



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA
DA SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL (LIGA 600)
APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS**

STELA MARIA DE CARVALHO FERNANDES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo
1993**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
MECÂNICA DA SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL
(LIGA 600) APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS

STELA MARIA DE CARVALHO FERNANDES



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador: Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo
1993

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

A Eletrometal pelo fornecimento do material sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

À Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP) pelos equipamentos utilizados, sendo que, sem os quais este trabalho não seria possível.

Aos Drs. Luis Filipe C. P. de Lima e Arnaldo H. P. de Andrade pelas proveitosas discussões no decorrer do trabalho.

Aos Drs. Angelo Fernando Padilha, Francisco Ambrozio Filho e Marcelo Gonçalves pela colaboração na redação final da dissertação.

Ao Nildemar A. M. Ferreira pela colaboração durante os estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão.

A Leá Sarita Montagna e Celso V. Morais pela colaboração durante os estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura.

A Mariano Castagnet e Eliel Domingos de Oliveira pelos serviços de ensaios mecânicos.

Ao Vladimir Araújo de Sousa pela confecção dos desenhos.

Às colegas Elizabete dos Santos, Marlene F. P. Marcelino e Sueli Tavares Venâncio pela colaboração nos serviços datilográficos.

Aos amigos Armando G. F. Padial, José Antonio B. de Souza, Marco Ghungh Yamaue, Marina Fuser Pillis, Nelma Elisa Albanez, Olandir Vercino Correa, Pedro Carlos R. Nunes e Thomaz Augusto Restivo pela colaboração e incentivo no decorrer do trabalho.

Aos colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear em especial aos colegas do Laboratório de Metais e Corrosão e Supervisão do Combustível para Reatores Nucleares de Pesquisa pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta e indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

"CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA SUPERLIGA À BASE DE
NÍQUEL (LIGA 600) APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS"

Stela Maria de Carvalho Fernandes

RESUMO

O objetivo dessa investigação foi caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga 600 nacional laminada a frio e tratada termicamente.

Foram estudados o comportamento da recuperação e recristalização, bem como, a solubilização e envelhecimento da liga 600 utilizando microscopia óptica e eletrônica de transmissão e varredura além de ensaios mecânicos (microdureza e tração).

O processo de recuperação da liga 600 laminada a frio ocorreu até 600°C após 1 hora e o estágio de recristalização situou-se entre 600 e 850°C. A temperatura de recristalização primária deu-se a 850°C após 1 hora de tratamento térmico.

A liga 600 laminada, solubilizada e envelhecida apresentou precipitação de carbeto, principalmente nos contornos de grão mas, apesar disso, a ductilidade da liga foi mantida.

*"MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE NICKEL
BASED SUPERALLOY (ALLOY 600) AFTER HEAT TREATMENTS"*

Stela Maria de Carvalho Fernandes

ABSTRACT

The objective of this investigation was to characterize the microstructure and the mechanical properties of cold rolled and heat treated alloy 600 made in Brazil. The recovery and recrystallization behavior as well as solubilization and aging have been studied using optical, scanning electron and transmission electron microscopy. Microhardness and tensile testing have also been carried out.

The recovery process of the cold rolled alloy 600 occurred until 600°C and the recrystallization stage was situated between 600 and 850°C. The primary recrystallization temperature was obtained at 850°C after 1 hour (isochronal heat treatments).

The aged alloy 600 shows carbide precipitation on grains but with ductility maintenance.

ÍNDICE DE ASSUNTO

- Agradecimentos	
- Resumo	
- Abstract	
- Índice de Assunto.....	i
- Índice de Tabelas.....	v
- Índice de Figuras.....	vi

CAPÍTULO 1

Paginas

1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivo.....	3

- CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Superligas de Níquel.....	6
2.2. Defeitos em Sólidos.....	12
2.2.1. Definições.....	12
2.2.2. Defeitos Pontuais.....	13
2.2.3. Defeitos de Linha-Discordâncias.....	15
2.3. Encruamento, Recuperação e Recristalização.....	20
2.3.1. Introdução.....	20
2.3.2. Formação de Células.....	22
2.3.3. Recristalização Primária.....	25
2.3.4. Cinética da Recristalização Primária.....	28
2.3.5. Nucleação de Grãos Primários.....	29
2.4. Superligas Endurecidas por Solução Sólida.....	33
2.4.1. Endurecimento em Ligas a Base de Níquel.....	34
2.4.2. Endurecimento por Solução Sólida.....	35
2.4.3. Precipitação de Carbetos e Boretos e Endurecimento com Nitrogênio.....	37
2.5. Endurecimento por Precipitação.....	40
2.5.1. Interação das Discordâncias com os Precipitados.....	43

- CAPÍTULO 3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Material Utilizado e Condição Inicial.....	45
3.2. Técnicas Experimentais Utilizadas.....	47
3.3. Procedimentos Experimentais.....	47
3.3.1. Deformação Real.....	47
3.3.2. Tratamentos Térmicos.....	48
3.3.3. Ensaaios de Microdureza.....	50
3.3.4. Ensaaios de Tração.....	51
3.3.5. Medida do Tamanho de Grão.....	53
3.3.6. Análise por Microscopia Óptica.....	53
3.3.6.1. Deformação Real.....	53
3.3.6.2. Recuperação e Recristalização.....	54
3.3.6.3. Solubilizações.....	54
3.3.6.4. Envelhecimento.....	56
3.3.7. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	56
3.3.8. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57

- CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Deformação Real.....	63
4.2. Recristalização.....	70
4.3. Solubilização.....	85
4.4. Envelhecimento.....	95

- CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	106
- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	112
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ÍNDICE DE TABELA

Tabela I: Composição química da liga EMVAC 600 (liga nacional) (% em peso). Análise feita por fluorescência de raios-x e espectrografia de emissão.....	46
Tabela II: Valores obtidos para a Microdureza Vickers (Kg/mm^2) em função da deformação real (mm/mm) da liga EMVAC 600 nacional.....	66
Tabela III: Dados obtidos para valores de tamanho médio de grão (μm), $\sigma_{\text{resist.}}$ (Kg/mm^2) e ϵ_{total} (%) para a liga EMVAC 600 nacional laminada e solubilizada a temperatura $T= 1100^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.....	88
Tabela IV: Dados obtidos para valores de tamanho médio de grão (μm), $\sigma_{\text{resist.}}$ (Kg/mm^2) e ϵ_{total} (%) para a liga EMVAC 600 laminada e solubilizada a temperatura $T= 1150^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.....	88
Tabela V: Dados obtidos para microdureza Hv (Kg/mm^2) da liga EMVAC 600 nacional laminada, solubilizada e envelhecida por diferentes tempos e temperatura.....	98
Tabela VI: Dados obtidos para $\sigma_{\text{resistência}}$ (Kg/mm^2) da liga EMVAC 600 nacional laminada, solubilizada e envelhecida por diferentes tempos e temperatura.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

- CAPÍTULO 2

Figura 1: Sistema Cr-Fe-Ni. a) Isotérma a 650°C e b) Isotérma a 1100°C.....	11
Figura 2: Defeitos puntiformes: a) Lacuna, b) átomo Intersticial, c) átomos de impurezas substitucional e intersticial.....	14
Figura 3: Discordância em cunha. Em (a) uma discordância positiva move-se para a direita, em (b) a discordância move-se para a esquerda. O vetor de Burgers é normal a linha de discordância.....	17
Figura 4: Discordância em hélice: a) arranjo dos átomos ao redor da discordância, b) movimento de discordâncias de AA' para BB'.....	17
Figura 5: a) Ascensão positiva de uma discordância em cunha. b) Ascensão negativa de uma discordância em cunha.....	18
Figura 6: Arranjo dos átomos em torno de uma macla no reticulado cúbico simples.....	18
Figura 7: a) modelo de discordância de um contorno de grão de pequeno ângulo. b) relação geométrica entre θ , o ângulo de inclinação e d o espaçamento entre as discordâncias.....	19

- CAPÍTULO 3

Figura 1: Desenho esquemático de um corpo de prova tipo "sub-size" para ensaios de tração.....	59
Figura 2: Desenho esquemático do porta amostra utilizado para observações de regiões fraturadas.....	58
Figura 3: Diagrama esquemático do procedimento experimental das amostras deformadas.....	59
Figura 4: Diagrama esquemático do procedimento experimental das amostras recristalizadas.....	60
Figura 5: Diagrama esquemático do procedimento experimental das amostras solubilizadas.....	61
Figura 6: Diagrama esquemático do procedimento experimental das amostras envelhecidas.....	62

- CAPÍTULO 4

Figura 1: Liga EMVAC 600 nacional. a) Microestrutura obtida por MO, onde observa-se aspectos gerais do material de partida. b) Micrografia eletrônica (MET) onde observa-se a presença de discordâncias e precipitados.....	66
Figura 2: Liga EMVAC 600 nacional laminada 20% redução em espessura. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica onde observa-se pequena variação na geometria dos grãos. b) Micrografia eletrônica (MET) nota-se pequena presença de defeitos cristalinos formando arranjo pseudo-celular.....	67

Figura 3: Liga EMVAC 600 nacional laminada 75% redução em espessura. a) Microestrutura óptica onde observa-se grãos deformados. b) Micrografia (MET) observa-se aumento na densidade de discordância e formação de arranjos celulares.....	67
Figura 4: Liga EMVAC 600 nacional laminada 90% redução em espessura. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica onde observa-se estrutura altamente deformada caracterizada por bandas de deformação. b) Micrografia eletrônica (MET) onde observa-se emaranhados de discordâncias.....	68
Figura 5: Gráfico de microdureza Vickers Hv (Kg/mm ²) em função da deformação real (mm/mm) da liga EMVAC 600 (liga nacional), notam-se estágios que estão de acordo com a evolução microestrutural.....	69
Figura 6: Gráfico de microdureza Vickers Hv (kg/mm ²) em função da temperatura (°C) da liga EMVAC 600 nacional, que passou por diferentes tratamentos térmicos, correspondendo a evolução microestrutural ocorrida no material.....	77
Figura 7: Gráfico de $\sigma_{resistência}$ (kg/mm ²) em função da temperatura (°C) da liga EMVAC 600 que passou por diferentes tratamentos térmicos mostrando o comportamento típico do processo recuperação - recristalização em função da evolução microestrutural do material. Observa-se o incremento na resistência mecânica ocorrido a partir de 200°C com o começo da precipitação de carbeto e atuando até o final do processo de recuperação.....	78
Figura 8: Micrografia eletrônica de transmissão (MET) da microestrutural da liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 150°C por 1 hora. Intensos emaranhados de discordâncias e alguma precipitação precipitação presente.....	79

Figura 9: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura) e recozida a 350°C por 1 hora. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica onde ainda se observa a presença dos grãos iniciais alongados. b) Micrografia eletrônica (MET) emaranhados de discordâncias, observando-se em alguns lugares o início de arranjo celular.....79

Figura 10: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura), recozida a 500°C por 1 hora. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica onde se observa a presença de alguns grãos iniciais alongados. b) Micrografia eletrônica (MET), presença de vários sítios de nucleação para formação de novos grão.80

Figura 11: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 600°C por 1 hora. a) Microestrutura por microscopia óptica onde observa-se em alguns lugares a presença de subgrãos (indicadas com setas). b) Micrografia eletrônica (MET) apresentando subgrãos em algumas regiões nas quais há uma densidade bem baixa de defeitos e presença de precipitados.....80

Figura 12: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 700°C por 1 hora. a) Microestrutura típica de grãos praticamente recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura típica de grãos praticamente recristalizados, presença também de precipitação fina ($M_7C_3; M_{23}C_6$) e maclas térmicas.....81

Figura 13: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 800°C por 1 hora. a) Observa-se por microscopia óptica grãos finos praticamente recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de grãos praticamente recristalizados. Presença de precipitação e um pouco de discordâncias.....81

- Figura 14: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 850°C por 1 hora. a) Observações feitas por microscopia óptica, microestrutura de grãos finos recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de grãos recristalizados. Presença de precipitação no interior dos mesmos, além de uma densidade mínima de discordâncias, e de algumas maclas térmicas.....82
- Figura 15: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 350°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades). b) Gráfico tensão (Kg/mm²) em função da deformação (mm) obtido para a liga.....82
- Figura 16: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 500°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com aumento na quantidade de dimples (microcavidades). b) Gráfico tensão (Kg/mm²) em função da deformação (mm) obtido para a liga.....83
- Figura 17: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura), recozida a 600°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com aumento na quantidade de dimples, o que caracteriza a ductilidade. b) Gráfico tensão (Kg/mm²) em função da deformação (mm) obtido para a liga.....83
- Figura 18: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 850°C por 1 hora e ensaiadas em tração. Micrografia eletrônica (MEV), mostrando a fractografia da liga com aumento na quantidade de dimples o que caracteriza a ductilidade e precipitação nos interiores dos dimples.....84

Figura 19: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), "solubilizada" a 950°C por 30 minutos. a) Observações feitas por microscopia óptica, microestrutura de grãos finos. b) Micrografia eletrônica (MET), a microestrutura ainda apresenta alta densidade de defeitos mostrando assim que a mesma ainda não está recristalizada.....89

Figura 20: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), "solubilizada" a 1100°C. a) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros. b) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros.....89

Figura 21: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1100°C. a) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais mostrando que a mesma apresenta ainda muitos defeitos e precipitação. b) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada a 30 minutos, aspectos gerais mostrando que a amostra ainda apresenta discordâncias. Em ambos os casos evidencia-se que a amostra ainda não está solubilizada.....90

Figura 22: Gráfico de microdureza Vickers (Kg/mm^2) em função do tempo (minutos) da liga EMVAC 600 nacional, das amostras solubilizadas a 1100 e a 1150°C.....91

Figura 23: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C. a) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros. b) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos de grãos grosseiros.....92

Figura 24: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C. a) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada por 15 minutos , aspectos gerais mostrando que a mesma está solubilizada. b) Micrografia eletrônica da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos gerais mostrando que a mesma já está solubilizada.....	92
Figura 25: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C por 15 minutos. Microestrutura obtida por MO da amostra embutida transversalmente, onde pode-se verificar o número de grãos existentes com relação a espessura da amostra.....	93
Figura 26: Diagrama tentativo de transformação tempo temperatura (TTT) para a liga INCONEL 600.....	94
Figura 27: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de contornos de grãos com pequena precipitação e discordâncias no interior.....	99
Figura 28: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de contornos de grãos com aumento da precipitação no mesmo, precipitados no interior dos grãos e alguns defeitos.....	99
Figura 29: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 720°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se intensa precipitação no contorno de grão e em seu interior.....	100
Figura 30: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se precipitação no contorno de grão e em seu interior, presença de falhas de empilhamento (regiões mais claras da micrografia eletrônica).....	100

Figura 31: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se precipitação acicular em seu interior.....	101
Figura 32: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se intensa precipitação nos contornos de grão.....	101
Figura 33: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).....	104
Figura 34: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).....	104
Figura 35: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com aumento na presença de dimples.....	105

- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Figura 1: Gráfico de microdureza Vickers Hv (Kg/mm ²) em função do tempo de envelhecimento (horas) para a liga EMVAC 600 (liga nacional), representando as curvas de envelhecimento hipoteticamente traçadas.....	111
---	-----

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

As superligas, geralmente baseadas nos elementos do grupo VIIIA da tabela periódica, são desenvolvidas para trabalho em temperaturas elevadas, onde são necessárias altas solicitações mecânicas. O desenvolvimento das superligas, nos Estados Unidos, começou em 1930, sugerida pela necessidade de materiais mais termorresistentes para aeronaves com motores turbos superpotentes e, a partir de 1940, notou-se um aumento substancial no avanço da tecnologia de motores de turbina a gás. O estudo das superligas continua intenso, devido à grande necessidade de aperfeiçoamento das mesmas, o que requer sempre inovações metalúrgicas. Em razão da boa resistência mecânica, condutividade térmica e resistência à

corrosão, a liga 600 tem uma boa utilização em reatores tipo PWR, quer como tubos geradores de vapor, quer como componentes estruturais[1 e 2].

Os fatores que influenciaram a seleção de materiais para tubos geradores de vapor foram a resistência à corrosão, a atividade no sistema primário e o custo. Três ligas foram usadas (Monel 400, Inconel 600 e Incoloy 800) como materiais de tubos geradores de vapor, com base em experiências anteriores, em instalações nos EUA e em submarinos nucleares. Decidiu-se pelo uso da Inconel 600 em tubos para geradores de vapor, devido ao seu uso no primeiro reator de potência do Canadá - Nuclear Power Demonstration (NPD), em Rolphton, Ontario. Por causa do elevado teor em níquel, esta liga apresentou boa resistência à fratura atribuída à corrosão sob tensão por ions cloreto, um problema que foi encontrado nos tubos de aço inoxidável [3,4 e 5].

Visando tomar conhecimento das teorias, trabalhos e resultados experimentais, úteis à consecução dos objetivos propostos, foi realizado um estudo dos fundamentos teóricos e uma revisão da literatura relevante.

No capítulo 2, faz-se inicialmente uma revisão sobre defeitos de rede, recuperação e recristalização em metais puros, porque toda a teoria de recristalização está baseada nos mesmos.

Em seguida, apresenta-se alguns aspectos teóricos sobre a recristalização de ligas em solução sólida, com ênfase nos pontos mais importantes para o presente trabalho. Também faz-se uma revisão sobre o endurecimento por solução sólida e por precipitação, para explicar o mecanismo de envelhecimento na liga em estudo.

No capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais e os métodos de análise. No capítulo 4 apresentamos um estudo crítico dos resultados obtidos, bem como as discussões e, no capítulo 5, as conclusões.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

A presente dissertação preocupa-se com alguns aspectos metalúrgicos que, apesar de muitos anos de uso da liga não tiveram estudo sistemático e que são críticos para a perfeita utilização da liga em estudo (liga 600 nacional), tais como a recristalização e o envelhecimento em superligas onde as

impurezas ou elementos de liga encontram-se em solução sólida. Assim sendo, os principais objetivos deste trabalho estão resumidos nos 4 parágrafos seguintes:

1) Estudo da variação da deformação da liga EMVAC 600 (liga nacional) utilizando ensaios de microdureza e observações microestruturais por microscopia óptica e eletrônica de transmissão.

2) Estudo da cinética de recuperação e recristalização da liga EMVAC 600 (liga nacional), altamente deformada por laminação a frio (90% redução em espessura), utilizando ensaios de microdureza e tração e observações microestruturais por microscopia óptica, eletrônica de transmissão e de varredura.

3) Estudos de solubilização em diversas temperaturas e tempos da liga EMVAC 600 (liga nacional), altamente deformada por laminação a frio (90% redução em espessura), por meio de testes de microdureza e tração, além de observações metalográficas por microscopia óptica e eletrônica de transmissão.

4) Estudo do envelhecimento da liga EMVAC 600 (liga nacional), altamente deformada por laminação a frio (90% redução em espessura), com posterior solubilização, por meio de testes de microdureza e tração, e de observações por microscopia óptica, eletrônica de transmissão e de varredura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SUPERLIGAS DE NÍQUEL

A primeira superliga à base de níquel de maior importância, foi a Nimonic 75, que era um refinamento das ligas Nichromes usadas para resistências de fornos. A Nimonic 75 é essencialmente uma solução sólida de cromo em níquel, e contém, dispersos, carbeto do tipo MC. Uma liga americana comparável, desenvolvida há algum tempo, era a Inconel, muito semelhante à liga agora chamada "Inconel 600". As séries de ligas Inconel 600 são ligas austeníticas à base de níquel, as quais contêm aproximadamente 72% Ni, 14-17% Cr e 6% Fe [1].

As superligas são ligas à base de Ni, Fe-Ni e Co, geralmente usadas a temperaturas acima de 540°C. O Fe, o Co e o Ni são metais de transição, com posições consecutivas na tabela periódica dos elementos e, são encontrados em depósitos da crosta terrestre. O custo da matéria bruta afeta o preço final, mas o aspecto predominante é o custo do processamento. Embora o Co tenha um custo de material bruto maior o que o do Ni, as ligas de Ni frequentemente são mais caras, devido ao custo dos elementos de liga e ao uso de técnicas mais sofisticadas no processamento da liga. As superligas à base de Ni geralmente têm maior resistência à temperaturas elevadas que os aços inoxidáveis ou os de baixa liga. As ligas à base de níquel resistentes ao calor, contêm de 30 a 75% de níquel e mais de 30% de cromo. O ferro se apresenta em quantidades relativamente pequenas na maioria das ligas tipo Inconel. Muitas ligas à base de níquel contêm pequenas quantidades de alumínio, titânio, nióbio, molibdênio e tungstênio para aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão [1 e 2].

O níquel é uma base ideal para tais ligas por causa de seu elevado ponto de fusão 1453°C, adequada resistência à corrosão e capacidade de dissolver, de maneira limitada, um número de outros elementos metálicos, os quais servem para reforçar e melhorar

suas propriedades à corrosão. Sob certas condições de tratamentos térmicos, as superligas representam um material que consiste de várias fases intermetálicas, delimitadas por uma matriz metálica. As fases mais predominantes, além da fase γ (matriz, CFC), são o precipitado intermetálico γ' e os carbeto do tipo MC e $M_{23}C_6$, onde M é o metal presente. Sob certas condições de composição e tratamento térmico, mais uma fase pode ser estável, a fase M_6C . Outros constituintes, sigma(σ), mu(μ) e fase de Laves também são encontrados em superligas à base de Ni. Contudo, essas fases geralmente ocorrem somente depois de longo tempo de exposição à temperatura elevada. Nas superligas à base de níquel, a fase matriz, γ , é uma solução sólida de elementos de liga no Ni, em temperaturas próximas ao ponto de fusão da liga. Contudo, é impossível prever a solubilidade de uma combinação de elementos de liga no níquel para sistemas de ligas comerciais; considera-se a solubilidade dos elementos de liga individualmente [1, 6-10].

Na maioria das ligas não ferrosas e em alguns sistemas ferrosos, a presença de carbeto é considerada prejudicial por ter um efeito adverso nas propriedades mecânicas. Contudo, nas superligas à base de níquel, a presença de carbeto é necessária para estabilizar a estrutura durante a deformação em temperaturas

elevadas, isto é, acompanhada pela formação de carbeto no contorno de grão e melhorando as propriedades de fluência e ruptura sob tensão. Os efeitos dos carbeto nas propriedades da liga à temperaturas elevadas são dependentes do tipo de carbeto presente e da sua morfologia [1, 6 e 11].

Com relação à microestrutura das superligas, as principais variáveis são: a quantidade de precipitados e sua morfologia; o tamanho e a forma do grão; a distribuição de carbeto. As superligas geralmente reagem com o oxigênio e a oxidação é o principal efeito ambiental nessas ligas. À temperaturas moderadas, aproximadamente 870°C, a oxidação uniforme não é um problema grave. Somente em temperaturas realmente elevadas ($T > 900^\circ\text{C}$), as superligas comerciais à base de Ni são atacadas pelo oxigênio. O nível de resistência à oxidação em temperaturas abaixo de 980°C é função do teor em Cr, o qual forma um óxido protetor (Cr_2O_3). Acima de 980°C, o Cr e o Al contribuem de uma maneira alternativa para proteção e oxidação [1 e 2].

As aplicações das superligas, em reatores, componentes de aeronaves, sistemas automotivos e de geração de eletricidade permitiram operações em temperaturas superiores e mais eficientes. A liga tipo Inconel 600 está sendo amplamente usada como material de tubos geradores de vapor para reatores de água

pressurizada (PWR) por causa de sua boa resistência mecânica, condutividade térmica e resistência à corrosão [8, 9, 11-13].

As superligas foram inicialmente escolhidas por sua combinação de boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão. Contudo, durante os últimos 10 anos, os tubos geradores de vapor produzidos com superligas, tem apresentado alguns problemas. Por exemplo, mais de 90% das falhas dos tubos foram causadas por alguma forma de corrosão. Até o presente momento, o problema mais crítico é a formação de trincas atribuídas à corrosão sob tensão intergranular (IGSCC) e corrosão intergranular (IGC) nos tubos da liga 600 e consideráveis esforços têm sido feitos para explicar estes mecanismos, na tentativa de aumentar a resistência à corrosão sob tensão da liga 600. Apesar disso, o entendimento de tais mecanismos ainda é desconhecido [3,5,11,14-18].

As superligas compõem 50% do peso de uma turbina a gás de aeronaves avançadas. A severa aerodinâmica em regime de aquecimento de veículos espaciais foi dominada pelo uso das mesmas ligas em forma de chapa fina [20].

As superligas também são usadas em fundição, laminação, extrusão, forjamento e em processamento por metalurgia do pó. As chapas finas, barras, lâminas, tubulações, aerofólios, discos e

vasos de pressão são algumas formas que têm sido produzidas. Esses metais têm sido usados em turbinas a gás industrial e marítima, reatores nucleares, revestimentos de aeronaves, estruturas de naves espaciais, produtos petroquímicos e aplicações à temperaturas elevadas [19 e 20].

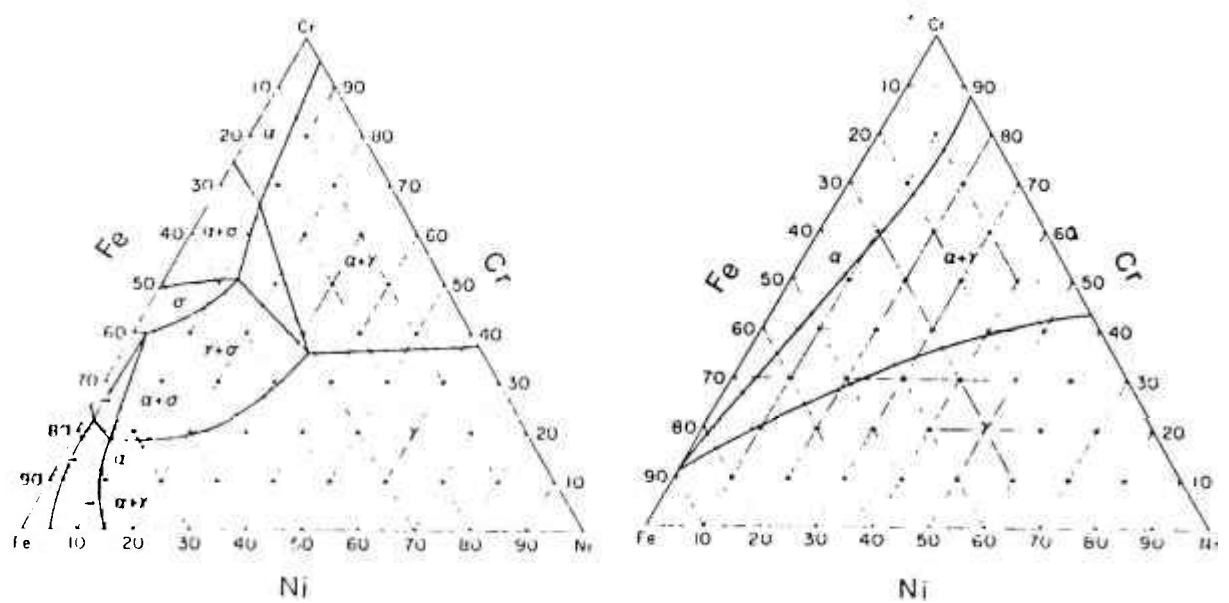


Figura 1: Sistema Cr-Fe-Ni. a) isotérma a 650°C, b) isotérma a 1100°C [21].

2.2. DEFEITOS EM SÓLIDOS

2.2.1. Definições

Os cristais reais apresentam desvios da periodicidade da rede cristalina, que podem ocorrer de diversas maneiras importantes.

O termo *defeito*, ou *imperfeição*, é geralmente empregado para descrever qualquer desvio de um arranjo ordenado dos pontos da rede. Quando o desvio do arranjo periódico da rede está localizado na vizinhança de apenas poucos átomos, ele é denominado *defeito pontual* ou *imperfeição pontual*. Todavia, se o defeito se estende através de regiões microscópicas do cristal, ele é chamado de *imperfeição da rede*. As imperfeições da rede podem ser divididas em *defeitos de linha* e *defeitos de superfície* ou *planares*. Os defeitos de linha são assim chamados porque se propagam no cristal como linhas ou sob a forma de uma rede bidimensional. As discordâncias em cunha e em hélice são os defeitos de linha mais comuns encontrados nos metais. Os defeitos de superfícies ocorrem devido ao agrupamento de defeitos de linha num plano. Os contornos de baixo ângulo e os contornos de grão são defeitos de superfície. A *falha de empilhamento*

entre duas regiões compactas do cristal que possuem sequências de empilhamento alternadas e, também as regiões macladas de um cristal, são outros exemplos de defeitos de superfície [22-24].

2.2.2. Defeitos Pontuais

A figura 2 ilustra três tipos de defeitos pontuais. Uma lacuna, ou lugar vazio da rede, existe quando está faltando um átomo de uma posição normal da rede (figura 2a). Nos metais puros é criado um pequeno número de lacunas por excitação térmica, as quais são termodinamicamente estáveis a temperaturas maiores do que a zero absoluto. As lacunas podem ser mantidas por meio de uma têmpera, realizada rapidamente a partir de uma temperatura próxima à de fusão até a temperatura ambiente, possibilitando aprisionar um número de lacunas maior que aquele que estaria em equilíbrio nesta temperatura. Concentrações de lacunas superiores às de equilíbrio podem também ser obtidas por meio de grandes deformações plásticas (trabalho a frio) ou através de bombardeamento com partículas nucleares de alta energia. Quando a densidade de lacunas se torna relativamente

grande é possível que elas se agrupem, dando origem à formação de vazios. Quando um átomo é aprisionado dentro de um cristal num ponto intermediário entre as posições da rede, ele é denominado um *átomo intersticial* ou *interstício* (figura 2b). A presença de um *átomo de impureza* numa posição da rede (figura 2c) ou em uma posição intersticial acarreta um distúrbio localizado na periodicidade da rede, da mesma forma que ocorre para as lacunas e os átomos intersticiais [23-25].

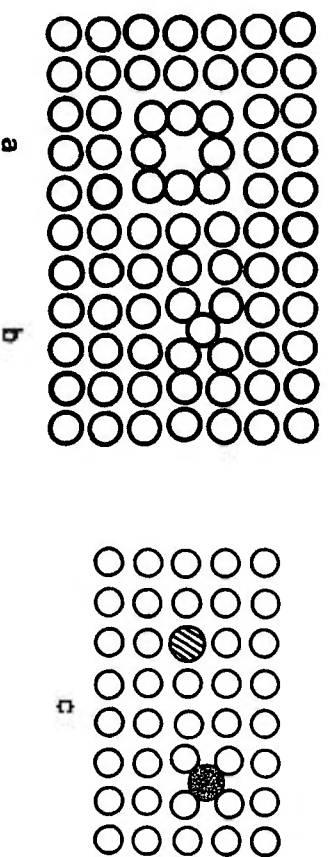


Figura 2: Defeitos pontuais: a) Lacuna, b) átomo intersticial, c) Átomos de impureza substitucional e intersticial [24].

2.2.3. Defeitos de Linha - Discordâncias

O defeito de linha, ou bidimensional, mais importante é a discordância. A discordância é o defeito responsável pelo fenômeno de deslizamento, por meio do qual se deforma plasticamente a maioria dos metais. Desta forma, uma discordância é considerada como uma região de distúrbio localizado da rede, a qual separa as regiões deslizadas e não-deslizadas do cristal. As discordâncias são importantes não só para explicar o deslizamento dos cristais, como também estão intimamente ligadas à maioria dos outros fenômenos mecânicos tais como, encruamento, escoamento descontínuo, fadiga, fluência e fratura frágil. As discordâncias podem ser de dois tipos básicos, *discordância em cunha* e *em hélice*. O deslocamento que ocorre quando uma discordância passa em um ponto é descrito por um vetor, *vetor de Burgers (b)*. A direção de *b* com respeito à linha de discordância e o comprimento de *b* com respeito à distância idêntica na direção de *b* são características fundamentais de uma discordância. A figura 3 ilustra uma *discordância em cunha*, onde *b* é *normal* à linha da discordância. Uma discordância em hélice, tem seu vetor de Burgers *paralelo* à linha de discordância (figura 4). Quando a discordância se move

em qualquer outro plano, o processo é chamado *ascensão* ou *subida*. Sendo que existe *ascensão* positiva e negativa, dependendo do movimento da mesma (figura 5a e 5b). Ocorrem também anéis de discordâncias, *escorregamento cruzado* e *interseção de discordâncias*. Os contornos de grão são as imperfeições superficiais que separam cristais de diferentes orientações, num agregado policristalino. As imperfeições superficiais que separam duas orientações são chamadas "contornos de *macla*". O volume do material cuja orientação é imagem especular da orientação da matriz é chamado *macla* (figura 6). Outra imperfeição superficial é um contorno de pequeno ângulo, em que o ângulo entre orientações cristalinas é da ordem de poucos graus. Com isso, é possível deduzir a equação, considerando-se a figura 7

$$\text{sen}\theta/2 = b/2d$$

onde b é o vetor de Burgers de uma discordância no contorno e d o espaçamento entre as discordâncias. Se o ângulo de rotação da estrutura cristalina no contorno é pequeno, então $\text{sen}\theta/2$ pode ser substituído por $\theta/2$, e a equação que relaciona o ângulo de inclinação de um contorno composto de discordâncias em cunha simples se torna $\theta=b/d$ [22,24 e 25].

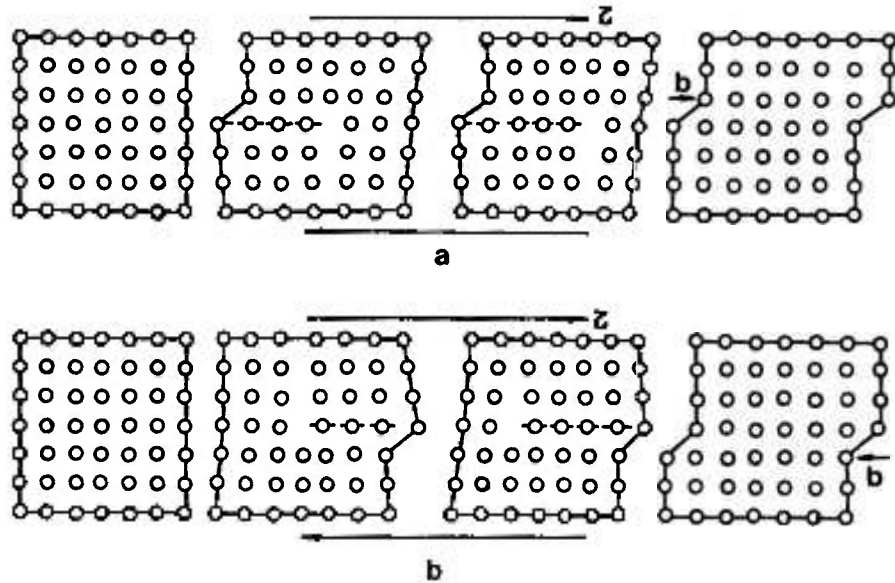


Figura 3: Discordância em cunha. Em(a) , uma discordância positiva move-se para a direita, em (b) a discordância move-se para a esquerda. O vetor de Burgers é b e é normal à linha de discordância [22].

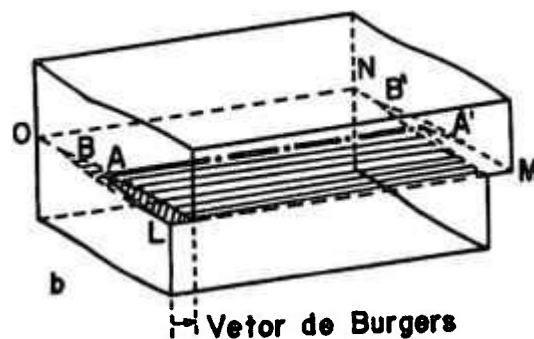


Figura 4: Discordância em hélice: a) arranjo dos átomos ao redor da discordância; b) movimento de discordância de AA' para BB' [24].

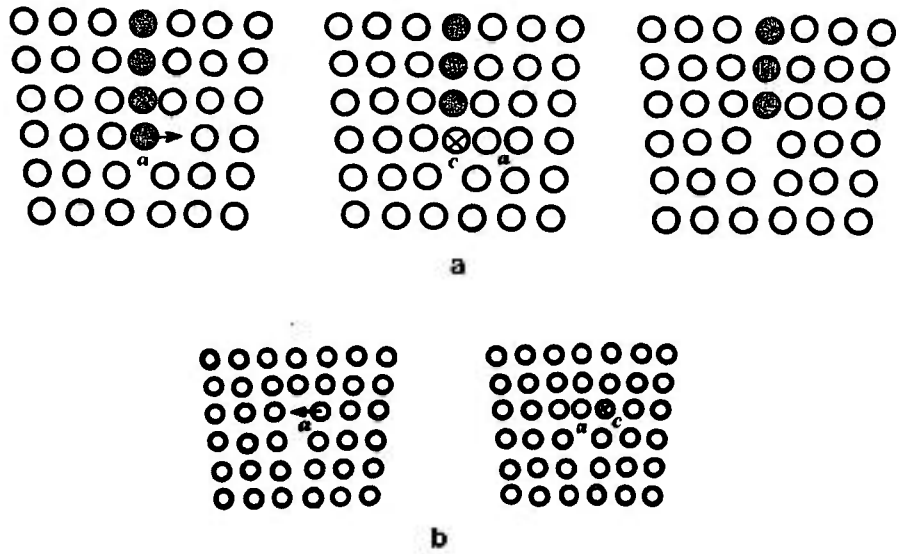


Figura 5: a) Ascensão positiva de uma discordância em cunha.
 b) Ascensão negativa de uma discordância em cunha [23].

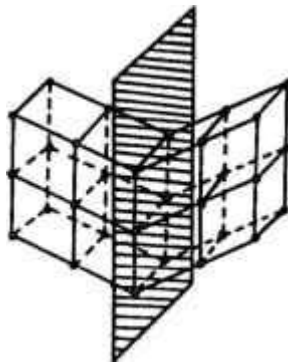


Figura 6: Arranjo dos átomos em torno de uma macla no reticulado cúbico simples [24].

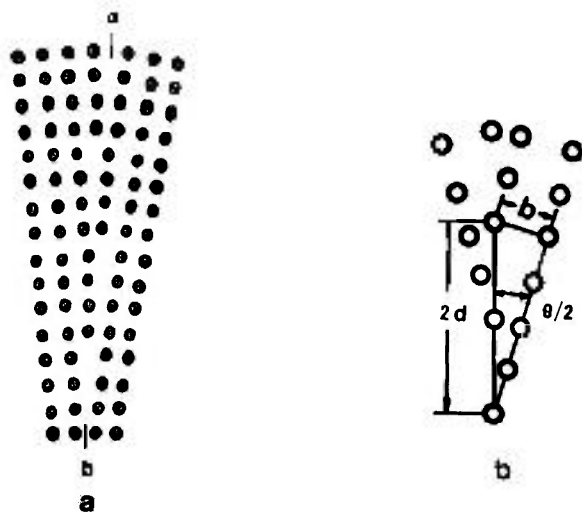


Figura 7: a) Modelo de discordâncias de um contorno de grão de pequeno ângulo. b) Relação geométrica entre θ , ângulo de inclinação, e d , espaçamento entre as discordâncias [23].

2.3. ENCRUAMENTO, RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

2.3.1. Introdução

Os mecanismos que permitem reparar os danos estruturais causados por deformação mecânica nos metais e ligas, e que resultam, concomitantemente, em alterações em suas propriedades mecânicas e físicas, são termicamente ativados e, portanto, o material deformado para ser restaurado deve ser aquecido. Qualquer tratamento térmico que visa reduzir ou eliminar danos induzidos por deformação é denominado *recozimento*. A primeira distinção a ser feita é entre a *recuperação* e a *recristalização*. O termo *recuperação* abrange todas as mudanças que não envolvem a varredura da estrutura deformada pela migração de contornos de grão de alto ângulo. O cristal (ou estrutura policristalina) deformado retém sua identidade, apenas mudando a densidade de defeitos cristalinos e sua distribuição. Uma forma especial de recuperação ocorre quando a *tensão residual* resultante dos processos de trabalho do metal é removida pelo tratamento térmico. Onde tais tensões são de longo alcance, isto é, aproximadamente uniformes sobre longas distâncias comparadas com

o tamanho de grão, esta mudança é chamada de alívio das tensões internas. Na *recristalização*, a orientação do cristal em qualquer região do material deformado é alterada, talvez, mais do que uma vez. Isto resulta da passagem de contorno de grão de alto ângulo através do material. Na *recristalização primária* é nucleada, nos contornos de grãos do material deformado, uma população de novos grãos, e estes então crescem às expensas da estrutura deformada até que esta seja totalmente consumida. Depois disso, os contornos de grão continuam a migrar, porém mais vagarosamente; este estágio é chamado *crescimento de grão*. Geralmente, todos os contornos de grão migram com taxas aproximadamente iguais, tendo como resultado grãos aproximadamente uniformes no tamanho. Algumas vezes, contudo, a migração está restrita a uma minoria de contornos, que crescem muito às expensas de todo o resto. Isto é chamado *recristalização secundária* (termo alternativo usado: *crescimento de grão*). Os contornos de grãos individuais na estrutura original deformada migram, algumas vezes, distâncias pequenas, deixando em seu caminho um cristal restaurado com a mesma orientação do grão que está crescendo. As regiões varridas pelo movimento do contorno de grão são substancialmente livres de discordâncias. Este processo é chamado de *migração de contorno*

de grão induzida por deformação. Outro processo que pode ter lugar na estrutura deformada é o *coalescimento de subgrãos*. Os contornos de pequeno ângulo, ou subcontornos, entre subgrãos desaparecem progressivamente, pela escalagem e migração de discordâncias individuais que constituem os contornos de subgrãos. O termo *recuperação* é também aplicado para um significado diferente do "retorno gradual" das propriedades físicas e mecânicas para valores característicos da condição não deformada, independente do mecanismo pelo qual este retorno é efetuado. Neste sentido diz-se que, o limite de escoamento pode "recuperar-se" principalmente como um resultado da recristalização primária. O estado referencial é sempre a condição completamente recristalizada (completamente recozida): o material então não retém nenhum dos grãos originais deformados [26-28].

2.3.2. Formação de Células

O arranjo de discordâncias em uma parte do metal plasticamente deformada não é uniforme. Esta era a primeira

consideração em uma pesquisa clássica de Gay e colaboradores [1954]: eles deduziram por meio de experimentos de difração de raios-X que, os grãos em vários metais policristalinos deformados consistem de subgrãos ou células, no interior dos quais existe uma baixa concentração de discordâncias comparado com os contornos de células de pequeno ângulo que são comprimidas por discordâncias. Durante os tratamentos de recuperação, os contornos de células (chamadas paredes de células) afinam e as células crescem progressivamente, enquanto que seus interiores tornam-se mais livres de discordâncias. As células, tanto antes como depois da recuperação, são equiaxiais, isto é, suas dimensões são quase as mesmas em todas as direções, embora sob algumas circunstâncias, especialmente na deformação de monocristais, as células podem ser alongadas e arranjadas em bandas [27 e 28].

A formação de células é característica de metais que apresentam mais de um sistema de escorregamento, de forma que discordâncias com vários vetores de Burgers diferentes estão avaliáveis para formar paredes de células. O afinamento das paredes de células formadas durante a deformação plástica varia de metal para metal. Há uma nítida relação entre energia de defeito de empilhamento (grau de dissociação das discordâncias) e

sua habilidade em escalar e conseqüentemente ter o afinamento das paredes das células. As ligas tais como o latão- α ou os aços inoxidáveis austeníticos, depois da deformação, têm na maioria da estrutura, células rudimentares (emaranhados de discordâncias), o cobre e a prata têm apresentado células com contornos de emaranhados espessos, o níquel e especialmente o alumínio têm células melhor definidas, as quais têm suas paredes rapidamente afinadas e crescem durante o recozimento realizado depois da deformação. O mecanismo pelo qual as células presentes se difundem depois da deformação, sofrem arranjos e crescem, é uma forma completa de poligonização. Evidências metalográficas mostram que os contornos de células são semelhantes aos contornos de subgrãos produzidos pela poligonização e que a formação, sempre aparece na forma de linha de ataque por pite em uma secção da amostra atacada metalograficamente. As estruturas celulares são formadas mais efetivamente durante a fluência e a fadiga. Aqui, a tensão aplicada produz a deformação e as discordâncias podem escalar dentro das paredes celulares. O crescimento de algumas células às expensas de outras, define as paredes de células e é semelhante ao crescimento de subgrãos poligonizados pela coalescência de pares de contornos de inclinação de baixo ângulo "tilt" e é semelhante à taxa-limite para escalagem de

discordância; novamente o efeito da tensão é acelerar o crescimento do grão. A recuperação do limite de escoamento e dureza de um metal durante o recozimento progressivo depois da deformação plástica está relacionada com a formação e o crescimento de um afinamento da estrutura celular. Os interiores das células tornam-se parcialmente livres de discordâncias em um estágio inicial do processo, sendo improvável que a concentração de discordâncias nas células, determine a resistência ao invés do tamanho da célula [27].

2.3.3. Recristalização Primária

Um grande número de informações experimentais com relação à recristalização primária, se estende por mais de setenta anos, e pode ser resumida pelas seis leis que se seguem (Burke e Turnbull [1952]):

1a.) Uma deformação mínima (crítica) é necessária para iniciar a recristalização.

2a.) Quanto menor o grau de deformação, maior é a temperatura necessária para o início da recristalização.

3a.) Aumentando-se o tempo de recozimento, menor é a temperatura necessária para a ocorrência da recristalização.

4a.) O tamanho de grão final depende fortemente do grau de deformação e fracamente da temperatura de recozimento. Quanto maior o grau de deformação e/ou menor a temperatura de recozimento, menor será o tamanho de grão final.

5a.) Quanto maior o tamanho do grão original, maior o grau de deformação necessário para que a recristalização se complete no mesmo tempo e temperatura.

6a.) O grau de deformação necessário para se obter um mesmo endurecimento por deformação (encruamento) aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Para um dado grau de deformação, quanto maior a temperatura de deformação, maior é a temperatura de recristalização e maior é o tamanho de grão final.

Essas leis qualitativas podem ser entendidas de uma maneira geral se forem examinadas em termos da componente do processo

de recristalização primária, isto é, nucleação de novos grãos e seus crescimentos. As evidências metalográficas estabeleceram que núcleos são formados em regiões onde a concentração de discordâncias e o endurecimento pela deformação a frio (encruamento) são maiores. Uma certa concentração local de energia elástica é necessária para produzir um núcleo, contudo é necessário uma deformação limiar (1a. lei). Desde que o processo de nucleação é termicamente ativado, um tempo de recozimento maior e temperatura mais elevada aumenta a probabilidade de produzir um núcleo, e correspondentemente, reduz a deformação limiar (2a. e 3a.leis). A necessidade de ativação térmica também explica o período de incubação frequentemente observado antes que a recristalização torna-se detectável. O tamanho de grão depende do balanço entre as taxas de nucleação e crescimento: normalmente a taxa de nucleação aumenta rapidamente com o aumento do endurecimento por trabalho a frio, mas a taxa de crescimento aumenta rapidamente com o aumento da temperatura (4a. lei). A 5a. lei é atribuída ao fato de que a maioria dos núcleos formam-se no ou próximo aos contornos de grão, de forma que, um menor tamanho de grão original aumenta a nucleação, enquanto que a 6a. lei resulta da redução de concentração de discordâncias devido à deformação à temperatura elevada. De fato, a

aceleração da recristalização em uma dada temperatura de recozimento, pode ser prejudicial quando se abaixa a temperatura de deformação[26-28].

2.3.4. Cinética da Recristalização Primária

Uma grande quantidade de esforços é empregada em análises da cinética isotérmica da recristalização, visando a obtenção de informações indiretas dos mecanismos envolvidos. Em particular, espera-se poder derivar valores separados para a taxa de nucleação, N , e para a taxa de crescimento, G . Desde que essas próprias quantidades são sempre uma função do tempo, e que G pode ser anisotrópico, e além disso, as análises podem permitir por uma interferência mútua de crescimento de grãos em estágios posteriores da recristalização primária, este tipo de análise tem sido pouco satisfatório. A maioria das investigações concorda com uma equação da forma

$$X = 1 - \exp(-B t^k)$$

onde X é a fração volumétrica recristalizada, t é o tempo e B e k são constantes. Os valores de k são constantes. Os valores de k são mais comuns entre 1 a 2; o valor exato varia com o material e as circunstâncias experimentais. Um valor baixo de k implica na recristalização em uma ou duas dimensões, isto é, novos grãos crescem na forma de hastes ou plaquetas [27 e 28].

2.3.5. Nucleação de Grãos Primários

Poucos tópicos da metalurgia física têm procurado abordar a natureza do processo de nucleação na recristalização. O esclarecimento definitivo tem-se detido na grande dificuldade de observação geral de um núcleo (ou mesmo de um grão que tenha simplesmente avançado além do estágio da nucleação), sob um microscópio. A microscopia óptica carece de resolução e de meios para a determinação da orientação e, a microscopia eletrônica possui um pequeno campo de visão. Esta dificuldade fundamental foi superada pelo uso de três técnicas:

- 1) Microscopia óptica acoplada com o método de transmissão Kossel de difração de raios-X (Ferran e colaboradores [1971]).

2) Microscopia eletrônica de transmissão de 100 kV, usando uma amostra com uma grande área de observação suficientemente fina e eletrotransparente, combinada com o uso das linhas de Kikuchi visando a determinação da orientação local (Faivre e Doherty [1979]).

3) Microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem, que proporciona um grande campo de visão em três dimensões (Ray e colaboradores [1975]).

Desses estudos, torna-se claro que o mecanismo de nucleação está fortemente ligado à estrutura do metal deformado e, especificamente, com ao grau de heterogeneidade da orientação dentro de cada grão deformado. Este fator crucial era omitido dos cálculos durante uma longa discussão, que tendia a concentrar-se com relação à orientação (supostamente uniforme) de um grão deformado e àquela do grão recristalizado produzido.

Qualquer teoria de nucleação pode contar com as seguintes generalizações experimentais:

a) O núcleo forma-se preferencialmente em regiões onde o grau local de deformação é elevado, tal como contornos de grãos,

bandas de deformação, inclusões, intersecções de maclas e superfícies livres.

b) A taxa de nucleação aumenta severamente com o aumento da tensão, acima de uma quantidade mínima crítica.

c) Há evidências extensivas e conclusivas de que as orientações dos núcleos têm uma conexão estatística com as orientações das regiões deformadas, nas quais eles se formam para qualquer taxa e em graus moderados de deformação. Formalmente, esta relação era deduzida indiretamente de uma comparação da deformação e das texturas de recozimento; recentemente, tem sido estabelecido pelos métodos de metalografia direta e de difração.

d) Como se tem visto, os contornos de baixo ângulo apresentam uma mobilidade muito pequena. Um núcleo não pode crescer em um material de orientação quase idêntica [27].

Os modelos mais antigos de nucleação são os seguintes:

1) Nucleação por crescimento de subgrãos: Neste modelo o aparecimento do núcleo de recristalização se dá pelo crescimento

de subgrãos. Este crescimento leva a um aumento da desorientação (ou energia) com conseqüente aparecimento de contornos de alto ângulo, por modelo de poligonização, uma vez que se propõe que a formação dos contornos de subgrãos se dê por poligonização (modelo proposto por Cahn [1950], Cottrell [1953] e Beck [1954]).

2) Nucleação por coalescimento de subgrãos: Neste modelo, foi observado que pode haver coalescimento de dois subgrãos vizinhos, pela rotação de um deles. Esta rotação torna suas redes cristalinas paralelas entre si, eliminando o contorno de subgrão. Há transferência de discordância do contorno de subgrão que está desaparecendo para os contornos de subgrãos vizinhos. Este novo subgrão é maior que os anteriores e alguns de seus contornos podem atingir altas desorientações e, portanto, alta mobilidade. Este modelo foi originalmente proposto por Hu [1962, 1963].

3) Nucleação de novos grãos por migração de contornos pré-existentes induzida por deformação (em inglês: Strain-Induced Boundary Migration (SIBM). Regiões de um contorno migram, projetando-se do grão menos deformado para o grão mais deformado. Isto leva a uma redução na energia interna, que é

equivalente à diferença entre a energia liberada na região varrida pelo contorno e a energia referente ao aumento de superfície do contorno. O SIBM foi primeiro proposto por Beck e Sperry [1950] e posteriormente por Bailey e Hirsch [1962] [27-29].

2.4. SUPERLIGAS ENDURECIDAS POR SOLUÇÃO SÓLIDA

Teoricamente, tratamento térmico de solubilização à temperatura elevada, significa dissolver todos os precipitados e, permanecer nesta temperatura, para produzir o tamanho de grão necessário. Nas ligas austeníticas, as quais não contêm elementos formadores de monocarbeto, as taxas de resfriamento depois do tratamento de solubilização devem ser superiores, para evitar precipitação de carbeto $M_{23}C_6$. As propriedades mecânicas dos aços isentos de nióbio ou titânio são fortemente influenciadas pela precipitação de carbeto, como por exemplo, $M_{23}C_6$, nos contornos de grão, contornos de maclas e arranjos de discordâncias. Nas ligas endurecidas por solução sólida, o

tamanho de grão aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. Essa relação não é linear, especialmente nessas ligas onde o tamanho de grão é também controlado pela quantidade de elementos formadores de monocarbeto, e pelo grau de deformação a frio produzido [1].

2.4.1. Endurecimento em Ligas à Base de Níquel

As quatro classes gerais dos mecanismos de endurecimento são:

1) Endurecimento por solução sólida, incluindo os mecanismos de mudanças na composição, tais como, as propriedades da matriz: energia de falha de empilhamento e parâmetro de rede.

2) Precipitação de carbeto, boretos e nitretos.

3) Precipitação de fases intermetálicas.

4) Endurecimento por dispersão, principalmente por dispersão de óxidos.

Em ligas comerciais, são observados vários desses mecanismos de endurecimento, porém, nem todos eles são usados em conjunto no intuito de influenciar a resistência total da liga. Contudo, em uma determinada temperatura de serviço, um mecanismo pode predominar, enquanto que em outra temperatura outro mecanismo pode ser o principal componente do endurecimento. Assim sendo, para um melhor entendimento desses vários aspectos, os mecanismos de endurecimento serão considerados individualmente [30 e 31].

2.4.2. Endurecimento por Solução Sólida

A introdução de átomos de soluto em solução sólida numa rede de átomos solventes, invariavelmente, produz uma liga mais forte que o metal puro. Existem dois tipos de solução sólida. Se os átomos do soluto e solvente são aproximadamente similares em tamanho, os átomos de soluto vão ocupar parte da rede cristalina do átomo solvente, sendo chamada então de *solução sólida substitucional*. Se os átomos de soluto são muito menores que os átomos de solvente, eles ocupam as posições intersticiais

na rede cristalina do solvente. Os fatores que controlam a tendência de formação de solução sólida substitucional foram descobertos, principalmente, por meio do trabalho de Hume-Rothery. A valência relativa do soluto e a do solvente são também importantes. Os primeiros estudos do aumento na resistência, resultante da adição de átomos de soluto em solução sólida, mostram que o endurecimento varia diretamente com a diferença de tamanho de átomo de soluto e átomo de solvente, ou com a mudança do parâmetro do reticulado, resultante da adição de átomos. Melhores resultados podem ser obtidos quando se considera a distorção do parâmetro de rede, além da valência relativa do soluto e do solvente. Uma das razões para o endurecimento da liga é a mudança no mecanismo de encruamento, com formação de ligas, isto é, a mudança na largura da discordância, interação, arranjo, densidade, etc. A relação de Hall-Petch para policristais que descreve a interação de discordâncias com os contornos de grão é também mudada nas soluções sólidas (Suzuki e Nakanishi [1975]). Nenhum aumento da densidade de discordâncias na adição de soluto é observado, embora possa ser esperado para muitas ligas diluídas (Seeger [1957,1958]). A maioria das mudanças de arranjo de discordâncias com formação de ligas podem ser explicadas em termos de uma

diminuição na energia de defeito de empilhamento e o escorregamento com desvio (cross-slip) então torna-se mais difícil e, para se formar um "jog" em uma discordância dissociada, uma constrictão pode ser produzida. As interações diretas entre átomos de soluto e discordâncias, podem ser consideradas como responsáveis pelos mecanismos de endurecimento por solução sólida e, podem ser divididas em dois grupos: bloqueio de discordâncias e interação de discordâncias. No primeiro caso, um pronunciado limite de escoamento será observado. O escorregamento tenderá a concentrar-se continuamente em regiões onde tenha-se iniciado. O efeito da interação é simplesmente a curva tensão-deformação para tensões elevadas, embora a fricção possa decrescer vagarosamente com o aumento da deformação, e um gradual limite de escoamento é observado [30 e 31].

2.4.3. Precipitação de Carbetos e Boretos e Endurecimento com Nitrogênio

À temperatura elevada, ligas austeníticas baseadas no ferro e no níquel endurecem por três mecanismos principais:

i) Precipitação de fases intermetálicas.

ii) Precipitação de carbeto e de alguns boretos (predominante cfc: $M_{23}C_6$ e M_7C_3).

iii) Endurecimento por solução sólida pelos metais refratários solúveis, tais como, molibdênio e tungstênio.

Em temperaturas mais baixas 500-700°C, o papel do nitrogênio torna -se importante no endurecimento em aços austeníticos Cr-Ni, Cr-Mn e Cr-Ni-Mn. O endurecimento de aços inoxidáveis por carbeto e nitrogênio, bem como a contribuição de carbeto e boretos para o aumento da resistência das superligas à temperaturas elevadas são importantes. Young estudou a precipitação de carbeto nos ferros austeníticos 35Ni-15Cr de teor de 0,1 ou 0,25% C, com aumento da adição de 1 para 4% de Nb, Ti, Mo e V. Nas ligas ternárias Fe-Ni-Cr com carbono, mantidas entre 500-700°C após recozimentos à temperaturas de 1200°C, resultou a precipitação, primeiramente nos contornos de grão, mas também dentro dos grãos. Somente um endurecimento limitado foi observado e, à temperaturas mais altas (700°C), um aumento rápido no tamanho dos carbeto resultou em considerável fragilização em contornos de grão [30 e 31].

A adição de elementos de liga modifica o processo de precipitação e, resulta em um maior endurecimento. A sequência de precipitação de carbeto nas superligas à base de níquel é a seguinte:

1) Os monocarbeto formam-se inicialmente durante a fusão da liga e estão presentes na condição de solução tratada. A ordem de decréscimo preferencial para a formação de monocarbeto é a seguinte: TaC, NbC, ZrC, TiC e VC.

2) Os carbeto $M_{23}C_6$ formados em ligas contendo mais que 5% de cromo têm uma composição $(Fe, Cr)_{23}C_6$ ou $(Fe, Cr)_{21} (Mo, W)_2 C_6$, dependendo da porcentagem de molibdênio ou de tungstênio presentes.

3) O carbeto M_6C geralmente substitui o carbeto $M_{23}C_6$ nas ligas contendo mais que 6% de molibdênio e tungstênio. O carbeto é rico em Mo e W, e tem fórmula aproximada $[(Mo, W)_3 Ni_2 Co]C$.

4) Nas ligas menos complexas, tais como Nimonic 80A, ricas em cromo, o carbeto M_7C_3 , formado durante a solidificação e o tratamento térmico de solubilização, rapidamente se transforma no carbeto mais estável $M_{23}C_6$ durante o envelhecimento [30 e 31].

2.5. ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

Endurecimento por precipitação ou envelhecimento foi descoberto por Alfred Wilm na Alemanha em 1906. Ele tentou temperar uma liga de Al-2at%Cu de uma maneira análoga à dos aços por um tratamento com têmpera. A amostra era inicialmente polida, mas a dureza aumentou com o tempo à temperatura ambiente depois da têmpera. Os resultados foram publicados em 1911, sem explicação. Merica, Waltenberg e Scott (1920) primeiro atribuíram o endurecimento ao efeito da precipitação. Foi essencial para explicar o desenvolvimento de ligas endurecíveis por precipitação. Eles indicaram que a solubilidade do cobre no alumínio diminui consideravelmente no resfriamento e, que a têmpera fornece uma solução sólida supersaturada. Segundo Cahn, a formação de um precipitado aumenta a resistência da liga. O aumento no limite de escoamento depende, principalmente, da resistência, estrutura, espaçamento, tamanho, forma e distribuição das partículas de precipitados, bem como do grau de desajuste ou coerência entre a matriz e a sua orientação relativa. A precipitação de uma segunda fase de uma solução sólida supersaturada é, na prática, uma técnica de endurecimento bem versátil e comum. A solução sólida supersaturada é obtida

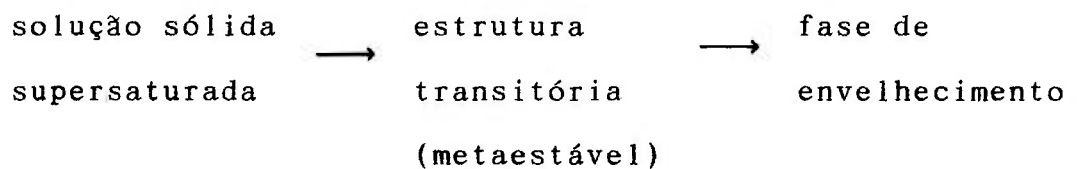
por resfriamento brusco, a partir de uma temperatura suficientemente alta. O tratamento térmico que causa precipitação de soluto é chamado *envelhecimento* (em inglês, "aging"). O processo pode ser aplicado a um número de sistemas de ligas, embora o comportamento específico varie. Em geral, o sistema deve obedecer ao seguinte requisito: Formar uma solução supersaturada à temperatura elevada e, rejeitar da matriz a solução supersaturada formando-se, então, uma precipitação finamente dispersa, durante o processo de envelhecimento [32 e 33].

O tratamento de precipitação consiste das seguintes etapas:

1) Solubilização: Envolve aquecimento da liga na região monofásica e manutenção por um tempo suficientemente longo para dissolver quaisquer precipitados solúveis.

2) Resfriamento Brusco: Resfria-se rapidamente até a temperatura ambiente ou até uma temperatura inferior à ambiente, de modo a evitar a formação de precipitados estáveis. Obtém-se, portanto, uma solução sólida supersaturada.

3) Envelhecimento: O tratamento de envelhecimento consiste em deixar o material à temperatura ambiente ou acima desta, durante um período específico. Embora o comportamento de diferentes sistemas varie em detalhes, pode-se descrever a sequência geral de envelhecimento como se segue:



O precipitado produzido durante o envelhecimento pode ser coerente, semi-coerente ou incoerente com a matriz. Coerência significa que existe uma concordância um-a-um entre os reticulados do precipitado e da matriz. Semi-coerência significa que existe somente uma correspondência parcial de planos do reticulado. Formam-se discordâncias em posições onde não ocorre esta correspondência. Incoerência significa a inexistência de correspondência entre os retículos dos dois. Esta última situação também ocorre em sistemas endurecidos por dispersões, nos quais introduz-se partículas bem duras, como alumina ou

sílica, em uma matriz dúctil, por meio de compactação e sinterização de pós, por oxidação interna ou por adição de partículas sólidas à liga, quando no estado líquido. Os sistemas endurecidos por dispersão têm uma vantagem sobre os que são endurecidos por precipitação: eles têm alta resistência à temperaturas elevadas, onde os precipitados tendem a se dissolver na matriz. O endurecimento, nestes sistemas, tem origem nas interações das discordâncias com os precipitados ou com a fase dispersa. Esta interação depende, em geral, das dimensões do precipitado, de sua resistência, do espaçamento e da fração presente. O comportamento, em detalhes, pode diferir de sistema a sistema [32 e 33].

2.5.1. Interação das Discordâncias com os Precipitados

Precipitados finos representam uma barreira ao movimento das discordâncias. Estas, movendo-se nos planos de deslizamento que contêm barreiras deste tipo, podem comportar-se de uma das seguintes maneiras: i) atravessar a barreira ou ii) contornar os precipitados.

Pensa-se que o primeiro mecanismo é dominante em sistemas contendo precipitados coerentes (ou zonas levemente envelhecidas) enquanto o segundo mecanismo é predominante em ligas superenvelhecidas (over-aged) ou sistemas endurecidos por dispersão.

Os átomos substitucionais de soluto podem produzir três efeitos básicos de endurecimento: 1) Solução sólida substitucional; 2) Zonas ou precipitados coerentes; 3) Precipitados incoerentes.

Em cada caso, uma discordância móvel tem que vencer a resistência de uma barreira [32 e 33].

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. MATERIAL UTILIZADO E CONDIÇÃO INICIAL

a) Material

O material em estudo, EMVAC 600 (liga nacional) foi fornecido pela Eletrometal. O material utilizado apresenta-se na forma de arame de 2mm de diâmetro e encontra-se no estado recozido. A composição química está fornecida na tabela I.

b) Laminação

O arame foi laminado em laminador tipo Ourives com porcentagens de deformação de 0 a 90% de redução em espessura,

tomando-se o cuidado de se evitar a contaminação superficial. A espessura final foi de aproximadamente 200 μ m e largura de 4mm. Esta deformação foi feita em etapas sucessivas até se atingir a espessura desejada.

Elemento	Eletrometal	Ipen
Ni	75,0	bal.
Cr	17,70	15,0
Fe	8,45	9,5
Mn	0,30	0,29
Al	0,20	0,17
Si	0,20	0,13
Ti	0,20	0,25
Nb	0,05	<0,05
Cu	0,05	<0,05
Co	0,05	0,015
Mo	0,03	<0,05
P	0,004	<0,05
Zr	>0,003	<0,05
Zn	-	<0,2
Mg	-	0,006
Pb	-	<0,006
Sn	-	0,1
Bi	-	<0,002
V	-	0,0065
Nb	-	<0,08
B	-	<0,004
C	0,033	0,0363
S	0,0010	0,0010

Tabela I: Composição química da liga EMVAC 600 (liga nacional) (% em peso). Análise feita por fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

As técnicas utilizadas para o estudo da deformação real, recuperação, recristalização, solubilização e envelhecimento das amostras da liga EMVAC 600 foram: microdureza Vickers, ensaios de tração, medida de tamanho de grão, microscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. Deformação Real

Com o material em estudo, iniciou-se a variação da deformação de 0 até 90% de redução em espessura.

3.3.2. Tratamentos Térmicos

a) Recuperação e Recristalização

Após a laminação (90% de redução em espessura), fez-se os tratamentos térmicos para o estudo da recuperação e recristalização em forno mufla Quimis modelo G318-21, com $T_{máx}=1200^{\circ}\text{C}$, no intervalo de temperatura de 150 a 850°C por 1 hora, seguidos de têmpera em água.

b) Solubilização

- 950°C

Com o material laminado (90% de redução em espessura), iniciou-se o tratamento térmico de solubilização em forno vertical Satec Systems Inc., modelo gabinete, série 48580, com $T_{máx}=1300^{\circ}\text{C}$ e atmosfera de argônio para uma temperatura $T=950^{\circ}\text{C}$, durante um tempo $t=30$ minutos, seguido de têmpera em água.

- 1100°C

Após a laminação (90% de redução em espessura), fez-se os tratamentos térmicos de solubilização em forno horizontal global, marca ETIL, tipo TG com $T_{\text{máx}}=1450^{\circ}\text{C}$ e atmosfera de argônio para uma temperatura $T=1100^{\circ}\text{C}$, durante os seguintes tempos $t=10, 15, 20, 25$ e 30 minutos, seguidos de têmpera em água.

- 1150°C

Após a laminação (90% de redução em espessura), as amostras foram encapsuladas sob vácuo para evitar a oxidação, e submetidas a tratamentos térmicos de solubilização em forno mufla Tenco, modelo 1740, série 15367, com $T_{\text{máx}}=1300^{\circ}\text{C}$ a uma temperatura $T=1150^{\circ}\text{C}$ e tempos $t= 10, 15, 20, 25$ e 30 minutos, seguidos de têmpera em água.

c) Envelhecimento

Após a laminação (90% de redução em espessura), e solubilização a $T=1150^{\circ}\text{C}$ por $t=15$ minutos, realizamos os tratamentos térmicos em forno vertical Satec Systems Inc., sob atmosfera de argônio; às temperaturas de 620, 720 e 800°C , durante 1, 10 e 100 horas, respectivamente, seguidos de têmpera em água [12].

Após estes tratamentos térmicos, seguimos a caracterização das amostras pelas seguintes técnicas:

3.3.3. Ensaio de Microdureza

Com o intuito de verificar a influência da quantidade de deformação, variou-se a porcentagem de redução até os 90%, que corresponde a aproximadamente $200\mu\text{m}$. Utilizou-se também as amostras que passaram por tratamentos térmicos para o estudo da recristalização, solubilização e envelhecimento para efetuar as medidas. Para estes ensaios as amostras foram embutidas, lixadas

e polidas mecanicamente. O polimento foi necessário, pois para as medidas de microdureza são utilizadas superfícies planas e lisas, objetivando melhor impressão e melhor precisão de medidas. O equipamento utilizado foi uma máquina de microdureza Otto-Wolpert.

Com estas medidas, foi possível obter as curvas de microdureza (Hv).

3.3.4. Ensaaios de Tração

Com o material laminado (90% redução em espessura), fez-se a estampagem dos corpos de prova tipo "sub-size" apropriados ao ensaios de tração, segundo norma ASTM (E8). A escolha de amostras sub-size foi devida a uma melhor obtenção de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

Estes corpos de prova foram então submetidos aos tratamentos térmicos indicados no subitem 3.3.2. e ensaiados em tração. Foram ensaiados em média 6 corpos de prova para cada condição de tratamento térmico.

Os ensaios de tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Instron modelo 1125, à temperatura ambiente. Os parâmetros de ensaio foram os seguintes: velocidade da ponte, 0,2mm/min.; velocidade do papel, 5mm/min.; célula de carga, 500g e fundo de escala, 50g; $\epsilon=0,4\%/mm$.

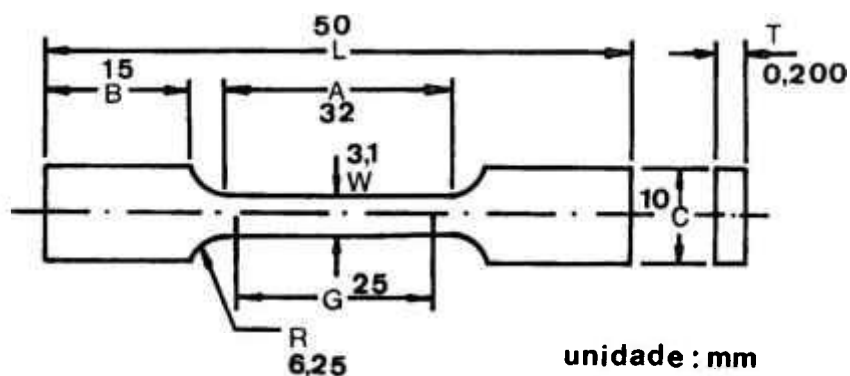


Figura 1: Desenho esquemático de um corpo de prova tipo "sub-size" para ensaios de tração.

3.3.5. Medida do Tamanho de Grão

Foi utilizado o equipamento Quantimet 520 Cambridge Instruments, onde fez-se a medida do tamanho de grão pelo método do círculo, das amostras solubilizadas a 1100 e a 1150°C por diferentes tempos, para com isso, escolher o melhor tempo de solubilização.

3.3.6. Análise por Microscopia Óptica

Nesta etapa do trabalho o equipamento utilizado foi um Microscópio Óptico Polyvar - MET Reichert-Jung.

3.3.6.1. Deformação Real

Para utilizar esta técnica, as amostras foram embutidas a frio, lixadas em grana 180, 240, 320, 400 e 600, polidas mecanicamente com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μ m e alumina

0,05 μ m e atacadas eletroliticamente com o seguinte reagente químico:

água destilada	200ml
ácido fluobórico	4,5ml
voltagem:	20V
tempo:	60 segundos

3.3.6.2. Recuperação e Recristalização

Para utilizar esta técnica, as amostras foram embutidas a quente, lixadas em grana de 180 a 600 μ m, polidas mecanicamente com pasta de diamante de 9 a 1 μ m e alumina 0,05 μ m e atacadas eletroliticamente com o mesmo reagente químico citado acima.

3.3.6.3. Solubilizações

No decorrer do trabalho foi alterado o reagente utilizado como atacante em razão do inicialmente utilizado não estar revelando a microestrutura convenientemente.

- 950°C

As amostras foram embutidas a frio transversal e longitudinalmente, lixadas e polidas mecanicamente e atacadas quimicamente com o seguinte reagente químico:

água destilada	200ml
ácido clorídrico	2ml
cloreto de ferro III	5mg
tempo:6 segundos	

- 1100°C; 1150°C

Embutiu-se as amostras a frio transversal e longitudinalmente, lixou-se e poliu-se; em seguida, fez-se o ataque químico com o seguinte reagente:

reagente químico colorido de Beraha:
solução estoque: 1:0,5HCl-H₂O
100ml solução estoque +
1,0g K₂S₂O₅ +
1,0g CuCl₂

As amostras foram mergulhadas na solução para deposição de uma película colorida e em seguida lavadas em água morna.

3.3.6.4. Envelhecimento

As amostras foram embutidas a frio, lixadas e polidas como descrito anteriormente e, em seguida, atacadas eletroliticamente com os seguintes reagentes químicos:

-para revelação do grão:

Nital 5% e ddp=1,5V

-para revelação da precipitação junto ao contorno do grão:

ácido fosfórico 5% e ddp=1,5V

3.3.7. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a microscopia eletrônica de transmissão, a preparação das amostras foi a seguinte:

i) Stampagem de discos de 3mm de diâmetro

ii) Polimento eletrolítico dos discos com solução de 10% ácido perclórico + 90% álcool metílico com uma ddp de 35V a

-20°C, utilizando-se o equipamento de jato eletrolítico duplo (Tenupol 3).

Avaliando-se assim as amostras deformadas, recristalizadas, solubilizadas e envelhecidas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM - 200C (JEOL) com tensão de aceleração de 200kV.

3.3.8. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Com os corpos de prova (recristalizados e envelhecidos) ensaiados (item 3.3.4), fez-se a análise da parte fraturada por MEV sendo que, as amostras foram encaixadas em um suporte especial, (figura 2) por causa da espessura muito fina, visando com isso, a análise do tipo de fratura. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JXA 6400 (JEOL), com tensão de aceleração de 40Kv.

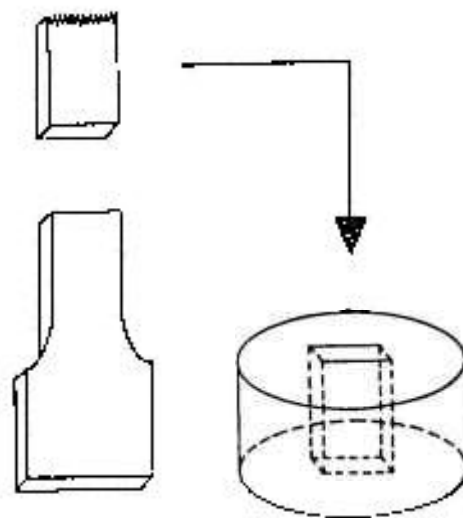


Figura 2: Desenho esquemático do porta amostra utilizado para observações de regiões fraturadas.

Deformação Real

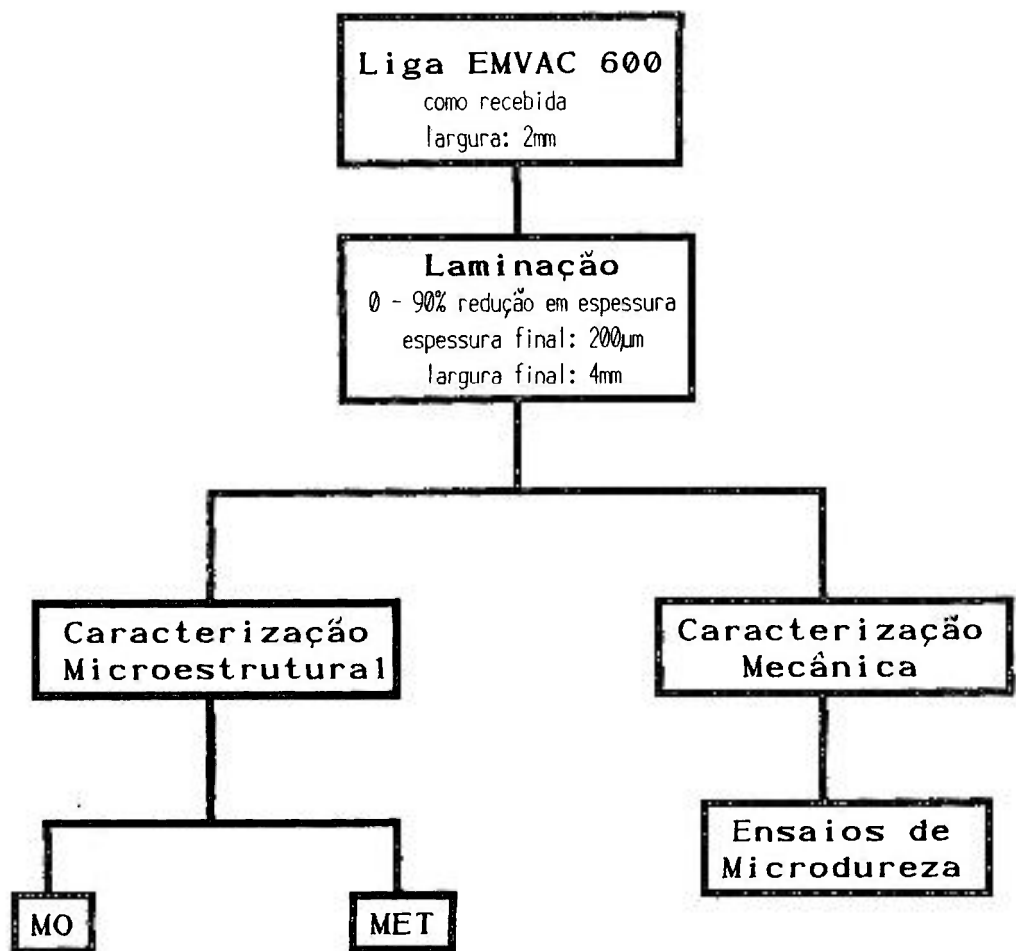


Figura 3: Diagrama esquemático do procedimento experimental de preparação das amostras deformadas.

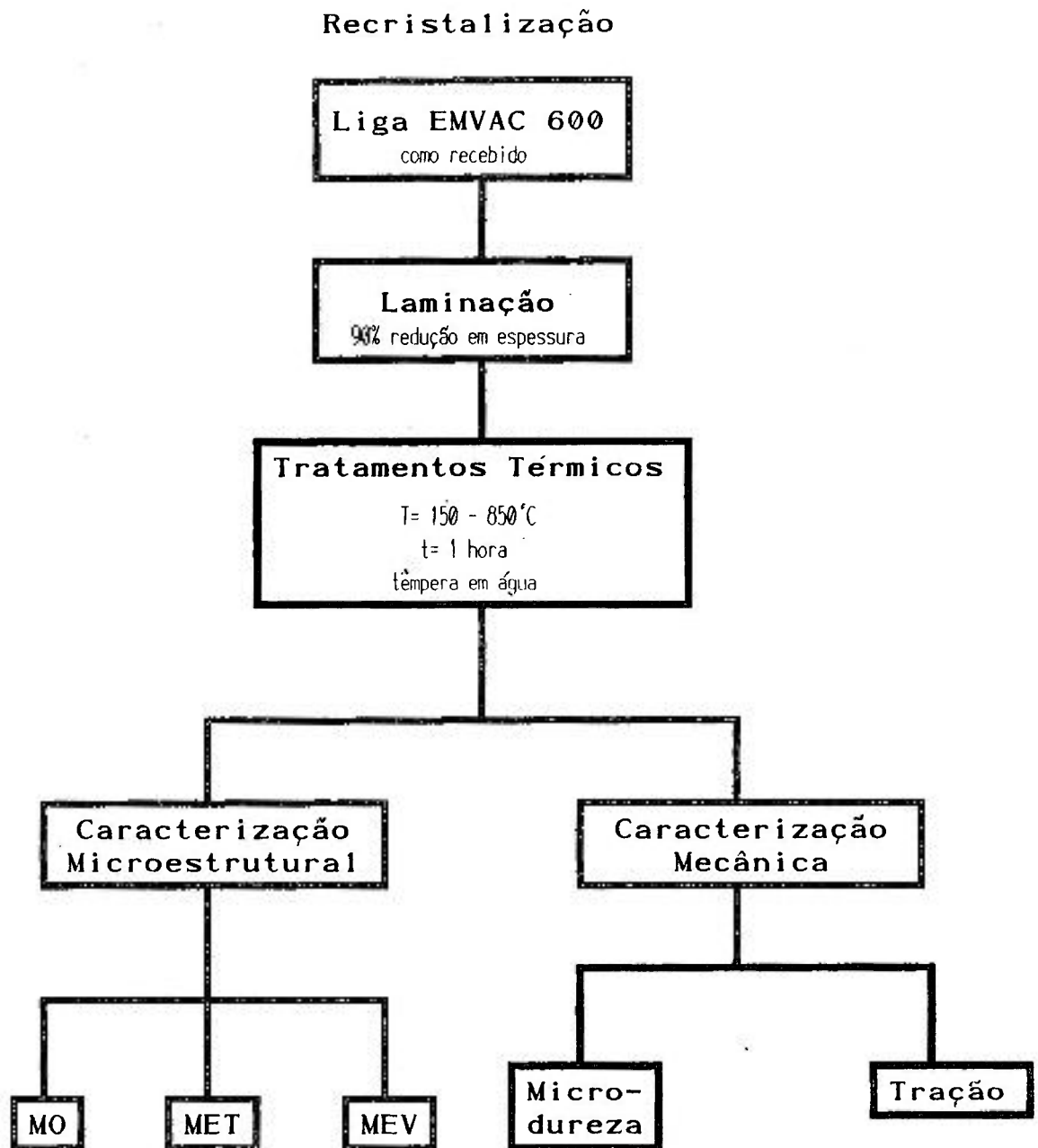


Figura 4: Diagrama esquemático do procedimento experimental de preparação das amostras recristalizadas.

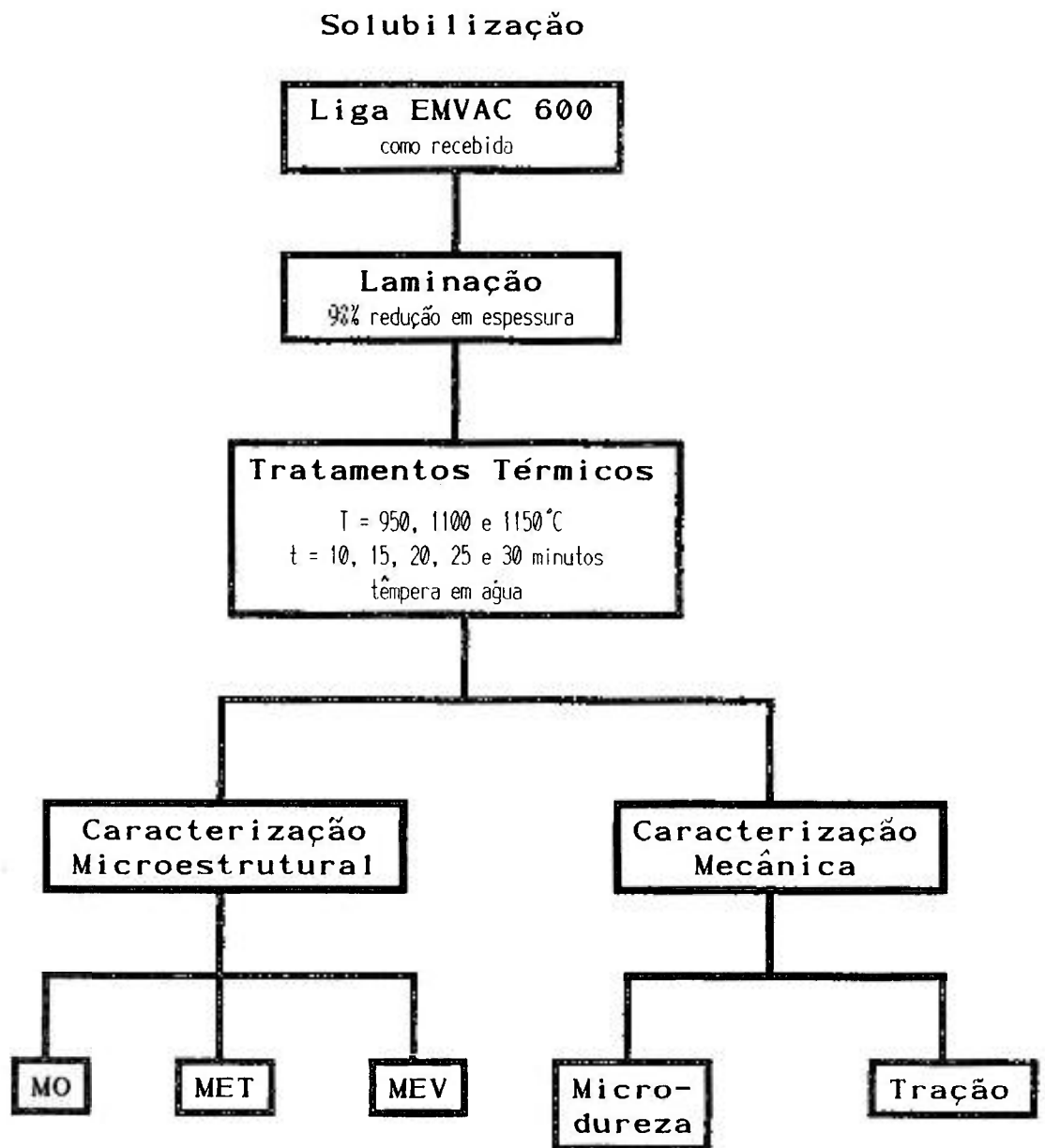


Figura 5: Diagrama esquemático do procedimento experimental de preparação das amostras solubilizadas.

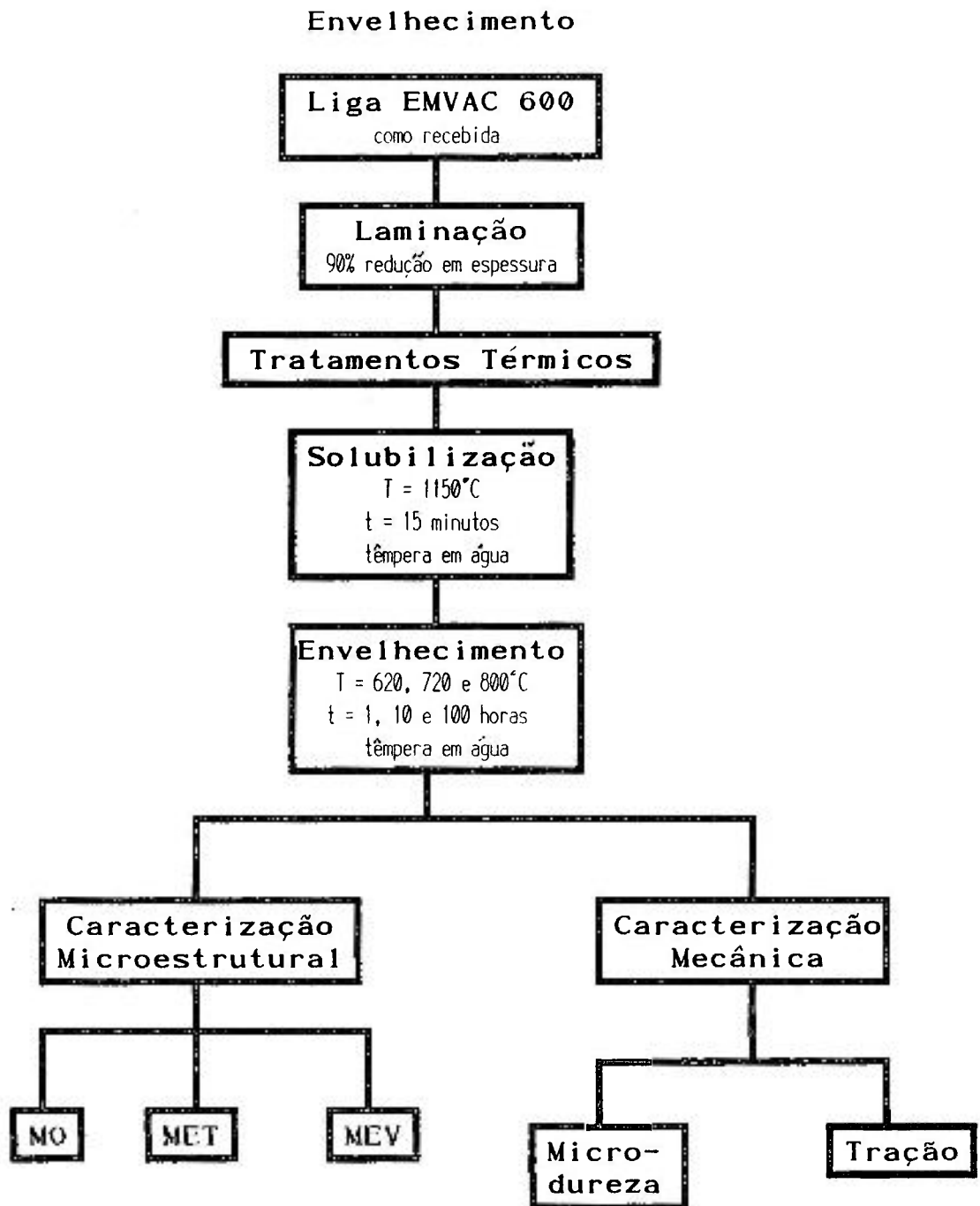


Figura 6: Diagrama esquemático do procedimento experimental de preparação das amostras envelhecidas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DEFORMAÇÃO REAL

A figura 1a e b apresentam respectivamente as microestruturas obtidas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica (MET) da liga EMVAC 600, como recebida, onde nota-se a presença de grãos uniformemente distribuídos, com tamanho médio de grão de $51 \pm 1,0 \mu\text{m}$ e por MET presença de discordâncias e precipitados.

Em seguida, deforma-se o material como recebido sucessivamente até 90% de redução em espessura; espessura esta, utilizada no decorrer do trabalho.

As figuras seguintes evidenciam a evolução microestrutural ocorrida na liga EMVAC 600, após várias porcentagens de deformação.

A figura 2a apresenta a microestrutura obtida por MO da liga EMVAC 600, deformada a 20% de redução em espessura, onde nota-se uma pequena variação na geometria dos grãos com relação à estrutura como recebido. Por MET, figura 2b, nota-se uma pequena presença de defeitos cristalinos.

A figura 3a apresenta por MO a micrografia da liga EMVAC 600, deformada a 75% de redução em espessura, onde nota-se a presença de grãos altamente deformados. Já por MET (figura 3b) verifica-se aumento na densidade de discordâncias.

A figura 4a apresenta por MO a micrografia da liga EMVAC 600, deformada a 90% de redução em espessura, onde nota-se uma estrutura altamente deformada, caracterizada por bandas de deformação. Por MET (figura 4b) verifica-se emaranhados de discordâncias, o que evidencia a alta taxa de deformação.

Através do gráfico de microdureza Hv (Kg/mm^2) em função da de deformação real (mm/mm) (figura 5), verifica-se que a 20% de redução em espessura, os valores de microdureza se alteram significativamente com relação ao material como recebido (tabela II), mostrando com isso, que a estrutura já apresenta alteração em relação às suas características iniciais.

No intervalo de 20 até 75% de deformação (laminação), nota-se pouca variação no aumento no valor da microdureza Hv, a

deformação introduzida acarreta um aumento significativo de defeitos cristalinos no material o que também foi verificado através do MET, com formação de arranjos celulares dentro dos grãos iniciais achatados.

A 90% de redução em espessura, verifica-se um aumento no valor da microdureza Hv, com relação ao patamar observado entre 20 e 75% de laminação, evidenciando aumento na quantidade de defeitos, que é verificado por MET e produzindo conseqüentemente as chamadas bandas de deformação (grãos alongados).

Assim, no processo de deformação da liga EMVAC 600 pode-se dizer que encontram-se 3 estágios distintos (figura 5):

Um aumento abrupto até 20% de laminação (estágio I); um patamar, isto é, pouca variação no valor da microdureza entre 20 e 75% (estágio II) e outro aumento significativo até um novo patamar onde novamente se estabiliza a microdureza (estágio III).

R (mm/mm)	Hv (Kg/mm ²)
0	218,00
0,20	272,40
0,39	270,83
0,50	294,71
0,61	281,79
0,70	310,83
0,75	286,29
0,80	314,84
0,85	313,95
0,90	319,54

Tabela II: Valores obtidos para a microdureza Vickers Hv(Kg/mm²) em função da deformação real(mm/mm) da liga EMVAC 600 nacional. Carga=100g.

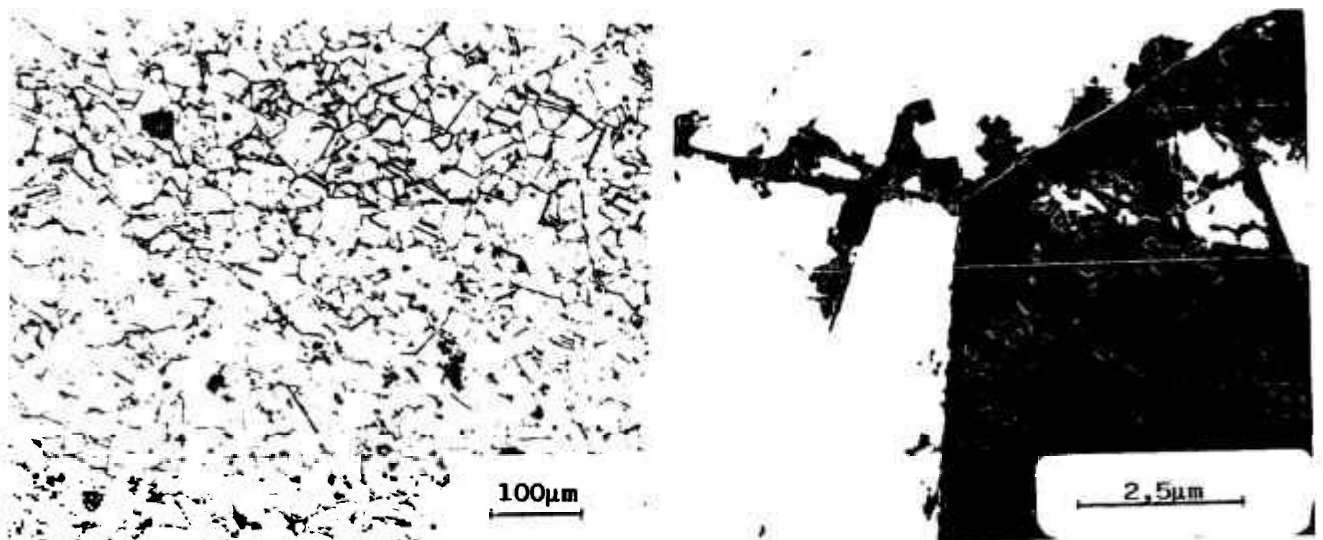


Figura 1: Liga EMVAC 600 nacional. a) Microestrutura obtida por MO, onde observamos aspectos gerais do material de partida. b) Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se a presença de discordâncias e precipitados.

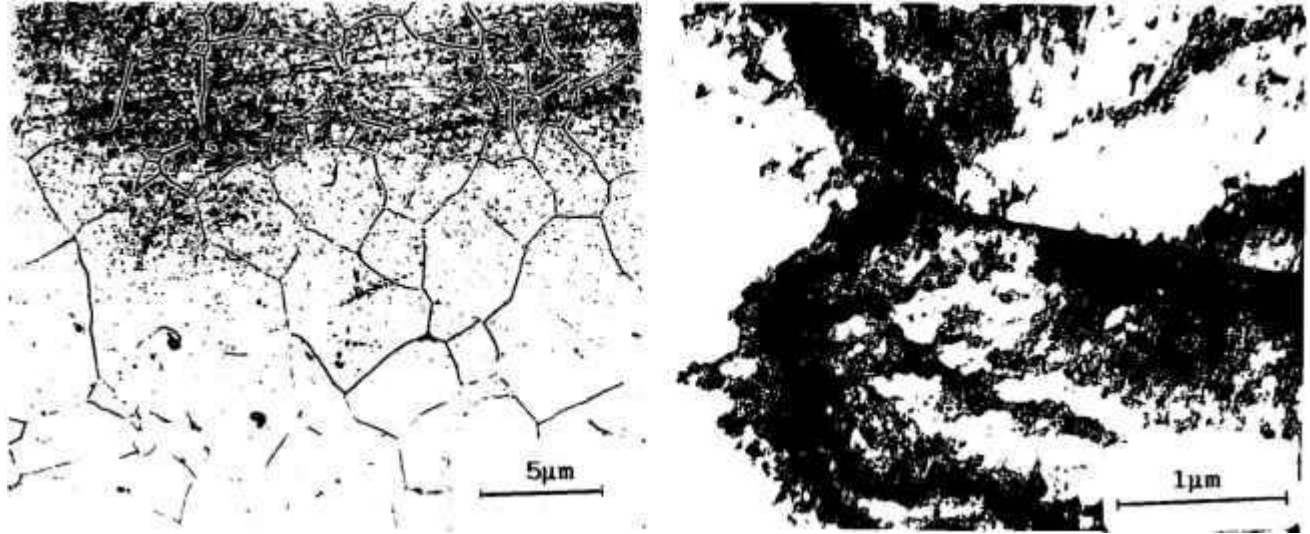


Figura 2: Liga EMVAC 600 nacional laminada 20% redução em espessura. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica, onde observa-se pequena variação na geometria dos grãos. b) Micrografia eletrônica (MET) nota-se pequena presença de defeitos cristalinos formando arranjo pseudo-celular.

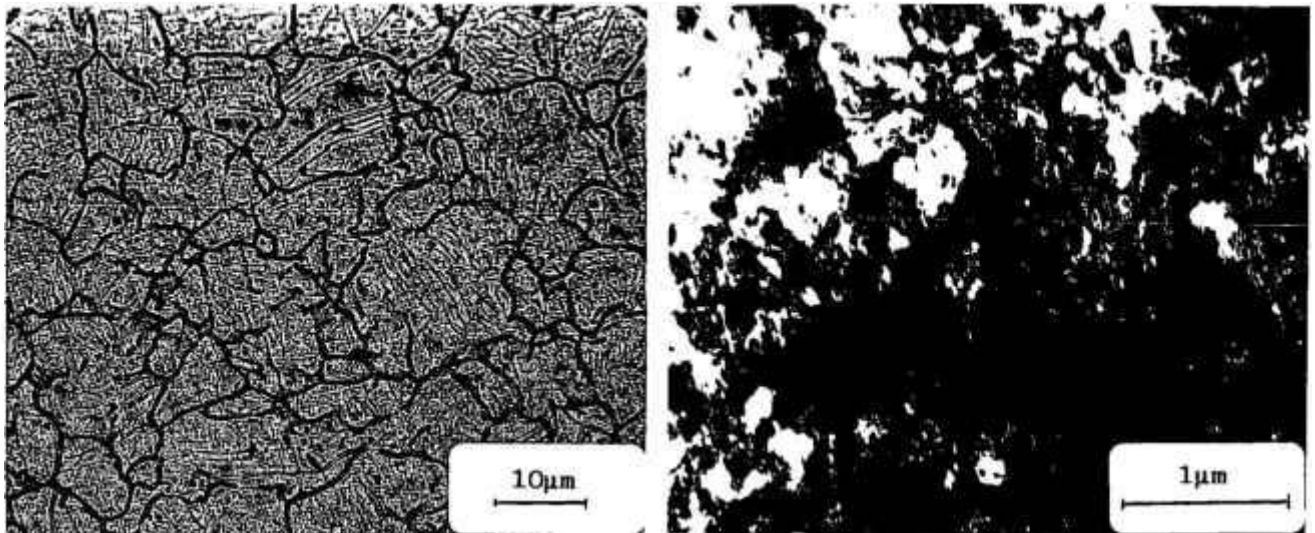


Figura 3: Liga EMVAC 600 nacional laminada 75% redução em espessura. a) Microestrutura óptica, onde observa-se grãos deformados. b) Micrografia eletrônica (MET) observa-se aumento na densidade de discordâncias e formação de arranjos celulares.

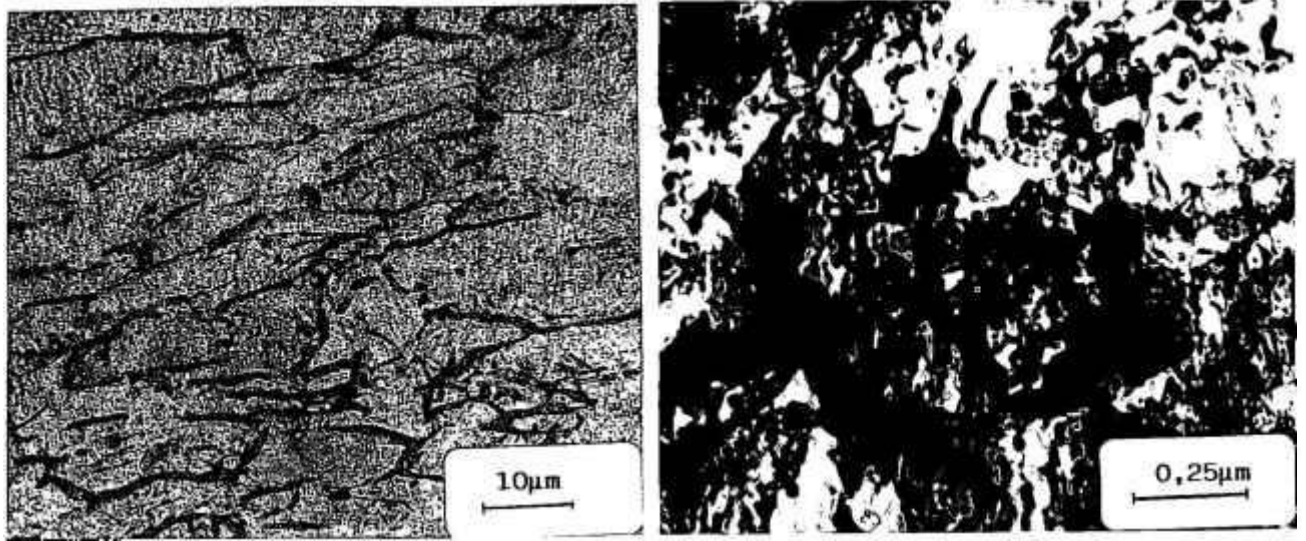


Figura 4: Liga EMVAC 600 nacional laminada 90% redução em espessura. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica, onde observa-se estrutura altamente deformada, caracterizada por bandas de deformação. b) Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se emaranhados de discordâncias, o que evidência a alta deformação.

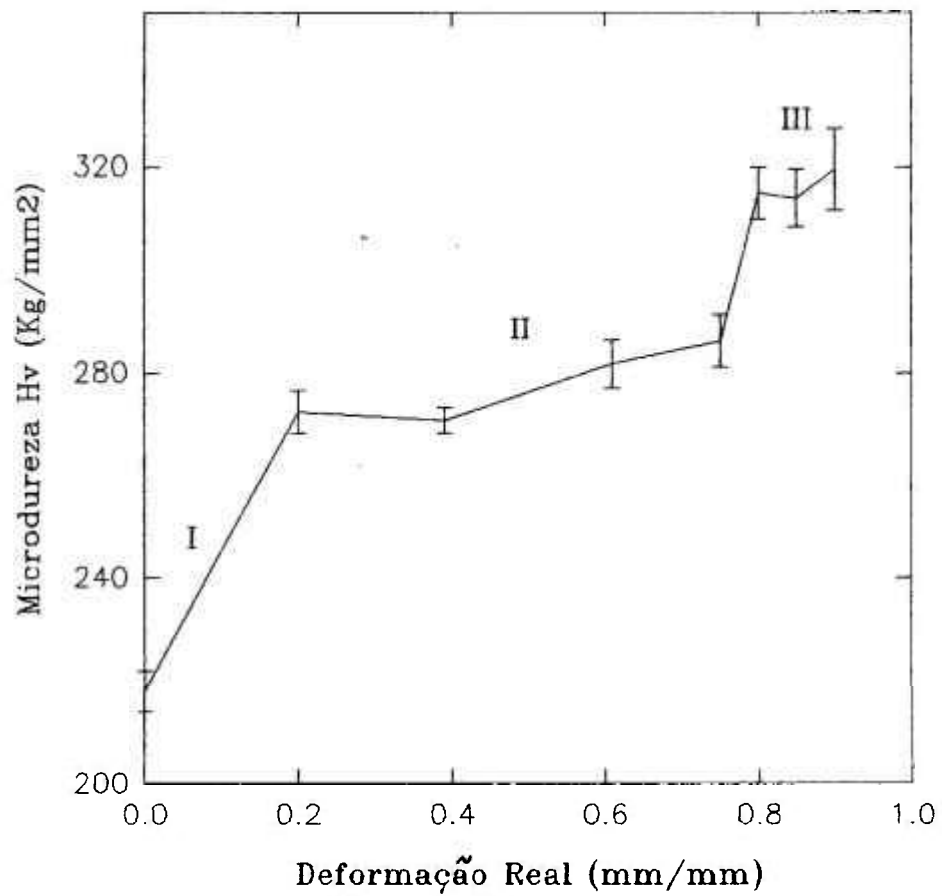


Figura 5: Gráfico de microdureza Vickers Hv (Kg/mm²) em função da deformação real (mm/mm) da liga EMVAC 600 (liga nacional), notam-se estágios que estão de acordo com a evolução microestrutural. Carga=100g

4.2. RECRISTALIZAÇÃO

Os estudos de recristalização da liga EMVAC 600 altamente deformada empregaram ensaios mecânicos (microdureza e tração) e acompanhamento microestrutural por microscopia óptica e eletrônica.

As figuras 6 e 7 apresentam os gráficos de microdureza Vickers e ensaios de tração, em função dos tratamentos térmicos isócronos na amostra.

Entre 150 e 550°C, o material (liga EMVAC 600) apresenta o estágio de recuperação. Nos tratamentos térmicos com temperaturas entre 550 e 800°C, nota-se a evolução do processo de nucleação de grãos para a recristalização primária. Na temperatura de 850°C, já está praticamente completado o processo de recristalização primária da liga EMVAC 600.

Para melhor acompanhamento da evolução dos vários estágios envolvidos na recuperação e recristalização da ligas em estudo, foram realizados estudos microestruturais, por meio de metalografia óptica e eletrônica.

As figuras seguintes evidenciam a evolução microestrutural ocorrida nesta liga após os tratamentos térmicos isócronos. A figura 8 mostra a micrografia eletrônica (MET) da microestrutura

de uma amostra da liga EMVAC 600 laminada (90% de redução em espessura) e recozida a 150°C por 1 hora. Presença de intensos emaranhados de discordâncias, juntamente com a presença de alguns precipitados finos interagindo com as discordâncias.

Na temperatura de 250°C a microestrutura da liga EMVAC 600 laminada quase não se altera, semelhantemente ao observado a 350°C. Após tratamentos térmicos nas temperaturas de 450 e 500°C, a microestrutura da liga EMVAC 600 laminada altera-se muito lentamente. No parágrafo seguinte mostrar-se-á algumas microestruturas correspondentes a este intervalo de temperatura.

As figuras 9a e 9b apresentam, respectivamente, a microestrutura obtida por microscopia óptica (MO) e eletrônica de transmissão (MET) da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 350°C por 1 hora. Na microestrutura obtida por MO (figura 9a) observa-se praticamente bandas de laminação. Nota-se na figura 9b (MET) um grande emaranhado de defeitos e, apenas em algumas poucas regiões tem-se a presença de sítios de nucleação de grãos (regiões livres de defeitos cristalinos). Na microestrutura por MO da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 450°C por 1 hora, observa-se somente bandas de laminação. Na mesma temperatura, por MET, nota-se uma maior densidade de sítios de nucleação de novos grãos, constatando-se

assim, o chamado arranjo celular. Da mesma forma, o fenômeno é observado na liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 500°C por 1 hora (micrografia óptica e eletrônica), conforme figuras 10a e 10b.

A partir de 600°C começa-se a verificar mudanças mais significativas nos tratamentos térmicos realizados na liga EMVAC 600 laminada.

Na figura 11a, pode-se observar o começo da formação de subgrãos (MO) em uma liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 600°C por 1 hora. Já na figura 11b, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, observa-se sítios de nucleação de grãos, bem como, alguns poucos subgrãos já formados, grande presença de emaranhados de discordâncias e também precipitados.

Na liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 650°C por 1 hora, observa-se um pequeno aumento no número de subgrãos presentes(MO), em relação à temperatura anterior (600°C). Por MET, observa-se sítios de nucleação de grãos, bem como, alguns poucos subgrãos formados e grande presença de emaranhados de discordâncias além de precipitados.

A liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 700°C por 1 hora, apresenta uma microestrutura de grãos praticamente

recristalizados, que podem ser vistos, tanto na figura 12a por MO, como na figura 12b por MET, onde se constata também a presença de precipitação fina, distribuída nos interiores dos grãos e um número muito baixo de discordâncias. A precipitação foi identificada qualitativamente por microscopia eletrônica de transmissão (JEM 2000FX - difração eletrônica e microanálise por EDS - Laboratório de Microscopia Eletrônica do Max-Planck Institut/Stuttgart, Alemanha), como sendo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, precipitados a base de cromo, com estrutura cristalográfica CFC [34,35].

A figura 13a mostra por MO a microestrutura de grãos recristalizados em amostra da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 800°C por 1 hora e na figura 13b, grãos recristalizados com presença de precipitação no interior dos mesmos.

As figuras 14a e 14b (micrografia óptica e eletrônica de transmissão) apresentam a microestrutura da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 850°C por 1 hora, onde tem-se estrutura de grãos recristalizados e presença de precipitação no interior dos mesmos. Há presença reduzida de discordâncias em toda a microestrutura, evidenciando o processo de recristalização primária.

Comparando-se a curva obtida das medidas de microdureza Vickers e ensaios de tração em função dos tratamentos térmicos realizados na liga EMVAC 600 laminada (figuras 6 e 7), com as observações feitas por microscopia óptica e eletrônica de transmissão, pode-se concluir, que durante o processo de recuperação, tem-se, como principal influência, o efeito da laminação e muito pouca participação dos precipitados (somente no final do processo de recuperação ele é observado) mas, no momento em que começa a ocorrer o estágio de recristalização da liga, tem-se também a participação de precipitados finos, principalmente carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), o que está de acordo com a literatura disponível para o diagrama tentativo TTT da liga 600 (referência 1). A partir de 525°C começa a ser significativa a participação da precipitação na liga 600.

Por meio das duas técnicas metalográficas, óptica e eletrônica de transmissão, pode-se inferir sobre os mecanismos envolvidos na recristalização desta liga. Pode-se notar com base na teoria existente (vide referência 27), que na liga 600 altamente deformada, ocorre o processo de nucleação por coalescimento de subgrãos, levando ao estabelecimento de regiões com baixa densidade de discordâncias, circundado por contornos de grãos com elevada desorientação, capacitando a migração.

Verifica-se também, que na liga EMVAC 600, o processo de recristalização atrasou com relação ao do Ni puro ($T_R=400^\circ\text{C}$) e, isto se deve à presença de impurezas (2^{os} elementos de liga), bem como das precipitações advindas destes elementos.

Através das fractografias eletrônicas (MEV) provenientes de ensaios de tração nas amostras tratadas termicamente para o estudo da recristalização, verifica-se, em todas as amostras analisadas, presença de dimples (microcavidades).

Na temperatura de 350°C verifica-se, microscopicamente, que as amostras apresentam características dúcteis (figura 15a) e macroscopicamente, características frágeis ($\epsilon_{\text{total}}=0,46\%$) (figura 15b). A 500°C as amostras apresentam, microscopicamente características dúcteis (figura 16a) e macroscopicamente, características frágeis ($\epsilon_{\text{total}}= 0,32\%$) (figura 16b).

Já a 600°C , as amostras apresentam, microscopicamente, características dúcteis (figura 17a), com aumento considerável de dimples (microcavidades), podendo este aumento estar ligado ao início da recristalização e aumento da precipitação; e macroscopicamente, é observada uma maior deformação antes de romper, apesar de $\epsilon_{\text{total}}= 0,41\%$; caracterizando com isso, uma ligeira ductilidade (figura 17b). A 850°C as amostras têm microscopicamente, características dúcteis (figura 18a) e, macroscopicamente, boa ductilidade ($\epsilon_{\text{total}}=3,56\%$) (figura 18b).

Comparando os gráficos das figuras 6 e 7 nota-se que a 600°C (figura 17), onde se inicia o processo de recristalização que as amostras ensaiadas em tração se tornaram mais dúcteis. Já a 850°C (figura 18), onde a recristalização já está completa, a amostra ensaiada apresenta uma grande quantidade de dimples. Assim sendo, observa-se um aumento de dimples (microcavidades) resultantes da precipitação advinda do aumento da temperatura do tratamento térmico utilizado.

Pode-se também afirmar que o aumento registrado no valor da resistência mecânica (figura 7), no intervalo de temperatura de 300 a 500°C, foi devido principalmente à precipitação de carbeto que interagem com o ainda elevado número de defeitos cristalinos presentes (discordâncias), obviamente após 500°C, iniciou-se o processo de recristalização nas amostras, diminuindo acentuadamente o número de defeitos presentes e não havendo mais um ancoramento efetivo dos mesmos com os precipitados.

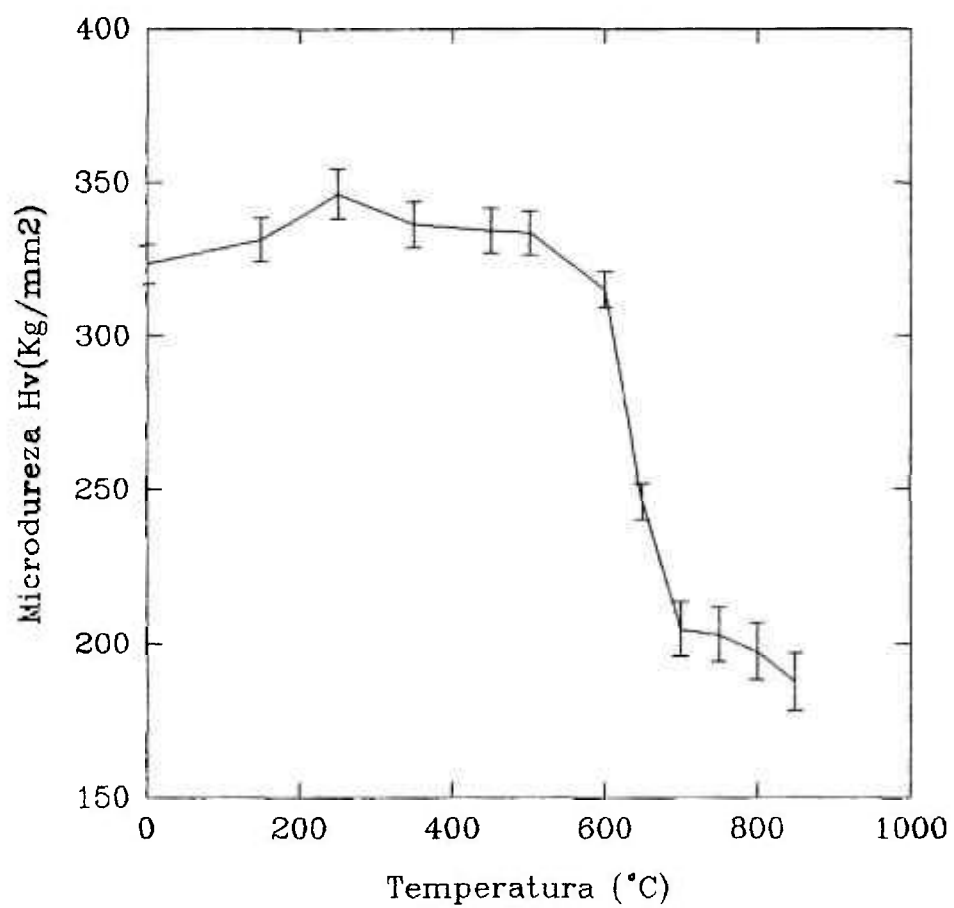


Figura 6: Gráfico de microdureza Vickers $Hv(Kg/mm^2)$ em função da temperatura ($^{\circ}C$) da liga EMVAC 600 nacional, que passou por diferentes tratamentos térmicos, correspondendo à evolução microestrutural ocorrida no material.

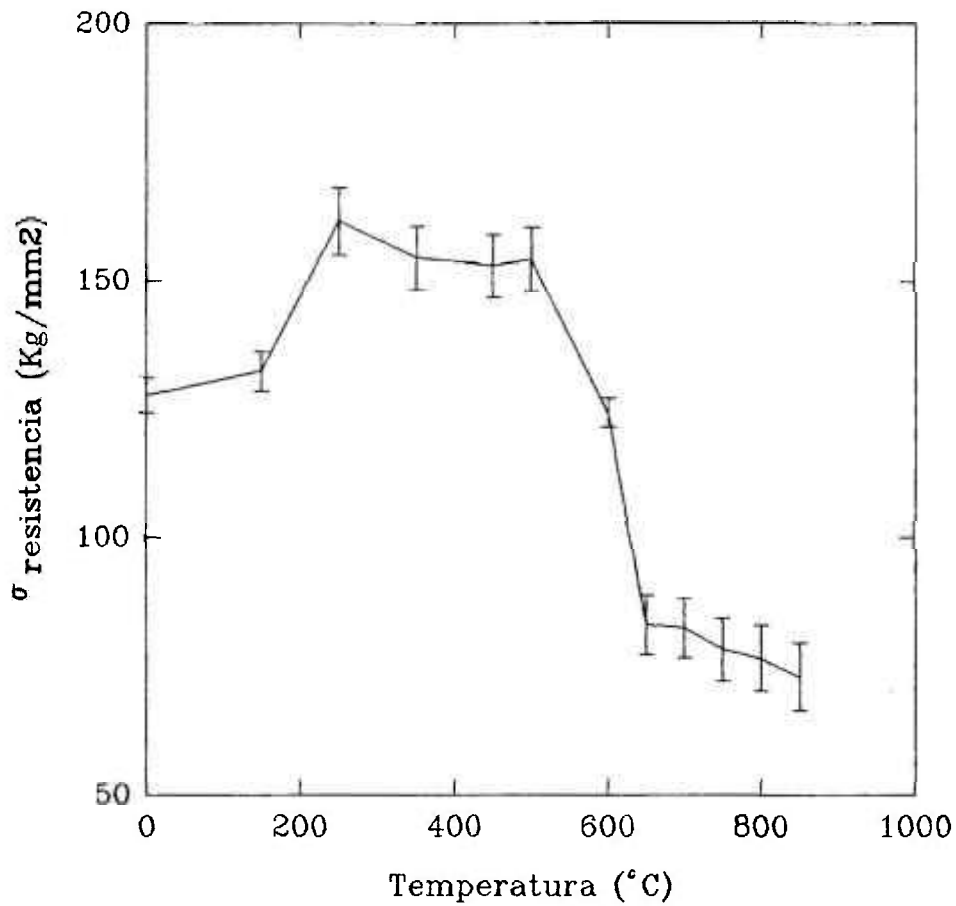


Figura 7: Gráfico de $\sigma_{\text{resist\^encia}}$ (Kg/mm²) em função da temperatura (°C) da liga EMVAC 600 nacional, que passou por diferentes tratamentos térmicos, mostrando o comportamento típico do processo recuperação-recristalização, em função da evolução microestrutural do material. Observa-se o incremento na resistência mecânica ocorrido a partir de 200°C com o começo da precipitação de carbeto e atuando até o final do processo de recuperação.

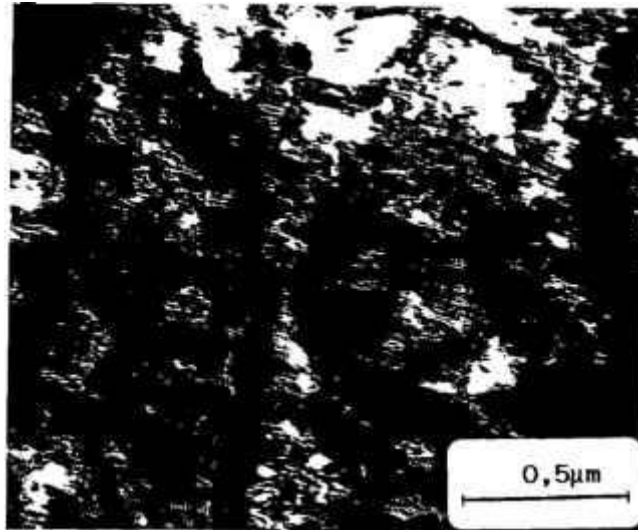


Figura 8: Micrografia eletrônica de transmissão (MET) da microestrutura da liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura) e recozida a 150°C por 1 hora. Intensos emaranhados de discordâncias e alguma precipitação presente.

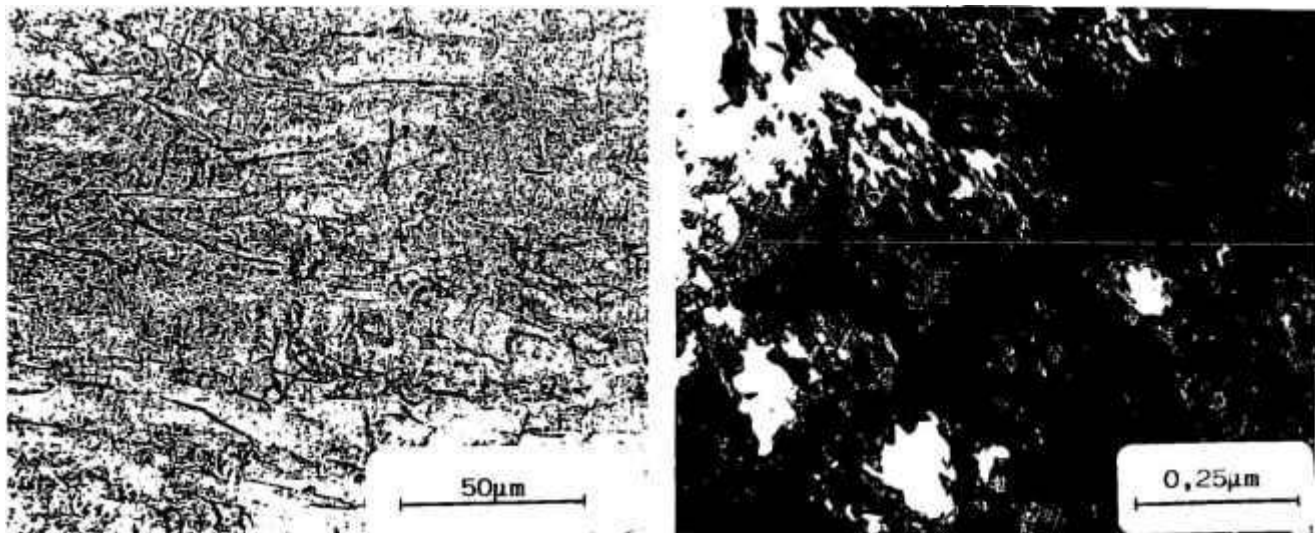


Figura 9: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura) e recozida a 350°C por 1 hora. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica, onde ainda se observa a presença dos grãos iniciais alongados. b) Micrografia eletrônica (MET) emaranhados de discordâncias, observando-se em alguns lugares o início de arranjo celular.

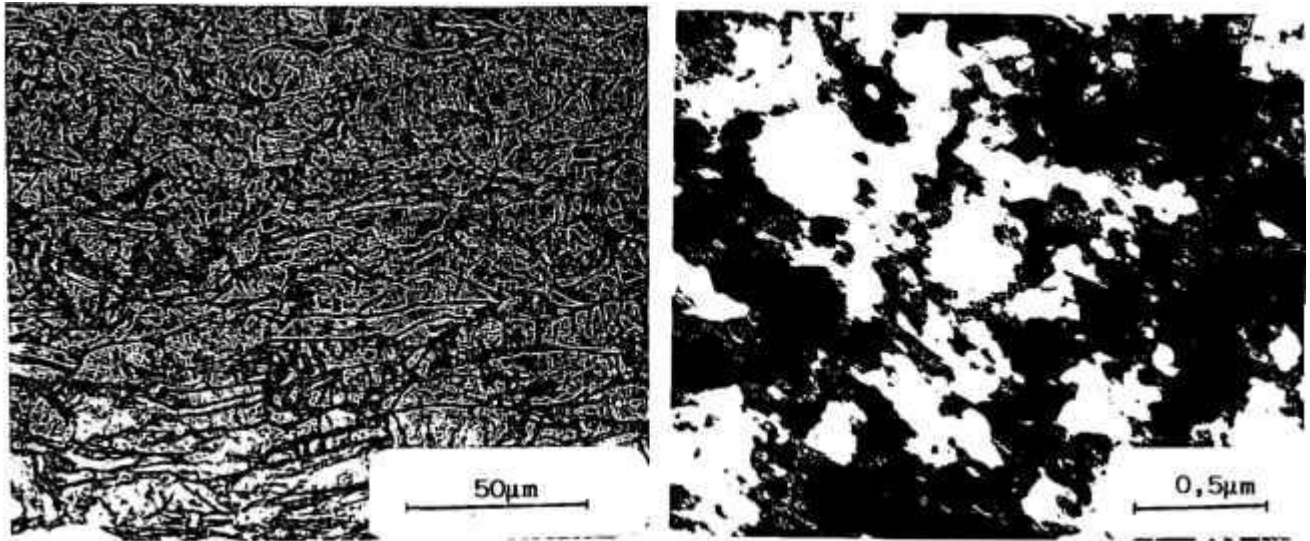


Figura 10: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura), recozida a 500°C por 1 hora. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica, onde se observa a presença de alguns grãos iniciais alongados. b) Micrografia eletrônica (MET), presença de vários sítios de nucleação para formação de novos grãos.

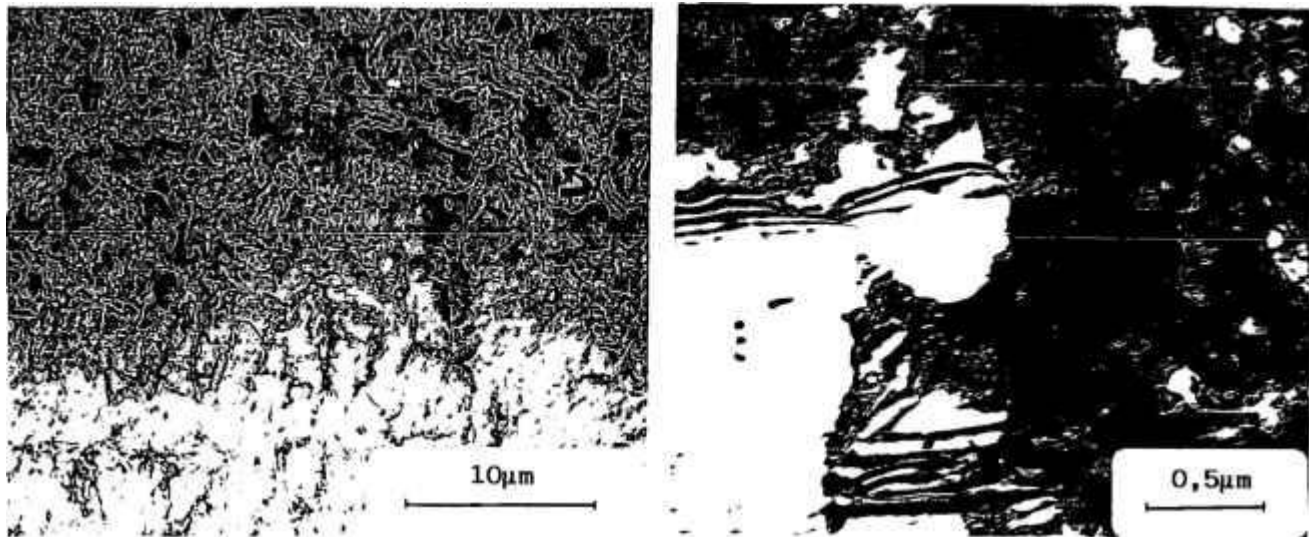


Figura 11: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 600°C por 1 hora. a) Microestrutura por microscopia óptica, onde observa-se em alguns lugares a presença de subgrãos(indicados com setas). b) Micrografia eletrônica (MET) apresentando subgrãos em algumas regiões, nas quais há uma densidade bem baixa de defeitos e presença de precipitados.

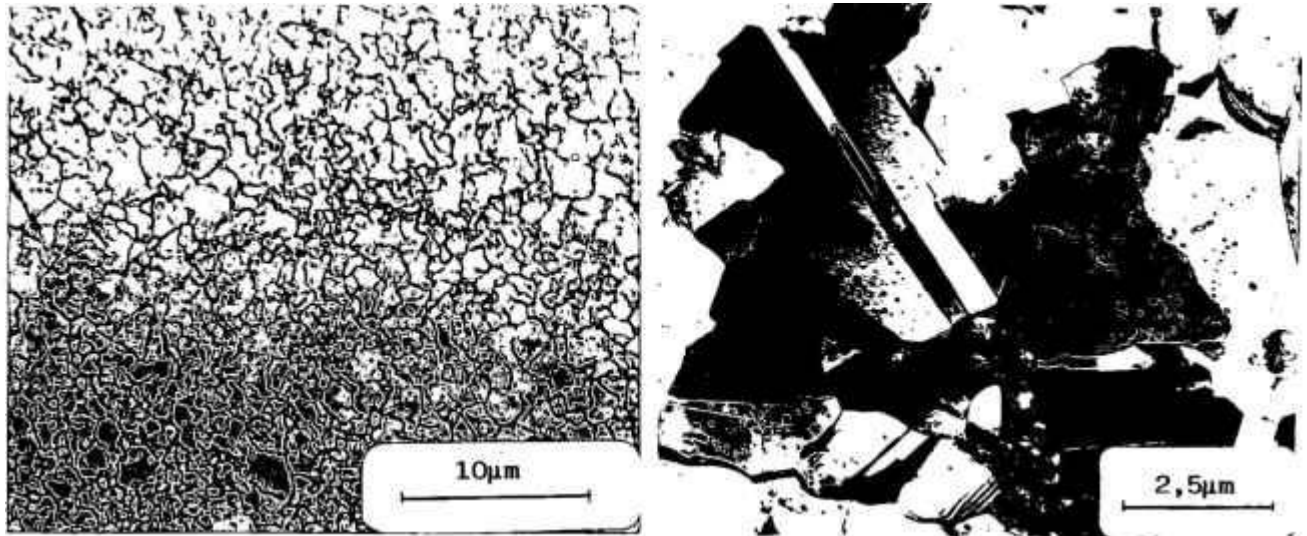


Figura 12: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 700°C por 1 hora. a) Microestrutura típica de grãos praticamente recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura típica de grãos praticamente recristalizados, presença também de precipitação fina (M_7C_3 ; $M_{23}C_6$) e maclas térmicas.

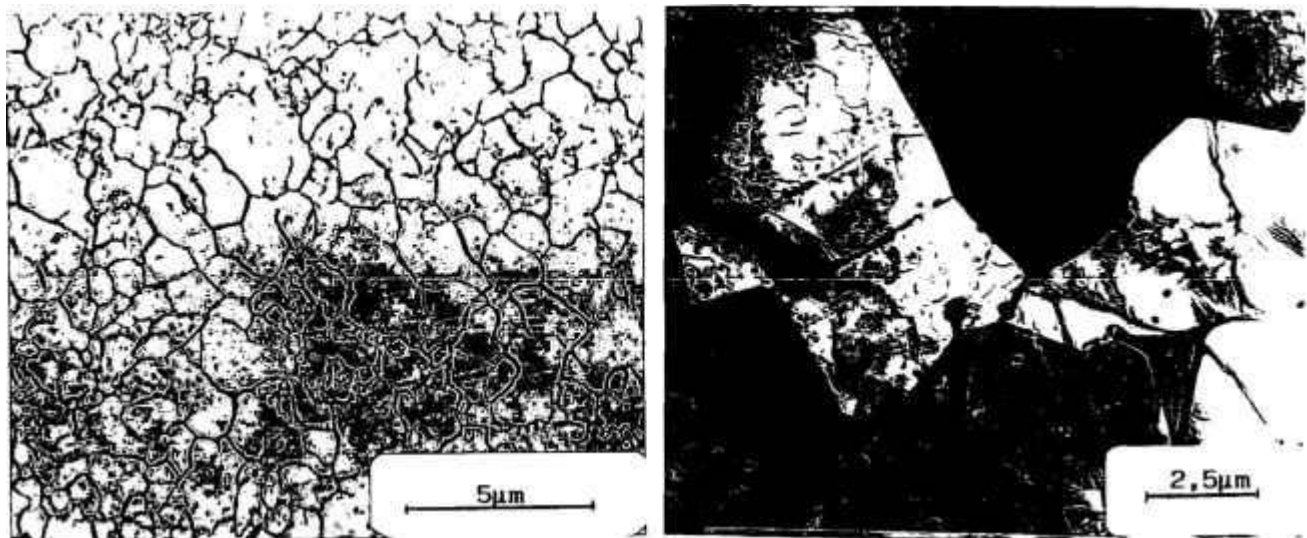


Figura 13: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 800°C por 1 hora. a) Observa-se por microscopia óptica grãos finos, praticamente recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de grãos praticamente recristalizados. Presença de precipitação e um pouco de discordâncias.

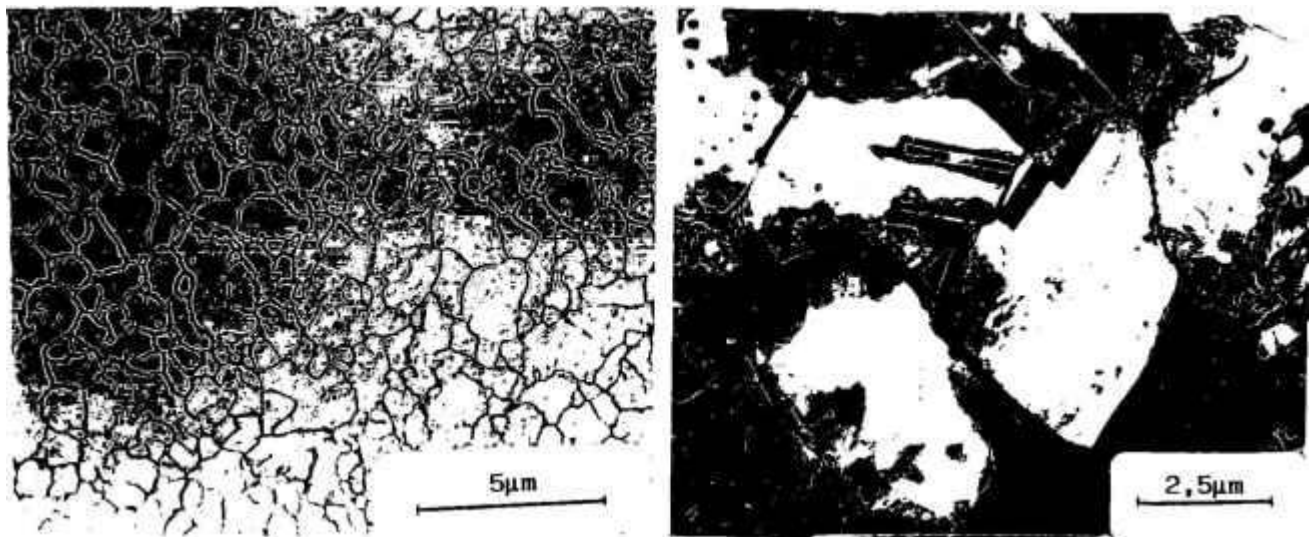


Figura 14: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 850°C por 1 hora. a) Observações feitas por microscopia óptica, microestrutura de grãos finos recrystalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de grãos recrystalizados. Presença de precipitação no interior dos mesmos, além de uma densidade mínima de discordâncias, e de algumas maclas térmicas.

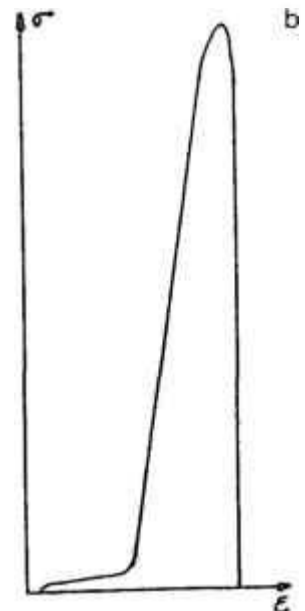
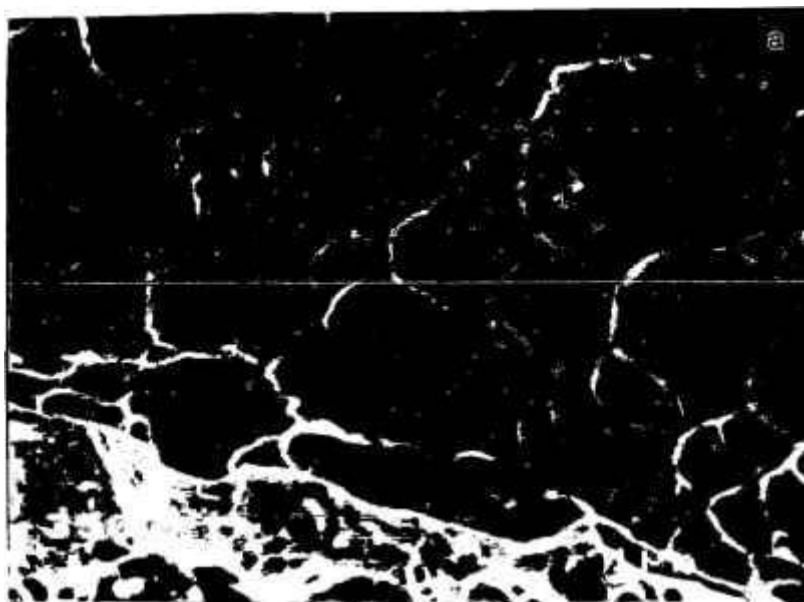


Figura 15: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 350°C por 1 hora e ensaiada em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV), mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades). b) Gráfico tensão (Kg/mm^2) x deformação (mm) obtido para a liga.

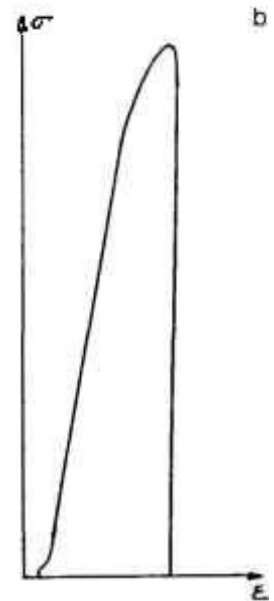
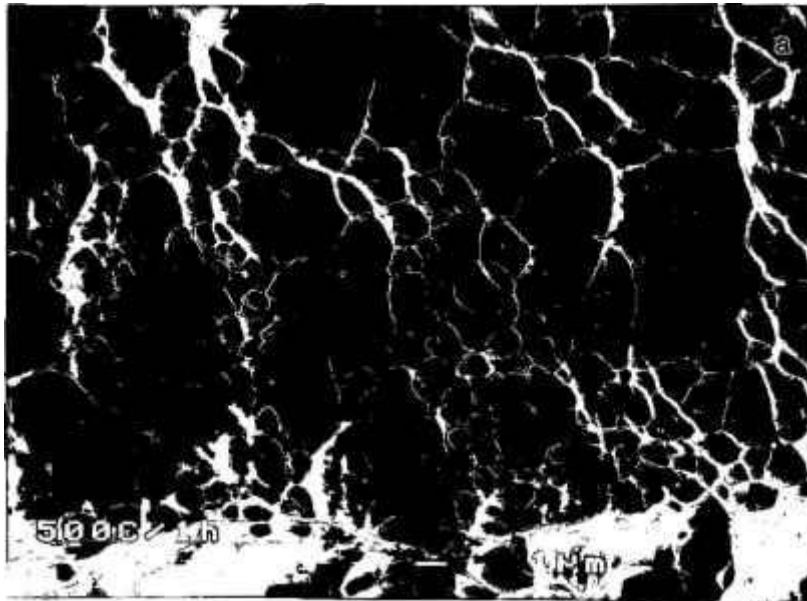


Figura 16: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 500°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV), mostrando a fractografia da liga com aumento na quantidade de dimples (microcavidades). b) Gráfico tensão (Kg/mm²) x deformação (mm) obtido para a liga.

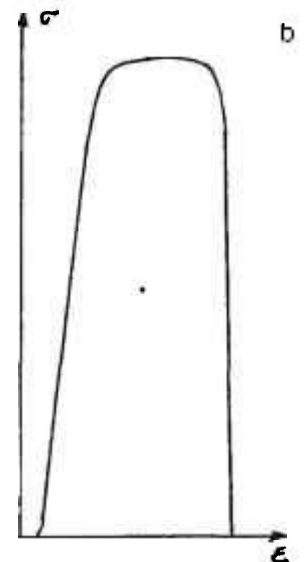


Figura 17: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% de redução em espessura), recozida a 600°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV), mostrando a fractografia da liga com aumento na quantidade de dimples, o que caracteriza a ductilidade. b) Gráfico tensão (Kg/mm²) x deformação (mm) para a liga.

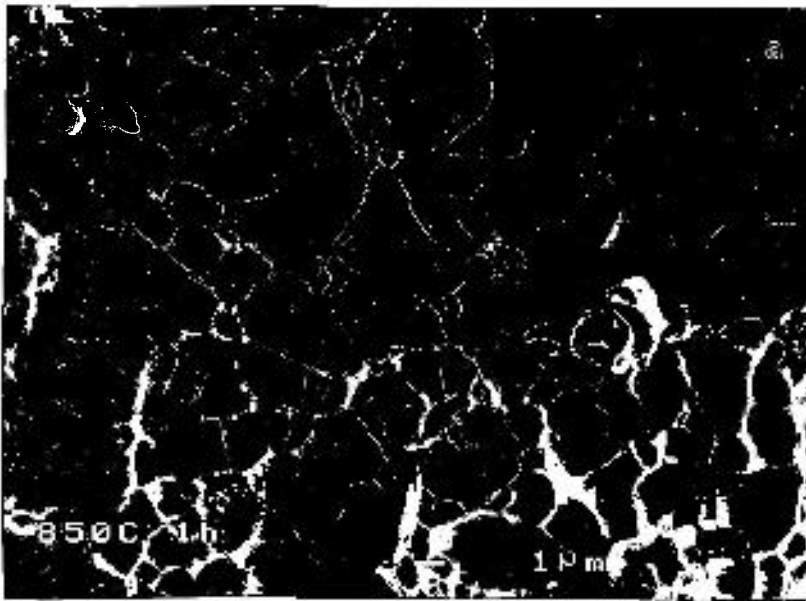


Figura 18: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 850°C por 1 hora e ensaiadas em tração. a) Micrografia eletrônica (MEV), mostrando a fractografia da liga, com aumento na quantidade de dimples, o que caracteriza a ductilidade, e precipitação nos interiores dos dimples. b) Gráfico tensão (Kg/mm^2) x deformação (mm) para a liga.

4.3. SOLUBILIZAÇÃO

No estudo do tempo e temperatura de solubilização procura-se obter uma condição tal que se tenha um mínimo de precipitados possíveis. Desta forma pode-se verificar que nos tratamentos térmicos realizados a 950°C por 30 minutos a liga EMVAC 600 ainda não se apresentava completamente solubilizada, o que pode-se verificar por meio dos resultados obtidos por microscopia óptica e eletrônica de transmissão. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciou que, a 950°C por 30 minutos, a liga EMVAC 600 apresenta ainda grande presença de precipitação, portanto não solubilizada e que pode ser visto pela figura 19a por microscopia óptica enquanto que a figura 19b por microscopia eletrônica de transmissão.

A temperatura de 1100°C por tempos de 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, por microscopia óptica, verifica-se que, na amostra embutida longitudinalmente, quase não houve variação no tamanho de grão com o aumento do tempo de tratamento térmico, (figura 20a e b) e (tabela III). As amostras foram também observadas na secção transversal para poder-se verificar o número de grãos existentes na espessura, e com isso, certificar que os ensaios de tração não estavam sendo realizados em um "quase monocristal".

Por MET verifica-se a presença de precipitação e alguns defeitos cristalinos (estes últimos, em parte, podem ser devidos ao manuseio das amostras quando preparadas), mostrando com isso que, a microestrutura ainda não estava totalmente solubilizada (figuras 21a e b). Apesar dos valores obtidos nos ensaios de microdureza e tração (figura 22 e tabela III) não indicarem mudança significativa o material ainda não estava totalmente solubilizado, pois pelos dados de microdureza em função do tempo de tratamento térmico que apresentaram um aumento sensível na microdureza, evidenciando que a presença de precipitação e defeitos cristalinos observada por MET ainda mostrava influência nos valores medidos e indicando que a liga EMVAC 600 não estava solubilizada embora, por outro lado, os dados de resistência mecânica em função do tempo de tratamento térmico, obtido por ensaio de tração, não indicaram uma mudança significativa em seus valores.

Na temperatura de 1150°C por tempos de 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, verifica-se por microscopia óptica das amostras embutidas longitudinalmente que a liga EMVAC 600 quase não apresenta variação no tamanho de grão (figuras 23a e b e tabela IV) e por MET, verifica-se uma microestrutura quase livre de defeitos (rede de Frank) (figura 24a e b) (exceto os introduzidos

na preparação das amostras), conseqüentemente a liga EMVAC 600 está solubilizada. Além disso, nas amostras embutidas transversalmente, verifica-se que as mesmas comportam-se como um material policristalino (figura 25).

Pelos ensaios de microdureza e tração, verifica-se também que a liga EMVAC 600 apresenta-se solubilizada pois, com o aumento do tempo de tratamento térmico quase não há variação na microdureza (figura 22) bem como nos valores da resistência (tabela IV).

Com isso, pode-se confirmar que a liga EMVAC 600, à temperatura de 1150°C já está solubilizada, o que é também comprovado pelo diagrama tentativo TTT (referência [1], pp.82, figura 26). Assim sendo, por uma questão econômica, utilizou-se o tempo de solubilização de 15 minutos.

tempo (minutos)	TG (μm)	$\sigma_{\text{resist\^encia}}$ (Kg/mm ²)	ϵ_{total} (%)
10	58,2 \pm 3,5	50,3 \pm 1,20	4,33
15	62,6 \pm 5,4	49,6 \pm 0,96	3,72
20	62,7 \pm 6,5	49,5 \pm 0,88	3,15
25	72,7 \pm 7,5	45,7 \pm 1,72	2,68
30	61,8 \pm 5,9	48,3 \pm 0,57	2,57

Tabela III: Dados obtidos para valores de tamanho m\u00e9dio de gr\u00e3o (μm), $\sigma_{\text{resist\^encia}}$ (Kg/mm²) e ϵ_{total} (%) para a liga EMVAC 600 nacional, laminada e solubilizada \u00e0 temperatura T=1100\u00b0C por diferentes tempos.

tempo (minutos)	TG (μm)	$\sigma_{\text{resist\^encia}}$ (Kg/mm ²)	ϵ_{total} (%)
10	139,5 \pm 3,9	50,0 \pm 0,16	3,48
15	140,5 \pm 4,1	49,5 \pm 0,75	3,89
20	132,4 \pm 4,1	51,1 \pm 1,03	3,69
25	155,8 \pm 4,3	49,4 \pm 0,83	3,70
30	140,2 \pm 2,9	50,3 \pm 0,47	3,70

Tabela IV: Dados obtidos para valores do tamanho m\u00e9dio de gr\u00e3o (μm), $\sigma_{\text{resist\^encia}}$ (Kg/mm²) e ϵ_{total} (%) para a liga EMVAC 600, laminada e solubilizada \u00e0 temperatura T=1150\u00b0C por diferentes tempos.

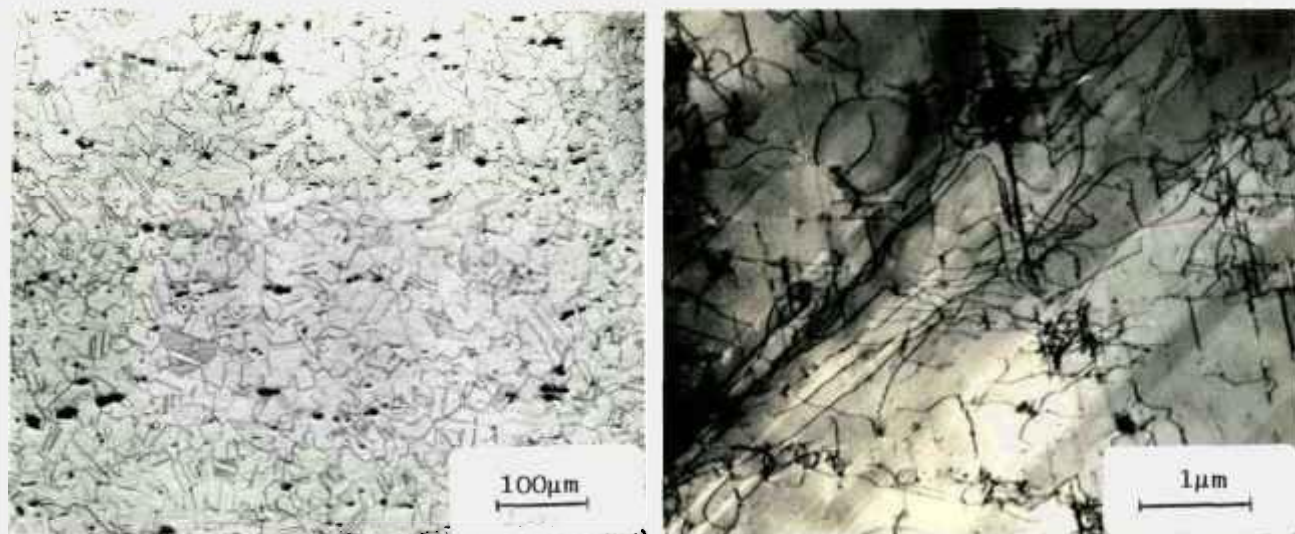


Figura 19: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), "solubilizada" a 950°C por 30 minutos. a) Observações feitas por microscopia óptica, microestrutura de grãos finos. b) Micrografia eletrônica (MET), a microestrutura ainda apresenta alta densidade de defeitos, mostrando assim que a mesma ainda não está recristalizada.



Figura 20: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), "solubilizada" a 1100°C. a) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros. b) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros.

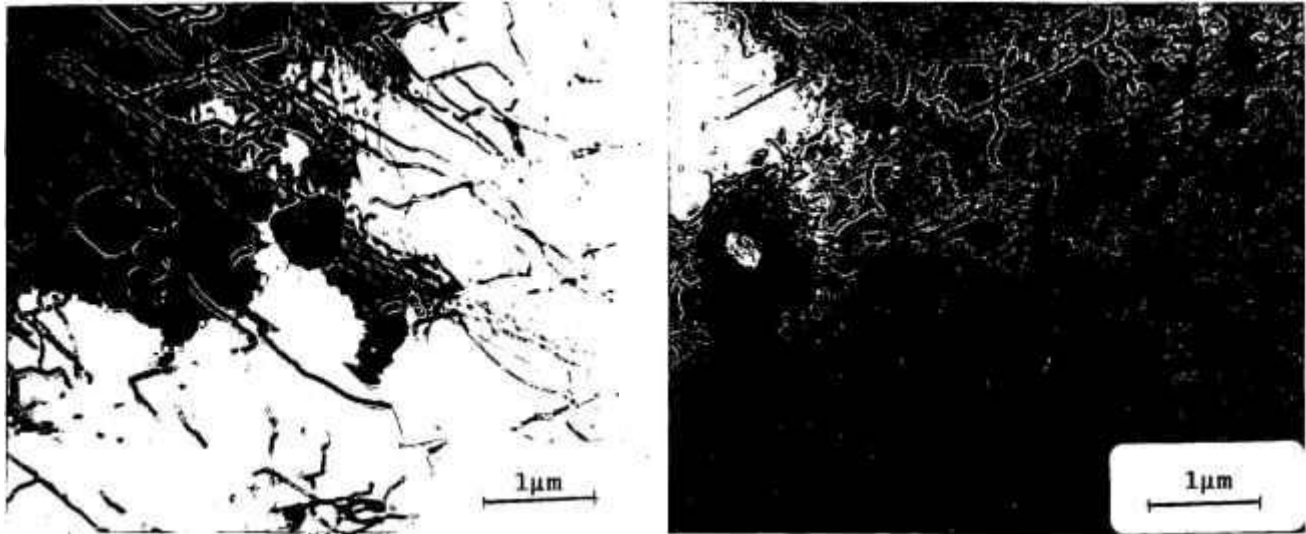


Figura 21: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1100°C. a) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais, mostrando que a mesma apresenta ainda muitos defeitos e precipitação. b) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada por 30 minutos; aspectos gerais, mostrando que a amostra ainda apresenta discordâncias. Em ambos os casos evidencia-se que a amostra ainda não está solubilizada.

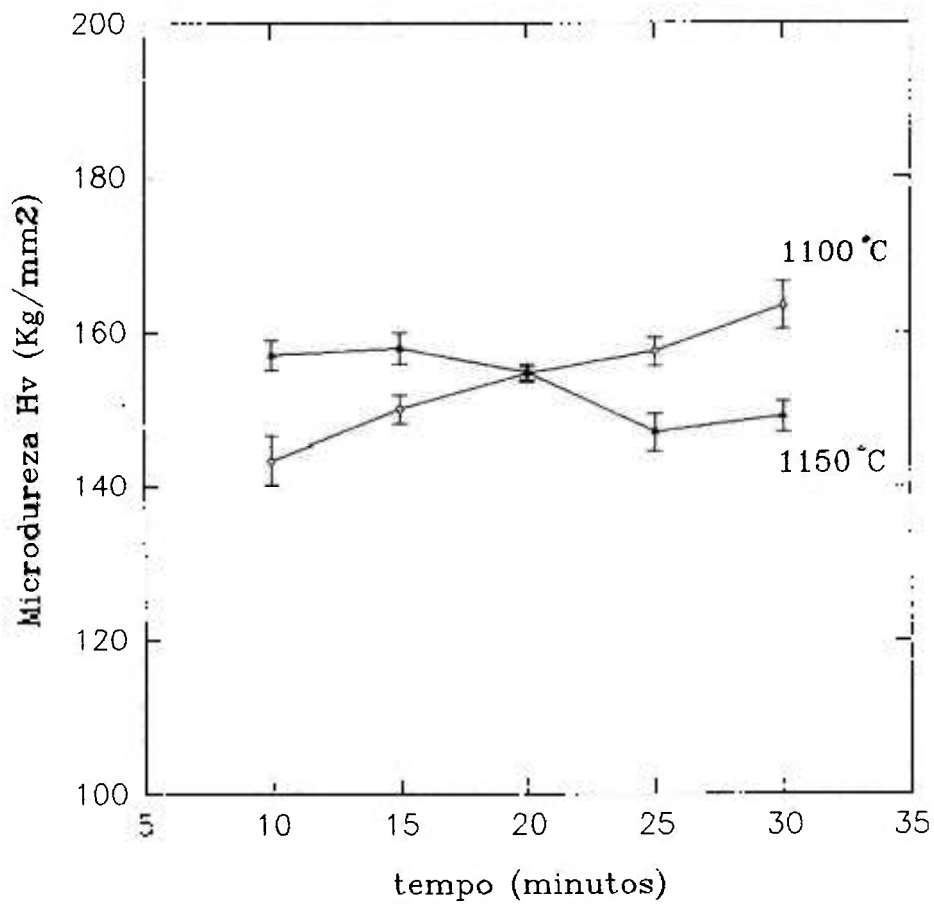


Figura 22: Gráfico de microdureza Vickers (Kg/mm²) em função do tempo (minutos) da liga EMVAC 600 nacional, das amostras solubilizadas a 1100 e a 1150°C.

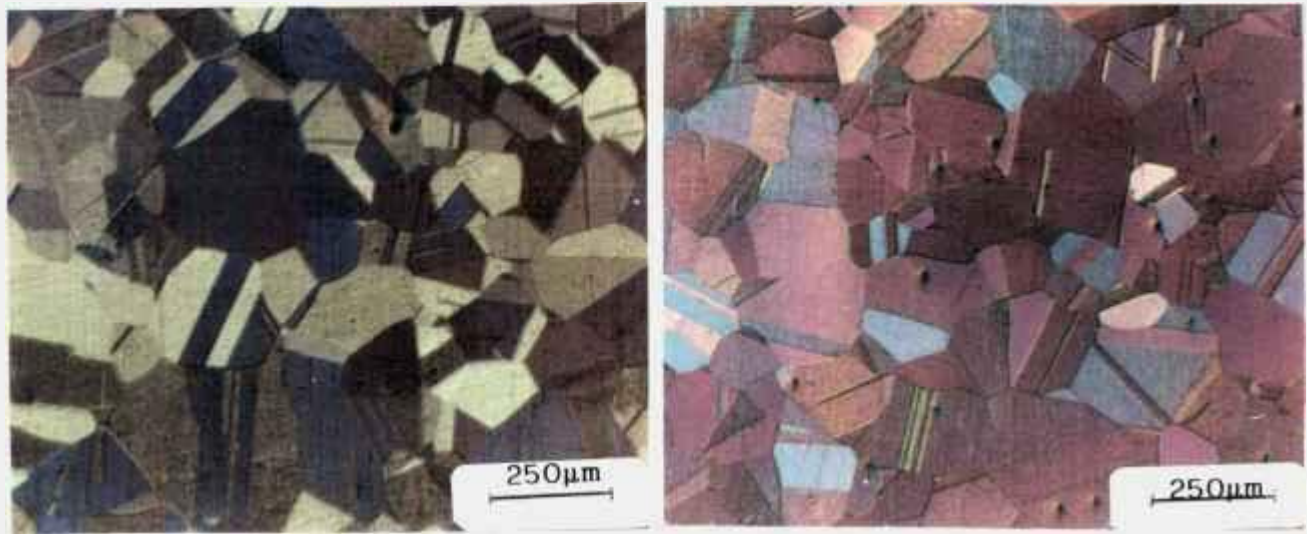


Figura 23: Liga EMVAC 600 nacional laminada, (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C. a) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais de grãos grosseiros. b) Microestrutura obtida por MO da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos de grãos grosseiros.

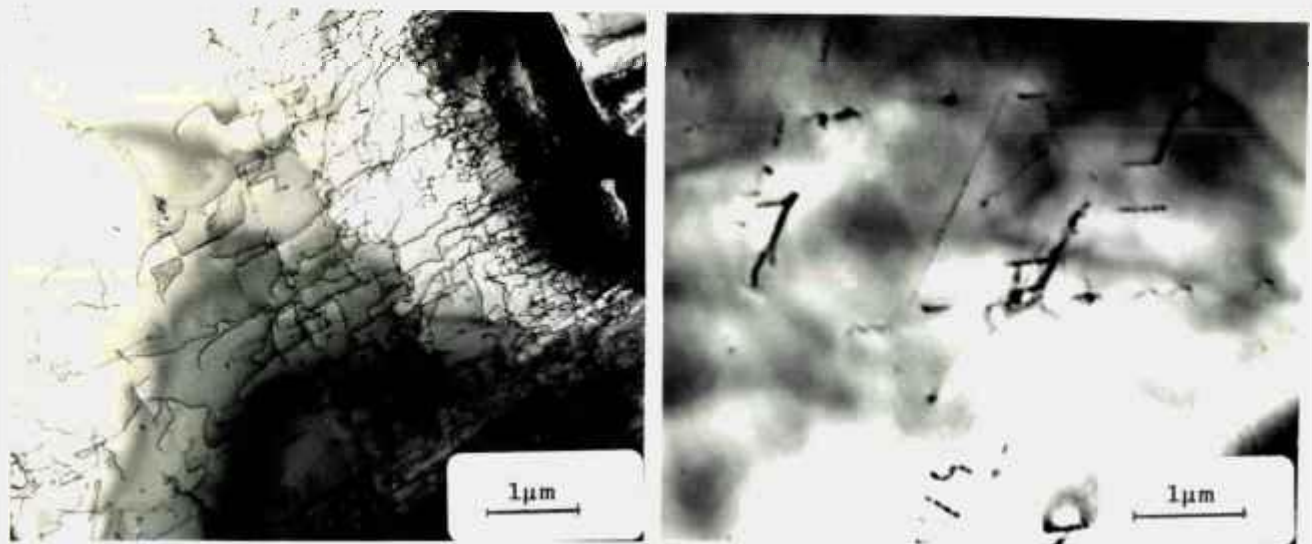


Figura 24: Liga EMVAC 600 nacional laminada, (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C. a) Micrografia eletrônica (MET) da amostra solubilizada por 15 minutos, aspectos gerais, mostrando que a mesma está solubilizada. b) Micrografia eletrônica da amostra solubilizada por 30 minutos, aspectos gerais mostrando que a mesma já está solubilizada.

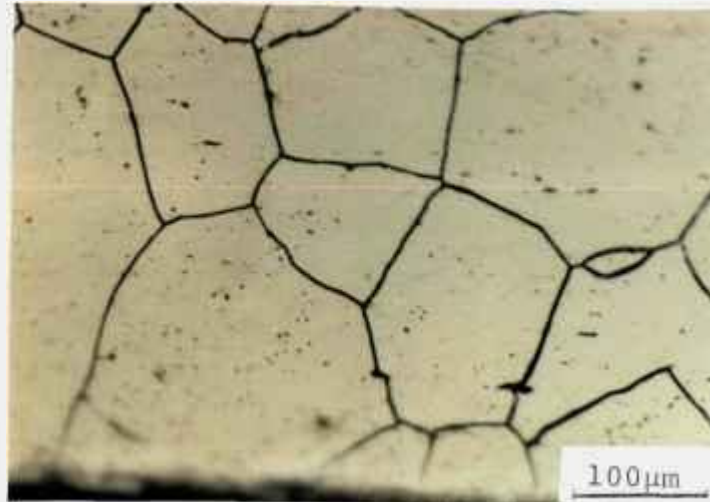


Figura 25: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 1150°C por 15 minutos. Microestrutura obtida por MO da amostra embutida transversalmente, onde pode-se verificar o número de grãos existentes com relação à espessura da amostra.

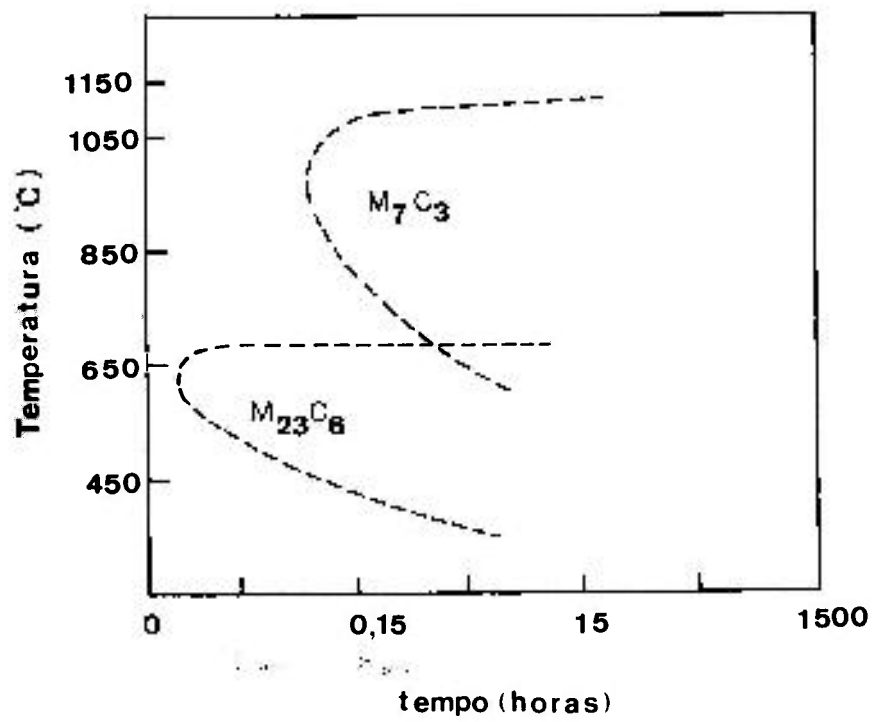


Figura 26: Diagrama tentativo de transformação tempo temperatura (TTT) para a liga INCONEL 600.

4.4. ENVELHECIMENTO

Como já foi esclarecido anteriormente (página 50), a amostra envelhecida é uma amostra inicialmente laminada seguida de solubilização a 1150°C por 15 minutos e tratada a definidos tempos e temperaturas ($Hv_{sol} = 157,90 \text{ Kg/mm}^2$ e $\sigma_{resist.} = 49,51 \text{ Kg/mm}^2$).

Se se comparar os valores encontrados nos ensaios mecânicos entre as amostras envelhecidas e a inicial (apenas solubilizada) ver-se-á que houve um considerável aumento em sua resistência mecânica, principalmente para os tratamentos realizados a 620 e a 720°C por 1 e 10 horas respectivamente, levando-se em conta os valores de microdureza encontrados (tabela V). Além disso, pode-se notar que há um "amolecimento" das amostras envelhecidas comparando-se tempos crescentes para uma mesma temperatura de envelhecimento, apesar do aumento da precipitação presente. Não se observa variação significativa no tratamento térmico realizado a 800°C, como pode ser visto na tabela V, comparando-se com o valor da amostra solubilizada. Assim sendo, uma provável explicação para esse amolecimento, é se estar na região de superenvelhecimento para os tempos de 10 e 100 horas.

Já em relação à resistência mecânica obtida por ensaios de tração é notado um aumento considerável dos valores encontrados para tratamentos térmicos realizados após 1 hora, sendo que o maior valor foi observado a 720°C por 1 hora. Indicando que com tempos crescentes foi sendo observado uma diminuição em sua resistência mecânica (tabela VI). A seguir são mostrados alguns dados relativos às observações por microscopia eletrônica de transmissão que procurarão esclarecer os dados obtidos.

Nas amostras da liga EMVAC 600 observadas por microscopia eletrônica de transmissão, verifica-se precipitação nos contornos de grão, devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento. A 620°C por 1 hora (figura 27), nota-se uma pequena presença de precipitação junto aos contornos de grão e o mesmo foi verificado a 720 (figura 28) e 800°C por 1 hora.

A 620°C por 10 horas observa-se um aumento da precipitação nos contornos de grão (MET), embora ocorra um amolecimento do material que pode ser observado por meio dos resultados obtidos nos ensaios de microdureza. Já a 720 (figura 29) e 800°C (figura 30) por 10 horas, nota-se aumento da precipitação nos contornos de grão e também no interior dos mesmos, o que também é verificado pelos ensaios de microdureza e tração, como mostram as tabelas V e VI. Levando, com isso, a uma diminuição na resistência do material.

A 620, 720 e 800°C por 100 horas, nota-se aumento na precipitação no contorno do grão, em relação aos tempos anteriores, o que também é verificado pelos ensaios de tração e microdureza onde nota-se uma diminuição na resistência do material com relação aos valores anteriores.

Hv (Kg/mm ²)	tempo (horas)	temperatura (°C)
177,8±3,5	1	620
163,2±1,5	10	620
166,8±1,2	100	620
171,2±2,4	1	720
168,0±1,6	10	720
159,9±2,3	100	720
160,2±2,3	1	800
161,6±1,9	10	800
159,6±2,4	100	800

Tabela V: Dados obtidos para microdureza Vickers Hv (Kg/mm²) da liga EMVAC 600 nacional laminada, solubilizada e envelhecida a diferentes temperaturas e tempos. Carga=100g

$\sigma_{\text{resistência}}$ (Kg/mm ²)	tempo (horas)	temperatura (°C)
76,2±3,3	1	620
71,7±2,5	10	620
52,1±3,6	100	620
88,5±4,8	1	720
71,7±2,5	10	720
51,2±3,8	100	720
71,7±2,5	1	800
56,6±3,0	10	800
50,2±4,0	100	800

Tabela VI: Dados obtidos para $\sigma_{\text{resistência}}$ (Kg/mm²) da liga EMVAC 600 nacional laminada, solubilizada e envelhecida a diferentes temperaturas e tempos.

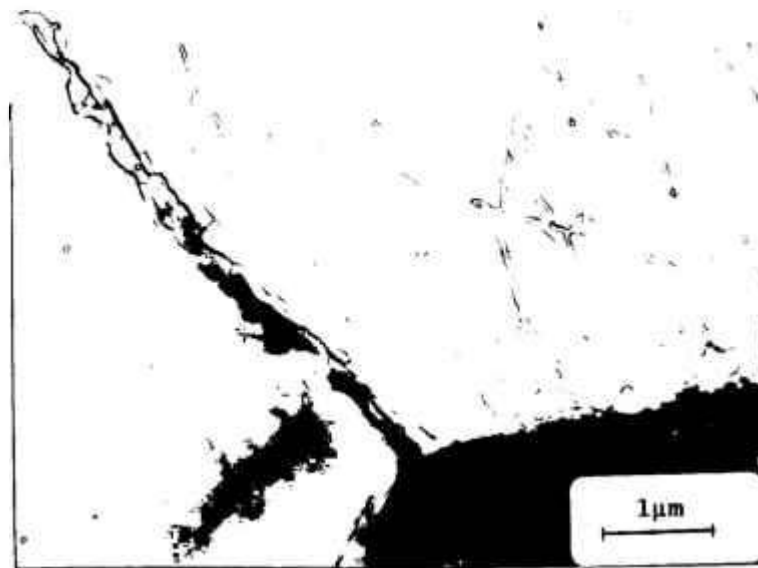


Figura 27: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de contornos de grãos com pequena precipitação e discordâncias no interior.

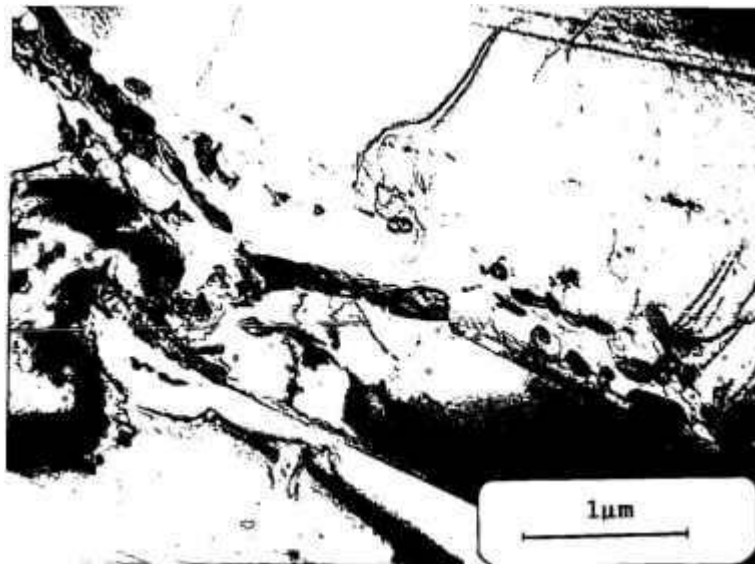


Figura 28: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de contornos de grãos com aumento da precipitação no mesmo, precipitados no interior dos grãos e alguns defeitos.



Figura 29: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada a 720°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se intensa precipitação no contorno de grão e em seu interior.

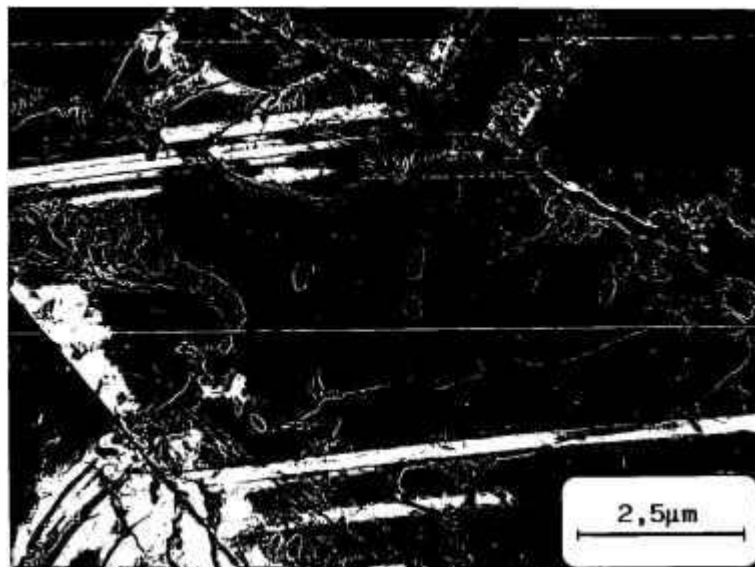


Figura 30: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se precipitação no contorno de grão e em seu interior, presença de falhas de empilhamento (regiões mais claras da micrografia eletrônica).



Figura 31: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se precipitação acicular no interior do grão.

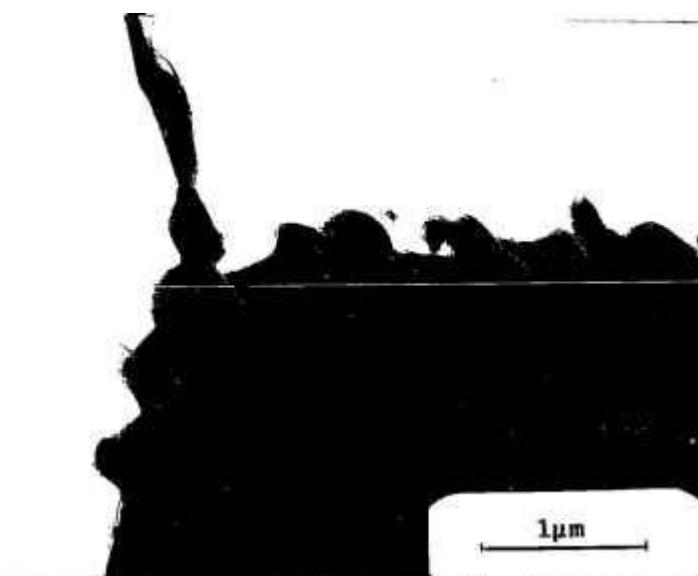


Figura 32: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se intensa precipitação nos contornos de grão.

A 720 (figura 31) e 800°C (figura 32) por 100 horas, nota-se também presença de precipitação no interior dos grãos, como nas amostras tratadas a 720°C por 100 horas, onde também precipitação com formato acicular estava presente no interior dos grãos das amostras estudadas.

Verifica-se também, que os precipitados encontrados são do tipo Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3 . As análises feitas com as técnicas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) por MET, mostraram que os precipitados presentes (carbeto), tanto no contorno, como no interior do grão são ricos em cromo, além de uma pequena presença de carbeto de Ni e Fe [34,35].

Com isso, por meio das observações feitas por MET, ensaios de microdureza e tração, verifica-se que com o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento, houve uma considerável diminuição na resistência mecânica da liga EMVAC 600 envelhecida. Isto se deve à precipitação de carbeto e também ao fato de provavelmente estarmos na faixa de superenvelhecimento.

Nas fractografias eletrônicas (MEV) realizadas nas amostras envelhecidas, após ensaios de tração, verifica-se que em todas elas (620, 720 e 800°C por diversos tempos, figuras 33, 34 e 35) há presença de dimples (microcavidades), indicando que, devido a precipitação ocorrida nas amostras, tem-se um comportamento

dúctil das mesmas. Embora a resistência mecânica dela torna-se inferior em envelhecimentos realizados com temperaturas e tempos crescentes.

Interessante afirmar que normalmente esta liga tem o comportamento de uma liga com solução sólida, mas que com os tratamentos térmicos de envelhecimento, passa a ter mecanismos de uma liga com comportamento de endurecimento por precipitação, apesar de não haver prejuízo acentuado de suas propriedades mecânicas, como foi afirmado no parágrafo anterior, por manter em grande parte a sua ductilidade.

O que pode tornar-se crítico é a presença de grandes flutuações no ciclo térmico empregado durante a utilização da liga, isto é, aumento e decréscimo de temperatura no intervalo de 600 e 800°C podem causar falhas mecânicas em razão do aumento da precipitação presente e da perda parcial da resistência mecânica da liga EMVAC 600.

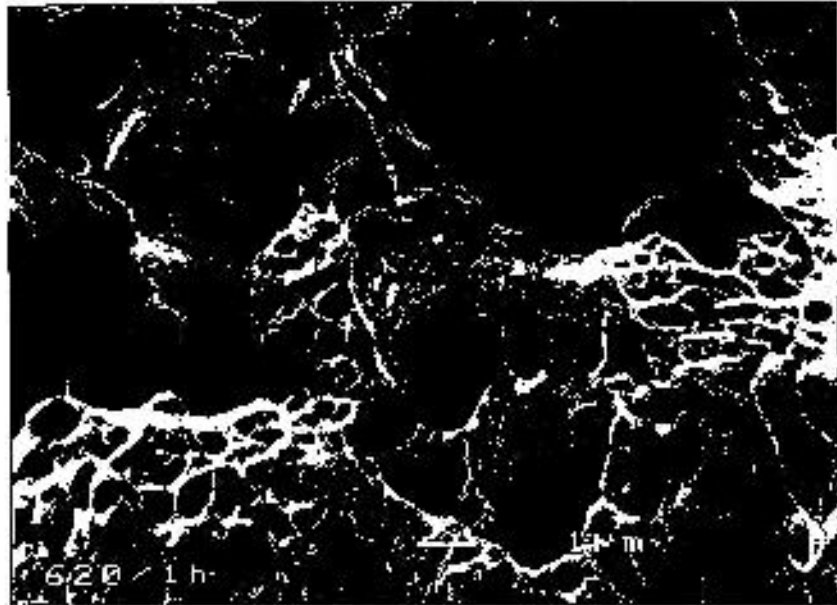


Figura 33: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).

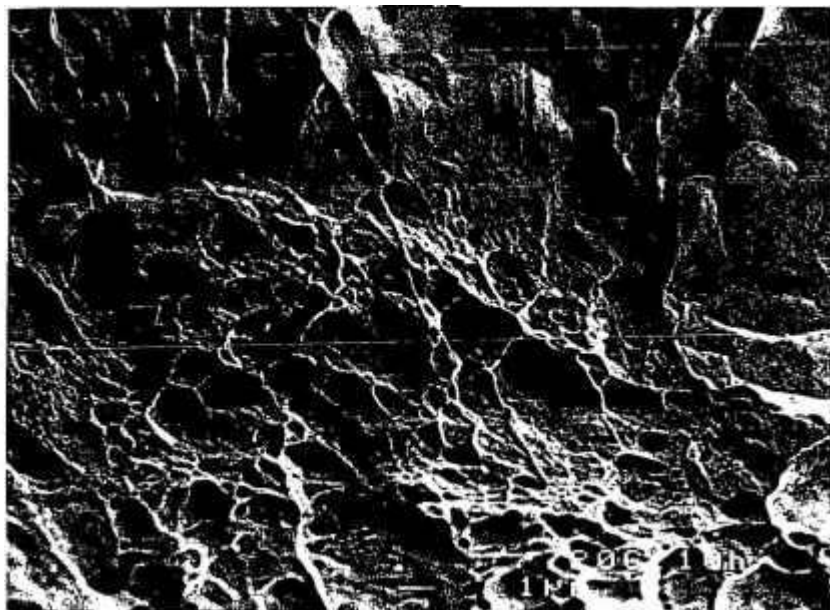


Figura 34: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).

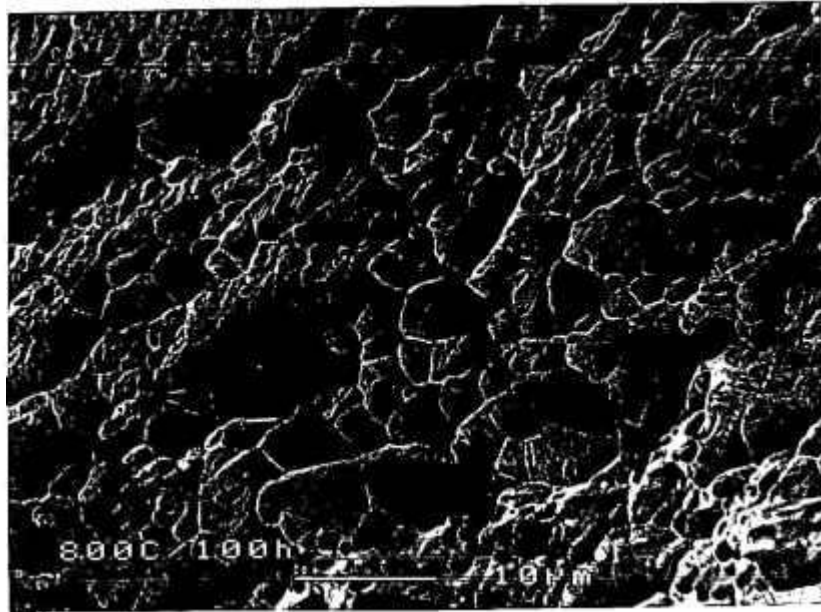


Figura 35: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com aumento na presença de dimples.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

1) A liga 600 apresentou 3 estágios de endurecimento quando pré-deformado por laminação a frio. Inicialmente, um incremento rápido, devido ao aumento considerável de defeitos no interior dos grãos até alcançar 20% de deformação; a seguir um patamar pronunciado desde 20 até 75% de deformação onde temos a formação de um arranjo celular juntamente com a sua estabilidade e novamente um aumento abrupto até atingir um novo patamar acima de 80% de deformação onde há um novo aumento do número de discordâncias e precipitação, com um maior engrossamento das paredes celulares em toda a estrutura de grãos anteriormente existentes.

2) No estudo da recristalização da liga 600 altamente laminada a frio que foi acompanhado por ensaios mecânicos e observado por microscopia óptica e eletrônica constatando-se que:

- O processo de recuperação estendeu-se até a temperatura de 600°C, sendo que entre 150 e 350°C observou-se presença de intensos emaranhados de discordâncias e alguns precipitados e por volta de 400°C e acima, presença de sítios de nucleação.

- O processo de recristalização situou-se concretamente entre 600 e 800°C onde foi muito mais marcante a evolução do processo de nucleação. A temperatura de recristalização primária para a liga 600 é a 850°C após 1 hora (tratamentos térmicos isócronos).

- A curva de microdureza Vickers (Kg/mm^2) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) confirma o processo da cinética de recristalização observado por MO E MET, o que também é verificado pela curva de $\sigma_{\text{resistência}}$ (Kg/mm^2) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Nota-se por esta última curva que a precipitação começa a atuar no mecanismo de endurecimento a partir de 200°C.

3) A temperatura ideal de solubilização para a liga EMVAC 600 com alta taxa de laminação é $T = 1150^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos.

4) Por microscopia eletrônica de transmissão verifica-se que a realização de tratamentos térmicos de envelhecimento proporcionaram precipitação nos contornos de grão e no seu interior. Verifica-se também que o aumento da temperatura, provoca aumento na quantidade de precipitados nos contornos de grão(precipitados ricos em cromo).

5) O material solubilizado e posteriormente envelhecido apresenta uma diminuição na sua resistência com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico.

- *CONSIDERAÇÕES FINAIS*

Com relação ao envelhecimento, os resultados de microdureza Vickers e ensaios de tração indicam um amolecimento da liga (capítulo 4 - resultados e discussões).

Com base na teoria sabe-se que quanto menor a temperatura, maior o pico de dureza e conseqüentemente, quanto maior a temperatura, menor o pico de dureza. Com isso, foi possível traçarmos hipoteticamente a curva de envelhecimento para a liga EMVAC 600 (figura 1). As condições utilizadas para o envelhecimento estão de acordo com as sugeridas na literatura disponível [12,36].

À temperatura de 620°C por 1 hora a liga apresenta-se na faixa de envelhecimento. Para as demais condições embora tenha-se que levar em conta o fato do pico de dureza poder não estar devidamente localizado, (pois o número de medidas é muito pequeno) provavelmente, estamos na faixa de superenvelhecimento.

Tem também o fato da liga apresentar precipitados metaestáveis Cr_7C_3 que endureceriam um pouco a liga, e a presença de precipitados estáveis $Cr_{23}C_6$. Os precipitados do tipo γ' (Al e Ti) que endureceriam consideravelmente a liga, apresentam-se em

proporções relativamente pequenas e foram detectados em apenas uma das condições de tratamentos térmicos (720°C por 10 horas).

Verifica-se que na liga EMVAC 600 houve um endurecimento, já que todos os valores de microdureza Vickers obtidos foram superiores ao da amostras solubilizada ($Hv = 157,90 \text{ Kg/mm}^2$).

Levando-se em conta todas as considerações supra citadas, sugere-se aumentar o número de tratamentos térmicos de envelhecimento, como por exemplo, fazer os tratamentos por tempos mais curtos (15 e 30 minutos) e também tempos entre 1 e 10 horas, bem como diminuição da temperatura, por exemplo 550°C por tempos de 15, 30, 60, 120, 240 e 600 minutos, para levantar com melhor precisão as curvas de envelhecimento.

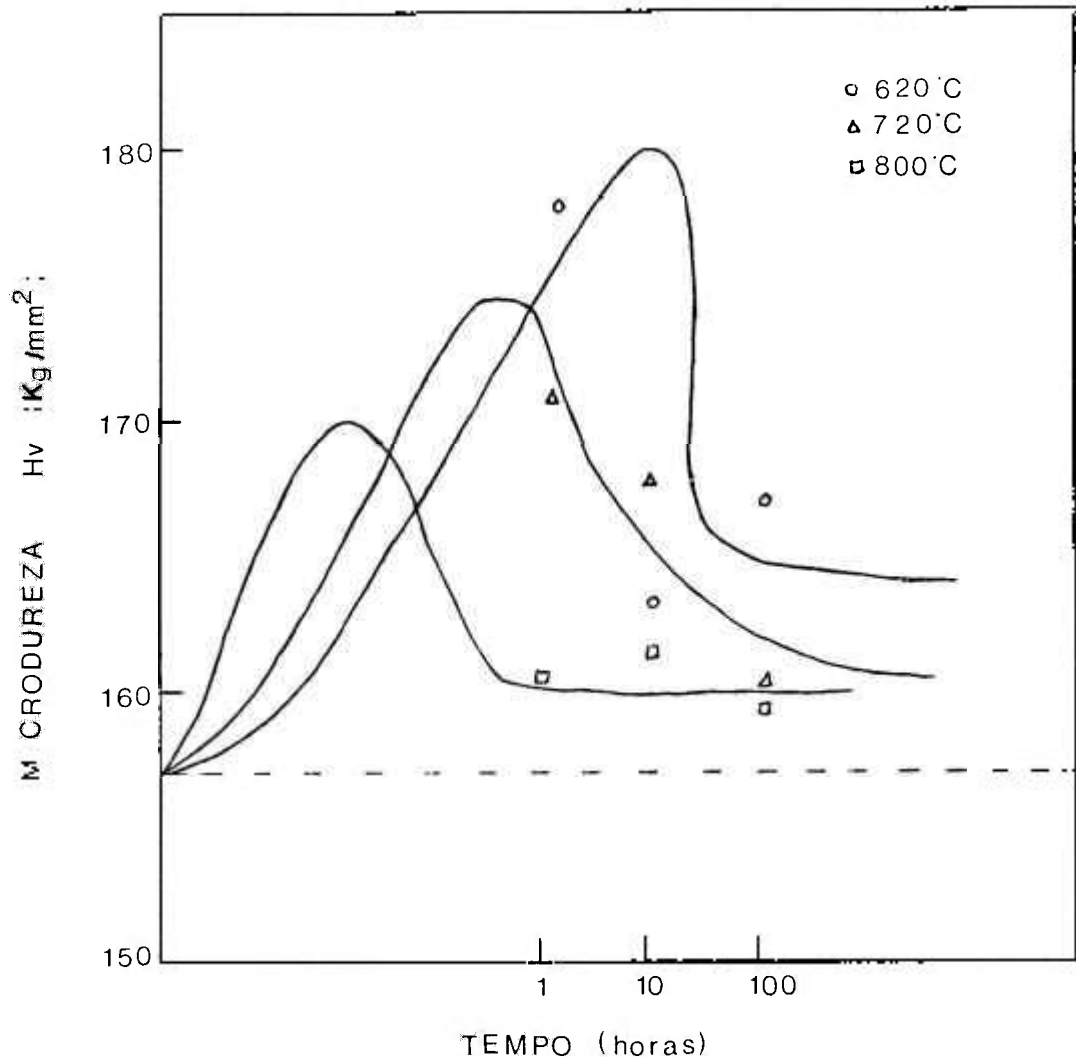


Figura 1: Gráfico de microdureza Vickers Hv (kg/mm^2) em função do tempo de envelhecimento (horas) para a liga EMVAC 600 (liga nacional), representando as curvas de envelhecimento hipoteticamente traçadas.

- *SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS*

- Acompanhamento sistemático por ensaios mecânicos e por microanálise da precipitação da liga EMVAC 600 após ciclos térmicos reversos (300°C por tempos determinados → 500°C por tempos determinados retorno a 300°C, e assim por diante).

- Realizar ensaios de corrosão em ligas submetidas a processos de envelhecimento.

- Realizar ensaios de envelhecimento na liga EMVAC 600 a temperaturas mais baixas e tempos mais curtos.

- Estudar mais detalhadamente os mecanismos de fratura da liga EMVAC 600.

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Donachie Jr, M. J. - Superalloys Source Book - American Society for Metals, (1984).
- [2]- Gell, M.; Kortovich, C. S. e colaboradores - Superalloys 1984 - The Metallurgical Society of AIME, (1984), pp. 399 - 419.
- [3]- Brown, J. e Montford, B. - Nickel-Based Alloys in the Industry - 25th Annual Conference of Metallurgists, (1986), pp. 1 - 6.
- [4]- Serra, E. - Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 - Special Report by Electric Power Research Institute - EPRI - 2114-SR, novembro, Palo Alto, California, (1981).
- [5]- Domian, H. A.; Emanuelson, R. H. e colaboradores - Effect of Microstruture on Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Purity Water, Corrosion, vol.33, nº1, (1977), pp. 26 - 37.
- [6]- Sabol, G. P. e Stickler, R. - Microstructures of Nickel-Based Superalloys _ Physical States Solid , 35, (1969), pp.11-52.
- [7]- Garosshen, T. J. e McCarthy, G. P. - Low Temperature Carbide Precipitation in a Nickel Base Superalloys - Metallurgical Transactions A, vol.16A, julho, (1985), pp. 1213-1223.
- [8]- Allen G. C. e Wild, R. K. - Intergranular Fracture of Inconel 600 Alloys - Philosophical Magazine Letters, Vol.54, nº1, maio, (1986), pp. 37-42.

[9]- Wukusick, C S.; Buchakjian Jr, L. e colaboradores - Heat Treatment for Nickel-Base Superalloys - United States Patent, nº5.100.484, março, (1992), pp.1-12.

[10]- Sato, K. e Watanabe, R. - Method for Producing a Nickel-Base Superalloys - United States Patent, nº5.131.961, julho, (1992), pp.1-14.

[11]- Stiller, K. - Grain Boundary Chemistry In Nickel Base Alloys 600 - Colloque de Physique, Colloque C8, Supplément au nº 11, tomo 50, novembro, (1989).

[12]- Kai, J. J., Tsai, C. H. e colaboradores - The Effects of Heat-Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of Inconel 600 Alloys - Metallurgical Transactions A, Vol.20A, junho, (1989), pp. 1077 - 1088.

[13]- Sims, C. T. e Hagel, W. C. - The Superalloys - ed. by Sims and Hagel, (1972), J. Willey, New York.

[14]- Tatone, O. S. - Worldwide Tube Performance Analysis of the 1983-84 Statistic - Nuclear Engineering International (NEI), junho, (1986), pp.81-83.

[15]- Daret, J. e Santarini, G. - Intergranular Attack of Alloy 600 in Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubes - Materials Performance, vol. 26, (1987), pp. 18-23.

[16]- Was, G. S.; Tischner, H. H. e colaboradores - The Influence of Thermal Treatment on the Chemistry and Structure of Grain Boundaries in Inconel 600 - Metallurgical Transactions A, vol 12A, agosto, (1981), pp. 1397-1408.

[17]- Economy, G.; Jacko, R. J. e colaboradores - Accelerated SCC of Alloys 600 in 400°C Steam Environments, paper 13, Westinghouse R&D Center, Pittsburgh, PA, pp. 13-1 a 13-15.

[18]- Bulischeck, T. S. e Van Rooyen, D. - Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 using the Constant Strain Rate Test - Corrosion, vol.37, nº10, outubro, (1981), pp. 597-607.

[19]- Desforges, C. D. - Metals and Alloys for High Temperature Applications Current Status and Future Prospects - Section I: Survey Paper - Source Book on Material for Elevated Temperature Applications, ASM, (1979), pp. 1-19.

[20]- Decker, R. F. - Strengthening Mechanisms in Nickel-Based Superalloys - Materials for Elevated Temperature Applications, ASM, (1979), pp. 275-298.

[21]- Raynor, G. V. e Rivlin, V. G. - Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys - The Institute of Metals, ASM, (1988), pp. 316-332.

[22]- Barret, C. S. e Massalski, T. B. - Structure of Metals, 3ªed., Mcgraw-Hill, Book Company, New York, (1966), pp. 380-417.

- [23]- Reed-Hill, R. E., Princípios da Metalurgia Física , 2ª ed., Editora Guanabara Dois S.A., (1982), capítulos 4 e 5 , pp. 92-165.
- [24]- Padilha, A. F. e Ambrosio Filho, F. - Técnicas de Análise Microestrutural, (1985).
- [25]- Dieter, G. E., Metalurgia Mécânica, 2ªed., editora Guanabara Dois, (1981), capítulo 4 e 5 , pp.92-165.
- [26]- Doherty, L. D. - Nucleation, *in*: Haessner, F.; Recrystallization of Metallic Materials Stuttgart, Dr. Rieder Verlag, (1978), pp. 23-61.
- [27]- Cahn, R. W. - Recovery and Recrystallization, capítulo 25, 3ªed., vol.II, *in*: Physical Metallurgy, R. W. Cahn(editor), North-Holland,(1983), pp. 1595-1672.
- [28]- Humphreys, F. J. - Modelling Mechanisms and Microstructure of Recrystallisation - Materials Science and Technology, vol.8, fevereiro, (1992), pp. 135-143.
- [29]- McQueen, H. J. e Jonas, J. J. - Recovery and Recrystallization during High Temperature Deformation - *in*: Treatise on Materials Science and Techonology, Academic Press Inc, vol.6, (1975), pp. 393-493.
- [30]- Wallwork, G. e Croll, J. - A Review of the Strengthening Mechanisms in Iron and Nickel Based Fe-Ni-Cr Alloys Used at High Temperatures, *in*: Reviews on High-Temperature Materials, Vol. III, Nº2, (1976), pp. 69-138.



CNEP/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS DE ZIRCÔNIO-NIÓBIO SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

MARCO GHUNGH YAMAUIE

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo
1994**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
LIGAS ZIRCÔNIO-NÍOBIO SUBMETIDAS
A TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

Marco Ghungh Yamaue

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências. Na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo
1994



**À Marilda pela paciência
Aos meus filhos pela ausência**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A CNEN pelo apoio financeiro (bolsa pró-nuclear).

À Florinda Vieira pelos serviços fotográficos.

À Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP) pelas facilidades para execução deste trabalho.

À Lea Sarita Montagna, Celso V. Morais e Nildemar A. M. Ferreira pela colaboração nos estudos e caracterizações microestruturais por microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

À Stela Maria de Carvalho Fernandes e Marina Fuser Pillis pelo auxílio, incentivo, colaboração e companheirismo sem o que este trabalho certamente não teria sido possível.

Aos amigos Pedro Carlos R. Nunes, Armando G. F. Padial, Olandir Vercino Correa, Thomaz Augusto Restivo, Januario Caruso, Nelma Albanes, Vladimir Araújo de Sousa, Luis Genova, Hidetochi Takiishi, Luis G. Martinez e Andrea Eugenio, pela colaboração no decorrer do trabalho.

Aos colegas em geral do departamento de Metalurgia Nuclear e da COPESP pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos que direta e indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

"CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS ZIRCÔNIO-NIÓBIO SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TERMOMECAÑICOS"

Marco Ghungh Yamaue

RESUMO

O maior interesse deste trabalho foi o referente a caracterização da liga Zr-Nb, após tratamentos térmicos e mecânicos, para determinar a influência da adição de Nb na microestrutura final destas ligas.

Foi observado variações na microestrutura das ligas fundidas, solubilizadas e laminadas a frio e também durante os processos de recuperação e recristalização.

Em relação ao processo de conformação, a ductilidade diminui com o aumento do teor de Nb.

A presença do Nb como elemento de liga no Zr causa uma diminuição na cinética de recuperação.

No processo de recristalização foi determinado que para as ligas com concentração acima de 0,25% Nb, o tratamento se completa a 850 °C após 1 hora, enquanto que para a liga Zr-0,25% Nb, a recristalização já ocorre a 650 °C após 1/2 hora.

"Microstructural Characterization of the Zirconium-Niobium Alloys After Thermomechanical Treatments"

Marco Ghungh Yamaie

ABSTRACT

The aim of this work concerns on the characterization of the Zr-Nb alloys after thermal and mechanical treatments to finding the influence due to the niobium addition on the final microstructure of these alloys.

It was observed important variations on the microstructure of the as cast, as solubilized, as cold-rolled and also during the recovery and recrystallization process on the Zr-Nb alloys.

Relating deformation process of these alloys the ductility decreases with increasing level of niobium.

The presence of niobium in the Zr alloy only causes a small decrease relating to the recovery kinetics of them..

In the recrystallization processes, it was found that for alloys with percentages above 0.25 wt% Nb, the treatment is complete at 850 °C after one hour while for the Zr-0.25 wt% Nb it occurs at 650 °C for 1/2 hour.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

- Agradecimentos	
- Resumo	
- Abstract	
- Índice de Assuntos	i
- Índice de Diagramas	iii
- Índice de Tabelas	iii
- Índice de Figuras	iv
- Índice de Gráficos	iv
- Índice de Micrografias	v

	Paginas
Capítulo I	1
Introdução.....	1
1.1 - Microestrutura.....	2
1.1.1 - Elementos Estruturais.....	2
1.1.2 - Tipos de Estruturas de Duas Fases.....	4
1.2 - Estrutura Cristalina.....	6
1.2.1 - Fases Cristalinas do Zircônio.....	6
1.2.2 - Sistemas de Indexação da Estrutura hc.....	8
1.2.2.1 - Índices de Direções.....	8
1.2.2.2 - Índices de Planos.....	9
1.2.3 - Defeitos na Estrutura hc.....	10

1.2.3.1 - Defeitos Pontuais e Intersticiais.....	10
1.2.3.2 - Discordâncias.....	11
1.3 - Mecanismos de Deformação em Metais hc.....	13
1.3.1 - Mecanismo de Deformação no Zr.....	14
1.3.2 - Maclas.....	16
1.4 - Transformação de Fase.....	17
1.4.1 - Fases na Liga Binária Zr-Nb.....	17
1.5 - Recristalização.....	19
1.5.1 - Recristalização em Ligas Bifásicas.....	21
1.5.2 - Crescimento de Grão.....	22
1.5.3 - Recristalização Secundária.....	23
Capítulo II	24
Materiais e Métodos.....	24
2.1 - Materiais.....	24
2.2 - Técnica Experimental.....	27
2.3 - Preparação de Amostras.....	29
2.4 - Microscopia Óptica.....	29
2.5 - Microscopia Eletrônica.....	29
2.6 - Ensaio de Microdureza.....	30
2.7 - Metalografia Quantitativa.....	30
Capítulo III	32
Resultados e Discussões.....	32
3.1 - Resultados.....	32
3.1.1 - Microdureza.....	32
3.1.2 - Observações Microestruturais.....	36
3.1.3 - Microanálise.....	36
3.2 - Discussão.....	39
3.2.1 - Microestrutura Bruta de Fusão.....	39
3.2.2 - Microestrutura de Deformação.....	41

3.2.3 - Microestrutura de Recozimento	42
3.2.4 - Microanálise	49
Capítulo IV	53
Conclusão	53
Sugestões Para Trabalhos Futuros	54
Referência Bibliográfica	55

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 - Fluxograma de Ensaio	27
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Vetor de Burgers de Discordâncias em Metais hc	12
TABELA 2 - Tipos de Discordâncias	13
TABELA 3 - Modos de Deformação no Zr	16
TABELA 4 - Análise Química de Elementos	24
TABELA 5 - Análise Química de Elementos	25
TABELA 6 - Análise Por Microsonda Eletrônica	26
TABELA 7 Microdureza X Tratamentos	31
TABELA 8 - Tamanho de Grão (μm) X Tratamento	35

ÍNDICE DE FIGURAS

figura 1 - Tipos de Estrutura de Duas Fases.....	4
figura 2.1 - Transformação do tipo: dispersão - esqueleto - "duplex".....	5
figura 2.2 - Transformação do tipo: "duplex"- dispersão.....	6
figura 3 - Célula unitária hc	7
figura 4 - Estrutura hc com doisátomos por célula	7
figura 5 - Simetria hexagonal e as distâncias entre os átomos	7
figura 6 - Índice de Miller de três eixos com direções no plano basal.....	8
figura 7 - Índice de Miller-Bravais de 4 eixos com direções no plano basal	8
figura 8 - Planos cristalinos do sistema hc, com índice dos planos no sistema Miller-Bravais	10
figura 9 - Interstício octaédrico	10
figura 10 - Interstício tetraédrico	10
figura 11 - Vetores de Burgers na rede hc	11
figura 12 - Diagrama de fase Zr-Nb de C. E. Lundin and R. H. Cox ^[23]	18

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Microdureza X Variação de Nb na liga	33
GRÁFICO 2 - Variação da Microdureza X Laminação	33
GRÁFICO 3 - Microdureza X Temperatura de Recozimento.....	34
GRÁFICO 4 - Microdureza X Deformação da Liga Recristalizada	34
GRÁFICO 5 - % de Segunda Fase x Temperatura de Recozimento.....	51

ÍNCIDE DE MICROGRAFIAS

- Micrografia 1 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 °C por 4 h, observa-se precipitação nos contornos de grão α Zr, as setas indicam os locais das análises efetuadas na matriz e nos precipitados por EDS. 36
- Micrografia 2 - MET da Liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 1000 °C por 1 h, observa-se uma fina precipitação no interior dos grãos enriquecido em Nb, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 37
- Micrografia 3 - MEV da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 700 °C por 4 h. Observa-se uma estrutura bifásica α Zr- β Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 38
- Micrografia 4 - MO da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 850 °C por 1 h. Observa-se uma estrutura bifásica α Zr- α' Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 38
- Micrografia 5 - MET da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 750 °C por 2 h. Observa-se uma estrutura bifásica α Zr- α' Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 39
- Micrografia 6 - MO da liga Zr-0,25% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave". 40
- Micrografia 7 - MO da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela. 40
- Micrografia 8 - MET da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se os sub-grãos α Zr circundados pela fase β Zr nos contornos de sub-grãos, caracterizando um sub-grão tipo esqueleto. 40
- Micrografia 9 - MET da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 5%. Observa-se o paralelismo das discordâncias criadas. 41
- Micrografia 10 - MET da liga Zr-1,5% Nb solubilizada e laminada 20%. Observa-se que o arranjo de discordâncias tende ao celular. 42

- Micrografia 11 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 450 oC por 1 h. Observa-se que a esta temperatura ocorreu somente diminuição do número de discordâncias. 43
- Micrografia 12 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 550 oC por 1h. Observa-se a nucleação e crescimento de grãos livres de discordâncias indicando início da recristalização. 43
- Micrografia 13 - MO da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida a 650 por 1 h. Observa-se pouca variação em relação ao estado laminado, apenas uma diminuição das bandas de deformação. 44
- Micrografia 14 - MO da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 60%, recozida 850 oC 1 h. Observam-se grãos da fase α' Zr e α Zr após tempera, correspondente à recristalização na região de duas fases. 45
- Micrografia 15 - MO da liga Zr-0,25% Nb e laminada 60% recozida 750 oC por 1 h. Observa-se a completa recristalização completa na fase α Zr. 46
- Micrografia 16 - MO da liga Zr-0,25% Nb laminada 60% recozida 850 oC por 1 h. Observa-se que os grãos são mais irregulares e menores que os da figura 15. 46
- Micrografia 17 - MO da liga Zr-0,25% Nb como recebida e recozida 1000oC por 1 h. Observa-se que ocorreu apenas um alargamento da microestrutura Widmanstätten "Basketweave". 46
- Micrografia 18 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% recozida 850 oC por 1 h. Observa-se grande número de maclas correspondentes à transformação β Zr \rightarrow α' Zr, e grãos da fase α Zr livres de maclas o que caracteriza recristalização de duas fases. 47
- Micrografia 19 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 oC por 4h. Observa-se ausência de maclas na fase α Zr, e a fase β Zr com contornos bem definidos. 48
- Micrografia 20 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% e recozida 1050 oC por 1 h. Observa-se as maclas produzidas pela transformação martensítica da fase β Zr para a fase α' Zr. 49

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.

Desde épocas remotas, o homem descobriu que as propriedades apresentadas por materiais metálicos são variáveis com a forma de trabalho ou tratamentos a que são submetidos. O caso mais conhecido é o do aço. Entretanto, esta noção pode ser estendida a praticamente todos os metais.

Atualmente, os modelos que melhor descrevem as mudanças nas propriedades dos materiais, segundo os tratamentos a que são submetidos, propõem que as variações microestruturais que acompanham os tratamentos são as responsáveis por tais mudanças.

Com a necessidade de aplicações muito especializadas, cresceu a demanda por materiais com características específicas. Muitas vezes, não se encontra materiais com características intrínsecas que possam ser prontamente utilizados, fazendo com que haja necessidade de se pesquisar novos materiais bem como processos que melhorem determinadas características de materiais já existentes.

O número de materiais com características especiais para cada caso de aplicação é limitado, e muitas vezes, não se encontra nenhum material puro que apresente todas as características necessárias a uma utilização específica. A fabricação de ligas resolveu em parte este problema. As ligas e, mais recentemente, os compósitos são grandemente utilizados para promover mudanças de características necessárias aos materiais em uma utilização específica.

No caso de materiais de utilização nuclear, várias restrições específicas limitam a gama de materiais disponíveis, devido à segurança necessária às instalações bem como pelas características especiais necessárias aos materiais.

Uma das características especiais dos materiais para utilização na indústria nuclear é a baixa secção de choque de absorção de neutrons, necessária a vários componentes que fazem parte do sistema de geração de energia, como, por exemplo, do material de recobrimento dos detectores, dos materiais de contenção do combustível físsil, dos materiais de contenção de amostras a serem irradiadas, das grades espaçadoras, etc.

O Zr apresenta a característica de possuir baixa absorção de neutrons térmicos (0,18 barns), possuindo ainda alto ponto de fusão e razoáveis propriedades em relação a corrosão no ambiente de utilização e boa manutenção das propriedades mecânicas^[1].

Para sua utilização em reatores de potência, entretanto, algumas características como a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas necessitam serem melhoradas. Várias ligas

foram desenvolvidas e testadas com o intuito de produzir as melhorias requeridas. A série Zircaloy e a liga binária Zr-Nb são exemplos. O Nb como elemento de liga do Zr é atrativo para utilização nuclear pois possui a menor seção de choque de absorção de neutrons térmicos dos elementos do grupo V e VIA. Os elementos destes grupos poderiam beneficiar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do Zr^[2].

Atualmente, as ligas de Zr-Nb mais utilizadas possuem a composição nominal de Zr-1% Nb e Zr-2.5% Nb. Sendo que na URSS a liga de 1% Nb é utilizada como encamisante do combustível e a liga de 2.5% Nb, como material estrutural no interior do reator. No Canadá a liga Zr-2.5% Nb é utilizada como tubo guia dos tubos de pressão^[3]

Este trabalho visa determinar quais as mudanças microestruturais ocorridas em ligas de Zr-Nb por processamentos termomecânicos, correlacionando as variações microestruturais produzidas pelo processamento com a variação do teor de Nb na liga.

1.1 - MICROESTRUTURA.

Segundo H. Hornbogen^[4] o nível estrutural da microestrutura está situado entre os níveis estruturais da fase e da estrutura macroscópica. O termo "microestrutura" foi reservado durante muito tempo a objetos visíveis ao microscópio óptico. Entretanto, com o advento da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) o campo de observação ampliou-se muito e uma nova definição para o termo se fez necessária.

A definição proposta por Hornbogen, é que a microestrutura é idêntica ao arranjo no espaço tridimensional de qualquer tipo de defeito de não equilíbrio, incluindo interfaces e poros.

Assim, os elementos básicos da microestrutura dos materiais cristalinos são constituídos de defeitos tais como: vazios, trincas, contornos de grão, contornos de subgrãos, contornos de macla, falhas de empilhamento, discordâncias, defeitos pontiformes, em associação com elementos estruturais tais como fases e inclusões, ou seja, a microestrutura compreende toda descontinuidade dentro e entre as fases.

1.1.1 - ELEMENTOS ESTRUTURAIS.

Os elementos-base da microestrutura são os defeitos de rede e interfaces. Eles podem ser ordenados de acordo com suas dimensões geométricas. Assim, temos:

DEFEITOS	DIMENSÃO	DIMENSÃO DE DENSIDADE	ENERGIA ESPECÍFICA
1- vacância	0	m^{-3}	J
2- discordância	1	m^{-2}	Jm^{-1}
3- contornos de grão	2	m^{-1}	Jm^{-2}
4- poros e partículas	3	m^0	Jm^{-3}

A caracterização quantitativa de uma microestrutura inicia-se com informações sobre a estrutura dos defeitos, associada com informações sobre suas quantidades, sendo que suas dimensões variam com a dimensão geométrica dos defeitos e dessa forma pode-se escrever:

$$\begin{array}{l}
 0 - \text{dimensional} \quad \rho_0 = \rho_v = \Sigma N/V = [m^{-3}] \\
 1 - \text{dimensional} \quad \rho_1 = \rho_d = \Sigma L/V = [m^{-2}] \\
 2 - \text{dimensional} \quad \rho_2 = \rho_b = \Sigma A/V = [m^{-1}] \\
 3 - \text{dimensional} \quad \rho_3 = \rho_p = \Sigma V_i/V = [m^0]
 \end{array}$$

Onde ρ é a densidade e os subscritos estendem para dimensão certos tipos de defeitos que têm sido utilizados como exemplo, v = vacância, d = discordância, b = contorno, p = partícula. Sendo que N, L, A e V_i são número, comprimento, área e volume dos defeitos, respectivamente.

Existe uma relação entre a densidade ρ_i e o espaçamento médio S_i dos defeitos dada por:

$$S_v = \rho_v^{-1/3} [m], S_d = \rho_d^{-1/2} [m], S_b = \rho_b^{-1} [m], S_p = \rho_p^{-1/3} d_b [m]$$

Em adição ao espaçamento e densidade, funções estatísticas e geométricas são requeridas para uma descrição da microestrutura.

Outros fatores a serem levados em conta para uma caracterização microestrutural são:

- distribuição de orientação do cristal (textura);
- distribuição local (ordenada, ao acaso e em grupo);
- espessura de elementos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais;
- orientação dos elementos no espaço (anisotropia microestrutural);

Como se vê, uma descrição completa da microestrutura é difícil de ser realizada, dado o grande número de elementos e técnicas necessárias para efetuar uma caracterização. Isto é particularmente verdadeiro, se for necessária uma descrição quantitativa dos elementos

constituintes. Em geral, são analisados somente os elementos microestruturais que sofrem variação durante um dado processamento e que podem ser relacionadas com mudanças qualitativas das propriedades.

1.1.2 - TIPOS DE ESTRUTURAS DE DUAS FASES.

A dispersão de partículas no espaço não é o único tipo de microestrutura de duas fases que existe, dependendo da fração volumétrica, espessura e distribuição das fases α e β . Diferentes tipos podem ser definidos. Para uma estrutura de duas fases, uma forma de descrição das microestruturas, que consistem de grãos equiaxiais ou partículas, pode ser definida. Para esta descrição, a densidade de contornos de grãos e os tipos de interface, bem como a fração volumétrica ou superficial das fases são utilizadas. A figura 1 mostra alguns tipos de estrutura de duas fases.

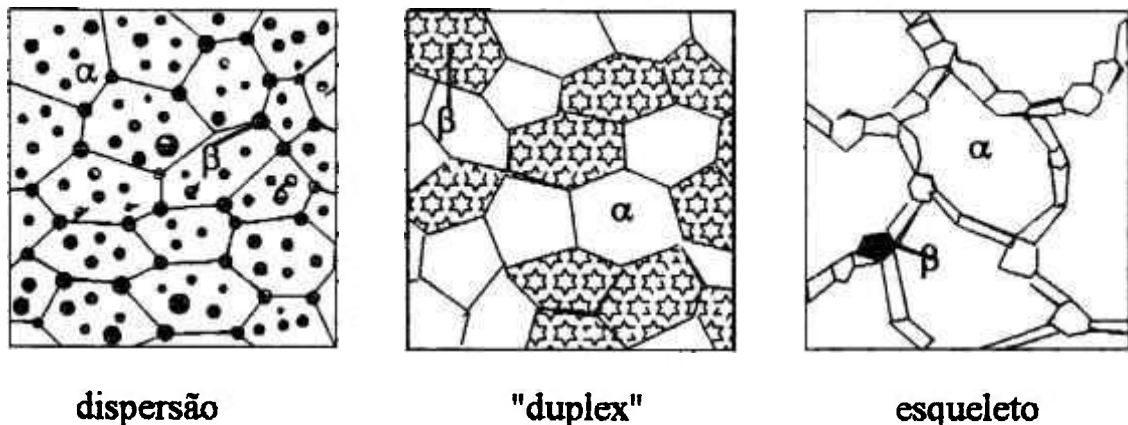


figura 1 - Tipos de Estrutura de Duas Fases.

A densidade total de contornos é dada por:

$$\rho_b = \rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} + \rho_{\alpha\beta}$$

sendo que $\rho_{\alpha\alpha}$ representa a densidade dos contornos $\alpha\alpha$, $\rho_{\beta\beta}$ representa a densidade dos contornos $\beta\beta$, e $\rho_{\alpha\beta}$ representa a densidade dos contornos $\alpha\beta$.

A fração volumétrica ou superficial total das fases é dada por:

$$f_t = f_\alpha + f_\beta = 1$$

onde $f_\alpha = A_\alpha/A$ e $f_\beta = A_\beta/A$

Algumas vezes é razoável relacionar densidades de contornos α e β com a estrutura de grãos da matriz, pela utilização da razão entre as densidades, no caso, a razão entre os contornos $\alpha\beta$ ($\rho_{\alpha\beta}$), $\alpha\alpha$ ($\rho_{\alpha\alpha}$) e $\beta\beta$ ($\rho_{\beta\beta}$) em relação a densidade total ρ_b .

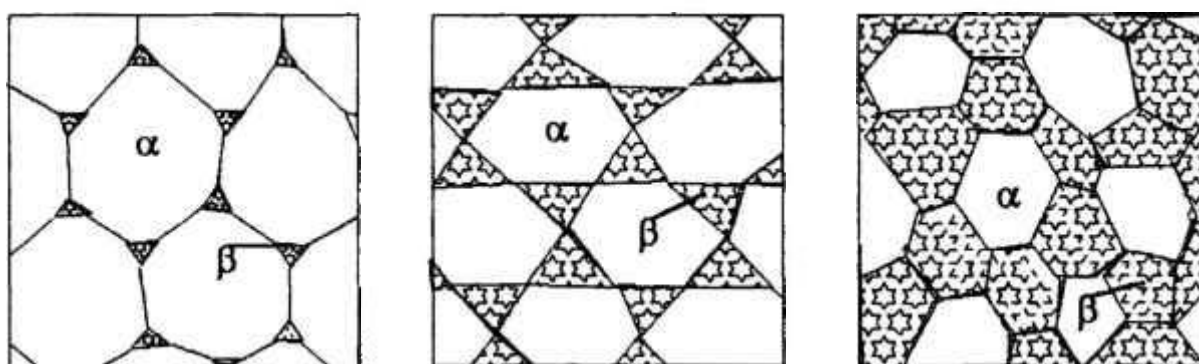
Desta forma, uma dispersão fina da fase β é definida pela razão entre os contornos muito maior que 1, $\rho_{\beta}/\rho_{\beta\beta} > 1$. Uma dispersão de β ideal, pode não conter contornos $\beta\beta$. E a fração volumétrica da fase β $f_{\beta} < 1/6$.

Se as partículas β formam-se nos contornos $\alpha\alpha$ e os envolve totalmente, uma estrutura esqueleto ("net") pode ser formada com o desaparecimento dos contornos $\alpha\alpha$, e o contato $\beta\beta$ podem formar um densidade de contorno $\rho_{\alpha\alpha} = 0$, sendo que a fração superficial ou volumétrica da fase β deve ser $f_{\beta} < 1/3$.

Para uma relação em que a fase β possua uma fração superficial na faixa de $1/3 < f_{\beta} < 2/3$ temos a estrutura "duplex". A estrutura "duplex" ideal ($f_{\alpha} = f_{\beta} = 50\%$) deve possuir as seguintes relações de densidade de contornos, $\rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} = \rho_{\alpha\beta}$ e que $2\rho_{\alpha\alpha}$ e $2\rho_{\beta\beta} = \rho_{\alpha\beta}$. Além disso, a relação da fração superficial ou volumétrica das fases é dada por $f_{\alpha} = f_{\beta} = f_t/2$.

Algumas vezes, por várias razões, uma microestrutura pode assumir geometrias ou formas de distribuição das fases características. Nestes casos, tais microestruturas podem receber nomes específicos como estrutura bainítica, estrutura Widmanstätten, etc.

Em ligas sensíveis a tratamentos térmicos, pode-se promover uma variação da microestrutura dependendo do tratamento a que a liga é submetida. Por exemplo são comuns as variações microestruturais: Transformação da microestrutura de dispersão \leftrightarrow esqueleto \leftrightarrow "duplex". Transformação da microestrutura de "duplex" \leftrightarrow dispersão que podem ser vistas na figura (2.1) e figura (2.2)



dispersão

esqueleto

"duplex"

figura 2.1 - Transformação do tipo: dispersão - esqueleto - "duplex"

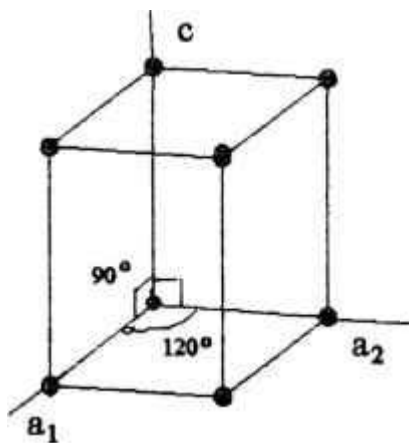


figura 3 - Célula unitária hc

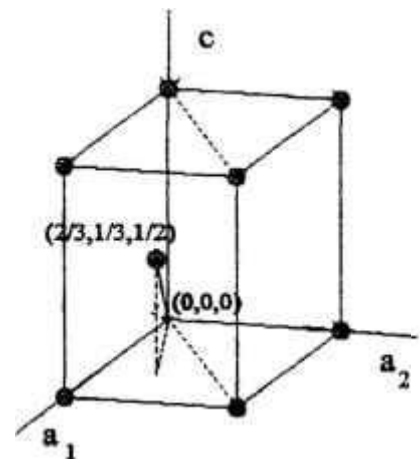


figura 4 - Estrutura hc com dois átomos por célula

Se os átomos são assumidos como esferas rígidas, a estrutura compacta em um plano produz uma série de hexágonos regulares. A falha de empilhamento dos planos compactos de átomos uns sobre os outros, pode produzir uma estrutura cristalina cfc quando a seqüência de empilhamento é BCABC e, uma estrutura hc quando a seqüência é BABA.

Em uma estrutura compacta ideal, o número de coordenação (ou seja, o número de vizinhos mais próximos) para ambas as estruturas cfc e hc é 12.

A menor distância entre centros de átomos ao longo de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , é usualmente chamada de $\langle a \rangle$ e ao longo de \vec{c} é chamada de $\langle c \rangle$. A dimensão da rede em termos dos parâmetros de rede é mostrada na figura 5. A razão axial teórica $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$.

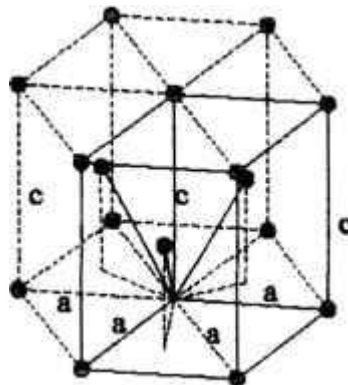


figura 5 - Simetria hexagonal e as distâncias entre os átomos

Não existem metais puros com a razão axial teórica c/a ideal, muito embora o cobalto e o magnésio estejam bem próximos deste valor. No caso do zircônio os parâmetros de rede são $a = 3,231 \text{ \AA}$ e $c = 5,147 \text{ \AA}$ e possui na temperatura ambiente a razão axial $c/a = 1,593$.

1.2.2 - SISTEMAS DE INDEXAÇÃO DA ESTRUTURA hc.

1.2.2.1 - ÍNDICES DE DIREÇÕES.

Existem três diferentes sistemas axiais que podem ser utilizados para se definir direções e planos na estrutura hexagonal: o índice de Miller de três eixos, o índice de Miller-Bravais de quatro eixos e o índice de Miller-Bravais de quatro eixos com três índices.

O índice de Miller de três eixos, baseia-se na célula unitária primitiva sobre três vetores \bar{a}_1 , \bar{a}_2 e \bar{c} que a define, mostrado na figura 6, qualquer direção d3 deve ter três índices U, V, W, dados por:

$$\bar{d}_3 = U\bar{a}_1 + V\bar{a}_2 + W\bar{c}$$

Direções cristalográficas equivalentes podem não possuir a mesma forma, por exemplo as direções de empacotamento no plano basal possuem índice de Miller $[100]$; $[110]$ e $[010]$.

O sistema de quatro eixos de Miller-Bravais mostrado na figura 7 é baseado sobre os vetores \bar{a}_1 , \bar{a}_2 , \bar{a}_3 e \bar{c}

O vetor \bar{a}_3 é redundante desde que $\bar{a}_3 = -(\bar{a}_1 + \bar{a}_2)$; neste sistema uma direção d4 deve ter quatro índices u, v, t, w desta forma:

$$\bar{d}_4 = u\bar{a}_1 + v\bar{a}_2 + t\bar{a}_3 + w\bar{c}$$

A condição de que $u + v + t = 0$ é, agora, imposta e direções cristalográficas equivalentes possuem índices similares, por exemplo, as direções de empacotamento tornam-se $[2110]$, $[11\bar{2}0]$, $[1210]$.

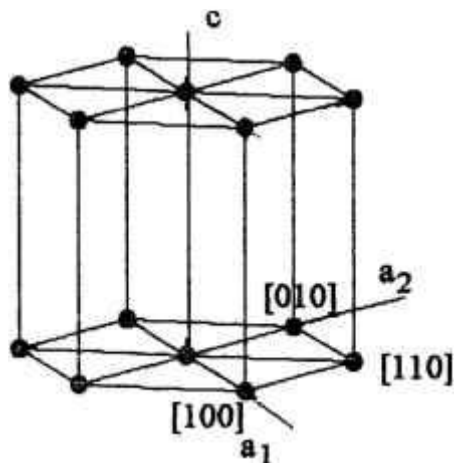


figura 6 - Índice de Miller de três eixos com direções no plano basal

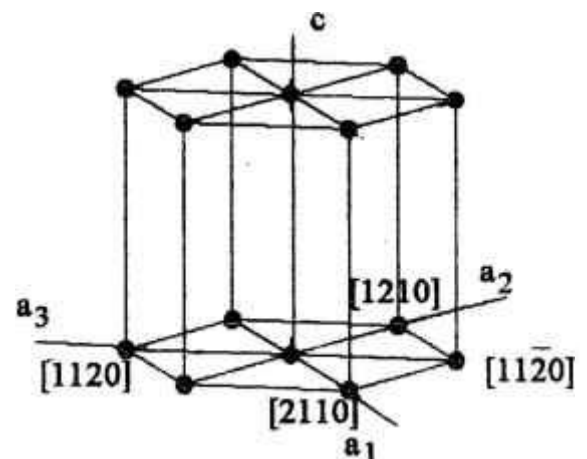


figura 7 - Índice de Miller-Bravais de 4 eixos com direções no plano basal

O índice t é algumas vezes substituído por um ponto, produzindo o sistema de notação de 4 eixos e 3 índices $uv.w$. Neste sistema, a similaridade de direções é novamente obscurecida e muitas confusões podem surgir ao se considerar direções no sistema de 3 eixos, ao invés do sistema de 4 eixos mais 3 índices. Desta forma o último sistema não é recomendado.

Para se converter os índices de Miller $U V W$ nos índices de Miller-Bravais $u v t w$, pode-se utilizar as seguintes equações:

$$U = u-t, \quad V = v-t, \quad W = w$$

1.2.2.2 - ÍNDICES DE PLANOS.

Existem dois métodos para se obter os índices de um plano. O método usual é pela interseção dos planos sobre os respectivos eixos da rede direta, em múltiplos de frações da distância unitária ao longo de cada eixo. Os recíprocos dos valores reduzidos aos menores inteiros, possuindo a mesma razão são os índices dos planos.

Um método alternativo é o de definir o índice de planos como os componentes do vetor no espaço recíproco. Isto é particularmente útil, quando se procede com padrões de difração eletrônico. Assim, um plano com índices de Miller (hkl) faz com que se intercepte \bar{a}_1/h , \bar{a}_2/k , \bar{c}/l sobre os eixos da rede direta. Pela definição de rede recíproca tem-se um vetor r^* normal ao plano, do tipo:

$$r^* = h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{c}^*$$

onde r^* é referido para a base da rede recíproca. Assim, o índice de Miller de um plano é proporcional ao recíproco dos interceptos, com os planos medidos sobre os vetores base da rede direta ou como os componentes de uma direção na rede recíproca.

Importantes planos e direções na rede hexagonal são ilustrados na figura 8. Existem três importantes eixos zonais (direção de interseção de planos) denominados de $\langle 0001 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

O eixo zonal $\langle 0001 \rangle$ contém planos do tipo $\{hki0\}$ que intercepta o plano basal a 90° . As zonas $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ contém planos do tipo $\{1\bar{1}0n\}$. Os planos da família $\{1\bar{1}00\}$ são conhecidos como planos prismáticos do tipo I. A zona $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ contém planos do tipo $\{1\bar{2}1n\}$. Os planos da família $\{1\bar{2}10\}$ são conhecidos como planos prismáticos do tipo II.

Planos do tipo $\{hkin\}$, com $n \neq 0$ são conhecidos como planos piramidais.

A figura 8, mostra os planos piramidal I, piramidal II e prismático, além do plano basal do sistema hc .

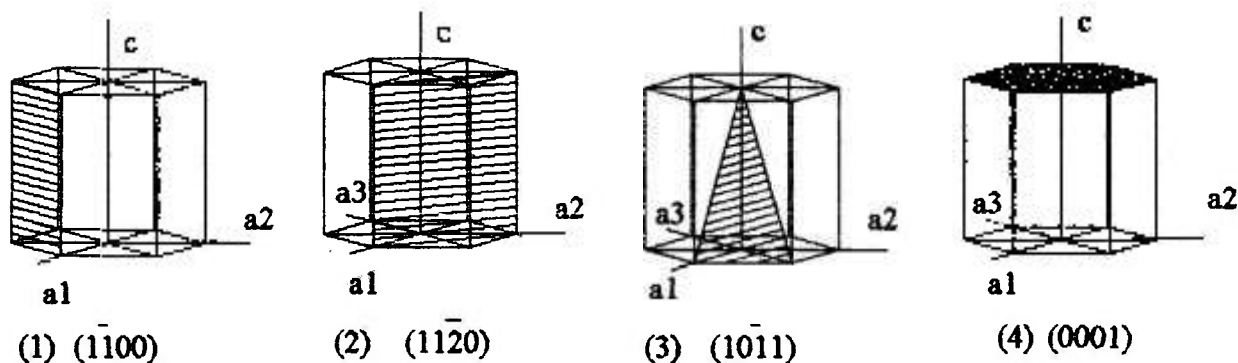


figura 8 - Planos cristalinos do sistema hc, com índice dos planos no sistema Miller-Bravais

1.2.3 - DEFEITOS NA ESTRUTURA hc.

1.2.3.1 - DEFEITOS PONTUAIS E INTERSTICIAIS.

Os interstícios na estrutura hc são similares aos do sistema cfc. Para a estrutura ideal, os interstícios octaédricos mostrados na figura 9, são circundados por átomos arranjados sobre um octaedro regular. Estes interstícios possuem coordenadas $(1/3, 2/3, 1/4)$ e $(1/3, 2/3, 3/4)$.

Existem também quatro interstícios tetraédricos por célula unitária, mostrados na figura 10, com coordenadas $(2/3, 1/3, 1/8)$, $(2/3, 1/3, 7/8)$, $(0, 0, 3/8)$ e $(0, 0, 5/8)$.

Por considerações volumétricas sobre os interstícios, vê-se que os sítios octaédricos podem conter um átomo intersticial maior que os sítios tetraédricos. Em consequência, átomos intersticiais largos como o carbono, oxigênio e nitrogênio, são mais prováveis de ocuparem as posições octaédricas.

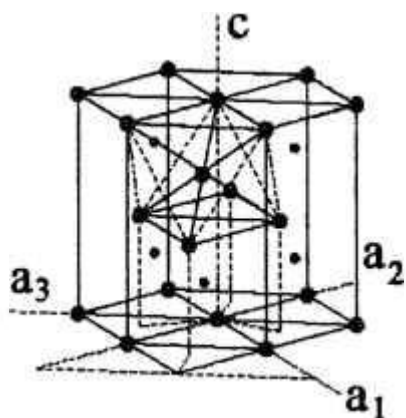


figura 9 - Interstício octaédrico

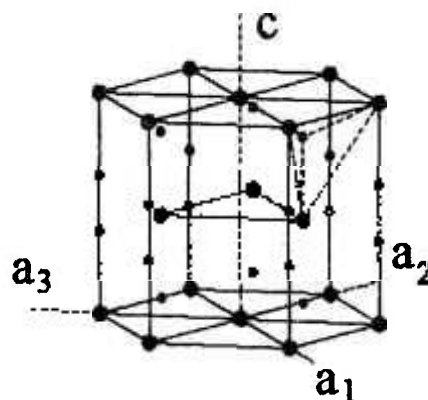


figura 10 - Interstício tetraédrico

No caso de impurezas pequenas como o hidrogênio, os sítios tetraédricos são favorecidos sobre os sítios octaédricos.

1.2.3.2 - DISCORDÂNCIAS.

As possíveis discordâncias em estruturas hc, podem ser visualizadas segundo uma bipirâmide, onde os vetores de Burgers são representados por meio dos eixos e dos lados da base triangular conforme figura 11.

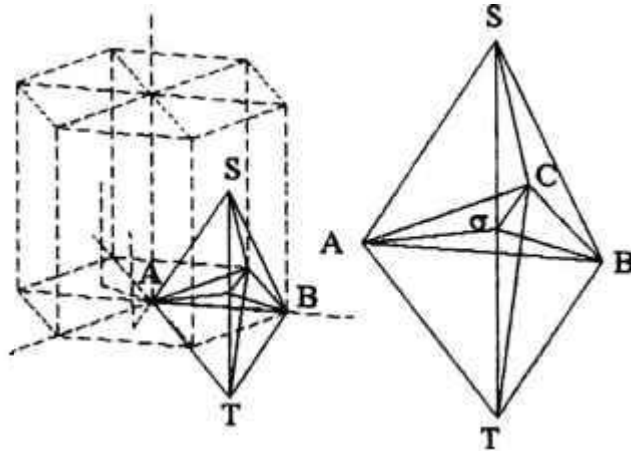


figura 11 - Vetores de Burgers na rede hc

O vetor de Burgers destas discordâncias são listados na tabela 1, onde os índices de Miller-Bravais são utilizados para descrever estes vetores[5 - 6].

TIPO DE DISCORDÂNCIA	VETOR DE BURGERS	ÍNDICE DO VETOR DE BURGERS - MILLER-BRAVAIS
PERFEITA		
AB, BC, CA	$\langle \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$
ST, TS	$\langle \bar{c} \rangle$	$\langle 0001 \rangle$
ST + AB	$\langle \bar{c} + \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$
IMPERFEITAS		
A σ , B σ , C σ	$\langle 2/3 \bar{a} + 1/3 \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$
σ S, σ T	$\langle \bar{c}/2 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$
AS, BS	$\langle 2/3 \bar{a} + 1/3 \bar{a} + \bar{c}/2 \rangle$	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$

TABELA 1 - Vetor de Burgers de Discordâncias em Metais hc

Existem assim três possíveis tipos de discordâncias perfeitas e três possíveis tipos de discordâncias parciais.

Tipos

- I - Seis discordâncias perfeitas $\langle a \rangle$ com vetor de Burgers AB, BA, CA, BA, CB, e AC do tipo $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$.
- II - Duas discordâncias perfeitas $\langle c \rangle$ com vetor de Burgers ST e TS do tipo $\langle 0001 \rangle$
- III - Doze perfeitas discordâncias (a+c) SA/TB, SA/TC, SB/TA, SB/TC, SC/TA, e SC/TB assim como seus negativos do tipo $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$.
- IV - Seis discordâncias parciais $\langle p \rangle$ com o vetor de Burgers A σ , B σ , C σ , σ A, σ B, e σ C, do tipo $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$.
- V - Quatro discordâncias parciais $\langle c/2 \rangle$ com vetor de Burgers σ S, σ T, S σ e T σ do tipo $1/2 \langle 0001 \rangle$.

VI - Doze discordâncias parciais ($c/2 + p$) com vetor de Burgers AS, BS, CS, AT, BT, e CT bem como os seus negativos, do tipo $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$.

Assumindo uma esfera de empacotamento ideal ($c/a = 1,633$), o quadrado do módulo dos vetores a são listados na tabela 2. Eles são proporcionais à energia elástica relacionada com a discordância[7].

	I	II	III	IV	V	VI
Designação	a	c	(c+a)	p	c/2	(c/2 + p)
Nº de deslocamento por tipo	6	2	12	6	4	12
Vetor de Burgers	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
Vetor Energia	a^2	$c^2 = 8/3 \cdot a^2$	$11/3 \cdot a^2$	$1/3 \cdot a^2$	$2/3 \cdot a^2$	a^2

TABELA 2 - Tipos de Discordâncias

1.3 - MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM METAIS hc.

As deformações nos metais são primeiramente limitadas pelo número de sistemas de escorregamento possíveis devido à estrutura cristalina. Como já visto na seção 1.2, os materiais com estrutura hc, possuem uma anisotropia intrínseca que limita o número de possíveis sistemas primários de escorregamento.

Os mecanismos de deformação nos metais hc são mais complexos e menos bem compreendidos que os de metais cúbicos. Nos metais cúbicos, como por exemplo, no cfc, existem 12 sistemas primários de escorregamento, mutuamente idênticos e, simetricamente distribuídos; assim, uma deformação sobre carregamento uni-axial e à baixa razão de carregamento, promove escorregamento simples que pode se tornar múltiplo com o aumento da taxa de deformação. O mesmo mecanismo ocorre para carregamento multiaxial.

Existem três leis bem estabelecidas que governam o comportamento do escorregamento de metais[7,8,9]:

1) Para um dado conjunto de planos de escorregamentos e direções, o cristal opera sobre o sistema (planos e direções) para o qual a diferença entre a resolução da tensão de cisalhamento e a resolução crítica de tensão de cisalhamento é grande;

2) O plano de escorregamento é normalmente o plano contendo o menor espaçamento interplanar, isto é, no qual a densidade atômica é relativamente alta;

3) A direção de escorregamento é sempre aquela que contém o menor vetor de Burgers.

O espaçamento interplanar e a densidade compacta variam com a razão axial c/a da célula unitária hexagonal. Para razões axiais c/a acima da normal e normal, o plano basal (0001) é o plano de maior densidade de empacotamento, sendo desta forma o plano principal de escorregamento. Entretanto, se a razão axial c/a é menor que o normal, como no caso do Zr e Ti, então, o plano prismático é em média mais densamente compacto que o plano basal. Para estes casos, o plano principal de escorregamento é o prismático, com escorregamento $\langle a \rangle$ no plano $\{10\bar{1}0\}$.

Teoricamente, no caso dos metais hc, a anisotropia possibilita 4 sistemas de escorregamento primários, mutuamente independentes, sendo que hoje em dia é aceito, pelo critério de Von Mises^[10]. Serem necessários, no mínimo 5 sistemas de escorregamento primários para promover a deformação plástica sem que ocorra trincas no material.

Para explicar a grande deformação plástica apresentada pelo Zr e Ti, várias teorias foram propostas, principalmente referentes aos modos de maclação. Entretanto, a observação de escorregamentos piramidais de segunda ordem determinou o quinto modo independente necessário à deformação. As maclas continuam sendo importantes, pois podem promover a reorientação dos planos desfavoráveis para escorregamento, para uma orientação mais favorável^[5,7].

1.3.1 - MECANISMO DE DEFORMAÇÃO NO Zr.

Na estrutura α do Zr os escorregamentos ocorrem (no intervalo desde a temperatura ambiente até em torno de 500 °C) usualmente sobre os planos piramidais de primeira ordem $\{10\bar{1}0\}$ ao longo da direção $\langle a \rangle$ $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ^[7,11]. Escorregamento também foi observado na mesma direção sobre o plano basal (0001)^[7,12]. Em regiões de alta concentração de tensão como no caso de contorno de grão, ocorrem traços de escorregamento $\{10\bar{1}1\}$. Um sistema de escorregamento com um componente na direção $\langle c \rangle$ foi observado somente sob compressão e a altas temperaturas de deformação. Os modos correspondentes de escorregamento são os que ocorrem sobre planos piramidais de primeira e segunda ordem do tipo $\{10\bar{1}1\}$ e $\{11\bar{2}1\}$ em uma direção $\langle c+a \rangle$ ^[13,14]. Outros planos de escorregamentos com direções menos definidas podem também ser dados por $\{10\bar{1}2\}$ $\{10\bar{1}3\}$ ^[15] e $\{11\bar{2}2\}$ ^[12]. A tabela 3 mostra os sistemas de escorregamentos e os elementos cristalográficos envolvidos na deformação.

Pelas razões descritas anteriormente, escorregamentos sobre planos não basais com no mínimo um componente $\langle c \rangle$ são necessários e foram utilizados por muito tempo para explicar a alta ductilidade observada no Zr e em outros metais hc.

O sistema primário de escorregamento operativo no Zr é o escorregamento no sistema prismático sobre planos $\{10\bar{1}0\}$ na direção $\langle 1\bar{2}10 \rangle$; este sistema não contém elementos de deformação ligados à direção $\langle c \rangle$. Além disso, escorregamentos prismáticos contêm somente dois modos mutuamente independentes de deformação. Entretanto, para o Zr apresentar alta ductilidade, outros mecanismos de deformação devem estar presentes para compatibilizar o critério de Von Mises. Desde que o escorregamento dos contornos de grão e maclas sejam considerados insuficientes, devido à sua baixa contribuição para o total de deformação, escorregamentos prismáticos com vetores de Burgers do tipo $(c+a)$ foram considerados necessários para explicar a ductilidade observada.

Além disso, é bem conhecido que a altas temperaturas, processos de escorregamentos termicamente ativados são favorecidos em relação aos sistemas de maclas (uma transformação atérmica) e que a ductilidade do Zr aumenta com o aumento da temperatura de deformação[16].

Estas considerações levaram à conclusão da existência de deformação do tipo $(c+a)$, sendo que experimentos especiais foram propostos para se verificar a existência deste tipo de deformação. Os experimentos efetuados em monocristais provaram a existência deste tipo de modo de escorregamento. Os monocristais de Zr foram comprimidos para deformar em um dado plano piramidal na direção $(c+a)$, a diferentes temperaturas para se verificar adicionalmente o efeito da ativação térmica. Os planos de escorregamento e vetores de Burgers foram determinados por MET de folhas finas na região de escorregamento do monocristal[7].

O resultado destas investigações mostra que um vetor de Burgers do tipo $(c+a)$ pode ser operativo no escorregamento do Zr, desde a temperatura ambiente até em torno de 75 °C, sendo que com o aumento da temperatura este escorregamento é facilitado. Os planos piramidais $\{10\bar{1}1\}$ e $\{11\bar{2}1\}$ provaram ser planos para escorregamentos para discordâncias $(c+a)$ [5,7].

Além do modo de escorregamento piramidal, a deformação com componente $\langle c \rangle$ foi primeiramente explicado pelo modo de macla sobre planos piramidais de primeira e segunda ordem.

Sistema de Escorregamento	Elementos Cristalográficos
Basal	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
prismatico	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
piramidal de primeira ordem	$\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	$\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$
piramidal de segunda ordem	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$

TABELA 3 - Modos de Deformação no Zr

1.3.2 - MACLAS.

A maioria dos metais hc formam maclas do tipo $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ [17] assim o tipo será referido como o tipo de macla normal. Nos metais com uma razão axial c/a perto do normal, denominada de subnormal, sistemas de maclas ocorrem empregando planos piramidais de primeira e segunda ordem de diferentes modos de maclas.

Os elementos de alguns sistemas são completamente determinados, ainda que outros sejam somente parcialmente determinados ou meramente previstos.

Vários modos de maclação podem tornar-se operativos dependendo do metal. Isto é devido, como nos processos de escorregamento 'a:

- 1- variação na razão axial c/a;
- 2- Densidade de empacotamento e espaçamento interplanar que podem influir;
- 3- Várias energias de falhas de empilhamento e componentes de transformações correlacionadas da estrutura hexagonal.

Durante maclação, os planos atômicos paralelos aos planos de macla deslocam-se uns sobre os outros por uma quantidade, que é a própria fração do espaçamento interplanar na direção de cisalhamento. Em estruturas de cristais simples como no ccc e cfc, a matriz e as maclas são mutuamente ligadas por cisalhamentos homogêneos. Em estruturas de rede dupla, como nos metais hc, um menor movimento atômico adicional é necessário ao longo de direções que não a de cisalhamento. Estes movimentos são chamados desordenados e são causados pela variação do espaçamento interplanar e pela ondulação dos planos não basais. Estes movimentos, ainda que necessários sob uma escala microscópica, não mudam o cisalhamento homogêneo a nível macroscópico.

Durante maclação, uma mudança significativa da orientação cristalográfica pode ocorrer. A contribuição da maclação para o total da deformação entretanto, é pequena, se comparada com a contribuição devido ao escorregamento.

1.4 - TRANSFORMAÇÃO DE FASE.

Segundo Northwood[18] que reviu algumas publicações a partir de 1970, a transformação de fase $\beta - \alpha$ no zircônio pode ocorrer à temperatura de 863 °C por três tipos de mecanismos, denominados:

- 1 - Ativação Térmica, onde ocorreria a nucleação e o crescimento com longo campo de difusão;
- 2 - Martensítico por algum tipo de esforço transversal;
- 3 - Por uma transformação massiva.

O mecanismo de transformação adotado depende da taxa de resfriamento, da pureza, da adição de elementos de liga e da estrutura anterior da fase β .

Em geral, a mudança na estrutura cristalina de h.c. - c.c.c que ocorre em muitos metais de transição é atribuída à alta entropia da fase c.c.c[19].

A relação cristalográfica de transformação de fase β para a fase α , foi descrita por Burgers[20], que verificou que o plano (0001) da estrutura α era paralelo com a direção [111] de β . A partir disso, e do mecanismo de esforço transversal, ele propôs que um esforço transversal paralelo ao plano (211) da rede cúbica na direção [111] resultaria na transformação $\beta - \alpha$.

Gaunt e Christian[21] relataram uma transformação similar à de Burgers para a transformação em que (001) de β é paralelo ao plano (0001) de α e a direção $[1\bar{1}1]$ de β $^{\wedge}$ $[\bar{1}210]$ de α com um ângulo de 1°31'.

1.4.1 - FASES NA LIGA BINÁRIA Zr-Nb.

Não existe uma teoria que descreva a estabilidade de fases nas ligas binárias do zircônio. Contudo, pode-se fazer algumas previsões. Acredita-se que os fatores que determinam a estabilização para α ou β dos elementos de liga binária, sejam de natureza eletrônica, estrutura cristalina e características eletroquímicas[18]. Uy e Burr[22] utilizando a valência metálica de Pauli sugeriram que elementos de valência menor que a do zircônio, que é considerada como 4, tendem a estabilizar a fase α , enquanto que os que possuem valência maior tendem a estabilizar a fase β , sendo que o tamanho do soluto influencia mais para pequenas diferenças na valência.

C. E. Lundin and R. H. Cox^[23] pesquisaram o sistema Zr-Nb para estabelecer o diagrama de fase de 0 a 100% de adição de Nb na liga; o diagrama de fase para região de alta concentração de Zr é mostrado na figura 12. O diagrama de fase foi determinado por meio de técnicas metalográficas e técnicas de fusão incipiente. As técnicas de fusão incipiente e de ponto de fusão foram calibradas por meio de observação do ponto de fusão de metais puros como o cobre, níquel, platina etc, com seus pontos de fusão bem característicos. Eles determinaram que:

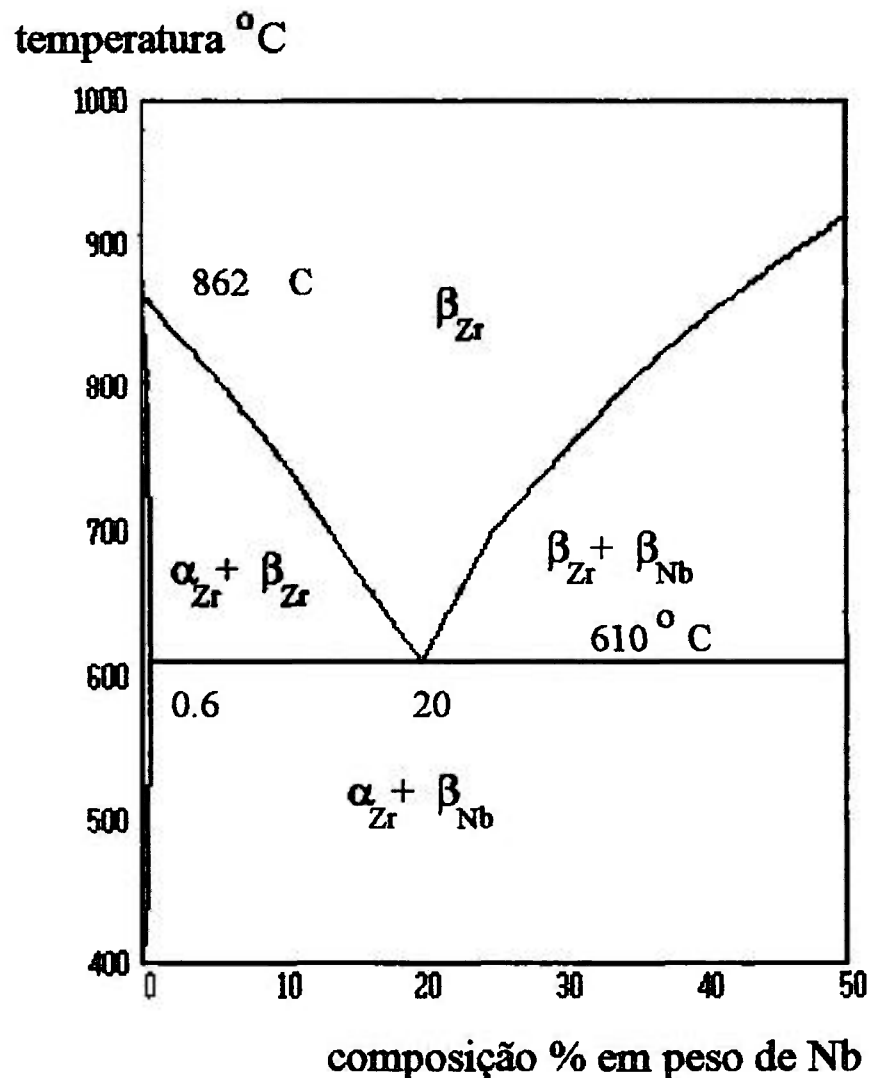


figura 12 - Diagrama de fase Zr-Nb de C. E. Lundin and R. H. Cox^[23]

1. Existe um mínimo de contorno sólido-líquido na concentração de 22% de Nb a temperatura de 1740 °C;
2. O campo de solução sólida é contínuo na fase cúbica β , acima de 970 °C;

3. A reação eutetóide ocorre na concentração de 20% Nb a 610 °C.
4. O limite de solubilidade sólida do Nb na fase α do Zr é de 0,6% Nb no nível monotético.
5. A solubilidade do Zr no Nb no plano eutetóide é de 85% de Nb.

A adição de nióbio estabiliza a fase β e, pode produzir outros tipos de transformações. Dependendo da quantidade e tratamentos termomecânicos a que a liga é submetida teríamos, por exemplo:

- 1 - Transformação para uma fase metaestável de transição, denominada ω , que ocorre em ligas com concentração de Nb, relativamente altas;
- 2 - Transformação direta para compostos intermetálicos ou para a fase α' martensítica, por meio de uma transformação induzida por tensão pelo mecanismo de cisalhamento.

A fase ω é uma fase metaestável que se forma em ligas de zircônio com elementos que tendem a estabilizar a fase β , de estrutura ccc e, pode ser formada diretamente da fase β por têmpera, ou por envelhecimento do material; a transformação durante têmpera envolve pequenas flutuações de composição e a transformação por envelhecimento envolve difusão de grande alcance[24].

A fase α' é uma fase metaestável que pode ser formada por têmpera vindo da fase β ou por cisalhamento da fase β . As duas transformações envolvem pequena flutuação na composição.

As fases ω e α' promovem um aumento na resistência mecânica da liga; no entanto, à temperatura ambiente são metaestáveis e podem, por aquecimento, voltar à fase α mais compostos intermetálicos.

O revenimento da fase α' promove uma precipitação de compostos intermetálicos, promovendo um reforço mecânico por precipitação. Este tratamento é utilizado no processo de fabricação dos tubos guia na liga Zr-2.5% Nb. Williams e Gilbert[25] sugeriram que a mudança na coerência "matriz-precipitado" é a maior responsável pela variação na dureza após revenimento.

1.5 - RECRISTALIZAÇÃO.

Todos os trabalhos sobre recristalização concordam que as mudanças que ocorrem em um metal trabalhado a frio, durante a deformação, dependem principalmente da quantidade e do tipo de deformação. O trabalho a frio usualmente causa interação das discordâncias existentes, bem como um aumento no número de discordâncias e de defeitos pontuais, tais

como, os intersticiais e vacâncias que são produzidos devido a vários tipos de interações das discordâncias.

A estrutura resultante do trabalho a frio pode ser descrita como consistindo de pequenas regiões com baixas deformações plásticas, separadas por contornos, de regiões com alta deformação plástica, formada dentro dos grãos metálicos durante o processo de deformação.

Com o avanço da deformação:

- 1- diminui-se o tamanho médio de partículas com baixa deformação;
- 2- aumenta-se a desorientação angular entre as partículas;
- 3- aumenta-se a distorção dos contornos;

As pequenas regiões com baixas deformações, podem ser consideradas como sub-grãos imperfeitos. Este quadro da microestrutura, devido ao trabalho a frio, pode ser utilizado para se compreender o comportamento da recuperação após vários tipos de deformação.

O número e a distribuição de defeitos, principalmente das discordâncias (que pode não ser homogênea devido à sub estrutura celular) são dependentes da pureza, tamanho de grão, e da quantidade, temperatura e modo de deformação. O metal deformado a frio é termodinamicamente instável em relação ao estado recozido.

Se o contorno tiver igual número de discordâncias de sinais opostos, então, por ativação térmica pode ocorrer aniquilação mútua e uma completa recuperação das propriedades pode ser atingida, sem a ocorrência de recristalização.

Por outro lado, se os escorregamentos complexos e curvatura de rede ocorrerem durante a deformação, então um excesso de discordâncias de mesmo sinal pode permanecer no contorno distorcido, e o recozimento pode causar aniquilação e redistribuição das discordâncias, porém, sempre existirá um excesso de discordâncias, e desta forma o processo de recuperação não produz a completa recuperação das propriedades sendo necessário ocorrer a recristalização.

O excesso de discordâncias pode se rearranjar durante o recozimento como ocorre na formação de subgrãos, em que as discordâncias se alinham tornando-se mais perfeitas, fazendo com que surjam os subcontornos. Os subgrãos são definidos por contornos de baixo ângulo, que consistem de arranjos de discordâncias alinhadas em paredes perpendiculares ao plano de escorregamento.

Desta maneira, para a discordância caminhar necessitará dos processos de escalagem e de escorregamento, implicando que os defeitos pontuais são móveis.

Quando um metal trabalhado a frio passa por um tratamento térmico, os defeitos pontuais e discordâncias podem interagir de várias maneiras e o modo pelo qual eles

interagem, pode em grande parte, determinar a razão de recuperação e a extensão de restauração das propriedades anteriores à recristalização.

A migração de defeitos pontuais intersticiais e vacâncias dependem da temperatura fazendo com que existam várias formas e mecanismos de recuperação que ocorrem simultaneamente ou sucessivamente.

A recristalização ocorre pela formação e migração de contornos de alto ângulo resultando em crescimento de novos grãos, livres de deformação, dentro da matriz trabalhada a frio.

A formação (nucleação) de novos grãos pode se dar por migração de subcontornos, coalescimento de subgrãos ou pela migração de contornos existentes anteriormente à deformação.

As chamadas leis de recristalização foram listadas por Burke e Turnbull[26]

- 1- uma deformação mínima é necessária para causar recristalização;
- 2- quanto menor o grau de deformação, mais alta a temperatura para o início da recristalização;
- 3- quanto mais longo o tempo de recozimento menor é a temperatura necessária para ocorrência de recristalização;
- 4- o tamanho final do grão depende do grau de deformação e da temperatura; quanto maior for o grau de deformação e quanto menor a temperatura de recozimento, menor o tamanho de grão;
- 5- com relação ao tamanho de grão anterior à deformação: quanto maior o tamanho, maior a quantidade de deformação requerida para dar equivalente recristalização na mesma temperatura e tempo;
- 6- o grau de deformação, para se obter um mesmo endurecimento, aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Para um dado grau de deformação, quanto maior a temperatura de recristalização maior é o tamanho de grão final;
- 7- aquecimento continuado após o término da recristalização, causa crescimento de grão.

1.5.1 - RECRISTALIZAÇÃO EM LIGAS BIFÁSICAS.

Em comparação com dados de recristalização de metais de uma mesma fase os dados sobre recristalização em ligas de duas fases são escassos. Experimentalmente determinou-se que:

- 1- a recristalização pode ser tanto acelerada como retardada pela presença de partículas dispersas;
- 2- em geral, a aceleração está associada a partículas grandes e/ou distribuição irregular do espaçamento das partículas. O retardamento está associado à presença de partículas pequenas ou de distribuição igualmente espaçadas.

Três condições devem ser satisfeitas para que uma dispersão de precipitados favoreça a recristalização^[27]:

- 1- tamanho e forma dos precipitados: os arranjos de discordâncias na matriz encruada, ocorrem junto a partículas não equiaxiais e maiores que 5000 \AA ;
- 2- distância entre precipitados: existe uma distância mínima abaixo da qual os subcontornos são bloqueados antes de migrarem o suficiente para se transformarem em contornos de alta energia, com alta mobilidade;
- 3- grau de deformação: existe uma deformação mínima dependente do tamanho das partículas acima da qual, as partículas induzem a nucleação de novos grãos para recristalização.

Em geral, nas ligas existem dois fatores atuando de maneira oposta, e que influenciam no processo de recristalização. De um lado, a energia armazenada, o potencial termodinâmico para recristalização e do outro, a resistência imposta pelos precipitados à migração do contorno. A velocidade de crescimento dos grãos depende destes dois fatores.

1.5.2 - CRESCIMENTO DE GRÃO.

Ordinariamente, os grãos crescem durante a recristalização, que envolve a migração de contornos de alto ângulo.

O crescimento de grãos, entretanto, pode ser distinto da recristalização em relação ao mecanismo e à cinética. Enquanto que a energia armazenada pelo trabalho a frio é a "driving force" na recristalização, a "driving force" para o crescimento de grão é creditada à energia interfacial dos contornos.

Cineticamente foi determinado que o crescimento de grão obedece uma equação da forma $d=kt^n$ onde, d é o diâmetro do grão, k é uma constante, t é o tempo de recozimento e n é um fator que varia com a temperatura, o trabalho a frio, e o conteúdo e distribuição de impurezas no metal.

1.5.3 - RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA.

A recristalização secundária existe onde um pequeno número de grãos crescem às custas de vários pequenos grãos na matriz. A possibilidade de tensões residuais pode exercer um grande papel na recristalização secundária.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1 - MATERIAIS.

As ligas utilizadas neste trabalho foram adquiridas junto a Material Research Corporation (Orangeburg, New York), possuindo a composição nominal de Zr-0,25% Nb, Zr-0,5% Nb, Zr-1,0% Nb e Zr-1,5% Nb (em peso). Obtido por fusão de feixe eletrônico.

As tabelas 4 e 5 mostram o resultado da análise química semiquantitativa efetuada no laboratório de Espectrografia de Emissão da Coordenadoria de Caracterização de Materiais do IPEN, das ligas como recebida e após laminada.

A tabela 6 mostra a microanálise quantitativa para os elementos Zr e Nb efetuadas no laboratório de Microsonda Eletrônica da Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais do IPEN.

Como pode ser visto, a análise semiquantitativa por Espectrografia de Emissão não apresentou bons resultados para análise do Nb pois esta análise é preferencialmente utilizada para determinação de teores de impurezas. Desta forma, a análise do material como recebido foi efetuada também por análise quantitativa de Microsonda Eletrônica para os elementos Zr e Nb, apresentando melhores resultados. Pelas análises, vê-se que a composição das ligas pode ser considerada como a da composição nominal.

□ Elementos	AMOSTRAS			
	Zr-0,25% Nb como recebido	Zr-0,5% Nb como recebido	Zr-1,0% Nb como recebido	Zr-1,5% Nb como recebido
B	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
P	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Fe	0,03	0,1	0,1	0,1
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni	0,18	0,18	0,05	0,18
Zn	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Si	0,007	0,2	0,07	0,08
Al	0,008	0,2	0,07	0,8
Mn	<0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Mg	0,005	0,05	0,018	0,05
Pb	<0,005	<0,005	0,005	0,015
Sn	<0,004	<0,004	0,1	<0,004
Bi	<0,0018	<0,0018	0,018	0,0018
V	<0,004	0,004	0,004	<0,004
Cu	0,015	0,005	0,005	0,005
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	0,03	0,02	0,02	0,02
Sb	<0,005	<0,005	<0,005	0,04
Nb	0,06	0,4	0,5	0,4
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	0,03	0,03	0,03	0,03

TABELA 4 - Análise Química de Elementos

Elemento	AMOSTRAS			
	Zr-0,25% Nb laminada	Zr-0,5% Nb laminada	Zr-1,0% Nb laminada	Zr-1,5% Nb laminada
B	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
P	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Fe	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	0,005	0,005	0,015	<0,005
Ni	0,18	0,18	0,15	0,05
Zn	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Si	0,25	0,25	0,01	0,01
Al	0,2	0,25	0,1	0,05
Mn	0,0018	0,005	0,0018	0,0018
Mg	0,15	0,15	0,005	0,018
Pb	0,005	0,005	0,005	0,005
Sn	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Bi	<0,0018	<0,0018	0,018	0,005
V	0,01	<0,004	0,004	0,004
Cu	0,005	0,0018	0,005	0,005
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	0,02	0,02	0,03	0,03
Sb	<0,005	<0,005	0,05	<0,005
Nb	0,15	0,4	0,2	0,4
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	0,03	0,03	0,03	0,03

TABELA 5 - Análise Química de Elementos

	AMOSTRA			
Elemento	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Zr	99,88 ± 0,145	99,338 ± 0,164	99,207 ± 0,087	98,522 ± 0,87
Nb	<BG	0,662 ± 0,164	0,793 ± 0,087	1,478 ± 0,87

TABELA 6 - Análise Por Microsonda Eletrônica

2.2 - TÉCNICA EXPERIMENTAL.

Do material de partida foram retiradas amostras retangulares de aproximadamente 3 cm X 0,8 cm X 0,5 cm, que sofreram um tratamento térmico de solubilização a 650 °C pelo tempo de uma hora, em atmosfera protetora de argônio, seguido de têmpera em água.

Após uma decapagem superficial do material solubilizado, o mesmo foi submetido a uma laminação a frio, com vários passes de redução, sendo que os passes iniciais foram de 0,125 mm e os finais de 0,05 mm. Em determinadas porcentagens de redução (5, 10, 20, 40 e 60%) foram retiradas amostras para observação óptica, eletrônica e de microdureza; as amostras dos materiais bruto de fusão e solubilizado também foram observadas.

Com a escolha de uma redução de 60% em espessura (a máxima redução antes do aparecimento de trincas), as amostras receberam um tratamento térmico isócrono, nas temperaturas de 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050 °C, pelo tempo de uma hora, em atmosfera protetora de argônio, seguido de têmpera em água.

A fim de verificar-se comparativamente os dados de recristalização para a liga zircaloy 2, tratamentos de recristalização a 650, 700 e 750 °C por 2 e 4 horas também foram efetuados.

Amostras recristalizadas à temperatura de 700 °C por 4 horas foram novamente laminadas até 60% de redução e recristalizadas a 700 °C por 4 horas para determinar a influência do tamanho de grão nos processos de laminação e recristalização.

Após cada processo, foram retiradas amostras para caracterização microestrutural por microscopia óptica, eletrônica e de microdureza.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular com fluxo de argônio; a variação da temperatura foi de ±2 °C e o fluxo de argônio sobre pressão ligeiramente superior à atmosférica. Todas as amostras sofreram resfriamento em água até a temperatura ambiente.

O diagrama 1 mostra a seqüência de operações efetuadas nas amostras.

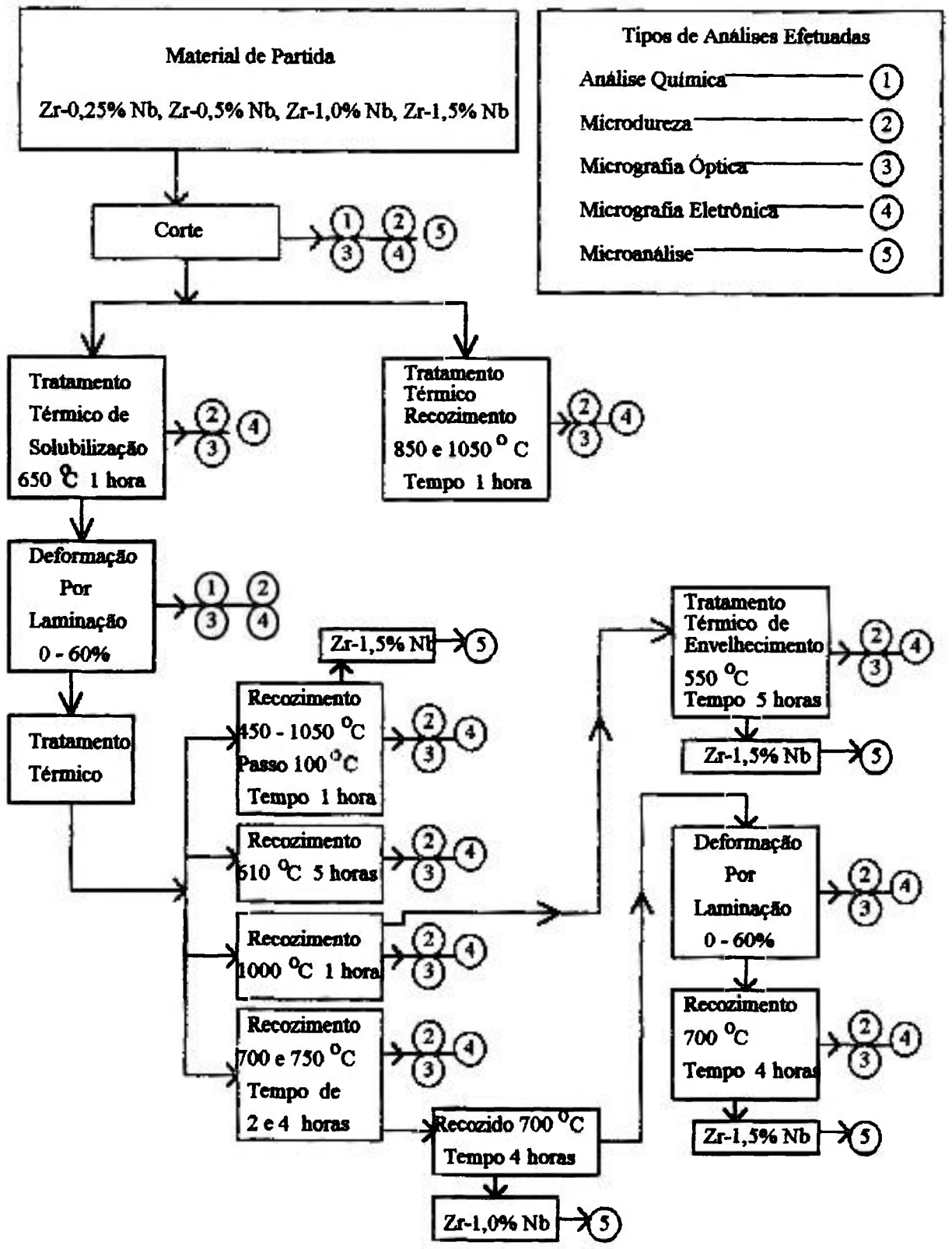


Diagrama 1 - Fluxograma de Ensaio

2.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

As amostras para microscopia óptica e medida de microdureza foram embutidas e sofreram lixamento mecânico em lixa de água com granulometria 180, 320, 400 e 600, seguido de polimento com pasta de diamante de 15, 6, 1 μm e por fim um polimento em alumina 0,05 μm . As determinações de microdureza foram efetuadas nas amostras no estado polido. Para a observação microestrutural por microscopia óptica, após o polimento, as amostras sofreram um ataque químico por uma solução de 22 ml HNO_3 + 25 ml H_2O + 3 ml HF. Estas amostras também serviram para a observação em microscópio eletrônico de varredura.

Para a observação por microscopia eletrônica de transmissão, amostras de 3 mm de diâmetro e de cerca de 400 μm de espessura foram retiradas dos espécimes por corte em disco de diamante e sofreram, posteriormente, lixamento cuidadoso em lixa de água de granulometria de 400 e 600 até a espessura de cerca de 150 μm ; em seguida um polimento eletrolítico com jato duplo (Tenupol), em uma solução de 95% de metanol + 5% de ácido perclórico, à uma temperatura de -20°C , com uma ddp de 12 V, obtendo-se na parte central dos discos uma área, com espessura suficientemente fina para a passagem dos elétrons (200 KeV).

2.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA.

As observações microestruturais das amostras foram realizadas em um microscópio óptico Polyvar - MET Reichert-Jung, para a observação da distribuição e morfologia da matriz e, quando possível, a observação das partículas de segunda fase.

Foi feita também a avaliação do tamanho de grão médio da fase matriz, sendo que a avaliação do tamanho de grão da segunda fase, em alguns casos também pode ser efetuada. Os dados serão discutidos no item resultados e discussões.

2.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA.

As observações por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram efetuadas em dois microscópios eletrônicos; o primeiro do IPEN da marca JEOL modelo JEM 200C, o segundo da marca JEOL modelo JEM 2000FXII do "Max Planck Institut - Stuttgart (R.F.A.)", onde foram efetuadas algumas microanálises por EDS. As observações microestruturais e os resultados de microanálise serão discutidos no item de resultados e discussão.

Observações por Microscopia Eletrônica de Varredura foram efetuadas em um microscópio de marca JEOL modelo JEM 640M da COPESP (Coordenadoria de Projetos Especiais). As micrografias e microanálise obtidas serão discutidas no item resultados e discussões.

2.6 - ENSAIO DE MICRODUREZA.

Os ensaios de microdureza foram efetuados em um microdurômetro de marca WOLPERT (microdureza Vickers), com cargas de 100 e 200 gf.

As impressões foram efetuadas a espaçamentos de 1 mm, que é suficiente para não ocorrer interferência mútua entre medidas. Foram efetuadas 25 impressões por amostra, medindo-se as duas diagonais das amostras. A microdureza Vickers é definida como:

$$HV = 1.8544 \frac{Q}{\bar{D}^2}$$

onde: HV = microdureza Vickers (kgf/mm²)

Q = carga aplicada (kgf)

\bar{D} = média aritmética das duas diagonais da impressão (mm).

Os resultados dos testes de microdureza são mostrados na tabela 7 e suas relações são discutidas no item resultados e discussões.

Muito embora exista uma anisotropia intrínseca da microdureza em relação às direções cristalográficas, principalmente após deformação, a análise de microdureza foi efetuada apenas na superfície longitudinal das amostras.

2.7 - METALOGRAFIA QUANTITATIVA.

De maneira geral, as equações e definições descritas no capítulo 5 do livro "Técnica de análise microestrutural"[28] foram utilizadas para realização das medidas básicas das microestruturas.

Para determinação do tamanho de grão da matriz α nas microestruturas, utilizou-se o método de linha teste P_L ; para o caso onde a microestrutura consistia da fase α e da fase transformada α' , a equação utilizada foi a da linha teste para N_L . A fração volumétrica entre as fases foi determinada pelo método de análise linear.

O tamanho de grão monofásico é dado pela equação

$$d = \frac{L_T}{P_1 \times M}$$

onde d = diâmetro médio de grãos, L_T = comprimento total da linha teste, M = aumento, P_1 = número de intersecções com contornos de grãos.

O tamanho de grão de cada fase foi determinado pela equação:

$$d_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{N_{L\alpha}}$$

$$d_{\beta} = \frac{V_{\beta}}{N_{L\beta}}$$

onde d_{α} e d_{β} são os tamanhos de grão da fase α e β obtidos pelo método de intersecção e V_{α} e V_{β} são as frações volumétricas das fases α e β , e $N_{L\alpha}$ e $N_{L\beta}$ podem ser obtidos por:

$$N_{L\alpha} = \frac{2(P_L)_{\alpha\beta} + (P_L)_{\alpha\alpha}}{2}$$

$$N_{L\beta} = \frac{2(P_L)_{\beta\alpha} + (P_L)_{\beta\beta}}{2}$$

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

3.1 - RESULTADOS.

3.1.1 - MICRODUREZA.

A tabela 7 mostra os resultados das médias de microdurezas medidas após os vários procedimentos efetuados; o erro médio das medidas foi de 8%.

TABELA 7 Microdureza X Tratamentos

TRATAMENTOS EFETUADOS	MICRODUREZA DOS MATERIAIS			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Como Recebido	162	178	235	278
solubilização	157	162	207	238
Bruto de fusão Recozido 850 °C por 1 hora	208	227	268	302
Bruto de Fusão Recozido 1050 °C por 1 hora	208	256	294	299
Sol. Laminada 5%	208	217	285	294
Sol. Laminada 10%	212	227	292	312
Sol. Laminada 20%	222	232	298	329
Sol. Laminada 40%	236	258	313	337
Sol. Laminada 60%	268	276	326	343

TRATAMENTOS EFETUADOS	MICRODUREZA DOS MATERIAIS			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60% e Recozidas por 1 hora nas Temperaturas de:				
450 °C	254	266	318	340
550 °C	213	236	298	314
650 °C	200	212	262	280
750 °C	216	224	280	294
850 °C	210	230	272	299
950 °C	225	242	287	312
1050 °C	227	268	296	317
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60% e Recozidas nas Temperaturas e tempos de:				
T = 610 °C, t = 5 horas	200	199	253	260
T = 700 °C, t = 4 horas	-	202	256	291
T = 700 °C, t = 1/2 hora	195	-	-	-
T = 1000 °C, t = 1 hora	229	259	294	301
T = 1000 °C, t = 1h, envelhecida 550 °C t = 5 horas	234	273	304	320
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60%, Recozidas 700 °C 4 h e Laminadas a:				
3%	204	204	260	274
5%	209	213	261	284
10%	220	226	265	294
20%	223	233	284	316
40%	253	254	302	344
60% e recozida 700 °C, 4 h	224	212	272	279

TABELA 7 Microdureza X Tratamentos

O gráfico 1 mostra a influência ocorrida na microdureza pela variação de Nb no material como recebido, e após tratamento térmico de solubilização. Para baixas concentrações de Nb o comportamento em relação à microdureza nas porcentagens de Nb deste trabalho apresenta uma variação linear. Este comportamento logicamente não deve prosseguir com o aumento da porcentagem de Nb, sendo que, para as porcentagens utilizadas neste trabalho, estamos na região linear da curva.

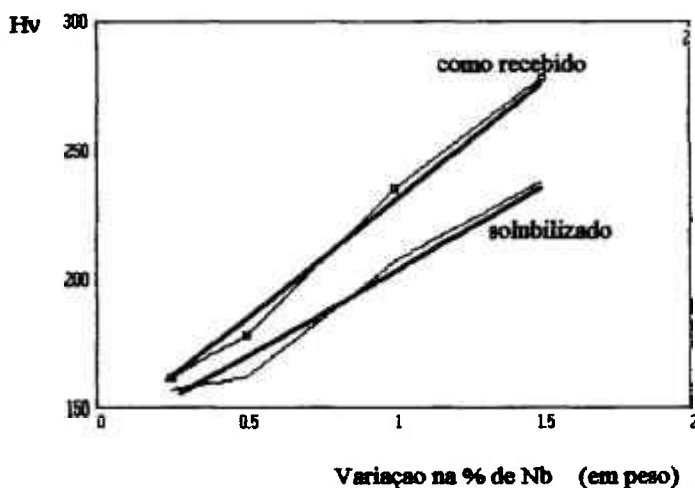


GRÁFICO 1 - Microdureza X Variação de Nb na liga

O gráfico 2 mostra a influência da conformação a frio na microdureza das várias ligas de Zr-Nb. Neste gráfico constata-se que pequenas porcentagens de redução (0-10%) promovem um grande aumento na microdureza, sendo que, com o avanço da deformação, diminui-se o incremento no valor da microdureza correspondente.

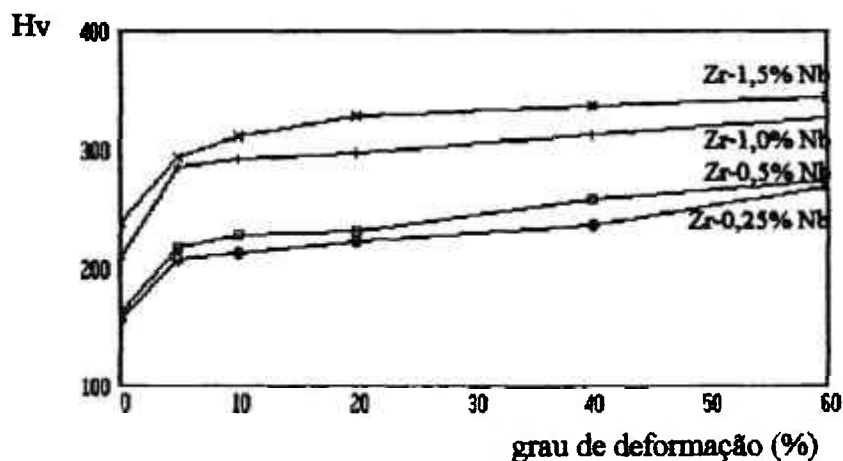


GRÁFICO 2 - Variação da Microdureza X Laminação

O gráfico 3 mostra o comportamento da microdureza das ligas frente ao processo de recozimento após a conformação plástica. Um aspecto importante verificado, é que existe uma temperatura (650 °C) que apresenta um valor mínimo com relação à microdureza; tendo sido observado nos recozimentos subseqüentes um pequeno aumento na microdureza correspondente.

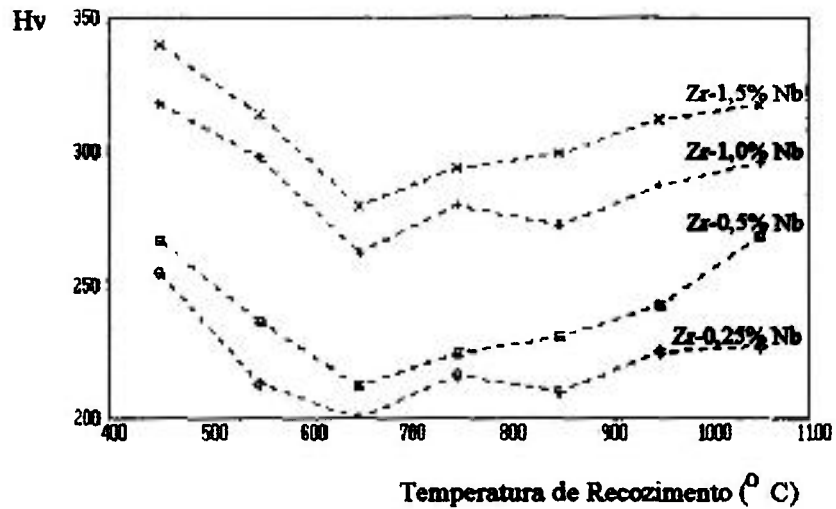


GRÁFICO 3 - Microdureza X Temperatura de Recozimento

O gráfico 4 apresenta a variação da microdureza em relação à uma segunda laminação em ligas previamente solubilizadas, laminadas 60% e recozidas a 700 °C por 4 horas.

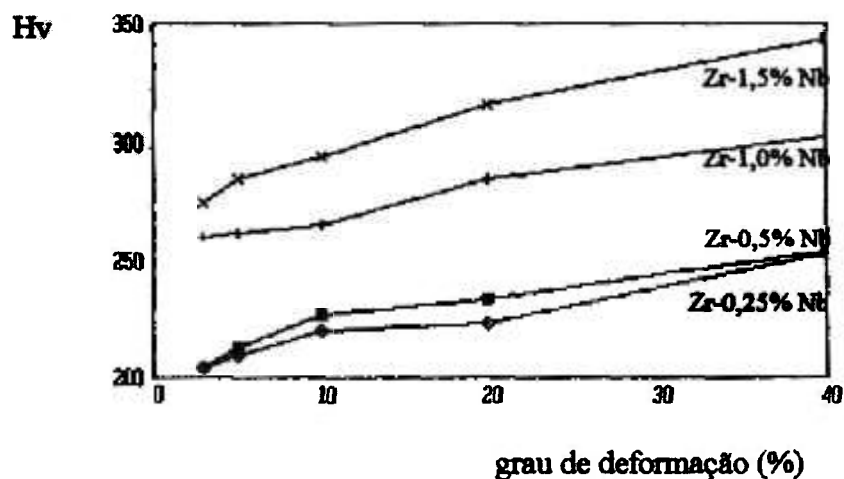


GRÁFICO 4 - Microdureza X Deformação da Liga Recristalizada

3.1.2 - OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS.

A tabela 8 mostra os valores de tamanhos de grão após os tratamentos de recozimento nas várias temperaturas dos materiais após trabalho a frio.

Tratamento	Tamanho de Grão das Ligas			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Laminado 60% e Recozido a				
650 °C por 1 hora	10-12 (α)			
750 °C por 1 hora	27-30 (α)			
850 °C por 1 hora	11-15 ($\alpha+\alpha'$)	5-8 ($\alpha+\alpha'$)	5-8 ($\alpha+\alpha'$)	5-8 ($\alpha+\alpha'$)
950 °C por 1 hora	17-23 ($\alpha+\alpha'$)	6-9 ($\alpha+\alpha'$)	6-9 ($\alpha+\alpha'$)	6-9 ($\alpha+\alpha'$)
1050 °C por 1 hora	27-30 (α')	7-10 (α')	7-10 (α')	7-10 (α')

TABELA 8 - Tamanho de Grão (μm) X Tratamento

3.1.3 - MICROANÁLISE.

A liga Zr-1% Nb laminada seguido de recozimento a 700 °C por 4 horas foi examinada em MET por microanálise de área selecionada. A micrografia 1 mostra as regiões de análise, o resultado para análise de Zr e Nb são:

Na região da matriz, a concentração média de Zr foi de 99,28%, e a concentração média de Nb foi de 0,72%.

O exame nos precipitados de segunda fase indicou que a concentração média de Zr é de 94,46% e a concentração média de Nb - 5,74%.

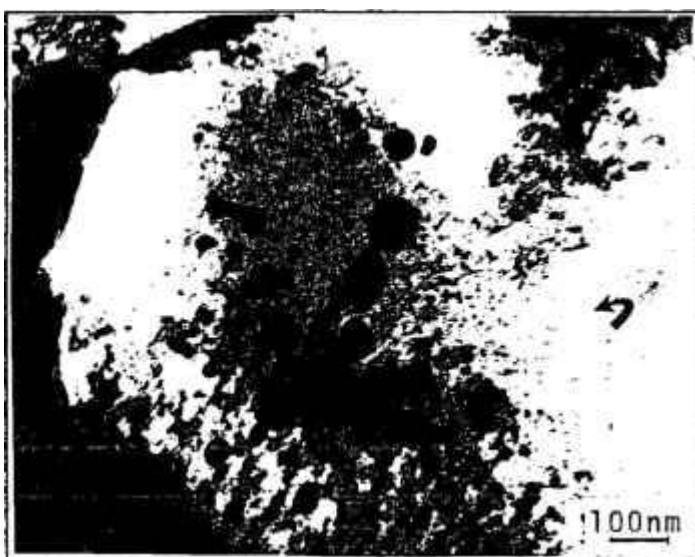


Micrografia 1 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 °C por 4 h, observa-se precipitação nos contornos de grão α_{Zr} , as setas indicam os locais das análises efetuadas na matriz e nos precipitados por EDS.

A liga Zr-1,5% Nb com o tratamento de laminação, seguido de recozimento a 1000 °C por 1 hora, seguido de envelhecimento a 550 °C por 5 horas foi examinada em MET por microanálise. A micrografia 2 mostra as regiões analisadas. A análise para concentrações de Zr e Nb apresentou os seguintes resultados:

Para a matriz a concentração média de Nb foi de 0,94%, a concentração média do Zr foi de 99,05%.

No precipitado, a análise mostrou que a concentração de Nb foi de 12,37%, sendo que a concentração de Zr foi de 87,63%.

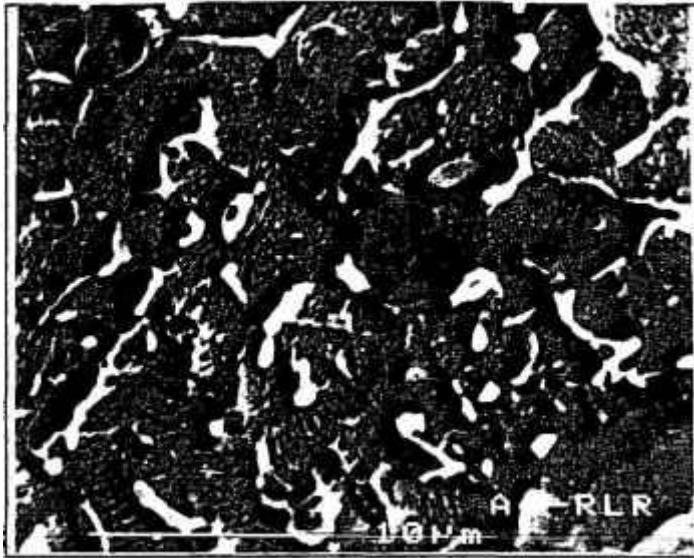


Micrografia 2 - MET da Liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 1000 °C por 1 h, observa-se uma fina precipitação no interior dos grãos enriquecido em Nb, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A amostra Zr-1,5% Nb laminada e recozida a 700 °C por 4 horas foi analisada por MEV com microanálise acoplada. A micrografia 3 mostra as regiões analisadas.

Na matriz o Zr apresentou uma concentração de 99,02 % sendo que o Nb apresentou uma concentração de 0,98%.

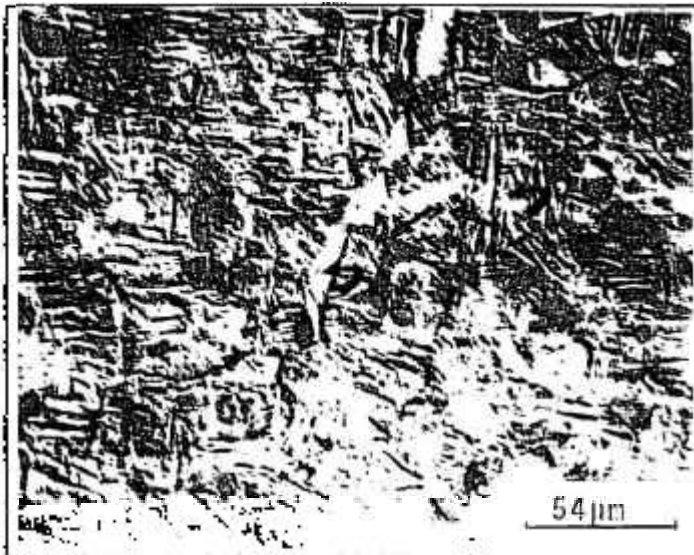
No precipitado a concentração de Zr foi de 92 % sendo que o Nb apresentou uma concentração de 8%.



Micrografia 3 - MEV da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 700 °C por 4 h. Observa-se uma estrutura bifásica $\alpha_{Zr}-\beta_{Zr}$, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A liga Zr-1,5% Nb submetida à laminação e recozimento a 850 °C por 1 hora foi analisada em MEV. A micrografia 4 mostra as regiões que foram analisadas. Os resultados das análises deram a seguinte concentração para o Zr e o Nb:

Na fase α'_{Zr} , a concentração de Nb foi de 3%, e a de Zr foi de 97%.



Micrografia 4 - MO da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 850 °C por 1 h. Observa-se uma estrutura bifásica $\alpha_{Zr}-\alpha'_{Zr}$, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A liga Zr-1% Nb submetida à laminação e recozimento a 750 °C por 2 horas, foi observada em MET. A micrografia 5 mostra a região analisada, dando a seguinte concentração para o Zr e o Nb:

Na fase α'_{Zr} , a concentração de Nb - 5%, e a de Zr - 95%.



Micrografia 5 - MET da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 750 °C por 2 h. Observa-se uma estrutura bifásica $\alpha_{Zr}-\alpha'_{Zr}$, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

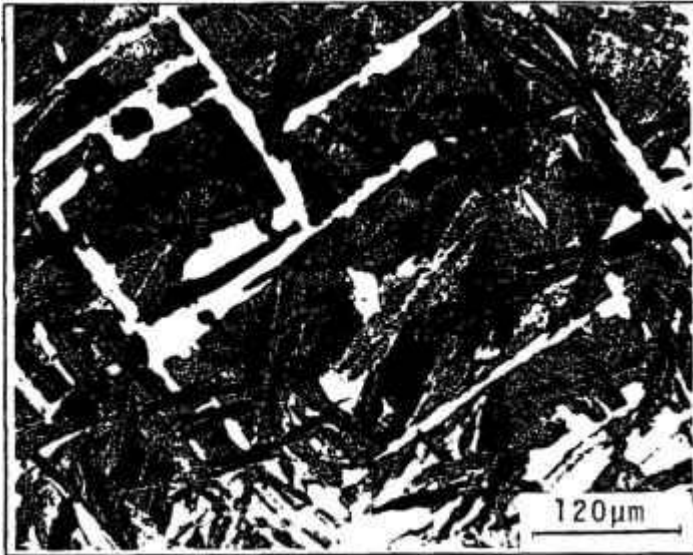
3.2 - DISCUSSÃO.

3.2.1 - MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO.

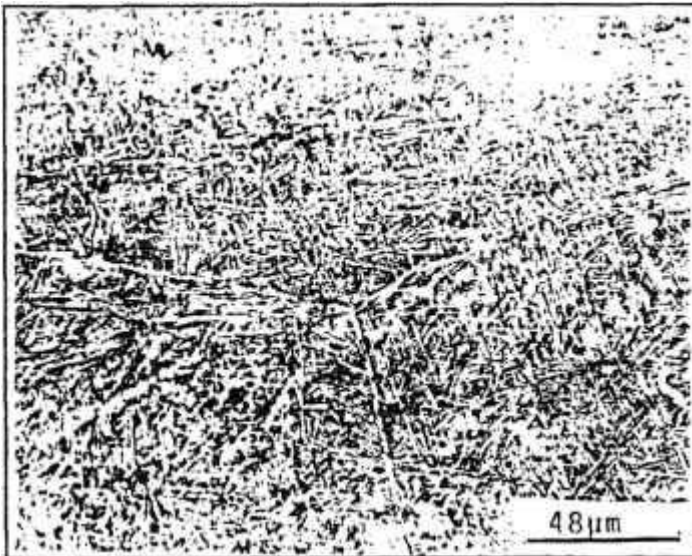
A microestrutura das ligas brutas de fusão podem ser vistas na micrografia 6 e 7, a microestrutura da liga Zr-0,25% Nb é uma microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave" visto na micrografia 6, esta microestrutura é semelhante a microestrutura do zircônio puro, pois a concentração de Nb nesta liga está totalmente em solução sólida. As demais ligas apresentam uma microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela como mostrado na micrografia 7.

A microestrutura Widmanstätten de placas paralelas é a microestrutura das ligas de Zr-Nb que se forma pelo resfriamento, proveniente da fusão da liga. As placas possuem direções preferenciais de nucleação e crescimento, geralmente a partir de contornos de maclas e de fases. Com a diminuição da temperatura, os contornos das placas da fase α_{Zr} vão sendo enriquecidas de Nb, dentro dos grãos, produzindo uma microestrutura de sub-grãos do tipo esqueleto, como mostrado na micrografia 8.

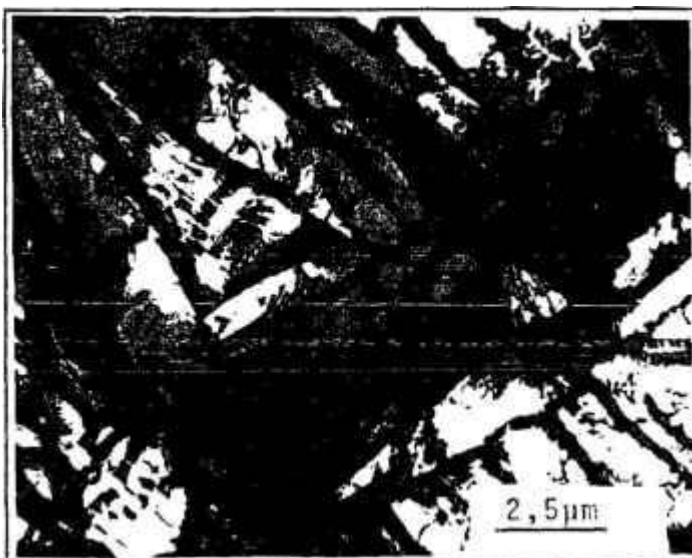
O tratamento de solubilização diminui o tensionamento devido a discordância, causado pela criação da estrutura Widmanstätten. Além disso, parte do Nb volta à solução sólida da fase α . Isto é evidenciado pela diminuição da microdureza, mostrada na tabela 7; após o tratamento de solubilização, a microestrutura continua sendo Widmanstätten.



Micrografia 6 - MO da liga Zr-0,25% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave".



Micrografia 7 - MO da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela.

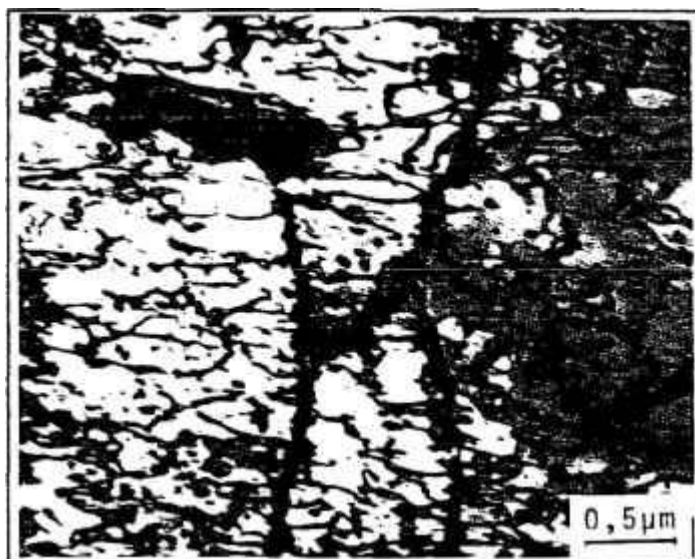


Micrografia 8 - MET da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se os sub-grãos α_{Zr} circundados pela fase β_{Zr} nos contornos de sub-grãos, caracterizando um sub-grão tipo esqueleto.

Desta maneira a introdução de Nb produz um refinamento da microestrutura de fusão do Zr. A microestrutura do Zr puro também é "Widmanstätten" tipo "Basketweave", isto é provavelmente devido à existência de maior número de sítios propícios à nucleação das placas, sendo que as placas nucleadas na fase β_{Zr} podem ser vistas crescer para o interior dos grãos com direção preferencial de crescimento.

3.2.2 - MICROESTRUTURA DE DEFORMAÇÃO.

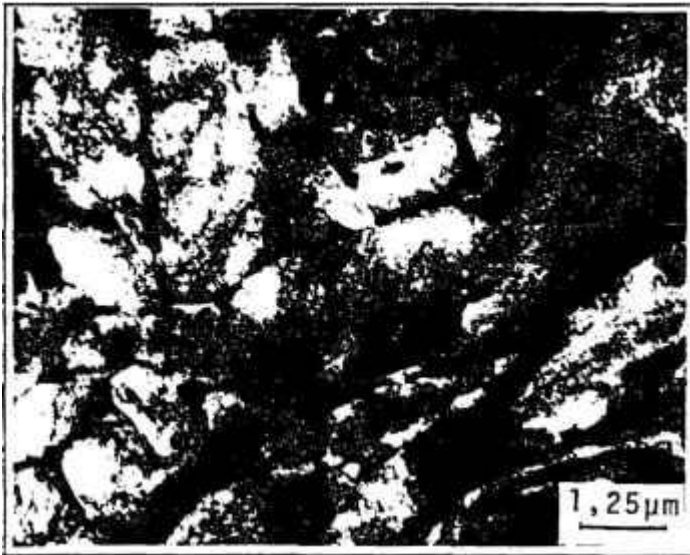
O trabalho a frio promove um aumento do número de defeitos pontuais e de discordâncias, a micrografia 9 mostra que com baixa deformação, 5%, as discordâncias são formadas nos planos de escorregamento prismáticos mais propícios (visto na seção 1.3 do Capítulo I). Com o aumento da taxa de deformação, novos tipos de planos ($\langle c+a \rangle$) são ativados, bem como uma interação das discordâncias com os defeitos, gerando contornos de sub-grãos. Nesta altura as discordâncias iniciam um rearranjo, produzindo uma estrutura mais complexa de discordâncias. Vê-se na micrografia 10 que, com 20% de deformação, o arranjo tende ao celular.



Micrografia 9 - MET da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 5%. Observa-se o paralelismo das discordâncias criadas.

O comportamento da microestrutura de deformação explica o comportamento da microdureza com a evolução da laminação, em que a maior parte do aumento na microdureza se dá com relativamente pouca deformação, como observado pelo gráfico 2 (variação da microdureza X laminação).

A introdução de Nb tende a aumentar, a energia necessária para produzir nova deformação, e a mínima deformação, antes do aparecimento de trincas no Zr. Isto pode ser devido à interação entre as segundas fases com as discordâncias, dificultando o seu avanço e pela maior energia necessária para produzir o mesmo movimento de discordâncias.



Micrografia 10 - MET da liga Zr-1,5% Nb solubilizada e laminada 20%. Observa-se que o arranjo de discordâncias tende ao celular.

A relação de orientação (textura) do Zr laminado a frio foi determinada por Rittenhouse e Picklesimer^[29], dando uma relação onde o plano basal é orientado paralelamente ao sentido de laminação e com um ângulo de 20 a 40° em relação ao plano de laminação, sendo que a direção $[10\bar{1}0]$ é paralela à direção de deformação.

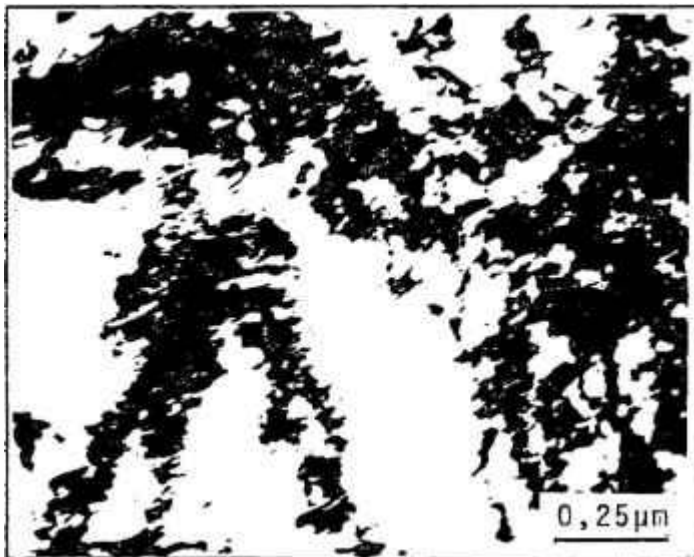
Holt^[30] determinou que a densidade de discordâncias produzidas por 50% deformação foi de $1.5 - 1.8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

Assim, a estrutura final da liga trabalhada a frio pode ser caracterizada como uma estrutura orientada (texturizada), com o plano basal orientado paralelamente ao plano de deformação em um ângulo entre 20 a 40°, com as placas Widmanstätten posicionadas na direção de laminação e densidade de discordâncias em torno de 10^{15} m^{-2} .

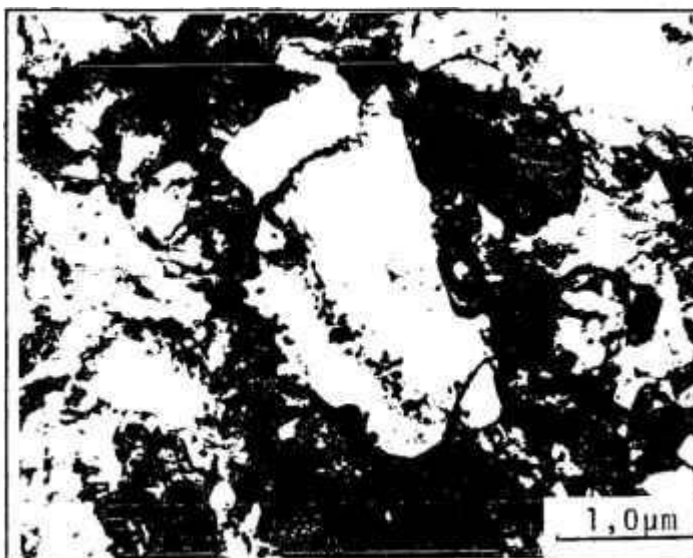
3.2.3 - MICROESTRUTURA DE RECOZIMENTO.

O recozimento das ligas Zr-Nb trabalhadas a frio, promove a recuperação e a recristalização. Desalvo e Zignani^[31], estudaram a recuperação do Zr com duas purezas distintas, laminado a frio até 80% de redução à temperatura ambiente; determinaram por meio de medidas de resistividade elétrica a -196 °C que no Zr com 99,5% de pureza, o processo de recuperação ocorre em dois estágios. O primeiro estágio, ocorre entre a temperatura ambiente e 315 °C, e é caracterizado por uma energia de ativação que aumenta linearmente com a recuperação entre 1 e 1,85 eV, que foi atribuído a um pequeno rearranjo de discordâncias. O segundo estágio, centrado a 475 °C, é caracterizado por uma energia de ativação de $2,3 \pm 0,25$ eV e corresponde à recristalização. No Zr com 99,95% o segundo estágio ocorre a 325 °C, e é caracterizado por uma energia de ativação de $1,7 \pm 0,15$ eV. Por outro lado, o primeiro estágio inicia-se em torno de 100 °C, e é caracterizado por uma energia constante de $1,35 \pm 0,05$ eV. Isto pode ser atribuído à eliminação de defeitos pontuais por recozimento, o que provavelmente ocorre também no Zr de pureza de 99,5%.

Holt[30] determinou por medidas de afastamento das linhas de raio X, que a recuperação ocorre em três estágios na liga de Zr- 2,5 wt% Nb. Entre 302 e 452 °C, a densidade de discordância decresce de $1,8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ para aproximadamente $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, com pequenas variações no tamanho de subgrão ou no arranjo de discordância perto de 452 °C. De 452 a 602 °C, o tamanho de subgrão cresce até 100 nm, ainda que a densidade de discordância decresça somente para $1,4-1,7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Acima de 602 °C a estrutura de subgrãos aumenta até 800 nm.



Micrografia 11 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 450 °C por 1 h. Observa-se que a esta temperatura ocorreu somente diminuição do número de discordâncias.



Micrografia 12 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 550 °C por 1h. Observa-se a nucleação e crescimento de grãos livres de discordâncias indicando início da recristalização.

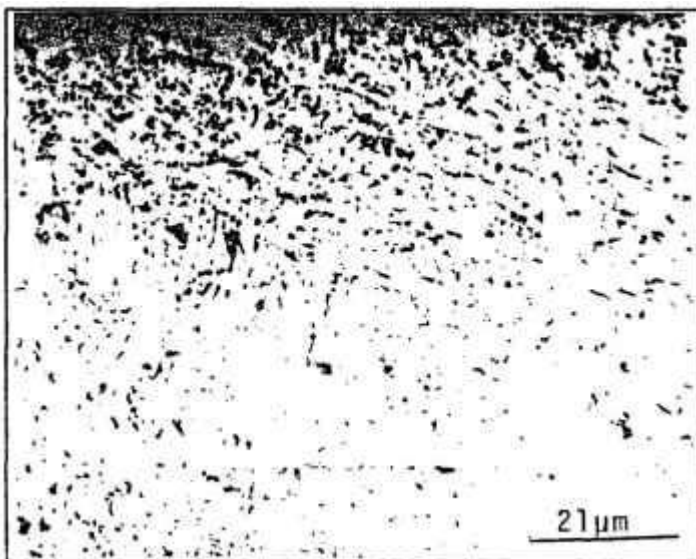
Pode-se ver pelo gráfico 3 de microdureza x temperatura de recozimento que as ligas de Zr-Nb apresentam um comportamento similar ao do Zr puro, em relação à recuperação, indicando que possivelmente as temperaturas de ativação de defeitos não sofreram mudanças significativas.

O comportamento da recristalização das ligas Zr-Nb entretanto, apresenta-se totalmente diferente em relação ao Zr puro, excetuando-se a liga Zr-0,25% Nb, onde vê-se pelo diagrama de fase (figura 12) que todo o Nb está em solução sólida. Assim, a liga Zr-0,25% Nb apresenta o mesmo comportamento do Zr puro para a recristalização, com o mesmo tempo e mesma temperatura para ocorrência de recristalização.

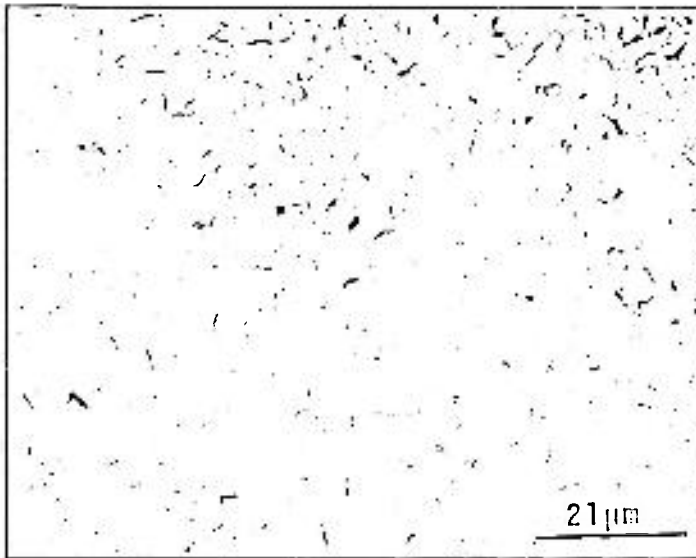
As outras ligas Zr-0,5% Nb, Zr-1% Nb e Zr-1,5% Nb, entretanto, apresentam apenas um refinamento da estrutura de laminação para o tempo e temperatura de recristalização do Zr puro, indicando que para este tempo e temperatura as ligas com maior teor de Nb estariam apenas na fase de recuperação. Isto é esperado pois a recristalização se daria em uma temperatura onde temos duas fases presentes na liga Zr-Nb, o que altera completamente a cinética de recristalização, como pode ser visto nas micrografias 11 e 12.

A recristalização em temperatura onde coexistem duas fases, se dá pela nucleação ou crescimento de uma fase β_{Zr} , e pela poligonização ou nucleação da fase α_{Zr} , sendo que somente a uma temperatura de recozimento de 850 °C, observamos uma completa recristalização das ligas em estudo, pelas micrografias 13 e 14 vemos que a recristalização só ocorreu na temperatura de recozimento de 850 °C pelo tempo de 1h.

A diminuição da cinética e o aumento da temperatura de recristalização podem ser devidos ao fato da recristalização ser controlada pela nucleação e crescimento dos grãos β_{Zr} , o que envolveria a necessidade de difusão dos átomos de Nb, mesmo que para pequenas distâncias. A velocidade de difusão do Nb na fase α_{Zr} é muito limitada a baixas temperaturas. Tiwari, Sharma e outros[32], estudando a difusão de Nb e Zr na liga Zr-1% Nb e na liga Zr-3% Nb, determinaram que mesmo nas temperaturas de fase β_{Zr} , a difusão é tida como lenta.

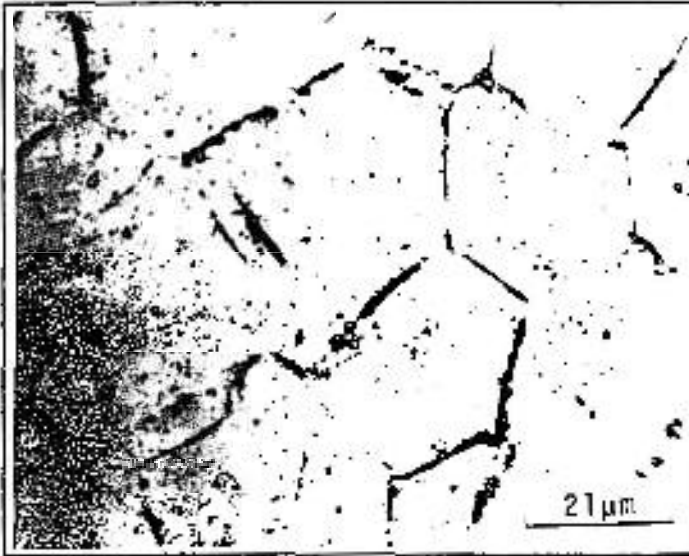


Micrografia 13 - MO da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida a 650 por 1 h. Observa-se pouca variação em relação ao estado laminado, apenas uma diminuição das bandas de deformação.

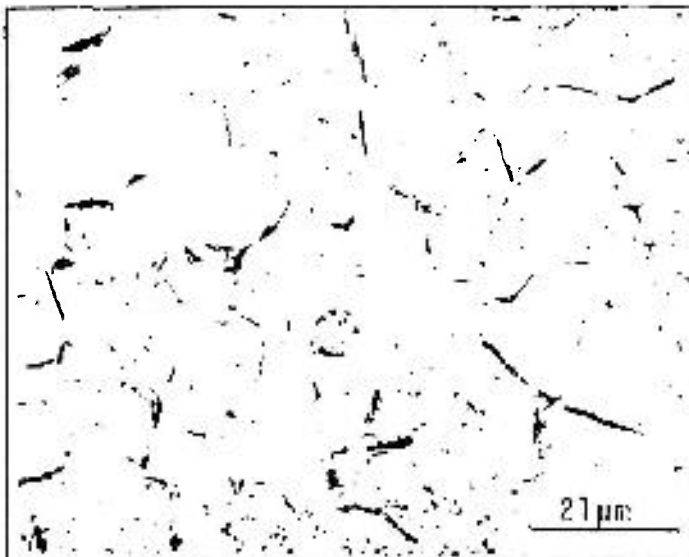


Micrografia 14 - MO da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 60%, recozida 850 °C 1 h. Observam-se grãos da fase α'_{Zr} e α_{Zr} após tempera, correspondente à recristalização na região de duas fases.

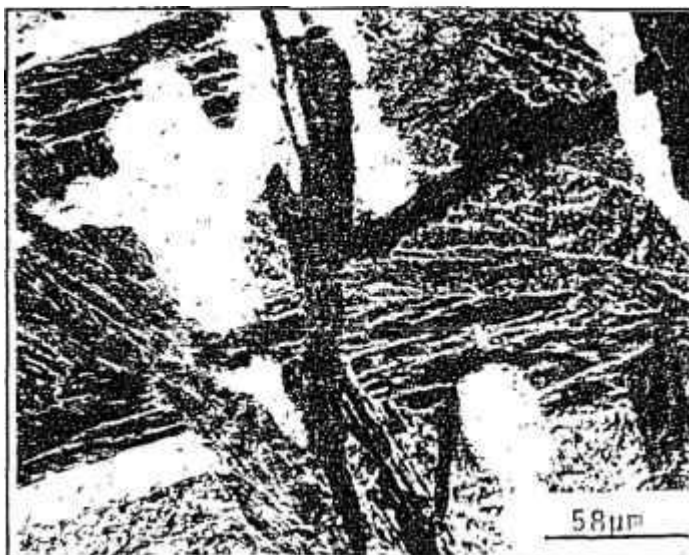
Ou, dizendo de outra forma, parte da energia de deformação (potencial termodinâmico de recristalização) estaria sendo utilizada na transformação de fase. Duas micrografias podem apoiar estes argumentos. Vê-se pelas micrografias 15 e 16 que a liga Zr-0,25% Nb laminadas e recozidas a 750 e 850 °C, indicam que os grãos α_{Zr} no caso do recozimento a 750 °C, apresentou uma recristalização comum α_{Zr} onde o tamanho de grão cresceu em relação à temperatura de recristalização anterior, como mostra a tabela 8 de tamanho de grão X tratamento. O recozimento a 850 °C, entretanto, apresentou uma diminuição no tamanho de grão $\alpha_{Zr} + \alpha'_{Zr}$ (após têmpera), além de maclas de transformação. Isto indica que já estamos na temperatura de transformação de fase $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ para liga Zr-0,25% Nb e, parte dos grãos foram transformados na fase β_{Zr} (que gera a fase α'_{Zr} martensítica por têmpera), esta transformação fez com que o tamanho de grão $\alpha_{Zr} + \alpha'_{Zr}$ (após têmpera) fosse menor que o tamanho de grão do recozimento a 750 °C (recristalização na fase α_{Zr}). Além disso, na micrografia 17 que mostra o recozimento da liga como recebida a 1000 °C por uma hora, bem como no tratamento de solubilização, vê-se que a microestrutura após o recozimento não apresenta qualquer mudança, sendo que a microestrutura continua sendo Widmanstätten, muito embora ocorra um aumento na espessura de separação das placas. Isto indica que a transformação de fase indo de $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ em uma estrutura livre de deformação possui uma cinética muito lenta, como mostrado também pela pesquisa de difusão do Nb e do Zr para a temperatura da fase β_{Zr} (descrita anteriormente). Entretanto, de alguma maneira, a deformação acelera tanto o processo de nucleação como o de crescimento de grão β_{Zr} , como pode ser visto pela micrografia 18 do material laminado e recozido a 850 °C, onde se tem uma estrutura de duas fases completamente recristalizada.



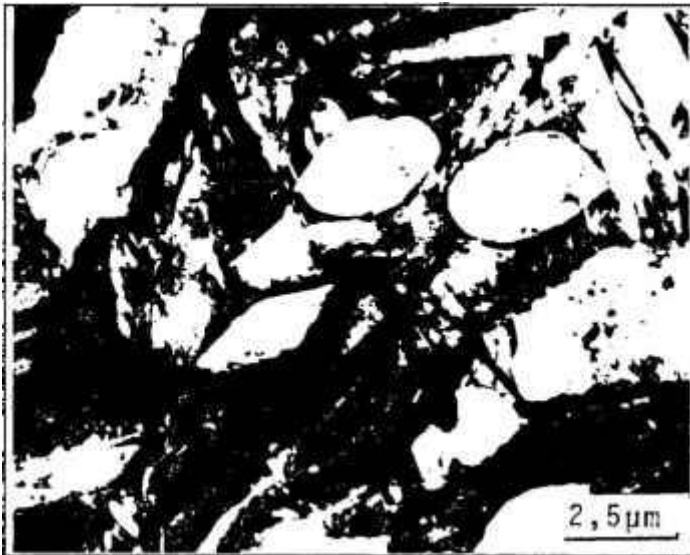
Micrografia 15 - MO da liga Zr-0,25% Nb e laminada 60% recozida 750 °C por 1 h. Observa-se a completa recristalização completa na fase α_{Zr}



Micrografia 16 - MO da liga Zr-0,25% Nb laminada 60% recozida 850 °C por 1 h. Observa-se que os grãos são mais irregulares e menores que os da figura 15.



Micrografia 17 - MO da liga Zr-0,25% Nb como recebida e recozida 1000°C por 1 h. Observa-se que ocorreu apenas um alargamento da microestrutura Widmanstätten "Basketweave".



Micrografia 18 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% recozida 850 °C por 1 h. Observa-se grande número de maclas correspondentes à transformação $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$ e grãos da fase α_{Zr} livres de maclas o que caracteriza recristalização de duas fases.

A presença de Nb, desta maneira, afeta a recristalização. Pode-se argumentar desta forma que as teorias envolvidas na recristalização de duas fases não podem ser aplicadas no caso das ligas de Zr-Nb, pois a recristalização ocorreria em uma temperatura em que o processo de transformação de fase também se faz presente. Isto como foi mostrado pode influenciar no processo de recristalização.

O tamanho de grão das várias ligas recristalizadas mostradas na tabela 8 (tamanho de grão x temperatura de recozimento), indica também que a recristalização na temperatura de duas fases e de transformação de fase pode levar grande parte da energia de deformação a agir sobre a transformação.

Mesmo para temperaturas de recristalização inferiores à temperatura de transformação vê-se que o processo é controlado por difusão. Neste caso, a difusão do Nb vai dar a formação da fase precipitada.

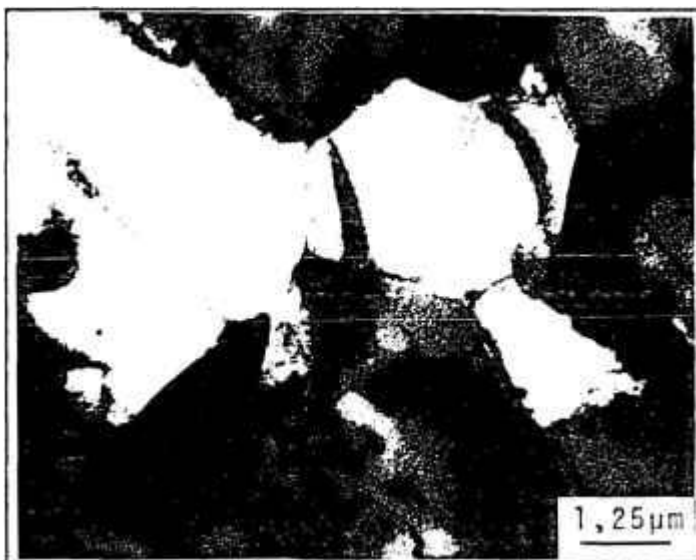
O recozimento acima da temperatura de transformação martensítica produz, após têmpera, uma transformação martensítica da fase $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$. Esta é uma transformação descrita na literatura como produzindo uma fase hc super saturada em Nb. A microanálise efetuada indicou que a super saturação é variável com a temperatura de recozimento e com a porcentagem de Nb da liga tratada. Para a porcentagem de Nb em estudo, ela variou de 5 a 1,7% Nb para recozimento indo de 750 a 1050 °C. A transformação martensítica produz uma estrutura altamente maclada, como mostrado na micrografia 18. Hunt e Niessen^[33] mostraram que a temperatura de transformação martensítica é variável com a concentração de Nb. Williams e Gilbert^[25] observaram as maclas formadas para transformação martensítica $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$, na liga Zr-2,5% Nb trabalhada a frio, recozida a 920 °C por 30 minutos e temperadas. Eles determinaram que a transformação contém finas maclas e que precipitados ricos em Nb

são nucleados nas interfaces de maclas, nos contornos de grão α'_{Zr} e homoganeamente dentro da matriz. As maclas variam em comprimento de 150 a 500 Å e são separadas por distâncias que variam de dezenas a centenas de Å sendo que todas as maclas estão no interior de grãos individuais; o plano de macla foi o plano do tipo $\{10\bar{1}1\}$, na matriz α'_{Zr} .

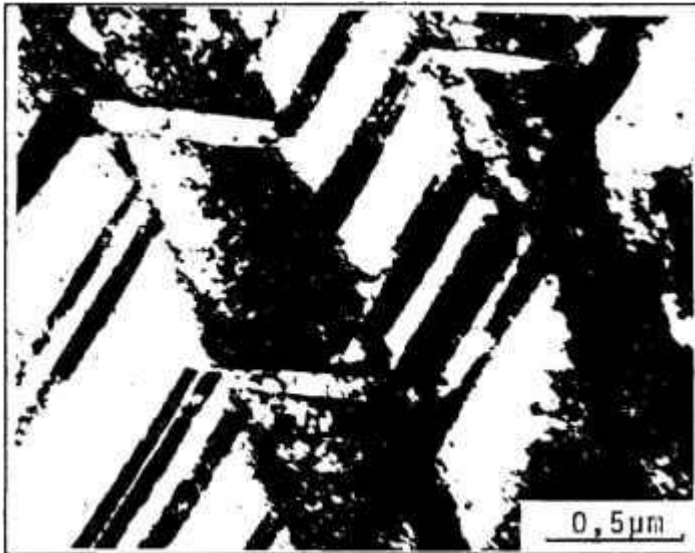
Assim, vemos que a microestrutura de recozimento do material trabalhado a frio é dependente deste e da temperatura de recozimento. Para trabalho a frio com baixa deformação, o recozimento promove a recuperação das propriedades com a ausência de recristalização, sendo que a estrutura se mantém constante, mesmo após tratamentos a elevadas temperaturas. Isto pode ser devido a baixa cinética de transformação de fase e a alta cinética de recuperação.

Para os casos em que a deformação é elevada, em temperatura de recozimento abaixo da temperatura de transformação, e acima da temperatura de recristalização, a microestrutura resultante é uma microestrutura de duas fases α_{Zr} e β_{Zr} sendo que a cinética de recristalização é muito lenta, provavelmente devido ao fato da recristalização ser controlada por difusão que, a esta temperatura é lenta, como mostrado pela micrografia 19 de recozimento da liga na temperatura de 700 °C por 4 horas. Os contornos de grão α/β e α/α foram descritos por Perovic[34] serem constituídos por um complexo arranjo de discordâncias simples, o complexo arranjo de discordância observado na interface α/β foi associado com escorregamento $\langle a+c \rangle$ sobre planos $(\bar{1}011)$ e interseções de discordâncias $\langle a \rangle$ com arranjos de $\langle a+c \rangle$.

Para o caso em que a temperatura é superior à temperatura de transformação de fase, a microestrutura resultante é uma mistura de fases α_{Zr} e α'_{Zr} martensítica (β_{Zr} anterior). As proporções das fases estão em boa concordância com as obtidas pelo diagrama de fase. Para temperaturas em que ocorreu a transformação total de fase β_{Zr} ou seja, recozimento por 1 hora a 1050 °C, como mostrado na micrografia 20, verifica-se que o espaçamento entre as maclas é aumentado em relação ao de recozimento em temperaturas menores ou, quando comparados com os dados de Williams e Gilbert[25] descritos anteriormente. Isto indica que a separação das maclas e suas dimensões são dependentes do teor de Nb na fase β_{Zr} anterior à têmpera.



Micrografia 19 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 °C por 4h.. Observa-se ausência de maclas na fase α_{Zr} e a fase β_{Zr} com contornos bem definidos.



Micrografia 20 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% e recozida 1050 °C por 1 h.. Observa-se as maclas produzidas pela transformação martensítica da fase β_{Zr} para a fase α'_{Zr}

3.2.4 - MICROANÁLISE.

Os resultados das microanálises efetuadas indicam que a porcentagem mínima para estabilizar a fase β_{Zr} à temperatura ambiente é em torno de 6 a 8% de Nb, sendo que a porcentagem de Nb de transformação é variável com a temperatura de recozimento variando de 2% a 5%. Durante o envelhecimento à temperatura de 550 °C, a fase β_{Zr} vai se enriquecendo em Nb, até que se torna uma fase β_{Nb} com uma concentração de Nb em torno de 15 a 17%.

Devido à dificuldade de avaliar a estrutura de duas fases para se quantificar esta estrutura, metalograficamente a fase β_{Zr} é uma fase muito fina nos contornos de sub-grãos alfa, ou com dispersão muito irregular no caso das porcentagens de liga utilizada, fazendo com que por microscopia óptica não seja possível sua determinação e, por microscopia eletrônica não tenhamos uma medida válida, devido à grande quantidade de medidas necessárias para dar uma idéia do volume total da amostra. Foi efetuado um cálculo utilizando a porcentagem de Nb encontrada por microanálise para as várias fases, determinando-se por meio dos dados de microanálise a fração em peso das fases. As seguintes aproximações foram levadas em conta para os cálculos: como a massa do Zr e do Nb são muito próximas, elas foram consideradas iguais, pois isto não produz um erro significativo; outra aproximação considera a densidade da fase α_{Zr} e β_{Zr} como sendo iguais. Novamente aqui o erro envolvido é muito pequeno. Duas condições de distribuição do Nb para o cálculo foram assumidas; a primeira admite que todo o Nb está na fase β_{Zr} ; a segunda admite que a fase α_{Zr} possui 0.6% de Nb em solução sólida (nível máximo de solubilidade sólida do Nb no α_{Zr} dado pelo diagrama de fases). Isto dá um resultado de máxima e mínima relação em peso das fases para os vários tratamentos. O cálculo efetuado é uma simples regra de três, onde se admite que a porcentagem da composição de fase é correspondente ao peso.

A primeira análise foi efetuada na liga Zr-1,5% Nb laminada e recozida à temperatura de 700 °C por 4 horas. Este tratamento produz uma liga bifásica, sendo que após a têmpera, a fase β_{Zr} se mantém estável como mostrado na micrografia 1. Isto indica que a concentração de Nb para este tratamento já se encontra na concentração mínima para estabilidade da fase β_{Zr} . O valor de microanálise indicou que o teor de Nb na fase β_{Zr} estava entre 6 a 8%, assim temos:

Considerando todo o Nb na fase β_{Zr}		Considerando a fase α_{Zr} tendo 0,6% Nb
Zr-1,5% Nb	fase β = 18,75 - 25%	= 11,25 - 15%
	fase α = 75 - 81,25%	= 85 - 88,75%
Zr-1,0% Nb	fase β = 12,5 - 16,66%	= 5 - 6,66%
	fase α = 83,33 - 87,5%	= 93,33 - 95%
Zr-0,5% Nb	fase β = 5,25 - 8,83%	= solução sólida
	fase α = 91,67 - 93,75%	= 100%

Para as ligas onde ocorreu transformação de fase, a concentração de Nb variou com a temperatura de recozimento e com a proporção das fases α'_{Zr} (β_{Zr} anterior) e α_{Zr} e com o teor de Nb da liga estudada. A concentração de Nb, na média, pode ser considerada como 5% para recozimento a 750 °C, 3% para recozimento a 850 °C e de 1 a 1,7% para recozimento a 950 °C para a liga Zr-1,5% Nb.

As proporções em peso das fases podem ser dadas desta maneira por:

1- para recozimento a 750 °C

Considerando todo o Nb na fase α'_{Zr}		considerando a fase α_{Zr} tendo 0,6% Nb
Zr-1,5% Nb	fase α' = 30%	= 18%
	fase α = 70%	= 82%
Zr-1,0% Nb	fase α' = 20%	= 8%
	fase α = 80%	= 92%
Zr-0,5% Nb	fase α' = 10%	= -
	fase α = 90%	= 100%

2- Para recozimento a 850 °C

Considerando todo o Nb na fase α'_{Zr}		Considerando a fase α_{Zr} tendo 0,6% Nb.
Zr-1,5% Nb	fase α' = 50%	= 30%
	fase α = 50%	= 70%
Zr-1,0% Nb	fase α' = 33,33%	= 13,33%

	fase α = 66,66%	= 86,66%
Zr-0,5% Nb	fase α' = 16,66%	= 18%
	fase α = 83,33%	= 82%

3- Para recozimento a 950 °C

Considerando todo o Nb na fase α'_{Zr}

Zr-1,5% Nb	fase α' = 99,8 - 100%
	fase α = 0 - 0,2%
Zr-1,0% Nb	fase α' = 58,83 - 100%
	fase α = 0 - 41,17%
Zr-0,5% Nb	fase α' = 30 - 50%
	fase α = 50 - 70%

Estes valores estão em boa concordância com as microestruturas resultantes e que puderam ser analisadas nos tratamentos de recozimento da liga deformada em várias temperaturas.

Para as ligas recozidas a 1000 °C e envelhecidas 5 horas a 550°C, temos :

Considerando todo o Nb na fase β_{Zr}	considerando a fase α_{Zr} tendo 0.6% Nb
Zr-1,5% Nb fase β = 12,5%	= 8,1%
fase α = 87,5%	= 91,9%
Zr-1,0% Nb fase β = 8,33%	= 3,33%
fase α = 91,66%	= 96,66%
Zr-0,5% Nb fase β = 4,16%	
fase α = 95,83%	

Para este caso, não se pode comparar os resultados com os dados de micrografia, pois os precipitados são muito pequenos.

Aldridge e Cheadle^[35] observaram que a microestrutura da liga Zr-2.5% Nb tratada a 850 °C consiste de aproximadamente 20% da fase α com concentração de Nb em torno de 1% ,e 80% da fase β com concentração de Nb em torno de 3%

O cálculo para este caso resulta:

Considerando todo o Nb na fase α'_{Zr}	considerando a fase α_{Zr} tendo 0.6% Nb
Zr-2,5% Nb fase β = 83,33%	= 63,33%
fase α = 19,66%	= 36,66%

Novamente aqui, o cálculo simples obteve um resultado muito próximo para os valores obtidos das fases, a hipótese de que todo o Nb está na fase β_{Zr} ou α'_{Zr} é a que melhor se aproxima dos valores que puderam ser medidos.

O gráfico 5 mostra os valores de proporção de fase obtidos após tratamentos térmicos de 1 hora, efetuados em ligas de Zr-Nb, deformadas a frio 60 % .

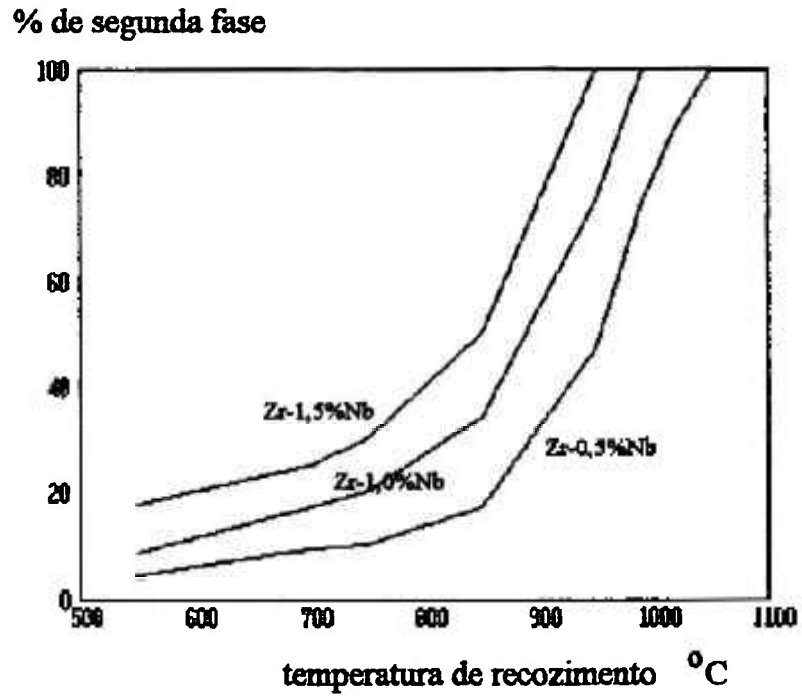


GRAFICO 5 - % de Segunda Fase x Temperatura de Recozimento

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO.

- 1 - O aumento do teor de Nb em ligas Zr-Nb diminui a respectiva ductilidade.
- 2 - Durante o processo de recuperação após tratamentos termicos em ligas Zr-Nb, com teores crescentes de Nb, observa-se uma diminuição na sua cinética, sem contudo modificar a propria dinâmica do processo.
- 3 - Existe uma concentração mínima de Nb (em torno de 0,3%), a partir da qual ocorre interferência no processo de recuperação e recristalização em ligas Zr-Nb.
- 4 - Na recristalização de ligas Zr-Nb, o aumento do teor de Nb modifica o tempo e a temperatura para recristalização total, muito embora não modifique a temperatura de inicio da recristalização.
- 5 - O aumento do teor de Nb em ligas Zr-Nb promove um refinamento da microestrutura corespondente.
- 6 - Tratamentos termomecânicos adequados são também eficazes para produzir refinamento de grão e obter mudanças micro estruturais nas ligas de Zr-Nb.
- 7 - O melhor tratamento termomecânico para produzir aumento das propriedades mecânicas na liga é variável com a concentração de Nb. Para concentrações das ligas Zr-Nb em estudo (0,25; 0,5; 1,0; 1,5% peso), o reforço produzido por deformação a frio é maior que o reforço produzido por precipitação, muito embora para ligas com maior concentração (2,5%),é relatado na literatura ser o reforço produzido por envelhecimento preferencial ao de deformação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Promover ensaios mecânicos de tração nas várias condições de tratamento termomecânico, para uma melhor avaliação mecânica.

- Promover estudo de recristalização "in situ", em microscópio eletrônico de transmissão a fim de determinar quais os reais mecanismos que retardam a recristalização pela incorporação de Nb como elemento de liga no Zr.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

- [1] - ASTM, Manual on Zirconium and Hafnium, ASTM STP 639, (1977).
- [2] - Tyzack, C.; Hurst, P.; Slattery, G.F. e colaboradores., Journal of Nuclear Materials, Vol. 66 (1977), pp 163-186.
- [3] - Hardy, D.G.; Wood, J.C. - Zirconium-Niobium Alloys as fuel Cladding for Water Cooled Reactors, IAEA_SM_233/32.
- [4] - Hornbogen, E. , Acta Metall. Vol. 32, nº 5, (1984), pp 615-627.
- [5] - Naborikawa, L.T.M. - Effect of Plastic Deformation on The Internal Friction in Zirconium - Tese submetida à Universitaire Instelling Antwerpen, (1983).
- [6] - Berghezan, A. , Fordeux, A. e Amelinckz, S. , Acta Metallurgica, Vol. 9, (1961), pp. 464.
- [7] - ASTM, Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy. STP 966, (1988).
- [8] - R. Peierls, Proceedings, Physics Society, Vol. 52, (1940), pp. 34.
- [9] - F. R. N. Nabarro, Proceedings, Physics Society, Vol. 58, (1974), pp. 669.
- [10] - R. Von Mises, Z. Angew. Math. Mech, 8, (1928), pp. 161.
- [11] - Bailey, J. E., Journal of Nuclear Materials, Vol. 7, (1962), pp. 300.
- [12] - Baldwin, D. H., Reed-Hill, R.E., Transactions, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Vol. 223, (1965), pp. 248.
- [13] - Jensen, J. A., Backofen, W. A., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, (1972), pp. 773.
- [14] - Akhtar, A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 47, (1973), pp. 169.
- [15] - Howe, L. M., Whitton, J. L., McGurn, J. F., Acta Metallurgica, Vol. 10, (1962), pp. 773.
- [16] - Partridge, E. J., Metallurgical Reviews, Vol 12, Nº 118, (1967), pp. 169.
- [17] - Rapperport, E. J., Acta Metallurgica, Vol. 7, (1959), pp. 254.
- [18] - Northwood, D. O., Lim, D. T., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 18, (1979), pp. 441-467.
- [19] - Salomons, E., Physical Review B, Vol. 43, Nº 7, (1991), pp. 42-44.
- [20] - Burgers, W. G., Physica 1, (1934), pp. 561.
- [21] - Gaunt, P., Christian, J. W., Acta Metallurgica, Vol. 7, (1959), pp. 537.

- [22] - Uy, J. C., Burr, A. A., Trans. Metall. Soc. AIME 224, (1962), pp. 204.
- [23] - Lundin, C. E., Cox, R. H., The Determination of The Equilibrium Phases Diagram, Zirconium-Niobium, GEAP-4089 (Vol. I), Proceedings of the USAEC Symposium on Zirconium Alloy Development - Castlewood, Pleasanton, California, November 12-14, (1962), pp. 9-36.
- [24] - Hehermann, R. F., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, Nº 1, (1972), pp. 201-211.
- [25] - Williams, C. D., Gilbert, R. W., Journal of Nuclear Materials, Vol. 18, (1966), pp. 161.
- [26] - Burke, J. E., Turnbull, D., "Recrystallization and Grain Growth", in Progress in Metal Physics (Chalmers, B., Ed.)3: 220. London: Pergamon Press, Inc., (1952).
- [27] - Padilha, A. F., "Encruamento, Recuperação e Recristalização de Ligas Contendo Dispersão de Precipitados", ISSN 0101-3084, Publicação IPEN 244, (1989).
- [28] - Padilha, A. F., Ambrozio, F., "Técnicas de Análise Microestrutural", Hemus Editora Limitada, (1985).
- [29] - Rittenhouse, P. L., Picklesimer, M. L., Electrochemical Technology, Vol. 4, (1966), pp. 177.
- [30] - Holt, R. A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 59, (1976), pp. 234-242.
- [31] - Desalvo, A., Zignani, F., Journal of Nuclear Materials, Vol. 20, (1966), pp.108-118.
- [32] - Tiwari, G. P., Sharma, B. D., Journal of Nuclear Materials, Vol. 46, (1973), pp. 35-40.
- [33] - Hunt, C. E. L., Niessen, P., Journal of Nuclear Materials, Vol. 38, (1971), pp. 17-25.
- [34] - Perovic, V., Weatherly, G. C., Acta Metallurgica, Vol. 37, Nº 3, (1989), pp. 813-821.
- [35] - Aldridge, S. A., Cheadle, B. A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 42, (1972), pp. 32-42.



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA
MAGNÉTICA $Nd_{16}Fe_{77}B_8$ POR REDUÇÃO-DIFUSÃO
(R/D) CALCIOTÉRMICA**

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. José Octávio Armani Paschoal**

**São Paulo
1992**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA
 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ POR REDUÇÃO-DIFUSÃO (R/D) CALCOTÉRMICA

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. José Octávio Armani Paschoal

SÃO PAULO
1992



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

A meu pai com ternas
lembranças do passado e a
minha mãe com as alegrias
e memórias do presente.

MEMÓRIA

Amar o perdido
deixa confundido
este coração.

Nada pode o olvido
contra o sem sentido
apelo do Não.

As coisas tangíveis
tornam-se insensíveis
à palma da mão.

Mas as coisas findas,
muito mais que lindas,
essas ficarão.

Drummond

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal, pela orientação, pelas sugestões e pelo apoio na execução desta dissertação.

A Edson P. Soares, Hidetoshi Takiishi, Rubens N. Faria, Deives Monzani, Elza Ullrich e Maria Tereza P. de Acevedo, integrantes do grupo de ímãs permanentes da divisão de materiais metálicos, pela prestativa colaboração no processamento dos pós da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Ao MSc. Ricardo M. Leal Neto, pelas sugestões, pelo incentivo e, principalmente, pela compreensão nas horas mais difíceis.

Ao Dr. Hercílio R. Rechenberg, do IFUSP, pelas discussões e pelo auxílio na análise por espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Henrique Kaln, da EPUSP, pela realização da análise de distribuição granulométrica pelo método laser.

Ao MSc. Nilton Morimotu e ao tecnólogo Weliton Matsumura, da EPUSP, pelo empenho na análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.

A Waldyr Ristow, do laboratório de materiais da UFSC, pela execução da análise metalográfica dos domínios magnéticos pelo "efeito Kerr".

Ao Dr. Luís Filipe C. P. de Lima, pela amizade e pelo incentivo sempre constante.

A Dr. Elisabete J. Pessini e ao técnico Olandir V. Correa pela transformação do óxido de neodímio em cloreto pelo processo de cloretação.

A seima Luiza Silva, Luciana R. Guimarães, Luis G. Martinez, Nelson B. de Lima, Magali de Campos, Marco Andreoli, Luís Carlos E. da Silva, Emília M.S. Seo, Vera Lúcia R. Salvador, Luís Nagamine, Eronídes Almeida e Rodolfo Politano, pessoas muito importantes neste processo de crescimento e auto-conhecimento, cada uma com o seu papel, e sem dúvida todas imprescindíveis.

A meus pais Rômulo Guilherme e Maria de Lourdes da G. Guilherme pelo incentivo e pelo apoio constante.

A CNPQ-RHAE pela concessão da bolsa de mestrado imprescindível para a execução deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Cláudio Rodriguez, ex-Superintendente e ao Dr. Spero Penha Morato, atual Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades proporcionadas.

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$
POR REDUÇÃO-DIFUSÃO (R/D) CALCIOTÉRMICA

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

RESUMO

As ligas à base de Nd, Fe e B são empregadas, comercialmente, na fabricação de ímãs permanentes de alto produto energético. No presente trabalho foram estudadas a influência das principais variáveis do processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica para a síntese da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ na forma particulada.

Partindo-se da mistura de óxido de neodímio (Nd_2O_3), de ferro, da liga Fe-B e do agente redutor (cálcio metálico), todos de alta pureza, verificou-se a influência da temperatura, do tempo e das quantidades em excesso de cálcio metálico, óxido de neodímio e da liga Fe-B nas características físicas e químicas do pó final. Adicionalmente, estudou-se uma rota alternativa, partindo-se do cloreto de neodímio (NdCl_3), ao invés do Nd_2O_3 .

Os pós da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ tratados em diferentes condições foram caracterizados segundo: grau de pureza, identificação de fases (qualitativa e quantitativamente), rendimento do processo, morfologia, distribuição granulométrica e teor de oxigênio.

Os melhores resultados foram obtidos quando a R/D calciotérmica foi tratada a 1100°C por 5 horas com excessos de 80% de cálcio, 20% de Nd_2O_3 e 20% da liga Fe-B, para uma carga de 10g. Com relação às ligas obtidas a partir do neodímio na forma de cloreto, o melhor resultado foi atingido a 950°C por 3 horas com excesso de 50% de Ca e 20% de NdCl_3 .

A STUDY OF PROCESS OF $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ MAGNETIC ALLOY
PREPARATION BY CALCIOTHERMIC REDUCTION-DIFFUSION (R/D)

ENEIDA DA GRAÇA GUILHERME

ABSTRACT

The alloys based on Nd, Fe and B are employed in the manufacturing of high coercivity and maximum energy product permanent magnets. In the present work the preparation of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy powder for high-performance permanent magnets by reduction-diffusion (R/D) process has been investigated.

A mixture comprising neodymium oxide (Nd_2O_3), iron and Fe-B alloy powders as well as a reduction agent (metallic calcium), all of high purity, have been reacted. The effect of variables such as reaction temperature and time, excess content of metallic calcium, neodymium oxide and Fe-B alloy was examined. Supplementary the effect of neodymium trichloride (NdCl_3) reverse side of Nd_2O_3 (raw material) was studied too.

The powders of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy have been characterized by purity, phase identification (qualitative and quantitatively), process yield, morphology, particle size distribution and oxygen content.

Reduction-diffusion treatments at 1100°C for 5 hours with 80% excess content Ca, 20% excess content Nd_2O_3 and 20% excess content Fe-B alloy gave the best results for 10g. And the R/D process employing NdCl_3 at 950°C for 3 hours with 20% excess content NdCl_3 and 50% excess content Ca gave a very good result for 10g too.

SUMÁRIO

	Página
Resumo	i
Abstract	ii
I. INTRODUÇÃO	1
II. ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS	4
II.1. Materiais Magnéticos	4
II.2. Desenvolvimento de ímãs à base de R-Co ₅	8
II.3. Desenvolvimento de ímãs à base de Nd-Fe	10
II.4. Propriedades dos Ímãs de Nd-Fe-B	14
II.4.1. Estrutura Cristalina	14
II.4.2. Propriedades Magnéticas do Composto Nd ₂ Fe ₁₄ B	16
II.4.3. Diagrama de Fase do Sistema Ternário Nd-Fe-B	20
III. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE LIGAS Nd-Fe-B	23
III.1. Processo de Fusão	23
III.2. Processo de Redução - Difusão Calciotérmica	24

III.3.1.	Matérias-Primas	27
III.3.2.	Material do Cadinho	27
III.3.3.	Operação	29
III.3.4.	Qualidade do Pó da Liga	29
III.4.	Considerações Sobre o Agente Redutor	31
III.5.	Objetivo do Presente Estudo	33
IV.	TRABALHO EXPERIMENTAL	34
IV.1.	Matéria-Prima	34
IV.2.	Método Proposto de Obtenção da Liga Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	34
IV.2.1.	Método Alternativo de Obtenção da Liga Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ por R/D Calciotérmica	39
IV.3.	Métodos de Caracterização	41
IV.3.1.	Difratometria de Raios X	41
IV.3.2.	Determinação do Teor de Cálcio	41
IV.3.3.	Microscopia Ótica	42
IV.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
IV.3.5.	Determinação do Tamanho Médio de Partículas e Área de Superfície Específica	43

	Granulométrica de Partículas	43
IV.3.7.	Espectroscopia Mössbauer	44
IV.3.8.	Determinação do Rendimento do Processo de R/D Calciotérmica	47
IV.3.9.	Determinação do Teor de Oxigênio	47
V.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
V.1.	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	48
V.2.	ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ POR R/D CALCIOTÉRMICA	58
V.2.1.	Influência da Temperatura de R/D Calciotérmica	58
V.2.2.	Influência do Tempo de R/D Calciotérmica	61
V.2.3.	Influência da Concentração, em Excesso, de Cálcio Metálico	65
V.2.4.	Influência do Teor, em Excesso, do Óxido de Neodímio	68
V.2.5.	Estudo da Etapa de Remoção do Agente Redutor	71
V.2.6.	Tamanho e Forma das Partículas	73
V.2.7.	Estudo da Etapa de Moagem	76
V.2.8.	Emprego do Cloreto de Neodímio (NdCl ₃)	81
V.2.9.	Tamanho e Forma das Partículas	84

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1-	Curvas Típicas de magnetização 5
Figura 2-	Ciclo de histerese 6
Figura 3-	a) Curva de desmagnetização, b) produto energético em função do campo desmagnetizante 7
Figura 4-	Produto energético máximo e coercividade dos ímãs permanentes 8
Figura 5-	Célula unitária do composto $Nd_2Fe_{14}B$. A razão c/a nesta figura está exagerada para enfatizar a distorção das redes hexagonais do ferro (após Herbst et al.) 14
Figura 6-	Diagrama de bloco das correlações da microestrutura com as propriedades magnéticas e com as etapas de processamento 18
Figura 7-	Corte isotérmico do sistema ternário Nd-Fe-B, a $900^{\circ}C$ para as ligas pobres em neodímio e $700^{\circ}C$ para as ligas ricas em neodímio 20
Figura 8-	Seção vertical do sistema ternário Nd-Fe-B 21
Figura 9-	Fluxograma das etapas de processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por fusão e redução-difusão 28

Figura 11-	Fluxograma do processo de obtenção de ligas Nd-Fe-B por R/D calciotérmica	35
Figura 12-	Equipamento utilizado para a produção da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$	37
Figura 13-	Dispositivo de desintegração do produto obtido por R/D calciotérmica	38
Figura 14-	Representação de uma lorentziana	45
Figura 15-	Espectro Mössbauer da liga $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ obtida por R/D nas condições do experimento 3	46
Figura 16-	Resultado da análise de difração de raios x do pó de Nd_2O_3	49
Figura 17-	Resultado da análise de difração de raios x do pó de Fe	50
Figura 18-	Resultado da análise de difração de raios x do pó da liga Fe-B	51
Figura 19-	Resultado da análise de difração de raios x dos grânulos de Ca	52
Figura 20-	Micrografias a partir do pó de Nd_2O_3	53
Figura 21-	Micrografias a partir do pó de Fe	54
Figura 22-	Micrografias a partir do pó da liga Fe-B	55
Figura 23-	Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do Nd_2O_3	56
Figura 24-	Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do Fe	56

	granulométrica a partir da liga Fe-B	57
Figura 26 a 29-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga ligada importada	60
Figura 30 a 33-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada	63
Figura 34 a 37-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 7, 8, 3 e 9	66
Figura 38 a 41-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada	70
Figura 42-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (MEV)	73
Figura 43-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (estereoscopia)	74
Figura 44-	Micrografias do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (microscopia ótica)	75
Figura 45-	Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga sem moagem	76
Figura 46-	Resultado da análise de distribuição granulométrica dos pós das ligas obtidas após diferentes tempos de moagem	77

Figura 47-	Resultado da análise de distribuição de tamanho médio de partícula por laser em função do tempo de moagem em moinho de bolas com ciclo-hexano	78
Figura 48-	Micrografias de amostras obtidas segundo as condições do experimento 3 após diferentes tempos de moagem (MEV)	80
Figura 49 a 51-	Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada	83
Figura 52-	Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga obtida nas condições do experimento 14 sem moagem	85
Figura 53-	Micrografias do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 (microscopia ótica)	86
Figura 54-	Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 (MEV)	87

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela I-	Comparação entre composição e propriedades de diferentes ímãs permanentes comerciais	13
Tabela II-	Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y e z (em unidades dos parâmetros da rede a=8,81 e c=12,19) para o composto $Nd_2Fe_{14}B$ obtidos pela análise de difratometria de nêutrons à temperatura ambiente	15
Tabela III-	Parâmetros da rede cristalina e densidade dos compostos tipo $R_2Fe_{14}B$	16
Tabela IV-	Propriedades dos compostos $R_2Fe_{14}B$ à temperatura de 4,2K. Os valores da constante de anisotropia magnética (Js) e do campo de anisotropia foram obtidos à temperatura ambiente. Os valores são a média dos valores encontrados na literatura	19
Tabela V-	Energia livre padrão de formação dos óxidos de alguns elementos	25
Tabela VI-	Algumas propriedades dos ímãs $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ produzidos por diferentes técnicas metalúrgicas	26
Tabela VII-	Elementos chave na tecnologia de produção de ímãs permanentes de terras raras	30

	por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento	39
Tabela IX-	Energias livres de formação e pontos de fusão do NdCl_3 , CaCl_2 e Ca	40
Tabela X-	Discriminação das ligas Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica a partir do NdCl_3	41
Tabela XI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir do Nd_2O_3 , Fe, Fe-B e de Ca (ppm)	48
Tabela XII-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Nd_2O_3 comercial e padronizado	49
Tabela XIII-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Fe comercial e padronizado	50
Tabela XIV-	Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x da liga Fe-B comercial e padronizada	51
Tabela XV-	Resultados da análise da área de superfície específica	57
Tabela XVI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (ppm)	59

	intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3, da liga importada e da fase ϕ	59
Tabela XVIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	61
Tabela XIX-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada (ppm)	62
Tabela XX-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3, da liga importada e da fase ϕ	64
Tabela XXI-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	64
Tabela XXII-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3, 9 e da fase ϕ	67
Tabela XXIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	67
Tabela XXIV-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada (ppm)	68

	intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12, da liga importada e da fase ϕ	69
Tabela XXVI-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	71
Tabela XXVII-	Resultados da análise química do cálcio para diferentes tempos de desintegração	72
Tabela XXVIII-	Resultados da análise química de oxigênio em amostras obtidas após desintegração com e sem lixívia ácida	72
Tabela XXIX-	Resultados da análise por energia dispersiva de raios x	74
Tabela XXX-	Comparação entre os valores do tamanho médio de partículas determinados pelo método Fisher e Laser e do teor de oxigênio	78
Tabela XXXI-	Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada (ppm)	81
Tabela XXXII-	Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I ₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 13, 14, da liga importada e da fase ϕ	82
Tabela XXXIII-	Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer	84

I. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos fenômenos eletromagnéticos tem-se verificado o papel significativo e crescente que os materiais magnéticos passaram a exercer em vários ramos da atividade humana.

Assim é, que a grande maioria dos dispositivos que envolvem a conversão de energia elétrica em energia mecânica, e vice-versa, utiliza-se de ímãs. Estes materiais também estão presentes quando o objetivo é o sensoriamento de movimento, sendo os componentes fundamentais de dispositivos de equipamentos que atendem desde setores específicos, como a diagnose médica, até o mundo mais prático e de interesse comercial da automação industrial. O grande avanço tecnológico nestas áreas está intimamente associado ao desenvolvimento de materiais magnéticos, particularmente os ímãs permanentes.

Nos últimos vinte anos, o desenvolvimento destes ímãs caracterizou-se pelo emprego de novos materiais baseados, geralmente, na combinação de elementos da família de terras raras (R) e metais de transição (T). Esta combinação propiciou a obtenção de ímãs cada vez mais poderosos, capazes de trabalhar em ambientes altamente desmagnetizantes sem perda de suas características. Tais propriedades advêm da anisotropia magnetocristalina, posteriormente discutida, bastante intensa naqueles materiais, bem como de um elevado produto energético máximo $(BXH)_{\text{máx}}$ - uma grandeza proporcional à máxima energia magnética por unidade de volume do material. Tal produto chega a ser superior a 20 MGOe^[1], portanto muito maior do que o encontrado nos ímãs tradicionais.

Na procura de compostos R-Fe, de elevadas propriedades magnéticas, foram obtidos pela primeira vez em 1983 ímãs de Nd-Fe-B processados por metalurgia do pó^[2]. Rapidamente, estes magnetos mostraram-se capazes de competir, em várias áreas com os ímãs de Sm-Co, previamente desenvolvidos e até então de melhor desempenho.

A metalurgia do pó é uma das técnicas mais utilizadas na produção dos modernos super-ímãs, pois permite a obtenção de partículas monocristalinas suficientemente pequenas a ponto de que

(monodomínio). Tais partículas podem ser orientadas mais facilmente, sob ação de um campo magnético na direção de mais fácil magnetização do cristal, antes de serem processadas, o que contribui para um aumento da magnetização do produto final. Para que estes magnetos apresentem boa resistência mecânica e que suas propriedades magnéticas não sejam degradadas pela oxidação, utiliza-se a sinterização ou mesmo a aglomeração das partículas com polímeros.

As ligas de terras raras com metais de transição que merecem destaque devido a suas excepcionais propriedades magnéticas são SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e Nd-Fe-B ^[3]. Os ímãs de Sm-Co são especialmente indicados para o trabalho a temperaturas elevadas, pois deixam de ser magnéticos a 1000K, enquanto que os ímãs de Nd-Fe-B perdem suas propriedades a 585K. No entanto, quando a temperatura não for um fator limitante, os magnetos de Nd-Fe-B são preferidos, sobretudo nos casos que envolvem produção em grande escala, como por exemplo na indústria automotiva. A razão disso é que o samário é uma terra rara pouco abundante (ao contrário do neodímio) e o cobalto um material estratégico de alto custo e baixa disponibilidade (ao contrário do ferro). Atualmente, os ímãs sinterizados de Nd-Fe-B, ocupam uma fatia de mais de 14% do mercado mundial de magnetos e prevê-se para daqui dez anos a triplicação deste valor^[4]. Motores de arranque, servomotores e micromotores de corrente contínua, usados na indústria automotiva, em computadores, ou válvulas e bombas de equipamentos médicos, são exemplos das aplicações comerciais destes supermagnetos^[5]. Eles também são os substitutos dos ímãs de ALNICO - ímãs à base de ferro contendo alumínio, níquel e cobalto - de focagem de feixe de elétrons, tubos guias de ondas, mancais magnéticos, alto-falantes, interruptores, geradores e equipamentos audiovisuais^[5].

A título de ilustração do impacto tecnológico advindo da substituição de ímãs permanentes tradicionais pelos novos magnetos de terras raras, convém citar a evolução do projeto de servomotores. Estes equipamentos, a partir da referida substituição, passaram a ser concebidos sob novas configurações, o que resultou em vantagens técnicas inquestionáveis como: maior eficiência por volume unitário; possibilidade de um alto pico de torque; melhora na dissipação de calor; menor constante de tempo eletro-mecânica; linearidade na curva torque-corrente ou torque-

e melhor confiabilidade^[5].

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, sensível a estes avanços, iniciou em 1986, um programa de desenvolvimento de ímãs permanentes, que, associado ao programa de separação de terras raras, visa a produção de magnetos com alto produto energético, com base e insumos totalmente nacionais. É neste contexto que se insere o presente trabalho. A fim de que os objetivos deste estudo sejam melhor compreendidos e situados na produção de ímãs avançados far-se-á primeiramente uma revisão histórica destes magnetos, bem como dos processos de obtenção das ligas de Nd-Fe-B em questão.

II. ÍMAS PERMANENTES À BASE DE TERRAS RARAS

II.1. Materiais Magnéticos

De acordo com o comportamento magnético, os materiais podem ser classificados em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos^[6]. Nos materiais diamagnéticos, a magnetização de saturação (M_s) é oposta ao campo aplicado (H_{apl}), enquanto que, nos materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos, ela se dá no mesmo sentido de H_{apl} . Consequentemente, estes últimos apresentam efeitos magnéticos fracos. Já, os materiais ferro e ferrimagnéticos, são caracterizados pela existência de regiões espontaneamente magnetizadas no seu interior, mesmo sem um campo aplicado. Estas regiões são conhecidas como domínios magnéticos. As direções de magnetização dos vários domínios distribuem-se aleatoriamente de forma que a magnetização total é nula. Esta característica gera fortes efeitos magnéticos quando sujeitos a um H_{apl} .

Na figura 1 pode-se observar a diferença no comportamento magnético destes materiais quando sujeitos à ação de um campo magnético externo. A linha a representa a curva de magnetização dos materiais diamagnéticos, enquanto que a linha b representa o comportamento dos materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos. Os materiais ferro e ferrimagnéticos comportam-se, sob um campo aplicado H_{apl} , como ilustrado na linha c. Para altos valores de H_{apl} , a magnetização torna-se constante e seu valor é definido como magnetização de saturação (M_s). Após a saturação e com o decréscimo de H_{apl} até zero, nota-se que a magnetização decresce lentamente até um valor diferente de zero. Esta grandeza é denominada magnetização remanente (M_r). Desta forma, estes materiais conseguem reter uma certa imantação, mesmo na ausência de um campo externo.

Normalmente, a curva de magnetização é construída a partir da densidade de fluxo (B), e do campo aplicado (H_{apl}). A relação que associa M e B é expressa por:

$$B = H_{apl} + 4\pi M \quad (1)$$

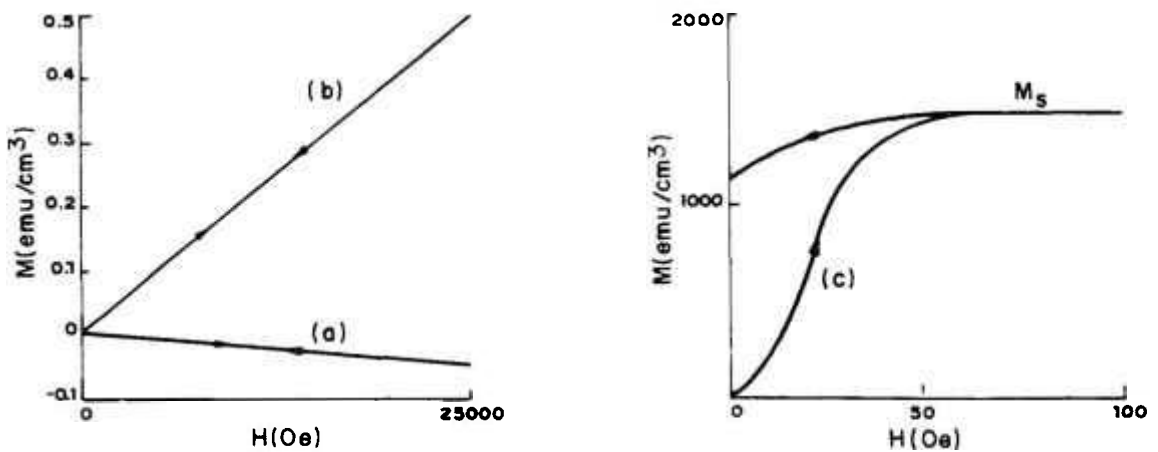


Figura 1- Curvas típicas de magnetização: (a) materiais diamagnéticos, (b) materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos, e (c) materiais ferro e ferrimagnéticos^[6].

A figura 2 mostra um exemplo típico da curva de magnetização para um material ferro ou ferrimagnético. Com o aumento do campo aplicado atinge-se o ponto de saturação (B_s). Em seguida, ao se reduzir H_{apl} a zero, nota-se que a densidade de fluxo (B) segue a curva 2 até o ponto B_r , denominado densidade residual ou remanência.

Para se reduzir B a zero é necessário aplicar um campo negativo, denominado de campo coercivo ($-H_c$). Com o aumento do campo (curva 2), atinge-se a densidade de saturação ($-B_s$), com a polaridade oposta. A redução do campo novamente a zero deixa uma magnetização residual ou densidade de fluxo residual ($-B_r$) e para reduzir B a zero deve-se aplicar um campo coercivo $+H_c$ (curva 3). Aumentando-se o campo ainda mais, o material fica novamente saturado, com a polaridade original (curva 3), completando, assim, o ciclo denominado histerese magnética.

Os ímãs permanentes pertencem ao grupo dos materiais magneticamente duros, ou seja, necessitam de altos campos externos para atingir a saturação. Uma vez saturados, devem suportar a ação de campos magnéticos reversos, ou seja, devem resistir à desmagnetização. Assim, é de particular interesse a seção do

como curva de desmagnetização, conforme pode ser visto na figura 3. As principais propriedades magnéticas que caracterizam estes materiais encontram-se neste quadrante.

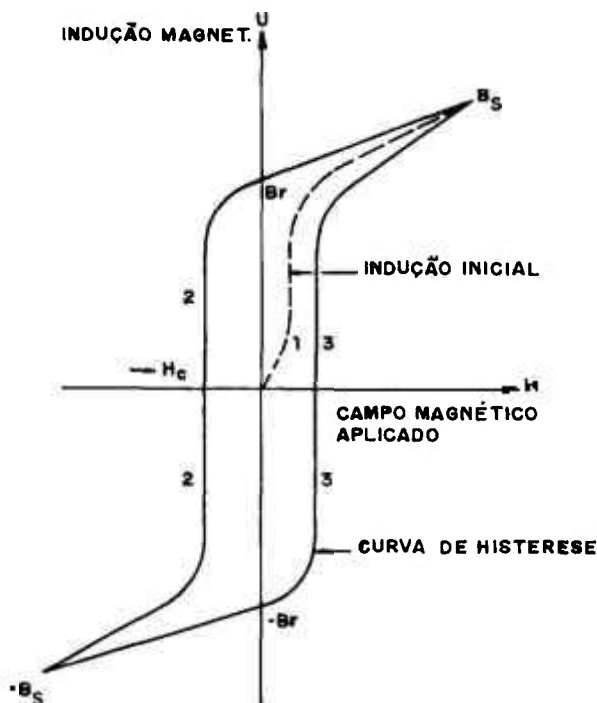


Figura 2- Ciclo de histerese^[6].

As intersecções da curva com o eixo B e com o eixo H_{apl} determinam, respectivamente, a densidade de fluxo residual máxima possível (B_r), ou a remanência do material, e o campo coercivo máximo ou coercividade (H_c). Geralmente, é desejável que os materiais utilizados para magnetos permanentes tenham não só uma elevada remanência, mas também uma alta coercividade, pois isto dificulta, a desmagnetização do ímã na presença de intensos campos externos.

O produto energético máximo, $(BXH)_{m\acute{a}x}$ é também outra propriedade magnética importante, pois está diretamente relacionado com o bom desempenho de um magneto permanente. Esta grandeza é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para se criar um determinado campo magnético numa certa região do espaço. Portanto, quanto maior for o valor de

(BXH)_{máx} é representado pelo ponto P, e é proporcional à área do retângulo sombreado. Na figura 3b pode-se observar o produto energético como função do campo reverso. A melhor condição corresponde, justamente, ao (BXH)_{máx}' associado ao ponto P da figura 3a.

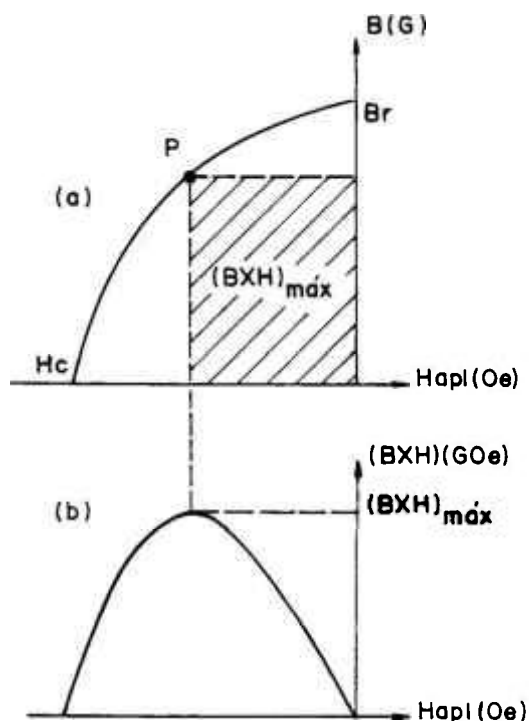


Figura 3- a) Curva de desmagnetização e b) produto de energia em função do campo desmagnetizante^[6].

O desenvolvimento dos ímãs permanentes à base de terras raras (R) e metais de transição (T), em particular as ligas de SmCo_5 , na década de setenta^[5], e de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, na década de oitenta^[2], contribuiu para o aumento do valor de $(\text{BXH})_{\text{máx}}$ em relação aos melhores ímãs à base de alumínio-níquel-cobalto, mais conhecidos como ALNICO^[6], como apresentado na figura 4. Consequentemente, estes novos super-ímãs assumem grande significado, onde a redução do peso e do volume é necessária, como é o caso dos supercomputadores e dos veículos aeroespaciais. Na figura 4a e 4b pode-se observar o desenvolvimento do $(\text{BXH})_{\text{máx}}$ e do campo coercivo dos ímãs produzidos desde o início do século XX até

os dias de hoje com a nova geração de superímãs de terras raras^[5].

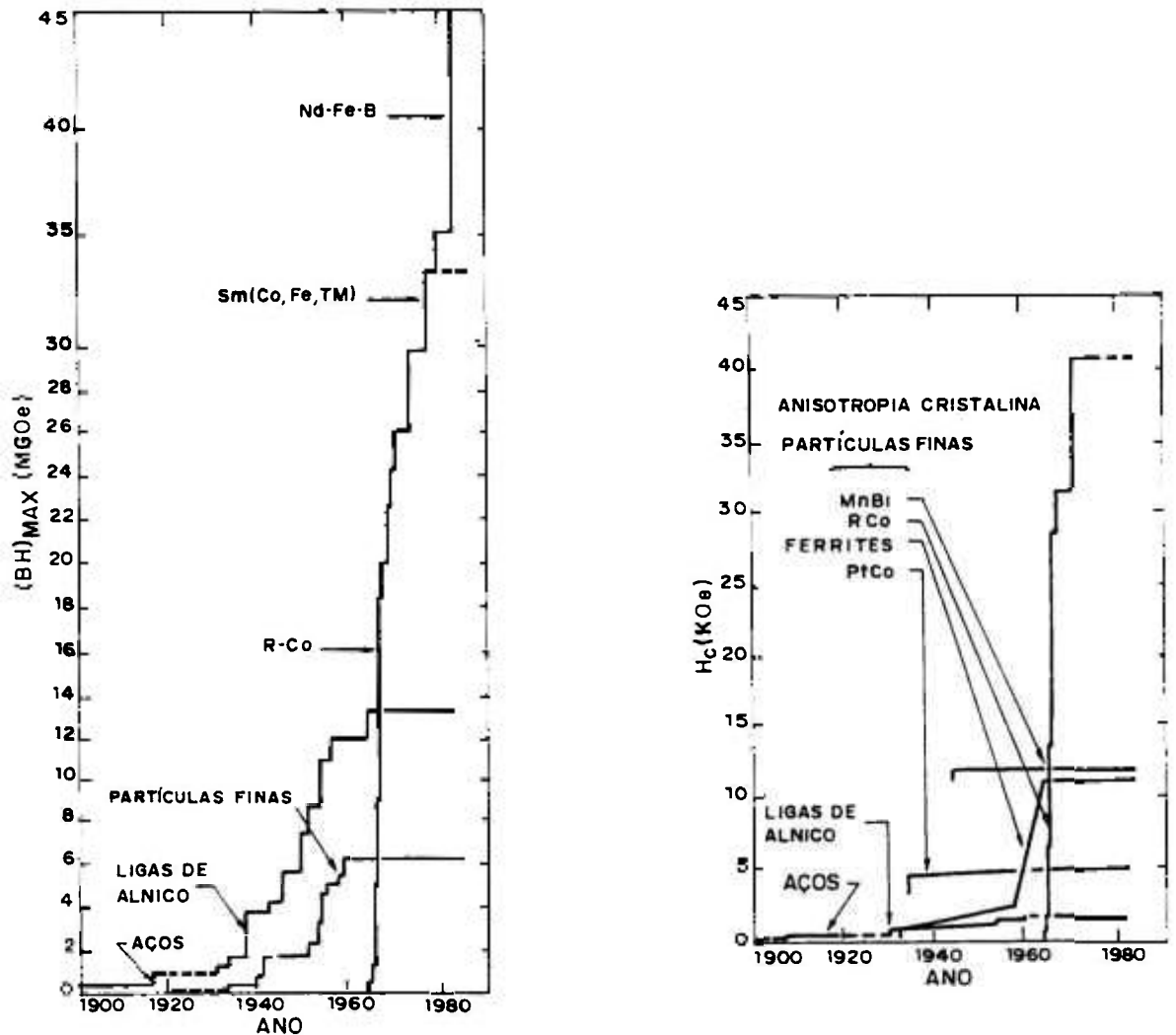


Figura 4- Produto energético máximo e coercividade dos ímãs permanentes^[5].

II.2. Desenvolvimento de ímãs à Base de R-Co₅

Após o desenvolvimento bem sucedido dos ímãs permanentes à base de alumínio-níquel-cobalto com produtos energéticos superiores a 13MGOe^[6,7], na década de sessenta, constatou-se que

os novos materiais utilizados para a obtenção de ímãs permanentes deveriam possuir uma elevada anisotropia cristalina, ao invés de uma anisotropia de forma, como é o caso dos ALNICOS. A alta anisotropia cristalina impede a reversão magnética dos domínios e, conseqüentemente, proporciona uma maior coercividade (H_c). Isto motivou a pesquisa, por volta da década de sessenta, de materiais que apresentassem fases cristalinas anisotrópicas, preferencialmente, hexagonais ou tetragonais, e que combinassem a alta magnetização de saturação, com a alta anisotropia magnetocristalina^[8]. Os fatores que determinaram a escolha de compostos intermetálicos, à base de terras raras e metais de transição (R-T) foram:

- a). a maioria dos elementos de terras raras possui ordenação magnética e elevados momentos magnéticos a baixas temperaturas^[9];
- b). a grande diferença entre os raios atômicos dos elementos de terras raras e dos metais de transição ($M = \text{Mn, Fe, Co e Ni}$), aumenta a tendência de formação de compostos intermetálicos^[10];
- c). a maioria destes compostos intermetálicos exhibe o ordenamento magnético devido ao acoplamento da terra rara (4f) com o metal de transição (3d)^[11].

Após vários estudos^[12], observou-se que quase todas as terras raras formavam compostos intermetálicos do tipo R_2T_{17} , RT_5 e R_2T_7 , além de várias fases metaestáveis. A utilização destes novos compostos para a fabricação de ímãs permanentes se deve ao fato de possuírem uma elevada saturação magnética, uma alta temperatura de Curie (T_c), e uma altíssima anisotropia magnetocristalina^[6]. Porém, apenas alguns compostos do tipo RCO_5 , com $R = \text{Y, Ce, Pr, Nd ou Sm}$ ^[13], apresentaram boas propriedades magnéticas para ímãs permanentes. Dentre as várias possibilidades do tipo $R-Co_5$, somente o composto $SmCo_5$, apresentou ótimas propriedades magnéticas, quando medidas em um pó constituído de partículas finas^[11], ou em um ímã permanente maciço, preparado pelos processos de metalurgia do pó^[12-16]. Desde os primeiros avanços com esta nova classe de materiais, os compostos R-Co, e

mais recentemente, os do tipo R-Fe, tem a produção comercial e o futuro desenvolvimento de super-ímãs.

II.3. Desenvolvimento de Ímãs à Base de Nd-Fe

Históricamente, o desenvolvimento de magnetos permanentes do tipo R-Fe foi um pouco retardado, uma vez que:

- a). o Fe forma menos compostos intermetálicos com as terras raras do que Co;
- b). os compostos estáveis do tipo R-Fe₅, a exemplo do R-Co₅ não são formados;
- c). os compostos estáveis, como os do tipo R₂Fe₁₇, apresentam uma baixa temperatura de Curie e, geralmente, uma anisotropia cristalina planar. O composto Nd₂Fe₁₇, por exemplo, apresenta uma Tc da ordem de 60°C^[17].

Entretanto, no início da década de 70, observou-se que alguns compostos cúbicos, do tipo R-Fe₂, mais conhecidos como fases de Laves, apresentavam anisotropia magnetocristalina similar aos da série R-Co₅^[18].

O primeiro sucesso no desenvolvimento da coercividade dos compostos R-Fe₂ foi alcançado pelo tratamento de recozimento de ligas amorfas de TbFe₂ preparadas por "melt-spinning". Clark^[19] e colaboradores^[20] obtiveram coercividades acima de 240kA/m (3KOe), pelo tratamento de recozimento, que produzia grãos finos e, conseqüentemente, uma microestrutura de monodomínios. Porém, os ímãs permanentes constituídos de terras raras pesadas, como é o caso do Tb, são comercialmente inviáveis, devido ao seu alto preço. Adicionalmente, as terras raras leves apresentam um acoplamento paralelo entre R e Fe, o que acarreta altos valores de saturação magnética, enquanto que as terras raras pesadas apresentam um acoplamento antiferromagnético, gerando assim baixas saturações magnéticas.

Entretanto, as terras raras leves, (La, Ce, Pr e Nd), além de formarem poucos compostos intermetálicos, também apresentavam

binárias R-Fe não eram promissoras para a fabricação de magnetos permanentes. Porém, algumas modificações foram feitas a fim de que o desenvolvimento de ímãs do tipo R-Fe fosse possível. Elas foram:

- a). o estudo de fases metaestáveis e de fases que não estão em equilíbrio, ao invés de se limitar às fases em equilíbrio;
- b). o estudo de sistemas ternários e quaternários para fases estáveis termodinamicamente.

Vários pesquisadores^[2,21-24] adotaram estas duas linhas de trabalho, e na maioria das pesquisas utilizou-se a técnica de "melt-spinning" para a obtenção de ligas amorfas.

Croat et al.^[25-29] publicaram vários trabalhos sobre as propriedades das ligas $R_{0,4}Fe_{0,6}$, sendo R=Nd e Pr, obtidas por solidificação rápida. A coercividade à temperatura ambiente foi estudada como função da velocidade do disco, no aparato de "melt-spinning". Observou-se que a coercividade era máxima quando a velocidade do disco encontrava-se entre 5 e 15m/s. A microestrutura obtida, a partir de uma taxa resfriamento ótima, foi parcialmente amorfa e cristalina, mas a composição e a estrutura da fase magnética dura não puderam ser precisamente determinadas.

Durante o mesmo período, Koon e Das^[30] reportaram que as ligas Fe-B, contendo quantidades moderadas de terras raras, poderiam ser preparadas por "melt-spinning", se pequenas quantidades de La fossem adicionadas, para impedir a formação de intermetálicos do tipo R-Fe, durante o resfriamento. O recozimento de ligas amorfas $(Fe_{0,82}B_{0,18})_{0,9}Tb_{0,05}La_{0,05}$ a 920K resultou em coercividades de aproximadamente 9KOe e uma T_c de 500K. Entretanto, as baixas remanências e as pobres características de desmagnetização reduziram o interesse desta liga, como um material de bom desempenho para ímãs permanentes. As análises por difratometria de raios x permitiram associar uma ótima coercividade à mistura de finos grãos das fases estáveis R_6Fe_{23} e Fe_3B ^[31].

Mais recentemente, a pesquisa de novos compostos no sistema R-Fe, baseou-se no estudo de fases estáveis formadas nos sistemas

apontaram para importantes estudos de inúmeros sistemas do tipo R-T-B ^[33]. A descoberta destes novos compostos ternários estáveis sugeriu a possibilidade de sua utilização como ímãs permanentes. Durante o ano de 1983 efetuou-se um intenso estudo destas ligas. Koon e Das ^[21], Becker ^[22] e Hadjipanayis et al. ^[23] apresentaram resultados sobre ligas R-Fe-B, obtidas por "melt-spinning", os quais mostravam que a microestrutura está intimamente ligada com a obtenção de boas propriedades magnéticas. Estas ligas eram constituídas de grãos finos e a fase magnética dura apresentava uma estrutura tetragonal, com uma composição similar à reportada pelos pesquisadores russos ^[33]. Grande parte dos pesquisadores desta época acreditavam, que esta fase era estável e poderia ser melhor produzida por métodos convencionais de fusão, do que pelo processo de "melt-spinning". Este fato foi confirmado por Stadelmaier ^[32], que produziu compostos ternários R-Fe-B, com R=Nd, Pr, La, etc, por fusão a arco. As fases magnéticas ternárias de estrutura cristalina tetragonal e elevada anisotropia magnetocristalina também foram encontradas nas ligas obtidas por este processo.

Pesquisadores da "General Motors" (GM), nos EUA, chegaram independentemente a resultados similares aos anteriormente citados. Croat ^[24] obteve, à temperatura ambiente, valores de produtos energéticos (BXH)_{máx} superiores a 110kJ/m³ (14MGOe), em ligas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B, por "melt-spinning". A microestrutura, responsável pelos excelentes resultados de coercividade era constituída de partículas esféricas do composto tetragonal em equilíbrio. Em contradição aos outros grupos, Croat anunciou que esta fase deveria ser produzida, preferencialmente, por "melt-spinning", pois assim a coercividade seria controlada pela microestrutura de grãos finos de monodomínios.

Durante o ano de 1983, a "Sumitomo Special Metals" do Japão anunciou que iria iniciar a produção de ímãs de Nd-Fe-B por metalurgia do pó.

Sagawa et al. ^[2] reportaram os resultados obtidos com os sistemas ternários de terras raras leves, Fe e B, particularmente, a liga ternária de composição 12%at. Nd, 6%at. B e 82%at. Fe, de estequiometria muito próxima à sugerida pelos pesquisadores russos ^[33], que apresentou excelentes propriedades magnéticas para a utilização como ímãs permanentes. Esta liga possui uma estrutura

Ligas com a composição de 15%at.Nd, 8%at.B e 77%at.Fe produzidas pelo processo convencional de metalurgia do pó, apresentaram valores de $(BH)_{\text{máx}}$ superiores a 279kJ/m^3 (35MGOe)^[2].

Na tabela I são apresentadas algumas propriedades magnéticas de diferentes ímãs permanentes. Constata-se que, apesar das excelentes propriedades magnéticas do ímã RES 270 (Nd-Fe-B), este apresenta uma baixa temperatura de Curie, se comparado com o ímã RES 190 (SmCo_5). Assim um dos maiores desafios tecnológicos é aumentar a temperatura de Curie dos magnetos de Nd-Fe-B, o que somente pode ser conseguido pela substituição química. Matsuura et al.^[34] mostraram que a substituição parcial do Fe por Co acarreta um aumento significativo na temperatura de Curie. Tem sido observado também que a substituição de Nd por Dy ocasiona uma elevação do campo coercivo intrínscico (H_c). Isto sugere que, a nova geração de super-ímãs deverá ser do tipo R-Fe-B-M, sendo que R representa Nd e outras terras raras e, M outros metais de transição.

Tabela I- Comparação entre composição e propriedades de diferentes ímãs permanentes comerciais^[35].

COMPOSIÇÃO DO MATERIAL	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RES 270)	SmCo_5 (RES 190)	SrFeO_{19} (FXD 380)
Br (T)	1,1	0,89	0,39
$(BH)_{\text{máx}}$ (KJ/m^3)	215	154	28,2
J_Hc (KA/m)	1000	1100	275
Permeabilidade de recuo	1,05	1,05	1,1
Ponto de Curie ($^{\circ}\text{C}$)	310	720	450
Máxima temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)	120	250	350
Densidade ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	7,4	8,3	4,75

Os ímãs de Nd-Fe-B apresentam pelo menos uma fase magnética dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)^[2], além da presença de outras fases não magnéticas, tais como a fase $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_{4,4}\text{B}$ e a fase rica em neodímio^[36]. Nos itens seguintes serão apresentadas algumas características do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, para uma melhor compreensão das propriedades destes magnetos.

II.4.1. Estrutura Cristalina

Um dos primeiros estudos detalhando a estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi realizado por Herbst et al.^[37], utilizando difração de nêutrons, em amostras na forma de pó. Investigações posteriores, realizadas por Givord et al.^[38] e Shoemaker et al.^[39], utilizando difração de raios x em amostras monocristalinas, confirmaram os resultados obtidos anteriormente por Herbst.

A estrutura cristalina deste composto é tetragonal, com 68 átomos por célula unitária e pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$. As posições ocupadas pelos átomos nesta estrutura complexa podem ser vistas na figura 5.

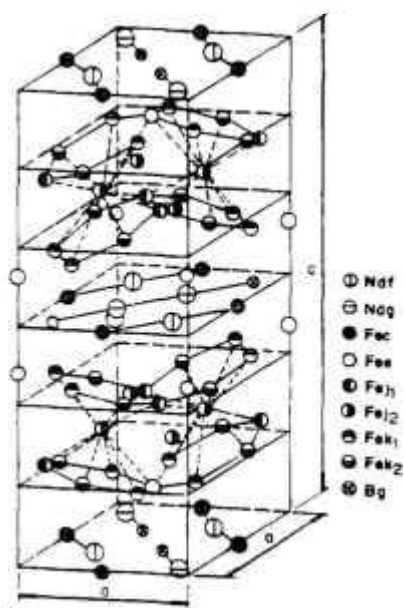


Figura 5- Célula unitária do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A razão c/a nesta figura está exagerada para enfatizar a distorção das redes hexagonais do ferro (após Herbst et al.^[40]).

apresenta seis sítios cristalográficos distintos para o Fe, dois sítios diferentes para o Nd e um único sítio para o B.

Esta estrutura é caracterizada pela distribuição de cada elemento em camadas distintas. Existem camadas de Fe em que quase todos os átomos estão concentrados, com exceção dos sítios 4c, que se encontram nas camadas de Nd-B. As camadas de Fe possuem uma estrutura semelhante à fase sigma do sistema Fe-Cr e, por esta razão, também são denotadas de camadas σ -Fe. As camadas de Nd, nas quais também estão presentes os átomos de B, são separadas pelas camadas de σ -Fe.

Tabela II- Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y e z (em unidades dos parâmetros da rede $a=8,81\text{\AA}$ e $c=12,19\text{\AA}$) para o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos pela análise de difratometria de nêutrons à temperatura ambiente^[37].

Átomo	Sítio	Ocupação	x	y	z
Nd	f	4	0,266	0,266	0,000
Nd	g	4	0,139	-0,139	0,000
Fe	k_1	16	0,224	0,568	0,128
Fe	k_2	16	0,039	0,359	0,176
Fe	j_1	8	0,097	0,097	0,205
Fe	j_2	8	0,318	0,318	0,247
Fe	e	4	0,500	0,500	0,113
Fe	c	4	0,000	0,500	0,000
B	g	4	0,368	-0,368	0,000

Na tabela III apresenta-se os valores dos parâmetros da rede (a e c) e da densidade de alguns compostos do tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

compostos tipo $R_2Fe_{14}B^{[41]}$.

R	a (Å)	c (Å)	ρ (g/cm ³)
Y	8,77	12,04	6,98
La	8,82	12,34	7,39
Ce	8,76	12,11	7,78
Pr	8,80	12,23	7,45
Nd	8,81	12,20	7,59
Sm	8,80	12,15	7,76
Gd	8,79	12,09	7,88
Tb	8,77	12,05	7,92
Dy	8,76	12,01	8,05
Ho	8,75	11,99	8,09
Er	8,73	11,95	8,23
Tm	8,74	11,95	8,20
Lu	8,70	11,85	8,41

II.4.2. Propriedades Magnéticas do Composto $Nd_2Fe_{14}B$

As propriedades magnéticas dos ímãs de Nd-Fe-B são fortemente influenciadas pelas propriedades físicas intrínsecas, as quais independem da microestrutura, como é o caso da magnetização de saturação (M_s) e da temperatura de Curie (T_c), e pelas propriedades extrínsecas, as quais são diretamente influenciadas pela microestrutura, como é o caso da coercividade intrínseca (H_c), da remanescência (B_r), do produto energético $(BXH)_{máx}$ entre outras.

Os valores elevados de H_c e de $(BXH)_{máx}$ dos materiais magnéticos duros estão intimamente relacionados com composição química e com as condições de processamento do magneto.

A magnetização de saturação (M_s), por ser uma propriedade intrínseca do material, é função da fração volumétrica das fases magnéticas presentes. Nos ímãs de Nd-Fe-B, a única fase magnética dura é a $Nd_2Fe_{14}B$ (ϕ), com $M_s = 1,62T$ [42].

A magnetização remanente (M_r) depende tanto do M_s como do grau de orientação das partículas com relação ao eixo de fácil

magnetização. A capacidade de orientação depende do tamanho de partícula, que garante sua monocristalinidade, e do campo magnético aplicado nesta orientação.

O campo H_k , que corresponde ao valor onde a magnetização cai aproximadamente 90% de M_r , deve ser mais próximo possível de H_c , mas será menor, dependendo da existência de regiões mais facilmente desmagnetizadas que outras.

O campo coercivo intrínseco (H_c) depende em uma primeira instância do campo de anisotropia magnetocristalina (H_a), o qual é uma propriedade intrínseca da fase magnética $R_2Fe_{14}B$, cujo H_a é de $7MA/m$ ^[42]. Entretanto, o campo H_a determina apenas a potencialidade do material quanto à coercividade. O campo coercivo (H_c) é a propriedade que mais depende da microestrutura e do processamento. Portanto, o controle do tempo de moagem, tamanho de partículas, tempo e temperatura de sinterização, tratamentos térmicos, teores de oxigênio, neodímio e boro, bem como a presença de outras fases magnéticas são importantes para a obtenção de magnetos com alta coercividade.

O produto energético $(BXM)_{máx}$ é, portanto, uma consequência imediata do controle das propriedades anteriormente descritas, e nestes magnetos situa-se na faixa de 30 a 50MGOe^[6].

Por isso, para se atingir uma alta performance é necessário, primeiramente, conhecer a correlação existente entre as etapas de processamento dos ímãs com a microestrutura final e as propriedades magnéticas resultantes^[43]. A figura 6 ilustra de uma forma didática estas correlações.

Na tabela IV encontram-se os valores da saturação magnética (M_s), do campo de anisotropia (H_a), da constante de anisotropia (K_1) e da temperatura de Curie (T_c) dos compostos $R_2Fe_{14}B$. Os valores de M_s foram obtidos a partir de medidas feitas em monocristais a baixas temperaturas (4,2K). No caso dos compostos $La_2Fe_{14}B$ e $Lu_2Fe_{14}B$, os valores foram obtidos a partir de partículas alinhadas em altos campos magnéticos.

Por meio dos valores de M_s apresentados na tabela IV é possível entender como se estabelece o acoplamento Fe e R. A magnetização de saturação nestes compostos sofre uma contribuição devido à existência de duas subredes distintas, a subrede do Fe e a subrede da terra rara. Atribui-se o valor de magnetização do composto $Y_2Fe_{14}B$ à contribuição proveniente da subrede do Fe, uma

valor de $M_s = 30,7 \mu_B/\text{f.u.}$ obtém-se, para os compostos $R_2Fe_{14}B$, onde R é um terra rara magnética, a contribuição para a magnetização devido à subrede da terra rara (M_R). A partir do sinal de M_R pode-se concluir que o acoplamento dos momentos de R e de Fe nos compostos $R_2Fe_{14}B$ é o mesmo dos compostos binários R-Fe^[44]. Para compostos, onde R é uma terra rara leve ($J=L-S$, R=Pr, Nd, Sm), o acoplamento é ferromagnético, ou seja, o momento total da terra rara (μ_T) acopla-se paralelamente ao momento do Fe. Em compostos, onde R é uma terra rara pesada ($J=L+S$, R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), o acoplamento é antiferromagnético, isto é, o momento R acopla-se antiparalelamente ao momento do Fe. Estes resultados foram confirmados através de experimentos com difração de nêutrons^[37, 45, 46, 47].

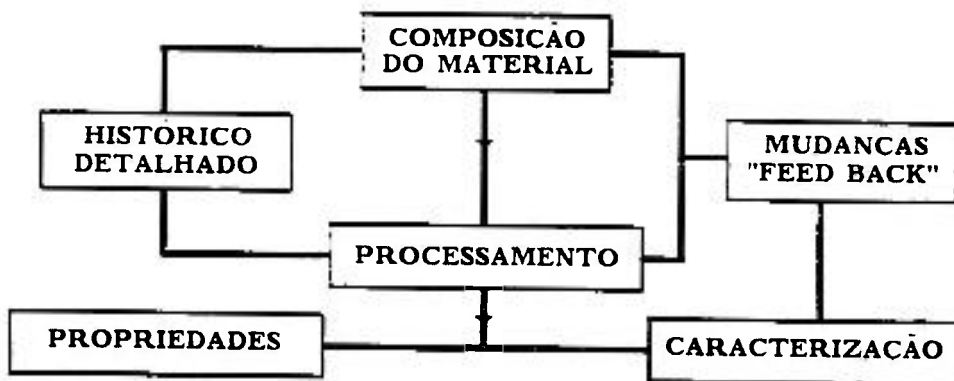


Figura 6- Diagrama de bloco das correlações da microestrutura com as propriedades magnéticas e com as etapas de processamento^[43].

A temperatura de Curie (T_c) está intimamente ligada à interação de troca entre os átomos de Fe, os átomos de R e os átomos de Fe e R. A interação Fe-Fe domina e determina T_c . A princípio, essa contribuição é a mesma para todos os compostos $R_2Fe_{14}B$. Estes dois argumentos explicam o fato de não haver uma grande variação nos valores de T_c ao longo da série. O composto $Gd_2Fe_{14}B$ apresenta o maior valor de T_c entre os compostos tipo $R_2Fe_{14}B$.

A direção de fácil magnetização, a temperatura ambiente, é o eixo c da estrutura tetragonal, para todos os compostos tipo $R_2Fe_{14}B$, com exceção dos compostos, onde R= Sm, Er e Tm. Nestes casos os momentos estão no plano basal.

Tabela IV- Propriedades magnéticas dos compostos $R_2Fe_{14}B$ à temperatura de 4,2K. Os valores da constante de anisotropia (K_1), da polarização magnética (J_s) e do campo de anisotropia foram obtidos à temperatura ambiente. Os valores listados são a média dos valores encontrados na literatura^[36].

$R_2Fe_{14}B$	T_c (K)	M_s (m_B /f.u.)	J_s (T)	K_1 (MJ/m ³)	Ha (MA/m)	M_R (m_B /R)
Y	571	30,7	1,36	1,06	1,5	0
La	516	30,6	1,38	----	---	0
Ce	533	29,4	1,16	1,70	2,9	0
Pr	565	37,6	1,41	5,60	7,9	3,4
Nd	588	37,6	1,59	5,00	7,2	3,4
Sm	618	33,3	1,49	-12	----	1,3
Gd	660	17,9	0,84	0,67	1,6	-6,4
Tb	629	13,2	0,62	5,90	19,0	-8,7
Dy	593	11,3	0,67	4,50	13,4	-9,7
Ho	574	11,2	0,85	2,50	5,9	-9,7
Er	557	12,7	0,95	-0,03	----	-9,1
Tm	540	18,4	1,10	-0,03	----	-6,1
Lu	539	28,4	1,17	---	----	0

Na tabela IV, pode-se também observar que os valores do campo de anisotropia (Ha), que é o campo necessário para desviarmos a magnetização de uma direção de fácil para uma direção de difícil magnetização, são grandes para toda a série $R_2Fe_{14}B$. Entretanto, nos compostos onde R não é magnético (Y), ou tem anisotropia nula (Gd), os valores de Ha são menores. Isto, indica que grande parte da anisotropia presente nestes compostos provém da terra rara.

No sistema ternário Nd-Fe-B forma-se pelo menos uma fase magnética dura, de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, também conhecida por fase ϕ na literatura técnica^[48,49,50]. Contudo, tem sido verificado que a liga de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ apresenta um melhor desempenho como ímã permanente^[2]. Esta é uma liga trifásica, constituída, predominantemente, da fase ϕ , além de uma fase rica em neodímio^[51] e outra rica em boro, cuja composição é $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, também conhecida por fase η ^[52]. Na figura 7 apresenta-se uma seção isotérmica do sistema ternário Nd-Fe-B a 700°C ^[36], onde estão representadas as fases ϕ e η . A fase rica em neodímio, em face da dificuldade de caracterizá-la, está representada nesta figura como neodímio puro, embora haja uma grande controvérsia a respeito da sua composição química^[51]. Pode-se notar, na figura 7, que a liga de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ se situa dentro do campo trifásico, porém muito próximo da composição da fase ϕ , o que significa que a liga é predominantemente formada por esta fase. As outras fases (η e Nd), com pequena fração volumétrica (5-10%), se situam nos contornos dos grãos da fase ϕ . A fase η , por ser paramagnética, produz campos parasitas desmagnetizantes que podem facilitar a nucleação de domínios reversos ou deslocamento de paredes de domínios nos grãos vizinhos de ϕ , ocasionando uma redução na coercividade do ímã.

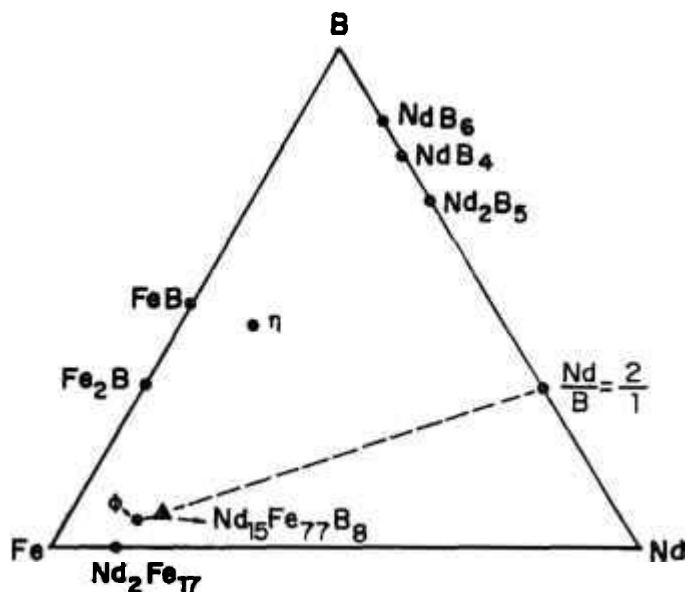


Figura 7- Corte isotérmico do sistema ternário Nd-Fe-B^[36], a 900°C para ligas pobres em neodímio e a 700°C para as ligas ricas em neodímio.

de grãos de ϕ atua beneficemente, aumentando a coercividade do ímã. Esta fase, não magnética, age como uma barreira impedindo a nucleação de domínios reversos no grão de ϕ vizinho.

Um outro corte do diagrama ternário Nd-Fe-B também é mostrado na figura 8, onde a relação Nd/B é constante e igual a 2. Este corte está representado na figura 7 pela linha tracejada. Na figura 8 pode-se observar que a fase ϕ é formada a partir da reação peritética $Fe + L \rightarrow \phi$. Como esta reação é muito lenta, frequentemente não se completa, o que resulta na presença de Fe livre na liga.

Segundo Sagawa et al.^[2], este problema pode ser evitado, trabalhando-se com a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, indicada pela seta B na figura 8. É importante observar que a composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ não está contida na seção vertical desta figura, uma vez que, a razão Nd/B não é 2:1. Porém, esta seção pode ser utilizada para ilustrar a sequência de solidificação desta liga. Neste caso, a fase ϕ , primeira a se cristalizar, é formada apenas a partir do líquido, $L \rightarrow \phi$, e não via reação peritética, como observado anteriormente. A solidificação prossegue, durante o resfriamento, com a ocorrência da reação $L \rightarrow \phi + \eta$, e, posteriormente, $L \rightarrow \phi + \eta + Nd$ (eutético trifásico) a $650^\circ C$. Abaixo desta temperatura existem apenas as fases sólidas ϕ , η e Nd.

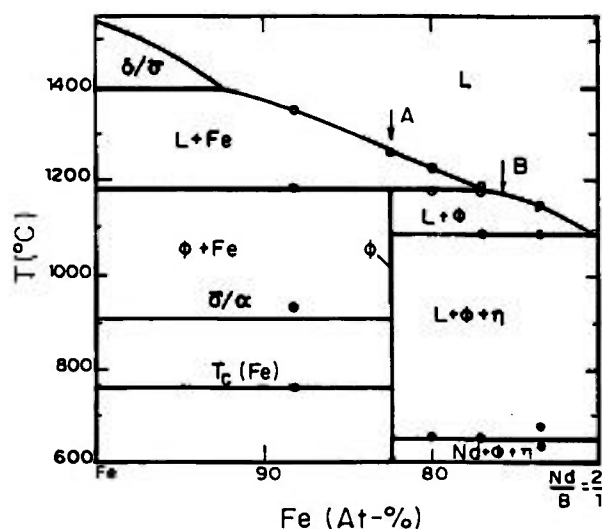


Figura 8- Seção Vertical do Sistema Ternário Nd-Fe-B [50].

suas ligas, associada à forte dependência das propriedades magnéticas com a composição química, impõe um controle efetivo de contaminação durante as etapas de processamento. Em particular, a oxidação dos componentes de terras raras por oxigênio e por água deve ser minimizada, pois acarreta um desvio na concentração de neodímio em relação aos demais componentes. A alta volatilização do neodímio, que pode ocorrer durante o processamento, também contribui para alterar esta relação. Consequentemente, há um deslocamento da composição da liga, para o lado rico em ferro do diagrama de fases, mostrado na figura 7 ^[53], favorecendo a ocorrência de Fe livre na liga obtida. A presença de Fe- α , sendo uma fase de baixo campo coercivo, agirá como um centro de nucleação de domínios reversos da fase ϕ , reduzindo assim, o campo coercivo do ímã.

III. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE LIGAS Nd-Fe-B

Os processos de obtenção da liga ternária Nd-Fe-B são, em muitos aspectos, similares aos da liga binária SmCo_5 . Dentre os vários processos metalúrgicos de obtenção de ligas, os mais utilizados são: i. processo de fusão, também conhecido por processo convencional e ii. processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica. A seguir são apresentados alguns comentários sobre esses dois processos.

III.1. Processo de Fusão

O processo de fusão é o mais utilizado para a obtenção de ligas magnéticas Nd-Fe-B, por propiciar um maior controle do teor de oxigênio durante as etapas de fabricação. Este processo consiste, em uma primeira etapa, na fusão do Fe e B em cadinhos de alumina, numa atmosfera de argônio purificado. A massa reagida é desgaseificada sob vácuo e, somente então, o neodímio é adicionado à liga em uma temperatura ligeiramente maior que a temperatura líquida do sistema Fe-B^[53]. O material bruto de fusão é resfriado rapidamente, objetivando-se minimizar a contaminação por oxigênio e a ocorrência de Fe- γ livre durante a solidificação da liga.

As temperaturas de fusão são geralmente altas, e situam-se na faixa de 1200 a 1300°C. Nessas condições, os metais de terras raras reagem fortemente com a maioria dos componentes da atmosfera (O_2 , N_2 , CO_2 , CO, H_2O), bem como, com o material do próprio cadinho^[54]. Portanto, a fusão destas ligas requer condições tais que evitem reações paralelas, que, seletivamente, reduzam o teor de neodímio metálico. A fusão pode ser realizada em forno a arco ou de indução^[53].

Após a etapa de solidificação, e antes da moagem, a liga é submetida a um tratamento térmico de homogeneização, devido à citada tendência de formação de austenita (Fe- γ) e de ferrita no ímã. Esse tratamento normalmente é feito abaixo de 1180°C,

temperatura máxima da curva monovariante $L + \gamma \rightarrow \psi$, lembrando que esta transição de fases depende da composição da liga. Geralmente, a homogeneização é feita na faixa de 850 a 900°C por aproximadamente uma semana^[55].

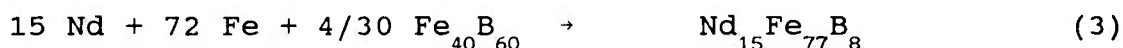
Os métodos de fusão por indução e a arco têm a vantagem de possibilitar a produção da liga em maiores escalas, além de propiciar uma homogeneização mais efetiva pela interação do campo induzido e das correntes de "Foucault" no metal. Entretanto, essas vantagens são contrapostas pelo alto custo inicial do equipamento.

III.2. Processo de Redução-Difusão Calciotérmica

O neodímio é comercializado principalmente na forma de óxido. Por esse motivo, procurou-se desenvolver um processo alternativo, através do qual, o Nd_2O_3 , o Fe e o B pudessem ser convertidos diretamente em ligas do tipo Nd-Fe-B.

O processo de redução-difusão calciotérmica foi desenvolvido na década de setenta, simultaneamente, pela "General Electric", nos EUA^[56], e pela "Thomas Goldschmidt", na Alemanha Ocidental^[57], para a obtenção das ligas Sm-Co. Herget^[58], em 1983, utilizou este processo para a obtenção das ligas do tipo Nd-Fe-B, na composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, como sugerida por Sagawa et al.^[2].

Este processo consiste na redução com cálcio metálico do óxido de neodímio na presença de Fe e da liga Fe-B, seguida pela difusão dos constituintes e formação da liga. As reações que descrevem estas etapas são apresentadas abaixo:



Uma vez que o valor da energia livre padrão de formação (ΔG_f°) do óxido de cálcio é menor que a do óxido de neodímio (vide tabela V) o primeiro, na forma metálica, pode ser usado como

agente redutor do segundo. Por outro lado, como a ~~energia~~, os valores de energia livre de formação dos óxidos de cálcio e neodímio é muito pequena, não há liberação de calor suficiente para a fusão da liga Nd-Fe-B, durante o processo de R/D. Como resultado, a liga formada via R/D permanece na forma particulada, favorecendo a etapa de moagem.

Tabela V- Energia livre padrão de formação dos óxidos de alguns elementos^[56].

	$-\Delta G_f^{\circ} \text{ (cal)}$	
	298K	1000K
CaO	144,350	127,200
$\frac{1}{3}\text{Pr}_2\text{O}_3$	140,165	125,335
$\frac{1}{3}\text{Nd}_2\text{O}_3$	137,500	121,735
$\frac{1}{3}\text{Sm}_2\text{O}_3$	136,835	122,000
$\frac{1}{3}\text{Y}_2\text{O}_3$	144,485	127,340

O óxido de cálcio formado e o excesso de cálcio metálico não consumido são removidos pela imersão do produto em água deionizada. Esta reação pode ser representada por:



O processo de redução-difusão, desenvolvido por Hergert^[58], é descrito a seguir. O óxido de neodímio, o Fe e a liga Fe-B são misturados e a mistura homogeneizada em um misturador mecânico. Em seguida o cálcio metálico granulado é adicionado à massa homogeneizada. A mistura é colocada em um cadinho de aço, que é introduzido em uma retorta. O conjunto (retorta + cadinho) é aquecido a 1200°C sob vácuo, durante 4 horas. O produto é então imerso em H₂O, conforme citado anteriormente.

Uma importante diferença, entre o processo de produção da liga Sm-Co e da liga Nd-Fe-B reside na etapa da lixívia^[59]. A liga de composição Nd₁₅Fe₇₇B₈ contém, entre outras, uma fase rica em Nd. Esta fase é responsável pela alta coercividade destes magnetos^[55-60], o que tem exigido um maior controle na etapa de lixívia. Neste sentido, Herget^[58] desenvolveu um novo e apropriado processo de lixívia para as ligas à base de Nd, Fe e B, que permitia a remoção do excesso de cálcio e do subproduto CaO e, conseqüentemente, a produção de ligas de boa qualidade, numa ampla faixa de composição química.

Na tabela VI podemos observar algumas propriedades magnéticas de ligas Nd-Fe-B, produzidas por diferentes processos.

Tabela VI- Algumas propriedades dos ímãs Nd₁₅Fe₇₇B₈, produzidos por diferentes técnicas metalúrgicas^[55,58].

FABRICANTE	GENERAL-MOTORS (Estados Unidos)	GOLDSCHMIDT (Alemanha)	SUMITOMO (Japão)
ÍMÃ COMERCIAL	MAGNEQUENCH 1	-----	NEOMAX 35
PROCESSO DE OBTENÇÃO	"Melt-Spinning"	R/D	Fusão
Teor de O ₂ (ppm)	< 200	> 2000	< 200
Teor de Ca (ppm)	< 500	1000-2000	< 500
Densidade (g/cm ³)	7,50	7,47	7,50
B _r (KG)	7,30-7,70	10,80	12,20
i _{H_c} (KOe)	13,0-17,0	4,05	11,20
(BXH) _{máx} (MGOe)	12,0	21,00	35,00
T _c (°C)	305	310	320

III.3. Comparação Entre os Processos

No fluxograma da figura 9 apresentam-se as etapas do processo de obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, por fusão e por R/D calciotérmica. É importante observar que o processo de fusão necessita de uma etapa de redução do Nd_2O_3 a neodímio metálico. A redução metalotérmica e a eletrólise são geralmente empregadas para esta finalidade.

Na tabela VII são mencionados os principais processos de obtenção de ligas magnéticas de Nd-Fe-B^[61], utilizados em escala comercial.

Em seguida, são apresentadas e discutidas as principais diferenças existentes entre os processos de fusão e de R/D calciotérmica, utilizados para a obtenção da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

III.3.1. Matérias-Primas

No processo de fusão, o neodímio, o ferro e a liga ferro-boro são utilizados na forma metálica. Devido à natureza reativa do neodímio metálico, este se deteriora rapidamente quando exposto à atmosfera, o que requer cuidados especiais no seu manuseio, sem levar em conta o seu alto preço.

No processo de R/D calciotérmica, o neodímio é utilizado na forma de óxido, o que evita problemas de manuseio, além do preço ser bastante reduzido.

III.3.2. Material do Cadinho

Em virtude da alta reatividade do neodímio, apenas alguns materiais são completamente resistente ao seu ataque. Nitreto de boro, tântalo metálico, alumina e magnésia são alguns dos materiais sugeridos. Porém, todos eles são muito caros e a vida útil bastante curta, o que limita o número de corridas.

No processo de R/D calciotérmica, o neodímio metálico produzido, após a redução, se difunde rapidamente no Fe e na liga

extremamente pequeno, permitindo assim, a utilização de cadinhos de aço inoxidável. Além disso, a temperatura de operação é inferior à do processo de fusão.

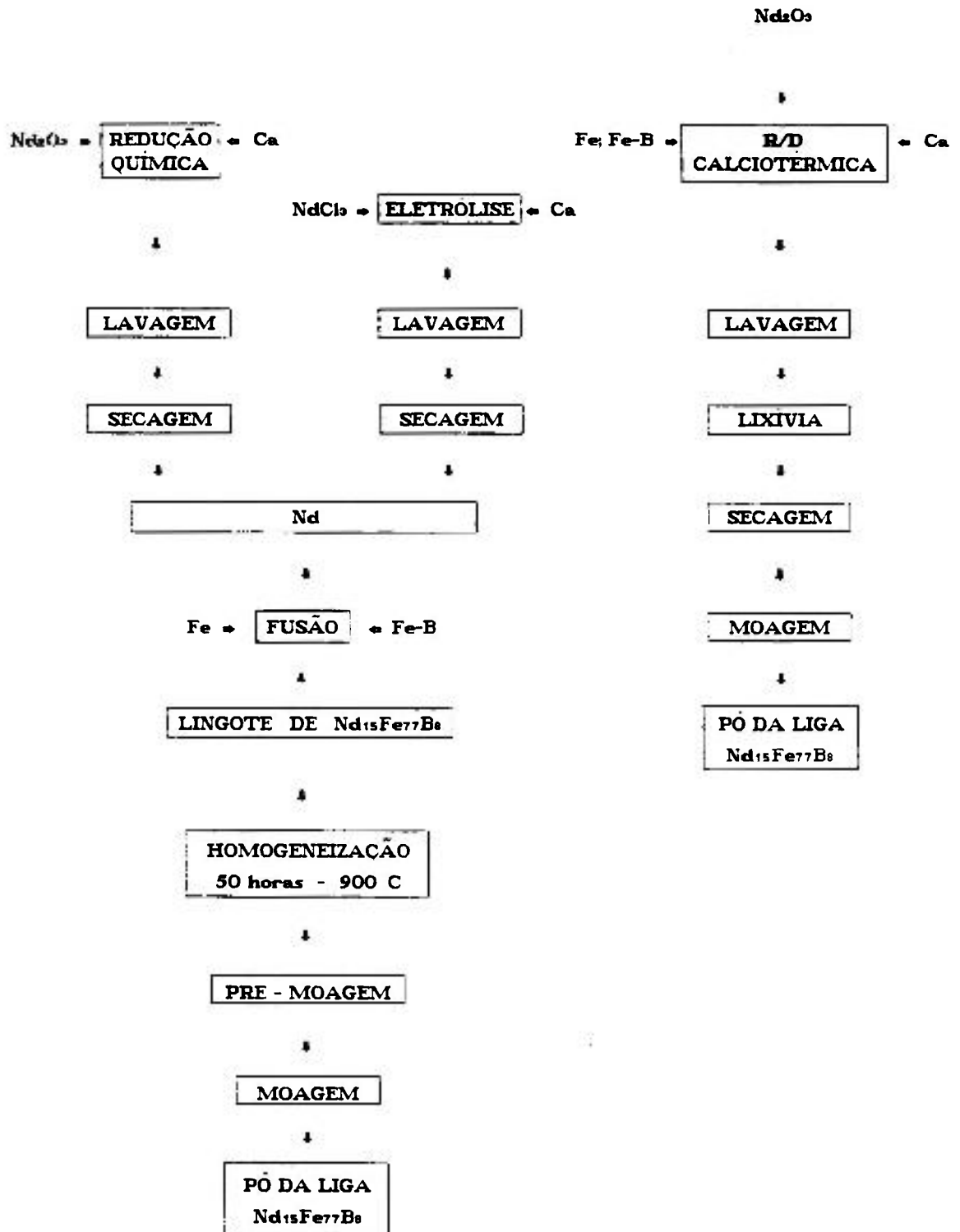


Figura 9- Fluxograma das etapas do processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por fusão e redução-difusão (R/D) calciotérmica.

III.3.3. Operação

O processo de fusão por indução é relativamente simples, mas requer equipamentos de alto custo, como fornos de indução e câmaras de atmosfera controlada. Além disto, o lingote produzido precisa ser submetido a um tratamento térmico de homogeneização, o que requer a utilização de um outro forno com atmosfera controlada. Após a etapa de homogeneização, o lingote é submetido a operações de cominuição (brita e moagem), até se obter pós com um tamanho médio de partículas, preferencialmente, na faixa de 5 a 10 μm ^[62,63]. Estas operações também devem ser conduzidas com extremo cuidado para se evitar possíveis contaminações e oxidações.

O processo de R/D calciotérmica, por sua vez, não demanda um investimento elevado em equipamentos, visto que os fornos são do tipo resistivo e operando em baixas temperaturas são muito mais baratos que os fornos de indução. Uma vez que a liga obtida no processo R/D se encontra na forma particulada, a etapa de moagem subsequente é bastante simplificada.

III.3.4. Qualidade do Pó da Liga

Embora o processo de fusão como um todo seja mais oneroso, ele permite um maior controle em todas as operações unitárias. Neste sentido, as ligas obtidas por este processo são bastante homogêneas e apresentam baixos teores de impurezas^[35,64]. Igualmente, o pó produzido apresenta melhores características químicas e físicas, que contribuem para a obtenção de ímãs de excelente qualidade.

As ligas obtidas por R/D, geralmente, contêm um maior teor de impurezas^[64]. Entretanto, estas ligas geram ímãs razoavelmente fortes, que podem ser aplicados em muitas situações com grandes benefícios econômicos.

Na tabela VII são apresentadas algumas características típicas dos ímãs de Nd-Fe-B obtidos por fusão e por R/D.

terras raras^[61]

	MOLYCORP	RESEARCH CHEMICALS	COMURHEX	GOLDSMIDT	G.M.	RONSON
Redutor	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	energia
Matéria Prima	$Nd_2(CO_3)_3$	Nd_2O_3	$Nd_2(CO_3)_3$	Nd_2O_3	Nd_2O_3	Nd_2O_3
Material Reduzido	NdF_3	NdF_3	NdF_3	Nd_2O_3	Nd_2O_3	$NdCl_3$
Material Coreduzido	-----	-----	FeF_3	Fe, FeB	Fe	Catodo de Fe
PROCESSO						
Fluoretação	X	X	X			
Cloretação						X
"Offgas Scrubbing"		X	X			X
Oxidação Química				X		
Redução Calciotérmica	X	X	X	X	X	
Redução Eletrolítica						X
OPERAÇÕES						
Homogeneização/secagem/calcição	X	X	X	X	X	X
Cristalização/Solidificação		X				X
Redução do tamanho/aglomeração				X		X
Filtração	X		X	X		
Purificação a vácuo	X	X	X		X	X
PRODUTO FINAL		Lingote Fundido		Pó		Lingote Fundido

111.4. Considerações Sobre o Agente Redutor

A obtenção de metais de terras raras via redução metalotérmica remonta ao início do século passado. Em 1826 foi obtido, primeiramente, o cério metálico por este processo^[66] a partir do cloreto de cério. O sucesso deste processo levou à obtenção de outros metais de terras raras entre os quais, o neodímio.

A escolha do agente redutor recai, principalmente, na possibilidade termodinâmica de ocorrência da reação de redução, a qual pode ser avaliada através da variação da energia livre (ΔG_T°) padrão da reação. Por meio do gráfico de Elinghan (figura 10) e da tabela V podemos observar que o Nd_2O_3 somente é reduzido pelos metais Ca, Th e La. Devido à pequena diferença entre os valores de energia livre de formação dos óxidos desses elementos e do Nd_2O_3 , deve-se esperar que a redução deste último seja apenas parcial. Entretanto, a reação de redução é favorecida quando combinada com a formação da liga "in situ", através da adição de ferro e da liga Fe-B. A formação da liga torna a atividade menor do que a unidade, criando, assim, melhores condições para a ocorrência da reação de redução. Por outro lado, como a quantidade de calor liberado na reação é extremamente pequena, não ocorre fusão e nem sinterização das partículas metálicas. Consequentemente, o material obtido, ao final do processo, encontra-se na forma particulada. No caso das ligas Nd-Fe-B, isto é vantajoso, pois o tempo de moagem dessas ligas é bastante reduzido, minimizando, assim, riscos de contaminação, principalmente por oxigênio.

Além dos aspectos mencionados acima, alguns outros requisitos devem também ser obedecidos pelo agente redutor escolhido:

- não formação de liga com os demais reagentes;
- baixo custo;
- facilidade de manuseio;
- facilidade de separação entre a liga e a escória;

O presente trabalho tem por objetivo o estudo do processo de obtenção da liga magnética $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por redução-difusão (R/D) calciotérmica, rota esta, também conhecida como alternativa. O trabalho como um todo abrange as seguintes etapas:

- a). a caracterização física e química das matérias-primas como recebidas;
- b). o estudo da influência das variáveis do processo de R/D calciotérmica para a obtenção das ligas Nd-Fe-B com características adequadas à fabricação de ímãs permanentes de bom desempenho;
- c). otimização da etapa de remoção do óxido de cálcio (CaO) formado e do cálcio metálico residual não reagido das ligas obtidas por R/D;
- d). o efeito do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica das partículas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ e o seu teor de oxigênio;
- e). A utilização do neodímio na forma de cloreto (NdCl_3) ao invés do óxido (Nd_2O_3), como matéria-prima para a produção de ligas ternárias de Nd-Fe-B por R/D calciotérmica.

IV. TRABALHO EXPERIMENTAL

IV.1. Matéria-Prima

As matérias-primas, utilizadas neste trabalho, foram os pós de óxido de neodímio (Nd_2O_3), de ferro metálico (Fe) e da liga Fe-B, todos de alto grau de pureza (99,9%) e fornecidos pela firma "Alfa Products". O cálcio metálico (99%), na forma granular, com um tamanho médio de 6 mesh, também foi fornecido pela mesma firma. Inicialmente, os pós como recebidos foram caracterizados quimicamente quanto ao teor de impurezas (espectrografia de emissão ótica), e fisicamente quanto à área de superfície específica (BET), a fases presentes (difração de raios x), morfologia (microscopia ótica e eletrônica), e a distribuição granulométrica (métodos Fisher e Laser).

Devido ao caráter higroscópico do Nd_2O_3 , este foi submetido a uma secagem em mufla a 400°C por 4 horas.

IV.2. Método Proposto Para Obtenção da Liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$

As etapas envolvidas na preparação da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por redução-difusão calciotérmica encontram-se descritas no fluxograma da figura 11.

As concentrações em peso de cada reagente, calculadas previamente segundo as equações descritas no item III.1.2., foram de 32% de Nd_2O_3 , 6,8% de Fe-B, 49% de Fe e 12% de Ca. As concentrações de Nd_2O_3 e de Ca foram variadas de 0 a 20% e de 40 a 100%, respectivamente, em relação à massa requerida estequiometricamente. Utilizou-se também um excesso de 20% de Fe-B, na preparação de algumas ligas de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

O cálcio utilizado, por apresentar uma granulometria excessivamente grosseira, foi cominuído, visando um melhor rendimento da reação de R/D calciotérmica.

Após a homogeneização dos pós, por 3 horas em um misturador,

As ligas são obtidas por meio de camadas alternadas com cálcio metálico.

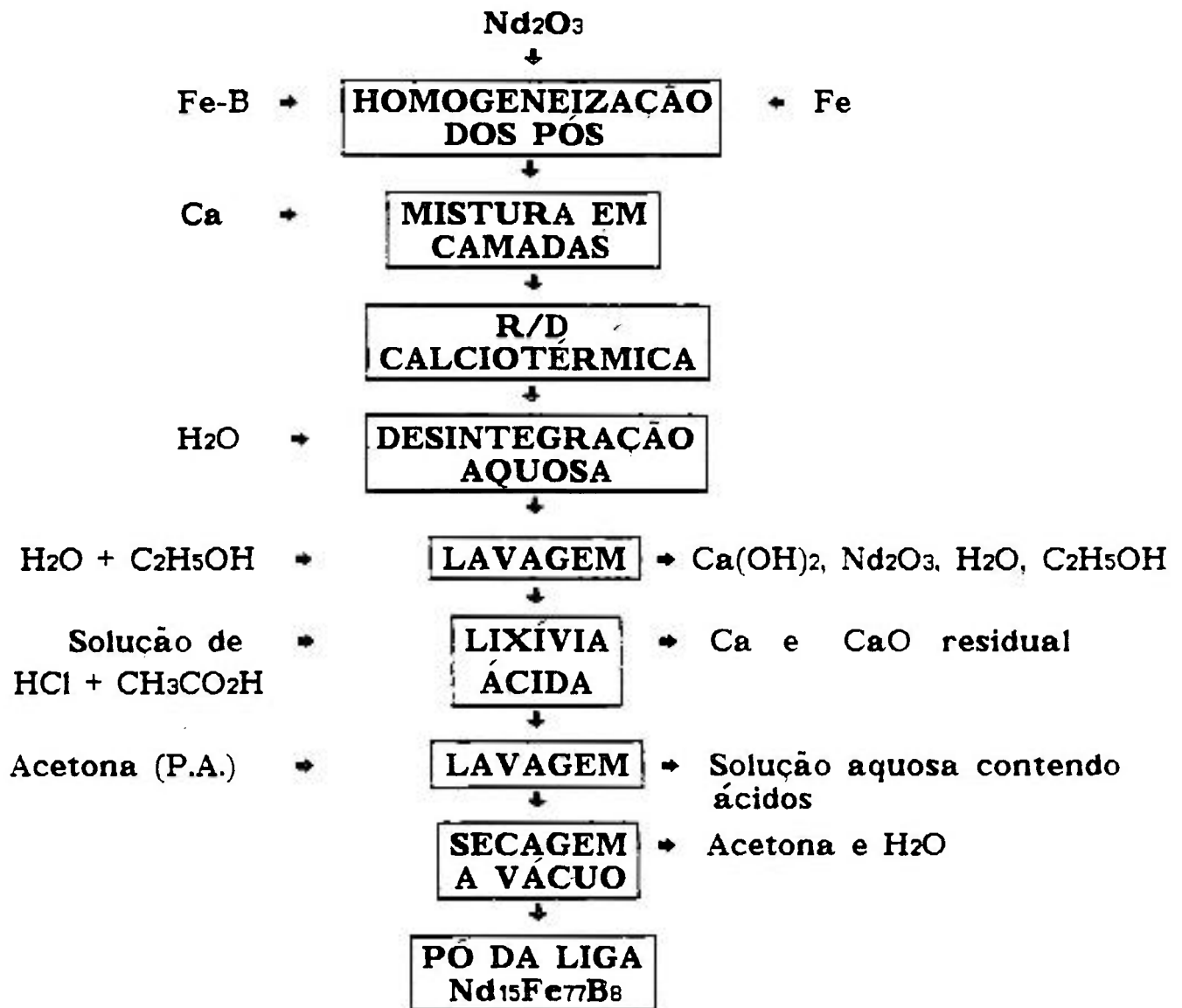


Figura 11 - Fluxograma do processo de obtenção de ligas de Nd-Fe-B por R/D calciternic.

Utilizou-se uma retorta de aço inoxidável, na qual inserido o cadinho, e estes eram colocados em um forno resistivo tubular vertical para a realização da etapa de R/D calciotérmica. A retorta era dotada de dispositivos que permitiam o controle adequado de sua atmosfera, seja operando sob vácuo ou em atmosfera controlada.

Adotou-se uma taxa de aquecimento lento até 400°C, sob vácuo, com o objetivo de se retirar as impurezas voláteis presentes. Em sequência, eram feitas três lavagens com argônio U, previamente purificado mediante a sua passagem através de um tubo contendo cavacos de cobre mantido à uma temperatura constante de 400°C. O gás era mantido no interior da retorta até atingir a temperatura de trabalho. Em seguida, era realizada uma nova operação de lavagem com argônio a 1,0 Kgf/cm². Esta operação era repetida em intervalos de uma em uma hora até o término da experiência. As reações de redução-difusão calciotérmica foram realizadas às temperaturas de 900, 1000 e 1100°C com o tempo variando de 2,5 a 5 horas. O controle da temperatura foi realizado por intermédio de um variador de corrente, obtendo-se oscilações de temperatura não maiores do que 5°C.

O esquema do sistema utilizado neste trabalho, incluindo retorta, forno, conexões de vácuo e gás, é apresentado na figura 12.

Uma vez concluída a etapa de redução-difusão, a retorta era retirada do forno e resfriada rapidamente mediante sua introdução em um recipiente com água.

O produto da reação de redução-difusão (metal + escória), de coloração esverdeada, era retirado do cadinho e imerso em um Erlenmeyer contendo água tridestilada, assim permanecendo por um período que variou de 12 a 48 horas, com atmosfera de argônio U purificado, objetivando-se a sua desintegração. O dispositivo de desintegração é apresentado na figura 13.

Após algumas horas de contato do produto de R/D com a água destilada pode-se observar a presença de uma fina camada de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), de cor branca, sobre a amostra desintegrada.

A eliminação total dos resíduos da reação de R/D calciotérmica foi feita com sucessivas lavagens em uma solução de água deionizada e álcool etílico de grau P.A., na proporção 1 : 1, até que o pH da solução ficasse neutro.

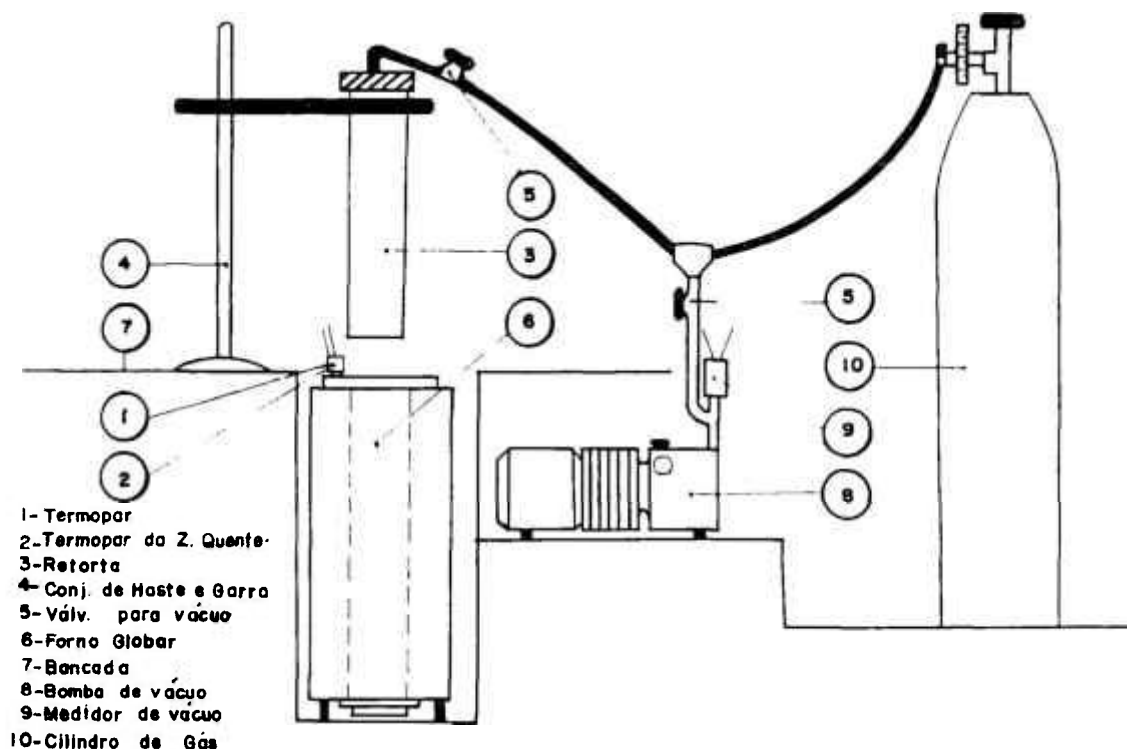


Figura 12- Equipamento utilizado para a produção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Uma lixívia ácida, em uma solução contendo 0,9% de ácido acético, 0,1% de ácido clorídrico e 99% de água deionizada, foi realizada imediatamente após a etapa de lavagem, visando-se não só a remoção de possíveis óxidos formados na superfície das partículas metálicas como também a eliminação do cálcio residual. A solução ácida foi então eliminada por uma segunda lavagem em acetona de grau P.A., após o que a amostra foi secada em vácuo para a remoção da água remanescente.

Foram realizadas várias corridas para a obtenção de ligas de Nd-Fe-B por R/D calciotérmica, cujas condições, referentes aos experimentos mais relevantes, são discriminadas na tabela VIII.

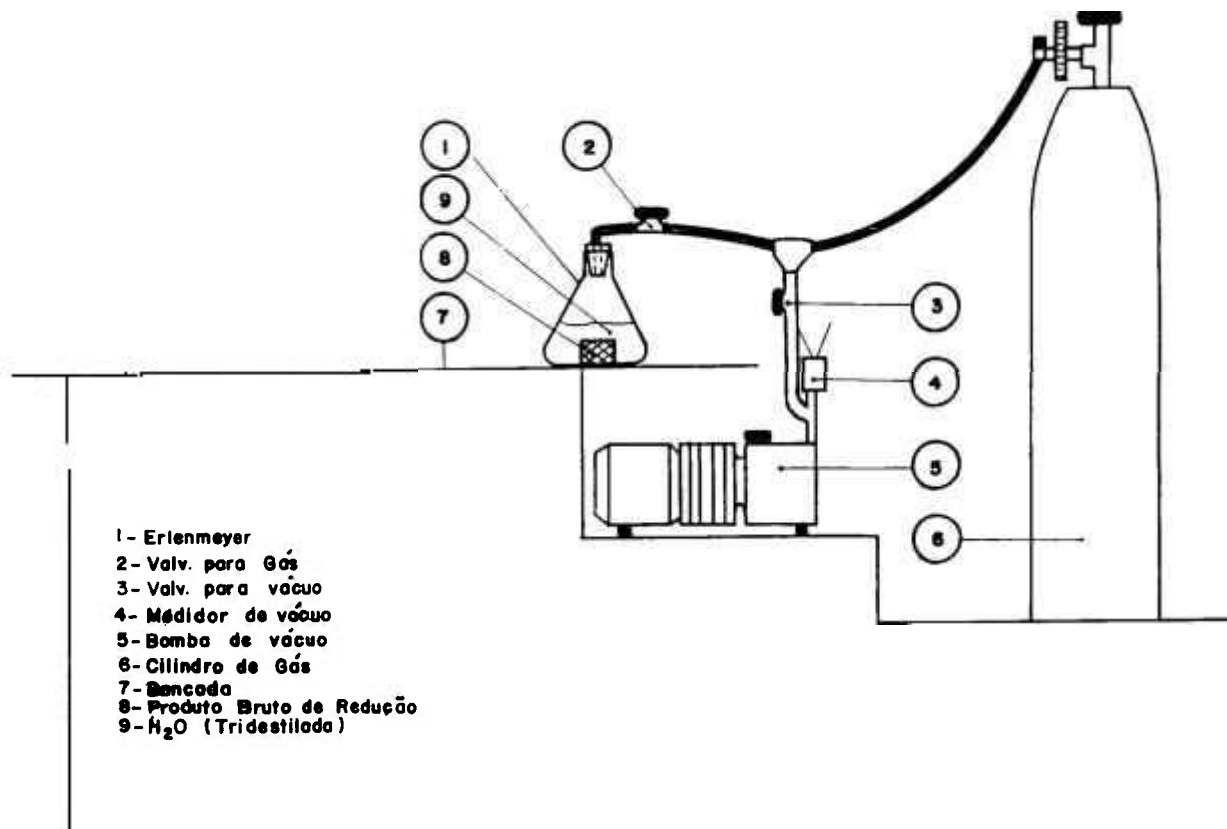


Figura 13- Dispositivo de desintegração do produto obtido por R/D calciotérmica.

Igualmente, procurou-se estudar as condições de moagem da liga Nd-Fe-B, obtida por R/D calciotérmica na forma particulada, visando a sua adequação ao processo de obtenção de ímãs permanentes, no que diz respeito à faixa granulométrica desejada (5-10 μ m)^[62]. Para isto, utilizou-se um moinho tipo panela, revestido com aço-cromo, e um moinho de bolas, de aço inoxidável com esferas também de aço inoxidável. Nos dois casos utilizou-se ciclo-hexano e η -hexano para evitar a oxidação das partículas metálicas durante a moagem. O tempo de moagem no moinho tipo panela foi de 20 segundos e no moinho de bolas variou de 4 a 16 horas. Em ambos, o manuseio das amostras, desde o carregamento do pote (antes da moagem) até a preparação da amostra para a análise (após a moagem) foi realizado em um recipiente vedado (caixa de luvas), em atmosfera de argônio purificado.

A moagem no moinho tipo panela foi utilizada para a

Porém, como esta moagem foi feita ao ar, a contaminação por oxigênio gerou pós não adequados à fabricação de magnetos permanentes, embora com um tamanho médio de partículas dentro da faixa requerida ($8\mu\text{m}$). Abandonou-se este procedimento e adotou-se a etapa de desintegração aquosa e a moagem em moinho de bolas com atmosfera controlada.

Tabela VIII- Discriminação das ligas de Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento.

EXPERIMENTO	$T_{R/D}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{R/D}$ (h)	EXCESSO EM % PESO DE		
			Ca	Nd_2O_3	Fe-B
1	900	5,0	80	20	20
2	1000	5,0	80	20	20
3	1100	5,0	80	20	20
4	1100	2,5	80	20	20
5	1100	3,5	80	20	20
6	1100	4,0	80	20	20
7	1100	5,0	40	20	20
8	1100	5,0	60	20	20
9	1100	5,0	100	20	20
10	1100	5,0	80	--	--
11	1100	5,0	80	10	--
12	1100	5,0	80	20	--

IV.2.1. Método Alternativo de Obtenção da Liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por R/D Calciotérmica

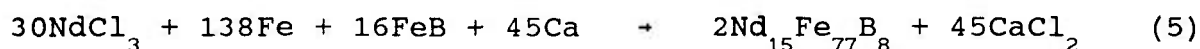
Guangfei et al. [68] verificaram que ocorre uma redução da temperatura e do tempo da reação de R/D calciotérmica quando se utiliza o cloreto de neodímio (NdCl_3) como matéria-prima, ao invés do óxido de neodímio. Isto facilita a etapa de remoção da escória, uma vez que o subproduto formado, CaCl_2 , dissolve-se completamente em água, não necessitando de uma etapa de desintegração aquosa da liga.

Na tabela IX encontram-se as energias livres de formação dos cloretos de neodímio e de cálcio a diferentes temperaturas. Uma

... que a energia livre de formação de NdCl_3 é menor do que a do NdCl_3 , o cálcio metálico é capaz de reduzir o NdCl_3 . Esse processo emprega cálcio para reduzir o NdCl_3 na presença dos pós de Fe e da liga Fe-B, que formam então a liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por difusão térmica à alta temperatura.

Com o propósito de se verificar estas decorrências foram realizadas duas experiências com NdCl_3 . O cloreto de neodímio foi obtido no IPEN pelo processo de cloretação partindo-se do Nd_2O_3 e apresentou um grau de pureza de 99,7%.

A concentração em peso de cada reagente, calculada segundo a equação 5, foi de 41,34% de NdCl_3 , 42,77% de Fe, 5,93% de Fe-B e 9,96% de Ca. A composição foi variada com a adição de NdCl_3 de 0 e 20% em relação à concentração estequiométrica. Utilizou-se também um excesso de 50% em peso de cálcio metálico.



A reação de R/D calciotérmica foi realizada a 950°C por 3 horas em atmosfera de argônio U purificado.

As demais etapas foram análogas às citadas no item IV.2, com exceção da etapa de desintegração aquosa, que foi realizada em um tempo muito menor, e de aproximadamente uma hora.

Tabela IX- Energias livres de formação e pontos de fusão do NdCl_3 , CaCl_2 e Ca^[68].

ELEMENTO	PONTO DE FUSÃO ($^\circ\text{C}$)	G° kcal/g de átomos de cloreto (K)				
		298	1000	1100	1200	1300
$1/3\text{NdCl}_3$	758	-86352	-98759	-101309	-104085	-106959
$1/2\text{CaCl}_2$	782	-99755	-113958	-116680	-119698	-122740
Ca	851					

Na tabela X são apresentadas as condições experimentais referentes às duas corridas realizadas.

R/D calciotérmica a partir do NdCl_3 .

EXPERIMENTO	$T_{R/D}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{R/D}$ (h)	EXCESSO EM % PESO DE	
			Ca	NdCl_3
13	950	3,0	50	--
14	950	3,0	50	20

IV.3. Métodos de Caracterização

IV.3.1. Difractometria de Raios-X

Utilizou-se a difratometria de raios x para a identificação das fases presentes nas ligas obtidas por R/D calciotérmica. A identificação foi feita mediante a comparação entre as distâncias interplanares (d), associadas aos picos de difração, determinadas nas amostras e numa liga importada adotada como padrão. Comparou-se também as intensidades dos picos de difração, expressas em percentagem em relação à intensidade do pico mais intenso. O ângulo de Bragg (2θ) de cada pico de difração foi medido diretamente no difratograma.

As análises foram realizadas num difratômetro, modelo Geigerflex da firma Rigaku-Denki, com goniômetro, modelo SG8. Utilizou-se a radiação cromo K_{α} ($\lambda=2,29092 \text{ \AA}$) para evitar a ocorrência do fenômeno de fluorescência de raios x, que ocasiona o aumento das linhas de fundo ("background"), piorando assim a relação entre o "BG" e as intensidades relativas das linhas espectrais.

IV.3.2. Determinação do Teor de Cálcio

O teor de cálcio foi controlado nas amostras obtidas em várias etapas do processo de R/D calciotérmica. Para isto foi

com um espectrógrafo da firma Jarrel-Ash.

As amostras analisadas foram coletadas após as etapas de desintegração aquosa, lavagem e lixívia ácida, com a finalidade de verificar e otimizar a remoção do cálcio. Somente serão apresentados os resultados obtidos após a lixívia ácida.

IV.3.3. Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi empregada na caracterização morfológica e na identificação das fases das partículas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Utilizou-se o estereomicroscópio Zeiss IV B.

As partículas foram dispersas em acetona sobre uma lâmina de vidro e levadas a um estereomicroscópio para a observação da morfologia.

Para avaliar qualitativamente a distribuição e identificação das fases bem como a porosidade interna dos pós, estes foram embutidos em baquelite. As amostras foram lixadas em papéis abrasivos (até grana 600) e polidas em pasta de diamante (até $1\mu\text{m}$) e em alumina (até $0,05\mu\text{m}$). Para a revelação das fases presentes utilizou-se o ataque químico em uma solução de nital 2%. Empregou-se a técnica de luz polarizada para a visualização das paredes de domínios ou paredes de Bloch, que aparecem como linhas entre um domínio e outro, por meio do efeito Kerr^[69,70].

Essa técnica permite distinguir a fase magnética dura, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ), das demais, pois ela apresenta uma estrutura de domínios^[70]. A fase Fe- α (ferrita), por ter uma estrutura cúbica não é opticamente ativa. E a fase rica em boro, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η), não apresenta estrutura de domínios, pois é paramagnética à temperatura ambiente.

IV.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi empregada para a avaliação morfológica das matérias-primas e das partículas da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

As amostras foram dispersas em um suporte de alumínio e

Phillips SEM 515.

A determinação semi-quantitativa dos teores de Nd e Fe, presentes nas amostras, foi realizada pela análise dispersiva de raios-x (EDS), e os resultados comparados com valores teóricos da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

IV.3.5. Determinação do Tamanho Médio de Partículas e da Área de Superfície Específica

A área de superfície específica foi determinada por adsorção gasosa (nitrogênio), segundo o método volumétrico^[71,72]. Utilizou-se um equipamento da Ströhlein Instruments (AREA-meter II). A área de superfície específica mínima, capaz de ser medida pelo aparelho, com confiabilidade, é de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Foram analisados os pós de Fe, Nd_2O_3 e da liga Fe-B como recebidos.

A determinação do tamanho médio de partículas foi feito pelo método Fisher segundo a norma ASTM B-300. Este método baseia-se na medida da perda de carga de um gás percolante (ar atmosférico) em uma coluna de pó, cuja massa em gramas deve corresponder em número à densidade da substância analisada. Adotou-se a densidade de $7,47 \text{ g/cm}^3$ ^[58].

IV.3.6. Determinação da Distribuição Granulométrica de Partículas

As distribuições granulométricas dos pós das matérias-primas e da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, após diferentes tempos de moagem, foram determinadas pelo método de espalhamento de luz laser e difração "Fraunhofer". Utilizou-se um equipamento da firma "Malvern Instruments", modelo 2600 SB.0B. .

Esta técnica baseia-se no princípio de interação de um feixe de luz com partículas de um meio fluído^[73,74]. Quando um feixe de luz atinge uma certa quantidade de partículas, parte da luz sofre espalhamento ("scattering"), parte é absorvida e parte é

refletida. O diâmetro médio das partículas é então medido pela intensidade de energia da luz em determinados ângulos de espalhamento. Um conjunto de lentes, detetores foto-elétricos e um microprocessador irão registrar a intensidade de energia espalhada e transformá-la em distribuição granulométrica das partículas.

No aparelho "Malvern", uma fonte de He-Ne de baixa potência (2mW) gera um feixe de laser despolarizado, que é filtrado, expandido para 9mm de diâmetro e colimado. A luz ao interagir com as partículas é difratada e transmitida passando por uma lente e incidindo no detetor situado no plano focal da mesma.

As partículas pequenas geram um ângulo de espalhamento maior do que o gerado pelas partículas maiores. O analisador Malvern utilizado neste trabalho cobre uma faixa de 0,5 a 564 μ m, com um histograma de distribuição granulométrica de 31 tamanhos de partículas.

Na faixa onde a teoria da difração "Fraunhofer"^[74] é aplicada, isto é para partículas maiores ou iguais a 10 μ m, nenhuma calibração é necessária, os resultados independem do índice de refração e a precisão é de $\pm 5\%$. Entretanto, abaixo de 10 μ m um erro sistemático pode ocorrer, mas que não chega a afetar a precisão.

As amostras na forma de pó de Fe, da liga Fe-B e da liga Nd₁₅Fe₇₇B₈ foram dispersas em álcool etílico P.A. . Já as amostras de Nd₂O₃ e de NdCl₃, devido ao caráter higroscópico, foram dispersas em acetona P.A. .

IV.3.7. Espectroscopia Mössbauer

Empregou-se esta técnica para a análise quantitativa das fases presentes nas ligas de Nd-Fe-B obtidas por R/D calciotérmica em diferentes condições de processamento. A análise foi feita mediante o cálculo das áreas relativas das fases presentes (ϕ , η e Fe- α), por meio do programa "FESÍTIOS". Em resumo, trata-se de um programa que duplica o espectro e em seguida ajusta os espectros por sítios, com todos os parâmetros dos sítios independentes entre si. Este ajuste, é feito pelo método dos mínimos quadrados, onde deve-se entrar com os parâmetros iniciais e a partir desses parâmetros vai variando-os iterativamente até ajustá-los.

complexo e consiste fundamentalmente da sobreposição de seis subespectros ferromagnéticos, de baixa simetria, da fase magnética ϕ [75,76,77]. Adicionalmente, as ligas de Nd-Fe-B podem apresentar também outras fases, tais como o Fe- α e a fase Nd_{1,1}Fe_{4,4}B₄ (η), paramagnética à temperatura ambiente [78,79]. A fase η é representada por um duplete e apresenta um único subespectro de Fe. A fase Fe- α também é representada por um subespectro de Fe. Conseqüentemente, estas ligas podem apresentar até oito subespectros. Cada subespectro de Fe pode ser representado matematicamente por um conjunto de seis lorentzianas (figura 14), sendo que a área de cada lorentziana é representada por:

$$A = \pi/2 \times W \times I \quad (6)$$

onde: W - é a largura a meia altura;
I - é a intensidade máxima.

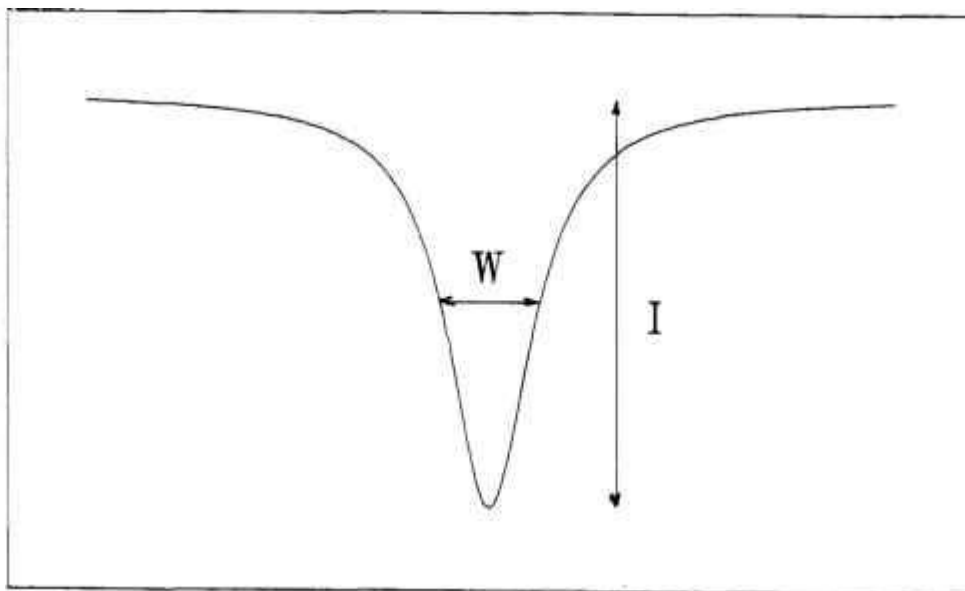


Figura 14- Representação de uma lorentziana.

Na figura 15 pode-se observar o espectro Mössbauer da liga Nd_{1,1}Fe_{4,4}B₄ obtida a 1100°C por 5 horas com excessos de 80% de Ca, 20% de Nd₂O₃ e 20% da liga Fe-B (experimento 3). Portanto, a área total da fase magnética ϕ será a soma das áreas relativas dos seis subespectros ferromagnéticos. As intensidades relativas (I) dos

sítios de Fe, isto é 16:16:8:8:4:4^[75]. A expressão para o cálculo do percentual da fase ϕ é dada por:

$$A_{\phi} = \pi/2 \times W \times (I+I/2+I/4) \times 2 \quad (7)$$

As áreas correspondentes às outras fases também podem ser calculadas utilizando-se o mesmo raciocínio. Portanto, a área total do espectro Mössbauer corresponde a soma das áreas de cada fase presente. A percentagem de cada fase será então:

$$\text{FASE } i \text{ (\%)} = \frac{\text{Área } i \text{ (correspondente à fase } i)}{\text{Área total do espectro}} \times 100 \quad (8)$$

Em outras palavras, esta percentagem expressa o número de átomos de Fe associados a uma determinada fase em relação ao número total de átomos de Fe.

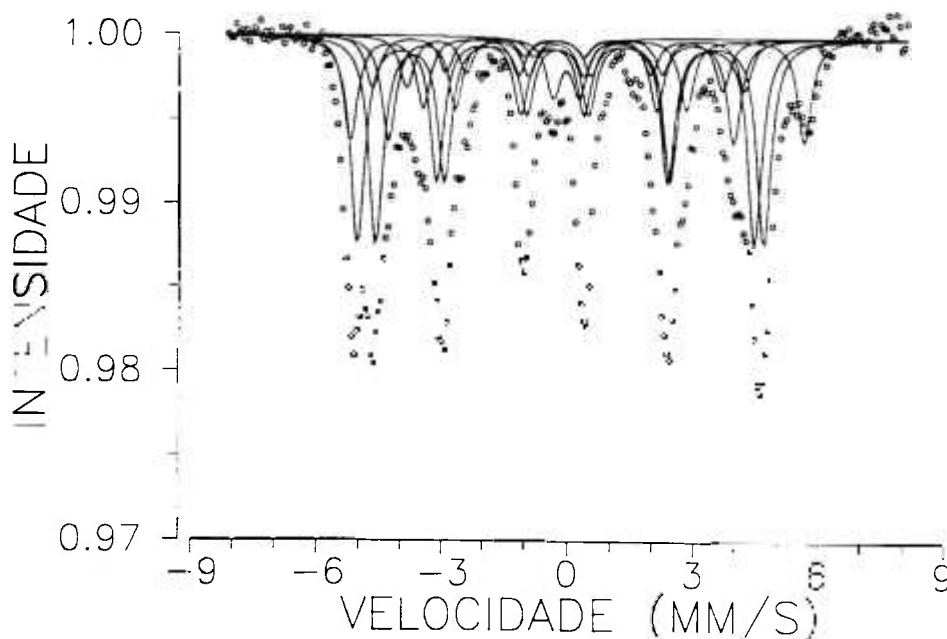


Figura 15- Espectro Mössbauer da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtida por R/D nas condições do experimento 3.

forma de pó, foram colocados em um porta amostra de lucite para a análise quantitativa das fases presentes.

Utilizou-se um espectrômetro Mössbauer de transmissão da firma Wissel, com uma placa de aquisição MCS da "ORTEC", compatível com PC-XT e AT. A fonte utilizada foi de ^{57}Co em Rh.

IV.3.8. Determinação do Rendimento do Processo de R/D Calciotérmica

O rendimento do processo de R/D calciotérmica, para a obtenção da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, foi calculado pela razão entre a massa da liga obtida experimentalmente (após a etapa de secagem) e a massa da liga que seria formada caso o rendimento fosse de 100%, ou seja,

$$R = \frac{M_f}{M_t} \quad (9)$$

onde:

R - rendimento do processo de R/D calciotérmica;

M_f - massa da liga experimental;

M_t - massa teórica.

IV.3.9. Determinação do Teor de Oxigênio

Para a determinação do teor de oxigênio utilizou-se o equipamento LECO, modelo CS244. O método baseia-se na redução carbotérmica, combinada com a extração, através do gás (hélio), do monóxido de carbono (CO), formado após a queima da amostra num forno de indução. A detecção é feita por meio da radiação infra-vermelho.

Analizou-se amostras na forma de pó, da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, obtidas após a moagem em moinho de bolas por tempos iguais a 4, 8, e 16 horas.

V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Na tabela XI apresentam-se os resultados da análise química a partir do óxido de neodímio, do ferro, da liga Fe-B e dos grânulos de cálcio metálico, todos na condição como recebidos. Os valores encontrados revelam que as matérias-primas utilizadas apresentam alto grau de pureza. É importante observar que as propriedades magnéticas de um ímã permanente são fortemente influenciadas pelo tipo e concentração de impurezas e de fases não magnéticas, pois as mesmas impedem o movimento das paredes de domínios (da fase magnética), durante o processo de magnetização.

Nas figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam-se os difratogramas referentes aos pós de Nd_2O_3 , de Fe, da liga Fe-B e dos grânulos de cálcio. Os resultados de difração de raios x, a partir das matérias-primas, revelaram valores de intensidade relativa muito próximos aos catalogados nas fichas JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards", 1978, EUA), como observado nas tabelas XII, XIII, XIV.

Tabela XI- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir do Nd_2O_3 , Fe, Fe-B e de Ca (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			
	Nd_2O_3	Fe	Fe-B	Ca
Cr	<45	150	45	<60
Ni	<15	150	100	<60
Si	<60	60	60	<80
Al	<20	200	2000	2500
Mn	<15	150	45	1000
Mg	<45	<45	45	4000
Cu	30	150	<15	100

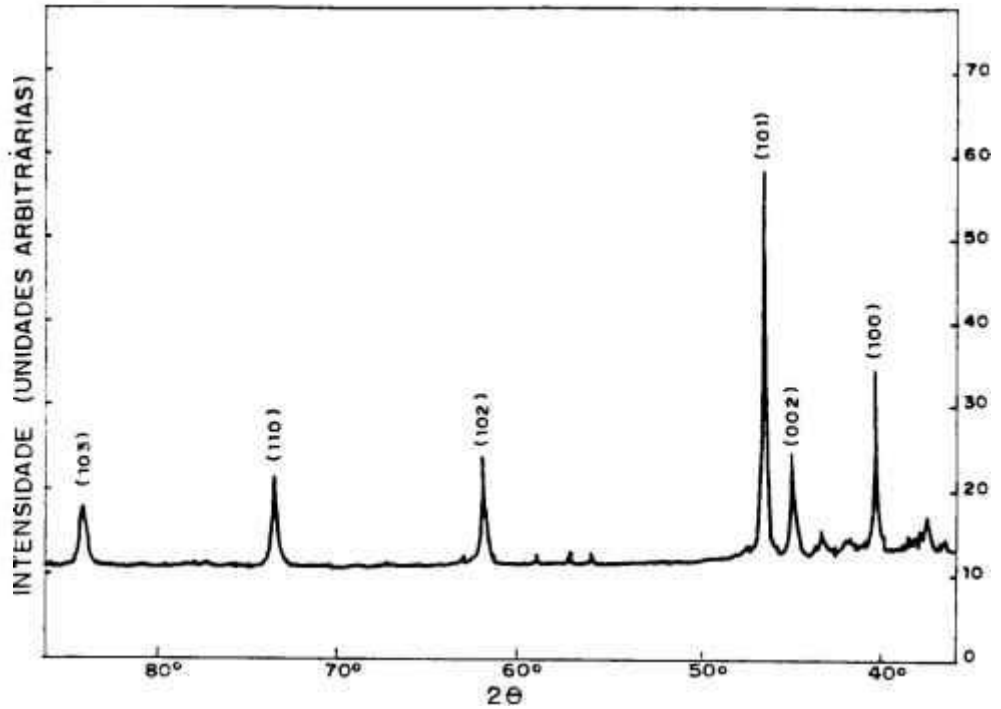


Figura 16- Resultado da análise de difração de raios x do pó de Nd_2O_3 .

Tabela XII- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x do Nd_2O_3 comercial e padronizado.

PARÂMETROS	Nd_2O_3		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	3,33	54	3,32	35
	3,01	31	2,99	30
	2,91	100	2,90	100
	2,23	30	2,23	30
	1,92	25	1,92	35

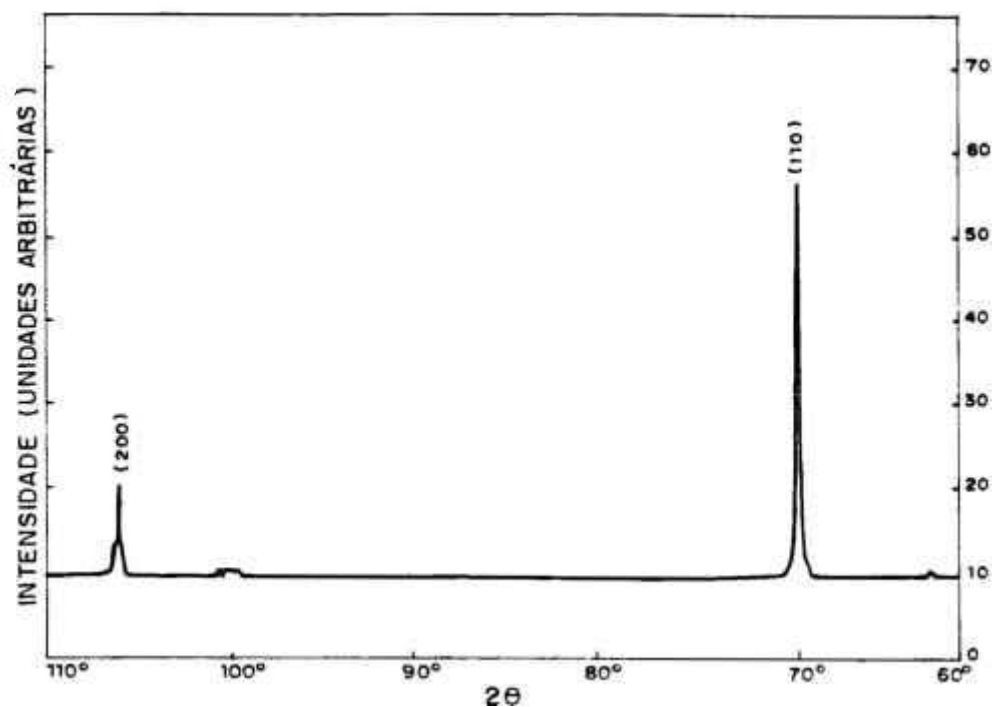


Figura 17- Resultado da análise de difração de raios x do pó de Fe.

Tabela XIII- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de raios x do Fe comercial e padronizado.

PARÂ METROS	Fe		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	2,03	100	2,03	100
	1,44	19	1,43	20

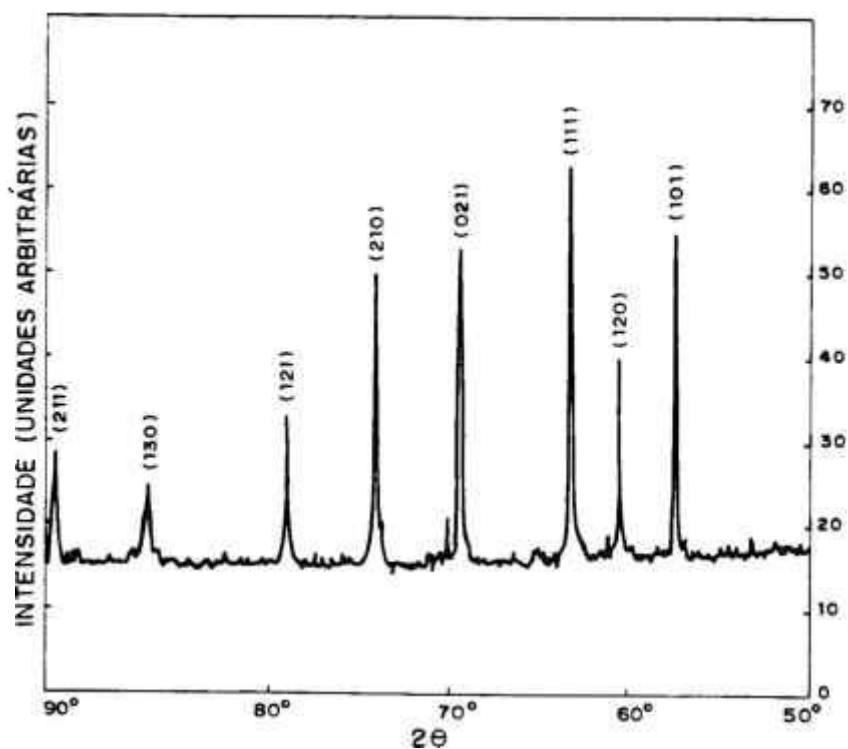


Figura 18- Resultado da análise de difração de raios x da liga Fe-B.

Tabela XIV- Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x da liga Fe-B comercial e padronizado.

PARÂMETROS	Fe-B		PADRÃO	
	d(Å)	I/I ₀ (%)	d(Å)	I/I ₀ (%)
	2,38	84	2,38	80
	2,28	51	2,28	80
	2,19	100	2,19	100
	2,04	93	2,01	100
	1,90	75	1,90	100
	1,80	37	1,81	80

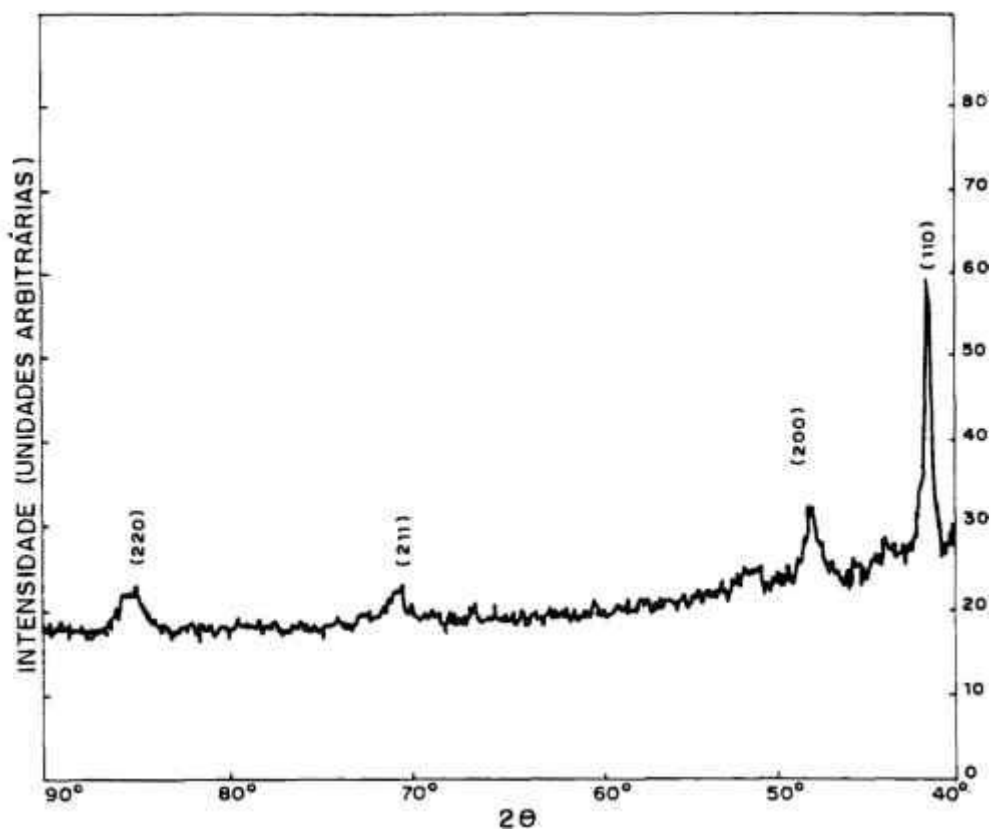
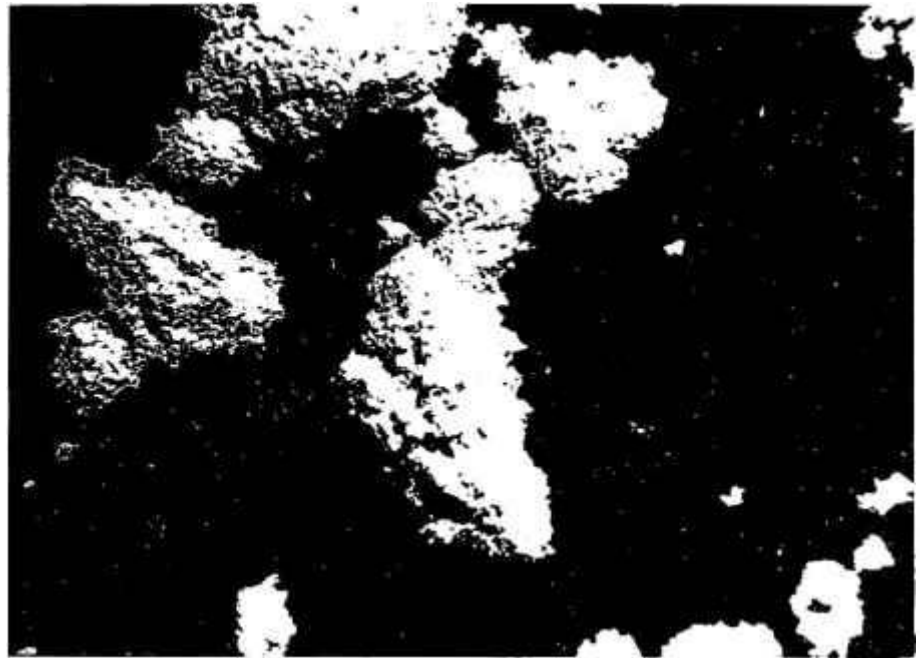


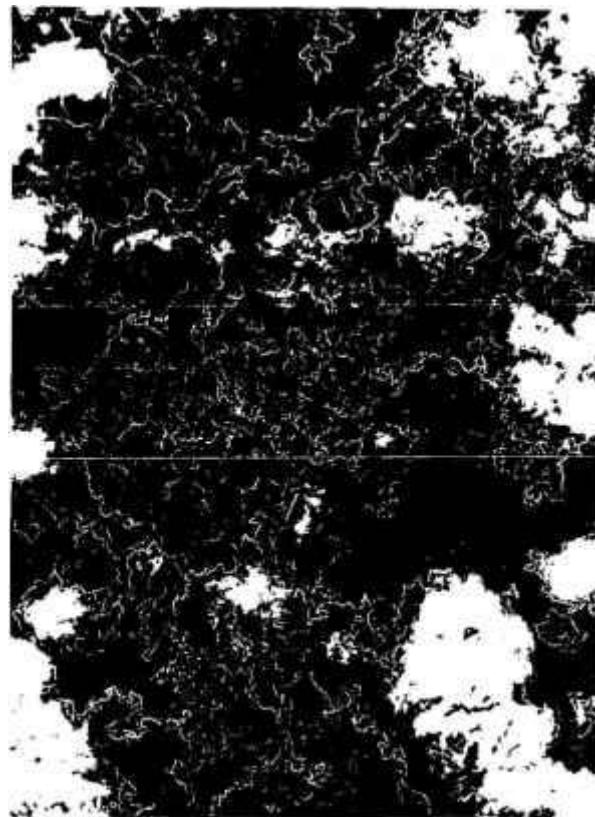
Figura 19- Resultado da análise de difração de raios x dos grânulos de Ca.

As matérias-primas como recebidas foram observadas em microscópio ótico tipo estereoscópico e em microscópio eletrônico de varredura. Nas figuras de 20 a 22 são apresentadas algumas micrografias referentes aos pós de Nd_2O_3 , Fe, e da liga Fe-B.

Nestas micrografias pode-se notar que as matérias-primas são constituídas por partículas bastante irregulares e que o óxido de neodímio se apresenta fortemente aglomerado (caráter higroscópico).



a)  1mm



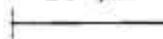
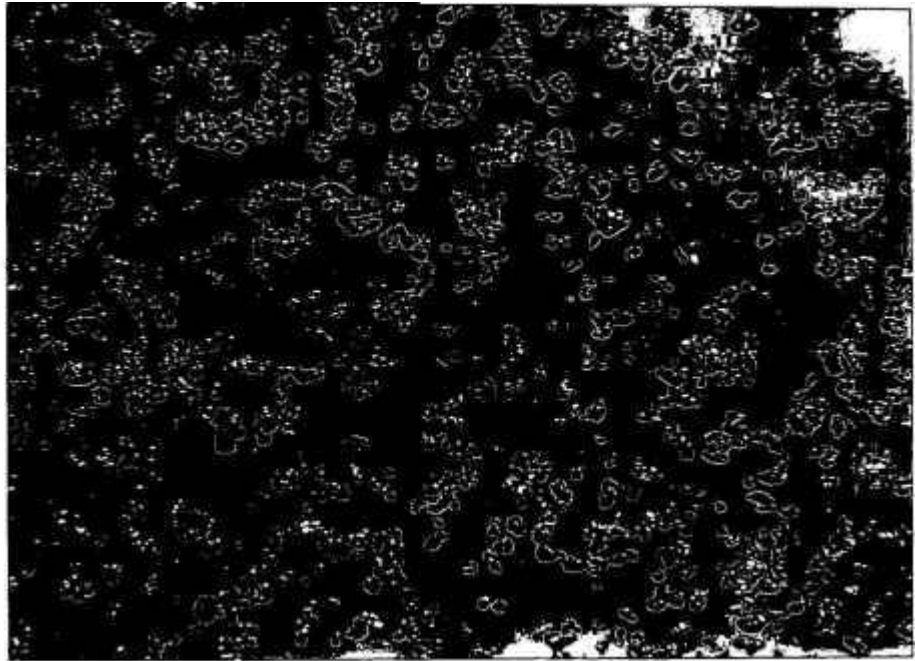
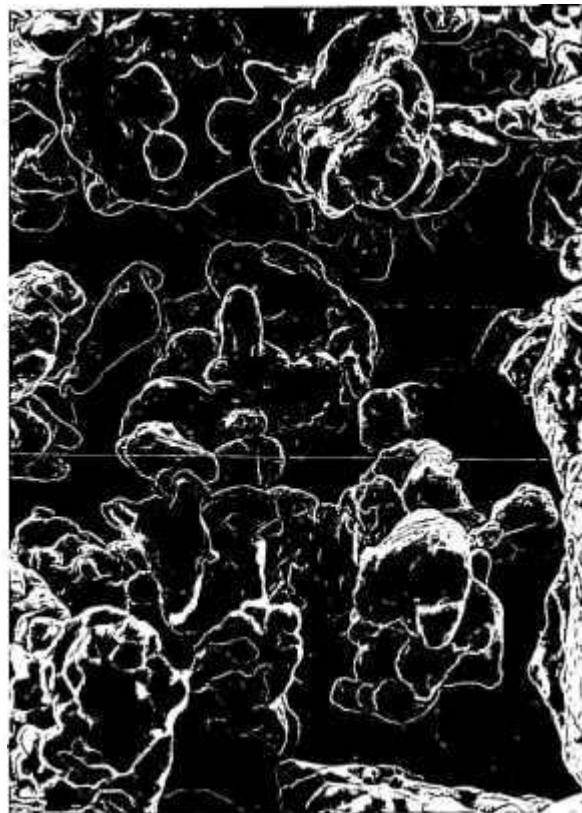
b)  10 μ m

Figura 20- Micrografias obtidas a partir do pó de Nd_2O_3 :
a) Microscopia ótica por estereoscopia;
b) Microscopia eletrônica de varredura.



a) 0.2mm



b) 10 μm

Figura 21- Micrografias obtidas a partir do pó de Fe:
a) Microscopia ótica por estereoscopia;
b) Microscopia eletrônica de varredura.

a) 0.2mm



b) 10 μm

Figura 22- Micrografias obtidas a partir do pó da liga Fe-B:
a) Microscopia ótica por estereoscopia;
b) Microscopia eletrônica de varredura.

distribuição granulométrica e o histograma obtidos pelo método laser, a partir dos pós de Nd_2O_3 , Fe e da liga Fe-B. O tamanho médio dos pós utilizados como materiais de partida é: $11,65\mu\text{m}$ para o Nd_2O_3 , $29,49\mu\text{m}$ para o Fe e $12,29\mu\text{m}$ para a liga Fe-B.

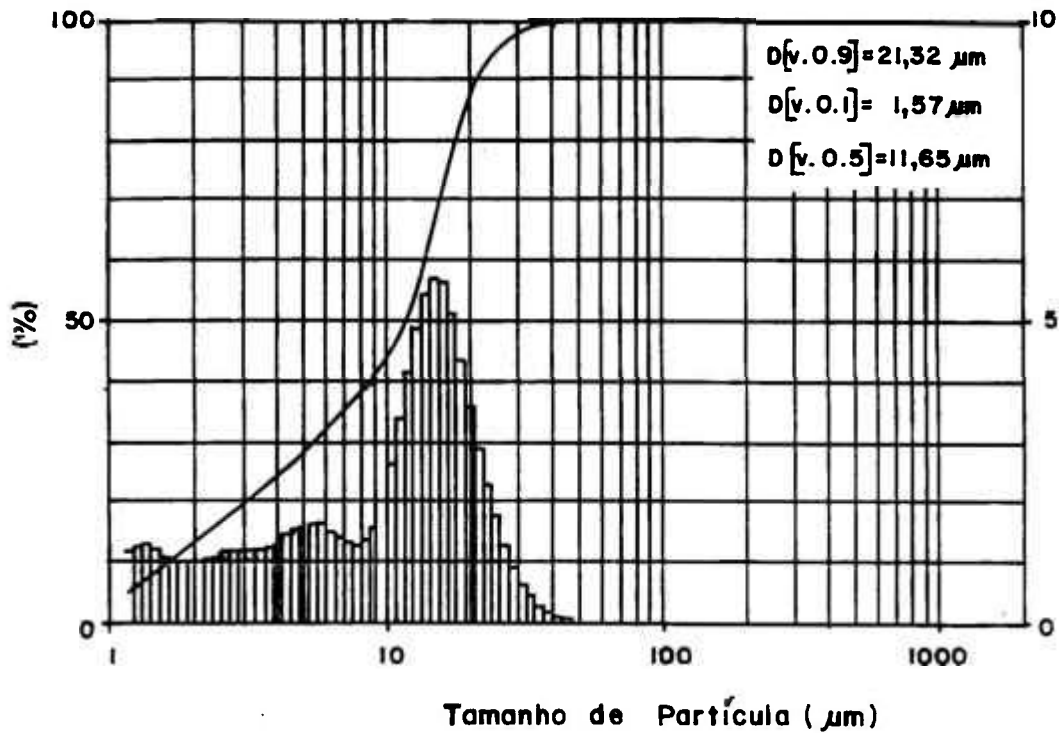


Figura 23- Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do pó de Nd_2O_3 .

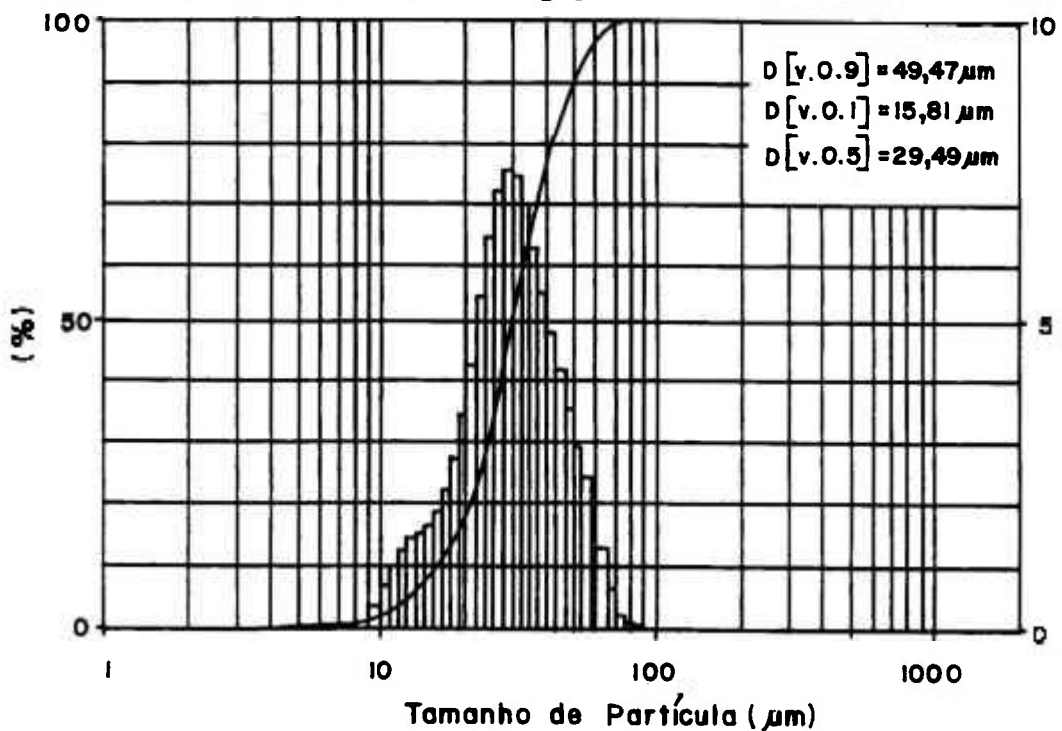


Figura 24- Resultado da análise de distribuição granulométrica a partir do pó de Fe.

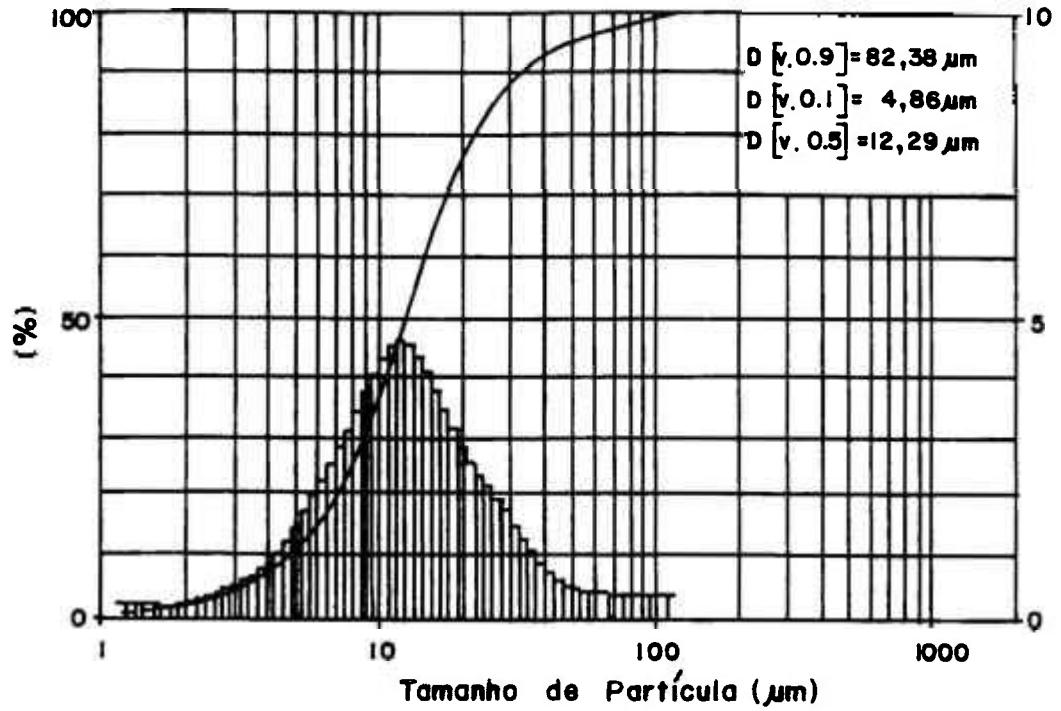


Figura 25- Resultado da distribuição granulométrica a partir do pó da liga Fe-B.

Na tabela XV encontram-se os resultados da análise da área de superfície específica dos pós de Nd_2O_3 , Fe e da liga Fe-B.

Tabela XV- Resultados da análise da área de superfície específica.

AMOSTRA	$S_g (\text{m}^2/\text{g})$	DESVIO PADRÃO
Nd_2O_3	6,9	$\pm 0,1$
Fe	<0,1	---
Fe-B	1,1	$\pm 0,1$

No presente trabalho estudou-se a influência das principais variáveis do processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica.

V.2.1. Influência da Temperatura de R/D Calciotérmica

Nesta etapa variou-se apenas a temperatura de reação mantendo-se constante as demais variáveis de processo (tabela VIII - exp. 1, 2 e 3).

Na tabela XVI encontram-se os resultados das análises químicas das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (obtida por fusão). Pode-se observar que ocorreu uma pequena contaminação de cromo e de níquel, provenientes do cadinho de aço inoxidável utilizado na etapa de R/D calciotérmica.

Em relação ao teor de cálcio, pode-se observar, na tabela XVI, que, em todos os experimentos, a concentração residual deste elemento foi sempre muito alta, o que exigiu uma etapa de purificação da liga após a redução calciotérmica. Este assunto é apresentado no item V.2.5..

A concentração total das demais impurezas de cada experimento é considerada baixa frente aos limites especificados em literatura (<2%) [62].

O grau de pureza dos pós das ligas obtidas foi superior a 99%, o que, em princípio, permite sua utilização para a fabricação de ímãs permanentes, segundo a especificação apresentada [62].

Nas figuras de 26 a 29 e na tabela XVII são apresentados os resultados de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada, respectivamente. Na figura 26 (exp. 1) constata-se a ocorrência de Fe- α , cujo pico é muito intenso, além da presença de Nd₂O₃, de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e da fase magnética ϕ . Isto mostra que a reação de redução já se inicia em temperaturas próximas a 900°C, uma vez que o ponto de fusão do cálcio metálico é 850°C. Porém, a etapa de difusão não se completa em um tempo de 5 horas, nesta temperatura. Na figura 27 (exp. 2) pode-se notar uma diminuição na intensidade relativa dos picos referentes ao Nd₂O₃ e ao Ca(OH)₂.

figura 28 (exp. 3) a maioria dos picos difratados pertencem à fase magnética ϕ . As intensidades relativas são semelhantes à da liga importada, obtida por fusão (figura 29).

Tabela XVI- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 1 900 °C-5h	EXP 2 1000 °C-5h	EXP 3 1100 °C-5h	
Ca	5000	5000	2500	500
Cr	150	150	450	150
Ni	975	150	975	45
Si	60	60	60	<60
Al	600	600	1300	200
Mn	1500	1500	1500	97
Mg	975	450	450	45
Cu	97	97	150	45

Tabela XVII- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 1, 2, 3, da liga importada e da fase ϕ ^[80].

EXP 1 (900 °C-5h)		EXP 2 (1000 °C-5h)		EXP 3 (1100 °C-5h)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,91	35*	2,91	17*	----	--	----	--	----	--
2,73	26	2,73	35	2,73	74	2,72	91	2,72	53
2,42	42	2,43	46	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,36	28	2,36	36	2,36	70	2,36	79	2,35	55
2,30	33	2,30	32	2,30	75	2,29	82	2,29	61
2,18	25	2,18	33	2,19	64	2,19	69	2,18	51
2,14	34	2,15	45	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,11	28	2,11	29	2,11	66	2,10	90	2,10	68
2,06	32	2,06	42	2,06	86	2,06	95	2,06	65
2,03	100**	2,04	100**	2,03	34	2,04	41	2,03	17

* pico mais intenso do Nd₂O₃

** pico mais intenso do Fe- α

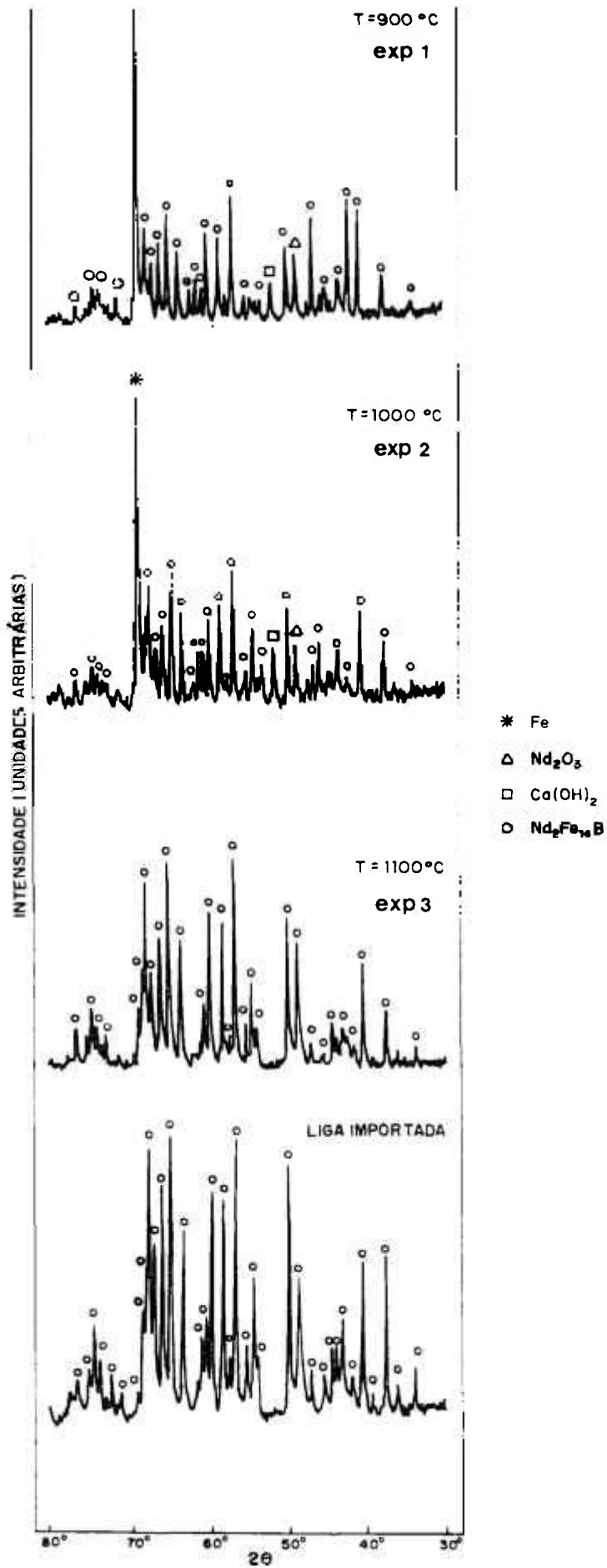


Figura 26 a 29- Resultados da análise de difração de raios x das ligas obtidas nos experimentos 1, 2, 3 e da liga importada.

espectroscopia Mössbauer, da distribuição quantitativa das fases presentes nas amostras processadas nos experimentos 1, 2, 3 e na liga importada.

Tabela XVIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 1 900 °C-5h (%)	EXP 2 1000 °C-5h (%)	EXP 3 1100 °C-5h (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	41,9	47,6	93,2	93,8
η	8,8	11,2	6,8	6,2
Fe- α	49,3	41,2	0,0	0,0

Os resultados apresentados na tabela XVIII confirmam que o pó com a melhor distribuição de fases, e que se assemelha à liga importada, é obtido nas condições do experimento 3.

O rendimento dos experimentos variou de 90 a 94% em relação ao valor teórico, indicando assim baixas perdas dos reagentes e do produto durante as etapas do processo de redução calciotérmica.

V.2.2. Influência do Tempo de R/D Calciotérmica

Nesta etapa variou-se apenas o tempo de reação mantendo-se constante as demais variáveis de processo (tabela VIII - exp. 3, 4, 5 e 6).

Na tabela XIX encontram-se os resultados das análises químicas das amostras obtidas nos experimentos 3, 4, 5 e da liga importada. Os resultados do experimento 6, não apresentados, foram bastante semelhantes aos do experimento 3. Como a exemplo do item anterior, notou-se uma pequena contaminação de cromo e níquel, provenientes do cadinho de aço inoxidável utilizado na etapa de R/D, cujas concentrações estão diretamente relacionadas com o tempo de permanência no forno. O teor de cálcio presente nas ligas chega a ser quase 4 vezes maior do que o especificado (2000ppm) [64].

experimento é considerada baixa frente aos limites especificados em literatura^[62].

Tabela XIX- Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 4 1100 °C-2,5h	EXP 5 1000 °C-3,5h	EXP 3 1100 °C-5h	
Ca	7 500	7 500	2 500	5 00
Cr	97,5	150	450	150
Ni	150	300	975	45
Si	60	60	60	<60
Al	600	600	1 300	200
Mn	1 500	980	1 500	97
Mg	450	450	450	45
Cu	97	45	150	45

Nas figuras de 30 a 33 são apresentados os resultados da análise de difração de raios x dos pós obtidos nos experimentos 4, 5, 3, e da liga importada, respectivamente. Pode-se observar que, com um tempo inferior a 5 horas, a reação de redução-difusão não se completa, e, como resultado, tem-se a presença em grande quantidade dos insumos não reduzidos. Na figura 32 (exp.3) isto não é observado, e a maioria dos picos de difração referem-se à fase magnética dura (ϕ)^[80], o que pode ser confirmado por meio de comparação com o difratograma da liga importada (figura 33). A tabela XX apresenta os valores de "d" e das intensidades relativas referentes aos pós obtidos em diferentes tempos de R/D calciotérmica, à liga importada e à fase ϕ .

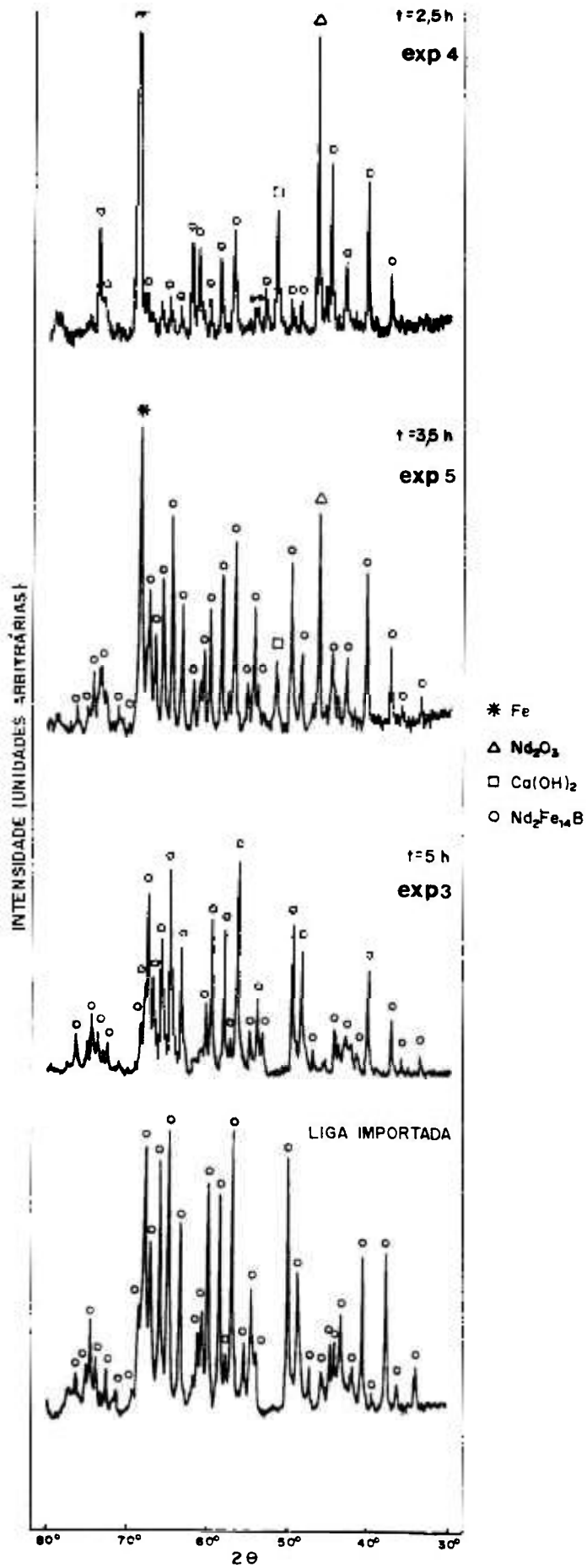


Figura 30 a 33-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x
das ligas obtidas
nos experimentos
4, 5, 3 e da liga
importada.

(I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 4, 5, 3, da liga importada e da fase ϕ ^[80].

EXP 4 (1100°C-2,5h)		EXP 5 (1100°C-3,5h)		EXP 3 (1100°C-5h)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,90	99*	2,92	73*	---	---	---	---	---	---
2,72	17	2,73	57	2,73	74	2,72	91	2,72	53
2,41	38	2,42	64	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,32	18	2,35	54	2,36	70	2,36	79	2,35	55
2,29	15	2,30	42	2,30	75	2,29	82	2,29	61
2,18	13	2,19	44	2,19	64	2,19	69	2,18	51
2,13	16	2,14	71	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,10	14	2,11	52	2,11	66	2,10	90	2,10	68
2,05	17	2,06	48	2,06	86	2,06	95	2,06	65
2,03	100**	2,03	100**	2,03	34	2,04	41	2,03	17

*pico mais intenso do Nd₂O₃

**pico mais intenso do Fe- α

Pela análise dos resultados da tabela XX constata-se que são necessárias, no mínimo, 5 horas de tratamento a 1100°C para se obter um difratograma semelhante à amostra importada.

Na tabela XXI encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 4, 5, 6, 3 e da liga importada. Esta técnica permitiu observar uma pequena diferença existente no percentual de fases do experimento 6 (t=4h) em relação ao experimento 3 (t=5h).

Tabela XXI- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 4 2,5h (%)	EXP 5 3,5h (%)	EXP 6 4,0h (%)	EXP 3 5,0h (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	19,5	56,1	92,4	93,2	93,8
η	13,1	11,1	7,6	6,8	6,2
Fe- α	63,4	32,8	0,0	0,0	0,0

mais observado em tempos maiores ou iguais a 4 horas, e que com 5 horas tem-se um percentual de fases muito próximo ao da liga importada de mesma composição.

O rendimento global variou de 90 a 94% em relação ao valor teórico.

V.2.3. Influência da Concentração, em Excesso, de Cálcio Metálico

Segundo Cech^[56], o rendimento da reação de redução-difusão em função da concentração em excesso de cálcio passa por um valor máximo. Abaixo deste valor não há cálcio disponível em todos os pontos, o que acarreta uma reação incompleta. Em concentrações elevadas, o excesso de cálcio metálico interfere na difusão do neodímio, dificultando a formação da liga Nd-Fe-B, e diminuindo o rendimento global da reação. Além disto, devido às fortes reações exotérmicas, sérios problemas de desgaste no cadinho e na retorta são registrados.

No presente trabalho utilizou-se uma concentração em excesso de cálcio metálico que variou de 40 a 100%, para se estabelecer a quantidade ideal de agente redutor, nas condições estudadas. Os experimentos foram tratados a 1100°C por 5 horas.

Nas figuras de 34 a 37 são apresentados os resultados de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3 e 9, respectivamente. Nas figuras 34 (exp. 7) e 35 (exp. 8) observa-se que os excessos de 40 e de 60% de Ca metálico são insuficientes para uma completa reação de redução, uma vez que estas ligas ainda apresentam Fe- α livre. Na tabela XXII nota-se um pequeno aumento na intensidade relativa dos picos referentes à fase ϕ associado ao aumento do excesso de 40% para 60% (experimento 7 e 8, respectivamente).

Com os excessos de 80 e 100% de Ca (experimentos 3 e 9) não se observa a presença de Fe- α e a maioria dos picos difratados refere-se à fase magnética ϕ (figuras 36 e 37). As intensidades relativas dos picos destas duas ligas também são muito semelhantes à da fase ϕ ^[80], conforme é mostrado na tabela XXII. Portanto, ambas apresentaram a fase ϕ como constituinte majoritário.

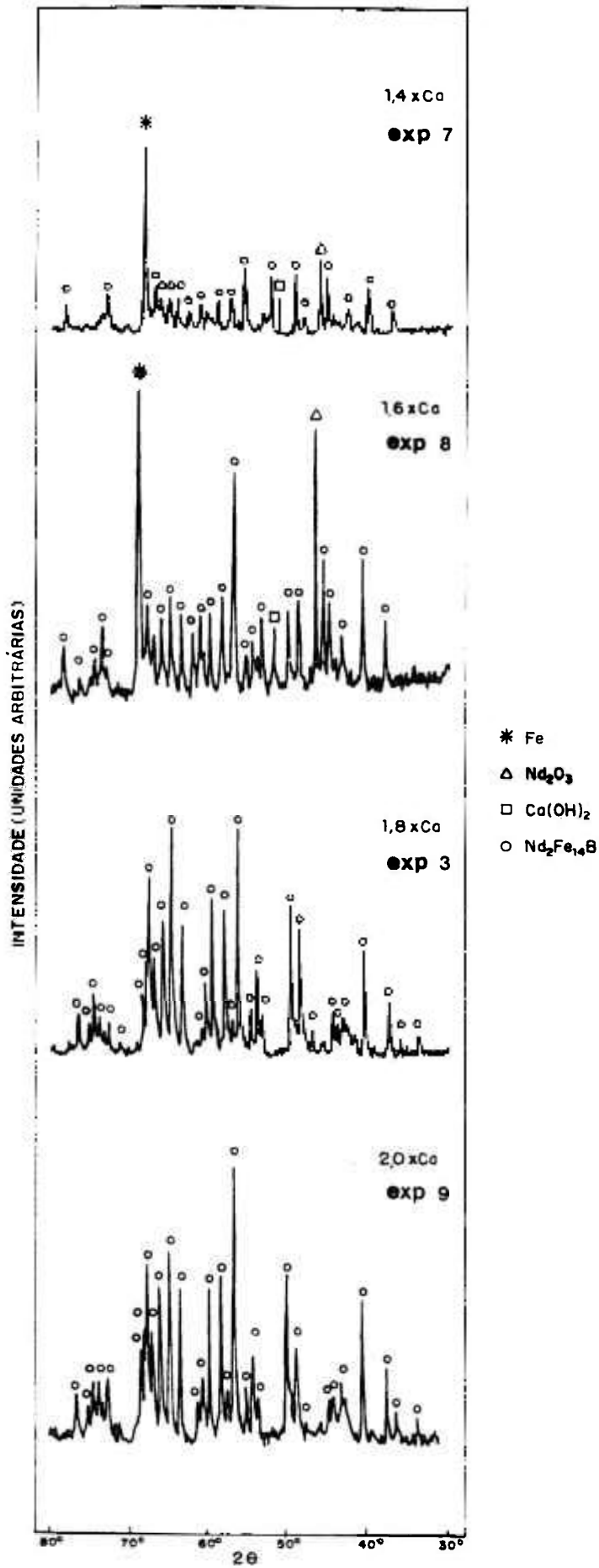


Figura 34 a 37-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x das
ligas obtidas nos
experimentos 7, 8,
3 e 9.

(I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 7, 8, 3, 9 e da fase ϕ ^[80].

EXP 7 1,4 X Ca		EXP 8 1,6 X Ca		EXP 3 1,8 X Ca		EXP 9 2,0 X Ca		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,93	48*	2,92	89*	---	---	---	---	---	---
2,72	44	2,73	74	2,73	74	2,73	74	2,72	53
2,42	45	2,41	94	2,42	100	2,42	100	2,41	79
2,34	31	2,36	40	2,36	70	2,36	70	2,35	55
2,30	29	2,30	34	2,30	75	2,30	75	2,29	61
2,18	30	2,18	32	2,19	64	2,19	64	2,18	51
2,14	30	2,14	39	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,10	29	2,10	31	2,11	66	2,11	66	2,10	68
2,06	37	2,05	36	2,06	86	2,06	63	2,06	65
2,03	100**	2,03	100**	2,03	34	2,03	34	2,03	17

*pico mais intenso do Nd₂O₃

**pico mais intenso do Fe- α

Como já observado anteriormente, o rendimento global permaneceu na faixa de 90 a 94% do valor teórico. Sendo que o maior rendimento foi obtido no experimento 3 (94%).

Na tabela XXIII encontram-se os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 7, 8, 3 e 9. Pode-se observar que o percentual da fase ϕ aumenta com o aumento do excesso de cálcio até um valor máximo (experimento 3) e depois decai (experimento 9). Portanto, para a continuação do presente estudo adotou-se o valor de 80% da quantidade cálcio em excesso à requerida estequiometricamente.

Tabela XXIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 7	EXP 8	EXP 3	EXP 9
	1,4 X Ca (%)	1,6 X Ca (%)	1,8 X Ca (%)	2,0 X Ca (%)
ϕ	15,4	47,5	93,2	92,3
η	14,5	12,5	6,8	7,7
Fe- α	70,1	40,0	0,0	0,0

V.4.4. INFLUENCIA DO EXCESSO DE NEODÍMIO NA LIGA
Neodímio

Nesta etapa procurou-se estudar a influência da concentração em excesso do óxido de neodímio na liga estequiométrica de composição $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, como sugerido por Sagawa^[2]. Por esta razão não se empregou um excesso de 20% da liga Fe-B como nos experimentos anteriores. As corridas foram realizadas a 1100°C por 5 horas com um excesso de 80% de Ca.

Neste sentido, foram preparadas amostras com a composição estequiométrica (exp.10) e com 10 (exp.11) e 20% (exp.12) em excesso de Nd_2O_3 , a fim de que se pudesse avaliar a influência desta variável na composição final da liga magnética.

Na tabela XXIV apresenta-se o resultado da análise química das ligas referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada. Os resultados revelaram uma baixa variação relativa dos teores de impurezas, o que sugere uma não dependência destes valores em relação às concentrações de Nd_2O_3 testadas.

Tabela XXIV Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS			LIGA IMPORTADA
	EXP 10 sem excesso	EXP 11 1,1 X Nd_2O_3	EXP 12 1,2 X Nd_2O_3	
Ca	2500	2500	2500	500
Cr	150	150	150	150
Ni	150	300	300	45
Si	60	130	60	< 60
Al	600	600	600	200
Mn	1000	1000	1000	97
Mg	45	45	45	45
Cu	100	150	100	45

difração de raios x referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada, respectivamente. Na figura 38 observa-se que a liga obtida sem excesso de Nd_2O_3 (exp. 10) apresenta a fase magnética ϕ como constituinte majoritário. Igualmente, a tabela XXV mostra que as intensidades relativas são equivalentes às da liga importada. Por outro lado, quando se utiliza o óxido de neodímio, em excesso, observa-se que a intensidade dos picos referentes à fase ϕ sofre uma pequena modificação e se afasta dos valores referentes à liga importada (figuras 39, 40 e 41). Provavelmente, isto se deve ao aumento da fase rica em neodímio. Infelizmente, não há dados precisos de difração de raios x na literatura sobre esta fase. Na tabela XXV pode-se observar melhor esta inversão de intensidades.

Tabela XXV- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 10, 11, 12, da liga importada e da fase ϕ [80].

EXP 10 (sem excesso)		EXP 11 (1,1 X Nd_2O_3)		EXP 12 (1,2 X Nd_2O_3)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,72	73	2,72	55	2,73	67	2,72	91	2,72	53
2,42	92	2,40	100	2,43	100	2,41	100	2,41	79
2,36	70	2,35	76	2,37	69	2,36	79	2,35	55
2,31	74	2,30	65	2,31	79	2,30	82	2,29	61
2,17	61	2,17	64	2,19	48	2,19	69	2,18	51
2,14	100	2,14	75	2,14	93	2,14	100	2,13	100
2,11	72	2,10	71	2,11	61	2,10	90	2,10	68
2,08	55	2,08	52	2,08	61	2,08	61	2,07	46
2,05	81	2,05	81	2,05	93	2,06	95	2,06	65
2,04	31	2,03	20	2,03	29	2,04	41	2,03	17

Em nenhum dos três casos estudados foi possível detectar com segurança a presença de Fe- α livre (d=2,03Å), pois as intensidades relativas dos picos eventualmente correspondentes a esta fase são menores que as da liga importada.

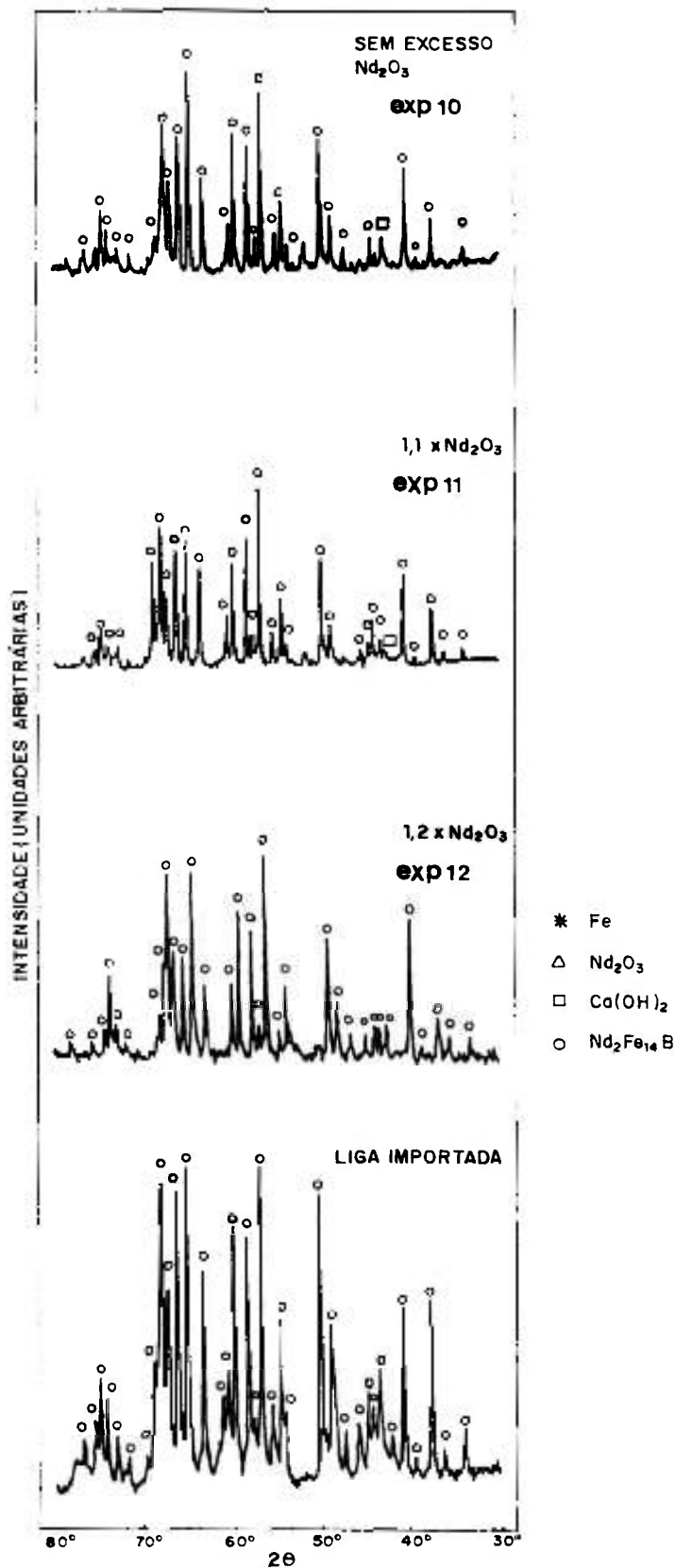


Figura 38 a 41-
Resultados da
análise de difra-
ção de raios x
das ligas obtidas
nos experimentos
10, 11, 12 e da
liga importada.

espectroscopia Mössbauer referentes aos experimentos 10, 11, 12 e da liga importada. Os resultados revelaram que a concentração da fase magnética ϕ aumenta com a quantidade em excesso de Nd_2O_3 , enquanto que a concentração da fase η decai. Constata-se também que o $\text{Fe-}\alpha$ livre não está presente, pelo menos dentro dos limites de detecção (<2%).

Os rendimentos obtidos nos três experimentos foram da ordem de 90%, indicando assim uma baixa perda de Nd_2O_3 , provavelmente por vaporização, durante a reação de R/D calciotérmica, confirmando os resultados anteriormente analisados.

Tabela XXVI- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 10 sem excesso (%)	EXP 11 1,1 X Nd_2O_3 (%)	EXP 12 1,2 X Nd_2O_3 (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	93,0	93,7	95,8	93,8
η	7,0	6,3	4,2	6,2
$\text{Fe-}\alpha$	0,0	0,0	0,0	0,0

A fase η ($\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), rica em boro e paramagnética à temperatura ambiente, é extremamente prejudicial às propriedades magnéticas finais dos ímãs de Nd-Fe-B, pois a mesma age como núcleo de domínios reversos. Como consequência, tem-se uma drástica redução na remanência (Br) e no campo coercivo (Hc) do magneto^[48]. Portanto, ligas pobres em η ou bifásicas (sem a presença de η) apresentam melhores desempenhos magnéticos.

V.2.5. Estudo da Etapa de Remoção do Agente Redutor

Com a otimização das principais variáveis do processo de R/D calciotérmica, procurou-se estudar a etapa de remoção do CaO formado e do excesso de Ca não reagido. Escolheu-se o experimento 3, pois o mesmo apresentou a melhor distribuição de fases, muito próxima à da liga importada, além de um alto rendimento (94%).

As amostras foram desintegradas em água tridestilada por 12,

constituiu-se de uma solução de 0,9% de ácido acético, 0,1% de ácido clorídrico e 99% de água deionizada (vide item IV.2.). Após a etapa de desintegração e lixiviação as amostras foram analisadas quimicamente e os resultados são apresentados na tabela XXVII. Verifica-se que o melhor tempo de desintegração aquosa é da ordem de 48 horas, pois o teor de cálcio resultante está dentro do limite especificado (<2000ppm)^[64].

Tabela XXVII- Resultados da análise química do cálcio para diferentes tempos de desintegração.

ELEMENTO	TEMPO DE DESINTEGRAÇÃO (horas)		
	12	24	48
Ca (ppm)	40000	7500	1600

As amostras obtidas nas mesmas condições do experimento 3 e desintegradas por 48 horas foram submetidas ao tratamento de lixívia ácida e os resultados da análise de oxigênio, antes e depois da lixiviação, são apresentados na tabela XXVIII.

Tabela XXVIII- Resultados da análise química do oxigênio em amostras obtidas após desintegração com e sem lixívia ácida.

ELEMENTO	SEM LIXÍVIA	LIXIVIADA
O ₂ (ppm)	30537	6045

Os resultados revelaram que a etapa de lixiviação ácida é extremamente eficiente e necessária para a remoção do oxigênio formado durante as etapas de desintegração aquosa e de lavagem. O teor de oxigênio encontrado na amostra lixiviada é um pouco menor do que o especificado em literatura (7000 ppm)^[64]. A presença de

resultando assim em ímãs permanentes de baixo produto energético
(BXH)_{máx}.

V.2.6. Tamanho e Forma das Partículas

A microscopia ótica e a eletrônica de varredura foram empregadas na caracterização morfológica dos pós obtidos nas condições do experimento 3. Utilizou-se também a análise por energia dispersiva de raios x (EDAX), adaptada ao microscópio eletrônico de varredura.

Na micrografia da figura 42 observa-se que as partículas obtidas no processo de R/D calciotérmica apresentam, predominantemente, uma morfologia bastante irregular.



Figura 42- Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (MEV).

Por meio da micrografia da figura 43 pode-se evidenciar a natureza magnética desta liga pois, apesar da tentativa de dispersão, as partículas se mantêm unidas devido ao campo magnético interno gerado por cada uma delas.



0.5 mm

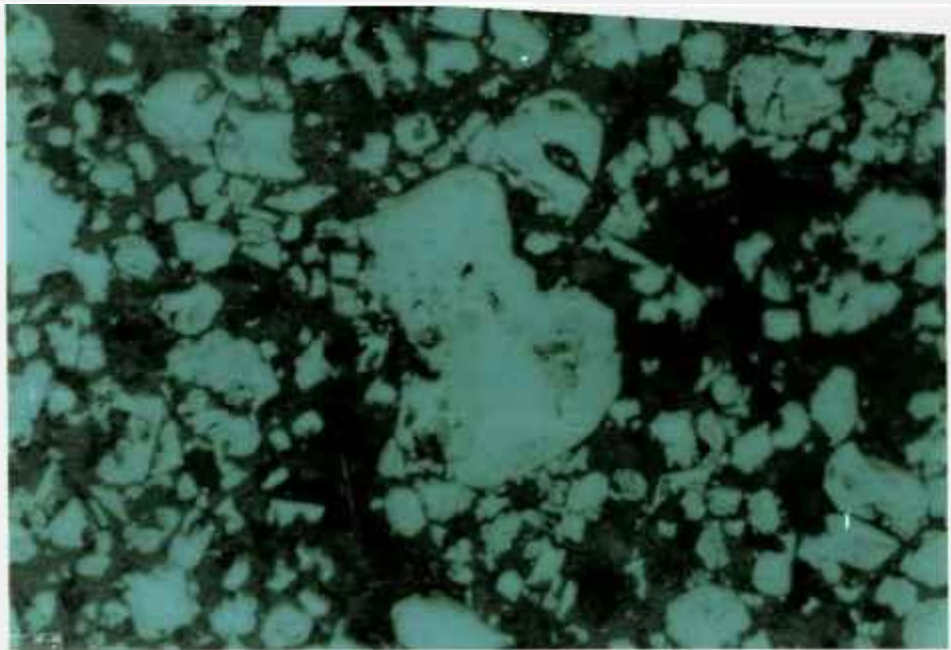
Figura 43- Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 3 (estereoscopia).

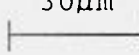
Os resultados da análise de EDAX são mostrados na tabela XXIX. Observa-se que a concentração de Nd e Fe apresenta um pequeno desvio em relação à composição teórica ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$).

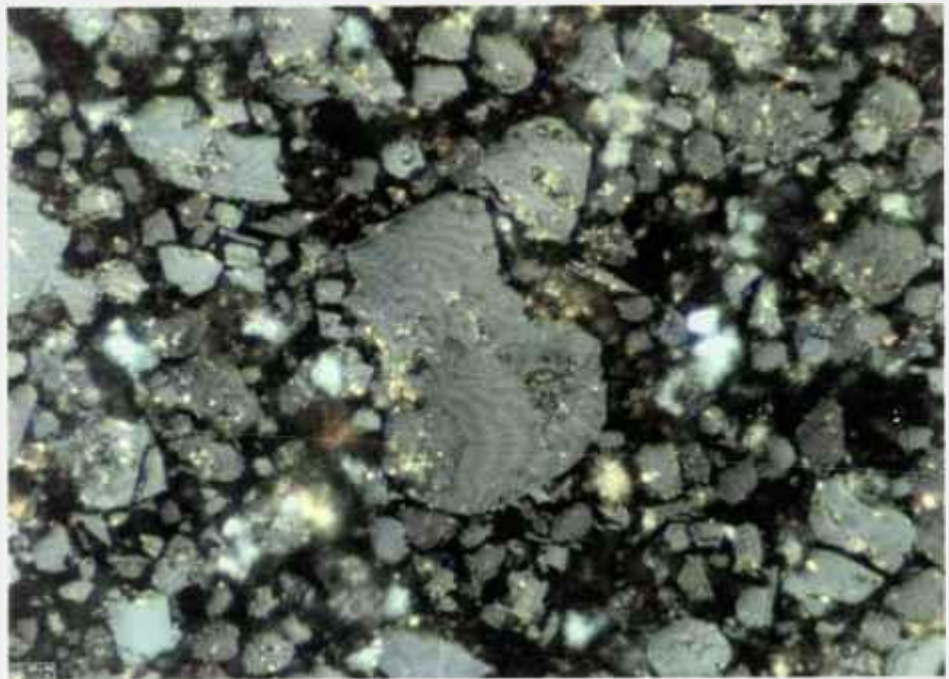
Tabela XXIX- Resultados da análise por energia dispersiva de raios x.

	Nd % em peso	Fe % em peso	relação Nd / Fe
EXPERIMENTAL	30,6	68,6	2,24
TEÓRICO	33,6	66,6	2,00

Nas micrografias da figura 44 apresenta-se a seção polida das partículas. Pode-se observar que a fase magnética ϕ é predominante, devido à presença das paredes de domínios, características desta fase e reveladas na figura 44b por meio do efeito Kerr com luz polarizada.



a)  30 μ m



b)  30 μ m

Figura 44- Micrografia do pó da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtida no experimento 3:

a) Microscopia ótica sem luz polarizada;

b) Microscopia ótica com luz polarizada.

V.2.7. Estudo da Etapa de moagem

Após o estudo dos principais parâmetros do processo de R/D calciotérmica, procurou-se avaliar o comportamento da liga sob moagem, já que um ajuste no tamanho de partícula é necessário para o processamento do ímã permanente. Desta forma, produziu-se uma carga de 50g nas mesmas condições do experimento 3. Os tempos de moagem escolhidos foram de 4, 8, 12 e 16 horas. A carga utilizada em cada ensaio foi de 10g. O pote do moinho foi carregado e descarregado dentro de uma caixa de luvas com controle de atmosfera, para se evitar a contaminação dos pós. Após a moagem determinou-se o tamanho médio das partículas, a sua distribuição granulométrica e o teor de oxigênio, para se avaliar o grau de contaminação decorrente deste processo.

A figura 45 mostra uma curva de distribuição do tamanho de partícula do material sem moagem. Na figura 46 pode-se observar a distribuição após diferentes tempos de moagem.

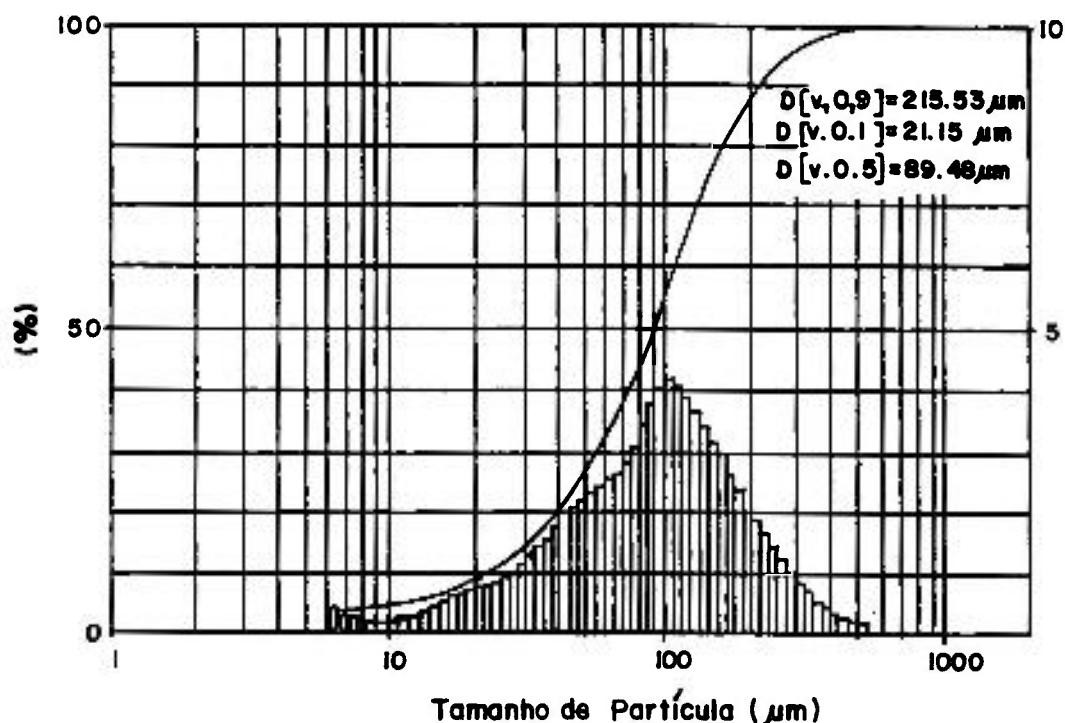


Figura 45- Resultado da análise de distribuição granulométrica da liga sem moagem.

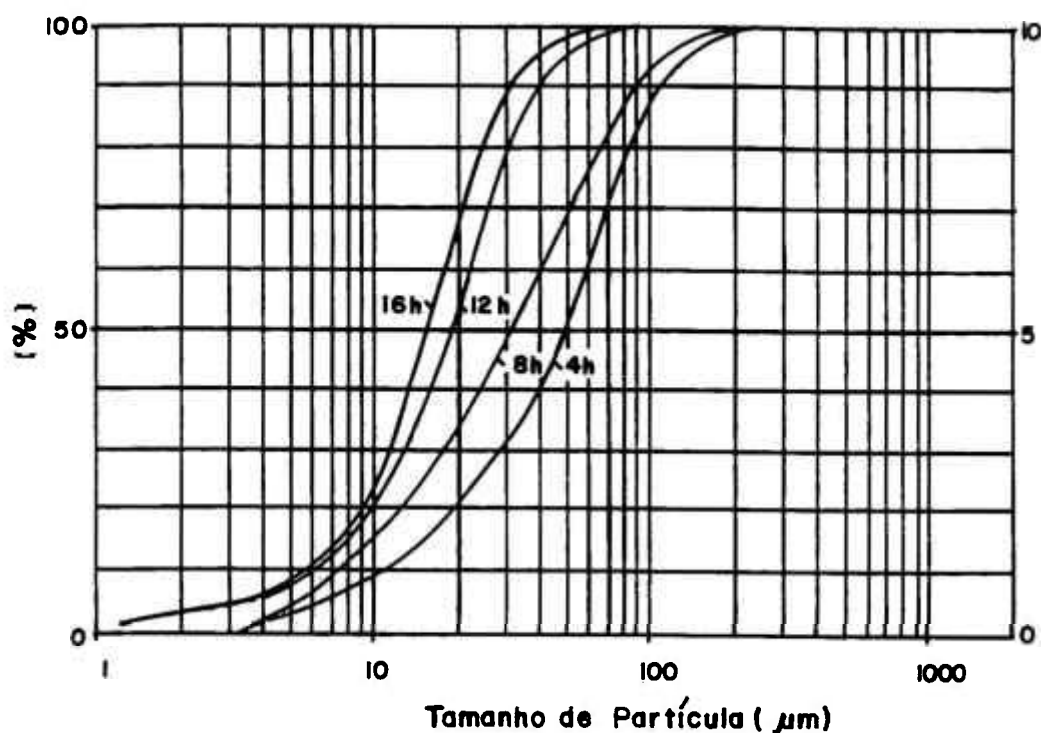


Figura 46- Resultado da análise de distribuição granulométrica dos pós da liga obtidos após diferentes tempos de moagem.

Na figura 45 pode-se constatar que o pó obtido pelo processo de R/D calciotérmica apresenta um tamanho médio de partícula da ordem de $90\mu\text{m}$ e menor do que o obtido em literatura ($100\mu\text{m}$) [62].

A tabela XXX apresenta os resultados do tamanho médio das partículas obtidos pelos métodos Fisher e laser, a partir de amostras moídas em diferentes tempos. Pode-se observar que os valores encontrados nos dois métodos diferem muito entre si.

Os resultados apresentados na tabela XXX sugerem um tempo de moagem igual a 16 horas para assegurar um tamanho médio de partículas dentro da faixa granulométrica ($5-10\mu\text{m}$) especificada na literatura [64].

A tabela XXX e a figura 47 apresentam os resultados da análise do teor de oxigênio absorvido em função do tempo de moagem, em moinhos de bolas com ciclo-hexano. Como esperado, o teor de oxigênio aumentou com o tempo de moagem. Entretanto, pode-se observar também que não ocorreu uma variação muito acentuada no

percentual de oxigênio entre 12 e 16 horas de moagem. É possível observar aqui que as etapas de moagem e manipulação do material após a moagem devem ser conduzidas com extremo cuidado a fim de se evitar a contaminação das partículas, principalmente por oxidação.

Tabela XXX- Comparação entre os valores do tamanho médio de partículas determinados pelo método Fisher e Laser e do teor de oxigênio.

TEMPO DE MOAGEM (h)	TAMANHO DE PARTÍCULAS (FISHER) (μm)	TAMANHO DE PARTÍCULAS (LASER) (μm)	TEOR DE OXIGÊNIO (%)
0	---	89,48	0,61
4	20	41,89	1,06
8	16	31,02	1,47
12	9,4	20,47	1,96
16	3,8	15,07	1,98

* acima do limite de detecção do aparelho

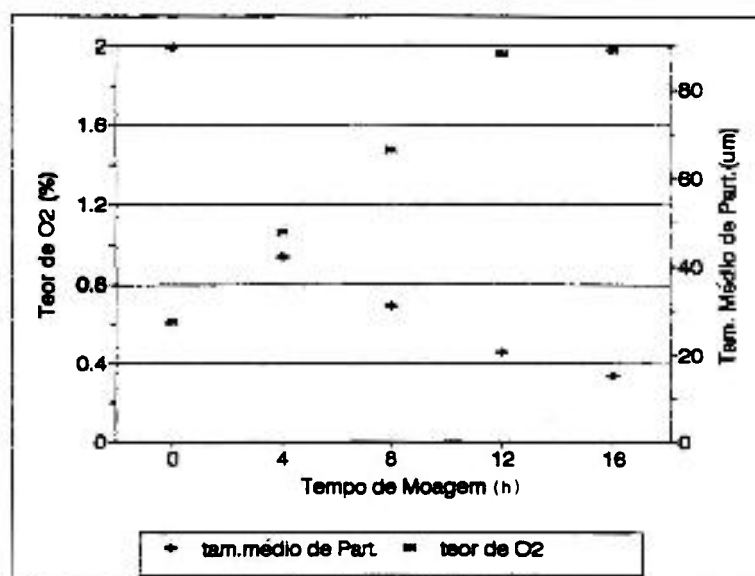
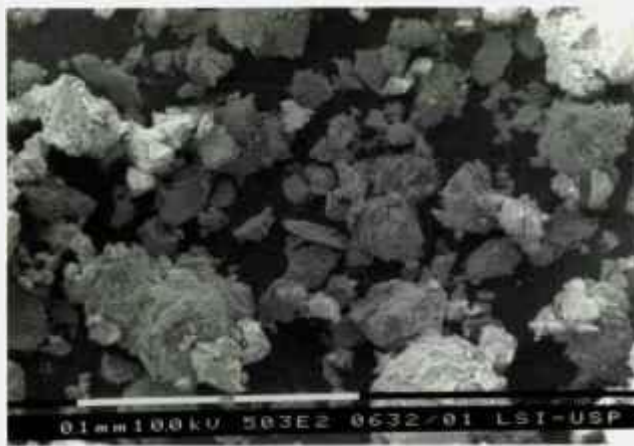


Figura 47- Resultado da análise de oxigênio e do tamanho médio de partícula por laser em função do tempo de moagem em moinho de bolas com ciclo-hexano.

obtidos após diferentes tempos de moagem. As partículas têm uma morfologia bastante irregular e se apresentam na forma de aglomerados, característica esta que é reforçada pelo caráter magnético desta liga. Desta forma, a análise correta do tamanho de partículas foi bastante prejudicada. Pode-se observar também que estes pós são constituídos tanto por partículas grossas como por finas. Sendo que as partículas mais finas ficam aglomeradas nas partículas mais grossas conforme mostra as micrografias da figura 48. Talvez, este fato explique a grande diferença nos resultados obtidos pelos dois métodos, Fisher e a laser. Uma comparação destes resultados com as micrografias da figura 48 indica que o tamanho médio de partícula determinado pelo método Fisher é um pouco mais próximo do real, embora sua precisão seja menor do que a análise por laser.



a)



b)



c)



d)

Figura 48- Micrografias de amostras obtidas segundo as condições do experimento 3 após diferentes tempos de moagem:

a) 4 horas de moagem;

b) 8 horas de moagem;

c) 12 horas de moagem;

d) 16 horas de moagem.

Finalmente, tendo em vista avaliar o comportamento da reação de redução-difusão, bem como as possíveis mudanças nas características das partículas da liga magnética, foram realizadas mais duas corridas, onde o neodímio foi adicionado na forma de cloreto, ao invés de óxido. Os experimentos foram tratados a 950°C por 3 horas com 50% em excesso de Ca.

Na tabela XXXI encontram-se os resultados das análises químicas a partir das amostras preparadas nos experimentos 13 e 14, além da liga importada. Novamente, nota-se um aumento no teor de níquel, provavelmente oriundo do cadinho de aço inoxidável. Não foi detectada, entretanto, uma contaminação significativa com cromo, como a observada nas ligas obtidas a partir do óxido de neodímio (vide item V.2.1.) . As amostras apresentaram baixos teores de cálcio, em particular aquela obtida no experimento 13, que apresentou um teor dentro do limite especificado na literatura^[62]. A amostra preparada no experimento 14 apresentou um teor de cálcio pouco acima do limite especificado. É importante observar que estas ligas foram desintegradas em apenas uma hora e, nesta condição, já apresentaram teores de cálcio bem próximos aos das ligas obtidas a partir do Nd_2O_3 , desintegradas por 24 horas.

Tabela XXXI Resultados da análise química por espectrografia de emissão ótica a partir das amostras obtidas nos experimentos 13, 14 e da liga importada (ppm).

ELEMENTO	AMOSTRAS		LIGA IMPORTADA
	EXP 13 sem excesso	EXP 14 1,2 X $NdCl_3$	
Ca	2000	2500	500
Cr	100	100	150
Ni	300	300	45
Si	60	60	<60
Al	200	200	200
Mn	100	100	97
Mg	30	45	45
Cu	100	100	45

difração de raios x referentes às amostras dos experimentos 13, 14 e à liga importada, respectivamente. Na figura 49 (exp. 13) constata-se a presença de Fe- α livre bem como da fase magnética ϕ , indicando que a reação de difusão não foi completa, provavelmente por falta de neodímio. Por outro lado, quando se utilizou 20% em excesso de neodímio (exp. 14) na forma de cloreto, observou-se que a maioria dos picos difratados era relacionada à fase magnética ϕ . Verificou-se também que a intensidade relativa destes picos era muito semelhante à da liga importada (figuras 50 e 51). Estes dados são melhor observados na tabela XXXII.

Tabela XXXII- Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I₀) referentes aos picos mais intensos de difração de raios x das amostras obtidas nos experimentos 13, 14, da liga importada e da fase ϕ ^[80].

EXP 13 (sem excesso)		EXP 14 (1,2 X NdCl ₃)		LIGA IMPORTADA		FASE ϕ	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
2,73	67	2,73	67	2,72	91	2,72	53
2,42	91	2,42	99	2,41	100	2,41	79
2,36	58	2,36	65	2,36	79	2,35	55
2,31	60	2,31	80	2,29	82	2,29	61
2,19	54	2,19	63	2,19	69	2,18	51
2,14	100	2,14	100	2,14	100	2,13	100
2,11	70	2,10	69	2,10	90	2,10	68
2,08	49	2,09	59	2,08	61	2,07	46
2,06	84	2,06	88	2,06	95	2,06	65
2,03	71*	2,04	43	2,04	41	2,03	17

*pico mais intenso do Fe- α

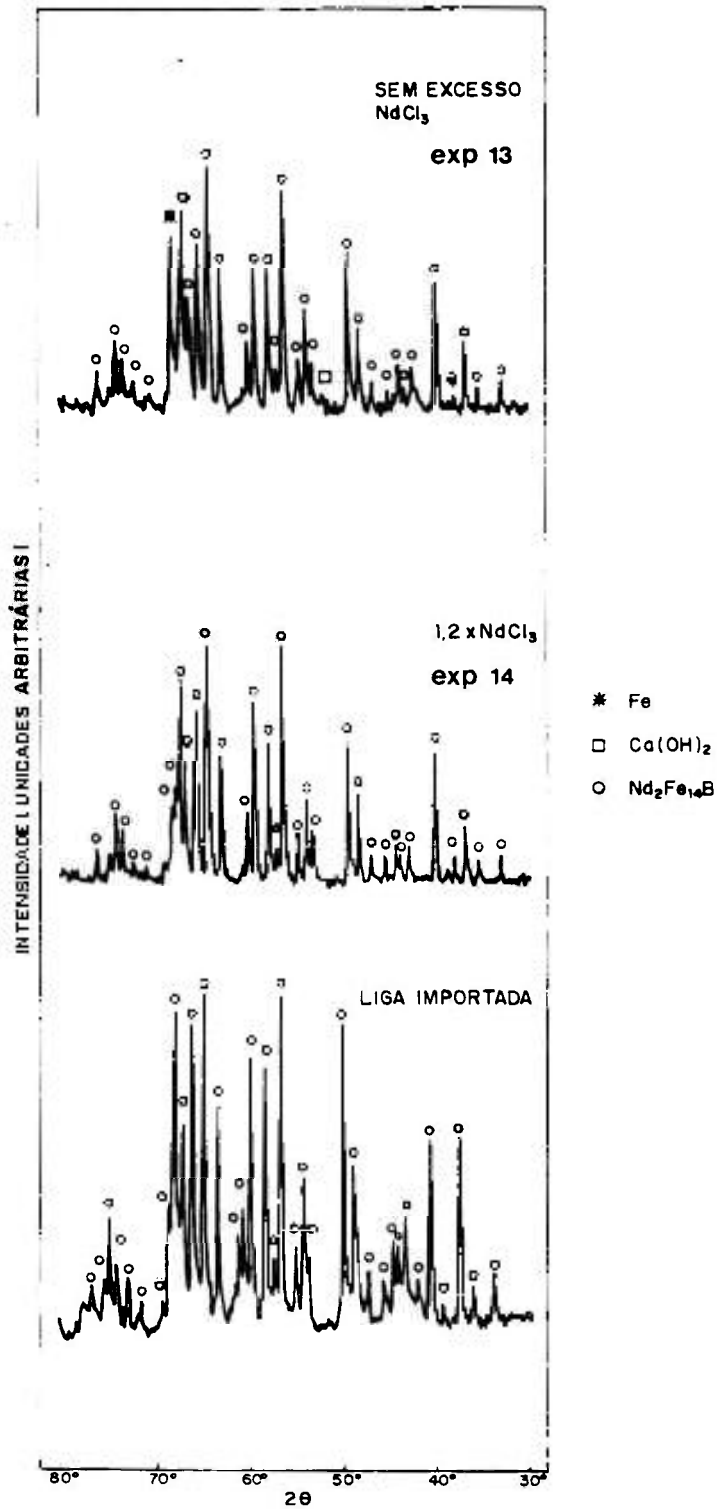


Figura 49 a 51-
Resultado da
análise de difra-
ção de raios x das
ligas obtidas nos
experimentos 13,
14 e da liga
importada.

espectroscopia Mössbauer a partir das amostras preparadas nos experimentos 13, 14 e da liga importada. Observa-se que a liga obtida no experimento 13 realmente apresenta a fase Fe- α numa grande proporção. Por outro lado, a liga obtida no experimento 14 possui um alto percentual da fase ϕ e não contém a fase Fe- α . Portanto, para a obtenção de ligas magnéticas via R/D a partir do NdCl_3 , é necessária a adição, em excesso, de neodímio para compensar possíveis perdas no processo.

Tabela XXXIII- Resultados da análise por espectroscopia Mössbauer.

FASES PRESENTES	EXP 13 sem excesso (%)	EXP 14 1,2 X NdCl_3 (%)	LIGA IMPORTADA (%)
ϕ	54,6	93,2	93,8
η	4,8	6,8	6,2
Fe- α	30,6	0,0	0,0

O rendimento global foi de 91% em relação ao valor teórico.

V.2.9. Tamanho e Forma das Partículas

Na figura 52 observa-se a curva de distribuição granulométrica e o histograma correspondente à amostra obtida no experimento 14. Os tamanhos médios das partículas, obtidas tanto a partir do óxido como do cloreto de neodímio, sem moagem, são semelhantes (89,48 e 85,78 μm , respectivamente).

Nas figuras 53 e 54 estão as micrografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura a partir das amostras do experimento 14, após serem submetidas a etapa de lixívia ácida. Apesar das partículas se apresentarem aglomeradas, pode-se notar que elas são menos irregulares do que as obtidas a partir do óxido de neodímio (figura 44).

Observa-se na micrografia da figura 53b a presença majoritária da fase ϕ , através da visualização dos domínios

nota a presença de Fe- α livre nesta micrografia, uma vez que esta fase apresenta-se normalmente na forma arredondada, com sua superfície riscada e enrugada.

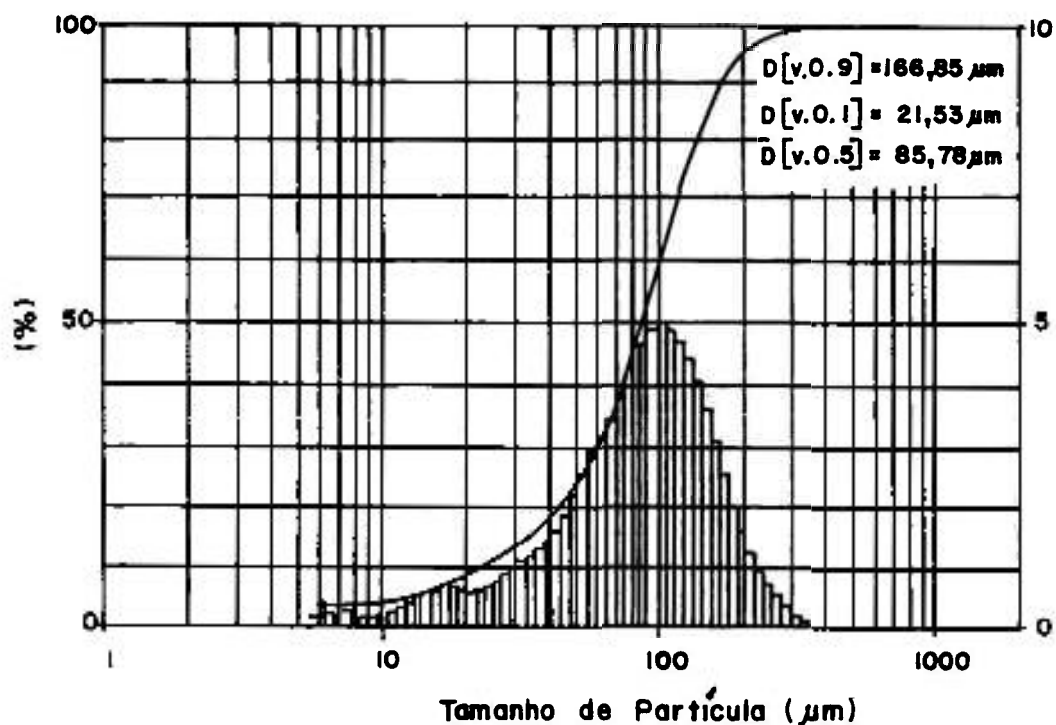
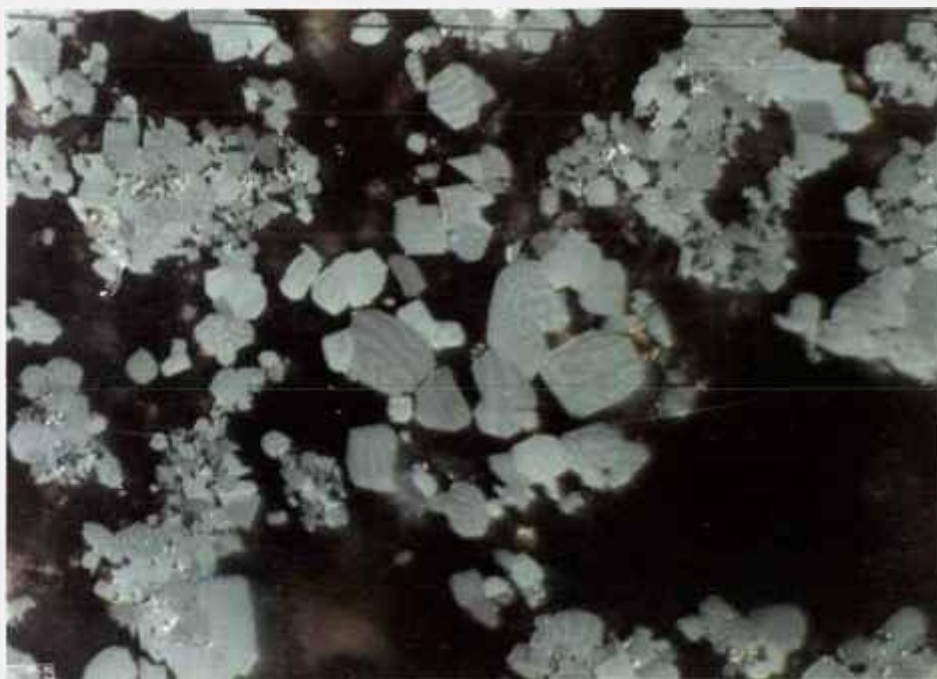


Figura 52- Resultado da análise de distribuição granulométrica do pó da liga obtida nas condições do experimento 14 sem moagem.

Através da micrografia da figura 54 nota-se que partículas são bastante porosas. Em decorrência, o tempo de moagem deste material deverá ser menor do que o da liga proveniente do óxido de neodímio, acarretando assim, num menor teor de oxigênio e num maior campo coercivo (H_c) no ímã obtido.

a) $30\mu\text{m}$



b) $30\mu\text{m}$

Figura 53- Micrografia do pó da liga obtida nas condições do experimento 14:

- a) Microscopia ótica sem luz polarizada;
- b) Microscopia ótica com luz polarizada.

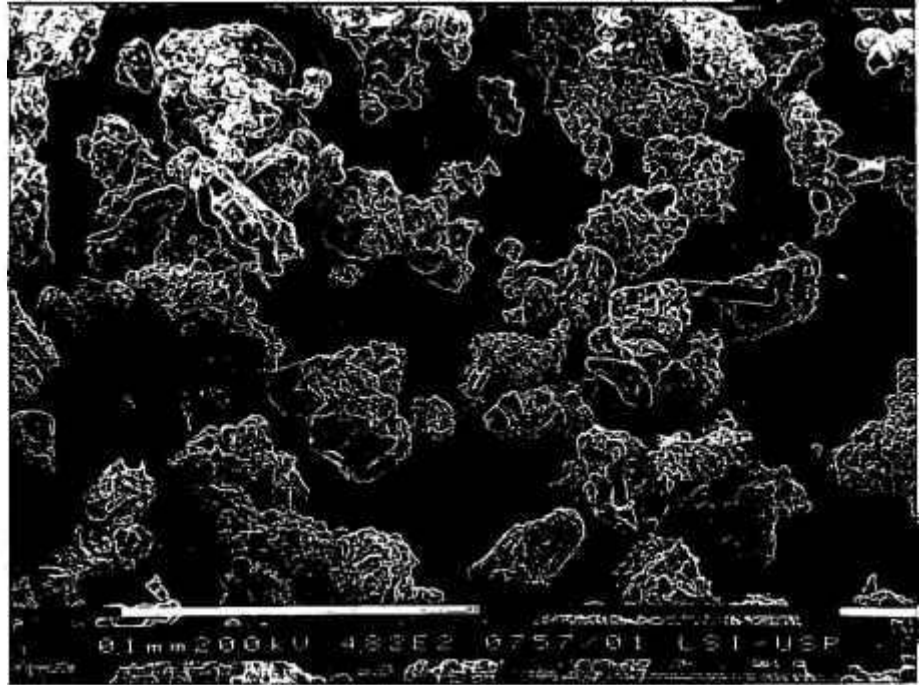


Figura 54- Micrografia da liga obtida nas condições do experimento 14 (MEV).

VI. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e analisados conclui-se que:

1. - As ligas de Nd-Fe-B podem ser obtidas pelo processo de redução-difusão (R/D) calciotérmica, partindo-se do óxido ou do cloreto de neodímio, com grandes vantagens econômicas se comparada com as ligas obtidas por fusão;
2. - As melhores condições para a obtenção da liga ternária Nd-Fe-B com composição próxima a teórica foram: temperatura de 1100°C, tempo de 5 horas, com excesso de 20% de Nd₂O₃ e 20% da liga Fe-B (experimento 3);
3. - A melhor concentração em peso de cálcio encontrada foi de 80% acima daquela requerida estequiometricamente (experimento 3);
4. - O tempo de desintegração em água tridestilada, que propicionou o menor teor de cálcio e inferior ao máximo valor especificado, foi da ordem de 50 horas;
5. - A lixívia ácida com 0,1% vol de ácido clorídrico e 0,9% vol de ácido acético foi extremamente eficiente na remoção do óxido formado durante as etapas de desintegração aquosa e de lavagem;
6. - Os pós obtidos pelo processo de R/D apresentaram altos rendimentos, sempre superiores a 90%, o que demonstra a eficiência desta rota;

- .. as partículas dos pós obtidos por este processo apresentam uma morfologia extremamente irregular, porosas e formam grandes aglomerados;
8. - A etapa de moagem, em moinhos de bolas, com ciclo-hexano que apresentou uma distribuição granulométrica de partículas dentro da faixa especificada (5-10 μ m) foi quando realizada em tempo igual a 16 horas;
 9. - O emprego do cloreto de neodímio (NdCl₃), como material de partida, mostrou-se bastante promissor na obtenção de ligas à base de Nd, Fe e B por R/D calciotérmica, com a redução da temperatura e do tempo de reação, além do excesso de reagentes e do tempo de desintegração aquosa;
 10. - A espectroscopia Mössbauer aliada a difração de raios x mostrou-se uma técnica auxiliar e imprescindível na análise das fases presentes nas ligas de Nd-Fe-B produzidas.

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. - Realizar estudos de sinterização dos pós da liga $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ obtidos por redução-difusão (R/D) calciotérmica, objetivando-se a fabricação de ímãs permanentes;
2. - Caracterizar magneticamente os ímãs de Nd-Fe-B obtidos a partir das ligas processadas por R/D e compará-los com os ímãs comerciais obtidos por fusão;
3. - Processar ligas quaternárias de Nd-Fe-B-M, com M = Al, Co, Ni, e outros metais, por R/D calciotérmica visando a melhora de algumas propriedades magnéticas;
4. - Dar continuidade aos estudos de otimização das etapas de processo de obtenção de ligas à base de Nd, Fe, e B por R/D calciotérmica a partir do cloreto de neodímio (NdCl_3) e compará-los às ligas obtidas a partir do óxido de neodímio (Nd_2O_3).

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTI, G. Permanent magnets. *Metall. Sci. Technol.*, 3(3):95-1003, 1985.
2. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, H.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a based of Nd and Fe (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2083-87, 1984.
3. LIVINGSTON, J. D. The history of permanent-magnets materials. *JOM, J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 42:30-4, 1990.
4. WHEELER, P.M. Rare earth magnets beyond 2000-the past predicts the future. In: RARE-EARTH magnets, 11. int. Workshop, held in Pittsburg, P.A., Oct. 22-24, 1990. Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1990. p. 1-17.
5. MA, B.M. & WILLMAN, C.J. High energy permanent magnets - solutions to high performance devices. In: INTERNATIONAL TECHNOLOGY INSTITUTE. *Technology & technology exchange, int. congress ... held in Pittsburg, P.A., Oct. 6-8, 1986.* Pittsburg, P.A., 1986. p. 44-50.
6. CULLITY, B.D. *Introduction to magnetic materials*, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
7. NAASTEPAD, P.A. Controlled solidification of ticonal X. *Z. Angew. Phys.*, 21:104-7, 1966.
8. KIRCHMAYR, H.R. Developments in rare earth intermetallics. *IEEE Trans. Magn.*, 20(3):1645-50, 1984.
9. BATES, L.F.; LEACH, S.J.; LOASBY, R.G. The magnetic susceptibility of metallic cerium. *Proc. Phys. Soc. London*, 68 série B-II:859-61, 1955.

10. BECKER, J.J.; HENNING, J.R.; COHENWILL, E. Magnetic moments of alloys and compounds of iron and cobalt with rare earth metal additions. *J. Appl. Phys.*, 30(3):365-67, 1959.
11. BECKER, J.J. Permanent magnets based on materials with high anisotropy. *IEEE Trans. Magn.*, 4(3):239-49, 1968.
12. WALLACE, W.E. *Rare Earth Intermetallics*, New York, Academic, 1973. p. 266-69,
13. STRNAT, K.J. Les alliges cobalt-terres rares, matériaux d'avenir pour aimants permanents. *Cobalt*, 36 :133-43, 1967.
14. BUSCHOW, K.H.J.; NAASTEPAD, P.A.; WESTENDORP, F.F. Preparation of SmCo permanent magnets. *J. Appl. Phys.*, 40(10):4029-32, 1969.
15. DAS, D.K. Twenty-million energy product Sm-Co magnet. *IEEE Trans. Magn.*, 5(3):214-16, 1969.
16. BENZ, M.G. & MARTIN, D.L. Co-Sm permanent magnets prepared by liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 17(4):176-77, 1970.
17. STRNAT, K.J. Permanent magnets based on 4f-3d compounds. *IEEE Trans. Magn.*, 23(5):2094-99, 1987.
18. CLARK, A.E.; BELSON, H.S.; TAMAGAWA, N. Huge magnetocrystalline anisotropy in cubic rare earth - Fe₂ compounds. *Phys. Lett.*, 42A(2):160-62, 1972.
19. CLARK, A.E. High-field magnetization and coercivity of amorphous rare earth-Fe₂ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 23(11):642-44, 1973.
20. RHYNE, J.J.; SCHELLENG, J.H.; KOON, N.C. Anomalous magnetization of amorphous TbFe₂, GdFe₂ and YFe₂. *Phys. Rev. B*, 10(11):4672-79, 1974.

21. KOON, N.C. & DAS, B.N. Crystallization of Fe-B alloys with rare earths to produce hard magnetic materials (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2063-66, 1984.
22. BECKER, J.J. Rapidly quenched metals for permanent materials (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2067-72, 1984.
23. HADJIPANAYIS, G.C.; HAZELTON R.C.; LAWLESS, K.R. Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2073-77, 1984.
24. CROAT, J.J.; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: a new class of high-performance permanent magnets (invited). *J. Appl. Phys.*, 55(6):2078-82, 1984.
25. CROAT, J.J. Permanent magnet properties of rapidly quenched rare earth-iron alloys. *IEEE Trans. Magn.*, 18(6):1442-47, 1982.
26. CROAT, J.J. Preparation and coercive force of melt-spun Pr-Fe alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 37(12):1096-98, 1980.
27. CROAT, J.J. Observation of large room-temperature in melt-spun $\text{Nd}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$. *Appl. Phys. Lett.*, 39(4):357-58, 1981.
28. CROAT, J.J. Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt spinning. *J. Appl. Phys.*, 53(4):3161-69, 1982.
29. CROAT, J.J. & HERBST, J.F. Melt-spun $\text{R}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$ alloys: dependence of coercivity on quench rate. *J. Appl. Phys.*, 53(3):2404-06, 1982.
30. KOON, N.C. & DAS, B.N. Magnetic properties of amorphous and crystallized $(\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,18})_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{La}_{0,05}$. *Appl. Phys. Lett.*, 39(10):840-42, 1981.

- and coercivity of amorphous $(\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,18})_{0,90}\text{Tb}_{0,05}\text{La}_{0,05}$ alloy ribbons. *Metall. Trans.*, **14A**:953-61, 1983.
32. STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; CHENG, S. Cobalt-free and samarium-free permanent magnet materials based on an iron-rare earth boride. *Mater. Lett.*, **2**(2):169-72, 1983.
 33. CHABAN, N.F.; KU'MA, Y.B.; BILONIZKO, N.S.; KACHMAR, O.O.; PETRIV, N. V. The Nd, Sm, Gd-Fe-B ternary systems. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, Ser.A(10):873-76, 1979.
 34. MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M. Magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ system. *Appl. Phys. Lett.*, **46**(3):308-10, 1985.
 35. ORMEROD, J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *Int. J. Powder Metall.*, **25**(3):197-205, 1989.
 36. BUSCHOW, K.H.J. New permanent magnet materials. *Mater. Sci. Rep.*, **1**:1-63, 1986.
 37. HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; PINKERTON, F.E.; YELON, W.B. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Phys. Rev. B*, **29**(7):4176-77, 1984.
 38. GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and crystal structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Solid State Commun.*, **50**(6):497-99, 1984.
 39. SHOEMAKER, C.B.; SHOEMAKER, D.P.; FRUCHART, R. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: iron neodymium boride $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Acta Cryst. C*, **40**:1665-68, 1984.
 40. HERBST, J.F.; CROAT, J.J.; YELON, W.B. Structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (invited). *J. Appl. Phys.*, **57**(1):4086-90, 1985.

41. SASAKI, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.
Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds (invited). *IEEE Trans. Magn.*, 20(5):1584-89, 1984.
42. SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.
Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4094-99, 1983.
43. RAMESH, R. & THOMAS, G. Interrelationships between structure and property in magnetic materials. *Mat. Sci. Eng.*, B3:435-41, 1989.
44. BUSCHOW, K.H.J. *Ferromagnetic Materials*, 1, Amsterdam, North Holland, 1980.
45. GIVORD, D.; LI, H.S.; TASSET, F. Polarized neutron study of the compounds $Y_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4100-02, 1985.
46. HERBST, J.F. & YELLON, W.B. Crystal and magnetic structure of $Pr_2Fe_{14}B$ and $Dy_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 57(6):2343-45, 1985.
47. YELLON, W.B. & HERBST, J.F. Neutron scattering studies of the spin reorientation in $Er_2Fe_{14}B$. *J. Appl. Phys.*, 59(1):93-6, 1986.
48. STADELMAIER, H.H.; SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th. Phase equilibria in Fe-Nd-B and related systems. In: HARD and soft magnetic materials with applications including superconductivity: proceedings conf., held in Cincinnati, 10-15 October, 1987. Metals Park, OH, ASM International, 1987. p. 45-50.

The phase diagram of Fe-Nd-B and optimization of microstructure of sintered magnets. In: RARE-EARTH magnets and their applications, 9. int. Workshop ... and magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys, 5. int. symposium, held in Bad Soden, Aug. 31 - Sept. 3, 1987. Bad Honnef, DGP-GmbH, 1987. p. 347-62.

50. SCHNEIDER, G.; HENIG, E.-Th.; PETZOW, G.; STADELMAIER, H.H. Phase relations in the system Fe-Nd-B. *Z. Metallkd.*, **77**(11):755-61, 1986.
51. HIGARA, K.; HIRABAYASHI, M.; SAGAWA, M.; MATSUURA, Y. A study of grain boundaries in sintered $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ permanent magnet by high-resolution electron microscopy. *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, **24**(6):699-703, 1985.
52. ZHAO, Z.B.; XIA, S.K.; MA, S.Z. A structural and Mössbauer spectroscopic study on the boron-rich phase in a Nd-Fe-B magnet. *J. Less-Common Metal.*, **155**:75-87, 1989.
53. OMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. *J. Less-Common Metal.*, **111**:49-69, 1985.
54. MITCHELL, I.V. *Nd-Fe permanent magnets: their present and future applications*, London, Elsevier Science, 1985.
55. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,878,958. *Methods for preparing of rare-earth-iron-boron permanent magnets.* GHANDEHARI, M.H. Nov. 7, 1989.
56. CECH, R.E. Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hydride reduction of oxides. *J. Met.*, **26**:32-5, 1974.
57. HERGET, C. & DOMAZER, H.G. Methods for the production of rare-earth-3d metal alloys with particular emphasis on the cobalt alloys. *Goldshmidt informiert*, **4**(35):3-33, 1975.

- magnets from co-reduced NdFeB. In: STRNAT, K.J., ed. . *Rare-earth magnets and their applications*, 8. int. Workshop ... and magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-transition metal alloys held in Dayton, OH, May 6-8, 1985. Dayton, OH, Univ. of Dayton, 1985. p. 407-22.
59. PRAMANIK, P. & AKHTAR, M.A. Preparation of neodymium iron boron alloy for permanent magnet. *Mater. Sci. Forum*, 30:173-76, 1988.
 60. STADELMAIER, H.H.; ELMASRY, N.A.; LIU, N.C.; CHENG, S.F. The metallurgy of the iron-neodymium-boron permanent magnet system. *Mater. Lett.*, 2(5):411-15, 1984.
 61. AGARWAL, J.C.; LORETH, J.M.; KATRAK, F.E. Economics of production of rare earth metal alloys. In: BAUTISTA, R.G., ed. & WONG, M.M., ed.. *Rare earths, extraction, preparation and applications: symposium, held in Las Vegas, NV, Feb. 27- Marc. 2, 1989.* Warrendale, PA, Mineral, Metals & Materials Soc., 1988. p.281-89.
 62. EUROPA. European Patent Application 0 126 802. *Process for producing magnetic materials.* YAMAMOTO, H.; SAGAWA, M.; FUJIMURA, S. & MATSUURA, Y. Dec. 5, 1984.
 63. ADLER, E.; REPPPEL, G.W.; RODEWALD, W.; WARLIMONT, H. Matching P/M and the physics of magnetic materials. *Int. J. Powder Metall.*, 25(4):319-35, 1989.
 64. EUROPA. European Patent Application 0 237 587. *Method for producing a rare earth alloy.* ISHIGAKI, N.; HAMADA, T. & FUJIMURA, S. Sept. 23, 1987.
 65. KRISHNAN, T.S. & GUPTA, C.K. Production of SmCo₅ by calciothermic reduction of samarium oxide. In: BAUTISTA, R.G., ed. & WONG, M.M., ed.. *Rare earths, extraction, preparation and applications: symposium, held in Las Vegas, NV, Feb. 27- Marc. 2, 1989.* Warrendale, PA, Mineral, Metals & Materials Soc., 1988. p. 389-401.

56. ~~ALMANN, D.R.~~ ~~METALLURGY OF RARE EARTHS WITH PARTICULAR~~
emphasis on cerium. Ames, IA, Iowa State College, Ames
 Lab., 1950. (AECD-3205).
67. HLUCHAN, S.E. & ZIGMUND, R.J. The production and
 availability of calcium metal for applications in rare
 earth magnets. In: STRNAT, K.J., ed.. *Rare-earth*
magnets and their applications, 8. int. Workshop ... and
magnetic anisotropy and coercivity in rare earth-
transition metal alloys, 4. int. symposium, held in
Dayton, OH, May 6-8, 1985. Dayton, OH, Univ. of
 Dayton, 1985. p. 393-95.
68. GUANGFEI, S.; JUFAN, C.; DAHL, W.; KLAAR, H.J.; BURCHARD,
 W.G. The synthesis of Nd-Fe-B-Co by reduction-diffusion
 and its magnetic properties. *J. Appl. Phys.*,
 64(10):5519-21, 1988.
69. BOWMAN, M.J. & BOOTH, A.D. A review of methods for the
 examination of magnetic domain in structure.
Metallography, 4:103-31, 1971.
70. LIVINGSTON, J.D. Magnetic domains in the sintered Fe-Nd-B
 magnets. *J. Appl. Phys.*, 57(1):4137-39, 1985.
71. FRISCH, B. & THIELE, W.R. A measuring method for the
 determination of density, specific surface area and
 porosity of powders and compacted bodies. *Powder Metall.*
Int., 18(1):17-21, 1986.
72. LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. *Powder surface area and*
porosity, London, Chapman and Hall, 1984.
73. VALERY, W.J.; EVELIN, S.S.; de OLIVEIRA, R.N. Comparação
 de técnicas de análise granulométrica de partículas finas
 e ultrafinas. In: KAHN, H., coord.. *Caracterização*
tecnológica na engenharia e indústria mineral: anais
do simpósio, realizado em São Paulo, Nov. 7-9, 1990. São
 Paulo, EPUSP, 1990. p. 179-209.

74. CASEWELL, K.W. Particle sizing by laser diffraction. ---
KAHN, H., coord.. Caracterização tecnológica na
engenharia e indústria mineral: anais do simpósio,
realizado em São Paulo, Nov. 7-9, 1990. São Paulo,
EPUSP, 1990. p. 151-77.
75. FRUCHART, R.; HERITIER, L'.; de RÉOTIER, P.D.; FRUCHART, D.;
WOLFERS, P.; COEY, J.M.D.; FERREIRA, L.D.; GUILLEN, R.;
VULLIET, P.; YAOUANC, A. Mössbauer spectroscopy of
 $R_2Fe_{14}B$. *J. Phys., F. (London) Met. Phys.*, 17:483-501,
1987.
76. VAN NOORT, H.M.; de MOOIJ, D.B.; BUSCHOW, K.H.J. ⁵⁷Fe
Mössbauer investigation of ternary compounds of $R_2Fe_{14}B$
type. *J. Less-Common Metal.*, 115:155-65, 1986.
77. GIVORD, D.; LI, H.S.; MOREAU, J.M. Magnetic properties and
crystal structure of $Nd_2Fe_{14}B$. *Solid State Commun.*,
50(6):497-99, 1984.
78. RECHENBERG, H.R.; PADUAN-FILHO, A.; MISSEL, F.P.; DEPPE, P.;
ROSENBERG, M. Magnetic properties and Mössbauer effect
in $R_5Fe_{18}B_{18}$ ($R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$). *Solid State Commun.*,
59(8):541-43, 1986.
79. BEZINGE, A.; BRAUN, H.F.; MULLER, J.; YVON, K. Tetragonal
rare earth (R) iron borides, $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ($\epsilon=0,1$) with
incommensurate rare earth and iron substructures. *Solid
State Commun.*, 55(2):131-35, 1985.
80. BOLLER, H. & OESTERREICHER, H. On the structure of
 $Nd_2Fe_{14}B$. *J. Less-Common Metal.*, 103:L5-L7, 1984.