UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BRUNA NICCOLI RAMIREZ

ESTUDO DA FUNDIÇÃO EM ALUMINETOS DE FERRO

SÃO PAULO

2019

BRUNA NICCOLI RAMIREZ

Estudo da fundição em aluminetos de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais como requisito para obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Fundição

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Ramirez, Bruna Niccoli
Estudo da Fundição em Aluminetos de Ferro / B. N. Ramirez -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
230 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fundição 2.Intermetálicos 3.Aluminetos de Ferro I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“Quando contemplo o firmamento, obra de vossos dedos, a lua e as estrelas que lá fixastes: Que é o homem, digo-me então, para pensardes nele? Que são os filhos de Adão, para que vos ocupeis com eles? Entretanto, vós o fizestes quase igual aos anjos, de glória e honra o coroastes. Destes-lhe poder sobre as obras de vossas mãos, vós lhe submetestes todo o universo. Rebanhos e gados, e até os animais bravios, pássaros do céu e peixes do mar, tudo o que se move nas águas do oceano. Ó Senhor, nosso Deus, como é glorioso vosso nome em toda a terra!”

Salmos 8:4-10

Agradecimentos

A produção desta tese de doutorado contou com o apoio e incentivo de muitos profissionais e amigos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado. Agradeço em especial:

Ao Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön pela paciente e amistosa orientação, palavras de incentivo e pelo total apoio e disponibilidade para solucionar os problemas que surgiram no percorrer deste trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da Escola Politécnica da USP, Rubens, Danilo, Daniel, Rafael e Suellen, pelo auxílio na realização dos experimentos e organização da tese. Agradeço também aos meus colegas de departamento Felipe Carneiro, Mateus, Parranha, Vinícius, Maeda, Gabriel, Raphael, Josué, Valmir e Nathanael pelo diálogo aberto e auxílio no desenrolar das ideias.

À equipe do SENAI Nadir Dias de Figueiredo, em especial ao prof. Carlos Alberto Marchioli, pelo trabalho conjunto e por transmitir seus conhecimentos em fundição. Agradeço por todo auxílio recebido do prof. Leandro Cosme para realização do processo de fundição e também à toda equipe que fizeram os experimentos efetivamente acontecerem: Buda, André, Marcelo, Juliano, Reginaldo, Magaiver e Mayke.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em especial ao prof. Landgraf, prof. Luciana e prof. Adriano, pelo auxílio com a técnica de Tomografia Computadorizada.

Aos colegas e amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Jorge, Gilberto, Rafael e Marcos, pelo auxílio na realização de experimentos.

À Fundalumínio, em especial aos Engenheiros Fernando e Rafael, pela doação de liga de alumínio.

À Multialloy Metais e Ligas Especiais LTDA, em especial ao Eng. Clóvis Clóvis Oliveira Júnior e ao Eng. Reginaldo Alves pelo auxílio e desenvolvimento da usinagem das ligas.

À Schneider Research, em especial ao sr. Everton Nóbrega que auxiliou na escolha e na doação de material metalográfico.

À Rt Tools Indústria e Comércio, em especial ao sr. Emerson Tortola Lopes pelo auxílio e doação na escolha de serras para corte dos materiais.

À B2B, em especial ao sr. Washington pelo auxílio e doação de material refratário.

À Betel Usinagem, em especial ao sr. José Filho, pelo auxílio no processo de usinagem.

À Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC pelo acesso aos equipamentos de Análise Térmica, assim como agradeço ao prof. Tenório também pelo auxílio com o uso do DSC.

À Universidade Mogi das Cruzes e à Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo auxílio na realização de experimentos.

Aos meus pais, Rebeca e Alberto, e aos meus irmãos, Karen e Paulo, pelo apoio e incentivo.

E em especial agradeço a Igor Martins (IPEN) por toda ajuda na realização deste trabalho e pelo apoio incondicional desde 2008.

Ao CPNP (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro à pesquisa.

RESUMO

Aluminetos de ferro pertencem a uma classe de materiais interessantes por combinarem excelente resistência à oxidação com boas propriedades mecânicas em temperaturas moderadas a altas (até 500°C). Estes materiais, contudo, em temperatura ambiente, possuem baixa ductilidade (menos de 5% de alongamento à tração), característica correlacionada a efeitos ambientais, o que dificulta seu processo de conformação. A fundição é uma via de processamento tradicionalmente aplicada às ligas frágeis (por exemplo, ferro fundido cinzento), sendo necessário conhecer as propriedades termoquímicas da liga para que as peças fundidas sejam livres de defeitos atribuídos ao processo, como a formação de poros e rechupes. Neste trabalho foram investigadas três ligas distintas de intermetálicos, Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti, sob a influência de diferentes condições de solidificação. Para estas três composições de liga, observou-se a redução do tamanho de grão em até 60% pela adição de Al-5Ti-1B como inoculante ao metal fundido. As ligas foram produzidas em condições laboratorias (forno de indução com capacidade máxima de 2 kg e proteção sob fluxo de Ar), bem como em escala industrial (forno de indução com capacidade de 100 kg). O processo em escala industrial resultou em peças de fundição com pequena quantidade de defeitos, sendo este um indicativo da capacidade de produzir peças destes aluminetos de ferro diretamente pelo processo de fundição. A técnica de tomografia de raios X auxiliou na mensuração da contração linear (~6%) e tendência à formação de defeitos. Além da caracterização microestrutural das ligas produzidas, este trabalho, ao relatar processo de fundição em escala industrial, inclui uma discussão sobre a reatividade do metal fundido e o material refratário que reveste o forno de indução. Dessa forma, os dados obtidos permitem averiguar a fundibilidade de ligas da família FeAl pelo uso de forno de indução.

Palavras chave: Fundição, aluminetos de ferro, refino de grão

ABSTRACT

Iron aluminides are good candidates for applications at moderate to high temperatures (up to 500 °C) because they combine excellent oxidation resistance with good mechanical properties. However, these materials have low ductility at room temperature (less than 5% traction elongation), a characteristic correlated to environmental effects, which hinders their conformation process. Casting is a processing route traditionally applied to brittle alloys (eg, gray cast iron), it is necessary to know the thermochemical properties of the alloys to reduce the formation of defects attributed to the casting process, such as the formation of pores, scar and blows. In this work, three different alloys of intermetallic (Fe28Al, Fe28Al6Cr and Fe28Al6Cr1Ti) were investigated under the influence of different solidification conditions. For these three alloy compositions, grain size reduction by up to 60% was observed by the addition of Al-5Ti-1B as an inoculant to the molten metal. The alloys were produced under laboratory conditions (induction furnace with a maximum capacity of 2 kg and protection under Air flow), as well as industrial scale (induction furnace with capacity of 100 kg). The industrial scale process resulted in castings with a small number of defects, which is an indication of the ability to produce mechanical parts of these iron aluminides directly by the casting process. The X-ray tomography technique assisted in the measurement of linear contraction (~ 6%) and tendency to defect formation. In addition to the microstructural characterization of the alloys, this work includes a discussion about the reactivity of the molten metal and the refractory material coating the induction furnace. In this way, the obtained data allow to investigate the FeAl alloys castability by the use of induction furnace.

Keywords: casting, iron aluminides, grain refinement

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas intermetálicas simples que são derivadas de estruturas CCC e CFC, respectivamente, com exemplos típicos (adaptado de SAUTHOFF, 1995). 27
Figura 2 - Diagrama de fases de equilíbrio Fe-Al adaptada de (OHNUMA et al., 1998).....29
Figura 3 – a) Arranjo atômico da superrede para estruturas B2 ou DO_3; b) probabilidade de ocupação de posições na rede cristalina pelo Al de acordo com a composição de alumínio através dos dados obtidos por Lawley & Cahn (1961) e Bradley & Jay (1932) adaptado de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016); c) Distribuição das posições possíveis para Fe e Al para FeAl e Fe_3Al (LAWLEY; CAHN, 1961). 31
Figura 4 - a) Arranjo ordenado perfeito de átomos A e B. b) Cisalhamento através de P para criar um contorno de antifase XY (COUTO, 1998). 33
Figura 5 –(a) Influência da temperatura e do teor de Al no limite de escoamento de intermetálicos binários, adaptada de (BAKER et al., 1995). **(b)** Comportamento anômalo do limite de escoamento e taxa de deformação para o intermetálico Fe-39,5 at. %Al adaptada de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).....36
Figura 6 – Efeito da quantidade de alumínio no módulo de Young para diferentes temperaturas adaptado de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016) 36
Figura 7 - Fluxograma simplificado das operações básicas para a produção de uma peça fundida que se aplica à maioria dos processos de fundição. 38
Figura 8 – Influencia de elementos de liga (porcentagem em peso) no tamanho de grão de ligas de alumínio (GARCIA, 2007).....44
Figura 9 - Seção longitudinal de um lingote, mostrando as três zonas de solidificação (MARQUES; SANTOS, 2012). 45
Figura 10 -Ilustração esquemática do modo de solidificação entre duas paredes do molde: a) para metais puros ou ligas eutéticas, b) ligas com pequeno intervalo de solidificação, c) ligas com grande intervalo de solidificação e d) ligas com intervalo de solidificação intermediário (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).....46
Figura 11 – Influencia da posição do canal de ataque sobre as morfologias e as estruturas brutas de fusão de uma liga de alumínio (MÜLLER, 2002). 47
Figura 12 - Limite de escoamento (em compressão, com taxa de deformação igual a 10^{-4} s^{-1}) a 600, 700 e 800°C para liga Fe–26Al com adição de 2 e 4 at.% X (X = Cr, V, Mo, Ti) e Fe–28Al–5Mo. (PALM, 2005).....50
Figura 13- Isopleta de fases do sistema ternário Fe-Al-C, com 23% de Al (constante) (SCHNEIDER et al., 2005). 51
Figura 14 – Eficiência de Titânio e Boro no refino de ligas de alumínio (GARCIA, 2007). .52
Figura 15 – Diagrama de fases binário Ti-Al, adaptado de (U.R. KATTNER; BURTON, 1992).....53
Figura 16 - Forno de indução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP-SP. 57
Figura 17 - Coquilha de ferro fundido de seção retangular com metal solidificando em seu interior. 58

Figura 18 – Exemplo de molde em formato de escada (PELLINI, 1953).....61
Figura 19 – a) Modelo de escada em madeira, b) Dimensões do modelo para moldagem. 62
Figura 20 - Caixa preenchida com modelo escada e canal de vazamento.....62
Figura 21 – a) Molde espiral típico para avaliação de fluidez de ligas metálicas fundidas; b) Molde em areia formato espiral (CAMPBELL, 2003).....67
Figura 22 – a) Fotografia dos modelos Y em madeira; b) detalhe das dimensões do modelo. 68
Figura 23 – Caixa de fundição em areia com 4 moldes Y.....69
Figura 24 – Indicação dos cortes para extração dos corpos de prova. 70
Figura 25 – Sequência de corte para extração de amostras metalográficas dos materiais solidificados em coquilha. 72
Figura 26 - Sequência de corte para extração de amostras metalográficas dos materiais solidificados em coquilha. 73
Figura 27 - Representação esquemática do volume de excitação primária mostrando as zonas das quais os sinais podem ser detectados (MONTEIRO, W. A. & BUSO, 2001). 75
Figura 28 - Micrografias óticas a) em campo claro, b) em campo escuro, c) imagem binarizada, na qual se destaca a diferença entre poros e precipitados, d) imagem erodida com destaque para os poros. 78
Figura 29 – Micrografias óticas em campo escuro com representação dos três diferentes tipos de malhas utilizados para análise: a) malha de linhas horizontais, b) malhas de linhas cruzadas e c) malha de pontos. 79
Figura 30 – Imagens obtidas por microscopia ótica da liga A: a) e b) seção transversal, magnificação 50 X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; c) e d) seção longitudinal, magnificação 50X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; e) seção longitudinal, magnificação 50 X, campo escuro; f) seção transversal, magnificação 1000 X, campo claro.....83
Figura 31 – Imagens obtida por Microscopia Óptica das ligas B: a) e b) Seção transversal, magnificação: 50 X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; c) seção longitudinal, magnificação: 50 X, campo claro.....86
Figura 32 - Imagem obtida por MEV para análise semiquantitativa por EDS da composição química das microestruturas presentes na liga A.....87
Figura 33 - Imagens obtidas por MEV da liga B, destacando(a) precipitado de forma retangular e porosidades, (b) precipitado de formato alongado (agulha). 88
Figura 34 – Resultados do ensaio de dureza Vickers da liga A (incluindo matriz e precipitados). 89
Figura 35 - Resultados do ensaio de dureza Vickers da liga B (incluindo matriz e precipitados). 90
Figura 36 -Difratograma de raios X da liga A (à esquerda) e da liga B (à direita). 91
Figura 37 – Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) a) em seção longitudinal e b) em seção transversal; com aumento em 50 vezes; c) seção longitudinal com magnificação de 200X e d) imagem em campo escuro com aumento em 200 vezes.....95
Figura 38 – Região observável para análise por EDS, canal de vazamento da liga C em seção longitudinal.....96

Figura 39 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga C: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4, magnificação de 50X. 98
Figura 40 – Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga C: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4, magnificação 50X. 99
Figura 41 – Imagem obtida por MO do primeiro degrau da escada de composição Fe28Al em seção transversal: a) em campo claro e b) em campo escuro com magnificação de 500 X. .. 100
Figura 42 - Imagem obtida por MO do quarto degrau da escada de composição Fe28Al em seção transversal: a) em campo claro e b) em campo escuro com magnificação de 500 X. .. 101
Figura 43 - Imagens MEV do primeiro degrau em seção transversal da escada de Fe28Al em seção transversal: a) por elétrons secundários; b) por elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS do primeiro degrau da escada de Fe28Al. 103
Figura 44 - Imagens obtidas por MEV em elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS do quarto degrau da escada de Fe28Al em seção transversal. 104
Figura 45 – Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga D (Fe28Al6Cr): a) seção transversal, imagem em campo claro com aumento de 50 vezes; b) seção longitudinal, imagem em campo claro com aumento em 500 vezes; d) seção longitudinal, imagem em campo escuro com aumento em 500 vezes. 105
Figura 46 - Imagens obtidas por MEV em elétrons retroespalhados do canal de vazamento (direção transversal) da liga D (Fe30A6Cr). 106
Figura 47 – Microestrutura e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do canal de vazamento em seção transversal. 106
Figura 48 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4. 108
Figura 49 - Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4. 109
Figura 50 – Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do primeiro degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2.400 X: a) seção longitudinal, b) seção transversal. 110
Figura 51 – Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do primeiro degrau, seção longitudinal: a) magnificação 16.000 vezes, b) 8.000 vezes. 110
Figura 52– Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do segundo degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2400X: a) seção transversal e b) seção longitudinal. 111
Figura 53- Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do segundo degrau, seção transversal, magnificação 8.000 vezes. 112
Figura 54– Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do quarto degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2400X: a) seção longitudinal e b) seção transversal. 113
Figura 55 - Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do quarto degrau, seção transversal : a) magnificação 16.000 vezes, b) 8.000 vezes. 113

Figura 56- Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga E (Fe28Al6Cr1Ti): a) seção longitudinal e b) seção transversal, imagens em campo claro com aumento de 50 vezes; c) e d) seção longitudinal, imagens em campo claro com aumento em 1000 vezes e e) e f) suas respectivas imagens em campo escuro. 115
Figura 57 – Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no canal de vazamento da liga E: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 1000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 16.000 vezes. 0
Figura 58 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 4. 1
Figura 59 - Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 3, c) degrau 4. 2
Figura 60- Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no primeiro degrau da liga E, seção transversal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 8.000 vezes e c) 16.000 vezes. 4
Figura 61 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no segundo degrau da liga E, seção longitudinal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 8.000 vezes e d) 16.000 vezes. 5
Figura 62 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no terceiro degrau da liga E, seção transversal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000X; b) e c) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 10.000X..... 7
Figura 63 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no quarto degrau da liga E, seção longitudinal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) e c) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 10.000 vezes. 8
Figura 64 – Difratograma de raios X de amostra do canal de vazamento das ligas C (Fe28Al), D (Fe28Al6Cr) e E (Fe28Al6Cr1Ti), $\Delta\theta$= 0,04°, Δt = 2 s. 9
Figura 65 – Lingote em formato de escada da liga C (Fe28Al). 13
Figura 66 - Lingote em formato de escada da liga D (Fe28Al6Cr). 13
Figura 67 – Lingote em formato de escada da liga E (Fe28Al6Cr1Ti)..... 13
Figura 68 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga C, seção transversal e longitudinal..... 14
Figura 69 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga D, seção transversal e longitudinal..... 14
Figura 70 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga E, seção transversal e longitudinal..... 14
Figura 71 – Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al (liga C)..... 16
Figura 72- Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al (liga C). 17
Figura 73 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al (liga C) obtida por tomografia computadorizada..... 18
Figura 74 - Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al6Cr (ligaD)..... 19

Figura 75 - Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al6Cr (liga D). 20
Figura 76 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al6Cr (liga D) obtida por tomografia computadorizada. 21
Figura 77 - Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al6Cr1Ti (liga E). 23
Figura 78 - Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al6Cr1Ti (liga E). 24
Figura 79 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al6Cr1Ti (liga E) obtida por tomografia computadorizada. 25
Figura 80 – Resultado do ensaio de fluidez através de molde espiral para as ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B. 31
Figura 81 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1490ºC, nas taxas de 20/30 ºC por minuto. 35
Figura 82 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1500ºC, nas taxas de 30 ºC/minuto. 36
Figura 83 – Projeção da linha liquidus no diagrama ternário Fe-Al-Cr (U.R. KATTNER; BURTON, 1992) 36
Figura 84 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1500ºC, nas taxas de 20° e 30 ºC/minuto. 37
Figura 85 - Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%. 40
Figura 86 – - Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al6Cr com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%. 41
Figura 87 – Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al6Cr1Ti com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%. 42
Figura 88 – Al-5Ti-1B: a) Micrografia ótica, magnificação 50 X, campo claro; imagens MEV em elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS b) magnificação 7000X e c) 1500 X. 45
Figura 89- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 51
Figura 90 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 52
Figura 91 – Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,00% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS. 55
Figura 92 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 56
Figura 93 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 58

Figura 94 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,05% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS. 61
Figura 95- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X 62
Figura 96 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 65
Figura 97 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,10% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS. 68
Figura 98 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 73
Figura 99 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 75
Figura 100 – Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da seção longitudinal da amostra Fe28Al sem adição de agente nucleante. 78
Figura 101 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,00% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS. 80
Figura 102 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,05% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X **.** 81
Figura 103 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,05% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X **.** 83
Figura 104 - Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da seção longitudinal da amostra Fe28Al com adição de 0,05% de Al-5Ti-1B agente nucleante..... 86
Figura 105 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,05% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS. 88
Figura 106- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 89
Figura 107- Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 92
Figura 108 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,10% Al-5Ti-1B), elétrons secundários. a) aumento 300X; b) Aumento 1700 X, destacando as regiões analisadas por EDS. 93
Figura 109 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 98

Figura 110 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 99
Figura 111 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 101
Figura 112 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 104
Figura 113 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 107
Figura 114 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X. 110
Figura 115 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,0% Al-5Ti-1B). 112
Figura 116 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,05% Al-5Ti-1B). 114
Figura 117 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,10% Al-5Ti-1B). 115
Figura 118 – Difratogramas de raios X para as ligas Fe28Al6Cr com diferentes adições de Al-5Ti-1B. 118
Figura 119 – Dureza Vickers (3N) de amostras dos lingotes vazados em molde Y: a) Fe28Al; b)Fe28Al6Cr e c) Fe28Al6Cr1Ti. 122
Figura 120 – Superfícies de fratura produzidas por ensaio de tração em temperatura ambiente: a) Fe28Al + 0,05% Al-5Ti-1B e b) Fe28Al6Cr sem adição de incoculante 124
Figura 121 – Camada depositada na superfície do refratário do forno. 125
Figura 122- Detalhe da região avermelhada da camada formada sobre o refratário 126
Figura 123 - Resultado da análise de difração de raios X no software Search-match e identificação de fases presentes na camada depositada sobre o refratário do forno 128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas aplicações antigas e atuais para intermetálicos (adaptado de (SAUTHOFF, 1995)). 25
Tabela 2 - Fases presentes no diagrama Fe-Al (U.R. KATTNER; BURTON, 1992; BAZZI, 2008; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016). 30
Tabela 3- Refinadores de grão para alguns metais e suas ligas, adaptado de GARCIA (2007). 43
Tabela 4- Balanço de massa para liga A. 59
Tabela 5 - Balanço de massa para liga B e C. 59
Tabela 6 - Balanço de massa para a liga D. 60
Tabela 7 – Balanço de massa para liga E. 61
Tabela 8 – Balanço de carga para as ligas elaboradas em forno industrial. 64
Tabela 9 – Temperaturas de vazamento para ligas no processo de fundição industrial. 66
Tabela 10 – Dimensões do modelo em forma de Y (figura 22-b) (ASTM INTERNATIONAL, 2002). 69
Tabela 11 – Metodologia aplicada para preparação das amostras para Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e dureza Vickers. 74
Tabela 12 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (liga A); pontos da figura 32. 87
Tabela 13 - Resultados da análise química semiquantitativa por EDS da liga B. 88
Tabela 14 – Valores de Microdureza de diversos intermetálicos (CALIXTO, 2010). 88
Tabela 15 - Cálculo do parâmetro de rede para a fase Fe(Al,C) para $\lambda_{K\alpha}$ = 0,154183 nm. 91
Tabela 16 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras dos canais de vazamento das escadas de Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti. 92
Tabela 17 - Composição química obtida por XRF para escada composta pela liga Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti. 93
Tabela 18 – Resultado da análise LECO para as ligas C, D e E. 94
Tabela 19 - Resultado da estereologia quantitativa para canal de vazamento em seção longitudinal da liga C (Fe28Al). 95
Tabela 20 - Resultado da estereologia quantitativa para canal de vazamento em seção transversal da liga C (Fe30Al). 95
Tabela 21 - Composição química da matriz do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) obtida por EDS. 97
Tabela 22 - Composição química dos precipitados do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) obtida por EDS. 97
Tabela 23 - Resultado da estereologia quantitativa para o primeiro degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção transversal. 100
Tabela 24 - Resultado da estereologia quantitativa para o primeiro degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção longitudinal. 101
Tabela 25 - Resultado da estereologia quantitativa para o quarto degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção transversal. 102

Tabela 26 - Resultado da estereologia quantitativa para o quarto degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção longitudinal. 102
Tabela 27 – Composição química obtida por EDS de regiões da amostra metalográfica da figura 43, os "spots" indicam os precipitados e as áreas indicam a matriz. 103
Tabela 28- Composição química obtida por EDS de regiões da amostra metalográfica da figura 44. 104
Tabela 29 – Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 48 a e 48 b. 107
Tabela 30- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 52- a e 52- b. 110
Tabela 31 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 53- a e 53- b. 112
Tabela 32 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 55-a e 55- b. 114
Tabela 33- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 60- b. 0
Tabela 34- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 60- b e 60- c. 4
Tabela 35- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 64- b e 64-c. 5
Tabela 36 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 65- b e 65- c. 7
Tabela 37 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 66- b e 66-c. 8
Tabela 38 – Cálculo do parâmetro de rede da fase Fe3Al para as ligas C, D e E 10
Tabela 39 - Comparativo dimensões entre peças fundidas das 3 escadas. 22
Tabela 40 – Retração linear do primeiro e segundo degrau das ligas C, D e E. 22
Tabela 41 – Densidade estimada pelo método de Arquimedes para monólito poroso para as três escadas (g/cm^3). 26
Tabela 42 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B). 27
Tabela 43 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al obtidas em escala industrial. 27
Tabela 44 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al6Cr (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B). 28
Tabela 45 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al6Cr obtidas em escala industrial. 28
Tabela 46 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al6Cr1Ti (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B). 29
Tabela 47 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al6Cr1Ti obtidas em escala industrial. 29
Tabela 48 – Resultados do Ensaio de fluidez 31
Tabela 49 – Resultados do cálculo de retração linear dos Y 39
Tabela 50 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Al-5Ti-1B 46
Tabela 51 - Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al com diferentes adições de Al-5Ti-1B 50
Tabela 52 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,00% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 91 55
Tabela 53 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 94 61
Tabela 54 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 97 68

Tabela 55 - Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al6Cr com diferentes adições de Al-5Ti-1B. 71
Tabela 56 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 101 80
Tabela 57 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 105 88
Tabela 58 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 108. 93
Tabela 59- Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al6Cr1Ti com diferentes adições de Al-5Ti-1B. 97
Tabela 60 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 116-a. 113
Tabela 61 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 117. 114
Tabela 62 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 118. 115
Tabela 63 – Resultados da análise do pico de maior intensidade do difratograma de raios X das amostras da figura 109. 117
Tabela 64 – Série eletroquímica de materiais a 1300 K organizados por decréscimo de estabilidade (SILJAN et. al. 2002) 127
Tabela 65 – Análise qualitativa por EDS de três regiões distintas da camada depositada sobre o refratário; composição em % mássica, onde região 1 foi extraída de uma área acinzentada do refratário e as regiões 2 e 3 foram extraídas de áreas avermelhadas. 128
Tabela 66 – Fases cristalográficas identificadas na difração de raios X da camada aderida ao refratário 129
Tabela 67 - Composição química do Aço ASTM A36 (fornecido por Gerdau Aços Longos S.A.). 147
Tabela 68 - Composição química do alumínio 1050 . 147
Tabela 69 - Composição química de alumínio 8011 DC (dados fornecidos pela Companhia Brasileira de Alumínio em laudo técnico por análise química por via líquida). 147
Tabela 70 - Composição química do cromo metálico (fornecido por Citra do Brasil S.A.). 148
Tabela 71 - Composição química da liga de alumínio 3003 CC dados fornecidos pela Companhia Brasileira de Alumínio em laudo técnico por análise química por via líquida. 148
Tabela 72 - Composição química estimada para FeTi obtido por análise XPS. 149

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....1
1.1 OBJETIVOS.....22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....23
2.1 Intermetálicos.....23
2.2 Ligações, estrutura cristalina e estabilidade de fase em intermetálicos.....26
2.2 Aluminetos de ferro......27
2.4 Propriedades físicas.....33
2.5 Elaboração de Materiais Fundidos.....37
2.5.1 Aspectos Gerais de Fundição.....37
2.5.2 Nucleação e Solidificação.....41
2.6 Controle microestrutural de aluminetos de ferro.....48
2.7 Usinabilidade de aluminetos de ferro.....56
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....57
3.1 Elaboração de ligas em escala laboratorial.....57
3.1.1 Elaboração dos moldes em formato escada.....61
3.2 Elaboração de ligas em escala industrial.....63
3.3 Análises experimentais das ligas fundidas.....70
3.3.1 Tomografia Computadorizada por Raios X.....70
3.3.2 Densimetria de Arquimedes.....71
3.3.3 Métodos de caracterização mecânica e microestrutural.....71
3.3.3.1 Metalografia, microscopia ótica (MO), microscopia de varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Raios X (EDS).....71
3.3.3.2 Metalografia quantitativa.....75
3.3.3.3.3 Ensaios de Dureza Vickers.....80
3.3.4 Métodos de caracterização físico-química.....80
3.3.4.1 Espectrometria de raios X (XFR).....80
3.3.4.2 Combustão a altas temperaturas (LECO®).....80
3.3.4.3 Difração de Raios X.....81
3.3.4.4 Calorimetria Exploratória de Varredura.....81
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....82
4.1 Estudos preliminares das ligas em escala laboratorial.....82
4.1.1 Ligas Fe28Al vazadas em coquilha – ligas A e B.....82
4.1.2 Caracterização microestrutural das ligas C, D e E escalonadas e vazadas em areia.....92
4.1.2.1 Análises químicas semiquantitativas......92
4.1.2.2 Microestruturas das ligas C, D e E fundidas.....94

4.1.2.2.1 Liga C (Fe28Al) 94
4.1.2.2.2 Liga D (Fe28Al6Cr) 105
4.1.2.2.3 Liga E (Fe28Al6Cr1Ti) 114
4.1.2.3 Difração de Raios X 9
4.4 Macrografias das ligas C, D e E e Dureza Vickers 10
4.5 Tomografia Computadorizada, Retração e Densimetria 15
4.6 Resultados da fusão em grande escala 26
4.6.1 Análises químicas semiquantitativas 26
4.6.2 Avaliação da fluidez das ligas pelo método espiral e análise térmica 30
4.6.3 Macrografias e Retração dos corpos de prova em Y 38
4.6.4 Análise microestrutural das ligas obtidas em escala industrial (MO e MEV) e dureza 43
4.6.4.1 Agente Refinador de Grão: Al-5Ti-1B 43
4.3.4.2 Ligas Fe28Al 47
4.6.4.3 Ligas Fe28Al6Cr 69
4.6.4.4 Ligas Fe28Al6Cr1Ti 95
4.6.4.5 Eficiência do Al-5Ti-1B no refino de grão de ligas da família Fe28Al 119
4.6.5 Ensaios Mecânicos 121
4.6.6 Interação do metal fundido com o cadinho 124
5. CONCLUSÕES E PESQUISAS FUTURAS 130
REFERÊNCIAS 133
APÊNDICE A - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS 147
APÊNDICE B – PARÂMETROS DE USINAGEM EMPREGADOS PARA CONFECÇÃO DE CORPOS DE PROVA 150

1. INTRODUÇÃO

Há uma crescente demanda por materiais com elevada resistência mecânica, baixa densidade e de comportamento não convencional para aplicações em ambientes com elevada temperatura e alta corrosividade, o que traz o interesse pelo estudo dos aluminetos de ferro (Fe-Al) (BAHADUR, 2003). Estes materiais pertencem à classe dos intermetálicos ordenados, isto é, compostos ou ligas de fases formadas por dois ou mais elementos metálicos, em que átomos de uma fase ocupam pontos específicos da rede cristalina da outra fase (CALIXTO, 2010).

Aluminetos de ferro, com base na composição Fe_3Al, são comparáveis aos aços inoxidáveis por possuírem boa resistência à oxidação e excelente resistência à sulfetação devido à formação de óxidos protetores à base de Al_2O_3; apresentando, no entanto, vantagens adicionais em relação aos aços como baixa densidade e reduzido consumo de elementos estratégicos. Embora este material seja de uso promissor em aplicações estruturais sujeitas a elevadas temperaturas, uma das dificuldades de sua utilização é sua baixa ductilidade (inferior a 5%) e baixa tenacidade à fratura na temperatura ambiente, além de se caracterizar por grande queda na resistência mecânica em temperaturas acima de 600°C (GIESEKE et al., 1993; BALIGIDAD et al., 1997).

Estas características acerca dos aluminetos de ferro são conhecidas há mais de 60 anos, no entanto, ainda não existe um consenso em relação às causas que expliquem a fratura frágil e a baixa ductilidade destes materiais. Por essa razão, as pesquisas em metalurgia de aluminetos de ferro têm se direcionado ao estudo da influência de fatores ambientais nas propriedades de tração, controle das condições da superfície, redução da difusão de hidrogênio por adição de elementos de liga, refino da estrutura dos grãos por tratamentos térmicos, recristalização e ainda melhor controle das características nas regiões de contorno de grão (SCHWARTZ, 2016).

A combinação de controle de composição por adições de Cr, Nb, B, Mo e Zr, juntamente com aplicação de processos termomecânicos e tratamento térmico tem possibilitado o aumento da ductilidade à temperatura ambiente a uma faixa entre 15 a 20% (GIESEKE et al., 1993). Em especial, destaca-se o uso de TiB_2 como refinador de grão, o que possibilita um aumento de ductilidade do material tanto em elevadas temperaturas ou temperatura ambiente (SCHWARTZ, 2016).

Os estudos realizados até o momento nessas ligas se restringem ao que se pode chamar de metalurgia de conformação, na qual a liga é processada majoritariamente por uma rota de conformação mecânica (portanto a preocupação exacerbada com a ductilidade a frio). Fragilidade, entretanto, não é impedimento para uso de materiais (mesmo metálicos) na engenharia. Duas classes de ligas, os ferros fundidos cinzentos e as ligas Al – Si não modificadas, têm alongamentos a frio ainda menores que as observadas nos aluminetos de ferro e mesmo assim são amplamente utilizadas em aplicações importantes. Essas duas classes de ligas são processadas exclusivamente por rotas de fundição. Estudos científicos dedicados a investigar a viabilidade do uso de uma rota de fundição para os aluminetos de ferro, entretanto, são raros, o que leva aos objetivos do presente trabalho.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa consiste em analisar o comportamento dos aluminetos de ferro obtidos através do processo de fundição em escala laboratorial e industrial. Qualificar propriedades importantes de fundição visando o desenvolvimento dessa liga para utilização tecnológica segundo esta rota de processamento. A hipótese do presente trabalho é que rotas de processamento por fundição podem ser viabilizadas na produção de aluminetos de ferro. Soluções típicas que a indústria de fundição apresenta para ligas fundidas podem ser empregadas para os aluminetos.

Para tanto, são propostos como objetivos específicos:

a) Verificar a eficiência do Al-5Ti-1B como potencial refinador de grão da liga.

b) Estimar quantitativamente a contração de solidificação da liga.

c) Observar a presença, densidade e características dos possíveis defeitos de fundição e prever meios de minimizá-los ou controlá-los.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Intermetálicos

Mais de oitenta elementos químicos da tabela periódica são metais, os quais majoritariamente se cristalizam em estruturas de empacotamento compactas (Cúbicas de Faces Centradas, CFC, ou Hexagonal Compactas, HCP) ou em Células Cúbicas de Corpo Centrado (CCC). Dessa forma, os elementos metálicos e as combinações entre vários elementos podem resultar em uma diversa gama de estruturas, com ligações e propriedades físicas peculiares (POTTGEN; JOHRENDT, 2014).

Um exemplo disto são os intermetálicos, que consistem em ligas de fases formadas por dois ou mais elementos metálicos, em que a estrutura cristalina é diversa daquela observada para os seus componentes puros. Dentre esses materiais há os intermetálicos ordenados, em que, adicionalmente, os átomos que compõem uma fase ocupam sítios específicos distintos da rede cristalina. Estes compostos são formados quando a energia de ligação entre átomos dissimilares é maior que a entre átomos similares. As ligações presentes em ligas intermetálicas são de origem parcialmente covalente ou parcialmente metálica, fazendo com que pequenas alterações no sistema acarretem em variações na microestrutura e modificação nas propriedades mecânicas (CALIXTO, 2010). Os intermetálicos ordenados diferem das ligas convencionais por possuírem estruturas cristalinas ordenadas a temperaturas ambiente e intermediárias, muitas vezes com composição estequiométrica de suas estruturas cristalinas. Dessa forma, os intermetálicos apresentam características mecânicas entre a classe dos metais (dúcteis e mais macios) e das cerâmicas (frágeis e duras) (BAZZI; OLIVEIRA, 2008).

Ligas e compostos intermetálicos são uma classe de materiais estruturais que podem ser utilizados nas mais modernas aplicações, como aquelas atualmente ocupadas por aços, bronzes, latões e ligas leves para indústria aeroespacial e também automotiva (POTTGEN; JOHRENDT, 2014). No entanto, a produção de intermetálicos não é recente e acompanha o início metalurgia, podendo-se citar a utilização de revestimentos no Egito Faraônico e o uso de espelhos de bronze por Chineses, Etruscos e Romanos durante a Antiguidade (WESTBROOK, 1976). Essas aplicações eram, naturalmente, baseadas em observações empíricas de que certas composições “especiais” possuíam propriedades ótimas.

Os intermetálicos se tornaram um objeto de estudo pela ciência metalúrgica no século XIX, quando o alemão Karsten realizou o primeiro registro de patente acerca da alteração de cor de ligas Cu-Zn com a composição. Karsten verificou que a ação de ácidos nestas ligas exibia uma descontinuidade no ponto em que cobre e zinco estavam em igual proporção indicando a presença de um composto que diferia da propriedade da liga normal (DESCH, 1914; SAUTHOFF, 1995).

Já no início do século XX, o intenso estudo dos cientistas alemão, Tammann, e russo, Kurnakov, culminou na publicação de diversos artigos sobre estabilidade e equilíbrio de fases, a fim de estabelecer diagramas de fase e a correlação com propriedades físicas, incluindo magnetismo, supercondutividade e propriedades mecânicas (TAMMANN, 1903, 1906; TAMMANN; DAHL, 1923; SAUTHOFF, 1995). A partir de então, compostos intermetálicos serviram aos mais diversos fins, dos quais é possível citar alguns na tabela 1.

Devido à elevada fragilidade que os intermetálicos apresentam, sua utilização como materiais estruturais não foi explorada no passado, com exceção ao uso de amálgama para restauração odontológica. Por outro lado, muitos intermetálicos foram empregados como fases secundárias em ligas convencionais de uso estrutural, principalmente porque são fases estáveis em elevadas temperaturas e mantém suas propriedades mecânicas (SAUTHOFF, 1995). Esse paradigma mudou no final da década de 1970, quando o grupo de pesquisa em torno de Aoki, no Japão, mostrou pela primeira vez que o composto Ni_3Al ($L1_2$) poderia ser ductilizado por microadições de Boro (AOKI, 1990). Essa observação resultou em 1983 na primeira patente de liga comercial baseada em um intermetálico: a liga IC221M (LIU; KOCH, 1987) inventada pelo Laboratório Nacional de Oak Ridge nos EUA.

Dentre os intermetálicos mais promissores podem ser citados os aluminetos de titânio (Ti_3Al e TiAl) desenvolvidos através dos trabalhos de Shechtman et al. (1974)[1]; Fleischer et al. (1989)[2] e Schneibel et al., (1986 apud SAUTHOFF, 1995 p. 4)[3]. Embora o potencial para aplicação destas fases em elevadas temperaturas já fosse reconhecido na década de 1950 por McAndrew e Kessler (1956 apud SAUTHOFF, 1995 p. 4)[4], uma de suas principais aplicações comerciais, como material constituinte de palhetas de turbinas, data de 1994 (JAIN;

[1] Shechtman, D., Jacobson, L. A. (1975), Metall. Trans. 6 A, 1325-1328.

[2] Fleischer, R. L. (1989), in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys 111. Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater.

[3] Schneibel, J. H., Petersen, G. F., Liu, C. T. (1986), J. Muter. Res. 1, 68 - 72.

[4] McAndrew, J. B., Kessler, H. D. (1956), J. Met. 8, 1348- 1353

ROESSLER, 1994), o que representa a necessidade de um longo processo de pesquisa para real utilização destes materiais. Outras ligas que apresentam aplicabilidade como materiais estruturais são aquelas baseadas em aluminetos de níquel (Ni_3Al) ou ainda superligas que contenham estes aluminetos como fases secundárias (SAUTHOFF, 1995).

Tabela 1 - Algumas aplicações antigas e atuais para intermetálicos (adaptado de (SAUTHOFF, 1995)).

Data aproximada	Material ou processo	Aplicação
2500 a. C.	Arseniação de cobre (Cu_3As)	Revestimento em ferramentas de bronze (Antigo Egito)
0	Bronze com alto estanho ($Cu_{31}Sn_8$)	Espelhos (China)
600	Amálgama ($Ag_2Hg_3^+$) (Sn6Hg)	Restauração Dentária (China)
1500	Amálgama (Cu4Hg3)	Restauração Dentaria (Alemanha)
1540	SbSn (metal tipo)	Tipografia (Veneza)
1910	(Cu, Mn)3Al	Facas
1921	Permalloy (Ni3Fe)	Liga de alta permeabilidade magnética
1926	Permendur (FeCo(-2V))	Liga de alta permeabilidade magnética
1931	Alnico (NiAl-Fe-Co)	Material para imã permanente
1935	Sendust (Fe_3(Si,Al))	Liga de alta permeabilidade magnética para cabeçotes magnéticos
1950	NiAl e CoAl	Revestimento superficial de superligas para proteção à ação do ambiente em elevadas temperaturas
1956	$MoSi_2$	Elementos resistivos de fornos de alta temperatura (acima de 1600°C)
1961	Nb_3Sn	Supercondutores técnicos (temperaturas críticas de até 20 K)
1967	Co_5Sm	Imãs permanentes
1982	$Nd_2Fe_{14}B$	Superímãs de terras raras

As características mecânicas de qualquer material dependem profundamente das ligações químicas e da microestrutura presente, por esta razão são feitas algumas considerações sobre ligações, estrutura cristalina e estabilidade da fase de intermetálicos.

2.2 Ligações, estrutura cristalina e estabilidade de fase em intermetálicos

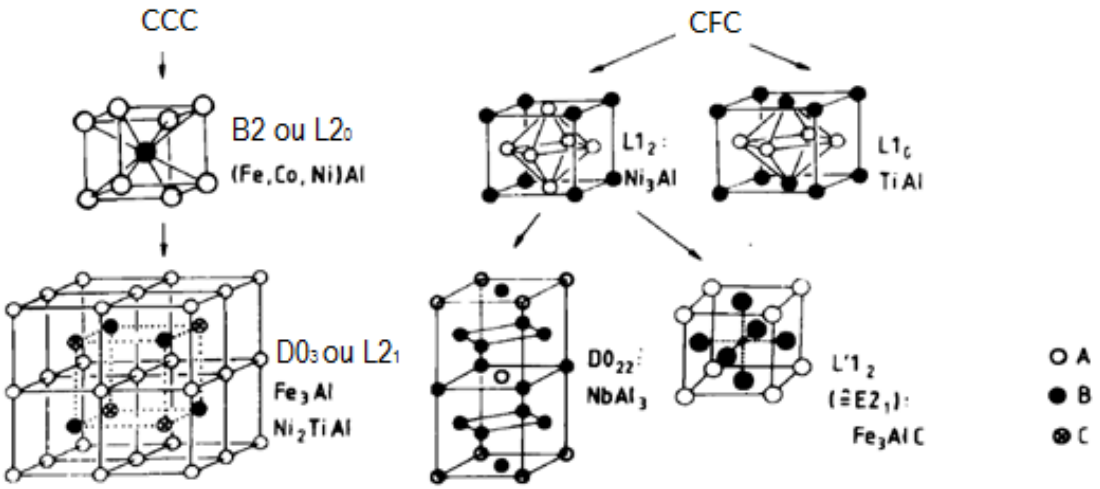
Segundo Couto (1998), o termo "compostos intermetálicos" refere-se a ligas fortemente ordenadas com composições e fórmulas específicas (composto de linha); enquanto "ligas intermetálicas" são aquelas que apresentam estrutura cristalina ordenada de longo alcance em temperaturas relativamente baixas (T_c < 700°C) e desordenadas em temperaturas maiores. Devem ser acrescentados, no entanto, alguns intermetálicos importantes que são excluídos por esta definição como por exemplo a fase beta do sistema Cu-Sn, que possui estrutura CCC, diversa da do cobre, CFC, mas não é ordenada. Dessa forma, recomenda-se denominar este tipo de intermetálico como um "intermetálico ordenado".

Conforme já mencionado, as ligas e os compostos intermetálicos ordenados são formados quando a força de ligação entre átomos dissimilares é maior do que aquela existente entre átomos similares. Isto permite que a estrutura cristalina presente possua distribuição atômica ordenada, isto é, átomos têm vizinhança formada por átomos diferentes de si. Outros fatores contribuem para o posicionamento atômico na célula, como o caráter e a força da ligação atômica, que dependem da configuração eletrônica particular de cada átomo, além do próprio raio atômico.

A figura 1 indica exemplos de estruturas cristalinas comuns a intermetálicos. As notações presentes na figura 1 pertencem ao *Strukturbericht*[5] que é um sistema para classificação simples e compacta para fases cristalinas que se repetem em uma grande variedade de sistemas diferentes. As fases B2, $L2_0$, $D0_3$ e $L2_1$ são derivadas de estruturas cúbicas de corpo centrado, enquanto as fases $L1_2$, $L1_0$, $D0_{22}$ e $L'1_2$ derivam de estruturas cúbicas de face centrada.

[5] Segundo o sistema Strukturbericht, elementos simples são simbolizados com A**, compostos do tipo XY são simbolizados com B**, compostos do tipo XY_2 recebem a designação C**, compostos X_mY_n são do tipo D** e compostos mais complexos com mais de três elementos são designados pela letra E**, F**, G** e K**. Já as ligas são definidas por L**, compostos orgânicos por O** e silicatos são definidos por S **.

Figura 1 - Estruturas cristalinas intermetálicas simples que são derivadas de estruturas CCC e CFC, respectivamente, com exemplos típicos (adaptado de SAUTHOFF, 1995).



Algumas estruturas cristalinas que apresentam ordenamento de longo alcance podem se manter ordenadas até temperaturas a temperatura de fusão, fundindo-se diretamente, outras estruturas desordenam-se a temperaturas mais baixas e a fusão ocorre no estado desordenado. No caso da estrutura ordenada do tipo $D0_3$, os coeficientes de autodifusão são muito menores do que em uma liga com solução sólida desordenadas, o que lhes proporciona, em alguns casos, uma maior estabilidade estrutural à altas temperaturas (ADEVA, 1999), embora a elevada fração de lacunas possa acarretar em uma diminuição na resistência à fluência.

2.2 Aluminetos de ferro.

Intermetálicos ordenados possuem elevada energia de ligação entre seus átomos dissimilares e uma grande tendência de ordenação química, o que resulta em uma reduzida mobilidade atômica e em uma maior resistência à deformação plástica à elevadas temperaturas (BAHADUR, 2003). Os aluminetos de ferro (ligas a base de Fe- Al), por possuírem tais características, são considerados como materiais candidatos a aplicações estruturais em elevadas temperaturas, assim como ocorre com outras ligas com base em elementos estratégicos como níquel, cobalto e cromo (BALIGIDAD; PRAKASH; RADHAKRISHNA, 1997). No entanto, os aluminetos de ferro provêm de elementos mais abundantes na natureza, reduzindo assim o custo relativo à matéria prima.

Além desta característica, os aluminetos de ferro apresentam densidade reduzida em relação aos aços inoxidáveis, oferecendo, por consequência, melhor razão resistência/peso. Essas ligas também possuem melhor resistência a sulfetação na presença de gases H_2S e SO_2

do que qualquer outra liga de níquel ou liga de ferro, boa resistência à corrosão em qualquer ambiente aquoso e elevada resistividade elétrica que aumenta com a temperatura (DEEVI; SIKKA, 1996).

A temperatura de fusão entre os aluminetos de ferro está entre 1200 e 1400°C, possibilitando sua aplicação em temperaturas de serviço em torno de 1000°C, como em trocadores de calor e sistemas de produção química. Também podem ser citadas outras propriedades interessantes em altas temperaturas, como a elevada resistência à oxidação e à corrosão devido à formação de uma aderente camada de Al_2O_3 capaz de proteger a superfície das ligas (ADEVA, 1999; ZHANG; BATTISTON, 2002; BAZZI, 2008). No entanto, estas ligas ainda têm seu uso limitado devido à baixa ductilidade em temperatura ambiente, propriedade que pode ser modificada através da alteração de sua microestrutura (NATIONAL ACADEMIES PRESS, 1997).

O estudo do sistema ferro alumínio data do início do século XX (YENSEN; GATWARD, 1917), incentivado pela investigação da resistividade elétrica de soluções sólidas ricas em ferro. No entanto, foi na década de 1950 que surgiram as primeiras definições mais detalhadas do diagrama de fases de ligas Fe-Al com definição dos parâmetros de rede analisados por métodos de difração de raios X (TAYLOR; JONES, 1958). A elaboração do digrama de fases Fe-Al tal como é conhecida atualmente (figura 2) dependeu também de determinações dilatométricas (DAVIES, 1963), resistividade elétrica e calor específico (TETSUO et al., 1967), módulo de Young e propriedades mecânicas e mais recentemente análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (STEIN; SCHNEIDER; FROMMEYER, 2003). O primeiro diagrama de fases bem aceito desta liga foi publicado na década de 1980 a partir dos trabalhos de Schtirmann e Kaiser[6] (1980) e Koster e Godecke[7] (1980 apud KUBASCHEWSKI, 1982, p. 9), mesmo que ainda haja variações entre os contornos e temperaturas de transição de fase entre os autores. Acredita-se que a razão para esta incerteza seja o comportamento anômalo nas propriedades físicas como o módulo de Young, expansão térmica e resistividade elétrica. Algumas possíveis explicações para estas irregularidades incluem a presença de estados ordenados de longo alcance, ordenação de curto alcance, estruturas bifásicas, impurezas no material como precipitados de carbono e vacâncias retidas (*quenched-in)* (PALM, 2005; MELIKHOVA et al., 2011; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

[6] Schtirmann, E.; Kaiser, H.P.: Arch. Eisenhtittenwes. 51 (1980) 325
[7] Koster, W.; Godecke, T.: Z. Metallkd.71 (1980) 765

A família dos Aluminetos de Ferro pode ser tratada como ligas com substituição sólida ordenada à temperatura ambiente e desordenada à elevadas temperaturas. O diagrama de fases dos aluminetos de ferro (figura 2) juntamente com os dados presentes na tabela 2 indicam que em temperatura ambiente são estáveis as fases Fe_3Al, FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 e $FeAl_3$. Conforme aumenta a quantidade de alumínio nestes intermetálicos, mais frágeis estes se tornam. Dessa forma, a aplicabilidade das ligas $FeAl_2$, Fe_2Al_5 e $FeAl_3$ são bastante limitadas, enquanto as fases Fe_3Al e FeAl são mais utilizadas pela boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Além disso, o crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão (BAZZI, 2008).

As ligas FeAl e a Fe_3Al se apresentam com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) na faixa de composição de 20 a 50% em peso de Alumínio. Estas ligas exibem transição de ordenamento conforme indicado na tabela 2. Observa-se que o composto Fe_3Al apresenta uma transição da estrutura de ordenamento DO_3 para a B_2 a 540°C e outra transição da estrutura B2 para o estado de desordenamento cristalino a 760°C. Já a liga FeAl perde sua estrutura ordenada B2 e passa a ser desordenada a 1250°C (PALM, 2005).

Conforme é aumentada a concentração de alumínio na liga, acima de 25% em massa, a temperatura de transição $DO_3 \rightarrow$ B2 diminui e a temperatura de ordenamento B2 aumenta. Somente a estrutura B2 é estável em níveis superiores a 36% em massa de Alumínio, e uma região monofásica se estende até aproximadamente 50% em massa de Alumínio (BAKER et al., 1995; PALM, 2005). Portanto, a fase Fe_3Al (DO_3) e FeAl (B2) são fases ordenadas de estrutura cristalina CCC (cúbicas de corpo centrado) separadas pela fase desordenada A2 por transições de ordem primária ou secundária (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

Figura 2 - Diagrama de fases de equilíbrio Fe-Al adaptada de (OHNUMA et al., 1998).

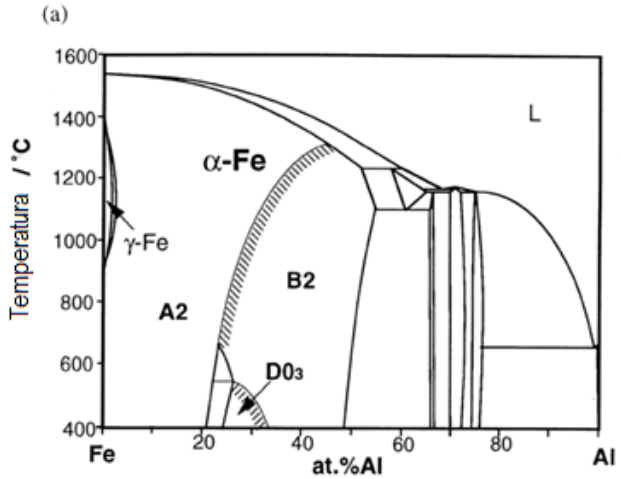


Tabela 2 - Fases presentes no diagrama Fe-Al (U.R. KATTNER; BURTON, 1992; BAZZI, 2008; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

Fase	Símbolo no diagrama	Estrutura Cristalina	% Al (peso)	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)
Líquido	L	---	---	---	---	---
αFe	A2 (pm)* A2 (fm)**	CCC	0 até ~ 28	cI2	$Im\bar{3}m$	$a_0 = b_0 = c_0 = 0,28665$
γFe	γFe	CFC	0 até 0,6	cF4	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = b_0 = c_0 = 0,36599$
FeAl	B2 (pm)	CCC	12,8 até ~ 37	cP8	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = b_0 = c_0 = 0,283$ (FU; YOO, 1992) = 0,291 (VAILHE; FARKAS, 1997) = 0,3031 (SHU et al., 2001) = 0,2908 (PALM; INDEN; THOMAS, 1995)
Fe3Al	DO_3	CCC	~ 13 até ~ 20	cF16	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = b_0 = c_0$ =0,5904 (SHU et al., 2001) = 0,5791 (PALM; INDEN; THOMAS, 1995)
ε (Fe_5Al)	$D8_2$	Cu_5Zn_8	40 até 47	CI52	$I4\bar{3}m$	n.a
$FeAl_2$ (ξ)	$FeAl_2$	$FeAl_2$	48 até 49,4	aP18	P1	$a_0 = 0,4872$ $b_0 = 0,6459$ $c_0 = 0,8794$ α =91,79 β =73,35 γ = 96,89
Fe_2Al_5 (η)	Fe_2Al_5	---	53 até 57	oC ?	Cmcm	$a_0 = 0,7652$ $b_0 = 0,6463$ $c_0 = 0,4229$
FeAl3 (θ)	---	---	58,5 até 61,3	mC102	C2/m	
Al	Al	CFC	100	cF4	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = b_0 = c_0 = 0,40496$
Fe_4Al_{13}	Fe_4Al_{13}	---		mC102	C2/m	n.a.
Fe2Al9	---	---	68,5	mP22	$P2_1/c$	n.a
FeAl6	---	---	74,3	oC28	$Cmc2_1$	n.a

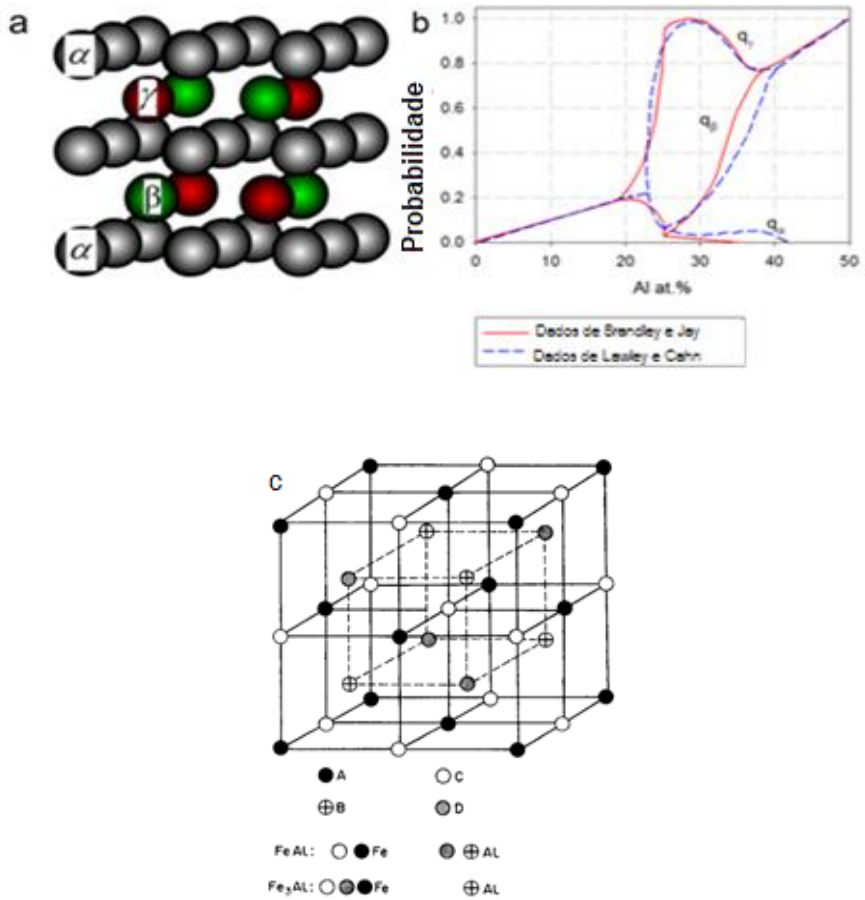
*Ferromagnético. **Paramagnético

Alguns estudos empregaram o método de difração de raios X para reportar a distribuição dos átomos de alumínio e ferro na rede cristalina das fases FeAl (B2) e do Fe_3Al (DO_3) (BRADLEY; JAY, 1932; TAYLOR; JONES, 1958; LAWLEY; CAHN, 1961). Os sítios na célula unitária são classificados em três tipos α, β e γ, conforme indicado na figura 3-a. A probabilidade de cada um destes sítios serem ocupados por um átomo de Al, em temperatura ambiente, foi plotada em função da composição de alumínio de acordo com os resultados dos estudos de Lawley & Cahn (1961) e Bradley & Jay (1932), conforme pode ser observado na figura 3-b. Na rede cristalina do FeAl (B2), em composição estequiométrica, átomos de alumínio ocupam o centro da subrede β e γ, e os átomos de ferro ocupam as

posições de vértices na subrede α. Já na estrutura do Fe_3Al (DO_3), os átomos de Fe ocupam as subredes α e β, enquanto os átomos de Al ocupam a subrede γ. Na estrutura do tipo DO_3, cada átomo de Fe localizado na subrede α é rodeado por quatro átomos de Fe e quatro átomos de alumínio como vizinhos mais próximos, mas os átomos de ferro presentes na subrede β e os átomos de alumínio presentes na subrede γ possuem oito átomos de Fe como vizinhos mais próximos (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016). Dessa forma, o Fe_3Al pode ser caracterizado como uma solução sólida substitucional.

Essa diferença influencia significantemente a energia de formação de defeitos se for considerado um modelo de difusão por lacunas, em que somente o primeiro vizinho mais próximo pode saltar, fazendo com que apenas algumas subredes específicas sejam acessíveis ao movimento atômico. Os movimentos possíveis são, portanto, apenas a posições adjacentes, não é permitido movimentos diagonais, o que diminui a mobilidade dos átomos e lacunas e torna o processo de difusão mais lento (COUTO, 1998).

Figura 3 – a) Arranjo atômico da superrede para estruturas B2 ou DO_3; b) probabilidade de ocupação de posições na rede cristalina pelo Al de acordo com a composição de alumínio através dos dados obtidos por Lawley & Cahn (1961) e Bradley & Jay (1932) adaptado de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016); c) Distribuição das posições possíveis para Fe e Al para FeAl e Fe_3Al (LAWLEY; CAHN, 1961).

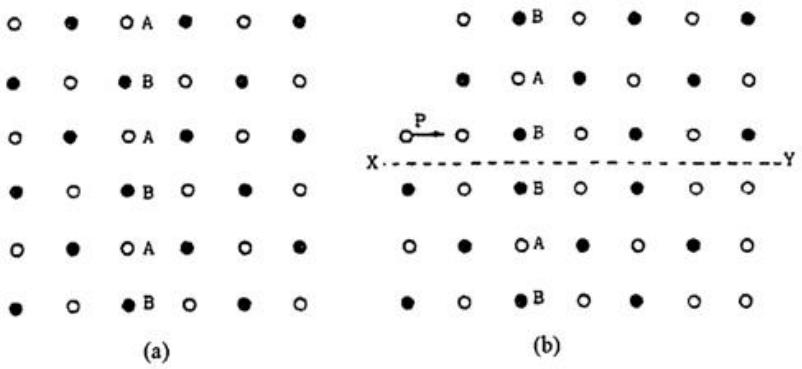


A formação de defeitos como vacâncias ou átomos de antissítios causa variações na estequiometria ideal das fases B2 (50% at. Fe e 50% at. Al) e DO_3 (75% at. Fe e 25% at. Al), e dependendo da concentração destes defeitos pontuais propriedades termo mecânicas, elétricas e magnéticas destes intermetálicos podem ser afetadas. A concentração de defeitos pontuais também atinge processos relacionados com a taxa de difusão, como é o caso da fluência. As vacâncias atuam como obstáculos ao movimento de deslocamento e, adicionalmente, interações fortes entre defeitos estruturais e hidrogênio podem influenciar significativamente a concentração de hidrogênio e a taxa de penetração em aluminetos de ferro, ocasionando degradação mecânica (HERRMANN; INDEN; SAUTHOFF, 2003; HASEMANN; SCHNEIBEL; GEORGE, 2012; HASEMANN et al., 2014; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

Do ponto de vista dos defeitos planares, em temperaturas adequadas, o processo de difusão favorece a formação de regiões ordenadas independentes entre si, denominadas de domínios antifase ou domínios ordenados. Estes domínios, por sua vez, são separados por contornos de antifase que separam regiões de ordenação diferente. Este defeito ocorre quando há mudança de identidade do átomo em um dado ponto da rede cristalina sem que haja alteração na ordem de empilhamento atômico (como uma falha de empilhamento, por exemplo). A figura 4 apresenta um diagrama esquemático no qual existe mudança de identidade do átomo de forma a tornar dois átomos iguais vizinhos mais próximos (COUTO, 1998).

O aparecimento dos contornos de antifase estão vinculados a tratamentos térmicos de ordenação ou por deformação plástica de ligas ordenadas. Este último caso ocorre pela movimentação de uma discordância que atravessa uma região de reticulado ordenada. Uma segunda discordância, passando pelo mesmo plano de escorregamento recuperará a estrutura ordenada, tal que, numa faixa estreita do contorno de antifase, duas discordâncias ligadas são produzidas. Quando estas duas discordâncias se atingem um contorno de antifase têm-se uma superdiscordância (COUTO, 1998). A presença destes defeitos está intrinsecamente relacionada às propriedades físicas da liga, sendo importante sua compreensão para utilização da liga obtida através de processos termomecânicos.

Figura 4 - a) Arranjo ordenado perfeito de átomos A e B. b) Cisalhamento através de P para criar um contorno de antifase XY (COUTO, 1998).



2.4 Propriedades físicas

Os aluminetos de ferro apresentam uma importante característica em relação à sua resistência à corrosão em elevadas temperaturas quando expostos a agentes oxidantes. Exemplos deste comportamento são sua boa resistividade química em meio de sais orgânicos, solução de 20% de NaCl a 90°C, soluções básicas como NaOH e NH_4OH, vapores sulfúricos a 700°C e ácido nítrico concentrado à temperatura ambiente (PARKER; SANDEFUR; FLUOR MINING & METALS, 1976). Acredita-se que esta resistência esteja relacionada à estabilidade termodinâmica e também ao crescimento de uma camada superficial de alumina (Al_2O_3) (NATESAN; TORTORELLI, 1996).

Com relação à resistência à sulfetação, a presença de alumínio possibilita a formação da fase termodinamicamente estável Al_2S_3. Este efeito, quando combinado à baixa taxa de sulfetação do alumínio e ao grande volume molar do sulfeto de alumínio, é suficiente para formar uma camada de sulfeto de alumínio com baixa taxa de reação em temperaturas elevadas. Contudo, em temperaturas entre 800°C e 1000 °C, há diminuição da capacidade do alumínio em suprimir a formação do sulfeto de ferro (FeS) e a taxa de sulfetação aumenta com o tempo (COUTO, 1998).

As propriedades mecânicas dos aluminetos de ferro, como resistência à fluência e fragilidade à baixa temperatura, geralmente são associadas a fatores intrínsecos (força de ligação entre os planos atômicos fraca, número de sistemas de deslizamento insuficiente,

ligação fraca entre os contornos de grão, escorregamento cruzado restrito, alta sensibilidade à taxa de deformação, baixa resistência à clivagem, entre outros) ou extrínsecos (efeitos do ambiente, presença de impurezas, acabamento superficial, segregação de intersticiais nos contornos de grão, entre outros) (COUTO, 1998).

Os fatores extrínsecos podem ser eliminados quando tomados alguns cuidados experimentais, como a realização de testes sob vácuo, resfriamento lento, corpos de prova livres de óxidos e usinados cuidadosamente. Uma vez eliminados fatores extrínsecos, a fragilidade ainda estará presente pelos fatores intrínsecos acima citados, os quais estão associados com a geometria dos cristais, cujas células unitárias são grandes ou de baixa simetria (COUTO, 1998).

Com relação aos fatores intrínsecos, nos intermetálicos ordenados há uma elevada energia de ligação entre átomos dissimilares e uma maior tendência para ordenação química, resultando em uma mobilidade atômica reduzida e maior resistência à deformação plástica em temperaturas elevadas (BAHADUR, 2003). No caso de estruturas ordenadas do tipo DO_3, por exemplo, espera-se que os coeficientes de interdifusão sejam muito menores do que os de uma liga com solução sólida desordenada, uma vez que o mecanismo de difusão é mais complexo. Isto acarreta, potencialmente, em uma melhor estabilidade estrutural em elevadas temperaturas e boa resistência à fluência. É importante lembrar, no entanto, que a ordenação produz concentração não linear entre as forças de difusão e que as vacâncias causam propriedades pouco usuais nestas ligas (SCHNEIDER et al., 2003; MORRIS; MUÑOZ-MORRIS, 2007; MEHRARA et al., 2014). Consequentemente, a resistência à fluência em aluminetos de ferro ainda não pode ser tomada como certa.

Fatores intrínsecos e extrínsecos, portanto, influenciam o desempenho do material. A resistência aos esforços mecânicos está relacionada com a ductilidade do material, e esta última é influenciada pela umidade do ambiente que reage com os elementos reativos da superfície, possibilitando a formação de hidrogênio, o qual penetra no metal e facilita a formação e propagação de trincas. Para corroborar esta hipótese foram realizados testes de intermetálicos de Fe em atmosfera isenta de umidade e em atmosfera úmida, dos quais se verificou aluminetos com ductilidade de 17,6% contra os 4% encontrados em testes realizados em atmosfera úmida. (BANOVIC et al., 1999)

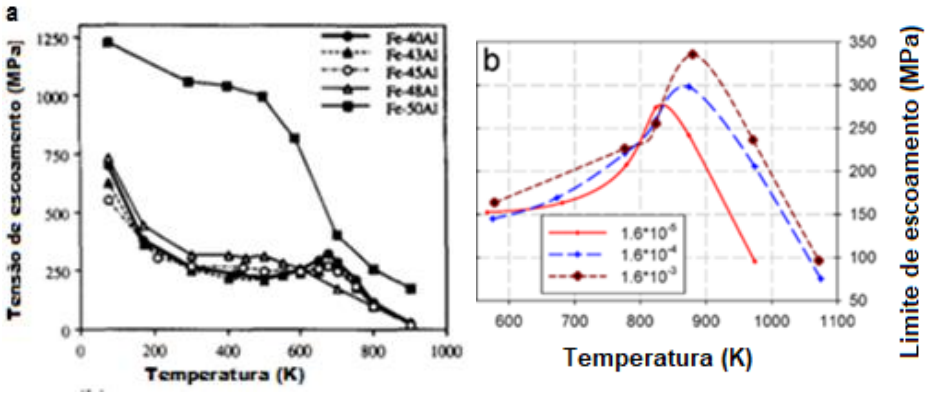
A baixa ductilidade encontrada nos aluminetos de ferro, Fe_3Al e FeAl, em temperatura ambiente é atribuída à interação do alumínio com o vapor de água presente na atmosfera e segue a reação descrita pela equação 1 (DEEVI; SIKKA, 1996).

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H \quad (1)$$

O hidrogênio gerado através da reação descrita pela equação 1 causa a chamada fragilização por hidrogênio em atmosferas que contenham vapor de água, fato que pode ser provado através de experimentos que indicaram maiores alongamento de ligas Fe_3Al e FeAl quando testadas em atmosfera a vácuo ou a oxigênio (FROES, 1993; FULTZ et al., 1993) .

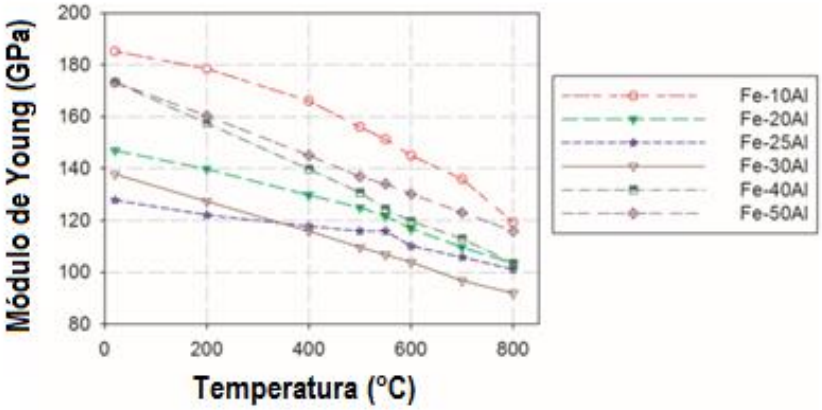
A liga Fe_3Al, devido à sua boa resistência à corrosão, pode ser cotada como substituto mais econômico às superligas, porém o uso deste material em aplicações estruturais tem sido limitado por sua baixa ductilidade em temperatura ambiente (cerca de 1 a 2% para Fe_3Al) e pobre resistência mecânica em temperaturas elevadas (acima de 600°C). De fato, esta é uma característica comum aos aluminetos de ferro, embora suas propriedades mecânicas sejam afetadas pelo teor de alumínio na liga e pela temperatura de trabalho, conforme ilustra a figura 5 a. Outra propriedade interessante comum às ligas FeAl ricas em Fe (com até 40% at. de Al), monocristalinas ou policristalinas, é o comportamento anômalo do limite de escoamento com o crescimento da temperatura na faixa entre 675 e 873 K, o qual é influenciado pela taxa de deformação, conforme pode ser visualizado na figura 5 b, ou mesmo um “amolecimento” a temperatura ambiente, como sugere a figura 5 a. Este comportamento mecânico tem sido muito discutido e aparentemente é controlado por múltiplos mecanismos como relaxação do contorno de antifase que levam ao deslocamento de discordâncias, escorregamento cruzado (*cross slip*) de discordâncias em hélice, alterações na direção de escorregamento de <111> para <001>, escalada de super discordâncias e endurecimento por vacâncias (BAKER et al., 1995; YOO et al., 1997; BRINCK et al., 1998; MORRIS; LIU; GEORGE, 1999; MORRIS; MUÑOZ-MORRIS, 2005; KASSNER; TILEY, 2015; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

Figura 5 –(a) Influência da temperatura e do teor de Al no limite de escoamento de intermetálicos binários, adaptada de (BAKER et al., 1995). **(b)** Comportamento anômalo do limite de escoamento e taxa de deformação para o intermetálico Fe-39,5 at. %Al adaptada de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).



Outra característica pertinente do ponto de vista de comportamento mecânico diz respeito ao módulo de elasticidade dos intermetálicos do sistema Fe-Al. A figura 6 apresenta a relação entre o módulo de elasticidade e a quantidade de alumínio na liga. Observa-se que para composições em que predomina a fase ordenada DO_3 (entre 20 e 30% at. de Al), o módulo de elasticidade em temperatura ambiente é menor do para as outras composições. Isto é, a estrutura B2, por estar em um estado muito imperfeito, implica em melhor ductilidade em temperatura ambiente. Observa-se ainda, que o módulo de elasticidade diminui até 40% com o aumento da temperatura, sendo menor este efeito quanto menor a quantidade de alumínio presente (YOO et al., 1997; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016).

Figura 6 – Efeito da quantidade de alumínio no módulo de Young para diferentes temperaturas adaptado de (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016) .



A ductilidade dos sistemas Fe-Al também depende do grau de recristalização da microestrutura, que por sua vez é influenciada por efeitos de tratamentos termomecânicos. Um exemplo é a adição de 6 % de Cr na liga Fe -28%at. Al, recristalizada a 750 °C por 1 hora (em torno de 20% de recristalização) que apresenta maior ductilidade do que em ligas completamente recristalizadas (COUTO, 1998). A adição de cromo também é benéfica para a redução da reatividade superficial do alumínio com a umidade do ar, reduzindo sua fragilização em altas temperaturas, como também em temperatura ambiente (BAZZI; OLIVEIRA, 2008).

A adição de elementos de liga em sistema Fe-Al afeta as propriedades físicas do material formado, de modo a ser necessário um pleno conhecimento da composição química e das impurezas presentes, tal como carbono. Muitas vezes a presença destes elementos de liga está vinculada ao processo de fabricação do material. Um método bastante comum para produção de ligas metálicas é a técnica de fundição que será discutida na próxima seção.

2.5 Elaboração de Materiais Fundidos

Neste capítulo são abordadas informações tecnológicas necessárias para compreensão da elaboração de aluminetos de ferro através da técnica de fundição. O capítulo inclui aspectos gerais sobre fundição, estudo sobre controle da microestrutura através da nucleação heterogênea e meios de solidificação, além de relatar metodologias de avaliação de fluidez e minimização de defeitos em peças fundidas.

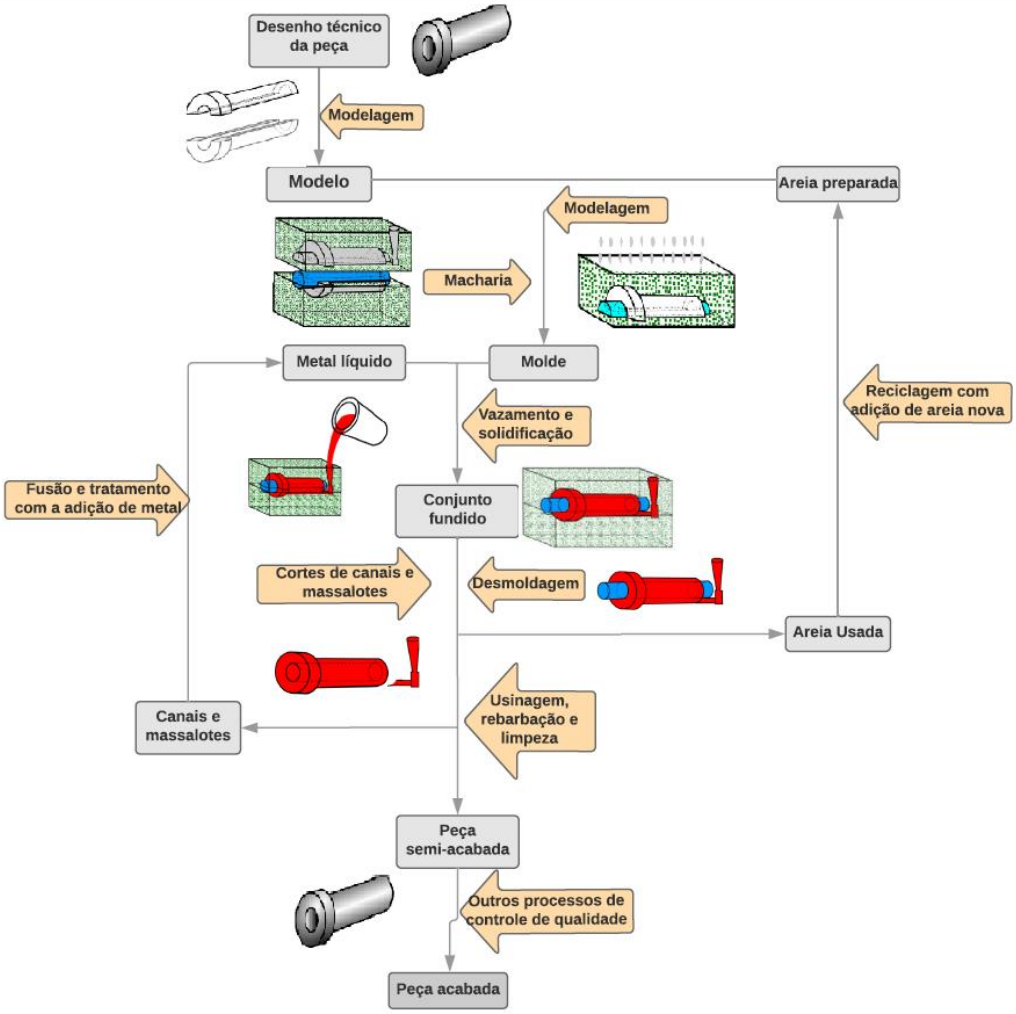
2.5.1 Aspectos Gerais de Fundição

O processo fundição consiste em um método de fabricação de produtos metálicos no qual o metal fundido é levado a fluir por gravidade ou por outra força inercial para dentro de um molde, onde se solidifica na forma da cavidade do mesmo. O molde tem a forma total ou

parcial da peça a ser produzida, sendo esta uma das principais vantagens deste processo, pois permite a produção de peças de geometria complexa com a forma final, em diversas dimensões, sem a necessidade de etapas adicionais para alcançar a geometria exigida. Além disto, a fundição pode fazer uso de grande quantidade de sucata metálica, o que otimiza a utilização de recursos naturais por meio da reciclagem. No entanto, existem também limitações relacionadas a este processo, tais como propriedades mecânicas de materiais fundidos, porosidade, limitação na precisão dimensional e no acabamento superficial para alguns processos, entre outros (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

A figura 7 apresenta um esquema simplificado das operações básicas para a produção de uma peça fundida, que incluem elaboração do modelo e do molde, preparo da areia de fundição, controle da composição química do fundido, vazamento, solidificação da liga, remoção do molde e outras como remoção do canal de vazamento, limpeza, tratamentos térmicos.

Figura 7 - Fluxograma simplificado das operações básicas para a produção de uma peça fundida que se aplica à maioria dos processos de fundição.



O processo de moldagem consiste na fabricação de um molde em areia ou metálico com a cavidade da forma da peça a ser produzida. O uso de moldes metálicos com cavidade usinada é mais comum para produções em larga escala, mas também são utilizadas tecnologias em moldagem com uma mistura de areia e resina furânica (conhecido como moldagem em casca, ou *shell molding*), que são mais adequados à automação. Para pequenas produções costuma-se utilizar moldes de areia, os quais são produzidos pela conformação de uma mistura de areia de sílica, água e um aglomerante em torno de modelos de madeira que têm a forma da peça. Também devem ser considerados os canais de alimentação e outros constituintes do sistema de distribuição do metal líquido (por exemplo, massalotes). A fabricação do molde em areia verde, é utilizado um modelo na parte inferior da caixa, que é preenchida por areia. A areia deve estar bem compactada para que o molde não se rompa, portanto é empregado o processo de compactação manual nesta areia e raspagem dos excessos; o modelo é removido. Muitas vezes, a outra metade da caixa é confeccionada com a outra metade do modelo e/ou com o canal de vazamento, e o mesmo procedimento é repetido

até que por fim as duas partes da caixa sejam encaixadas. A confecção do modelo também deve prever um ângulo de saída de 1 a 2° para sua extração do molde sem danificá-lo. Pela mesma razão, os modelos costumam ser pintados ou então cobertos de desmoldantes, como grafite (SOARES, 2000).

Existem diferentes tipos de fornos para a obtenção de uma peça fundida; forno elétrico por indução, forno elétrico a arco, forno a cadinho e forno *cubilot* são exemplos comuns encontrados na indústria; sendo que o forno elétrico a indução destaca-se por possibilitar controle das propriedades metalúrgicas. Seu princípio de funcionamento baseia-se no indução eletromagnética e efeito Joule. O forno consiste em um transformador com o próprio forno sendo o secundário deste transformador, constituído por uma espira (OLIVEIRA, 2013). Apenas materiais condutores elétricos podem ser fundidos por indução, portanto é necessário o conhecimento da constituição dos materiais que compõe a carga. A composição química, grau de impurezas e dos gases dissolvidos no metal fundido são importantes também pela possibilidade de ocorrer reações químicas secundárias, como por exemplo a oxidação dos materiais constituintes da liga ou a formação de bolhas e porosidades, o que pode levar a modificações microestruturais e de propriedades físicas.

Dentre as técnicas existentes para minimizar a porosidade estão a realização da fusão a vácuo ou a utilização de um fluxo protetor para o metal fundido, minimizando o contato com o ar e a dissolução de gases. Outra alternativa é manter temperaturas de superaquecimento, isto é, acima da temperatura de fusão da liga, para reduzir a solubilidade de gases no metal líquido, uma vez que esta cresce exponencialmente com a temperatura. Também é necessário reduzir a turbulência do fluxo de metal fundido durante a manipulação e vazamento, minimizando-se assim contato do metal líquido com o ar. Finalmente, o projeto adequado do molde também é essencial para a redução da porosidade, o que inclui a produção de canais de vazamento com geometria que garanta um fluxo de metal líquido sem turbulência durante o preenchimento do molde (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

Na etapa de vazamento da liga deve-se garantir a fluidez do metal para que seja capaz de preencher todo o molde. A fluidez do metal está relacionada com a composição química da liga, temperatura de fusão, intervalo de solidificação e o superaquecimento. Se diferença entre a temperatura de vazamento do metal no molde for pequena em relação à linha *liquidus* é possível que o metal se solidifique antes do preenchimento total da cavidade do molde; enquanto um superaquecimento excessivo pode levar a um aumento significativo na

reatividade entre o metal e o molde, aumento na turbulência do fluxo do metal e possível erosão do molde ou aprisionamento de ar no metal líquido, além do aumento da oxidação do metal e da solubilidade de gases, bolhas e porosidades na peça fundida (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

A temperatura de vazamento influencia na próxima etapa do processo de fabricação por fundição que é a solidificação, pois é ela que indicará a quantidade de calor a ser retirada do metal líquido após o preenchimento do molde, isto é, o resfriamento. Pode-se definir, portanto, a solidificação como o processo de transformação de fases que consiste na passagem do estado líquido para o estado sólido, que envolve uma mudança na estrutura cristalina acompanhada de uma redução de volume de até 6%, no caso de metais e ligas comuns. Quando um líquido de composição uniforme se solidifica, o resultado raramente é um sólido de composição também uniforme, pois os átomos solutos no líquido são redistribuídos durante a solidificação. Essa mudança de composição química no sólido ocorre devido aos fenômenos de micro e macrosegregação, e interfere nas propriedades mecânicas e físicas do material resultante (WAINER; BRANDI; MELLO, 1992; KOU, 2003).

2.5.2 Nucleação e Solidificação

O processo de solidificação de metais se inicia pela de nucleação, na qual há a formação de um núcleo que pode ou não crescer, dependendo de seu tamanho. Considerando que este núcleo se forma sem interferência de agentes externos, isto é, em um processo de nucleação homogênea, o raio mínimo a partir do qual este núcleo pode crescer, seu raio crítico, é calculado pela equação 2:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \approx -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta T} \qquad (2)$$

Onde G_V é a variação da energia livre por unidade de volume, γ_{SL} é a energia da superfície da interface sólido/líquido; e ΔT é a variação de temperatura no super-resfriamento. Portanto, segundo a equação 2, quanto maior o super-resfriamento, menor o raio crítico do núcleo. Geralmente a nucleação homogênea ocorre a temperaturas da ordem de 0,8 TS (temperatura de solidificação).

No entanto, em ligas metálicas, é comum que a nucleação ocorra de maneira heterogênea, seja pelo contato com as paredes do molde no qual o metal é solidificado, seja pela interferência de impurezas, como compostos intermetálicos ou agentes nucleantes adicionados propositalmente para refino da microestrutura. Os agentes nucleantes ou

inoculantes têm por função servir como núcleos para o crescimento de grão através da redução dos gastos com energia de superfície (SANTOS, 2006; GUESSER, 2009).

A nucleação heterogênea é controlada principalmente pela energia livre de interface na superfície nucleante, a qual é ditada por características como a natureza química e topográfica do substrato, potencial eletrostático entre o substrato e o núcleo sólido e as diferenças entre as redes cristalinas das duas fases (δ) que geram tensão interfacial (BRAMFITT, 1970). Na realidade, para promover a formação de cristais sob o agente nucleante, a interface entre o inoculante e o líquido devem ter mais energia do que a interface entre o nucleante o cristal sólido. Uma forma de maximizar esta condição é adicionar um inoculante com rede cristalina semelhante ao que se espera ter o metal fundido. A compatibilidade nos parâmetros de rede favorece o potencial de precipitação com temperatura de super-resfriamento mais baixa, além de promover um refino de grão uniforme (ASM INTERNATIONAL, 1998).

Uma forma de mensurar a similaridade entre os parâmetros de rede do núcleo sólido e o substrato para nucleação e, portanto, a eficiência de um refinamento causado por partículas nucleantes, é através do valor de δ que pode ser calculado pela equação 3. Onde a_t é o parâmetro de rede de rede cristalina do substrato inoculante e a_s é o parâmetro de rede cristalina do sólido nucleado.

$$\delta = (a_T - a_S)/a_s \qquad (3)$$

Quanto maior for esta similaridade, haverá redução na energia interfacial entre o substrato e o núcleo, um menor ângulo de contato entre o núcleo e o substrato, menor fator de forma e maior taxa de nucleação. Para δ < 0,15-0,20, a região da interface pode ser explicada como um simples modelo de discordâncias que promovem a nucleação e verifica-se um elevado efeito do inoculante, enquanto valores mais elevados de δ indicam que o composto tem baixa capacidade de promover a nucleação (TURNBULL; VONNEGUT, 1952; BRAMFITT, 1970).

Os inoculantes podem ser adicionados à massa fundida de várias maneiras diferentes. A inoculação com concha é de uso comum no qual a liga é adicionada à corrente de metal à medida que flui da concha/cadinho de transferência para a concha/panela de vazamento (pré-inoculação). A pós-inoculação (ou inoculação tardia) ocorre em corrente através da adição do inoculante à corrente de vazamento à medida que o metal entra no molde. A inoculação do molde envolve colocar o inoculante no molde, usualmente na base do jito (cano que conduz o

metal fundido ao molde). Este último sistema requer maior controle do processo, uma vez que a temperatura de vazamento e distância entre a adição do inoculante e o fluxo deve ser bem ajustadas para promover a dissolução do inoculante sem que haja perdas de material. A inoculação tardia, no entanto, é empregada para contrariar o fenômeno de desvanecimento (*fade*), no qual o inoculante perde eficácia com um aumento no tempo desde a adição ao tempo de solidificação. Idealmente o tempo entre a inoculação e o vazamento é de 5 minutos; e o desvanecimento total ocorre após 20 a 30 minutos em ligas de ferro, por exemplo (ASM INTERNATIONAL, 1998; TEIXEIRA, 2012).

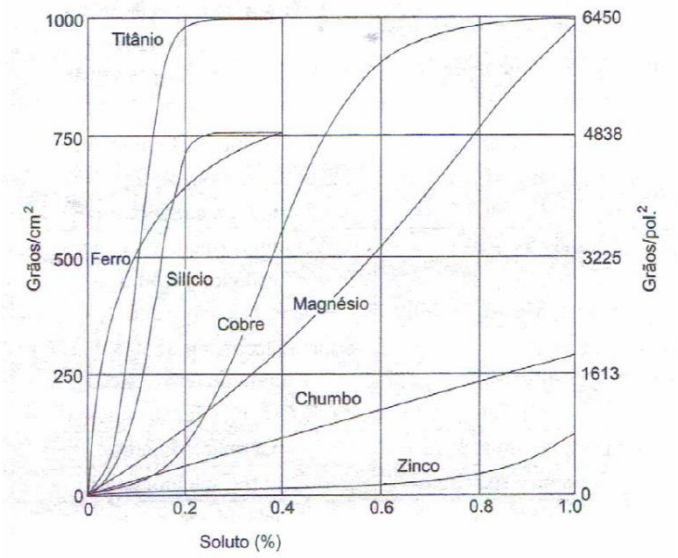
A adição dos inoculantes pode ser realizada em forma de sais ou ligas metálicas que contenham partículas com ação nucleadora. Sua classificação é atribuída à sua performance, havendo as categorias padrão, intermediário, alta potência e estabilizantes. Em geral, o aumento da potência do inoculante se reflete em um acréscimo em seu custo. A adição de inoculante extra não é recomendada pois pode ocorrer a formação de escória inclusa no metal fundido atrelada à diminuição do efeito nucleante (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1998a).

Alguns refinadores de grãos comuns são apresentados na tabela 3. Muitas vezes também pode ocorrer que o agente nucleante seja um elemento soluto da própria liga. A figura 8 apresenta um gráfico que ilustra a influência de diversos elementos de liga no tamanho de grão de ligas de base Alumínio, onde verifica-se elevada ação refinadora do Titânio.

Tabela 3- Refinadores de grão para alguns metais e suas ligas, adaptado de GARCIA (2007).

Metal ou liga	Refinador de grão
Alumínio e suas ligas	Titânio na forma de sais ou ligas Al-Ti
	Ti+B na forma de sais ou de ligas Al-Ti-B
	Sais de Boro ou ligas Al-B
	Nióbio
Aço de baixa liga	Titânio, carbonetos
Cobre e suas ligas	Lítio, bismuto, chumbo, ferro
Cu-Al	Boro
Cu Sn	Zircônio e ligas Cu-B
Magnésio e suas ligas	Alumínio, Zinco, terras raras, boro
Estanho e suas ligas	Germânio e Índio
Chumbo e suas ligas	Enxofre, selênio e telúrio

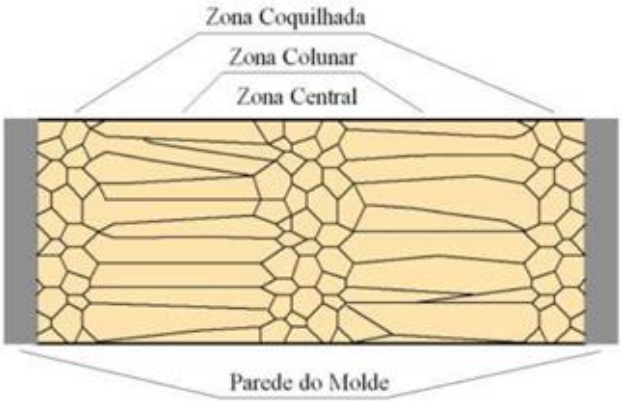
Figura 8 – Influencia de elementos de liga (porcentagem em peso) no tamanho de grão de ligas de alumínio (GARCIA, 2007).



A eficiência do refino de grão e o fenômeno de desvanecimento está fortemente relacionado com a composição química do agente refinador de grão e da liga, bem como sua sequência de solidificação. Para tanto é necessária a compreensão da etapa de crescimento de grão.

Quando são analisadas peças fundidas, observa-se a presença de três regiões principais: uma região coquilhada, uma região colunar e uma região central, conforme indicado na figura 9. A região coquilhada é constituída por grãos equiaxiais e finos, formados a partir da elevada taxa de nucleação que ocorre no metal líquido em contato com o molde, em função do super-resfriamento deste líquido. A partir do lado interno da região coquilhada, crescem grãos colunares em direção ao centro do lingote. Essa diferença de morfologia entre os grãos deve-se à diminuição do super-resfriamento do metal líquido, de acordo com o afastamento da interface com as paredes do molde. O crescimento dos grãos colunares é competitivo, os grãos têm maior facilidade de crescimento na direção paralela à direção de extração de calor, o que facilita o aparecimento de texturas cristalográficas e grãos grosseiros. A região de grãos colunar se estende até o ponto em que as condições de solidificação se modifiquem e favoreçam a nucleação de novos grãos, levando à formação de uma região equiaxial na parte central da peça. Nesta região concentram-se solutos e impurezas resultantes da segregação de fases e resfriamento do líquido (MARQUES; SANTOS, 2012).

Figura 9 - Seção longitudinal de um lingote, mostrando as três zonas de solidificação (MARQUES; SANTOS, 2012).



Uma outra denominação para classificação da morfologia de grãos foi proposta por Patterson e Engler[8] (1961 apud MÜLLER (2002), p. 127), em que os grãos equiaxiais são chamados de endógenos (solidificação extensiva), eludindo a uma nucleação sem suporte da interface metal – molde. Os grãos colunares seriam chamados de exógenos (solidificação progressiva), pois têm origem na interface metal-molde.

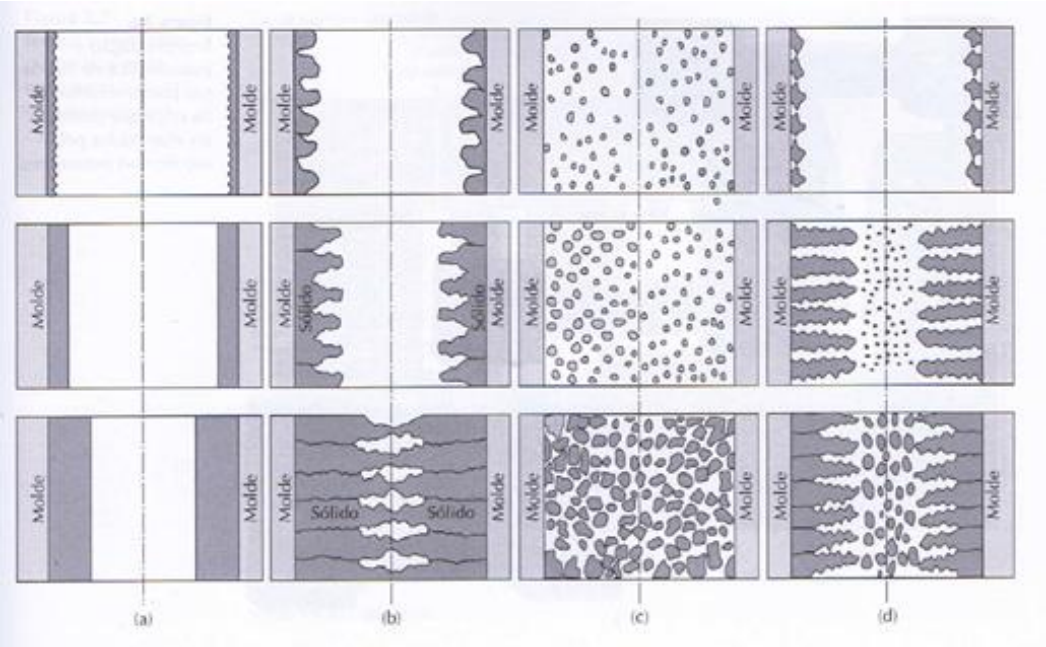
A morfologia dos grãos solidificados presentes na figura 9 pode ser alterada pelo intervalo de solidificação da liga, ou seja, intervalo de temperatura entre as temperaturas *liquidus* e *solidus*. Dentro desta faixa térmica a liga forma uma "pasta" com o volume sólido constituído por cristais na forma dendritas (com forma de ramos). A figura 10 apresenta de maneira esquemática a influência do intervalo de solidificação na morfologia dos grãos fundidos, sendo a figura 10-d uma representação semelhante à figura 9, em que a solidificação com intervalo intermediário possibilitou a formação de uma "zona pastosa". Tal região é uma mistura de grãos dendríticos e metal líquido. Em regiões de canal de vazamento essa zona é indesejada por diminuir a alimentação de metal líquido ao molde e gerar vazios (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

Se o intervalo de solidificação for nulo, como ocorre em composições eutéticas ou em metais puros, não há formação de zona pastosa, a solidificação ocorre de maneira uniforme desde as paredes do molde até o centro da peça e termina quando as duas frentes de solidificação se encontram, conforme pode ser visualizado na figura 10-a. As figuras 10-b e 10- c representam intervalos de solidificação pequeno e grande, respectivamente. Em intervalos de solidificação pequenos, o crescimento dos grãos se inicia nas paredes do molde e

[8] PATTERSON, W.; ENGLER, S. Geisserei Techn. Wiss. Beihefte, v.3. n.3, p.123-156, 1961.

se direciona ao centro da peça de maneira progressiva. Já em intervalos de solidificação grandes, a solidificação se inicia em diversas regiões da peça e em modo aleatório, como resultado da formação da “zona pastosa” em todo volume da peça, a qual é formada por partes solidas circundadas por pequenos canais líquidos. Nestes casos, a solidificação progressiva dos canais pode provocar restrições no fluxo de metal líquido entre eles, o que gera diversas regiões não preenchidas dentro do molde, as quais se contraem ao solidificar-se e caracterizam vazios e porosidades por falta de alimentação (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

Figura 10 -Ilustração esquemática do modo de solidificação entre duas paredes do molde: a) para metais puros ou ligas eutéticas, b) ligas com pequeno intervalo de solidificação, c) ligas com grande intervalo de solidificação e d) ligas com intervalo de solidificação intermediário (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).



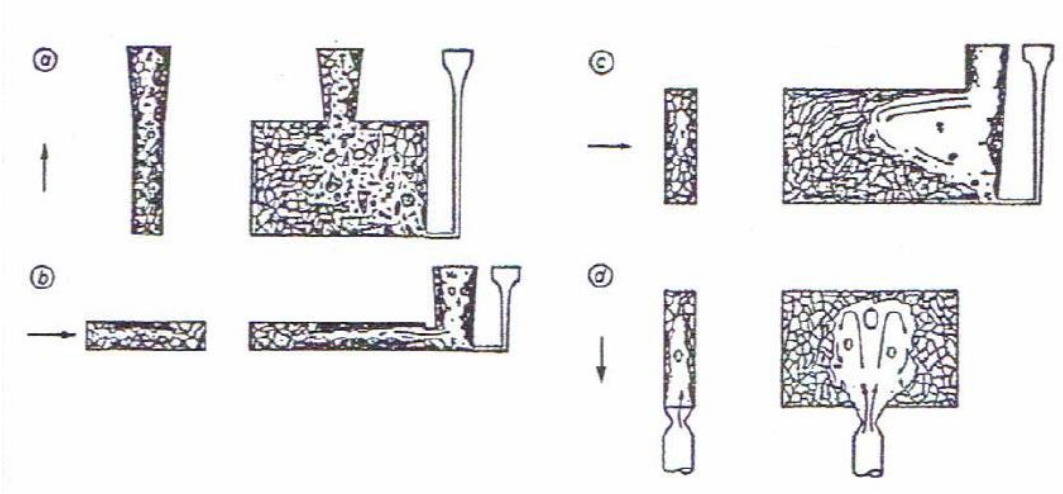
Vinculado a estes modos de solidificação, a retração do metal durante este processo também pode levar à defeitos na peça se não considerada nas dimensões do modelo. Metais puros apresentam retração entre 3 a 8% (3,55% para o Fe puro e 7,59% para o alumínio puro). No caso das ligas metálicas, pode haver precipitação de fases não metálicas menos densas que o metal fundido, as quais interferem na retração/expansão durante o processo de solidificação, tal como ocorre com a grafite em ligas eutéticas Fe-C ou silício em ligas de alumínio silício (ASM INTERNATIONAL, 1998).

A retração e porosidade de ligas fundidas apresentam-se basicamente de duas formas: como macroporosidade e macroretração e como microporosidade. Embora cada um destes defeitos seja originário de fenômenos distintos e com meios de controle diferentes, ambos

ocorrem quando há uma pressão negativa dentro do meio fundido no interior do molde, quando os caminhos que levam ao preenchimento das cavidades já estão bloqueados pela solidificação do material ao seu entorno. Esta pressão negativa formada é decorrente da contração do líquido durante o resfriamento e durante a transformação da fase líquida para a fase sólida, movimentações na parede do molde durante a solidificação e, conforme já discutido, geometria do molde e características metalúrgicas da liga (ANJOS et al., 2010).

Outros fatores também têm efeito sobre a microestrutura e macroestrutura da peça. Por exemplo, a temperatura de vazamento, quando aumentada, eleva o gradiente diante da interface sólido líquido, favorecendo uma solidificação progressiva. No entanto, este efeito traz maior aquecimento dos moldes, de pequena massa térmica, saturando-os precocemente de calor e, consequentemente, diminuindo o gradiente diante da interface sólido/líquido, favorecendo uma solidificação extensiva. Estas duas possibilidades são contraditórias, porém possíveis; embora investigações experimentais tenham reportado que a primeira hipótese é a que mais prevalece. A própria geometria do sistema metal molde também pode influenciar na microestrutura da liga fundida, pois pode ocorrer a formação de um "*gap* de ar", que é uma resistência térmica adicional que pode dificultar a transferência de calor entre a peça e o molde. Esse fenômeno pode se iniciar em um momento imprevisível e que depende de vários fatores, como, por exemplo, da pressão exercida pelo metal líquido nas paredes do molde. Uma maneira de controlar este fenômeno é o projeto adequado dos moldes e do canal de vazamento, o que também inclui outro aspecto determinante na morfologia da peça, que é a convecção, conforme ilustra a figura 11 (MÜLLER, 2002).

Figura 11 – Influencia da posição do canal de ataque sobre as morfologias e as estruturas brutas de fusão de uma liga de alumínio (MÜLLER, 2002).



Na grande maioria das situações práticas é desejável que a estrutura bruta de solidificação se apresente na forma de grãos equiaxiais, pois estas estruturas possuem propriedades mecânicas isotrópicas. Como discutido, muitos fatores influenciam na formação dos grãos e para favorecer o crescimento de grãos completamente equiaxiais, em detrimento dos grãos colunares, são principalmente utilizados dois procedimentos: controle da nucleação através das condições de solidificação e ação de agentes refinadores de grão; ou o uso de métodos físicos (vibração, agitação mecânica, agitação eletromagnética, por exemplo) para produzir movimento forçado no metal líquido. O primeiro método, através de agentes formadores de núcleos, pode ser realizado sem a infraestrutura que o segundo método exige (GARCIA, 2007).

De fato, a presença de defeitos de fundição como retração e porosidades em ligas de Fe-Al fundidas é um dos sérios problemas enfrentados para fabricação de componentes feitos com este material. Para a compreensão da origem destes defeitos é necessário o estudo do controle microestrutural destes intermetálicos.

2.6 Controle microestrutural de aluminetos de ferro

As ligas intermetálicas apresentam uma baixa ductilidade e baixa tenacidade à fratura em temperatura ambiente. Estas características, por muitas décadas, tornaram-se empecilho ao processamento e comercialização dos aluminetos de ferro, assim como também incentivaram a realização de pesquisas que buscassem promover melhorias na ductilidade em temperatura ambiente e maior resistência mecânica em temperaturas elevadas. Ligas de composição base Fe_3Al possuem elevada resistência ao desgaste e à corrosão e têm amplo potencial para emprego em motores de turbinas aeronáuticas. Estes materiais são uma alternativa às superligas de níquel e aos aços inoxidáveis, uma vez que estas propriedades estão aliadas à densidade e ao custo mais favoráveis que os materiais tradicionais. Para a consolidação da empregabilidade dos aluminetos de ferro em tais condições de trabalho é necessário o controle de sua microestrutura através da adição de elementos de liga e refinadores de grão, tratamentos térmicos e/ou processos de fabricação (BORDEAU, 1987; BALIGIDAD et al., 1997).

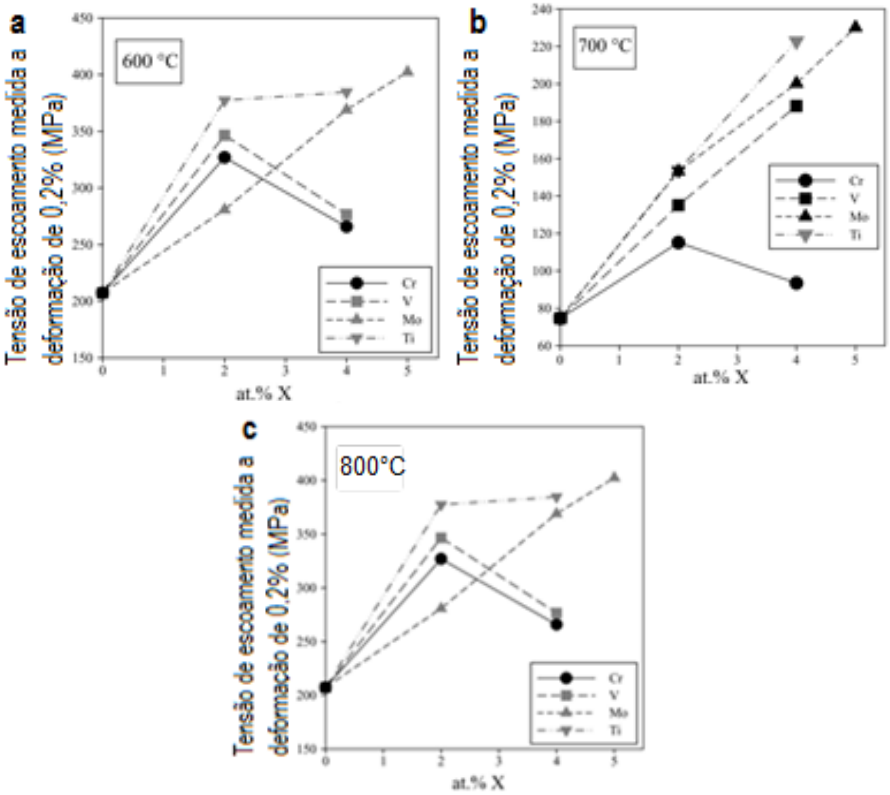
Ligas ordenadas com base Fe_3Al geralmente apresentam maior resistência mecânica do que fases desordenadas. A ordenação da fase não é perdida pela adição de elementos de liga, ao contrário, verificou-se que a adição de elementos causa melhoria na resistência mecânica dos intermetálicos, em especial dos aluminetos de ferro. Isto se deve aos fenômenos

de endurecimento por precipitação, com a adição de elementos como Nb, Cu, Ta, Zr, B e C, e no fenômeno de endurecimento por solução sólida, com a adição dos elementos altamente solúveis como Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Ti e Zn e elementos menos solúveis como Zr, Nb e Ta (DEEVI; SIKKA, 1996; PALM, 1997, 2005; STEIN; SAUTHOFF; PALM, 2004; ALONSO et al., 2011).

Observa-se ainda a preferência pela posição na subrede β por elementos como Ti, W, V, Cr, Mo e Zn, enquanto sítios γ são preferencialmente ocupados por Si na estrutura Fe_3Al (FU; ZOU, 2008; FRIÁK et al., 2010). A solubilidade dos elementos em aluminetos de ferro e determinação das demais características das ligas ternárias com esta base, como energia de formação, modificações no parâmetro de rede e módulo de Young são atualmente abordadas por meio de simulação computacional e colaboraram com o desenvolvimento experimental destas ligas (FRIÁK et al., 2010).

Mckamey et al. (1988,1989) relatou a aumento do limite de escoamento das ligas Fe-28Al (2-6)Cr %at., em temperatura ambiente, de 228 – 248 MPa para 279 MPa, quando comparadas com a liga base sem Cr. Já o alongamento em temperatura ambiente aumentou de 4% na liga de base para 8,2 – 9,4% nas ligas que continham cromo. Cada tipo de elemento adicionado à liga causa um efeito distinto em relação as suas propriedades físicas. O efeito de diferentes elementos de liga, Cr, Mo, Ti, e V, em várias temperaturas, está resumido na figura 12. Observa-se que limite de escoamento está relacionado não apenas com a temperatura, mas também com a quantidade de soluto e com o elemento adicionado. Ao se comparar os gráficos das figuras 5 (a, b) e da figura 12, verifica-se que a adição de cromo não influencia no limite de escoamento em elevadas temperaturas, enquanto a adição de V, Ti e Mo resultou em aumento significativo no limite de escoamento em temperaturas elevadas (ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016). A literatura também relata aumento na temperatura de transição ordem-desordem em sistemas ternários Fe-Al-Ti com mais de 5% atômico de Ti (OHNUMA et al., 1998).

Figura 12 - Limite de escoamento (em compressão, com taxa de deformação igual a 10^{-4} s^{-1}) a 600, 700 e 800°C para liga Fe–26Al com adição de 2 e 4 at.% X (X = Cr, V, Mo, Ti) e Fe–28Al–5Mo. (PALM, 2005).

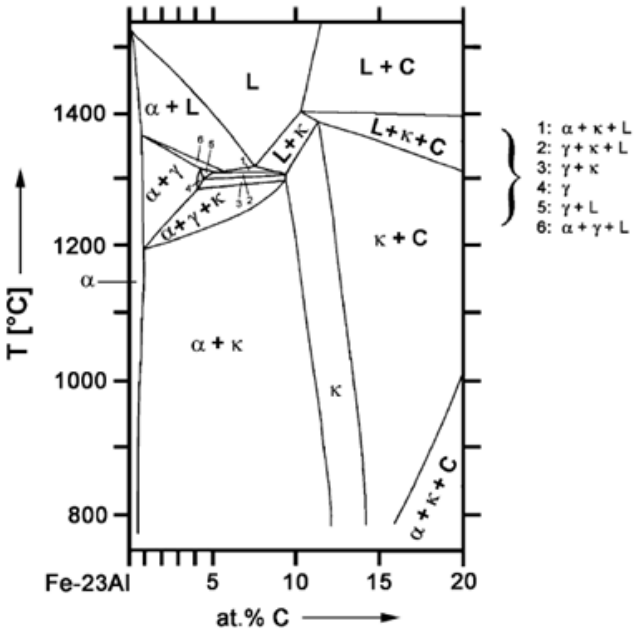


A adição de elementos de baixa solubilidade causa a formação de precipitados. Como exemplo pode-se citar a adição de Nb que leva a formação de precipitados Fe_2Nb e um consequente aumento no limite de resistência à tração em elevadas temperaturas. Precipitados deste gênero possuem alto efeito endurecedor, em elevadas temperaturas, pois atuam no refino dos grãos; no entanto, em temperatura ambiente, podem levar à fragilização do material (PALM, 2005).

É possível também que haja alterações nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão por adição de átomos metálicos substitucionais ou intersticiais, como Boro e Carbono. A partir de estudos experimentais do sistema Fe-Al-C, verificou-se que com uma quantidade suficiente de carbono na liga eram obtidos precipitados do tipo perovskita κ, ou carbetos – κ de composição Fe_3AlC_x, com estrutura $E2_1$ foi estudado experimentalmente por Palm e Inden (PALM; INDEN, 1995). A presença destes precipitados, além de trazer benefícios às propriedades mecânicas da estrutura, também reduzem os efeitos de fragilização por hidrogênio, tal como reportado por Baligidad et. al (1997).

Os carbonetos - κ possuem forma de placas e estão locados ao longo das discordâncias e contornos de grão; em ligas contendo Titânio, o carbono gera precipitados isolados TiC (STEIN; SCHNEIDER; FROMMEYER, 2003). No entanto, a morfologia destes precipitados está relacionada à sua composição química e resfriamento desde a linha *liquidus*. A figura 13 representa uma parte da seção vertical do diagrama de fases do sistema Fe-Al-C, com Al constante em 23%, isto é, o diagrama pseudo binário α Fe(Al) – C. Desta figura observa-se que para baixas quantidades de C (abaixo de 1 at.%), os precipitados κ se originam da fase α, porque existe uma diminuição da solubilidade do carbono com a diminuição da temperatura. Acima de 9 % atômico de Carbono, os precipitados formam-se a partir de uma transformação eutética (SCHNEIDER et al., 2005) .

Figura 13- Isopleta de fases do sistema ternário Fe-Al-C, com 23% de Al (constante) (SCHNEIDER et al., 2005).



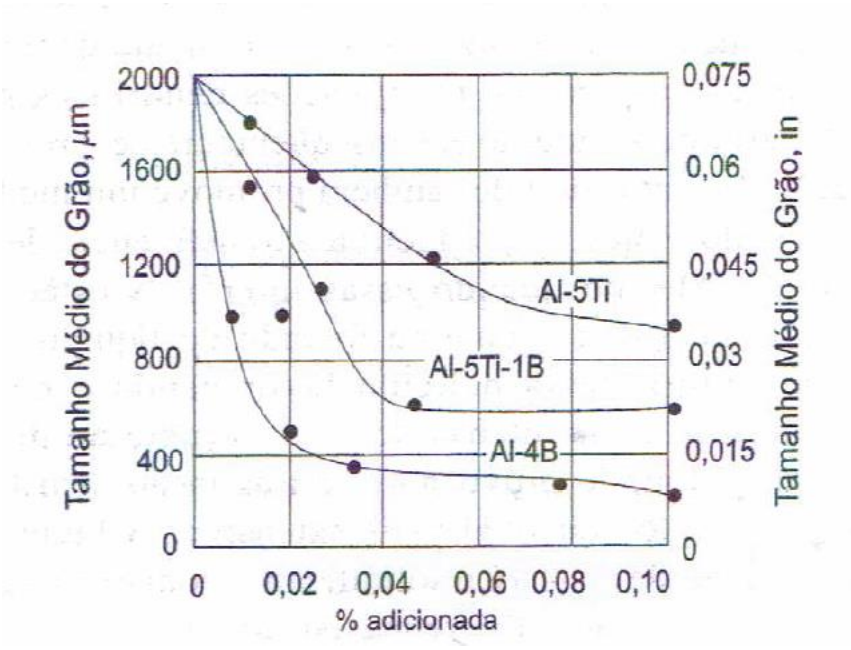
A baixa homogeneidade microestrutural dos grãos colunares dos materiais fundidos dificulta a trabalhabilidade das ligas pela redução de seu limite de escoamento e ductilidade (GRANGER; LIU, 1983). Também existe uma relação entre uma microestrutura constituída por grãos grosseiros, porosidade e a presença de defeitos superficiais muitas vezes vinculados à efeitos de fissuração à quente, segregação química e/ou más condições de alimentação do molde (KASHYAP; CHANDRASHEKAR, 2001; RAMACHANDRAN; SHARMA; BALASUBRAMANIAN, 2008). Grande parte destes defeitos estão correlacionados com a microestrutura formada e, portanto, podem ser contornados através da manipulação do

formato e tamanho de grão. A presença de carbonetos também pode favorecer o refinamento microestrutural em sistemas de alumínio. O TiC, que apresenta estrutura cristalina cúbica e $\delta = 0{,}060$, por exemplo, comporta-se como forte agente nucleante. No entanto, Cr_3C, Cr_4C e Fe_3C, possuem estruturas cristalinas complexas e $\delta > 0{,}15$, o que justifica a baixa capacidade nucleadora destes compostos (TURNBULL; VONNEGUT, 1952).

Além do Carbono, a presença de Boro também gera precipitados dispersos na matriz. Quando associado ao Ti, Hf e Zr, são formados diboretos que contribuem com a resistência a fluência e à tração em elevadas temperaturas (DOUCAKIS; KUMAR, 1999; KREIN et al., 2007). Muitas vezes os diboretos são adicionados como agentes refinadores de grãos nas ligas de alumínio fundidas para a obtenção de uma microestrutura homogênea; entre eles o TiB_2 e o AlB_2 de estrutura cristalina hexagonal e $\delta = 0{,}048$ e $0{,}038$, respectivamente, são fortes agentes nucleantes (TURNBULL; VONNEGUT, 1952).

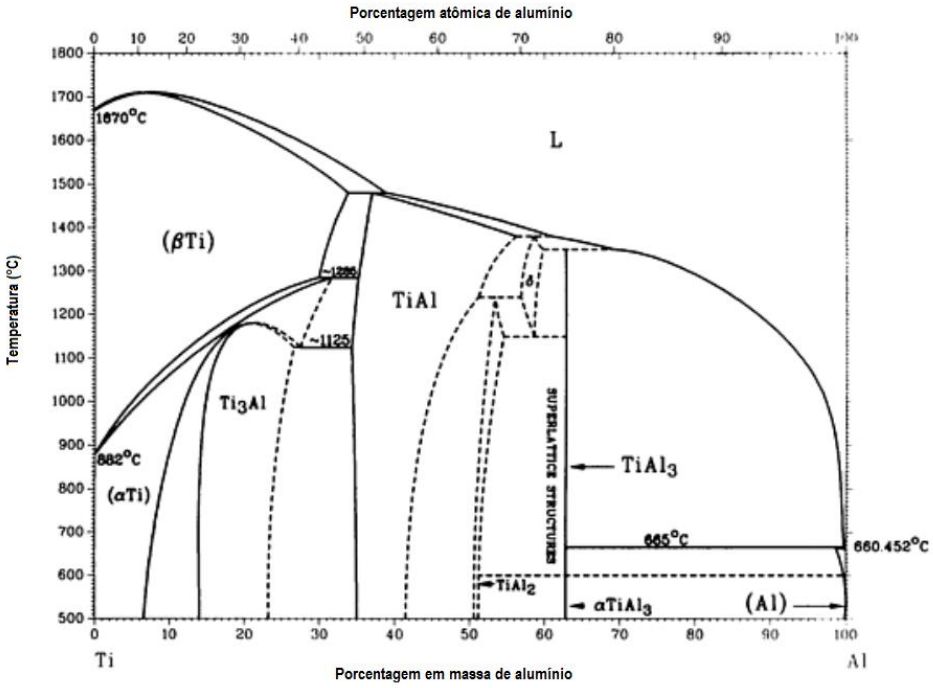
O composto $TiAl_3$ ($\delta \leq 0{,}048$)(HONDA et al., 2008) também é um exemplo bem consolidado de agente refinador de grãos de alumínio e muitas vezes está associado ao TiB_2, sendo adicionado na forma de pó ou ainda incorporado em lingotes de Al que se fundem juntamente à liga em que se faz o refino de grão (CHRISTODOULOU; FLOWER, 2000; TRONCHE; GREER, 2000; KASHYAP; CHANDRASHEKAR, 2001; BIROL, 2013; HAN et al., 2015). Algumas ligas que contém estas partículas inoculantes são Al-5Ti, Al5Ti-1B e Al-4B (% em massa); a figura 14 apresenta um comparativo da eficiência da adição destes materiais como agentes refinadores de grão em ligas de Al.

Figura 14 – Eficiência de Titânio e Boro no refino de ligas de alumínio (GARCIA, 2007).



Dentre estes agentes refinadores de grão, possivelmente o Al-5Ti-1B seja o mais conhecido comercialmente; sendo composto por partículas de TiB_2 e Al_3Ti em uma matriz de Alumínio. A ação do Al_3Ti como refinador ocorre principalmente pela semelhança em seus parâmetros de rede do Al. A nucleação, neste caso, pode ocorrer sobre substratos de $TiAl_3$ que não foram dissolvidos ou que tenham precipitado em pontos de maiores concentrações de titânio em decorrência de uma reação peritética, pois, em concentrações superiores a 1,2% em massa de Ti, a primeira fase formada na solidificação é o $TiAl_3$, conforme pode ser visualizado no diagrama binário Al-Ti representado na figura 15. No entanto, pode-se conseguir refino de grão a concentrações bem menores do que 0,15% em massa de Ti, demonstrando a existência de outros mecanismos agindo em conjunto (GARCIA, 2007). Apesar da elevada eficiência do Al_3Ti como refinador de grão, este composto se dissolve rapidamente, porém as partículas de TiB_2 permanecem estáveis. Sendo assim, embora o Al_3Ti seja um nucleante mais eficiente que o TiB_2, é necessária a estabilização pelos diboretos, o que explica a grande disseminação do uso de ligas Al-5Ti-1B como agentes refinadores de grão (GREER, 2003).

Figura 15 – Diagrama de fases binário Ti-Al, adaptado de (U.R. KATTNER; BURTON, 1992).



Acredita-se que existem vários mecanismos responsáveis pelo refino de grão de TiB_2 nas ligas de alumínio. Diversos estudos em ligas de alumínio puro (MOHANTY; GRUZLESKIT, 1995; CHEN et al., 2015, 2017; FAN et al., 2015; WEARING et al., 2016; ZHOU et al., 2016) e ligas de base Al-Mg (LI; WANG; FAN, 2012) ou Ti-Al (INKSON; BOOTHROYD; HUMPHREYS, 1993; CHENG, 2000; HAN et al., 2015) permitiram levantar hipóteses sobre o mecanismo de refino de grão quando acrescentadas partículas de TiB_2 no metal fundido.

O primeiro mecanismo a ser considerado está relacionado à ação de boretos como inoculantes no processo de solidificação heterogênea, o que pode ser verificado através da presença de partículas de boretos não dissolvidas na microestrutura da liga fundida (LARSEN et al., 1991). No entanto outra hipótese foi levantada através de observações experimentais que revelaram a rejeição do boro aos contornos de grão durante a solidificação, havendo refino do tamanho de grão apenas em presença de Ti, de forma que partículas de AlB_2 não se mostraram eficientes refinadores de grão de ligas de alumínio puro (MOHANTY; GRUZLESKIT, 1995). Em ligas com base Ti-Al as altas concentrações locais de boro nas raízes dos braços dendríticos secundários formadas por este processo se quebram e atuam como núcleos para o crescimento de grãos equiaxiais (GODFREY, 1997). Tal processo deve estar relacionado, portanto, a alterações na quantidade de boro na região próxima dendritas, além da observação de uma zona dendrítica externa e uma região central com grãos inclusos.

Um terceiro mecanismo propõe a ocorrência da nucleação homogênea através do enriquecimento de boro induzido pelo resfriamento da liga e a nucleação dos grãos nestes precipitados (INKSON; BOOTHROYD; HUMPHREYS, 1993). Embora esta hipótese não exclua a possibilidade da completa dissolução dos boretos, trabalhos realizados em ligas de Ti-Al (Nb, Cr, Ta, Zr e Si) indicam que observa-se que mesmo na presença destes precipitados pode ocorrer a formação de grãos grosseiros, de forma que formação boretos na solidificação isoladamente não é indício de refino de grão (CHENG, 2000; HAN et al., 2015). Ainda há a hipótese levantada por Cheng (2000) de que a nucleação homogênea seja causada pelo super-resfriamento favorecido pelo enriquecimento constitucional de Boro, levando a formação de estruturas dendríticas de pequeno espaçamento entre seus braços secundários. Em meados da década de 2000, Imayev et al., (2007) propôs que o refino de grão por adição de Boro em ligas Ti-Al ocorria pela transformação das fases sólidas β em α, auxiliadas pela presença de pequenos precipitados de boro na fase α, sem a formação de dendritas. Também observou-se que a adição de 0,2% at. de boretos na liga possibilitou o refino do tamanho de grão em até 100 μm, sendo esta uma condição necessária para a boa trabalhabilidade da liga (HU et al., 2012).

Em ligas de alumínio, a adição de pequenas proporções (1 a 2%) de partículas inoculantes como TiB_2 possibilitam o refino adequado de grãos, sendo que a adição de maiores proporções de partículas não causa variações significativas neste aspecto. Nos anos 2000, Greer et al. justificaram este efeito de refino de grão de ligas de alumínio por refinadores Al-Ti-B através da Teoria de Livre Crescimento, segundo a qual o metal fundido deve estar suficientemente super-resfriado para que a nucleação possa ocorrer. Em um sistema sofrendo solidificação, o restante do material fundido se manterá super-resfriado apenas se houver algum soluto no fundido que restrinja o crescimento do sólido por meio da ação como barreira do crescimento de um núcleo, que é determinada pela dimensão linear do plano do substrato. Dessa forma, partículas inoculantes maiores têm maior capacidade de permitir a formação de grãos do que as partículas menores (MEN; JIANG; FAN, 2010). A potencial capacidade de refino de grão está fortemente atrelada à composição química da liga. Zhang et al. (2005) verificaram que o acréscimo de 0,2% em massa de TiB_2 era eficiente para refino de ligas de alumínio comercial, mas ineficientes em alumínio ultrapuro. Isto se deve à presença de átomos de Fe no alumínio comercial, que atua como um sítio para nucleação e formação da fase Fe_3Al nos contornos de grão, dificultando o crescimento dos grãos da fase de alumínio e promovendo o refino de grão em ligas comerciais.

Para promover a ductilidade de ligas com bases Fe-Al também é realizado o refinamento de grãos por TiB_2 (MEETHAM; VAN DE VOORDE, 2000). Alman et al. (2001) verficaram que a adição entre 40 e 70% em volume de TiC e TiB_2 como fases secundárias endurecedoras diminuiu a taxa de desgaste dos compósitos Fe_3Al e FeAl em uma ordem de magnitude em comparação com a liga parental. Trabalhos sobre a soldabilidade de aluminetos de ferro também indicaram que o comportamento mecânico das soldas depende não apenas do processo de soldagem, mas também de sua composição e é fortemente influenciado pela presença destas partículas. Testes realizados em soldas obtidas pela técnica de soldagem a arco em ligas binárias Fe-Al contendo 1% em massa de TiB_2 indicaram o surgimento de defeitos de soldagem como liquação e fissuração a quente, devido à dissolução de TiB_2 na zona fundida e reprecipitação nos contornos das dendritas. No entanto, ligas que continham TiB_2 apresentaram trincas de solidificação por fragilização por hidrogênio, que pode ser controlada através da redução do tamanho de grão (DAVID et al., 1989; FASCHING et al., 1996).

Neste contexto, observa-se que ainda não existe uma definição sobre o mecanismo de refino de grão influenciado por diboretos em aluminetos de ferro. A utilização de Al-5Ti-1B como agente refinador de grãos nestas ligas é, porém, uma possibilidade que ainda necessita ser estudada, principalmente no que se refere na produção em escala industrial.

2.7 Usinabilidade de aluminetos de ferro

Conforme discutido anteriormente, o interesse no estudo dos aluminetos de ferro está relacionado às suas excelentes propriedades de resistência à oxidação, baixa densidade e elevada resistência mecânica aliadas a um baixo custo de matéria prima. No entanto, a baixa ductilidade destes materiais causada pela fragilização em temperatura ambiente, juntamente com a baixa resistência à fluência em elevadas temperaturas tornam necessários maiores esforços para seu desenvolvimento tecnológico (STOLOFF, 1998). A baixa usinabilidade dos aluminetos de ferro foi reportada em 1960 na tentativa de elaborar corpos de prova para ensaios mecânicos. Na ocasião foi relatada a baixa durabilidade das ferramentas de corte em metal duro mesmo em velocidade de cortes baixas (KÖHLER; MORAL; DENKENA, 2013).

O processo de usinagem é utilizado com a finalidade de se obter uma peça metálica com dimensões precisas. Tal procedimento consiste em um conjunto de processos de manufatura nos quais uma ferramenta de corte é usada para remover excessos de material

(cavaco) através da deformação por cisalhamento. Em termos gerais, a usinagem é dividida em três etapas: processo de corte, isto é, o emprego de ferramentas mono ou multicortantes para realização de torneamentos, furação, fresamento, corte por serra e aplainamentos; processos abrasivos, convencionalmente empregados para acabamentos superficiais; e/ou processos avançados de usinagem, que incluem técnicas de usinagem química, eletroerosão, entre outros. A usinabilidade de peças compostas por brutos de fusão por aluminetos de ferro é ainda hoje um tema que necessita ser estudado e otimizado.

Considerando todos estes aspectos relacionados à formação de um produto fundido, técnicas que consigam auxiliar na determinação dos parâmetros de fundibilidade de aluminetos de ferro são necessárias para produção de peças com número reduzido de defeitos de fundição. Embora existam softwares que ajudem a prever tais parâmetros, a análise do material bruto de fusão ainda é necessária. Uma técnica que auxilia na verificação da presença de defeitos de fundição é a tomografia computadorizada, descrita na seção a seguir.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo sobre fundição de aluminetos de ferro foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foram elaboradas ligas através de um processo de fundição em escala laboratorial para definição de parâmetros preliminares. Em um segundo momento, as ligas de aluminetos de ferro foram fundidas em escala industrial com a finalidade de averiguar aspectos de produção em massa destes materiais.

3.1 Elaboração de ligas em escala laboratorial

As ligas elaboradas na primeira etapa deste trabalho foram fundidas no forno de indução, Power Track da Inductotherm Brasil - pertencente ao Hall Tecnológico da Escola Politécnica no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ilustrado na figura 16. O forno tem capacidade aproximada de 2 kg e possibilita proteção atmosférica com argônio.

Figura 16 - Forno de indução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP-SP.

Das ligas elaboradas em escala laboratorial, inicialmente foram fundidos lingotes de Fe28Al (%at.) vazados em coquilha de ferro fundido de seção retangular, com dimensões 118 x 22 x 74 mm^3, conforme ilustra a figura 17. Para elaboração da primeira liga fundida, denominada liga A, empregou-se aço ASTM A36 e Alumínio 1050, cujas composições químicas se encontram no apêndice A, tabelas 68 e 69, respectivamente. O balanço de carga da liga A foi realizado tendo por base aproximadamente 1,0 kg de carga e encontra-se indicado na tabela 4.

Figura 17 - Coquilha de ferro fundido de seção retangular com metal solidificando em seu interior.

Um segundo lingote, denominado liga B, também de seção transversal retangular, foi elaborado pela mesma técnica, utilizando aço ASTM A36 e liga de alumínio 8011 DC fornecido pela Companhia Brasileira de Alumínio, cuja composição química é apresentada na tabela 70 -apêndice A. O balanço de carga da liga B (Fe28Al %at.) foi feito para 1,5 kg, contando com aproximadamente 1242 g de aço ASTM A36 e 258 g de liga de alumínio 8011 DC, além da adição de 5 gramas de agente inoculante contendo Diboreto de Alumínio Titânio (~0,35% em massa). O agente inoculante foi adicionado em pequenos pedaços da barra cilíndrica de Al-5Ti-1B através do topo do cadinho. O tempo entre a adição do agente inoculante e o vazamento nesta primeira etapa da pesquisa foi de 5 minutos, tendo por justificativa a necessidade de homogeneizar o inoculante em todo volume de metal líquido. Na tabela 5 é indicado o balanço de massa aproximado para obtenção da liga B, tendo por base as porcentagens em massa dos elementos químicos presentes nas matérias primas (vide apêndice A).

Tabela 4- Balanço de massa para liga A.

	Massa (g)	**Fe**	**Al**	**Cr**	**Mn**	**Si**	**C**
A36	870,87	861,20	---	---	6,49	0,91	1,21
Al 1050	143,73	0,70	138,70	0,36	0,08	0,36	---
Total	1014,6	861,90	138,70	0,36	6,57	1,27	1,21

Tabela 5 - Balanço de massa para liga B e C.

	Massa (g)	**Fe**	**Al**	**Cr**	**Mn**	**Si**	**C**
A36	1242	1227,59	---	---	9,25	1,30	14,15
Al 8011DC	258	2,48	253,82	0,02	0,05	---	---
Total	1500	1230,07	253,82	0,02	9,30	1,3	14,15

Os valores descritos nas tabelas 4 e 5 correspondem a valores teóricos, pois quando as ligas foram elaboradas as quantidades de massa de cada matéria prima podem variar em torno de 1% para mais e para menos. A liga A e a liga B são diferentes entre si pela presença do agente inoculante, mas também pela quantidade em massa de alumínio, pois enquanto a liga A possui aproximadamente 13% de Al em sua composição, a liga B possui aproximadamente 17% em massa de alumínio na composição. O que se quer avaliar com essa variação é a possível perda de alumínio por oxidação durante o processo de fusão.

Na sequência dos experimentos foram elaboradas mais 3 ligas em escala laboratorial ainda utilizando a mesma técnica de fusão por indução e proteção atmosférica com argônio, mas com o diferencial no molde de vazamento, desta vez em areia e com formato de escada (vide seção 3.1.1). O objetivo da modificação do molde para o formato escalar é avaliar a fluidez e a retração da liga.

A primeira liga elaborada com molde em formato de escada foi concebida para apresentar composição Fe28Al (%at.), a qual foi denominada liga C. Uma segunda escada foi elaborada com composição Fe28Al6Cr (%at.), denominada liga D; e finalmente a terceira escada foi elaborada com composição Fe28Al6Cr1Ti (%at.), sendo esta última denominada liga E. Para estas três ligas foi adicionado 5 g de agente inoculante para uma carga de 1,5 kg (~0,35% em massa). Os materiais precursores para elaboração da liga C foram o aço ASTM A36 e o alumínio 8011 DC (ver composições químicas no apêndice A). O balanço de carga para esta liga é semelhante ao elaborado para a liga B (vide tabela 5).

Os materiais precursores para a elaboração da liga D foram também o aço ASTM A36 e o alumínio 8011 DC, mas também foi adicionado cromo metálico fornecido pela Citra do Brasil S.A, cuja composição química é apresentada no apêndice A. Para a elaboração da liga D (Fe28Al6Cr– %at.) foram adicionados 1150g de aço ASTM A36, 265 g de Alumínio 8011 DC e 105g de cromo metálico, conforme indica o balanço de massa descrito na tabela 6.

Tabela 6 - Balanço de massa para a liga D.

	Massa (g)	**Fe**	**Al**	**Cr**	**Mn**	**Si**	**C**
A36	1150	1137,24	---	---	8,57	1,21	1,61
Al 8011DC	265	1,06	260,71	0,66	0,26	0,66	---
Cromo metálico	105	0,23	0,13	104,36	---	0,08	0,01
Total	1500	1138,53	260,84	105,02	8,83	1,95	1,62

Por fim, para a carga de 1,5kg da liga E (Fe28Al6Cr1Ti - %at.) foram adicionados 1120 g de aço ASTM A36, 260 g de liga de alumínio 3003 CC, 105 g de cromo metálico e 65 g de TiFe. A liga de alumínio 3003 CC foi fornecida pela Companhia Brasileira de Alumínio e sua composição química é apresentada na tabela 72. O FeTi foi cedido pela fundição Amsted Maxion e estima-se que tenha entre 25% a 30% de titânio em sua composição, além de cerca de 40% de ferro. Também foi realizada análise por espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios X (XPS), conforme apresentado na tabela 73 presente no apêndice A. Na tabela 7 é apresentado o balanço de massa para a liga E.

Tabela 7 – Balanço de massa para liga E.

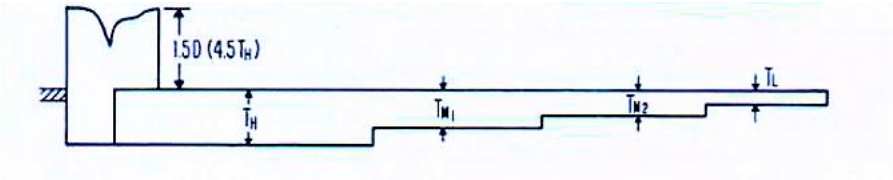
	Massa (g)	Fe	Al	Ti	Cr	Mn	Si	C
A36	1120	1107,57	---	---	---	8,34	1,18	1,57
Al 3003 CC	260	1,52	255,06	0,03	0,01	2,64	0,31	---
Cromo metálico	105	0,23	0,13	---	104,36	---	0,08	0,01
FeTi	65	31,81	13,96	16,18	0,03	0,68	0,72	---
Total	1150	1141,13	269,15	16,21	104,4	11,66	2,29	1,58

As ligas C, D e E foram solidificadas em molde com formato de escada para se verificar a fluidez e a contração dos metais fundidos. Para tanto é essencial que o molde fosse padronizado de acordo com a descrição apresentada na seção 3.1.1 do presente trabalho.

3.1.1 Elaboração dos moldes em formato escada

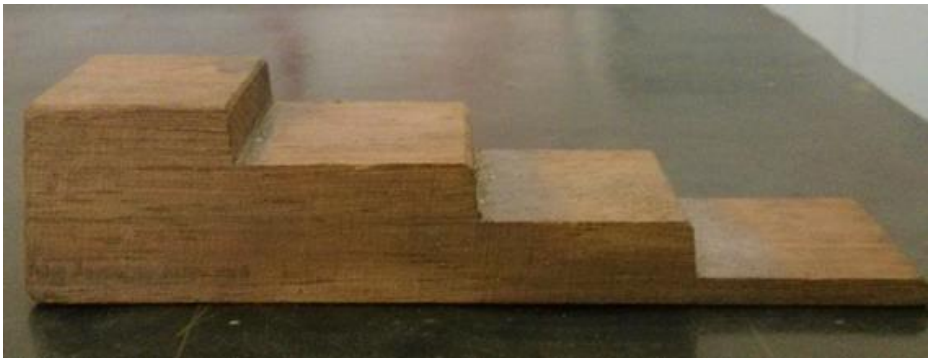
Para investigar o comportamento durante a solidificação de ligas fundidas, foi adotado molde em formato de escada em que diferentes seções transversais unidas entre si são alimentadas pelo mesmo canal de vazamento, conforme indica a figura 18. O objetivo de elaborar uma peça com essa morfologia é avaliar os defeitos de fundição que podem vir a existir para diferentes espessuras de seção transversal e, portanto, velocidade de resfriamento. Dessa maneira são unidas 4 placas com espessura reduzida, denominadas placas (ou degraus). Os degraus maiores devem promover a alimentação das seções mais finas adjacentes a eles (PELLINI, 1953).

Figura 18 – Exemplo de molde em formato de escada (PELLINI, 1953).

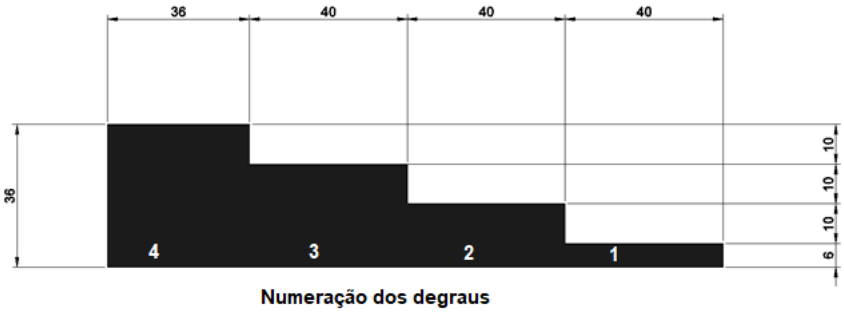


A partir de um projeto de cooperação entre o Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP e do SENAI – Nadir Dias Figueiredo foi possível produzir moldes em areia de cura a quente com formato de escada. O modelo de madeira utilizado para a produção dos moldes possui 46 mm de largura, 36 mm de altura e 156 mm de comprimento e é apresentado na figura 19 a e suas dimensões são descritas com mais detalhes na figura 19-b.

Figura 19 – a) Modelo de escada em madeira, b) Dimensões do modelo para moldagem.



(a)



(b)

Para elaboração do molde, a escada foi colocada em uma das metades da caixa para molde a qual foi preenchida por 3 kg de areia grossa curada com resina termoativa para lhe conferir rigidez. Para cada 3 kg de areia foram adicionadas 36 g de resina catalisadora ECOSET 200 TB (H20 BB) e 9 g de catalisador triacetina, ambos os produtos fornecidos pela Foseco Industrial e Comercial Ltda. Na outra metade da caixa foi confeccionado o canal de vazamento, conforme indicado pela figura 20.

Figura 20 - Caixa preenchida com modelo escada e canal de vazamento.

Uma vez finalizados, os moldes foram utilizados para vazamento das ligas C, D e E. Após aguardar o tempo de solidificação e resfriamento das ligas, estas foram desmoldadas, resultando em três escadas metálicas, das quais foi retirado o canal de vazamento e realizada rebarbação, para então ser possível a realização das análises por Tomografia e Microscopia descritas na seção 3.3.3.

3.2 Elaboração de ligas em escala industrial

Após a elaboração das cinco ligas (A, B, C, D e E) em escala laboratorial e realização de caracterizações de microestrutura, foram estimados alguns parâmetros importantes para realização da segunda etapa desta pesquisa, tais como contração linear dos corpos de prova, tempo de adição do inoculante e perda de matéria prima por evaporação. A partir de tais dados buscou-se reproduzir a fundição destas ligas em escala industrial, com algumas modificações. As ligas foram elaboradas em forno de indução da marca Inductotherm, modelo Transite box, com capacidade para 100 kg. O forno foi revestido inicialmente com refratário CASTEK RVS 914, fornecido pela Refratek Tecnologia em Refratários; este refratário é composto por 86% de Al_2O_3 e 14% de MgO, segundo laudo técnico da empresa fabricante. Este refratário foi posteriormente substituído por material confeccionado com massa refratária aluminosa seca, com tamanho máximo de grão de 5 mm. A composição deste segundo refratário, fabricado pela pela IBAR – Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários é: 85% Al_2O_3, 0,5% Fe_2O, 14% MgO e 0,5% SiO_2. A troca de refratário ocorre a cada início de semestre no SENAI -Nadir Dias Figueiredo e foi necessária para evitar contaminações com elementos de ligas de outras fundições que ocorreram no forno. Outra justificativa para a troca do refratário foi a interação da liga fundida com as paredes do mesmo.

Cada uma das ligas de diferentes composições, Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti (% at.), foram elaboradas separadamente através do emprego das matérias primas: Aço ASTM A36, sucata de alumínio 1050, cromo metálico e FeTi, cujas composições químicas constam no apêndice A. Os balanços de carga destas ligas são apresentados na tabela 8, tendo como base um carregamento total de 60 kg de material, considerando sobre esse valor uma perda de 17,5% de Alumínio e 32,2% de Cr durante o processo de fundição. Na prática, a carga total em cada fundição foi variada entre 70 e 40 kg, devido à diminuição do volume do forno após as fusões.

Tabela 8 – Balanço de carga para as ligas elaboradas em forno industrial.

Liga (% at.)	**Quantidade de matéria prima (kg)**			
	Aço A36	**Alumínio 1050**	**Cr metálico**	**FeTi**
Fe28Al	51,0	10,8	-	-
Fe28Al6Cr	47,0	11,2	5,2	-
Fe28Al6Cr1Ti	45,2	9,9	6,6	2,5

Em todos os processos de fundição, o vazamento foi fracionado e realizado primeiramente em panela, aquecida, onde havia sido adicionado o inoculante na forma de barras de Al-5Ti-1B. Para cada vazamento, correspondente a aproximadamente um terço do volume total do metal líquido, foram adicionadas quantidades diferentes de agente inoculante. Para o primeiro terço do material vazado não foi adicionado inoculante (0,00%); para o segundo terço foi adicionado 0,05% em massa de inoculante e, no terceiro terço, foram adicionados 0,10% em massa de inoculante. Ressalta-se que o cálculo da massa de agente inoculante que foi adicionado em cada panela foi realizado considerando o valor de um terço da carga total, embora parte tenha se perdido em eventos inerentes ao processo de fundição, como por exemplo, o material aderido ao refratário do forno – o "chamado pé de banho", o material aderido à panela de vazamento ou ainda o material que se perde por escoar fora da panela ou do molde.

O rendimento de cada fusão foi avaliado através da determinação da massa final do material fundido, mas não foi possível determinar a quantidade de material perdido em cada etapa, uma vez que a variação de parâmetros como tempo de fusão, tempo e temperatura de vazamento, tanto na panela quanto no molde, geram variações relevantes nas perdas de massa durante o processo.

Para fundição dos aluminetos de ferro, inicialmente foi adicionado o aço ASTM A36, em quantidade equivalente a pouco mais da metade do volume do forno. Este material foi

aquecido, porém não se fundiu em totalidade até que fosse adicionado o alumínio. Isto ocorre porque o forno de indução não alcança a temperatura de fusão do aço ASTM A36 (aproximadamente 1530°C), porém a adição de alumínio acresce ao sistema calor de reação, elevando a temperatura do forno. A adição de alumínio nos processos de fundição das ligas ocorreu quando o forno havia alcançado mais de 50% de potência, o que correspondeu a uma temperatura entre 1550 a 1580°C. A adição de alumínio elevou a temperatura do sistema, permitindo a fusão de aço já adicionado à panela, de forma que o restante de aço e alumínio foram adicionados na sequência e nesta ordem para a produção da liga Fe28Al (%at.). No caso da liga Fe28Al6Cr (% at.), a mesma sequência de adição foi implementada, com a diferença de que o cromo metálico foi adicionado após o aço e antes do alumínio. Para a liga e Fe28Al6Cr1Ti (% at.), o pé de banho foi formado por uma parcela de aço A36 e outra parcela de FeTi; o alumínio foi adicionado apenas quando o forno alcançou uma potência de 66%.

Neste sistema de fundição não havia sistema de proteção por gás inerte, portanto a formação de escória no topo do forno foi minimizada pela adição de fluxo perlita mineral (coagulante 900 – Mela Melhoramentos de Metais). O tempo necessário para fusão foi variável de acordo com a massa e a constituição química dos materiais inseridos no forno, assim como também a potência empregada. No entanto, de maneira geral, para todas as ligas o tempo de todo processo de fundição até o vazamento foi de aproximadamente 2 horas a 2h e 30 minutos. Antes de iniciar o vazamento, é feita verificação da composição química das ligas através da técnica de XFR.

O forno é levado a 100% de potência para fusão completa do material, porém antes do vazamento sua potência é reduzida a aproximadamente 60%, quando é realizada mensuração da temperatura do “banho” (superfície do metal líquido no forno) através de um termopar tipo S. Também foram mensuradas as temperaturas na panela antes do vazamento no molde. Como o procedimento de vazamento do forno na panela (capacidade de 30 kg) e da panela no molde foi repetido três vezes em cada fusão (devido às diferentes proporções de inoculante), foi necessário determinar as temperaturas de vazamento em cada etapa. Após o vazamento de parte do material, o aporte térmico do forno é reduzido pela diminuição da massa de material incandescente, de forma que a potência do forno seja gradualmente reduzida juntamente com a temperatura do banho. A tabela 9 apresenta as temperaturas em cada etapa de vazamento para as diferentes ligas. Nota-se que para a mesma composição química da liga, mais de uma fusão pode ter sido realizada.

Tabela 9 – Temperaturas de vazamento para ligas no processo de fundição industrial.

	Temperatura de vazamento					
Etapa	**Banho – forno com 60% de potência**	**Panela com 0,00% de Al-5Ti-1B**	**Banho – forno com 50% de potência**	**Panela com 0,05% de Al-5Ti-1B**	**Banho – forno com 50% de potência**	**Panela com 0,1% de Al-5Ti-1B**
Liga	**Fe28Al (% at.)**					
1° Fusão	1732 °C	1655 °C	1725°C	1619°C	1633°C	*
Liga	**Fe28Al6Cr (% at.)**					
1° fusão	1736 °C	1618°C	1735°C	1589°C	1650°C	1582°C
Liga	**Fe28Al6Cr1Ti (% at.)**					
1° fusão	1742°C	1627°C	1740°C	1613°C	1650°C	1596°C
2° fusão	1676°C	1572°C	1693°C	1536°C	1530°C	*

* Não foi possível mensurar

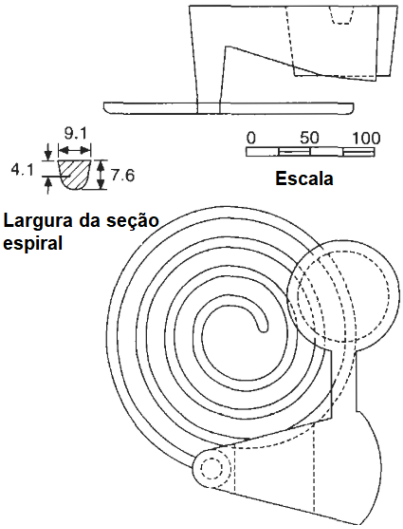
3.2.1 Elaboração dos moldes em formato Y e em formato espiral

As ligas preparadas em escala industrial foram vazadas em moldes de modelo em formato Y e modelo em formato espiral para confecção de corpos de prova e avaliação da fluidez das ligas, respectivamente. Os moldes eram constituídos por areia grossa curada com resina termoativa de forma semelhante ao material empregado para produção do molde em forma de escada (vide seção 3.1.1). A areia empregada na fabricação dos moldes foi caracterizada por ensaio de permeabilidade, segundo a norma CEMP 080 (COMISSÃO DE ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS, 2015a), através do qual verifica-se a capacidade que uma areia base compactada possui em permitir a passagem de ar através dos vazios intergranulares, sob condições padronizadas. Também foi empregada a caracterização pelo ensaio R.T.U para determinação da resistência a tração a úmido das areias, segundo a norma CEMP 062 (COMISSÃO DE ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS, 2015b). Dessa forma a areia empregada na produção destes moldes apresentava valores médios de resistência à tração úmida de 0,196 N/cm^2 e permeabilidade de 112,(5) $cm^4/g{\cdot}s$.

A capacidade do metal fundido de continuar a fluir enquanto continua a perder a temperatura e mesmo quando está começando a solidificar é uma característica valiosa do processo de fundição, a qual recebe o nome de fluidez. A fluidez de um metal fundido pode ser avaliada através da distância máxima à qual o metal fluirá em um molde padrão. Como a medida da fluidez por meio de um comprimento reto não é conveniente no aspecto da

fundição, emprega-se um molde em formato espiral, que é compacto e menos sensível à erros de nivelamento. Uma problemática relacionada a este método de avaliação de fluidez é a grade de variação de formas de espiral empregadas (CAMPBELL, 2003). Um exemplo típico deste molde é apresentado na figura 21-a; o molde em areia é apresentado na figura 21-b.

Figura 21 – a) Molde espiral típico para avaliação de fluidez de ligas metálicas fundidas; b) Molde em areia formato espiral (CAMPBELL, 2003).



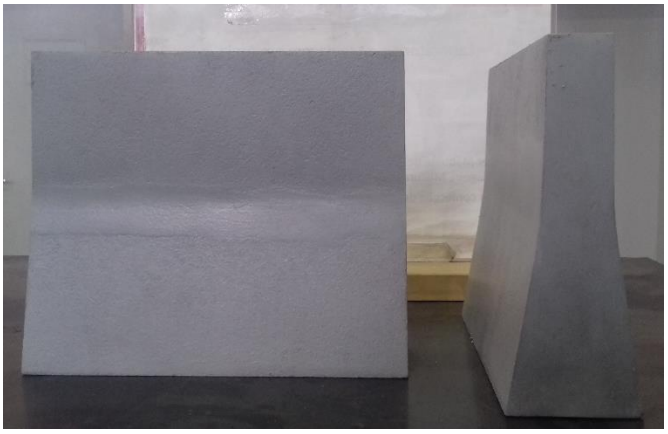
(a)

(b)

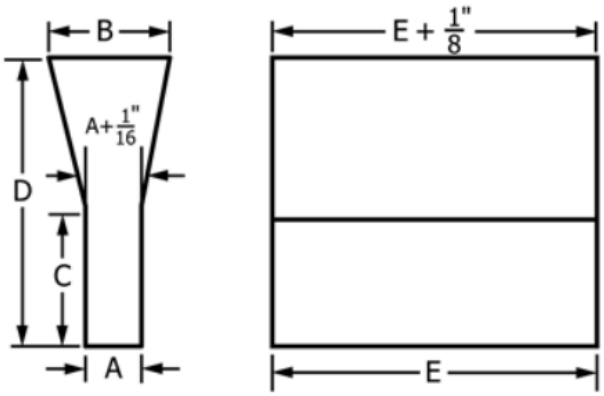
O emprego do modelo Y é recomendado para ligas que de ferro fundido nodular, com grandes quantidades de grafita que favorecem a formação de rechupes e porosidades na região

do massalote (MARCIANO; MORALEZ, 2011). Considerando os resultados observados a partir da fundição das ligas deste estudo no modelo escalonado, optou-se pelo emprego dos modelos em Y para elaboração de material que possibilitasse a confecção de corpos de prova com a quantidade de defeitos minimizada. Por essa razão, foram construídos modelos em madeira formato de Y (figura 22-a), extraído da norma A536-84 (ASTM INTERNATIONAL, 2002), cujos detalhes e dimensões encontram-se na figura 22-b e tabela 10. Segundo a mesma norma, os moldes vazados em areia necessitam de uma espessura de parede mínima de 25 mm. Dessa forma, cada caixa de areia compreendeu de 3 a 4 moldes de fundição em Y, conforme ilustra a figura 23.

Figura 22 – a) Fotografia dos modelos Y em madeira; b) detalhe das dimensões do modelo.



(a)



(b)

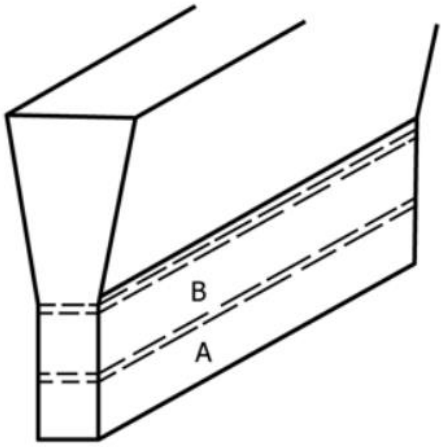
Tabela 10 – Dimensões do modelo em forma de Y (figura 22-b) (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

Dimensão	in.	mm
A	1	25
B	$2^{1/8}$	54
C	3	75
D	6	150
E	7	175

Figura 23 – Caixa de fundição em areia com 4 moldes Y.

Após a solidificação dos lingotes em forma de Y, a região mais larga do produto fundido é separada da região de extração dos corpos de prova. De cada Y foram extraídas 2 partes do lingote para confecção corpos de prova, conforme ilustra a figura 24. Os materiais foram cortados em serra de fita bimetálica (*Lenox Contestor 1' X 3-4 D. C/ 4,46 MT*), indicada para materiais de alta dureza.

Figura 24 – Indicação dos cortes para extração dos corpos de prova.



3.3 Análises experimentais das ligas fundidas

Após a realização do processo tecnológico (fundição), os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir:

3.3.1 Tomografia Computadorizada por Raios X

A técnica de Tomografia Computadorizada por Raios X (TC) foi desenvolvida, originalmente, para produzir seções transversais do corpo humano e tem por objetivo a medição e a avaliação dimensional e geométrica de peças. Trata-se de um método não destrutivo que permite identificar detalhes internos e externos em componentes metálicos e não metálicos, possibilitando a identificação de defeitos como cavidades, rechupes, trincas e impurezas que são comuns em peças fundidas. A tomografia consiste no processo de atenuação de um feixe de raios X que atravessa a amostra em cada projeção, resultando em imagens bidimensionais (2D) de determinadas seções transversais e tridimensionais (3D) da peça como um todo. Para o objeto cujo volume é estudado, a resposta de vários feixes com orientações diferentes é que permite a reconstrução da imagem de acordo com a distribuição espacial de densidade (TEIXEIRA, 2010).

Para realização da análise tomográfica dos produtos fundidos escalonados foi utilizado o equipamento Werth Messetechnik GmbH da TomoScope HV Compact pertencente ao Laboratório de Micromanofatura do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Como parâmetros do experimento são citados: corrente igual a 520 µA, tensão igual a 210 kV, tempo de exposição para cada imagem coletada igual a 2000 ms com 2 imagens por posição. Também foi assumido um incremento angular durante rotação de 360 graus da peça igual a 0,225 graus, resultando em 1600 posições varridas. O detector utilizado é plano e possui janela de

medição de 200 mn x 200 nm, configurando uma faixa de resolução de 60 a 120 µm. Destaca-se que a seleção dos parâmetros citados é feita em função da geometria e do material da peça analisada, da resolução utilizada e da relação de contraste gerada nas imagens.

Para operação do equipamento e cálculo do volume de pontos foi empregado o uso do *software* WinWerth 7. Para análise do volume/nuvem de pontos e comparação com o modelo original em CAD da peça foram empregados os *softwares* VGStudio Max 2.1 e SmartFit 3D v7.

3.3.2 Densimetria de Arquimedes

Um método simples e bastante utilizado para determinação da densidade de sólidos é a imersão em fluídos, baseado no princípio de Arquimedes. Este princípio considera que um fluído em equilíbrio age sobre um sólido nele imerso com uma força vertical de empuxo, aplicada ao centro de gravidade do volume do fluído deslocado, cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluído deslocado. A densidade do sólido é, dessa forma, determinada pela razão entre a massa do sólido e a massa de um volume igual do fluído.

Para estimativa da densidade das ligas elaboradas em forma de escada foi realizado o ensaio de Arquimedes para monólitos porosos. Este método prevê a determinação da massa de uma peça seca, úmida e imersa em água. Para determinação da massa da peça imersa em água foi necessário submergir os monólitos em água destilada e aplicar vácuo durante 30 minutos para que a água pudesse permear os poros da peça. Após esta medida, a peça tem sua superfície seca e novamente tem sua massa determinada. A densidade aparente é então definida pela equação 4. A temperatura da água durante a realização do ensaio era de 23,5°C, implicando em uma densidade igual a 0,9974 g·cm^{-3}.

$$d_{ap} = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \rho_{agua} \qquad (4)$$

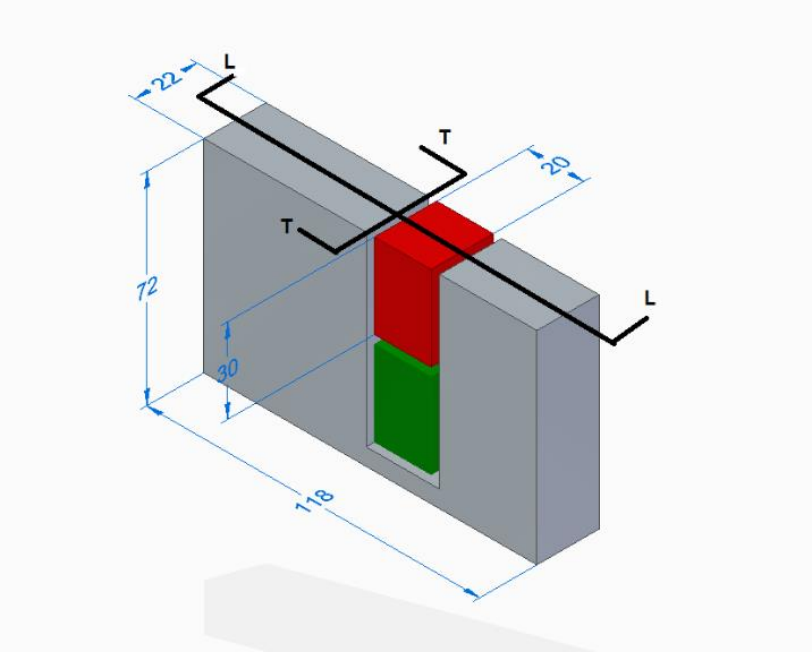
3.3.3 Métodos de caracterização mecânica e microestrutural

3.3.3.1 Metalografia, microscopia ótica (MO), microscopia de varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Raios X (EDS)

Os lingotes de seção transversal retangular das ligas A e B foram cortados transversalmente e longitudinalmente, com auxílio de uma *Isomet 2000*. As amostras foram embutidas em baquelite de alta densidade. A figura 25 indica a posição das amostras extraídas para realização da análise metalográfica. As seções transversais (indicada pelo corte T-T) e longitudinal (indicada pelo corte L-L), por sua vez, também foram separadas em “internas”

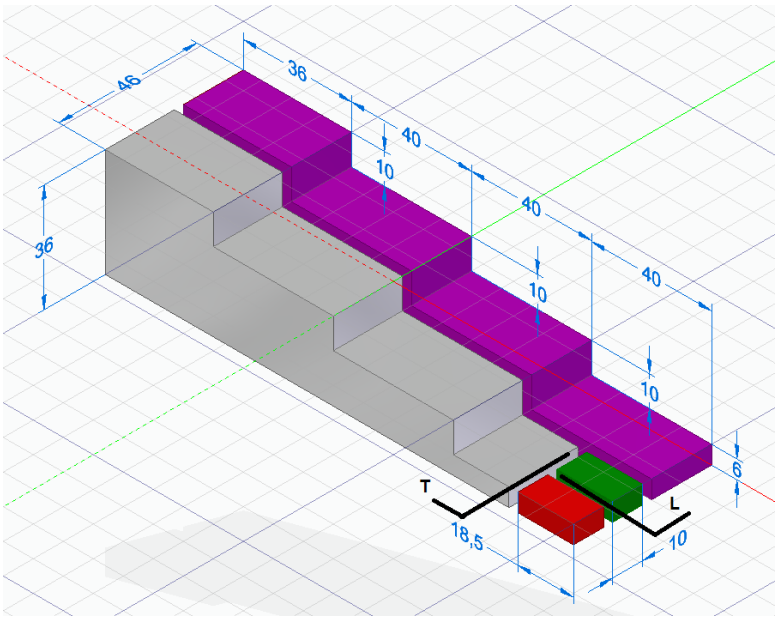
(em verde) e “externas” (em vermelho). A seções com designação “externas” referem-se às regiões mais próximas à parede do molde, enquanto aquelas com designação “internas” referem-se às regiões no interior da peça fundida. Ressalta-se que as amostras foram retiradas da região central do lingote, isto é, entre o fundo do molde e do canal de vazamento. Dessa forma, foram preparas 4 amostras para a liga A e 4 amostras para a liga B.

Figura 25 – Sequência de corte para extração de amostras metalográficas dos materiais solidificados em coquilha.



As escadas foram divididas longitudinalmente ao meio através da técnica de corte à água, assim como cada um dos degraus, conforme indicado na figura 26, que foram separados e cortados para a produção de amostras em suas seções transversal (T) e longitudinal (L). Também foram retiradas amostras do canal de vazamento destas ligas. Ao todo foram analisadas 12 amostras de cada escada.

Figura 26 - Sequência de corte para extração de amostras metalográficas dos materiais solidificados em coquilha.



Foi também realizada análise metalográfica das ligas obtidas por fundição em escala industrial, Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti (todas com 0,00 %; 0,05% ou 0,10% de Al-5Ti-1B). Para cada amostra Y foram produzidas 2 amostras metalográficas das bordas da região retangular dos lingotes, totalizando 18 amostras ao todo. Como essas ligas foram produzidas para confecção de corpos de prova de ensaio de resistência à tração, apenas a região da borda destes materiais foi analisada. Além destas amostras também foi verificada a microestrutura do agente inoculante Al-5Ti-1B.

A preparação das amostras metalográficas seguiu os passos apresentados na tabela 11 e foi realizada em uma politriz semiautomática modelo Ecomet 3. A etapa de polimento foi realizada primeiramente com pano Polishing Cloth Blue Silk - Marca Precision Surface International (PSI), utilizável na faixa de polimento 6 a 1 µm, com suspensão monocristal de diamante (6 µm). Entre cada etapa de lixamento e polimento as amostras foram lavadas com detergente e secas com álcool etílico e ar quente. Verificou-se a necessidade uma segunda etapa de polimento com pano Polishing Cloth Zeta – Marca ATM, com faixa de polimento de 3 a 0,25 µm e uma mistura de sílica e alumina coloidal (0,02 µm), denominada Aloxil da PSI.

Tabela 11 – Metodologia aplicada para preparação das amostras para Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e dureza Vickers.

Passo	Disco Abrasivo (Grit)	Grana (µm)	Tempo (s)	Pressão (lbf)	RPM	Lubrificante
1	240	80	[1]			
2	320	35	540			
3	400	22			100	Água
4	600	15				
5	800	10				
6	Suspensão monocristal de diamante	6	720	4[2]	10	DP Lubrificant Blue (Struers)
7	Alumina +Sílica Coloidal	0,05				Aloxsil Final Polishing Blend (PSI)

[1] *Tempo necessário para nivelar a amostra*

[2] *4 lbf aplicadas em 3 amostras metalográficas.*

Uma vez terminado este processo, as amostras sofreram ataque químico composto por 25 mL de ácido acético, 15 mL de HNO3, 15 HCl e 5 mL de água (VANDER-VOORT, 1985). O mesmo de lixamento, polimento e ataque metalográfico foi adaptado para realização da macrografia as seções longitudinais dos corpos de prova escalonados e seções transversais dos corpos de prova em Y.

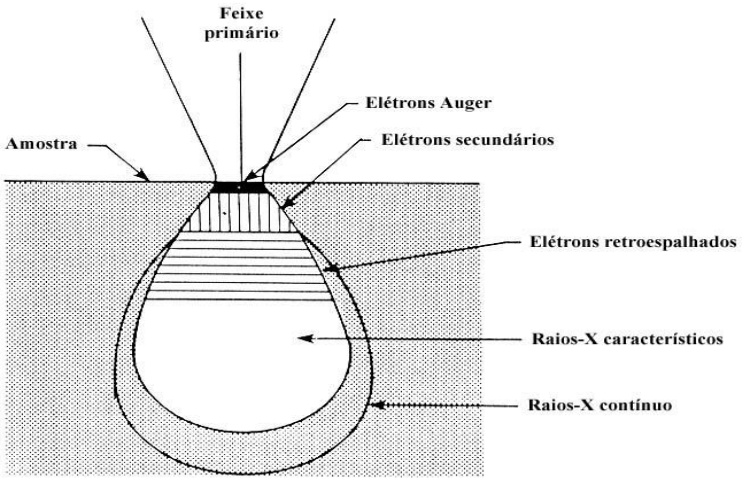
Após a preparação metalográfica, para análise microestrutural das amostras foram empregadas técnicas de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acopladas com análise por Espectroscopia de raios X por dispersão em Energia (EDX ou EDS). As imagens MO foram obtidas através do microscópio ótico, modo refletância, com observação em campo claro e em campo escuro, esta última para melhor distinção entre porosidades e precipitados. Foram empregadas técnicas quantitativas de caracterização microestrutural, descritas na seção 3.3.3.2.

Para obtenção das imagens por MEV foram utilizados dois equipamentos: um MEV convencional (XL-30 da Phillips) e um Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo (FEI Inspect F50 –High Resolution SEM, com canhão Schottky Field Emission Gun (FEG)) – tamanho de sonda de 4,2 µm, com detectores para eletrons secundários (ETD) e elétrons retroespalhados (VCD). Os dois equipamentos pertencem ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EP-USP.

A técnica de Espectroscopia por Dispersão de Raios X (EDS ou XEDS – *X ray energy-dispersive spectrometer)* para caracterização química semiquantitativa de pequenas regiões consiste na interação de feixes de elétrons de alta energia (20 kV de potencial) com os átomos superficiais da amostra (CHINAGLIA; CORREA, 1997). Tal interação resulta na

produção de raios X característicos do elemento, permitindo identificá-lo quando em quantidades da ordem de pelo menos 1 a 2 % do elemento de liga. A espectroscopia de raios - X fornece informações de regiões da amostra ("gota de interação" com diâmetro de aproximadamente 1μm da amostra), conforme indicado na figura 27 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 27 - Representação esquemática do volume de excitação primária mostrando as zonas das quais os sinais podem ser detectados (MONTEIRO, W. A. & BUSO, 2001).



No EDS os raios X são distribuídos no espectro por ordem energética. Baixos números atômicos representam baixas energias e altos números atômicos, altas energias. O método permite determinar a camada eletrônica da qual o elétron foi extraído. Em geral, utilizam-se picos entre 0 e 10 keV para observar as raias K (para os elementos de número atômico entre 4 e 31), L (entre 20 e 79) e M (para números atômicos maiores ou iguais a 41). Para obtenção dos resultados deste trabalho, foi utilizado um EDS da marca EDAX, com tamanho do *spot* da sonda de 4,2 micrometros.

3.3.3.2 Metalografia quantitativa

A estereologia (metalografia) quantitativa é o conjunto de técnicas que visam quantificar uma microestrutura de forma a permitir criar uma relação entre estrutura e propriedades mecânicas do material. Genericamente, pode-se dizer que a metalografia quantitativa visa determinar a quantidade, forma, tamanho e distribuição de fases e defeitos (PADILHA; FILHO, 2004). A partir da estereologia quantitativa é possível caracterizar estruturas tridimensionais a partir de planos de cortes, em que objetos volumosos aparecem como áreas bidimensionais, os elementos lineares surgem como pontos e os elementos superficiais aparecem como linhas e cortes (SALES, 2014).

Alguns métodos básicos para mensurar fases secundárias são apresentados a seguir (PADILHA; FILHO, 2004):

Fração de pontos (P_P) – consiste no método de contagem de pontos em que se dispõe uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura. O valor de P_P consiste na razão entre o número de pontos sobre áreas de interesse (por exemplo precipitados, fases secundárias, entre outros) e o número de pontos totais sobre a micrografia. A análise deve ser repetida em diversas regiões da amostra. A escolha da malha de pontos deve ser escolhida de forma que não mais de um ponto incida sobre o mesmo objeto de interesse e que o espaçamento da rede seja próximo entre os objetos de interesse.

Número de interseções por unidade de linha teste (P_L) [m^{-1}] – um arranjo de linhas retas ou circulares, de comprimento prefixado, é sobreposta na microestrutura, sendo esta última a mais indicada. Os pontos de interseção das linhas teste são interseções com traços da superfície de polimento. A medida de P_L é o número de interseções com os contornos de grãos dividido pelo comprimento da linha teste. Maiores detalhes podem ser consultados na norma E112-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2013).

Número de pontos por unidade de área teste (P_A) [m^{-2}] – Representa a medida do número de pontos de interesse por unidade de área

Número de objetos interceptados por unidade de área-teste (N_A) [m^{-2}] – representa a medida do número de objetos na microestrutura por unidade de área.

Fração de área (A_A) [m^2/m^2] – área dos objetos interceptados por unidade de área teste.

Fração linear (L_L) [m/m] – comprimento dos interceptos lineares por unidade de comprimento de linha- teste. Em casos de ligas com mais de uma fase, o L_L é definido como a soma dos comprimentos individuais interceptados pelas áreas de interesse (fase secundária) dividido pelo comprimento total da linha teste.

É importante citar também que existe correção entre fração volumétrica (V_V) – volume dos objetos tridimensionais ou volume teste, fração de área (A_A), fração linear (L_L) e fração de pontos (P_P), tal como apresentado na equação 5, de forma que a determinação de um deste parâmetros permite definir os demais.

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (5)$$

Também são apresentadas as seguintes definições:

- Área superficial do volume teste [m^2/m^3]

$$S_V = 2P_L \quad (6)$$

- Área superficial do volume teste por unidade de volume teste:

$$S_{Vp} = \frac{S_V}{V_V} \quad (7)$$

- Comprimento dos interceptos lineares por unidade de volume -teste

$$L_V = 2P_A \quad (8)$$

- Grau de anisotropia:

$$W = \frac{S_{V\,0°}}{S_{V\,90°}} \quad (9)$$

Para análise da quantitativa microestrutural foi empregado o software Goitacá (SALES, 2014), que permitiu definição da quantidade de precipitados na amostra a partir das técnicas acima mencionadas. Para determinação do tamanho de grão foram utilizadas imagens em campo claro e para melhor estimativa da quantidade de precipitados foram empregadas imagens em campo escuro, em que as regiões de precipitados são observadas como pontos contornados por linhas brancas, a matriz como região completamente preta e os poros como regiões completamente claras.

Destaca-se que para análise da imagem foi efetuado o processo de binarização, em que se divide a imagem em apenas duas classes, sendo fundo e objeto (SALES, 2014). Através deste procedimento o programa consegue contabilizar os pontos claros que representam os precipitados. As figuras 28-a e 28- b representam micrografias óticas obtidas em campo claro e em campo escuro, respectivamente; enquanto as figuras 28-c e 28-d representam imagens binarizadas da micrografia da figura 28-b. Foram escolhidas ao menos três regiões distintas com ausência de poros para contagem dos precipitados afim de não prejudicar a interpretação do software com relação aos pontos claros. Para contabilização do número de poros, por sua vez, foi utilizada a ferramenta “erodir”, que remove da imagem os precipitados, conforme pode ser observado na figura 28-d. Uma vez definidos os poros, a imagem é salva e subtraída

da imagem original, restando assim apenas os precipitados. As figuras 29- a, 29-b e 29-c. representam, respectivamente, as malhas de linhas horizontais, linhas cruzadas e de pontos utilizadas para contabilização dos precipitados, com espaçamento de 15 *pixels* entre as linhas.

Figura 28 - Micrografias óticas a) em campo claro, b) em campo escuro, c) imagem binarizada, na qual se destaca a diferença entre poros e precipitados, d) imagem erodida com destaque para os poros.

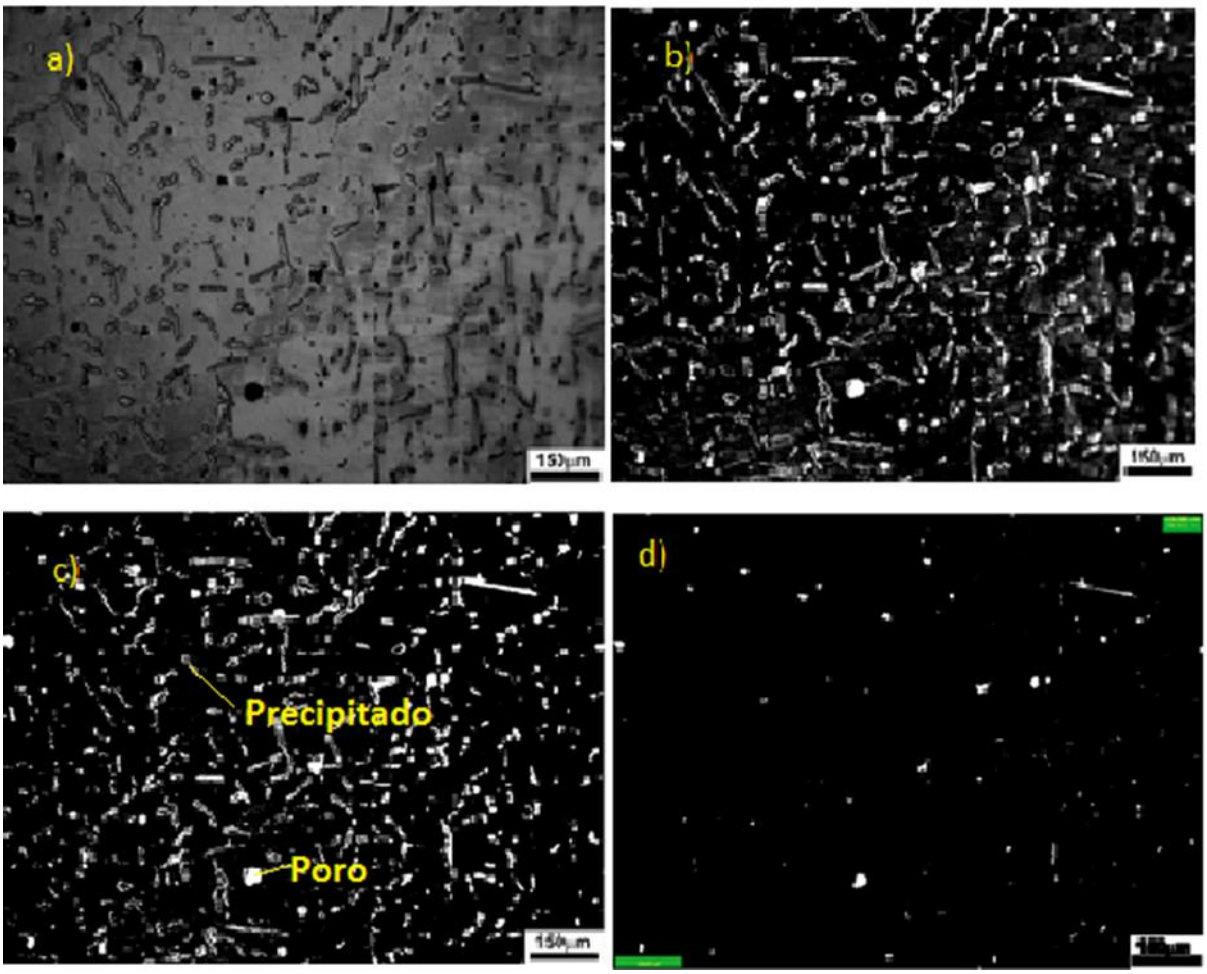
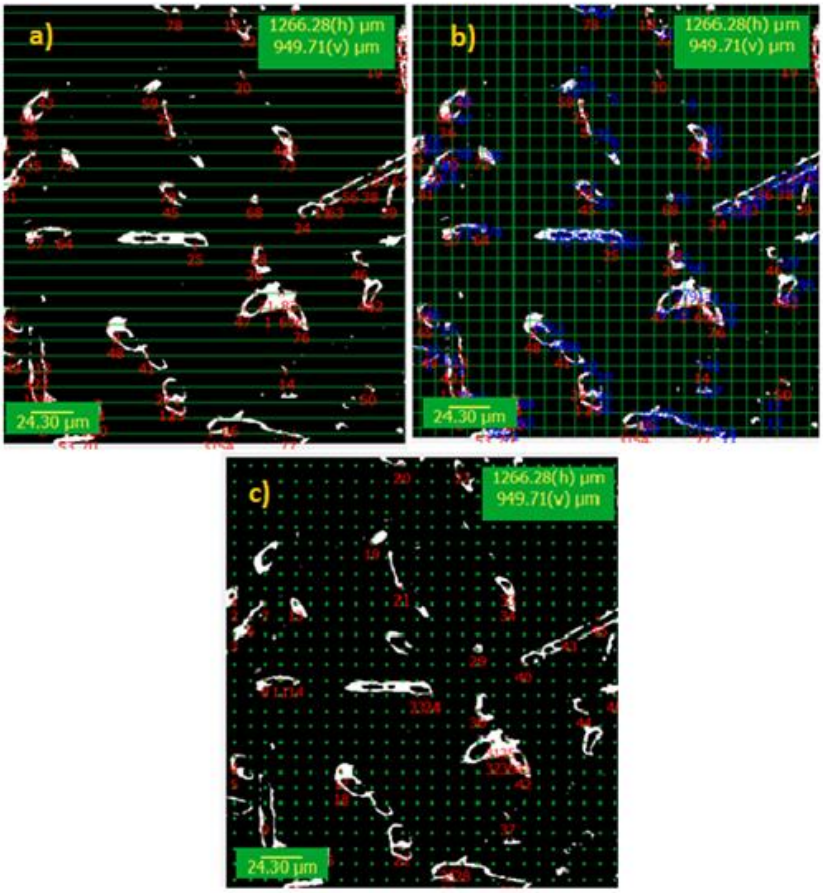


Figura 29 – Micrografias óticas em campo escuro com representação dos três diferentes tipos de malhas utilizados para análise: a) malha de linhas horizontais, b) malhas de linhas cruzadas e c) malha de pontos.



Para estimativa do tamanho dos grãos buscou-se aplicar a norma ASTM E112 (ASTM INTERNATIONAL, 2013) com adaptações. A norma propõe que materiais com granulometria não equiaxiais, comuns em ligas metálicas fundidas, sejam estudados pelo método dos interceptos em que linhas de teste são dispostas nos planos principais em análise. O número de cruzamentos com contornos de grão é mensurado e dividido pelo comprimento da linha teste. Para tanto, é calculado o número de interceptos lineares ($\bar{l}$), tomada em dois planos principais (longitudinal e transversal), conforme equação 10.

$$\bar{l} = \frac{1}{\overline{N_l}} \qquad (10)$$

Onde $\overline{N_l} = \frac{N_i}{\frac{L}{M}}$, tal que N_i é o número de interceptos no comprimento (L) e M é a magnificação da imagem. Neste trabalho foram utilizadas micrografias com aumento de 25X e comprimentos de linha de 25 cm espaçadas a cada 2,5 cm, devido ao grande tamanho dos

grãos e a dificuldade de atender a contagem mínima de 50 interseções recomendada pela norma. A contagem de interseções foi realizada para fins comparativos entre as amostras, sendo então calculado o número de interseções médias por centímetro.

3.3.3.3.3 Ensaios de Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers foi realizado nas amostras metalográficas em um durômetro Buehler série 5100 (realizado no laboratório de propriedades mecânicas do laboratório de cerâmica, do CCTM), seguindo a norma ASTM E384-11(ASTM INTERNATIONAL, 2012). Utilizou-se uma carga de 300 gf (grama-força) durante 15 segundos. Nos corpos de provas foram realizados 12 medições de dureza Vickers ao longo da linha central da amostra, excluindo a área 2 mm de comprimento da borda da amostra. Destas 10 medidas excluem-se a de maior e menor valor, e procede-se a média aritmética, juntamente com o seu desvio padrão.

3.3.4 Métodos de caracterização físico-química

3.3.4.1 Espectrometria de raios X (XFR)

A técnica de fluorescência de raios X é um método rápido e não destrutivo comumente utilizado para caracterização qualitativa e quantitativa de todos os elementos químicos, exceto os mais leves, isto é, aqueles que possuem número atômico maior que 8. O método consiste em provocar excitação da amostra por meio de um feixe de raios X de um tubo de raios X ou de uma outra fonte radioativa. Os elementos presentes na amostra são excitados pela absorção de um feixe primário e emitem suas próprias linhas características de fluorescência de raios X.

Para estimativa da composição química do composto precursor a base de Fe e Ti e das três escadas compostas pelas liga C, D e E foi empregado o Analisador Manual XFR – Família Delta da Olympus pertencente ao SENAI -OSASCO. O instrumento trabalha com fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF) e consiste, basicamente, em uma fonte policromática, um porta amostras, um detector semicondutor e vários componentes eletrônicos necessários para discriminação da energia. As peças foram analisadas em diferentes planos para uma melhor verificação da composição química (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.3.4.2 Combustão a altas temperaturas (LECO®)

A técnica de combustão a altas temperaturas (LECO®) é usada para determinação quantidade de carbono e enxofre em uma grande variedade de materiais. No caso dos

intermetálicos, é importante determinar o teor destes elementos, pois sua presença está relacionada com o desempenho da liga em termos de propriedades mecânicas e demais características físicas. Para tanto, a técnica utiliza-se de um forno de alta temperatura (entre 1370 e 1425 °C) no qual o oxigênio é insuflado para dentro da câmara, fazendo com que a amostra entre em combustão. Os gases formados atravessam armadilhas absorventes e conversores capazes de remover elementos interferentes e assegurar que apenas os gases de interesse sejam detectados. Habitualmente, a detecção ocorre via condutividade térmica ou de absorção de infravermelho, e o sinal detectado é mensurado e processado eletronicamente para indicar o teor de C e S na amostra (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1998b; MARTINS, 2014). Para realização desta técnica foi utilizado o equipamento Leco CS 230 com fundente de W, o ensaio foi realizado em temperatura ambiente (23°C).

3.3.4.3 Difração de Raios X

A técnica de caracterização de raios X (DRX) foi empregada para identificação das fases cristalográficas, determinação do tamanho, orientação e ordenamento dos cristais e seus arranjos atômicos e moleculares. A técnica DRX foi realizada utilizando os instrumentos Difratômetro de raios X D8 Focus e D8 advanced, Brucker ASX, pertencente, respectivamente, à Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM – UFABC) e ao Centro de Combustível Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares. A radiação utilizada foi $Cu_{K\alpha}$ (λ = 1,54056 Å) e as amostras metálicas em forma de placas foram dispostas em porta amostra polimérico e analisadas faixa angular de 20 a 80° (2θ), com passo angular de 0,02° e velocidade angular de varredura de 2 segundos.

3.3.4.4 Calorimetria Exploratória de Varredura

A técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC) foi empregada para caracterização térmica das ligas fundidas, com a finalidade de estudar a temperatura de transição de fase. Para emprego de tal técnica, foi utilizado o equipamento Setaram LABSYS EVO STA (TGA/DSC) da CEM – UFABC. As análises foram realizadas com variação de 10, 20 e 30 °C/minuto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através dos experimentos propostos para esta pesquisa serão divididos em duas seções. Inicialmente serão discutidos os resultados obtidos para as ligas elaboradas em escala laboratorial e, em uma segunda etapa, serão discutidos os resultados obtidos através da análise das ligas criadas em escala industrial.

4.1 Estudos preliminares das ligas em escala laboratorial

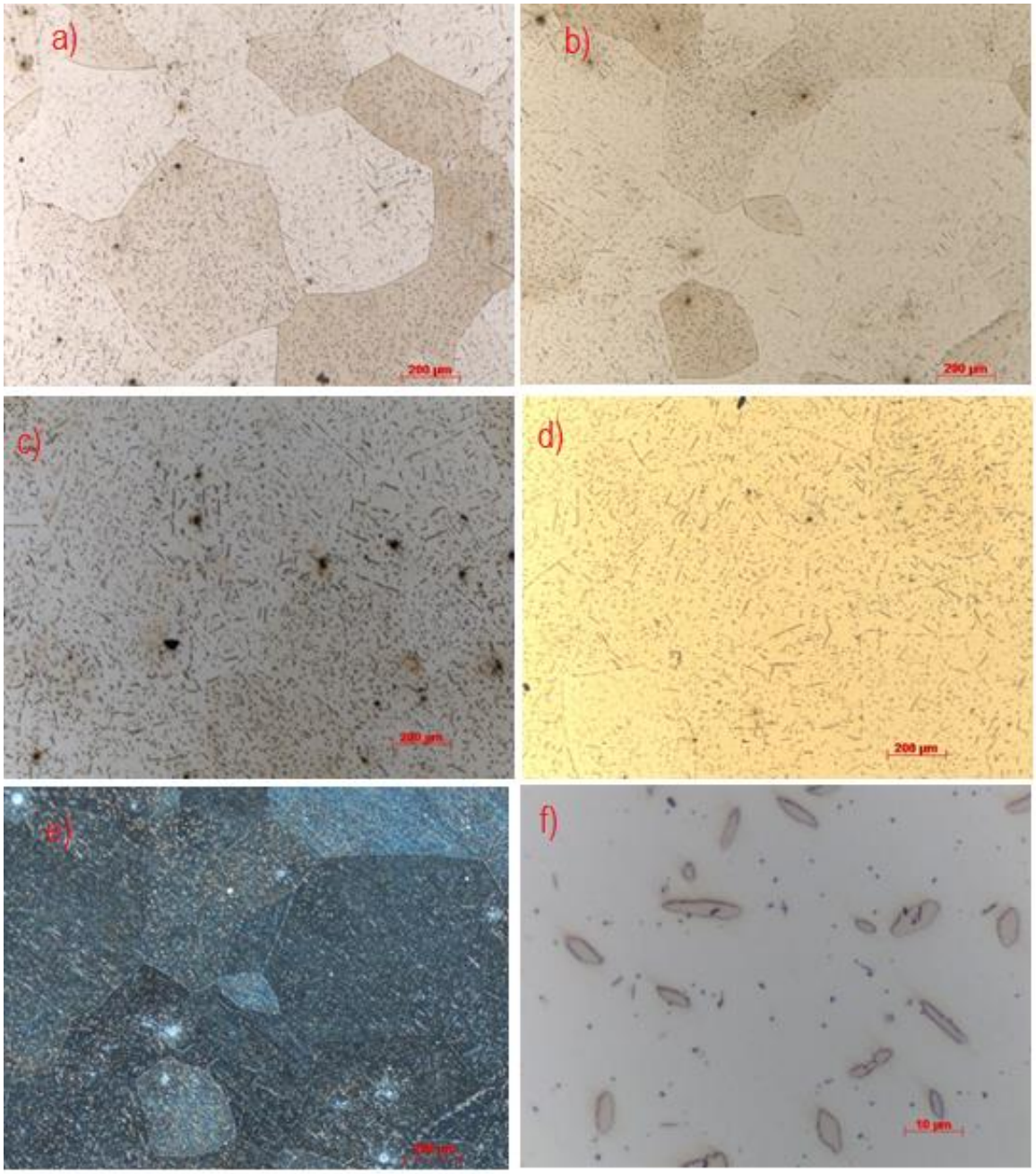
As ligas estudadas nesta seção foram elaboradas no forno de indução do Hall Tecnológico da Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Por se tratar de um forno de baixa capacidade, estas amostras foram denominadas como realizadas em "escala laboratorial". As amostras apresentadas na seção 4.1.1 são as ligas A e B, com composição Fe28Al, vazadas em coquilha. A denominação "externa" ou "interna", utilizada para caracterização das microestruturas, refere-se à posição da amostra coletada no lingote; sendo "externa" a região próxima à interface com o molde e "interna" a região mais próxima ao núcleo central do lingote. A seção 4.1.2 apresenta os resultados das ligas vazadas em molde escalonado, Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti com adição de 5 g de agente refinador de grão, denominadas, respectivamente, ligas C, D e E.

4.1.1 Ligas Fe28Al vazadas em coquilha – ligas A e B

A análise por microscopia óptica da liga A (Fe28Al) revelou a presença de grande quantidade de poros e precipitados, conforme indicado na figura 30, os quais possuem diâmetro variando entre 3 e 5 µm. Estes poros de pequeno diâmetro são zonas de acúmulo de restos de lixa e "sujeira" que muitas vezes não se desprendem da amostra mesmo quando submetidas ao ultrassom e agregam dificuldades no preparo metalográfico da amostra gerando riscos durante o polimento. Ao redor destes poros é possível observar ainda óxidos incrustados de difícil remoção. Os macrograos formados apresentam tamanhos variados, que podem chegar a próximos a 0,8 mm de diâmetro na direção transversal (figura 30 -a e 30-b). Na direção longitudinal estes grãos são ainda maiores (figuras 30 -c e 30-d), sendo mais fácil sua visualização em imagens obtidas em campo escuro (figura 30-e). Ao se comparar as microestruturas "internas" (à direita) e "externas" (à esquerda) para ambas as seções transversais, não se verifica alteração na microestrutura, embora a figura 30- b demostre a tendência de maior crescimento de grãos do que os da figura 30- a, possivelmente devido à maior troca térmica na região de contato com o molde. A partir da figura 30, seção

longitudinal “externa”, observa-se a morfologia dos precipitados em forma de placas de formato alongado com comprimento variando entre 10 a 25 µm.

Figura 30 – Imagens obtidas por microscopia ótica da liga A: a) e b) seção transversal, magnificação 50 X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; c) e d) seção longitudinal, magnificação 50X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; e) seção longitudinal, magnificação 50 X, campo escuro; f) seção transversal, magnificação 1000 X, campo claro.



A microestrutura da liga B (Fe28Al) também foi observada através da técnica de MO, conforme indica a figura 31. Na liga B foram adicionados 5 g de Al-5Ti-1B, enquanto à liga A não foi adicionado inoculante. O tamanho do grão parece ser apenas marginalmente afetado pelo uso de Al-5Ti-1B. O efeito de inoculantes em ligas fundidas é normalmente muito mais

evidente, diminuindo o tamanho de grão da microestrutura "como fundido", pelo menos, uma ordem de grandeza (ELMQUIST; SONAWANE, 2011; CHEN et al., 2012). Portanto conclui-se que o uso de Al-5Ti-1B não foi muito eficiente no presente caso, tendo em vista entretanto que não foi feito controle do tempo entre a adição do agente nucleante e o vazamento da liga nesta etapa do projeto.

Sabe-se que a inoculação em ligas de alumínio é propensa a desaparecer quando se utilizam fusões sobreaquecidas (CHEN et al., 2012), a temperatura do banho nos aluminetos de ferro é certamente mais elevada do que as observadas para uma massa de alumínio típica. No entanto, o TiB_2, componente do Al-5Ti-1B, se funde a temperaturas muito elevadas (acima de 3153K, de acordo com avaliação recente (WITUSIEWICZ et al., 2008) e é possível que a falha na observação de um efeito inoculante na presente experiência seja devida à pequena escala das massas fundidas (por exemplo, é possível que o tempo de residência do inoculante no cadinho seja insuficiente para dispersar as partículas de boreto de titânio na massa fundida). Por essa razão esta experiência foi repetida em escala maior, como retratado nos resultados da seção 4.6.

A avaliação da amostra em seção transversal da liga A pela técnica de EDS permitiu estimar a composição química das regiões da matriz, dos precipitados e dos contornos de grão, conforme os pontos indicados na figura 32. O resultado da análise semiquantitativa para cada ponto investigado consta na tabela. Ao se comparar este resultado ao diagrama de fases Fe-Al (figura 2), conclui-se que foi possível obter a fase Fe_3Al na elaboração da liga A, pois a porcentagem atômica de alumínio varia entre 20 e 40%. Além disso observa-se que a composição dos precipitados se assemelha à composição da matriz, o que pode ocorrer pelo fenômeno de gota de interação, sendo necessário, portanto, avaliação mais detalhada do precipitado.

A visualização da microestrutura da liga B através da técnica de MEV permitiu identificar a presença de duas fases precipitadas distintas; uma de formato aproximadamente retangular (ver figura 33-a, precipitado escuro) e outra alongada (figura 33-b). Após análise por EDS foi possível obter informações sobre a composição química da fase matricial e do precipitado alongado, conforme indica a tabela 13.

Figura 31 – Imagens obtida por Microscopia Óptica das ligas B: a) e b) Seção transversal, magnificação: 50 X, campo claro, regiões “externa” e “interna”, respectivamente; c) seção longitudinal, magnificação: 50 X, campo claro.

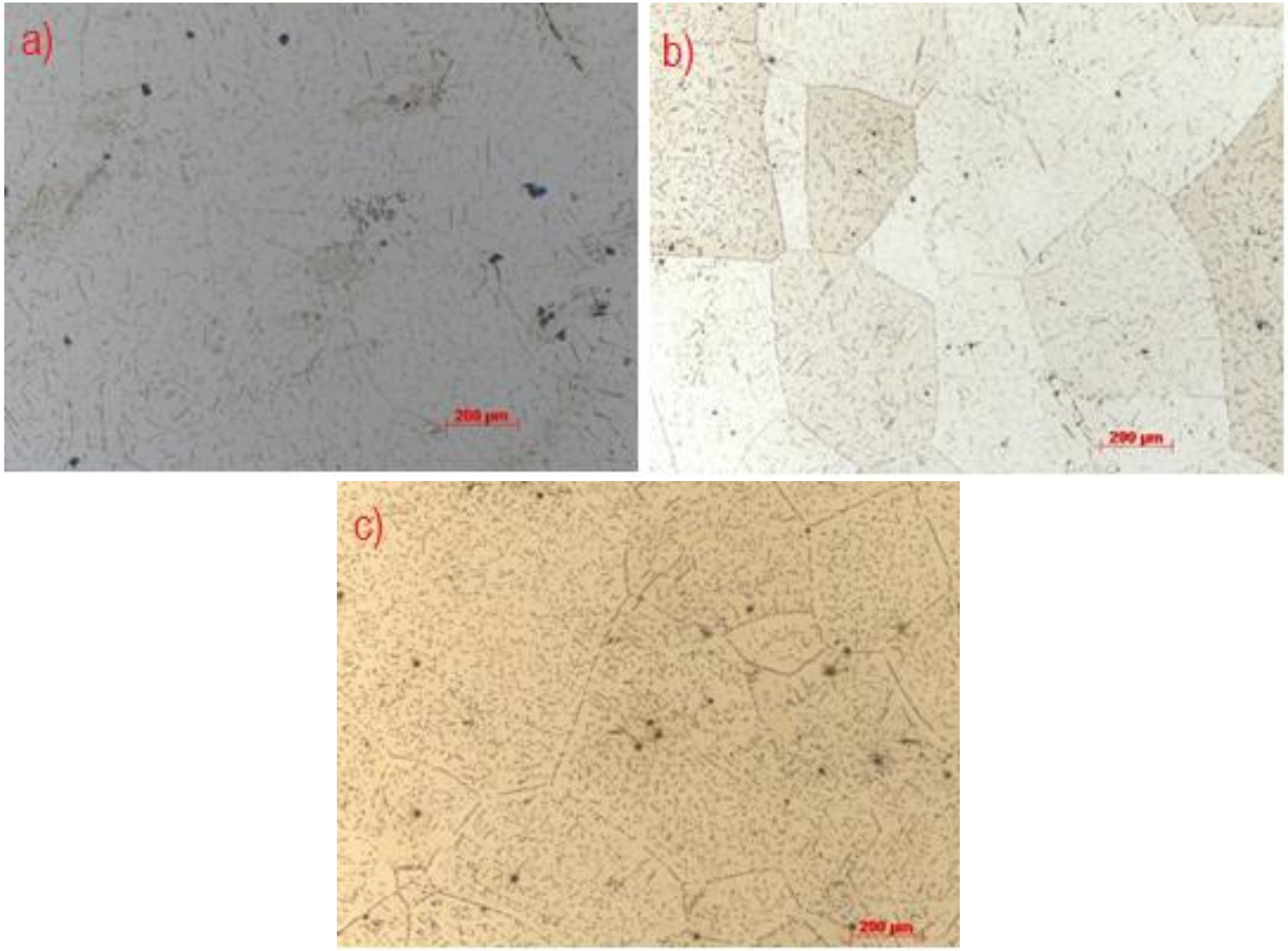


Figura 32 - Imagem obtida por MEV para análise semiquantitativa por EDS da composição química das microestruturas presentes na liga A.

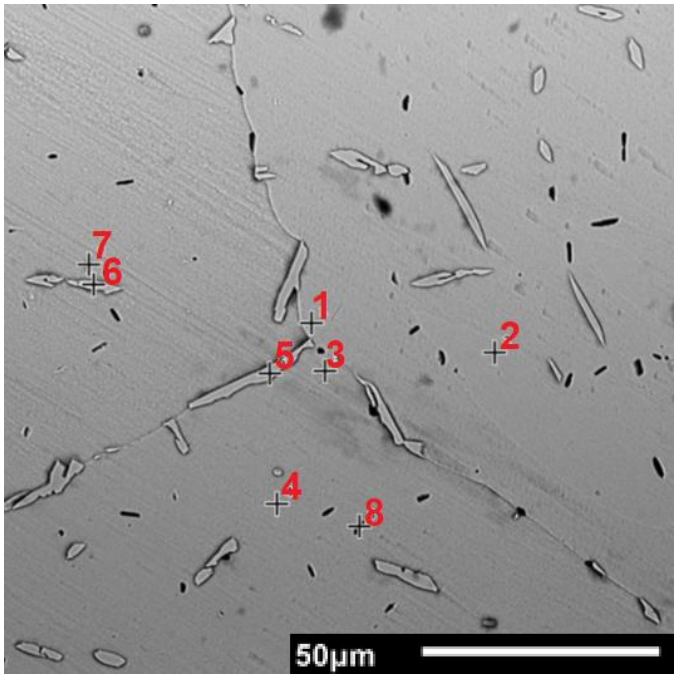


Tabela 12 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (liga A); pontos da figura 32.

Região analisada	Elemento	Fe % at.	Al %at.	C* %at.	O* %at.	Si %at.	P %at.	Mn %at.
Próxima ao contorno de grão	Ponto 1	53,4 ± 0,4	24,7 ± 0,6	5,7 ± 1,1	14,3 ± 1,4	1,9 ± 2,8	---	---
Matriz	Ponto 2	53,6 ± 0,4	24,6 ± 0,6	5,8 ± 1,1	14,1 ±1,4	1,9 ± 2,8	---	---
Matriz/contorno de grão	Ponto 3	52,6 ± 0,4	23,9 ± 0,6	6,1 ± 1,1	14,4 ± 1,4	2,0 ± 2,0	0,9 ± 4,7	---
Matriz	Ponto 4	52,8 ± 0,4	24,6 ± 0,6	6,1 ± 1,1	14,6 ± 1,4	1,9 ± 2,8	---	---
Precipitado	Ponto 5	62,1 ± 0,4	17,0 ± 0,7	6,6 ± 1,1	12,5 ± 1,4	1,3 ± 3,2	---	0,5 ± 7,9
Precipitado	Ponto 6	51,4 ± 0,4	28,5 ± 0,5	4,6 ± 1,4	13,7 ± 1,6	1,8 ± 3,6	---	---
Matriz em torno do precipitado	Ponto 7	54,4 ± 0,4	23,9 ± 0,6	6,1 ± 1,1	14,1 ± 1,4	1,5 ± 3,7	---	---
Poro	Ponto 8	52,3 ± 0,4	24,5 ± 0,6	6,3 ± 1,1	15,0 ± 1,4	1,8 ± 3,0	---	---

*Os valores de C e O obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de um elementos leve e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

Figura 33 - Imagens obtidas por MEV da liga B, destacando(a) precipitado de forma retangular e porosidades, (b) precipitado de formato alongado (agulha).

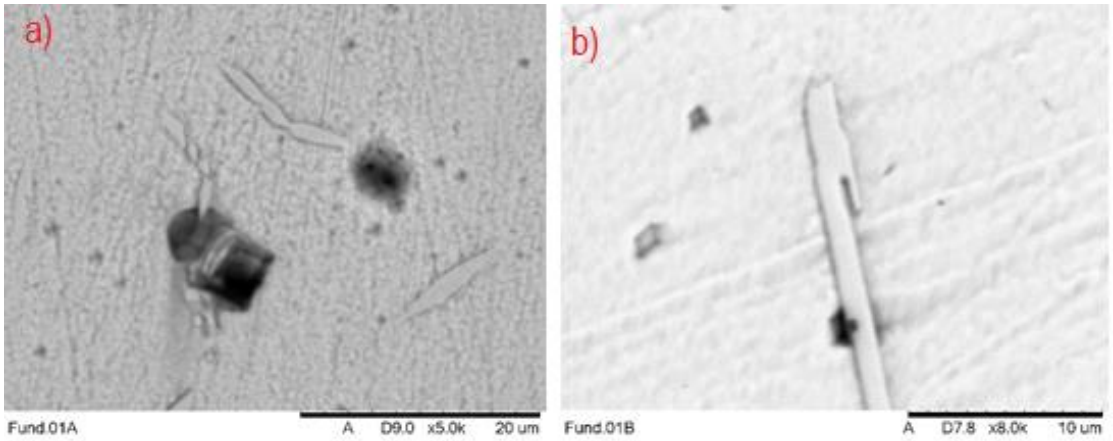


Tabela 13 - Resultados da análise química semiquantitativa por EDS da liga B.

Região analisada	Fe % at.	Al %at.	C* %at.	Si %at.
Matriz	54,49 ± 1,9	27,50 ± 0,7	17,43 ± 1,5	0,58 ± 0,0
Precipitado	43,55 ± 1,6	21,54 ± 0,6	34,75 ± 3,8	0,17 ± 0,0

A adição de agente nucleante não alterou a composição química entre as ligas A e B na região da matriz, que possuem entre 23 a 27% at. de alumínio, indicando a possível formação da fase DO_3 por meio de correlação com o diagrama binário Fe-Al (figura 2). Observa-se também que o precipitado em forma de agulhas é rico em Fe e C. A presença destas fases precipitadas na matriz eleva a dureza da liga e tendem a diminuir sua ductilidade. Falat et al. (2005) reportaram a dureza da matriz Fe-26Al (at.%) em torno de 300 HB (~ 316 HV), Linson[9] (1998 apud CALIXTO (2010), p. 54) reportou valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos de acordo com a variação da quantidade de alumínio na liga, conforme indicado na tabela 14. Verifica-se que o aumento da quantidade de alumínio na liga promove aumento de dureza em até 55%, após esse valor, a dureza diminui.

Tabela 14 – Valores de Microdureza de diversos intermetálicos (CALIXTO, 2010).

Fase	Porcentagem de Al [%]	Dureza Vickers [HV]
Fe_3Al	13,9	250 a 350
FeAl	32,6	400 a 520
$FeAl_2$	49,1	1000 a 1050
Fe_2Al_5	55,0	1000 a 1100
$FeAl_3$	59,0	820 a 980
Fe_2Al_7	63,0	650 a 680

[9] LISON R.; Wege zum Stoffschluss über Schweiss und Lötprozesse – DVS- Verlag GmbH. 1998

Os resultados do ensaio de dureza Vickers da liga A e da liga B são apresentados nos gráficos das figuras 34 e 35, respectivamente. A liga A apresentou perfil de dureza quase homogêneo entre as seções transversal e longitudinal da peça. O mesmo tipo de comportamento é observado entre as regiões "externa" e "interna" da peça fundida, porém, as amostras coletadas das regiões mais distantes da interface com o molde apresentaram dureza um pouco abaixo daquelas coletadas mais próximas ao molde. Isto pode estar correlacionado com o aumento do tamanho de grão visualizado anteriormente nas figuras 30- a e 30- b, uma vez que o refino do grão normalmente aumenta dureza.

Na liga B também se verificou maior dureza nas regiões externas em detrimento das internas. Para as duas ligas, A e B, o valor da dureza se inclui na faixa entre 250 e 350 HV, correspondente à liga Fe_3Al (tabela 14). No entanto, observa-se que na liga B, na amostra em seção longitudinal interna, a dureza tende a valores acima de 350 HV, o que corresponde à liga FeAl. A formação desta última fase é possível devido às variações de composição química entre as regiões da liga, efeitos de microsegregação e também por falta de homogeneização do metal fundido por limitações no processo experimental.

Figura 34 – Resultados do ensaio de dureza Vickers da liga A (incluindo matriz e precipitados).

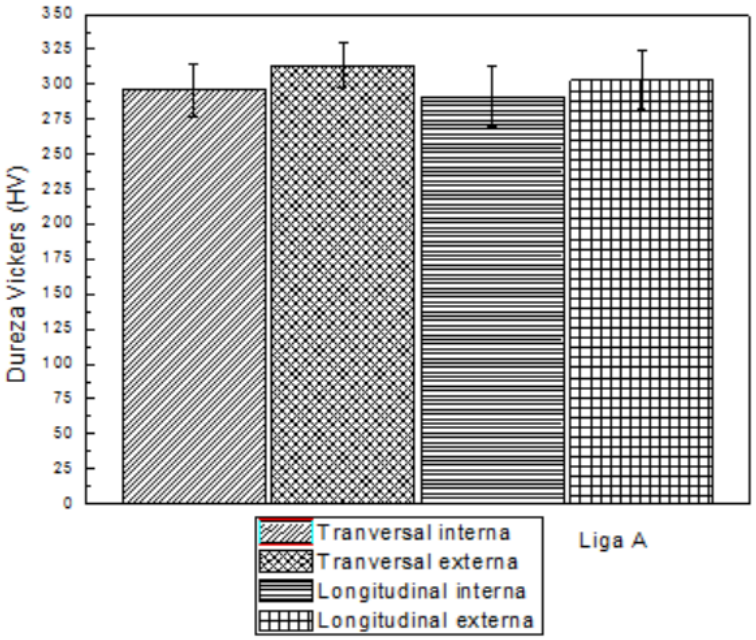
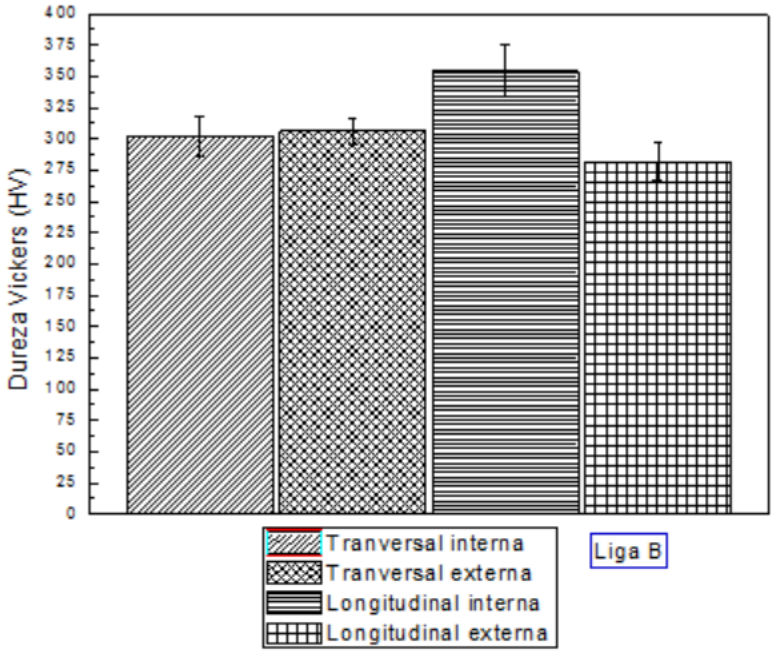


Figura 35 - Resultados do ensaio de dureza Vickers da liga B (incluindo matriz e precipitados).



Na tentativa da identificação das fases presentes nas ligas A e B foram realizadas análises por difração de raios X, cujos resultados encontram-se na figura 36. Observou-se a presença da fase Fe_3Al, reportada na literatura (ILYUSHIN; WALLACE, 1976), embora possivelmente existam algumas fases que não foram passíveis de identificação, como por exemplo os precipitados visualizados por microscopia ótica e eletrônica. O cálculo estimado do parâmetro de rede para a estrutura CCC das duas ligas, A e B, é apresentado na tabela 15, onde θ é o ângulo de Bragg, I_r é a intensidade relativa de cada pico de difração identificado, d é a distância interplanar, h k l são os índices de Miller e "a" é o parâmetro de rede.

Verifica-se, através dos cálculos, que o parâmetro de rede da solução sólida é igual a 0,578 nm e 0,576 nm para as ligas A e B, respectivamente. Considerando as incertezas nos parâmetros experimentais (passo 0,2 °, tempo de exposição por passo de 2 s), estes valores podem ser tomados como aproximadamente iguais, ou seja, a adição de inoculante não afetou o parâmetro de rede da solução sólida.

A literatura define que a fase ordenada DO_3 possui parâmetro de rede entre 0,5791 a 0,5904 nm (PALM; INDEN; THOMAS, 1995; SHU et al., 2001; ZAMANZADE, 2014), a fase B2 possui parâmetro de rede variando entre 0,283 a 0,3031 nm (FU; YOO, 1992; VAILHE; FARKAS, 1997; SHU et al., 2001); e a fase desordenada A2 tem parâmetro de rede reportado de 0,28665 a 0,2908 nm (PALM; INDEN; THOMAS, 1995; ZAMANZADE,

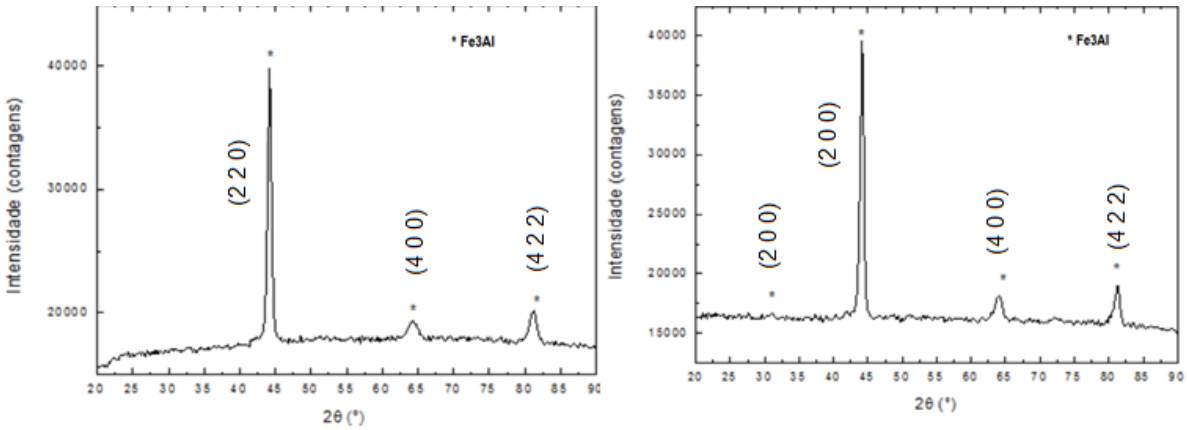
2014). Dessa forma, acredita-se ter sido obtida a fase ordenada DO_3 nas ligas A e B. Destaca-se, no entanto, que os sistemas relatados na literatura são compostos apenas por Fe e Al, enquanto o sistema de estudo da presente pesquisa apresenta quantidades consideráveis de C na liga, o que causa pequenas alterações nos parâmetros de rede quando comparados à literatura.

A presença de carbono em fundições para uso industrial, embora possa ser minimizada, não é completamente evitável. O carbono, como já discutido, pode melhorar algumas propriedades mecânicas da liga, assim como a adição de outros elementos, como Cr e Ti. Dessa forma, as ligas A e B foram então comparadas às ligas fundidas em peças com formato de escada, como explica a seção 4.1.2 .

Tabela 15 - Cálculo do parâmetro de rede para a fase Fe(Al,C) para $\lambda_{K\alpha}$ = 0,154183 nm.

Liga	2θ (°)	Ir (%)	$sen^2\theta$	d (nm)	h k l	a (nm)
A	44,27	100	0,142	0,204	2 2 0	0,578
	64,39	49	0,276	0,142	4 0 0	0,578
	81,31	50	0,424	0,424	4 2 2	0,579
					Média	0,578
B	31,44	42,18	0,018	0,285	2 0 0	0,569
	44,2	100	0,024	0,205	2 2 0	0,578
	64,12	46,10	0,028	0,145	4 0 0	0,580
	81,33	48,29	0,027	0,118	4 2 2	0,579
					Média	0,576

Figura 36 -Difratograma de raios X da liga A (à esquerda) e da liga B (à direita).



4.1.2 Caracterização microestrutural das ligas C, D e E escalonadas e vazadas em areia

4.1.2.1 Análises químicas semiquantitativas.

A partir da análise por EDS das amostras de do canal de vazamento das ligas C, D e E, de respectivas composições teóricas Fe28Al (% at.), Fe28Al6Cr (% at.) e Fe28Al6Cr1Ti (% at.), foram obtidas as informações presentes na tabela 16, com a composição química de pequenas regiões superficiais. Observa-se que a liga C possui em torno de 15% em massa de Alumínio, valor que, quando comparado no diagrama de fases apresentado na figura 2, indica a formação da fase Fe_3Al (formada entre 10 e 20% em massa de Al). A mesma relação pode ser feita para as ligas D e E, as quais possuem aproximadamente 11% de Al.

Já os resultados presentes na tabela 17 originam-se da média dos valores obtidos por análise por XRF em pelo menos duas regiões superficiais do corpo da escada e do canal de vazamento de cada liga para estimativa de sua composição química.

Através do resultado por EDS verifica-se que a liga C (Fe28Al) possui em média 19,94% atômico de Al, indicando a formação da fase de interesse Fe_3Al, enquanto a análise por XRF conclui uma quantidade de 24,52% atômico de Al.

Tabela 16 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras dos canais de vazamento das escadas de Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti.

Liga	**Fe28Al**		**Fe28Al6Cr**		**Fe28Al6Cr1Ti**		
Elemento	**% mássica**	**%atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**Desvio padrão**
Fe	85,0	70,11	81,7	70,59	80,15	68,76	0,2
Al	11,68	19,94	10,9	19,49	15,1	26,81	0,1
Cr	---	---	5,2	4,83	3,00	2,76	0,1
Ti	---	---	---	---	1,1	1,1	0,1
C	1,8	6,9	---	---	---	---	0,1
O	0,9	2,59	1,4	4,22	---	---	0,1
Mn	0,35	0,29	0,5	0,44	0,65	0,57	0,1
Si	0,1	0,16	0,2	0,34	---	---	0,0
Co	---	---	0,1	0,08	---	---	0,1

Foi constatado que a liga D (Fe28Al6Cr) possui apenas 19,49% at. de Al e 4,83% at. de Cr, implicando em um rendimento de 64,97% e 80,50% para os átomos de Al e Cr, respectivamente. Borges et. al (2014) reportaram, para a mesma liga, 82% de eficiência em Al e 74,5% de eficiência em Cr. Estes resultados se assemelham às eficiências encontradas nesta análise, considerando o uso de matérias primas diferentes. Resultados semelhantes foram obtidos a partir da análise XFR, com rendimento de 78% para o Al e 69% para o Cr.

A amostra que apresentou maior rendimento de Al foi a liga E (Fe28Al6Cr1Ti), com 91% e 139% para o Ti, em detrimento do Cr com rendimento de 34%, através da análise XFR. Os resultados obtidos através do EDS de uma amostra resultaram em rendimento de 89% para Al, 46% para o Cr e 110% para o Ti.

Destaca-se que possíveis variações de rendimento em relação ao trabalho de Borges et. al (2014) pode ser originada da composição da matéria prima, uma vez que foram utilizados resíduos de alumínio, como latas, que contém uma cama superficial de esmalte rica em Al_2O_3.

Tabela 17 - Composição química obtida por XRF para escada composta pela liga Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti.

Liga	**Fe28Al**		**Fe28Al6Cr**		**Fe28Al6Cr1Ti**	
Elemento	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**
Fe	84,51 ± 0,25	73,51	78,16 ± 0,25	66,12	71,85 ± 0,24	57,45
Al	13,62 ± 0,26	24,52	13,34 ± 0,26	23,36	16,53 ± 0,26	27,35
Cr	0,176 ± 0,010	0,16	4,53 ± 0,05	4,12	2,39 ± 0,04	2,05
Ti	---	---	---	---	1,49 ± 0,05	1,39
Si	0,59 ± 0,03	1,02	0,43 ± 0,03	0,37	7,03 ± 0,08	11,18
Mn	0,45 ± 0,02	0,4	3,33 ± 0,06	5,6	0,54 ± 0,03	0,44
W	0,12 ± 0,01		0,052 ± 0,002	0,26	---	---
Mo	0,086 ± 0,003	0,04	0,050 ± 0,009	0,04	0,040 ± 0,002	0,02
Cu	0,178 ± 0,012	0,14	0,029 ± 0,006	0,02	0,028 ± 0,006	0,02
V	0,035 ± 0,007	0,03	0,021 ± 0,003	0,03	0,019 ± 0,008	0,02
Ni	0,049 ± 0,010	0,04	0,025 ± 0,004	0,02	0,041 ± 0,008	0,03
P	0,082 ± 0,005	0,09	0,039 ± 0,007	0,06	0,023 ± 0,004	0,03
Zr	0,0173 ± 0,001	0,01	0,0029 ± 0,0008	0,02	0,005 ± 0,001	0
S	0,001 ± 0,007	0			0,012 ± 0,004	0,02

Como os resultados da quantidade de carbono e enxofre são imprecisos por análise EDS e XRF, foi necessário realizar a quantificação destes elementos por combustão (LECO). Os resultados destas análises são apresentados na tabela 18. A quantidade de enxofre na liga está de acordo com o previsto, pois origina-se da carga colocada no forno; no entanto, a quantidade de carbono é 200,8%, 341,8% e 180,7% a mais do previsto, para as ligas C, D e E. Acredita-se que este carbono seja contaminante de seu processo de fabricação. A presença de carbono pode levar a formação de precipitados endurecedores e influenciar nas propriedades mecânicas da liga. Ao se comparar o diagrama de fases da figura 13 com as quantidades em

massa de carbono nas ligas, percebe-se a formação de uma matriz α (CCC) e a possível formação de carbonetos κ dispersos.

Tabela 18 – Resultado da análise LECO para as ligas C, D e E.

Liga	% em massa de C	% em massa de S
C (Fe28Al)	0,2008	0,00275
D (Fe28Al6Cr)	0,3418	0,0280
E (Fe28Al6Cr1Ti)	0,1807	0,0226

Unindo os resultados das tabelas 17 e 18, estima-se que as composições em porcentagem atômica das ligas C, D e E sejam, respectivamente, Fe24,32Al0,16Cr0,81C, Fe23,11Al4,07Cr1,33C e Fe27,19Al2,04Cr1,38Ti0,67C. A liga que apresentou maior rendimento de Al foi, portanto, aquela em que foi adicionado também o Ti.

A semelhança entre estes resultados permite creditar uma estimativa bem próxima da composição real destas ligas, no entanto, a composição química da liga pode variar por regiões de acordo com sua microestrutura. Por esta razão, a seguir são estudados os microconstituintes de cada liga.

4.1.2.2 Microestruturas das ligas C, D e E fundidas

4.1.2.2.1 Liga C (Fe28Al)

A microestrutura formada no canal de vazamento das escadas também foi avaliada. A figura 37 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica do canal de vazamento da liga C (Fe28Al). A figura 37-a apresenta o registro fotográfico desta amostra em sua seção longitudinal, em que se observa a formação de macrograos na direção longitudinal do canal com cerca de 2 mm de dimensão, enquanto a figura 37- b, na direção transversal, mostra a formação de grãos menores com dimensões em torno de 1,0 mm a 1,5 mm. Com uma maior magnificação, como visualizado na figura 37- c, verifica-se a presença de precipitados nos contornos de grão e espalhados no interior do grão. Estes precipitados possuem forma irregular a alongada com tamanhos variando entre 20 e 180 µm. Também é possível visualizar a presença de poros de diâmetros variados entre 5 e 25 µm. A partir da figura 37- d, em campo escuro, foi realizada análise estereológica quantitativa, da qual foi possível estimar valores para fração linear (L_L) pelo método da malha de linhas horizontais e pelo método da malha de linhas cruzadas, a fração de pontos (P_P), e a área superficial por unidade de volume teste (S_V) referentes aos precipitados presentes na amostra. Os resultados desta análise são apresentados nas tabelas 19 e 20.

Figura 37 – Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) a) em seção longitudinal e b) em seção transversal; com aumento em 50 vezes; c) seção longitudinal com magnificação de 200X e d) imagem em campo escuro com aumento em 200 vezes.

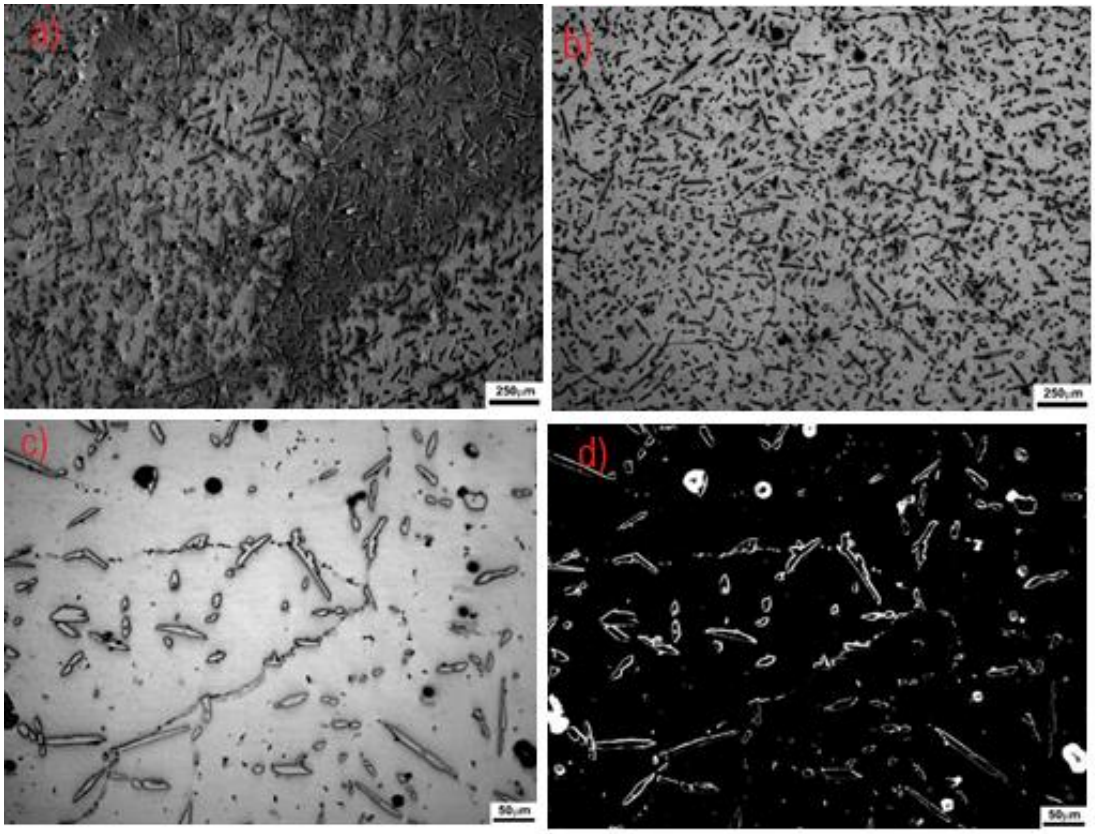


Tabela 19 - Resultado da estereologia quantitativa para canal de vazamento em seção longitudinal da liga C (Fe28Al).

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [μm^{-1}]**	**S_{VP}**
1	0,0524	0,0272	0,0603	0,0255	0,478
2	0,0649	0,0332	0,0720	0,0297	0,430
3	0,0242	0,0137	0,0244	0,0169	0,838
Média	0,0524	0,0272	0,0603	0,0255	0,478

Tabela 20 - Resultado da estereologia quantitativa para canal de vazamento em seção transversal da liga C (Fe30Al).

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [μm^{-1}]**	**S_{VP}**
1	0,0390	0,0174	0,0669	0,0279	0,449
2	0,0373	0,0115	0,0392	0,0197	0,503
3	0,0454	0,0199	0,0423	0,0157	0,370
Média	0,039	0,0174	0,0423	0,0197	0,449

Os resultados presentes nas tabelas 19 e 20 indicam mesma ordem de grandeza para distribuição dos precipitados na matriz. O grau de anisotropia neste caso será o resultado da equação 11. Quando o valor do grau de anisotropia é próximo de 1 pode-se dizer que a microestrutura é isotrópica, e quanto mais próximo de zero, a estrutura é anisotrópica. Neste caso a estrutura é mais isotrópica que anisotrópica. O valor de P_P também serve de parâmetro para distribuição da segunda fase na matriz e indica que a fase precipitada ocupa cerca de 4 a 6% da área superficial da amostra.

$$W = \frac{0{,}0197}{0{,}0255} = 0{,}7725 \qquad (11)$$

A análise por EDS de uma região em seção longitudinal do canal de vazamento da liga C possibilita estimar a quantidade de cada elemento na liga na matriz e nas regiões de precitados, conforme ilustra a figura 38. A composição química obtida por EDS nas regiões de matriz e precipitado, expostas nas tabelas 21 e 22, permitem verificar a diminuição da quantidade de alumínio no precipitado e, possivelmente a formação de carboneto.

Figura 38 – Região observável para análise por EDS, canal de vazamento da liga C em seção longitudinal.

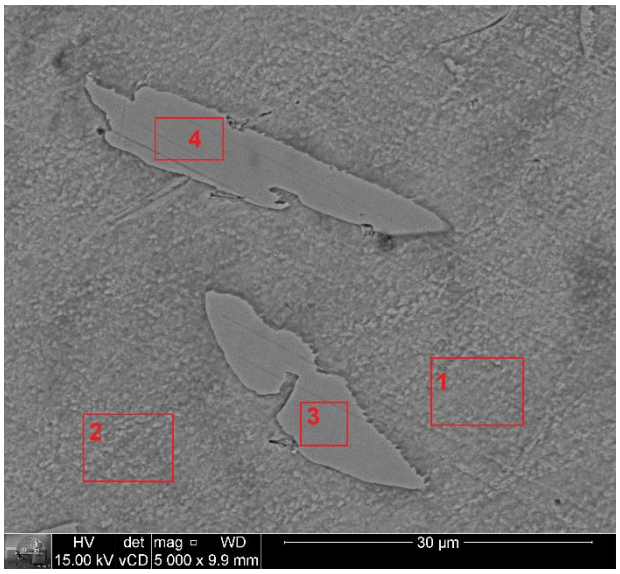


Tabela 21 - Composição química da matriz do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) obtida por EDS.

Elemento	Fe			Al			Si			Mn		
	%wt	% at	Erro (%)	%wt.	% at	Erro (%)	% wt	% at	Erro (%)	% wt	% at	Erro (%)
Região 1	66,43	52,82	3,43	28,77	45,31	7,32	0,67	1,01	63,28	1,12	0,87	62,13
Região 2	81,76	68,86	3,57	17,17	29,94	7,78	0,35	0,58	62,98	0,72	0,62	61,22
Média	74,10	60,84	3,5	22,97	37,62	7,55	0,51	0,795	63,13	0,92	0,74	61,68

Tabela 22 - Composição química dos precipitados do canal de vazamento da liga C (Fe28Al) obtida por EDS.

Elemento	Fe			Al			Si			Mn		
	%wt	% at	Erro (%)	%wt.	% at	Erro (%)	% wt	% at	Erro (%)	% wt	% at	Erro (%)
Região 3	82,94	70,79	3,57	15,90	28,09	7,93	0,14	0,24	66,37	1,01	0,88	59,74
Região 4	82,08	68,48	3,60	15,77	27,23	7,85	0,13	0,22	2,79	0,88	0,75	60,32
Média	82,08	69,64	3,585	15,84	27,66	7,89	0,135	0,23	34,58	0,945	0,82	60,03

A observação metalográfica das demais partes da peça permite analisar a correspondência entre o mecanismo de troca de calor e a microestrutura formada ao longo dos degraus. Na figura 39 e na figura 40 são apresentadas imagens metalográficas dos quatro degraus da escada composta pela liga C (Fe28Al), em seção longitudinal e transversal, respectivamente. Embora o ataque químico não tenha conseguido revelar com nitidez os contornos de grão, é possível verificar aumento do tamanho de grão do primeiro para o quarto degrau. Este efeito deve-se à diferença na velocidade de transferência de calor para cada degrau do molde. O primeiro degrau, mais fino, possui razão área superficial/volume menor do que o quarto degrau, portanto resfria-se mais rapidamente. Se a taxa de resfriamento for elevada, pode-se obter estruturas mais refinadas, tais como os grãos de menor tamanho encontrados na figura 39-a. Ao se observar a seção transversal dos degraus 1 e 2 desta peça (figuras 40-a. e 40-b.), verifica-se a formação de grãos colunares, indicando maior super-resfriamento neste sentido do molde.

Além das características já citadas, as figuras 39 e 40 indicam a formação de defeitos como porosidades e trincas de solidificação em todas os degraus da escada. No entanto, como se verifica na figura 40.c, o terceiro degrau é o que apresentou maior quantidade de defeitos.

Figura 39 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga C: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4, magnificação de 50X.

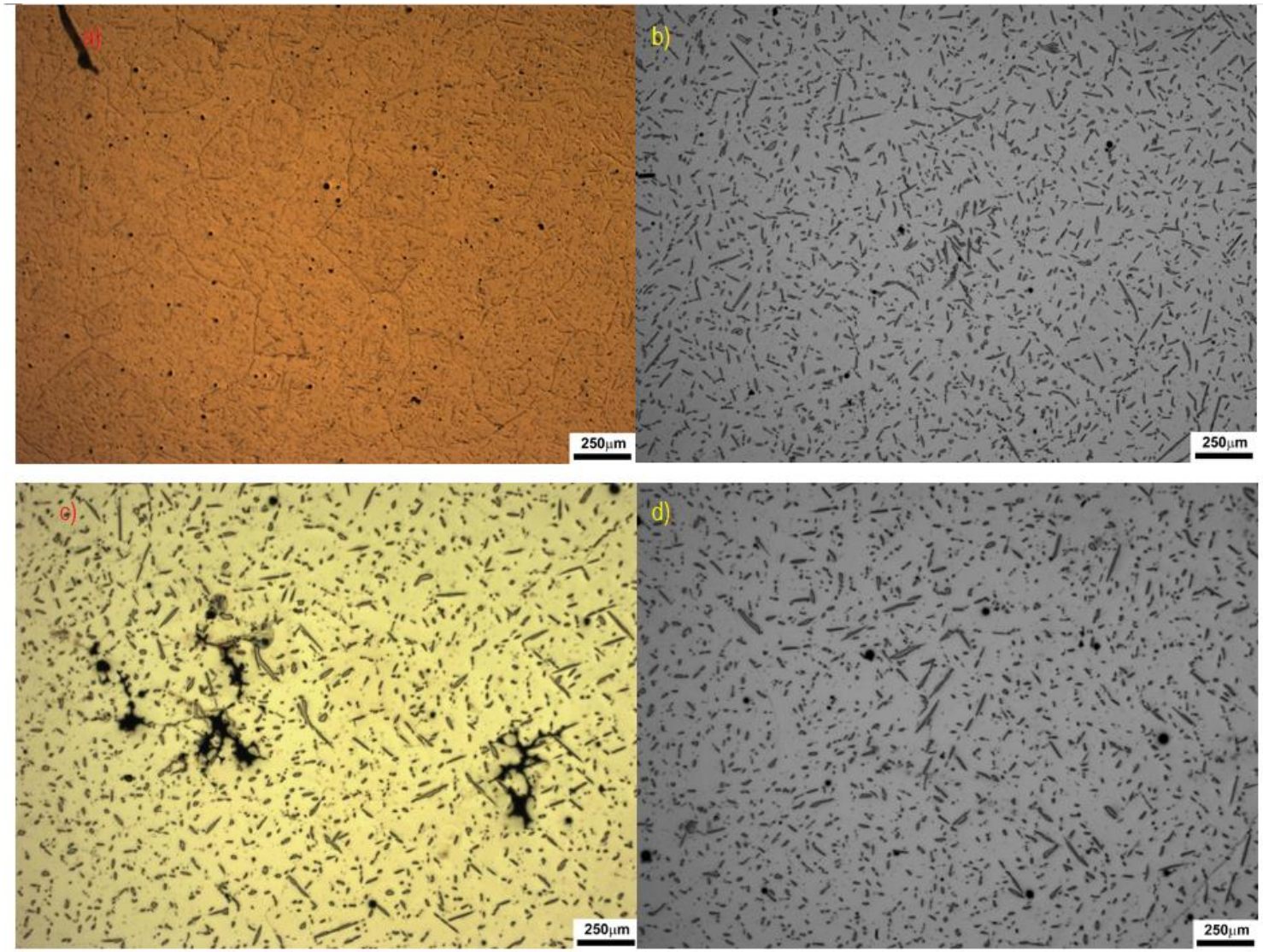
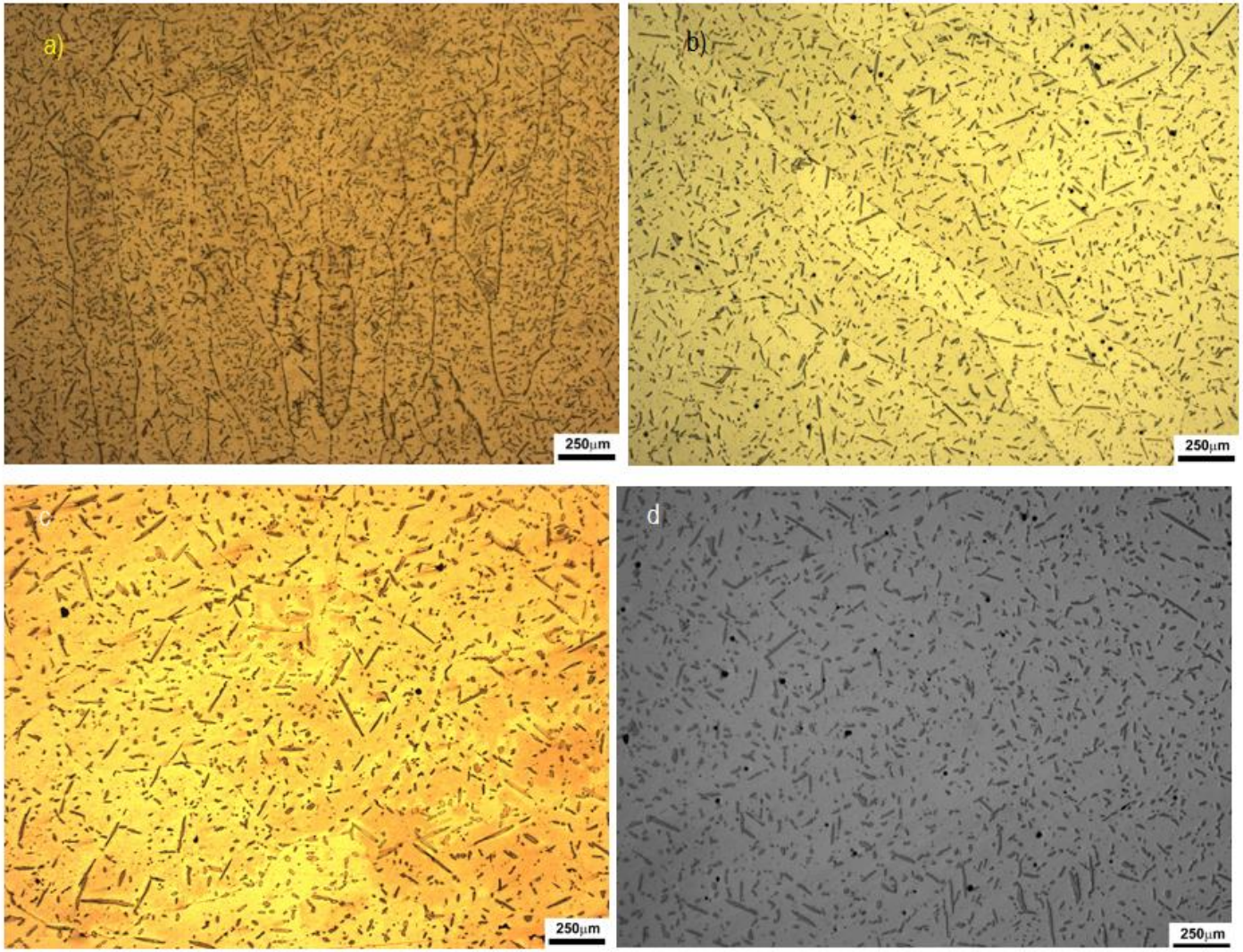
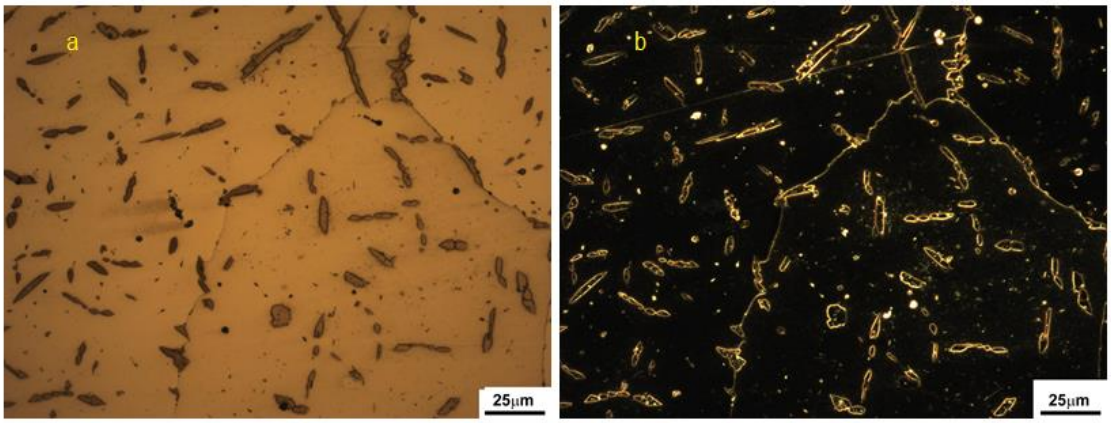


Figura 40 – Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga C: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4, magnificação 50X.



As imagens metalográficas da liga C (Fe28Al) indicaram a presença de precipitados em forma de agulhas nos contornos e no interior dos grãos, além de porosidades, conforme pode ser visualizado na figura 41- a., em campo claro, e figura 41-b., em campo escuro.

Figura 41 – Imagem obtida por MO do primeiro degrau da escada de composição Fe28Al em seção transversal: a) em campo claro e b) em campo escuro com magnificação de 500 X.



A partir das imagens microscópicas em campo escuro foi possível realizar medidas esterológicas para amostras em seção transversal (tabela 23) e seção longitudinal (tabela 24). A partir destes resultados foi possível mensurar o coeficiente de anisotropia dos precipitados, conforme expressa-se nas equações 12 e 13. Estes resultados indicam que a área superficial ocupada por precipitados na seção transversal da amostra é menor do que na seção longitudinal, com uma diferença de cerca de 50%, o que está de acordo com o formato de grãos mais alongados na direção transversal, como pode ser verificado através do comparativo entre a figuras 39 e 40.

Tabela 23 - Resultado da estereologia quantitativa para o primeiro degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção transversal.

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [μm^{-1}]**	**S_{VP}**
1	$2{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}54 \cdot 10^{-2}$	$2{,}78 \cdot 10^{-2}$	1,10
2	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$	$5{,}85 \cdot 10^{-3}$	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	1,01
3	$9{,}38 \cdot 10^{-3}$	$4{,}18 \cdot 10^{-3}$	$2{,}30 \cdot 10^{-2}$	$2{,}56 \cdot 10^{-2}$	1,06
Média	$1{,}62 \cdot 10^{-2}$	$6{,}74 \cdot 10^{-3}$	$2{,}48 \cdot 10^{-2}$	$2{,}65 \cdot 10^{-2}$	1,06

Tabela 24 - Resultado da estereologia quantitativa para o primeiro degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção longitudinal.

Medida	L_L (malha horizontal) [m/m]	L_L (malha cruzada) [m/m]	P_P	S_V [μm^{-1}]	S_{VP} [μm^{-2}]
1	$3{,}93 \cdot 10^{-2}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$4{,}78 \cdot 10^{-2}$	$4{,}24 \cdot 10^{-2}$	$8{,}88 \cdot 10^{-1}$
2	$2{,}85 \cdot 10^{-2}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$3{,}62 \cdot 10^{-2}$	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$	$6{,}01 \cdot 10^{-1}$
3	$4{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}30 \cdot 10^{-2}$	$4{,}05 \cdot 10^{-2}$	$5{,}61 \cdot 10^{-2}$	1,39
Média	$3{,}66 \cdot 10^{-2}$	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$	$4{,}15 \cdot 10^{-2}$	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	$9{,}60 \cdot 10^{-1}$

$$W1 = \frac{S_{v,trans}}{S_{v,long}} = \frac{0{,}0265}{0{,}0401} = 0{,}661 \quad (12)$$

$$W2 = \frac{P_{l,trans}}{P_{l,long}} = \frac{0{,}0248}{0{,}0415} = 0{,}598 \quad (13)$$

O mesmo tipo de análise foi realizada para o quarto degrau da escada de Fe28Al. Comparando a figura 39- a e a figura 39 - d, ou a figura 40- a e a figura 40-d, observa-se a formação de precipitados maiores no quarto degrau, indicando menor taxa de resfriamento do metal fundido no molde nesta região. A análise estereológica das seções longitudinais (figura 41) e transversais (figura 42) são apresentadas, respectivamente, nas tabelas 25 e 26. Através destes valores é possível calcular o coeficiente de anisotropia, indicado pelas equações 14 e 15, o qual resultou em valores próximos da unidade, isto é, baixa anisotropia. Ao se comparar o resultado do quarto degrau com o do primeiro degrau, conclui-se que quanto mais baixa a taxa de resfriamento do degrau, menor a anisotropia e espera-se que mais homogênea é a amostra com relação às suas propriedades mecânicas.

Figura 42 - Imagem obtida por MO do quarto degrau da escada de composição Fe28Al em seção transversal: a) em campo claro e b) em campo escuro com magnificação de 500 X.

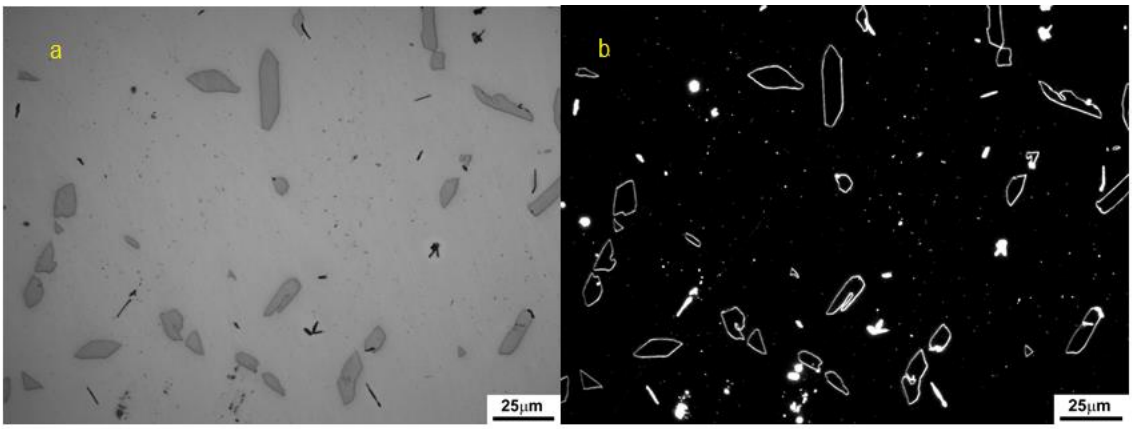


Tabela 25 - Resultado da estereologia quantitativa para o quarto degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção transversal.

Medida	L_L (malha horizontal) [m/m]	L_L (malha cruzada) [m/m]	P_P	S_V [µm^{-1}]	S_{VP} [µm^{-2}]
1	$3{,}09\cdot10^{-2}$	$1{,}39\cdot10^{-2}$	$3{,}15\cdot10^{-2}$	$1{,}42\cdot10^{-2}$	$4{,}51\cdot10^{-1}$
2	$1{,}78\cdot10^{-2}$	$7{,}06\cdot10^{-3}$	$2{,}04\cdot10^{-2}$	$5{,}30\cdot10^{-3}$	$2{,}60\cdot10^{-1}$
3	$2{,}55\cdot10^{-3}$	$1{,}09\cdot10^{-2}$	$2{,}59\cdot10^{-2}$	$1{,}56\cdot10^{-2}$	$6{,}03\cdot10^{-1}$
Média	$1{,}71\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-3}$	$2{,}59\cdot10^{-2}$	$1{,}01\cdot10^{-2}$	$4{,}38\cdot10^{-1}$

Tabela 26 - Resultado da estereologia quantitativa para o quarto degrau da escada de liga C (Fe30A) em seção longitudinal.

Medida	L_L (malha horizontal) [m/m]	L_L (malha cruzada) [m/m]	P_P	S_V [µm^{-1}]	S_{VP} [µm^{-2}]
1	$2{,}62\cdot10^{-2}$	$1{,}55\cdot10^{-2}$	$2{,}17\cdot10^{-2}$	$6{,}32\cdot10^{-3}$	$2{,}92\cdot10^{-1}$
2	$3{,}00\cdot10^{-2}$	$1{,}75\cdot10^{-2}$	$3{,}67\cdot10^{-2}$	$1{,}21\cdot10^{-2}$	$3{,}31\cdot10^{-1}$
3	$2{,}82\cdot10^{-2}$	$1{,}76\cdot10^{-2}$	$2{,}83\cdot10^{-2}$	$1{,}43\cdot10^{-2}$	$5{,}04\cdot10^{-1}$
Média	$2{,}84\cdot10^{-2}$	$1{,}69\cdot10^{-2}$	$2{,}89\cdot10^{-2}$	$1{,}09\cdot10^{-2}$	$3{,}76\cdot10^{-1}$

$$W1 = \frac{S_{v,trans}}{S_{v,long}} = \frac{0{,}010}{0{,}0109} = 0{,}927 \quad (14)$$

$$W2 = \frac{P_{l,trans}}{P_{l,long}} = \frac{0{,}0259}{0{,}0289} = 0{,}896 \quad (15)$$

É possível observar de maneira mais detalhada a morfologia dos precipitados presentes através da observação de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Na figura 43-a, primeiro degrau em seção transversal da escada de Fe28Al, observa-se que os precipitados possuem formato irregular de tamanho variando entre 5 e 30 µm na maior dimensão.

A análise da composição química destes precipitados e da matriz é descrita na figura 43-b e seus resultados na tabela 27. Segundo os dados apresentados, os precipitados formados são ricos em ferro, alumínio e carbono em proporção que se estima ser o precipitado Fe_3AlC, conforme reportado por Bradley e Taylor[10], Morral, e Löberg[11], Löhberg e Schmidt[12], Vogel e Mäder[13] entre outros autores na década de 1930 (apud TAYLOR; JONES, 1958, p. 17). A matriz, por sua vez apresentou, em média, 30% at. de alumínio, indicando formação da fase ordenada DO_3.

[10] BRADLEY A. J. and TAYLOR A. Proc. Roy. Sot. A166, 353 (1938)
[11] MORRAL F. R. J. Iron Steel Inst. 130,419 (1934)
[12] LÖHBERG K. and SCHMIDT W. Arch. Eisenhüttenw. 12, 607 (1938).
[13] VOGEL R. and Mäder H. Arch. Eisenhüttenw. 9,333(1935-6).

Figura 43 - Imagens MEV do primeiro degrau em seção transversal da escada de Fe28Al em seção transversal: a) por elétrons secundários; b) por elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS do primeiro degrau da escada de Fe28Al.

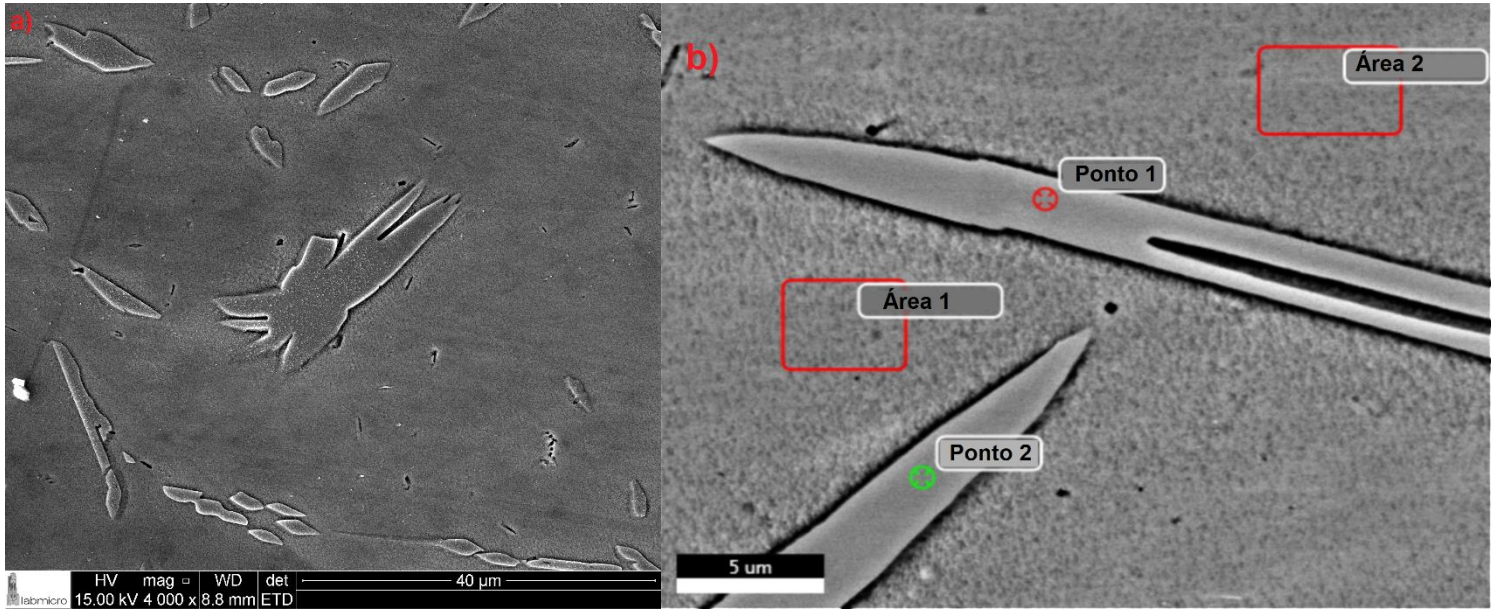


Tabela 27 – Composição química obtida por EDS de regiões da amostra metalográfica da figura 43, os "spots" indicam os precipitados e as áreas indicam a matriz.

Elemento **Região**	**Fe** **% at.**	**Al** **%at.**	**C*** **%at.**	**Mn** **%at.**	**Si** **%at.**
Ponto 1	63,01	24,15	12,10	0,75	---
Ponto 2	64,17	24,55	11,28	---	---
Área 1	70,74	28,73	---	---	0,53
Área 2	58,11	40,80	---	---	1,09

Resultados semelhantes foram obtidos na caracterização morfológica dos precipitados presentes no quarto degrau da escada de Fe28Al, assim como na análise de sua composição química por EDS. Na figura 44 são indicados os pontos de análise EDS desta amostra, cujos resultados são indicados na tabela 28. Destas informações verifica-se que os precipitados observados têm composição próxima de Fe_3AlC e a matriz encontra-se em fase $D0_3$.

Figura 44 - Imagens obtidas por MEV em elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS do quarto degrau da escada de Fe28Al em seção transversal.

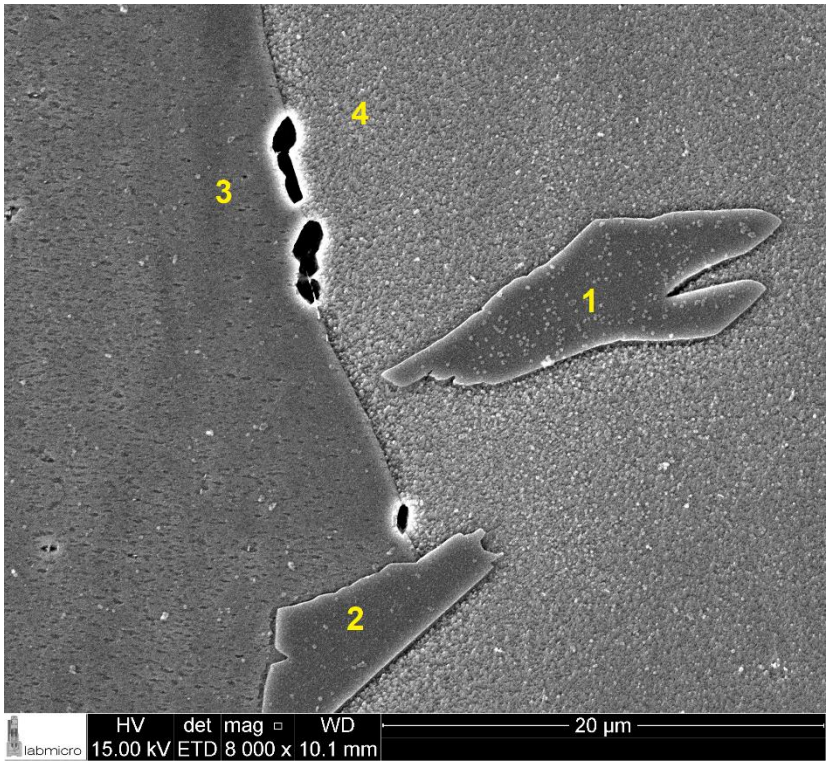


Tabela 28- Composição química obtida por EDS de regiões da amostra metalográfica da figura 44.

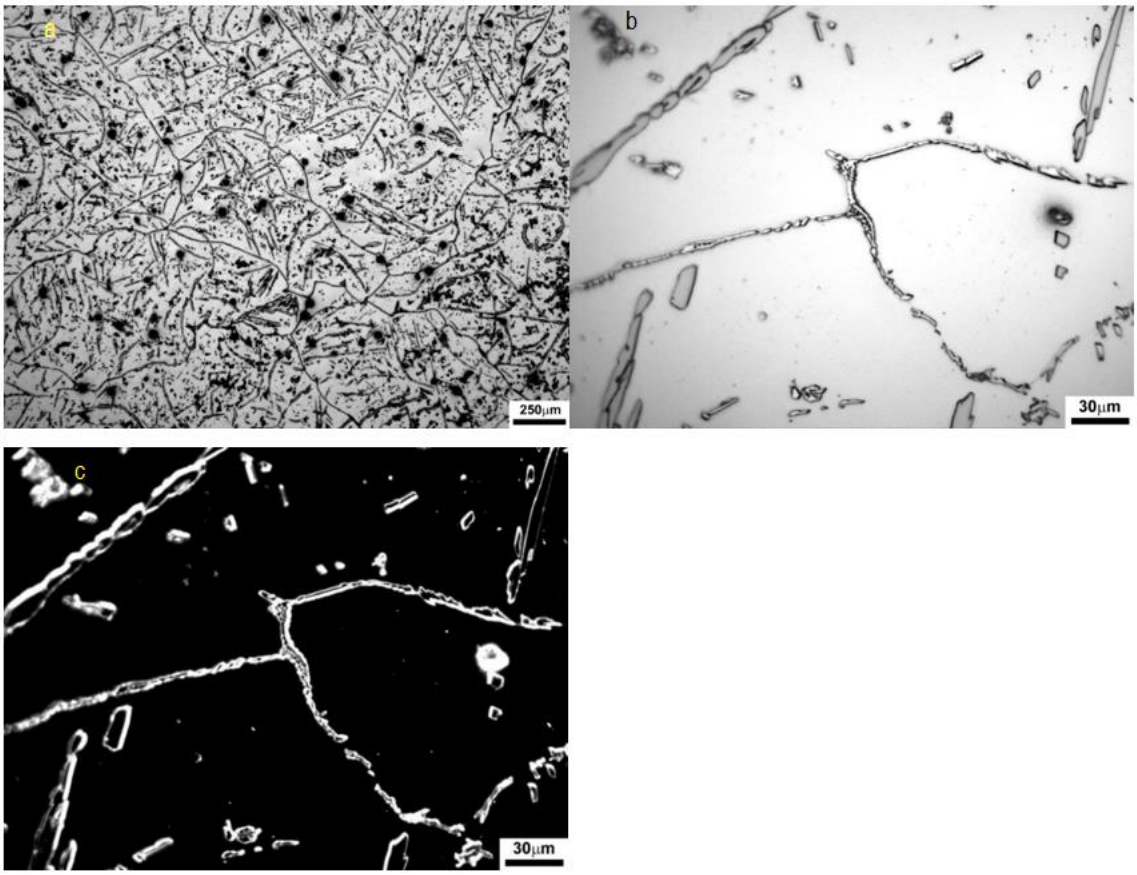
Ponto	Al (% at.)	Fe (% at.)	C (% at.)	Mn (% at.)	Si (% at.)
1	22.45	59.20	17.61	0,98	---
2	28.42	45.29	24.76	1.17	0.36
3	26.39	63.97	8.62	0.73	0.29
4	25,21	66,51	7,18	0,61	0.50

4.1.2.2.2 Liga D (Fe28Al6Cr)

A figura 45 -a ilustra a microestrutura formada no canal de vazamento da liga D (Fe28Al6Cr), em seção transversal, da qual se observa a formação de grãos irregulares com precipitados no interior dos grãos, além de poros com dimensões maiores do que as da liga Fe28Al (liga C). Não foram observadas modificações morfológicas para a seção longitudinal do canal de vazamento. O tamanho de grão ASTM não pode ser estimado por se tratar de um macrograão com dimensões próximas a 1 mm.

A partir das imagens apresentadas nas figuras 45-b e 45- c, observa-se a presença de precipitados também nos contornos de grão, estes com coloração distinta daqueles que estão no meio do grão, sugerindo alteração na composição química.

Figura 45 – Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga D (Fe28Al6Cr): a) seção transversal, imagem em campo claro com aumento de 50 vezes; b) seção longitudinal, imagem em campo claro com aumento em 500 vezes; d) seção longitudinal, imagem em campo escuro com aumento em 500 vezes.



Através da observação das imagens obtidas por MEV (figura 45), é possível verificar a formação de microconstituintes eutéticos em espaços interdendríticos. A partir dos resultados da tabela 29 da análise por EDS dos precipitados e da matriz apresentados na figura 46, verificou-se que tanto o precipitado mais claro, presente nos contornos de grão, como o

precipitado mais escuro e menos refinado presente de forma dispersa na matriz, são ricos em Carbono e Cromo, sendo provavelmente caracterizado como M_7C_3. A composição da matriz no eutético com 18% at. de Al e 2,5% at. de Cr, em média, se aproxima à composição apresentada nas tabelas 16 e 17, e possui estrutura cúbica de corpo centrado (α). Dessa forma, a reação eutética corresponde, provavelmente a: Líquido → α + M_7C_3, o que é consistente com o diagrama de fases Fe-Al (KUBASCHEWSKI, 1982; BORGES; ESPINOSA; SCHÖN, 2014).

Figura 46 - Imagens obtidas por MEV em elétrons retroespalhados do canal de vazamento (direção transversal) da liga D (Fe30A6Cr).

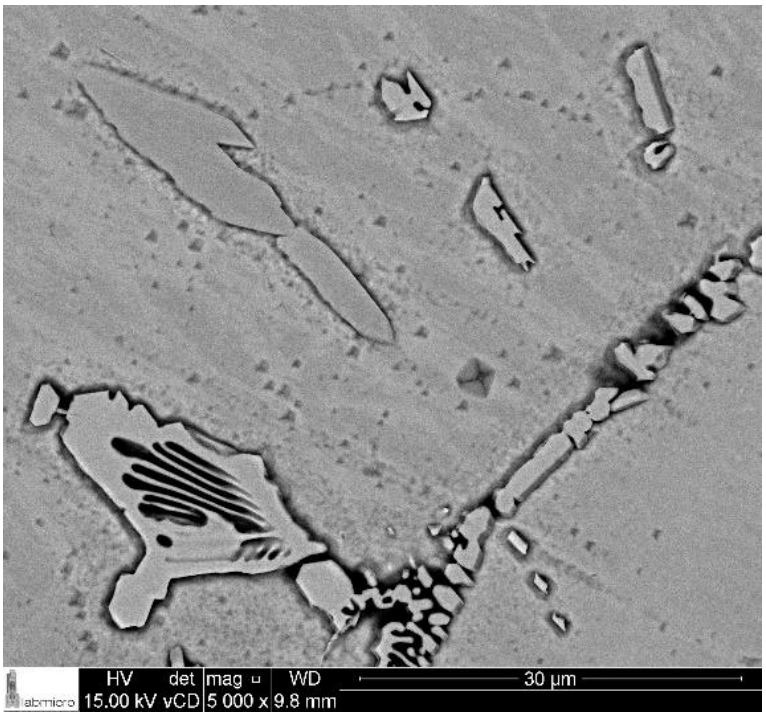


Figura 47 – Microestrutura e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do canal de vazamento em seção transversal.

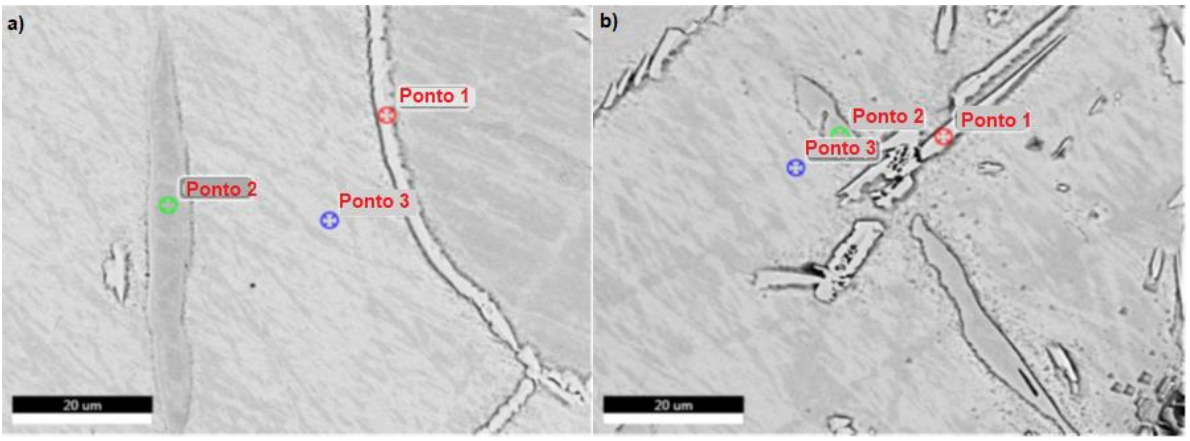


Tabela 29 – Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 48 a e 48 b.

Região/ Composição (at. %)	Figura a			Figura b		
	Ponto 1	**Ponto 2**	**Ponto 3**	**Ponto 1**	**Ponto 2**	**Ponto 3**
Al	14,88	15,78	17,70	0,31	13,95	18,90
Fe	23,63	27,51	41,23	15,62	26,65	29,74
Cr	7,71	5,51	2,00	28,22	5,20	3,10
C	53,26	49,47	38,18	51,55	52,98	48,61
Mn	0,52	1,74	4,96	0,78	0,59	0,46
Si	...	...	0,33	353	---	---

As figuras 48 e 49 apresentam micrografias óticas de cada um dos quatro degraus da escada composta pela liga D (Fe23,4Al4,12Cr0,34C), em seção longitudinal e transversal, respectivamente. Verifica-se que tanto na direção longitudinal quanto na transversal há tamanhos de grãos menores no primeiro degrau e, conforme cresce a razão volume/área superficial entre os degraus, há aumento do tamanho de grão, embora não se possa mensurar no padrão da ASM estes tamanhos por serem macrograos. Na figura 49-a, o primeiro degrau da escada em seção transversal possui grãos alongados e macroscópicos com dimensões maiores que 1 mm, enquanto na seção longitudinal, figura 48-a, os grãos apresentam-se mais refinados com dimensões variadas entre 0,2 a 0,6 mm, indicando formação de grão colunares e orientados no sentido de maior taxa de troca térmica. Em um comparativo da figura 48-a e a figura 49-a. com as figuras 48-d e 49- d é possível observar que a transferência de calor mais lenta durante a solidificação do metal no quarto degrau favoreceu a formação de grãos ainda maiores e com tendência à solidificação direcional para a maior dimensão no eixo transversal.

As figuras 48 e 49 também revelam que a liga Fe28Al6Cr apresenta precipitados semelhantes àqueles contidos na liga anteriormente analisada, possivelmente carbonetos de alumínio e ferro (Fe_3AlCx). Também é possível identificar a presença de precipitados nos contornos de grão, de maneira semelhante à microestrutura do canal de vazamento. Além

disso, ainda são observadas trincas, porosidades e rechupes, como bem pode ser visualizado na seção transversal da peça (figura 49- c). No entanto, estas trincas são menos evidentes e menos distribuídas do que aquelas encontradas na escada composta pela liga C (figura 39).

Figura 48 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4.

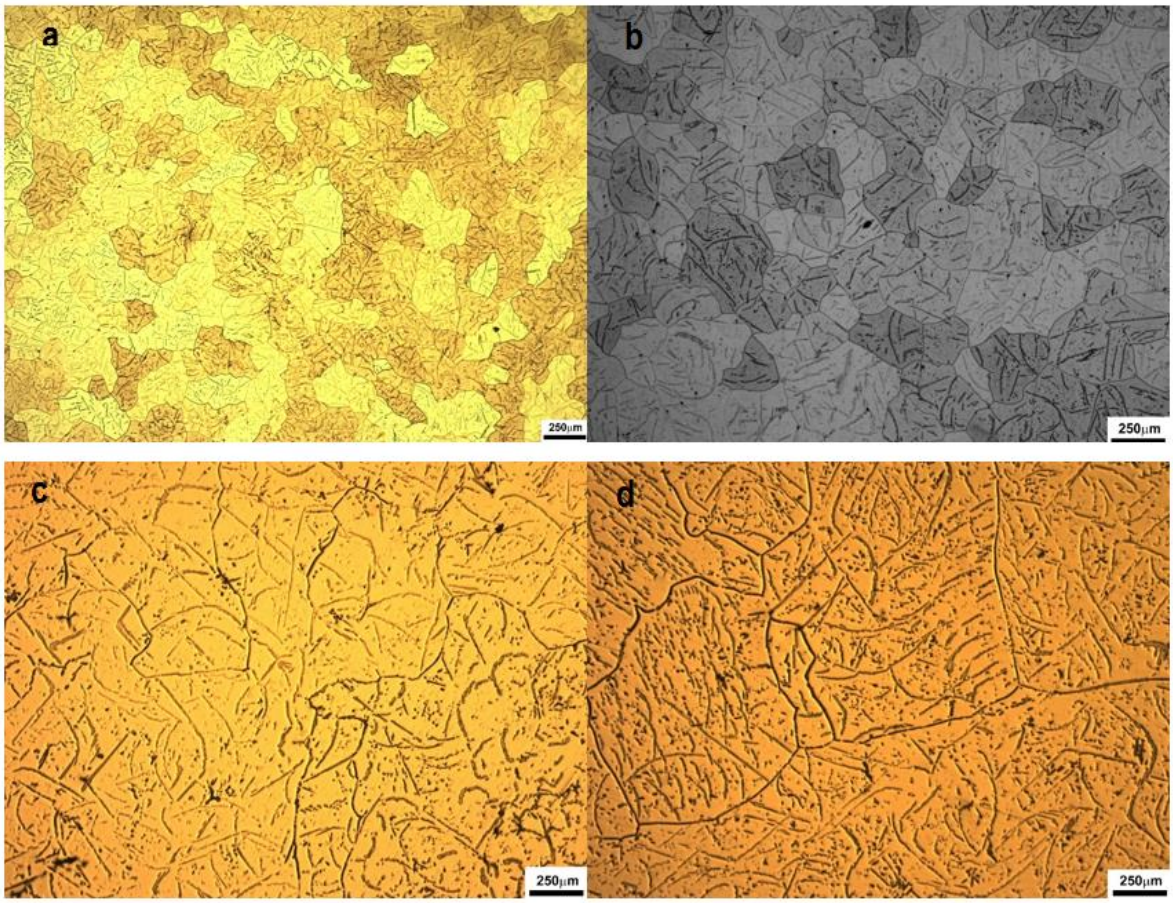
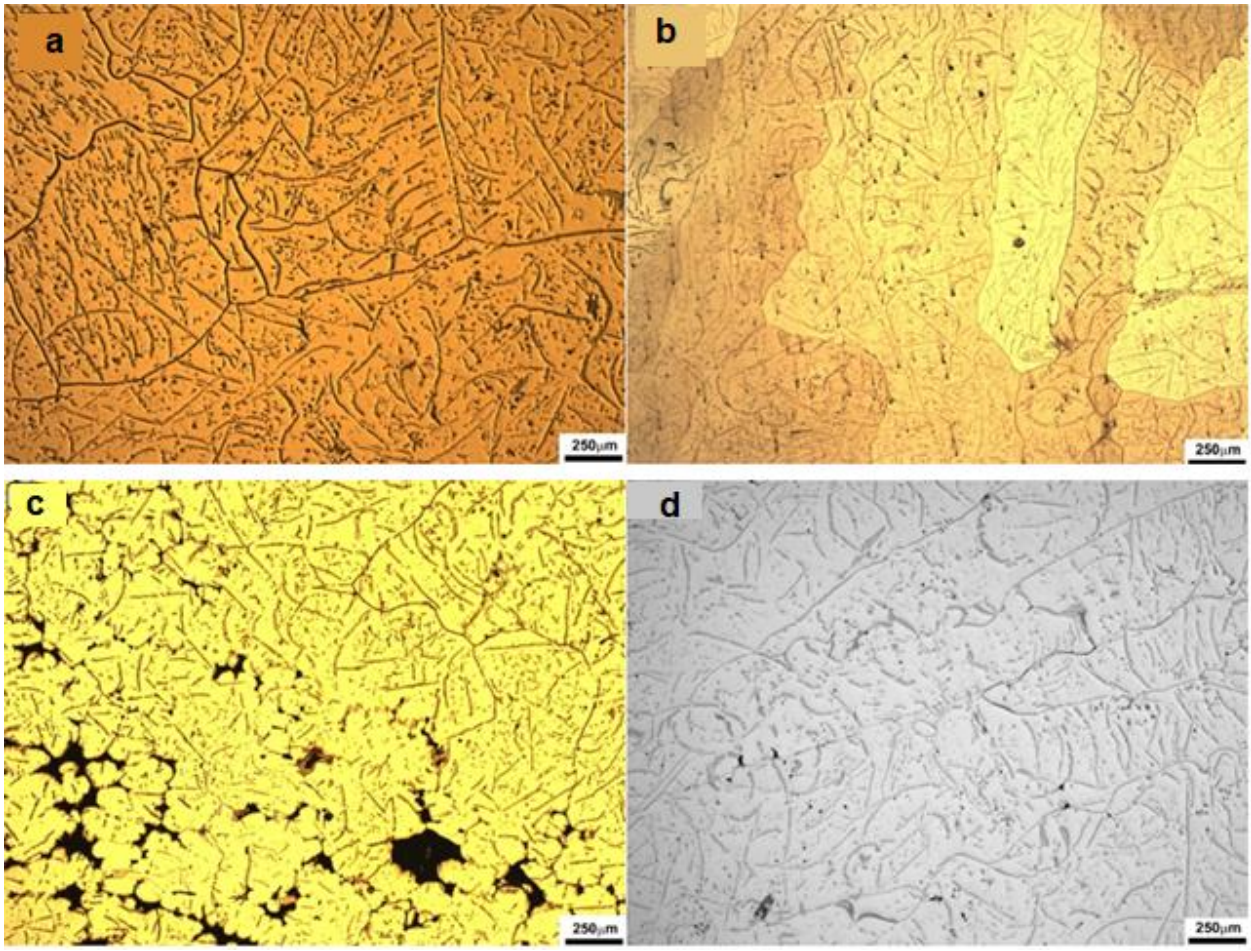


Figura 49 - Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 3 e d) degrau 4.



A figura 50 é uma imagem obtida por MEV com magnificação de 2400 vezes e possibilita visualizar precipitados de forma alongada e tamanhos variados (em geral entre 3 e 20µm) distribuídos no interior do grão e precipitados nos contornos de grão (com largura próxima de 1 µm). Através da análise por EDS foi possível caracterizar os microconstituintes da liga, conforme esquematiza a figura 50 e a tabela 30. A partir destes resultados, os precipitados no contorno de grão (figura 51-a) podem ser caracterizados, possivelmente, como carbonetos de cromo primários (CrC), assim como os precipitados, a mesma composição se repete para o precipitado eutético de formato irregular atribuído ao ponto 1, na figura 51-b. Os demais precipitados presentes na figura 51-b (ponto 2 e ponto 3) são os carbonetos κ, também são ricos em carbono, alumínio, ferro e cromo.

Figura 50 – Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do primeiro degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2.400 X: a) seção longitudinal, b) seção transversal.

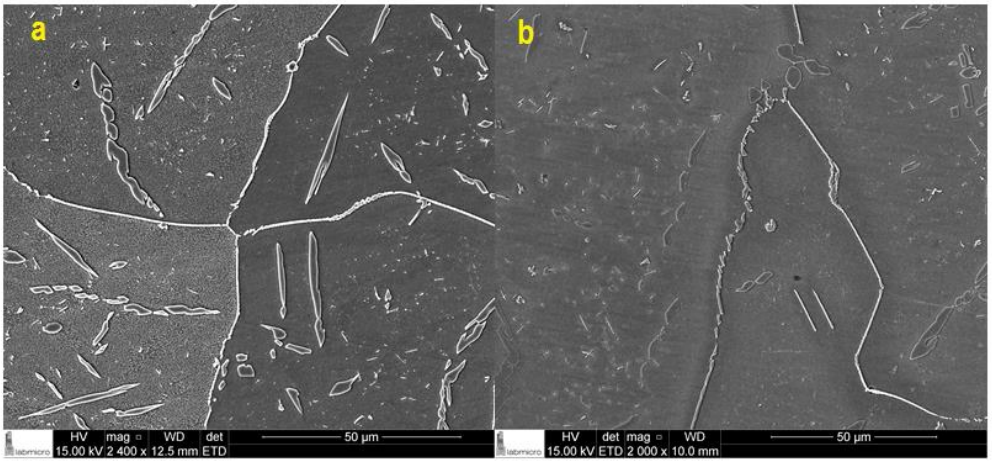


Figura 51 – Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do primeiro degrau, seção longitudinal: a) magnificação 16.000 vezes, b) 8.000 vezes.

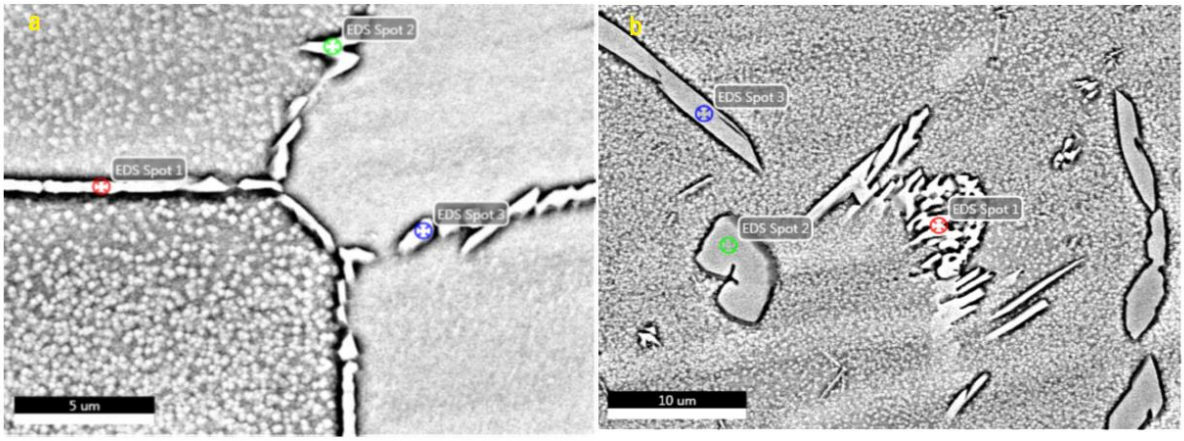


Tabela 30- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 52- a e 52- b.

Região/ Composição (at. %)	**Figura a**				**Figura b**		
Ponto	**1**	**2**	**3**	**Matriz**	**1**	**2**	**3**
Al	6,98	4,87	12,46	32,19	4,16	25,28	25,32
Fe	29,42	26,86	39,17	48,56	40,90	41,63	42,38
Cr	25,14	24,33	15,50	4,08	26,34	9,29	8,40
C	37,86	43,43	30,09	14,57	27,48	23,08	23,21
Mn	0,60	0,50	2,78	0,59	1,49	0,72	0,68

As figuras 52 a 58 apresentam os microconstituintes presentes no demais degraus da escada constituída pela liga D. A figura 52, correspondente ao segundo degrau, apresenta a mesma morfologia de precipitados daqueles encontrados no primeiro degrau (figura 50), porém menos concentrados. Observa-se através da análise EDS dos precipitados presentes na figura 53 e indicada na tabela 31, a formação de uma fase eutética com morfologia dentrítica a irregular e outra em forma de agulha, rica em Cr, C e Fe (ponto 2, figura 53- a) e os carbonetos κ (ponto 3, figura 53-b). Os precipitados nos contornos de grão ainda mantêm a espessura próxima a 1 µm, mas os precipitados no interior do grão apresentaram comprimentos maiores variando, no geral, entre 8 a 35 µm. A mesma microestrutura é observada no terceiro e quarto degrau do molde escalonado (figuras 54 e 55) . Os precipitados no meio do grão no terceiro degrau medem, em seu comprimento, entre 10 a 60 µm; os precipitados semelhantes aqueles encontrados nos contornos de grão também se apresentaram maiores, com aproximadamente 4 µm de espessura. O quarto degrau é o que apresenta maior dispersão e comprimento de precipitados, com até 80 µm de comprimento dos precipitados.

Figura 52– Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do segundo degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2400X: a) seção transversal e b) seção longitudinal.

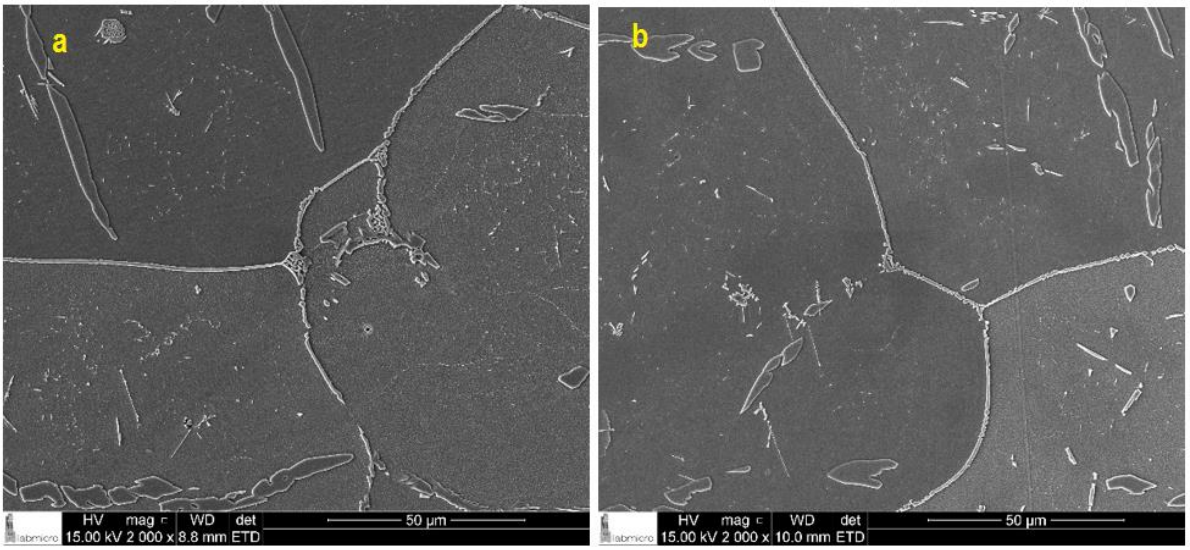


Figura 53- Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do segundo degrau, seção transversal, magnificação 8.000 vezes.

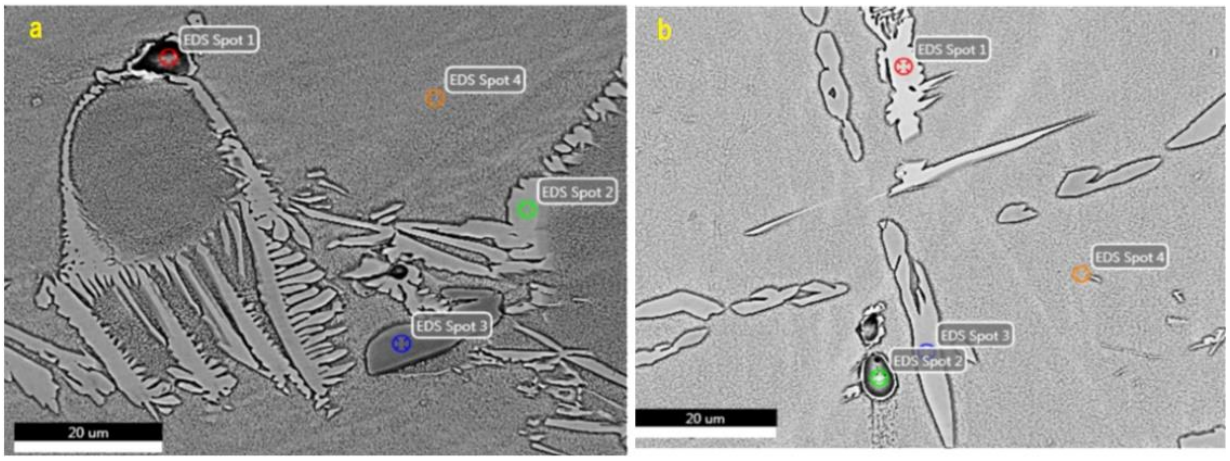


Tabela 31 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 53- a e 53- b.

Região/ Composição (at. %)	Figura a				Figura b			
	Ponto 1	**Ponto 2**	**Ponto 3**	**Ponto 4**	**Ponto 1**	**Ponto 2**	**Ponto 3**	**Ponto 4**
Al	5,33	1,18	26,42	38,55	1,43	1,79	27,79	38,65
Fe	19,14	33,72	44,06	55,16	37,89	48,95	43,90	53,28
Cr	71,70	36,14	9,70	4,96	36,90	46,64	8,71	6,49
C	---	23,38	18,78	1,33	22,66	---	18,23	---
Mn	2,75	0,93	1,04	---	1,13	2,62	0,94	1,05
Mo	1,09	---	---	---	---	---	---	---
Si	---	0,30	---	---	---	---	0,46	0,53

Em relação à composição química, observa-se que os precipitados presentes nos contornos de grão do primeiro degrau apresentam, em média, 25% de Cr (tabela 30), enquanto os mesmos precipitados nos demais degraus são mais ricos em cromo, com valores variando entre 30 e 45 % de Cr (tabela 31). Os precipitados intragranulares, por sua vez, não apresentaram variações significativas de composição química entre os degraus.

O aumento do tamanho dos precipitados e a variação da composição química nos contornos de grão estão vinculados à capacidade de difusão dos átomos no interior da liga. Como nos degraus 2, 3 e 4 a taxa de resfriamento foi menor do que no degrau 1, pela maior razão volume/ área superficial, maior foi a difusão dos átomos nestes degraus em relação aos primeiros, resultando em precipitados mais ricos e uma matriz pobre em Cr.

Figura 54– Imagem obtida por MEV com feixe de elétrons secundários de amostra do quarto degrau da escada constituída de liga D, magnificação 2400X: a) seção longitudinal e b) seção transversal.

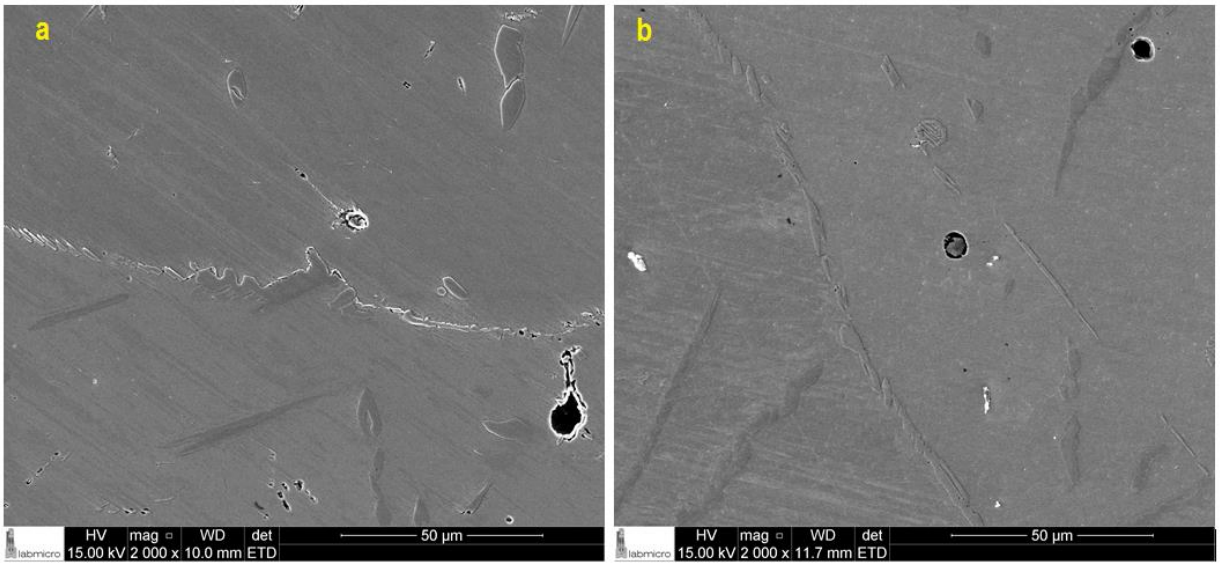


Figura 55 - Microestrutura obtida por MEV/feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS da liga D (Fe28Al6Cr) do quarto degrau, seção transversal : a) magnificação 16.000 vezes, b) 8.000 vezes.

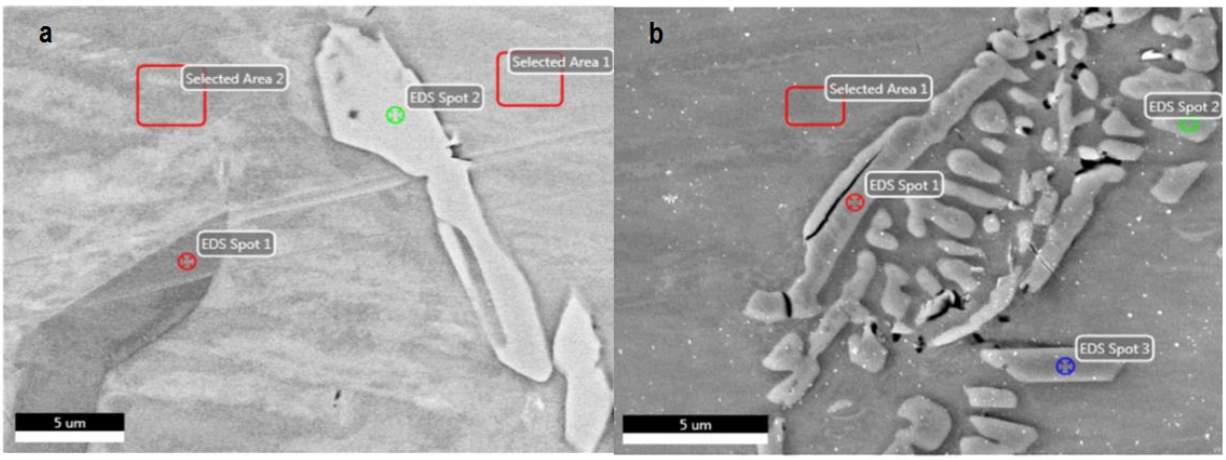


Tabela 32 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas nas figuras 55-a e 55- b.

Região/ Composição (at. %)	Figura a				Figura b			
	Ponto 1	**Ponto 2**	**Área 1**	**Área 2**	**Ponto 1**	**Ponto 2**	**Ponto 3**	**Área 1**
Al	23,64	0,95	30,48	37,60	1,05	2,79	2,33	39,27
Fe	55,37	28,40	65,94	53,74	28,65	36,62	33,86	55,68
Cr	5,97	43,47	2,77	5,58	43,56	35,77	38,06	4,51
C	14,32	25,99	---	---	23,34	23,72	24,76	---
Mn	0,7	1,19	0,63	3,21	1,40	1,10	0,99	0,54
Si	---	---	0,27	0,66	---	---	---	---

4.1.2.2.3 Liga E (Fe28Al6Cr1Ti)

A figura 56 apresenta a microestrutura formada no canal de vazamento da escada constituída pela liga E (Fe28Al6Cr1Ti). É possível observar a presença de precipitados uniformemente dispersos na matriz, tanto no sentido longitudinal (figura 56-a) quanto no sentido transversal (figura 56-b), e presença de trincas de solidificação. O procedimento metalográfico adotado não conseguiu revelar contornos de grão.

As figuras 56-c. e 56-c e. são micrografias óticas em campo claro com magnifição de 1000 vezes e revelam a morfologia dos microconstituintes desta liga. Na figura 56-c. verifica-se a formação de um precipitado de morfologia dendrítica mais alongado, no centro da imagem; e à sua direita há um precipitado com formato de forma retangular. A imagem respectiva em campo escuro, figura 56-d, indica diferença de preenchimento de cor branca no interior dos precipitados, o que serve para distingui-los. Ao se observar a microestrutura na figura 56-e, em campo claro, é possível identificar que na matriz existem também precipitados menores e bem dispersos, os quais necessitam ser observados pela técnica de MEV para sua caracterização.

A microestrutura da liga E no canal de vazamento foi caracterizada pela técnica de MEV, figura 57-a, em que se pode verificar uma variação na tonalidade da matriz entre o que se acredita serem grãos distintos. Também se observa a presença de poros e precipitados

distintos, um deles, de formato retangular, é observado com maiores detalhes na figura 57- b. Através dos resultados da tabela 33, verifica-se que este precipitado (ponto 1) é rico em carbono, titânio e nitrogênio. Já a região de matriz que envolve este precipitado é pobre em Ti, mas rica em C, Al e Fe, além de possuir Cr em sua composição.

Figura 56- Micrografias óticas da região do canal de vazamento da liga E (Fe28Al6Cr1Ti): a) seção longitudinal e b) seção transversal, imagens em campo claro com aumento de 50 vezes; c) e d) seção longitudinal, imagens em campo claro com aumento em 1000 vezes e e) e f) suas respectivas imagens em campo escuro.

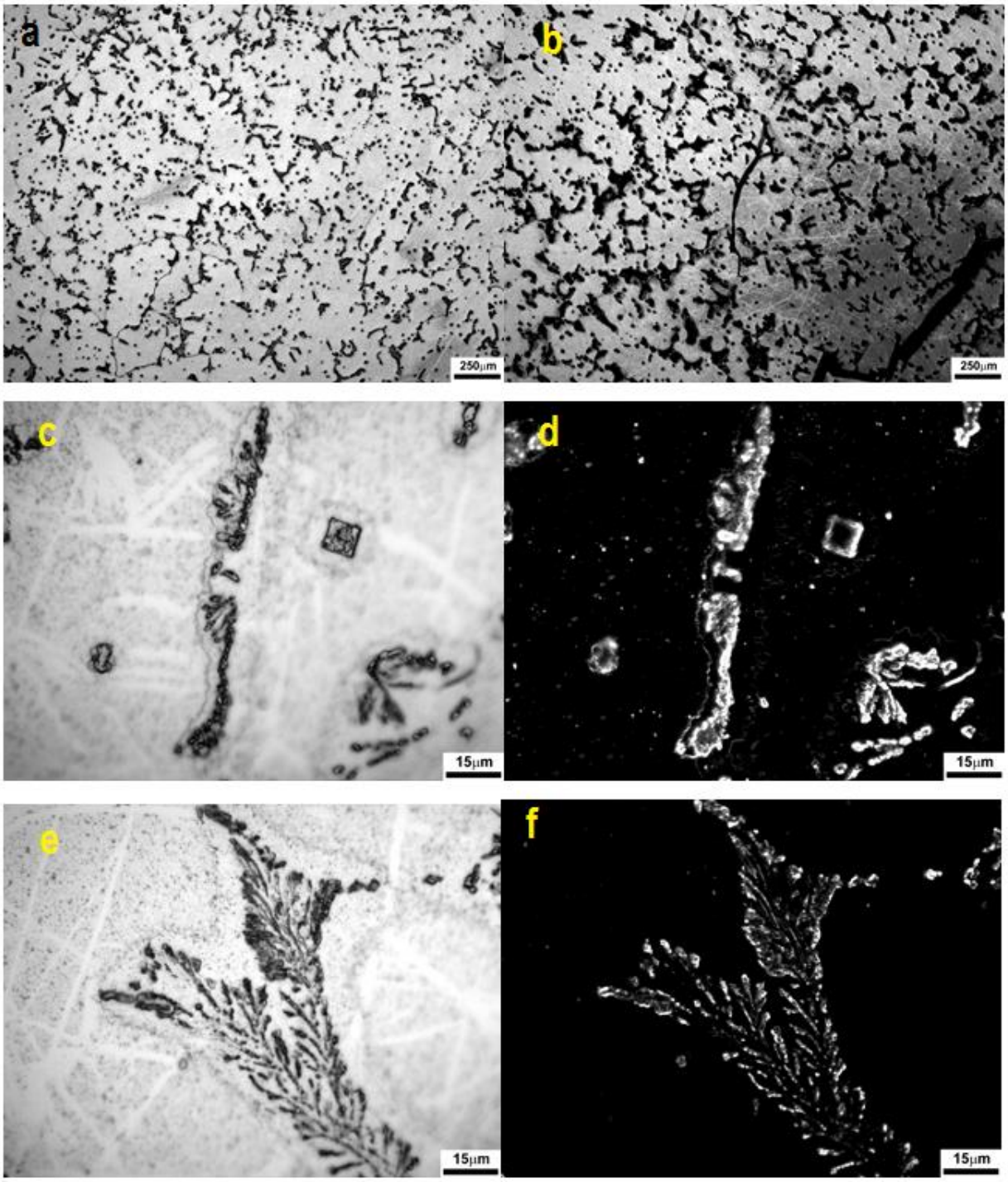


Figura 57 – Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no canal de vazamento da liga E: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 1000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 16.000 vezes.

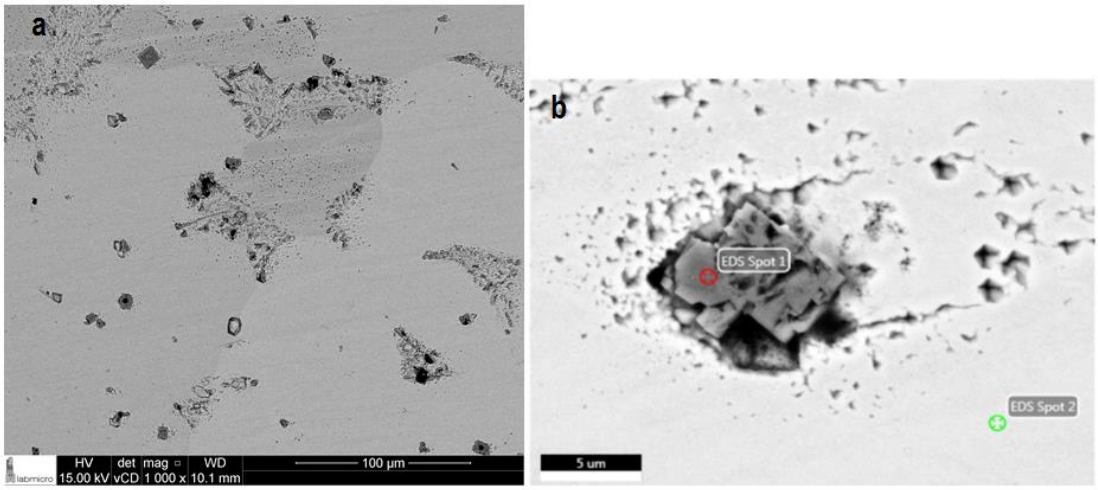


Tabela 33- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 60- b.

Região/ Composição (at. %)	Ponto (*Spot*) 1	Ponto (*Spot*) 2
Al	---	16,67
Fe	1,15	27,63
Cr	---	1,97
Ti	38,33	0,63
C	51,96	52,59
N	7,36	---
V	1,20	---
Mn	---	0,50

As figuras 58 e 59 são micrografias óticas dos quatro degraus da escada composta pela liga E (Fe28Al6Cr1Ti), em seção longitudinal e transversal respectivamente. Ao se comparar a figura 58-a com a figura 59-a. é possível identificar crescimento colunar no sentido transversal, com deposição de precipitados finos em forma de dendritas, preferencialmente nos contornos de grão. Nos demais degraus os grãos maiores do que no primeiro degrau,

seguindo o mesmo resultado encontrado para as outras ligas. Além disso, os degraus 2, 3 e 4 também apresentam morfologia mais uniforme entre o sentido longitudinal e transversal e formação de precipitados maiores e menos dispersos na matriz, novamente devido à influência da elevada razão volume/área superficial no resfriamento da liga.

Assim como ocorreu nas outras composições de ligas, as amostras de Fe28Al6Cr1Ti também apresentaram defeitos de solidificação, como poros e trincas. Observou-se, no entanto, que houve refino de grão na liga E em comparação com as ligas C e D, o que se acredita estar vinculado à adição de Ti.

Figura 58 - Micrografias óticas das seções longitudinais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 2, c) degrau 4.

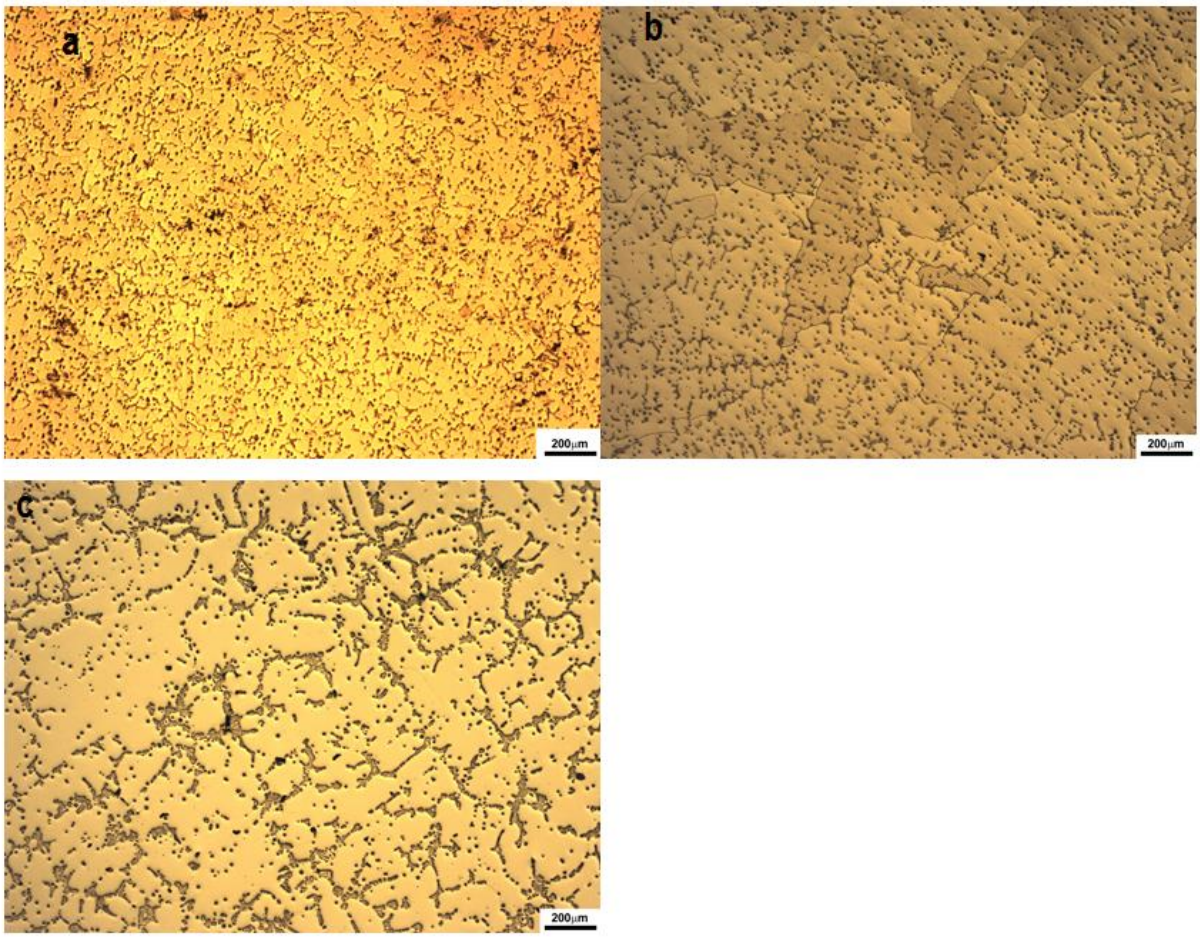
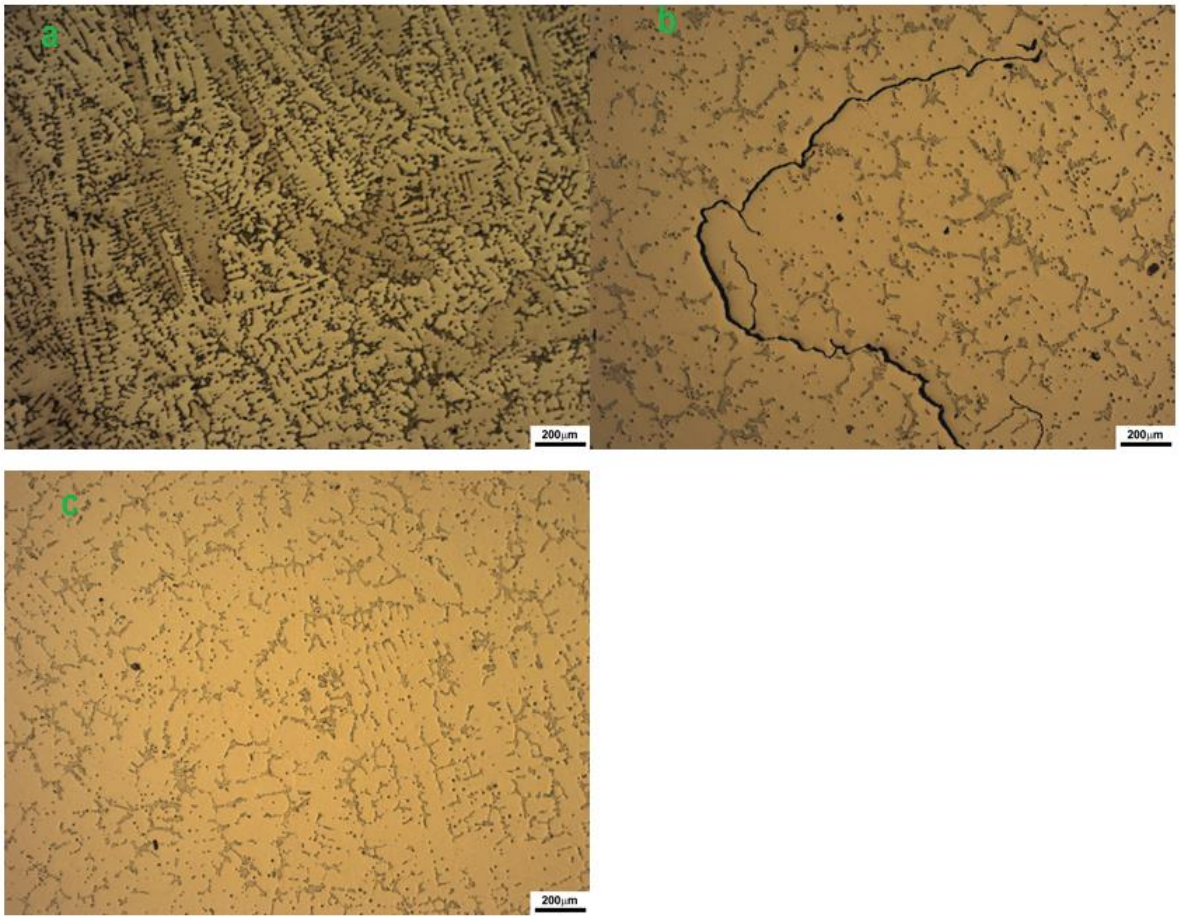


Figura 59 - Micrografias óticas das seções transversais da escada composta pela liga D: a) degrau 1, b) degrau 3, c) degrau 4.



As figuras 60, 61, 62, e 63 são imagens obtidas pele técnica MEV e apresentam a microestrutura e as fases presentes na liga do primeiro ao quarto degrau, respectivamente. Em todas as imagens observa-se a presença de dois precipitados, um deles de formato retangular e outro eutético. A análise EDS dos precipitados contidos no primeiro degrau da liga E (figuras 57 -b e 57-c.) resultou nos dados da tabela 34, da qual se observa que o precipitado de formato retangular (denominado ponto 2 na figura 60- b) é rico em Ti, C e N, enquanto o precipitado eutético (denominado ponto 1 na figura 60- b e ponto 2 na figura 60-c) é rico apenas em Ti e C, embora seu precipitado vizinho também apresente N (ponto 1, figura 60-c). Estes precipitados estão envolvidos por uma matriz rica em Fe e Al, com proporção atômica 1,47:1 entre estes elementos, respectivamente.

Os demais degraus também contêm o mesmo tipo de precipitados. A tabela 35 apresenta a composição química obtida através da técnica de EDS para os precipitados do

segundo degrau, ilustrados nas figuras 61-b e 61-c, onde se verifica que estes são ricos em Ti, C e N. A matriz, assim como no degrau 1, é rica em Fe e Al, na razão 1,35:1.

Figura 60- Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no primeiro degrau da liga E, seção transversal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 8.000 vezes e c) 16.000 vezes.

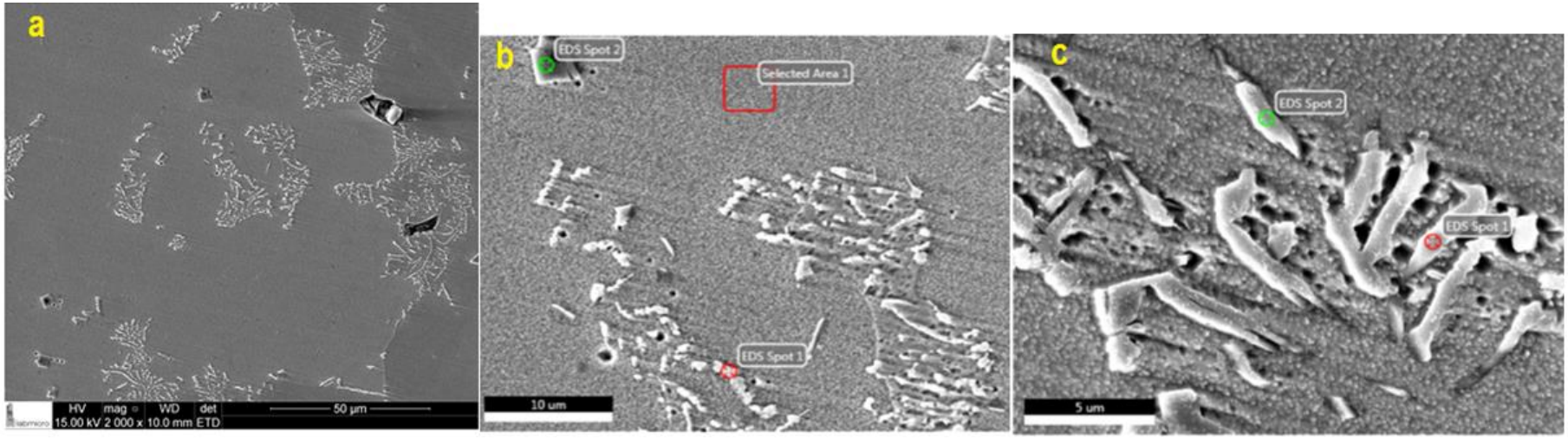


Tabela 34- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 60- b e 60- c.

Região/ Composição (at%)	**Figura a**			**Figura b**	
	Ponto 1	**Ponto 2**	**Área 1**	**Ponto 1**	**Ponto 2**
Al	15,60	5,23	31,33	7,08	5,80
Fe	19,15	0,84	45,90	14,16	12,69
Cr	2,26	---	3,59	1,57	1,90
Ti	18,09	37,50	0,61	23,54	32,56
C	42,33	40,09	17,55	46,26	46,17
N	---	14,73	---	6,73	---
Si	0,40	0,11	1,02	0,18	0,15
Mo	0,67	0,16	---	0,18	---
V	0,49	1,34	---	---	0,22
Mn	---	---	---	0,30	0,37

Figura 61 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no segundo degrau da liga E, seção longitudinal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 8.000 vezes e d) 16.000 vezes.

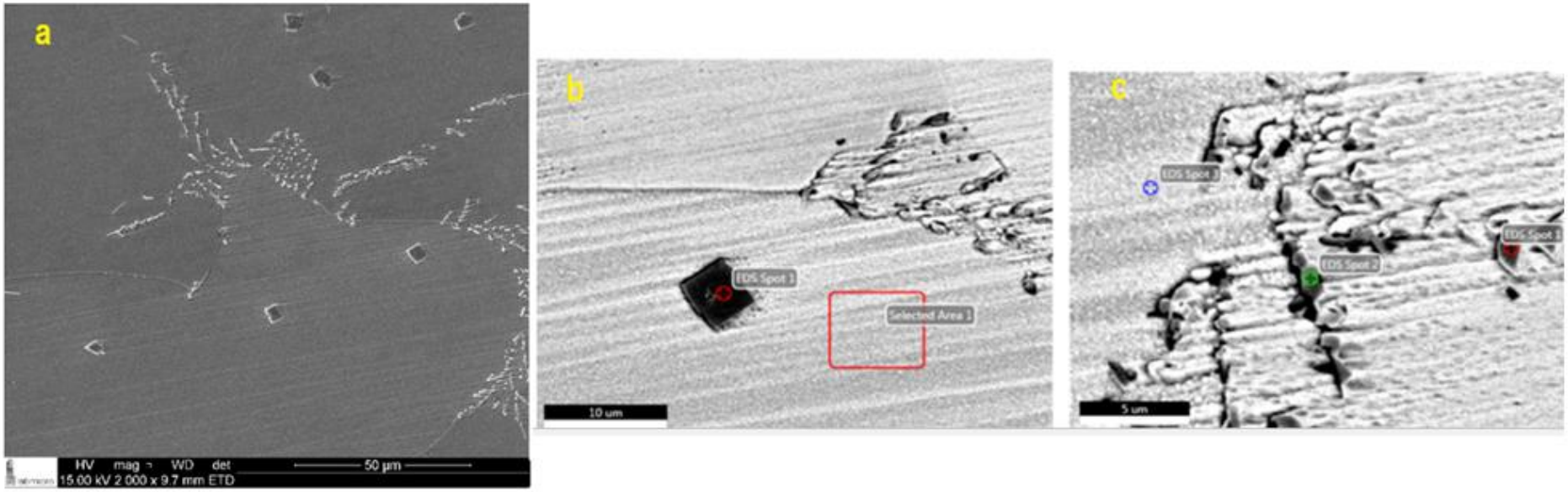


Tabela 35- Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 64- b e 64-c.

Região/ Composição (at. %)	Figura a		Figura b		
	Ponto 1	**Área 1**	**Ponto 1**	**Ponto 2**	**Ponto 3**
Al	0,31	40,19	4,76	5,68	40,83
Fe	1,58	54,51	10,11	12,06	54,54
Cr	---	4,03	---	1,04	4,63
Ti	50,75	0,82	34,68	34,84	---
C	37,66	---	41,40	45,30	---
N	7,15	---	7,35	---	---
Si	---	0,54	0,26	---	---
V	1,84	---	1,39	---	---
S	0,70	---	0,01	1,08	---

Através do comparativo entre a figura 60- a e figura 62 a, no terceiro degrau é possível visualizar que há precipitados eutéticos menos distribuídos no primeiro degrau, sendo estes ainda ricos em Ti, C e N. A avaliação dos precipitados permitiu identificar um núcleo no interior dos precipitados retangulares, o qual é composto por Al, Ti, N e O, conforme indicado pelo ponto 2 da figura 62-c. na tabela 35. A parte externa a este núcleo (*spot* 3, figura 66 c.) tem Ti, C e N na composição química, de forma igual aos demais precipitados de mesmo formato encontrados nos degraus anteriores. Ainda é possível observar que houver segregação de um precipitado da mesma composição dos eutéticos no interior do precipitado retangular (*spot* 1 figura 66 c.) Estes precipitados também estão envolvidos por uma matriz rica em Fe e Al e C.

A análise dos microsconstituintes do quarto degrau, figuras 63- b e 63- c e tabela 37, corrobora as informações obtidas para o terceiro degrau, onde é possível visualizar a formação de precipitados retangulares com o núcleo rico em Al, C, Ti e N (ponto 1 na figura 63- b), envolvido por um precipitado rico em Ti e C (ponto 2 na figura 63-b). A fase eutética, além de se mostrar rica em Ti e C, como nos outros degraus, também apresentou quantidades significativas de Al (ponto 2 na figura 63-c). Não foi identificada alteração significativa na composição da matriz ao longo dos degraus.

Considerando as composições químicas dos precipitados obtidas por EDS, acredita-se que o precipitado retangular seja o carboneto de titânio (TiC). Estes precipitados já foram relatados na literatura, Schneider et al. (2003), em seu trabalho sobre microconstituintes de ligas Fe-Al-M-C, estudaram ligas contendo 15 e 26% atômico de Al e 2% atômico de Ti em ligas com até 1% de C. Estes autores, através de cálculos termodinâmicos utilizando o programa Termo-Calc, identificaram a possibilidade da formação das fases ferrita, austenita, carbetos e fase de Laves. De fato, ao analisarem as amostras fundidas, foram encontrados precipitados do tipo MC com estrutura cúbica de face centrada, além de estruturas dentríticas com eutético residual, tal como também encontrado na presente pesquisa.

Figura 62 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no terceiro degrau da liga E, seção transversal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000X; b) e c) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 10.000X

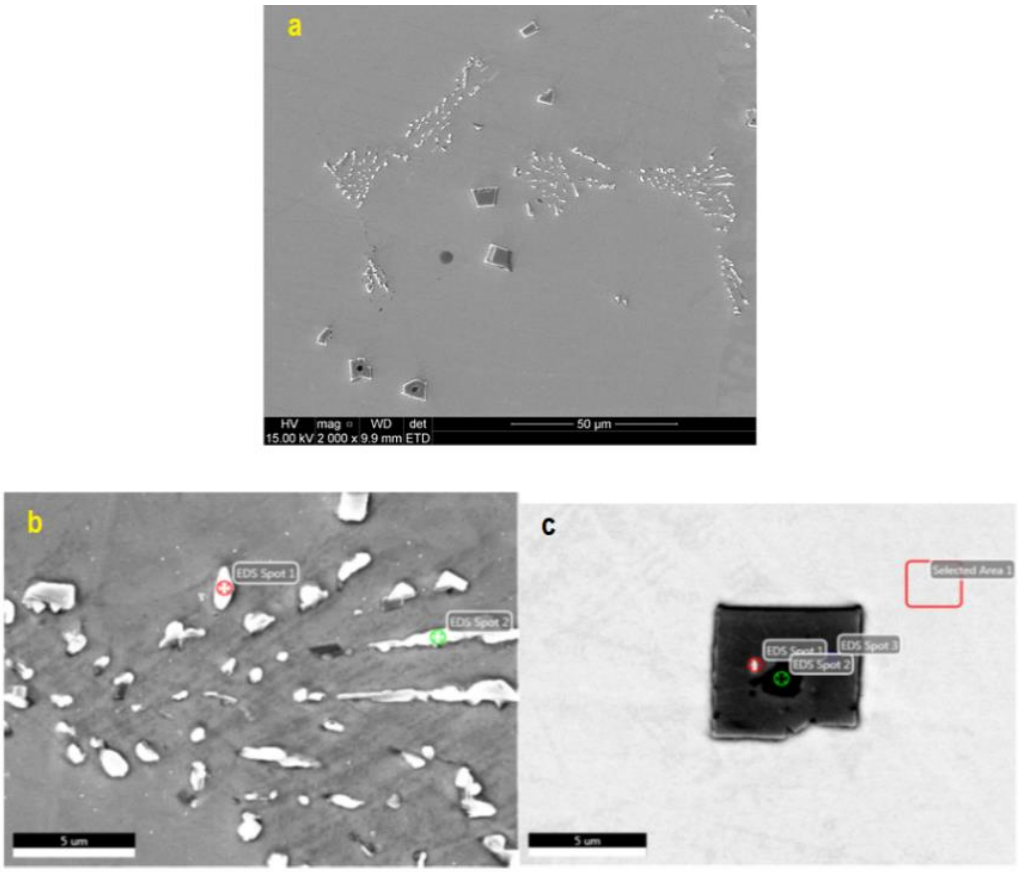
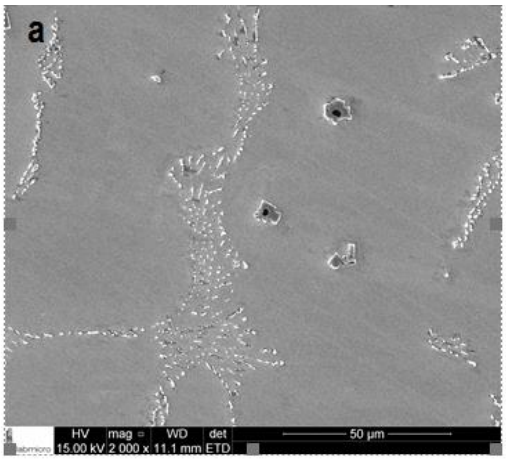


Tabela 36 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 65- b e 65- c.

Região/ Composição (at. %)	**Figura a**		**Figura b**			
	Ponto (*Spot*) 1	**Ponto (*Spot*) 2**	**Ponto (*Spot*) 1**	**Ponto (*Spot*) 2**	**Ponto (*Spot*) 3**	**Área 1**
Al	12,95	10,67	9,61	35,85	---	28,74
Fe	26,17	21,57	24,60	1,29	1,24	61,90
Cr	1,12	1,46	0,83	---	---	2,33
Ti	16,98	18,09	22,57	25,49	51,49	0,62
C	42,78	40,72	30,50	---	38,21	5,32
N	---	6,71	5,98	29,44	7,47	---
Si	---	0,25	0,54	---	---	0,34
O	---	---	5,36	7,30	---	---

S	---	0,54	---	---	---	---

Figura 63 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura presente no quarto degrau da liga E, seção longitudinal: a) feixe de elétrons secundários e magnificação de 2000 x; b) e c) feixe de elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS magnificação 10.000 vezes.



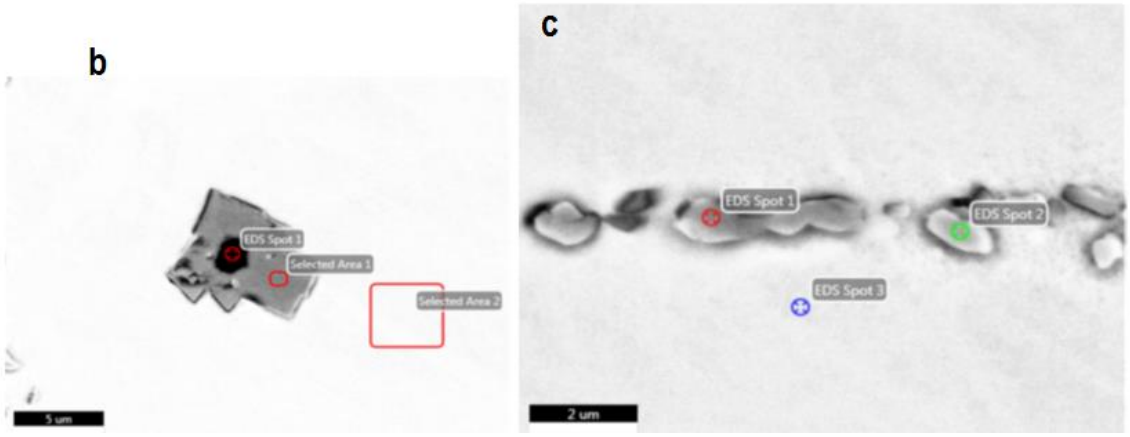


Tabela 37 - Resultados da análise de EDS das regiões destacadas na figura 66- b e 66-c.

Região/ Composição (at%)	**Figura b**			**Figura c**		
	Spot 1	**Área 1**	**Área 2**	**Spot 1**	**Spot 2**	**Spot 3**
Al	41,44	0,44	30,80	8,50	70,77	30,05
Fe	---	1,22	66,10	15,83	18,86	66,13
Cr	---	---	2,35	1,06	1,14	2,44
Ti	3,81	54,96	---	25,73	23,12	0,62
C	10,13	43,01	---	48,20	45,37	---
N	40,32	---	---	---	---	---

Si	---	---	---	0,31	0,40	---

4.1.2.3 Difração de Raios X

O método de difração de raios X foi empregado para complementar a caracterização microestrutural de amostras das ligas C, D e E e os resultados são os difratogramas apresentados nas figuras 64 e tabela 38. Observa-se no difratograma a presença da fase Fe_3Al, assim como foi identificado para as ligas A e B (figura 36). A variação nos parâmetros experimentais permitiu a observação dos precipitados κ (Fe_3AlC_x), porém apenas os picos mais intensos da fase Fe_3Al foram identificados.

Figura 64 – Difratograma de raios X de amostra do canal de vazamento das ligas C (Fe28Al), D (Fe28Al6Cr) e E (Fe28Al6Cr1Ti), Δθ= 0,04°, Δt = 2 s.

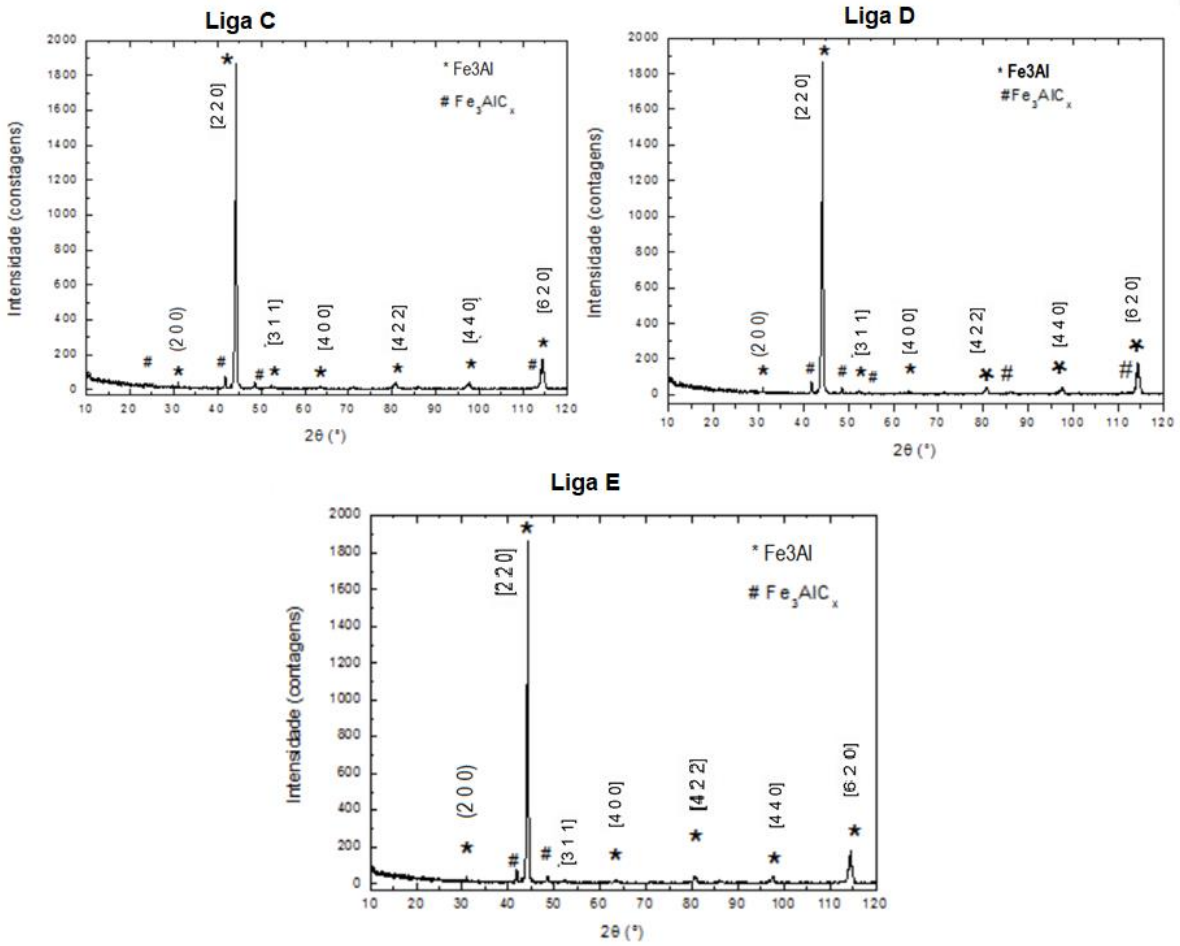


Tabela 38 – Cálculo do parâmetro de rede da fase Fe3Al para as ligas C, D e E

Liga	2θ (°)	Ir (%)	$sen^2\theta$	d (nm)	S	h k l	a (nm)
C	30,82	2,73	0,071	0,290	4	2 0 0	0,580
	44,24	100,00	0,142	0,205	6	2 1 1	0,580
	52,41	0,78	0,195	0,175	8	2 2 0	0,580
	63,52	0,95	0,277	0,146	10	3 1 0	0,585
	80,8	1,97	0,420	0,119	16	4 0 0	0,582
	97,61	2,04	0,566	0,102	18	4 1 1	0,579
	114,4	9,43	0,707	0,092	20	4 2 2	0,580
						Média	0,580
D	31,02	1,71	0,072	0,288	4	2 0 0	0,576
	44,6	100,00	0,144	0,203	6	2 1 1	0,574
	52,4	0,85	0,195	0,175	8	2 2 0	0,579
	63,07	0,94	0,274	0,147	10	3 1 0	0,589
	80,885	2,16	0,421	0,119	16	4 0 0	0,582
	97,4	1,71	0,564	0,103	18	4 1 1	0,580
	114,58	9,21	0,708	0,092	20	4 2 2	0,579
						Média	0,580
E	31,19	1,46	0,072	0,287	4	2 0 0	0,573
	44,68	100,00	0,144	0,203	6	2 1 1	0,573
	52,4	0,85	0,195	0,175	8	2 2 0	0,579
	63,63	1,14	0,278	0,146	10	3 1 0	0,584
	81,12	1,14	0,423	0,119	16	4 0 0	0,580
	97,89	2,56	0,569	0,102	18	4 1 1	0,578
	114,93	7,66	0,711	0,091	20	4 2 2	0,578
						Média	0,578

Os parâmetros de rede calculados são, em média, 0,580 nm, para a liga Fe28Al (liga C) e para a liga Fe28Al6Cr (liga D) e 0,578 nm para a liga Fe28Al6Cr1Ti (liga D). Estes valores são condizentes com as dimensões dos parâmetros de rede observados na literatura para esta fase (PALM; INDEN; THOMAS, 1995; SHU et al., 2001; ZAMANZADE, 2014).

4.4 Macrografias das ligas C, D e E e Dureza Vickers

Foram obtidas macrografias dos lingotes em forma de escada em sua seção longitudinal das ligas C, D e E, respectivamente apresentados nas figuras 65, 66, 67. Ao comparar as três imagens é possível verificar diferenças entre as microestruturas formadas, embora, em todas as escadas, observa-se a formação de grãos colunares partindo da região mais próxima do contato com o molde.

Na liga C (Fe28Al), figura 65, observa-se que há uma transição entre os grãos colunares aos grãos equiaxiais na região mais ao centro da peça (mais afastada da parede do molde). Esta transição é mais evidente no quarto degrau e menos evidente no primeiro degrau,

uma vez que a taxa de transferência de calor deste último é maior do que a do quarto degrau, favorecendo a formação de grãos colunares. Também se observa a presença de defeitos de fundição, como rechupes, principalmente no quarto degrau. Algumas destas regiões de defeitos ainda apresentaram oxidação, como pode ser visto no segundo degrau.

Observando a figura 66, referente à liga D (Fe28Al6Cr) percebe-se a formação exclusiva de macrograos colunares em todos os degraus. Não são observados grandes defeitos de fundição como nos demais lingotes, embora através dos resultados de tomografia computadorizada tenha sido demonstrado a presença dos mesmos em outras seções da peça. Como o procedimento de seccionamento a jato de água consome uma parcela da superfície do metal, é possível que o defeito residisse nessa parcela. Como os moldes em areia são fabricados manualmente, não há uma padronização dos canais de vazamento, sendo muito difícil reproduzir exatamente iguais todos os canais. Logo, também é provável que alguma variação na forma ou posição do canal na caixa tenham levado ao deslocamento do defeito.

Schön e Scuracchio (2006) reportaram a solidificação de um lingote retangular de Fe30Al6Cr com grãos colunares de tamanho com ordem de grandeza de milímetros. A zona colunar se estendeu por todo lingote e não houve formação de grãos equiaxiais, tal como foi observado na presente análise.

Na macrografia da liga E (Fe28Al6Cr1Ti), figura 67, são observados rechupes também nos degraus 3 e 4, porém um pouco deslocados em relação aos defeitos da liga C. Novamente isto pode ser explicado pelas pequenas alterações dimensionais do sistema molde/canal de vazamento. Verifica-se que os grãos colunares se encontram na região mais próxima à parede do molde, como o esperado, e ao se dirigir à região mais central da peça, crescem grãos equiaxiais. Estes grãos equiaxiais podem ter suas dimensões mensuradas em milímetros, sendo maiores os grãos no quarto degrau do que no primeiro. Apesar de serem macrograos, observa-se que a adição de Ti ao sistema possibilitou o refino de grão ao se comparar com as ligas C e D. Schön e Scuracchio (2006) também analisaram o sistema Fe30Al10Ti e verificaram que nesta liga não havia formação de grãos colunares, apenas equixiais menores. Neste caso, em que há presença de Cr na liga D, era esperado que houvesse a formação de grãos colunares e também equiaxiais.

Ao se comparar estes sistemas Fe-Al-Cr-Ti com as observações de Assadi et al. (1998) sobre a solidificação rápida das ligas Ni-Al, verifica-se que estes autores demonstraram a existencia de uma correlação entre a velocidade do crescimento de dendritas e o ordenamento.

Em dendritas de fase ordenada, como as estruturas $L1_2$ (Ni_3Al) e B2 (NiAl), houve menor velocidade de crescimento em comparação com as dendritas de fase desordenada (A1). Os resultados de Schön e Scuracchio (2006), por sua vez, indicaram que a formação de estrutura colunar na liga de Fe-30Al-6Cr ocorreu por crescimento rápido de dendritos nucleados na parede do molde, enquanto que a liga de Fe-30Al-10Ti, que se solidifica no campo primário da fase ordenada B2 (Fe(Al,Ti)) tem menor velocidade de crescimento de dendritas, permitindo maior super-resfriamento da massa fundida e, portanto, a maior frequência de nucleação. Considerando estes resultados, Schön e Scuracchio (2006) sugerem que a solidificação das dendritas de fase desordenada é controlada pela nucleação, enquanto a solidificação de dendritas ordenadas é controlada pelo crescimento. Portanto, caso as ligas em análise sejam de fase Fe_3Al, sua solidificação será controlada pelo crescimento.

Apesar das variações nos modos de solidificação de cada liga, verifica-se que os degraus maiores funcionaram como massalotes dos degraus mais finos, conforme previsto por Pellini (1953). Uma forma complementar de investigação dos defeitos de fundição é através da tomografia computadorizada.

Os resultados de dureza Vickers podem ser correlacionados com a macro/microestruturas presentes em cada degrau das escadas. As medidas de dureza entre os quatro degraus das escadas de cada escada são muito semelhantes entre si. Na liga C (figura 68), tanto na seção longitudinal quanto na transversal os valores variaram entre 300 e 360 HV, ainda na faixa de dureza da fase ordenada DO_3 (vide tabela 14). Para a liga D (figura 69), os valores de dureza também variaram em uma faixa bem próxima à liga C, entre 270 e 360 HV. Para a liga E (figura 70) os valores de dureza variaram entre 270 e 375 HV, sendo um pouco menores no quarto degrau no sentido longitudinal.

Figura 65 – Lingote em formato de escada da liga C (Fe28Al).

Figura 66 - Lingote em formato de escada da liga D (Fe28Al6Cr).

Figura 67 – Lingote em formato de escada da liga E (Fe28Al6Cr1Ti)

Figura 68 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga C, seção transversal e longitudinal.

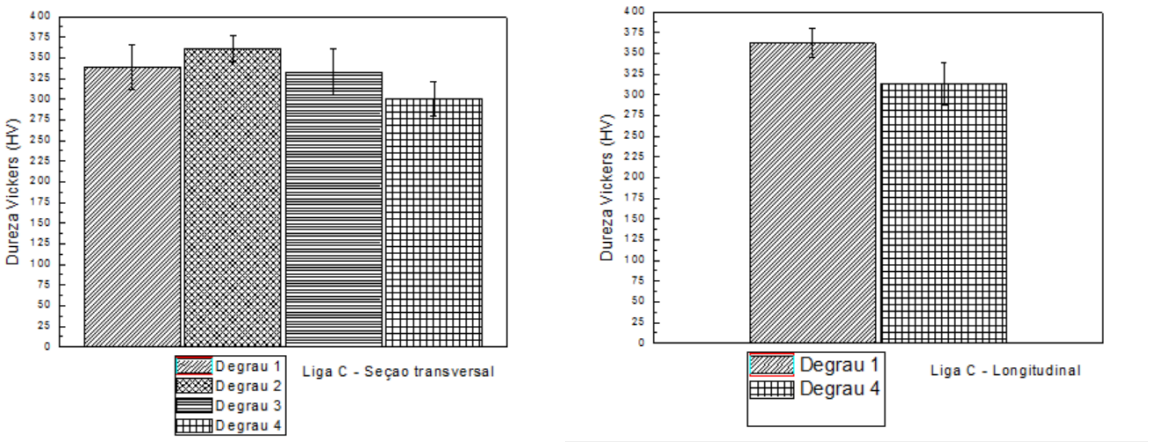


Figura 69 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga D, seção transversal e longitudinal.

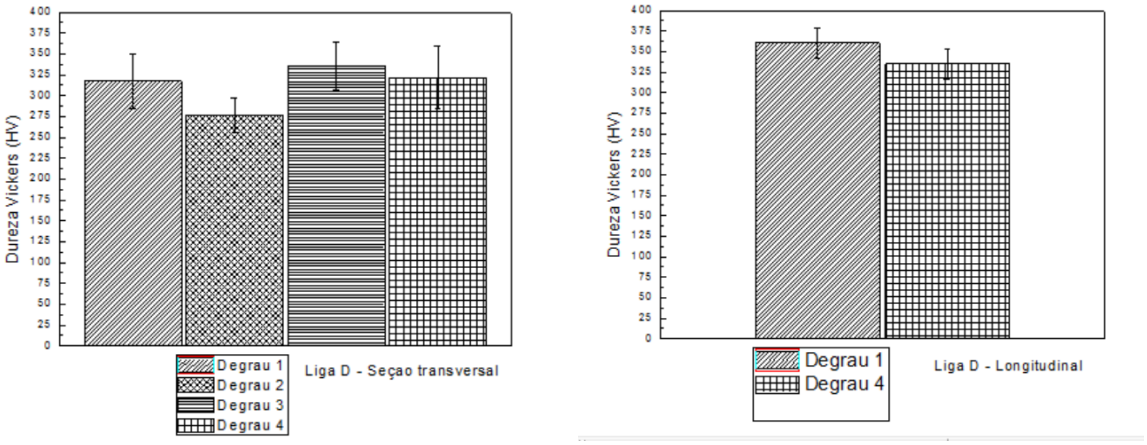
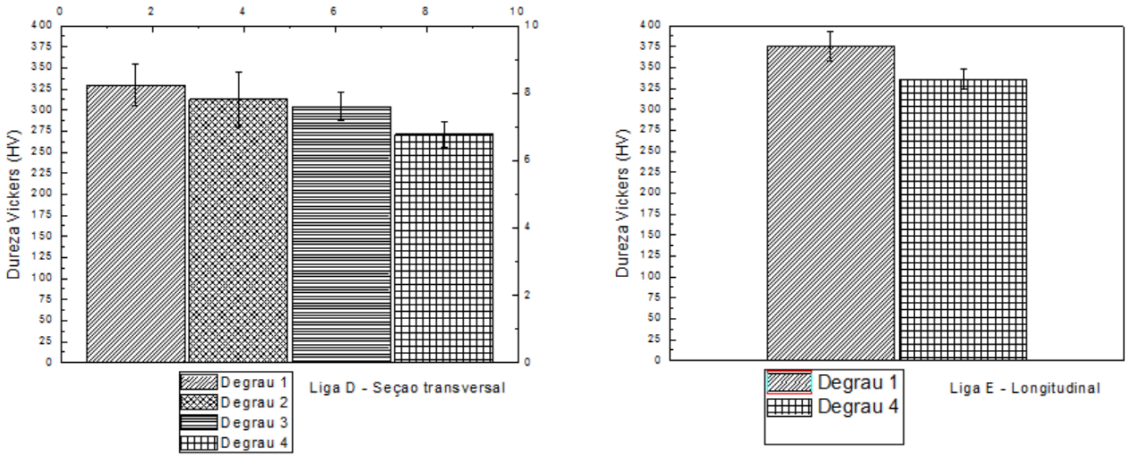


Figura 70 - Dureza Vickers (3N) dos degraus da escada composta pela liga E, seção transversal e longitudinal.



4.5 Tomografia Computadorizada, Retração e Densimetria

Através da técnica de tomografia computadorizada foi possível realizar o comparativo das peças fundidas das ligas Fe28Al (liga C), Fe28Al6Cr (liga D) e Fe28Al6Cr1Ti (liga E) entre si e em relação ao modelo original da peça desenhado em CAD. Dessa forma são extraídas informações sobre retração das peças e é feito um estudo da densidade das mesmas.

A figura 71 indica um comparativo em volume do modelo de escada com a peça fundida da liga C (Fe28Al), onde se observa regiões destacadas em azul denotando pontos de retração do produto fundido, enquanto as regiões laranjas indicam pontos com a superfície mais elevada do que em relação ao modelo. É possível notar também a presença de maior falha entre os degraus superiores com retração de em torno 18 mm. Na figura 72 destaca-se a presença de defeitos no interior nesta mesma peça, sendo possível observar seus volumes e localização. O vazio maior entre os dois degraus superiores tem volume de 8.731,24 mm^3, enquanto a escada como um todo apresenta volume igual a 127.910,66 mm^3, o que representa uma retração volumétrica de 13,54% em relação ao volume original do modelo (147.936,00 mm^3).

Na figura 73 é apresentado a seção longitudinal da peça composta pela liga Fe28Al (liga C) e sua distribuição de densidade através dos diferentes degraus. As cores que tendem ao vermelho indicam maior densidade, enquanto as cores que tendem ao azul e ao preto indicam menor densidade ou vazios. Desta figura é importante observar densidade quase uniforme em toda extensão das peças, porém com algumas regiões pequenas variações. No primeiro e no segundo degrau (no sentido “subindo escada”) observa-se uma região mais avermelhada nas bordas laterais da peça, indicando maior densidade; enquanto entre o terceiro e o quarto degrau observa-se a presença de um grande vazio e uma ligeira diminuição de densidade ao seu redor.

A mesma análise foi realizada para as peças compostas por Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti. A figura 74 é semelhante à figura 71 e também indica um comparativo em volume do modelo CAD da escada com a peça fundida da liga D (Fe28Al6Cr). Observa-se que a região azul entre os degraus 3 e 4 da escada é mais extensa (aproximadamente 5 cm) do que aquela encontrada na peça de Fe28Al (em torno de 3 cm). Observa-se, porém, que o volume do defeito é muito próximo ao valor daquele encontrado na peça Fe28Al, conforme ilustra a figura 75, indicando que a liga que contém cromo em sua composição tem maior tendência a retrair. A figura 76 apresenta a densidade geral desta mesma peça, do que se observa o mesmo comportamento da peça de Fe28Al, com degraus de densidade quase

uniforme, com exceção das bordas dos degraus 1 e 2 e a região de vazio entre os degraus 3 e 4.

Figura 71 – Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al (liga C).

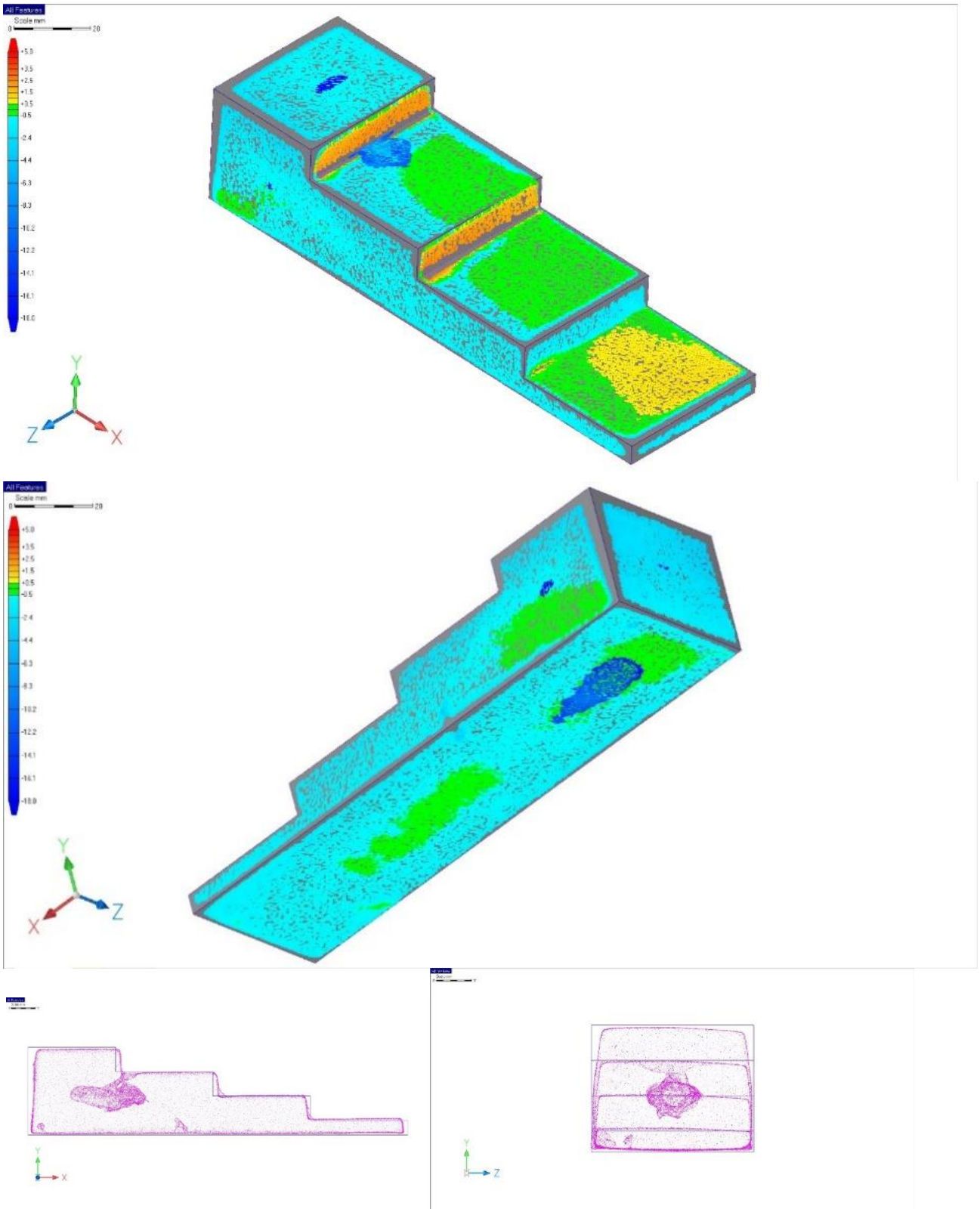


Figura 72- Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al (liga C).

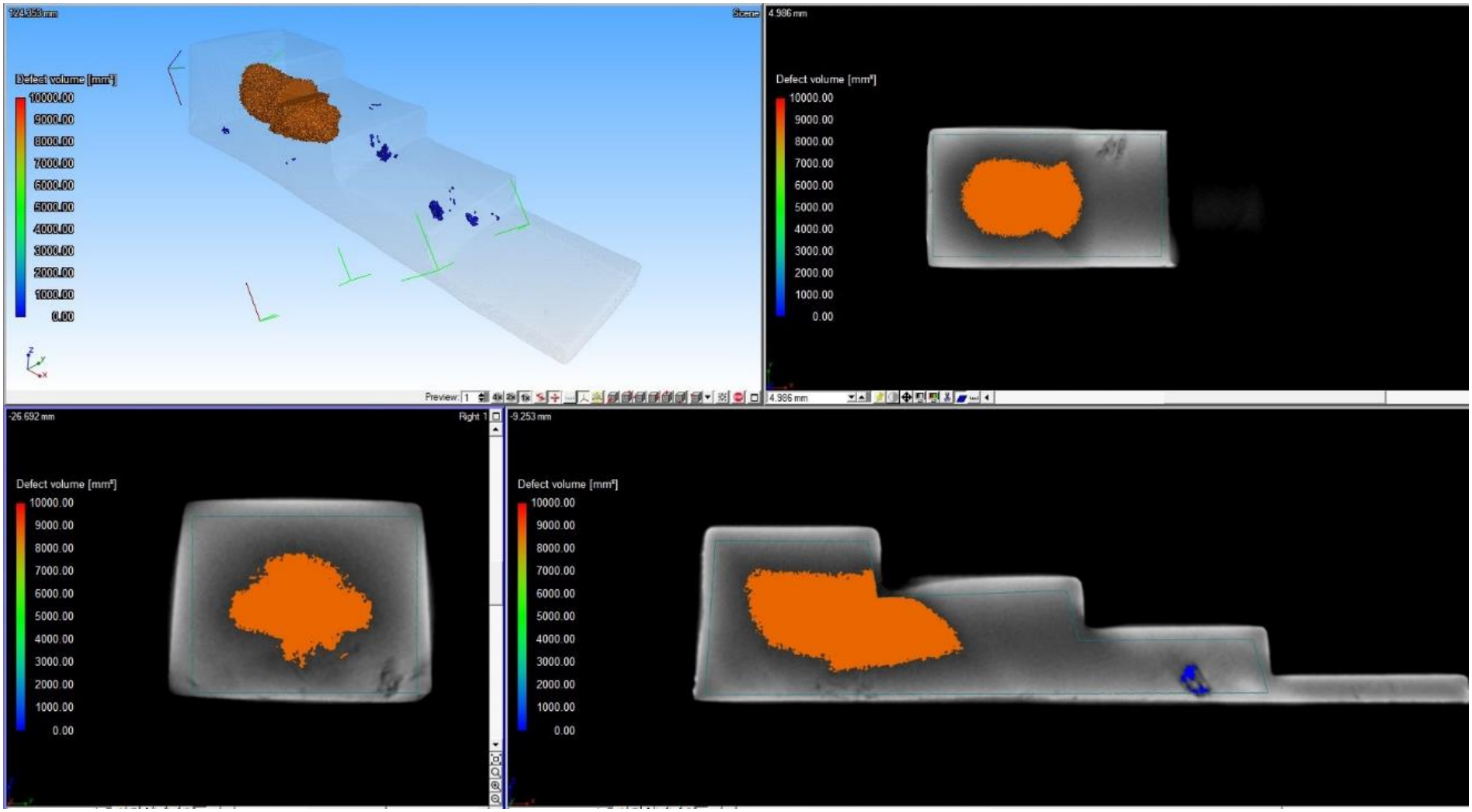


Figura 73 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al (liga C) obtida por tomografia computadorizada.

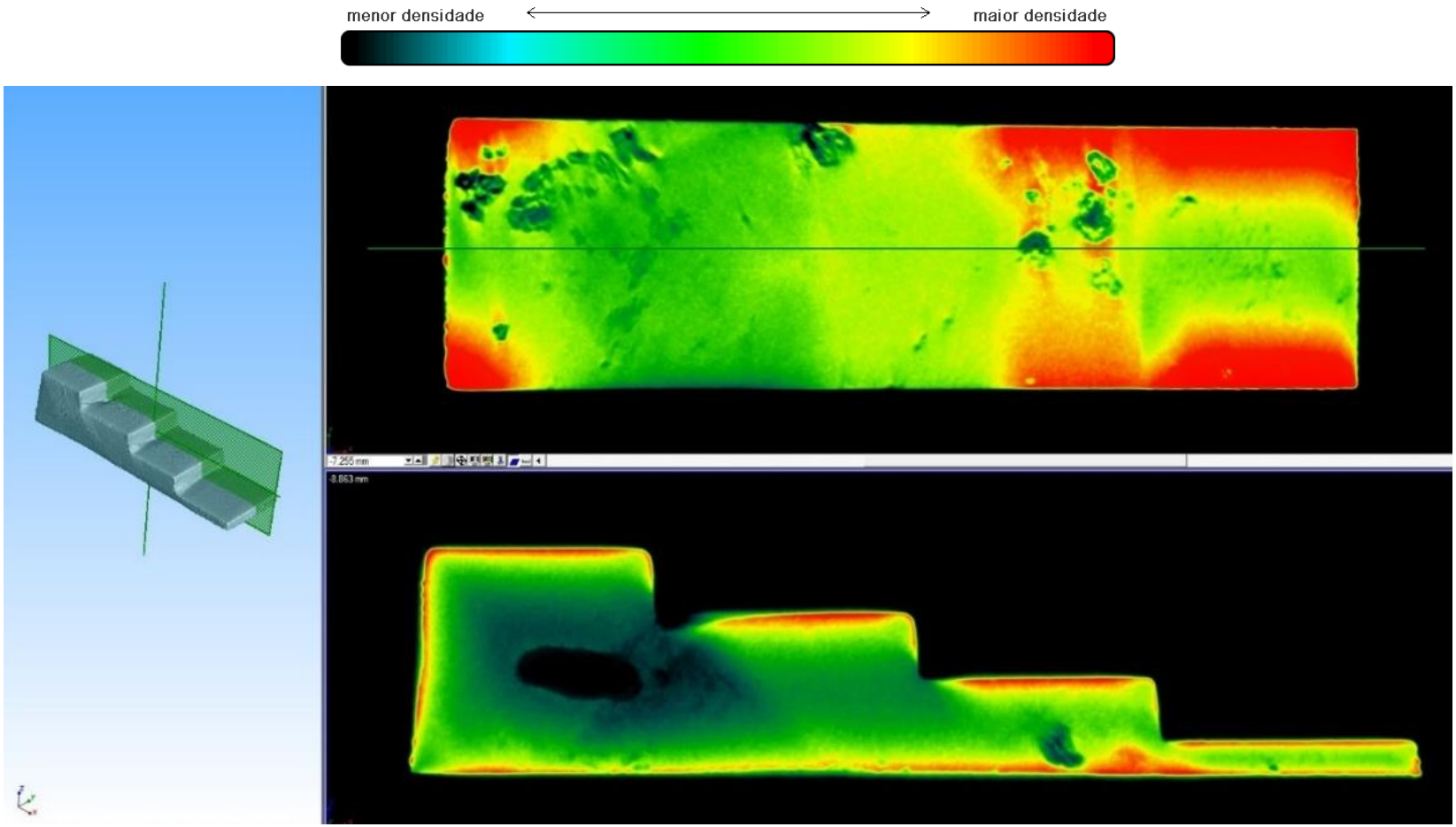


Figura 74 - Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al6Cr (ligaD).

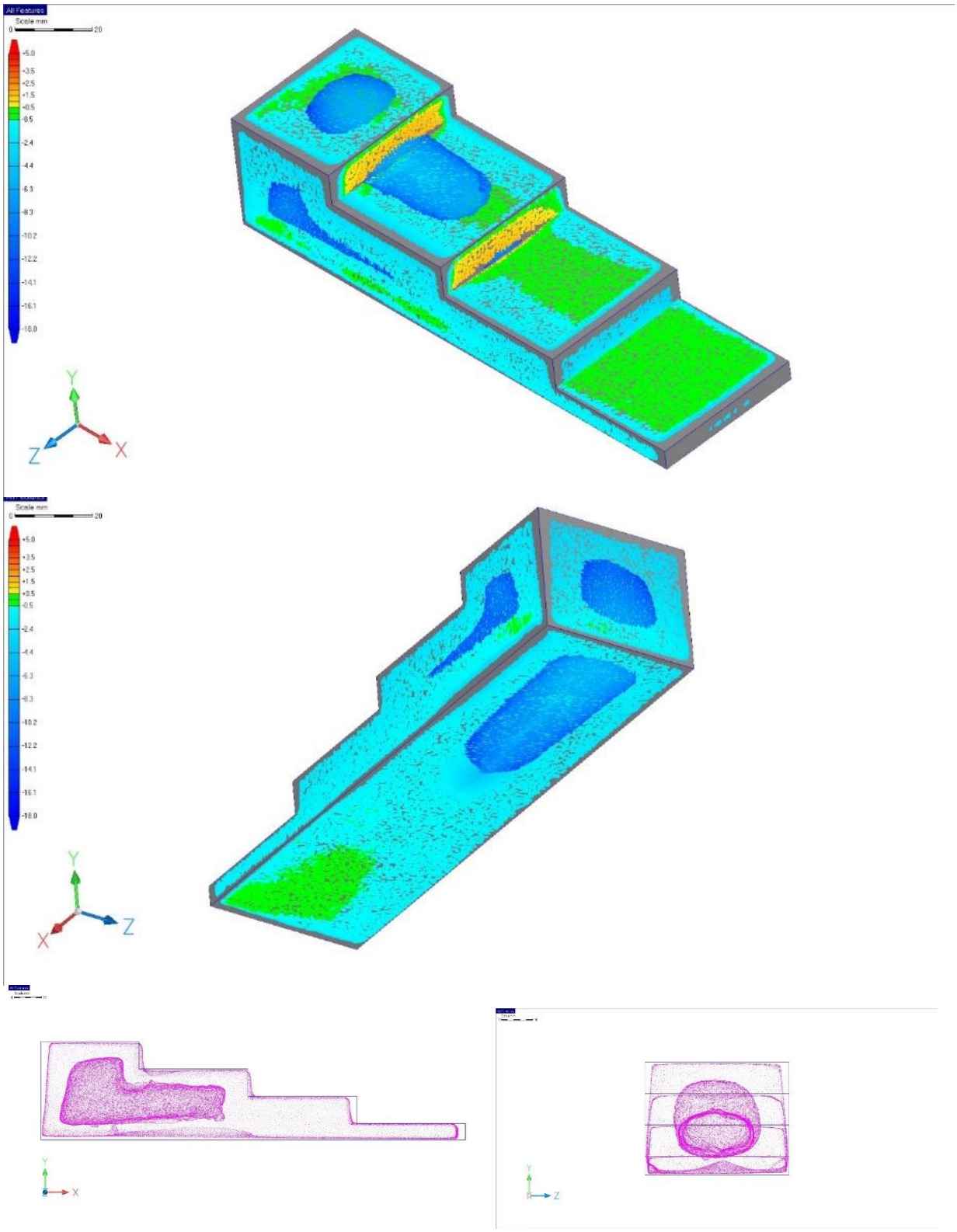


Figura 75 - Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al6Cr (liga D).

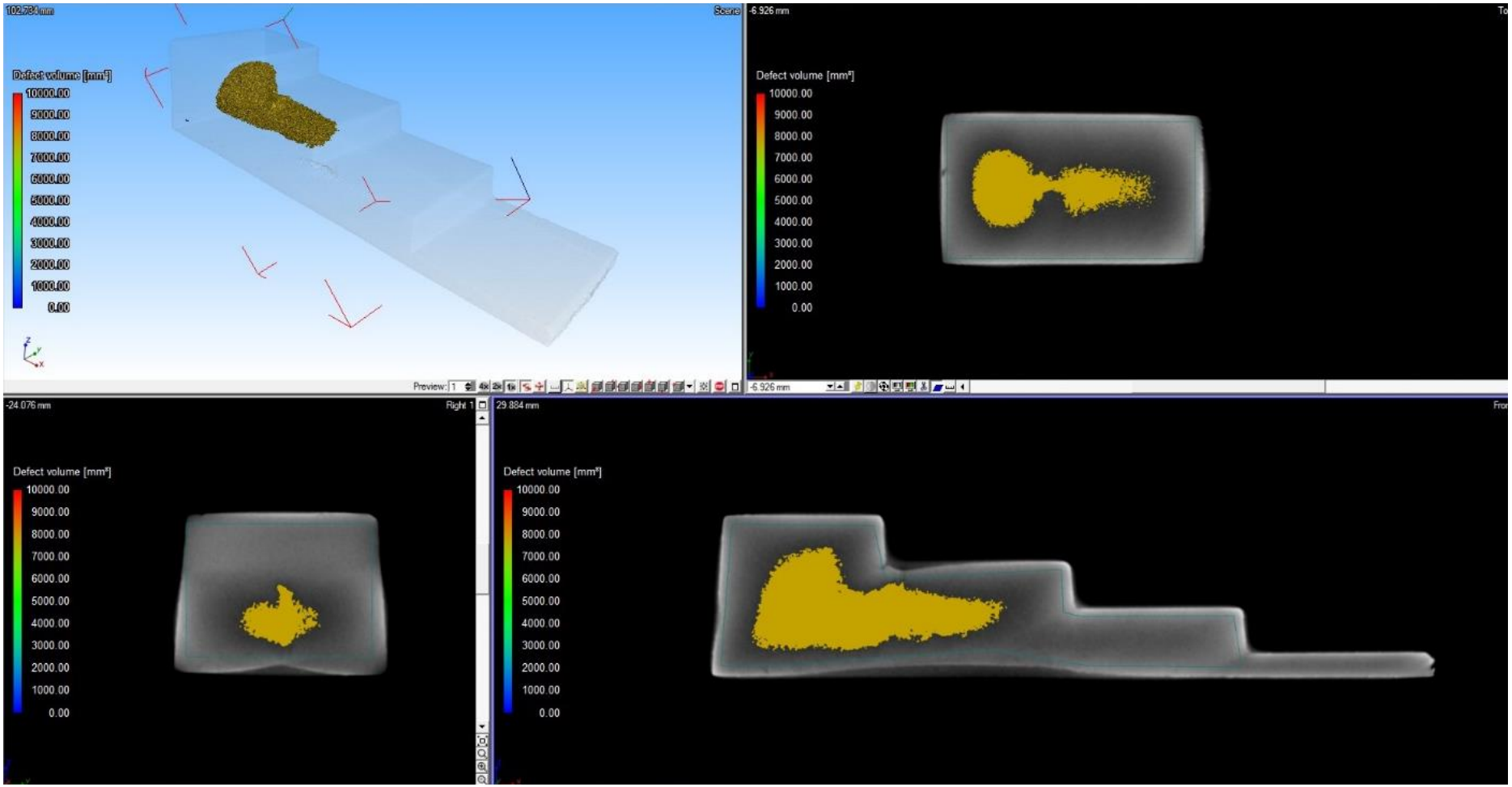
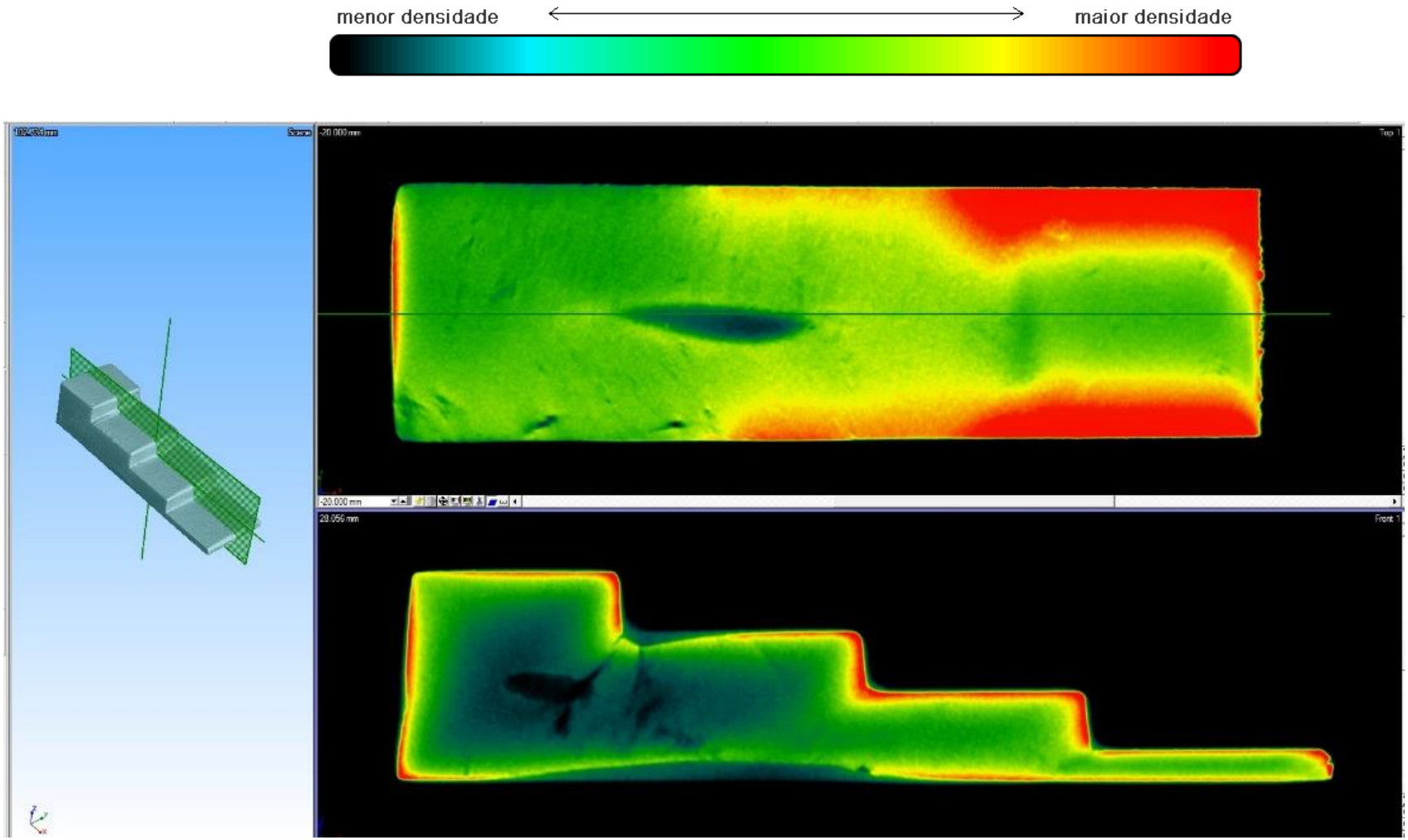


Figura 76 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al6Cr (liga D) obtida por tomografia computadorizada.



A figura 77 à figura 79 foram obtidas através da análise por tomografia computadorizada da peça composta pela liga Fe28Al6Cr1Ti. A partir destas imagens observa-se que a peça contendo Titânio apresenta o mesmo padrão de comportamento que as demais, apresentando região de vazio entre o terceiro e o quarto degrau de volume semelhante ao encontrado nas outras escadas, além de pequenas regiões de concentração de densidade nas bordas do primeiro e do segundo degrau.

Os dados apresentados na tabela 39 servem para elaborar um comparativo entre as três ligas. Verifica-se que a peça de maior retração volumétrica em relação ao modelo é a liga D (Fe28Al6Cr) que apresentou 28,07% de retração. A liga que contem Ti retraiu 17,67% e a liga Fe28Al contraiu apenas 13,54 %, em volume. Os valores de retração volumétrica obtidos através dos resultados de tomografia por raios X são muito elevados e representariam ligas com contração anômala. No entanto, estes valores não devem ser tomados como absolutos devido à presença de grandes vazios no 3 e 4 degraus. Dessa forma a retração linear do primeiro e do segundo degrau se tornou uma medida mais precisa (medida da espessura do degrau) e os resultados são apresentados na tabela 40.

A maioria dos resultados é um pouco maior do que 6%, mas as contrações medidas para o primeiro degrau nas ligas Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti ainda são consideravelmente maiores e exageradas. A medida no primeiro degrau é menos precisa, uma vez que o comprimento de base utilizado para o cálculo (6 mm) é menor do que o comprimento de base do passo 2 (16 mm), por essa razão o valor de 6% será aceito como contração linear dos aluminetos de ferro em estudo. Este valor é elevado, porém é comparável com as contrações observadas para ferro fundido branco (~ 4,5% (ASH; SAEGER, 1932), ligas de alumínio (~ 5,5% (ESKIN; MOONEY; KATGERMAN, 2004)) e aços (~ 4,5% (MEHRARA et al., 2014)).

Tabela 39 - Comparativo dimensões entre peças fundidas das 3 escadas.

Liga	**Volume da peça (mm^3)**	**Área Superficial (mm^2)**	**Comprimento (mm)**	**Altura (mm)**	**Largura (mm)**	**Volume do maior defeito (mm^3)**	**Retração volumétrica em relação ao modelo (%)**
C	127.910,66	24.128,682	153,465	35,910	45,904	8.731,24	13,54
D	106.408,50	31.557,770	153,106	34,897	45,602	7.842,45	28,07
E	121.789,48	27.371,873	151,867	35,118	45,496	7.648,17	17,67

Tabela 40 – Retração linear do primeiro e segundo degrau das ligas C, D e E.

Liga C	**Liga D**	**Liga E**

Degrau 1	6,33 %	10,33 %	11,33 %
Degrau 2	6,13 %	6,25 %	6,38 %

Figura 77 - Comparativo de imagem tomográfica com desenho em CAD para escada de Fe28Al6Cr1Ti (liga E).

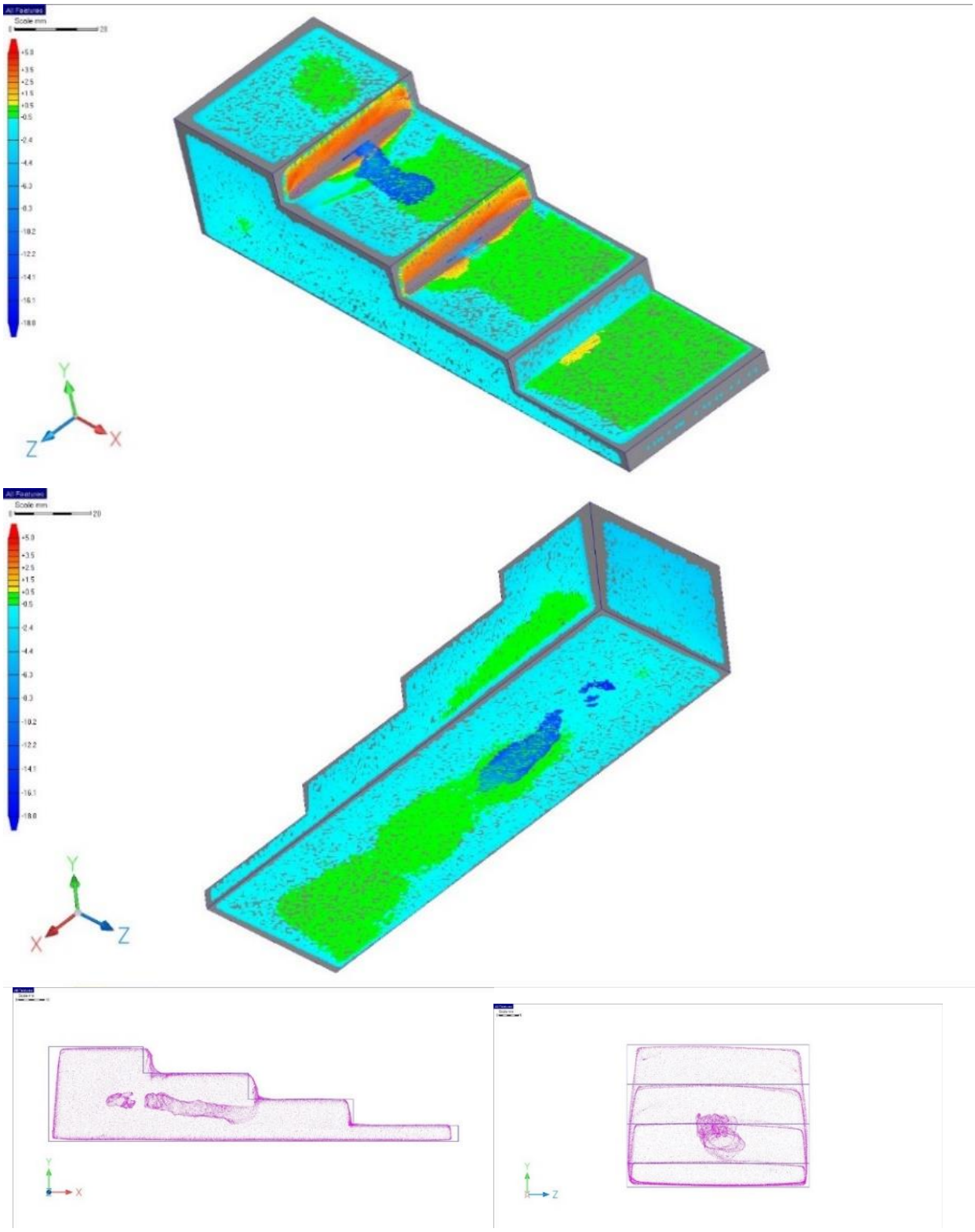


Figura 78 - Vistas ortográficas e densidade de volume dos principais defeitos presentes na escada de Fe28Al6Cr1Ti (liga E).

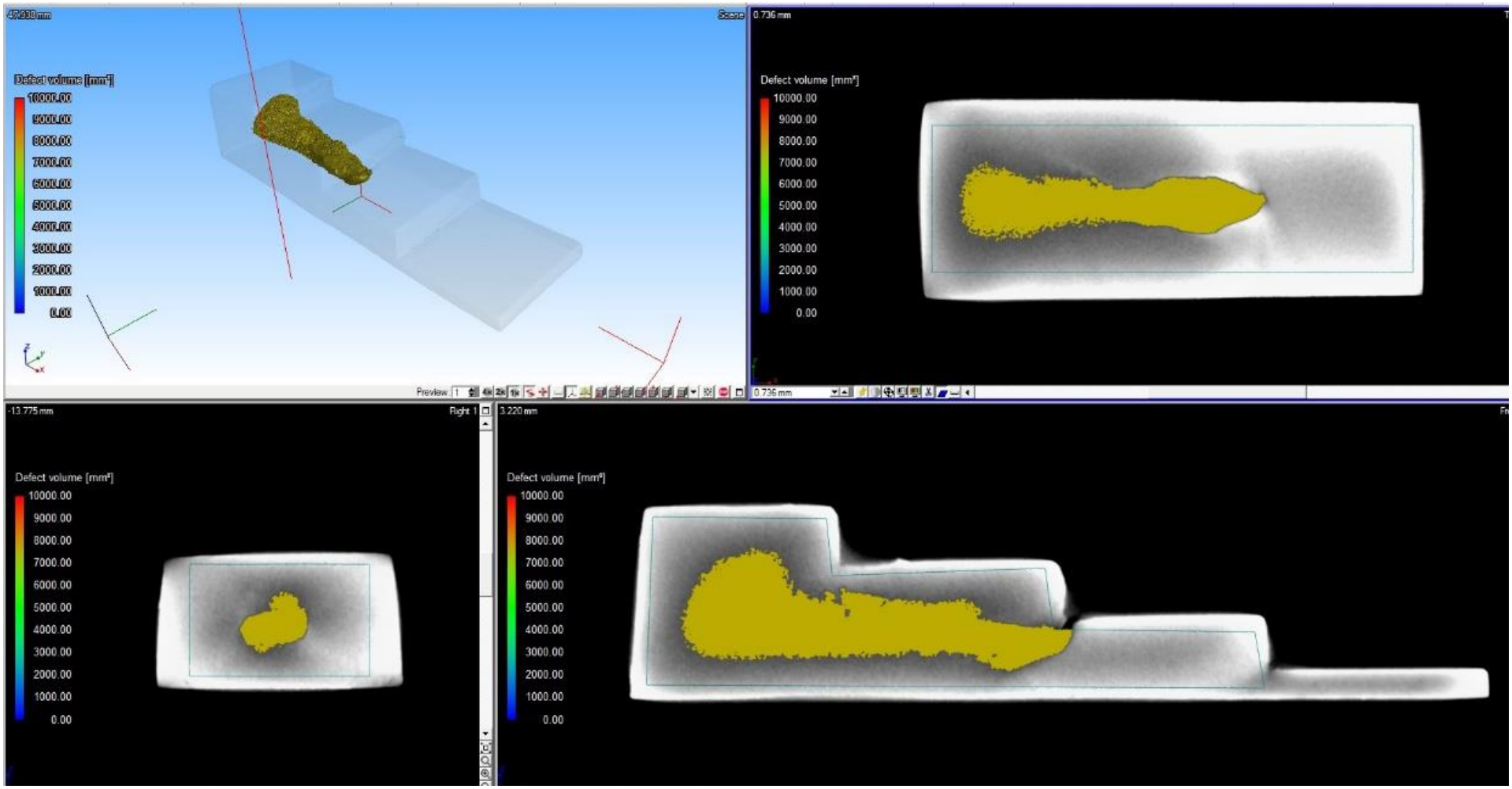
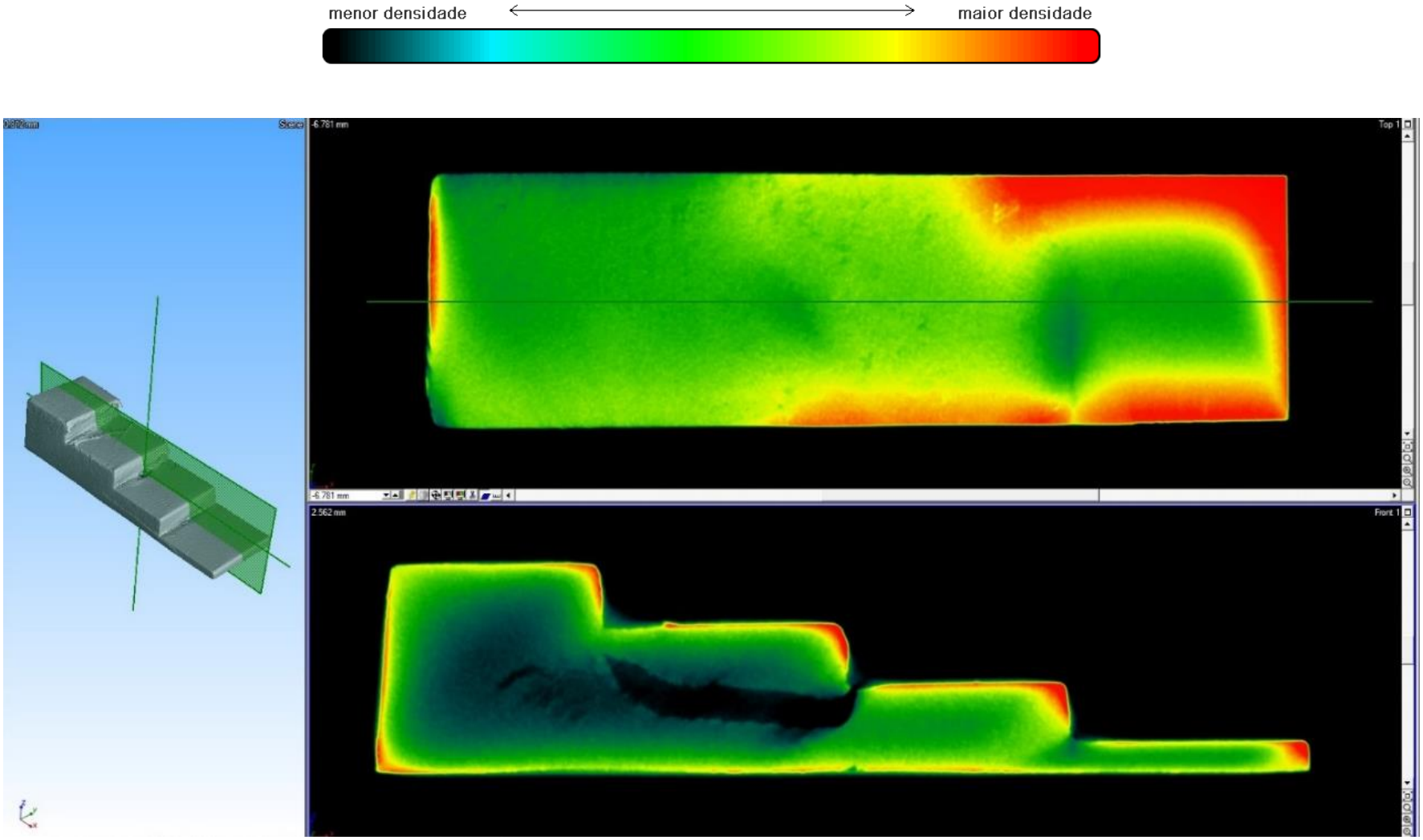


Figura 79 - Densidade geral da peça composta por Fe28Al6Cr1Ti (liga E) obtida por tomografia computadorizada.



Os resultados acima descritos podem ser comparados com os dados coletados após a realização da densimetria pelo método de Arquimedes, apresentados na tabela 41. Observa-se que não há variação significativa de densidade entre os degraus de cada escada e também entre as três ligas. Os valores estimados para a densidades das ligas são próximos ao valor da densidade teórica da fase ordenada DO_3 de 6,72 g/cm^3, a fase FeAl, no entanto, apresenta densidade de 5,56 g/cm^3.

Tabela 41 – Densidade estimada pelo método de Arquimedes para monólito poroso para as três escadas (g/cm^3).

Escada	Degrau 1	Degrau 2	Degrau 3	Degrau 4	Média
Fe28Al (liga C)	6,460(8)	6,362(6)	6,484(5)	6,394(9)	6,427(8)
Fe28Al6Cr (liga D)	6,478(5)	6,451(9)	6,452(5)	6,431(5)	6,452(2)
Fe28Al6Cr1ti (liga E)	6,367(6)	6,404(5)	6,357(9)	6,366(3)	6,367(0)

4.6 Resultados da fusão em grande escala

Esta seção destina-se a apresentar e discutir os resultados da caracterização das ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti elaboradas no forno de indução de grande escala.

4.6.1 Análises químicas semiquantitativas

A composição química dos lingotes de Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti acrescidos de Al-5Ti-1B (0,00%, 0,05% e 0,10%) foi estimada pela técnica semiquantitativa XRF e as quantidades percentuais de Carbono e Enxofre foram analisadas através da técnica LECO.

A tabela 42 apresenta a composição química estimada por XRF da liga Fe28Al com adições de 0,00%, 0,05% e 0,10% de Al-5Ti-1B. Para as três variações de composição da liga verifica-se quantidades de alumínio variando de 28 a 30 % atômico de Al, dentro da margem prevista no balanço de carga. Observa-se que conforme maior a adição de Al-5Ti-1B, maior a concentração de Ti na liga. Destaca-se que o Ti detectado não é oriundo apenas do agente nucleante, mas está presente na matéria prima da liga em pequenas concentrações. Além disso, o XRF é um método semiquantitativo de análise química, justificando os desvios em relação as concentrações de Ti previstas apenas com a adição do agente nucleante. Na tabela 43 são apresentadas as frações mássicas de C e S nestas ligas; estes resultados foram obtidos pela técnica LECO e os laudos técnicos das análises constam no apêndice A. As três ligas apresentaram quantidades de carbono e enxofre semelhantes, entre aproximadamente 0,07 e

0,08% (em massa) para C e entre 0,006 e 0,008% (em massa) para S. Ao se comparar a quantidade de carbono presente nas ligas elaboradas em escala industrial com as ligas elaboradas em escala experimental (vide tabela 18), verifica-se redução de até 67,8% da concentração de carbono da liga, mantida a mesma ordem de grandeza na concentração de enxofre. Este resultado é significativo em relação à microestrutura e precipitados formados nestas ligas, conforme é discutido na seção 4.1.2.

Tabela 42 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B).

Liga	**Fe28Al**					
Quantidade de Al-5Ti-1B (% em massa)	**0,00%**		**0,05%**		**0,10%**	
Elemento	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**
Fe	82,81 ± 0,13	70,19	81,58 ± 0,13	68,56	81,83 ± 0,13	68,99
Al	16,52 ± 0,13	28,98	17,40 ± 0,13	30,26	17,14 ± 0,13	29,91
Cr	0,012 ± 0,003	0,01	---	---	---	---
Ti	---	---	0,08 ± 0,01	0,08	0,23 ± 0,01	0,23
Mn	0,299 ± 0,007	0,22	0,312 ± 0,007	0,27	0,313 ± 0,007	0,27
Si	0,32 ± 0,01	0,54	0,32 ± 0,01	0,53	0,190 ± 0,009	0,32
Co	---	---	0,19 ± 0,02	0,15	0,19 ± 0,02	0,15
P	0,019 ± 0,02	0,05	0,017 ± 0,002	0,03	0,017 ± 0,002	0,03
S	---	---	0,074 ± 0,003	0,11	0,067 ± 0,003	0,10
Cu	0,015 ± 0,002	0,01	0,022 ± 0,002	0,02	0,017 ± 0,002	0,10

Tabela 43 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al obtidas em escala industrial.

Liga	**Fe28Al**	
Elemento	**C (% mássica)**	**S (% mássica)**
Fe28Al -0,00%	0,067	0,008
Fe28Al – 0,05%	0,072	0,008
Fe28Al-0,10%	0,080	0,006

A tabela 44 e a tabela 45 apresentam os resultados das análises por XRF e por LECO, respectivamente, da liga Fe28Al6Cr com adição de Al-5Ti-1B de 0,00%, 0,05% e 0,10% em massa. As composições químicas destas ligas são de acordo com o previsto no balanço de carga, com quantidades de alumínio variando entre 26,44 e 31,59% atômico de Al e entre 5,42 e 5,59% atômico de Cr. A variação na quantidade de Al deve ser maior do que a variação na quantidade de Cr devido à tendência do Al em se vaporizar ao ser aquecido a elevadas temperaturas. As quantidades de Ti nas ligas são aumentadas conforme maior é a adição de agente nucleante na liga, como era esperado. As frações mássicas de C e S nas ligas variam de 0,056 a 0,062 % e tem ordem de grandeza comparável às ligas de Fe28Al (ver tabela 45), assim como ocorre com as quantidades de S. Ao se comparar as ligas Fe28Al6Cr elaboradas

em escala industrial com aquelas elaboradas em escala experimental, verificou-se redução das quantidades de C e S nas ligas de até 81,61% e 78,57%, respectivamente.

Tabela 44 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al6Cr (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B).

Liga	**Fe28Al6Cr**					
Quantidade de Al-5Ti-1B (% em massa)	**0,00%**		**0,05%**		**0,10%**	
Elemento	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**
Fe	76,70 ± 0,12	64,78	77,70 ± 0,13	66,23	74,68 ± 0,12	60,76
Al	15,60 ± 0,13	27,27	14,99 ± 0,13	26,44	18,76 ± 0,13	31,59
Cr	5,59 ± 0,02	5,07	5,56 ± 0,02	5,09	5,42 ± 0,02	4,74
Ti	---	---	0,07 ± 0,01	0,07	0,24 ± 0,01	0,23
Mn	0,51 ± 0,0	0,44	0,53 ± 0,02	0,46	0,50 ± 0,01	0,41
Si	1,30 ± 0,02	2,18	0,85 ± 0,02	1,44	1,30 ± 0,009	2,10
Co	0,21 ± 0,02	0,15	0,20 ± 0,03	0,16	0,17 ± 0,02	0,13
P	0,021 ± 0,002	0,03	0,017 ± 0,002	0,03	0,014 ± 0,002	0,02
S	0,042 ± 0,003	0,06	0,042 ± 0,003	0,06	---	---
Cu	0,020 ± 0,002	0,01	0,026 ± 0,002	0,02	0,025 ± 0,002	0,02

Tabela 45 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al6Cr obtidas em escala industrial.

Liga	**Fe28Al**	
Elemento	**C (% mássica)**	**S (% mássica)**
Fe28Al6Cr -0,00%	0,056	0,008
Fe28Al6Cr – 0,05%	0,069	0,006
Fe28Al6Cr-0,10%	0,062	0,007

De maneira análoga também foram analisados os resultados da composição química das ligas Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,00%, 0,05% e 0,10% de Al-5Ti-1B (ver tabelas 46 e 47). Destes resultados verifica-se que as ligas apresentam concentrações de 17 a 26% atômico de Al, entre 7,75 e 8,35% atômico de Cr e entre 0,54% a 1% atômico de Ti. Nestas concentrações de alumínio ainda é mantida a fase ordenada $D0_3$ (vide tabela 2). As concentrações de Ti nestas ligas são maiores do que nas ligas de Fe28Al e Fe28Al6Cr, como esperado, porém apenas a liga Fe28Al6Cr1Ti com 0,10% de agente nucleante atingiu o valor previsto para a concentração de Ti. A variação da proporção de Ti nas ligas pode ser explicada tanto pelo tipo de análise química realizado (XFR) que é semiquantitativa, mas também pela matéria prima que é heterogênea e apresenta regiões de maior concentração de Ti que outras. A análise LECO das ligas Fe28Al6Cr1Ti (tabela 47) indicaram redução de até 56,8% na concentração de C e redução de até 69,02% na concentração de S.

Tabela 46 - Composição química obtida por XRF para lingote Y composto pela liga Fe28Al6Cr1Ti (0,00 %, 0,05% e 0,10 % de Al-5Ti-1B).

Liga	**Fe28Al6Cr1Ti**					
Quantidade de Al-5Ti-1B (% em massa)	**0,00%**		**0,05%**		**0,10%**	
Elemento	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**	**% mássica**	**% atômica**
Fe	74,53 ± 0,11	63,92	72,74 ± 0,12	61,95	74,81 ± 0,11	60,42
Al	14,66 ± 0,12	26,02	14,65 ± 0,13	25,82	17,24 ± 0,13	17,24
Cr	9,06 ± 0,03	8,35	10,00 ± 0,04	9,15	8,93 ± 0,03	7,75
Ti	0,54 ± 0,02	0,54	1,01 ± 0,02	1,00	0,69 ± 0,02	0,65
Mn	0,62 ± 0,02	0,54	0,52 ± 0,03	0,45	0,63 ± 0,02	0,52
Si	0,17 ± 0,04	0,29	0,83 ± 0,02	1,41	0,93 ± 0,02	1,49
Co	0,27 ± 0,02	0,22	0,15 ± 0,03	0,12	0,23 ± 0,02	0,18
P	0,035 ± 0,04	0,05	0,026 ± 0,003	0,04	0,035 ± 0,003	0,05
S	---	---	---	---	0,045 ± 0,03	0,06
Cu	---	---	0,011 ± 0,002	0,01	0,018 ± 0,002	0,01
V	0,064 ± 0,006	0,06	0,058 ± 0,007	0,05	0,064 ± 0,006	0,06

Tabela 47 - Resultado da análise LECO para as ligas Fe28Al6Cr1Ti obtidas em escala industrial.

Liga	**Fe28Al**	
Elemento	**C (% mássica)**	**S (% mássica)**
Fe28Al6Cr1Ti -0,00%	0,078	0,007
Fe28Al6Cr1Ti – 0,05%	0,096	0,007
Fe28Al6Cr1Ti-0,10%	0,087	0,007

O emprego das tecnologias presentes no Laboratório de fundição do SENAI Nadir Dias Figueiredo possibilitou melhor controle de temperatura e homogeneização do banho, o que permitiu a produção de ligas com rendimento de Al e Cr próximos a 100%. Isto significa uma menor perda de alumínio e cromo em relação às ligas elaboradas em escala experimental, que apresentaram aproximadamente 82% de rendimento de Al (ver composição química das ligas C, D e E do tabela 16 e seção 4.1.2 e trabalho Borges et. al (2014)). O melhor controle de composição química das ligas foi alcançado devido à infraestrutura de uma fundição em escala industrial, em que a própria capacidade de indução do forno possibilitou a homogeneização da liga, sem a necessidade de se utilizar varetas para revolver o metal fundido. A diferença composicional entre as ligas obtidas em escala industrial e escala experimental afeta a miscroestrutura formada e as propriedades dos materiais.

4.6.2 Avaliação da fluidez das ligas pelo método espiral e análise térmica

A figura 80 mostra o resultado da aplicação do ensaio de fluidez das ligas Fe28Al. Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B. Os parâmetros do ensaio são semelhantes, sendo mantida a mesma técnica para preparação do molde. As temperaturas de vazamento de cada amostra foram variadas de acordo com a dinâmica do processo de fundição e constam na tabela 9. O material fundido foi vazado na panela, onde mesclou-se com o agente nucleante, e na sequência foi vazado no molde espiral. A temperatura no banho antes do vazamento foi de 1530°C para a liga Fe28Al e 1650°C para as ligas Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti. Observa-se pela figura 80, que a liga de Fe28Al foi aquela que alcançou maior fluidez, percorrendo um comprimento de aproximadamente 75 cm do molde. A liga Fe28Al6Cr apresentou fluidez intermediária e percorreu aproximadamente 60,5 cm, enquanto a liga Fe28Al6Cr1Ti foi aquela que apresentou menor fluidez percorrendo aproximadamente 30,5 cm do molde.

A avaliação da fluidez deve considerar as dimensões do espiral formado, como espessura e largura e a largura do canal de alimentação. As medidas das dimensões dos espirais foram realizadas em curvas de comprimento de 10 cm e são apresentadas na tabela 48. Dos valores verifica-se que as dimensões dos espirais e canais de vazamento são semelhantes para as 3 ligas e permanecem quase uniformes ao longo do comprimento do espiral, com uma tendência de redução na largura na direção da ponta final do molde. As dimensões da liga Fe28Al foram as de maior variância, pois este material foi o que mais fluiu. Verificou-se portanto que a adição de Cr e Ti reduziu a fluidez da liga.

A adição de elementos de liga como Cr e Ti tem por objetivo otimizar as propriedades mecânicas dos aluminetos de ferro, promovendo um aumento de sua ductilidade da liga e maior homogeneização do produto fundido através do refino de grão (MCKAMEY; HORTON; LIU, 1989; IMAYEV et al., 2007; SCHNEIBEL et al., 2008; KÖHLER; MORAL; DENKENA, 2013; ZAMANZADE; BARNOUSH; MOTZ, 2016). No entanto, um problema observado nestas ligas modificadas tem sido a falta de fluidez durante a fundição, o que é uma característica prejudicial ao preenchimento completo do molde e acabamento superficial. Algumas propostas para contornar esta característica são atribuídas as características do molde ou à sistemas de compressão do material fundido para seu interior (MAZIASZ; PARIS; VOUGHT, 2002). Os resultados obtidos no ensaio de fluidez indicaram

a redução da capacidade do metal fluido em preencher o molde com a adição dos elementos Cr e Ti.

Figura 80 – Resultado do ensaio de fluidez através de molde espiral para as ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B.

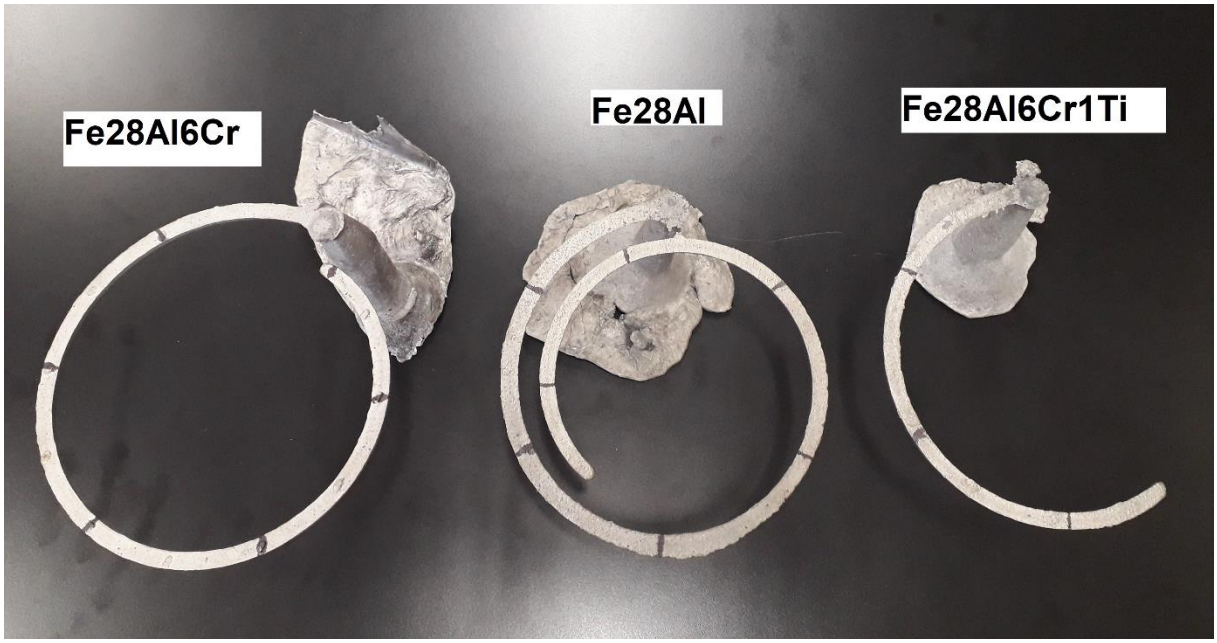


Tabela 48 – Resultados do Ensaio de fluidez

Fe28Al			Fe28Al6Cr			Fe28Al6Cr1Ti		
Comprimento da curva (cm)	**Espessura (mm)**	**Largura (mm)**	**Comprimento da curva (cm)**	**Espessura (mm)**	**Largura (mm)**	**Comprimento da curva (cm)**	**Espessura (mm)**	**Largura (mm)**
10	7,85	10,6	10	6,8	9,45	10	8,1	10,3
20	7,65	11,1	20	7,4	9,55	20	7,65	9,3
30	8,9	12,7	30	7,6	9,3	30	7,85	9,7
40	9,6	9,5	40	6,35	9,1	35	8,45	9,2
50	7,6	10	50	6,5	9,2	-	-	-
60	7,45	9,4	60	7,5	8,75	-	-	-
70	8,3	9,35	60,5	7,5	8,73	-	-	-
75	8,55	8,75	-	-	-	-	-	-
Variância (S^2)	0,6	1,6	-	0,3	0,1	-	0,1	0,2
Espessura do canal de vazamento (mm)	17,65 mm		Espessura do canal de vazamento (mm)	19,2		Espessura do canal de vazamento (mm)	16,95	

Além dos fatores extrínsecos ao metal fundido, a fluidez está relacionada à viscosidade do fluído e, portanto, à temperatura de solidificação, tensão superficial e presença de inclusões. Em relação ao ponto de fusão, o alumínio é o que apresenta mais baixa

temperatura (~660 °C), seguido do ferro (~1538°C), titânio (~1668°C) e cromo (~1860 °C). O alto ponto de fusão dos elementos de liga adicionados em relação ao alumínio e ao ferro gera a redução a viscosidade da liga, sendo um comportamento já reportado na literatura para outras composições metálicas (FEITOSA; MATTOS, 2007) o que levou à menor fluidez.

Segundo o diagrama de fases do sistema binário Fe-Al (vide figura 2), para ligas de composição química entre 25 a 30% atômico de Al, a sequência de solifidicação pode ser descrita pela equação 15. Estima-se, portanto, que as ligas desta família iniciem seu processo de solidificação a temperaturas abaixo de 1490°C.

$$L \xrightarrow{\sim 1490°C} L + \alpha\, Fe \xrightarrow{\sim 1455°C} \alpha\, Fe \xrightarrow{\sim 800\ a\ 1100°C} FeAl \xrightarrow{\sim 550\ a\ 450°C} Fe_3Al$$

(15)

Análises térmicas destas ligas foram realizadas através da técnica DSC, o que permitiu estimar as temperaturas de transição de fases. A figura 81-a apresenta os resultados da análise DSC realizada para a liga Fe28Al com adição de 0,10% Al-5Ti-1B para taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C/minuto, realizada em 3 ciclos consecutivos. O comportamento da curva DSC para os três ciclos é semelhante e indica a reversibilidade da transformação de fases; a pequena variação dos resultados entre os ciclos pode estar atribuída à precisão do equipamento. O pico endotérmico nas curvas de aquecimento na temperatura próxima a 560°C indica a transição da fase B2 (FeAl) a fase $D0_3$ (Fe_3Al); enquanto a transição da fase FeAl a α Fe é indicada pelos picos na temperatura próxima a 1200°C. A figura 81-c que mostra a análise DSC desta liga realizada a uma taxa de 30°C/minuto possibilitou a visualização das transições de fase com melhor resolução. A transição da fase B2 (ordenada) à A2 pode ser observada através pico endotérmico em 741°C; e a fase líquida torna-se presente a temperaturas a partir de aproximadamente 1300 °C. A linha *liquidus* foi observada em aproximadamente em aproximadamente 1470°C e a linha *solidus* em aproximadamente 1450°C (ver detalhe da análise DSC na figura 81-b).

A figura 82 apresenta o resultado da análise DSC para a liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, em que se observa um pico endotérmico na curva de aquecimento correspondente à linha *liquidus* em temperatura aproximada de 1485 °C e o pico exotérmico na curva de resfriamento correspondente à linha *solidus* em temperatura próxima a 1460°C. Estes resultados são condizentes com o comportamento esperado para uma liga com composição mássica próxima a 75% de Fe, 19% de Al e 6% Cr quando observada a projeção

da linha *liquidus* no diagrama de fases ternário de Al-Cr-Fe indicado na figura 83. Nestas proporções de elementos, a 1000°C a liga ainda apresenta-se na fase α –(Fe,Al) (PALM, 2005), mas deve ter alcançado a fase Fe_3Al a temperatura de 547°C, correspondente ao pico endotérmico observado na figura 82 na curva de aquecimento.

O comportamento térmico da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B é semelhante às demais ligas da série, conforme visualizado na figura 84. As análises realizadas a uma taxa de 20°C/minuto apresentaram baixa resolução dos picos (figura 84 -a), mas indicam temperatura de fusão e solidificação em aproximadamente 1500°C e 1470°C. A análise DSC realizada com taxa de 30°C/minuto (figura 84-b e figura 84-c) apresentou picos de melhor resolução, sendo possível verificar a temperatura de fusão da liga em aproximadamente 1483°C e a temperatura de interação com a linha *solidus* e 1460°C, que são valores muito semelhantes à liga Fe28Al6Cr. A liga apresenta ainda outros dois picos endotérmicos visíveis na temperatura aproximada de 575°C e 743°C, correspondentes às transições de fase $DO_3 \rightarrow$ B2 e B2$\rightarrow$ A2, respectivamente.

Segundo estudos sobre a transição de fase nestas ligas, a adição de elementos de elementos que tornam o sistema Fe-Al ternário eleva a temperatura de transição de fase $D0_3 \leftrightarrow$ B2 quase linearmente com o aumento da concentração destes metais na proporção até 4% atômico (ANTHONY; FULTZ, 1995; NISHINO; ASANO; OGAWA, 1997; OHNUMA et al., 1998). Embora os efeitos da adição de Cr sejam pouco efetivos, a adição de Ti pode resultar em um aumento de 60 K/% atômica na transição de fase. Este mecanismo pode ser atribuído à diferença do raio atômico do metal adicionado em comparação com o raio do Ferro, como também à concentração de elétrons de valência para cada tipo de adição (STEIN; SCHNEIDER; FROMMEYER, 2003).

Dos resultados obtidos através das análises DSC para as ligas deste estudo, verificou-se que a adição de Cr e Ti afetou a temperatura de fusão da liga, que sofreu elevação de aproximadamente 15°C com a adição destes elementos, o que era esperado, uma vez que a temperatura de fusão destes metais é superior à do ferro. A transição A2 $\rightarrow$ B2 permaneceu aproximadamente constante para as ligas Fe28Al e Fe28Al6Cr1Ti, entre 741 – 743°C, não sendo observada para a liga Fe28AlCr. A transição B2 $\rightarrow$ DO_3 ocorreu a 560°C para a liga Fe28Al, valor um pouco mais elevado do que o observado na literatura; no entanto as ligas Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti apresentaram esta transição em 743°C e 575°C. O aumento da temperatura de transição de fase observado para a liga Fe28Al6Cr1Ti era esperado, porém foi

inferior aos 60 K/% atômica adicionada à liga; outro comportamento divergente aos dados da literatura foi a redução da temperatura desta transição para a liga Fe28Al6Cr. Estas variações podem estar relacionadas ao processo de fundição das ligas e à sua microestrutura e para tanto é necessário compreender as características da solidificação.

Figura 81 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1490ºC, nas taxas de 20/30 ºC por minuto.

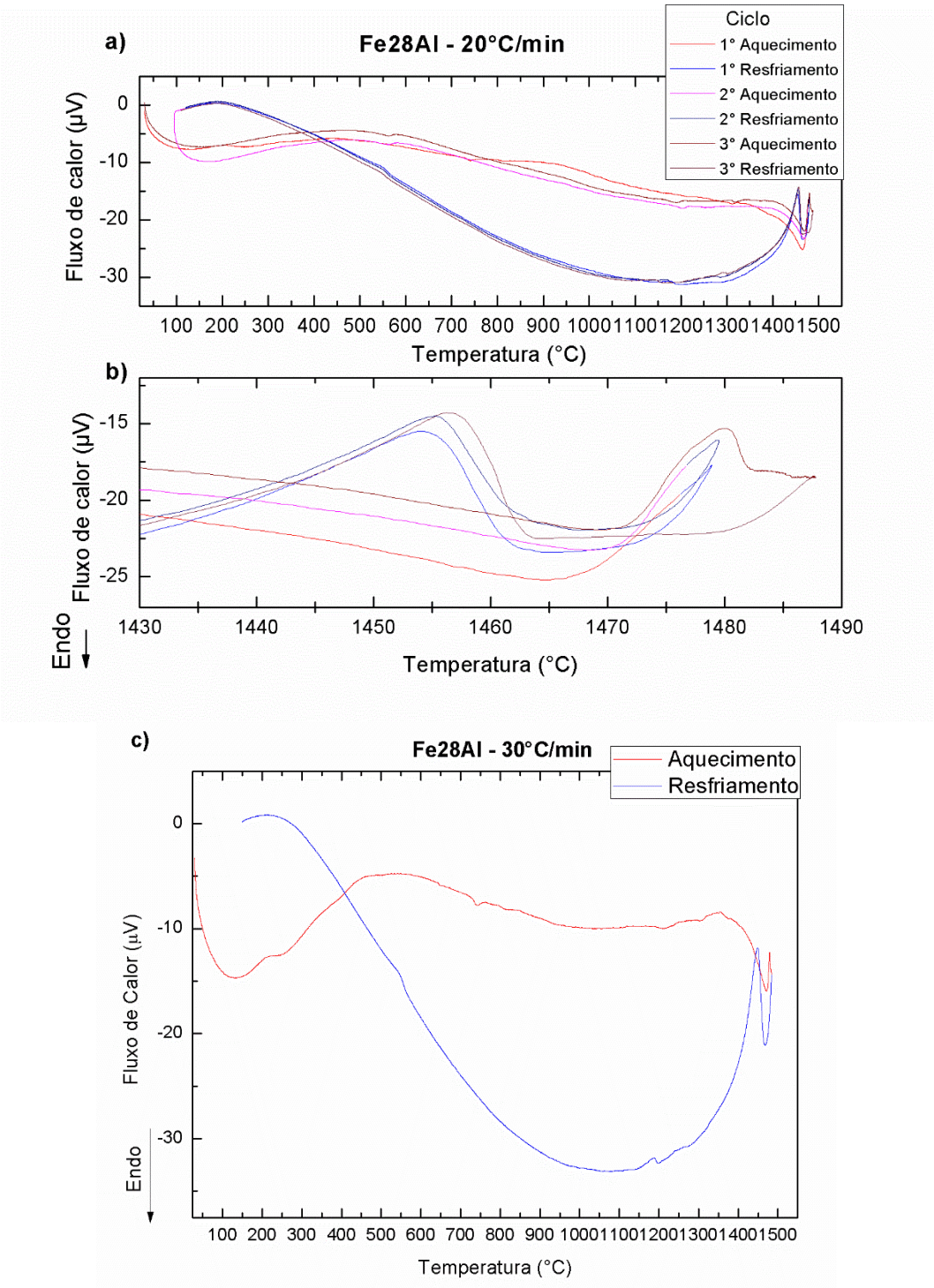


Figura 82 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1500ºC, nas taxas de 30 ºC/minuto.

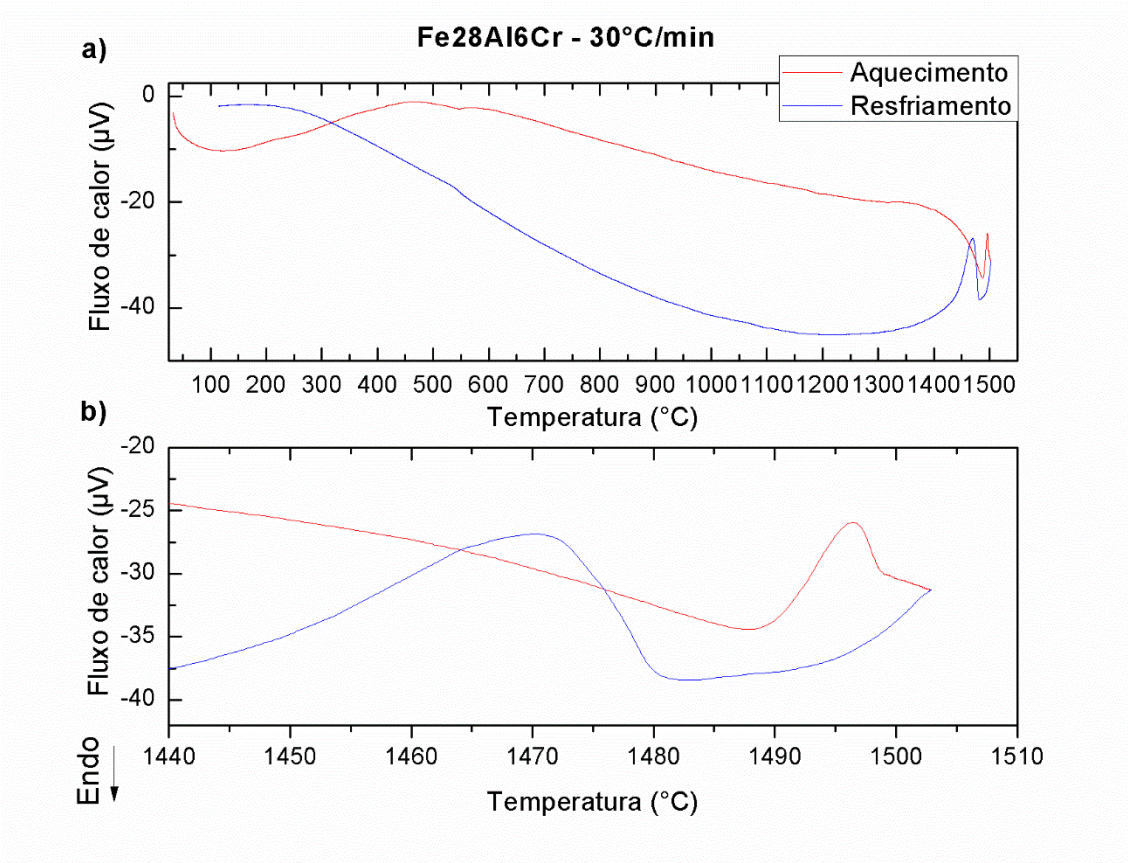


Figura 83 – Projeção da linha liquidus no diagrama ternário Fe-Al-Cr (U.R. KATTNER; BURTON, 1992)

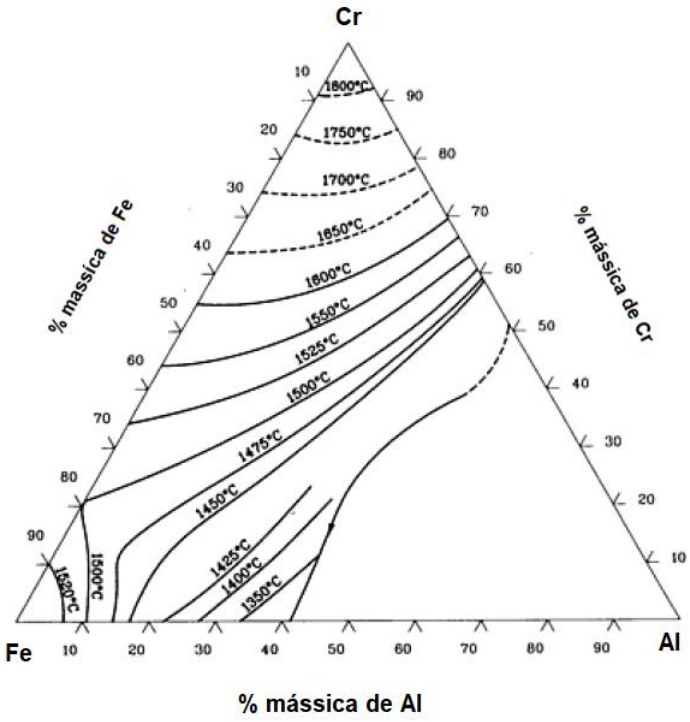
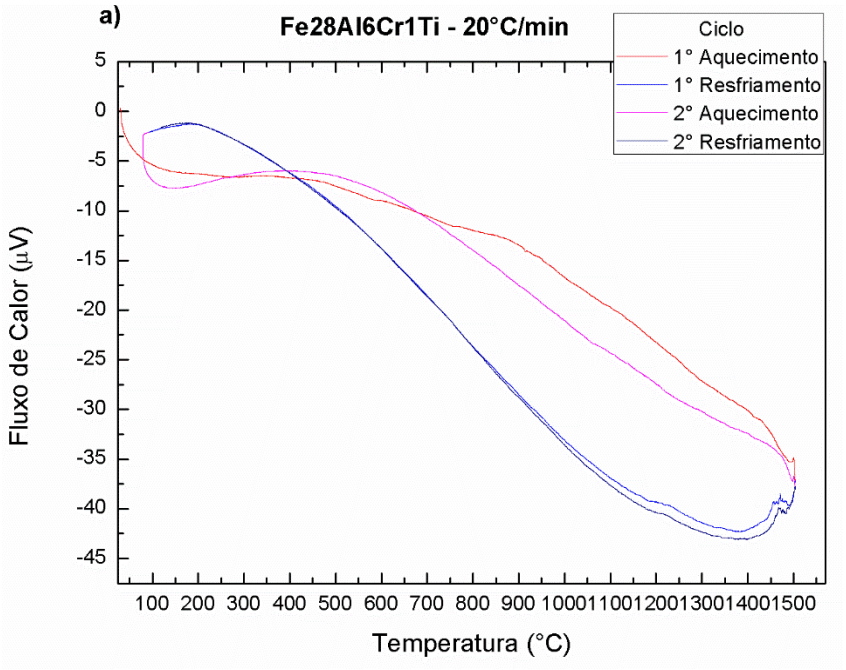
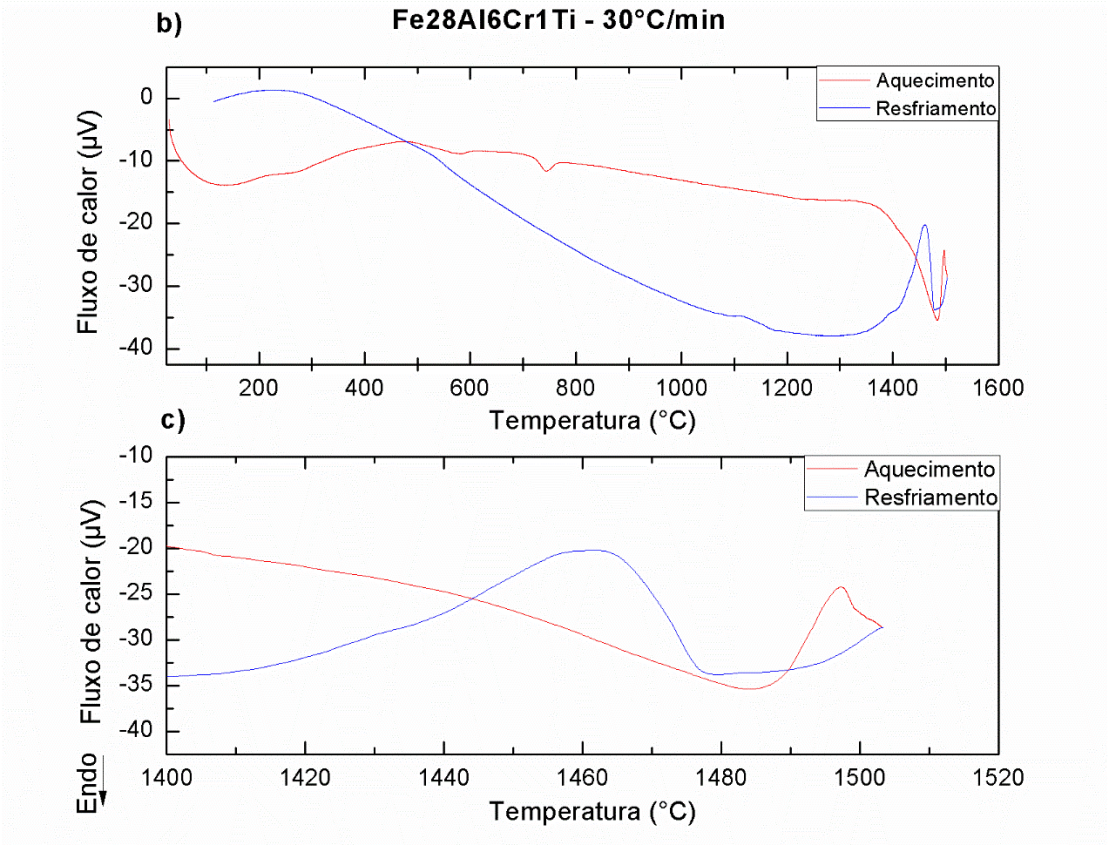


Figura 84 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B, realizada até a temperatura de 1500ºC, nas taxas de 20° e 30 ºC/minuto.





4.6.3 Macrografias e Retração dos corpos de prova em Y

A análise macrográfica auxilia na interpretação do processo de resfriamento do material fundido. As figuras 85-a, 85-b e 85-c correspondem às macrografias dos corpos de prova das ligas Fe28Al com 0,00%, 0,05% e 0,10% de Al-5Ti-1B, vazadas em moldes de formato Y. Através do comparativo da figura 85 e pela observação a olho nú dos lingotes, verifica-se que o Al-5Ti-1B é um eficiente refinador do tamanho de grão. Através destas macrografia não é possível mensurar o tamanho de grão, uma vez que não há como observar em detalhes sua morfologia, no entanto, estima-se que a adição de 0,05% de Al-5Ti-1Cr na liga FeAl tenha produzido uma redução relativa do tamanho de grão em 33% em um comparativo com a liga sem adição de agente refinador. Para a liga com adição de 0,1% de Al-5Ti-1B, a redução é de aproximadamente 60%.

As macrografias dos lingotes Y de composição Fe28Al6Cr com 0,00%, 0,05% e 0,10% de Al-5-Ti-1B são apresentadas na figura 86-a, 86-b e 86-c, respectivamente. Nestas figuras é estimada uma redução do tamanho de grão em 31% e 44% para as ligas com adição de 0,05% e 0,10% de agente refinador em relação à liga em que este não foi adicionado. As macrografias das ligas Fe28Al6Cr1Ti com adições de Al-5Ti-1B análogas aos demais sistemas também apresentaram redução do tamanho de grão, conforme maior a concentração de Ti na liga (vide macrografias da figura 87), embora não seja possível mensurar tal redução.

O resultado do cálculo da contração linear para os lingotes em forma de Y são apresentados na tabela 49. Através destes dados verifica-se que a contração na largura do corpo de prova é menor do que aquela que ocorre no comprimento. Os maiores valores de contração são observados nos lingotes de composição Fe28Al6Cr1Ti, com valor máximo de 3,71%. Os valores de retração do comprimento dos lingotes Y são inferiores aqueles observados nos lingotes escalonados (ver tabelas 39 e 40, seção 4.5).

Tabela 49 – Resultados do cálculo de retração linear dos Y

Material	Contração (%)	
	Comprimento	Largura
Fe28Al + 0,00%TiBAl	2,86	0,31
Fe28Al + 0,05%TiBAl	3,57	0,13
Fe28Al + 0,10%TiBAl	3,14	0,28
Fe28Al6Cr + 0,00%TiBAl	3,14	0,24
Fe28Al6Cr + 0,05%TiBAl	3,71	0,33
Fe28Al6Cr+ 0,10%TiBAl	3,43	0,65
Fe28Al6Cr1Ti + 0,00%TiBAl	3,14	0,43
Fe28Al6Cr1Ti + 0,05%TiBAl	3,43	1,61
Fe28Al6Cr1Ti + 0,10%TiBAl	3,71	1,52

Figura 85 - Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%.

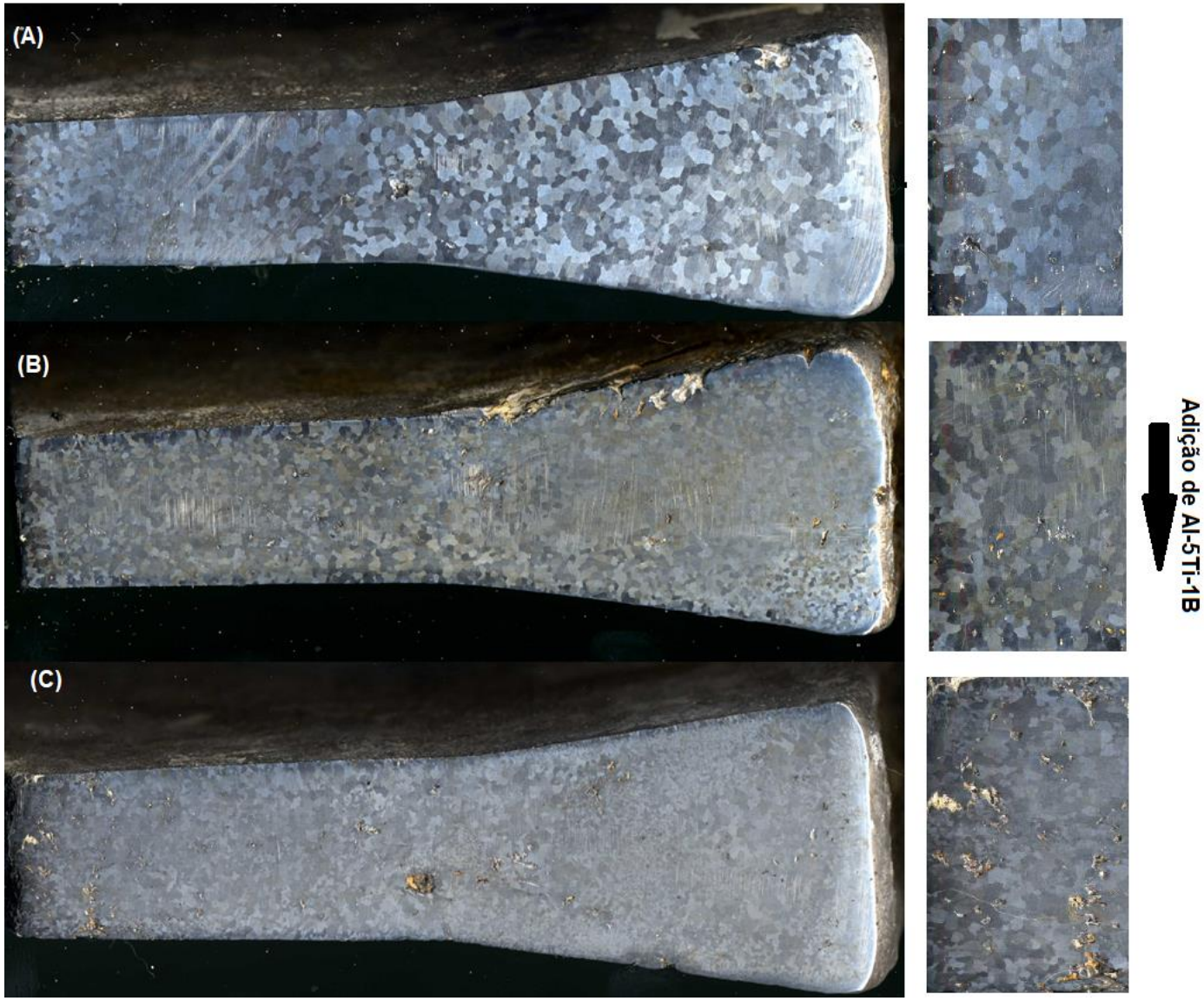


Figura 86 – - Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al6Cr com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%.

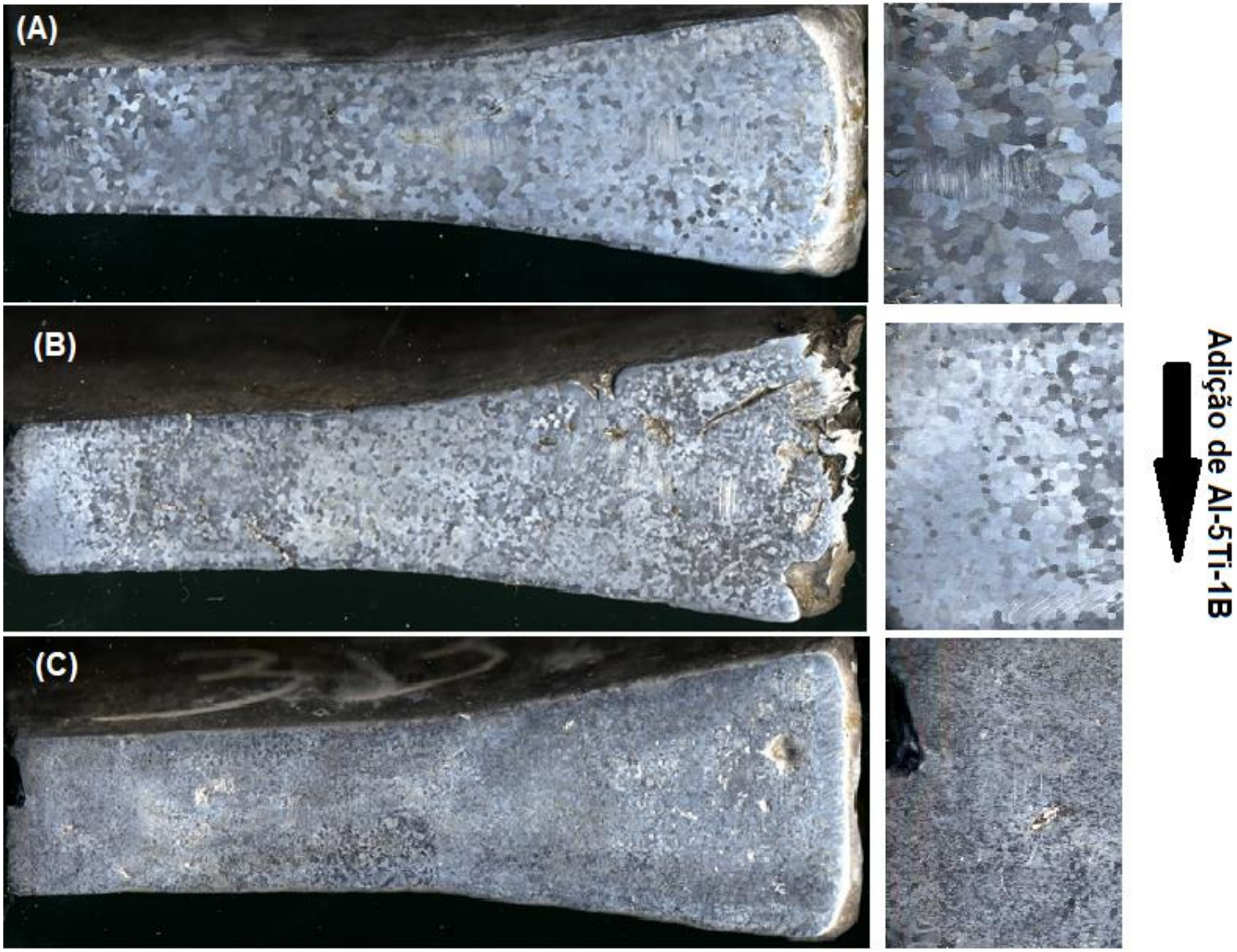
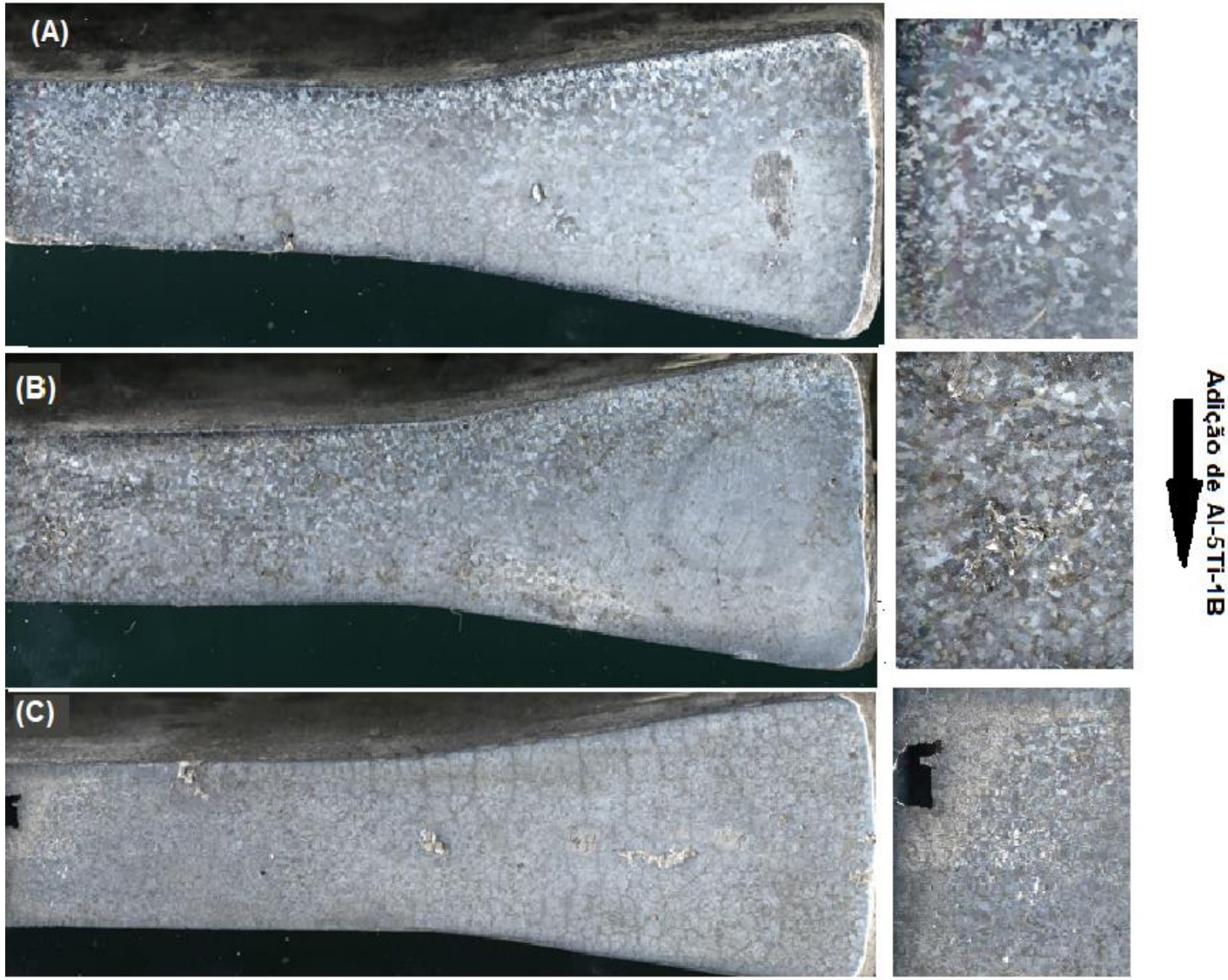


Figura 87 – Macrografias dos lingotes em forma de Y de Fe28Al6Cr1Ti com adições de Al-5Ti-1B: a) 0,00%; b) 0,05% e c) 0,10%.



Todos os parâmetros tecnológicos relacionados ao processo de fundição, como temperatura e velocidade de vazamento e preenchimento do molde, juntamente às características deste molde, como sua geometria e taxa de transferência de calor entre sua interface e o metal fundido, podem influenciar na presença de defeitos de fundição, como porosidades e trincas. Em geral, estes defeitos são explicados pela forma como o material se contrai ao se solidificar. A contração dos lingotes depende de características intrínsecas à liga, por exemplo sua composição química, mas também pela geometria do molde. Alguns trabalhos sobre solidificação direcionada ou ainda simulação de processos de fundição e solidificação das peças discutem a correlação entre as características do molde e canal de vazamento com a presença de defeitos e correlação com a contração (AYIK et al., 1986; IQBAL et al., 2012; REIS et al., 2012; ZIQI; FENG; ZIYONG, 2016). Os diferentes valores de contração linear das ligas deste trabalho corroboram esta ideia. Os moldes de forma Y foram projetados para que o massalote (parte mais larga do Y) concentre os defeitos de fundição e possibilite que a região inferior da peça tenha uma contração minimizada.

4.6.4 Análise microestrutural das ligas obtidas em escala industrial (MO e MEV) e dureza

A presente seção relata os principais resultados das análises da microestrutura formada nas ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,00%, 0,05% e 0,10% de Al-5Ti-1B, vazadas em moldes de forma Y. As informações sobre a microestrutura gerada são importantes para a compreensão do mecanismo de solidificação das ligas, bem como interpretação das fases presentes nas amostras e compreensão de suas propriedades mecânicas.

4.6.4.1 Agente Refinador de Grão: Al-5Ti-1B

Para compreensão do mecanismo de formação das fases das ligas fundidas, foi realizado o estudo da microestrutura do agente refinador de grão Al-5Ti-1B. A figura 88-a apresenta a micrografia ótica da seção transversal de uma vareta deste refinador de grão na qual se observa além da matriz de alumínio, dois tipos de precipitados, os quais são estudados em detalhes através da micrografia eletrônica de varredura presente na figura 88-b e através da composição química semiquantitativa estimada por EDS e apresentada nas figuras 88-c e 88-d e na tabela 50. A matriz (ponto 2, ponto 16 e área 3) é rica em Al e os precipitados cinza claros (pontos 1, 10, 11, 12 e 17, por exemplo) são ricos em Al (~75 % at.) e Ti (~ 25 % at.); apresentam de tamanho variado, com comprimento e espessura máximos aproximados igual a

20 μm e 5 μm, respectivamente. Por meio de comparativo com micrografias apresentadas na literatura (DAI et al., 2014) e pela composição química, estes precipitados foram identificados como Al_3Ti.

Os precipitados menores e mais distribuídos (pontos 3, 4, 5 e área 2, por exemplo) apresentam Ti e C na proporção atômica 1:2. A identificação de elementos de baixo número atômico como C, B, N e O não é confiável através do emprego da técnica EDS; pois a transmissão de raios X em elementos leves é menos provável e a emissão de sinal se torna mais fraca, embora não seja impossível detectá-los. No caso do C, em especial, seu sinal pode ser proveniente à contaminações da câmara do aparelho (WOODYARD, 2018). Os picos do espectro EDS do C e B são muito próximos e podem ser confundidos; portanto assume-se que a quantidade de carbono observada por EDS possa ser em parte o B que compõe o agente nucleante, embora as proporções identificadas não sejam confiáveis. Tendo em vista essa consideração e a morfologia descrita na literatura (DAI et al., 2014), acredita-se que estes precipitados sejam TiB_2. A elevada quantidade de Al identificada nestas regiões possivelmente é devida à interação da gota de Ewald, pertencendo portanto à matriz.

Figura 88 – Al-5Ti-1B: a) Micrografia ótica, magnificação 50 X, campo claro; imagens MEV em elétrons retroespalhados e regiões analisadas por EDS b) magnificação 7000X e c) 1500 X.

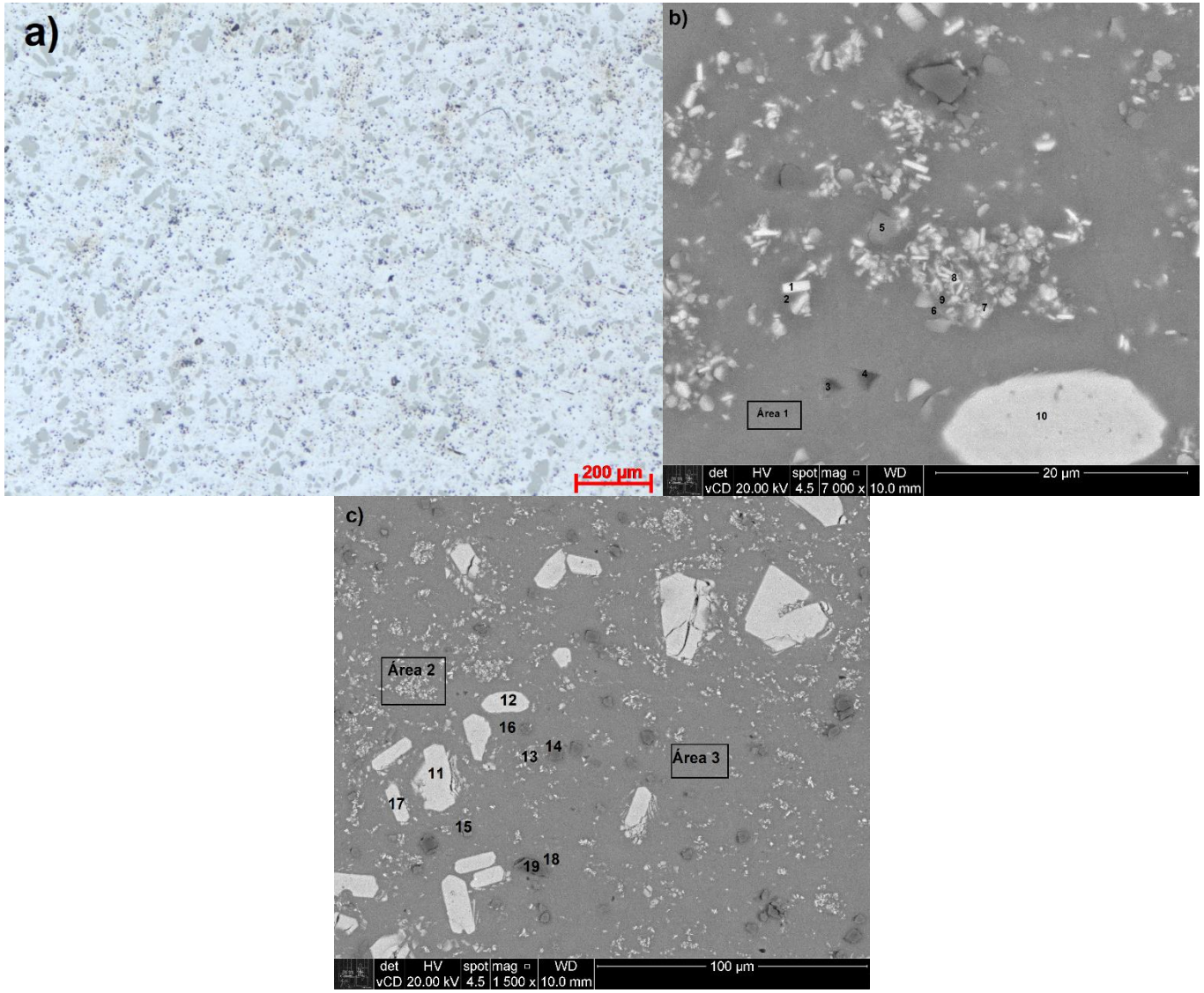


Tabela 50 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Al-5Ti-1B

Elemento	**Al**			**Ti**			**B**			**C**			**Si**		
	%m	**% at**	**Erro (%)**	**%m.**	**% at**	**Erro(%)**	**% m**	**% at**	**Erro (%)**	**% m**	**% at**	**Erro (%)**	**%m**	**%at**	**Erro(%)**
Ponto 1	26,96	19,00	3,65	27,86	10,30	1,86	46,18	70,70	13,78	---	---	---	---	---	---
Ponto 2	93,08	95,98	1,82	6,92	4,02	4,49	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 3	76,85	59,65	1,57	---	---	---	---	---	---	23,15	40,35	12,89	---	---	---
Ponto 4	75,87	59,67	1,81	---	---	---	---	---	---	18,81	33,41	13,18	---	---	---
Ponto 5	56,05	47,55	2,46	9,52	4,55	3,40	---	---	---	18,18	34,66	13,49	0,99	0,47	1,00
Ponto 6	87,54	92,58	2,29	12,46	7,42	3,44	---	---	---	----	---	---	---	---	---
Ponto 7	82,27	89,16	2,74	17,76	10,84	3,19	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 8	67,64	78,78	3,77	32,36	21,22	2,64	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 9	21,31	16,59	2,28	---	---	---	---	---	---	24,56	42,94	13,39	54,13	40,48	3,98
Ponto 10	63,78	75,76	3,99	36,22	24,24	2,38	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Área 1	98,70	99,27	1,30	1,30	0,73	15,99	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 11	55,24	54,02	3,89	31,80	17,52	2,27	---	---	---	12,96	28,46	13,95	---	---	---
Ponto 12	64,24	76,13	3,97	35,76	23,87	2,39	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 13	96,97	98,27	1,48	3,03	1,73	8,26	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 14	14,83	11,54	2,45	---	---	---	---	---	---	24,77	43,30	13,51	60,40	45,16	3,30
Ponto 15	78,56	64,95	1,50	---	---	---	---	---	---	16,95	31,48	28,97	4,49	3,57	9,55
Ponto 16	100,00	100,00	1,18	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 17	55,11	60,13	4,21	38,21	23,49	2,26	---	---	---	6,68	16,38	15,81	---	---	---
Ponto 18	62,32	51,29	1,65	---	---	---	---	---	---	17,87	33,05	14,01	19,81	15,66	7,17
Ponto 19	6,04	4,42	3,17	---	---	---	---	---	---	31,36	51,56	13,02	62,60	44,02	2,28
Área 2	70,70	67,47	2,97	18,84	10,13	2,86	---	---	---	10,45	22,41	15,40	---	---	---
Área 3	100,00	100,00	1,17	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

4.3.4.2 Ligas Fe28Al

A microestrutura formada nas peças fundidas em escala industrial foi estudada através de amostras dos lingotes Y. A família de ligas Fe28Al com diferentes quantidades de Al-5Ti-1B adicionadas tem sua microestrutura retratada na sequência de figuras que segue (figura 89 até figura 97). Através do comparativo entre as microestruturas é possível verificar a influência da adição de Al-5Ti-1B no processo de solidificação da liga.

As figuras 89 e 90 correspondem à liga Fe28Al sem adição de Al-5Ti-1B (0,00%) e representam as seções longitudinais e transversais da peça, respectivamente. Nestas figuras não se observam grãos inteiros e, portanto, não foi possível realizar a contagem mínima de 50 grãos no interior da área conhecida (5000 mm^2, de acordo com sugestão da norma ASTM E112-12). Nestes casos, a classificação ASTM dos grãos é tamanho 0 (ASTM INTERNATIONAL, 2013). Foram contabilizadas $\bar{l}$= 0,152 e 0,096 interseções por centímetro no sentido longitudinal e transversal, respectivamente; sendo a razão entre estes valores (0,63) uma forma de mensurar a anisotropia dos grãos que são equiaxiais. Os precipitados observados apresentam forma de placas e são observados nas seções da peça como agulhas com comprimento médio de 134,93 ± 66,91 μm, no sentido longitudinal, e 114, 04 ± 44,40 μm, no sentido transversal, valores semelhantes aqueles observados para a liga C (liga Fe28Al fundida em escala laboratorial)

Para mensurar a fase de precipitados presentes foram adotados métodos estereológicos, cujos resultados são apresentados na tabela 51. A fração L_L para malha horizontal, que mensura o número de interceptos nas fases secundárias dentro do comprimento da linha teste, é igual a aproximadamente 0,05 m/m nas seções longitudinal e transversal da amostra de Fe28Al (0,00% de Al-5Ti-1B), o que denota a tendência isototrópica da distribuição desta fase na amostra. O mesmo comportamento é verificado para a análise L_L em malha bidirecional e para a fração de pontos P_P, significando este último parâmetro que a amostra tem sua área superficial ocupada por aproximadamente 6% de precipitados. O grau de anisotropia da amostra (W), dado pela razão entre os S_Vs das duas direções de análise, é 0,770. Este valor é muito próximo ao grau de anisotropia calculado para a amostra C, o que, juntamente ao tamanho dos precipitados, implica na independência da morfologia do precipitado com a escala do procedimento de fusão. A quantidade de poros

observados na liga produzida em escala industrial, no entanto, é menor do que a quantidade e dimensão dos poros presentes na liga C, o que é atribuído à diferença entre os moldes.

A figura 91 apresenta imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al sem adição de agente refinador de grão, na qual estão destacados pontos analisados por EDS, cujos resultados constam na tabela 52. A análise EDS permitiu estimar a composição química dos precipitados desta amostra, que são em Fe, Al e devem apresentar também C. Conforme anteriormente discutido para as ligas em escala experimental (ligas C, D e E) e de acordo com a morfologia e a composição destas fases verificada pelo EDS, é possível que as mesmas possam ser carbonetos de ferro e alumínio (Fe_3AlC_x).

A adição de 0,05% de Al-5Ti-1B na liga Fe28 Al promoveu alterações na microestrutura em relação à liga sem sua adição, conforme pode ser observado nas micrografias óticas apresentadas nas figuras 92 e 93, respectivamente, seção longitudinal e transversal do lingote. Os grãos observados nas figuras ainda podem ser considerados número ASTM 00, mas é possível visualizar mais de um grão por imagem nos menores aumentos. No sentido longitudinal foram contabilizados, em média, 0,068 interseções/cm, e, na seção transversal, 0,126 interseções/cm, implicando em um grau de anisotropia dos grãos igual a 0,544. Na figura 93-a, por exemplo, observa-se grãos com dimensões próximas à 2 mm, visíveis a olho nu, tal como verificado nas macrografias da seção 4.6.4.

Os precipitados formados na liga Fe28Al com adição de 0,05% de Al-5Ti-1B apresentaram dimensões inferiores aqueles formados na liga sem o composto. Na seção longitudinal estes precipitados apresentaram em média comprimentos de 31,33 ± 10,95 μm e, na seção transversal, 17,94 ± 7,43 μm. Os resultados da análise estereológica apresentados na tabela 51 indicam grau de anisotropia igual a 0,712, evidenciado pela diferença entre os valores de L_L das seções transversais (L_L = 0,0082) e longitudinais (L_L = 0,0223), embora o valor de W seja semelhante ao da liga sem adição de Al-5Ti-1B. Os resultados de PP também indicam uma fração de precipitados variando de 3 a 8% da seção em análise. Estes precipitados podem ser visualizados com mais detalhes através da micrografia eletrônica de varredura apresentada na figura 94, em que alguns pontos demarcados indicam locais de análise EDS, cujos resultados são apresentados na figura 52. Observa-se que os precipitados desta liga também apresentam Fe -Al na proporção aproximada 3:1, mas também com uma pequena quantidade de Ti, sendo considerados como Fe_3AlCx.

As figuras 95 e 96 correspondem, respectivamente, às seções longitudinais e transversais da liga Fe28Al com adição de 0,10% Al-5Ti-1B. As micrografias indicam a tendência de redução do tamanho dos grãos, o que visível através da análise macrográfica do lingote Y (figura 85), embora a classificação ASTM ainda seja 0. No sentido longitudinal foram contabilizadas 0,157 interseções/cm e, no sentido transversal, 0,120 interseções/cm, resultando em uma anisotropia dos grãos igual a 0,876.

O número de interseções por centímetro é inversamente proporcional ao tamanho de grão e quanto mais próxima da unidade for a razão entre $\bar{l}$ longitudinal e o $\bar{l}$ transversal, menor será a anisotropia dos grãos. A amostra Fe28Al com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B apresentou menor anisotropia e maiores valores de $\bar{l}$ nas duas direções analisadas, indicando a ação do Al-5Ti-Bi como agente refinador de grão. Em relação à análise estereológica dos precipitados da liga Fe28Al + 0,10% de Al-5Ti-1B (% em massa) , os resultados da tabela 51 indicam grau de anisotropia igual a 0,977, também superior às outras ligas de Fe28Al com menores quantidades de Al-5Ti-1B. Os demais parâmetros LL e PP também são semelhantes entre as seções da amostra, indicando a formação de precipitados uniformemente distribuídos em forma de placas, com tamanhos médios de 17,95 ± 7,43 μm na seção longitudinal e 10,54 ± 7,50 μm na seção transversal. Os precipitados ocupam aproximadamente 5% da área da seção das amostras estudadas.

A figura 97 é uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e permite visualizar em detalhes os precipitados formados nesta liga, assim como os pontos demarcados para análise EDS, cujo resultado consta na tabela 54. Esses resultados indicam que a matriz (pontos 8, 9 e 12) é rica em Fe e Al na proporção aproximada de 3:1, correspondente à fase Fe_3Al. Também são observados dois tipos de precipitados: o precipitado indicado pelo ponto 1 é rico em Ti e C e por sua morfologia acredita-se que seja o carboneto de titânio; os demais precipitados, espalhados pela matriz e presentes nos contornos de grão, apresentam proporção Fe-Al próxima a 2:1 e podem ser considerados precipitados κ.

Tabela 51 - Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al com diferentes adições de Al-5Ti-1B

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [μm^{-1}]**	**S_{VP} [μm^{-1}]**
Fe28Al + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,0465	0,0182	0,0482	0,0108	0,223
2	0,0682	0,0286	0,0694	0,0148	0,213
3	0,0377	0,0163	0,0600	0,0109	0,182
Média	0,0508	0,0210	0,0592	0,0122	0,206
Fe28Al + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0272	0,0097	0,0349	0,0581	0,148
2	0,0633	0,0198	0,0694	0,0114	0,165
3	0,0576	0,0186	0,0648	0,0110	0,169
Média	0,0493	0,0160	0,0564	0,0094	0,161
Fe28Al + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,0472	0,0114	0,0654	0,0092	0,142
2	0,0352	0,0077	0,0294	0,0073	0,250
3	0,0253	0,0056	0,0196	0,0072	0,371
Média	0,0359	0,0082	0,0381	0,0079	0,254
Fe28Al + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0769	0,0231	0,0861	0,0103	0,120
2	0,0845	0,0269	0,0861	0,0123	0,143
3	0,0681	0,0201	0,0846	0,0106	0,126
Média	0,0765	0,0223	0,0856	0,0111	0,130
Fe28Al + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,0649	0,0181	0,0567	0,0163	0,288
2	0,0561	0,0139	0,0600	0,0137	0,228
3	0,0466	0,0131	0,0500	0,0103	0,206
Média	0,0559	0,0150	0,0566	0,0134	0,240
Fe28Al + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0399	0,0137	0,0321	0,00926	0,289
2	0,0544	0,0230	0,0620	0,01390	0,225
3	0,0704	0,0283	0,0673	0,01630	0,242
Média	0,0549	0,0216	0,0538	0,01315	0,179

Figura 89- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.

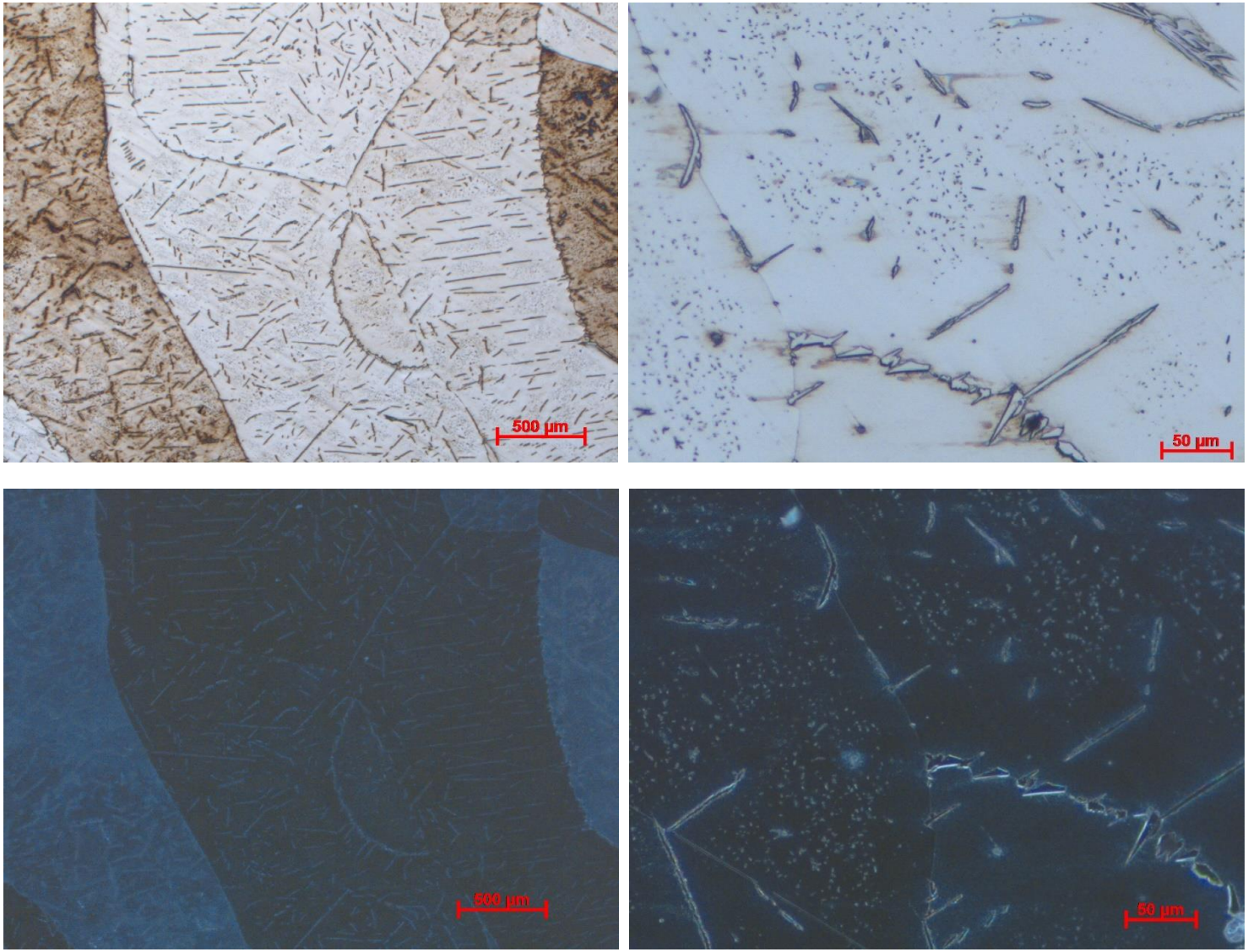
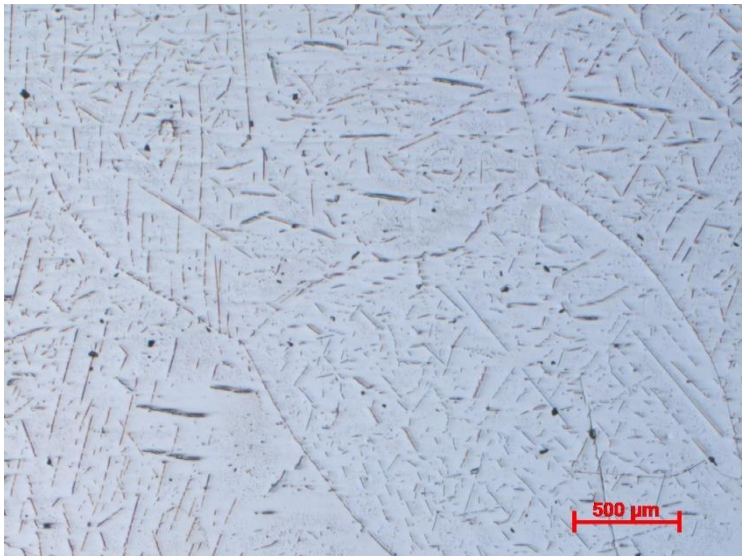
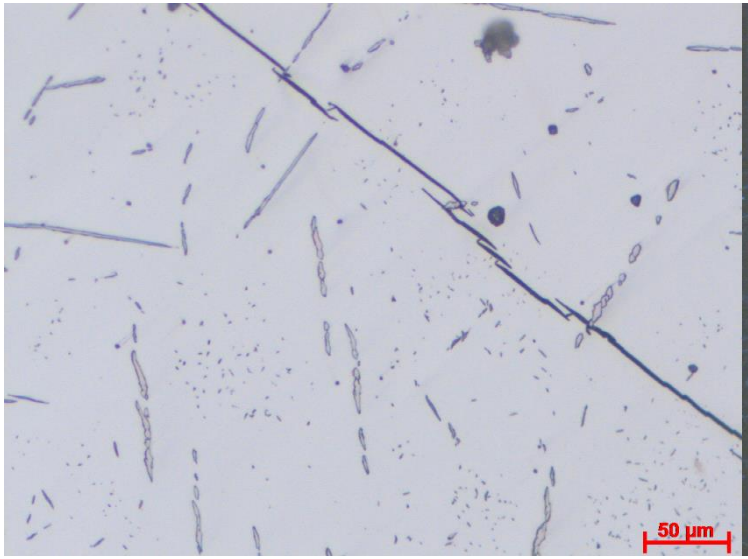
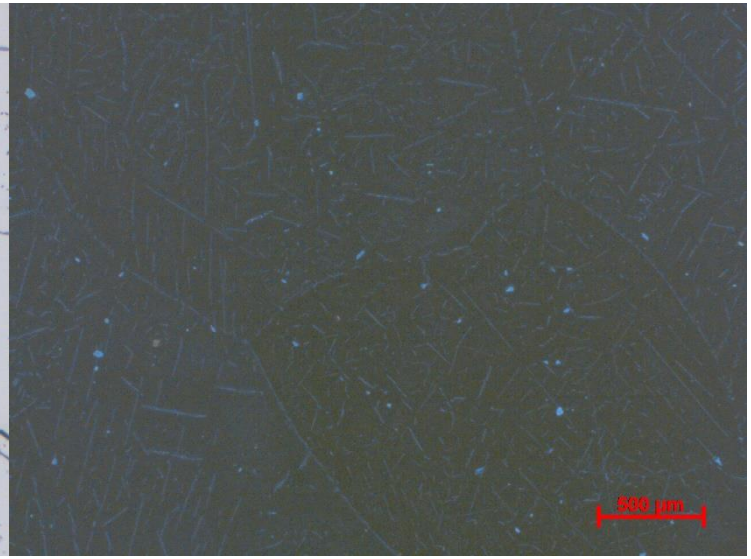


Figura 90 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

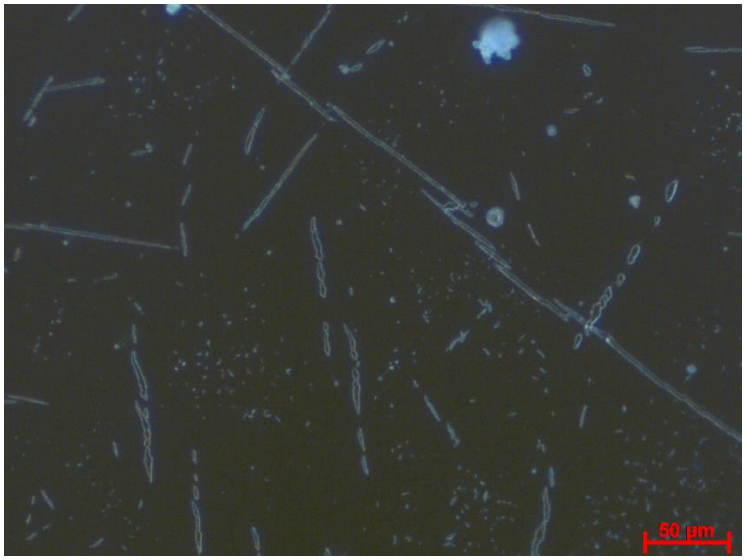

50 µm

Figura 91 – Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,00% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS.

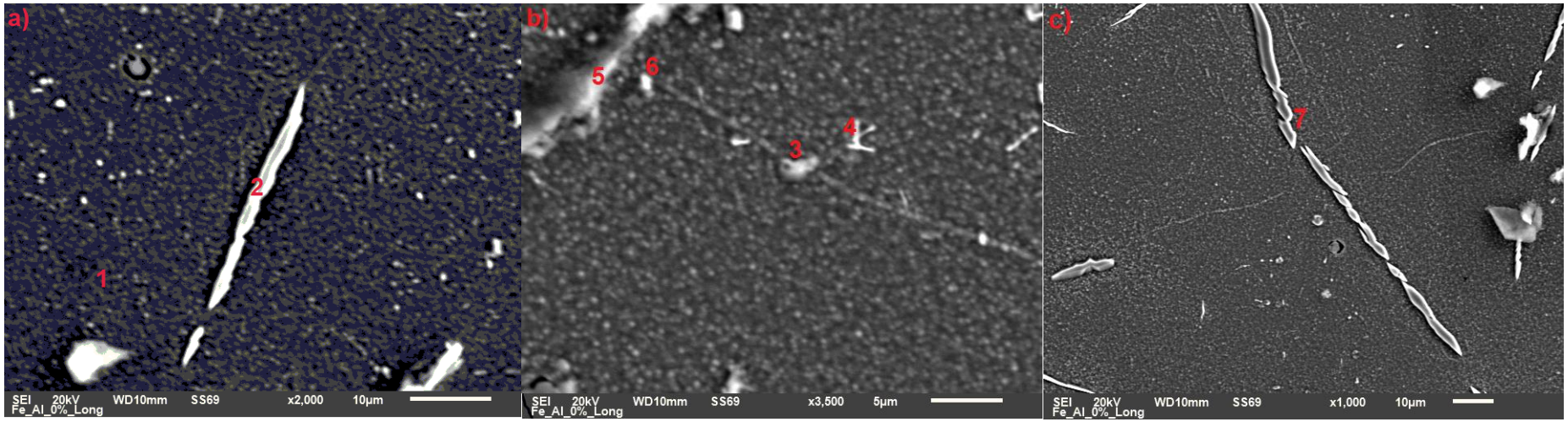
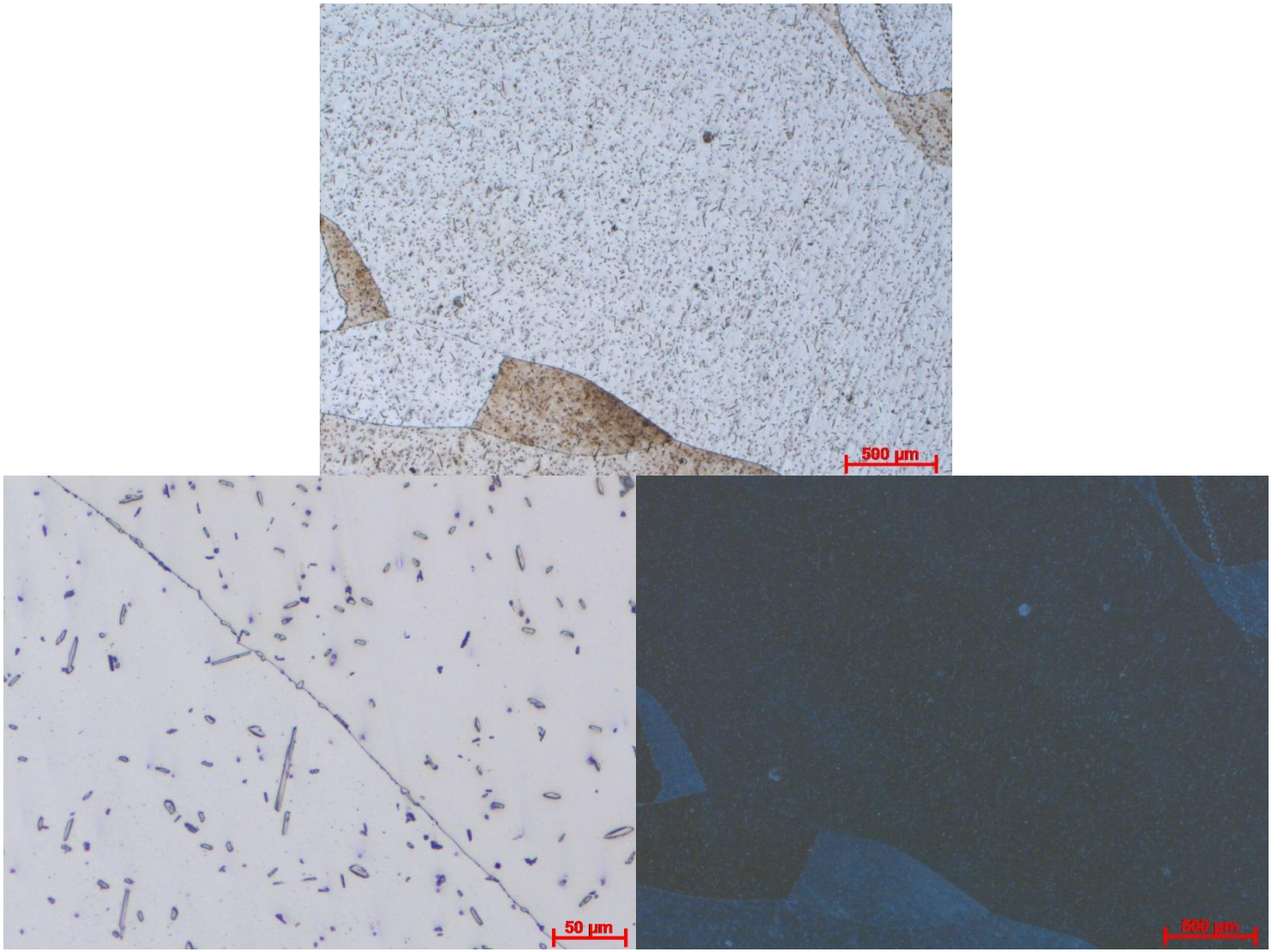


Tabela 52 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,00% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 91

Elemento	Fe			Al			C*			Si		
	%m	% at.	Erro (%)	%m.	% at.	Erro(%)	% m	% at.	Erro (%)	%m	% at.	Erro(%)
Ponto 1	87,00	72,77	0,4	10,81	18,71	0,36	2,19	8,52	0,76	---	---	---
Ponto 2	88,13	72,85	0,4	8,68	14,85	0,36	3,20	12,13	0,76	---	---	---
Ponto 3	82,98	64,56	0,92	13,02	20,97	0,47	4,00	14,47	0,90	---	---	---
Ponto 4	86,99	71,37	0,92	9,94	16,88	0,47	3,08	11,75	0,90	---	---	---
Ponto 5	77,81	51,69	0,92	13,98	20,83	0,47	8,21	27,48	0,90	---	---	---
Ponto 6	84,10	66,29	0,92	10,73	17,51	0,47	3,89	14,26	0,90	1,24	1,94	0,10
Ponto 7	86,60	70,42	0,05	10,06	16,93	0,02	3,35	12,65	0,01	---	---	---

*Os valores de C obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de um elementos leve e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

Figura 92 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm
50 µm
500 µm

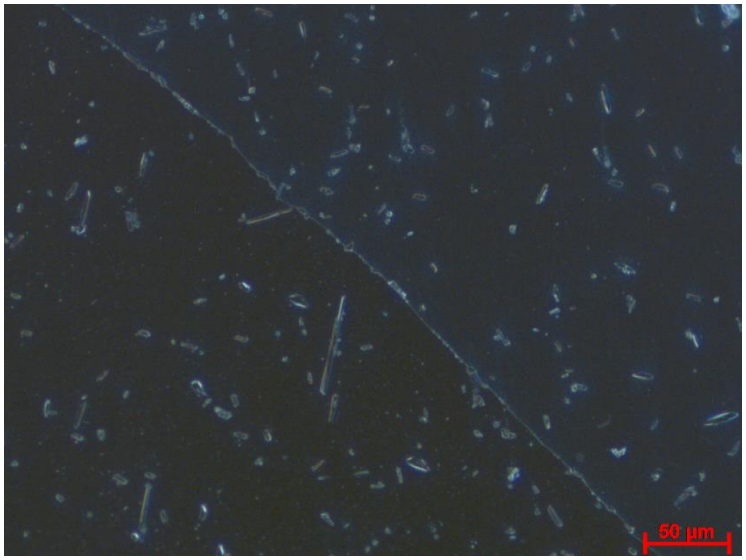
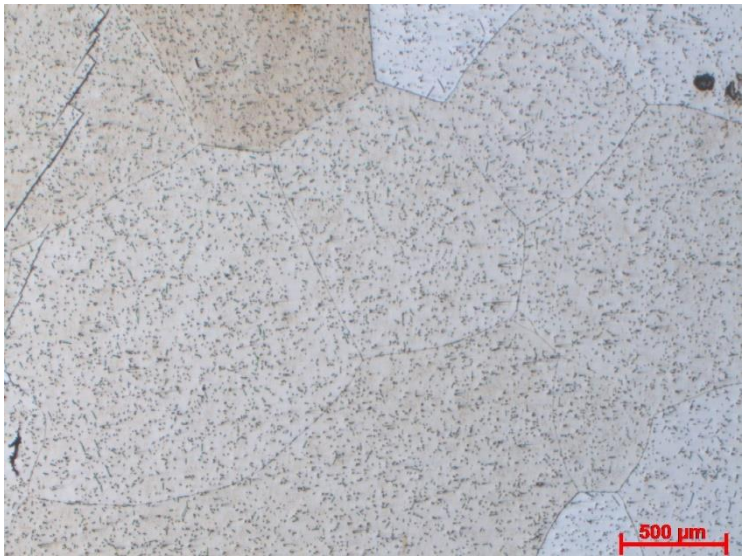
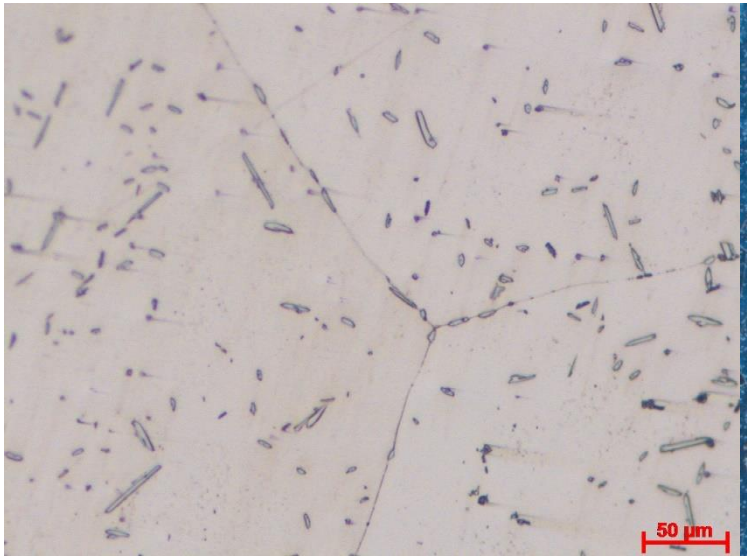
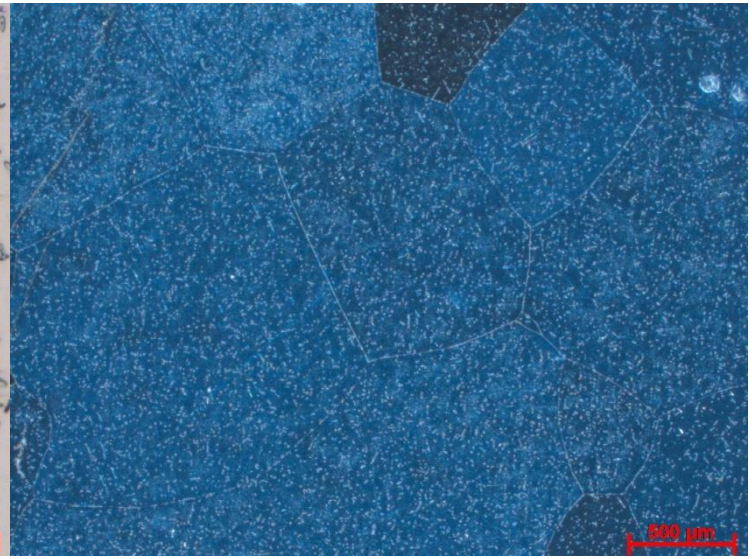


Figura 93 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

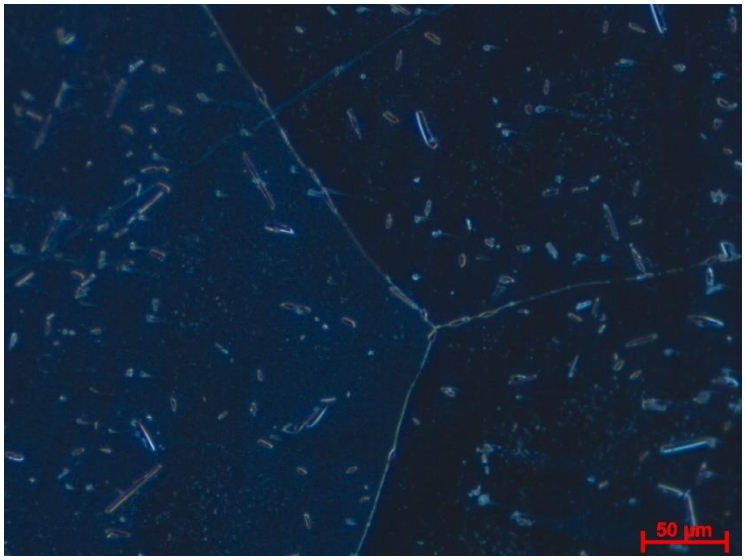

50 µm

Figura 94 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,05% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS.

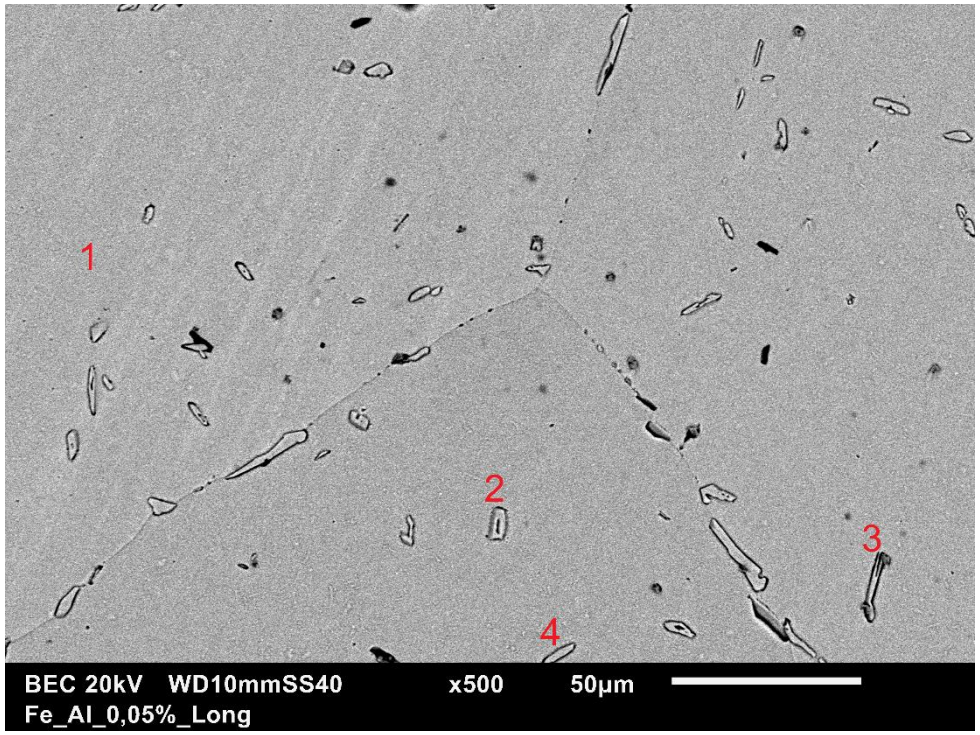
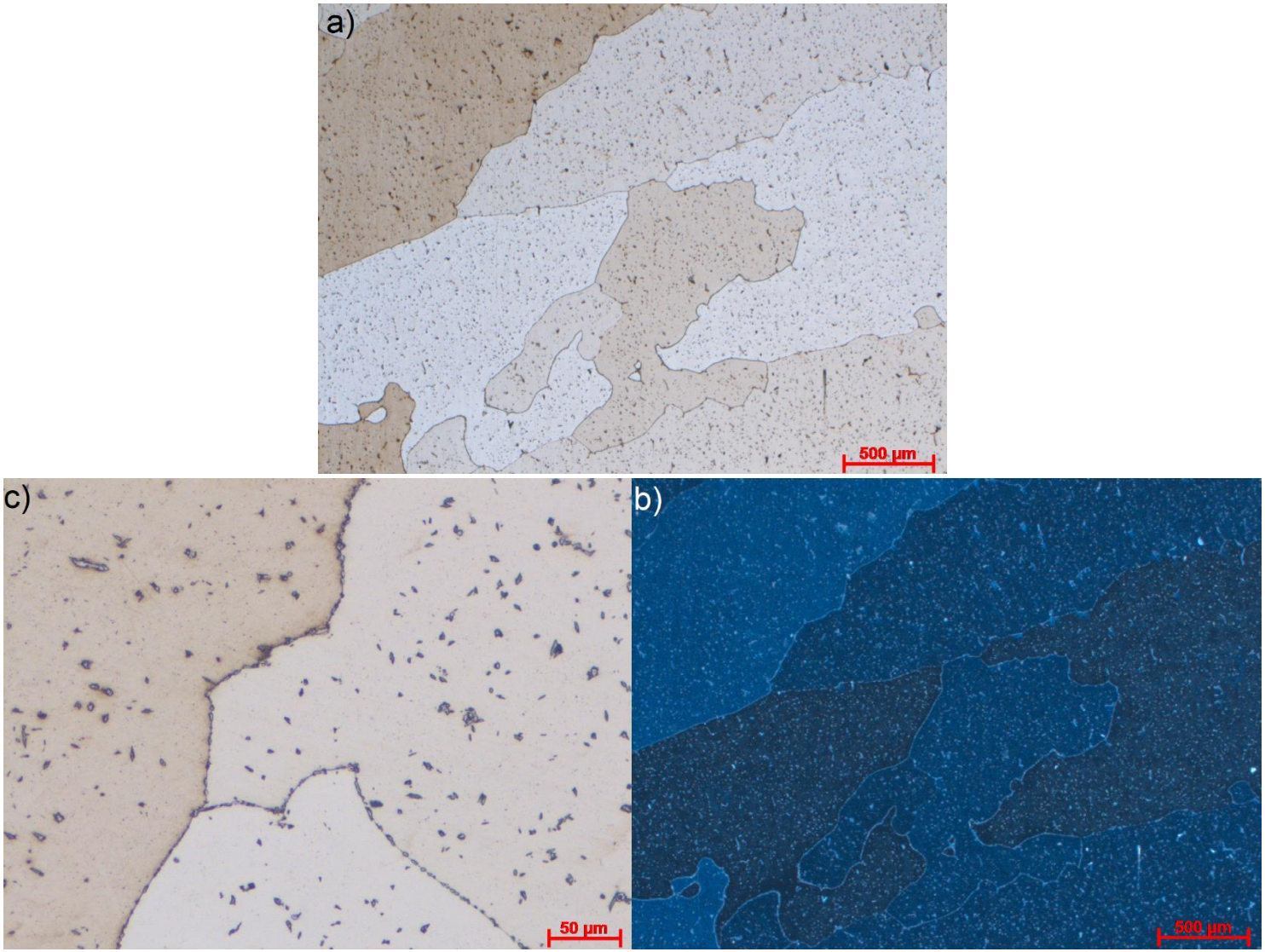


Tabela 53 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 94

Elemento	**Fe**			**Al**			**C***			**Ti**			**Mn**		
	%m	**% at.**	**Erro (%)**	**%m.**	**% at.**	**Erro(%)**	**% m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro(%)**	**%m**	**% at.**	**Erro(%)**
Ponto 1	87,47	77,13	3,31	12,53	22,87	0,7	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 2	83,61	65,57	3,31	11,75	19,07	0,7	4,09	14,91	0,10	---	---	---	0,55	0,44	0,05
Ponto 3	83,05	68,35	3,31	11,12	18,94	0,7	2,5	9,57	0,10	2,86	2,75	3,13	0,48	0,40	0,05
Ponto 4	85,58	70,66	3,31	11,51	19,69	0,7	2,40	9,22	0,10	---	---	---	0,51	0,43	0,05

*Os valores de C obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de elemento leve e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

Figura 95- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X


a)
500 µm
c)
50 µm
b)
500 µm

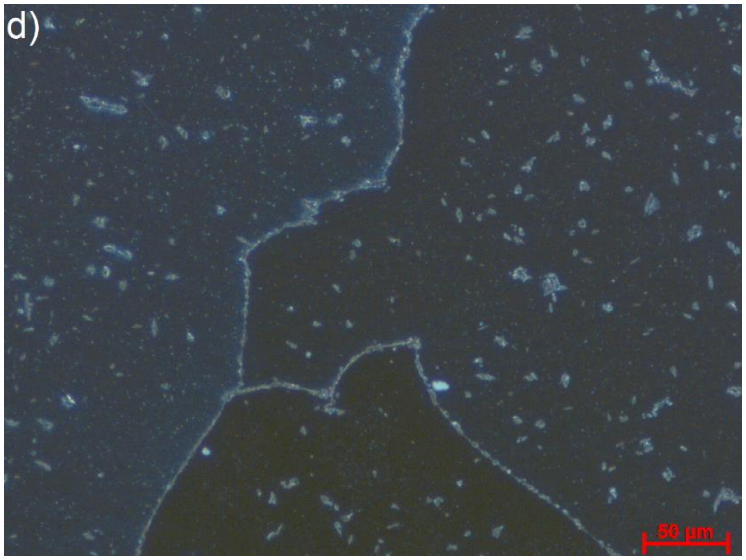
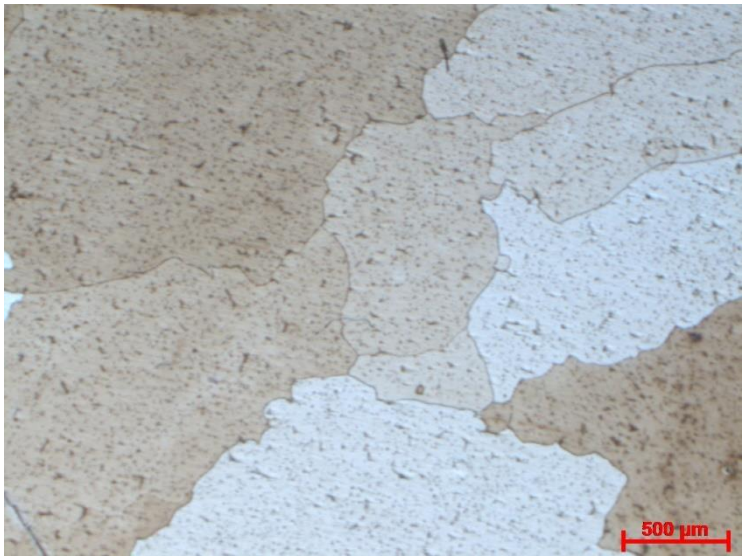
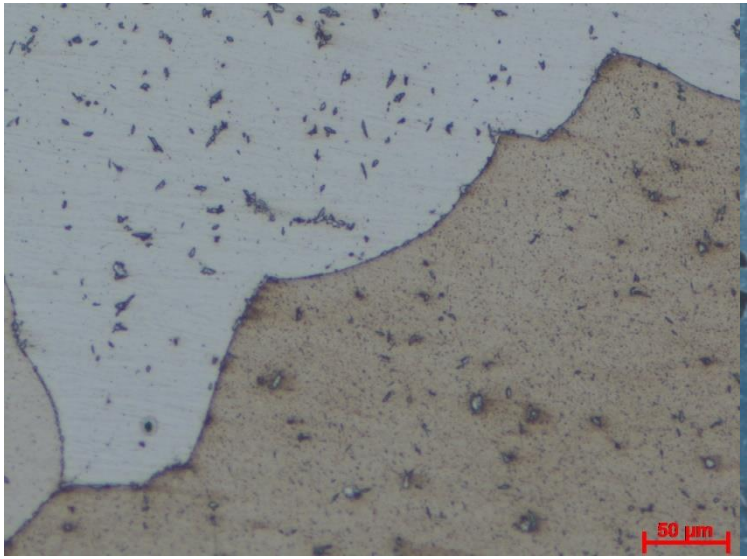
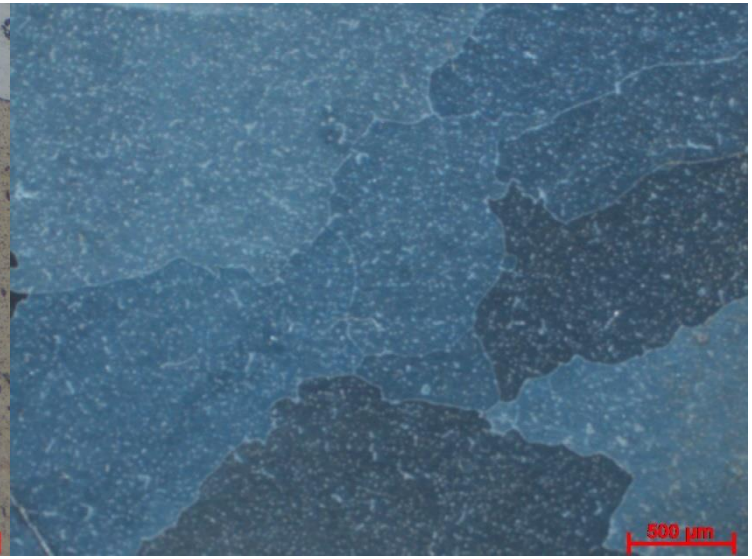

d)
50 µm

Figura 96 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

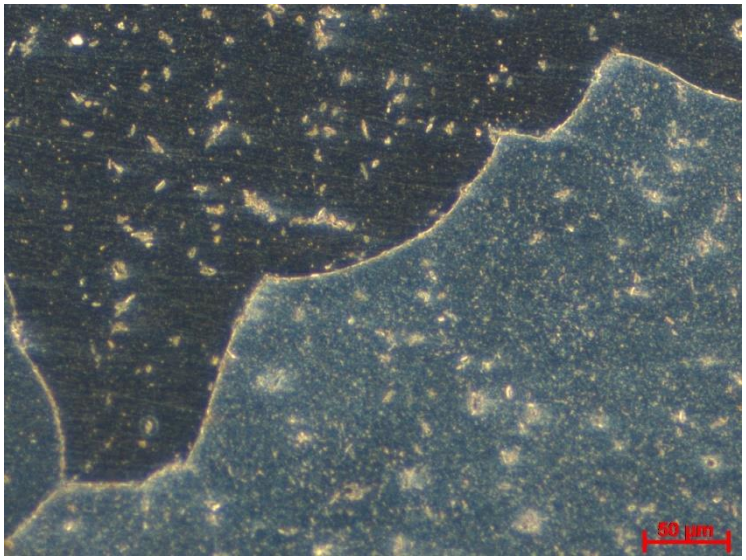

50 µm

Figura 97 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al (0,10% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS.

Tabela 54 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 97

Elemento	Fe			Al			C*			Ti			Cr			S*			Mn		
	%m	**% at**	**Erro (%)**	**%m**	**% at**	**Erro (%)**	**% m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**
Ponto 1	21,78	11,79	3,81	5,91	6,62	8,06	18,15	45,7	11,29	48,91	30,88	2,04	---	---	---	4,87	4,60	5,36	---	---	--
Ponto 2	80,43	64,34	2,07	14,55	24,08	8,78	2,49	9,24	20,05	1,85	1,73	11,74	---	---	--	---	---	---	0,62	0,51	2,07
Ponto 3	72,67	48,63	2,06	16,91	23,42	8,17	4,86	15,12	15,38	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 4	80,70	66,90	2,05	19,16	32,88	8,35	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 5	78,50	59,78	2,02	18,28	28,82	8,28	3,22	11,41	8,84	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 6	78,22	59,63	2,04	18,74	29,57	8,17	3,05	10,79	18,70	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ponto 7	73,71	52,86	2,16	15,48	22,98	8,26	6,19	20,63	14,44	---	---	---	3,93	3,02	7,17	---	---	---	0,69	0,51	25,90
Ponto 8	79,14	63,86	2,10	14,95	24,97	8,65	2,09	7,86	20,16	---	---	---	3,80	3,30	5,10	---	---	---	---	---	---
Ponto 9	76,30	59,20	2,09	17,77	28,53	8,21	2,64	9,53	19,01	---	---	---	2,85	2,38	7,19	---	---	---	0,44	0,34	40,71
Ponto 10	77,71	59,12	2,03	18,69	29,43	8,17	3,13	11,09	18,45	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,46	0,36	41,85
Ponto 11	76,09	56,72	2,10	15,21	23,47	8,51	4,82	16,70	15,38	---	---	---	3,88	3,11	5,83	---	---	---	---	---	---

*Os valores de C e S obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de elementos leves e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

4.6.4.3 Ligas Fe28Al6Cr

A sequência de figuras (figura 98 a figura 108) ilustram a microestrutura formada para as ligas Fe28Al6Cr com diferentes quantidades de agente refinador Al-5Ti-1B adicionados e a tabela 55 apresenta resultados da análise estereológica dos precipitados das ligas.

A figura 98 e a figura 99 correspondem à liga Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B nas seções longitudinal e transversal, respectivamente. As ligas com Cr em sua composição apresentam trincas predominantemente transgranulares; e tamanho de grão menores do que a liga Fe28Al, tal que os valores de $\overline{l_{long}} = 0{,}160$ e $\overline{l_{trans}} = 0{,}166$, indicando grau de anisotropia dos grãos igual a 0,964, isto é, grãos com equiaxiais sem uma direção de crescimento preferencial. O mesmo comportamento não foi observado para a fase secundária. O grau de anisotropia, calculado pela razão de S_v dos dois planos de análise, é igual a 0,445, indicando um crescimento preferencial da fase na direção longitudinal, o que é visível ao se comparar as figuras 98 -a e figura 99-a. De acordo com os valores de P_P da tabela 55, na seção longitudinal a fração de pontos ocupados por precipitados é igual a 1,97% da área em análise, enquanto para a seção transversal esse valor representa 0,63% da área em análise.

A figura 100 é uma imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,00% de inoculante), a qual retrata o mecanismo de crescimento granular por coalescência, devido ao tempo prolongado até o resfriamento da peça. A diminuição dos limites granulares tornou o material frágil, em que se observa a ruptura sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos repetidos, com trincas da fratura que passam através dos grãos, como observa-se no canto direito da figura 100. Outra característica visualizada é a presença de precipitados no interior dos grãos, bem como na região de contorno. Estes precipitados ilustrados com maiores aumentos na figura 101, em que estão indicados os pontos analisados por EDS e cujos resultados são apresentados na tabela 56. Os precipitados presentes no contorno de grão são ricos em Cr e C, sendo caracterizados como carbonetos de cromo primários, os mesmos observados na liga Fe28Al6Cr elaborada em escala experimental (ver figuras 50 e 51 da seção 4.1.2.2.2). Os precipitados espalhados no interior dos grãos são compostos majoritariamente por Fe e apresentam também Al, Cr e C, com quantidades semelhantes aos observados para a matriz; sua morfologia ainda permite caracterizá-los como carbonetos κ. Diferentemente da liga desenvolvida em escala experimental, aqui não foram observados precipitados de morfologia dentrítica no interior dos grãos (CrC), possivelmente

pela redução da quantidade de carbono na liga, em aproximadamente 60%, conforme discutido na seção 4.6.1.

As figuras 102 e 103 correspondem às microestruturas das seções longitudinais e transversais da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B. Nestas imagens novamente observa-se a presença de trincas transgranulares, porém, a morfologia dos grãos foi modificada com a adição do inoculante. O número de interseções com contorno de grão variou em relação à liga sem adição de inoculante. A adição de Al-5Ti-1B possibilitou o crescimento granular em direção preferencial, tal que no plano longitudinal houve um pequeno crescimento do tamanho de grão caracterizado por uma diminuição do número de interseções com o contorno de grão ($\overline{l_{long}} = 0{,}10$), enquanto no plano transversal, houve um significativo aumento do número de interseções com os contornos de grão ($\overline{l_{trans}} = 0{,}280$) e redução do tamanho, conforme visualizado nas figuras 102-a e 103-a.

Os resultados da análise estereológica apresentados na tabela 55 indicam que a fração de pontos PP ocupados por precipitados é igual a 4,7% e 5,4% nos planos longitudinal e transversal, respectivamente, quantidades menores do que aquelas observadas para a liga sem adição de Al-5Ti-1B, representando precipitados mais dispersos. O grau de anisotropia dos precipitados igual a 0,32, acompanhando a tendência dos grãos em crescer preferencialmente na direção transversal. A figura 104, obtida pela técnica MEV, indica a presença dos precipitados alongados, caracterizados como CrC, e outros com forma dendrítica a irregular, ricos em Cr e Fe. Nesta figura também são visíveis regiões pretas alongadas, que possivelmente pertenciam a precipitados que foram arrancados durante o polimento. A caracterização por EDS (ver figura 105 e tabela 57) permitiu confirmar as características químicas das fases presentes na liga, bem como indicar, novamente, precipitados dos contornos de grão são ricos em Cr e C.

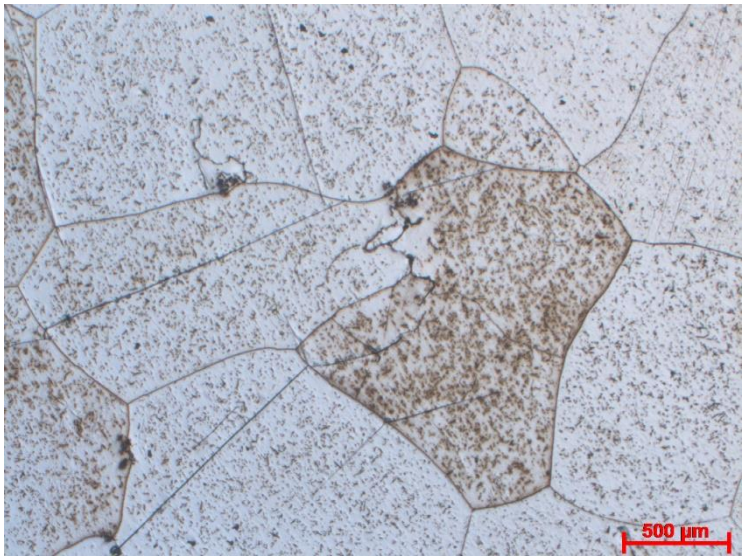
A liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B também foi caracterizada pelas mesmas técnicas e suas microestruturas (obtidas pela técnica MO) são apresentadas nas figuras 106 e 107, nos planos longitudinal e transversal, respectivamente. A adição de 0,10% de inoculante à liga manteve a tendência de alongamento dos grãos no plano transversal, tal que $\overline{l_{trans}} = 0{,}222$. No plano longitudinal verificou-se redução do tamanho de grão ($\overline{l_{long}} = 0{,}19$) em relação às outras variações de quantidade de inoculante na liga. Os resultados da análise estereológica da tabela 55 indicam grau de anisotropia dos precipitados

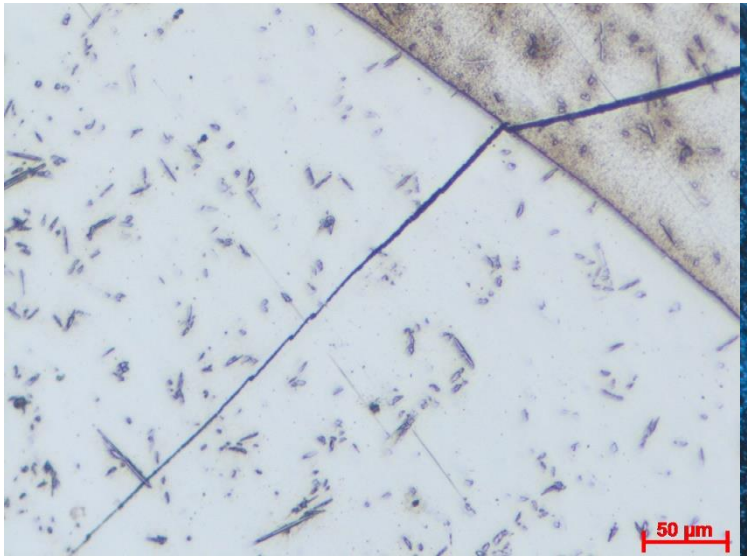
igual a 0,77, novamente acompanhando o comportamento do grão da fase principal que se tornou menor e mais uniforme entre os eixos estudados. Verificou-se que os precipitados ocupam 8,8% da seção longitudinal e 14,9% da seção transversal. Os precipitados podem ser observados na imagem obtida por MEV (figura 108 -a) que destaca os precipitados presentes na liga, semelhantes aos observados para outras composições de Fe28Al6Cr (0,00% e 0,05% de Al-5Ti-1B), isto é, CrC e carbonetos κ. A figura 108-b apresenta em detalhes estes precipitados e indica os pontos de análise EDS. Os precipitados indicados pelos pontos 2 e 3 e 5 têm formato semelhante a retângulos, porém foram arrancados durante o polimento e o resultado da análise química semiquantitativa por EDS indicou uma composição semelhante à matriz. O formato das marcas deixadas por estes precipitados é, no entanto, característica de TiC ou dos próprios precipitados κ.

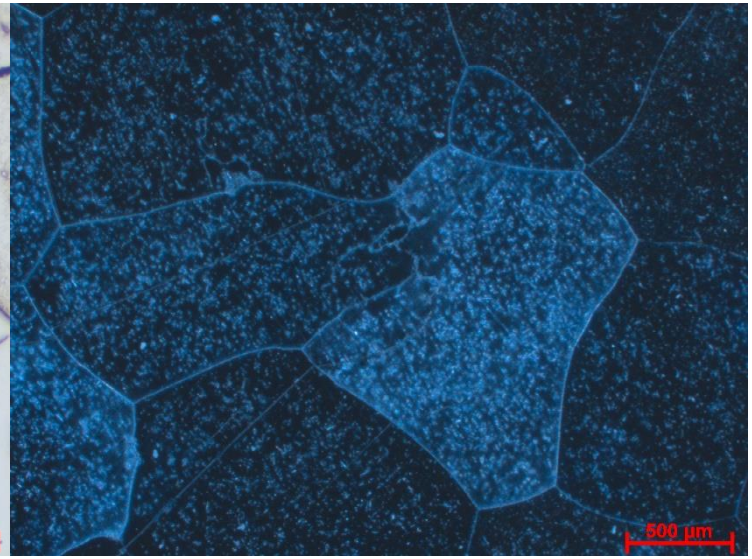
Tabela 55 - Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al6Cr com diferentes adições de Al-5Ti-1B.

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [μm^{-1}]**	**S_{VP} [μm^{-1}]**
Fe28Al6Cr + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,179	0,0283	0,208	0,0183	0,325
2	0,170	0,0314	0,171	0,0247	0,298
3	0,198	0,0199	0,213	0,0153	0,298
Média	0,182	0,0796	0,197	0,0194	0,307
Fe28Al6Cr + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0777	0,0599	0,056	0,0412	0,199
2	0,0813	0,0543	0,082	0,0404	0,236
3	0,0483	0,0636	0,051	0,0490	0,229
Média	0,0688	0,0592	0,063	0,0435	0,221
Fe28Al6Cr + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,0395	0,0188	0,038	0,0177	0,458
2	0,0488	0,0177	0,038	0,0288	0,755
3	0,0541	0,0239	0,065	0,0240	0,365
Média	0,0475	0,0201	0,047	0,0235	0,388
Fe28Al6Cr + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0685	0,0322	0,072	0,0347	0,481
2	0,0539	0,0263	0,050	0,0323	0,634
3	0,0442	0,0958	0,040	0,0199	0,495
Média	0,0555	0,0904	0,054	0,0736	0,536
Fe28Al6Cr + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,0777	0,0265	0,085	0,0192	0,226
2	0,0822	0,0248	0,097	0,0193	0,198
3	0,0740	0,0411	0,082	0,0246	0,300
Média	0,0779	0,0308	0,088	0,0210	0,241
Fe28Al6Cr + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,0155	0,0307	0,156	0,0111	0,071
2	0,0116	0,0409	0,129	0,0164	0,127
3	0,1670	0,0949	0,164	0,0215	0,131
Média	0,0647	0,1032	0,149	0,0163	0,111

Figura 98 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

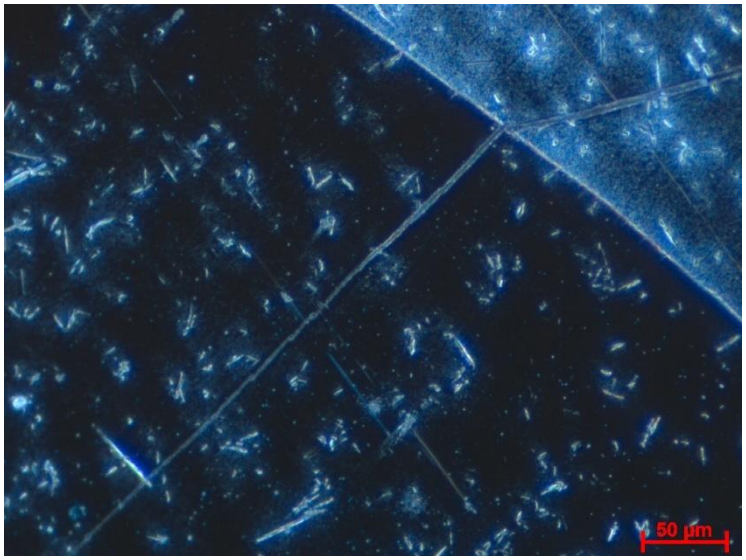
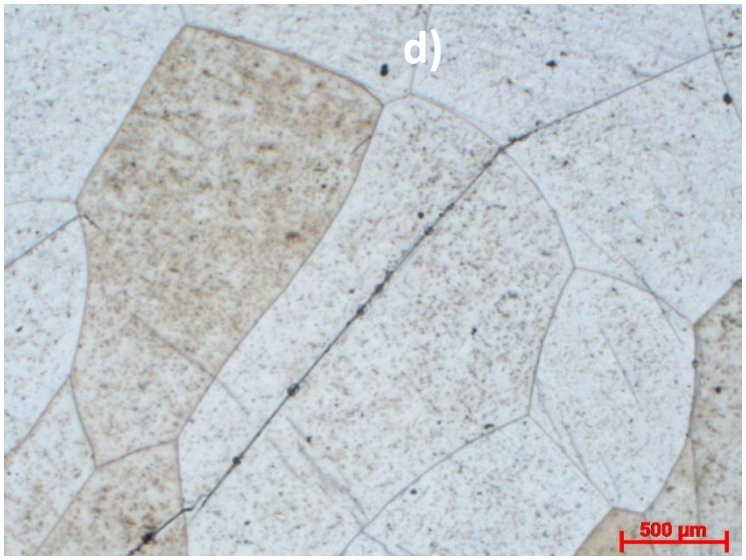
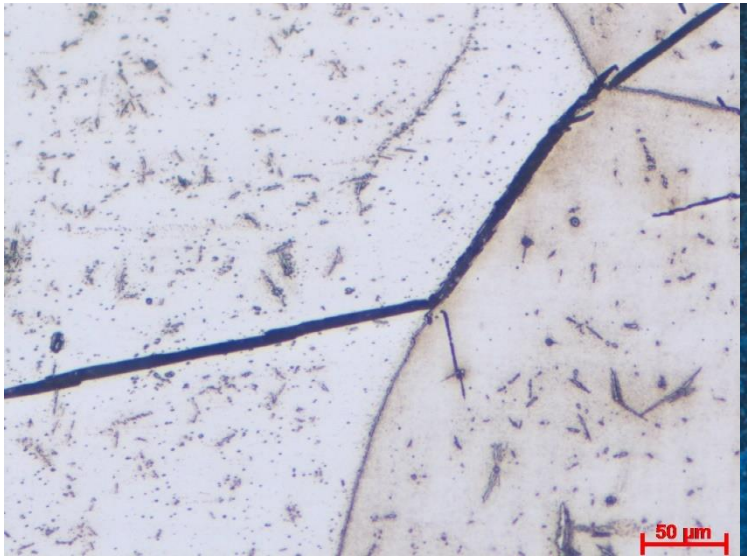
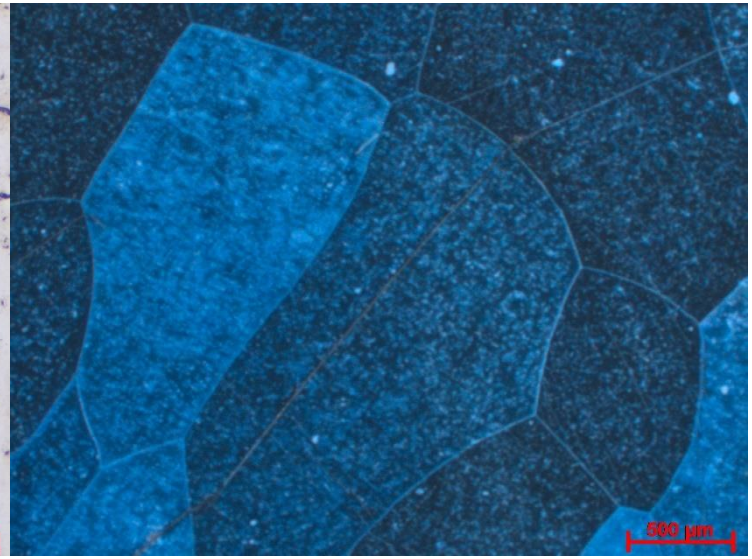


Figura 99 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


d)
500 µm


50 µm


500 µm

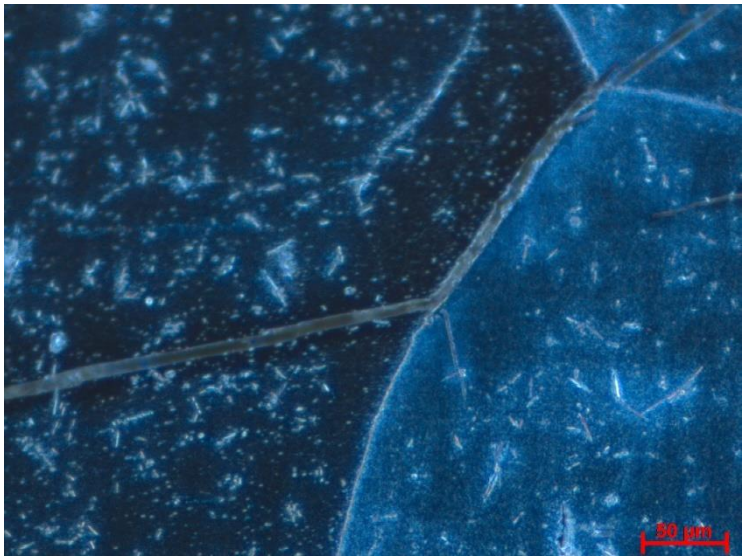

30 µm

Figura 100 – Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da seção longitudinal da amostra Fe28Al sem adição de agente nucleante.

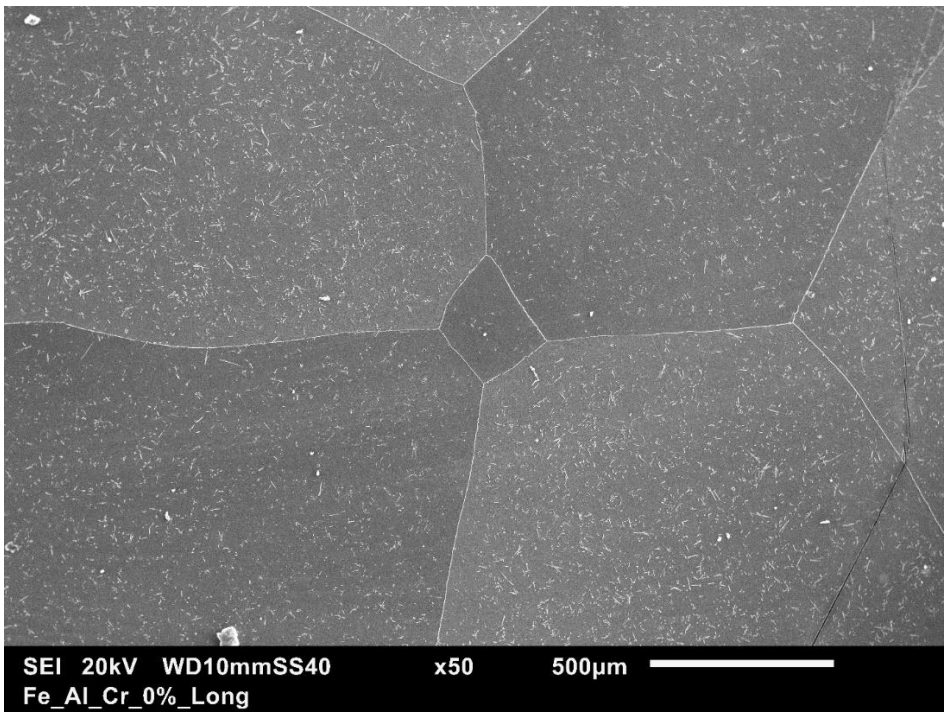


Figura 101 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,00% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS.

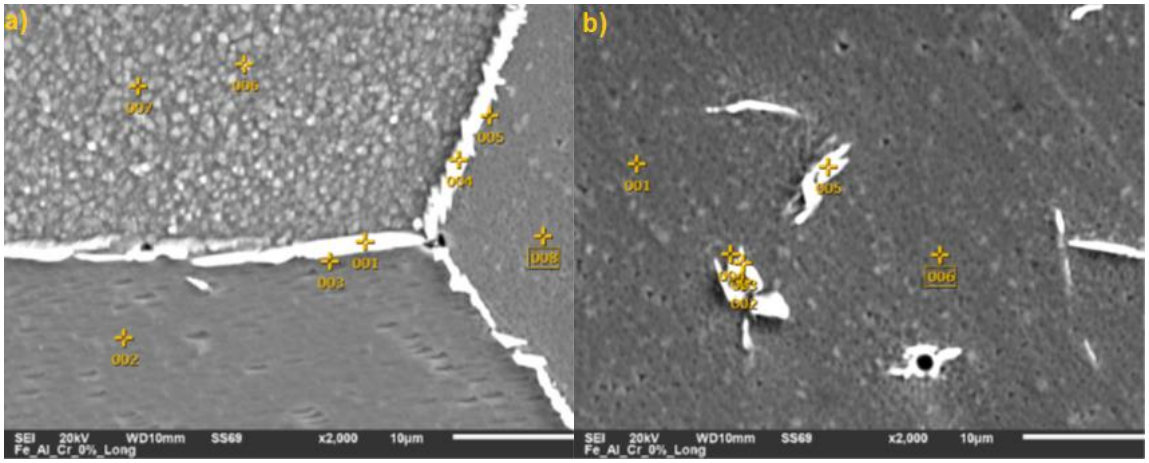
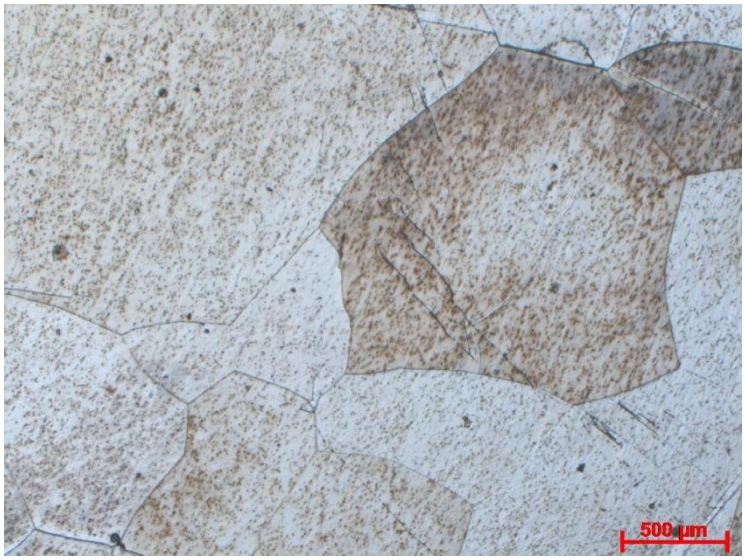


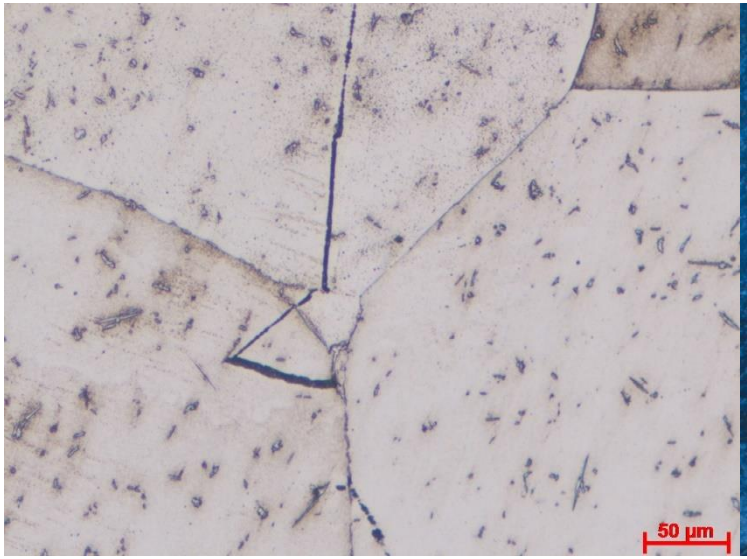
Tabela 56 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 101

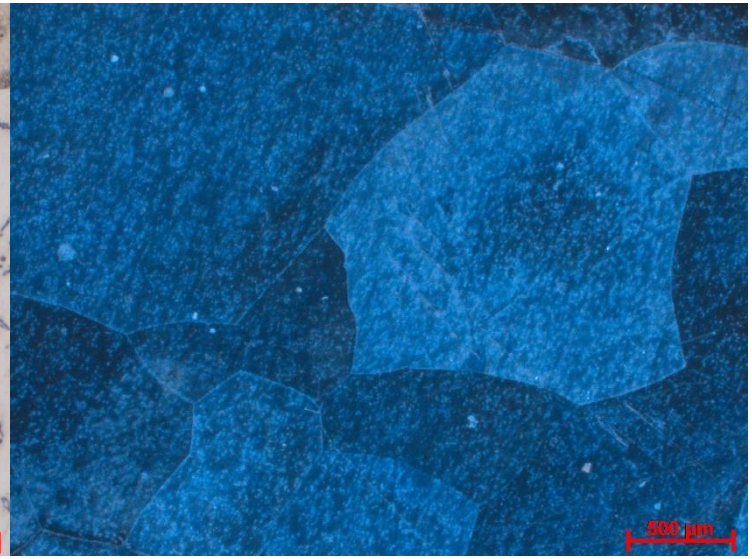
Elemento	Fe			Al			Cr			C*			Si		
	%m	**% at**	**Erro (%)**	**%m**	**% at**	**Erro (%)**	**% m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**	**%m**	**% at.**	**Erro (%)**
Figura a															
Ponto 1	59,39	47,77	3,09	5,43	9,09	0,41	30,42	26,28	0,61	4,52	16,91	0,51	---	---	---
Ponto 2	83,64	83,64	3,09	8,39	8,39	0,41	5,89	5,89	0,61	2,08	2,08	0,51	---	---	---
Ponto 3	50,12	38,21	3,09	3,24	5,11	0,41	39,84	32,62	0,61	6,79	24,07	0,51	---	---	---
Ponto 4	79,99	68,49	3,09	8,23	14,59	0,41	9,79	9,00	0,61	1,99	7,92	0,51	---	---	---
Ponto 5	85,49	73,58	3,09	8,50	15,14	0,41	4,15	3,84	0,61	1,86	7,44	0,51	---	---	---
Ponto 6	82,77	70,33	3,09	8,80	15,48	0,41	6,29	5,74	0,61	2,14	8,45	0,51	---	---	---
Ponto 7	83,22	70,79	3,09	8,46	14,95	0,41	6,34	5,79	0,61	1,98	8,46	0,51	---	---	---
Ponto 8	84,79	77,21	3,09	8,93	16,83	0,41	6,10	5,97	0,61	---	---	---	---	---	---
Figura b															
Ponto 1	83,81	71,79	3,03	8,58	15,21	0,28	6,29	5,79	0,06	1,81	7,21	2,07	---	---	---
Ponto 2	36,58	23,77	3,03	12,89	17,34	0,28	39,86	27,82	0,06	9,98	30,16	2,07	0,70	0,90	0,06
Ponto 3	84,31	71,77	3,03	8,62	15,19	0,28	4,91	4,49	0,06	2,16	8,55	2,07	---	---	---
Ponto 4	84,51	71,73	3,03	8,47	14,88	0,28	4,54	4,14	0,06	2,25	8,88	2,07	0,22	0,37	0,06
Ponto 5	82,44	69,55	3,03	8,46	14,77	0,28	6,42	5,82	0,06	2,38	9,34	2,07	0,31	0,52	0,06
Ponto 6	83,14	71,18	3,03	8,58	15,20	0,28	6,32	5,81	0,06	1,96	7,80	2,07	---	---	---

*Os valores de C obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de elementos leves e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

Figura 102 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,05% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X **.**


500 µm


50 µm


500 µm

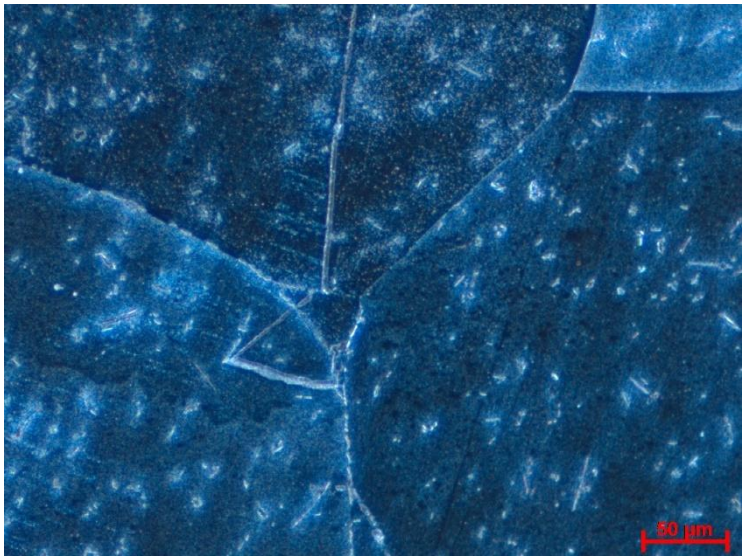
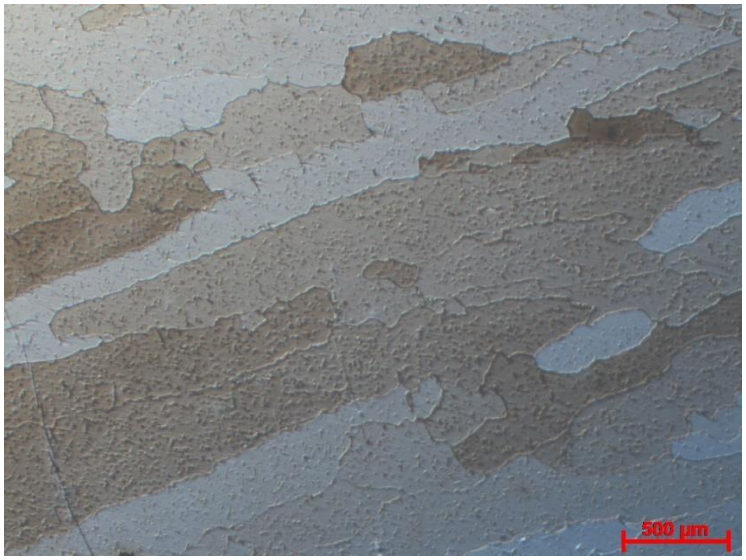
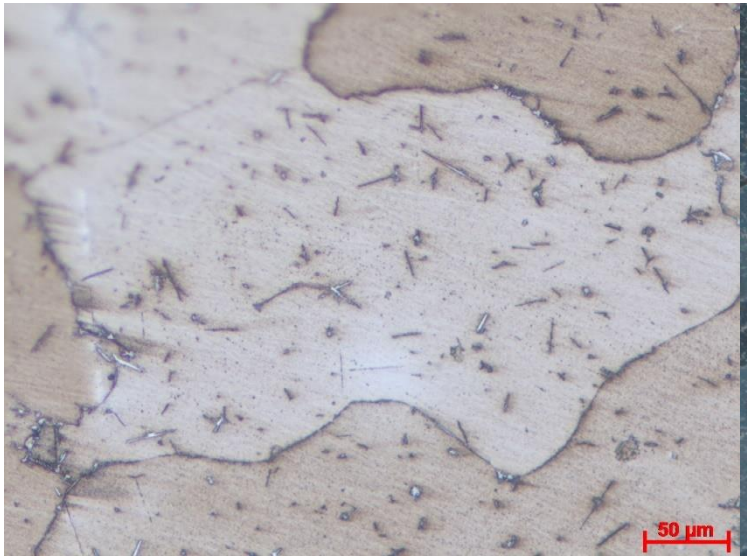
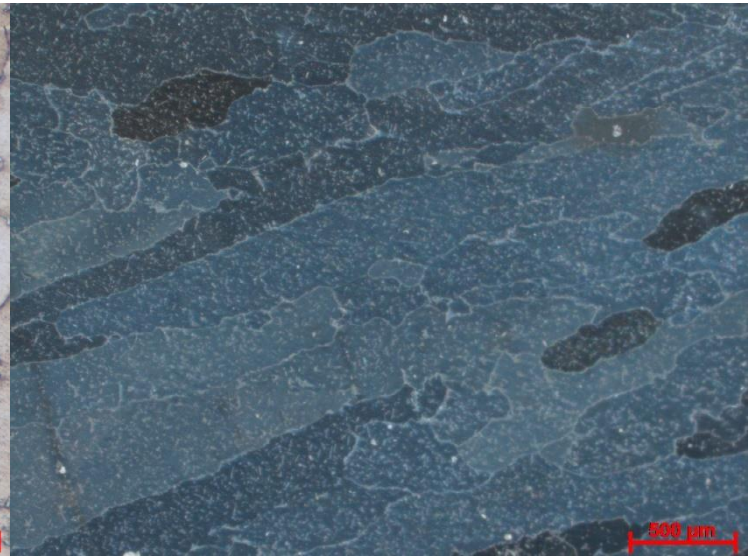


Figura 103 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,05% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X **.**


500 µm


50 µm


500 µm

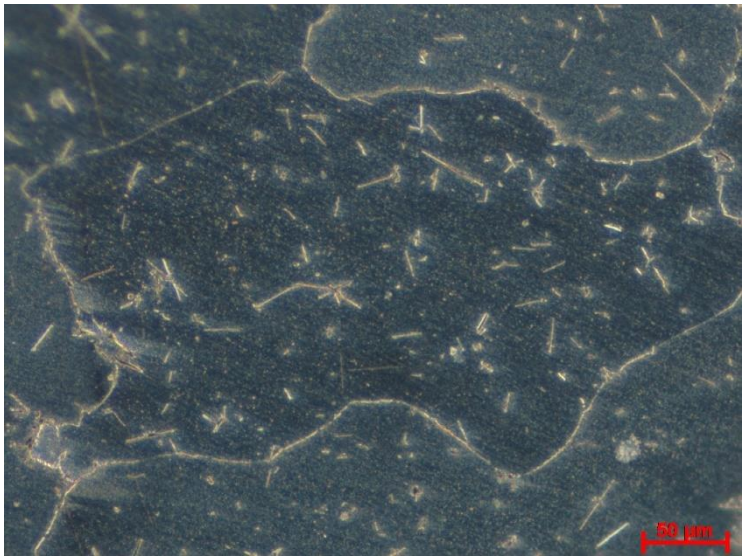

50 µm

Figura 104 - Microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da seção longitudinal da amostra Fe28Al com adição de 0,05% de Al-5Ti-1B agente nucleante.

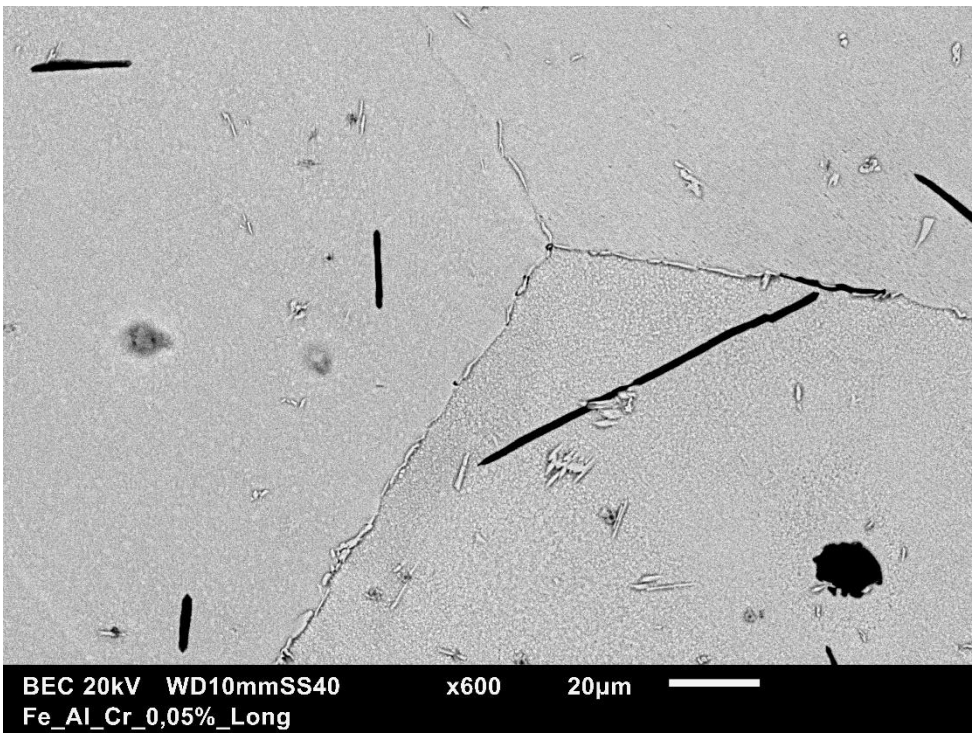


Figura 105 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,05% Al-5Ti-1B), destacando as regiões analisadas por EDS.

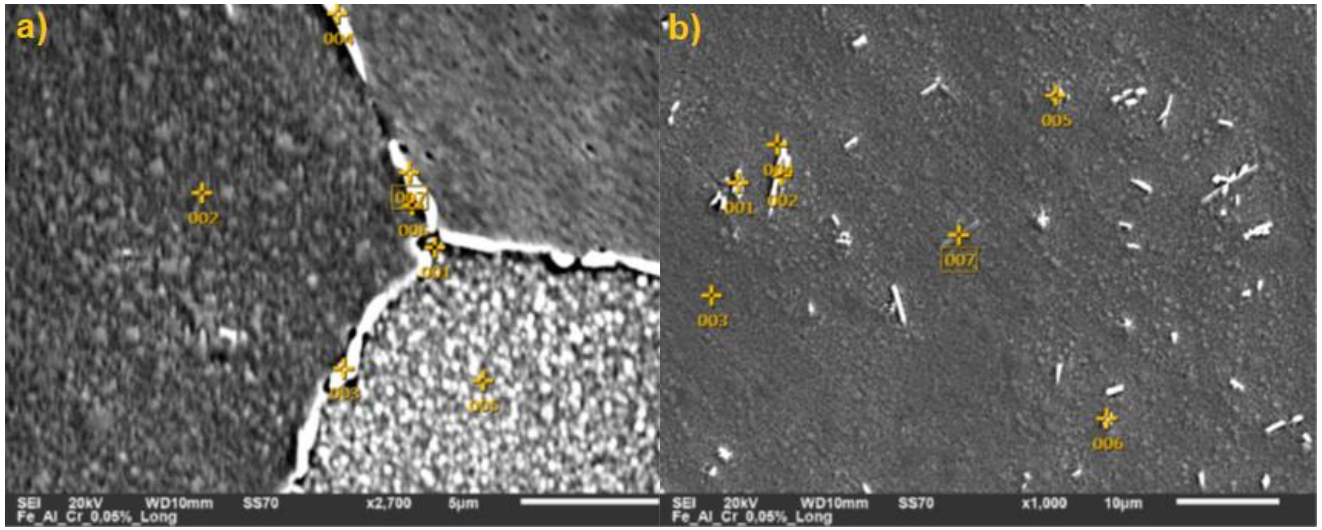
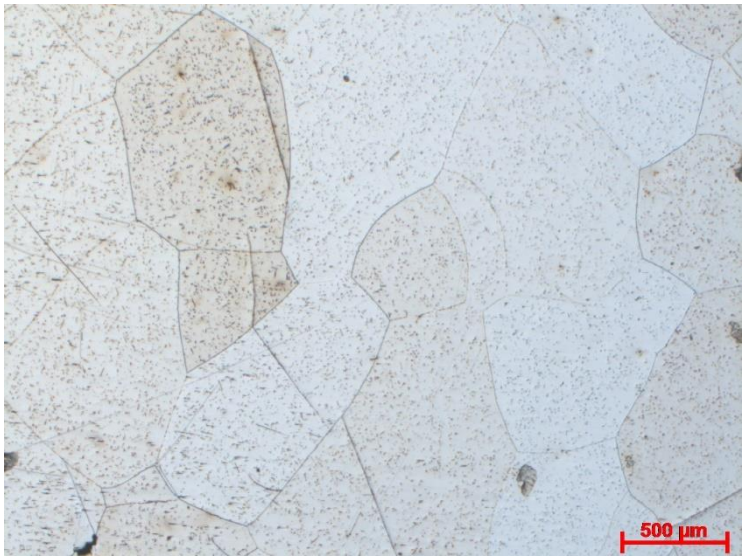


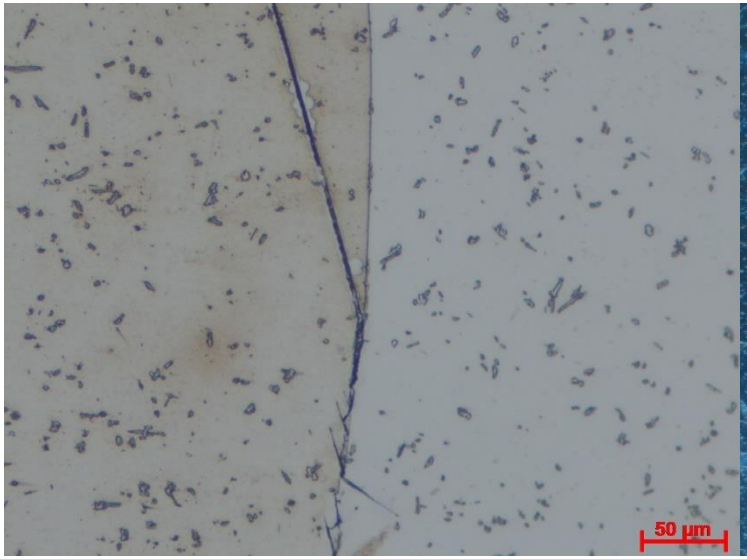
Tabela 57 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 105

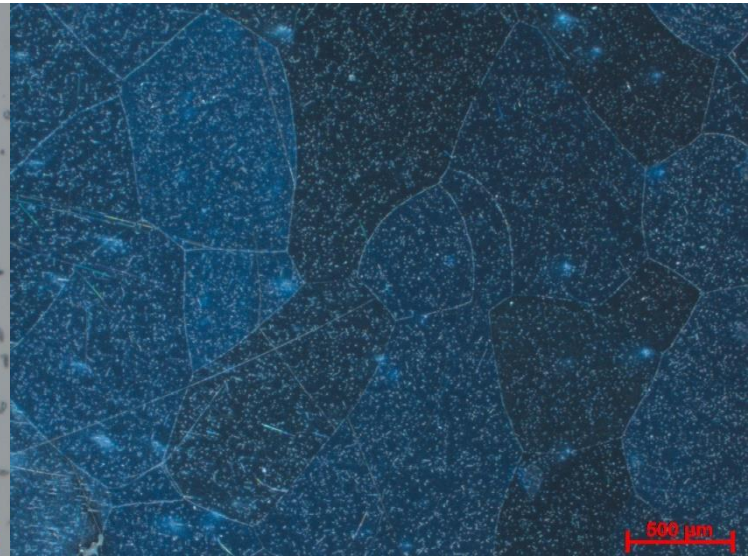
Elemento	Fe			Al			Cr			Ti			C*			Si			Mo		
	%m	% at	Er. (%)	%m	% at	Er.(%)	% m	% at.	Er.(%)	%m	% at.	Er.(%)	%m	% at.	Err. (%)	%m	% at.	Er.(%)	%m	% at.	Er. (%)
Figura a																					
Ponto 1	80,21		1,26	5,18		0,42	11,34		1,48	---	---	---	2,02		0,09	1,25		0,18	---	---	---
Ponto 2	82,5		1,26	9,49		0,42	6,04		1,48	---	---	---	1,97		0,09	---	---	---	---	---	---
Ponto 3	66,01		1,26	6,83		0,42	22,37		1,48	---	---	---	4,35		0,09	0,44		0,18	---	---	---
Ponto 4	81,3		1,26	8,48		0,42	8,42		1,48	---	---	---	1,79		0,09	---	---	---	---	---	---
Ponto 5	82,58		1,26	9,45		0,42	5,58		1,48	---	---	---	2		0,09	0,38		0,18	---	---	---
Ponto 6	83,55		1,26	9,42		0,42	5,07		1,48	---	---	---	1,96		0,09	---	---	---	---	---	---
Ponto 7	83,24		1,26	9,45		0,42	5,24		1,48	---	---	---	2,07		0,09	---	---	---	---	---	---
Figura b																					
Ponto 1	60,13		3,88	5,51		0,12	29,84		2,50	---	----	---	3,98		0,53	0,54		0,12	---	---	---
Ponto 2	73,43		3,88	7,23		0,12	16,71		2,50	0,6		4,07	1,82		0,53	0,22		0,12	---	---	---
Ponto 3	82,53		3,88	9,39		0,12	6,06		2,50	---	---	---	1,81		0,53	0,21		0,12	---	---	---
Ponto 4	80,92		3,88	9,03		0,12	7,59		2,50	---	---	---	2,17		0,53	0,29		0,12	---	---	---
Ponto 5	42,24		3,88	13,6		0,12	4,54		2,50	25,7		4,07	6,6		0,53	0,64		0,12	1,16		
Ponto 6	44,4		3,88	4,52		0,12	43,53		2,50	---	---	---	6,81		0,53	0,75		0,12	---	---	---
Ponto 7	75,9		3,88	8,83		0,12	10,32		2,50	2,58		4,07	2,23		0,53	---		0,12	---	---	---

*Os valores de C obtidos pela técnica EDS são discutíveis por se tratar de elementos leves e são aqui apresentados apenas para indicar a possível presença do elemento na fase.

Figura 106- Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

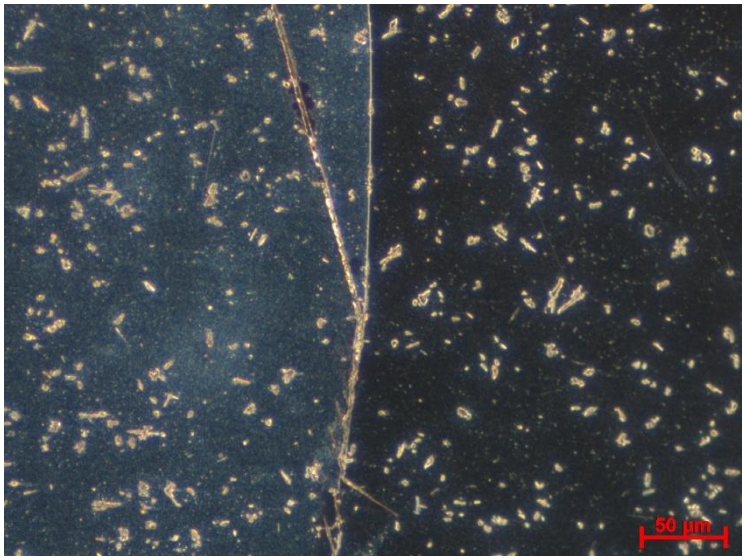

50 µm

Figura 107- Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr com adição de 0,10% em massa Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.

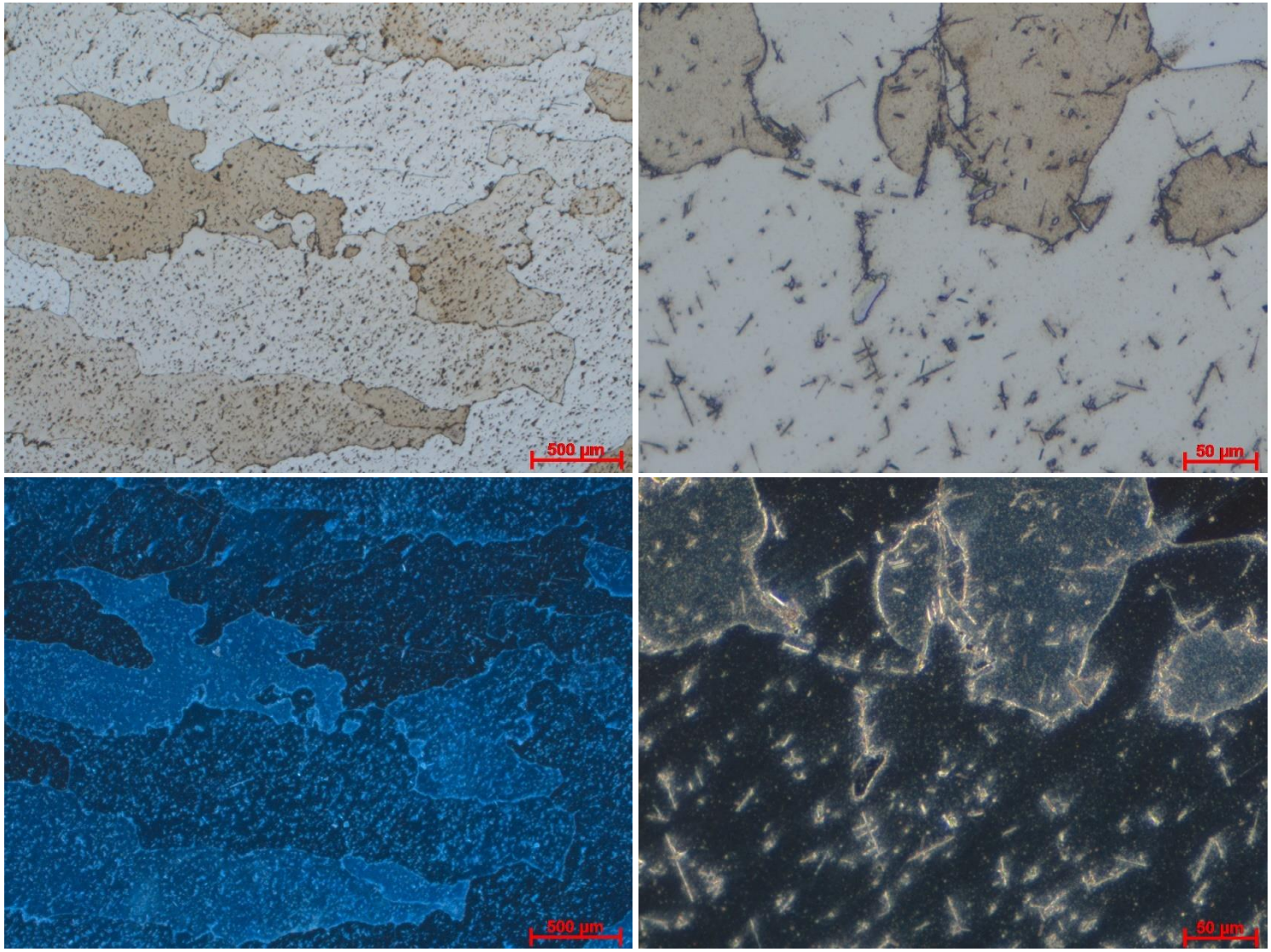


Figura 108 - Imagem obtida por MEV da liga Fe28Al6Cr (0,10% Al-5Ti-1B), elétrons secundários. a) aumento 300X; b) Aumento 1700 X, destacando as regiões analisadas por EDS.

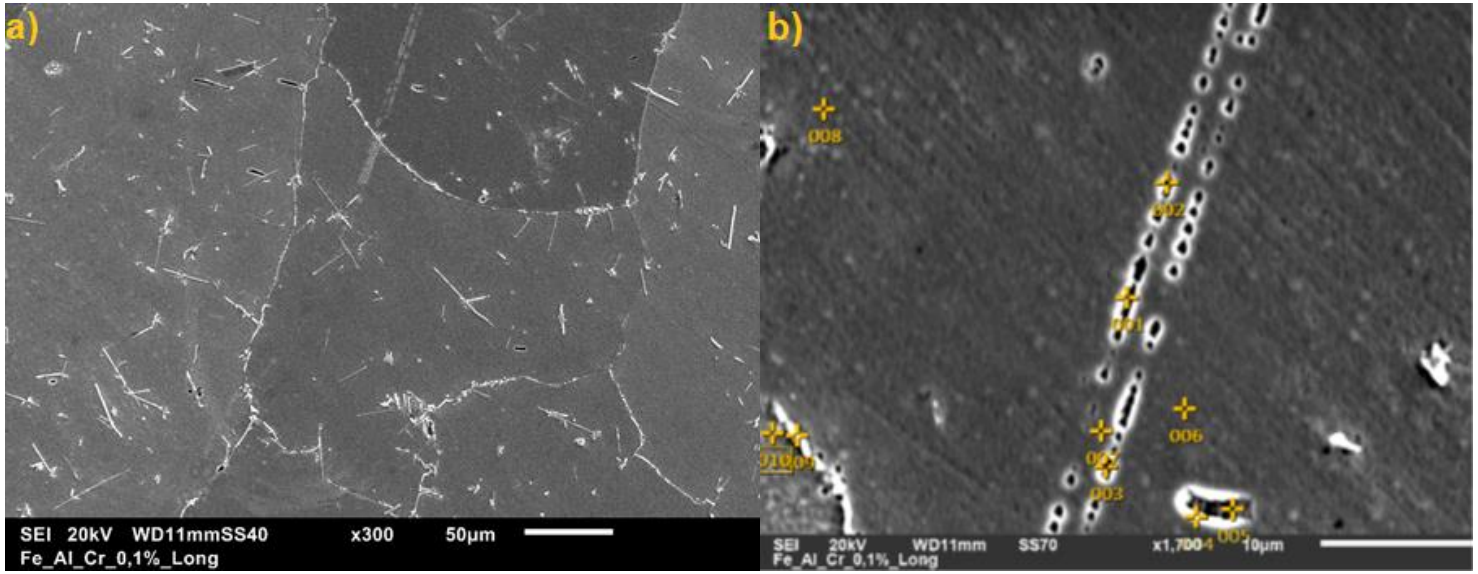


Tabela 58 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 108.

Elemento	Fe			Al			Cr			C*			Si		
	%m	**% at**	**Er. (%)**	**%m**	**% at**	**Er. (%)**	**% m**	**% at.**	**Er.(%)**	**%m**	**% at.**	**Err. (%)**	**%m**	**% at.**	**Er.(%)**
Ponto 1	82,65	71,03	0,21	9,16	16,29	0,02	6,2	5,72	0,20	1,55	6,19	0,20	0,44	0,75	0,02
Ponto 2	82,89	73,94	0,21	10,87	20,07	0,02	6,25	5,99	0,20	---	---	---	---	---	---
Ponto 3	80,48	66,75	0,21	11,31	19,42	0,02	6	5,34	0,20	2,2	8,48	0,20	---	---	---
Ponto 4	80,84	67,47	0,21	11,12	19,21	0,02	5,99	5,37	0,20	2,05	7,95	0,20	---	---	---
Ponto 5	80,68	67,19	0,21	11,18	19,27	0,02	6,04	5,40	0,20	2,1	8,13	0,20	---	---	---
Ponto 6	80,60	66,85	0,21	11,14	19,12	0,02	6,01	6,01	0,20	2,25	8,68	0,20	---	---	---
Ponto 7	80,18	66,09	0,21	11,57	19,74	0,02	5,92	5,24	0,20	2,33	8,93	0,20	---	---	---
Ponto 8	80,84	67,18	0,21	10,92	18,78	0,02	5,99	5,35	0,20	2,25	8,69	0,20	---	---	---
Ponto 9	80,99	67,58	0,21	10,86	18,76	0,02	6,02	5,40	0,20	2,13	8,26	0,20	---	---	---
Ponto 10	80,38	65,73	0,21	10,97	18,57	0,02	5,88	5,16	0,20	2,77	10,53	0,20	---	---	---

4.6.4.4 Ligas Fe28Al6Cr1Ti

As ligas Fe28Al6Cr1Ti com diferentes proporções de Al-5Ti-1B são retratadas pelas micrografias apresentadas na sequência de figuras abaixo (figura 110 até figura 118) das quais é possível verificar a morfologia dos grãos da matriz e seus precipitados. A figura 110 e a figura 111 apresentam respectivamente as seções longitudinais e transversais da liga sem adição de inoculante. Destas figuras é possível observar a presença de uma fase secundária distribuída na matriz e nos contornos de grão, embora não seja possível determinar a dimensão destes precipitados pela técnica de MO. O número de interseções por segmento de reta para cada um dos planos principais são $\overline{l_{long}} = 0{,}274$ e $\overline{l_{trans}} = 0{,}103$, tal que o grau estimado de anisotropia dos grão seja 0,375. A liga Fe28Al6Cr1Ti apresenta, portanto, grãos mais alongados e menores (ao menos para a seção longitudinal) em relação às ligas Fe28Al e Fe28Al6Cr sem adição de Al-5Ti-1B. O refino de grão ocasionado pelo Ti já havia sido observado no comparativo ligas C, D e E.

A adição de 0,05% de Al-5Ti-1B à liga Fe28Al6Cr1Ti promoveu a formação das microestruturas presentes nas figuras 112 e 113, respectivamente dos planos longitudinais e transversais em análise. A ação do agente refinador de grão foi eficaz, pois estimou-se $\overline{l_{long}} = 0{,}594$ e $\overline{l_{trans}} = 0{,}246$, tal que o grau estimado de anisotropia dos grão seja 0,414, o que implica em um grão menor, embora ainda colunar. Após o mesmo procedimento de análise para a liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa deste agente nucleante, calculou-se um $\overline{l_{long}} = 0{,}360$ e $\overline{l_{trans}} = 0{,}274$, tal que o grau estimado de anisotropia dos grão seja 0,762. Embora estes valores remetam a um tamanho de grão maior (no plano longitudinal) do que aquele observado para a mesma liga com adição de 0,05% de Al-5Ti-1B, não se pode afirmar que o refino de grão seja máximo para esta última composição. A observação das figuras 114 e 115, respectivamente, seções longitudinal e transversal da liga Fe28Al6Cr1Ti+0,10% de Al-5Ti-1B, permitem verificar a dificuldade em se observar os contornos de grão, uma vez que estes estão povoados por precipitados de mesma morfologia que os presente na matriz. O grau de anisotropia calculado para esta liga também é maior que as demais, o que remete a um grão menos alongado do que aqueles observados para as ligas da mesma família. A observação da seção transversal da liga (figura 115) indica, no entanto, a formação de grãos colunares. Estes efeitos ocorrem por não ser possível clareza os contornos

de grão, o que faz assumir que pelo menos os grãos da liga com maior concentração de Al-5Ti-1B tenham tamanho de grão semelhante à liga com 0,05% de adição deste inoculante.

Os resultados da análise estereológica das três variações da liga Fe28Al6Cr1Ti são apresentadas na tabela 60, da qual é possível obter parâmetros comparativos da distribuição de precipitados na matriz. O valor da fração linear (L_L), que auxilia na estimativa da quantidade da fase secundária, é máximo na seção longitudinal da liga com 0,10% de Al-5Ti-1B, no entanto, conforme se observa nas micrografias óticas (figuras 110 até figura 116), em cada amostra há regiões com maior concentração de precipitados do que outras. As frações de precipitados na matriz são, portanto, semelhantes entre as ligas: a liga sem adição de Al-5Ti-1B apresentou 6 e 3,7% de ocupação de precipitados na matriz % nas seções longitudinal e transversal, respectivamente; a liga com adição de 0,05% de inoculante apresentou 5,5 e 3,1% de ocupação e a liga com 0,10% de adição de inoculante apresentou ocupação de 5,5 e 4,2%. Esses resultados indicam um crescimento preferencial da fase secundária no plano longitudinal da amostra, devido ao resfriamento mais lento neste plano. O grau de anisotropia calculado para as três amostras, na ordem de crescimento na adição de inoculante, é 0,34; 0,38 e 0,35, o que representa a não influência do Al-5Ti-1B no formato dos precipitados.

Ao se comparar as ligas Fe28Al6Cr1Ti com as ligas Fe28Al verifica-se que a fração de precipitados na matriz para as três composições varia entre aproximadamente 4 a 8%, com exceções na liga Fe28Al6Cr que alcançou 19,7% de precipitados na matriz. No entanto, a análise estereológica dos precipitados realizada tem restrições devido à dificuldade em distinguir uma fase precipitada isolada ou um conjunto de precipitados. Dessa forma, acredita-se que não houve variações significativas da quantidade de fase secundária, mas certamente há variações em sua composição e morfologia.

Para avaliação destas características dos precipitados da liga Fe28Al6Cr1Ti foram realizadas imagens via técnica MEV. As figuras 116, 117 e 118 apresentam, nesta sequência, as microestruturas dos precipitados formados nas ligas sem adição de Al-5Ti-1B, com adição de 0,05% e com adição de 0,10% deste material ao metal fundido. São observados dois tipos de precipitados na matriz e nos contornos de grão, alguns ricos em Ti e C, possivelmente carbetos de Titânio (ver pontos 4, 5 e 8 na figura 116) e precipitados κ (ver pontos 1 e 3 na figura 118). Outro precipitado característico das ligas que contém Ti é semelhante ao indicado pelos pontos 1 e 2 da figura 116-a, em que há um núcleo (região escura) rico de Al e Ti em proporção 1:2, revestido por uma fase contendo Al e Ti em proporção 1:1.

Tabela 59- Resultado da estereologia quantitativa seção longitudinal da liga Fe28Al6Cr1Ti com diferentes adições de Al-5Ti-1B.

Medida	**L_L (malha horizontal) [m/m]**	**L_L (malha cruzada) [m/m]**	**P_P**	**S_V [µm^{-1}]**	**S_{VP} [µm^{-1}]**
Fe28Al6Cr1Ti + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,096	0,0189	0,028	0,054	0,24
2	0,049	0,0298	0,056	0,079	0,13
3	0,107	0,0621	0,095	0,118	0,12
Média	0,084	0,3670	0,060	0,084	0,165
Fe28Al6Cr + 0,00% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,038	0,0265	0,048	0,047	0,11
2	0,030	0,0136	0,026	0,021	0,81
3	0,039	0,0189	0,037	0,021	0,60
Média	0,036	0,0196	0,037	0,029	0,84
Fe28Al6Cr1Ti + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,043	0,0344	0,044	0,036	0,81
2	0,021	0,0172	0,023	0,021	0,97
3	0,084	0,0705	0,099	0,059	0,59
Média	0,049	0,0407	0,055	0,039	0,79
Fe28Al6Cr1Ti + 0,05% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,042	0,0201	0,050	0,112	0,22
2	0,032	0,0175	0,032	0,138	0,432
3	0,014	0,0079	0,011	0,056	0,503
Média	0,029	0,0152	0,031	0,102	0,386
Fe28Al6Cr1Ti + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Longitudinal					
1	0,032	0,0272	0,034	0,188	0,546
2	0,180	0,1030	0,020	0,538	0,264
3	0,108	0,0585	0,112	0,467	0,417
Média	0,107	0,0629	0,055	0,397	0,409
Fe28Al6Cr1Ti + 0,10% Al-5Ti-1B: Seção Transversal					
1	0,052	0,0243	0,050	0,247	0,495
2	0,009	0,0050	0,019	0,045	0,383
3	0,039	0,0135	0,057	0,123	0,216
Média	0,074	0,0142	0,042	0,138	0,364

Figura 109 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.

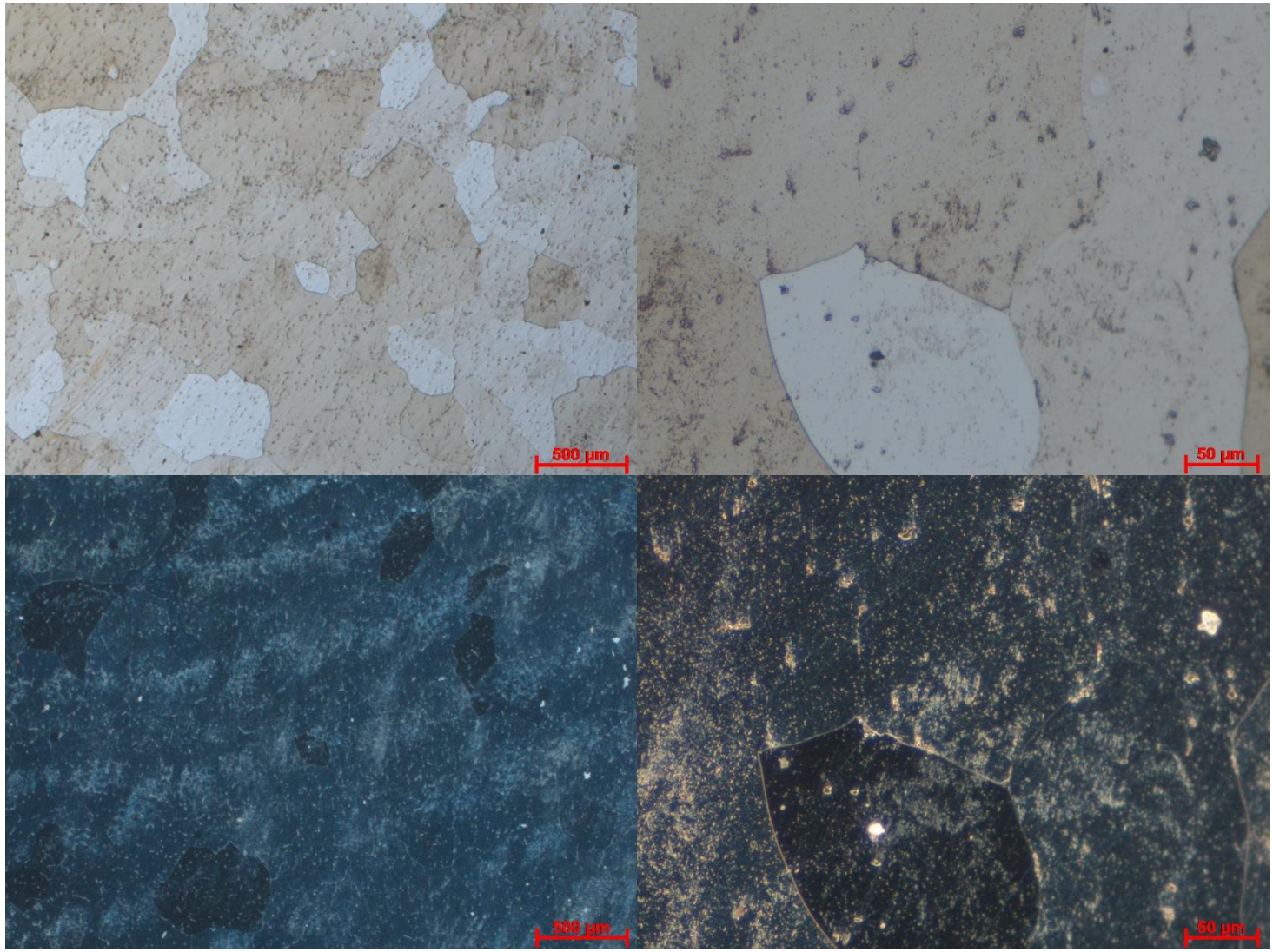
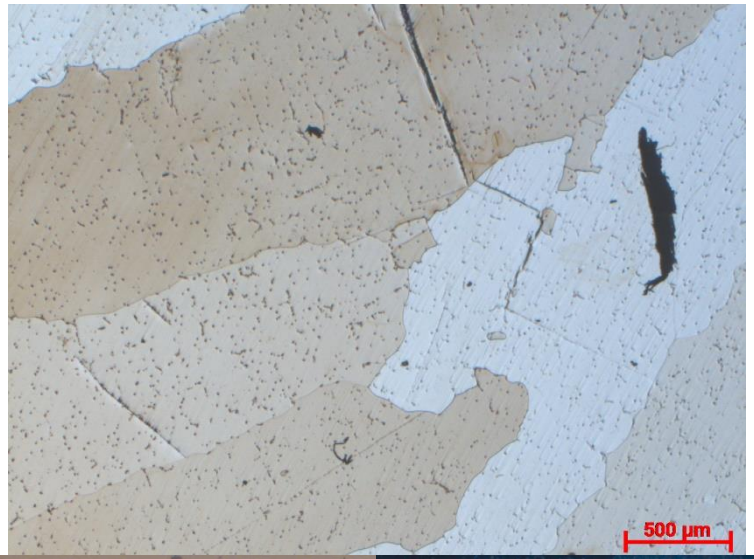
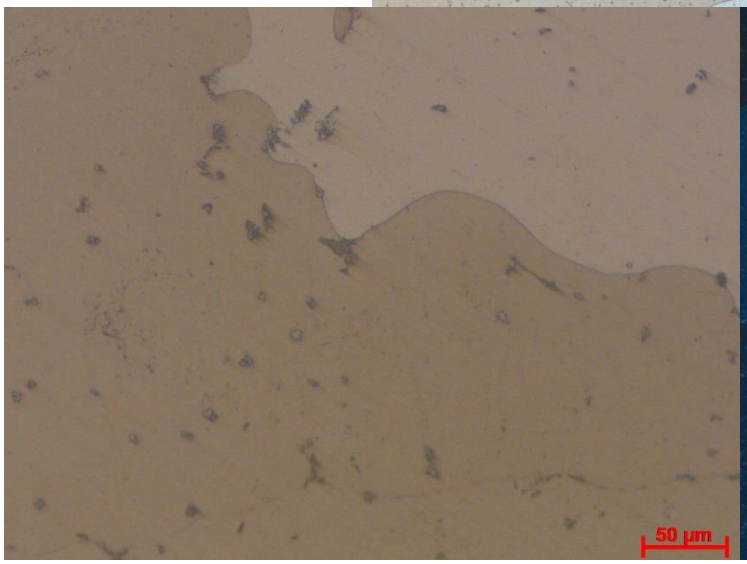
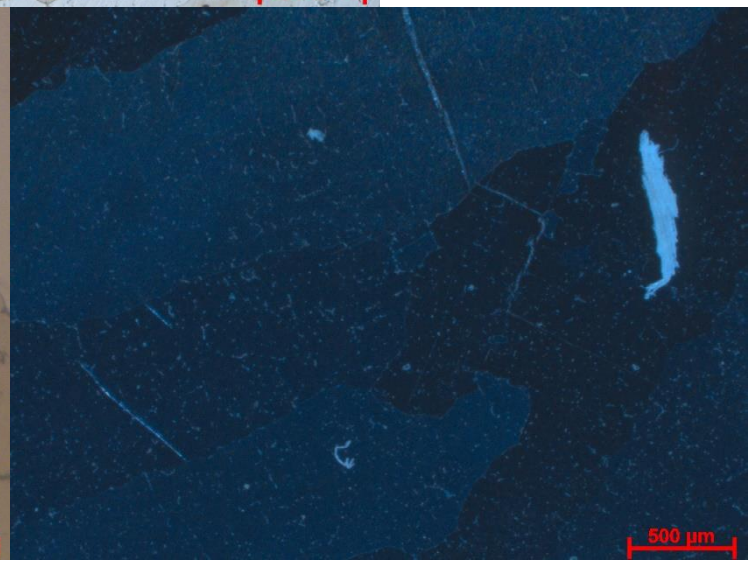


Figura 110 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti sem adição de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

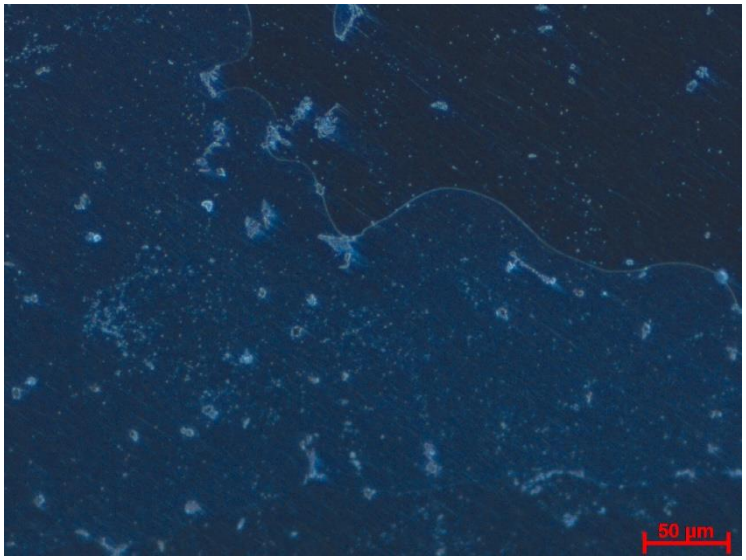
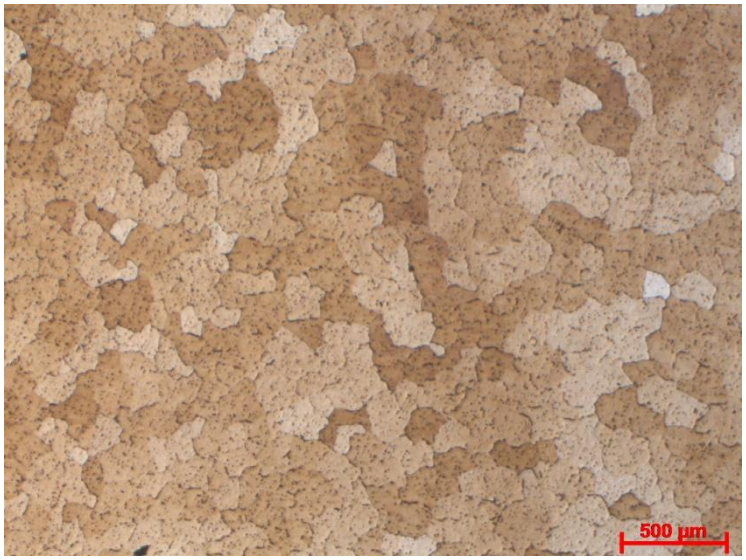
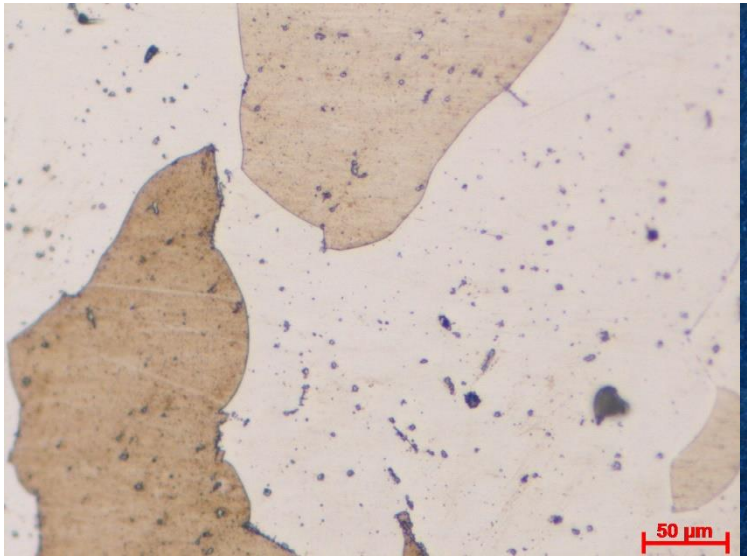
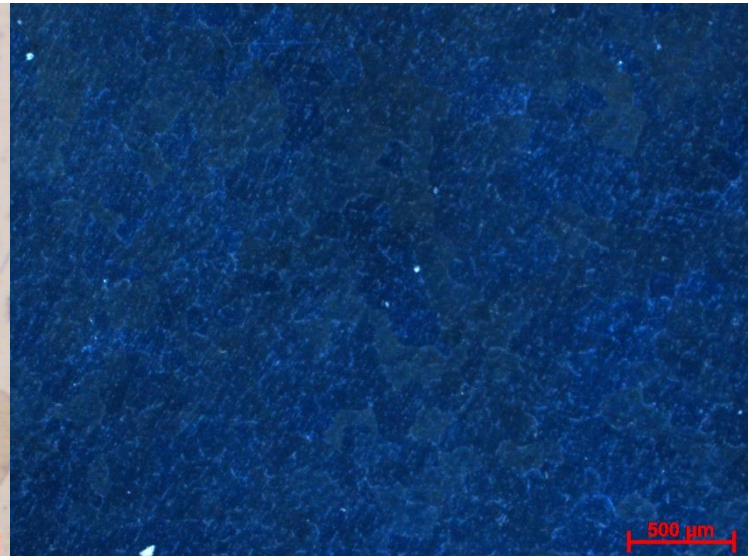


Figura 111 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.

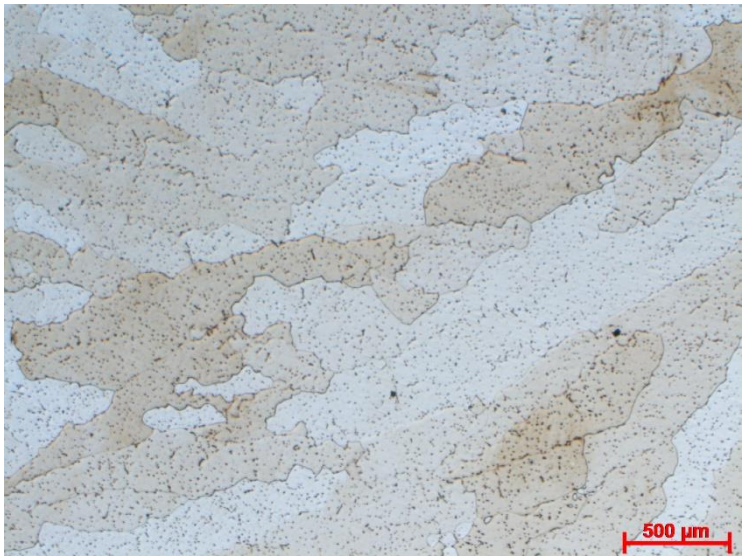

500 µm

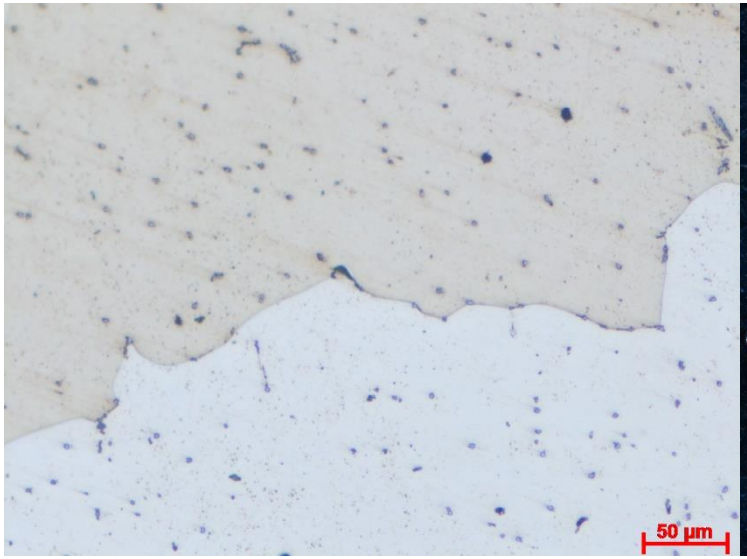

50 µm

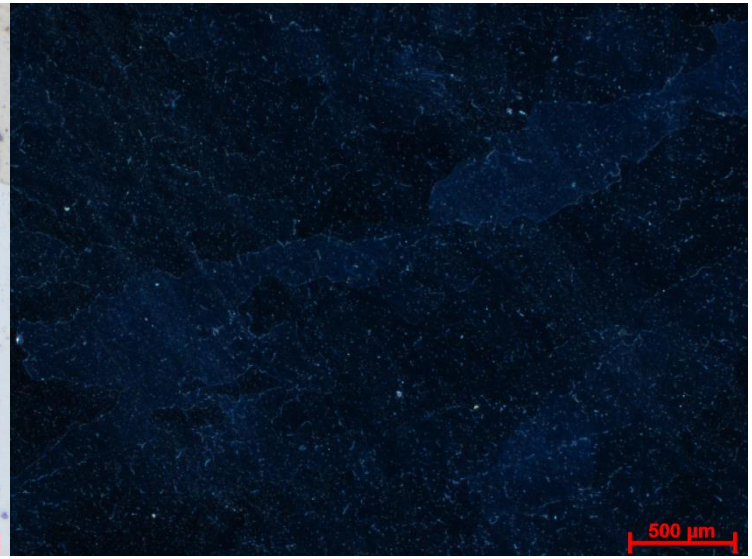

500 µm

50 µm

Figura 112 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,05% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

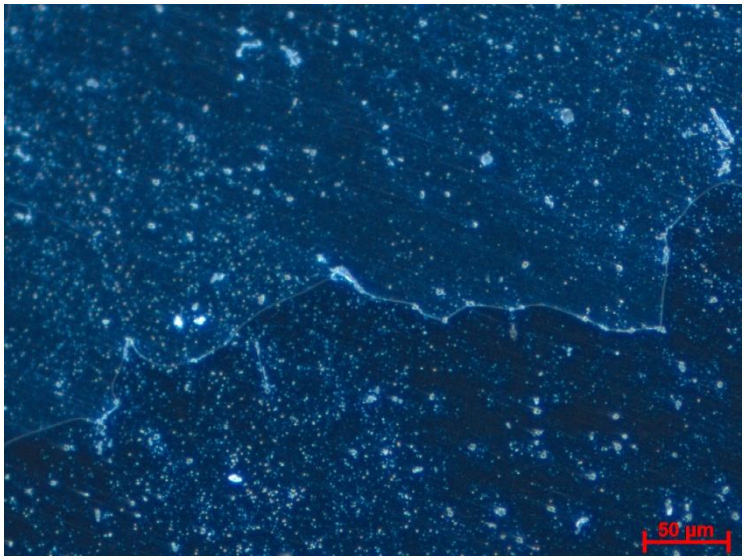
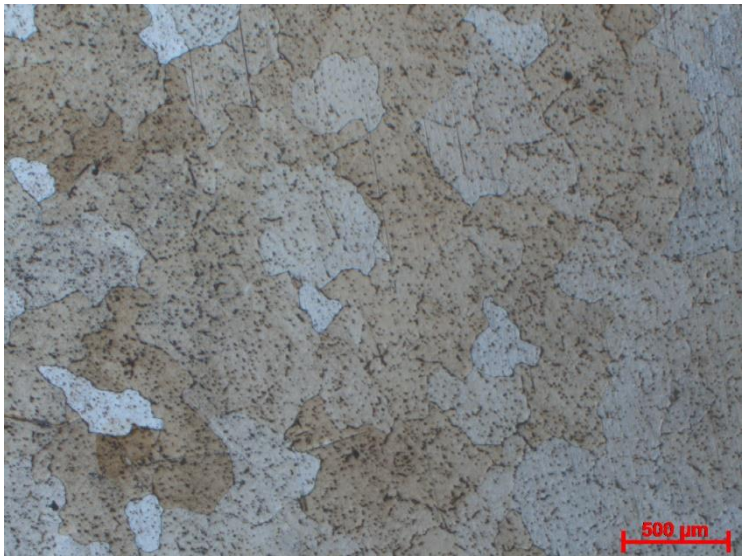
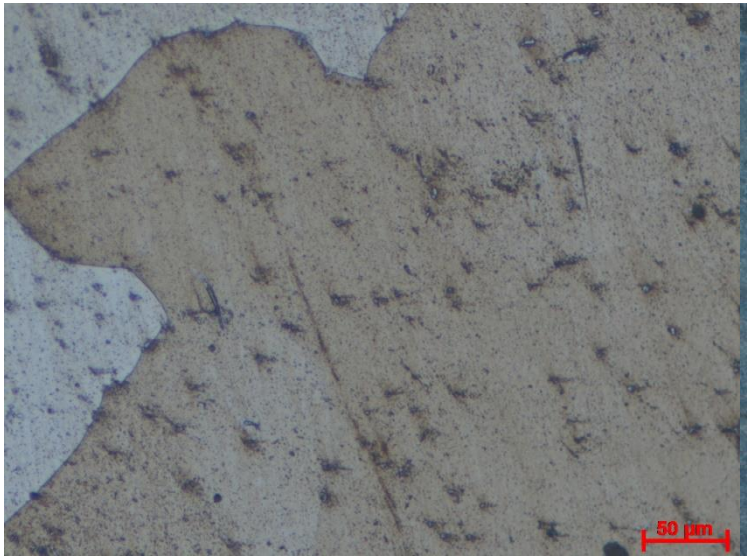
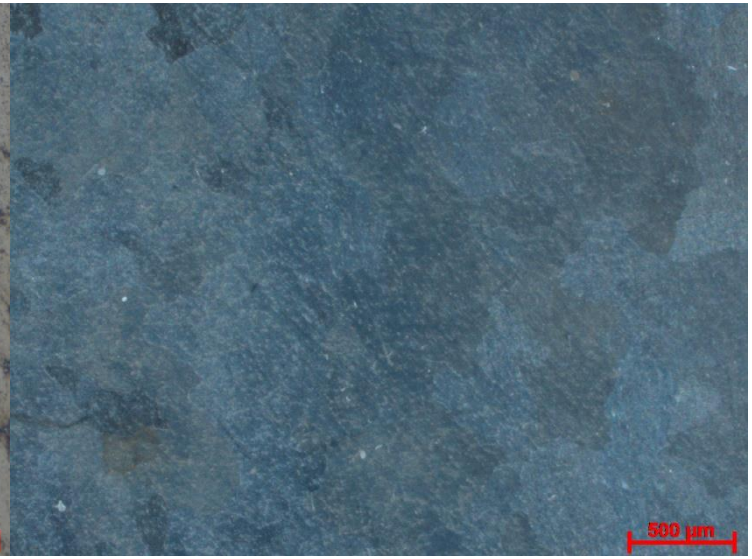

50 µm

Figura 113 - Micrografias óticas da seção longitudinal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

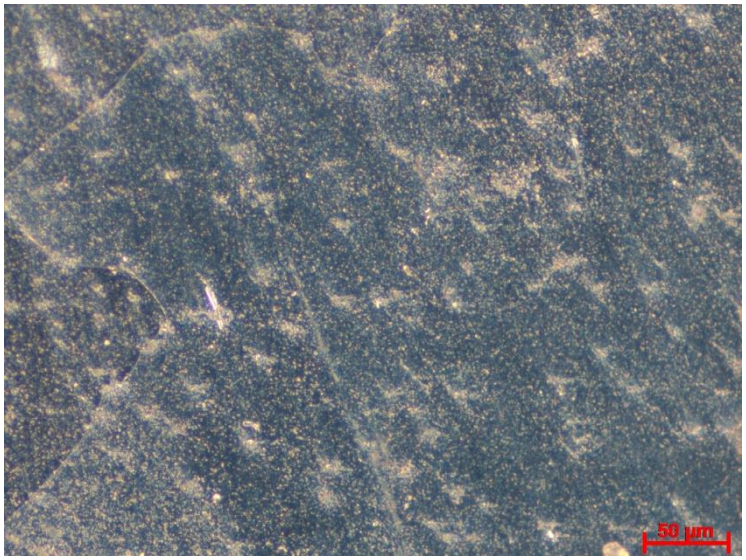
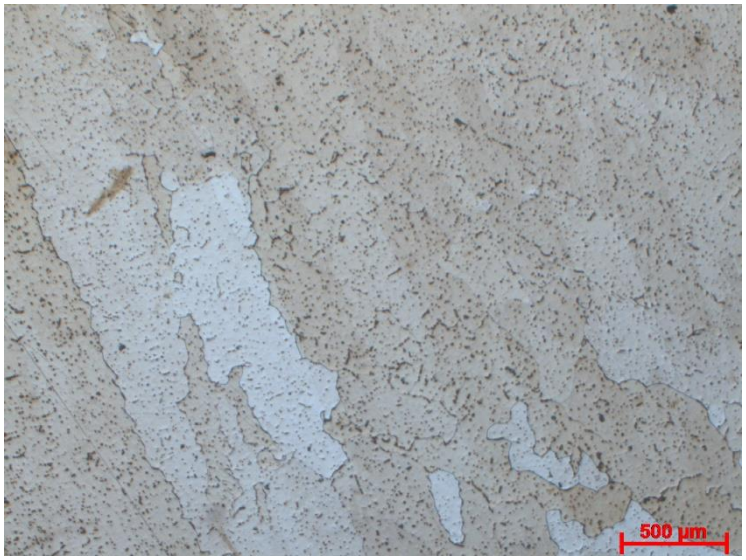
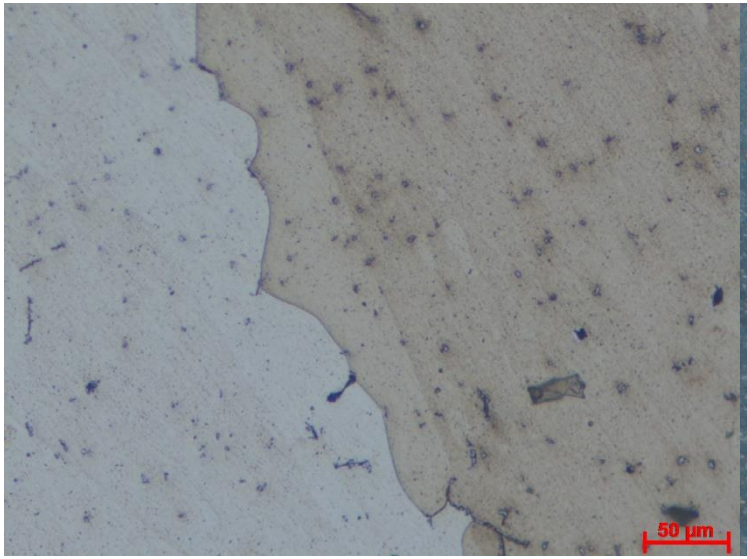
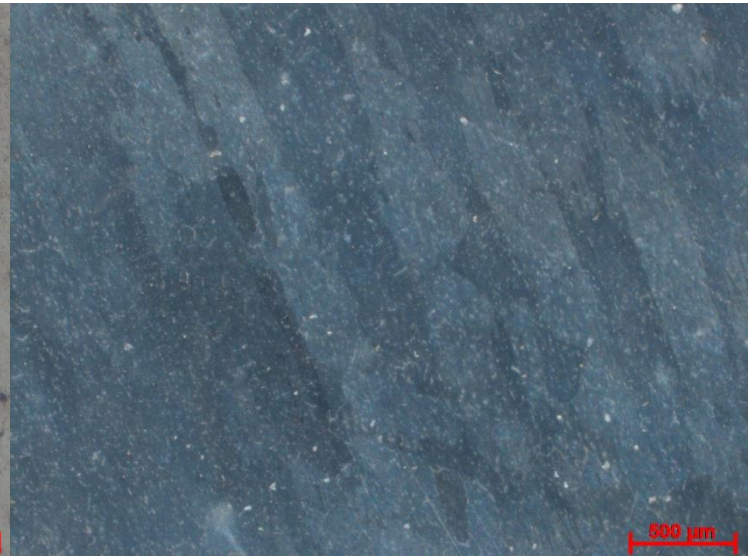

50 µm

Figura 114 - Micrografias óticas da seção transversal dos lingotes Y da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B em campo claro e campo escuro a) e b) aumento de 25X; c e d) aumento de 200X.


500 µm


50 µm


500 µm

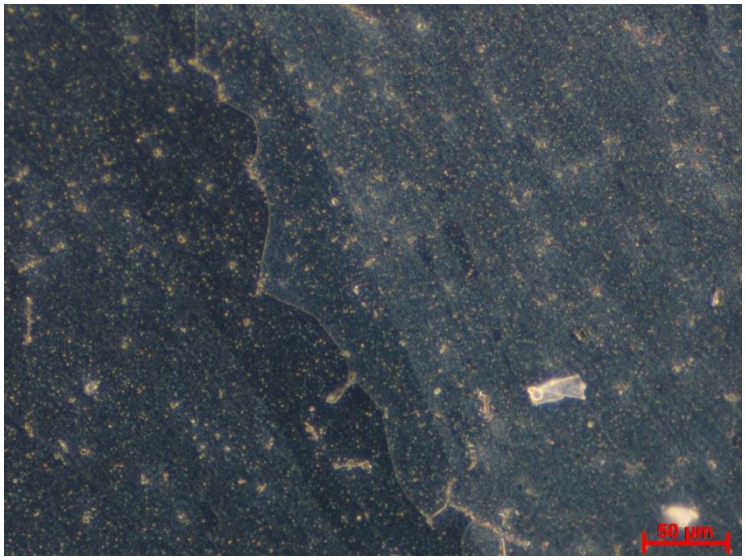


Figura 115 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,0% Al-5Ti-1B).

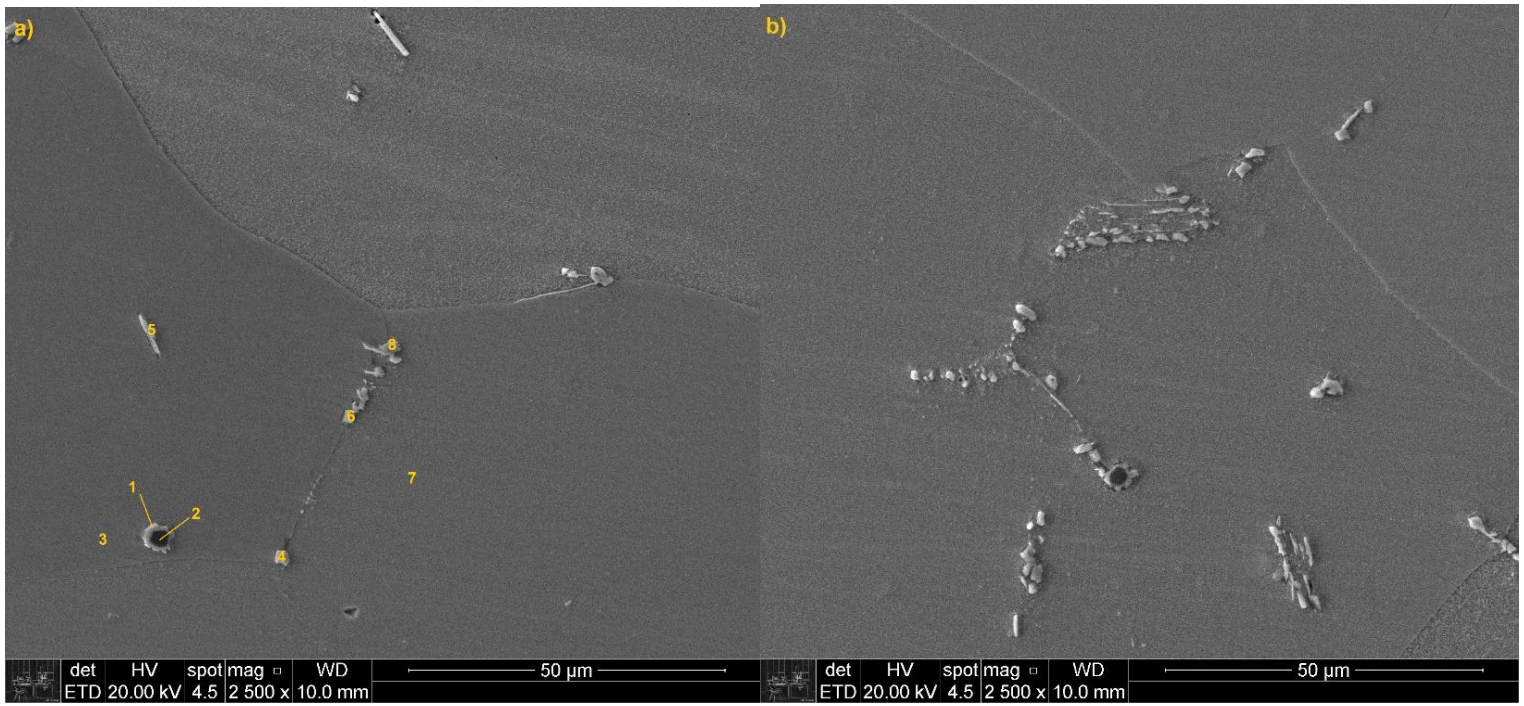


Tabela 60 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 116-a.

(%)	Fe			Al			Cr			Ti			Mg			C			O		
	m	at	Er	m	at	Er	m	at.	Er	M	at	Er	m	At	Er	m	at	Er	m	at	Er
1	3,91	1,95	11,5	55,57	57,38	4,5	0,81	0,43	27,6	24,56	14,28	2,91	0,72	0,83	16,8	---	---	---	14,43	25,1	12,53
2	8,97	4,35	5,43	13,34	12,40	6,85	2,10	1,09	13,87	53,61	30,32	1,87	---	---	---	22,98	51,84	10,29	---	---	---
3	73,02	58,66	2,31	13,33	22,16	8,81	10,72	9,25	4,10	---	---	---	---	---	---	2,52	9,42	19,37	---	---	---
4	26,00	14,47	3,59	3,71	4,28	9,57	4,49	2,68	8,86	46,64	30,27	2,05	--	--	--	18,34	47,47	10,56	---	---	---
5	65,42	56,77	2,53	10,88	19,55	8,88	9,67	9,02	4,70	13,16	13,32	3,48	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6	50,09	43,61	2,99	7,53	13,57	9,27	8,43	7,88	5,55	33,14	33,65	2,58	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7	74,62	64,35	2,32	13,83	24,69	8,75	11,22	10,40	4,06	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
8	12,81	7,03	5,13	2,46	2,80	10,55	3,65	2,15	9,68	61,46	39,30	1,83	---	---	---	18,80	47,94	9,85	---	---	---

Figura 116 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,05% Al-5Ti-1B).

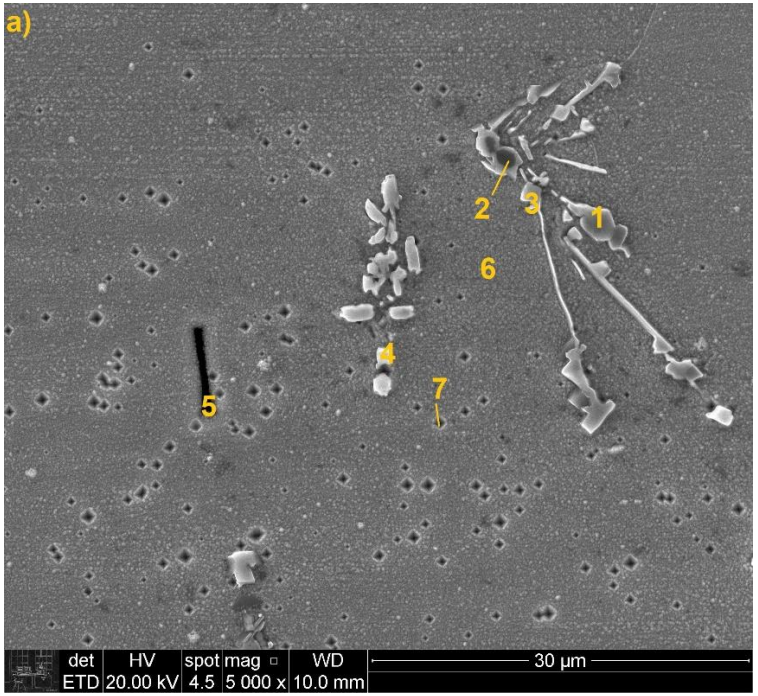


Tabela 61 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,05% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 117.

(%)	Fe			Al			Cr			Ti			S			C			Si		
	m	at	Er	m	at	Er	m	at.	Er	M	at	Er	m	At	Er	m	at	Er	m	at	Er
1	24,50	13,15	3,60	4,43	5,16	9,15	4,97	2,94	7,25	46,90	30,13	2,02	0,41	0,40	22,34	18,69	47,87	10,25	---	---	---
2	17,24	8,06	3,84	22,76	22,02	6,14	3,24	1,63	11,18	31,27	17,04	2,26	0,85	0,96	15,16	15,06	32,72	11,96	---	---	---
3	50,42	43,80	2,97	6,59	11,84	9,74	10,89	10,16	4,89	28,85	29,22	2,68	2,36	3,56	11,30	---	---	---	0,06	0,11	80,93
4	71,53	55,50	2,29	13,31	21,38	8,59	10,50	8,75	4,05	0,64	0,58	29,37	---	---	---	3,67	13,26	16,16	0,35	0,54	32,27
5	66,93	48,45	2,34	13,57	20,34	8,50	9,89	7,69	4,07	3,17	2,67	6,58	---	---	---	6,02	20,25	14,61	0,42	0,61	31,46
6	72,24	57,70	2,30	13,65	22,58	8,70	10,66	9,15	3,96	0,60	0,56	30,15	---	---	---	2,58	9,59	19,11	0,27	0,42	42,40
7	71,47	56,30	2,29	14,65	23,89	8,56	10,76	9,11	3,94	---	---	---	---	---	---	2,78	10,20	19,10	0,33	0,51	39,92

Figura 117 - Imagens obtidas por MEV da liga Fe28Al6Cr1Ti (0,10% Al-5Ti-1B).

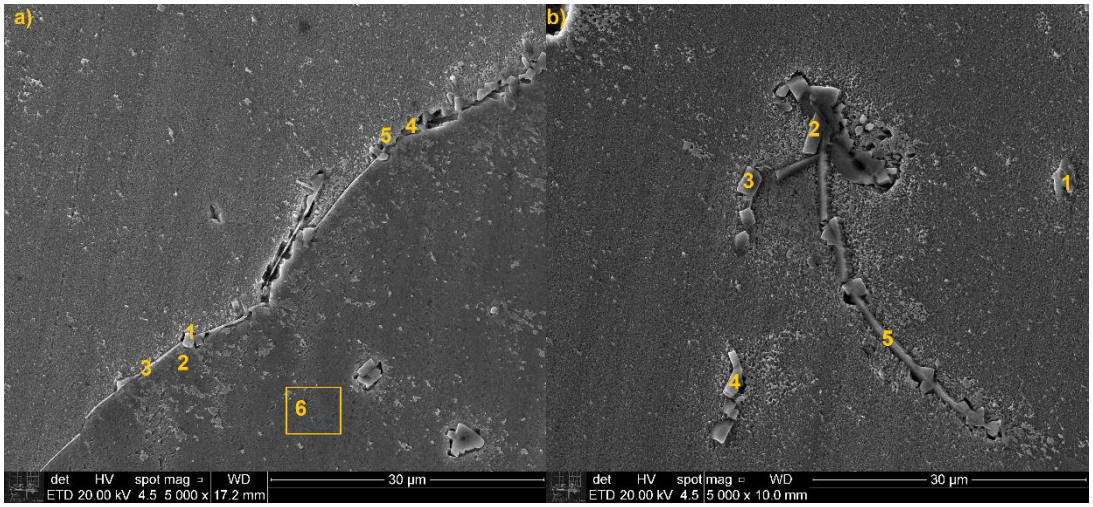


Tabela 62 - Resultado da análise química semiquantitativa por EDS de amostras de Fe28Al6Cr1Ti (0,10% de Al-5Ti-1B); pontos da figura 118.

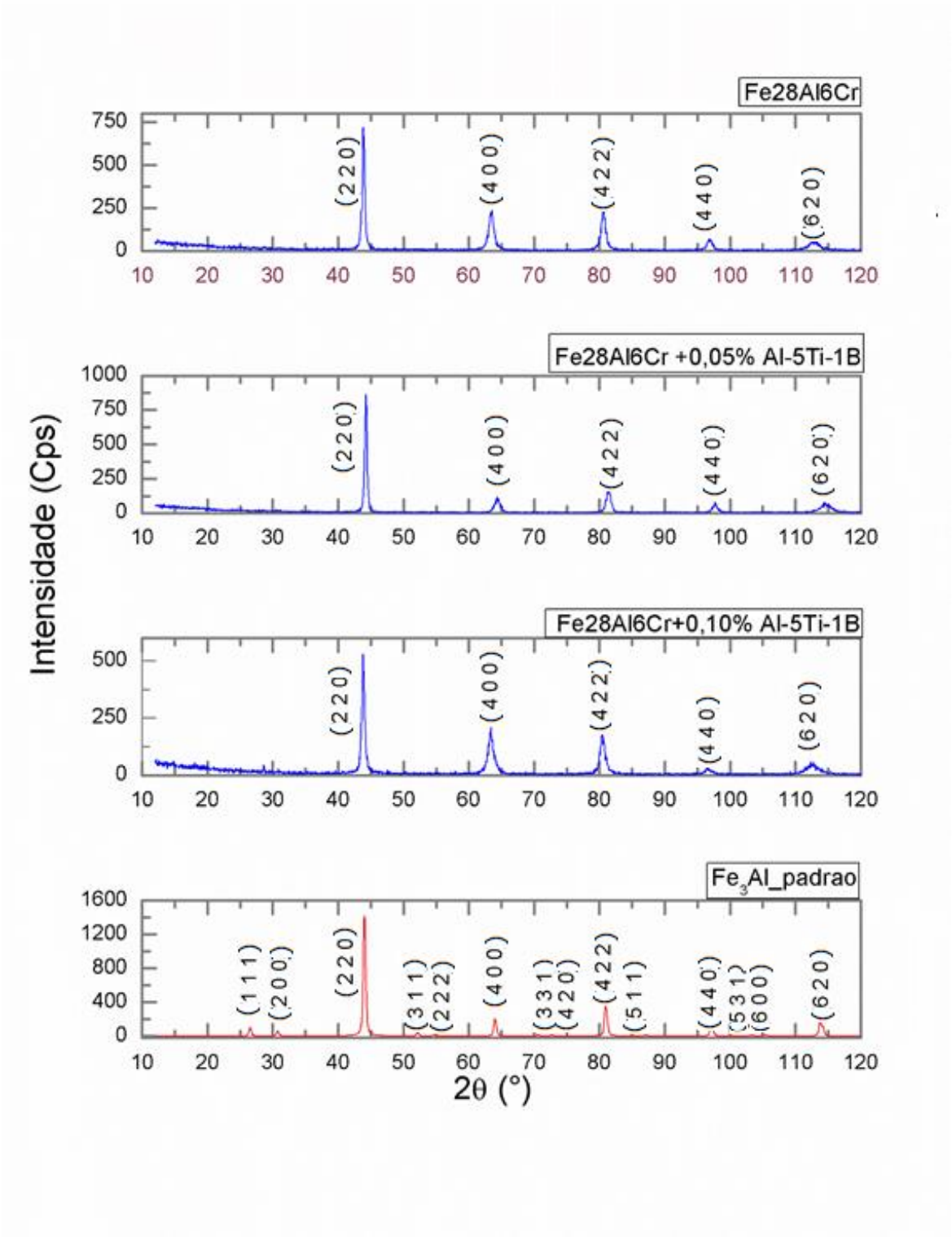
(%)	Fe			Al			Cr			Ti			C			Si		
	m	**at**	**Er**	**m**	**at**	**Er**	**m**	**at.**	**Er**	**m**	**at**	**Er**	**m**	**at**	**Er**	**m**	**at**	**Er**
Figura a																		
1	67,78	50,63	2,31	15,10	23,35	8,44	9,70	7,78	4,39	2,68	2,33	8,50	4,46	15,50	15,61	0,27	0,41	41,81
2	70,30	54,35	2,30	15,18	25,27	8,35	10,00	8,30	4,21	0,54	0,48	31,67	3,12	11,21	18,29	0,25	0,38	46,33
3	70,27	54,29	2,29	15,47	24,75	8,37	10,08	8,36	4,18	0,56	0,51	28,88	3,18	11,42	16,99	0,44	0,67	30,23
4	69,80	53,30	2,29	15,56	24,59	8,43	10,24	8,40	4,07	0,51	0,45	33,99	3,62	12,84	16,50	0,28	0,42	42,53
5	70,73	54,62	2,29	14,81	23,67	8,51	10,28	8,53	4,15	0,44	0,40	32,84	3,43	12,31	11,07	0,31	0,48	9,49
6	70,59	55,28	2,31	15,70	25,46	8,48	10,28	8,64	4,10	0,55	0,50	25,73	2,70	9,84	18,92	0,18	0,28	80,53
Figura b																		
1	48,45	31,55	2,82	7,98	10,76	8,86	8,63	6,03	5,00	23,56	17,89	2,66	10,99	33,27	12,22	0,39	0,51	26,37
2	6,11	3,18	7,58	1,36	1,47	12,56	2,67	1,50	15,07	65,27	39,68	1,75	21,00	50,91	9,92	---	---	---
3	38,74	32,10	3,35	9,31	15,97	8,61	8,20	7,30	6,06	37,64	36,37	2,52	--	---	---	0,33	0,55	37,73
matriz	69,58	53,01	2,30	15,62	24,64	8,45	10,33	8,45	4,07	0,53	0,47	29,98	3,68	13,05	16,25	0,25	0,38	44,08
4	13,08	8,07	5,13	3,24	4,13	9,64	4,07	2,70	9,35	58,40	42,02	2,04	11,56	33,17	12,56	0,25	0,31	34,95
5	68,14	52,68	2,35	15,85	25,37	8,40	10,01	8,31	4,16	2,77	2,49	7,93	3,01	10,80	18,37	0,22	0,34	58,12

Os resultados de difração de raios X, indicaram a formação de uma estrutura cristalina com planos de difração semelhantes ao Fe_3Al ($D0_3$). Conforme indicado na figura 109, os cinco picos de mais intensos do difratograma padrão da fase Fe_3Al estão presentes nos difratogramas das ligas Fe28Al6Cr com diferentes adições de Al-5Ti-1B, dos quais foi calculado o parâmetro de rede (*a*) das células cristalinas tendo por base um sistema cúbico (sistema cristalino Fm3m). Foi também mensurada a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração de raios X mais intenso de cada composição através de um ajuste a uma curva Gaussina. Os resultados desta análise estão na tabela 59. Segundo a relação de Scherrer, quanto maior o valor de FWHM, menor é o tamanho do cristalito. A célula cristalina do sistema Fe28Al6Cr (sem adição de refinador de grão) apresenta parâmetro de rede maior do que o sistema padrão, o que é explicado pela substituição de átomos de Fe, com raio atômico médio igual a 1,26 Å, por Cr (raio atômico ≈ 1,28 Å). O Ti (raio atômico ≈ 1,44 Å) adicionado ao sistema nas ligas Fe28Al6Cr1Ti tende a segregar aos contornos de grão e a formar precipitados e não substitui o Fe na célula cristalina, pois não cumpre as leis estabelecidas por Hume-Rothery para formação de solução sólida. A diferença entre os raios atômicos do Fe e do Ti é próxima a 15% e pode haver diferença de valência entre os íons.

Tabela 63 – Resultados da análise do pico de maior intensidade do difratograma de raios X das amostras da figura 109.

Liga	***a* [Å]**	**FWHM**	**R^2**
Fe28Al6Cr	5,8398	0,4727	0,985
Fe28Al6Cr +0,05% Al-5Ti-1B	5,7845	0,4321	0,910
Fe28Al6Cr +0,10% Al-5Ti-1B	5,7871	0,5366	0,983
Padrão (Fe3Al)	5,7922	0,4705	0,996

Figura 118 – Difratogramas de raios X para as ligas Fe28Al6Cr com diferentes adições de Al-5Ti-1B.



4.6.4.5 Eficiência do Al-5Ti-1B no refino de grão de ligas da família Fe28Al

As micrografias observadas nas seções anteriores indicam redução na porosidade das ligas elaboradas em escala industrial quando comparadas às ligas obtidas em escala experimental, o que está fortemente correlacionado ao tipo de molde empregado. O melhor controle operacional (homogeneização da liga) possibilitou a redução de C nos materiais elaborados em larga escala, porém sem eliminar completamente sua presença. O carbono é um elemento de alta interatividade com os outros elementos presentes nos sistemas estudados e, por essa razão, fases secundárias de carbonetos primários foram formadas na matriz e nos contornos de grão. A redução da quantidade de carbono nas ligas obtidas em escala industrial reduziu a formação de outros tipos de carbonetos como o M_7C_3, sendo esta a principal diferença entre as ligas Fe28Al e Fe28Al6Cr obtidas entre os experimentos. A liga Fe28Al6Cr1Ti foi a que teve a microestrutura mais afetada pela redução de C na liga. A liga E (obtida em escala laboratorial) possui uma fase secundária caracterizada por uma estrutura eutética rica em Ti e C amplamente espalhada pela matriz. Estes precipitados também são observados nas ligas Fe28Al6Cr1Ti obtidas em escala industrial, porém muito mais dispersas, o que pode ser compreendido pela redução da disponibilidade de C na liga.

O entendimento dos precipitados formados em cada composição traz informações sobre como ocorreu o mecanismo de refino de grão neste sistema. Conforme discutido no capítulo 2, o refino de grão em ligas de alumínio é comumente realizado pela ação de TiB_2, Al_3Ti e por TiC devido à semelhança entre os parâmetros de rede. A adição de Al-5Ti-1B, que contém Al_3Ti e TiB_2 dispersos em uma matriz de Al, promoveu o refino de grão em todas as ligas fundidas em escala industrial. No entanto, as ligas em que foi adicionado Ti, em substituição ao Fe, apresentaram menores tamanhos de grão do que as ligas Fe28Al e Fe28Al6Cr, mesmo sem o uso de Al-5Ti-1B, o que foi estimado de acordo com as interseções com contornos de grão em relação à linha teste.

A figura 118, referente à liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B, apresenta uma característica que a distingue de todas as demais ligas analisadas, que são regiões de fases secundárias dispersas na matriz de morfologia semelhante à fase TiB_2, as mesmas observadas nas micrografias das varetas de inoculante (ver figura 88). No entanto, o B não é um elemento que pode ser facilmente identificado por EDS, de forma que a identificação desta fase como TiB_2 não é necessariamente correta. Para verificar a presença de

TiB_2 é sugerida a extração dos precipitados por meios químicos ou ainda realização de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (DOUCAKIS; KUMAR, 1999; FAN et al., 2015).

O refino de grão nestas estruturas pode ter ocorrido por mecanismos conjuntos. A princípio, a adição de Al-5Ti-1B, fornece ao sistema partículas de $TiAl_3$ e TiB_2. A 1395°C o $TiAl_3$ se funde (ITOH; MULLIS; HENRY, 2016), enquanto o TiB_2 permanece estável até temperaturas próximas a 3200°C (ZIEMNICKA-SYLWESTER, 2013). Neste aspecto, pode-se considerar a ação de boretos como inoculantes pelo processo de solidificação heterogênea, o que pode ser verificado através da presença de partículas de boretos não dissolvidas na microestrutura da liga fundida, tal como acredita-se ser o caso da liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% em massa de Al-5Ti-1B. Nas demais ligas estudadas, porém, não foi observada a presença de TiB_2 não dissolvidos na matriz, de forma que o refino de grão é devido a outro mecanismo diferente da nucleação heterogênea.

Para compreensão dos mecanismos envolvidos no refino de grão das ligas da família Fe28Al, buscou-se a compreensão do efeito do TiB_2 em outros sistemas. No caso da liga AlTi por exemplo, além da solidificação heterogênea, foram propostos mecanismos de enfraquecimento de solutos de Boro nas raízes dos braços dendríticos resultando na quebra de um sólido na reação eutética e nucleação homogênea causada por enriquecimento composicional induzido por enriquecimento de B. Outras hipóteses ainda preveem a ocorrência de uma reação peritética ($L+\alpha \rightarrow \beta$), em que α são partículas de TiB_2 ou ainda Al_3Ti (no caso de ligas de alumínio), que solubilizadas na matriz permitiriam a formação de α-Al refinado. Apesar destas várias hipóteses, não se tem um consenso sobre o mecanismo definitivo para refinamento de grão nesta liga (HAN et al., 2015).

Outros trabalhos revelaram uma correlação importante no refino de grão conjunto pela ação de boretos e titânio. Em ligas de alumínio, por exemplo, o composto AlB_2 promoveu o refino de grão através da segregação de B aos contornos de grão apenas sob presença conjunta de Ti (MOHANTY; GRUZLESKIT, 1995). Também foi verificado que Al_3Ti tem sua ação de refino de grão potencializada na presença de TiB_2 e a relação contrária também é válida. Isoladamente, os dois compostos são capazes de refinar grãos de sistemas de Al, porém quando atuam em conjunto e em presença de Ti (em pequenas quantidades, ~0,15% em massa), o refino de grão é drasticamente afetado, por favorecer a formação de Al3Ti. Esse sugere ainda que átomos de Ti no metal fundido são segregados à interfase do metal líquido

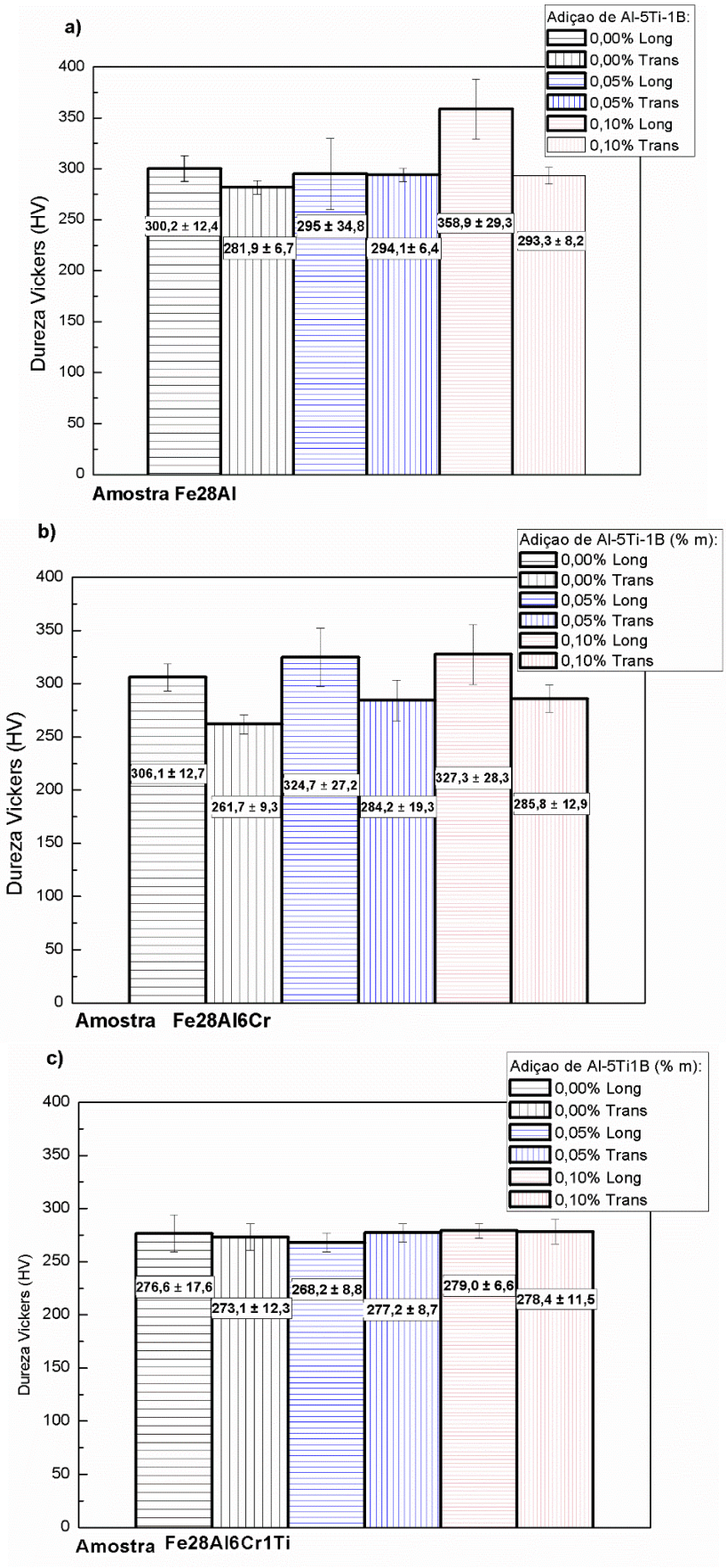
com TiB_2 e consequentemente promovem a formação de um pseudo-cristal com estrutura similar ao α-Al. Este pseudo-cristal seria estável a temperaturas acima da linha *liquidus* do Al e poderiam crescer a temperatura abaixo da *liquidus* não exigindo superresfriamento para nucleação (FAN et al., 2015) .

Existem, portanto, diferentes hipóteses para explicar o mecanismo de refino de grão por Al-5Ti-1B em ligas de Al e derivadas. O que se verifica é que o refino de grão pela adição de Ti é viável em ligas da família Fe28Al e pode ser potencializado pela presença de TiB_2, tal que a relação inversa também é verdadeira. A liga Fe28Al6Cr1Ti com adição de 0,10% de Al-5Ti-1B possivelmente não é a única a apresentar partículas de TiB_2, porque dentro dos 30 kg de volume vazados na panela, 0,10% em massa de inoculante dificilmente serão observados nas micrografias. Outra hipótese é que a solubilidade de TiB_2 seja afetada pela atividade de Ti no líquido. Outra consideração importante é a presença de C nas ligas, formadora de TiC, que também podem ser entendidos como agentes refinadores de grão, embora mais estudos devam ser realizados para conclusões.

4.6.5 Ensaios Mecânicos

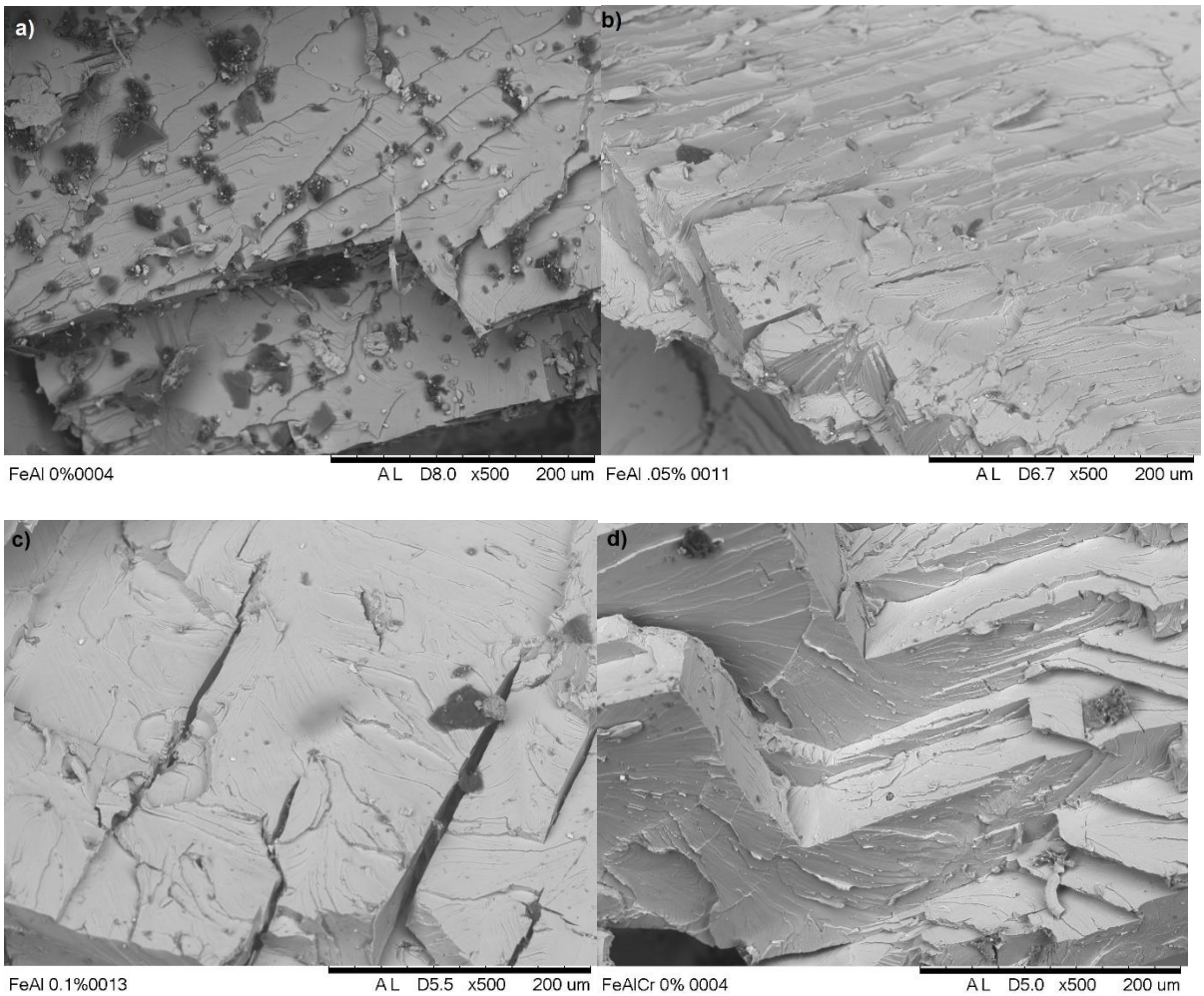
Os gráficos apresentados na figura 119 representam os resultados de Dureza Vickers realizados nas amostras de Fe28Al (figura 119-a), Fe28Al6Cr (figura 119-b) e Fe28Al6Cr1Ti (figura 119-c) para as seções longitudinais e transversais para as diversas concentrações de Al-5Ti-1B. Através destes resultados verifica-se que a liga Fe28Al apresentou dureza entre 280 e 350 HV; a liga Fe28Al6Cr apresentou dureza entre 260 e 330 HV e a liga Fe28Al6Cr1Ti apresentou dureza entre 260 e 280 HV, aproximadamente. Levando em consideração o erro experimental na obtenção destas medidas, considera-se que não houve significativa alteração do valore de dureza Vickers entre as diferentes composições de liga ou ainda por efeito da adição de inoculante. Observa-se ainda a tendência de uma pequena redução na dureza das seções transversais em relação às seções longitudinais, porém não significativa, o que pode ser explicado pelo crescimento preferencial dos grãos e precipitados no plano longitudinal. Os resultados de dureza Vickers observados para as ligas em fusão em grande escala são semelhantes aos anteriormente obtidos para as ligas em escala laboratorial. Há, porém, uma tendência de os valores obtidos para estas ligas serem um pouco mais baixos do que os de escala laboratorial, que possuem mais precipitados carbonetos.

Figura 119 – Dureza Vickers (3N) de amostras dos lingotes vazados em molde Y: a) Fe28Al; b)Fe28Al6Cr e c) Fe28Al6Cr1Ti.



Nas micrografias das seções 4.62 e 4.63 foram observadas fraturas transgranulares características da ruptura por clivagem. A clivagem é definida como uma fratura de baixa energia que se propaga ao longo de planos cristalográficos de baixo índice, chamados de planos de clivagem. A fratura por esse mecanismo é reconhecível por apresentar faces perfeitamente correspondentes, planas e sem traços, podendo exibir os limites de grãos e subgrãos em ligas policristalinas ou ainda inclusões e outras imperfeições que afetam a propagação da fratura por clivagem. A presença destas imperfeições ou alteração na orientação da rede cristalina implicam em degraus, padrões de rio ou nervuras observáveis nas fractografias (ASM INTERNATIONAL, 1987). A figura 120 apresenta as fractografias das ligas Fe28Al sem adição de inoculante e com adições de 0,05% e 0,10% de Al-5Ti-1B, além da liga Fe28Al6Cr sem adição de inoculante. Nestas imagens é possível observar a formação de marcas de rio e degraus típicos da clivagem. A superfície de fratura da liga contendo cromo tem característica mais facetada, com planos de clivagem melhor definidos. Assim como descrito na literatura (MCKAMEY et al., 1988), ligas Fe28Al apresentam fratura por clivagem predominantemente transgranulares, enquanto as ligas contendo Cr apresentam fratura por clivagem mista entre transgranular e intergranular.

Figura 120 – Superfícies de fratura produzidas por ensaio de tração em temperatura ambiente: a) Fe28Al + 0,05% Al-5Ti-1B e b) Fe28Al6Cr sem adição de incoculante



4.6.6 Interação do metal fundido com o cadinho

A avaliação da fundibilidade de aluminetos de ferro foi descrita através das características microestruturais das ligas tratadas neste estudo, no entanto, outra propriedade metalúrgica que foi observada durante o processo de fundição está relacionada à interação entre o metal fundido e o refratário que compõe o forno. A figura 121 mostra a camada de material formada durante a fundição dos aluminetos de ferro em escala industrial e a figura 122 destaca uma região avermelhada que pode indicar que houve reação química no interior do refratário. A formação desta camada foi responsável pela diminuição do volume do forno após cada "corrida". Esse fenômeno é industrialmente conhecido como "fechamento de forno" por aderência de escória e, assim como o desgaste do refratário, é uma característica empregada para estimar o período entre manutenções do equipamento (HARRIS,2000). O

fechamento de forno limita o número de vezes em que o sistema pode ser utilizado entre trocas de refratários, bem como reduz o volume de material produzido a cada corrida. Em geral, essa camada que se deposita sobre o refratário fica fortemente aderida a ele, sendo necessária a quebra do refratário para sua extração.

Figura 121 – Camada depositada na superfície do refratário do forno.

Figura 122- Detalhe da região avermelhada da camada formada sobre o refratário

Muitas vezes o "fechamento do forno" não se deve apenas à deposição de escória sobre o refratário, mas também pode ser decorrente da interação química na interface com o metal fundido. Esse fenômeno de interação com o refratário já foi identificado na produção de ligas de alumínio e é justificado pela instabilidade termodinâmica dos refratários em contato com o alumínio fundido (SILJAN et. al. 2002). Acredita-se que um refratário seja termodinamicamente instável se o óxido que o compõe apresentar energia livre de Gibbs superior ao óxido que pode ser formado pela reação com o metal fundido. O caso do alumínio pode ser descrito pela equação 16, onde M representa um metal.

$$3MO_{2(s)} + 2Al_{(l)} \rightarrow 3M_{(l)} + Al_2O_{3(s)} \qquad (16)$$

A energia livre de Gibbs dos óxidos que compõem os refratários empregados bem como dos óxidos passíveis de formação pela interação de oxigênio com o material fundido são apresentados na tabela 64. Estes valores indicam que o refratário empregado na fusão em escala industrial deveria ser estável na fundição de ligas contendo Al, Cr, Ti e Fe, uma vez que os óxidos que o compõe (Al_2O_3, MgO) têm menor energia livre de Gibbs do que estes elementos. Embora SiO_2 e Fe_2O_3 sejam reativos sob interação com Al e com o Ti, estes não poderiam ser os causadores do "fechamento do forno", uma vez que correspondem juntos a apenas 1% da massa do refratário.

Por outro lado, estudos computacionais sugeriram que o óxido de cálcio poderia reagir com o Al líquido e formar *Corudum* (Al_2O_3) e outras fases intermetálicas (MTDATA apud SILJAN et. al. 2002*)*. Em fundições de Alumínio também são reportados efeitos de fragilização e formação de trincas e expansão de refratários comumente empregados na indústria, levando a uma redução de até 26% do volume do forno. Como a fase *Corundum* se cristaliza perpendicularmente ao gradiente térmico, é possível que sua deposição nas paredes do refratário como escória e a redução do volume do forno levem a fragmentação do refratário e consequente infiltração de Al propenso a oxidar no interior das trincas e expandir o refratário, deixando-o ainda mais fragilizado (YURKOV & PIKHUTIN, 2009; SILJAN et. al. 2002; BRONDYKE, 1953). As ligas de aluminetos de ferro produzidas em escala industrial causaram diminuição de aproximadamente 10% do volume do forno por corrida, valor inferior ao descrito pela literatura para ligas de alumínio, o que é justificado pela alta concentração de Fe na liga.

Tabela 64 – Série eletroquímica de materiais a 1300 K organizados por decréscimo de estabilidade (SILJAN et. al. 2002)

Metal	Óxido	Energia livre de Gibbs por mol de oxigênio a 1027°C [kJ/mol]
Ca	CaO	- 499
Mg	MgO	- 458
Al	Al_2O_3	- 420
Ti	TiO_2	- 354
Si	SiO_2	- 335
Cr	Cr_2O_3	- 264
Fe	Fe_2O_3	- 162

Na tentativa de identificação da fase formada na região avermelhada da camada formada (vide figura 122), amostras deste material foram analisadas pelas técnicas EDS e DRX. Os resultados da análise EDS em três regiões distintas da amostra são apresentados na tabela 65. As quantidades de oxigênio e carbono não devem ser consideradas precisas e servem apenas para atestar a formação de óxidos. A análise por difração de raios X é representada pela figura 123 e a análise de fases é colocada na tabela 66.

A partir destes resultados, acredita-se que a camada formada tenha uma constituição semelhante à da escória, rica em alumina (*Corundum*) e sílica. Outra possibilidade é que o refratário, constituído de Al_2O_3 e MgO, tenha se dissolvido durante a fundição reagindo com a

liga e reprecipitando na forma dessa camada. Ainda seria possível que o Al presente do metal fundido seja capaz de reduzir o Mg, oriundo do MgO que constitui o refratário, processo conhecido por aluminotermia, o que exigiria condições específicas de temperatura e pressão (GRJOTHEIM et. al, 1961; WINNY et. al., 2010; YANG et. al., 2006).

Tabela 65 – Análise qualitativa por EDS de três regiões distintas da camada depositada sobre o refratário; composição em % mássica, onde região 1 foi extraída de uma área acinzentada do refratário e as regiões 2 e 3 foram extraídas de áreas avermelhadas.

Elemento	Região 1	Região 2	Região 3
Al	30,11	8,58	14,34
Fe	0,43	---	---
Cr	0,77	---	---
Mg	0,44	4,58	12,02
Si	0,53	4,69	13,67
O	58,72	40,26	53,37
Na	---	2,68	6,43
K	---	0,26	0,56
C	---	40,26	---

Figura 123 - Resultado da análise de difração de raios X no software Search-match e identificação de fases presentes na camada depositada sobre o refratário do forno

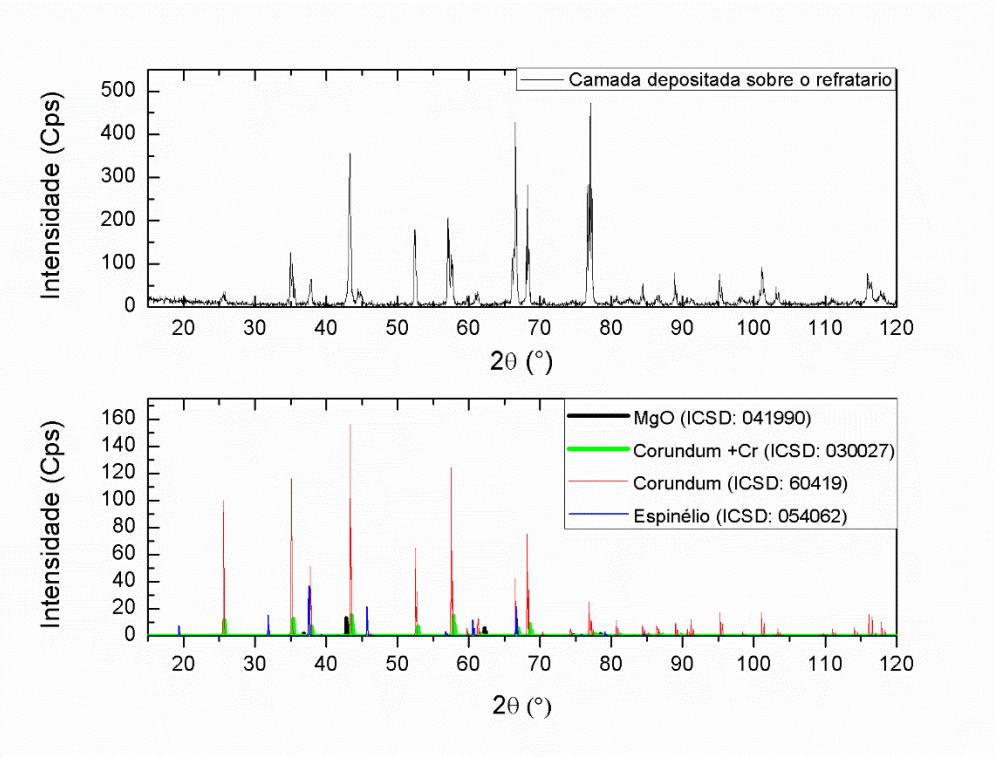


Tabela 66 – Fases cristalográficas identificadas na difração de raios X da camada aderida ao refratário

Fase identificada	Figura de mérito (%)	Concentração (%)
Corundum, syn. (Al_2O_3)	58	53,77
1B Espinélio ($Mg_{0,4}Al_{0,6})Al_{1,8}O_4$	3	24,95
Corundum (Cr-dopado), syn	14	5,83
MgO	13	15,45

Deve-se observar que a composição do cimento refratário utilizado no presente trabalho corresponde aproximadamente à composição peritética entre espinélio ($Mg_2Al_2O_4$) e alumina (Al_2O_3) que corresponde a uma temperatura de 2262 K (1989°C) (MAO et. al, 2004). Então a formação da camada não pode ser atribuída apenas a uma reação com a escória de Al_2O_3 formada no banho sozinho. A adição de Fe_2O_3 tanto à alumina como ao MgO reduz a temperatura *liquidus* na mistura de óxido e, naturalmente, a fase em equilíbrio com o líquido para Fe_2O_3 é espinélio (RAGHAVAN, 2010; DREVAl et. al., 2016). Uma forte redução da *liquidus* na mistura de Al_2O_3 por pequenas adições de Fe_2O_3 não pode ser descartada, e isso poderia justificar a quantidade de reação observada no presente material fundido. Uma confirmação dessa hipótese exigiria mais experimentos, e, talvez, uma avaliação formal dos equilíbrios no sistema FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - MgO, tarefa está fora do escopo do presente trabalho. Isso mostra, no entanto, que a busca de um material refratário adequado para processar aluminetos de ferro é uma tarefa complicada (e aberta).

5. CONCLUSÕES E PESQUISAS FUTURAS

O presente trabalho consistiu em levantamento de informações sobre a fundibilidade de aluminetos de ferro em escala experimental e industrial. Em laboratório verificou-se a que as ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti podem ser produzidas por meio de um forno de indução, porém, devido à dificuldade de homogeneização das ligas em volume pequeno ocorreu a formação de incrustações, formação de defeitos e contaminação por carbono. A presença de C na liga ocasiona a formação de precipitados κ (Fe_3AlC_x) e a adição de outros elementos de liga como Cr e Ti também levou à formação de carbonetos destes elementos, os quais foram identificados por meio de EDS e análises metalográficas. As fases precipitadas pouco afetaram a dureza das ligas, valor que ficou condizente com a fase Fe_3Al relatada pela literatura, assim como os valores de densidade. Verificou-se, ainda, que a adição de inoculante nas ligas não afetou a microestrutura formada, o que se acredita estar relacionado a outra limitação do processo em escala laboratorial, uma vez que o controle do tempo entre a adição de inoculante e o vazamento é também dificultada pela dificuldade de homogeneização do metal líquido.

Em escala laboratorial, as peças que foram fundidas em forma escalonada permitiram analisar os efeitos da distância de alimentação na formação de defeitos. Verificou-se a maior presença de defeitos em seções transversais maiores em que a formação de grãos colunares prevalece. Estes defeitos foram analisados por tomografia computadorizada de raios X e o valor de retração linear (em torno de 6%) é comparável à outras ligas de alumínio. Verificou-se ainda que a liga de composição Fe28Al6Cr apresentou majoritariamente grãos colunares, enquanto as demais ligas (Fe28Al e Fe28Al6Cr1Ti), com transição de grãos colunares a equiaxiais, apresentaram maior quantidade de defeitos. Houve refino de grão pela adição de Ti na liga E.

Na segunda etapa desta pesquisa, a adição de diferentes quantidades de inoculante permitiu avaliar a eficiência do Al-5Ti-B no refino de grão das ligas Fe28Al, Fe28Al6Cr e Fe28Al6Cr1Ti. Nas ligas sem adição de Ti composicional o refino de grão foi superior a 60% e nas ligas de composição Fe28Al6Cr1Ti, observou-se que a ação do Ti como refinador de grão é mais proeminente do que a ação do Al-5Ti-1B, embora acredite-se que exista um mecanismo conjunto para refino de grão. Neste aspecto sugere-se para pesquisas futuras a

investigação do mecanismo do refino de grão para estas ligas através de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

As peças produzidas em escala industrial, vazadas em molde de formato Y, a contração linear é aproximadamente inferior a 4 %, inferior ao valor descrito na literatura e também inferior à retração observada em corpos de prova escalonados, indicando a correlação entre o formato do molde e a contração do metal fundido. O uso deste molde também reduziu, porém não erradicou, a formação de defeitos como poros e incrustações no metal fundido, embora a presença de rechupes tenha sido verificada apenas na região do massalote.

As ligas obtidas pelo processo em grande escala apresentaram melhor controle microestrutural e contaminação por carbono, resultando na presença dos precipitados κ mais dispersos e na ausência de outras fases então presentes nas ligas produzidas em escala laboratorial como, por exemplo o CrC na liga Fe28al6Cr. Resultados de difração de raios X demonstraram a formação da fase $D0_3$ nas estruturas cristalinas, com pequenas modificações nos parâmetros de rede pela substituição de Fe por outros elementos de liga. No entanto, os difratogramas de raios X não possibilitaram a diferenciação das fases precipitadas, sendo sugerido para etapas futuras a obtenção dos picos de superreticulado para diferenciação das fases Fe3Al e FeAl, a partir de realização de difração de raios X através feixe incidente de alta intensidade e refinamento Rietveld. Também é sugerida a realização de análise EBDS (Electron backscatter diffraction) para estudo da estrutura cristalina, orientação cristalográfica e determinação das fases presentes nas ligas.

Outros aspectos tecnológicos compreendidos neste trabalho vinculam a composição química da liga com a fluidez do metal fundido, em que se observou que a substituição de Fe por outros elementos de liga reduziu a fluidez. A medida de fluidez é amplamente correlacionada com a formação de defeitos de fundição, de forma que se espera que as ligas Fe28Al6Cr1Ti sejam aquelas que apresentem o maior número de defeitos por falta de preenchimento do molde. A reatividade entre o material refratário do forno e o metal líquido promoveram a formação de uma camada de óxidos que diminui a capacidade do forno em 10% a cada fusão. As análises por EDS e DRX destes óxidos sugeriram formação de Al2O3 nesta camada, porém é possível que também esteja presente a fase Espinélio. Acredita-se que essa camada de óxidos não seja apenas decorrente da escória, mas sim de algum fenômeno físico/químico que necessita ser investigado com maior atenção e que, portanto, é sugerido como pesquisa futura.

As imagens de fractografia indicaram a fratura por clivagem dos corpos de prova em tração, porém a presença de precipitados e outros elementos de liga é capaz de alterar o modo de solidificação de transgranular para um misto entre transgranular e intergranular. Os resultados de dureza Vickers para as ligas obtidas em escala industrial foram semelhantes aqueles observados em escala laboratorial, indicando que a quantidade e presença de precipitados não afeta drasticamente a dureza dos macrograos formados. Sugere-se ainda, para estudos futuros, o estudo das características mecânicas de cada tipo de fase formada pela técnica de nanoindentação, o que auxiliaria em sua identificação.

Este trabalho buscou comprovar que os aluminetos de ferro são passíveis de serem fundidos por técnicas convencionais e que os defeitos de fundição podem ser minimizados através do uso de técnicas adequadas. Os aluminetos de ferro são materiais de matéria prima de menor custo relativo e baixa densidade. Estes materiais têm potencial para aplicações em indústria para fabricação de componentes sujeitos a elevadas temperaturas e que necessitem de elevada resistência a abrasão. Ainda existem alguns empecilhos para o uso de aluminetos de ferro que se incluem na conformação destas ligas, como no caso de usinagem, sendo sugerido para pesquisas futuras a investigação de métodos para otimizar tais processos.

REFERÊNCIAS

ADEVA, P. Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos. **REVISTA DE LA ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE CIENTÍFICOS**, v. 1, 1999.

ALMAN, D. E.; HAWK, J. A.; TYLCZAK, J. H.; DO, C. P.; WILSON, R. D. Wear of iron – aluminide intermetallic-based alloys and composites by hard particles. v. 251, p. 875–884, 2001.

ALONSO, P. R.; GARGANO, P. H.; BOZZANO, P. B.; RAMÍREZ-CABALLERO, G. E.; BALBUENA, P. B.; RUBIOLO, G. H. Combined ab initio and experimental study of A2 + L21 coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems. **Intermetallics**, v. 19, n. 8, p. 1157–1167, 2011.

ANJOS, V.; SILVA RIBEIRO, C. a.; DIAS, F.; BAUMGART, W.; CUNHA, J. Literature Survey on Porosity and Microporosity in Cast Irons Related to Expansion and Gas Entrapment Phenomena. **Key Engineering Materials**, v. 457, p. 410–415, 2010.

ANTHONY, L.; FULTZ, B. Effects of early transition metal solutes on the D03-B2 critical temperature of Fe3Al. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 43, n. 10, p. 3885–3891, 1995.

AOKI, K. Ductilization of L12 Intermetallic Compound Ni3AL by Microalloying with Boron. **Materials Transactions**, v. 31, n. 6, p. 443–448, 1990.

ASH, E. J.; SAEGER, C. M. Volume changes of cast irons during casting. **Bureau of Standards J. Res.**, v. 34, n. 8, p. 601–614, 1932.

ASM INTERNATIONAL. Fractography. In: **Technology**. [s.l: s.n.]12p. 3470.

ASM INTERNATIONAL. Vol. 15 - Casting. In: **SM International Handbook**. [s.l: s.n.]15.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK. **Metals Handbook - Desk Edition**. [s.l: s.n.]

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK. Volume 10 -Materials Characterization. In: **ASM International Handbook**. 9° edição ed. [s.l.] ASM International Handbook, 1998b. p. 1310.

ASSADI, H.; BARTH, M.; GREER, a. L.; HERLACH, D. M. Kinetics of solidification of intermetallic compounds in the Ni–Al system. **Acta Materialia**, v. 46, n. 2, p. 491–500, 1998.

AYIK, O.; GRORESHY, M.; SAHOO, M.; SMTH, R. W. Solidification and foundry studies of Z n/Al alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 79, p. 594–603, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.648250>.

BAHADUR, A. Enhancement of high temperature strength and room temperature ductility of iron aluminides by alloying. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 1627–1634, dez. 2003. Disponível em: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/026708303225008266>. Acesso em: 13 mar. 2014.

BAKER, I.; XIAO, H.; KLEIN, O.; NELSON, C.; WHITTENBERGER, J. D. The effect of temperature and Fe: Al ratio on the flow and fracture of FeAl. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 43, n. 4, p. 1723–1730, 1995.

BALIGIDAD, R. G.; PRAKASH, U.; RADHAKRISHNA, a.; RAO, V. R.; RAO, P. K.; BALLAL, N. B. Effect of carbon content on high temperature tensile properties of Fe3Al based intermetallic alloys. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 1, p. 105–109, jan. 1997. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646296003405>.

BALIGIDAD, R. G.; PRAKASH, U.; RADHAKRISHNA, a. High temperature tensile and creep properties of a cast aim and ESR intermetallic alloy based on Fe_3Al. v. 231, p. 206–210, 1997.

BANOVIC, S. W.; DUPONT, J. N.; TORTORELLI, P. F.; MARDER, A. R. The role of aluminum on the weldability and sulfidation behavior of iron-aluminum cladding. **Welding Journal**, v. 48, n. 23, p. 23–30, 1999.

BAZZI, G. D. **Estudo de Revestimentos a base de ligas de Fe e Al**. 2008.

BAZZI, G. D.; OLIVEIRA, A. S. C. M. Efeito da Adição de Cr e Nb no desenvolvimento de intermetálicos de Fe-Al “in situ”. **18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil. 11646**, p. 11646–11654, 2008.

BIROL, Y. Efficiency of binary and ternary alloys from Al–Ti–B system in grain refining aluminium foundry alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 26, n. 5, p. 283–288, 2013. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743133613Y.0000000064>.

BORDEAU, G. R. **Development of Iron Alluminides**. United Techonology Corporation. Ohio 1987.

BORGES, D. F. L.; ESPINOSA, D. C. R.; SCHÖN, C. G. Making iron aluminides out of scrap. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 101–106, 2014.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785414000027>.

BRADLEY, A. J.; JAY, A. H. The Formation of Superlattices in Alloys of Iron and Aluminium. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 136, n. 829, p. 210–232, 2 maio 1932. Disponível em: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1932.0075>.

BRAMFITT, B. L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 7, p. 1987–1995, 1970.

BRINCK, A.; ENGELKE, C.; NEUHÄUSER, H.; MOLÉNAT, G.; RÖSNER, H.; LANGMAACK, E.; NEMBACH, E. Dislocation processes in Fe3Al investigated by transmission electron, scanning force and optical microscopy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 258, n. 1–2, p. 32–36, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509398009137>.

BRONDYKE, K. J. Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories. **Journal of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories,** v. 36, n. 5, p. 171-174, 1953.

CALIXTO, A. **Desenvolvimento "in situ" de Intermetálicos Fe-Al em Superficies de Aço Carbono através da Aplicação por Aspersão Térmica de Pós de Ferro e Alumínio Misturados.** 2010. Universidade Federal do Paraná, 2010.

CAMPBELL, J. **The new metallurgy of cast metals - Castings**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2003.

CHEN, F.; CHEN, Z.; MAO, F.; WANG, T.; CAO, Z. TiB2reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting. **Materials Science and Engineering A**, v. 625, p. 357–368, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.033>.

CHEN, Z.; SUN, G. A.; WU, Y.; MATHON, M. H.; BORBELY, A.; CHEN, D.; JI, G.; WANG, M. L.; ZHONG, S. Y.; WANG, H. W. Multi-scale study of microstructure evolution in hot extruded nano-sized TiB2particle reinforced aluminum composites. **Materials and Design**, v. 116, p. 577–590, 2017.

CHEN, Z.; WANG, T.; GAO, L.; FU, H.; LI, T. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al-B master alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 553, n. 2, p. 32–36, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.088>.

CHENG, T. T. Mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition - an alternative hypothesis. **Intermetallics**, v. 8, n. 1, p. 29–37, 2000.

CHINAGLIA, C. R.; CORREA, C. a. Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia. **Polímeros**, v. 7, p. 19–23, 1997.

CHRISTODOULOU, J. A.; FLOWER, H. M. The Role of Borides in Near-γ Titanium Aluminides. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 10, p. 631–638, out. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/1527-2648(200010)2:10%3C631::AID-ADEM631%3E3.0.CO;2-5>.

COUTO, A. A. **Influência do Teor de Cromo e de Tratamentos Térmicos na Microestrutura e no Comportamento Mecânico de Ligas Intermetálicas Ordenadas à base de Fe_3Al**. 1998. 1998.

DAI, W.; WANG, X.; ZHAO, W.; HAN, Q. A Comparison of the Effects of Al-Ti-B Type Grain Refiners from Different Makers on Pure Aluminum. (J. F. Grandfield, Ed.) In: Proceedings of the symposia sponsored by TMS Aluminum Commitee, San Diego. **Anais**... San Diego: Springer, 2014.

DAVID, S. A.; HORTON, J. A.; MCKAMEY, C. G.; ZACHARIA, T.; REED, R. W. Welding of Iron Aluminides. **Weldind Research Supplement**, n. September, p. 372–381, 1989.

DAVIES, R. G. An X-ray and dilatometric study of order and the “K-state” in iron-aluminum alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 8, p. 985–992, 1963. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(63)90002-7>.

DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 357–375, jan. 1996. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0966979595000569>.

DESCH, C. H. **Intermetallic Compounds - Physics and Chemistry**. New York: Longmans, Green and Co., 1914.

DOUCAKIS, T.; KUMAR, K. S. Formation and stability of refractory metal diborides in an Fe_3Al matrix. **Intermetallics**, v. 7, n. 7, p. 765–777, 1999.

DREVAL, L., ZIENERT, T., FABRICHNAYA, O.. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the Al_2O_3 – Fe_2O_3 – FeO system. **Journal of Alloys Comp.** 657, p.192 – 214., 2016;

ELMQUIST, L.; SONAWANE, P. A. On the relation between primary and eutectic solidification structures in gray iron. **3rd International Conference on Advances in Solidification Processes, ICASP-3, June 7, 2011 - June 10, 2011**, v. 27, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/27/1/012060%5Cnhttp://iopscience.iop.org/1757-899X/27/1/012060/pdf/1757-899X_27_1_012060.pdf>.

ESKIN, D. G.; MOONEY, J. F.; KATGERMAN, L. Contraction of Aluminum Alloys during and after Solidification. v. 35, n. April, p. 1325–1335, 2004.

FALAT, L.; SCHNEIDER, A.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Mechanical properties of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with strengthening carbides and Laves phase. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1256–1262, 2005.

FAN, Z.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; QIN, T.; ZHOU, X. R.; THOMPSON, G. E.; PENNYCOOK, T.; HASHIMOTO, T. Grain refining mechanism in the Al/Al–Ti–B system. **Acta Materialia**, v. 84, p. 292–304, fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.055>.

FASCHING, A. A.; BURT, R. P.; EDWARDS, G. R.; DAVID, S. A. **Weldability of Polycrystalline Aluminides**. [s.l: s.n.].

FEITOSA, J. P.; MATTOS, R. D. O. INFLUÊNCIA DO Si E DO Mg NA EVOLUÇÃO DA FLUIDEZ E DA MACROESTRUTURA DE LIGAS DILUIDAS DA SÉRIE 6XXX. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Fabricação, **Anais**. 2007.

FRIÁK, M.; DEGES, J.; KREIN, R.; FROMMEYER, G.; NEUGEBAUER, J. Combined ab initio and experimental study of structural and elastic properties of Fe3Al-based ternaries. **Intermetallics**, v. 18, n. 7, p. 1310–1315, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.025>.

FROES, F. H. **Ordered intermetallics — Physical metallurgy and mechanical behaviour**. [s.l: s.n.]v. 14

FU, C. L.; YOO, M. H. Deformation behavior of B2 type aluminides: FeAl and NiAl. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 40, n. 4, p. 703–711, 1992.

FU, C. L.; ZOU, J. ADDITIONS IN FeAl AND NiAl BY FIRST-PRINCIPLES. **Acta Metallurgica**, v. 44, n. 4, p. 1471–1478, 2008.

FULTZ, B.; CAHN, R. W.; GUPTA, D.; MINERALS METALS AND MATERIALS SOCIETY. CHEMISTRY AND PHYSICS OF MATERIALS COMMITTEE.; ASM

ATOMIC TRANSPORT COMMITTEE. Diffusion in ordered alloys. **EMPMD monograph series 3.**, p. viii, 265 p., 1993.

GARCIA, A. **Solidificação**. 2° edição. Campinas: Editora Unicamp, 2007.

GIESEKE, B. G.; ALEXANDER, D. J.; SIKKA, V. K.; BALDWIN, R. H. Mechanical Properties of Ductile Fe3Al Based Plates. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 29, p. 129–134, 1993.

GODFREY, A. B. Grain refinement of a gamma-based titanium aluminide using microalloy additions. n. July, 1997.

GRANGER, D. A.; LIU, J. The Occurence , Effect , and Control Of Twinned Columnar Growth In Aluminum Alloys. **Journal of Metals**, n. June, p. 54–55, 1983. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03338303>.

GREER, A. L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **The Royal Society**, v. 361, n. 1804, p. 479–495, 2003.

GREER, A. L.; BUNN, A. M.; TRONCHE, A.; EVANS, P. V.; BRISTOW, D. J. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, v. 48, n. 11, p. 2823–2835, 2000.

GRJTHEIM, K.; HERSTAD, O.; TOGURI, M. The aluminium reduction of magnesium oxide. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 39, p. 443 -450, 1961.

GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**. São Paulo: Blucher, 2009.

HAN, J.; XIAO, S.; TIAN, J.; CHEN, Y.; XU, L.; WANG, X.; JIA, Y.; DU, Z.; CAO, S. Grain refinement by trace TiB2 addition in conventional cast TiAl-based alloy. **Materials Characterization**, v. 106, p. 112–122, ago. 2015. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580315001679>.

HARRIS, G. **Guias de referência para a manutenção adequada de fornos de indução sem núcleo.** Revista Oficieal da Associação Brasileira de Fundição & Matérias Primas, Edição 177, 2000.

HASEMANN, G.; SCHNEIBEL, J. H.; GEORGE, E. P. Dependence of the yield stress of Fe3Al on heat treatment. **Intermetallics**, v. 21, n. 1, p. 56–61, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.09.005>.

HASEMANN, G.; SCHNEIBEL, J. H.; KRÜGER, M.; GEORGE, E. P. Vacancy strengthening in Fe3Al iron aluminides. **Intermetallics**, v. 54, p. 95–103, 2014.

HERRMANN, J.; INDEN, G.; SAUTHOFF, G. Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminum alloys at low temperatures. **Acta Materialia**, v. 51, n. 10, p. 2847–2857, 2003.

HOLLER, F. .; SKOOG, D. .; CROUCH, S. . **Princípios de Análise Instrumental**. 6° edição ed. [s.l: s.n.]

HONDA, K.; USHIODA, K.; YAMADA, W.; TANAKA, K.; HATANAKA, H. Nucleation of the Primary Al Phase on TiAl 3 during Solidification. **Materiais Trnsactions**, v. 49, n. 6, p. 43–50, 2008.

HU, D.; YANG, C.; HUANG, A.; DIXON, M.; HECHT, U. Grain refinement in beta-solidifying Ti44Al8Nb1B. **Intermetallics**, v. 23, p. 49–56, 2012.

ILYUSHIN, A. S.; WALLACE, W. E. Structural and Magnetic Properties of the Fe3_xMnxAl System. **Journal of solid state chemistry**, v. 387, p. 385–387, 1976.

IMAYEV, R. M.; IMAYEV, V. M.; OEHRING, M.; APPEL, F. Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys. **Intermetallics**, v. 15, n. 4, p. 451–460, 2007.

INKSON, B. J.; BOOTHROYD, C. B.; HUMPHREYS, C. J. Boron segregation in a (Fe, V, B) TiAl based alloy. **Le Journal de Physique IV**, v. 03, n. C7, p. C7-397-C7-402, nov. 1993. Disponível em: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:1993762>.

IQBAL, H.; SHEIKH, A. K.; AL-YOUSEF, A.; YOUNAS, M. Mold Design Optimization for Sand Casting of Complex Geometries Using Advance Simulation Tools Mold Design Optimization for Sand Casting of Complex Geometries Using Advance Simulation Tools. **Materials ans Manufacturing Process**, v. 6914, n. 27, p. 775–785, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.648250>.

ITOH, S.; MULLIS, C. R.; HENRY, J. P. Structure Formation Mechanisms during Solid Ti with Molten Al Interaction Structure Formation Mechanisms during Solid Ti with Molten Al Interaction. 2016.

KASHYAP, K. T.; CHANDRASHEKAR, T. Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys. **Bull. Mater. Sci**, v. 24, n. 4, p. 345–353, 2001.

KASSNER, M. E.; TILEY, J. S. **Fundamentals of Creep in Metals and Alloys**. 3° edição ed. Los Angeles: Elsevier, 2015.

KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B. de; OLIVEIRA, M. F. de. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 2013.

KÖHLER, J.; MORAL, A.; DENKENA, B. Grinding of Iron-aluminides. **Procedia CIRP**, v. 9, p. 2–7, 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212827113004435>.

KOU, S. **WELDING METALLURGY**. 2° Ed. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 2003.

KREIN, R.; SCHNEIDER, A.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Microstructure and mechanical properties of Fe3Al-based alloys with strengthening boride precipitates. **Intermetallics**, v. 15, n. 9, p. 1172–1182, 2007.

KUBASCHEWSKI, O. **Iron - Binary phase diagram**. Verlag: Springer, 1982.

LARSEN, D.; CHRISTODOULOU, L.; KAMPE, S. L.; SADLER, P. Investment-cast processing of X D TM near- γ titanium aluminides. **Materials Science and Engineering**, v. A144, p. 45–49, 1991. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509391902085>.

LAWLEY, A.; CAHN, R. W. A high temperature X-ray study of ordering in iron-aluminium alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 20, n. 3–4, p. 204–221, 1961. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(61)90007-5>.

LI, H.; WANG, Y.; FAN, Z. Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary Al – Mg alloys. v. 60, p. 1528–1537, 2012.

MAO, H., SELLEBY, M., SUNDMAN, B.. A re-evaluation of the liquid phases in the CaO - Al2O3 and MgO - Al2O3 systems. **CALPHAD 2004**; 28:307 – 312.

MARCIANO, J. C.; MORALEZ, W. J. **DIRECIONAMENTO DA SOLIDIFICAÇÃO DO FERRO FUNDIDO NODULAR**. 2011. Faculdade de Tecnologia Senai "Nadir Dias de Figueiredo", 2011.

MARQUES, P. V; SANTOS, D. B. **Introdução à Metalurgia da Soldagem.** Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012. .

MARTINS, I. C. P. **Avaliação Microestrutural e Mecânica da Superliga de Níquel 945 após Tratamentos Térmicos**. 2014. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2014.

MCKAMEY, C. G.; HORTON, J. A.; LIU, C. T. Effect of chromium on properties of Fe 3 Al. v. 4, n. 5, p. 3–10, 1989.

MCKAMEY, C. G.; HORTON, J. A.; LIU, C. T.; DIVISION, C.; RIDGE, O.; PROCEDURES, E.; ENERGY, M.; GASIFICATION, S. Effect of Chromium on room temperature ductility and fracture mode in Fe3Al. **Scripta Metallurgica**, v. 22, p. 1679–1681, 1988.

MEETHAM, G. W.; VAN DE VOORDE, M. H. **Materials for High Temperature Engineering Materials**. Berlin: Springer, 2000.

MEHRARA, H.; ESKIN, D. G.; PETROV, R. H.; LALPOOR, M.; KATGERMAN, L. Linear contraction behavior of low-carbon, low-alloy steels during and after solidification using real-time measurements. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 1445–1456, 2014.

MELIKHOVA, O.; CIZEK, J.; LUKAC, F.; PROCHAZKA, I.; KURIPLACH, J.; ANWAND, W.; BRAUER, G. Quenched-in vacancies in Fe-Al alloys. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 262, n. 262, p. 012039, 1 jan. 2011. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1742-6596/262/i=1/a=012039?key=crossref.815334892a1a0971fe5f7d9316596aae>.

MEN, H.; JIANG, B.; FAN, Z. Mechanisms of grain refinement by intensive shearing of AZ91 alloy melt. **Acta Materialia**, v. 58, n. 19, p. 6526–6534, 2010.

MOHANTY, P. S.; GRUZLESKIT, J. E. Mechanism of Grain Refinement in Aluminium. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 43, n. 5, p. 2001–2012, 1995.

MONTEIRO, W. A. & BUSO, S. J. **Caracterização de Materiais por Métodos Físicos - Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas**São Paulo, 2001. .

MORRIS, D. G.; LIU, C. T.; GEORGE, E. P. Pinning of dislocations and the origin of the stress anomaly in FeAl alloys. **Intermetallics**, v. 7, n. 9, p. 1059–1068, 1999.

MORRIS, D. G.; MUÑOZ-MORRIS, M. A. The stress anomaly in FeAl-Fe3Al alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1269–1274, 2005.

MORRIS, D. G.; MUÑOZ-MORRIS, M. A. Development of creep-resistant iron aluminides. **Materials Science and Engineering A**, v. 462, n. 1–2, p. 45–52, 2007.

MÜLLER, A. **Solidificação e Análise Térmica dos Metais**. [s.l.] UFRGS Editora, 2002.

NATESAN, K.; TORTORELLI, P. F. High-Temperature Corrosion and Applications of Nickel and Iron Alumhides in Coal-Conversion Power Systems. In: The International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications, Cincinnat. **Anais**... Cincinnat: 1996. Disponível em: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/442175/>.

NATIONAL ACADEMIES PRESS. **Intermetallic Alloy Development: A Program Evaliation**. [s.l: s.n.]

NISHINO, Y.; ASANO, S.; OGAWA, T. Phase stability and mechanical properties of Fe,Al with addition of transition elements. p. 234–237, 1997.

OHNUMA, I.; SCHÖN, C. G.; KAINUMA, R.; INDEN, G.; ISHIDA, K. Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe–Al–Ti system. **Acta Materialia**, v. 46, n. 6, p. 2083–2094, 1998.

OLIVEIRA, B. F. De. **Fundição**. Belém: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2013.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 2004.

PALM, M. The Al–Cr–Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 252, n. 1–2, p. 192–200, 1997.

PALM, M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1286–1295, 2005.

PALM, M.; INDEN, G. Experimental determination of phase equilibria in the FeAlC system. **Intermetallics**, v. 3, n. 6, p. 443–454, 1995.

PALM, M.; INDEN, G.; THOMAS, N. The Fe-A1-Ti system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 16, n. 3, p. 209–222, 1995.

PARKER, H. M. D.; SANDEFUR, R. L.; FLUOR MINING & METALS, I. A Review of Recent Developments in Geostatistics. v. 6, n. 8, 1976. Disponível em: <https://books.google.co.uk/books?id=Rj7aGwAACAAJ>.

PELLINI, W. S. Factors with determine adequacy and feeding range. **Trans. Am. Fndrym. Soc.**, v. 61, n. 61, 1953.

POTTGEN, R.; JOHRENDT, D. **Intermetallics - Synthesis, Structure, Function**. Berlin/

Boston: DE GRUYTER, 2014.

RAGHAVAN, V.. Fe – Mg – O (Iron – Magnsium – Oxygen). **J Phase Equilibria Diff.** 2010;31:368.

RAMACHANDRAN, T. R.; SHARMA, P. K.; BALASUBRAMANIAN, K. Grain Refinement of Light Alloys. In: World Foundry Congress, Chennai. **Anais**... Chennai: 2008.

REIS, A.; XU, Z.; TOL, R. V; NETO, R. Modelling feeding flow related shrinkage defects in aluminum castings. v. 14, p. 1–7, 2012.

SALES, D. da S. **Desenvolvimento de um software livre para análise de imagens com estereologia quantitativa**. 2014. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.

SANTOS, R. G. dos. **Transformação de fases em materiais metálicos**. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. VCH. Weinheim. 1995

SCHNEIBEL, J. H.; CARMICHAEL, C. A.; SPECHT, E. D.; SUBRAMANIAN, R. Liquid-phase sintered iron aluminide-ceramic composites. **Intermetallics**, v. 9795, n. 96, p. 61–67, 2008.

SCHNEIDER, A.; FALAT, L.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Constitution and microstructures of Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta) alloys with carbides and Laves phase. **Intermetallics**, v. 11, n. 5, p. 443–450, 2003.

SCHNEIDER, A.; FALAT, L.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Microstructures and mechanical properties of Fe3Al-based Fe-Al-C alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1322–1331, 2005.

SCHÖN, C. G.; SCURACCHIO, B. G. “As-cast” microstructure investigation of two iron aluminides. **Physica Status Solidi (a)**, v. 203, n. 10, p. 2365–2369, 2006. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.200521478>.

SCHWARTZ, M. **Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts and Finishes**. [s.l.] CRC Press, 2016.

SHU, X.; HU, W.; XIAO, H.; DENG, H. Vacancies and antisites in B2FeAl and DO3 Fe3Al with a modified analytic EAM model. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 17, n. 6, 2001.

Siljan, O. J.; Rian, G.; Pettersen, D. T. ; Solheim, A.; Schøning, C.. **Refractories for Molten**

Aluminum Contact Part I: Thermodynamics and Kinetics, Refractories Applications and News, v. 7, n. 6, p. 17-25, 2002.

SOARES, G. D. A. **Fundição: Mercado, Processos e Metalurgia**. [s.l: s.n.]

STEIN, F.; SAUTHOFF, G.; PALM, M. Phases and phase equilibria in the Fe–Al–Zr system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 95, n. 6, p. 469–485, 2004. Disponível em: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/146.017985>.

STEIN, F.; SCHNEIDER, a; FROMMEYER, G. Flow stress anomaly and order–disorder transitions in Fe3Al-based Fe–Al–Ti–X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo. **Intermetallics**, v. 11, n. 1, p. 71–82, jan. 2003. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979502001875>.

STOLOFF, N. S. Iron aluminides: present status and future prospects. **Materials Science and Engineering A**, v. 258, n. 1–2, p. 1–14, 1998. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00909-5>.

TAMMANN, G. Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 37, n. 1, p. 303–313, 6 nov. 1903. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.19030370121/abstract>.

TAMMANN, G. Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 49, n. 1, p. 113–121, 31 mar. 1906. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.19060490110/abstract>.

TAMMANN, G.; DAHL, K. Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. CXI. Über die Sprödigkeit metallischer Verbindungen. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 126, n. 1, p. 104–112, 15 jan. 1923. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.19231260107/abstract>.

TAYLOR, A.; JONES, R. M. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 6, n. 1, p. 16–37, 1958.

TEIXEIRA, A. R. F. **Reconstrução de Funções Constantes por Partes Utilizando a Transformada do Raio X**. 2010. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

TEIXEIRA, R. P. O. **INOCULAÇÃO DE BANHOS DE FERRO FUNDIDO NODULAR NA FUNFRAP – GRUPO TEKSID**. 2012. 1 Universidade do Porto, 2012.

TETSUO, B.; KIYOTO, H.; YASUTAKE, K.; ENGINEERING, M.; INST, I. S. Order-Disorder in. v. 8, n. 6, 1967.

TRONCHE, A.; GREER, A. L. Design of Grain Refiners for Aluminium Alloys. In: **Essential Readings in Light Metals**. Cham: Springer International Publishing, 2000. p. 409–414.

TURNBULL, D.; VONNEGUT, B. Nucleation Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1292–1298, 1952. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50510a031>.

U.R. KATTNER; BURTON, B. P. ASM International Handbook. Volume 3- Alloy Phase Diagrams. In: **ASM International Handbook**. [s.l: s.n.]

VAILHE, C.; FARKAS, D. Shear faults and dislocation core structure simulations in B2 FeAl. **Acta materialia**, v. 45, n. 11, p. 4463–4473, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645497001389>.

VANDER-VOORT, G. F. **Metallography: Principles and practice**. [s.l: s.n.]v. 18

WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H. de. **Soldagem. Processos e Metalurgia**. [s.l.] Editora Edgard Blücher LTDA., 1992.

WEARING, D.; HORSFIELD, A. P.; XU, W.; LEE, P. D. Which wets TiB2inoculant particles: Al or Al3Ti? **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 460–468, 2016.

WESTBROOK, J. H. Metals Intermetallic Compounds " Their Past and Promise. **Metallurgical Transactions A**, v. 8A, p. 1977–1327, 1976.

WINNY, W.; RHAMDHANI, M.; MONAGHAN, B.. Magnesium: current and alternative production routes. **Chemeca: Australasian Conference on Chemical Engineering**, 2010.

WITUSIEWICZ, V. T.; BONDAR, A. A.; HECHT, U.; REX, S.; VELIKANOVA, T. Y. The Al-B-Nb-Ti system. I. Re-assessment of the constituent binary systems B-Nb and B-Ti on the basis of new experimental data. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, n. 1–2, p. 185–194, 2008.

WOODYARD, J. Machining of Fe3Al Intermetallics. n. July, 2018.

YANG, J; KUWABARA, M.; LIU, Z; ASANO, T.; SANO, M. Mechanism of Aluminothermic Reduction of MgO. **Tetsu-to-Hagane - J-Stage Journal,** v. 92. i.4, p. 239-245, 2006.

YENSEN, T. D.; GATWARD, W. A. Magnetic and other proprieties of iron-aluminum alloys melted in vacuo. **University of Illinois Bulletin**, v. XIV, n. 22, 1917.

YOO, M.; KOEPPE, M.; HARTIG, C.; MECKING, H. EFFECT OF TEMPERATURE ON ELASTIC CONSTANTS AND DISLOCATION PROPERTIES OF Fe-30 % Al SINGLE CRYSTALS. **Acta materialia**, v. 45, n. 10, p. 4323–4332, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645497000967>.

YURKOV, A. L.; PIKHUTIN, I.A. **Corrosion Of Aluminosilicate Refractories**

By Molten Aluminum And Melts Based Upon It In Melting And Casting Units, Refractories and Industrial Ceramics, v. 50, n. 5, pp. 53 – 61, 2009

ZAMANZADE, M. Mechanical and electrochemical behavior of Fe 3 Al-xCr intermetallics. 2014.

ZAMANZADE, M.; BARNOUSH, A.; MOTZ, C. A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. **Crystals**, v. 6, n. 1, p. 10, 2016. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2073-4352/6/1/10/htm>.

ZHANG, K.; BATTISTON, L. Friction and wear characterization of some cobalt- and iron-based superalloys in zinc alloy baths. **Wear**, v. 252, n. 3–4, p. 332–344, 2002.

ZHANG, Y.; WANG, H.; MA, N.; LI, X. Effect of Fe on grain refining of pure aluminum refined by Al5TiB master alloy. **Materials Letters**, v. 59, n. 27, p. 3398–3401, 2005.

ZHOU, L.; GAO, F.; PENG, G. S.; ALBA-BAENA, N. Effect of potent TiB2addition levels and impurities on the grain refinement of Al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 401–407, 2016.

ZIEMNICKA-SYLWESTER, M. TiB2-Based Composites for Ultra-High-Temperature Devices, Fabricated by SHS, Combining Strong and Weak Exothermic Reactions. p. 1903–1919, 2013.

ZIQI, G.; FENG, Z.; ZIYONG, C. Effect of Casting Conditions on Layer Porosity and Entrained Bubbles in Gravity-filled TiAlNb Castings. v. 45, n. 10, p. 2485–2491, 2016.

APÊNDICE A - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

Tabela 67 - Composição química do Aço ASTM A36 (fornecido por Gerdau Aços Longos S.A.).

Componentes da liga (%wt)	**Fe**	**Si**	**Mn**	**C**	**S**	**P**
Aço ASTM A36	Balanço	0,01-0,20	0,73 – 0,76	0,14	0,01-0,015	0,011-0,034

Tabela 68 - Composição química do alumínio 1050 .

Componentes da liga (%/wt)	**Al**	**Cr**	**Fe**	**Zn**	**Mg**	**Si**	**Cu**	**Mn**
Alumínio 1050	Balanço	0,15 – 0,35	0,4	0,1	2,2 – 2,8	0,25	0,1	0,1

Tabela 69 - Composição química de alumínio 8011 DC (dados fornecidos pela Companhia Brasileira de Alumínio em laudo técnico por análise química por via líquida).

Componentes da liga	**(%wt)**
Si	0,581
Fe	0,965
Cu	0,018
Mn	0,024
Mg	0,021
Cr	0,006
Ni	0,005
Zn	0,005
Ti	0,022
V	0,006
B	0,002
Na	0,0000
Ga	0,0000
Li	0,0000
Al	98,38
Si+Fe	1,55
Ti+V	0,028

Tabela 70 - Composição química do cromo metálico (fornecido por Citra do Brasil S.A.).

Elemento	% wt.
Cr	99,39
C	0,011
Si	0,08
S	0,012
P	0,002
Fe	0,22
N	0,027
O	0,06
Al	0,12
Cu	0,002
As	0,002
Bi	0,0001
Sb	0,002
Zn	0,001
Pb	0,0003
Sn	0,0005
Co	0,003

Tabela 71 - Composição química da liga de alumínio 3003 CC dados fornecidos pela Companhia Brasileira de Alumínio em laudo técnico por análise química por via líquida.

Componentes da liga	(%wt)
Si	0,119
Fe	0,586
Cu	0,153
Mn	1,014
Mg	0,003
Cr	0,003
Ni	0,004
Zn	0,005
Ti	0,013
V	0,006
B	0,002
Na	0,0000
Ca	0,0005
Ga	0,006
Li	0,0000
Al	98,10
Si+Fe	0,7
Ti+V	0,019

Tabela 72 - Composição química estimada para FeTi obtido por análise XPS.

Elemento	Região interna	Região superficial	Média
Fe	64,05 ± 0,13	33,82 ± 0,21	48,94 ± 0,24
Ti	24,92 ± 0,10	24,88 ± 0,18	24,9 ± 0,21
Al	7,21 ± 0,14	35,73 ± 0,26	21,47 ± 0,30
Si	1,59 ± 0,03	0,60 ± 0,02	1,10 ± 0,04
Mn	1,27 ± 0,02	0,81 ± 0,02	1,04 ± 0,03
V	0,24 ± 0,03	0,25 ± 0,04	0,25 ± 0,05
Cu	0,200 ± 0,007	0,126 ± 0,005	0,163 ± 0,009
Nb	0,128 ± 0,002	0,077 ± 0,002	0,102 ± 0,003
S	0,111 ± 0,005	---	0,056 ± 0,005
Zn	0,082 ± 0,004	0,042 ± 0,003	0,062 ± 0,005
Ni	0,064 ± 0,007	0,051 ± 0,005	0,058 ± 0,009
Zr	0,043 ± 0,001	0,257 ± 0,003	0,150 ± 0,003
Cr	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Mo	0,033 ± 0,001	---	0,016 ± 0,001
Pb	0,027 ± 0,003	0,025 ± 0,003	0,026 ± 0,004
Mg	---	3,23 ± 0,47	1,62 ± 0,47
Bi	---	0,068 ± 0,003	0,034 ± 0,003

APÊNDICE B – PARÂMETROS DE USINAGEM EMPREGADOS PARA CONFECÇÃO DE CORPOS DE PROVA

Usinagem corpo de prova Fe_3Al

Etapas do processo de preparação para usinagem final do corpo de prova:

1 Etapa
Fresamento :
Suporte: KBMFPN45063R5TM
Pastilha: PNMU1205ANERGMCA6535

Parâmetros de corte
vc = 40 m/min.
ae = 25mm
ap = 2mm
DC= 50mm
fz = 0,1mm/dente
vf = 400mm/min.
z = 5 arestas
Kc = 2030 MPa
Ƞ = 0,8
Pc = 1,85 kW

2 Etapa
Torneamento :
Suporte: PSSNR2525M12
Pastilha: SNMG120408MSCA6525

Parâmetros de corte
vc = 50 m/min.
ap = 2mm
f = 0,15mm/rot
Kc = 2030 MPa
Ƞ = 0,8
Pc = 0,63 kW

Engº. Reginaldo Alves
Engenheiro de processos
Multialloy Metais e Ligas Especiais

Tel: (011) 4199-2600 - ramal 2379