

### 3

## A FENOMENOLOGIA ENVOLVIDA

*"The beginning of wisdom is to call the things by their right names"*

*Provérbio chinês"*

### 3.1

#### PRECIPITAÇÃO: UMA BREVE EXPOSIÇÃO TEÓRICA

A precipitação é um processo que tem início pela nucleação de novas fases, através do mecanismo de difusão de soluto. Os precipitados ou, partículas de novas fases, são formados a partir da matriz consumida durante a transformação.

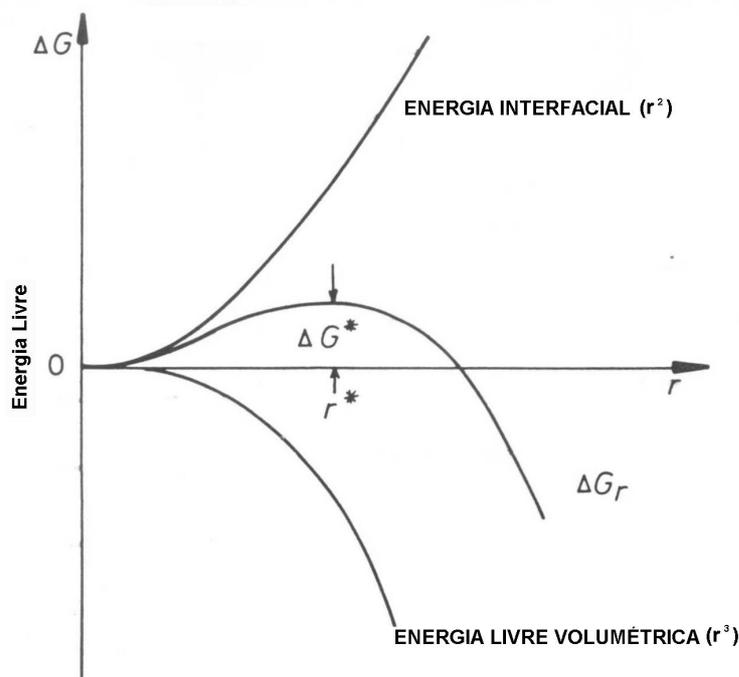
A força motriz para a evolução microestrutural de materiais multifásicos é a redução da energia livre do sistema. Existem duas etapas na formação de precipitados: a **nucleação** e o **crescimento**. Cada uma exige um tipo específico de análise, com diferentes considerações a respeito do custo energético envolvido [17].

A **nucleação** consiste na formação de uma pequena partícula estável de uma nova fase, não havendo participação de processos difusionais, pois ainda não existem gradientes (de composição, de potencial químico ou de energia livre) que possam atuar como força motriz nesse sentido. Assim, a nucleação de um "embrião" ocorre, única e exclusivamente, devido à flutuações estatísticas desde que o embrião tenha o tamanho de um único átomo, até que ele atinja o seu tamanho crítico, a partir do qual ele tenderá a crescer de forma estável [39].

O estado de equilíbrio no qual o embrião se torna efetivamente um núcleo da nova fase, resulta de um balanço energético do sistema: assim que o embrião (ainda apenas um agrupamento de átomos, cujo arranjo cristalino e composição divergem da fase original) tenha um tamanho suficiente para se tornar distinto da matriz  $\alpha$  e haja a formação de uma interface entre este e  $\alpha$ , o acréscimo de energia livre no sistema

devido ao custo energético dessa interface ( $A\gamma$ ) fará com que o embrião tenda a se dissolver. Por outro lado, a formação de um volume de  $\beta$  (fase termodinamicamente mais estável que  $\alpha$ ), implicará numa redução de energia livre que favorecerá o crescimento do embrião ( $v\Delta G_v$ ) [17].

Nos primeiros estágios do processo de nucleação o acréscimo de energia superficial será dominante em relação ao decréscimo de energia volumétrica, resultando num aumento da energia livre total (vide Fig. 3.1). O estado de equilíbrio será atingido quando o tamanho do embrião for tal que seu crescimento, a partir daí, resultará sempre num decréscimo da energia livre total.



**Figura 3.1:** Custos energéticos envolvidos no processo de nucleação homogênea de uma esfera de raio  $r$ .

O processo de nucleação pode, portanto, ser modelado através da equação (3.1):

$$\Delta G = -v(\Delta G_v - \Delta G_s) + A'\gamma \quad (3.1)$$

Onde,

- $v$  - volume do núcleo;
- $A'$  - área da superfície do núcleo;
- $r$  - raio de um núcleo esférico;
- $\gamma$  - energia superficial associada à interface núcleo/matriz;

$\Delta G_v$  - variação da energia de Gibbs, associada à formação de um núcleo de volume  $v$ , da nova fase;

$\Delta G_s$  - variação da energia de Gibbs, associada à deformação da rede cristalina.

Supondo um núcleo esférico, teremos a equação (3.2), que pode ser desenvolvida para outras morfologias.

$$\Delta G = -4/3\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (3.2)$$

Através dessa equação, e do gráfico apresentado na Fig. 3.1, pode-se deduzir que haverá um tamanho crítico  $r^*_{crit}$  associado a um acréscimo de energia máximo e ainda que:

- **quando  $r < r^*_{crit}$**  - a redução de energia livre do sistema somente ocorrerá pela dissolução do embrião, que é considerado instável;
- **quando  $r = r^*_{crit}$**  - a redução de energia livre do sistema pode ocorrer tanto pela dissolução quanto pelo crescimento do embrião;
- **quando  $r > r^*_{crit}$**  - a redução de energia livre do sistema somente ocorrerá pelo crescimento do núcleo.

Tanto o tamanho quanto a energia livre crítica podem ser determinados derivando-se a equação (3.2) e igualando-a a zero. No caso de um núcleo esférico obtêm-se:

$$r^* = 2\gamma/(\Delta G_v - \Delta G_s) \quad (3.2.a) \quad \Delta G^* = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2 \quad (3.2.b)$$

Essas equações são válidas para os casos de *nucleação homogênea*, onde cada átomo da rede é considerado um sítio de nucleação potencial com mesma probabilidade que os demais. Esta situação é desfavorável pois, devido à presença de defeitos nos sólidos cristalinos reais, existem regiões de maior energia na rede, as quais se transformam em sítios de nucleação preferenciais, tais como: excesso de lacunas, discordâncias, contornos de grão, falhas de empilhamento, inclusões e superfícies livres.

Esse tipo de *nucleação*, chamada *heterogênea*, é energeticamente favorável pois como a criação do próprio núcleo resulta na destruição do defeito, haverá uma certa contribuição do defeito ( $\Delta G_d$ ) no sentido de reduzir a energia de ativação da nucleação, pois a presença de defeito significa uma redução da barreira energética ao processo de nucleação. Logo, nesses casos o balanço energético pode ser reescrito na forma da equação (3.3)

$$\Delta G_{\text{het}} = -v(\Delta G_v - \Delta G_s) + A'\gamma - V\Delta G_d \quad (3.3)$$

Se não for considerada a energia de deformação da rede resultante da formação de um determinado volume de  $\beta$ , a morfologia de equilíbrio do embrião será aquela que minimize a energia interfacial total. Isto torna necessário introduzir o conceito de coerência interfacial: num precipitado a interface  $\alpha/\beta$ , separa duas fases que podem ter composição e/ou estruturas cristalinas diversas. Nesses casos, geralmente o que ocorre é que as redes não apresentam isotropia cristalina de modo que  $\gamma$  não é constante e depende da relação de orientação existente entre o precipitado e a matriz.

Como já foi discutido anteriormente, a introdução de uma interface leva à um acréscimo de energia no sistema, o que pode, em termos gerais, ser representado pela equação (3.4) abaixo:

$$G_{\text{sist}} = G_o + A'\gamma \quad (3.4)$$

- onde
- $G_{\text{sist}}$  - energia do sistema que contém a interface
  - $G_o$  - energia do sistema sem interface
  - $A'\gamma$  - acréscimo de energia devido à criação da interface

Portanto, a energia livre mínima do sistema é atingida quando a forma do precipitado e sua orientação cristalográfica em relação à matriz é otimizada para uma energia interfacial mínima:

$$\Sigma\gamma_i A_i = \text{mínimo} \quad (3.5)$$

Quando a matriz e o precipitado são *completamente coerentes* ou seja,  $\alpha$  e  $\beta$  possuem a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede similares, uma interface coerente de baixa energia pode ser formada em qualquer direção. Nesses casos a morfologia de equilíbrio será esférica ( $\gamma$  constante  $\Rightarrow$  minimização da área minimiza a energia total).

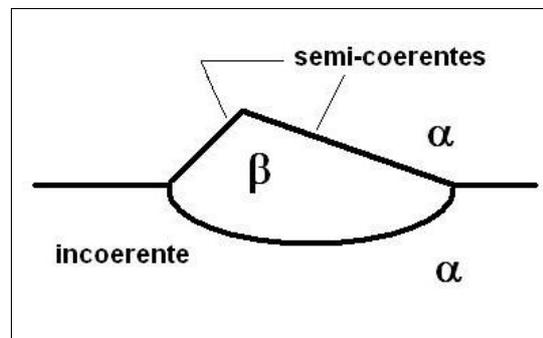
Desta forma, é energeticamente favorável a um precipitado estar rodeado por interfaces coerentes de baixa energia. Mas, quando o precipitado e a matriz possuem estruturas cristalinas diversas é, geralmente, bastante difícil encontrar um plano comum entre ambas as fases. Porém, em certas combinações especiais pode se ter um plano semelhante, o qual dará origem a uma interface de baixa energia. Como seria extremamente difícil encontrar outros planos compatíveis, o precipitado estará rodeado de interfaces de alta energia.

A fim de minimizar a energia total, a área da interface de baixa energia tenderá a ser maior que a área das *interfaces incoerentes* de alta energia. Logo as morfologias de equilíbrio nesses casos apresentarão geometrias planas (discos, placas).

Em contornos de grão, ocorre uma situação particular onde é necessário considerar a formação das interfaces  $\alpha/\beta$ , com matrizes distintas. Existem três possibilidades distintas [17]:

- interfaces incoerentes com os dois cristais;
- interface coerente/semi coerente com um cristal e incoerente com o outro;
- interfaces coerentes/semi coerentes com os dois cristais.

Cada um desses casos produz uma geometria de precipitado característica: interfaces semi-coerentes/coerentes geram geometrias planas, enquanto as interfaces incoerentes geralmente se apresentaram curvas (vide Fig. 3.2).



**Figura 3.2:** Exemplo de interfaces entre matriz e uma segunda fase nucleada em contorno de grão.

O crescimento de partículas de segundas fases precipitadas é diretamente associado à tensão superficial na interface entre a matriz e a partícula. Devido à energia de superfície, a energia livre por átomo num grande precipitado é menor do que num pequeno precipitado. Essa diferença de energia livre é a força motora que causa a dissolução de pequenas partículas e o crescimento das maiores. Desenvolvendo, de forma simplificada (desconsiderando a distorção elástica da rede) tem-se para partículas esféricas, no caso nucleação homogênea, que:

$$\Delta G' = (-v\Delta G_v + A'\gamma)4/3\pi r^3 \quad (3.6)$$

onde é  $\Delta G'$  a energia por unidade de volume (que é proporcional à energia por átomo do precipitado  $-\Delta G_a$ ). Logo:

$$\Delta G_a \approx -\Delta G_v + 3\gamma/r \quad (3.7)$$

Assim,  $\Delta G_a$  varia inversamente com o raio da partícula, isto significa que, quanto maior o raio, mais estável será o precipitado. Logo, os átomos de soluto tendem a sair das partículas pequenas para a matriz, ao mesmo tempo que tendem a deixar a matriz para entrar nas partículas maiores.

Entretanto, em se tratando de superligas, as equações anteriores devem acrescentar o termo de distorção elástica, associado à deformação entre as fases e que também depende da fração volumétrica, tamanho, forma e arranjo dos precipitados. É uma característica particular das superligas o fato de que as energias interfaciais e de distorção elástica são da mesma ordem de magnitude.

A redução da energia de distorção elástica é uma força motriz significativa para a evolução microestrutural de superligas, e pode ser atingida de três maneiras:

- redistribuição local de átomos de soluto,
- perda de coerência pela geração de discordâncias na interface matriz/ precipitado,
- arranjo apropriado das formas e distribuição dos precipitados.

De uma forma geral, existem diversos tipos de precipitação em soluções sólidas que podem ocorrer numa temperatura inferior ao limite de solubilidade. É comum classificar as precipitações de estado sólido em três categorias [17]:

- **Contínua ou Geral**, se refere à formação de partículas de precipitados mais ou menos uniformemente distribuída ao longo da matriz. Tem início por nucleação de um agrupamento de átomos de soluto, os quais acabarão por se concentrar numa nova fase. Frequentemente, o precipitado se forma com uma relação de orientação cristalográfica específica com a matriz, conforme acima mencionado.. Desta forma, os precipitados assumem algumas formas específicas como placas ou agulhas, para conservar as relações de orientação cristalográficas com a matriz.
- **Descontínua ou celular**, usualmente se inicia em contornos de grão, os quais se movimentam, atuando como frente de reação e caminho para a difusão, avançando sobre a matriz de grãos adjacentes e deixando para trás uma estrutura lamelar de precipitados intercalados por matriz empobrecida de soluto. Costuma atuar para reduzir a energia de deformação da matriz, se a reação for completa (100% de fração volumétrica) e, seguida de dissolução contínua (realizada a temperaturas homólogas altas por meio de difusão volumétrica e estando o contorno de grão imóvel) causará um refino de grão da matriz.
- **Heterogênea**, resulta da nucleação acelerada e crescimento de precipitados a partir de defeitos da matriz. O efeito microestrutural da precipitação localizada é o surgimento de grupos de partículas em localizações preferenciais como planos de deslizamento, contornos de grão e contornos de macla. Este tipo de precipitação pode produzir efeitos inesperados nas propriedades mecânicas tais como anomalias na ductilidade e na fratura. Frequentemente, uma zona livre de soluto surge nas proximidades da área de precipitação preferencial. Este tipo de precipitação é característica de pequenos sub-resfriamentos pois, em grandes resfriamentos, os contornos de grão e outros defeitos perdem seu *status* de sítio de nucleação preferencial e os precipitados se distribuem uniformemente.

Devido à dificuldade de vencer a barreira de ativação para nucleação, a forma mais comum de precipitação é a heterogênea. A presença de defeitos reduz a energia inicial necessária aos processos de nucleação, facilitando a precipitação que ocorre, frequentemente, em:

- Contornos de grão – são os primeiros sítios de nucleação preferencial para a precipitação,
- Discordâncias,
- Interfaces - a precipitação pode facilmente ocorrer em interfaces uma vez que existem a redução do patamar energético de nucleação e a mobilidade atômica necessária à difusão dos átomos de soluto a serem precipitados.

### 3.1.1 EFEITO DA PRECIPITAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os efeitos dos precipitados sobre as propriedades mecânicas dos materiais multifásicos é função de suas dimensões, sua distribuição (espaçamento médio entre partículas), morfologia e grau de coerência com a matriz [17, 18, 21].

Sob a influência de uma tensão aplicada, os obstáculos ao movimento das discordâncias - representados pelos precipitados - poderão ser contornados segundo dois mecanismos: o de Orowan e o de corte [21].

Existe um diâmetro crítico associado à maximização das propriedades mecânicas. Para partículas inferiores ao tamanho crítico, as discordâncias atravessam as partículas pelo mecanismo de corte, enquanto que, para partículas maiores que o tamanho crítico, discordâncias as contornarão pelo mecanismo de Orowan [21].

O tamanho crítico de partícula, que corresponde à transição entre o mecanismo de Orowan e de corte, diminui com o aumento da dureza da partícula. Deve-se considerar o efeito da precipitação em contornos de grão o que, em processos de envelhecimento, significa que a partícula crescerá ainda mais, criando uma zona pobre em soluto ao redor do contorno [21].

Existem ainda duas formas segundo as quais os precipitados podem influenciar as propriedades mecânicas por meio da introdução de tensões residuais:

- durante resfriamento em tratamentos térmicos  $\Rightarrow$  diferença entre os coeficientes de dilatação térmica da matriz e do precipitado;
- durante deformações  $\Rightarrow$  a diferença entre os módulos de elasticidade da partícula de segunda fase e a matriz.

### 3.2 REAÇÕES DE ORDEM EM LIGAS BINÁRIAS

Se os átomos de uma solução sólida substitucional se apresentam na forma de um arranjo completamente randômico, isso significa que a fase por eles constituída está num estado dito **desordenado**. Para que uma determinada fase seja classificada como ordenada, é necessário que para cada sítio da rede cristalina haja um espécime atômico correspondente [40].

Em geral, a ordenação de soluções sólidas substitucionais binárias pode ser visualizada através da divisão do cristal em duas subredes, A e B, por exemplo. A célula unitária que permitiria a reprodução do cristal no seu estado ordenado será, obviamente, muito maior do que a célula unitária simplificada da fase original sendo, por esta razão, denominada de superrede. Portanto, um processo de ordenação envolve a segregação dos átomos de A para a subrede A, o mesmo acontecendo para os átomos B, dando origem a uma estrutura de superrede, que caracteriza estado ordenado (LRO) [17].

De acordo com Okamoto e Thomas [41] a ocorrência de um estado de ordenação de longo alcance – LRO - perfeito é uma abstração, válida apenas para estequiometrias perfeitas e zero absoluto. Qualquer desvio dessa condição ideal implicaria, necessariamente, num desvio do processo de ordenação. Portanto, o aumento da temperatura está invariavelmente associado a uma redução do grau de ordem até que, quando uma determinada temperatura ( $T_c$ ) é atingida, o estado ordenado não mais existe. É importante observar que, para algumas ligas a fase ordenada pode ser estável até à temperatura de fusão.

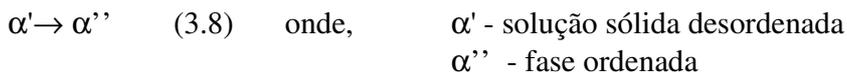
Essa temperatura crítica,  $T_c$ , é máxima quando a solução sólida considerada se apresenta numa composição ideal - ou seja, estequiométrica - para a formação da superrede associada. Entretanto, um estado de LRO ainda pode ser atingido para composições não estequiométricas, que apresentem pequenos desvios da composição ideal, através de dois mecanismos: lacunas e imperfeições de ordem (localização de espécimes atômicos em sítios errados) [42].

Acima da temperatura  $T_c$ , torna-se impossível distinguir distintamente as duas subredes a longas distâncias mas, ainda há uma tendência dos átomos A atraírem

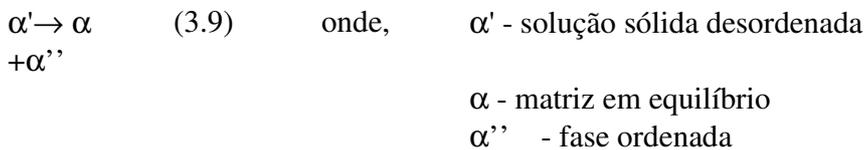
como vizinhos os átomos B para curtas distâncias, o que caracteriza o estado de ordenação de curto alcance - **SRO** [39-45].

De acordo com Nesbit e Laughlin [45], dependendo da composição da liga podem ocorrer dois tipos de reações de ordenação:

- para composições estequiométricas (que possuem poucas aplicações práticas devido a sua inerente fragilidade)



- para composições não estequiométricas (de grande significação prática)



Essas reações ocorrem em Superligas e outros sistemas envelhecíveis. Para ajudar a controlar as propriedades mecânicas desses materiais é necessário compreender os vários mecanismos das reações de ordem, bem como as microestruturas resultantes. Uma das vantagens de se estudar ligas não estequiométricas é a redução da velocidade das reações, cuja taxa, por demais elevada costuma ser um empecilho para a observação dos estágios iniciais de ordenação das ligas de composição estequiométrica [46].

Existem dois modos de transformação distintos:

- heterogênea  $\Rightarrow$  implica em elevado grau de transformação em pequenas extensões;
- homogênea  $\Rightarrow$  pequeno grau de transformação em grandes extensões;

A reação de transformação representada pela reação (3.8) ocorre, principalmente, de forma heterogênea mas, também pode ocorrer de forma homogênea, através dos seguintes mecanismos:

1) decomposição espinoidal seguida de ordenação dentro das regiões nucleadas;

2) ordenação espinoidal na qual o estado primário da estrutura espinoidal não corresponde ao final;

3) ordenação contínua, na qual a estrutura de equilíbrio final se desenvolve continuamente a partir de uma "onda" de concentração quase homogênea.

Para determinar o mecanismo da transformação, os estágios iniciais de formação da segunda fase devem ser observados, pois as microestruturas e os padrões de difração podem se desenvolver, tanto de forma homogênea quanto heterogênea. Portanto, uma classificação pode ser induzida ao erro se baseada nesses aspectos [46].

As transformações heterogêneas têm como características de sua microscopia inicial, uma perfeita distinção entre os precipitados, completamente transformados, numa matriz não transformada; pequenas dimensões das regiões nucleadas (quando comparadas ao cristal de que se originaram); interfaces  $\alpha/\beta$  bem distintas e um súbito aparecimento, nos padrões de difração, da rede recíproca da fase precipitada [46].

Já as transformações homogêneas são caracterizadas por baixa energia interfacial entre  $\alpha$  e  $\beta$ , que não apresentam interfaces distintas e por um gradual desenvolvimento da rede recíproca da 2ª fase nos padrões de difração [46].

### 3.2.1

#### **SOBRE A NATUREZA DO ESTADO SRO (ORDENAÇÃO DE CURTO ALCANCE)**

Spruiel e Stanbury [47] foram os primeiros a estudar a ocorrência de arranjos atômicos localizados no estado SRO. Segundo sua interpretação, este estado é constituído por pequenas regiões de estrutura de LRO, tendo introduzido o conceito de microdomínios, mais tarde consolidado por Ruedl, Delavignette e Amelinck [48]. Posteriormente, Chevalier e Stobbs [43] definiram microdomínios como sendo regiões com um contorno tridimensional e dimensões de, pelo menos, uma supercélula, sendo muito maior que uma célula unitária da estrutura desordenada.

Outros dois modelos se desenvolveram de forma bastante aprimorada nos anos seguintes sendo que, alguns pesquisadores [40, 44] argumentam que os mesmos

representam dois aspectos de uma mesma realidade física. O primeiro conceito apresenta a idéia de **ondas de concentração estáticas** (*static wave concentrations*), foi introduzido por Fontaine [49], em 1975, e é válido para transformações de segunda ordem, sendo mais apropriado para avaliações relacionadas a espaço recíproco. O segundo modelo descreve o estado de SRO através da existência de pequenas subcélulas (< 6 átomos - *clusters*), tendo sido desenvolvido para estruturas <1,1/2,0> em particular, é mais apropriado para espaço real, tendo sido defendido por Thomas e Sinclair [50].

É interessante colocar que na década de 70 houve muita controvérsia a respeito da modelagem em questão, para o estado SRO, especialmente entre o emprego dos conceitos de clusters e microdomínios. A revista Acta Metallurgica, por exemplo, foi palco de acirrados debates sobre o assunto sendo dignos de nota “An electron diffraction study of short-range order in quenched Ni<sub>4</sub>Mo alloy” [43] onde Chevalier e Stobbs criticaram a adoção do modelo de “clusters” por Okamoto e Thomas em “On short-range order and microdomains in Ni<sub>4</sub>Mo” [41] para explicar o surgimento das reflexões adicionais {1, ½, 0}; seguindo-se a réplica “Discussion of ‘An electron diffraction study of short-range order in quenched Ni<sub>4</sub>Mo alloy’” da parte de Thomas e Sinclair [50].

### 3.3 REAÇÕES DE ORDEM EM LIGAS DE NÍQUEL

Apenas recentemente os sistemas ternário de Ni-Cr-Mo e quaternário de Ni-Cr-Mo-Fe têm sido objeto de estudo [9, 51-53, 67]; entretanto, o sistema binário Ni-Mo foi exaustivamente investigado nas décadas de 60, 70 e 80 [40-50, 54-66], tendo sido tomado como um modelo para a compreensão dos conceitos e mecanismos envolvidos em transformações SRO → LRO. De fato, as ligas Ni-Mo induzem, caracteristicamente, à ordenação de superestruturas. A Fig. 3.3 apresenta o diagrama de equilíbrio para o sistema binário Ni-Mo, onde se pode observar a presença de 3 fases estáveis: Ni<sub>4</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Mo e NiMo, sendo que a presença da fase meta-estável Ni<sub>2</sub>Mo é considerada bastante comum. A Tabela 3.1 apresenta dados sobre as superestruturas das fases citadas e a Fig. 3.4 as células unitárias correspondentes.

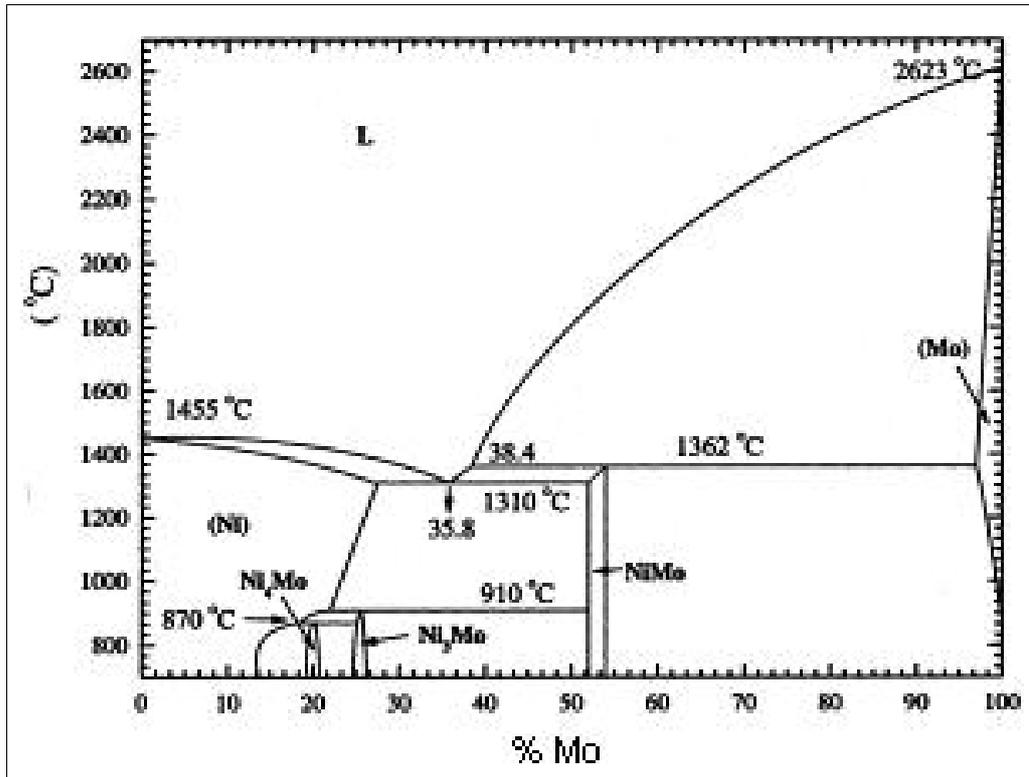
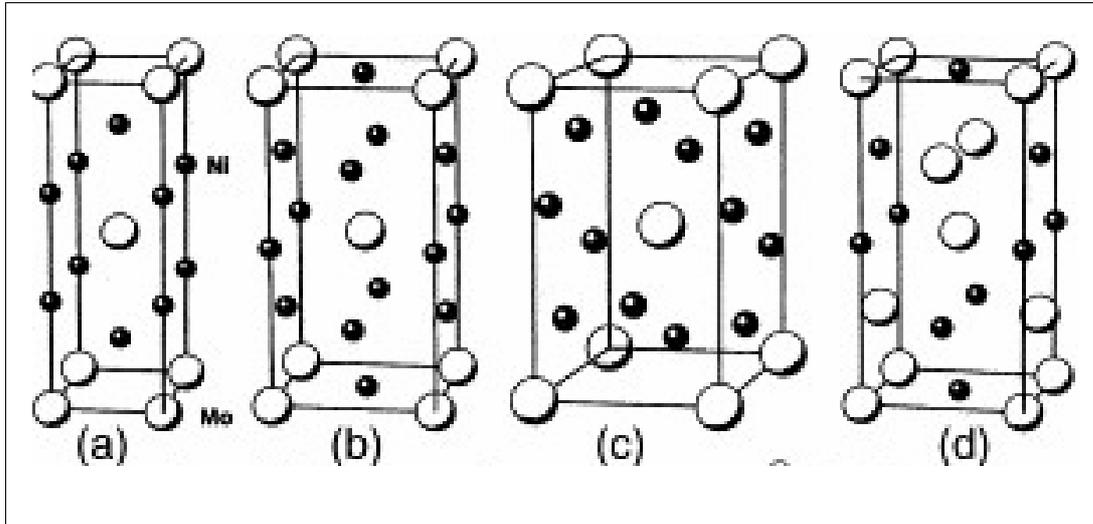


Figura 3.3: Diagrama binário do sistema Ni-Mo [53].

Tabela 3.1: Possíveis segundas fases no sistema Ni-Mo [40, 71-72].

FASE	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DE REDE	ENERGIAS (kJ/MOL)	
			DE FORMAÇÃO	DE DISTORÇÃO
Ni <sub>4</sub> Mo (β)	Tetragonal de corpo centrado Célula Unitária = 2Mo + 8Ni I4m/ D1A	a = 5.732 Å c = 3.572 Å	-10,4520	-667,04
Ni <sub>3</sub> Mo (γ)	Ortorrômibica Célula unitária = 2Mo + 6Ni Pmmn / D <sup>13</sup> <sub>2h</sub>	a = 5.064 Å b = 4.448 Å c = 4.224 Å	-19,263	-620,766
Ni <sub>3</sub> Mo	DO <sub>22</sub>	desconhecidos	-8,0021	-609,50
Ni <sub>2</sub> Mo	Ortorrômica de corpo centrado Immm/ D <sup>25</sup> <sub>2h</sub> (Pt <sub>2</sub> Mo)	a = 5.064 Å b = 4.448 Å c = 4.224 Å	-9,313	-632,54
NiMo (δ)	Ortorrômica (com simetria tetragonal) P,2,2,2/Pt <sub>2</sub> Mo	a = b= 9.108 Å c = 8.852 Å	-0,31	-667,04



**Figura 3.4:** Superestruturas diretamente originadas da rede CFC por empilhamento (4,2,0): a)  $\text{Ni}_2\text{Mo}$ , b)  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , c)  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  e d)  $\text{NiMo}$  [71].

Durante os processos de envelhecimento, o estado LRO se desenvolve continuamente a partir de uma SRO. Isto significa que, no espaço recíproco, ocorre uma contínua transferência das intensidades difratadas pela SRO para as intensidades máximas das posições LRO [40].

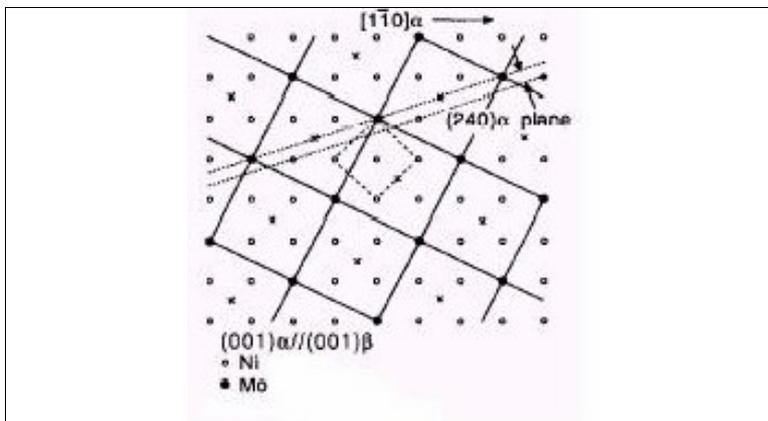
Qualquer desvio da condição de ordenação ideal se traduz em termos de defeitos cristalinos, tais como as interfaces APB's (anti-phase boundaries) - onde as duas partes de um cristal podem derivar uma da outra por translação, APT's (anti-parallel twins) e PT's (perpendicular twins) [48]. A presença dessas interfaces deve ser cuidadosamente considerada na interpretação das figuras de difração pois podem estar associadas a uma complexa distribuição de intensidades no espaço recíproco. De fato, vários pesquisadores já associaram a esses defeitos reflexões não produzidas pelas superredes de  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$   $\text{Ni}_2\text{Mo}$  mas, invariavelmente associadas a sua presença.

### 3.3.1 FORMAÇÃO DE $\beta$ ( $\text{Ni}_4\text{Mo}$ )

A exata natureza do estado SRO no  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  e sua influência na transição LRO ainda é controversa mas, apesar disto, as características dessa transformação são bem conhecidas [40-45, 48-50, 55, 59, 66-67], sendo comum se observar primeiro um

aumento de intensidade nas posições  $\{1,1/2,0\}$ , referentes ao estado SRO, seguindo-se o aparecimento de pontos nas posições da superrede D1a (suas primeiras reflexões parecem coexistir com os máximos SRO, que desaparecem a seguir).

A temperatura característica da reação de ordem para a composição estequiométrica é  $868 \pm 3^\circ\text{C}$ . A transformação que dá origem a  $\beta$  é induzida por uma distorção tetragonal da rede cfc original, acompanhada de ordenação atômica, a qual faz com que cada 5º plano  $\{420\}_{\text{cfc}}$  seja ocupado apenas por átomos de Mo, enquanto os demais são ocupados por átomos de Ni (vide Figura 3.5).

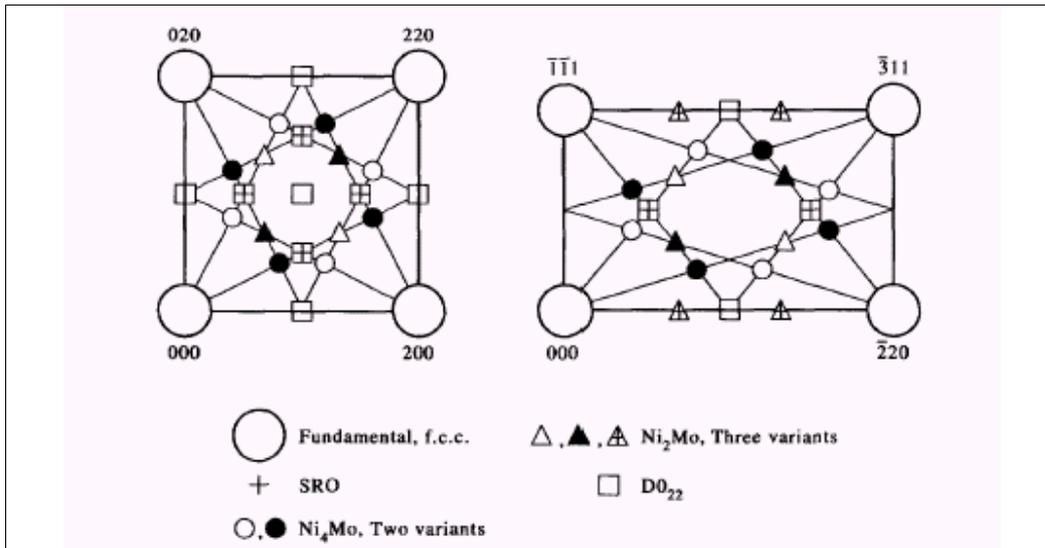


**Figura 3.5:** Arranjo atômico correspondente a  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  completamente ordenado ( $\alpha/\beta$ )[40].

Na verdade, a mesma seqüência de empilhamento é observada para as superestruturas  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  ( $\text{DO}_{22}$ ) e  $\text{Ni}_2\text{Mo}$  onde cada 4º e 3º plano  $\{420\}_{\text{cfc}}$  é ocupado, respectivamente, por átomos de molibdênio.

Apesar de ter sido a difração de raios-x a primeira técnica a ser utilizada para estudar os fenômenos de ordenação, a difração de elétrons foi o método que se revelou mais adequado para a identificação da presença, tanto de SRO, quanto de LRO. Obviamente, a presença de diferentes estruturas dão origem a diferentes padrões de difração; as supercélulas originadas por empilhamento sucessivo de planos (4,2,0) de átomos de Ni e Mo dão origem a picos de difração regularmente espaçados na direção  $\langle 210 \rangle$ . Os referidos espaçamentos estão diretamente associados à relação entre planos de Ni e Mo; de tal forma que as superestruturas de  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_2\text{Mo}$  apresentam, respectivamente, espaçamentos de  $1/5g_{420}/g_{220}$ ,  $1/4g_{420}/g_{220}$  e  $1/3g_{420}/g_{220}$  [40].

Por sua vez, é bem estabelecido o fato de que a presença de SRO induz, invariavelmente, a reflexões nas posições  $(1,1/2,0)$ ; apesar de suas razões permanecerem controversas. Fig. 3.6 apresenta mapas das posições das reflexões características das supercélulas consideradas para as seções  $[001]$  e  $[112]$  da rede recíproca.



**Figura 3.6:** Seções  $[001]$  e  $[112]$  da rede recíproca apresentando as posições das reflexões extras obtidas a partir de fases ordenadas no sistema Ni-Mo [76].

A formação de  $\beta$  em ligas binárias Ni-Mo induz, invariavelmente, a um severo endurecimento [69] também sendo responsável por alterações na resistividade elétrica. É sabido que ligas desenvolvidas para resistir à corrosão devem ser usadas a temperaturas situadas no campo de equilíbrio de  $\alpha$  afim de que não ocorra a precipitação de  $\beta$  durante a vida do componente [40].

Num estudo realizado por Tawancy e Abbas na liga B2 [68] foi observado que a formação de  $\beta$  também altera a resistência à corrosão da liga pois a reação de ordem degrada a estabilidade química do material em meios redutores. Nesse mesmo estudo, se concluiu ainda que, esse efeito se deve a dois fatores: a redução de energia da falha de empilhamento e empobrecimento de Mo (na matriz e nos contornos de grão). Já Brooks, Spruiell e Stanbury [40] afirma que o fator que mais afeta a resistividade elétrica em sistemas Ni-Mo é SRO.

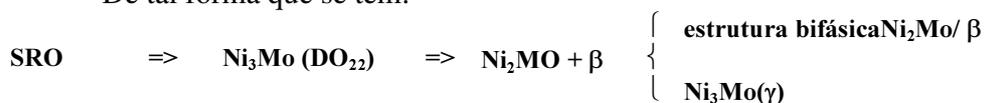
O crescimento da fase  $\beta$  numa matriz de solução sólida  $\gamma$  cfc pode ocorrer segundo 6 variações de relações de orientação cristalográfica; sendo que para cada orientação a célula bct pode ter sua origem em 5 posições diferentes. Logo, tem-se um total de 30 formas diferentes segundo as quais  $\beta$  pode se originar dentro de uma matriz  $\gamma$ ; são justamente todas essas variações que dão origem aos diferentes tipos de interfaces já citados (APB's).

### 3.3.2 FORMAÇÃO DE $\text{Ni}_3\text{Mo}$

A formação de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  é precedida de fases intermediárias metaestáveis: a fase  $\gamma$  SRO primeiramente se precipita numa estrutura  $\text{DO}_{22}$  ( $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ), cuja única diferença em relação à fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  é a seqüência de empilhamento. Na verdade, esta fase poderia ser formada através de um simples cisalhamento da estrutura  $\text{DO}_{22}$ . Entretanto, um caminho um pouco mais complicado é seguido: precipitados de  $\text{Ni}_2\text{Mo}$  aparecem em forma lenticular ou de placas, sendo que  $\beta$  também pode aparecer simultaneamente como uma fase metaestável na forma de precipitados equiaxiais.  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  se nucleia e cresce nos c.g. consumindo  $\text{Ni}_2\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  ( $\beta$ ). Banerjee, Kularni e Urban observaram, para várias estequiometrias, a formação de uma estrutura bifásica  $\text{Ni}_2\text{Mo}/\text{Ni}_4\text{Mo}$  durante os estágios iniciais da ordenação do  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Para a temperatura de  $723^\circ\text{C}$  foram documentados os seguintes passos [39, 43, 56, 61, 63, 66]:

- formação e ampliação de variantes simples  $\{11/20\}$  de ondas de concentração dentro de regiões de várias distâncias interatômicas;
  - formação de clusters  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ;
  - formação de clusters  $\text{NiMo}$ ;
  - formação de clusters  $\text{Ni}_2\text{Mo}$  (estrutura  $\text{Pt}_2\text{Mo}$ );
  - formação de clusters  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  (estrutura  $\text{D}_1\text{A}$ );
  - formação de microdomínios discretos de  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_2\text{Mo}$ .

De tal forma que se tem:



### 3.3.3 ADIÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS

A introdução de outros elementos (Cr, Fe), obviamente, complica ainda mais os já complexos processos de precipitação do sistema Ni-Mo. De fato, o próprio sistema Ni-Cr permanece controvertido. Entretanto, sabe-se (devido a anomalias de resistividade, calor específico e parâmetros de rede) que algum tipo de efeito de ordem também ocorre a temperaturas inferiores a 600°C em composições próximas a Ni<sub>3</sub>Cr e Ni<sub>2</sub>Cr já tendo sido relatadas duas fases metaestáveis:  $\delta$  e  $\sigma$  [53].

Dymek, Dollar e Faroqui [70] observaram a presença de precipitados lenticulares coerentes extremamente pequenos (+/- 10 nm) Ni<sub>2</sub>(Mo,Cr) em amostras da liga HAYNES 242 (Ni 25wt%Mo 8%Cr) submetidas a tratamentos de solubilização. Kumar e Vasudevan [75-76] afirmam que o processo de ordenação que dá origem a esses precipitados depende fortemente das condições de envelhecimento (tempo e temperatura) tendo sido observado mecanismos espinoidais, a baixas temperaturas (T<725°C), e de nucleação e crescimento, a temperaturas mais elevadas. Tawancy [73] também observou precipitados nanométricos, provavelmente Ni<sub>2</sub>(Mo,Cr), na liga HASTELLOYS.

Os sistemas Ni-Cr-Fe, Ni-Mo-Fe e Cr-Mo-Fe, apesar de não serem triviais já foram objeto de inúmeros estudos detalhados, devido ao interesse que despertam por suas aplicações no desenvolvimento de aços inoxidáveis austeníticos. Gozlan *et al* [9], por exemplo, apresentaram isotermas para o sistema Ni-Cr-Fe com adições constantes de Cr (10%, 20% e 30%) enquanto Morinaga, Yukawa e Ezabi [52] o fizeram para os sistemas Ni-Cr-Fe e Ni-Mo-Fe. Entretanto, devido à presença do Fe não ter sido detectada nos precipitados micrométricos da liga 59, acredita-se que este elemento não seja relevante para o problema em questão, de forma que, não serão apresentadas aqui as inúmeras prováveis fases cuja a precipitação este elemento pode induzir.

Todavia, parece importante lembrar que Brooks *et al* observaram que a adição de Fe, em ligas Hastelloy B, retarda a formação de  $\beta$ , a qual é completamente

suprimida com a adição de 4% de Fe. A solubilidade do Fe em  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$  é inferior a 5% sendo que elevadas quantidades de Fe induzem ainda à formação da fase  $\mu$ .

As novas fases, binárias e ternárias, citadas pela literatura como passíveis de ocorrência estão relacionadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Segundas Fases Possíveis no Sistema Ni-Cr-Mo-Fe.

Fase	Faixa de Temperatura [°C]	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede
$\delta$	700-1200	Ortorrômbica P222/ D <sub>4</sub> <sup>6</sup>	a = b = 9.108 Å c = 8.852
$\mu$ FeMo <sub>6</sub>	700-1200	Hexagonal D <sub>3</sub> <sup>8</sup>	a = 4.767 Å c = 25.65 Å
$\sigma$	700-1200	Tetragonal -P4/mmm/ D <sub>4H</sub> <sup>14</sup>	a = 8.80 Å c = 4.54 Å
<b>P</b>	700-1200	Ortorrômbica Pbnm/ D <sub>2H</sub> <sup>16</sup>	a = 9.07 Å b = 16.98 c = 4.75 Å

### 3.3.4

#### EFEITO DAS REAÇÕES DE ORDEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Poucos estudos foram desenvolvidos à respeito do comportamento das propriedades mecânicas resultante de reações de ordem para sistemas Ni-Mo, mesmo em se tratando do sistema binário. Até meados dos anos 80 o material disponível praticamente apenas documentava a ocorrência de alguns fenômenos sendo que, em 1984, Brooks, Spruiell e Stanbury [40], em sua revisão bibliográfica sobre o tema, recomendavam o desenvolvimento de mais estudos sistemáticos.

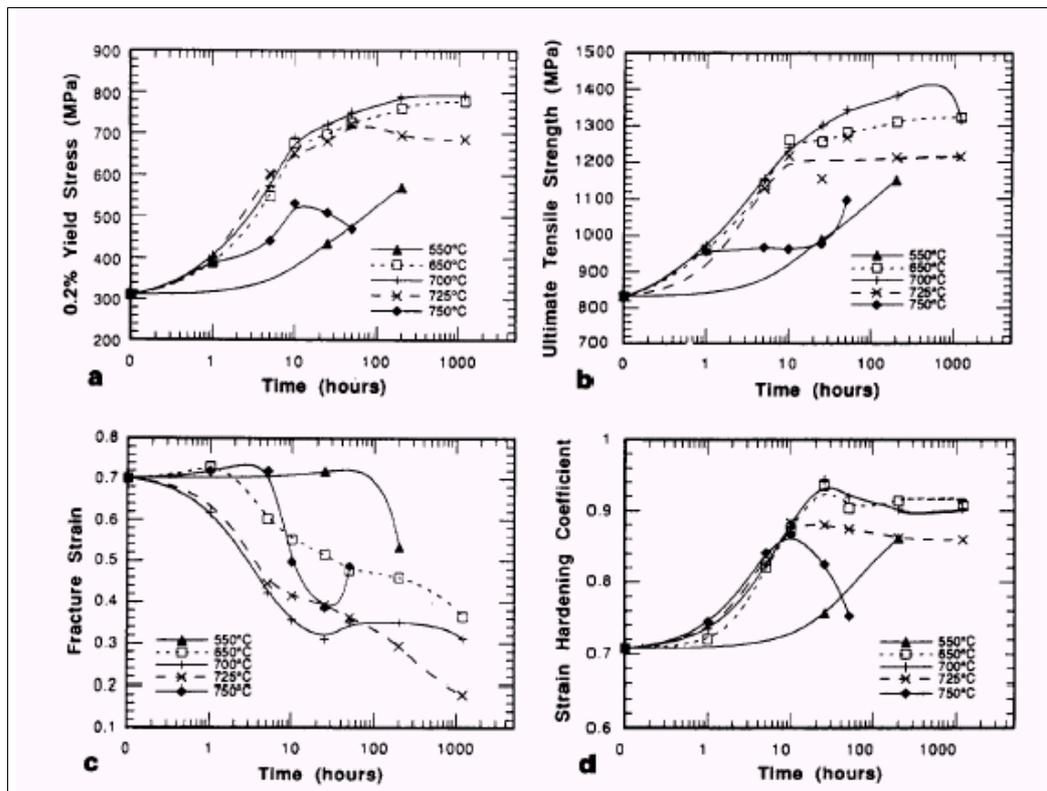
À partir da década de 90, o crescente interesse em ligas destinadas à aplicação em turbinas aeronáuticas deu origem a algumas publicações sobre o assunto, sendo interessante ressaltar uma particularidade: os trabalhos desenvolvidos até a década de 80 eram focados em sistemas binários, num esforço específico para a compreensão dos mecanismos atuantes em reações de ordem; por outro lado, na década de 90 – sem que houvesse um consenso a respeito de grande parte desses mesmos mecanismos, principalmente nos relativos aos fenômenos de endurecimento – partiu-

se para o estudo de ligas ternárias, visando o emprego imediato na indústria aeronáutica.

Dentro desse novo enfoque, destacam-se os trabalhos desenvolvidos sobre a liga Haynes 242 Ni-25Mo-8Cr [74-77]. Os gráficos apresentados na Fig.3.7 ilustram o comportamentos das propriedades mecânicas dessa liga, que se revelou bastante endurecível por processos de envelhecimento, tendo sido apontados como causas prováveis os seguintes mecanismos [75]:

- **Solução sólida** – a adição de molibdênio na fase  $\gamma$  causa um aumento significativo da resistência e da dureza. Este efeito advém tanto da deformação elástica resultante da presença do átomo de Mo, muito maior que o átomo constituinte básico da matriz – Ni, como pela influência que sua adição exerce nos dois fatores seguintes;
- **Energia de falha de empilhamento** – apesar da energia de falha de empilhamento do Ni ser bastante elevada ( $\approx 150 \text{mJ/m}^2$ ), é bem documentado o fato de que a adição de elementos de liga como Cr e Mo podem reduzir substancialmente esse valor. O efeito subsequente à redução da energia de falha de empilhamento é a restrição do movimento de discordâncias aos seus planos de deslizamento, isso indica que as discordâncias são separadas em parciais, dificultando o deslizamento cruzado;
- **SRO** – também é proporcional ao teor de Mo da liga e, assim como a redução da energia de falha de empilhamento, induz ao deslizamento planar; evidências apontam que a ocorrência de SRO é o fator predominante por trás da planaridade de deslizamento. Cohen e Fine, citados por Kumar e Vasudevan [75] explicam o fato, argumentando que a primeira discordância que se move através da rede cristalina de uma matriz SRO destrói a ordenação de curto alcance, dificultando o movimento das discordância seguintes;
- **LRO** – a presença de pequenas regiões ou domínios ordenados no interior de uma matriz desordenada age, naturalmente, como uma barreira efetiva ao movimento das discordância através dos campos de deformação que se originam a partir do desajuste cristalino entre as redes matriz/precipitado. Entretanto, a contribuição predominante para o

endurecimento vêm da formação de APB's e da inerente dificuldade encontrada pelas discordâncias para destruir a ordenação dos precipitados enquanto os atravessam, de tal forma que o endurecimento causado pela presença de LRO pode ser diretamente correlacionado à energia de APB/área, que representa a força por unidade de comprimento que se opõem ao movimento das discordâncias quando elas penetram nas partículas.



**Figura 3.2:** Comportamento das propriedades mecânicas da liga Haynes 242 (Ni-25Mo-8Cr) no decorrer de tratamentos de envelhecimento: (a) tensão de escoamento, (b) tensão de ruptura, (c) ductilidade e (d) coeficiente de encruamento [71].

É impossível isolar e medir os efeitos individuais de cada uma desses mecanismos no processo de endurecimento, sendo o mais provável a ocorrência simultânea de dois ou mais desses mecanismos. Entretanto sabe-se que a presença de SRO e a redução de energia de falha de empilhamento exercem um profundo efeito nas características de endurecimento; sendo que o endurecimento em amostras

solubilizadas e envelhecidas nos primeiros estágios é inteiramente devido ao fato de que o deslizamento cruzado como mecanismo de alívio de tensão é restrito.

A presença efetiva de precipitados, originados pelo mecanismo de reações de ordem (LRO), dá origem a um agregado bifásico de precipitados duros numa matriz macia. Podem ser observados os seguintes modos de deformação:

- Cisalhamento, onde a tensão requerida, para processar o corte efetivo da partícula, aumenta com as dimensões da mesma;
- “By-passing” atua através da criação de anéis de discordâncias ao redor das partículas precipitadas. As tensões associadas à este mecanismo diminuem com o aumento das dimensões das partículas – a partir de um valor crítico, devido ao aumento do espaçamento entre as mesmas, durante processos de coalescimento.
- Maclação do precipitado, é função do tamanho do mesmo e da tensão aplicada

Para que o modo de cisalhamento da partícula se inicie, a concentração de tensão na interface deve exceder a tensão requerida para propagar as discordâncias parciais de Shockley através do precipitado. Desde que o crescimento dos núcleos de macla não envolvam uma ruptura da ordenação, o processo de crescimento dessas maclas não requereriam tensões maiores que as que foram necessárias à sua nucleação. Na liga Haynes 242, a qual apresenta uma forte tendência ao deslizamento planar, a formação de maclas é induzida pela concentração de tensão desenvolvida à frente de um empilhamento de discordâncias na interface matriz/precipitado. Este mecanismo é operacional para precipitados maiores que 70 nm, pois abaixo desse tamanho a tensão necessária para cisalhar os precipitados é menor que a necessária para nuclear uma macla em seu interior.

Observações sugerem que a formação de maclas pode ser uma consequência de overlapping de falhas de empilhamento de tal modo que, regiões com relação de maclas com as áreas circunvizinhas são criadas.

Ainda segundo Kumar e Vasudevan [75], o endurecimento por envelhecimento da liga Haynes 242 está associado à mudança no modo de deformação de deslizamento para maclamento: as discordâncias ficam retidas nas

interfaces matriz/precipitados, aumentando as tensões requeridas para iniciar o deslizamento através dos precipitados. Os elevados níveis de ductilidade encontrados nessa liga, sugerem que o cisalhamento desses precipitados é relativamente fácil, gerando apenas alguma tensão crítica quando a interface matriz/precipitado é atingida. Isso é corroborado pelo fato de que *loops* de discordâncias ao redor dos precipitados não são encontrados.