

45º Congresso Anual Ass.

Mon. de Metáis, RJ,
23-27/09, 1990

489

ELABORAÇÃO DE TIRAS SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE
DE LIGAS INTERMETÁLICAS Ni₃Al

Nickel

PAULO IRIS FERREIRA (1)
PAULO EDUARDO DA SILVA REIS (2)
MILTON SÉRGIO FERNANDES DE LIMA (3)



RESUMO

A técnica "melt spinning" foi empregada na elaboração de tiras solidificadas rapidamente de ligas intermetálicas Ni₃Al contendo boro. Os detalhes do equipamento construído e as condições de processo utilizadas são apresentados. As técnicas microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microsonda eletrônica e difração de raios-X foram utilizadas na avaliação da superfície e microestrutura das tiras intermetálicas produzidas. Os resultados preliminares desta investigação são apresentados e discutidos.

(1) Membro da ABM, MSc, PhD, Departamento de Processos Especiais - IPEN/CNEN/SP

(2) Engenheiro Mecânico, bolsista IPEN/CNEN/SP

(3) Físico, bolsista CNPq, IPEN/CNEN/SP

1. INTRODUÇÃO

Os aluminetos de níquel Ni,Al, são compostos intermetálicos que apresentam uma série de propriedades físicas extremamente atrativas. Tais materiais se caracterizam por uma elevada resistência à corrosão e, em contraste aos materiais metálicos usuais, têm um limite de escoamento que cresce com a temperatura, num amplo intervalo de temperaturas de ensaio^(1,2).

Embora estas propriedades sejam conhecidas desde os anos 60, a baixa ductilidade destas ligas praticamente inviabilizou sua aplicação como material estrutural durante as duas últimas décadas. Entretanto, desenvolvimentos recentes permitiram uma dramática melhoria na ductilidade destas ligas após adições de pequenas quantidades de boro (de 50 a 1000 ppm)^(3,4). Um crescimento da ductilidade foi também observado quando outros elementos de liga tais como Cr, Fe, Mn, Co e Si foram adicionados ao binário Ni,Al e a liga foi solidificada rapidamente⁽⁵⁾. Outros procedimentos envolvendo solidificação convencional com adição de elementos tais como Mo, Fe e Co e controle de tamanho médio de grão por processamento termo-mecânico também se mostraram eficazes na melhoria da ductilidade destas ligas^(6,7,8).

No que concerne ao entendimento das estruturas presentes em aluminetos Ni,Al puros solidificados rapidamente existe uma série de resultados conflitantes na literatura. Baker e co-autores^(9,10) investigaram a microestrutura de pós Ni,Al solidificados rapidamente e verificaram a presença de dendritas martensíticas numa matriz ordenada com estrutura L1₂. Horton et alli⁽¹¹⁾ e Horton e Liu⁽¹²⁾ estudaram ligas Ni,Al (24% at. Al) solidificadas rapidamente sob várias taxas de resfriamento. Estes autores observaram uma microestrutura caracterizada basicamente por uma distribuição bimodal de domínios

de antifase. Taub et alli⁽¹³⁾ analisaram a microestrutura de ligas Ni,Al (25% at Al) obtidas por "melt spinning" e verificaram a presença de grãos equiaxiais da matriz L1, e uma segunda fase rica em alumínio contendo martensita maclada.

Cahn et alli^(14,15), elaboraram uma série de tiras solidificadas rapidamente de Ni,Al puro com composições contendo 22, 23, 24 e 25% at Al. Estes autores observam uma distribuição bimodal de domínios de antifase similar às observações de Horton et alli⁽¹¹⁾ nas ligas contendo 22% e 23% at de Al mas não encontraram domínios de antifase nas ligas contendo 24% e 25% at Al. As diferenças microestruturais observadas pelos autores acima citados não foram, até o presente, elucidadas. É possível que as taxas de resfriamento e as composições da liga tenham grande influência nestas diferenças.

O objetivo do presente trabalho é o de investigar mais aprofundadamente as características da microestrutura de tiras solidificadas rapidamente de alumineto de níquel com composições no entorno da composição estequiométrica Ni,Al. Nesta primeira etapa do trabalho são apresentados procedimentos utilizados na elaboração das tiras solidificadas rapidamente e os resultados preliminares de observações microestruturais de tiras fabricadas.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.a. Preparação da Liga de Partida

Níquel, alumínio e boro de pureza comercial (99,9% em peso) foram utilizados na elaboração de 400 g do composto Ni,Al. Utilizou-se um forno resistivo que permite a fusão e o vazamento sob vácuo dinâmico. A carga a ser fundida foi inicialmente preparada com

composição estequiométrica (Ni₃Al)_{99,45} B_{0,05}. Carregou-se o cadinho de alumina do forno com a mistura níquel, boro e alumínio e dez minutos após a fusão completa o metal líquido foi vazado em uma lingoteira de cobre. Verificou-se durante o processo uma perda apreciável de alumínio, evidenciada pela deposição deste metal na parede interna do forno. O lingote obtido foi desbastado e usinado e o tarugo resultante foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização de 24 horas à temperatura de 1373 K (1100 C). Amostras foram retiradas do topo, centro e base do tarugo, após a homogeneização, para a análise da composição química por fluorescência de raios-X e análise espectrográfica de emissão. A composição média encontrada foi: 95,45% Ni-4,50% Al-0,05% B (% em peso). O material como descrito acima, foi utilizado subsequentemente como "liga mãe" na fabricação de tiras solidificadas rapidamente.

2.b. Preparação das Tiras Solidificadas Rapidamente

As tiras metálicas solidificadas rapidamente foram obtidas pela técnica "melt spinning" que consiste em lançar um jato de metal líquido sobre um substrato metálico (superfície de uma roda) de elevada condutividade térmica que se move em alta velocidade. Neste processo, taxas de resfriamento de até 10⁶ K/s podem ser alcançadas, altas o suficiente para provocar drásticas alterações microestruturais no material solidificado.

O equipamento protótipo para a produção das tiras metálicas solidificadas rapidamente construído no IPEN é composto basicamente de uma roda, um cadinho, um sistema de aquecimento e um sistema de pressurização do cadinho (figura 1). A roda utilizada foi confeccionada

em aço AISI 1020 com diâmetro de 200 mm e espessura de 30 mm. A movimentação da roda é feita com uso de um motor de corrente contínua de 1,1 KVA de potência e 20.000 rpm máximo. Um dispositivo eletrônico contendo um fototransistor, um LED (Light Emitting Diode) e um frequencímetro, permite a monitoração e o ajuste preciso da velocidade de rotação da roda na faixa 1000-10.000 rpm (16-170 Hz).

A fusão da liga a ser processada é feita em um cadinho de sílica com 10 mm de diâmetro interno contendo um pequeno orifício na sua extremidade inferior para permitir a saída do metal líquido. Os diâmetros de orifícios usados se situam na faixa 0,8-2,0 mm. No sistema, como construído, a distância cadinho-superfície da roda e o ângulo de ataque podem ser ajustados manualmente, antes de cada corrida. O aquecimento do cadinho até a fusão do material é feito por meio de uma bobina de indução e uma fonte de rádio frequência (2 MHz - 2,5 KVA). Em algumas corridas a temperatura de ejeção do metal líquido foi feita com uso de um pirômetro óptico.

A expulsão do metal líquido do cadinho é feita por meio da aplicação de uma pressão de argônio puro ao cadinho. O gás de pressurização é alimentado a partir de um reservatório existente na linha cuja abertura é feita pelo acionamento de uma válvula solenoidal. A pressão de ejeção pode ser precisamente ajustada com o uso de um transdutor de pressão acoplado ao reservatório acumulador. A preparação das tiras solidificadas rapidamente é feita em atmosfera normal.

2.c. Análise das Tiras

As tiras metálicas produzidas tiveram sua microestrutura anali

sada por metalografia óptica convencional, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e microsonda eletrônica. As amostras para metalografia óptica foram preparadas pelas técnicas convencionais e atacadas quimicamente com solução. Lâminas finas para microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas por jato eletrolítico duplo numa solução de 10% ácido perclórico - 90% etanol à temperatura de 243 K, e analisadas num microscópio eletrônico de transmissão Jeol - 200 C à tensão de 200 KV.

A análise da superfície das tiras como fabricadas foi feita usando-se um microscópio eletrônico de varredura Cambridge S-4. A identificação da estrutura cristalina das tiras fabricadas foi feita com uso de difração de raios-X num difratômetro Rigaku. A composição química das tiras foi obtida por análise de comprimento de onda de raios-X em superfície polida numa microsonda eletrônica Cambridge M 5.

3. RESULTADOS

3.a. Processamento das Tiras

Uma série de experimentos foi realizada de modo a permitir o ajuste das diversas variáveis de processo. A qualidade superficial e as características finais das tiras obtidas são dependentes das variáveis: velocidade periférica da roda, distância cadinho-superfície, temperatura de ejeção e pressão de ejeção. Os valores típicos destas variáveis são apresentados na tabela I. De um modo geral, tiras com alguns metros de comprimento e com espessura de em torno 30 μm foram fabricados nestas condições.

TABELA I. VALORES TÍPICOS DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

velocidade periférica da roda	20 - 25 m/s
distância cadinho - roda	5 mm
superaquecimento do metal líquido	~ 100°C
pressão de ejeção	0,15 - 0,20 bar
diâmetro do bico	1.5 mm

3.b. Avaliação da Superfície da Tira por MeV

Amostras oriundas das tiras produzidas tiveram ambas as faces analisadas com uso de microscopia eletrônica de varredura. Ao nível de 20 X de magnificação, verifica-se a presença de uma topografia irregular constituída de "vales e patamares" como ilustrado na figura 2 a. De um modo geral os vales estão orientados na direção de ejeção da tira e têm, provavelmente, sua origem associada às irregularidades presentes na superfície da roda e gases aprisionados no instante da ejeção. Em ambas as faces, tanto no fundo dos vales como na superfície dos patamares, a microestrutura é constituída de dendritas finas como ilustrado na figura 2 b. O espaçamento interdendrítico médio depende dos valores dos parâmetros de processo usados na fabricação da tira e está relacionado diretamente à taxa de resfriamento do metal líquido⁽¹⁶⁾. O espaçamento interdendrítico médio observado foi de $(1,5 \pm 0,3) \mu\text{m}$ para as condições apresentadas na tabela I, em ambas as faces da amostra. Usando dados disponíveis na literatura para ligas de alumínio, pode-se grosseiramente estimar

que a taxa de resfriamento envolvida na elaboração das tiras é pelo menos maior que 10^4 K/S^(17,18).

3.c. Caracterização da Microestrutura

Amostras de tiras fabricadas com composição nominal 75% at. Ni e 25% at. Ni, contendo 500 ppm de boro, foram utilizadas para uma análise preliminar da microestrutura. Microanálise por comprimento de onda de raios-X, realizada numa microsonda eletrônica, não revelou a presença de heterogeneidades na microestrutura destas tiras; as composições químicas destas tiras, determinadas por este procedimento, após análise de dez campos, foram 76,1% at Ni - 23,9% at Al e 71,9% at Ni - 28,1% at Al, respectivamente.

Os resultados de difração de raios-X obtidos com a raia K α do cobre são apresentados na figura 3. A comparação destes dados com o cartão 9.97 do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), confirma que as tiras, como fabricadas, têm uma estrutura cristalina ordenada do tipo L1, com parâmetro de rede $a_0 = 3.56 \text{ \AA}$. Note-se que as raias de superestrutura são pouco intensas, quando comparadas às raias fundamentais. Além das raias correspondentes à estrutura ordenada, verifica-se a presença de uma raia extra em 3.3 \AA na amostra da tira contendo 71,9% at. de Ni.

A microestrutura da tira contendo 76,1% at. Ni, como mostrada na micrografia eletrônica da figura 4 é caracterizada pela presença da fase ordenada L1, com estrutura de domínios de antifase distribuída pelo interior de grãos com diâmetros médios de 1.5 - 3.5 μm . De um modo geral, na vizinhança dos contornos de grão os domínios de antifase se apresentam mais grosseiros e alongados enquanto que no inte-

rior dos grãos têm um tamanho uniforme de $(70 \pm 10) \text{ nm}$ (figura 5 a). Ocasionalmente, os domínios antifase alongados são também observados no interior do grão separando regiões contendo domínios de antifase finos (figura 5 b).

A microestrutura típica da tira contendo 71,9% at. de níquel é apresentada na micrografia eletrônica da figura 6 a e consiste da fase ordenada L1, e de partículas de uma segunda fase. As partículas de 2ª fase têm tamanho médio de 500 nm e ocorrem tanto no interior dos grãos como em contornos de grão da fase ordenada (figura 6 b). A área do interior dos grãos da fase ordenada L1, contém uma alta densidade de discordâncias (figura 6 b) e de domínios de antifase (figura 6 c) formando uma estrutura equiaxial de domínios de antifase com tamanho médio de 500 nm. As partículas de segunda fase são constituídas de placas de martensita com largura aproximada de 10 nm (figuras 7a e 7b).

A avaliação da microestrutura das tiras contendo 71,9% at Ni e 28,1% at de Ni, deste trabalho, embora preliminar, evidencia uma certa concordância com o verificado por outros autores. Para a composição 76,1% at de Níquel foi observada a presença da fase ordenada Ni,Al com estrutura L1, (usualmente notada γ'), com uma distribuição bimodal de domínios de antifase, semelhantemente ao encontrado por Horton et alii^(11,12). Entretanto, estes resultados diferem daqueles publicados por Cahn et alii^(14,15) onde a existência de domínios de antifase não foi confirmada para as ligas puras contendo 75 e 76% at de Níquel. No caso da liga com composição 71,9% foi verificada a presença de duas fases: a fase ordenada γ' contendo domínios de antifase fracamente definidos (figura 6 b) e uma segunda fase (figura 7). De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases⁽¹⁴⁾, nesta composição, devem coexistir as fases Ni,Al (γ') e a fase β (Ni Al). A

segunda fase observada neste trabalho, figura 7, embora ainda não totalmente identificada parece ser a fase martensítica verificada por Enami et alli⁽¹⁶⁾ na liga Ni-36,8% at Al após resfriamento rápido. Segundo estes autores a fase β (NiAl) de equilíbrio com estrutura B_2 transforma-se, no resfriamento rápido, na fase martensítica NiAl com estrutura $L1_0$ (tipo AuCuI) com parâmetros de rede $a = 3.73$ e 3.22 \AA com $\frac{c}{a} = 0.86$. É bem possível que esta fase seja a responsável pela raia de baixa intensidade em $3,3 \text{ \AA}$ presente no difratograma da figura 3. A presença da fase martensítica foi também verificada por Baker et alli^(9,10) e Taub et alli⁽¹³⁾ para a liga pura contendo 75% at de Níquel.

Os resultados obtidos até o presente, neste trabalho, embora concordem com observações de alguns autores, ainda não permitem uma avaliação mais aprofundada das transformações de fase que ocorrem durante a solidificação rápida dos aluminetos de níquel. Variáveis tais como, composição da liga, teor de boro e taxa de resfriamento devem desempenhar um papel importante e são objeto de investigação em andamento.

4. CONCLUSÕES

A análise preliminar da microestrutura de tiras de aluminetos de níquel solidificadas rapidamente evidenciou:

- a presença da fase ordenada γ' com estrutura $L1_0$ e uma distribuição bimodal de domínios de antifase na liga contendo 76,1% at de Níquel.
- a presença da fase ordenada γ' e de uma segunda fase com características de martensita contendo 71,9% at de Níquel.

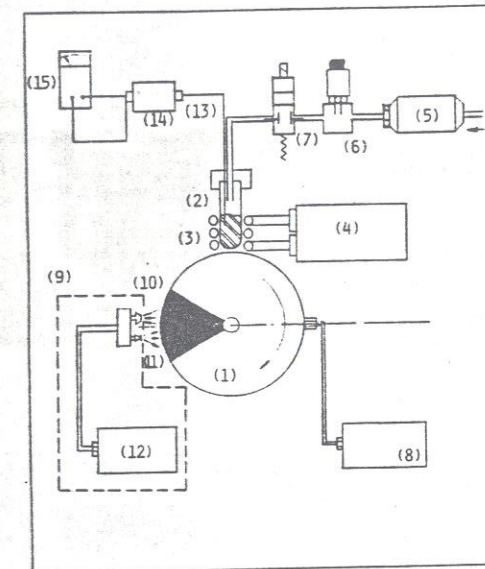
AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à colaboração de Nildemar A.M. Ferreira e Rejane A. Nogueira e Celso V. Morais pelo apoio analítico e ao CNPq pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

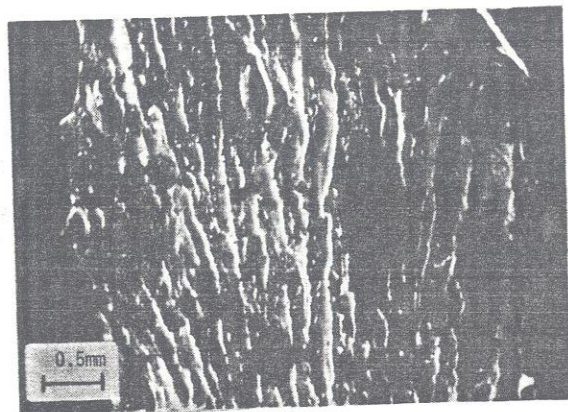
01. M.J. Marcinkowski; on "Treatise on Mat. Sci and Technology" ed. H. Herman, Ac. Press, Vol. 5 (1974) 181.
02. C.T. Liu e J.O. Stiegler, Science 226 (1984), 636.
03. K. Aoki e O. Izumi, Nippon Kinkazu Gakkaishi 43, 1190 (1979).
04. A.I. Taub, S.C. Huang e K.M. Chang; Metall. Trans. 15 A; 399 (1984).
05. A. Inoue, H. Tomioka e T. Matsumoto; Metall. Trans. 14 A, 1367 (1983).
06. E.M. Schulson e D.R. Barker; Scripta Metall. 17, 519 (1984).
07. A.G. Rozner and R.J. Wasilewski; J. Inst. Metals 94, 169 (1983).
08. A. Inoue, T. Masumoto e H. Tomioka J. Mat. Sci 19, 3097 (1984).
09. I. Baker, F.S. Ishishita, V.A. Suprenant e E.M. Schulson; Metallography 17, 299 (1984).
10. I. Baker, J.A. Horton e E.M. Schulson; Metallography 19, 63 (1986).
11. J.A. Horton, C.C. Koch e C.T. Liu; Proc. 41st Meeting of Electron Microscope Society of America, Ed. G.W. Boiley, 248 (1983) San Francisco Press.
12. J.A. Horton e C.T. Liu; Acta Metall. 1985, 33, 2191.

13. A.I. Taub, S.C. Huang e K.M. Chang; Metall. Trans. 1984, 15 A, 399.
14. R.W. Cahn, P.A. Siemers, J.E. Geiger e P. Bardhan; Acta Metall. 1987, 35, 2737.
15. R.W. Cahn, P.A. Siemers e E.L. Hall; Acta Metall. 1987, 35, 2753.
16. K. Enami, S. Nenno e K. Shimizu, Trans. JIM, 1973, Vol.14, 161.

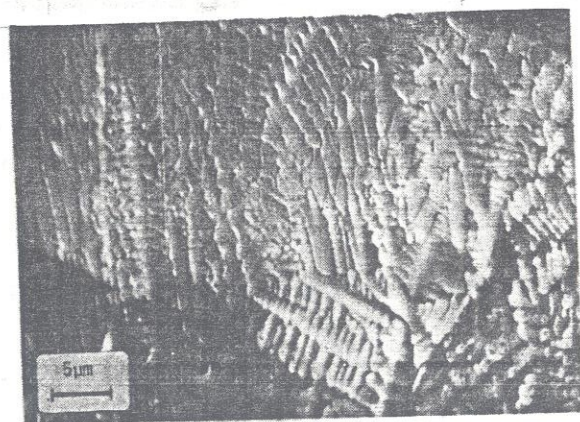


- | | |
|---|---|
| (1) RODA (SUPERFÍCIE DE RESFRIAMENTO | (9) SISTEMA DE CONTROLE DE VELOCIDADE DA RODA |
| (2) CADINHO | (10) FOTOTRANSISTOR |
| (3) BOBINA DE AQUECIMENTO | (11) LED |
| (4) FONTE DE RADIOFREQUÊNCIA | (12) FREQUÊNCÍMETRO |
| (5) RESERVATÓRIO DE GÁS DE PRESSURIZAÇÃO DO CADINHO | (13) TERMOPAR |
| (6) TRANSDUTOR DE PRESSÃO | (14) FILTRO AC |
| (7) VÁLVULA SOLENÓIDE | (15) MULTÍMETRO DIGITAL |
| (8) VARIADOR DE VELOCIDADE DO MOTOR | |

FIGURA 1. Representação esquemática do equipamento utilizado na produção de tiras metálicas solidificadas rapidamente.



(a)



(b)

FIGURA 2. Vista típica da superfície das tiras como observadas em microscópio eletrônico de varredura.

- (a) presença de vales e patamares em baixa magnificação;
 (b) dendritas finas observadas tanto no topo dos patamares como no interior dos vales.

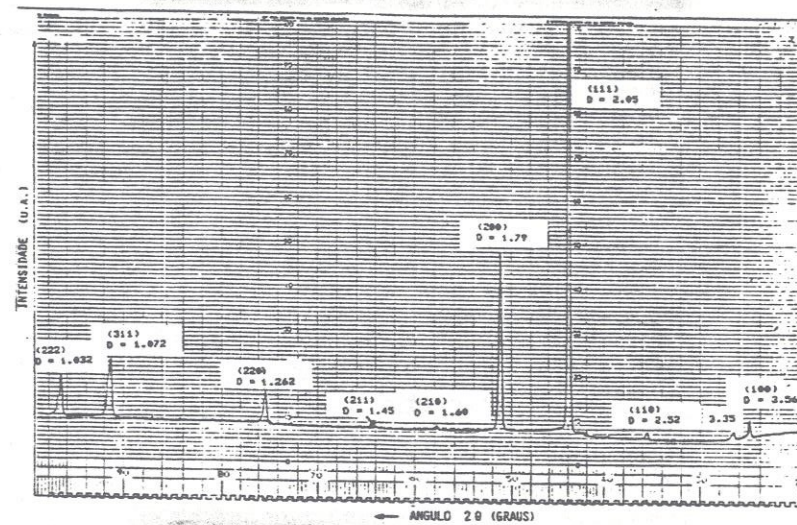
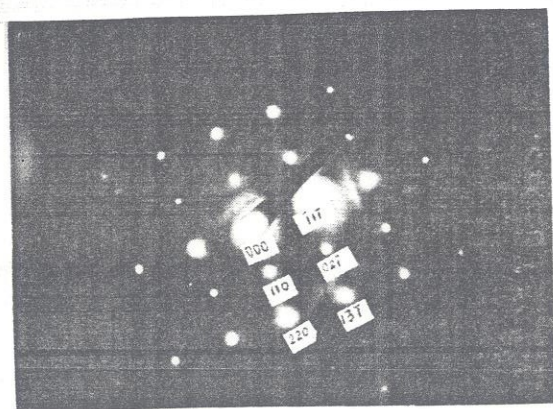


FIGURA 3. Difratograma da amostra contendo 71,9% at Ni (CuK α). Além das raia da estrutura ordenada L1₂, presente também na tira contendo 76,1% at Ni, nota-se, neste caso, a presença de uma raia extra em 3.3 Å.



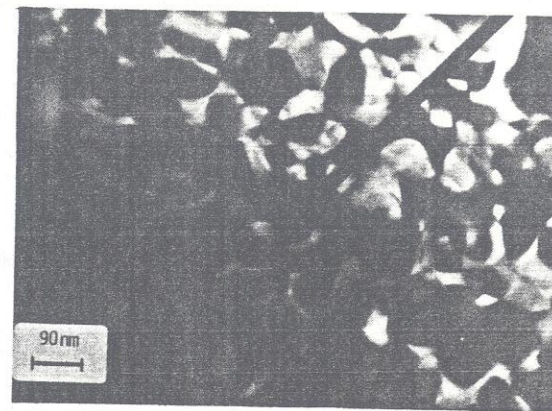
(a)



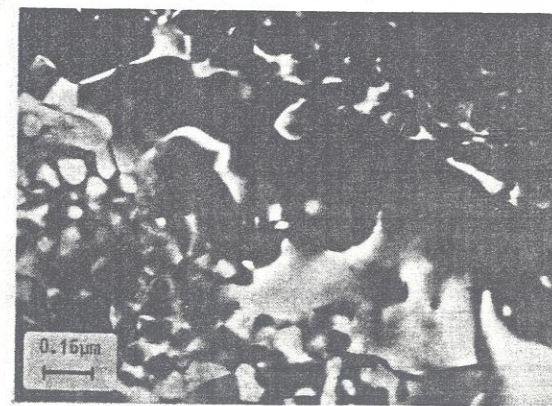
(b)

FIGURA 4. (a) Microestrutura típica da amostra contendo 76,1% at Ni evidenciando a presença de uma distribuição bimodal de domínios antifase (campo escuro - \bar{g} -110);

(b) Padrão de difração da área (a) $B = [112]$.



(a)

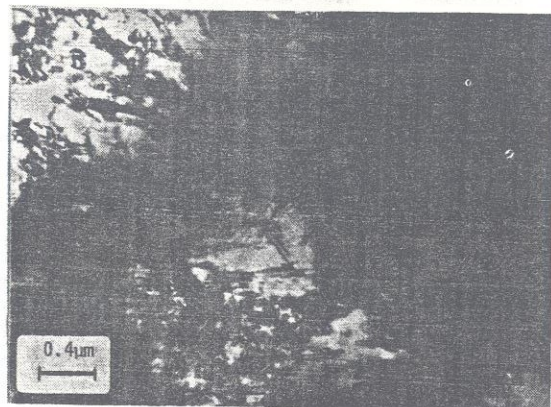


(b)

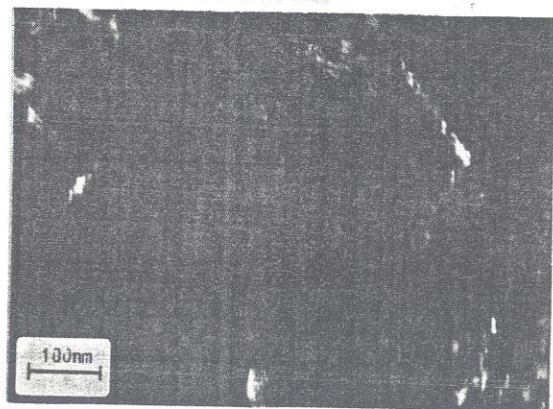
FIGURA 5. Micrografias eletrônicas ilustrativas de detalhes da microestrutura da amostra contendo 76,1% at de níquel.

(a) área contendo domínios antifase uniformes com tamanho médio de 70 nm;

(b) região do interior de um grão contendo domínios antifase finos (70 nm) separados por domínios antifase alongados.



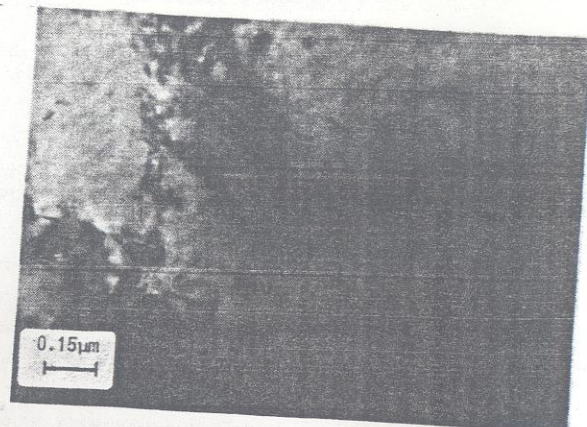
(a)



(b)

FIGURA 6. Micrografias eletrônicas típicas da microestrutura da tira contendo 71,9% at de níquel.

- (a) área contendo grãos da fase Ni,Al ordenada (A, B e C) e partículas de uma segunda fase indicadas por setas;
 (b) interior do grão A evidenciando a presença de domínios antifase (campo escuro - g 100).



(a)



(b)

FIGURA 7. Micrografias eletrônicas ilustrando a presença de partícula de 2ª fase no interior de um grão da fase ordenada (71,9% at Ni).

- (a) campo claro
 (b) campo escuro com reflexão da segunda fase