

# MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS DO SISTEMA Ni-Al-V

**Srdjan Milenkovic**

**Rubens Caram**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, 13083-970, Campinas, SP, Brasil. E-mail: [srki@fem.unicamp.br](mailto:srki@fem.unicamp.br)

## Resumo

Compósitos de matriz intermetálica (CMI) oferecem uma interessante combinação de propriedades físicas e mecânicas, distintas das suas fases constituintes, tal como alta tenacidade à fratura dos metais acoplada a baixa densidade e alta resistência mecânica dos compostos intermetálicos. O presente trabalho abrangeu a investigação de ligas eutéticas do sistema Ni-Al-V. Como objetivo principal foi estabelecido a investigação da microestrutura de solidificação e as características de morfologia no tocante às condições de solidificação. A caracterização das amostras, além da microscopia óptica, incluiu o emprego das técnicas de análise térmica e de difração de raios-x. Os resultados obtidos indicam que eutético pseudo-binário NiAl-V é do tipo regular com estrutura lamelar como morfologia predominante. Além disso, foi observado que as fases primárias exibem tendência para crescimento não-facetado e que a fase  $\alpha_V$  é a fase de crescimento preferencial nesse sistema. Em adição, o ponto de fusão e a composição eutética foram determinadas com exatidão.

**Palavras-chave:** Compósitos de matriz intermetálica, Eutético, Microestrutura

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de elevar temperaturas de operação tem subsidiado pesquisas visando o desenvolvimento de materiais capazes de suportar temperaturas de trabalho próximas a 1.500°C, e esses estudos indicam que uma possível alternativa seria a utilização de ligas metálicas constituídas essencialmente por compostos intermetálicos [Aikin, 1997]. Isso poderia sugerir a utilização unicamente de compostos intermetálicos em funções estruturais, o que é inviabilizado pela baixa tenacidade à fratura. Porém, a combinação desses compostos com outros materiais, principalmente com aqueles de ductilidade maior, poderia originar um material compósito, com propriedades aprimoradas.

O conceito de material compósito é bastante amplo. A maioria desses materiais consiste de uma fase envolvida por uma matriz, com o objetivo de obter características e propriedades específicas. Geralmente, os componentes ou fases não se dissolvem um no outro e podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre eles. Uma das definições mais apropriadas de material compósito está ligada a materiais sólidos que exibem mistura ou combinação de dois ou mais constituintes, diferentes em forma e composição e insolúveis um no outro [Smith, 1990]. Os materiais compósitos, em função da técnica de obtenção empregada, podem ser de dois tipos, quais sejam: "in-situ" e "ex-situ". Os materiais compósitos "in-situ" são sistemas polifásicos onde o elemento de reforço é sintetizado juntamente com a matriz, durante a obtenção do produto final, como no caso de uma transformação eutética. Esse fato contrapõe-se com os materiais compósitos "ex-situ", onde a fase de reforço é sintetizada separadamente e em seguida, inserida na matriz em um processo subsequente, como nas técnicas de infiltração ou de consolidação de pós [Aikin, 1997]. A vantagem principal dos compositos "in-situ" é que na interface entre as fases constituintes do

compósito não ocorrem reações interfaciais, pois a formação das fases ocorre, geralmente, dentro de um equilíbrio termodinâmico [Aikin, 1997].

A solidificação de uma liga eutética resulta no equilíbrio de uma fase líquida com duas ou mais fases sólidas, em uma condição única de composição e temperatura. Caso tal transformação de fases ocorra em uma condição de crescimento direcional, a microestrutura final será constituída pelas fases sólidas arranjadas de acordo com a direção de solidificação, o que pode levar à obtenção dos materiais compósitos "in-situ" [Galasso, 1967]. Por serem estáveis do ponto de vista termodinâmico, as estruturas eutéticas não apresentam reações interfaciais entre as fases, e também, na maioria das vezes, a reação eutética leva à formação de compostos intermetálicos.

Uma avaliação junto à literatura sobre os materiais que exibem potencial de emprego em temperaturas elevadas destaca os aluminetos de níquel, e especificamente o composto NiAl. Quando comparado com as superligas de níquel, esse composto exhibe um conjunto de vantagens bastante claro, como baixa massa específica ( $5,95 \text{ g/cm}^3$ ), alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, além de ter temperatura de fusão acima de  $1.600^\circ\text{C}$ . Dentre outras vantagens valem destacar a elevada condutibilidade térmica (4 a 8 vezes maior que das superligas) e a elevada resistência à oxidação. Por outro lado, a temperatura de transição dúctil-frágil de compostos NiAl pode atingir, em função de sua microestrutura, valores na faixa de  $350$  a  $400^\circ\text{C}$ , que é menor que a maioria dos compostos intermetálicos usualmente pesquisados para exercer funções estruturais. Entretanto, assim como outros compostos intermetálicos, o composto NiAl apresenta valores extremamente baixos de ductilidade, bem como baixa tenacidade à fratura.

Uma maneira de incrementar as propriedades mecânicas do composto NiAl está ligada à adição de uma nova fase de reforço. No caso de aluminetos de níquel combinados com outra fase, o volume de resultados apresentados recentemente é bastante significativo, como mostram estudos recentes onde fases intermetálicas foram combinadas com metais refratários, com o objetivo de melhorar a tenacidade à fratura e reduzir a fragilidade em baixas temperaturas. Porém, em relação ao possível eutético NiAl-V, a pesquisa bibliográfica resultou em poucas informações sobre esse sistema, destacando-se os trabalhos efetuados por Cotton e Kaufman [Cotton, 1991] e por Pellegrini e Hutta [1977]. Este trabalho apresenta um estudo preliminar do sistema Ni-Al-V, visando determinar, com precisão, o ponto de transformação  $\text{Líquido} \Leftrightarrow \text{NiAl} + \text{V}$ , bem como analisar a microestrutura de solidificação do eutético e a morfologia de suas fases constituintes

## **2. AVALIAÇÃO TEÓRICA DO MODO DE CRESCIMENTO DO EUTÉTICO PSEUDO-BINÁRIO NiAl-V**

De acordo com a literatura, a liga eutética do sistema pseudo-binário NiAl-V inicia a solidificação em torno de  $1.360^\circ\text{C}$ , quando o líquido com 40% em átomos de V transforma-se, à temperatura constante, em duas fases sólidas,  $\alpha\text{V}$  e  $\beta\text{NiAl}$ . Nessa temperatura, a solubilidade de NiAl na fase  $\alpha\text{V}$  é aproximadamente 18% em átomos e de  $\alpha\text{V}$  na fase NiAl é em torno de 24% em átomos. Durante o resfriamento até a temperatura ambiente, não ocorre nenhuma transformação, e apenas a solubilidade de NiAl na fase  $\alpha\text{V}$  decresce para 10% em átomos, enquanto a de  $\beta\text{NiAl}$  na  $\alpha\text{V}$  para em torno de 7% em átomos. Assim, após a solidificação a estrutura é composta pelas fases  $\beta\text{NiAl}$  e  $\alpha\text{V}$ .

Segundo a teoria de crescimento de ligas eutéticas regulares [Hunt, 1966], o modo de crescimento das fases na transformação eutética depende da estrutura cristalina e das propriedades termofísicas das próprias fases, pois elas determinam o fator  $\alpha$ , ou seja:

$$\alpha = \frac{S_f}{R} \xi, \quad (1)$$

onde  $s_f$  é a entropia de fusão,  $R$  é a constante dos gases e  $\xi$  é um fator cristalográfico com valor próximo à unidade, sendo a entropia, a única variável. De acordo com a literatura, a fase  $\alpha V$  tem baixa entropia de fusão (7,32 J/molK) e, portanto, cresce de modo não-facetado. Por outro lado, o NiAl é um composto intermetálico ordenado com alta simetria e tais substâncias usualmente exibem altas entropias de fusão, e conseqüentemente, modo de crescimento facetado. Os dados termodinâmicos dessas fases, bem como o fator  $\alpha$  calculado, são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados termodinâmicos das fases constituintes do eutético NiAl-V (Darolia, 1993)

Fase	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	T (K)	$\Delta S_f$ (J/mol K)	$\alpha$
V	15,995	2183	7,32	0,88
NiAl	72,000	1911	37,67	4,52

Observa-se que a entropia de fusão, e conseqüentemente o fator  $\alpha$  da fase V, é muito menor que o da fase intermetálica NiAl. Sendo assim, o eutético em questão seria do tipo facetado/não facetado (f/nf), e portanto, uma estrutura irregular ou regular complexa seria esperada. Neste momento, cabe salientar que o critério de entropia é baseado no comportamento de materiais puros e não envolve nenhum parâmetro que considere o possível efeito de uma fase na outra e vice-versa. Também, a literatura apresenta uma série de sistemas onde seria esperado um crescimento não regular, e na verdade, são obtidas microestruturas orientadas e com distribuição de fases bem regular [Elliott 1977].

Quanto à microestrutura regular, podem ocorrer dois tipos de morfologias: lamelar e fibrosa. O tipo de morfologia depende da fração volumétrica de cada uma das fases, sendo que frações volumétricas próximas produzem microestruturas lamelares, enquanto que no caso contrário, microestruturas fibrosas. Isso pode ser explicado pelo fato de que no caso de baixa razão entre as frações volumétricas (<0,3), a energia superficial entre as fases constituintes é menor para morfologia fibrosa do que para a morfologia lamelar. Nas estruturas do tipo lamelar, as fases estão presentes na forma de placas e dispostas umas sobre outras. Por outro lado, nas estruturas fibrosas, uma das fases, a de menor fração volumétrica, é envolvida pela matriz. Como no eutético em questão, as frações volumétricas de ambas as fases, calculadas a partir de diagrama de fases, são maiores que 0,3, ou seja 38,6vol% de  $\alpha V$  e 61,4vol% de  $\beta NiAl$ , a expectativa é que o eutético é do tipo lamelar, no caso de apresentar estrutura regular.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental do estudo preliminar do sistema Ni-Al-V envolveu a preparação de amostras, a solidificação em um forno a arco voltáico, a análise microestrutural através de microscopia óptica, a análise térmica através de análise térmica diferencial (DTA) e a análise através de difração de raios-X (XRD).

A matéria-prima para a preparação das amostras foram Ni, Al e V de pureza comercial (99,9% de pureza). O processo de preparação dos metais pode ser resumido como o corte, a decapagem e a pesagem na composição desejada. As massas de cada elemento foram calculadas objetivando obter lingotes com massa de 15 g. No total, foram preparadas oito amostras com composições diferentes, conforme mostrado na Tabela 2. O objetivo foi

investigar as composições próximas a 40% de vanádio em átomos, pois, segundo o trabalho de Pellegrini e Hutta, o ponto eutético ocorre dentro de uma variação de 2 a 3% de V.

**Tabela 2.** Composições nominais das amostras estudadas.

Liga	Composição em peso			Composição em átomos		
	Al	Ni	V	Al	Ni	V
1	19,00	41,05	39,93	32,19	31,97	35,83
2	18,32	39,64	42,03	31,15	30,98	37,86
3	17,76	38,92	43,31	30,31	30,53	39,04
4	17,65	38,24	44,10	30,12	30,00	39,86
5	17,77	38,01	44,21	30,29	29,78	39,91
6	16,17	40,16	43,65	28,00	31,96	40,03
7	17,29	37,50	45,19	29,58	29,48	40,93
8	16,97	36,58	46,43	29,07	28,80	42,11

Após a decapagem e a pesagem na composição desejada, o material foi fundido em um forno a arco sob atmosfera de argônio, usando um eletrodo de tungstênio não-consumível e cadinho de cobre refrigerado com fluxo de água. O conjunto também possui um sistema de vácuo e uma reserva de gás argônio. Após a etapa de preparação das ligas as amostras foram seccionadas objetivando a análise das microestruturas em função das condições de solidificação. As partes seccionadas foram preparadas pelo polimento mecânico e atacadas com reagente de Marble para posterior análise metalográfica. A análise incluiu o estudo da morfologia e da regularidade da microestrutura por microscopia ótica.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação das ligas envolveu composições que permitiram estudar, além da liga eutética, as características do sistema NiAl-V na região próxima à composição eutética. Os resultados obtidos referem-se à caracterização das ligas preparadas em forno a arco, no tocante à microestrutura e ao modo de crescimento das fases das ligas analisadas.

Em todas as amostras foi encontrada uma estrutura eutética muito refinada. Geralmente, as microestruturas obtidas eram compostas de dendritas da fase primária envolvidas pela microestrutura eutética. Apenas a liga 3, contendo 39,04% de vanádio em átomos mostrou microestrutura completamente eutética, sem dendritas da fase primária. Comparando as amostras, observou-se um progressivo aumento da quantidade de fase primária com o aumento do vanádio. A análise microestrutural indicou que a composição exata do eutético é 39% de vanádio em átomos.

Para verificar tal fato, uma amostra com a mesma composição foi submetida à análise térmica diferencial. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 409C, sob as seguintes condições: atmosfera protetora de argônio, cadinho de alumina, cadinho de referência (alumina) vazio, temperatura máxima de 1.500°C, e taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C e de 5°C/min. Antes da análise, as amostras foram limpas em álcool em ultra som. A análise realizada com amostras no estado bruto de fusão visou a verificação da temperatura eutética e das temperaturas de demais transformações de fase. Na determinação de temperaturas de transformação utilizou-se o sistema padrão “onset”.

O exame pela técnica de DTA revelou picos de fusão e solidificação típicos de reação eutética, isentos de picos de formação da fase primária, ou seja, picos correspondentes à temperatura liquidus. A Figura 1 exhibe as curvas de aquecimento e resfriamento obtidas através de DTA sob taxas de 5,0 e 10,0°C/min, respectivamente. A média das temperaturas

dos dois picos de fusão e dois de solidificação mostra que o diagrama pseudo-binário NiAl-V tem ponto eutético próximo a 1.366°C. Este resultado está em boa concordância com os resultados obtidos por Pellegrini & Hutta (1360°C) e Cotton (1362-1373°C). Cabe salientar que o pico de fusão em 1.370°C refere-se ao primeiro aquecimento da amostra e, portanto, o contato térmico entre amostra e cadinho não estava otimizado, resultando em um valor de temperatura superior ao correspondente à temperatura eutética, que foram obtidos nos ciclos posteriores. Além disso, observou-se que o pico referente à transformação eutética é bem definido e estreito, característico de fusão congruente, ou seja, fusão em uma única etapa, sem dissociação e/ou mudança da estequiometria inicial. Também, a ausência de picos alargados indica que o material analisado é livre de impurezas. As diferenças encontradas entre resultados obtidos e os da literatura devem-se a repostas diferentes do equipamento a valores distintos de taxas de aquecimento e resfriamento, o que é previsível em análise térmica diferencial.

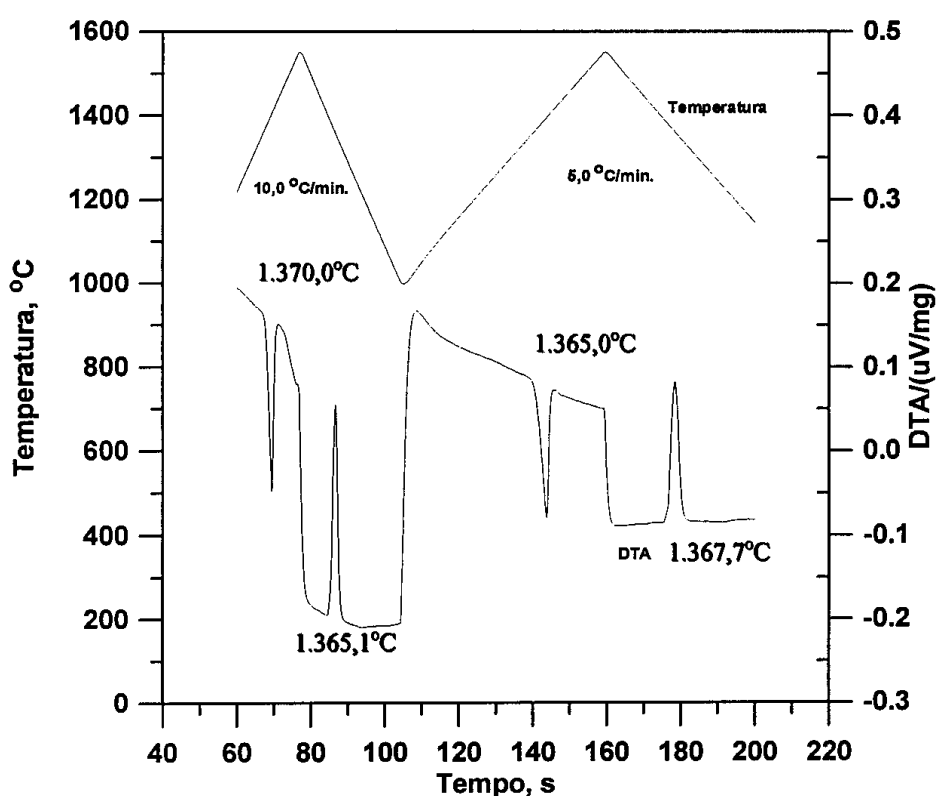


Figura 1. Curvas de aquecimento e resfriamento e de DTA.

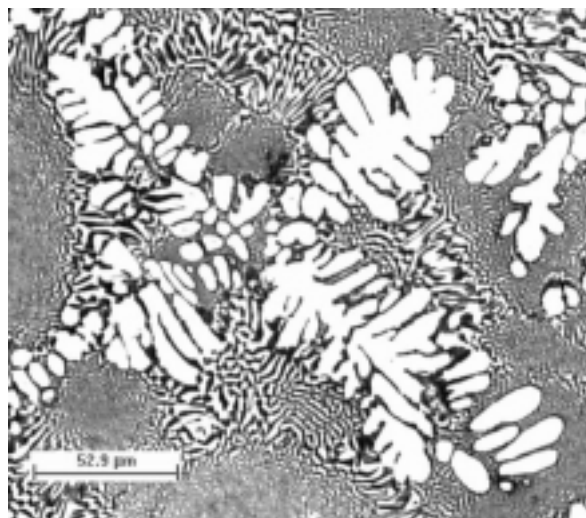
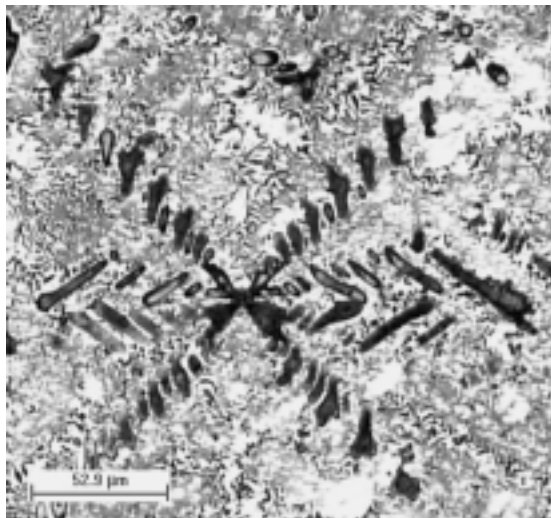
Além disso, as amostras com composição eutética foram submetidas à análise através de difração de raios-X para identificar as fases constituintes da liga, ou seja, examinar a possível formação de outros compostos intermetálicos entre Al, Ni e V, nessa faixa de composições. Os picos obtidos na análise estão apresentados na Tabela 3, junto com ângulos e planos de difração do NiAl e do V obtidos da base de dados JCPDS.

A partir da comparação entre ângulos de difração apresentados pela análise da amostra com os resultados obtidos junto à base de dados, observou-se que todos picos presentes pertencem às fases NiAl e V, respectivamente, e que não existem picos que poderiam resultar da formação de outros compostos intermetálicos. Dois picos referentes à fase NiAl não apareceram na análise, provavelmente porque a amostra não foi pulverizada. Essa análise confirmou a presença apenas das fases NiAl e V, o que também confirma a transformação Líquido  $\rightarrow$  NiAl + V.

**Tabela 3.** Ângulos e planos de difração das fases  $\beta\text{NiAl}$  e  $\alpha\text{V}$ .

NiAl			V		
Ângulo $2\theta$		Plano	Ângulo $2\theta$		Plano
Análise	JCPDS		Análise	JCPDS	
30,50	30,95	(100)	42,00	42,77	(110)
44,50	44,34	(110)	61,00	61,16	(200)
-	55,04	(111)	77,50	77,08	(211)
65,00	64,49	(200)	92,00	92,05	(220)
-	73,24	(210)			
81,00	81,60	(211)			
97,50	97,97	(220)			

A observação de amostras com composições diferentes da eutética, através da microscopia óptica, permitiu observar a forma de crescimento das fases. De acordo com a teoria de crescimento de ligas eutéticas regulares [Hunt, 1966], o modo de crescimento das fases constituintes na transformação eutética determina diretamente a forma da estrutura resultante. Portanto, primeiro foi observada e analisada a natureza da solidificação dessas fases. As Figuras 2 e 3 mostram as microestruturas de solidificação das ligas de composição hipoeutética e hipereutética, com formação das fases primárias  $\beta\text{NiAl}$  e  $\alpha\text{V}$ , respectivamente, envolvidas por estrutura eutética. É importante salientar que nas micrografias, a fase mais clara é a fase  $\alpha\text{V}$ , enquanto a mais escura, a fase intermetálica  $\beta\text{NiAl}$ .



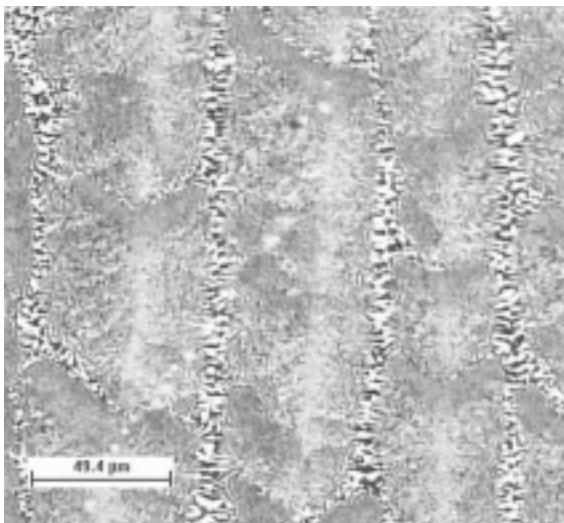
**Figura 2.** Microestrutura da liga hipoeutética. **Figura 3.** Microestrutura da liga hipereutética.

Pode-se notar que as dendritas das fases primárias solidificam de maneira completamente isotrópica, e que não existe direção de crescimento preferencial. Esse modo de crescimento é resultado de um crescimento controlado totalmente por difusão, onde não existe nenhum obstáculo para a transferência de átomos entre líquido e sólido, e é típico para as fases não-facetadas. Quanto à fase  $\alpha\text{V}$ , tal observação está em concordância com o comportamento previsto na análise teórica. Por outro lado, o fato que a fase  $\beta\text{NiAl}$  também cresce de modo não-facetado é intrigante. A fase  $\beta\text{NiAl}$  representa um composto intermetálico, e tais compostos, como exibem estruturas complexas e altos valores de entropia de fusão, geralmente solidificam de maneira facetada. Assim, surge a pergunta: como uma fase intermetálica com alto valor de entropia de fusão solidifica de modo não-facetado? Uma

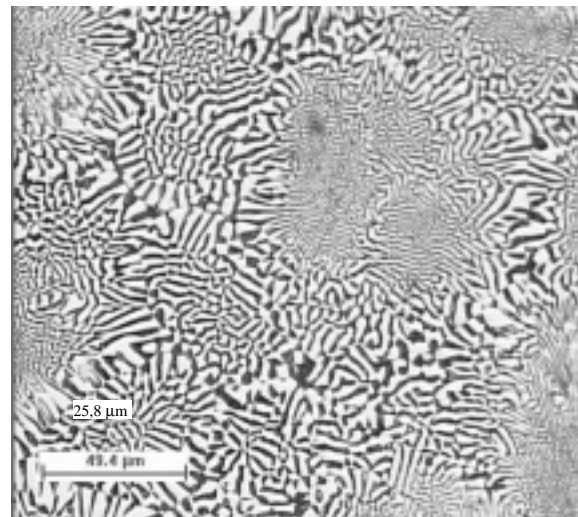
explicação plausível é que tal transição facetada/não-facetada é resultado direto da interferência do modo de crescimento de uma fase no da outra. Tal fenômeno já foi observado na solidificação de vários eutéticos, onde uma das fases constituintes é intermetálica e foi descrito anteriormente por Elliott [Elliott, 1977].

A investigação da microestrutura de ligas de composição eutética mostrou alguns resultados bastante interessantes. Primeiro, mesmo considerando que a solidificação ocorreu em condições de não equilíbrio, pois a fusão em forno a arco não permite nenhum controle sob o modo de resfriamento do material, as morfologias resultantes mostraram alto grau de regularidade, com uma orientação claramente dependente da direção do fluxo de calor durante a solidificação (Fig. 4). Tal comportamento indica que o crescimento eutético em condições de controle de direção e de taxa de solidificação permitiria obter estruturas regulares, anisotrópicas, e bem alinhadas, denominadas por compósitos "in-situ".

Embora a solidificação ocorresse em condições distintas do equilíbrio, e várias regiões solidificaram sob taxas distintas, a microestrutura da liga com composição eutética consistiu-se apenas de um eutético lamelar, sem a presença de fases primárias (Fig. 5). A partir dessa observação pode-se concluir duas coisas: primeiro, a amostra estava exatamente na composição eutética, e segundo, a solidificação ocorreu dentro da zona de crescimento cooperativo.

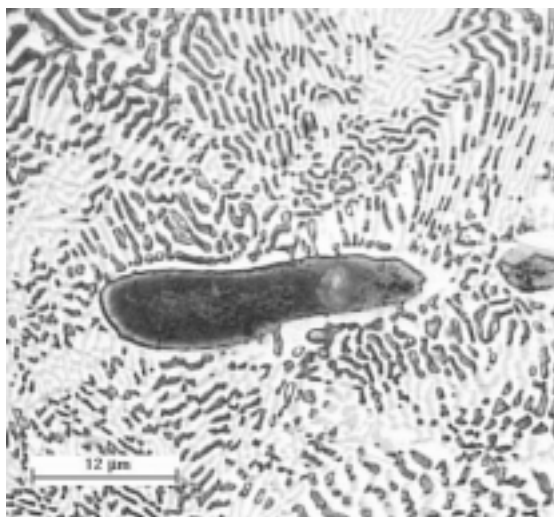


**Figura 4.** Microestrutura da liga eutética.

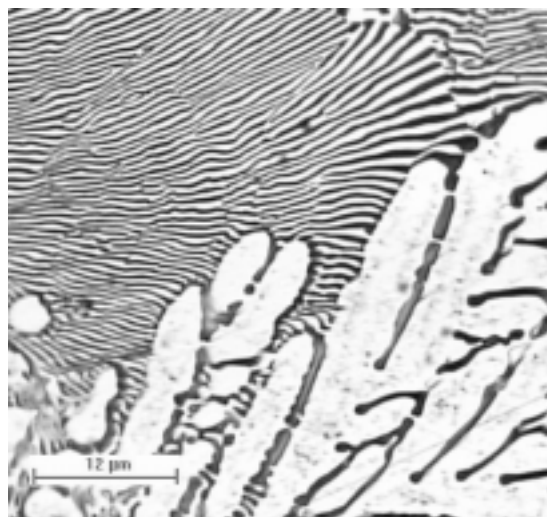


**Figura 5.** Microestrutura da liga eutética.

Outro fato bastante interessante que está relacionado à formação da estrutura eutética é sua forma de crescimento. A análise de amostras preparadas com composições hipoeutéticas e hipereutéticas revelou que a fase primária é fundamental na nucleação das fases da estrutura eutética. O fato que a estrutura eutética forma-se com a nucleação da fase de maior ponto de fusão é citado na literatura por vários autores. Na análise das ligas com composições próximas à composição eutética, observou-se que isso realmente acontece, pois a fase  $\alpha_V$  é a primeira a formar núcleos. Quando a fase primária é o composto  $\beta\text{NiAl}$ , ela é envolvida por um filme da fase  $\alpha_V$ , e a estrutura eutética é formada a partir dessa fase, como mostra a Figura 6. Por outro lado, quando a fase primária é a fase  $\alpha_V$ , que é a fase de crescimento preferencial nesse sistema, a estrutura eutética cresce diretamente da superfície dessa fase, a partir do momento quando são estabelecidas as condições para o crescimento, isto é, quando o líquido à frente da superfície da fase primária atinge a temperatura eutética. A Figura 7 mostra a formação da estrutura eutética a partir da fase  $\alpha_V$ .



**Figura 6.** Formação da estrutura eutética a partir da fase  $\beta$ NiAl.



**Figura 7.** Formação da estrutura eutética a partir da fase  $\alpha$ V.

## 5. CONCLUSÕES

A microestrutura de solidificação de ligas eutéticas do sistema Ni-Al-V foi investigada e a partir dos resultados obtidos as seguintes conclusões podem ser deduzidas:

1. O estudo preliminar do sistema Ni-Al-V confirmou a existência de transformação eutética  $Líquido \Leftrightarrow NiAl + V$ . O ponto de fusão e a composição foram verificadas com precisão;
2. O eutético pseudo-binário NiAl-V é do tipo regular com estrutura lamelar como morfologia predominante, e em condições de controle de direção e de taxa de solidificação permitiria obter estruturas anisotrópicas, e bem alinhadas, denominadas por compósitos "in-situ";
3. As fases primárias exibem tendência para crescimento não-facetado;
4. A fase  $\alpha$ V é a fase de crescimento preferencial nesse sistema.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro.

## 7. REFERÊNCIAS

- Aikin, R.M., 1997, "The Mechanical Properties of In-Situ Composites", JOM, Vol.49, pp. 35.
- Cotton, J.D., Kaufman, M.J., 1991, "Constitution of Pseudobinary Hypoeutectic  $\beta$ NiAl +  $\alpha$ V Alloys", Scripta Met., Vol.25, pp.1827.
- Miracle, D.B., 1993, "The Physical and Mechanical Properties of NiAl", Acta Metall. Mater., Vol.41, No.3, pp.649.
- Elliot, R., 1977, "Eutectic solidification", Int. Met. Rev., Vol.24, pp.161.
- Galasso, F.S., 1967, "Unidirectional Solidified Eutectics for Optical, Electronic and Magnetical Application", JOM, Vol.19, pp.17.
- Hunt, J.D., Jackson, K. A., 1966, "Binary Eutectic Solidification", Trans. Met. Soc. AIME, Vol.236, pp.843.
- Pellegrini, P.W. & Huta, J.J., 1977, "Investigations of Phase Relations and Eutectic Directional Solidification on NiAl-V Join", J. Crystal Growth, Vol.42, pp.536.
- Smith, F., 1990, "Principles of Materials Science and Engineering", Mc-Graw-Hill, 1864 p.