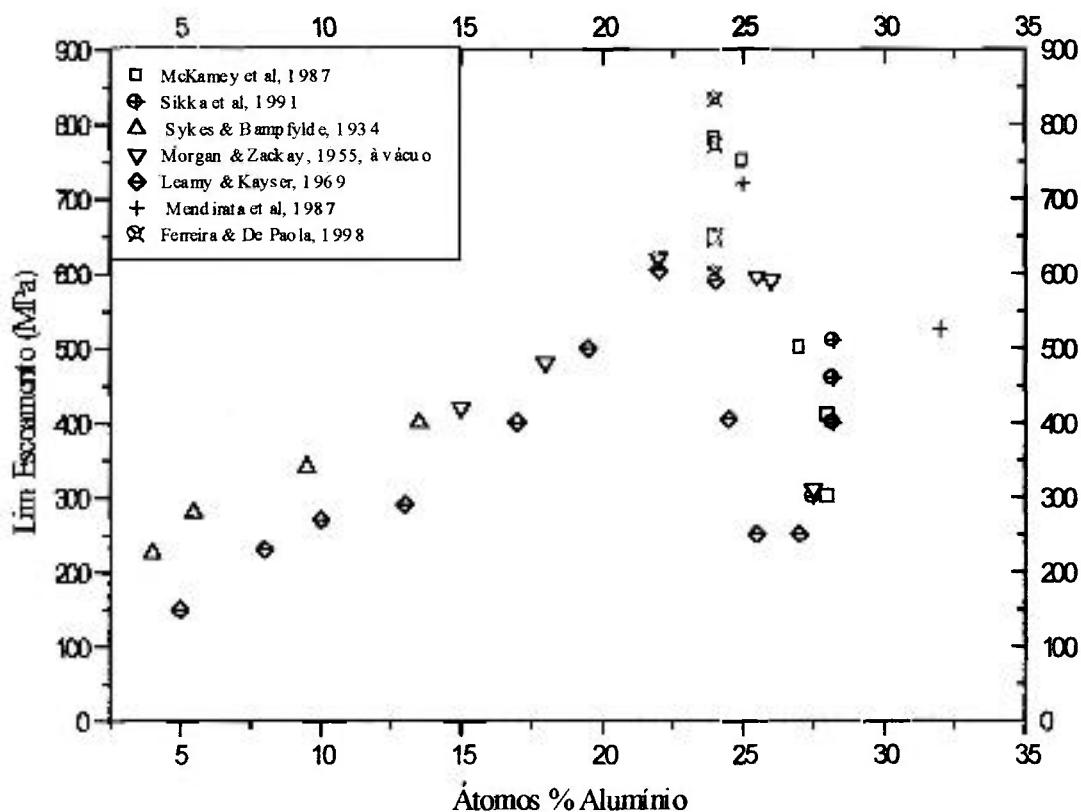


Fig – 4.11 Limite de escoamento a temperatura ambiente como função do teor de alumínio.

O gráfico da figura 4.12 apresenta a variação do alongamento, obtido nos ensaios de tração a temperatura ambiente, como função do teor de cromo na liga, para as várias temperaturas de tratamentos térmico empregadas. A análise deste gráfico evidencia que:

- as ligas como laminadas apresentam a menor ductilidade, para todas as composições;

- de um modo geral, os tratamentos térmicos resultam em melhoria da ductilidade das ligas. O tratamento a 800 °C/1h é o que promove os maiores valores de alongamento para todas as ligas investigadas;

- para todas as condições de tratamento térmico, a liga contendo 2 at.% de cromo é a que apresenta os maiores valores de alongamento.

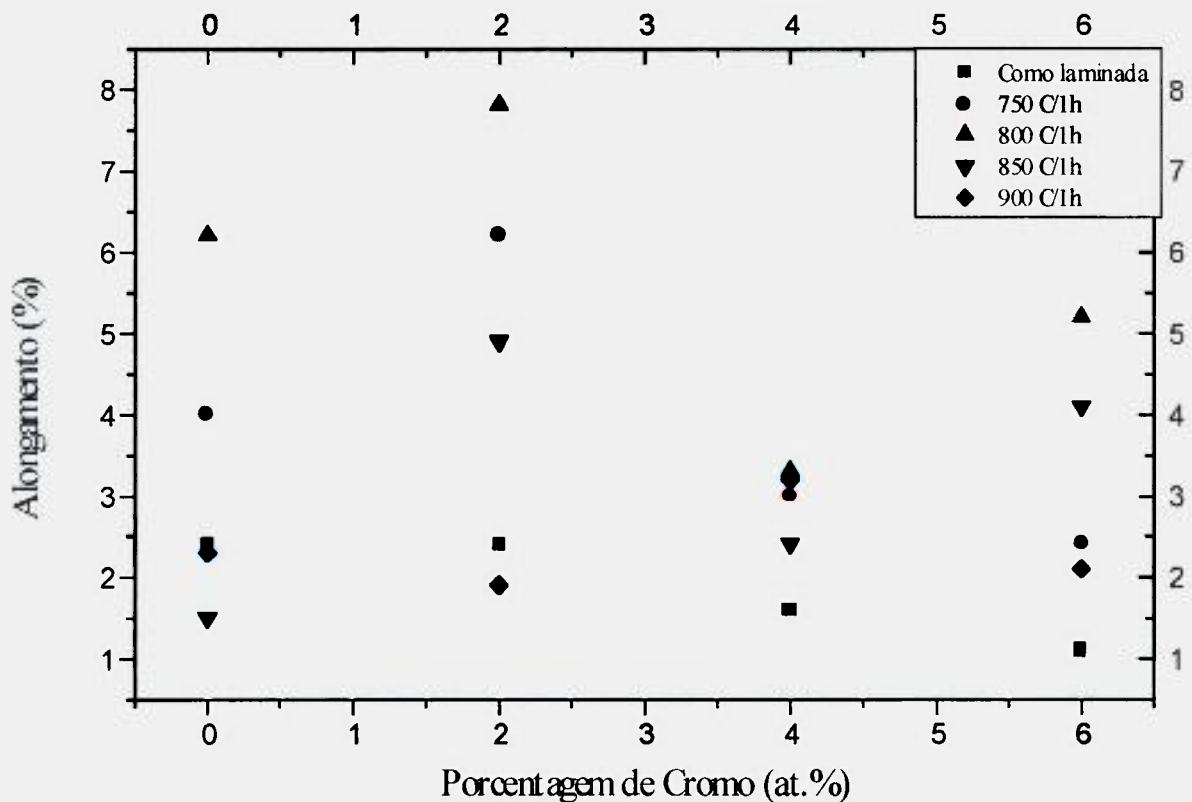


Fig- 4.12 Efeito do teor de cromo e da temperatura de tratamento térmico no alongamento

Como o tratamento térmico a 800 °C/1h resultou na situação de melhor ductilidade, esta condição foi utilizada para verificar os efeitos de um tratamento térmico prolongado em temperaturas onde as fases ($\alpha + D0_3$) coexistem em equilíbrio termodinâmico. Assim, as ligas foram inicialmente submetidas ao tratamento (TT1). Após o resfriamento rápido a temperatura ambiente, as ligas foram aquecidas a 500 °C e mantidas nesta temperatura por um período de 9 dias. Admite-se que este longo tempo tenha sido suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. Os resultados dos ensaios de tração das ligas assim tratadas, estão incluídos nas tabelas 4.5 e 4.6.

Nas figuras 4.13 e 4.14 os resultados de limite de escoamento e de alongamento das várias ligas são apresentados como função do teor de cromo, para as condições como laminado, TT1 e TT2, respectivamente.

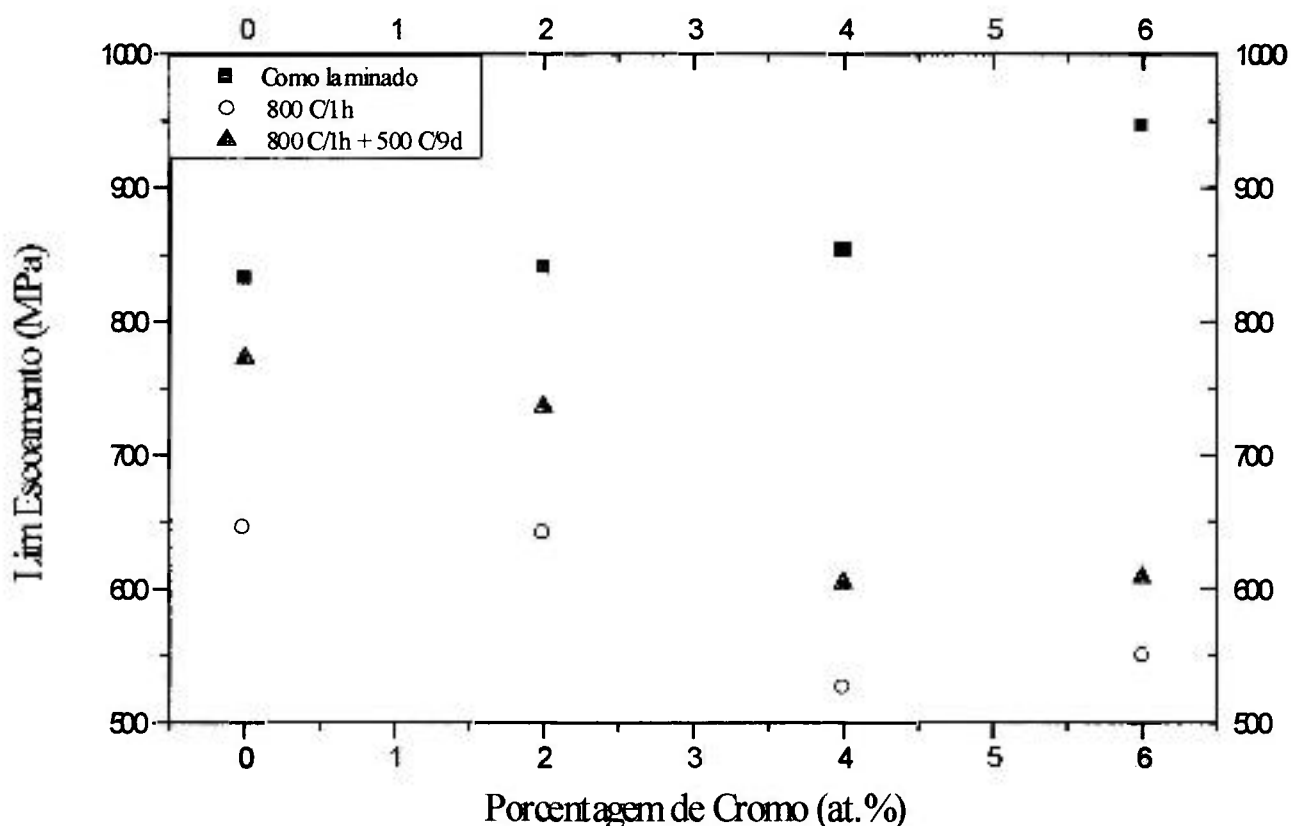


Fig- 4.13 Variação do limite de escoamento em função da porcentagem de cromo, para duas das condições de tratamento térmico investigadas, TT1 : 800 °C/1h, TT2 : 800 °C/1h + 500 °C/9d, e para a situação como laminado.

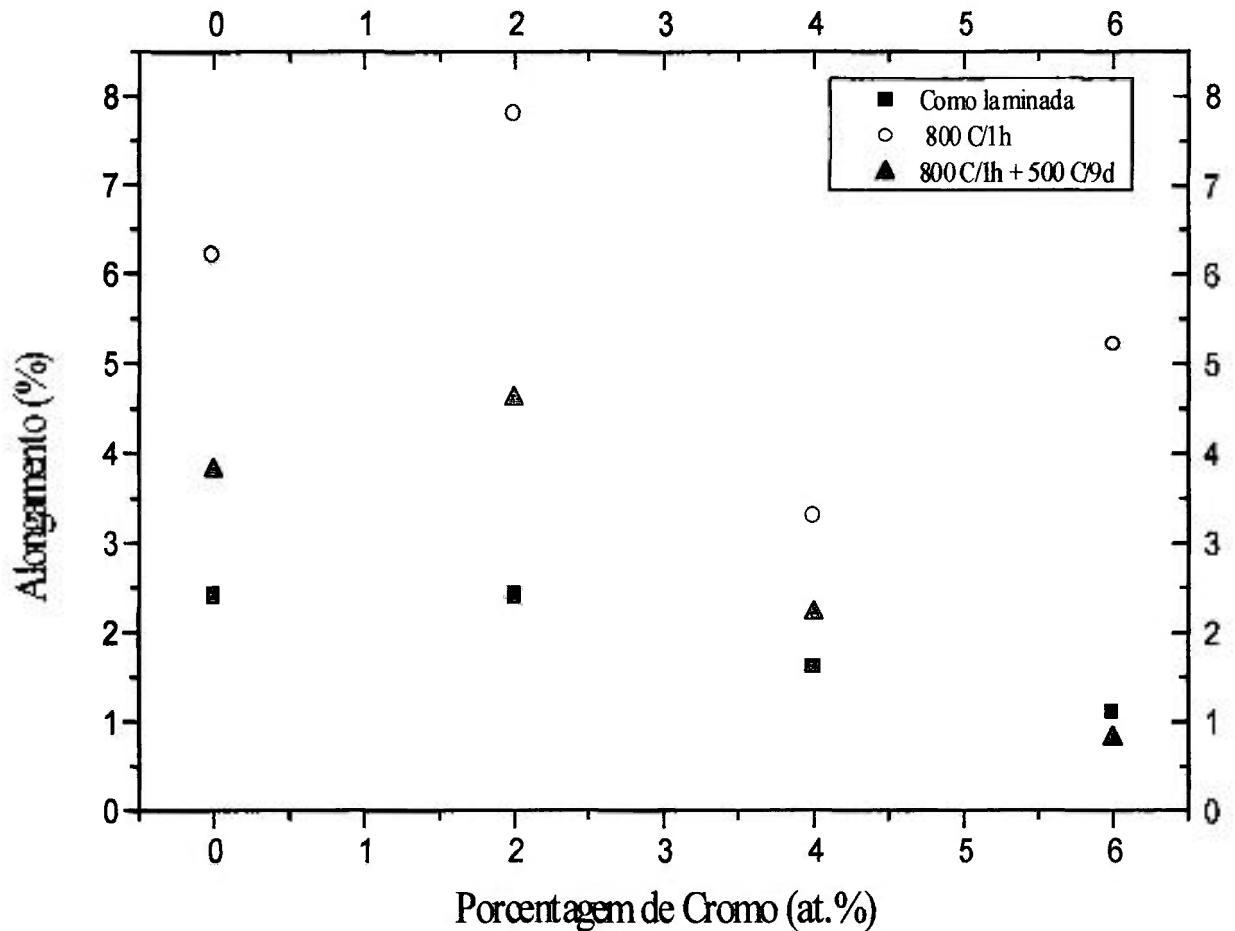


Fig -4.14 Variação do alongamento como função da porcentagem de cromo, para duas das condições de tratamento térmico investigadas, TT1 : 800 °C/1h, TT2 : 800 °C/1h + 500 °C/9d e para a situação como laminada.

A análise dos resultados contidos nas figuras 4.13 e 4.14 permite verificar que:

- a liga com 2 at.% Cr apresenta, para as condições de tratamento térmico, os maiores valores de ductilidade dentre as composições estudadas. McKamey e colaboradores [60], estudaram a liga Fe28Al com teores de 2, 4 e 6 at.% Cr, observaram que a adição de 2 % de cromo promove o maior valor de ductilidade também nestas ligas;

- os maiores valores de alongamento aparecem para o tratamento TT1, para todas as composições investigadas;

- o tratamento TT2 provoca um aumento nos valores de limite de escoamento das ligas, quando comparados com os resultados do tratamento TT1. A elevação dos valores de limite de escoamento para as ligas tratadas

com TT2, concorda com aqueles descritos no ensaio de microdureza, mostrados figura 4.1;

- os valores de alongamento, para todas as composições, após TT2 diminuem, quando comparados aos de TT1, provavelmente devido ao aumento da resistência;
- o limite de escoamento na condição TT2, também diminui com o aumento do teor de cromo na liga;

Deve-se mencionar que, os valores de limite de escoamento (~ 780 MPa) e de ductilidade (~ 1,5 %) obtidos para a liga Fe24Al neste trabalho, após o tratamento térmico TT2, concordam muito bem com os valores reportados por McKamey [59] como pode ser visto na figura 2.5.

Uma explicação tentativa para a diminuição do limite de escoamento com o aumento do teor de cromo após o tratamento térmico TT2, observada no presente trabalho pode ser sugerida a partir de uma análise do movimento de discordâncias na estrutura $\alpha + D0_3$ presente nas ligas nesta condição.

Três possíveis mecanismos de deformação podem ser considerados: o mecanismo de Orowan, o mecanismo de cisalhamento de partículas e o mecanismo de escorregamento cruzado.

a) Mecanismo de Orowan.

Neste caso, uma discordância unitária na fase desordenada, com vetor de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{4} \langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$, se curva e ultrapassa a “partícula” da fase ordenada $D0_3$.

Quando “partículas” da fase ordenada de tamanho ϕ , estão presentes em uma matriz desordenada, separadas por um canal de largura λ , a tensão de Orowan σ_{OR} necessária para curvar a discordância e fazê-la passar por entre duas “partículas” ordenadas através dos canais desordenados pode ser calculada pela equação de Orowan:

$$\sigma_{OR} = m \left(\mu b / 2\pi\lambda \right) \ln (\phi / 2b)$$

onde :

m : fator de Taylor;

μ : módulo de cisalhamento;

b : vetor de Burgers.

A largura do canal (λ), pode ser medida por MET diretamente das micrografias. Se a fração volumétrica (f_V) da fase ordenada for pequena:

$$\lambda = 0,71 \phi \sqrt{f v}$$

$$\phi = 1/\sqrt{N_s}$$

onde N_s : é o número de partículas por unidade de superfície do plano de cisalhamento.

Analisando esta equação para a liga Fe₂₄Al, temos:

$$\lambda = 50 \text{ nm,}$$

$$\phi = 680 \text{ nm,}$$

$$\mu = 52 \text{ GPa}$$

A tensão de Orowan calculada para as condições deste trabalho é de 1,07 GPa, acima portanto dos valores obtidos nos ensaios, que foram da ordem de MPa. Resultados semelhantes foram obtidos por Morris e Gunther [73] investigando a liga Fe_{22,7}Al submetida a vários tratamentos térmicos em temperaturas compreendidas entre 300 e 550 °C.

Em outras palavras, o mecanismo de Orowan não explica os resultados experimentais.

b) Mecanismo de cisalhamento.

Neste caso dois processos podem ser considerados [73]:

- uma discordância unitária (perfeita) presente na fase desordenada α (ccc), com vetor de Burgers $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$, cisalha a “partícula” ordenada D0₃.
- um par de discordâncias parciais $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$ acopladas cisalha a “partícula” ordenada.

Para os dois últimos casos considerados de movimentação de discordâncias, isto é, uma discordância unitária e par de discordâncias, as tensões para o cisalhamento da “partícula” ordenada podem ser definidas pelas equações:

$$\text{unitária } \sigma_I = (m/b) f \gamma_I S_I^2$$

$$\text{par } \sigma_{II} = (m/2b) f \gamma_{II} S_{II}^2$$

onde:

m : fator de Taylor;

γ_I : energia de contorno antifase no estado totalmente ordenado das falhas produzidas pela discordância unitária;

γ_{II} : energia de contorno antifase, no estado totalmente ordenado, das falhas produzidas pelo par de discordâncias;

S_I : grau de ordem B2 do material ordenado;

S_{II} : grau de ordem D0₃ do material ordenado;

f : fração volumétrica do material ordenado.

Como resultado do tratamento térmico TT2, realizado a 500 °C/9d verificou-se que a estrutura presente nas ligas contém as fases desordenada α e a ordenada $D0_3$.

Por outro lado, uma adição de 4 % de cromo na liga binária provoca:

- um aumento na fração volumétrica da fase $D0_3$, de 35 % para 70 % (este trabalho);
- um aumento na temperatura de transição de 500 °C para valores próximos a 650 °C [78]. Como a transição $D0_3 \rightarrow B2$ é uma transição de 2ª ordem, isto é, o parâmetro de ordem S decresce continuamente para zero na temperatura T_c , o grau de ordem presente em equilíbrio termodinâmico a uma dada temperatura numa liga contendo cromo é esperado ser maior do que o grau de ordem na liga sem cromo;
- uma redução de 50 % na energia de contorno antifase γ [61].

Analisando um caso, mecanismo II, para o presente trabalho (raciocínio idêntico para o mecanismo I, σ_1). Sendo definidos os seguintes parâmetros:

σ_0 : tensão de cisalhamento para a liga binária;

σ_4 : tensão de cisalhamento para a liga Fe24Al4Cr;

f_0 : fração volumétrica de $D0_3$ para a liga binária;

f_4 : fração volumétrica de $D0_3$ para a liga Fe24Al4Cr;

γ_{II}^0 : energia de contorno antifase no estado totalmente ordenado das falhas produzidas pela discordância unitária, para a liga binária;

γ_{II}^4 : energia de contorno antifase no estado totalmente ordenado das falhas produzidas pela discordância unitária, para a liga Fe24Al4Cr;

S_{II}^0 : grau de ordem $D0_3$ do material ordenado, para a liga binária;

S_{II}^4 : grau de ordem $D0_3$ do material ordenado, para a liga Fe24Al4Cr;

Dividindo-se σ_0/σ_4 obtem-se:

$$(\sigma_0/\sigma_4) = (f_0 / f_4) (\gamma_{II}^0 / \gamma_{II}^4) (S_{II}^0 / S_{II}^4)^2$$

utilizando-se os dados apresentados,

$$(\sigma_0/\sigma_4) = (0,35/0,70) (2/1) (S_{II}^0 / S_{II}^4)^2$$

Como o termo $(S_{II}^0 / S_{II}^4)^2$ é menor do que um, e a razão entre as tensões, (σ_0/σ_4) , é maior do que a unidade (valores deste trabalho), a igualdade não se apresenta. Assim, o mecanismo de cisalhamento de

partículas não descreve a movimentação das discordâncias para o presente estudo.

c) Escorregamento cruzado (“*cross slip*”).

Uma outra abordagem para descrever como se processa a movimentação das discordâncias no sistema Fe-Al é a descrita por McKamey e colaboradores [61]. Estes autores estudaram a liga Fe₂₈Al com adições de 2, 4 e 6 at.% Cr tratadas por 850 °C/1 h + 500 °C/7d ao ar em ensaios de tração a temperatura ambiente. Os valores de limite de escoamento encontrados diminuem com o aumento do teor de cromo na liga, de modo similar ao observado neste trabalho.

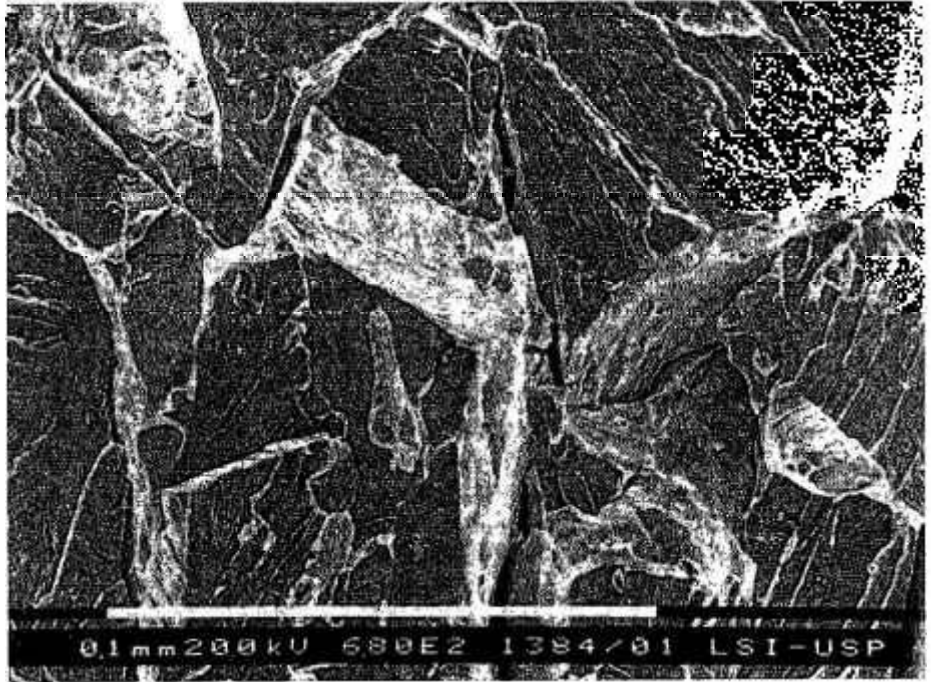
Através de observações da superfície polida de ligas deformadas os autores verificaram que a adição de cromo provoca uma mudança de caráter das bordas de escorregamento: bandas espessas e retilíneas na liga sem cromo versus bandas finas e onduladas nas ligas ternárias. Este comportamento indica uma maior facilidade para o escorregamento cruzado de discordâncias nas ligas ternárias. Por intermédio de observações por MET, estes autores determinaram a energia de contorno antifase das superdiscordâncias móveis (superdiscordâncias com vetor de Burgers $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$, constituídas de quatro superparciais contendo dois tipos de contorno antifase). Verificaram que o aumento no teor de cromo na liga provoca uma forte redução na energia de contorno antifase, γ , ou seja um grande aumento na distância que separa as superparciais resultando na dissociação da superdiscordância. Os autores então, atribuem a diminuição do limite de escoamento com o aumento do teor de cromo, à maior facilidade para a ocorrência do escorregamento cruzado devido a dissociação das discordâncias. É bem possível que este mecanismo esteja contribuindo para o decréscimo dos valores de limite de escoamento com o aumento do teor de cromo observado no presente trabalho.

4.2.2.4 Análise de Superfície de Fratura

Os corpos de prova submetidos aos tratamentos térmicos TT1 e TT2 e aos ensaios de tração tiveram a superfície de fratura observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). De um modo geral, a superfície de fratura das ligas contendo 2, 4, 6 at.% Cr e sem cromo, na condição com laminada, não apresentou nenhuma alteração associada à composição da liga, evidenciando uma fratura predominante por clivagem.

Na figura 4.15 são apresentadas micrografias típicas das fraturas observadas nos corpos de prova das ligas contendo zero, 2, 4 e 6 at.% Cr após o tratamento TT1 (800 °C/1h). De um modo geral, a fratura é por clivagem. Embora nenhuma quantificação da fração de cada modo de fratura tenha sido executada, uma avaliação geral não permitiu identificar nenhuma alteração nos micromecanismos de fratura com o aumento do teor de cromo das ligas ou com a variação da temperatura para uma hora de tratamento.

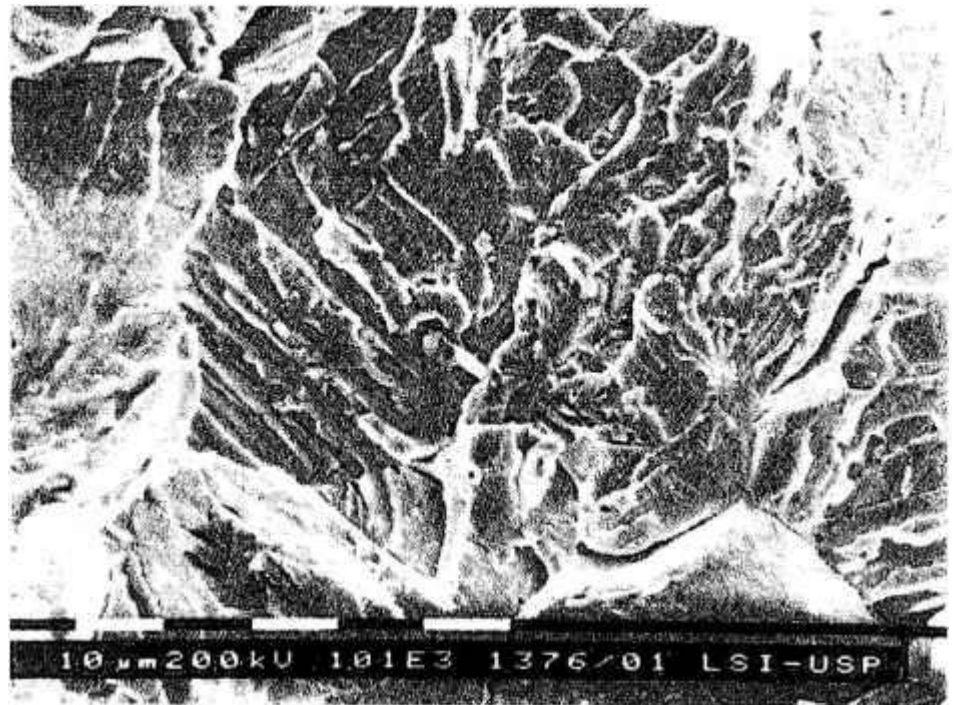
Na liga binárias do presente trabalho, o modo de fratura – clivagem - é condizente com o esperado pela literatura [61], porém para a liga ternária, a fratura observada também é clivagem, quando a observada por alguns autores foi um micromecanismo envolvendo a clivagem e a fratura intergranular. O efeito conjunto do histórico do processamento, teor de carbono (0,014%) e temperaturas de tratamento térmicos, podem, eventualmente, explicar as diferenças observadas.



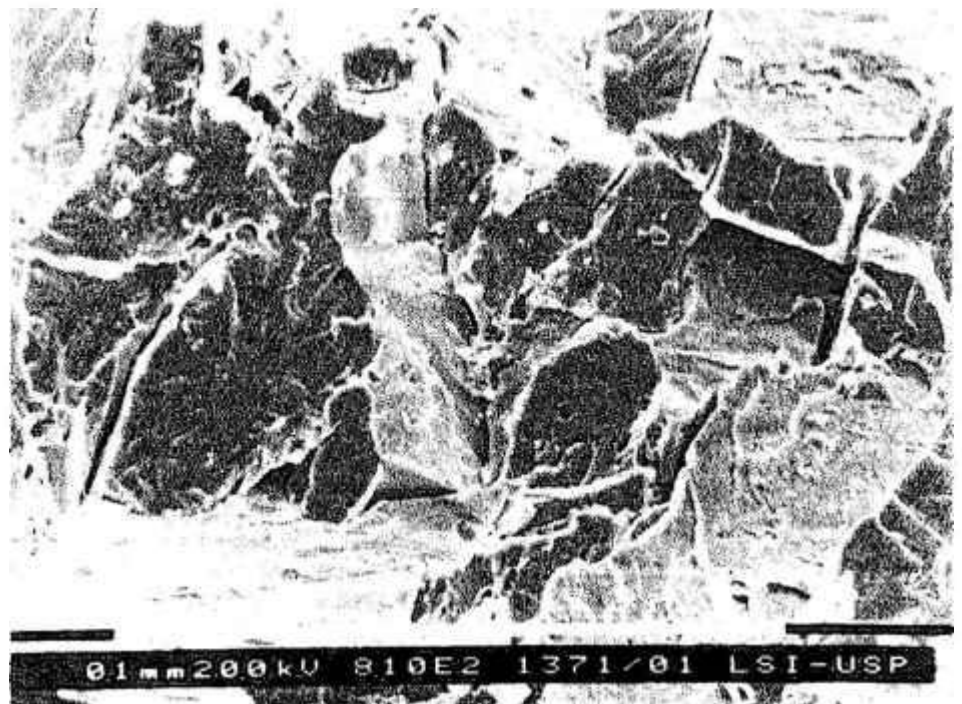
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig- 4.15 Micrografia de varredura típica para as quatro composições. Fratura de corpos de prova ensaiados em tração ao ar, o tratamento térmico realizado foi 800 °C/1h. a) 6 % cromo; b) 4 % cromo; c) 2 % cromo e d) sem cromo.

O tratamento térmico TT2 (800 °C/1h + 500 °C/9d), por outro lado, favorece em todas as composições a ocorrência de fratura por clivagem. A fratura da figura 4.16 ilustra este comportamento geral.

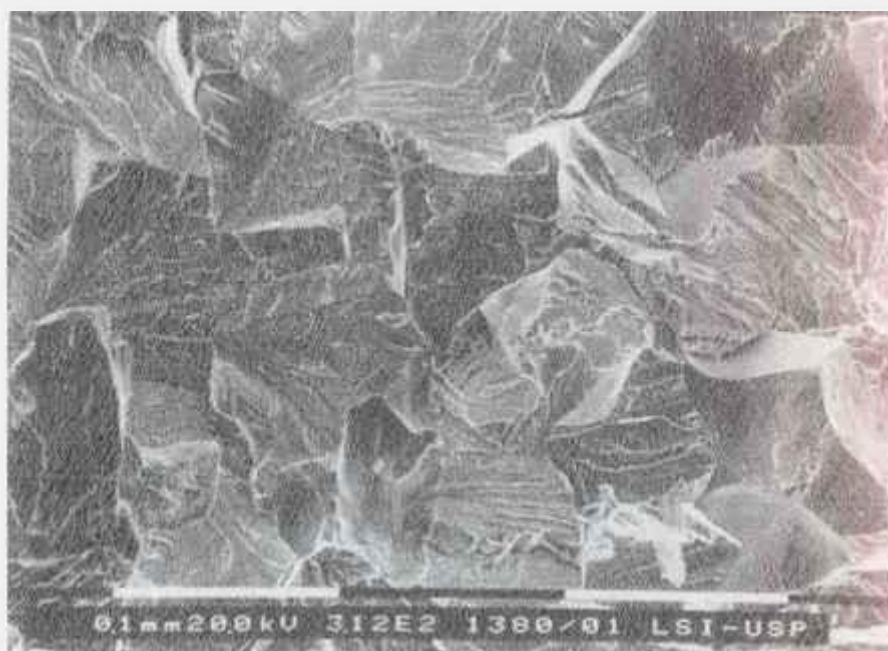


Fig 4.16 Micrografia de varredura, da liga com 2 at.% Cr, tratada a 800 °C/1h + 500 °C/9d.

CAPITULO 5 : CONCLUSÕES

No presente trabalho foram investigados os efeitos de tratamentos térmicos e do teor de cromo na microestrutura e resistência mecânica de quatro ligas intermetálicas de ferro e alumínio. As ligas, com composições Fe-24Al, Fe-24Al-2Cr, Fe-24Al-4Cr, Fe-24Al-6Cr, (at.%), foram elaboradas por fusão em forno resistivo sob atmosfera de argônio e laminadas em temperaturas da faixa 1000 - 800 °C.

Do trabalho de investigação conduzido, verificou-se:

1. Medidas de microdureza conduzidas a temperatura ambiente em amostras, das quatro ligas, inicialmente laminadas, e submetidas a tratamentos térmicos de uma hora em temperaturas da faixa 480 – 900 °C, evidenciaram um ligeiro aumento após tratamentos em temperaturas de até 480 °C seguido de uma forte redução até temperaturas de 700 °C, mantendo-se praticamente constante em temperaturas superiores. A avaliação da microestrutura, tanto por metalografia óptica como eletrônica de transmissão, mostrou que o aumento inicial da microdureza a 480 °C deve-se ao desenvolvimento da fase ordenada D0₃ na matriz desordenada α . O decréscimo de microdureza é devido fundamentalmente à recuperação e à recristalização da estrutura inicialmente encruada. O crescimento de grãos não foi observado, mesmo em temperaturas de tratamento térmico de 900 °C, indicando que este processo é extremamente dificultado nestes materiais.

2. Ensaios mecânicos de tração uniaxial de corpos de prova das quatro ligas nas condições, como laminadas e submetidas a tratamentos térmicos de uma hora em temperaturas da faixa 750 – 900 °C, mostraram que:

- as ligas, na condição como laminada, fase α encruada, apresentam os maiores valores do limite de escoamento, variando de 830 MPa a 945 MPa, com valores de alongamento de 2,4 % a 1,1 %, para as ligas (Fe24Al) e (Fe24Al6Cr), respectivamente. Os tratamentos térmicos de uma hora provocam uma redução no limite de escoamento e um aumento na ductilidade, associados aos processos de recuperação e recristalização. As fases presentes nas amostras ao final destes tratamentos térmicos são as fases desordenada α , e ordenadas B2 e D0₃. A presença destas fases ordenadas é explicada pela ocorrência de ordenação durante o resfriamento da amostra.

- as ligas tratadas a 800 °C/1h seguido pelo tratamento a 500 °C/9d desenvolveram como estrutura de equilíbrio as fases desordenada α , e

ordenada $D0_3$, O que resultou em um ligeiro aumento de cerca de 15 % dos valores de limite de escoamento e uma redução da ductilidade, em relação as ligas tratadas somente a 800 °C/1h, para todas as composições estudadas.

3. O aumento do teor de cromo na liga promove:

- um aumento da microdureza e do limite de escoamento das ligas como laminada (fase desordenada α , encruada) provavelmente pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida;

- ligeira redução no limite de escoamento de todas as ligas tratadas termicamente, provavelmente devido ao favorecimento do escorregamento cruzado.

4. O valor médio do módulo de Young (139 ± 21 GPa) medido através dos ensaios de tração é pouco sensível ao teor de cromo presente nas ligas, comparando-se muito bem com valores disponíveis na literatura.

5. As curvas tensão-deformação para as várias condições de tratamento térmico apresentam uma transição contínua da região elástica para a plástica (ausência de pontos de escoamento) e podem ser descritas pela equação de Ramberg-Osgood. Os valores de coeficiente de alongamento e de resistência foram determinados para três ligas obtendo-se os valores médios $n = 0,08 \pm 0,02$ e $K = 940 \pm 40$.

6. O micromecanismo de fratura atuante nos corpos de prova ensaiados em tração, foi por clivagem para todas as ligas estudadas e para todas as condições de tratamento termomecânico.

CAPÍTULO 6 : BIBLIOGRAFIA

- 1- MARCINKOWISKI, M. J. **Ordered Structures**. In: Metals Handbook. 8th edition Metals Park Ohio, ASM, 1973. v. 9, p.681- 3.
- 2- LIU, C. T. ; STIEGLER, J. O. Ductile Ordered Intermetallic Alloys. **Science**, v.226, p. 636-42, 1984.
- 3 - Curso Ordered Intermetallic Alloys, São Paulo, IPEN 5-9 de março 1990. **Apostila**. p. 13-22.
- 4 - SCHEEL, B. **Egyptian Metalworking and Tools**. UK, Shire Publications, 1989. p11-9.
- 5 - O'BRIEN, W. **Bronze Age Copper Mining in Britain and Ireland**. UK, Shire Publications, 1996. p20-9.
- 6- SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. New York, Editora VCH. 1995. p1-90.
- 7 - McKMEY, C.G. et al. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. **J. Mater. Res.**, vol 6. n. 8. p.78 , 1991.
- 8 - CAHN, R. W. Historical Perspective on the Development of Aluminides. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NICKEL AND IRON ALUMINIDES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS, 7-9 October 1996, **Proceedings** p. 3 – 20.
- 9 - MARCINKOWISKI, M. J.; BROWN, N. Theory and direct observation of dislocations in the Fe₃Al superlattices. **Acta Met.**, v.9.p.765-86, 1961.
- 10 - YAMAGUCHI, M. High temperature intermetallics-with particular emphasis on TiAl. **Mat. Science and Tech**, v. 8, p.299-301, 1992.
- 11 - AOKI, K.; IZUMI, O. **J. Jpn. Inst. Met.**, v.31, p.1190- 6, 1979.
- 12 - MORRIS, D. G. Overview of Iron-Aluminide Research in Europe: Organization and Examples. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NICKEL AND IRON ALUMINIDES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS, 7-9 October 1996, **Proceedings** p. 73 –85.
- 13 - SAUTHOFF, G. Intermetallic Alloys- Overview on New Materials Developments for Structural Applications in West Germany. **Z. Metallkde**. Bd. 81, H.12, p.855, 1990.
- 14 - SIKKA, V. K. Commercialization of Nickel and Iron Aluminides. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NICKEL AND IRON ALUMINIDES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS, 7-9 October 1996, **Proceedings** p. 361-75.
- 15 - OKILLION, M. T.; PYLE, J. Commercial Production of Nickel Aluminide (Ni₃Al) – Based Alloys: Wear Properties and Case Hitories. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NICKEL AND IRON

ALUMINIDES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS, 7-9 October 1996, **Proceedings** p. 377-86.

- 16 - SAHOO, M. et al. Permanent Mold Applications of Nickel Aluminides (Ni_3Al). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NICKEL AND IRON ALUMINIDES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS, 7-9 October 1996, **Proceedings** p. 387-93.
- 17 - LIMA, M. S. F. **Produção e Caracterização Microestrutural e Mecânica de Aluminetos de Níquel Solidificados Rapidamente**. São Paulo, 1992. Dissertação (Mestrado) - IPEN/CNEN .
- 18 - BARROS, A. M. **Estudo da Recuperação e Ordenação de ligas Ni_3Al Solidificadas Rapidamente**. São Paulo, 1996. Dissertação(Mestrado) EPUSP / Departamento de Metalurgia e Materiais.
- 19- METALS Handbook: metallography, structures and phase diagrams. Metals Park Ohio, ASM, 8th edition, 1973, v. 8. p.260.
- 20 - MUTO, T. ; TAKAGI, Y. **The Theory of Order-Desorder Transitions in Alloys**. New York, Academic Press Inc, 1956. p.1-30.
- 21 - VALDRE, U.; RUEDL, E. **Electron Microscopy** International Center for Scientific Culture Press. 1975. p. 830-68.
- 22 - OKAMOTO, H.; BECK, P. A. Phase Relationships in the Iron-Rich Fe-Al Alloys. **Metall. Trans.** v.2, p.569, 1971.
- 23 - MORGAND, P.; MOUTURAT, P.; SAINTFORT, G. Structure and mechanical properties of iron-aluminium alloys. **Acta Metall.**, v.16, p.867, 1968.
- 24 - MARCINKOWISKI, M. J.; BROWN, N. Direct observation of antiphase boundaries in the Fe_3Al superlattice. **J. Appl. Phys.** v33, n.2, p.537, 1962.
- 25 - LÜTJERING, G. ; WARLIMONT, H. Ordering of Fe_3Al and Cu_3Al by first order transformations. **Acta Metall.**, v.12, p.1460, 1964.
- 26 – SWANN, P. R. ; FISHER, R. M. Effect of magnetization on the L_{20} ordering reaction in iron-aluminum alloys. **Appl. Phys. Lett.** v.9, p.279, 1966.
- 27 - SWANN, P. R. ; DUFF, W. R.; FISHER, R. M. The Diagram of state for Iron-Aluminum Solid Solutions. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v.245, p.851, 1969.
- 28 - SWANN, P. R. ; DUFF, W. R.; FISHER, R. M. Electron Metallography of a Non-Classical Order-desorder Transition. **Phy. Status Solidi.** v.37, p.577, 19707.
- 29 - SWANN, P. R. ; DUFF, W. R.; FISHER, R. M. The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys. **Metall. Trans.** v.3, p.409, 1972.

- 30 - MORGAND, P. The Diagram of State for Fe-Al Solid Solution. **Metall. Trans.** v.1, p.2331, 1970.
- 31 - ALLEN, S. M. ; CAHN, J. W. Mechanisms of Phase Transformations within the miscibility Gap of Fe-rich Fe-Al Alloys. **Acta Metall.** v.24, p.425-37, 1976.
- 32 - ALLEN, S. M. ; CAHN, J. W. Coherent and incoherent equilibria in iron-rich iron-aluminum alloys. **Acta Metall.** v.23, p.1017, 1975.
- 33 - YAMAGATA, T. ; YOSHIDA, H. **Mat. Sci. Eng.** v.12, p.95, 1973.
- 34 - ALLEN, S. M. ; CAHN, J. W. **Scr Metall.** v.10, p.451, 1969.
- 35 - RAFAJA, D. ; KRATOCHVIL, P.; KOPEČEK, J. On the ordering in Fe₃Al. **Scr. Mater.** v.34, n°9, p.1387-92, 1996.
- 36- OKI, K.; HASADA, M. ; EGUCHI, T. Process of order-disorder transformation in iron-aluminum alloys. **Jpn. Appl. Phys.**, v.12, n°10 p.1522, 1973.
- 37- ALLEN, S. M. **Philos. Mag.** v.26, p.81, 1977.
- 38 – RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. Critical evaluation of constitution of aluminium-chromium-iron system. **Int. Met. Ver.** v.4, p.139, 1980.
- 39- HILFRICH, K. ; EBEL, Th. ; PETRY, W. ; SCHÄRPF, O. ; NEMBACH, E. Order in iron-30at.%aluminium investigated by neutron scattering. **Scr. Metall. Mater.** v. 25, p. 1862 – 75, 1990.
- 40 - CHUBB, et al. **BMI 1298,UC -25 TID -4500**, 14th Ed, 1958. p. 10.
- 41 – LONGWORTH, H. P. ; MIKKOLA, D. E. Effects of alloys Additions of Titanium, Molybdenum, Silicon, Hafnium and Tantalum on the Microstructure of Iron Aluminides near Fe₃Al. **Mat. Sci. Eng.** v.96, p.213, 1987.
- 42 - ATAROFF, L. V. **Elements of X-ray crystallography**. New York, McGraw-Hill Book Co., 1962. p.256-60.
- 43- THOMAS, G. ; GORINGE, M. J. **Transmission Electron Microscopy of Materials**. New York , John Wiley and Sons, 1979. p.169-71.
- 44 - HONG, T. ; FREEMAN, A. J. Effect of stoichiometry on the structural properties and the electronic structure of intermetallics: Anti-phase boundary energies in FeAl and NiAl. **J. Mater. Res.** v.7, jan, 1992.
- 45 - BAKER, I. ; MUNROE, P. R. In: HIGH-TEMPERATURE ALUMINIDES AND INTERMETALLICS, PA, 1990. **Proceedings**. Eds Warrendate TMS, p.425 –52.
- 46 – MARCINKOWSKI, M. J.et al., **J. Mater. Sci.** v.10, p.406, 1975.
- 47 - XIAO, H. ; BAKER, I. The temperature dependence of the flow and fracture of Fe-40Al.), **Scr. Metall. Mater.** v.28, p.1411-6, 1993.

- 48- CRIMP, M. A.; VEDLUA, K. Room-temperature deformation of single-crystal B2 Fe-Al alloys: the effect of stoichiometry and cooling rate. **Phil. Mag.** (A63), n.3, p.559 –70, 1991 .
- 49 –KRÁL, F.; SCHWANDER, P.; KOSTORZ, G. Superdislocations and Antiphase boundary Energies in Deformed Fe₃Al Single Crystals with Chromium. **Acta mater.** (45), n° 2 , p.675- 82, 1997.
- 50- MORRIS, D. G.; GUNTHER, S. Influence of strain rate on yield stress and stress anomaly in an alloy based on Fe₃Al. **Mat. Sci. Eng.** v.A211, p.23-32, 1996.
- 51- KUBIN, L. P. Pseudoelasticity and reversibility in D0₃-ordered Fe-Al single crystals by *in situ* experiments. **Phil. Mag.** (A46), p.357 –78, 1982.
- 52 - LIU ,C. T.; McKMEY, C.G.; LEE, E. H. Environmental Effects on room-temperature Ductility and Fracture in Fe₃Al. **Scr. Metall. Mater.**v.24, p.385, 1990.
- 53 - McKMEY, C.G. et al. Development of Iron Aluminides for coal Conversion Systems. **Relatório interno** ORNL/TM- 10793.
- 54 - DIMIDUK, D. M.; MENDIRATA, M. G.; BANERJEE, D.; LIPSITT, H. A. A structural study of ordered precipitates in an ordered matrix within the Fe-Al-Nb system. **Acta Metal.** v.36, p.2947 –58, 1988.
- 55 - DIMIDUK, D. M.; Thompson, A. W.; Williams, J. C. The compositional dependence of antiphase-boundary energies and the mechanism of anomalous flow in Ni₃Al alloys. **Phil. Mag.** (A67), n° 3, p. 675 –98, 1993.
- 56 - McKMEY, C.G. et al. Evaluation of Mechanical and Metallurgical Properties of Fe Al- Based Aluminides. **Relatório interno** - ORNL/TM--10125 DE 87 001618.
- 57 - VYAS, S.; VISWANATHAN, S.; SIKKA,V. K. Effect of Aluminium content on Environmental Embrittlement in binary Iron Aluminium alloys. **Scripta Metall. et Mater.** v.27, p.185-190, 1992.
- 58 - SIKKA,V. K. et al. Fabrication and Mechanical Properties of FeAl-Based Iron Aluminides, **Relatório interno** - ORNL/TM - 11465 DE 91 001001.
- 61 - McKMEY, C.G. ; HORTON, J. A.; LIU ,C. T. Effect of chromium on properties of Fe₃Al . **J. Mater. Res.** v.4, p.1156, 1989.
- 62 - McKMEY, C.G. ;LIU ,C. T. **Relatório interno** ORNL/SGMP-86/2, Sept.1986.
- 63 - McKMEY, C.G. ;LIU ,C. T. Chromium addition and Environmental Embrittlement in Fe₃Al. **Scr. Metall. et Mat.** v.24, p. 2119-2122, 1990.

- 64 - CRIMP, M. A.; VEDLUA, K. Effect of Boron on the Tensile Properties of B2 FeAl. **Mat. Sci. Eng.** v.78, p.193-200, 1986.
- 65 - V. K. Sikka et al., Properties of Large Heats Of Fe Al Based Alloys - **Relatório interno** ORNL/TMDE91 013 (1991).
- 66 - HORTON, J. A.; LIU, C. T. ; KOCH, C. C. Alloying Effects and Microstructure of Iron Aluminides. In: HIGH TEMPERATURE ALLOYS: THEORY and DESIGN, Bethesda, MD, 1984. **Proceedings** April 8-11, 1984, edited by J. O. Stiegler (TMS-AIME) p. 309-321.
- 67 - McKMEY, C.G.; MAZIASZ, P. J.; JONES, J. W. Effects of addition of Molybdenum or Niobium on creep-rupture Properties of Fe₃Al. **J. Mater. Res.** v.8, 1992.
- 68 - LI, D.; LIN, D. Microstructure evolution and activation energy during superplastic deformation of FeAl based intermetallics. **Scr. Metall. et Mater.** v.36, p.1289-1294, 1997.
- 69 - STOLOFF, N. S.; CHOE, S. J.; RAJAN, K. The influence of long range order on fatigue crack initiation in an Fe-Co-V intermetallic compound. **Scr. Metall. et Mater.** v.26, p.331 - 336, 1992.
- 70 - KERR, W. R. Fracture in Fe₃Al. **Metall. Trans. A.** v.17A, p.2298, 1986.
- 71 - SHAN, A.; LIN, D. Effects of strain rate and Chromium addition on room temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al. **Scripta Metall. et Mater.** v.27, p.95-9, 1992.
- 72- ZANG, D.; SHE, D.; DU, G.; ZHU, F.; HSIAO, C. Hydrogen Embrittlement of Ordered Alloy Fe₃Al. **Scripta Metall. et Mater.** v.27, p. 297-301, 1992.
- 73 - MORRIS, D. G.; GUNTHER, S. Room and High temperature mechanical behaviour of a Fe₃Al-based alloy with a "microstructure. **Acta mater.** v.45, no 2, p.811-22, 1997.
- 74- ANSI/ASTM E8-79, American Association State Highway and Transportation Officials Standard - Annual Book of ASTM Standards.
- 75 - T. GÖDEVKE, T.; KÖSTER, W. **Z. Metallkd.** v.76, p. 676 -83, 1985.
- 76 - MORRIS, D. G.; GUNTHER, S. Order-Disorder changes in Fe₃Al-based alloys and the development of an iron-based $\alpha - \alpha'$ superalloy. **Acta Mater.** v.44, n.7, p.284, 1996.
- 77 - FARREL, K.; MUNROE, P. R. Grain Growth in Fe-30at.%Al. **Scr. Mater.** v.35, n°5, p.615-21, 1996.
- 78 - FORTNUM, R. T.; MIKKOLA, D. E. Effects of Molybdenum, Titanium and Silicon Additions on the D0₃-B2 Transition Temperature for alloys near Fe₃Al. **Mat. Sci. Eng.** v.91, p.223, 1987.

- 79 - FROMMEYER, G.; HABROCK, H. J.; WITTIG, J. E.; von CZARNOWSKI, P.; GEENEN, J.; KREUSS, M. Investigations on phase transformations and B2-D03 superlattices in ordered Iron Aluminides Alloys by FIM – atom probe and TEM. **Scr. Metall. et Mat.** v.24, p. 51, 1990.
- 80 - NAKAMURA, M. **Intermetallic Compounds – Principles and Practice** : Elastic properties. NY, J. H. Westbrook e R. L. Fleischer; Pub John Wiley & Sons, v. 4 – chapter 37, 1995. p. 875.
- 81 -STOUFFER, G.; THOMAS DAME, L. **Inelastic Deformation of Metals-Models, Mechanical Properties and Metallurgy**. NY, Ed. John Wiley and Sons, Inc., 1996. p.474.
- 82 - SANDER, P. G.; SIKKA, V. K.; HOWELL, C. R.; BALDWUIN, R. H. A. processing method to reduce the enviromental effect in Fe₃Al-based alloy. **Scr. Metall. et Mater.** v.25, p.2365, 1991.
- 83 - CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 5ª edição, São Paulo, Editora ABM, 1984. p.163-4.
- 84 – VEDULA, K. **Intermetallic Compounds: FeAl and Fe₃Al**. NY , J. H. Westbrook e R. L. Fleischer; Pub John Wiley & Sons, 1995. chapter 9, p.200, vol. 2, Practice.