



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E DE TRATAMENTOS
TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO DE LIGAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS
À BASE DE Fe₃Al**

ANTONIO AUGUSTO COUTO

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Reatores.

Orientador:
Dr. Paulo Iris Ferreira

São Paulo

1998

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

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E DE
TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E
NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS
INTERMETÁLICAS ORDENADAS À BASE DE Fe₃Al**

ANTONIO AUGUSTO COUTO

Tese apresentada como parte dos
Requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:

Dr. Paulo Iris Ferreira

SÃO PAULO
- 1998 -



À Anália e ao Gabriel

Agradecimentos

Ao **Dr. Paulo Iris Ferreira** pela eficiência na orientação deste trabalho.

À Superintendência e à Diretoria de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade e facilidades de pesquisa.

Ao Chefe do Departamento de Caracterização de Materiais, **Dr. Nelson Batista de Lima** pelo apoio irrestrito, pelas proveitosas discussões e principalmente pela amizade.

Ao Instituto Tecnológico Mackenzie pelas fusões das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.).

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na pessoa do **Dr. Marcelo Gonçalves**, pelas laminações das ligas e pelo exemplo como pesquisador.

A todos os colegas do IPEN-CNEN/SP que contribuíram para a realização deste trabalho, ou simplesmente se mostravam interessados no seu andamento. Em especial sou grato pela ajuda, muitas vezes descontraída, mas sempre muito profissional dos amigos:

Jean C. C. de Paola: Co-participação no Estudo das Ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)

Mariano Castagnet: Ensaios Mecânicos

Marilene M. Serna: Difração de Raios-x e Informática

Nildemar A. M. Ferreira: Microscopia Eletrônica de Transmissão

Celso Vieira de Moraes: Microscopia Eletrônica de Varredura

Glauson A. F. Machado e Dileusa A. S. Galissi: Metalografia

Vera Lúcia R. Salvador: Análise Química

Elsa Papp Pereira da Silva: Apoio Geral

Aos amigos **Nelson** e **Liana** por me aturarem tanto tempo ao lado deles.

À **Lija**, ao **Élio** e à **Flávia** pela disposição em nos ajudar sempre que foi necessário.

À **Andréa** e ao **Gabriel** pelo amor, apoio e compreensão em todos os momentos deste trabalho. Sem eles o trabalho não seria possível.

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA
MICROESTRUTURA E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS
INTERMETÁLICAS ORDENADAS À BASE DE Fe₃Al**

ANTONIO AUGUSTO COUTO

RESUMO

A influência da adição de cromo e de tratamentos térmicos a 800 °C / 1 h (condição TT1) e a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (condição TT2) na microestrutura e nas propriedades mecânicas em tração, foi investigada em ligas à base de Fe₃Al hipostequiométricas [Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)] e hiperestequiométricas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)], inicialmente laminadas a quente. O tratamento térmico TT1 nas ligas [Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)] resultou numa microestrutura constituída das fases desordenada α e ordenada do tipo B2, enquanto que a microestrutura na condição TT2 é caracterizada pela presença das fases α e ordenada do tipo D0₃. Os melhores resultados de ductilidade a temperatura ambiente obtidos nas ligas [Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)] são devidos à presença das fases α e B2. As ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)] apresentaram microestruturas constituídas pelas fases B2 e D0₃ na condição TT1 e predominantemente D0₃ na condição TT2. As ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)] apresentaram uma baixa ductilidade a temperatura ambiente, em todas as condições investigadas, quando comparadas com as ligas [Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)], devido ao histórico de processamento e ao teor de carbono mais elevado nas ligas com 30 %at. de alumínio. A presença predominante da fase ordenada D0₃ nas ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)], resultante do tratamento térmico TT2, é responsável pela redução no limite de escoamento destas ligas em comparação com os resultados obtidos no tratamento térmico TT1. Nas ligas [Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)], o tratamento térmico TT2 causa um aumento nos valores de limite de escoamento quando comparado com as ligas na condição TT1, resultante da presença das fases α + D0₃. A diminuição do limite de escoamento na temperatura ambiente com o aumento do teor de cromo, observada em todas as ligas estudadas, independentemente da condição de tratamento térmico, é, provavelmente, devido ao favorecimento do escorregamento cruzado pela dissociação das superdiscordâncias. O limite de escoamento das ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)], quando submetidas a ensaios de tração em temperaturas na faixa compreendida entre a temperatura ambiente e 800 °C, apresenta um comportamento anômalo (valor de pico) em temperaturas intermediárias (próximo da temperatura de transição D0₃→B2). A redução na temperatura do pico anômalo, associada a teores mais elevados de cromo nas ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)] é um argumento favorável ao modelo proposto para este fenômeno, fundamentado na dissociação das superdiscordâncias e o subsequente bloqueio da escalagem destas discordâncias dissociadas, em temperaturas inferiores à temperatura de pico. A mudança no micromecanismo de fratura das ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)] de clivagem, nos corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente, para coalescimento de microcavidades em temperaturas elevadas (> 700 °C), acompanhada por um aumento pronunciado na ductilidade das ligas, pode ser associado à ocorrência de recristalização dinâmica. A energia de ativação aparente, Q, e o expoente de sensibilidade à taxa de deformação, m, determinados para o processo de deformação plástica até o limite de resistência, das ligas [Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)], em temperaturas e taxas de deformação pertencentes aos intervalos 600-800 °C e $2,2 \times 10^{-5}$ - $8,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, foram $Q=(306 \pm 25) \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $m=(0,20 \pm 0,01)$, indicando que o processo de deformação é controlado pela escalagem de discordâncias.

INFLUENCE OF CHROMIUM CONTENT AND HEAT TREATMENTS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF Fe₃Al BASED ORDERED INTERMETALLIC ALLOYS

ANTONIO AUGUSTO COUTO

ABSTRACT

The effect of chromium additions and two heat treatments, TT1 (800 °C / 1 h) and TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d), on the microstructure and on the mechanical properties obtained in tension tests, was investigated for initially hot worked Fe-24Al-(0-6)Cr (at.%) and Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys. The microstructure of Fe-24Al-(0-6)Cr (at.%) alloys is characterized by the presence of the α disordered and B2 ordered phases, and α and ordered D0₃, for the heat treatment conditions TT1 and TT2, respectively. The best room temperature ductility results in Fe-24Al-(0-6)Cr (at.%) alloys are associated with the (α + B2) microstructure. Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys presented microstructure containing (B2 + D0₃) and D0₃ phases, for the conditions TT1 and TT2, respectively. The Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys presented lower ductility when compared to Fe-24Al-(0-6)Cr (at.%) alloys, associated with differences in processing and amount of carbon. The presence of the ordered phase in the Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys, resulting from heat treatment TT2, is responsible for the reduction in the yield strength of these alloys when compared with the results obtained after heat treatment TT1. The higher yield strength values obtained for Fe-24Al-(0-6)Cr (at.%) alloys after heat treatment TT1, is mainly due to the presence of α + D0₃ phases. The decrease in room temperature yield strength with the increase in the amount of chromium observed for all alloys investigated, independently of heat treatment condition, is probably due to the enhancement of cross slip resulting from superdislocations dissociation. The yield strength of Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys, when tensile tested in temperatures in the range R. T. - 800 °C, presents an anomalous peak in temperatures near the D0₃→B2 transition. The reduction in the anomalous peak temperature with the increase in chromium content in the alloys seems to favour the explanation proposed for this phenomenon, based in superdislocation dissociation and climb-lock in temperatures below the peak temperature. The change in fracture micromechanism of Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys, from cleavage at room temperature to microvoids coalescence in temperatures above 700 °C, resulting in a pronounced increase in ductility, can be associated with the occurrence of dynamic recrystallization. The apparent activation energy, Q, and strain rate sensitivity, m, determined for the plastic deformation process up to the ultimate tensile strength of Fe-30Al-0.15Zr-0.2B-(0-4.5)Cr (at.%) alloys for temperatures and strain rates in the ranges 600-800 °C and 2.2×10^{-5} - 8.8×10^{-3} s⁻¹, respectively, were $Q=(306 \pm 25)$ kJ.mol⁻¹ and $m=(0.20 \pm 0.01)$, indicating that the process is controlled by dislocation climb.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Compostos Intermetálicos	1
1.2 Aplicações em Temperaturas Elevadas	2
1.3 Fatores que Afetam a Ductilidade	3
1.4 Alumínios de Ferro	4
PROPOSTA DA TESE	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Diagramas de Fase de Ligas Fe ₃ Al	8
2.2 Ordenação nas Ligas Fe ₃ Al	10
2.3 Contornos de Fase e Superdiscordâncias nas Ligas Fe ₃ Al	12
2.4 Propriedades de Ligas Binárias Fe ₃ Al	15
2.4.1 Resistência à Oxidação e à Corrosão	15
2.4.2 Propriedades Mecânicas – Fratura	16
2.5 Ligas Ternárias e Multicomponentes à Base de Fe ₃ Al	21
2.5.1 Propriedades Mecânicas - Fratura	21
2.5.2 Resistência à Oxidação e à Corrosão	23
2.6 Efeito do Meio Ambiente na Ductilidade das Ligas Fe ₃ Al	24
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 Elaboração das Ligas	26
3.1.1 Ligas Fe-24 %at. Al	26
3.1.2 Ligas Fe-30 %at. Al	27
3.2 Ensaios Mecânicos	28
3.2.1 Ligas Fe-24 %at. Al	28
3.2.2 Ligas Fe-30 %at. Al	29

3.3 Caracterização Microestrutural	31
3.3.1 Análise das Fases (Ordenação) das Ligas Fe₃Al por Difratoimetria de Raios-x	32
3.3.2 Análise da Textura Cristalográfica das Ligas Fe₃Al por Difratoimetria de Raios-X	38
3.3.3 Observações dos Contornos Antifase em Ligas Fe₃Al por Microscopia Eletrônica de Transmissão	40
4. RESULTADOS	47
4.1 Ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)	47
4.1.1 Ensaios Mecânicos	47
4.1.2 Caracterização Microestrutural	50
4.2 Ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)	64
4.2.1 Tratamentos Térmicos até 1000 °C por 1 hora	64
4.2.2 Tratamentos Térmicos nas Condições TT1 (800 °C / 1 h) e TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d)	78
4.2.3 Ensaios Mecânicos a Quente	81
4.2.4 Ensaios Mecânicos a Quente - Taxas de Deformação Variáveis	84
5 DISCUSSÃO	94
5.1 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Recuperação e na Recristalização	94
5.2 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Ordenação	96
5.3 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Ductilidade à Temperatura Ambiente	100
5.4 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo no Limite de Escoamento à Temperatura Ambiente	103
5.5 Comportamento Mecânico em Temperaturas Elevadas	108
6 CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1 INTRODUÇÃO

1.1 Compostos e Ligas Intermetálicas

O termo “compostos intermetálicos” geralmente designa ligas fortemente ordenadas com composições e fórmulas específicas (compostos de linha). Já o termo “ligas intermetálicas” comumente refere-se a ligas que formam estruturas cristalinas ordenadas a longo alcance em temperaturas relativamente baixas ($T_c < 700$ °C) e desordenadas em temperaturas maiores. Compostos e ligas intermetálicas têm sido objeto de uma quantidade crescente de pesquisa nos últimos anos. Estes materiais, particularmente os silicetos e aluminetos, têm propriedades potencialmente muito úteis, e vários intermetálicos estão sendo agora produzidos comercialmente ou estão no limite da produção comercial.

As propriedades e as estruturas de ligas intermetálicas ordenadas foram estudadas extensivamente nos anos 50 e 60, e como resultado destes esforços muitas propriedades atraentes foram identificadas e caracterizadas [1,2]. Em geral, a resistência mecânica de intermetálicos ordenados não degrada rapidamente com o aumento da temperatura. Em muitos casos, a restrita mobilidade atômica geralmente conduz a um processo de difusão mais lento e a uma melhor resistência à fluência [3,6]. Intermetálicos ordenados tais como aluminetos e silicetos são usualmente resistentes à oxidação e à corrosão devido à sua habilidade em formar filmes superficiais de óxidos que protegem o metal base de ataque excessivo [7].

O interesse em intermetálicos ordenados diminuiu no final dos anos 60 devido aos severos problemas de fragilização [1,2,8-10]. Muitos intermetálicos são tão frágeis que simplesmente não podem ser fabricados. Quando fabricados, sua baixa tenacidade à fratura severamente limita seu emprego em aplicações estruturais. Em função disto, no passado, compostos intermetálicos ordenados eram freqüentemente considerados como fases a

serem evitadas, visto que seriam prejudiciais às propriedades mecânicas das ligas. Contudo, os compostos intermetálicos encontraram utilização prática por um longo tempo, como partículas endurecedoras, tais como Al_2Cu em ligas de alumínio e Ni_3Al em superligas de níquel. Isto não quer dizer que não existiam outros usos potenciais. Similarmente, alguns compostos intermetálicos têm sido desenvolvidos devido a outras propriedades, como por exemplo: NiTi por seu efeito de memória de forma; PdIn por causa da sua cor dourada, com uso potencial para substituir o ouro na odontologia; $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{Si})$ como base de liga magnética; e Au_2Al para utilização em relógios de pulso por sua cor púrpura.

Muitas das recentes pesquisas em intermetálicos são dirigidas pela necessidade de materiais que sejam mais resistentes à fluência, menor densidade, maior resistência mecânica específica, tendo melhor resistência à oxidação e à corrosão. O sucesso nos esforços de pesquisa em intermetálicos ordenados tem encorajado seu desenvolvimento como uma nova classe de materiais, relacionada principalmente com aplicações estruturais em temperaturas elevadas.

1.2 Aplicações em Temperaturas Elevadas

Intermetálicos baseados em aluminetos e silicetos apresentam muitas propriedades atraentes para aplicações em temperaturas elevadas, incluindo resistência à oxidação e à corrosão superiores, boa resistência mecânica em temperaturas elevadas e relativamente baixa densidade. Na tabela 1.1 [11] são listados os compostos intermetálicos de interesse atual, com sua estrutura cristalina, temperatura de fusão e modo de fratura. Nesta tabela é utilizada a notação *Strukturbereich*. Como referência, $L1_2$ representa a fase ordenada a partir da estrutura cúbica de faces centradas (cfc); $B2$ e $D0_3$ são estruturas ordenadas a partir da estrutura cúbica de corpo centrado (ccc); $C15$ é uma estrutura cúbica complexa; $D0_{22}$, $D0_{23}$, $L1_0$ e C_{11b} são ordenados a partir da estrutura tetragonal; e $D8_8$ e $D0_{19}$ são estruturas ordenadas a partir da estrutura hexagonal.

Muitos intermetálicos ordenados, incluindo os listados na tabela 1.I, têm a característica de apresentarem fratura frágil e ductilidade pobre em temperaturas baixas. Contudo, o entendimento da fratura frágil em ligas ordenadas está progredindo rapidamente, e significativos avanços têm sido feitos na obtenção de ligas intermetálicas dúcteis. De fato, o recente ressurgimento no interesse nos intermetálicos ordenados deve-se muito ao progresso feito a partir do final dos anos 70, na elaboração de compostos intermetálicos dúcteis.

Tabela 1.I: Compostos intermetálicos ordenados de interesse atual [11].

Liga	Estrutura Cristalina	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (mg/m ³)	Modo de Fratura
Ni ₃ Al	L1 ₂	1400	7,50	CG
Ni ₃ Si	L1 ₂	1140	7,30	CG
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	1350	3,20	Clivagem
Al ₃ Zr	D0 ₂₃	1580	3,70	Clivagem
Al ₃ Nb	D0 ₂₂	1605	4,54	Clivagem
Fe ₃ Al	D0 ₃	1540	6,72	Clivagem
FeAl	B2	1300	5,56	CG e Clivagem
NiAl	B2	1640	5,86	CG e Clivagem
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	1600	4,20	Clivagem
TiAl	L1 ₀	1460	3,91	Clivagem
Cr ₂ Nb	C15	1770	7,60	Clivagem
MoSi ₂	C _{11b}	2020	6,24	Clivagem e CG
Ti ₅ Si ₃	D8 _g	2130	4,32	Clivagem

CG - Contorno de Grão (Fratura Intergranular)

1.3 Fatores que Afetam a Ductilidade

De um modo geral, não existe uma causa única para a fragilidade em baixas temperaturas, mas sim, muitas causas potenciais. As causas da fragilidade podem ser divididas em duas categorias: fatores extrínsecos e intrínsecos [11]. Tradicionalmente, a fragilidade tem sido atribuída a fatores intrínsecos, tais como força de ligação entre planos atômicos fraca, número de sistemas de deslizamento insuficiente ou ligação fraca entre átomos nos contornos de grãos. Embora estes fatores sejam importantes, e em muitos casos

até dominantes na limitação da ductilidade, trabalhos mais recentes têm mostrado que fatores extrínsecos são a maior causa da baixa ductilidade de alguns intermetálicos, e que de fato, estes materiais são intrínsecamente dúcteis.

Algumas causas extrínsecas de fragilidade não tinham sido mencionadas até recentemente. É importante reconhecer influências na ductilidade que não são intrínsecas ao material. Como exemplos de fatores extrínsecos pode-se citar: efeitos do ambiente, presença de impurezas, acabamento superficial, segregação de intersticiais nos contornos de grão, dentre outros. Uma vez eliminados os fatores extrínsecos como causas da fragilidade (pelo teste sob vácuo, resfriamento lento, corpos de prova usinados cuidadosamente e livres de óxidos), um substancial número de causas intrínsecas de fragilização ainda permanecem. Algumas destas causas são: um número limitado de sistemas de fácil escorregamento; uma dificuldade na criação e deslizamento de discordâncias; o escorregamento cruzado restrito; uma alta sensibilidade à taxa de deformação; uma dificuldade de escorregamento através dos contornos de grãos; uma ligação entre grãos fraca; uma baixa resistência à clivagem, entre outras.

Algumas destas causas são associadas com cristais em que a célula unitária é grande e de baixa simetria. Também, algumas destas causas listadas acima estão claramente interrelacionadas. A fragilidade do material será determinada pelo pior fenômeno fragilizante. Se a solução deste problema é encontrada, pode existir um próximo fenômeno fragilizante que provavelmente tem um caráter diferente. Um outro ponto a ser considerado é que a baixa ductilidade nem sempre será o único problema a ser resolvido, e que a resolução deste problema pode muitas vezes gerar um problema diferente.

1.4 Aluminetos de Ferro à Base de Fe₃Al

Aluminetos de ferro têm se constituído em materiais de interesse desde os anos 30, quando sua excelente resistência à oxidação foi notada pela primeira vez [12,13]. Dentre as várias ligas intermetálicas ordenadas do sistema Fe-Al, as ligas Fe₃Al (18,5 a 35 %at.Al)

têm sido mais recentemente investigadas. Estas ligas possuem baixo custo de matéria-prima, permitem a conservação de elementos estratégicos e apresentam menor densidade do que os aços inoxidáveis (com potencialmente uma melhor razão resistência mecânica-peso). Contudo, a limitada ductilidade a temperatura ambiente e a queda acentuada na resistência mecânica acima de 600 °C têm sido os maiores obstáculos para a sua aceitação. Mais recentemente, estudos têm demonstrado que um adequado alongamento (10-15 %) pode ser alcançada nas ligas à base de Fe₃Al através do controle da composição e da microestrutura [14-17]. Estas propriedades têm tornado as ligas do sistema ferro-alumínio candidatas a aplicações estruturais em temperaturas elevadas, e o seu estudo é muito importante, tanto do ponto de vista tecnológico como fundamental.

Desde os anos 30, esforços têm sido feitos para entender e adequar as características microestruturais de aluminetos de ferro, com o objetivo de produzir materiais dúcteis que apresentem resistência mecânica e à corrosão para aplicações estruturais. Todos os estudos têm resultado em contribuições para o entendimento da fabricação e das propriedades destes aluminetos de ferro, já possibilitando, em alguns casos, a sua utilização comercial.

A transferência de tecnologia de aluminetos de ferro (ligas à base de Fe₃Al) para a indústria está defasada em relação ao Ni₃Al por aproximadamente três anos. Contudo, as atraentes propriedades mecânicas e físicas do Fe₃Al sugerem que atividades de transferência de tecnologia nesta área devam crescer acentuadamente nos próximos anos. Dentre as aplicações potenciais consideradas estão: sistemas de exaustão automobilísticos e elementos de aquecimento resistivo (ambos próximos da comercialização); equipamentos de planta de energia tais como partes de turbinas a vapor e tubos superaquecedores; filtros de gás quente em plantas de gaseificação de carvão; equipamentos de processamento químico, incluindo retortas para produção de CS₂ e recipientes para NH₄OH, NaOH, ácido cítrico e ácido acético; partes de fornos; e componentes de refinarias expostos a atmosferas altamente sulfurosas.

PROPOSTA DA TESE

Muitos estudos têm sido conduzidos visando o desenvolvimento de ligas intermetálicas, particularmente à base de Fe_3Al , os quais objetivam principalmente aplicações tecnológicas. As ligas intermetálicas à base de Fe_3Al , pelas propriedades que apresentam, são naturalmente candidatas a aplicações estruturais em ambientes agressivos (temperaturas elevadas e atmosferas oxidantes / sulfetantes). Os grandes obstáculos para a utilização das ligas Fe_3Al em aplicações estruturais em temperaturas elevadas são a baixa ductilidade à temperatura ambiente e a queda acentuada na resistência mecânica acima de 600 °C. As principais alternativas para a melhoria destas propriedades, investigadas na literatura, têm sido a adição de elementos de liga e processamento termo-mecânico adequado.

A grande maioria dos estudos encontrados na literatura sobre estes materiais é voltada para ligas intermetálicas Fe_3Al com teores de alumínio entre 24 e 30 %at, com ênfase nas ligas com 28 %at. Al. Este fato é devido à liga com 28 %at. Al apresentar a melhor combinação de valores de limite de escoamento e de alongamento obtidos em ensaios de tração a temperatura ambiente em relação às outras composições na faixa indicada acima (24-30 %at.). Na busca de melhoria das propriedades mecânicas da liga Fe-28 %at. Al, vários estudos foram feitos com diversas adições de elementos de liga e processamento termomecânico variado. Dentre os elementos de liga comumente adicionados nesta liga, podemos destacar o cromo, por melhorar a temperatura ambiente; e o molibdênio, o titânio, o boro o zircônio e o cério, por melhorarem a resistência mecânica tanto a temperatura ambiente como em temperaturas elevadas. Os estudos com maior intensidade feitos nas ligas Fe-28 %at. Al, inicialmente voltada para a melhoria das propriedades mecânicas, permitiram uma melhor compreensão do que ocorre nestas ligas com relação também à sua microestrutura.

Diante deste quadro, neste estudo pretende-se investigar ligas intermetálicas à base de Fe-24 %at. Al e de Fe-30 %at. Al, com diferentes adições de elementos de liga (principalmente o cromo) e processamentos variados (fusão, laminação a quente e tratamentos térmicos). A escolha de ligas com 24 e 30 %at. Al é devida, além da tentativa de obtenção de propriedades mecânicas adequadas a aplicações estruturais em temperaturas elevadas, à existência de muitos pontos ainda não satisfatoriamente estudados com relação à microestrutura destas ligas e eventualmente sua comparação com o que ocorre com as ligas com 28 %at. Al.

As propriedades mecânicas obtidas nas ligas Fe-24 %at. Al e Fe-30 %at. Al laminadas a quente e tratadas termicamente serão analisadas buscando correlações com a microestrutura. As influências do cromo e de tratamento térmicos na microestrutura de grãos e na presença de fases ordenadas serão também investigados neste trabalho. Pretende-se com isto dar uma contribuição ao entedimento de alguns pontos em aberto para estas composições em particular, tais como: o efeito dos tratamentos térmicos na recristalização, na ordenação e nas propriedades mecânicas destas ligas; a influência da ordenação B2 e D0₃ nas propriedades mecânicas destas ligas; a influência do cromo na ordenação; o efeito do cromo na ductilidade e na resistência mecânica destas ligas; o efeito do cromo nas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas das ligas à base de Fe-30 %at. Al; e a possibilidade de sugerir algum mecanismo de deformação destas ligas a temperatura ambiente e em temperaturas elevadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diagrama de Fases do Sistema Fe-Al

O diagrama binário de fases em equilíbrio, do sistema Fe-Al é mostrado na figura 2.1 [18]. As fases de maior interesse deste sistema são: α , FeAl e Fe₃Al. Devido à dificuldade no entendimento do diagrama em composições próximas à estequiométrica Fe₃Al, muitos estudos foram feitos buscando estabelecer o diagrama de fases nesta região [19-46]. As primeiras propostas com relação à determinação do diagrama de fases de ligas Fe-Al em composições próximas à estequiométrica Fe₃Al foram feitas por Hansen e Anderko [19]. Pesquisas posteriores, executadas por Taylor e Jones [20], e McQueen e Kuczynski [21], utilizando medidas de parâmetro de rede e dilatométrica, conduziram a um diagrama de fases mais complexo. O estudo seguinte, por Lawley e Cahn [22], envolveu o método de difração de raios-x de pós em temperaturas elevadas. Deste modo, o grau de ordem a longo alcance poderia ser medido como uma função da temperatura com diferentes taxas de resfriamento. Alguns estudos cuidadosos, feitos anos mais tarde, são freqüentemente citados na literatura [23-38]. O entendimento do que ocorre na região do diagrama ao redor do Fe₃Al torna-se mais complicado à medida que os estudos experimentais tornam-se mais sofisticados. Contudo, de um modo geral, somente detalhes dos limites das fases têm mudado nos trabalhos mais recentes.

Em decorrência destes trabalhos, o diagrama de fases em composições próximas à estequiométrica Fe₃Al, aceito hoje em dia, é mostrado na figura 2.2. Esta figura mostra duas versões correntemente adotadas para a região rica em ferro, sugeridas por Okamoto e Beck [34], e por Oki, Hasaka, e Eguchi [37]. As duas versões do diagrama de fases da figura 2.2, segundo Allen e Cahn [40,41], estão de acordo com respeito à forma dos vários campos de fase, mas em discordância em relação à localização dos contornos do diagrama. Allen e Cahn concluíram, de considerações termodinâmicas e experimentos críticos, que

ambas as versões da figura 2.2 são corretas. Segundo estes autores, o diagrama sugerido por Oki, Hasaka, e Eguchi é metaestável, enquanto que a versão de Okamoto e Beck é o diagrama de equilíbrio verdadeiro. Esta aparente discrepância, de acordo com Allen e Cahn, apareceu da geração inicial de grandes deformações nas interfaces entre a fase α , FeAl e Fe₃Al, que acabavam por confundir os contornos do intervalo de miscibilidade. Uma vez relaxadas as tensões, via longos recozimentos de equilíbrio, as duas regiões de fase se expandem para os contornos encontrados por Okamoto e Beck.

O desenvolvimento mais recente sobre este diagrama de fases é um estudo muito detalhado feito por Inden e Pepperhoff [44] na Alemanha, onde os autores avaliaram criticamente o conhecimento previamente acumulado sobre o diagrama de fases e também usaram um método teórico de aproximação conhecido como “Cluster Variation Method” para deduzir as energias de interação. Estas energias foram então usadas por Colinet e outros [45], na França, para calcular uma ligeira diferença no diagrama de fases. Os diagramas deduzidos destes dois estudos são mostrados, sobrepostos, na figura 2.3.

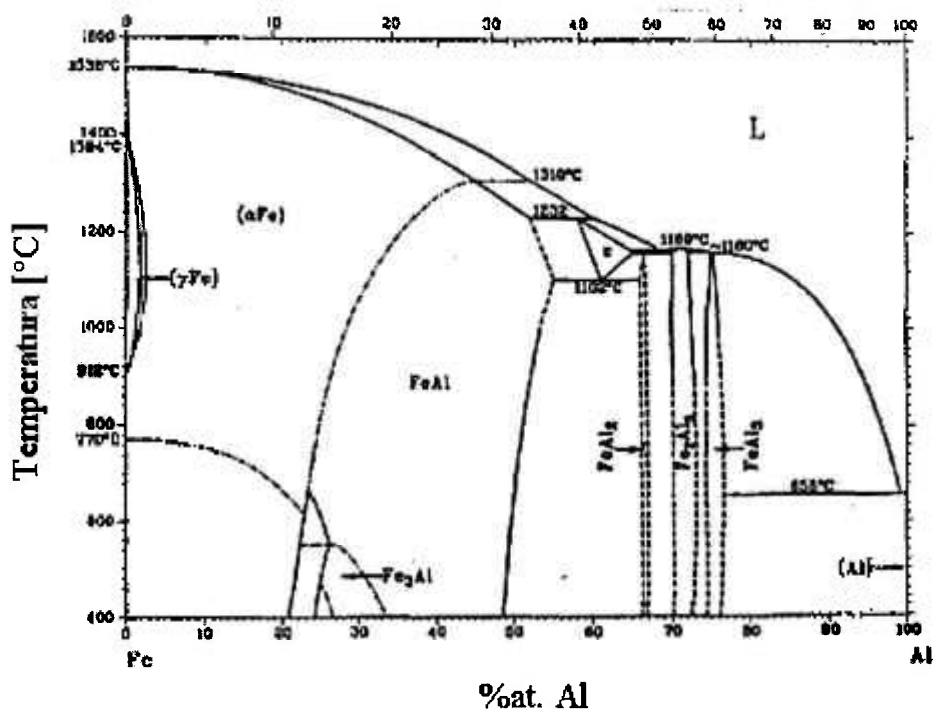


Figura 2.1: Diagrama de fases binário Fe-Al [18].

2.2 Ordenação nas Ligas Fe₃Al

As ligas Fe-Al podem ser descritas como uma família de ligas com solução sólida substitucional ordenadas em baixas temperaturas e desordenadas em temperaturas elevadas. Em 1932, Bradley e Jay [47,48] mostraram a presença de dois tipos de estruturas ordenadas, B2 e D0₃, nas ligas binárias Fe-Al. Na temperatura ambiente, ligas contendo teores inferiores a aproximadamente 18,5 %at. Al formam uma solução sólida, fase α , com estrutura desordenada cúbica de corpo centrado (c.c.c.). Ligas com teores de alumínio entre 18,5 e 35 %at. formam uma estrutura ordenada de superreticulado do tipo D0₃ baseada numa estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c.). Bradley e Jay também mostraram que a estrutura ordenada D0₃ tem de ser interpretada em termos de uma célula unitária grande, composta de 8 células ordinárias c.c.c. empilhadas quatro a quatro (vide figura 2.4). Ligas com teores superiores a 35%at. têm uma estrutura cúbica simples (c.s.) do tipo B2.

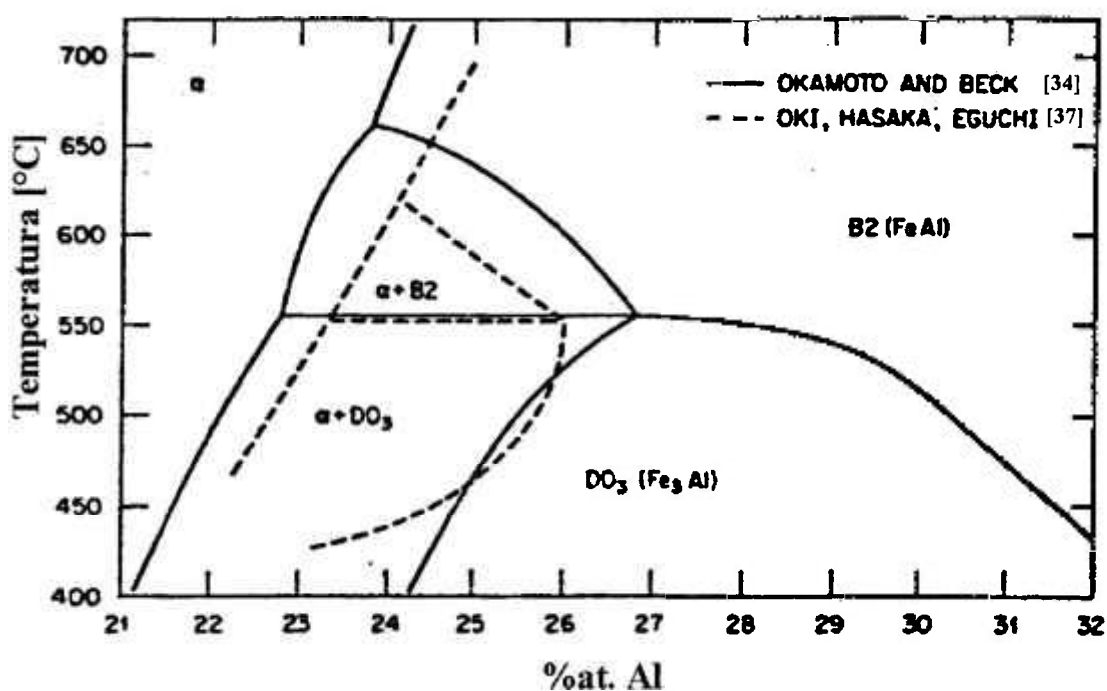


Figura 2.2: Diagrama de fases Fe-Al mostrando as fases de interesse próximas da composição estequiométrica Fe₃Al [34,37].

A estrutura de ligas Fe_3Al , objeto de estudos mais intensos a partir dos anos 60 [49-69] exibindo ordenação B2 e/ou D0_3 pode ser descrita com o uso de quatro reticulados cúbicos de faces centradas interpenetrados, aqui denominados α , β , γ e δ . A figura 2.4 [59] mostra também os quatro subreticulados c.f.c. na estrutura D0_3 e as interconecções entre eles. Para a liga estequiométrica Fe_3Al , na fase desordenada em altas temperaturas, todos os sítios da rede c.c.c. têm igual probabilidade de ocupação para átomos de alumínio e ferro nas subredes α , β , γ e δ . Os dois pares de subreticulados $\alpha\text{U}\beta$ e $\gamma\text{U}\delta$, são os dois subreticulados cúbicos simples de estrutura B2. Com ordenação B2 e ausência de ordem D0_3 , os átomos de alumínio não têm preferência de ocupação dos subreticulados α ou β . Na fase D0_3 , em baixas temperaturas, os átomos de alumínio preferem um dos quatro subreticulados c.f.c., α por exemplo, sobre os outros. Portanto, os átomos de alumínio na estrutura D0_3 têm uma ordenação secundária na subrede $\alpha\text{U}\beta$, ocupando preferencialmente a subrede α .

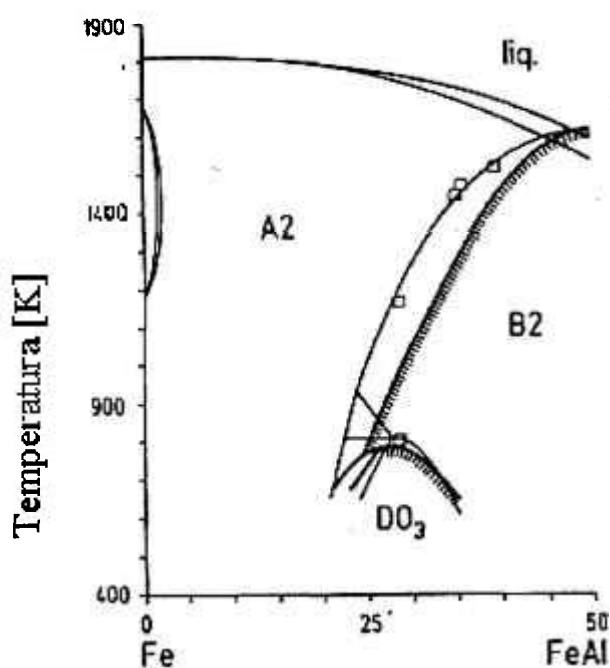


Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema Fe-Al, de acordo com as referências [44,45]. As linhas contínuas grossas são baseadas no método teórico de aproximação de Colinet (“Cluster Variation Method”) e as linhas finas são uma conclusão otimizada de uma série de experimentos (Inden [46]).

Está claro que para um modelo de difusão de lacunas, o qual somente o primeiro vizinho mais próximo pode saltar, nem todas as subredes estão igualmente acessíveis no movimento atômico. As setas na figura 2.4 indicam as possíveis trocas de um átomo e de uma lacuna entre estas subredes. Para um átomo ou lacuna, em uma subrede particular, somente duas das três subredes restantes são diretamente acessíveis; saltos diagonais são proibidos na figura 2.4. A fim de que um átomo ou uma lacuna se mova para uma subrede diagonalmente, primeiro deverá mover-se até uma das subredes adjacentes. Isto implica numa menor mobilidade dos átomos/lacunas e portanto, uma difusão mais lenta.

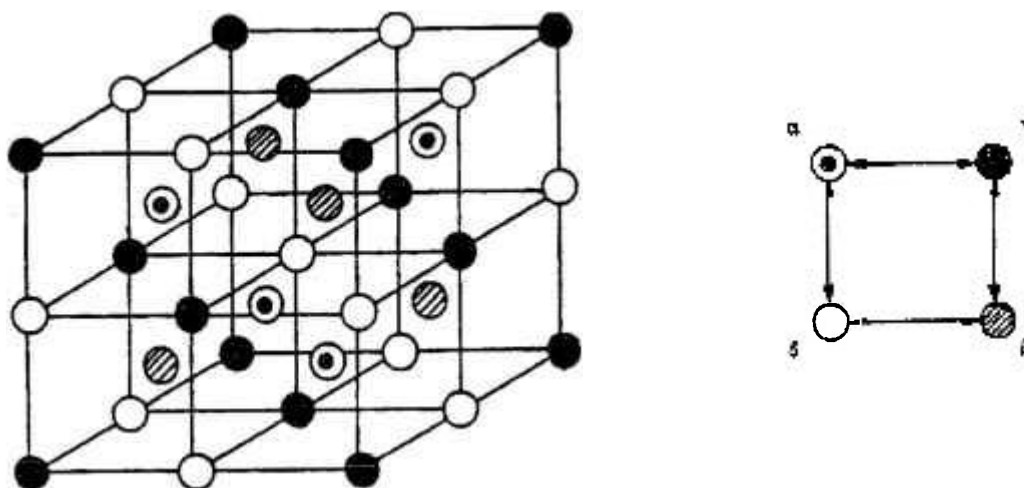


Figura 2.4: Os quatro subreticulados c.f.c. da estrutura ordenada DO_3 e as interconecções entre eles. As setas indicam as possíveis trocas de um átomo e uma lacuna entre estes subreticulados [59].

2.3 Contornos Antifase e Superdiscordâncias nas Ligas Fe_3Al

À medida que a ordenação ocorre, por meio da difusão em temperaturas adequadas, são formadas regiões ordenadas que crescem com o tempo. Estas regiões ordenadas independentes entre si, são chamadas de domínios antifase ou domínios ordenados. Entre estes domínios ordenados existem contornos separando regiões ordenadas de orientações

diferentes, denominados de contornos antifase. Os contornos antifase em materiais ordenados são exemplos característicos de contornos π . Este defeito ocorre quando existe uma mudança na identidade do átomo num dado ponto da rede, mas não existe mudança no empilhamento atômico como uma falha de empilhamento. Um diagrama esquemático é mostrado na figura 2.5, no qual existe uma mudança na identidade do átomo, tal que átomos iguais tornam-se vizinhos mais próximos no contorno XY.

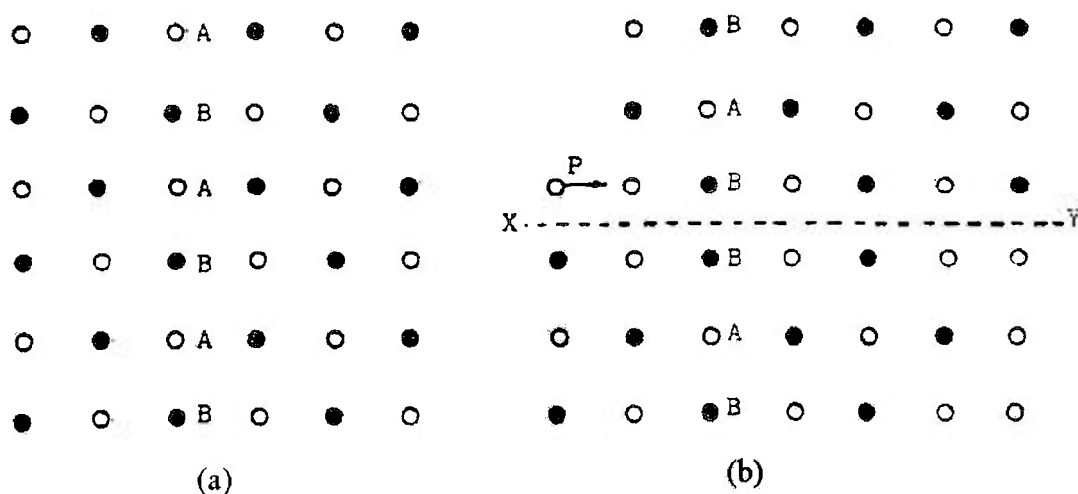


Figura 2.5: (a) Um arranjo ordenado perfeito de átomos A e B. (b) Cisalhamento através de P para criar um contorno antifase XY.

Os contornos antifase podem aparecer por duas causas básicas: por tratamento térmico de ordenação ou por deformação plástica de ligas ordenadas. No segundo caso, se uma discordância passa através de um reticulado ordenado, esta cria um contorno antifase quando se move. Uma segunda discordância passando pelo mesmo plano de escorregamento recuperará a estrutura ordenada, tal que numa faixa estreita do contorno antifase, duas discordâncias ligadas são produzidas. Esta é uma situação geométrica similar àquela de um par de discordâncias parciais ligadas por uma faixa estreita de falha de empilhamento. Numa situação de equilíbrio, dependendo da energia do contorno antifase, uma separação particular de duas discordâncias parciais será atingida. Esta combinação de duas discordâncias e um contorno antifase é conhecida como superdiscordância.

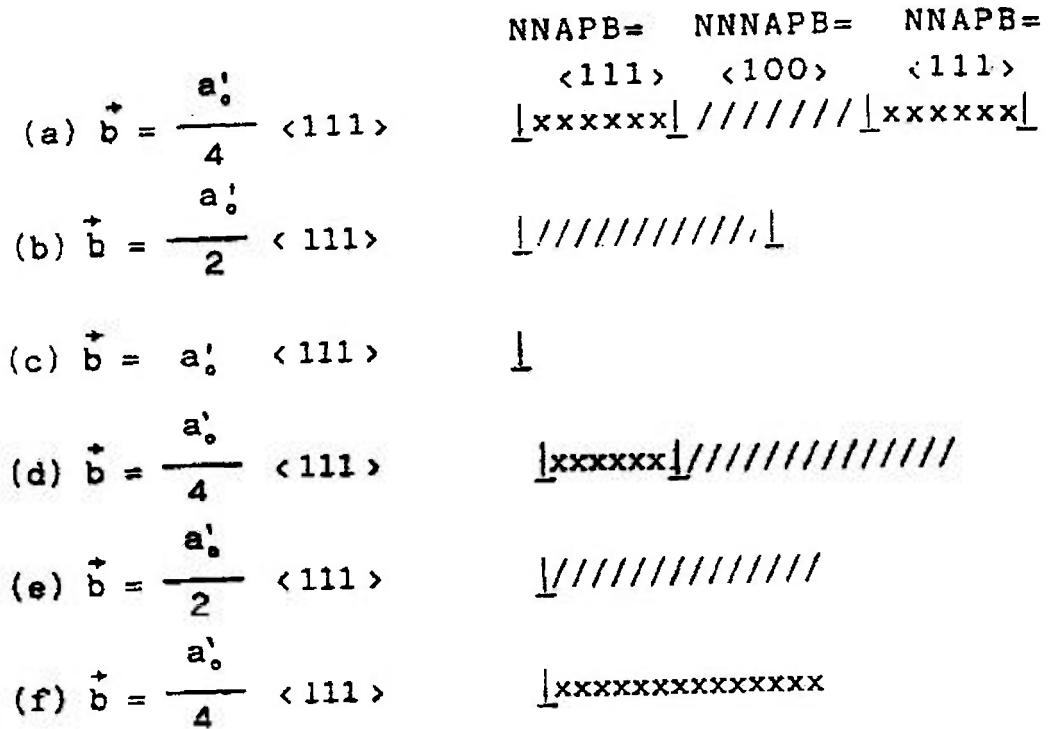


Figura 2.6: Ilustração esquemática de possíveis discordâncias do superreticulado DO₃ (a-c) e suas variantes imperfeitas (d-f). NNAPB e NNNAPB representam os contornos antifase de primeiros vizinhos e segundos vizinhos nos domínios antifase das estruturas B2 e DO₃ [49,52,59,69].

As superdiscordâncias perfeitas na estrutura DO₃ consistem de quatro discordâncias ordinárias (parciais) do tipo $1/4 a_0' \langle 111 \rangle$ ligadas ao contorno antifase, onde a_0' é o parâmetro de rede da célula unitária de estrutura DO₃. Os contornos antifase nas ligas Fe₃Al de estrutura DO₃ são de dois tipos diferentes. Um consiste somente de primeiros vizinhos mais próximos incorretos, enquanto que o outro tipo consiste somente de segundos vizinhos mais próximos incorretos. Na figura 2.6 são mostradas esquematicamente as superdiscordâncias na estrutura DO₃ e suas variantes imperfeitas. A movimentação dos tipos imperfeitos conduz à formação de contornos antifase de primeiro vizinhos ("NNAPB-near neighbours antiphase boundary") e de segundos vizinhos ("NNNAPB-next near neighbours antiphase boundary") [49,52,59,69].

Com a evolução do microscópio eletrônico de transmissão nas décadas de 60 e 70, foi dada ênfase aos estudos de ordenação, formação de domínios e contornos antifase, e de observação das discordâncias de superreticulado (superdiscordâncias). Alguns destes estudos em ligas Fe_3Al [49,50,57-61], têm contribuído para um melhor entendimento das reações de ordenação, das discordâncias de superreticulado e do efeito da ordem e do movimento das superdiscordâncias nas propriedades mecânicas dos aluminetos de ferro.

2.4 Propriedades de Ligas Binárias Fe_3Al

2.4.1 Resistência à Oxidação e à Corrosão

Uma importante característica dos aluminetos de ferro é sua resistência à corrosão em ambientes oxidantes, particularmente em temperaturas elevadas, observada pela primeira vez por Ziegler e outros [12,13]. Esta resistência à oxidação é devido à estabilidade termodinâmica e relativamente baixo crescimento de uma camada superficial de alumina (Al_2O_3) [70-73]. Nota-se destes trabalhos que todos os aluminetos de ferro têm uma resistência à oxidação a 800 °C maior do que a do aço inoxidável AISI 316. O alumínio é um elemento de liga benéfico na resistência à sulfetação. Segundo revisão feita por Strafford e Datta [74], este efeito do alumínio é devido à estabilidade termodinâmica do sulfeto de alumínio (Al_2S_3), à relativamente baixa taxa de sulfetação do alumínio e ao grande volume molecular do sulfeto de alumínio. Estas propriedades são suficientes para formar uma barreira (camada) de sulfeto de alumínio com uma baixa taxa de reação em temperaturas elevadas. Portanto, a resistência do Fe_3Al à corrosão a quente por SO_2 , SO_3 e H_2S é alta devido à não susceptibilidade à formação de fases de baixo ponto de fusão [75-77], como as observadas em ligas de níquel sulfetadas [78]. Contudo, em temperaturas entre 800 e 1000 °C, a habilidade do alumínio em suprimir a formação de sulfeto de ferro (FeS) é perdida e a taxa de sulfetação aumenta rapidamente com o tempo [71]. O ganho em peso do Fe_3Al numa mistura de gases oxidantes/ sulfetantes é geralmente maior do que em oxigênio ou ar nas mesmas condições de temperatura [79]. Uma comparação com os aços

inoxidáveis indica claramente uma significativa melhoria da resistência à corrosão do alumineto de ferro.

A taxa de corrosão de aluminetos de ferro em sulfetos fundidos é pelo menos 10 vezes maior do que numa mistura de gases oxidantes / sulfetantes [80]. Nestes casos, a resistência à corrosão relativa de aços inoxidáveis tipo AISI 310 é significativamente melhor do que a dos aluminetos de ferro. Os aluminetos de ferro são também resistentes à corrosão em nitratos fundidos, principalmente as ligas com teores de alumínio superiores a 30 %at. [81]. A resistência de aluminetos de ferro à corrosão em meios aquosos depende do teor de alumínio (mín. 19 %) para manutenção do filme protetor de óxido [82]. Aluminetos de ferro (27-30 %at. Al) expostos à água do mar não sofreram nenhuma degradação aparente nas propriedades de corrosão. Em ambientes contendo cloro, a corrosão tipo pite é o modo dominante de ataque nos aluminetos de ferro, mas se o enxofre está presente junto com o cloro, a taxa de corrosão parece ser determinada pela sulfetação preferencialmente ao cloro [83]. De uma maneira geral, as ligas binárias Fe_3Al apresentam boas propriedades sob corrosão quando comparadas com outros materiais utilizados para aplicações em ambientes corrosivos, como os exemplos citados acima.

2.4.2 Propriedades Mecânicas - Fratura

Apesar das grandes vantagens oferecidas pelas ligas Fe_3Al com relação à sua elevada resistência à corrosão e baixo custo, o uso de aluminetos de ferro em aplicações estruturais tem sido limitado pela sua baixa ductilidade a temperatura ambiente (aproximadamente 1 - 2 %) e sua pobre resistência mecânica acima de 600 °C. Em consequência disto, muitas investigações têm sido feitas visando a melhoria das propriedades mecânicas destas ligas [16,17,84-90], com muitas das conclusões importantes já compiladas no trabalho de revisão feito por McKamey e outros em 1991 [91]. Portanto, os estudos de ligas Fe_3Al , a partir destas constatações, têm como meta o desenvolvimento de aluminetos de ferro com uma combinação ótima de resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão.

McKamey e outros [16,17,72,73,85-87] investigaram as propriedades mecânicas de aluminetos de ferro em função do teor de alumínio em ensaios de tração a várias temperaturas. Os resultados de limite de escoamento e de alongamento a temperatura ambiente em função do teor de alumínio presente na liga, obtidos por McKamey e outros [72,73], são apresentados na figura 2.7. Nota-se desta figura que o alongamento e o limite de escoamento de aluminetos de ferro apresentam uma dependência com o teor de alumínio presente na liga. O alongamento a temperatura ambiente aumenta com o teor de alumínio de 1% na liga contendo 24 %at. Al para 5% na liga contendo 30 %at. Al, enquanto ocorre uma queda no limite de escoamento, com o aumento do teor de alumínio nesta mesma faixa de concentrações, de valores próximos a 800 MPa para valores da ordem de 350 MPa.

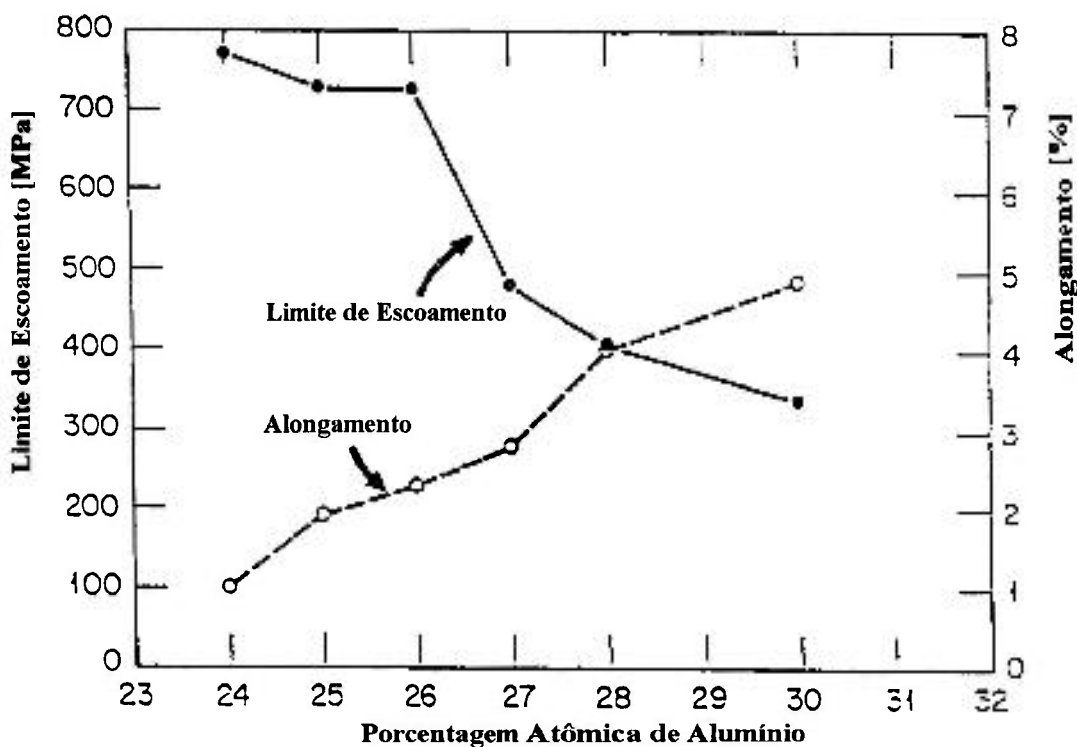


Figura 2.7: Limite de escoamento e alongamento de aluminetos de ferro, obtidos em ensaios de tração a temperatura ambiente, em função do teor de alumínio na faixa de 24 a 30 %at. [72,73].

Na figura 2.8 e 2.9 são mostrados os resultados obtidos por estes mesmos autores, da variação do limite de escoamento e do alongamento de aluminetos de ferro com 28 e 30 %at. de alumínio em função da temperatura do ensaio de tração. Estes valores são comparados com as propriedades do aço inoxidável do tipo AISI 316. Na figura 2.8 verifica-se que os valores de limite de escoamento para estas duas composições de aluminetos de ferro apresentam uma queda até aproximadamente 400 °C, e posteriormente um pico ao redor de 600 °C, tendo acima desta temperatura uma queda acentuada (anomalia no limite de escoamento). A figura 2.8 mostra também uma favorável comparação do limite de escoamento dos aluminetos de ferro com o do aço inoxidável do tipo AISI 316 até a temperatura de aproximadamente 760 °C.

O entendimento da anomalia na tensão, próxima à temperatura de 600 °C, tem interessado muitos pesquisadores [58,59,92-97], desde a observação deste fenômeno em outros compostos intermetálicos, tais como o Ni_3Al . A anomalia na tensão, ocorre numa faixa de temperaturas, onde a tensão aumenta com a temperatura conduzindo a um pico, antes que a tensão caia novamente. Nas ligas Fe_3Al , o pico anômalo de limite de escoamento é encontrado em uma ampla faixa de composições, de aproximadamente 25 % até 50 %at. Al. Apesar das intensas pesquisas neste tópico, os mecanismos que conduzem ao pico de tensão de escoamento destas ligas são ainda pobremente compreendidos, existindo ainda consideráveis atividades de pesquisa a serem feitas.

As idéias iniciais [58,59] para a explicação da ocorrência do pico na tensão de escoamento estavam relacionadas com a perda do grau de ordem D0_3 e com a transição das superdiscordâncias perfeitas D0_3 (quatro discordâncias) para as discordâncias imperfeitas (pares de discordâncias), enquanto alguma ordem D0_3 permanece. Tais explicações foram abandonadas depois dos estudos de Schroer e outros [93], que mostraram que o mesmo pico poderia ser encontrado em ligas ordenadas D0_3 , sem perder a ordem na temperatura do pico. Muitos mecanismos têm sido propostos, então, como responsáveis pelo pico de tensão, e os mais relevantes são: escalagem local [94], decomposição de discordâncias [92] e endurecimento por lacunas [96].

O alongamento em função da temperatura de ensaio de tração para os dois aluminetos, apresentado na figura 2.9, obtido por McKamey e outros [72,73], mostra que devido à excelente ductilidade a quente dos aluminetos de ferro, não existe dificuldade na fabricação destas ligas. Contudo, a ductilidade em temperaturas abaixo de 400 °C necessita ser melhorada.

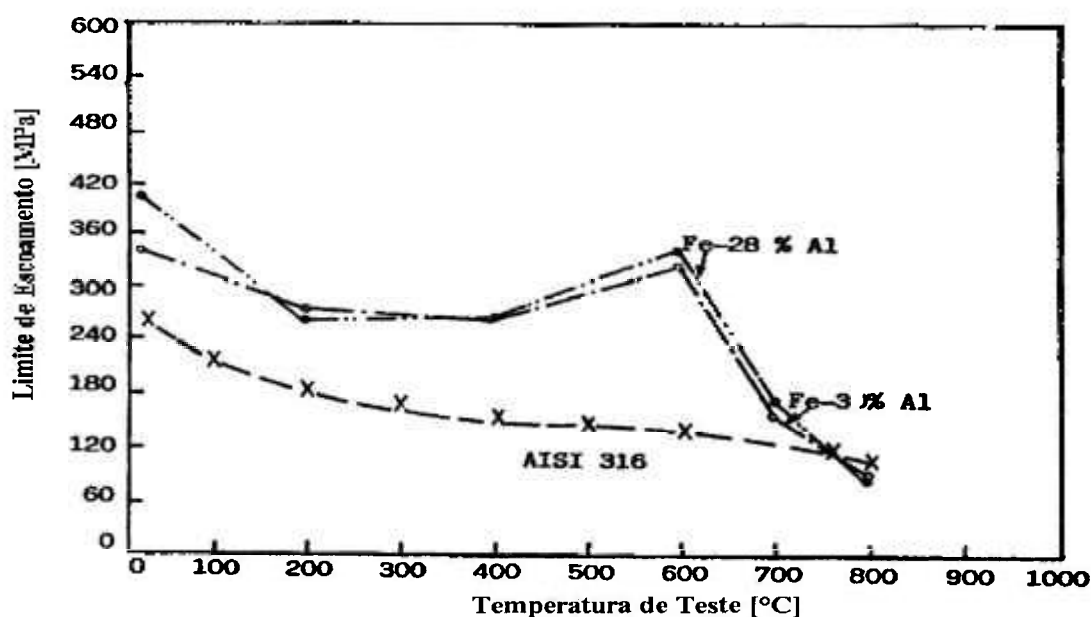


Figura 2.8: Limite de escoamento de aluminetos de ferro versus temperatura de ensaio. Comparação com o aço inoxidável AISI 316 [72,73].

Existem algumas evidências que sugerem que abaixo de aproximadamente 30 %at. Al, a estrutura B2 está num estado muito imperfeito, implicando em uma melhoria da ductilidade a temperatura ambiente [86]. Mendiratta e outros [98-102] investigaram a microestrutura e o caráter das discordâncias em aluminetos de ferro bem como seus efeitos no comportamento em tração. Segundo os autores, as propriedades em tração variam com o teor de alumínio e com a temperatura de ensaio, de modo similar ao observado por McKamey. Os efeitos de tratamentos termomecânicos na microestrutura e na ductilidade a temperatura ambiente também foram examinados por McKamey e outros [87]. Os

resultados obtidos mostraram que o grau de recristalização tem uma forte influência na ductilidade: amostras das ligas Fe-28 %at. Al contendo até 6 %at. Cr, parcialmente recristalizadas a 750 °C por 1 hora (\cong 20 % de recristalização), mostraram uma ductilidade maior do que ligas completamente recristalizadas.

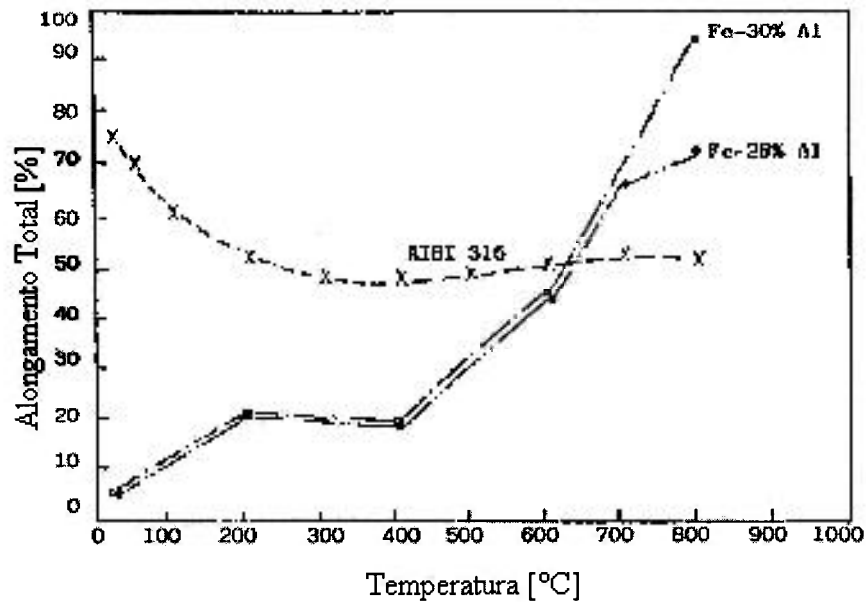


Figura 2.9: Alongamento de aluminetos de ferro versus temperatura de ensaio. Comparação com o aço inoxidável AISI 316 [72,73].

A liga ordenada Fe_3Al estequiométrica foi considerada como sendo intrinsecamente frágil. Esta reputação tinha sido baseada num estudo de superfícies de fratura feito por Marcinkowski e Brown [49], que mostrou uma fratura intergranular completamente frágil para a liga com 25,5 %at. Al. Estudos posteriores feitos por Mendiratta e outros [103] e Horton e outros [104], com controle rígido da composição química e do teor de impurezas, indicaram que a fratura no Fe_3Al puro ocorria por clivagem e não intergranularmente. A conclusão geral destes estudos mostrou que o Fe_3Al puro falha por clivagem transgranular, e que as observações de fratura intergranular em estudos mais antigos aconteciam provavelmente devido às impurezas presentes nas ligas que migravam para os contornos dos grãos. Esta conclusão é concordante com a argumentação de Kerr [105], para quem a

fratura intergranular observada por Marcinkowski e Brown seria resultante da combinação de vários fatores: história do processo, conteúdo de carbono e temperatura de teste.

2.5 Ligas Ternárias e Multicomponentes à Base de Fe₃Al

2.5.1 Propriedades Mecânicas-Fratura

As ligas ternárias e multicomponentes à base de Fe₃Al passaram a ser estudadas mais intensamente a partir dos anos 80 após a constatação de que uma melhoria da ductilidade destas ligas poderia ser obtida por meio de adições de elementos de liga [15-17,72,73,85-87,95,106-114]. A seguir serão feitas considerações variadas sobre as propriedades obtidas por estes autores. Num trabalho publicado em 1984, Horton e outros [106] procuraram adicionar boro, silício, cobre e níquel em vários teores ao Fe₃Al. As adições de cobre e silício aumentaram a dureza e o limite de escoamento da liga Fe₃Al, mas provocaram a fragilização da liga devido à precipitação de uma segunda fase, rica em ferro e alumínio (livre de silício), nos contornos de grão (fratura intergranular). Posteriormente, Liu, McKamey e outros [72,73,107,108,111] adicionaram pequenas quantidades (1,0 %at.) de TiB₂ nas ligas Fe₃Al contendo de 24 a 30 %at. Al para o refino de grão. Um aumento de ductilidade tanto em temperatura ambiente como em temperaturas mais elevadas foi observado com pequenas adições de TiB₂. Entretanto, as partículas de TiB₂ causaram trincamento ao longo da linha de fusão após ensaios de soldagem da liga [108]. Para se contornar esta dificuldade, outras adições foram empregadas nas ligas Fe₃Al para a obtenção do refino de grão.

McKamey e outros, consideraram todas as propriedades das ligas binárias com e sem TiB₂, e escolheram a liga Fe-28 %at. Al sem TiB₂ como base para seus desenvolvimentos. Nesta liga binária (Fe-28 %at. Al) foram adicionadas pequenas quantidades de Mo, Mn, Cr, Nb, Ti, Zr, B, Ce, Y, C, V, ou Si e as propriedades mecânicas foram obtidas em ensaios de tração a temperatura ambiente e a 600 °C a partir das ligas recristalizadas a 800 °C por 1 hora e seguido de um tratamento térmico a 500 °C por 3-5

dias, com estrutura ordenada DO_3 . As adições de molibdênio, nióbio, titânio e zircônio provocaram uma redução no tamanho de grão quando comparado com a liga base, enquanto que as adições de cromo, manganês, cério e ítrio não têm muito efeito. Muitos destes elementos foram adicionados em mais de uma concentração, mas somente o nióbio provocou uma diminuição notável do tamanho de grão, proporcional ao teor deste elemento. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que elementos formadores de precipitados finos foram mais efetivos no refinamento de grão e no aumento da temperatura de recristalização do que os elementos que formaram solução sólida. Esta conclusão foi confirmada por Mendiratta e outros [109,110] com adições de 1 a 2%at. de Nb e Zr.

No que concerne à ductilidade, McKamey e outros notaram que somente as ligas com adição de cromo se mostraram promissoras, com o alongamento subindo acima de 10 % com tratamentos termomecânicos adequados. Os autores também observaram que o cromo produz uma mudança no modo de fratura de 100 % clivagem para mista de clivagem e intergranular. Isto sugere que o cromo aumenta a resistência à clivagem, diminuindo a fratura por este mecanismo. Contudo, a adição de cromo conduziu a um leve decréscimo no limite de escoamento. Algumas outras adições melhoraram a ductilidade da liga, mas muito pouco para merecer estudos posteriores.

McKamey e Horton [111] investigaram os efeitos da adição de várias quantidades de molibdênio na liga Fe-28 %at. Al e concluíram que o molibdênio além de reduzir o tamanho de grão, aumenta a temperatura de transformação $DO_3 \rightarrow B2$ linearmente com o teor de molibdênio até 6 %at.. A adição de 2 %at. de molibdênio resultou num aumento no limite de escoamento em temperaturas de até 800 °C, porém com decréscimo na ductilidade em todas as temperaturas. O modo de fratura, entretanto, não mudou com a adição de molibdênio. Os efeitos da adição de molibdênio em ligas Fe₃Al foram também estudados por outros autores. Culbertson e Kortovich [15] observaram um aumento significativo no limite de escoamento a 600 °C para a liga contendo 2,3 %at. de molibdênio. Contudo, esta liga exibiu uma queda na ductilidade a temperatura ambiente comparada com a liga sem molibdênio. Mendiratta e Lipsitt [110], assim como McKamey e Horton [111], também observaram um aumento significativo na temperatura crítica de

transição $D0_3 \rightarrow B2$ após a adição de 3-6 %at. de molibdênio. Diehm e Mikkola [112] notaram que o aumento na temperatura crítica de transição $D0_3 \rightarrow B2$ era acompanhado por um aumento na resistência mecânica em temperaturas mais altas.

Uma temperatura de transição $D0_3 \rightarrow B2$ baixa tem um efeito adverso na resistência mecânica em temperaturas elevadas e, felizmente, nas conclusões dos trabalhos anteriores, nota-se que várias adições ternárias (Ti, Cr, Mn, Mo, Ni e Si) aumentaram significativamente esta temperatura. As investigações mais antigas do comportamento em fluência de ligas Fe-Al foram feitas por Lawley e outros [115] e Davies [116]. Estes autores observaram que na faixa de temperaturas e composições onde o Fe_3Al é estável, a componente determinante da taxa de fluência é o estado de ordem. Subsequentemente a estes dois trabalhos, praticamente nenhuma atenção foi dada às propriedades em fluência das ligas Fe-Al por mais de 20 anos.

Mais recentemente, McKamey e outros [117-121] retomaram os estudos e observaram que as ligas binárias Fe_3Al apresentam propriedades pobres de ruptura à fluência quando comparadas com outras ligas estruturais. Stoloff e Davies [122] mostraram que a ordenação geralmente melhora as propriedades em fluência nos aluminetos. A vida em fluência a 600 °C e 207 MPa é aumentada de 3 horas na liga binária para 200 horas quando alguns elementos de liga são adicionados, tais como: Nb, Mo e Zr. O aumento da resistência à fluência devido à adição de zircônio foi atribuído a presença de finos precipitados do tipo ZrC. A resistência à fluência destas ligas mostrou uma comparação favorável com as obtidas para o aço inoxidável do tipo AISI 403 e 316.

2.5.2 Resistência à Oxidação e à Corrosão

Nenhum efeito significativo na resistência à oxidação em temperaturas elevadas (800-900 °C) foi observado como resultado da adição de microligantes na liga Fe_3Al [123]. Contudo, adições substanciais de titânio (5 %), vanádio (10 %) e molibdênio (2,3 %) ao Fe_3Al degradaram sua resistência à oxidação ao ar a 816 °C [15]. Estudos sobre o efeito do

cromo na resistência à oxidação e à sulfetação mostraram que o cromo tem um efeito danoso para estas propriedades [75,76]. Estes estudos evidenciaram que a taxa de corrosão cresce com o aumento da razão Cr/Al.

A adição de cromo ao Fe₃Al (28 %at. Al) afetou adversamente a resistência à corrosão pela mistura H₂S-H₂-H₂O para concentrações de cromo acima de 2 % [79]. Adições de 1 % de nióbio e 2 % de molibdênio ao Fe₃Al reduziram a taxa de corrosão nas primeiras 100 horas de exposição a ambientes oxidantes/sulfetantes. A adição de cromo ao Fe₃Al, além de ter degradado a resistência à oxidação/sulfetação quando acima de 2 %at., melhorou o comportamento à corrosão em sais fundidos e teve um efeito benéfico na resistência à corrosão em solução aquosa de ácido clorídrico diluído (tipo chuva ácida). Por outro lado, a adição de molibdênio melhorou principalmente a resistência à corrosão em certos ambientes aquosos (tipo água do mar) [124-126].

2.6 Efeito do Meio Ambiente na Ductilidade das Ligas Fe₃Al

As investigações em ligas intermetálicas ordenadas nos últimos anos têm sido concentradas no entendimento das causas da fragilidade e por conseqüência, na busca da melhoria da ductilidade por meio do controle microestrutural via adições de ligantes e processamento termomecânico do material. Em estudos mais recentes, Liu e outros [127-132] foram os primeiros a verificar que os aluminetos de ferro são dúcteis (12-18 % de alongamento) quando testados numa atmosfera de oxigênio seco ou vácuo a temperatura ambiente. A baixa ductilidade obtida nos testes ao ar foi mencionada por estes autores como resultante de uma fragilidade ambiental oriunda da presença de hidrogênio gerado da reação de átomos de alumínio da liga com o vapor d'água.

A reação química na superfície do metal, sugerida nestes trabalhos, é a seguinte: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$. Esta reação do vapor d'água, que ocorre na ponta das trincas, permite que o hidrogênio atômico liberado difunda-se no interior do metal provocando a propagação da trinca. Verificou-se ainda, nestes trabalhos, que a fragilidade

ambiental dos aluminetos de ferro é insensível à estrutura cristalina, seja ela B2 ou D0₃. Este efeito danoso da fragilidade ambiental, descrito acima, é comum a muitos aluminetos e silicetos. Como a nucleação da trinca ocorre e qual o papel do hidrogênio no processo de propagação da trinca ainda não estão claros. Contudo, imperfeições superficiais e defeitos presentes no corpo de prova sempre poderão atuar como sítios para a nucleação de trincas.

McKamey e Liu [131], no final de 1990, publicaram um trabalho onde reexaminaram o mecanismo pelo qual o cromo produz uma melhoria na ductilidade de aluminetos de ferro a temperatura ambiente ao ar. Os resultados destes estudos indicaram que apesar do cromo poder afetar a resistência à clivagem e a energia dos contornos antifase, seu mais significativo efeito na ductilidade a temperatura ambiente seria o de modificar o óxido superficial protetor. Neste ponto ainda não está claro se estes efeitos são devidos a alterações na estrutura ou na cinética de formação deste óxido.

O mecanismo de nucleação de trincas nestas ligas, segundo Munroe e Baker [133], envolveria discordâncias $\langle 100 \rangle$, e a propagação destas trincas seria agravada pela presença do hidrogênio [132]. Entretanto, segundo os trabalhos de Kasul e Heldt [134], a difusão do hidrogênio seria muito lenta para auxiliar na propagação da trinca. Uma possível explicação, que complementaria estes dois trabalhos, é que a fragilidade ocorreria muito próxima da superfície do material e o hidrogênio não teria de difundir-se em longas distâncias. Finalizando, o entendimento deste processo de fragilização seria muito valioso para a melhoria da ductilidade dos aluminetos de ferro. A melhoria da ductilidade poderia ser alcançada tanto por intermédio de adições de elementos de liga como por processamento termomecânico adequado.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Elaboração das ligas

3.1.1 Ligas Fe-24 %at. Al

Ligas Fe-24Al-XCr (%at.), com X variando de zero a 6 %at. de cromo, foram preparadas por fusão em forno resistivo, marca Wild Barfield, sob atmosfera de argônio com pressão ligeiramente superior à ambiente, utilizando-se ferro, alumínio e cromo comercialmente puros, cadinho de zirconia e vazamento em lingoteiras de cobre. Os lingotes obtidos, de seção quadrada de (15×15) mm², aproximadamente 130 mm de comprimento e massa de 200 g, foram homogeneizados a 1000 °C por 24 horas e laminados a quente nesta mesma temperatura até uma espessura de aproximadamente 3,0 mm. O material laminado retornava ao forno, mantido a 1000 °C, antes de cada dois passes de laminação.

Após atingida a espessura de aproximadamente 3,0 mm, a temperatura do forno foi diminuída para 800 °C, e o processo de laminação continuado da mesma maneira que vinha sendo executado, até o material laminado atingir uma espessura de aproximadamente 0,8 mm. Amostras retiradas dos materiais laminados foram utilizadas para a execução da análise química das ligas. A análise química destas amostras foi feita por fluorescência de raios-x e os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.I. O teor de carbono obtido nas ligas foi da ordem de 0,014 por cento em peso.

As ligas foram tratadas termicamente em duas diferentes condições: (1) 800 °C / 1 hora ao ar, denominado tratamento TT1; e (2) 800 °C / 1 hora + 500 °C / 9 dias ao ar, denominado tratamento TT2. A liga Fe-24Al-2Cr (%at.) foi também tratada termicamente

por 1 hora em temperaturas pertencentes à faixa 750 – 900 °C, ao ar. O forno utilizado foi um tubular de laboratório, marca Instron, com três zonas de aquecimento. As amostras foram colocadas no forno, após a temperatura do forno estar estabilizada, acopladas a dois termopares posicionados de forma a manter o controle de temperatura numa região de aproximadamente 50 mm. O tempo de duração dos tratamentos foi contado a partir da estabilização da temperatura do corpo de prova. O resfriamento foi feito por meio de uma têmpera em água.

Tabela 3.I: Composição química (nominal e analisada) das ligas investigadas à base de Fe-24 %at. Al em porcentagem atômica (%at.).

LIGA (NOMINAL)	Al	Cr	Fe
Fe-24Al	23,6	---	Balanço
Fe-24Al-2Cr	23,5	2,1	Balanço
Fe-24Al-4Cr	23,8	4,3	Balanço
Fe-24Al-6Cr	23,5	6,2	Balanço

3.1.2 Ligas Fe-30 %at. Al

Ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-XCr (%at.), com X variando de zero a 4,5 %at. de cromo, foram preparadas por fusão em forno a indução ao ar a partir de matérias-primas de pureza comercial. A fusão foi iniciada colocando-se no forno o ferro extra-doce, o zircônio, o cromo e o Fe-B. Após a fusão destes metais, foi adicionado o alumínio, com uma atmosfera de argônio sendo mantida sobre a superfície do banho até o final da fusão. O refratário do forno utilizado era constituído de uma argamassa a base de alumina. O vazamento foi feito em uma lingoteira de ferro fundido, previamente aquecida com um maçarico, para minimizar o efeito de uma taxa de resfriamento alta na microestrutura de solidificação (grãos equiaxiais finos e grãos colunares).

Os lingotes então obtidos, com seção quadrada de (100x100) cm² e massa de aproximadamente 5 Kg, foram inicialmente homogeneizados a 1000 °C por 5 dias e subsequentemente forjados e laminados a 1000 °C até uma espessura de 1,5 mm

aproximadamente. O material laminado retornava ao forno para estabilização da temperatura a 1000 °C a cada dois passes de laminação. Amostras foram retiradas dos materiais laminados para a execução da análise química e para confecção de corpos de prova para os ensaios de tração. Na tabela 3.II são apresentados os resultados de análise da composição química das ligas fabricadas, obtidos por fluorescência de raios-x. O teor de carbono apresentado nestas ligas foi de 0,058 por cento em peso.

Amostras retiradas das chapas laminadas a quente foram submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas do intervalo 500 – 1000 °C por 1 hora e utilizadas para a análise metalográfica e medidas de microdureza. As ligas foram também tratadas termicamente nas condições: (1) 800 °C / 1 hora ao ar, tratamento TT1; e (2) 800 °C / 1 hora + 500 °C / 9 dias ao ar, tratamento TT2, de maneira similar ao executado nas ligas à base de Fe-24 %at. Al. O forno e o procedimento de execução dos tratamentos térmicos foram os mesmos utilizados para as ligas à base de Fe-24 %at. Al. Entretanto, todas as amostras e os corpos de prova das ligas à base de Fe-30 %at. Al tratados termicamente neste trabalho foram resfriados ao ar.

3.2 Ensaaios Mecânicos

3.2.1 Ligas Fe-24 %at. Al

Corpos de prova das ligas à base de Fe-24 %at. Al para os ensaios de tração, com seção reduzida de (6x0,8) mm² e comprimento útil de 31 mm, como mostrado na figura 3.1, foram usinados com disco de rebolo abrasivo, num equipamento marca Tensilkut Engineering, modelo Tensilgrind, a partir dos materiais laminados. Pelo menos dois corpos de prova de cada condição de tratamento mecanotérmico foram preparados para serem ensaiados em tração. Os ensaios de tração foram feitos ao ar e a temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron, modelo 1125, sob taxa nominal de deformação de $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, segundo a norma ASTM E-8 [135]. A partir das

curvas obtidas nos ensaios de tração foram determinados: o limite convencional de escoamento para 0,2% de deformação plástica (σ_E), o limite de resistência (σ_R) e o alongamento específico uniforme (ϵ_u). As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo XL-30.

Tabela 3.II: Composição química das ligas investigadas à base de Fe-30 %at. Al em porcentagem atômica (%at.).

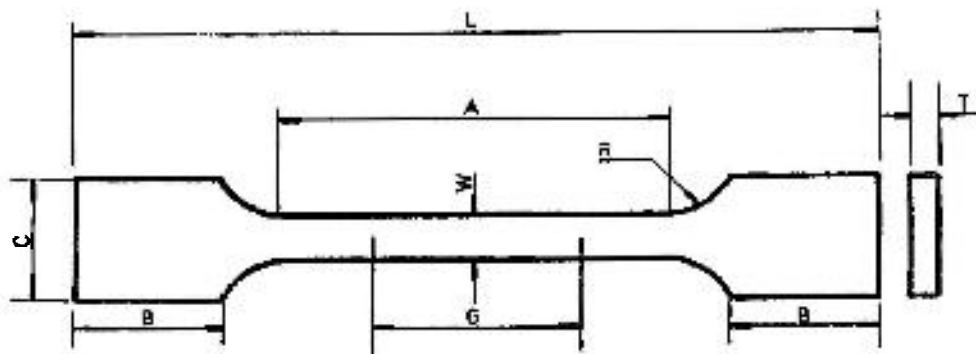
LIGA	Al	Cr	Zr	B (Nominal)	Fe	Mn	Cu
M-1	29,5	---	0,15	0,2	Balanço	0,32	0,13
M-2	30,5	1,6	0,14	0,2	Balanço	0,63	0,09
M-3	30,5	2,4	0,13	0,2	Balanço	0,66	0,11
M-4	30,5	4,5	0,13	0,2	Balanço	0,72	0,10

3.2.2 Ligas Fe-30 %at. Al

Medidas de microdureza de amostras das ligas à base de Fe-30 %at. Al foram executadas em um aparelho Otto-Wolpert com penetrador Vickers e aplicação de carga de 100 gf por 15 s, segundo a norma ASTM E-384 [136]. Corpos de prova destas ligas para os ensaios de tração, com seção reduzida de $(6 \times 0,8)$ mm² e comprimento útil de 31 mm, como mostrado na figura 3.1, foram confeccionados em equipamento de corte a laser, a partir dos materiais laminados. Pelo menos dois corpos de prova de cada condição de tratamento mecanotérmico foram preparados para serem ensaiados em tração. Os ensaios de tração a temperatura ambiente foram executados ao ar e em corpos de prova tratados termicamente nas condições: 800 °C / 1 h (TT1) e 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (TT2). O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron, modelo 1125, sob taxa nominal de deformação de $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, segundo a norma ASTM E-8 [135].

Os ensaios de tração em temperaturas acima da ambiente das ligas à base de Fe-30 %at. Al foram executados somente para os corpos de prova tratados termicamente a 800 °C / 1 h (TT1). Tais ensaios foram conduzidos numa máquina universal de ensaios mecânicos

marca Instron, modelo 1115, em temperaturas compreendidas entre a temperatura ambiente e 800 °C, empregando-se taxas nominais de deformação variando de $2,2 \times 10^{-5}$ a $8,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Durante os ensaios, utilizou-se atmosfera de argônio para evitar a oxidação dos componentes da máquina de ensaios. A partir das curvas obtidas nos ensaios de tração foram determinados: o limite convencional de escoamento para 0,2% de deformação plástica (σ_E), o limite de resistência (σ_R) e o alongamento específico uniforme (ϵ_u), da mesma maneira que a determinada para as ligas à base de Fe-24 %at. Al. As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram examinadas no mesmo microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL-30, que o utilizado nas observações das ligas à base de Fe-24 %at. Al. Além disto, utilizou-se também este microscópio para análise química das inclusões nestas ligas.



DIMENSÕES	[mm]
G- Comprimento entre marcas	25
W- Largura da seção reduzida	6
T- Espessura	1,5
R- Raio	15
L- Comprimento total	100
A- Comprimento da seção reduzida	31
B- Comprimento da cabeça	22
C- Largura da cabeça	19

Figura 3.1: Representação esquemática do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração com as respectivas dimensões.

3.3 Caracterização Microestrutural

A análise metalográfica óptica foi feita utilizando-se os procedimentos clássicos de lixamento e polimento. Devido às dificuldades na revelação da microestrutura pelo ataque químico, várias soluções químicas foram tentadas. Algum êxito foi obtido com as duas soluções a seguir: (1) 40 ml de HNO_3 , 60 ml de CH_3COOH e 20 ml HCl ; e (2) HCl concentrado. As análises microestruturais ópticas foram executadas com o auxílio de um microscópio óptico, marca Olympus, modelo AHMT-3, acoplado a um analisador de imagens marca Leica, modelo Quantimet 600. O tamanho médio de grão foi determinado pelo método dos interceptos circulares, segundo a norma ASTM E-112 [137].

A análise das fases presentes, por difratometria de raios-x, foi feita utilizando-se de um difratômetro de raios-x, marca Rigaku, modelo Dmax. A análise das fases presentes no material nas várias condições de tratamento termomecânico foi feita a partir de difratogramas de raios-x, obtidos com a radiação $K\alpha$ do cobre. No caso específico das fases ordenadas, o procedimento utilizado para a determinação do parâmetro de ordem a longo alcance, S , está descrito mais detalhadamente no Capítulo 3.3.1.

A avaliação da textura cristalográfica das amostras da liga Fe-24Al-2Cr (%at.) foi efetuada por meio da análise das Funções Distribuição de Orientações (FDOs), a partir da qual obtém-se, quantitativamente, a fração volumétrica de células unitárias com a mesma orientação cristalográfica em função dos ângulos de Euler (φ_1 , ϕ , φ_2). Os detalhes do procedimento de análise da textura por difração de raios-x são apresentados no Capítulo 3.3.2.

As amostras para a observação por microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas por meio de lixamento de discos de 3 mm de diâmetro, obtidos em corte por eletroerosão, e posterior eletroafinamento em um eletrólito constituído de 10 % de ácido perclórico e 90 % de metanol (% em volume), num equipamento modelo Tenupol, marca Struers. As amostras foram então observadas num microscópio eletrônico de transmissão marca JEOL, modelo 200C, operando sob tensão de 200 kV. A microscopia eletrônica de

transmissão foi empregada para a análise da estrutura de deformação e de fases presentes no material nas várias condições de tratamento termomecânico investigadas. A observação dos domínios ordenados por microscopia eletrônica de transmissão é possível devido à formação do contraste dos domínios antifase. Os detalhes sobre esta técnica de observação dos contornos antifase (princípios da teoria de contraste) em ligas Fe₃Al por microscopia eletrônica de transmissão são apresentados no Capítulo 3.3.3.

3.3.1 Análise das Fases (Ordenação) das Ligas Fe₃Al por Difratomia de Raios-x

A análise das fases ordenadas por difratometria de raios-x consiste na diferenciação e quantificação das estruturas do tipo B2 e D0₃ nas ligas Fe₃Al estudadas. Como já visto anteriormente, a estrutura desordenada α , cúbica de corpo centrado (c.c.c.), ordena-se com estrutura do tipo B2, cúbica simples, ou com estrutura D0₃, cúbica de faces centradas. Na tabela 3.III são apresentadas as raias permitidas em cada uma das estruturas com seu respectivo valor de d_{hkl} . Um difratograma de raios-x, típico destas ligas, obtido neste trabalho é apresentado na figura 3.2. O difratograma foi feito utilizando-se a radiação K α do cobre, monocromador e velocidade de varredura de 0,5 °/min. Nota-se a presença das raias características da estrutura ordenada D0₃.

A fim de especificar o grau de ordem de um determinado arranjo de átomos num reticulado cristalino, em qualquer estado mencionado acima, são utilizados parâmetros de ordem. Estes parâmetros, de uma maneira convencional, são denominados como parâmetros de ordem a longa distância, S, e parâmetro de ordem a curta distância, σ . O parâmetro de ordem a curta distância está relacionado com a configuração dos átomos vizinhos mais próximos. A ordem a curta distância mede a extensão da ordem local, ou seja, o modo como cada átomo é cercado por seus vizinhos mais próximos. Diferentemente do parâmetro de ordem a curta distância, o parâmetro de ordem a longa distância mede a extensão da ordem do material como um todo, ou seja, a ordem média. O parâmetro de ordem a longa distância, S, é definido em função da fração de sítios ocupados corretamente pelos átomos constituintes da liga, como mostrado a seguir:

$$S = \frac{r_A - F_A}{1 - F_A} = \frac{r_B - F_B}{1 - F_B}, \text{ onde:}$$

r_A : fração de sítios ocupados corretamente por átomos A;

F_A : fração de átomos A;

r_B : fração de sítios ocupados corretamente por átomos B;

F_B : fração de átomos B.

O parâmetro de ordem a longa distância varia da unidade para a liga perfeitamente ordenada a zero para o estado desordenado.

Tabela 3.III: Raias permitidas em cada uma das estruturas presentes no Fe_3Al com seus respectivos valores de distância interplanar (d_{hkl}).

hkl	d_{hkl} (D0_3)	d_{hkl} (B2)	d_{hkl} (α)
111	3,34		
200	2,89	2,89	
220	2,04	2,04	2,03
311	1,74		
222	1,67	1,67	
400	1,45	1,45	1,43
331	1,33		
420	1,30	1,30	
422	1,18	1,18	1,17
440	1,03	1,03	1,01
620	0,92	0,92	0,91
444	0,83	0,83	0,83

O parâmetro de ordem a longa distância é determinado pela comparação das intensidades dos picos de superreticulado / fundamental obtido experimentalmente (ordem D0_3 utilizando a relação dos picos 111/444 e ordem B2 utilizando a relação dos picos 200/400) com a intensidade relativa calculada para o material completamente ordenado:

$$S_{\text{D0}_3} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{calc.}}}}$$

$$S_{\text{B2}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{calc.}}}}$$

A escolha de picos relativos a planos cristalográficos paralelos foi feita para evitar possíveis efeitos de textura.

As intensidades dos picos de difração são dadas pela expressão:

$$I = |F|^2 \cdot p \cdot (LP) \cdot \exp(-2M) \cdot I_0 \quad \text{onde:}$$

I: intensidade do feixe difratado;

I_0 : intensidade do feixe incidente;

F: fator de estrutura;

p: fator de multiplicidade;

LP: fator de Lorentz-Polarização;

$\exp(-2M)$: fator de temperatura.

O fator de estrutura (F) para um determinado plano (hkl) é dado pela relação:

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n(hkl) \cdot \exp[2\pi i \cdot (h \cdot u_n + k \cdot v_n + l \cdot w_n)] =$$

$$= \sum_1^n f_n(hkl) \cdot [\cos \pi \cdot (h \cdot u_n + k \cdot v_n + l \cdot w_n) + i \sin 2\pi \cdot (h \cdot u_n + k \cdot v_n + l \cdot w_n)], \text{ onde:}$$

$f_n(hkl)$: fator de espalhamento atômico do átomo n no plano (hkl);

(u_n, v_n, w_n) : coordenadas do átomo n na célula unitária.

Para a estrutura ordenada $D0_3$, a intensidade relativa calculada dos picos será:

$$\left(\frac{I_{111}}{I_{444}} \right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{111}|^2 \cdot p_{111} \cdot LP(\theta_{111}) \exp(-2M) \cdot I_0}{|F_{444}|^2 \cdot p_{444} \cdot LP(\theta_{444}) \exp(-2M) \cdot I_0} \Rightarrow \left(\frac{I_{111}}{I_{444}} \right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{111}|^2 \cdot LP(\theta_{111})}{|F_{444}|^2 \cdot LP(\theta_{444})}$$

O fator de estrutura é determinado em função das coordenadas dos três átomos de ferro e um de alumínio na estrutura $D0_3$, que são: $(0,0,1/2)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,1/4)$ e $(0,0,0)$, respectivamente, portanto:

$$|F_{111}|^2 = 16 \cdot [f_{\text{Fe}}(111) - f_{\text{Al}}(111)]^2 \quad |F_{444}|^2 = [12 \cdot f_{\text{Fe}}(444) + 4 \cdot f_{\text{Al}}(444)]^2$$

O fator de espalhamento atômico [$f_n(hkl)$] é encontrado em tabelas em função de $\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{\text{Cobre}} = 1,542 \text{ \AA}$) e θ_{hkl} o

ângulo de difração para o plano (hkl). Para a liga estequiométrica Fe_3Al , $\theta_{111} = 13,27^\circ$ e $\theta_{444} = 66,7^\circ$. Portanto, após inseridos os valores na tabela, temos:

$$f_{\text{Fe}}(111) = 21,885$$

$$f_{\text{Al}}(111) = 10,20$$

$$f_{\text{Fe}}(444) = 9,71$$

$$f_{\text{Al}}(444) = 4,71$$

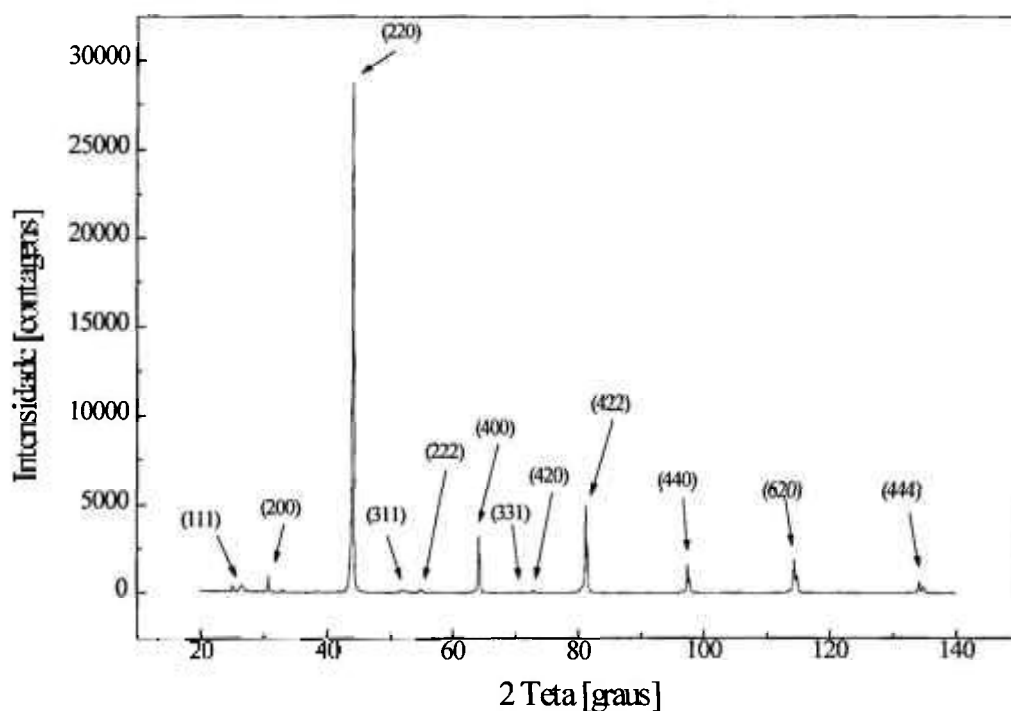


Figura 3.2: Difratograma típico das ligas Fe_3Al , apresentando as raia características da estrutura ordenada $D0_3$ (radiação $\text{CuK}\alpha$).

Uma pequena anomalia nos fatores de espalhamento do ferro e do alumínio deve ser considerada para efeitos de cálculo. O efeito de espalhamento anômalo ocorre quando o comprimento de onda da radiação do tubo de raios-x, λ , é próximo da barreira de absorção, λ_K , de um dos elementos constituintes da liga analisada. A anomalia nos fatores de espalhamento atômico é levada em consideração por meio de uma correção Δf nos fatores

de espalhamento. A variação da correção Δf com a razão λ/λ_K é mostrada na figura 3.3.

Como $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1,542 \text{ \AA}$, $\lambda_K(\text{Fe})=1,743 \text{ \AA}$ e $\lambda_K(\text{Al})= 7,951 \text{ \AA}$; logo:

$$\frac{\lambda(\text{CuK}\alpha)}{\lambda_K(\text{Fe})} = \frac{1,542}{1,743} = 0,885 \text{ e } \frac{\lambda(\text{CuK}\alpha)}{\lambda_K(\text{Al})} = \frac{1,542}{7,951} = 0,194$$

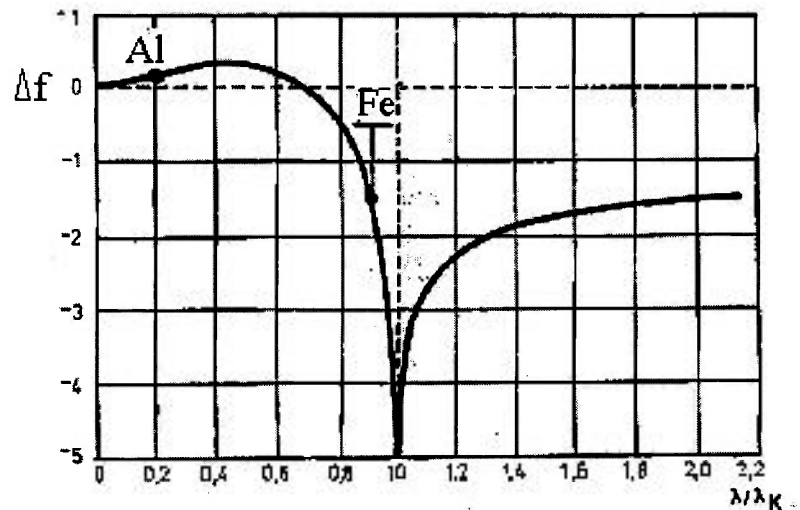


Figura 3.3: Variação da correção do fator de espalhamento Δf com λ/λ_K . Os dois pontos na curva mostram as correções para o espalhamento da radiação $\text{CuK}\alpha$ dos átomos de ferro e de alumínio.

Levando estes valores para a figura 3.3, obtém-se os fatores de espalhamento atômico corrigidos:

$$f_{\text{Fe}}^*(111) = f_{\text{Fe}}(111) + \Delta f_{\text{Fe}} = 21,885 - 1,5 = 20,385$$

$$f_{\text{Al}}^*(111) = f_{\text{Al}}(111) + \Delta f_{\text{Al}} = 10,20 + 0,2 = 10,40$$

$$f_{\text{Fe}}^*(444) = f_{\text{Fe}}(444) + \Delta f_{\text{Fe}} = 9,71 - 1,5 = 8,21$$

$$f_{\text{Al}}^*(444) = f_{\text{Al}}(444) + \Delta f_{\text{Al}} = 4,71 + 0,2 = 4,91$$

Chegando-se assim, aos valores dos fatores de estrutura $|F_{111}|$ e $|F_{444}|$:

$$|F_{111}|^2 = 16.[f_{\text{Fe}}^*(111) - f_{\text{Al}}^*(111)]^2 = 16.(20,385 - 10,40)^2 = 1595,2$$

$$|F_{444}|^2 = [12.f_{\text{Fe}}^*(444) + 4.f_{\text{Al}}^*(444)]^2 = (12.8,21 + 4.4,91)^2 = 13961,8$$

O fator Lorentz-Polarização é determinado pela seguinte expressão:

$$LP(\theta_{hkl}) = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{hkl})}{\sin^2 \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

Então,

$$LP(\theta_{111}) = \frac{(1 + \cos^2 26,54^\circ)}{\sin^2 13,27^\circ \cdot \cos 13,27^\circ} = 35,10$$

$$LP(\theta_{444}) = \frac{(1 + \cos^2 133,4^\circ)}{\sin^2 66,7^\circ \cdot \cos 66,7^\circ} = 4,41$$

Portanto:

$$\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{111}|^2 \cdot LP(\theta_{111})}{|F_{444}|^2 \cdot LP(\theta_{444})} = \frac{1595,235,1}{13961,84,41} = \frac{55991,5}{61571,5} = 0,91 \text{ e}$$

$$S_{\text{corr.}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{calc.}}}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{exp.}}}{0,91}} = 1,05 \cdot \sqrt{\left(\frac{I_{111}}{I_{444}}\right)_{\text{exp.}}}$$

Para a estrutura ordenada B2, a intensidade relativa calculada dos picos será:

$$\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{200}|^2 \cdot p_{200} \cdot LP(\theta_{200}) \exp(-2M) \cdot I_0}{|F_{400}|^2 \cdot p_{400} \cdot LP(\theta_{400}) \exp(-2M) \cdot I_0} \Rightarrow \left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{200}|^2 \cdot LP(\theta_{200})}{|F_{400}|^2 \cdot LP(\theta_{400})}$$

O fator de estrutura é determinado em função das coordenadas dos átomos de ferro e de alumínio na estrutura B2, que são (0,0,0) e (1/2,1/2,1/2), portanto:

$$|F_{200}|^2 = [f_{\text{Fe}}^*(200) - f_{\text{Al}}^*(200)]^2$$

$$|F_{400}|^2 = [f_{\text{Fe}}^*(400) + f_{\text{Al}}^*(400)]^2$$

Os fatores de espalhamento atômico em função de $\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda}$, para os ângulos $\theta_{200} = 15,37^\circ$ e $\theta_{400} = 32,02^\circ$, após inseridos os valores na tabela e considerando-se as correções devido ao espalhamento anômalo, serão:

$$f_{Fe}^*(200) = f_{Fe}(200) + \Delta f_{Fe} = 21,06 - 1,5 = 19,56$$

$$f_{Al}^*(200) = f_{Al}(200) + \Delta f_{Al} = 9,72 + 0,2 = 9,92$$

$$f_{Fe}^*(400) = f_{Fe}(400) + \Delta f_{Fe} = 15,19 - 1,5 = 13,69$$

$$f_{Al}^*(400) = f_{Al}(400) + \Delta f_{Al} = 7,28 + 0,2 = 7,48$$

Chegando-se assim, aos valores dos fatores de estrutura $|F_{200}|$ e $|F_{400}|$:

$$|F_{200}|^2 = [f_{Fe}^*(200) - f_{Al}^*(200)]^2 = (19,56 - 9,92)^2 = 92,9$$

$$|F_{400}|^2 = [f_{Fe}^*(400) + f_{Al}^*(400)]^2 = (13,69 + 7,48)^2 = 448,2$$

Os fatores Lorentz-Polarização são:

$$LP(\theta_{200}) = \frac{(1 + \cos^2 30,75^\circ)}{\sin^2 15,37^\circ \cdot \cos 15,37^\circ} = 25,67$$

$$LP(\theta_{400}) = \frac{(1 + \cos^2 64,04^\circ)}{\sin^2 32,02^\circ \cdot \cos 32,02^\circ} = 5,00$$

Portanto,

$$\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{calc.}} = \frac{|F_{200}|^2 \cdot LP(\theta_{200})}{|F_{400}|^2 \cdot LP(\theta_{400})} = \frac{92,9 \cdot 25,67}{448,2 \cdot 5,00} = \frac{2384,7}{2241} = 1,06$$

$$S_{B2} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{calc.}}}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{exp.}}}{1,06}} = 0,97 \cdot \sqrt{\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{\text{exp.}}}$$

3.3.2 Análise da Textura Cristalográfica da Liga Fe-24Al-2Cr (%at.) por Difractometria de Raios-X

Na descrição da orientação dos cristais em chapa laminada de um material policristalino, inicialmente define-se um sistema de coordenadas ortogonais (X,Y,Z), que represente a amostra a ser investigada. Para cada cristal é escolhido um outro sistema de

coordenadas ortogonais (X',Y',Z'), coincidentes com os eixos da rede cristalina. As orientações dos grãos no policristal são descritas especificando-se as rotações g , que os eixos cristalinos devem sofrer, para que sejam coincidentes com o sistema da amostra. Portanto, uma determinada função, $f(g)$, descreve a quantidade de células unitárias que devem sofrer uma rotação g para que o sistema de coordenadas (X',Y',Z') coincida com o sistema (X,Y,Z). A rotação g é melhor descrita em função dos ângulos de Euler ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$), representados na figura 3.4. A função $f(g)$ denominada de Função Distribuição de Orientações (FDO) representa a fração volumétrica de grãos que possuem orientação g .

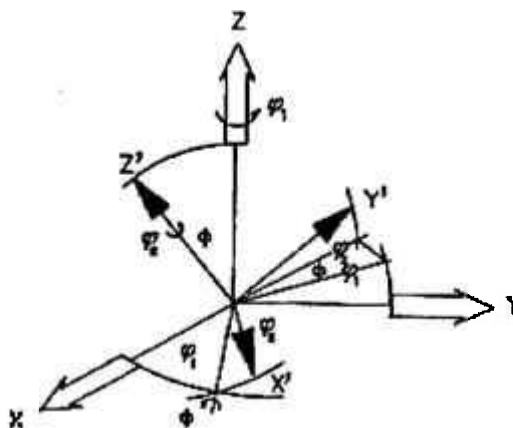


Figura 3.4: Definição dos ângulos de Euler.

As FDOs são determinadas a partir de um tratamento matemático dos dados obtidos por figuras de polo. As figuras de polo são representadas por projeções estereográficas da distribuição espacial das normais a certas famílias de planos $\{hkl\}$, onde cada valor desta projeção representa a densidade de planos $\{hkl\}$, tomando como unidade de medida a densidade de planos de uma amostra com grãos orientados ao acaso. A projeção é baseada no sistema de coordenadas referente à amostra, (X,Y,Z), conforme definição anterior.

A partir da FDO é possível calcular o índice J de textura, definido por $J=2\int f(g)dg$. Para J igual a 1, a amostra não apresenta textura e para J tendendo a infinito, a amostra aproxima-se de um monocristal. Na obtenção das FDOs foram processadas quatro figuras

de polo incompletas dos planos (110), (200), (211) e (310). As figuras de polo foram obtidas utilizando-se a radiação $K\alpha$ do cobalto e um goniômetro automático de textura, a passos constantes ($\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$) de 5° e ângulo máximo (α_{\max}) de 70° .

Nestas análises foram feitas as curvas de ruído (“background”) e a desfocalização do feixe para correção destes efeitos. A curva de desfocalização do feixe foi levantada utilizando-se uma amostra de silício policristalino padrão e escolhendo-se picos de difração que mais se aproximavam do ângulo no qual foi medida a figura de polo. Os dados de ruído foram obtidos colocando-se o detetor na posição $2\theta + \Delta\theta$ com $\Delta\theta$ variando de 2 a 3° . Não foi utilizado um padrão físico para normalização das intensidades relativas. No lugar disto, foi utilizado um programa, segundo Arce e outros [138], que calcula os valores das intensidade de amostras ao acaso, baseado nos dados obtidos na amostra texturada.

Uma outra análise da FDO pode ser feita através da avaliação de sua intensidade em tubo (linha) de distribuição de orientações. Geralmente, são utilizadas linhas onde avalia-se a variação da intensidade da FDO em uma orientação cristalograficamente orientada. As componentes de textura, investigadas neste estudo, estão ao longo de linhas de orientação, conhecidas como fibras. Abaixo estão discriminadas as fibras analisadas neste trabalho:

- Fibra RD (“rolling direction”): paralela à direção de laminação, o valor de $f(g)$ é obtido ao longo de ϕ para $\varphi_1 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$.
- Fibra TD (“transverse direction”): transversal à direção de laminação, o valor de $f(g)$ é obtido ao longo de ϕ para $\varphi_1 = 90^\circ$ e $\varphi_2 = 45^\circ$.
- Fibra ND (“normal direction”): normal à direção de laminação, o valor de $f(g)$ é obtido ao longo de φ_1 para $\phi = 55$ e $\varphi_2 = 45^\circ$.

3.3.3 Observações dos Contornos Antifase em Ligas Fe₃Al por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um contorno antifase é visível por microscopia eletrônica de transmissão devido às ondas eletrônicas espalhadas pelos átomos pertencentes a uma subrede em particular em

um lado do contorno não estarem em fase com as ondas espalhadas pela mesma subrede do outro lado do contorno [139]. Na figura 3.5 é mostrado, esquematicamente, um contorno antifase. A diferença de fase entre os dois lados do contorno antifase é devido ao vetor deslocamento \vec{r} e é expressa por:

$$\phi = 2\pi(AB - CD)/\lambda = 2\pi(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r}) = 2\pi\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}$$

O vetor interferência $\Delta\vec{k}$ é igual à diferença entre o vetor da onda incidente (\vec{k}_0) e o vetor da onda espalhada (\vec{k}). Os módulos de \vec{k}_0 e \vec{k} são ambos iguais a λ^{-1} . A diferença de fase quando o cristal é orientado pelo ângulo de Bragg ($\Delta\vec{k} = \vec{g}$) será $\phi = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}$. Se \vec{r} e \vec{g} são expandidos em termos de seus componentes nas redes direta e recíproca, a diferença de fase pode ser avaliada pelos índices u, v e w de \vec{r} e h, k e l de \vec{g} , isto é: $\phi = 2\pi(h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)(u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3) = 2\pi(hu + kv + lw)$. No caso da liga desordenada, \vec{r} é um vetor da rede e a diferença de fase será sempre um número múltiplo de 2π para reflexões fundamentais; não ocorrerá interferência destrutiva e os contornos antifase não serão visíveis. Contudo, o contraste de fase é somente esperado se as reflexões de superreticulado estiverem atuando, ou seja, a diferença de fase será um múltiplo inteiro ímpar de π .

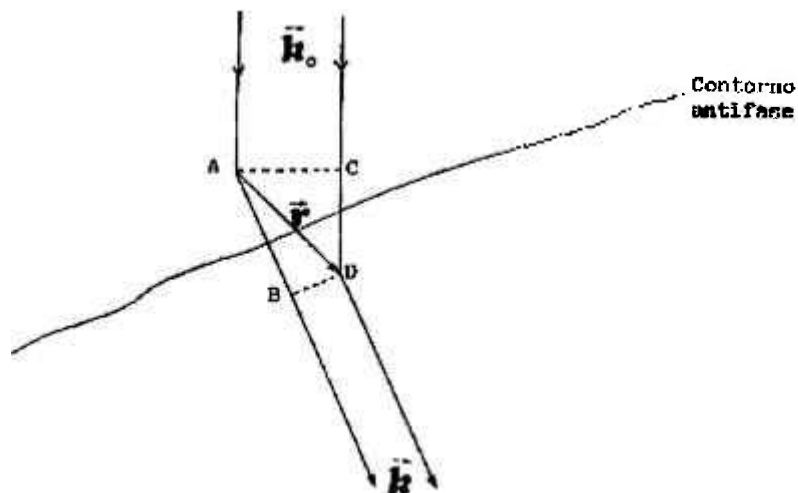


Figura 3.5: Diferença de fase devido ao vetor deslocamento \vec{r} ($\phi = 2\pi\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}$).

A magnitude do contraste das reflexões de superreticulado é dependente dos fatores de estrutura das estruturas ordenadas. O fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n \cdot [2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)], \text{ onde:}$$

f_n : fator de espalhamento atômico do átomo n ;

(u_n, v_n, w_n) : coordenadas do átomo n ;

(h, k, l) : índices de Miller do plano atômico.

Os fatores de estrutura das estruturas ordenadas B2 e D0₃ nas ligas Fe₃Al são mostradas na tabela 3.IV. Nesta tabela são também indicados os planos $\{h, k, l\}$ cujas reflexões comparecem normalmente na estrutura desordenada (reflexões fundamentais) e as que comparecem somente se a liga estiver ordenada (reflexões de superreticulado) [140].

Tabela 3.IV: Fatores de estrutura das estruturas cristalinas ordenadas B2 e D0₃ contendo átomos de ferro e de alumínio.

TIPO DE SUPERRETICULADO	REFLEXÕES DE SUPERRETICULADO	REFLEXÕES FUNDAMENTAIS
B2	$F=(f_{Fe}-f_{Al}), h+k+l$ ímpar	$F=(f_{Fe}+f_{Al}), h+k+l$ par
D0 ₃	$F=4(f_{Fe}-f_{Al}), h, k, l$ ímpares ou $F=4(f_{Fe}-f_{Al}), h, k, l$ pares e $(h+k+l)/2$ ímpar	$F=4(3f_{Fe}+f_{Al}), h, k, l$ pares e $(h+k+l)/2$ par

Como visto anteriormente, os contornos antifase são visíveis quando a diferença de fase ($\phi = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}$) é um múltiplo inteiro ímpar de π . A estrutura ordenada B2, por ter estrutura cristalina cúbica simples, todas as raias são permitidas no padrão de difração eletrônica. Assim sendo, as raias cuja soma dos índices de Miller for um número par, são decorrentes das reflexões fundamentais. Enquanto que as reflexões de superreticulado que permitem a visualização dos contornos antifase são aquelas cuja soma dos índices de Miller é um número ímpar [49].

O vetor deslocamento \vec{r} para a estrutura B2 (FeAl) é o $a_0/2\langle 111 \rangle$ (onde a_0 é parâmetro de rede da estrutura B2), como pode ser observado na figura 3.6, sendo os

contornos visíveis para todas as reflexões de superreticulado. Contudo, as reflexões do tipo (100) são preferidas para observações em campo escuro devido à sua intensidade mais alta. Na figura 3.7 é apresentado um padrão de difração eletrônica típico da estrutura B2, para $B = [011]$, com sua respectiva indexação. Na figura 3.8 é mostrada a imagem em campo escuro a partir da reflexão de superreticulado (100), evidenciando o contraste dos contornos dos domínios ordenados do tipo B2.

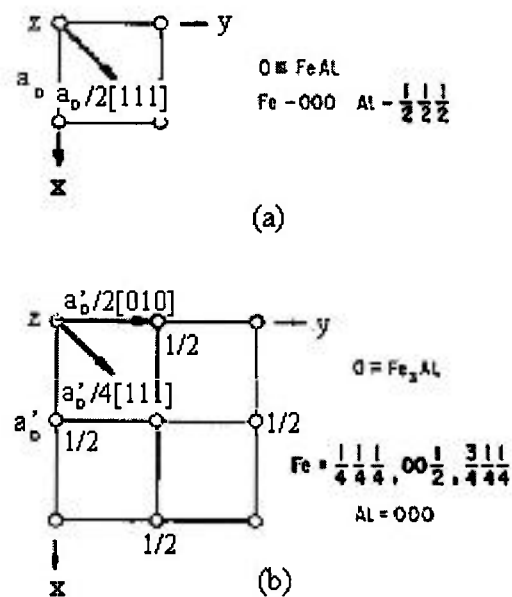


Figura 3.6: Localização dos átomos de ferro e alumínio nas estruturas do tipo (a) B2 (FeAl) e (b) D0₃ (Fe₃Al); com seus respectivos vetores deslocamento.

Nas ligas ordenadas D0₃ (Fe₃Al), por ter uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas, as raia permitidas são aquelas cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares. Nestas ligas ordenadas do tipo D0₃ (Fe₃Al), tem-se dois vetores deslocamento possíveis, que são do tipo $a'_0/4\langle 111 \rangle$ ou $a'_0/2\langle 010 \rangle$ (onde a'_0 é o parâmetro de rede da estrutura D0₃: $a'_0 = 2a_0$). Para o vetor deslocamento $a'_0/4\langle 111 \rangle$, os contornos antifase são visíveis quando os índices de Miller forem todos pares e a soma $(h+k+l)/2$ for ímpar, ou

quando todos os índices forem ímpares. Os contornos antifase do tipo $a_0/2\langle 010 \rangle$ só serão visíveis quando os índices de Miller forem todos ímpares [35].

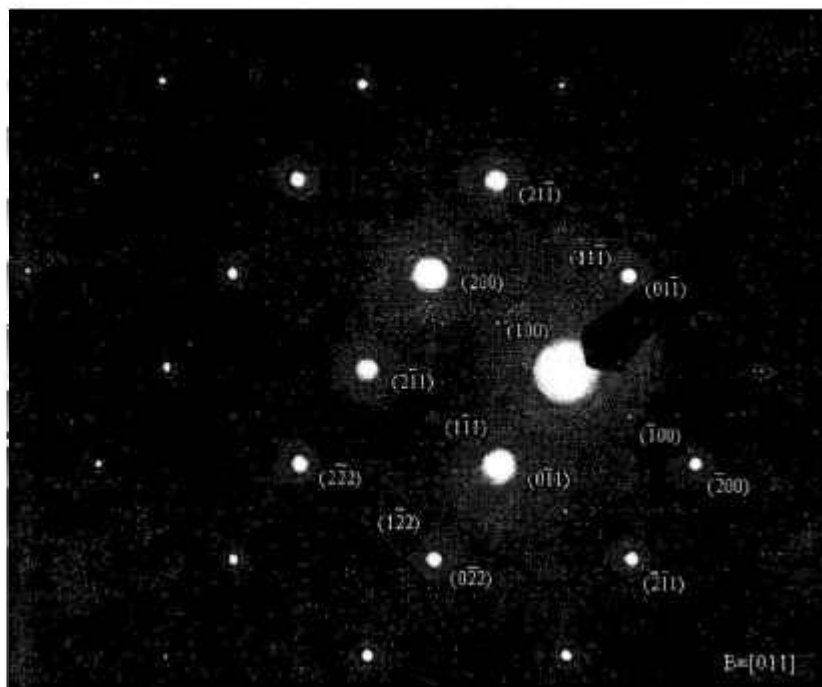


Figura 3.7: Padrão de difração eletrônica, $B = [011]$, da liga Fe-24Al-4Cr (%at.) laminada a quente (1000-800 °C) e tratada termicamente a 800 °C / 1 h.

Na figura 3.9 é apresentado um padrão de difração eletrônica típico da estrutura $D0_3$, para $B = [011]$, com sua respectiva indexação. Na figura 3.10 é mostrada a imagem em campo escuro a partir da reflexão de superreticulado (111), evidenciando o contraste dos contornos dos domínios ordenados do tipo $a_0/2\langle 010 \rangle$ de estrutura $D0_3$. A figura 3.11 mostra uma imagem em campo escuro a partir da reflexão de superreticulado (222), evidenciando o contraste dos contornos dos domínios ordenados do tipo $a_0/4\langle 111 \rangle$ também de estrutura $D0_3$. Em segundo plano é possível observar também os contornos dos domínios ordenados do tipo $a_0/2\langle 010 \rangle$, menores do que os do tipo $a_0/4\langle 111 \rangle$. A viabilidade de observação simultânea dos dois tipos de contornos é devida à escolha da raia (222), paralela ao plano (111).



Figura 3.10: Microestrutura típica da liga Fe-30Al-0,15Zr-0,2B (%at.) laminada a quente (1000 °C) e tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observadas em campo escuro a partir da reflexão (111) de estrutura ordenada $D0_3$.

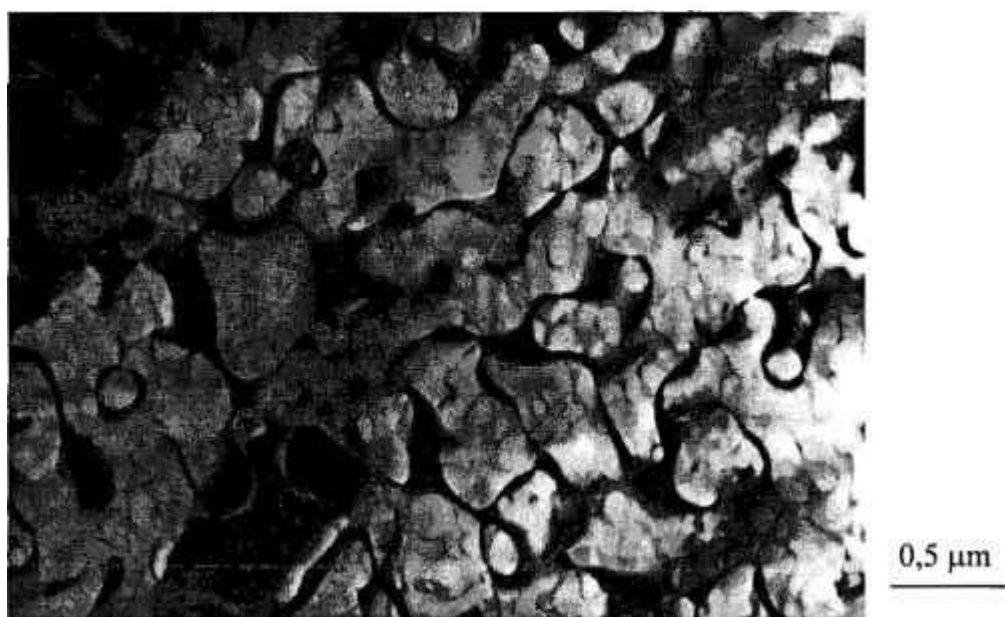


Figura 3.11: Microestrutura típica da liga Fe-30Al-0,15Zr-0,2B (%at.) laminada a quente (1000 °C) e tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observadas em campo escuro a partir da reflexão (222) de estrutura ordenada $D0_3$.

4 RESULTADOS

4.1 Ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.)

4.1.1 Ensaios Mecânicos

Na tabela 4.I são apresentados os resultados obtidos em ensaios de tração realizados a temperatura ambiente para as ligas Fe-24Al, Fe-24Al-2Cr, Fe-24Al-4Cr e Fe-24Al-6Cr (%at.) laminadas a quente e tratadas termicamente nas condições TT1 (800 °C / 1 h) e TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d). De modo a melhor ilustrar o que ocorre, os dados de limite de escoamento em função do teor de cromo na liga, são mostrados no gráfico da figura 4.1. Da análise destes resultados, verifica-se que os maiores valores de limite de escoamento (σ_E) e de limite de resistência (σ_R) ocorreram no material na condição como laminado, para as quatro composições estudadas. Após o tratamento TT1 há um decréscimo nos limites de escoamento e de resistência, mais pronunciado quanto maior for o teor de cromo presente na liga. Os materiais na condição TT2 apresentam valores de limite de escoamento e de resistência um pouco superiores aos obtidos na condição TT1. Quanto aos valores de alongamento obtidos, nota-se que, em geral, os tratamentos térmicos TT1 e TT2 acarretam uma melhoria nesta propriedade, sendo que os melhores resultados de ductilidade são verificados na condição TT1, em especial para a composição Fe-24Al-2Cr (%at.).

As variações do alongamento e do limite de escoamento como uma função da temperatura entre 750 e 900 °C para 1 hora de tratamento térmico são apresentados nas figuras 4.2 e 4.3 para a composição Fe-24Al-2Cr (%at.). Verifica-se que o máximo valor de alongamento foi obtido em temperaturas de tratamento térmico próximas a 800 °C. Os valores de limite de escoamento são reduzidos de 840 MPa na condição como laminada,

para valores entre 658 e 616 MPa quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada de 750 para 900 °C.

Tabela 4.I: Efeito dos tratamentos mecanotérmicos no alongamento (ϵ_u [%]), no limite de escoamento (σ_E [MPa]) e no limite de resistência (σ_R [MPa]) de ligas Fe-24Al e Fe-24Al-(2-6)Cr (%at.) ensaiadas a temperatura ambiente e ao ar.

CONDIÇÃO	Fe-24Al			Fe-24Al-2Cr			Fe-24Al-4Cr			Fe-24Al-6Cr		
	ϵ_u	σ_E	σ_R	ϵ_u	σ_E	σ_R	ϵ_u	σ_E	σ_R	ϵ_u	σ_E	σ_R
LQ	2,4	832	880	2,4	840	900	1,6	853	894	1,1	945	970
TT1	6,2	646	730	7,8	641	737	3,3	525	659	5,2	550	670
TT2	3,8	692	772	4,6	736	818	2,2	604	728	0,8	608	608

LQ- Laminado a quente (1000-800 °C)

TT1- LQ + 800 °C / 1 h

TT2- LQ + 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d

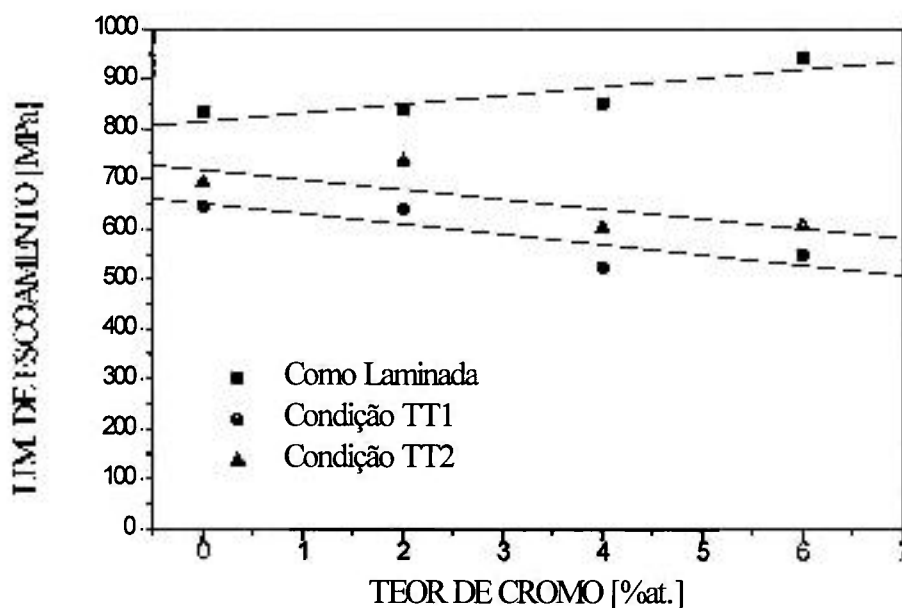


Figura 4.1: Limite de escoamento das ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.) em função do teor de cromo nas três condições investigadas: como laminada; condição TT1 (800 °C / 1 h) e condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d).

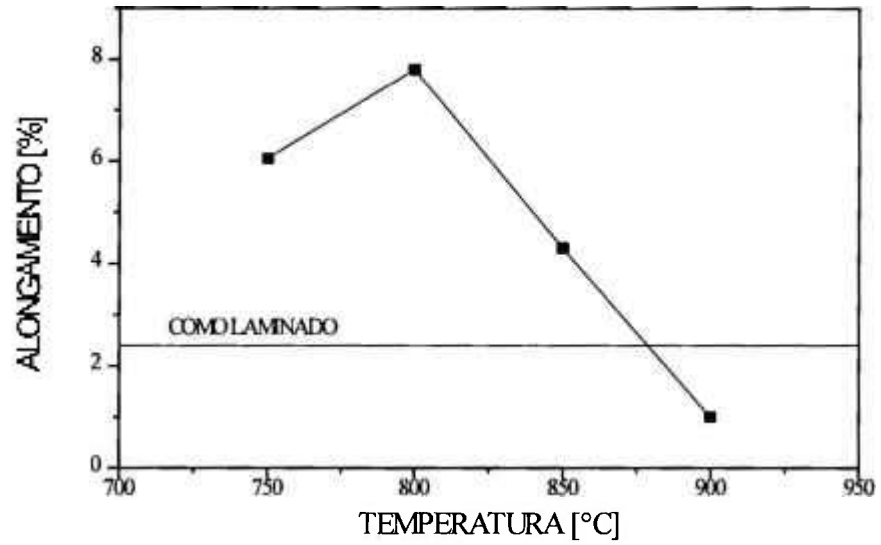


Figura 4.2: Alongamento medido a temperatura ambiente versus temperatura de tratamento térmico para uma hora de tratamento térmico da liga Fe-24Al-2Cr(%at.).

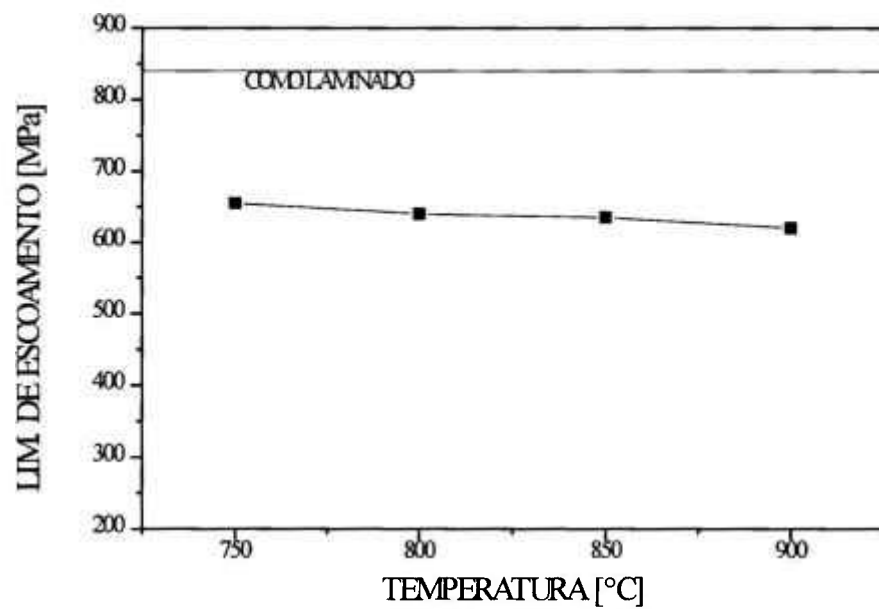


Figura 4.3: Limite de escoamento medido a temperatura ambiente versus temperatura de tratamento térmico para uma hora de tratamento térmico da liga Fe-24Al-2Cr(%at.).

A superfície de fratura típica, observada por microscopia eletrônica de varredura, dos corpos de prova das ligas Fe-24Al, laminados a quente e tratados termicamente, ensaiados em tração a temperatura ambiente, é apresentada na figura 4.4. O modo de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração a temperatura ambiente em todas as condições, laminados a quente e tratados termicamente (TT1 e TT2), é predominantemente transgranular por clivagem. Este comportamento é similar para todas as composições investigadas.



Figura 4.4: Superfície de fratura típica dos corpos de prova da liga Fe-24Al-2Cr (%at.) tratada termicamente na condição TT1 e ensaiados em tração a temperatura ambiente.

4.1.2 Caracterização Microestrutural

Independentemente do tratamento térmico empregado nesta etapa do trabalho, TT1 ou TT2, não foi observada nenhuma mudança na microestrutura a partir do material laminado, a nível de microscopia óptica. Nota-se, isto sim, uma pequena diferença entre os tamanhos médios de grão para as quatro ligas investigadas. O tamanho médio de grão determinado nas amostras das ligas Fe-24Al, Fe-24Al-2Cr, Fe-24Al-4Cr e Fe-24Al-6Cr

(%at.) na condição laminada a quente foi de 34, 26, 83 e 43 μm , respectivamente. Este aspecto é ilustrado nas micrografias ópticas das ligas Fe-24Al-2Cr e Fe-24Al-4Cr (%at.) na condição laminada a quente, apresentadas nas figuras 4.5 e 4.6. Um outro aspecto importante que pode ser observado nestas micrografias ópticas, é que o material já aparenta estar completamente recristalizado no estado laminado. A análise por difratometria de raios-x mostrou que os materiais, na condição como laminado a quente, estão totalmente desordenados. O tratamento térmico TT1 apresentou, basicamente, uma estrutura mista $\alpha + \text{B2}$, enquanto que o tratamento térmico TT2 induziu no material uma estrutura mista $\alpha + \text{D0}_3$. Este comportamento foi observado nas quatro ligas investigadas.

A análise da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os materiais na condição laminada a quente têm a microestrutura caracterizada, basicamente, pela presença de regiões ainda encruadas, contendo elevada densidade de discordâncias, como mostrado na micrografia da figura 4.7. Todas as ligas investigadas apresentaram uma microestrutura similar na condição laminada a quente. Portanto, esta microestrutura observada por microscopia eletrônica de transmissão no material laminado a quente mostrou que algum encruamento permanece nestas ligas, não observado a nível de microscopia óptica. O padrão de difração eletrônica nesta condição mostrou, além das reflexões da estrutura desordenada α , também a presença das reflexões características da estrutura cristalina ordenada B2. As reflexões correspondentes da estrutura ordenada B2 são muito fracas, inviabilizando a visualização da imagem em campo escuro desta fase. O fato das raias características da estrutura ordenada B2 não terem sido observadas por difratometria de raios-x, nas amostras laminadas a quente, pode ser explicado pela pequena quantidade presente desta fase, imperceptível por esta técnica.

A análise da microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os materiais na condição laminada a quente têm a microestrutura caracterizada, basicamente, pela presença de regiões ainda encruadas, contendo elevada densidade de discordâncias, como mostrado na micrografia da figura 4.7. Todas as ligas investigadas apresentaram uma microestrutura similar na condição laminada a quente. Portanto, esta microestrutura observada por microscopia eletrônica de transmissão no material laminado a quente mostrou que algum encruamento permanece nestas ligas, não observado a nível de

microscopia óptica. O padrão de difração eletrônica nesta condição mostrou, além das reflexões da estrutura desordenada α , também a presença das reflexões características da estrutura cristalina ordenada B2. As reflexões correspondentes da estrutura ordenada B2 são muito fracas, inviabilizando a visualização da imagem em campo escuro desta fase. O fato das raias características da estrutura ordenada B2 não terem sido observadas por difratometria de raios-x, nas amostras laminadas a quente, pode ser explicado pela pequena quantidade presente desta fase, imperceptível por esta técnica.

As amostras dos materiais na condição TT1 têm uma microestrutura parcialmente recristalizada, constituída de áreas contendo grãos e subgrãos, como ilustrado na micrografia da figura 4.8A. As regiões contendo a fase B2 são constituídas de domínios ordenados que podem ser observados em contraste na imagem em campo escuro da figura 4.8B, utilizando a reflexão (100) de superreticulado. As microestruturas nesta condição são similares para as quatro composições estudadas.

Os tratamentos térmicos a 750, 850 e 900 °C por uma hora das ligas laminadas a quente induziram uma microestrutura de grãos e subgrãos similar ao observado nas amostras do material tratado na condição TT1 (800 °C / 1 h). Quanto à observação das fases presentes após estes tratamentos, nota-se uma evolução dos domínios ordenados B2 em função dos tratamentos térmicos a 750, 800, 850 e 900 °C por 1 hora, como pode ser observado na figura 4.9, para a liga Fe-24Al-4Cr (%at.). Observa-se que os tratamentos conduzem a estruturas contendo a fase α desordenada (áreas escuras) e domínios ordenados B2 (áreas claras). Quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada de 750 a 900 °C, o tamanho dos domínios ordenados B2 é fortemente reduzido de um valor de 0,1 μm para 0,01 μm .

Apesar dos tratamentos térmicos por uma hora e resfriamento na água terem mostrado uma microestrutura composta das fases α e B2, pela análise por difratometria de raios-x, pode-se, entretanto, observar também nos padrões de difração eletrônica, as reflexões do superreticulado $D0_3$, com intensidade extremamente fraca. A formação da imagem em campo escuro a partir destas reflexões fracas não apresentou definição suficiente para a observação do domínios ordenados. Contudo, a presença da fase ordenada

D0₃ nesta condição, da mesma forma que o observado para a ordem B2, permite concluir que o resfriamento em água foi também insuficiente para inibir totalmente a ordem D0₃.

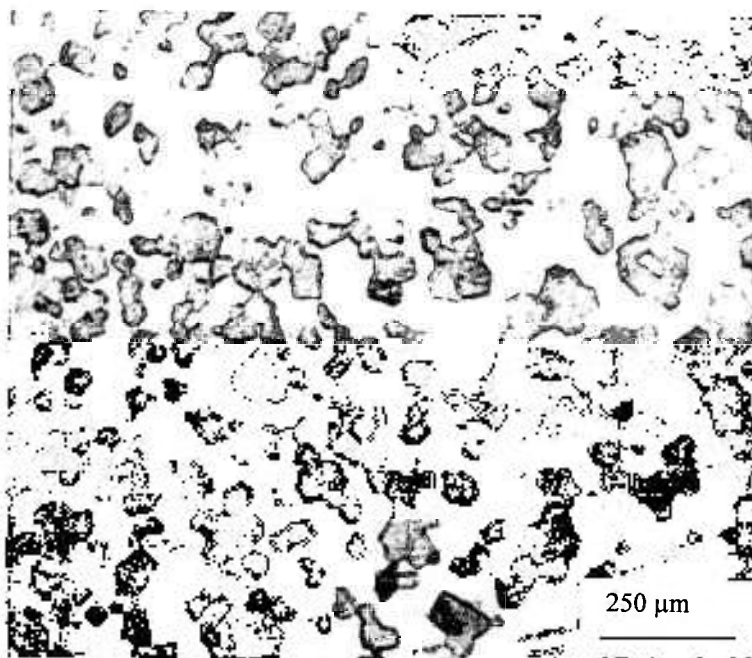


Figura 4.5: Micrografia óptica da liga Fe-24Al-2Cr (%at.) na condição laminada a quente.

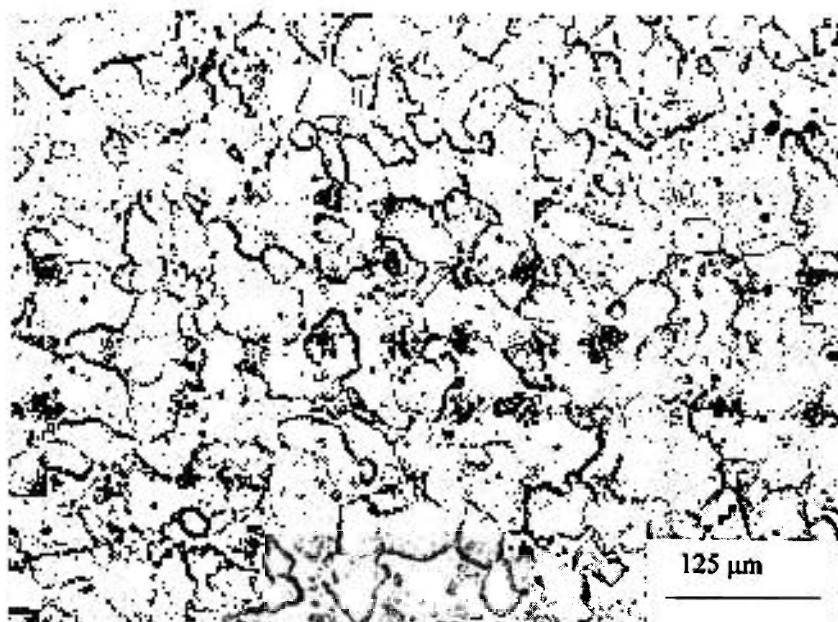


Figura 4.6: Micrografia óptica da liga Fe-24Al-4Cr (%at.) na condição laminada a quente.

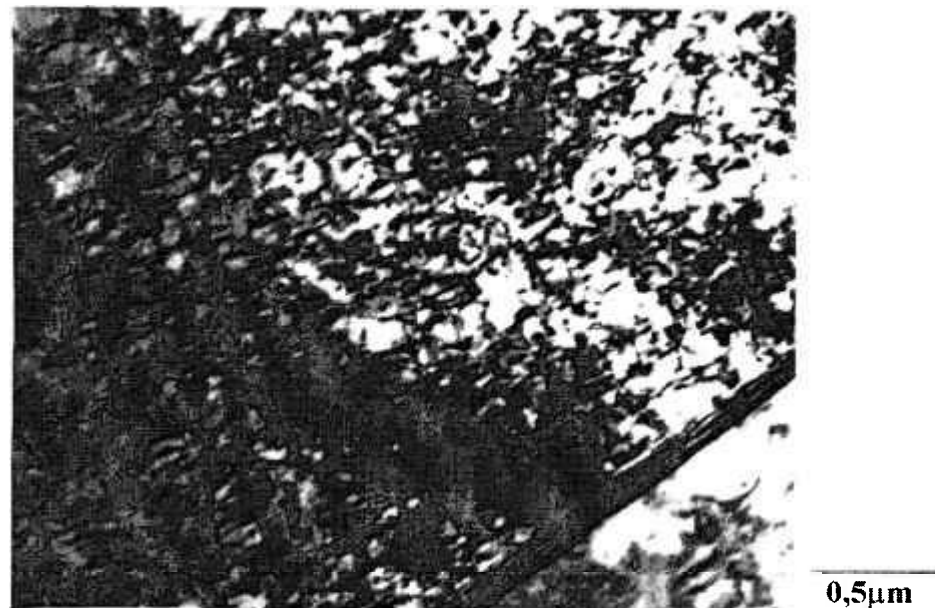


Figura 4.7: Microestrutura típica das ligas baseadas no Fe-24Al %at. na condição laminada a quente.

Nas amostras na condição TT2, nota-se que a microestrutura parcialmente recristalizada não é alterada, ou seja, o tratamento térmico adicional a 500 °C / 9 d não provocou nenhuma alteração notável na estrutura de grãos e subgrãos. Porém, a análise em campo escuro mostra a presença de domínios ordenados $D0_3$, embebidos numa matriz desordenada α , como ilustrado nas imagens em campo claro e campo escuro obtidas a partir da reflexão (111), na figura 4.10.

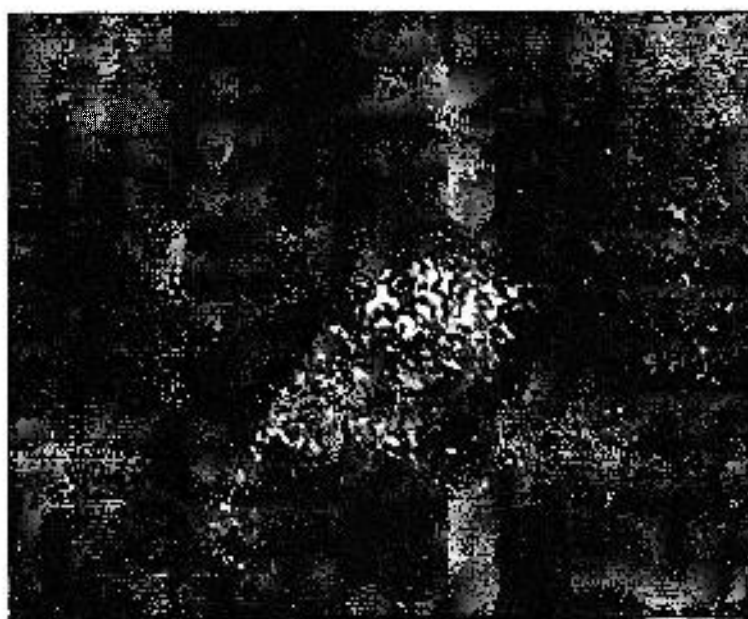
As microestruturas das ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.) tratadas termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d, são mostradas na figura 4.11, evidenciando a presença das fase α (áreas escuras) e $D0_3$ (áreas claras). Para as ligas com zero e 2 %at. Cr (figuras 4.11A e 4.11B), a fase $D0_3$ aparece como precipitados levemente esféricos, nucleados homoganeamente dentro dos grãos da fase α . Quando a quantidade de cromo é aumentada para 4 e 6 % (figuras 4.11C e 4.11D), o tamanho médio dos domínios ordenados $D0_3$ e a fração volumétrica da fase $D0_3$ são aumentados, como pode ser observado nos resultados da tabela 4.II. O aumento do teor de cromo parece induzir a interligação dos domínios de

formato esférico. Os resultados indicam que a adição de cromo favorece a ordenação $D0_3$ nas ligas Fe-24 %at. Al.



(A)

0,5 μ m



(B)

Figura 4.8: (A) Micrografias ilustrativas das ligas baseadas no Fe-24Al %at. na condição laminada a quente e tratada termicamente a 800 °C / 1 h observadas em campo claro. (B) Imagem em campo escuro a partir da reflexão (100) da estrutura ordenada B2.

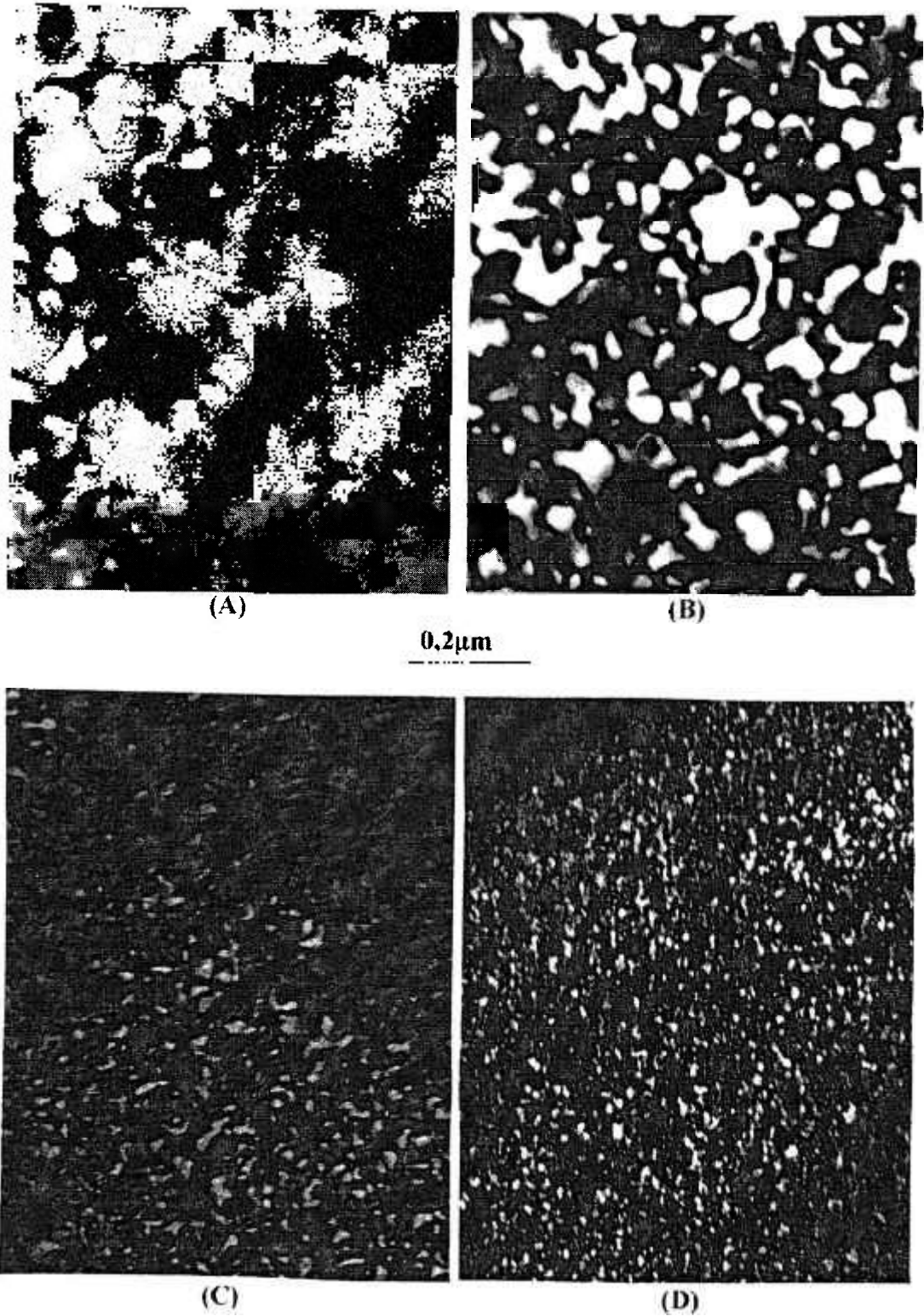
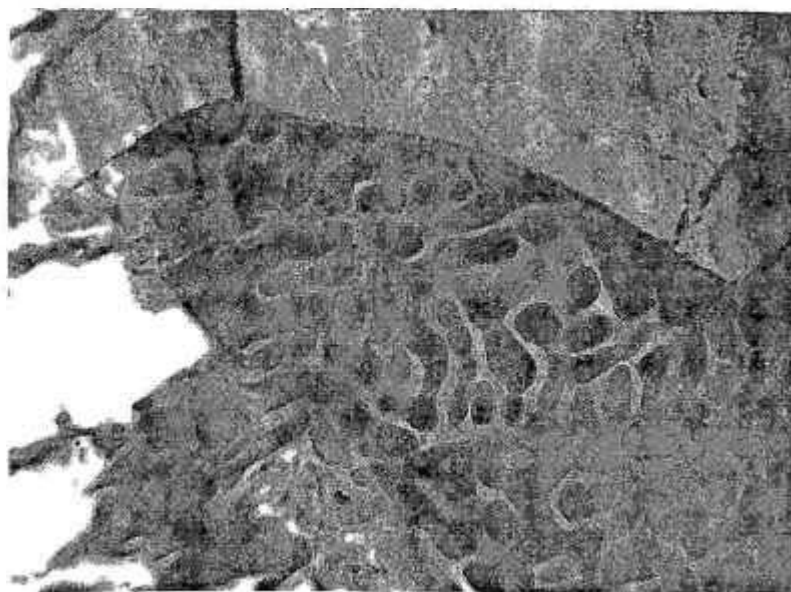


Figura 4.9: Microestruturas típicas da liga Fe-24Al-4Cr (%at.) na condição laminada a quente e tratadas termicamente a (A) 750 °C; (B) 800 °C; (C) 850 °C e (D) 900 °C observadas em campo escuro a partir da reflexão (100) da estrutura ordenada B2.



(A)

0,3µm



(B)

Figura 4.10: (A) Imagem em campo claro e (B) em campo escuro a partir da reflexão (111) de estrutura ordenada $D0_3$, típica das ligas Fe-24 %at. Al tratadas termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d.

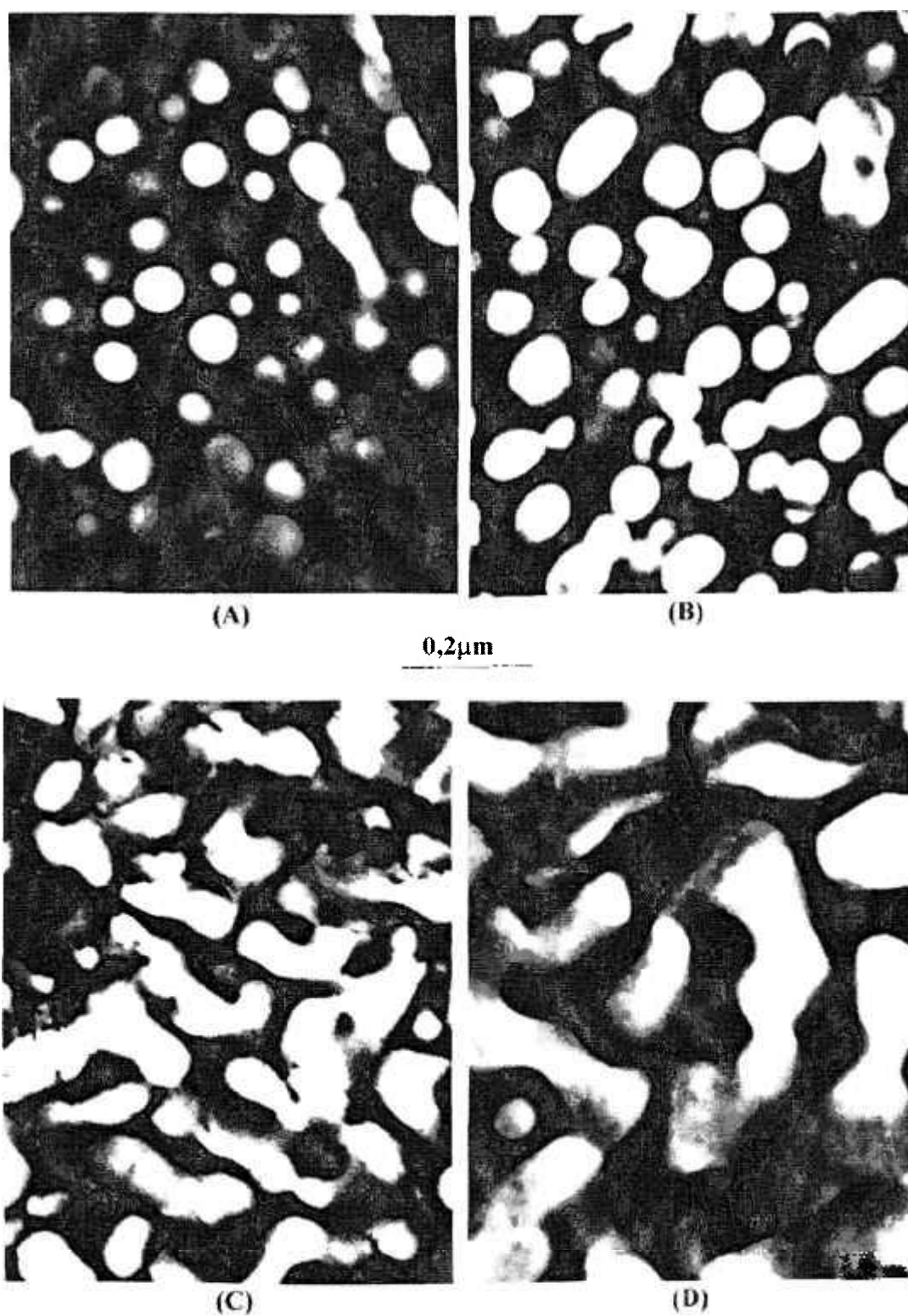


Figura 4.11: Microestruturas típicas das ligas baseadas no Fe-24Al %at. (A) sem cromo e com adições de (B) 2 %at. Cr; (C) 4 %at. Cr e (D) 6 %at. Cr, tratadas termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d, observadas em campo escuro a partir da reflexão (111) de estrutura ordenada $D0_3$.

Tabela 4.II: Tamanho médio e fração volumétrica dos domínios ordenados $D0_3$ em função do teor de cromo presente na liga Fe-24Al-XCr (%at.) tratada termicamente na condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d).

TEOR DE CROMO [%at.]	TAMANHO MÉDIO DOS DOMÍNIOS $D0_3$ [nm]	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE $D0_3$ [%]
0	70 ± 10	36 ± 5
2	90 ± 15	52 ± 5
4	100 ± 12	66 ± 4
6	110 ± 15	81 ± 8

A análise da textura cristalográfica foi feita nas amostras da liga Fe-24Al-2Cr (%at.) nas condições laminada a quente, TT1 (800 °C / 1 h) e TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d). Nas FDOs em seções constantes de ϕ_2 das ligas Fe-24Al-2Cr (%at.) nas condições TT1 e TT2, mostradas nas figuras 4.12 e 4.13 respectivamente, nota-se basicamente a presença das mesmas componentes de textura. Destas figuras, foram escolhidas direções específicas, denominadas fibras, onde foi feita uma análise da textura ao longo destas direções. As fibras escolhidas para esta análise foram: fibra RD (“rolling direction”), fibra TD (“transversal direction”) e fibra ND (“normal direction”). Nas figuras 4.14-4.16 são apresentadas as seções das funções distribuição de orientações (FDOs), para as fibras TD ($\phi_1=90^\circ$ e $\phi_2=45^\circ$) e RD ($\phi_1=0^\circ$ e $\phi_2=45^\circ$) em função do ângulo ϕ , e ND ($\phi=55^\circ$ e $\phi_2=45^\circ$) em função do ângulo ϕ_1 , das amostras da liga Fe-24Al-2Cr (%at.) laminada a quente, tratada termicamente a 800 °C / 1 h (TT1) e a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (TT2).

Na análise das figuras 4.14 - 4.16, nota-se que a componente de textura $(001)\langle 110 \rangle$ (figuras 4.14 e 4.15) está presente, com intensidade ligeiramente maior para o material nas condições laminado e tratado termicamente TT1. A componente $(112)\langle 110 \rangle$, observada na figura 4.15, mostra basicamente o mesmo comportamento que a componente $(001)\langle 110 \rangle$. A presença destas componentes evidencia textura típica de deformação em estruturas cúbicas de corpo centrado. Além disto, a presença da componente $(110)\langle 001 \rangle$ (figura 4.14) mostra também a existência de textura típica de recristalização de materiais com esta mesma estrutura cristalina (ccc).

Nas amostras tratadas termicamente, TT1 e TT2, com estruturas mistas $\alpha + B2$ e $\alpha + D0_3$, respectivamente, além da componente típica de textura de recristalização $(110)\langle 001 \rangle$, nota-se a presença de outras componentes de textura: $(110)\langle 110 \rangle$, $(112)\langle 111 \rangle$ e $(111)\langle 110 \rangle$. Isto sugere que o material laminado a quente, quando tratado termicamente nas condições TT1 e TT2, não apresenta somente uma textura típica de recristalização dos materiais com estrutura ccc, mas outras componentes provavelmente ocasionadas pela ação conjunta da recristalização e da ordenação do tipo B2 e $D0_3$. Como observado anteriormente, a análise destas fibras confirmou que o tratamento térmico a $500^\circ\text{C} / 9 \text{ d}$ (fases presentes: $\alpha + D0_3$) não alterou consideravelmente a textura da amostra inicialmente laminada a quente e tratada termicamente a $800^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ (fases presentes: $\alpha + B2$).

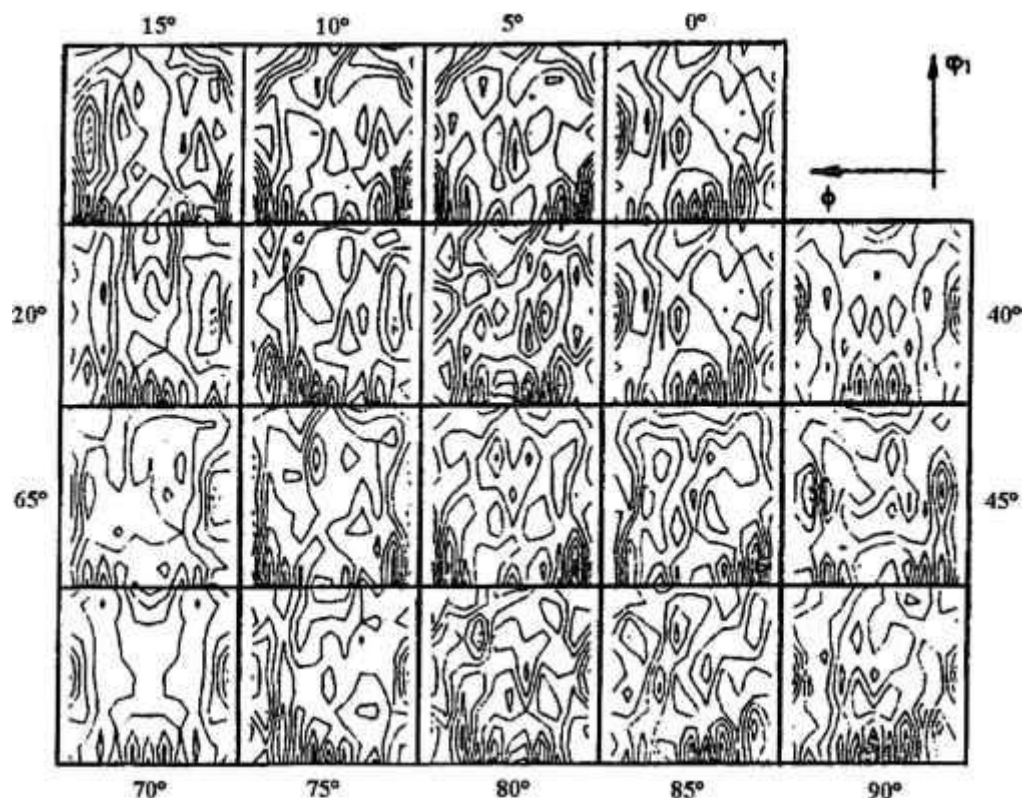


Figura 4.12: Função distribuição de orientações em seções constantes de ϕ_2 para a liga Fe-24Al-2Cr (%at.) tratada termicamente a $800^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$.

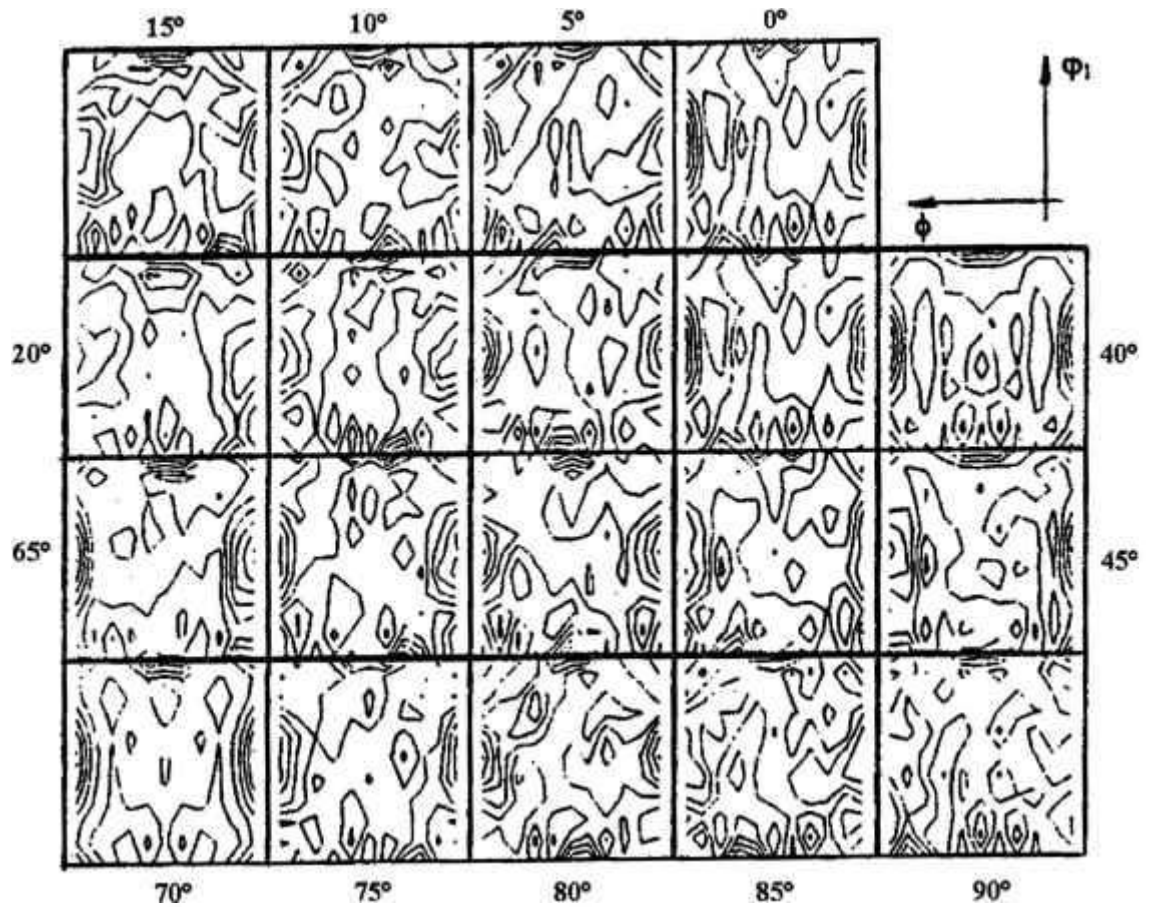


Figura 4.13: Função distribuição de orientações em seções constantes de ϕ_2 para a liga Fe-24Al-2Cr (%at.) tratada termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d.

A figura 4.15 (fibra RD) mostra também que o material como laminado apresenta uma frequência média da componente $(110)\langle 110 \rangle$, e uma frequência um pouco mais elevada das componentes $(001)\langle 110 \rangle$ e $(112)\langle 110 \rangle$. Com o avanço da recristalização, a frequência da componente $(110)\langle 110 \rangle$ aumenta drasticamente, enquanto que as componentes $(001)\langle 110 \rangle$ e $(112)\langle 110 \rangle$ sofrem uma leve queda na frequência. Em estudo recente [141], Morris e Gunther mostraram que uma textura significativa pode ser produzida durante o processamento do material e que pode depender sensivelmente de fatores tais como: o estado de ordem, as condições de deformação e o grau de recuperação e de recristalização. Os resultados obtidos por Morris e Gunther para o caso particular de ligas Fe_3Al desordenadas, e posteriormente laminadas e recristalizadas, apresentaram características similares às obtidas neste trabalho. Morris e Gunther notaram uma média frequência de pólos (110) e uma alta frequência de pólos (001) e (112) no material desordenado e laminado. Com a recristalização, a frequência de pólos (110) aumentou fortemente, enquanto que a frequência dos pólos (001) e (112) diminuíram.

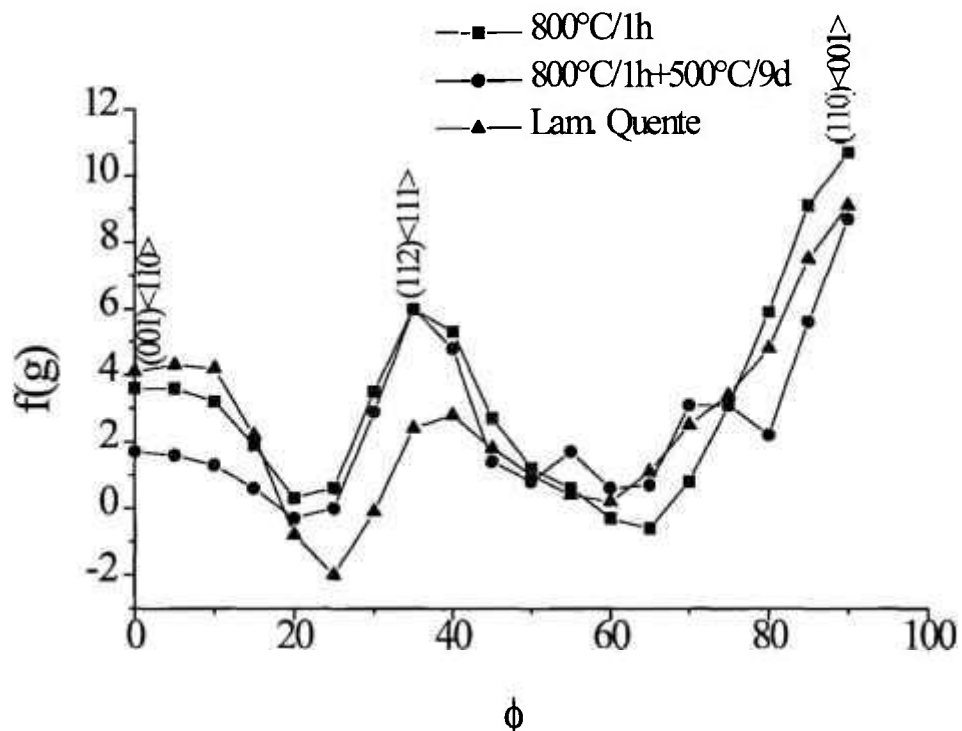


Figura 4.14: Função distribuição de orientações -Fibra TD (seção $\phi_1=90^\circ$, $\phi_2=45^\circ$).

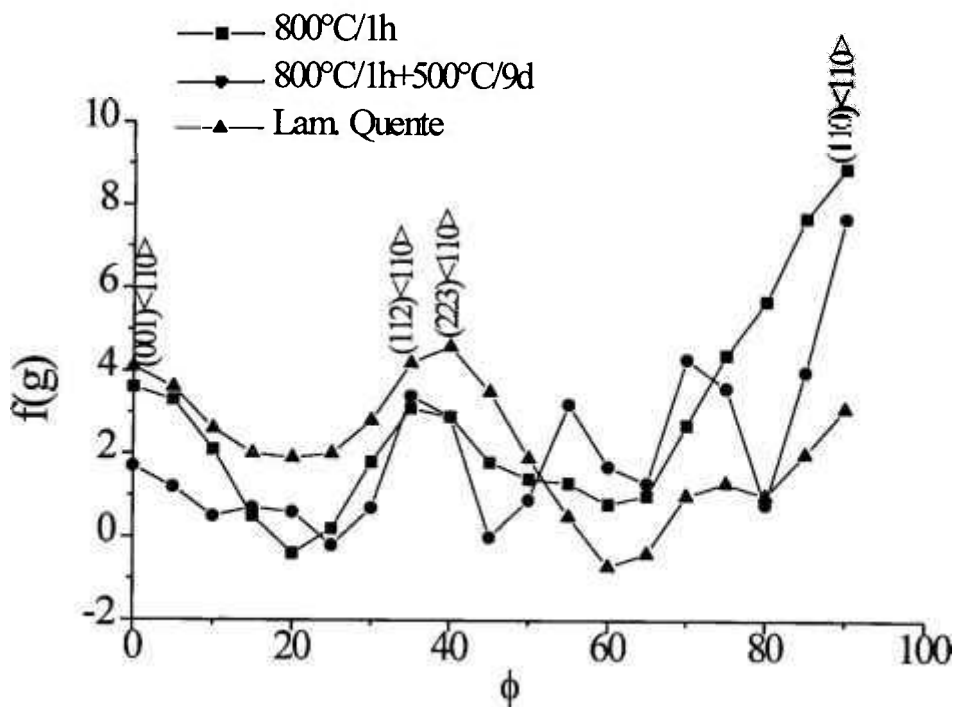


Figura 4.15: Função distribuição de orientações -Fibra RD (seção $\phi_1=0^{\circ}$, $\phi_2=45^{\circ}$).

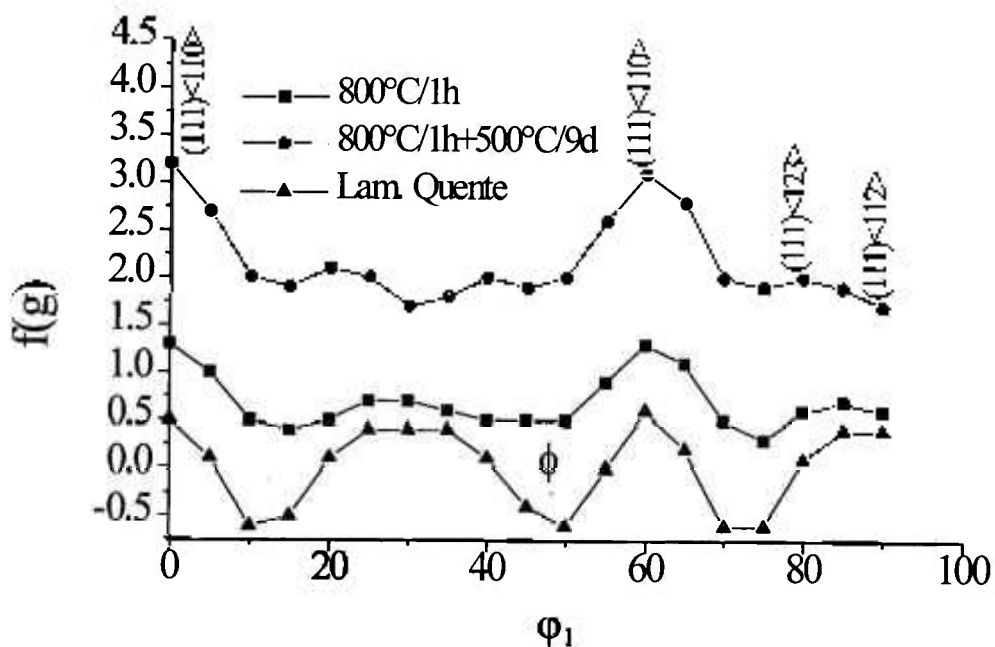


Figura 4.16: Função distribuição de orientações -Fibra ND (seção $\phi=55^{\circ}$, $\phi_2=45^{\circ}$).

4.2 Ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.)

4.2.1 Tratamentos Térmicos até 1000 °C por 1 hora

Na figura 4.17 são apresentados os resultados de microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico para amostras das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) inicialmente laminadas a quente e submetidas a tratamentos térmicos de 1 hora nas temperaturas indicadas. Nota-se uma ausência de variação na microdureza em função da temperatura de tratamento térmico até a temperatura de 500 °C; para temperaturas superiores a 500 °C, verifica-se um ligeiro decréscimo da microdureza em relação ao valor como laminado nas ligas contendo cromo. O decréscimo observado é tanto maior quanto maior for o teor de cromo da liga. Por outro lado, valores ligeiramente menores de microdureza são observados, para uma mesma condição, quando o teor de cromo da liga é aumentado.

As micrografias ópticas típicas das amostras laminadas a quente e tratadas termicamente a 1000 °C por 1 hora são mostradas na figura 4.18. Os tratamentos térmicos até 1000 °C por 1 hora também não provocaram grandes modificações na microestrutura presente nas ligas, pelo menos ao nível de metalografia óptica utilizado. O tamanho médio de grão medido nas amostras das ligas na condição laminada a quente foi de $(80 \pm 15) \mu\text{m}$, permanecendo inalterado mesmo depois do tratamento térmico a 1000 °C por 1 hora. Nota-se também nestas figuras, a presença de inclusões alinhadas na direção de laminação.

A observação em detalhe das inclusões na amostra da liga tratada termicamente a 1000 °C / 1 h é mostrada na micrografia da figura 4.19, obtida no microscópio eletrônico de varredura, utilizando-se elétrons secundários. Uma análise química por energia dispersiva destas inclusões apresentou somente a presença de zircônio. Provavelmente, estas inclusões sejam de óxido de zircônio (ZrO_2), formadas durante a fusão e com o processo de laminação a quente foram quebradas e alinhadas. Um detalhe da micrografia óptica da liga laminada a quente é mostrado na figura 4.20. Nesta figura, além das

inclusões, pode ser observado partículas de segunda fase. A análise química por energia dispersiva destas partículas só evidenciaram a presença de ferro e alumínio com composição próxima da matriz Fe_3Al . Uma análise específica desta segunda fase não foi feita neste trabalho. Contudo, baseado nos difratogramas de raios x destas amostras e nos trabalhos de Marcinkowski e outros [50] e Baligheid e outros [142], tudo indica que esta fase é a perovisquita de composição Fe_3AlC .

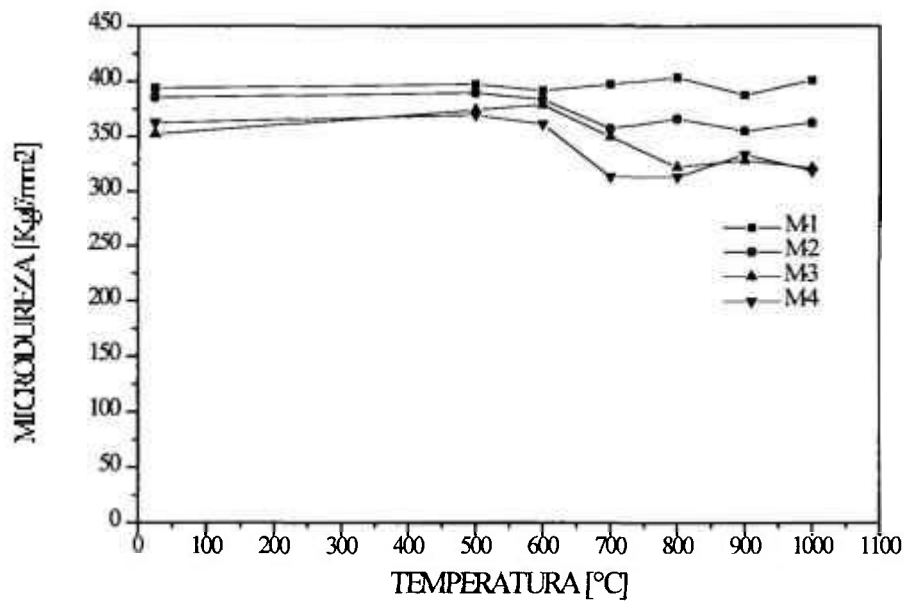


Figura 4.17: Medidas de microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico (1 hora) das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B sem cromo (M-1); 1,6 %at. Cr (M-2); 2,4 %at. Cr (M-3) e 4,5 %at. Cr (M-4) inicialmente laminadas a quente.

Numa análise mais detalhada da microestrutura das amostras laminadas a quente e tratadas termicamente, optou-se por concentrar as investigações nas ligas M-1 (sem cromo) e M-4 (4,5 %at. Cr), pois representam os casos extremos em termos de composição química (teor de cromo). As observações por microscopia eletrônica de transmissão de amostras das ligas M-1 e M-4 como laminadas e tratadas termicamente por uma hora são apresentadas nas figuras 4.21-4.23. Na figura 4.21 é observada a microestrutura das amostras da liga M-1 no estado laminado a quente. Nesta amostra observa-se no interior

dos grãos a presença de uma subestrutura de discordâncias oriunda da laminação a quente. Nas amostras da liga M-1 tratadas termicamente a 500 °C foi também observada uma subestrutura de discordâncias no interior dos grãos, porém menos intensa, como pode ser visto na figura 4.22. As microestruturas das ligas M-4 nestas mesmas condições apresentaram características similares às observadas nas ligas M-1. Contudo, enquanto a microestrutura da amostra da liga M-1 tratada termicamente a 800 °C mostrou uma recuperação mais branda na estrutura, com formação de subgrãos mais nítidos de tamanho médio aproximado de 2 μm (figura 4.22A), na liga M-4 os subgrãos já estão em elevado estado de decomposição após este tratamento térmico (figura 4.22B).

A análise do estado de ordenação destas ligas foi feita utilizando-se, conjuntamente, difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão. Novamente a análise foi feita tomando-se como base as liga M-1 e M-4. A liga M-1 na condição laminada a quente apresentou, por difratometria de raios-x, raias típicas do estado ordenado do tipo B2, sem nenhuma indicação da presença de ordem do tipo D0_3 . À medida que os tratamentos térmicos por uma hora, a partir de 500 °C, são executados na liga M-1, as raias da estrutura D0_3 começam a aparecer, permanecendo até em temperaturas de tratamento de 1000 °C. O parâmetro de ordem S para as estruturas B2 e D0_3 em função do tratamento térmico é apresentado na tabela 4.III. O parâmetro S para ordem D0_3 da liga M-1 varia de 0,63 na amostra tratada termicamente a 500 °C para 0,80 a 1000 °C, enquanto que para a ordem B2 varia de 0,28 na condição laminada a quente para 0,55 na amostra tratada termicamente a 1000 °C.

A liga M-4 (4,5 %at. Cr) na condição laminada a quente apresentou um difratograma similar ao obtido para a liga M-1 na mesma condição, com diferenças somente no grau de ordem B2 obtido em cada liga. Contudo, a ocorrência das raias típicas D0_3 só foi percebida em temperaturas de tratamento térmico acima de 800 °C. O parâmetro S para ordem D0_3 da liga M-4 varia de 0,47 a 800 °C para 0,48 a 1000 °C, enquanto que para a ordem B2 varia de 0,52 na condição laminada para 0,71 a 1000 °C, como indicado na tabela 4.III.



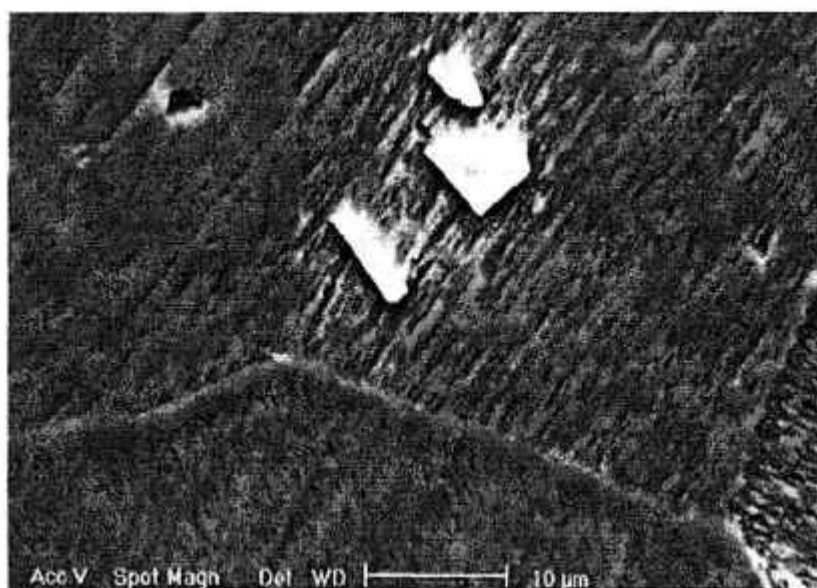
200 μm



Figura 4.18: Micrografias ópticas ilustrando as microestruturas típicas das amostras das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) nas condições: (A) laminada a quente e (B) tratada termicamente a 1000 °C por 1 hora.



Figura 4.19: Detalhe da micrografia típica das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) laminadas a quente da figura 4.18A, onde observa-se uma segunda fase, provavelmente a peroviskita (Fe_3AlC).



(B)

Figura 4.20: Detalhe da micrografia típica das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) laminadas a quente e tratadas termicamente a 1000 °C / 1 h (figura 4.18B), observada por microscopia eletrônica de varredura, mostrando algumas inclusões à base de zircônio.



Figura 4.21: Microestrutura típica, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, das amostras da liga M-1 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B sem cromo) no estado laminado a quente.

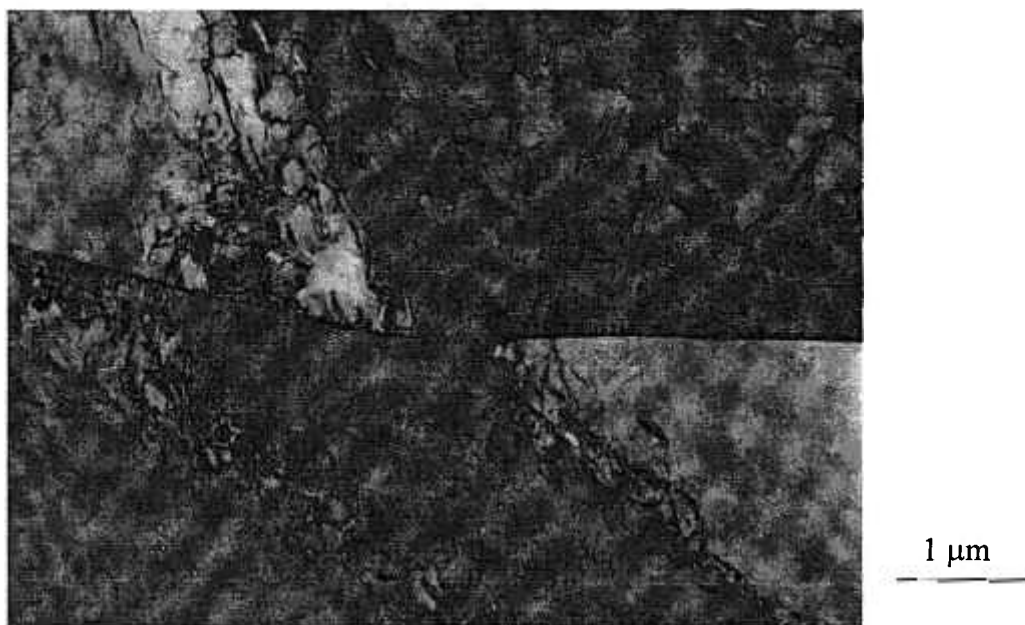
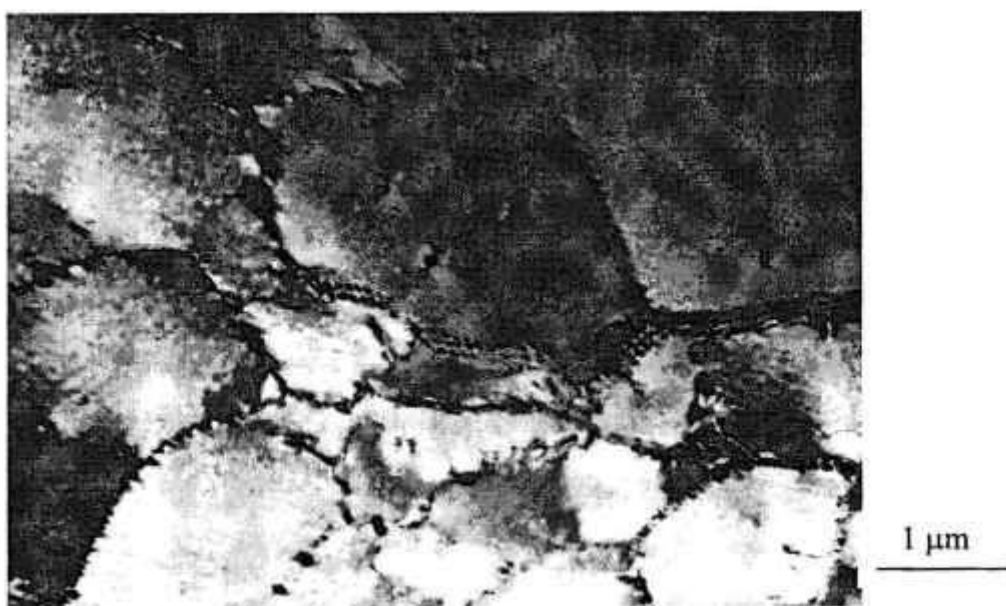


Figura 4.22: Microestrutura típica, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, das amostras da liga M-4 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-4,5Cr) laminadas a quente e tratadas termicamente a 500 °C / 1 h.



(A)



(B)

Figura 4.23: Microestruturas típicas, observadas por microscopia eletrônica de transmissão, das amostras das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B laminadas a quente e tratadas termicamente a 800°C/1h. (A) liga M-1 (sem cromo); (B) liga M-4 (4,5 %at.Cr).

Tabela 4.III: Parâmetro de ordem a longa distância, S, das ligas M-1 e M-4 em função da temperatura de tratamento térmico por uma hora.

LIGA	TRATAMENTO TÉRMICO	S_{D0_3}	S_{B2}
M-1	LAMINADA A QUENTE	NO	0,28
	500 °C / 1 h	0,63	0,34
	600 °C / 1 h	0,60	0,35
	700 °C / 1 h	0,80	0,54
	800 °C / 1 h	0,73	0,39
	900 °C / 1 h	0,66	0,47
	1000 °C / 1 h	0,80	0,55
M-4	LAMINADA A QUENTE	NO	0,52
	500 °C / 1 h	NO	0,46
	600 °C / 1 h	NO	0,53
	700 °C / 1 h	NO	0,53
	800 °C / 1 h	0,47	0,65
	900 °C / 1 h	0,43	0,49
	1000 °C / 1 h	0,48	0,71

NO: Ordem $D0_3$ não observada por difratometria de raios-x.

As observações por microscopia eletrônica de transmissão do estado de ordenação das ligas M-1 e M-4 tratadas termicamente a 500, 800 e 1000 °C por uma hora são apresentadas nas figuras 4.24-4.30. A figura 4.24 representa uma micrografia típica da liga M-1 tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) da estrutura ordenada $D0_3$. Nota-se a presença de domínios ordenados $D0_3$ ao longo de toda a amostra com tamanho médio de 0,3 μm .

O tratamento térmico a 800 °C por uma hora da liga M-1 conduz a uma microestrutura com domínios $D0_3$ de tamanho médio menor (aproximadamente 0,07 μm) do que o observado na amostra tratada termicamente a 500 °C, como pode ser visto na

imagem em campo escuro a partir da reflexão (111) da figura 4.25A. Um detalhe da micrografia da figura 4.25A é apresentado na figura 4.25B, onde observa-se mais claramente que somente alguns domínios estão em contraste.

A amostra da liga M-1 tratada termicamente a 1000 °C por uma hora mostrou basicamente a mesma microestrutura de domínios ordenados da amostra tratada a 800 °C, com tamanho aproximado de 0,15 μm , como pode ser observado na figura 4.26A. Além disto, na figura 4.26B é apresentada a imagem em campo escuro a partir da reflexão (222). Nota-se, além da presença dos domínios D0_3 , em algumas regiões da amostra, contornos de domínios B2 de tamanho significativamente maior ($\cong 2,5 \mu\text{m}$). Estes contornos de domínios B2 são provavelmente remanescentes da permanência do material em temperaturas elevadas.

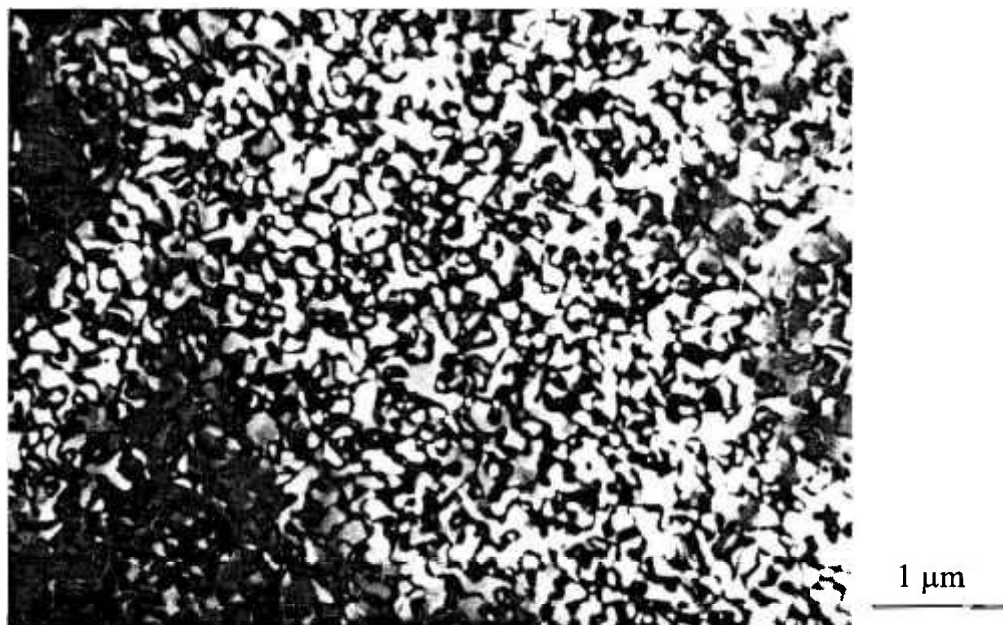
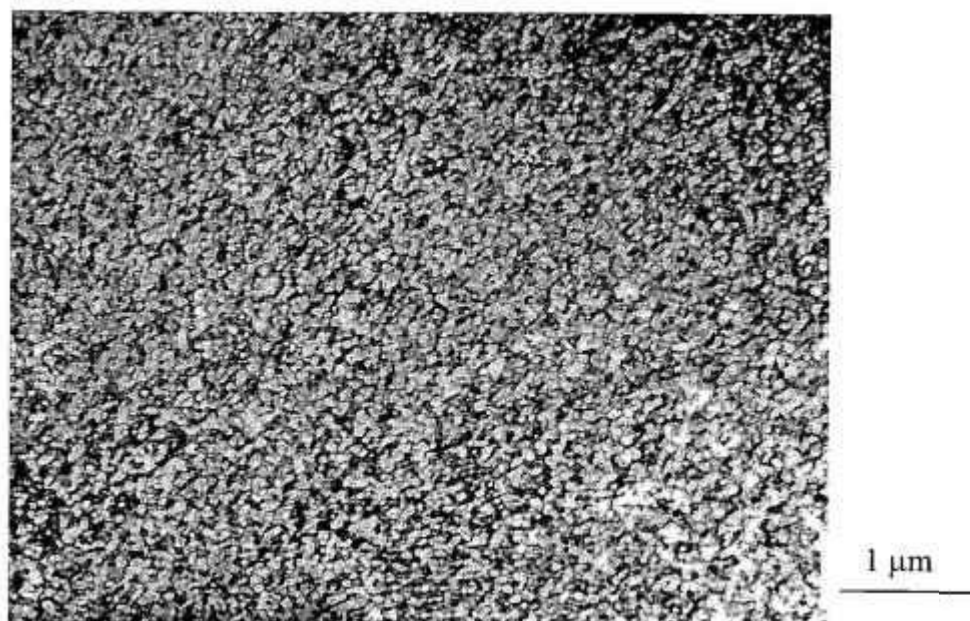
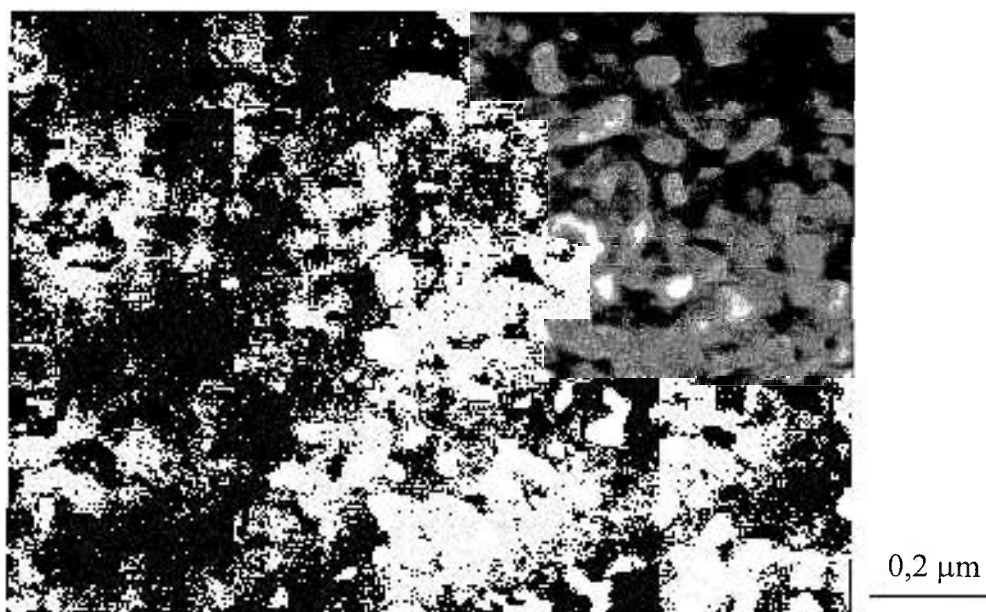


Figura 4.24: Micrografia típica da liga M-1 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B sem cromo), tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado D0_3 .

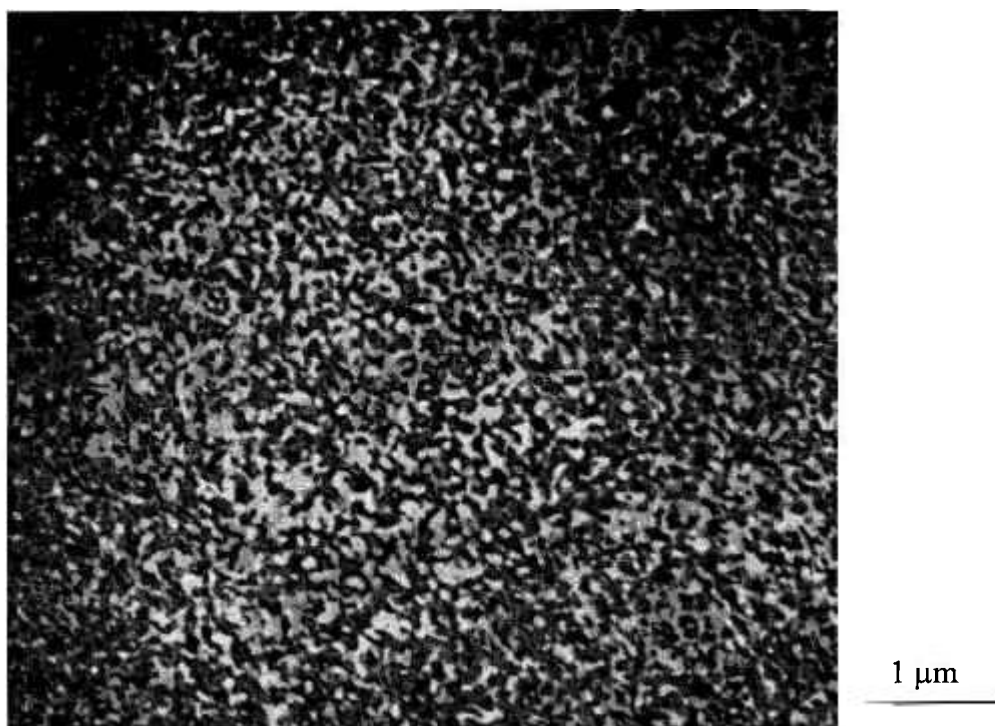


(A)

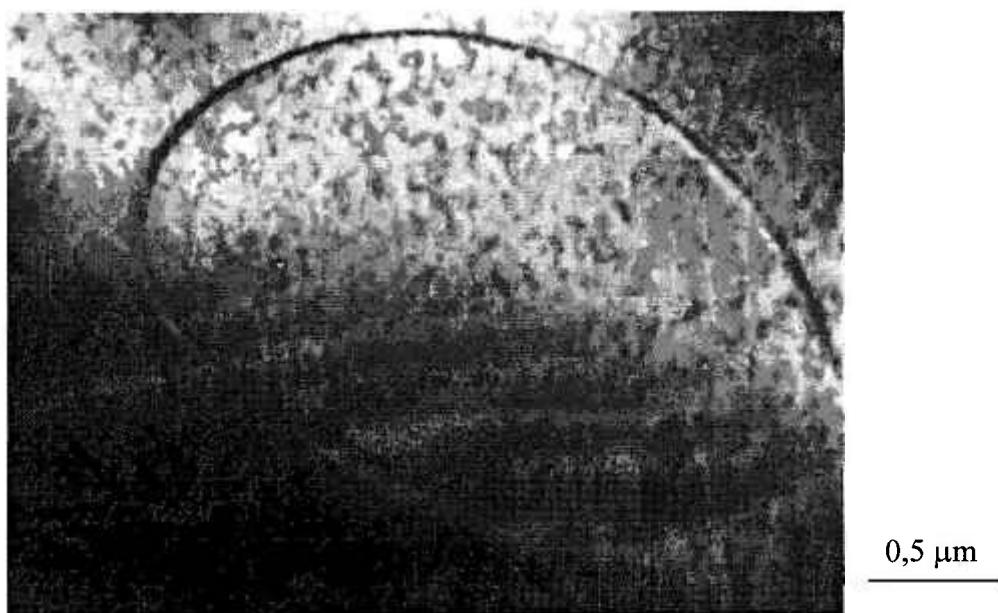


(B)

Figura 4.25: Micrografias típicas da liga M-1 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B sem cromo), tratada termicamente a 800 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado $D0_3$.



(A)



(B)

Figura 4.26: (A) Micrografia típica da liga M-1 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B sem cromo), tratada termicamente a 1000 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado $D0_3$. (B) Contraste de contorno de domínio B2 remanescente observado a partir da reflexão (222).

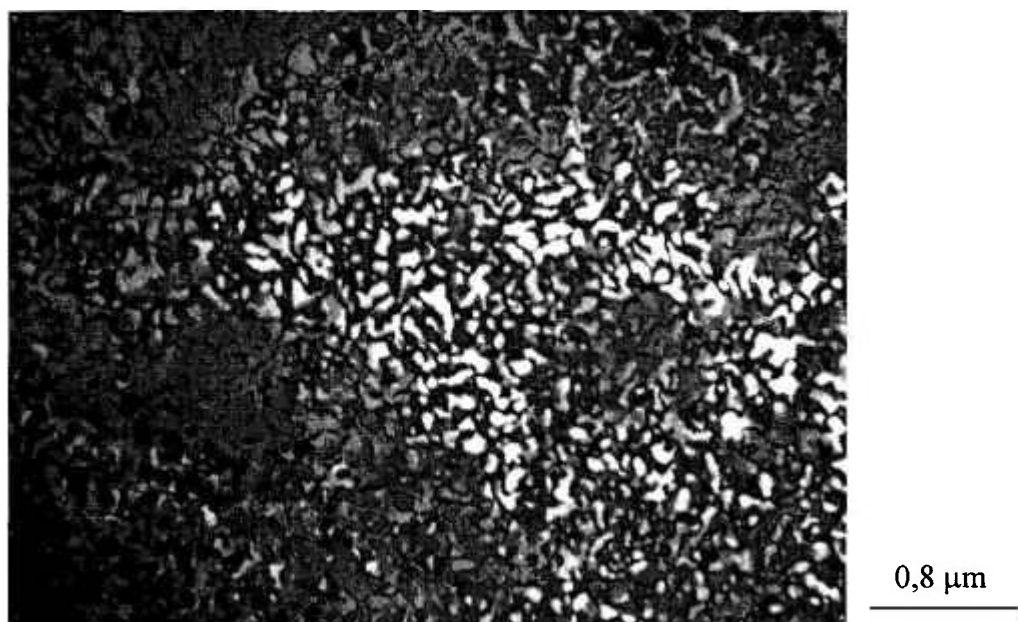


Figura 4.27: Micrografia típica da liga M-4 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-4,5Cr), tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado $D0_3$.

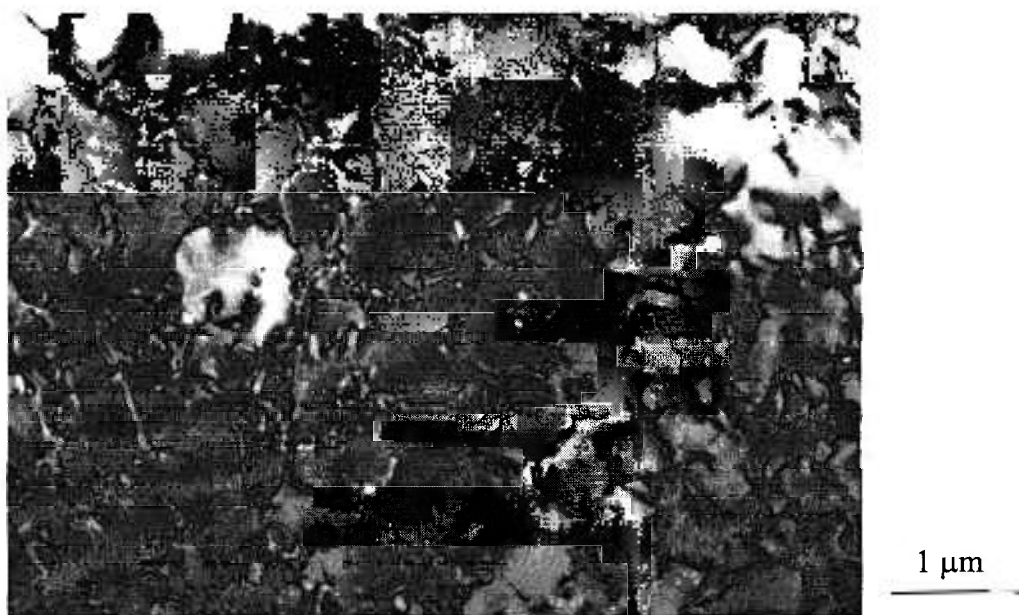
A observação da microestrutura da amostra da liga M-4 tratada termicamente a 500 °C por uma hora por microscopia eletrônica de transmissão mostrou a presença de domínios ordenados $D0_3$, como pode ser visto na imagem em campo escuro a partir da reflexão (111) da fase $D0_3$ da figura 4.27. O tamanho médio dos domínios $D0_3$ é de aproximadamente 0,2 μm . Na figura 4.28A é apresentada uma outra micrografia da liga M-4 tratada termicamente a 500 °C, mostrando a imagem em campo escuro a partir da reflexão (200). Nesta figura observa-se uma densidade considerável de defeitos de contornos antifase B2, que estão associados a arranjos de discordâncias, como pode ser notado na imagem em campo claro da figura 4.28B. Estes domínios só foram observados na amostra M-4 (4,5 %at. Cr) nesta condição (500 °C / 1 h).

Nas figuras 4.29 e 4.30 são apresentadas as micrografias típicas em campo escuro a partir da reflexão (111) das amostras da liga M-4 tratadas termicamente a 800 e 1000 °C por uma hora, respectivamente. Nota-se a presença de domínios ordenados $D0_3$ em contraste, de tamanho médio aproximado de 0,025 e 0,05 μm para as amostras tratadas a

800 e 1000 °C, respectivamente. Estas observações são similares às obtidas para a liga M-1 com o mesmo tratamento térmico.



(A)



(B)

Figura 4.28: (A) Micrografia típica da liga M-4 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-4,5Cr), tratada termicamente a 500 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (200) do ordenado B2, mostrando falhas de contornos de domínios. (B) Imagem em campo claro da figura 4.28A.



Figura 4.29: Micrografias típicas da liga M-4 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-4,5Cr), tratada termicamente a 800 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado $D0_3$.

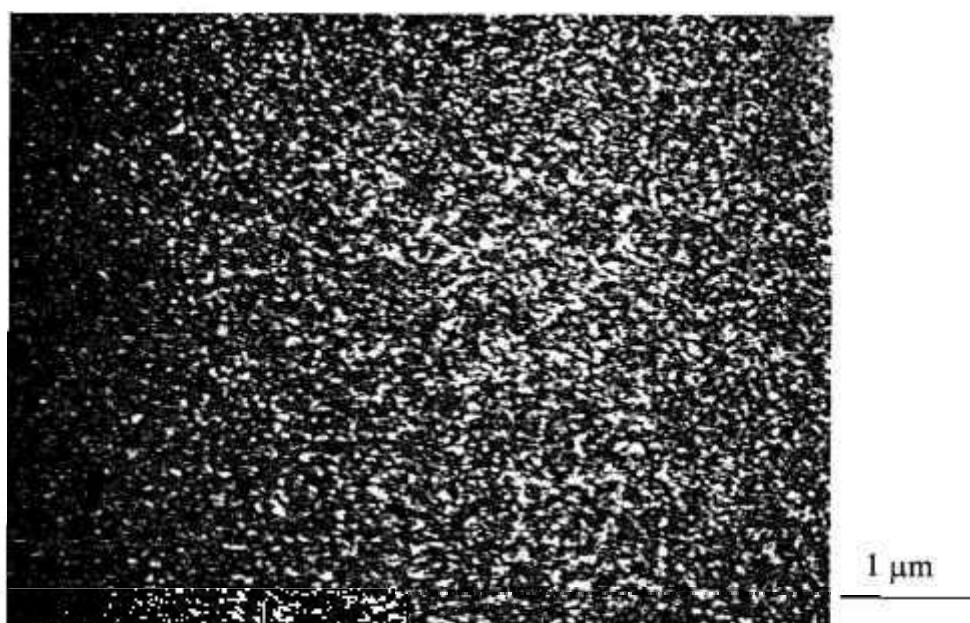


Figura 4.30: Micrografia típica da liga M-4 (Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-4,5Cr), tratada termicamente a 1000 °C / 1 h, observada em campo escuro a partir da reflexão (111) do ordenado $D0_3$.

4.2.2 Tratamentos Térmicos nas Condições TT1 (800 °C / 1 h) e TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d)

Na tabela 4.IV são apresentados os resultados de ensaios de tração a temperatura ambiente das ligas como laminadas e nas condições TT1 (800 °C / 1 h) e TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d). De modo a melhor ilustrar o que ocorre, os dados de limite de escoamento em função do teor de cromo na liga, são mostrados no gráfico da figura 4.31. Nota-se um decréscimo nos valores de limite de escoamento e de resistência quando as ligas, na condição laminada, são tratadas termicamente nas condições TT1 e TT2, quando comparadas com as ligas como laminadas. Este decréscimo mostrou-se mais acentuado para as ligas tratadas na condição TT2. Entretanto, a diminuição nos valores de limite de escoamento e de resistência, induzida pelos tratamentos térmicos, não foi acompanhada por mudança apreciável na ductilidade das ligas investigadas. O alongamento na condição laminada foi sempre muito baixo. Exceto para a liga M-3, o tratamento térmico a 800 °C por 1 hora (condição TT1) provocou um leve aumento na ductilidade.

A microestrutura, ao nível óptico, de grãos e subgrãos das ligas tratadas termicamente a 800 °C / 1 h (TT1), figura 4.23, não foi alterada devido ao tratamento adicional a 500 °C / 9 d (TT2). A liga na condição TT2 apresentou, predominantemente, uma estrutura ordenada $D0_3$, com parâmetro de ordem, S_{D0_3} , na faixa de 0,70 - 0,80.

Micrografias ilustrativas da superfície de fratura típica dos corpos de prova ensaiados nestas condições podem ser observadas na figura 4.32. Nas ligas ensaiadas nas condições laminada e tratada termicamente a 800 °C / 1 h (condição TT1), o modo de fratura observado foi a transgranular por clivagem, como pode ser visto na figura 4.32A. Por outro lado, a figura 4.32B mostra um modo de fratura misto (transgranular e intergranular) das ligas tratadas termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (condição TT2). Observa-se na figura 4.32B alguns grãos que apresentam superfícies típicas de clivagem, enquanto que outros grãos têm os seus contornos delineados, característicos da fratura intergranular.

Tabela 4.IV: Resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.), como laminadas e nas condições TT1 e TT2.

LIGA	CONDIÇÃO	LIMITE DE ESCOAMENTO σ_E [MPa]	LIMITE DE RESISTÊNCIA σ_R [MPa]	ALONGAMENTO ϵ [%]
M-1	LAMINADA	621	654	0,4
	TT1	506	606	0,9
	TT2	478	536	0,5
M-2	LAMINADA	560	614	0,5
	TT1	474	576	1,1
	TT2	346	457	1,3
M-3	LAMINADA	497	532	0,4
	TT1	424	424	0,2
	TT2	376	466	0,8
M-4	LAMINADA	476	476	0,1
	TT1	391	454	1,0
	TT2	361	410	0,8

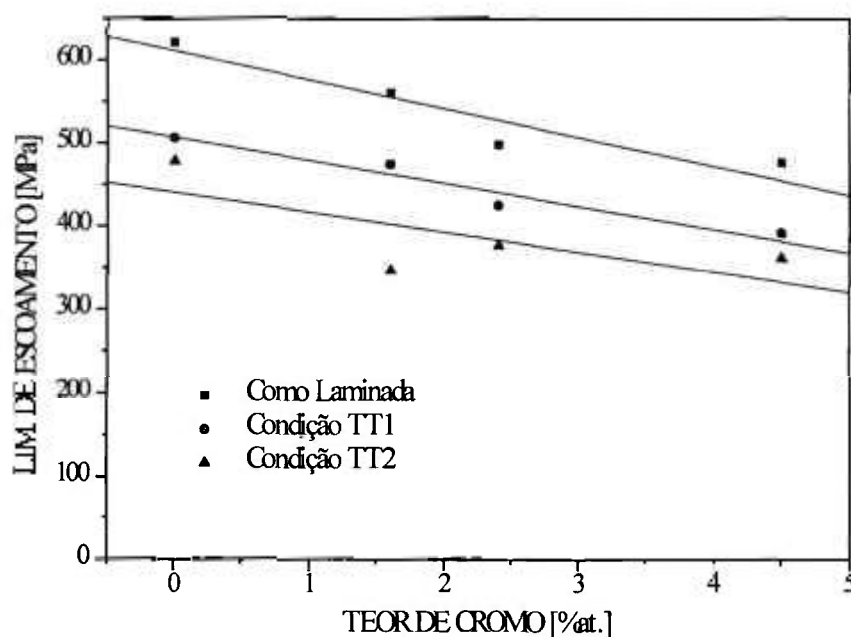
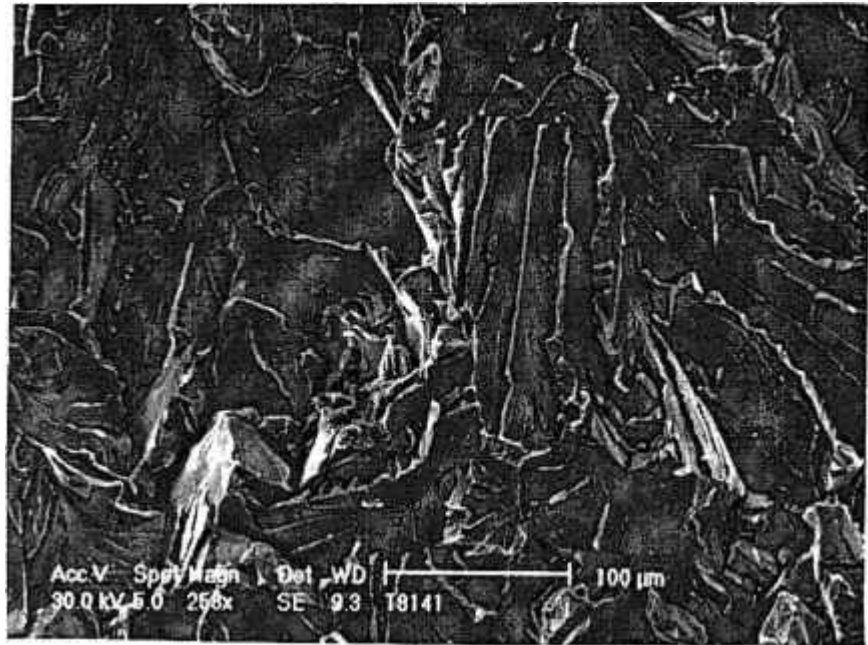


Figura 4.31: Limite de escoamento das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.) em função do teor de cromo nas três condições investigadas: como laminada; condição TT1 (800 °C / 1 h) e condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d).



(A)



(B)

Figura 4.32: Micrografias típicas das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração a temperatura ambiente das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.) após serem tratados nas condições: (A) TT1 (800 °C / 1 h) e (B) TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d).

4.2.3 Ensaaios Mecânicos a Quente

Na figura 4.33, o limite de escoamento das ligas tratadas termicamente a 800 °C / 1 h é apresentado em função da temperatura de ensaio, com taxa de deformação utilizada de $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para as quatro composições estudadas. Estão incluídos nesta figura os resultados obtidos por McKamey e outros [72,73], para a liga Fe-30%at.Al e dados do aço inoxidável tipo AISI 316. O limite de escoamento de todas as ligas Fe-Al da figura 4.33 sofre um decréscimo nos seus valores até temperaturas na faixa de 250-400 °C. A partir destas temperaturas, o limite de escoamento aumenta até temperaturas na faixa de 500-600 °C (atingindo um valor de pico). Acima de 600 °C ocorre uma queda brusca no limite de escoamento com o aumento da temperatura de ensaio. Os resultados de alongamento das ligas investigadas em função da temperatura de ensaio são apresentados na figura 4.34. As ligas do presente trabalho começam a apresentar valores de ductilidade relativamente altos somente acima de 500 °C.

O exame das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração mostrou aspectos semelhantes para as várias ligas ensaiadas numa mesma temperatura. Até temperaturas de ensaio de 500 °C, as ligas apresentaram uma superfície de fratura completamente transgranular por clivagem, com aspecto similar à observada nas ligas na condição TT1 ensaiadas em tração à temperatura ambiente (figura 4.32). As micrografias das superfícies de fratura típicas dos corpos de prova ensaiados a 600 e 700 °C são mostrados nas figuras 4.35 e 4.36, respectivamente. Nota-se que o modo de fratura apresentado pelas ligas ensaiadas a 600 °C foi misto de clivagem e coalescimento de microcavidades. A 700 °C e acima, os materiais já apresentam um modo de fratura totalmente por coalescimento de microcavidades.

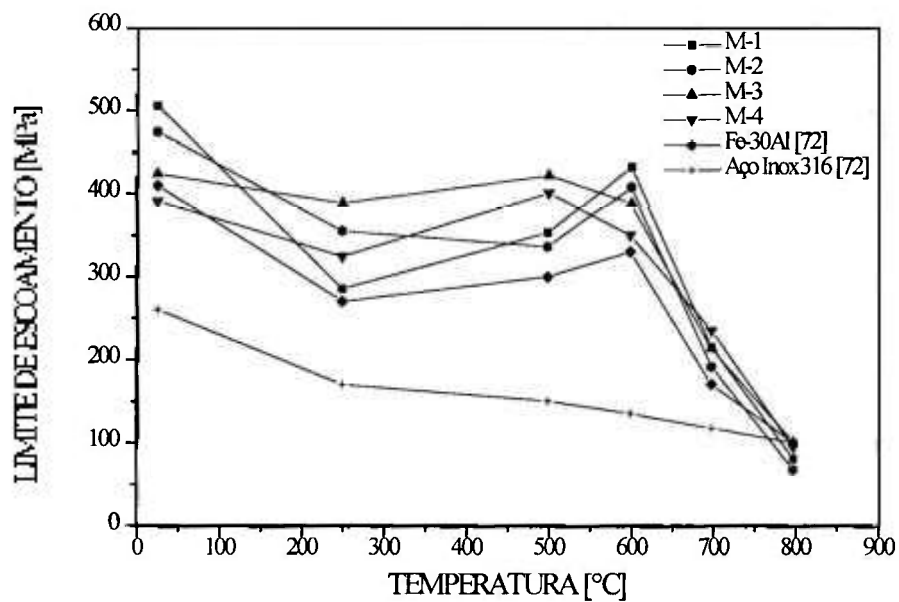


Figura 4.33: Limite de escoamento das ligas Fe₃Al em função da temperatura de ensaio de tração.

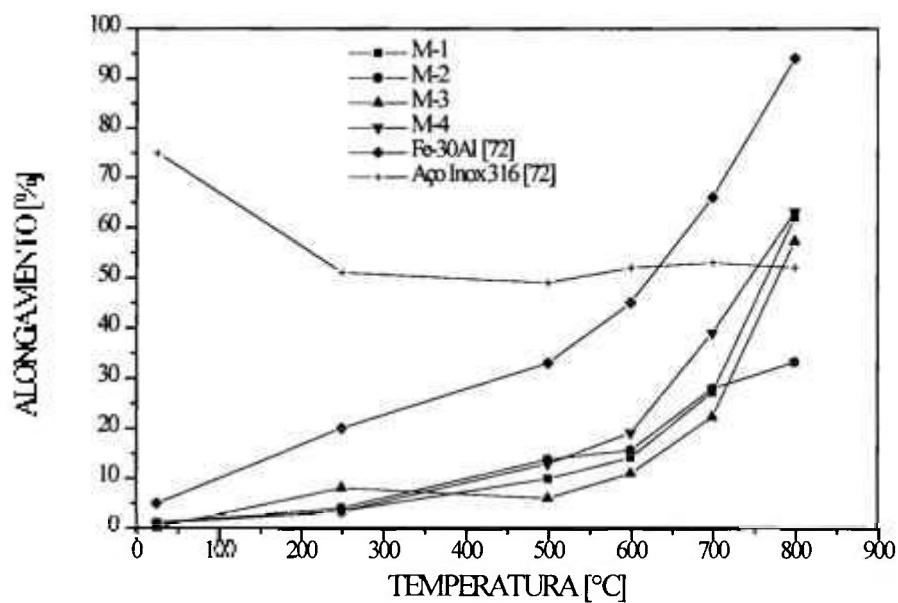


Figura 4.34: Alongamento das ligas Fe₃Al em função da temperatura de ensaio de tração.

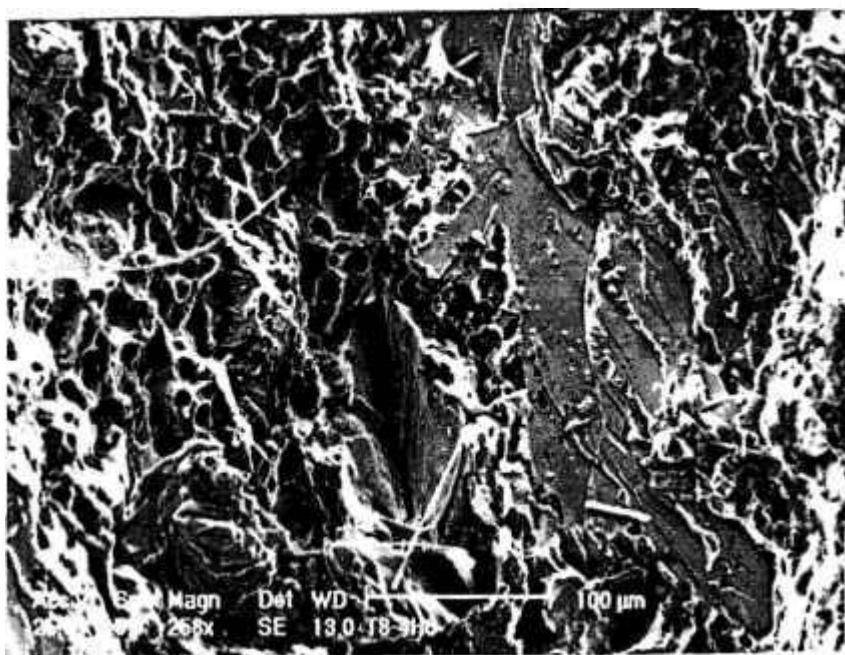


Figura 4.35: Micrografia típica das superfícies de fratura características de corpos de prova ensaiados a 600 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).

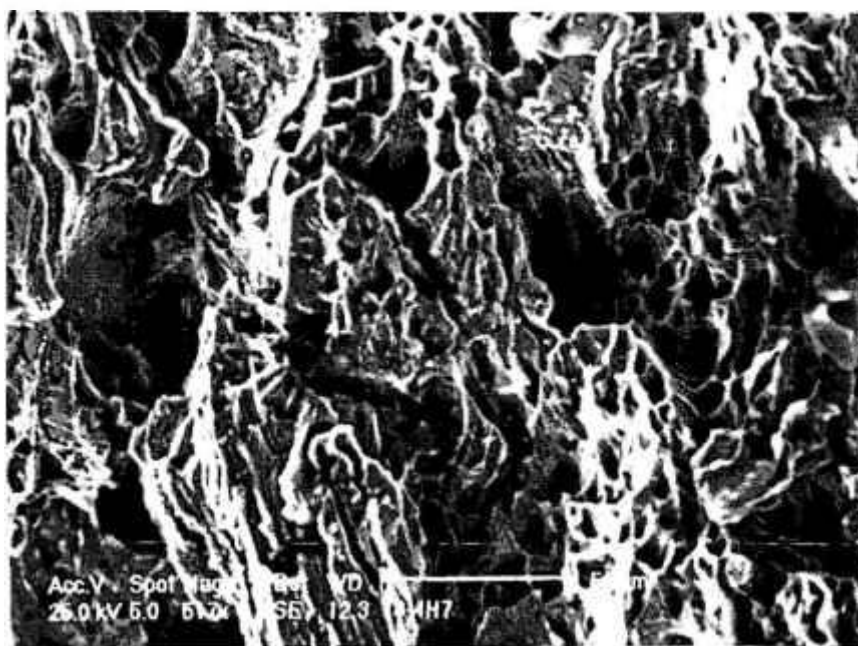


Figura 4.36: Micrografia típica das superfícies de fratura características de corpos de prova ensaiados a 700 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).

O resultado do exame por metalografia óptica, da região fraturada dos corpos de prova ensaiados em tração a 600, 700 e 800 °C para a liga M-4 é apresentado nas figuras 4.37, 4.38 e 4.39, respectivamente. O comportamento observado para a liga M-4 foi similar a todas as outras ligas investigadas nesta etapa do trabalho. Na figura 4.37 (corpos de prova ensaiados a 600 °C) nota-se a presença de grãos equiaxiais na região mais afastada da fratura. Os grãos mais próximos da região fraturada já apresentam sinais de deformação, com alguns grãos adquirindo um formato ligeiramente alongado, como pode ser observado no detalhe da figura 4.37B.

Nos corpos de prova ensaiados a 700 °C, figura 4.38, pode ser visto o mesmo tipo de microestrutura, constituída de grãos equiaxiais nas regiões mais afastadas da fratura. Na figura 4.38B, nota-se a presença de grãos fortemente alongados de contornos irregulares (ondulados), nas regiões próximas da fratura. O ensaio de tração a 800 °C também evidenciou um comportamento similar ao ocorrido a 600 e 700 °C, em regiões distantes da fratura, como pode ser visto na figura 4.39. Nas proximidades da fratura, figura 4.39B, já é possível observar os novos grãos recristalizados durante a deformação plástica. Detalhes das figuras 4.38 e 4.39 podem ser observados nas figuras 4.40 e 4.41, respectivamente.

4.2.4 Ensaio Mecânicos a Quente - Taxas de Deformação Variáveis

Em todas as curvas tensão-deformação determinadas nos ensaios de tração acima de 600 °C, para as quatro ligas investigadas, mostraram um comportamento usual de tração a quente de materiais metálicos. Um aumento de tensão até um valor máximo seguido por um amolecimento, normalmente associado à recuperação ou à recristalização dinâmica, dependendo da temperatura de ensaio. Neste estudo, o limite de escoamento e a tensão máxima (limite de resistência) estão claramente presentes em todos os ensaios executados. A tensão máxima, ocorre numa faixa de deformações que varia de 1 a 3 %, dependendo da taxa de deformação e da temperatura de ensaio.

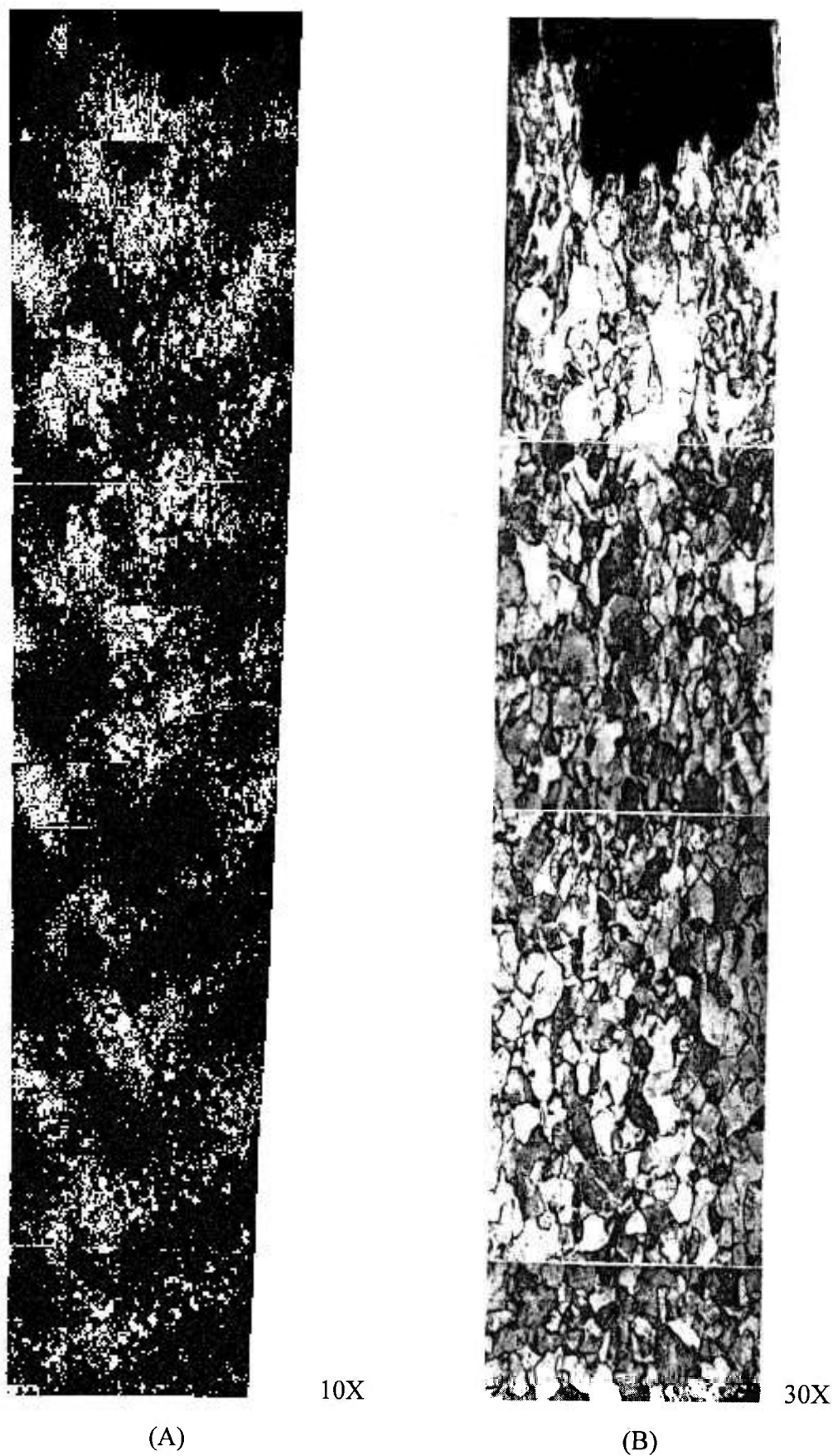


Figura 4.37: Micrografia óptica típica, próximo da região fraturada, de um corpo de prova ensaiado em tração a 600 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).

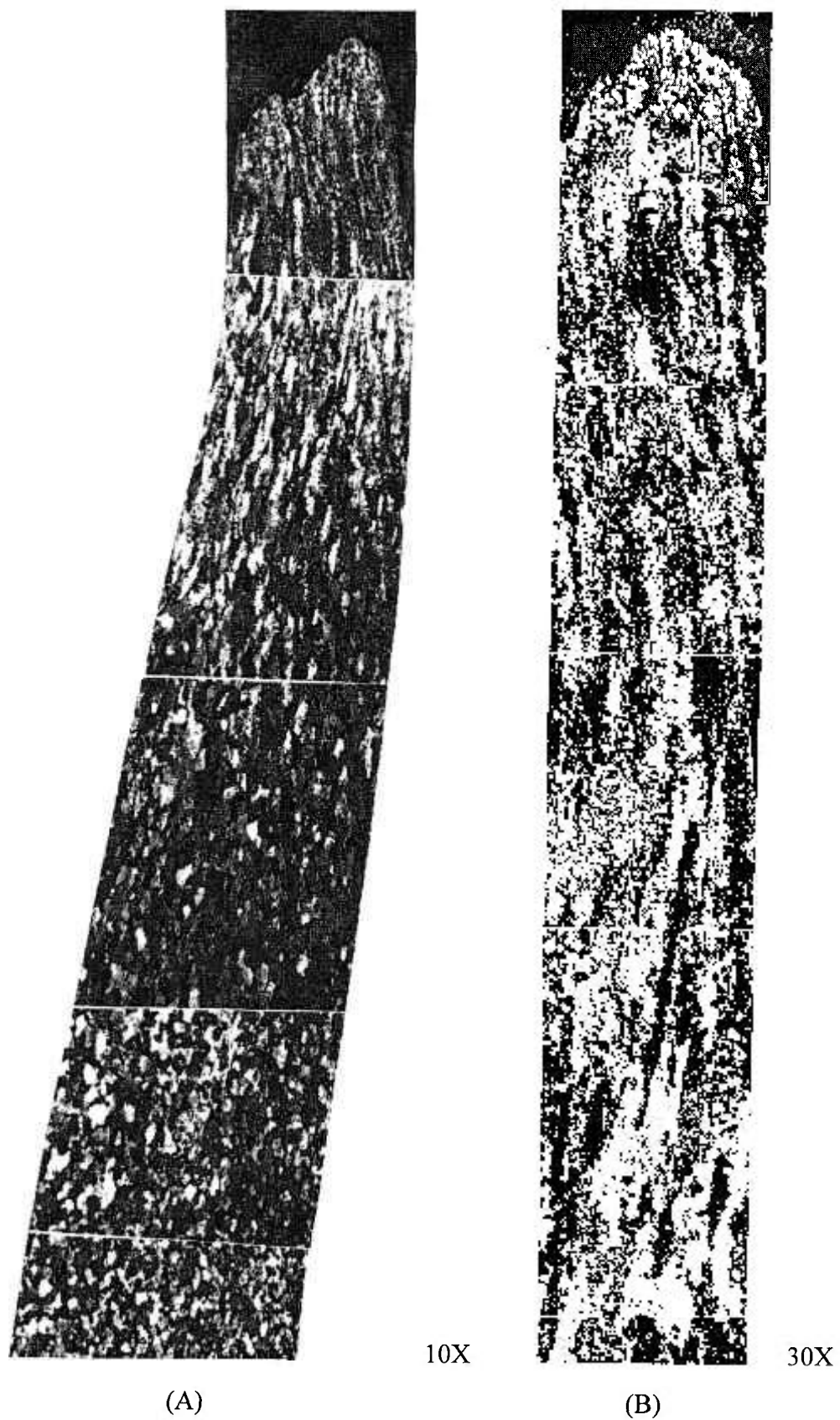


Figura 4.38: Micrografia óptica típica, próximo da região fraturada, de um corpo de prova ensaiado em tração a 700 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).



Figura 4.39: Micrografia óptica típica, próxima da região fraturada, de um corpo de prova ensaiado em tração a 800 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).



Figura 4.40: Detalhe da micrografia óptica da figura 4.21B, próximo da região fraturada, de um corpo de prova ensaiado em tração a 700 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).



Figura 4.41: Detalhe da micrografia óptica da figura 4.22B, próximo da região fraturada, de um corpo de prova ensaiado em tração a 800 °C das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).

Para eliminar o efeito da deformação, o limite de escoamento (0,2 % de deformação plástica) e a tensão para 2 % de deformação plástica (tensão máxima-notada $\sigma_{2\%}$) foram selecionados como tensões representativas de cada curva. Deve ser mencionado que esta tensão máxima (2 %) difere levemente do limite de resistência em tração. Os valores de σ_E e $\sigma_{2\%}$ determinados das curvas experimentais, obtidos em ensaios de tração a 600, 700 e 800 °C, utilizando as taxas de deformação de $2,2 \times 10^{-5}$; $8,8 \times 10^{-5}$; $2,2 \times 10^{-3}$; $4,4 \times 10^{-3}$ e $8,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, são apresentados na tabela 4.V.

Os processos de deformação ocorrendo para tensões entre o limite de escoamento e a tensão máxima num ensaio de tração à quente têm sua similaridades com aquele que ocorre durante um ensaio de fluência. No primeiro, a taxa de deformação é imposta ao corpo de prova e a tensão ajusta-se enquanto a deformação continua. Na fluência, a tensão aplicada ao corpo de prova é mantida constante e a taxa de deformação ajusta-se enquanto a deformação prossegue. Uma única correlação entre deformação, taxa de deformação, tensão e temperatura é esperada dos ensaios de tração e de fluência executados sob as mesmas condições experimentais (mesmo conjunto de valores de $\epsilon, \dot{\epsilon}, \sigma, T$).

Em geral, a relação entre a tensão real σ e a deformação real ϵ , em materiais metálicos, depende da taxa de deformação e da temperatura, segundo uma equação geral:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

Na equação (1), Q é a energia de ativação aparente para o processo, R é a constante dos gases ($8,318 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta na qual a deformação, A é um parâmetro que envolve variáveis microestruturais e n é o parâmetro de sensibilidade da tensão, que é independente da temperatura [143]. Da equação (1), pode ser obtido que:

$$Q = n \cdot R \cdot \frac{\delta \log \sigma}{\delta(1/T)} \quad (2)$$

Na fórmula da tensão em função da taxa de deformação,

$$\sigma = K \cdot \epsilon^m \quad (3),$$

onde m é o parâmetro de sensibilidade à taxa de deformação, $m = \frac{1}{n}$.

O valor de m pode ser calculado pela equação:

$$m = \frac{\delta \log \sigma}{\delta \log \dot{\epsilon}} \quad (4)$$

Tabela 4.V: Valores de limite de escoamento (σ_E) e tensão para 2 % de deformação plástica ($\sigma_{2\%}$) determinados de todas as curvas experimentais, obtidas em ensaios de tração de corpos de prova das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.).

Temp. de Ensaio [°C]	Liga	$9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		$2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		$4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		$9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
		σ_E	$\sigma_{2\%}$	σ_E	$\sigma_{2\%}$	σ_E	$\sigma_{2\%}$	σ_E	$\sigma_{2\%}$
600	M1	184	184	426	437	416	435	539	539
	M2	156	164	384	397	385	385	488	512
	M3	138	161	434	493	467	515	507	604
	M4	173	191	350	452	446	524	482	576
700	M1	125	140	152	152	257	270	310	329
	M2	85	90	142	145	155	155	269	286
	M3	71	86	232	244	226	241	246	277
	M4	143	143	235	273	249	258	340	370
800	M1	34	36	70	74	78	80	82	104
	M2	28	30	65	66	64	64	95	102
	M3	33	40	94	104	85	89	97	104
	M4	39	45	94	99	107	91	152	171

Na tentativa feita para correlacionar o limite de escoamento e a tensão máxima com a taxa de deformação ($\log \sigma \times \log \dot{\epsilon}$) e a temperatura de teste ($\log \sigma \times 1/T$) para cada liga independentemente, por meio das equações (2) e (4), os coeficientes de correlação obtidos foram elevados ($\cong 0,99$), e os valores dos parâmetros de ajuste determinados, m e Q , não mostraram qualquer variação significativa que pudesse ser associada com mudanças na composição da liga. Conseqüentemente, os dados obtidos de limite de escoamento (σ_E) e a tensão para 2 % de deformação plástica máxima ($\sigma_{2\%}$), para as quatro ligas investigadas,

foram utilizados na determinação do parâmetro da sensibilidade à taxa de deformação, m , e da energia de ativação aparente, Q ; e os gráficos correspondentes são apresentados nas figuras 4.42-4.45.

Para temperaturas constantes (equação 4), o limite de escoamento e a tensão para 2 % de deformação plástica (figuras 4.42-4.43) mostraram uma forte lei de dependência com a taxa de deformação imposta ao teste, com o parâmetro de sensibilidade à taxa de deformação $m=0,20\pm 0,01$, em ambas as situações. A dependência do limite de escoamento e da tensão para 2 % de deformação plástica, para taxas de deformação constantes, com a temperatura foi correlacionada por uma função exponencial (equação 1). Diante disto, pode-se plotar o logaritmo do limite de escoamento e da tensão para 2 % de deformação plástica em função do inverso da temperatura absoluta para diversas taxas de deformação, como apresentado nas figuras 4.44-4.45, onde observa-se uma correlação linear. Dos dados destas figuras, pode-se determinar uma energia de ativação aparente para o processo de deformação, $Q=(306\pm 25) \text{ kJ.mol}^{-1}$, obtida em ambos os casos.

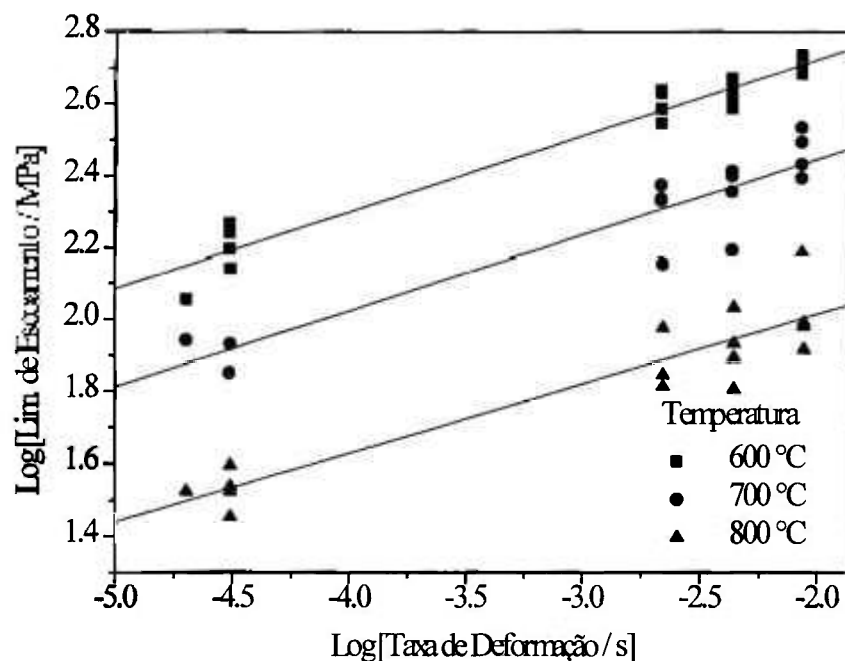


Figura 4.42: Dependência do limite de escoamento (σ_E), obtidos em ensaios de tração de corpos de prova das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.), com a taxa de deformação para temperaturas constantes.

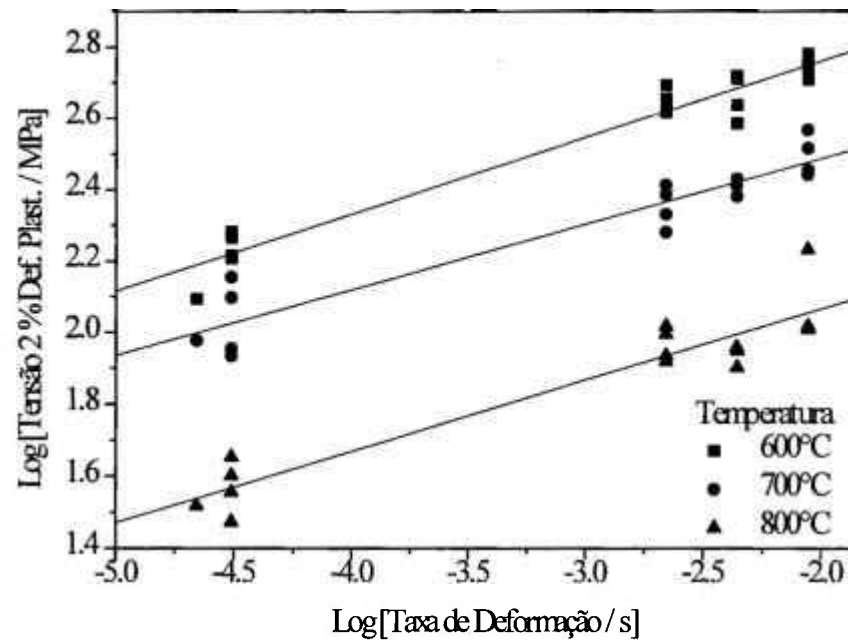


Figura 4.43: Dependência da tensão para deformação plástica de 2 % ($\sigma_{2\%}$), obtidos em ensaios de tração de corpos de prova das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.), com a taxa de deformação para temperaturas constantes.

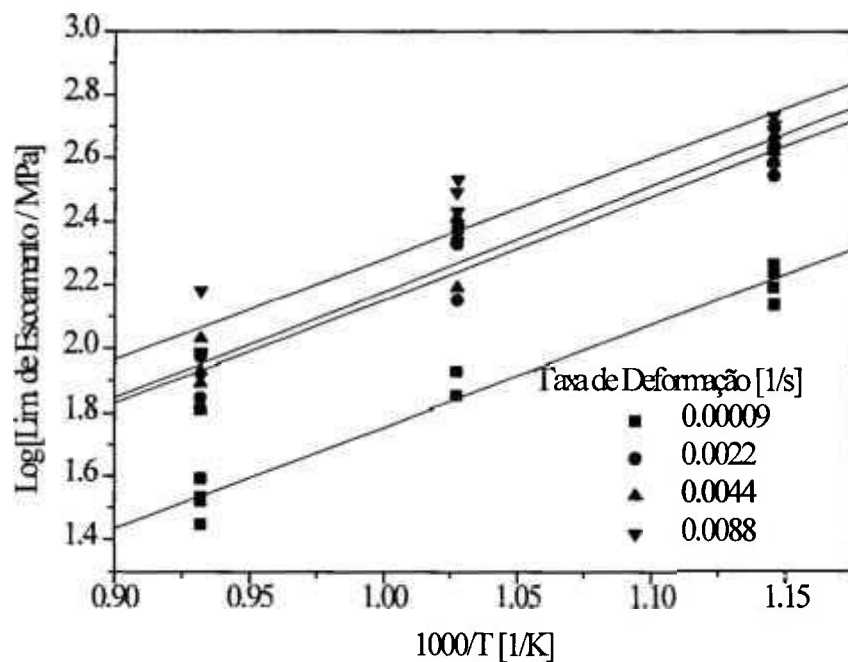


Figura 4.44: Dependência do limite de escoamento (σ_E), obtidos em ensaios de tração de corpos de prova das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.), com a temperatura de ensaio para várias taxas de deformação.

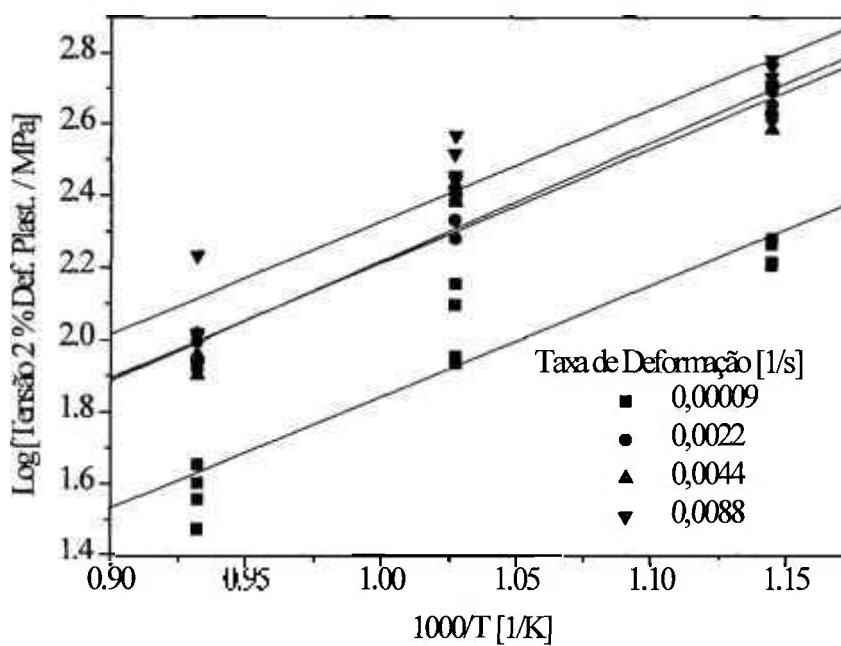


Figura 4.45: Dependência da tensão para deformação plástica de 2% ($\sigma_{2\%}$), obtidos em ensaios de tração de corpos de prova das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B(0-4,5)Cr (%at.), com a temperatura de ensaio para várias taxas de deformação.

5 DISCUSSÃO

Uma análise dos resultados mecânicos com base nas observações microestruturais será feita, buscando compreender como os tratamentos térmicos alteram a microestrutura e definindo possíveis correlações destas microestruturas com as propriedades mecânicas obtidas, tanto para as ligas Fe-24 %at.Al quanto para as ligas Fe-30 %at.Al. Adicionalmente à esta análise, será discutido o efeito do cromo na microestrutura e no comportamento mecânico destas ligas.

5.1 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Recuperação e na Recristalização

Na análise da microestrutura de grãos e subgrãos nas amostras das ligas Fe-24Al, nota-se que apesar de não ter sido observada por microscopia óptica nenhuma mudança entre o material na condição laminado a quente e tratado termicamente até temperaturas de 900 °C por 1 hora, verifica-se, por microscopia eletrônica de transmissão, que ocorreu uma recuperação da microestrutura devido a estes tratamentos térmicos. A microestrutura com regiões ainda encruadas nas amostras laminadas a quente é recuperada, mostrando grãos e subgrãos mais livres de discordâncias já no tratamento térmico a 750 °C por 1 hora. O aumento da temperatura de tratamento térmico até 900 °C não mostrou diferenças significativas na microestrutura de grãos e subgrãos em relação às ligas tratadas termicamente a 750 °C.

Os resultados de microdureza mostraram que em tratamentos térmicos acima de 500 °C já ocorre um amolecimento das ligas Fe-30Al contendo cromo. A nível de microscopia óptica, também não foi notada nenhuma diferença na microestrutura de grãos e subgrãos das ligas devido ao tratamento térmico a 1000 °C por 1 hora, como observado na figura

4.18. A ausência de crescimento de grão após tratamentos térmicos das ligas em temperaturas de até 1000 °C é concordante com os resultados obtidos por Farrel e Munroe [144]. Num estudo sobre a cinética de crescimento de grão na liga Fe-30Al, estes autores verificaram que não há crescimento de grão mesmo após tratamentos térmicos de uma hora na temperatura de 1000 °C.

Nas observações por microscopia eletrônica de transmissão, nota-se que as pequenas diferenças observadas entre as microestruturas na condição laminada a quente e tratada termicamente a 500 °C por 1 hora não foram suficientes para alterar significativamente os valores de microdureza obtidos nestas condições. Nos tratamentos térmicos a 500 °C, as ligas M-1 (sem cromo) e liga M-4 (4,5 %at. Cr) apresentam valores próximos de microdureza, com microestruturas de grãos e subgrãos muito parecidas, com possíveis diferenças imperceptíveis num exame geral das amostras. Contudo, enquanto a microestrutura da amostra da liga M-1 tratada termicamente a 800 °C mostrou uma recuperação na estrutura, com formação de subgrãos mais nítidos de tamanho médio aproximado de 2 µm (figura 4.23A), na liga M-4 os subgrãos já estão em elevado estado de decomposição após este tratamento térmico (figura 4.23B), justificando os valores de microdureza obtidos para as duas ligas nesta condição.

A análise dos resultados de microdureza com base nas observações feitas na microestrutura das ligas M-1 e M-4 indica que o decréscimo ocorrido na microdureza das ligas contendo cromo, tratadas termicamente em temperaturas superiores a 500 °C, está relacionado com a remoção do estado de deformação interno oriundo da laminação a quente. Além disto, este decréscimo de microdureza ocorre mais acentuadamente nas ligas com teores maiores de cromo, indicando que o cromo parece favorecer a recuperação destas ligas.

O tratamento térmico na condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d) nas ligas Fe-24Al e Fe-30Al não acarretou nenhuma mudança na microestrutura de grãos e subgrãos em relação ao material tratado termicamente na condição TT1 (800 °C / 1 h). Esta observação é similar à obtida por Morris e Gunther [141], onde tratamentos térmicos a 570 °C / 8 meses na liga Fe₃Al não mostraram modificações na microestrutura de grãos e subgrãos.

Esta análise permite concluir que 500 °C é uma temperatura muito baixa para provocar recuperação ou recristalização nas ligas Fe₃Al.

5.2 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Ordenação

As observações da ordenação feitas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras laminadas a quente mostraram a presença de regiões desordenadas α , além da estrutura ordenada B2. No caso das ligas Fe-30Al, a presença da fase ordenada B2 já foi detectada por difratometria de raios x, enquanto que para as ligas Fe-24Al esta constatação só foi possível por difratometria de elétrons. Com relação às ligas Fe-30Al como laminadas, era esperado somente o aparecimento da fase ordenada B2 nesta condição, pois é a fase de equilíbrio pelo diagrama de fases (figura 2.1). As regiões desordenadas α , presentes também nesta condição, são provavelmente remanescentes do processo de conformação mecânica em temperaturas elevadas (1000 °C). A fase estável nas ligas Fe-24Al laminadas a quente (800-1000 °C) é a fase desordenada α . A pequena quantidade de fase ordenada B2 presente nesta condição deve ter ocorrido na passagem pelo campo de fases $\alpha + B2$ no resfriamento.

Com relação ao parâmetro de ordem $D0_3$, S_{D0_3} , na condição de equilíbrio termodinâmico, seria esperado que variasse continuamente com a temperatura de tratamento térmico, indo a zero em temperaturas próximas a 550 °C (temperatura de transição $D0_3 \rightarrow B2$). Os resultados de ordenação das ligas Fe-30Al tratadas termicamente por 1 hora parecem indicar uma tendência de aumento do parâmetro de ordem $D0_3$ (tabela 4.I) com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento do grau de ordem $D0_3$, mesmo em temperaturas de tratamentos térmicos acima da transição $D0_3 \rightarrow B2$, pode ser explicado pelo desenvolvimento da ordem $D0_3$ no resfriamento da amostra a partir de temperaturas superiores à de transição $D0_3 \rightarrow B2$.

O aparecimento da fase $D0_3$ durante o resfriamento a partir de temperaturas onde a fase B2 é a fase de equilíbrio, está de acordo com os resultados obtidos por Fromeyer e

outros [145]. Estes autores observaram que, mesmo resfriamentos sob taxas extremamente elevadas, da ordem de 10^5 K/s, não são suficientes para suprimir a formação da fase $D0_3$. Isto foi confirmado, neste trabalho, num experimento onde aumentou-se sensivelmente a taxa de resfriamento (água gelada) a partir da permanência do material na temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e mesmo assim pode-se observar as raia características da fase ordenada $D0_3$. Como o resfriamento das amostras deste trabalho foi feito ao ar, o tempo de permanência em temperaturas do campo de fases $D0_3$ é maior, obtendo-se assim, valores relativamente mais elevados de parâmetro de ordem $D0_3$.

Na análise do tamanho dos domínios ordenados $D0_3$, formados em decorrência dos tratamentos térmicos a 500 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, nota-se uma mesma tendência nas ligas Fe-30Al sem cromo (M-1) e com 4,5 %at. de cromo (M-4). Estas ligas apresentaram tamanhos de domínios de $0,3$, $0,07$ e $0,15\text{ }\mu\text{m}$ para a liga M-1 e $0,15$, $0,025$ e $0,05\text{ }\mu\text{m}$ para a liga M-4, devido respectivamente aos tratamentos térmicos a 500 , 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. No tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$, os tamanhos dos domínios são relativamente maiores nas duas ligas investigadas. Esta temperatura pertence ao campo de fases onde a fase $D0_3$ é estável, evidenciando que os domínios ordenados $D0_3$, nas ligas tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$, tiveram mais tempo para crescer. No caso das ligas tratadas a 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$, os tamanhos médios dos domínios são menores devido à sua formação no resfriamento a partir de temperaturas onde a fase estável é a B2, permanecendo menos tempo em temperaturas pertencentes ao campo de fases $D0_3$.

A observação dos domínios ordenados por microscopia eletrônica de transmissão, na liga M-1 tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, mostrou ainda que os domínios B2 têm tamanho muito maior ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) que os domínios $D0_3$ ($0,05$ a $0,3\text{ }\mu\text{m}$) presentes nesta amostra (figura 4.26). Os domínios $D0_3$ nesta condição foram formados no resfriamento, enquanto que os domínios B2 são remanescentes da permanência do material a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

Na análise feita por microscopia eletrônica de transmissão das ligas Fe-30Al (M-1 e M-4) tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$, observou-se uma densidade considerável de falhas de contornos antifase B2 (figura 4.28A) que está associada a arranjos de

discordâncias (figura 4.28B). A deformação acentuada destrói a ordem $D0_3$ e perturba significativamente a ordem B2, preenchendo o material com falhas de contornos de domínios antifase. Contudo, a reordenação do material devido ao tratamento térmico em temperaturas mais baixas ($500\text{ }^\circ\text{C}$), ocorre muito rapidamente, sem praticamente apresentar recuperação ou recristalização. Esta configuração microestrutural já havia sido observada em estudo recente por Morris e Gunther [141], na liga Fe-28Al-5Cr (%at.) tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. O tamanho dos domínios ordenados $D0_3$ ($0,1-0,15\text{ }\mu\text{m}$) obtido por estes autores é da mesma ordem do obtido neste trabalho.

Segundo estes autores a densidade deste domínios defeituosos é determinada mais pela aniquilação de discordâncias do que pelo crescimento destes domínios. Nos materiais onde as discordâncias estão imobilizadas e não podem ser aniquiladas, a taxa de remoção das falhas de contornos dos domínios é muito mais lenta. Em temperaturas superiores de tratamento térmico (800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$), estas falhas de contornos de domínios antifase não são observados. Nestas temperaturas, a taxa de aniquilação de discordâncias é considerável, fazendo com que as falhas de contornos de domínios antifase sejam removidas mais rapidamente.

Analisando o efeito do cromo na ordenação das ligas Fe-30Al tratadas termicamente por 1 hora, nota-se que a adição de cromo diminuiu o parâmetro de ordem $D0_3$. Esta diminuição vem acompanhada por um aumento no parâmetro de ordem B2. Diante disto, parece que o cromo teria o efeito de favorecer a ordenação B2 das ligas Fe-30Al em detrimento à ordenação $D0_3$. Contudo, deve-se notar que a liga Fe-30Al sem cromo (M-1) possui um teor de alumínio ligeiramente menor do que a liga Fe-30Al com $4,5\text{ }\%$ at. Cr (M-4). Este fato deve também ter contribuído para um parâmetro de ordem B2 mais elevado nas ligas M-4.

A comparação da ordenação feita entre as ligas Fe-30Al e Fe-24Al tratadas termicamente mostrou comportamentos distintos entre as ligas Fe_3Al hipoestequiométricas e hiperestequiométricas. Enquanto que as ligas Fe-30Al tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$ apresentam estrutura cristalina ordenada B2 e $D0_3$, as ligas Fe-24Al apresentam estrutura cristalina $\alpha + \text{B2}$. Numa análise do diagrama de fases binário em regiões próximas ao

Fe₃Al (figura 2.1 e 2.2), nota-se que a fase estável na liga com composição Fe-24 %at. Al em temperaturas próximas a 800 °C é a fase α (desordenada). A presença da ordenação B2 nas ligas tratadas termicamente a 800 °C / 1 h, não esperada em princípio, deve ter ocorrido na passagem pelo campo $\alpha + B2$ no resfriamento.

A microestrutura observada, com diferentes tamanhos de domínio para a liga Fe-24Al-4Cr (%at.) tratada termicamente a 750, 800, 850 e 900 °C, é resultante do fato do tratamento térmico ter sido interrompido pelo resfriamento em água a partir de diferentes regiões do diagrama de fases. Os tratamentos térmicos em temperaturas de 750 e 800 °C apresentaram domínios ordenados maiores do que em temperaturas maiores (850 e 900 °C). Pelo diagrama de fases binário, a liga Fe-24Al estaria no campo de fase desordenada α , nas quatro temperaturas de tratamento térmico investigadas. Entretanto, a adição de cromo favoreceu a ordenação B2, provavelmente pela deslocamento dos campos de fase B2 (figura 2.2). Fortnum e Mikkola [146] e Kral e outros [147] verificaram, em seus trabalhos, que a adição de cromo eleva a temperatura de transição $D0_3 \rightarrow B2$, deslocando os campos de fase do diagrama de fases Fe-Al.

Coerentemente com o que ocorre nas ligas Fe-30Al, onde o cromo favorece a ordenação B2, o aumento do teor de cromo na liga Fe-24Al, favorece a ordenação $D0_3$, resultando em tamanhos de domínios maiores e maior fração volumétrica). Estes dois comportamentos distintos parecem indicar a mesma tendência, onde o cromo ocupa as posições cristalográficas nas estruturas ordenadas B2 e $D0_3$ em substituição ao alumínio, deslocando os campos de fases do diagrama de fases binário Fe-Al, como citado acima [146,147]. Assim sendo, a adição de cromo nas ligas hipoestequiométricas favorece a ordem B2, enquanto que nas ligas hiperestequiométricas favorece a ordenação $D0_3$. De uma maneira geral, nota-se que o tipo de ordem presente (B2 ou $D0_3$), o parâmetro de ordem, S, e o tamanho e a fração volumétrica dos domínios ordenados observados são basicamente dependentes da temperatura de tratamento térmico e de que forma os vários campos de fase do diagrama Fe-Al com diferentes adições de cromo são cortados.

5.3 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo na Ductilidade à Temperatura Ambiente

Com relação à ductilidade das ligas Fe₃Al investigadas neste trabalho, nota-se que as ligas Fe-24Al apresentam, em geral, melhores resultados de alongamento a temperatura ambiente do que as ligas Fe-30Al. A razão pela qual isto ocorre parece estar relacionada ao histórico do processo e ao conteúdo de carbono mais elevado nas ligas Fe-30 %at. Al (0,058 % em peso) do que nas ligas Fe-24Al (0,014 % em peso). Segundo uma análise feita por Kerr [105], uma combinação do histórico do processamento e um conteúdo mais elevado de carbono pode ocasionar a precipitação de carbonetos e, conseqüentemente, diminuir significativamente a ductilidade do material.

O estudo feito por Kerr teve origem na tentativa de explicação da discrepância nos modos de fratura obtidos de trabalhos mais recentes feitos por Mendiratta e outros [98,102,103] e os estudos anteriores feitos por Marcinkowski e outros [50]. O estudo conduzido por Mendiratta mostrou a ocorrência de um modo de fratura sempre transgranular por clivagem nas ligas Fe₃Al consolidadas por extrusão a partir de pós solidificados rapidamente e alongamento a temperatura ambiente de 8 %. Enquanto Marcinkowski, em seu trabalho, observou um modo de fratura misto, exibindo componentes de fratura transgranular por clivagem intergranular, para as ligas Fe₃Al com composição estequiométrica e hiperestequiométricas, ordenadas D0₃. Marcinkowski também verificou a presença de partículas de segunda fase identificadas como Fe₃AlC (perovisquita) e alongamento de aproximadamente 2 %. Kerr, a partir da liga utilizada por Marcinkowski, que apresentava fratura mista (transgranular e intergranular), executou descarbonetações, reduzindo o teor de carbono da liga de 500 (0,05 % em peso) para 50 ppm (0,005 % em peso), que acarretaram em uma mudança no modo de fratura para totalmente transgranular por clivagem, com aumento pronunciado da ductilidade da liga.

No presente trabalho, em condições similares às de Marcinkowski, também foi observado um modo de fratura misto na condição TT2, 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (figura 4.32B). Na figura 4.19 nota-se a presença de partículas de segunda fase que podem ser

carbonetos, conforme descrito nos resultados. Para a liga Fe-24Al, a fratura observada na condição TT2 é somente transgranular por clivagem, não sendo observados carbonetos. Assim sendo, o modo de fratura obtido nesta condição associado à baixa ductilidade da liga Fe-30 %at. Al deve estar relacionado a ação conjunta do tratamento térmico a 500 °C / 9 d e ao teor mais alto de carbono em relação à liga Fe-24 %at. Al. Em trabalho recente, Baligheid e outros [142] também observaram a fase Fe₃AlC na liga Fe-28Al-5Cr-0,2C (%at.) e argumentaram que a presença desta fase diminui a difusividade do hidrogênio nestas ligas, reduzindo a susceptibilidade à fragilidade ambiental. Baligheid e outros não analisaram o modo de fratura da liga. Porém, uma redução da susceptibilidade à fragilidade ambiental pode levar o material a apresentar uma resistência maior à fratura transgranular. Esta proposição explicaria aceitavelmente a mudança no modo de fratura para parcialmente intergranular nas ligas onde a fase Fe₃AlC está presente.

Os maiores valores de alongamento em ensaios de tração a temperatura ambiente foram obtidos nas ligas Fe-24Al tratadas termicamente a 800 °C / 1 h (condição TT1). A melhoria da ductilidade a temperatura ambiente nesta condição não pode ser atribuída exclusivamente às mudanças na microestrutura de grãos e subgrãos entre o material laminado a quente e o tratado termicamente na condição TT1. Se esta fosse realmente a causa da melhoria da ductilidade destas ligas, seria esperado que o material tratado termicamente na condição TT2 (TT1 + 500 °C / 9d) também apresentasse os bons resultados de ductilidade, pois o tratamento a 500 °C / 9d não provocou modificações na microestrutura de grãos e subgrãos do material. A não modificação da microestrutura de grãos e subgrãos do material parcialmente recristalizado (800 °C / 1 h) devido a subsequentes tratamentos térmicos por longos tempos nas temperaturas onde o D₀₃ é formado, foi também observada por Morris e Gunther [141].

Segundo os trabalhos de McKamey e outros [127-131], a melhoria da ductilidade das ligas Fe₃Al laminadas a morno (último passe de laminação a 600 °C) e tratadas termicamente entre 700 e 800 °C por uma hora, estaria relacionada ao fato de uma microestrutura parcialmente recristalizada de grãos alongados conter uma menor quantidade de contornos de grãos, dificultando a difusão do hidrogênio para a ponta da trinca. Contudo, as argumentações fornecidas por McKamey para a melhoria da

ductilidade, não podem ser aplicadas neste trabalho, pois apesar das ligas Fe-24Al estarem também parcialmente recristalizadas na condição de melhor ductilidade, a microestrutura não é caracterizada por grãos alongados. Além disto, em trabalho recente, Morris e Gunther [141], variaram a taxa de deformação em ensaios de tração a temperatura ambiente e verificaram que não ocorreu nenhuma influência na ductilidade das ligas. Esta constatação foi utilizada por estes autores para deduzir que o ataque ambiental não é a razão para a baixa ductilidade.

A presença de cromo não teve nenhum efeito significativo na melhoria da ductilidade das ligas deste trabalho. Embora a melhor condição de ductilidade obtida ocorreu com a adição de 2 %at. de cromo na liga Fe-24 %at.Al, nenhum efeito sistemático de melhoria da ductilidade foi observada devido às adições de cromo. A possibilidade do cromo atuar no sentido de também evitar a difusão do hidrogênio para o interior do material pela formação de uma camada de óxido de cromo, propostas por McKamey e outros [127-131], não ficou caracterizada neste trabalho. Além disto, McKamey e outros observaram que o cromo provoca uma mudança no modo de fratura de totalmente clivagem para misto de clivagem e intergranular. Esta mudança decorrente do aumento da resistência à clivagem pelo cromo e, conseqüentemente, melhoria da ductilidade, não foi observado neste trabalho.

Como mostrado na análise da textura cristalográfica da liga Fe-24Al-2Cr (%at.), não há praticamente mudança nas componentes de textura e na sua intensidade entre as amostras das ligas tratadas termicamente nas condições TT1 e TT2. Portanto, a melhor ductilidade apresentada nas ligas na condição TT1 não pode ser atribuída à textura cristalográfica, pois seria esperado que a ductilidade se mantivesse nas ligas na condição TT2.

A explicação mais adequada para a melhoria da ductilidade a temperatura ambiente das ligas Fe-24Al devido ao tratamento térmico TT1 (800 °C / 1 h) parece estar relacionada com a estrutura cristalina presente nesta condição (α +B2). Segundo as indicações de Morris e Gunther [148], seria possível obter uma melhoria da ductilidade do material, com uma estrutura cristalina mista α + B2, pela manutenção dos pares de discordâncias

acopladas, aumentando a ordem B2. Estas modificações seriam mais viáveis num sistema ternário Fe-Al-X.

As investigações feitas no presente trabalho não permitiram concluir qual é exatamente o micromecanismo responsável pela melhoria de ductilidade observada: se a possibilidade de um número maior de sistemas de escorregamento independentes atuando simultaneamente, se a mudança na configuração das superdiscordâncias ou se por outro motivo qualquer. Este trabalho não se aprofundou no estudo das discordâncias, por microscopia eletrônica de transmissão, nestas ligas. Uma análise mais circunstanciada sobre as causas da fragilidade nestas ligas passa necessariamente pelo estudo sugerido acima.

5.4 Influência dos Tratamentos Térmicos e do Teor de Cromo no Limite de Escoamento à Temperatura Ambiente

Na figura 5.1 são colocados, num mesmo gráfico, os valores de limite de escoamento em função do teor de alumínio obtidos neste trabalho e de vários outros autores (compilados por Vedula [149]), para as ligas Fe-Al sem adição de cromo. Nota-se nesta figura que os resultados obtidos neste trabalho apresentam uma boa concordância com os valores da literatura. As diferenças apresentadas nos valores de limite de escoamento obtidos para uma mesma composição estão relacionadas ao fato de cada liga ter sofrido processamentos diferentes, que não foram indicados pelo autor da compilação.

Os tratamentos térmicos por uma hora a partir da condição laminada a quente provocaram em todas as ligas estudadas (Fe-24Al e Fe-30Al) uma redução no limite de escoamento, em relação ao material laminado a quente. Esta redução, também observada por Sanders e outros [150] na liga Fe-28Al-5Cr, está relacionada basicamente com a ocorrência de alguma recuperação da microestrutura do material laminado a quente. O tratamento térmico a 800 °C / 1 h (condição TT1), tanto nas ligas com 24 %at. quanto nas ligas com 30 %at. de alumínio, o ligeiro decréscimo nos valores de limite de escoamento

deve-se, possivelmente, à formação da estrutura $\alpha+B2$ (imperfeito), ligas Fe-24Al, e B2 + D0₃, ligas Fe-30Al.

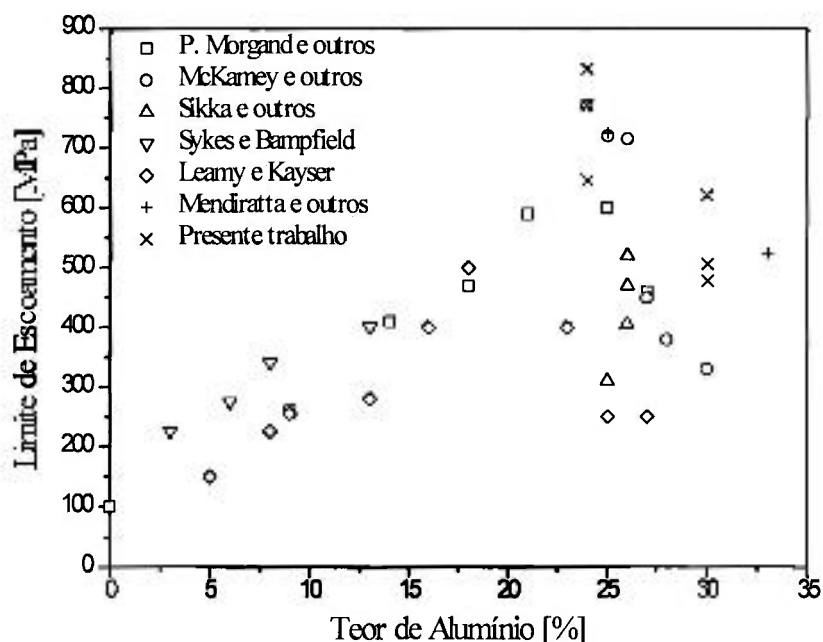


Figura 5.1: Valores de limite de escoamento em função do teor de alumínio obtidos por vários autores para ligas Fe-Al e compilados por Vedula [149].

O tratamento térmico a 500 °C / 9 d (TT2), a partir da condição TT1, provocou um acréscimo no limite de escoamento das ligas Fe-24Al e um decréscimo nos valores de limite de escoamento das ligas Fe-30Al, quando comparados com a condição TT1. A explicação para a modificação dos valores de limite de escoamento nas ligas Fe-24Al e Fe-30Al tratadas termicamente a 500 °C / 9 d (TT2) a partir da condição TT1 (800 °C / 1 h) não pode ser associada às mudanças na microestrutura de grãos e subgrãos, pois estas não ocorreram devido ao tratamento térmico na condição TT2. A não modificação da microestrutura de grãos e subgrãos do material tratado termicamente a 800 °C devido a subsequentes tratamentos térmicos por longos tempos nas temperaturas onde o D0₃ é formado, foi também observada por Morris e Gunther [141]. Portanto, a diferença microestrutural entre as duas condições foi a estrutura cristalina presente nas ligas.

Enquanto que as ligas Fe-30Al na condição TT1 apresentaram uma estrutura mista $D0_3 + B2$, na condição TT2 as ligas Fe-30Al apresentaram uma ordenação predominantemente $D0_3$. Nos estudos feitos por McKamey e outros [72,73], em ligas Fe-28Al, verifica-se um comportamento similar ao obtido neste trabalho, nas ligas Fe-30Al, com um decréscimo nos valores de limite de escoamento devido à obtenção de uma estrutura cristalina predominantemente $D0_3$. No caso das ligas Fe-24Al ocorre um comportamento diferente quando o material é submetido a longos tratamentos térmicos a 500 °C. A liga Fe-24Al, tratada termicamente nesta temperatura, não apresenta uma estrutura cristalina predominantemente $D0_3$, mas sim uma mistura de α (desordenado) e $D0_3$. Esta estrutura cristalina é responsável pelo aumento do limite de escoamento das ligas Fe-24Al tratadas termicamente nesta condição. Park e outros [151] também observaram que as ligas Fe-24Al são susceptíveis ao endurecimento mecânico devido a formação da estrutura cristalina com duas fases. Estes autores mostraram também que uma reprecipitação da fase α (desordenada) na microestrutura inicialmente $\alpha + D0_3$ provoca um pronunciado endurecimento adicional.

Como visto anteriormente, o cromo favorece a ordenação $D0_3$ nas ligas Fe-24Al, fazendo com que os domínios passem, de precipitados levemente esféricos nucleados homogeneamente dentro dos grãos da fase α , a partículas interligadas. A interligação dos domínios ordenados $D0_3$ acarreta um amolecimento da liga Fe-24Al com 4 e 6 %at. de cromo em comparação com a microestrutura composta da fase ordenada $D0_3$ precipitada na fase desordenada α das ligas com até 2 %at. de cromo.

Em trabalhos recentes [148,152,153], três mecanismos de deformação são analisados na tentativa de explicar a deformação de ligas hipostequiométricas Fe_3Al com estrutura cristalina $\alpha + D0_3$: o mecanismo de Orowan, o mecanismo de cisalhamento de partículas ordenadas $D0_3$ e o mecanismo de escorregamento cruzado.

Estes mecanismos serão analisados, tentando adaptá-los aos resultados obtidos neste trabalho nas ligas Fe-24Al com estrutura cristalina $\alpha + D0_3$. No mecanismo de Orowan, uma discordância unitária na fase desordenada α , com vetor de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$, curva-se e ultrapassa uma partícula da fase ordenada $D0_3$. A tensão de

Orowan, σ_{OR} , necessária para curvar a discordância e fazê-la passar por entre duas partículas ordenadas através dos canais desordenados pode ser calculado pela equação:

$$\sigma_{OR} = m(\mu b / 2\pi\lambda) \ln(\phi / 2b), \text{ onde:}$$

m: fator de Taylor;

μ : módulo de cisalhamento;

b: vetor de Burgers;

ϕ : tamanho das partículas ordenadas;

λ : largura do canal de separação das partículas.

A largura do canal, λ , pode ser medida diretamente das micrografias ou calculado pela equação: $\lambda = 0,71 \cdot \phi \cdot \sqrt{f_v}$, se a fração volumétrica (f_v) da fase ordenada for pequena. O tamanho das partículas ordenadas, ϕ , pode também ser determinado pela equação: $\phi = 1/\sqrt{N_s}$, onde N_s é o número de partículas por unidade de superfície do plano de cisalhamento. Os valores de λ e de ϕ obtidos foram 50 nm e 680 nm, respectivamente. O valor da tensão de Orowan determinada neste trabalho, para as ligas Fe-24Al tratadas termicamente a 500 °C / 9 d, foi de 1,07 GPa. Este valor da tensão de Orowan está próximo dos valores obtidos por Morris e Gunther [148], para a liga Fe-22,7 %at. Al. Morris e Gunther obtiveram 2,2 e 0,3 GPa para a liga Fe-22,7Al tratada termicamente a 450 e 500 °C por 10 dias, respectivamente. O valor da tensão de Orowan, determinada neste trabalho é muito maior do que os valores de limite de escoamento obtidos experimentalmente. Portanto, o mecanismo de Orowan não pode ser utilizado para explicar os resultados experimentais de limite de escoamento obtidos neste trabalho.

No mecanismo de cisalhamento das partículas ordenadas, a tensão para cisalhamento da partícula ordenada pode ser definida pela equação:

$$\sigma = (m/b)f \cdot \gamma \cdot S^2, \text{ onde:}$$

m: fator de Taylor;

b: vetor de Burgers;

γ : energia do contorno antifase;

S: grau de ordem.

Neste caso, dois processos podem ser considerados: uma discordância unitária na fase desordenada ou um par de discordâncias acopladas. Em ambos os casos, o vetor de Burgers

é $1/4\langle 111 \rangle$, as tensões de cisalhamento para a discordância unitária e para o par de discordâncias são dadas, respectivamente, pelas equações $\sigma_I = (m/b) \cdot f_v \cdot \gamma_I \cdot S_I^2$ e $\sigma_{II} = (m/2b) \cdot f_v \cdot \gamma_{II} \cdot S_{II}^2$, onde:

m : fator de Taylor;

γ_I e γ_{II} : energia do contorno antifase no estado ordenado das falhas produzidas pela discordância unitária e pelo par de discordâncias, respectivamente;

S_I e S_{II} : parâmetro de ordem B2 e $D0_3$, respectivamente;

f_v : fração volumétrica do material ordenado.

Na comparação entre as ligas Fe-24Al sem cromo e Fe-24Al-4Cr, tratadas termicamente na condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d), nota-se que a adição de 4 %at. de cromo provocou um aumento na fração volumétrica da fase $D0_3$ de 35 para 70 % e uma redução de 50 % na energia de contorno antifase, segundo McKamey e outros [153]. Comparando-se então as tensões de cisalhamento para a liga Fe-24Al sem cromo, σ_0 , e para a liga Fe-24Al-4Cr, σ_4 , segundo o mecanismo de um par de discordâncias cisalhando o material ordenado $D0_3$, obtém-se: $(\sigma_0 / \sigma_4) = (f_{v0} / f_{v4}) \cdot (\gamma_{II0} / \gamma_{II4}) \cdot (S_{II0}^2 / S_{II4}^2)$. Utilizando-se os dados apresentados acima, $(\sigma_0 / \sigma_4) = (0,35 / 0,70) \cdot (2 / 1) \cdot (S_{II0}^2 / S_{II4}^2) \Rightarrow (\sigma_0 / \sigma_4) = (S_{II0}^2 / S_{II4}^2)$. Como o termo (S_{II0}^2 / S_{II4}^2) é menor do que um, a razão entre as tensões (σ_0 / σ_4) , obtida neste trabalho, é maior do que a unidade, ou seja, a liga contendo 4 %at. de cromo apresentaria um limite de escoamento superior à da liga sem cromo, contrariamente ao observado experimentalmente. Assim sendo, o mecanismo de cisalhamento de partículas também não pode ser utilizado para descrever a movimentação de discordâncias nas ligas Fe-24Al com estrutura $\alpha + D0_3$.

A terceira proposta, sugerida por McKamey e outros [153], para o mecanismo de deformação das ligas Fe-28Al com adições de até 6 %at. de cromo, tratadas termicamente a 800 °C / 1 h + 500 °C / 7 d, seria o escorregamento cruzado. Este mecanismo de movimentação das discordâncias, segundo McKamey, tem uma forte dependência da configuração das superdiscordâncias nas ligas Fe_3Al . Uma redução na energia do contorno antifase, γ , acarreta um aumento na distância que separa as discordâncias parciais, resultando na dissociação das superdiscordâncias. Por intermédio de observações por microscopia eletrônica de transmissão, estes autores observaram que o cromo provoca uma

diminuição da energia de contorno antifase das superdiscordâncias móveis ($a_0/4\langle 111 \rangle$), acarretando uma dissociação das discordâncias parciais nas superdiscordâncias. Portanto, a diminuição do limite de escoamento com o aumento do teor de cromo na liga está relacionado à maior facilidade de ocorrência do escorregamento cruzado devido à dissociação das superdiscordâncias. Este mecanismo que envolve dissociação das superdiscordâncias explica razoavelmente bem o que ocorre com as ligas investigadas neste trabalho com relação ao efeito do cromo no limite de escoamento.

5.5 Comportamento Mecânico em Temperaturas Elevadas

Os resultados de ensaios de tração a quente das ligas Fe-30Al mostraram claramente que, de um modo geral, o limite de escoamento destes aluminetos de ferro é sempre maior do que o do aço inoxidável tipo AISI 316 até a temperatura de aproximadamente 760 °C, ilustrando o alto potencial destes materiais. Nota-se também um comportamento similar entre as curvas de limite de escoamento em função da temperatura de ensaio de tração obtidas neste trabalho com as de McKamey [72,73].

As ligas do presente trabalho começaram a apresentar valores de ductilidade relativamente altos somente acima de 500 °C, o que explica a boa habilidade de conformação a quente destes materiais. Verifica-se novamente um comportamento similar entre as curvas de alongamento em função da temperatura de ensaio de tração obtidas neste trabalho com as de McKamey [72,73]. Entretanto, apesar dos bons resultados de limite de escoamento obtidos até aproximadamente 600 °C, a ductilidade abaixo de 400 °C necessita ainda ser substancialmente melhorada.

A comparação das figuras 4.35 e 4.36, com a figura 4.32A, permite verificar a ocorrência de uma mudança no modo de fratura de clivagem, nos corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente (figura 4.32A) para fratura por coalescimento de microcavidades no corpo de prova ensaiado em temperaturas acima de 700 °C (figura 4.36). Nos ensaios em temperaturas intermediárias ocorre um modo de fratura misto

(clivagem e coalescimento de microcavidades), como pode ser observado na figura 4.35. A ductilidade das ligas estudadas mostrou uma forte dependência com a temperatura de ensaio e conseqüentemente com os micromecanismos de fratura atuantes, sendo que os maiores valores de alongamento foram obtidos quando a fratura por coalescimento de microcavidades predomina. Estes resultados são similares aos obtidos por Mendiratta e outros [88] e Knibloe e outros [143] para ligas Fe₃Al binárias e contendo cromo.

Com relação ao aspecto das curvas tensão-deformação determinadas nos ensaios de tração acima de 600 °C, para as quatro ligas investigadas, o endurecimento que ocorre acima do limite de escoamento até a tensão máxima está associado aos efeitos do desbalanceamento das taxas de multiplicação e aniquilação de discordâncias. No máximo valor de tensão, acredita-se que as taxas são equalizadas e a partir deste ponto, a aniquilação de discordâncias começa a predominar, conduzindo a um contínuo decréscimo na tensão até a ruptura do corpo de prova. Dependendo da taxa de deformação e da temperatura de ensaio utilizados, as ligas exibem um comportamento plástico não uniforme, uma vez ultrapassada a tensão máxima, caracterizada por ondulações na curva tensão-deformação. Um comportamento similar tem sido observado em uma ampla faixa de ligas e é usualmente atribuído à recristalização dinâmica.

Na análise da microestrutura óptica dos corpos de prova ensaiados em tração em temperaturas elevadas, nota-se que a microestrutura não parece apresentar grandes modificações nas regiões mais afastadas da fratura do corpo de prova para as três temperaturas empregadas (600, 700 e 800 °C). Entretanto, na região próxima à fratura os corpos de prova apresentam microestruturas distintas para as três temperaturas de ensaio. Nos corpos de prova ensaiados a 600 °C, figura 4.37, os grãos apresentam um aspecto ligeiramente alongado, devido à deformação plástica. Nos corpos de prova ensaiados a 700 °C, figura 4.38B, pode ser vista uma microestrutura constituída de grãos fortemente alongados de contornos irregulares (ondulados), decorrente de um processo de deformação mais intenso. Contudo, no detalhe mostrado na figura 4.40, nota-se que estas irregularidades nos contornos de grãos (partes côncavas e convexas), eventualmente irão se separar do grão original e se transformarão em pequenos novos grãos. Observa-se também nesta figura que pequenos novos grãos equiaxiais já se formaram dentro dos grãos

originais. Os grãos formados após a deformação plástica serão mais finos ($\cong 20 \mu\text{m}$) e equiaxiais. Nas proximidades da fratura dos corpos de prova ensaiados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, figura 4.41, já é possível observar a presença de novos grãos recristalizados durante a deformação plástica.

A análise microestrutural dos corpos de prova ensaiados até a fratura permitiu visualizar uma correlação direta entre a ocorrência de recristalização dinâmica e o caráter ondulado do escoamento plástico, uma vez ultrapassada a resistência máxima. De um modo geral, a ocorrência de recristalização dinâmica tende a resultar em uma microestrutura com novos grãos livres de deformação, formados na seção reduzida do corpo de prova de tração, como observado neste trabalho. Baker e outros [155] também relataram a ocorrência de recristalização dinâmica em ligas Fe-Al baseado nas observações metalográficas da seção reduzida dos corpos de prova ensaiados em tração.

O parâmetro de sensibilidade à taxa de deformação, m , obtido de ensaios de tração a quente, pode ser relacionado ao parâmetro de sensibilidade à tensão, n , usualmente obtido nos ensaios de fluência em faixas intermediárias de tensões pela relação $m=1/n$. O valor obtido para o parâmetro de sensibilidade da taxa de deformação, $m=0,20$, na presente investigação foi da mesma ordem dos valores $0,14-0,22$ obtidos por Knibloe e outros [143], para ligas Fe₃Al contendo 2 e 5 % de cromo, elaborados por metalurgia do pó; e por Rabin e Wright [154], para o Fe₃Al contendo 5 % de cromo, obtido por intermédio da síntese por combustão.

O valor do parâmetro de sensibilidade da taxa de deformação de $0,20$ permite dizer que, apesar dos valores elevados de alongamento nas ligas ensaiadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($> 100 \%$), não ocorre deformação superplástica. O parâmetro de sensibilidade da taxa de deformação mínimo normalmente encontrado no comportamento superplástico é de $0,5$, indicando uma deformação por deslizamento dos contornos de grãos. A outra condição para comportamento superplástico é um tamanho de grão reduzido, abaixo de $10 \mu\text{m}$. As ligas Fe-30Al investigadas neste estudo têm um tamanho médio de grão maior ($> 40 \mu\text{m}$).

O valor equivalente $n=5$, deduzido dos valores de m obtidos neste trabalho, pertence ao intervalo de valores de n entre 3,5 e 7,7 obtidos por McKamey e outros [118], e entre 4,6 e 6,0 obtidos por Lawley e outros [57], em estudos de fluência executados para o Fe-28Al. Contudo, o valor de $n=5$ difere do valor obtido de 3,7 por Sastry e Sudar [155]. Nestes casos, o mecanismo de deformação em temperaturas elevadas são determinados pela natureza das discordâncias no reticulado ordenado e pelo estado de ordem. Um valor de $n=5$ é normalmente associado com o mecanismo de escalagem de discordâncias em fluência em temperaturas elevadas [118].

A energia de ativação aparente determinada neste estudo, (306 ± 25) kJ.mol⁻¹, é comparável aos valores obtidos para o processo de fluência por McKamey e outros [118] para o Fe28Al (347 kJ.mol⁻¹) e para o Fe28Al2Mo e Fe28Al1(Zr/Nb) (334 kJ.mol⁻¹); por Davies [116] para o Fe20Al (305 kJ.mol⁻¹); por Lawley e outros [57] para o Fe27,8Al (276 a 305 kJ.mol⁻¹); e por Sustray e Sundar [155] para o Fe26Al0,1C (305 kJ.mol⁻¹), Fe28Al2Cr (325 kJ.mol⁻¹), Fe28Al2Cr0,04B (304 kJ.mol⁻¹) e Fe28Al4Mn (302 kJ.mol⁻¹). A energia de ativação para a difusão nas ligas ordenadas Fe30Al tem sido determinada por diversos autores [148], e seus valores pertencem a faixa de 260 a 290 kJ.mol⁻¹. A energia de ativação aparente determinada nesta investigação é consistente com estes valores, indicando que a difusão controla o caráter do comportamento mecânico em temperaturas elevadas destas ligas.

Observou-se (figura 4.33) um anomalia no comportamento do limite de escoamento das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.), caracterizada pela presença de um pico nos valores de limite de escoamento que ocorre numa determinada faixa de temperaturas. Este pico anômalo nas ligas Fe₃Al é bem conhecido na literatura [58,59,92-97]. Apesar das intensas pesquisas conduzidas neste tópico, os mecanismos responsáveis pela ocorrência deste pico de tensão são ainda pobremente compreendidos. Não foi intenção deste trabalho um aprofundamento da questão referente à movimentação e imobilização de discordâncias em temperaturas elevadas. Entretanto, apesar da discussão ser complexa, alguns comentários serão feitos no que concerne ao estado atual de entendimento desta anomalia, procurando correlacioná-los com o desenvolvimento do presente trabalho.

As explicações iniciais [58] para a ocorrência do pico anômalo nas ligas Fe₃Al ordenadas D0₃, relacionavam a perda desta ordem e a correspondente mudança das superdiscordâncias quadruplas perfeitas $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$ para discordâncias duplas imperfeitas $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$, enquanto alguma ordem D0₃ ainda permanece. Tais idéias foram abandonadas após os estudos de Schroer e outros [156], que mostraram que o mesmo pico poderia ainda ser observado, para ligas ordenadas D0₃, em temperaturas inferiores a temperatura de transição D0₃→B2. Subseqüentemente, três modelos principais foram propostos para explicar este pico no limite de escoamento: decomposição de discordâncias $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$ para $\frac{a_0'}{2}\langle 110 \rangle$ e $\frac{a_0'}{2}\langle 100 \rangle$ [157], bloqueio localizado da escalagem de discordâncias [148] e endurecimento por lacunas [94]. Todos os modelos baseiam-se num mecanismo de imobilização das discordâncias $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$ em temperaturas abaixo da temperatura do pico. Segundo o modelo proposto por Morris e Gunther [148], o pico anômalo em temperaturas próximas à transição D0₃→B2 estaria relacionado à dissociação dos pares de discordâncias $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$ para discordâncias unitárias $\frac{a_0'}{4}\langle 111 \rangle$ e o subsequente bloqueio da escalagem destas discordâncias dissociadas.

O pico nos valores de limite de escoamento observado em temperaturas de ensaio na faixa de 500 a 600 °C, obtido neste trabalho, ocorre também próximo à temperatura crítica de transição D0₃→B2. O valor de n=5, obtido neste trabalho, indicou que o mecanismo de deformação atuante em temperaturas elevadas (600-800 °C) é a escalagem de discordâncias. Assim sendo, o mecanismo de imobilização das discordâncias pode ser associado, numa primeira análise, ao bloqueio desta escalagem de discordâncias.

Outra análise que pode ser feita é com relação a posição em temperatura dos picos nas ligas com diferentes teores de cromo. Enquanto que as ligas com até 1,6 %at. de cromo têm picos de limite de escoamento melhor definidos e em temperaturas mais elevadas,

próximas a 600 °C, nas ligas com 2,4 e 4,5 %at. de cromo os valores de limite de escoamento já começam a diminuir ao redor de 500 °C. Pode-se observar aqui o efeito do cromo em reduzir a temperatura do pico anômalo. Esta diminuição da temperatura do pico anômalo com o aumento do teor de cromo fornece mais um indício de que o mecanismo de endurecimento anômalo não parece estar relacionado à transição $D0_3 \rightarrow B2$. Isto pode ser notado pelo efeito do cromo em aumentar a temperatura de transição $D0_3 \rightarrow B2$ [146,147] e ao mesmo tempo, diminuir a temperatura do pico anômalo. O efeito da adição de cromo na temperatura do pico anômalo nas ligas Fe_3Al estaria relacionado, numa associação com o mecanismo proposto por Morris, à maior facilidade na dissociação das superdiscordâncias em temperaturas inferiores e a subsequente imobilização (bloqueio) destas discordâncias dissociadas.

A discussão feita até o momento na tentativa de definir o mecanismo responsável pelo aparecimento do pico anômalo nas ligas estudadas neste trabalho mostrou que o modelo proposto por Morris pode ser sugerido também neste trabalho. Porém, não foi possível analisar completamente todas as possibilidades de endurecimento anômalo observado, como por exemplo o endurecimento por lacunas e endurecimento pela decomposição de discordâncias $\frac{a_0}{4} \langle 111 \rangle$ para $\frac{a_0}{2} \langle 110 \rangle$ e $\frac{a_0}{2} \langle 100 \rangle$. Sabe-se que as ligas Fe-Al apresentam inerentemente uma enorme concentração de lacunas em temperaturas elevadas e é uma alternativa a ser considerada. A consideração final, decorrente dos resultados obtidos neste trabalho e dos estudos existentes na literatura até o momento, parece ser que existem vários mecanismos controlando a deformação na faixa de temperaturas ao redor da temperatura do pico anômalo, podendo o endurecimento anômalo ser ocasionado por mais de um fenômeno.

6 CONCLUSÕES

As investigações realizadas neste trabalho nas ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.) e Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) nas condições laminadas a quente e tratadas termicamente, permitiram as seguintes conclusões:

- (1) O decréscimo de microdureza a temperatura ambiente observado nas ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) tratadas termicamente por uma hora em temperaturas superiores a 500 °C, está relacionado, basicamente, com a remoção do estado de deformação interno oriundo da laminação a quente.
- (2) Os baixos valores de alongamento obtidos a temperatura ambiente nas ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) em relação aos observados nas ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.) são devidos ao histórico de processamento e ao teor de carbono mais elevado nas primeiras. Os melhores resultados de ductilidade a temperatura ambiente obtidos neste trabalho para as ligas Fe-24Al, tratadas termicamente na condição TT1 (800 °C / 1 h) estão, provavelmente, relacionados com a presença das fases α e B2 nesta condição.
- (3) A diminuição dos valores limite de escoamento das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) devido ao tratamento térmico a 800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d (condição TT2) quando comparados com os valores obtidos no tratamento térmico a 800 °C / 1 h (condição TT1), em teores equivalentes de cromo, é decorrente da presença predominante da fase ordenada do tipo $D0_3$. O aumento nos valores do limite de escoamento das ligas Fe-24Al-(0-6)Cr (%at.) tratadas termicamente nesta mesma condição TT2 (800 °C / 1 h + 500 °C / 9 d), quando comparado com os valores obtidos no tratamento térmico na condição TT1 (800 °C / 1 h) deve-se à presença das fases α + $D0_3$ na condição TT2.

- (4) A diminuição do limite de escoamento com o aumento do teor de cromo observada nas ligas investigadas, independentemente da condição de tratamento térmico, está, provavelmente, associado ao favorecimento do escorregamento cruzado pela dissociação das superdiscordâncias.
- (5) O limite de escoamento das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.), quando submetidas a ensaios de tração em temperaturas na faixa T. A. - 800 °C, apresenta um comportamento anômalo (valor de pico) em temperaturas próximas à temperatura de transição $D0_3 \rightarrow B2$. A adição de cromo em teores acima de 2 %at, provoca diminuição da temperatura do pico anômalo, provavelmente pelo favorecimento da dissociação das superdiscordâncias em temperaturas mais baixas e o subsequente bloqueio da escalagem das discordâncias dissociadas.
- (6) Verificou-se uma mudança no modo de fratura das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.) de clivagem nos corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente para fratura por coalescimento de microcavidades nos corpos de prova ensaiados em temperaturas acima de 700 °C. Esta mudança no modo de fratura é acompanhada por um aumento acentuado da ductilidade das ligas, associado à ocorrência de recristalização dinâmica.
- (7) A energia de ativação aparente, Q , e o expoente de sensibilidade à taxa de deformação, m , determinados para o processo de deformação plástica até o limite de resistência, das ligas Fe-30Al-0,15Zr-0,2B-(0-4,5)Cr (%at.), em temperaturas e taxas de deformação pertencentes aos intervalos 600-800 °C e $2,2 \times 10^{-5}$ - $8,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, foram $Q=(306 \pm 25) \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $m=(0,20 \pm 0,01)$, indicando que o processo é controlado pela escalagem de discordâncias.

REFERÊNCIAS

1. STOLOFF, N. S. & DAVIES, R. G. *Prog. Mater. Sci.*, v. 13, p.1, 1966 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
2. WESTBROOK, J. H. *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds* (Wiley, New York), 1959.
3. TAKEUCHI, S. & KURAMOTO, E. *Acta Metall.*, v. 21, p.415, 1973 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
4. THORNTON, P. H.; DAVIES, R. G. & JOHNSTON, T. L. *Metall. Trans.*, v. 1, p.307, 1970 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
5. COPLEY, S. M. & KEAR, B. H. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v. 239, p. 977, 1967 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
6. POPE, D. P. *Philos. Mag.*, v. 25, p.917, 1972 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
7. AITKEN, E. A., in *Intermetallic Compounds*, J. H. Westbrook, Ed. (Wiley, New York), p.491-516, 1967.
8. TANNER, L. E. et al. *Mechanical Behavior of Intermetallic Compounds* (Report AST-TDR62-1087, Manlabs, Inc., Cambridge, Mass), partes 1-3, 1963-1964.
9. LIPSITT, H. A. SCHECHTMAN, D. & SCHAFRIK, R. E.; *Metall. Trans. A*, v. 11 A, p.1369, 1980 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
10. AOKI, K. & IZUMI, O. *Acta Metall.*, v. 27, p.807, 1979 apud GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
11. GEORGE, E. P. & LIU, C. T. in *Proc. C- MRS International 90*, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.
12. ZIEGLER, N. *AIME Trans.*, v. 100, p.267, 1932 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.

13. SYKES, C. & BAMPFYLDE, J. *J. Iron and Steel Inst.*, v. 130, p.389, 1934 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
14. BORDEAU, R. G. Development of Iron Aluminides, *AFWAL-TR-87-4009* (Air Force Wright Aeronautical Laboratories, Wright- Patterson Air Force Base, OH), May 1987.
15. CULBERTSON, G. & KORTOVICH, C.S. Development of Iron Aluminides, *AFWAL-TR-85-4155* (Air Force Wright Aeronautical Laboratories, Wright Patterson Air Force Base, OH) 1986.
16. SIKKA, V.K.; McKAMEY, C.G.; HOWELL, C.R. & BALDWIN, R.H. Fabrication and Mechanical Properties of Fe₃Al-Based Aluminides, *ORNL (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)*, TM-11465, 1990.
17. McKAMEY, C.G. in Proceedings of the Fourth Annual Conference on Fossil Energy Materials, *ORNL/FMP-90/1* (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN), p.197, 1990.
18. *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. MASSALSKI, (ASM, Metals Park, OH), 1986 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High Temperature Corrosion and Applications on Nickel and Iron Aluminides in Coal-Conversion Power Systems in Proceedings from Materials Week, p.265-280,1996.
19. HANSEN, M & ANDERKO, K. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York, 1958.
20. TAYLOR, A. & JONES, R. M. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 6, p.15, 1958 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
21. McQUEEN, H. J. & KUCZYNSKI, G. C. *Trans. AIME*, v. 215, p.619, 1959 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
22. LAWLEY, A. & CAHN, R. W. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 20, p.204, 1961 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
23. LUTJERING, G. & WARLIMONT, H. Ordering of Fe₃Al and Cu₃Al by first order transformations. *Acta Metall.*, v. 12, p.1460, 1964.
24. LUTJERING, G. & WARLIMONT, H., *Z. Metallkd.*, v. 56, p.1, 1965. apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991
25. SWANN, P.R.; DUFF, W.R. & FISHER, R.M. *Appl. Phys. Lett.*, v. 9, p.279, 1966 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.

26. MORGAND, P.; MOUTURAT, P. & SAINTFORT, C. Structure et Propriétés Mécaniques des Alliages Fer-Aluminium. *Acta Metall.*, v. 16, p.867-875, 1968.
27. RIMLINGER, L. M., C. R. *Acad. Sci.*, v. 267, p.1206, 1968 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
28. WARLIMONT, H., *Z. Metallkd.*, v. 60, p.165, 1969 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
29. SWANN, P.R.; DUFF, W.R. & FISHER, R.M. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v. 245, p.851, 1969 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
30. ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. *Scr. Metall.*, v. 10, p.451, 1969 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
31. MORGAND, P. The diagram of state for Fe-Al solid solution. *Metall. Trans.*, v. 1, p.2331, 1970.
32. WATANABE, D. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 29, p.722, 1970 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
33. SWANN, P.R. & DUFF, W.R. *Phys. Status Solidi*, v. 37, p.577, 1970 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
34. OKAMOTO, H. & BECK, P.A. Phase relationships in the iron-rich Fe-Al alloys. *Metall. Trans.*, v. 2, p.569, 1971.
35. SWANN, P. R.; DUFF, W.R. & FISHER, R.M. The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys. *Metall. Trans.*, v. 3, p.409, 1972.
36. YAMAGATA, T. & YOSHIDA, H. *Mater. Sci. Eng.*, v. 12, p.95, 1973 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975
37. OKI, K.; HASAKA, M. & EGUCHI, T. Process of order-disorder transformation in iron-aluminum alloys. *Jpn. Appl. Phys.*, v.12, p.1522, 1973.
38. OKI, K.; SAGANE, H. & EGUCHI, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 13, p.753, 1974 apud ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.

39. ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Coherent and Incoherent Equilibria in Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys. *Acta Metall.*, v. 23, p. 1017-1026, 1975.
40. ALLEN, S.M. & CAHN, J.W. Mechanism of Phase Transformations within the Miscibility Gap of Fe – Rich Fe-Al Alloys. *Acta Metall.*, v.24, p.425-437, 1976.
41. ALLEN, S.M. Phase Separation of Fe-Al Alloys with Order, *Philos. Mag.*, v. 36, p.81., 1977.
42. SAGANE, H.; OKI, K. & EGUCHI, T. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, v. 18, p.488, 1977 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
43. KOSTER, W. & GODECKE, T.; *Z. Metallk.*, v. 71, p.765, 1980 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
44. INDEN, G. & PEPPERHOFF, W., *Z. Metallkd.*, v. 81, p.770, 1990 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
45. COLINET, C; BESSOUD, A. & PASTUREL, A. J. *Phys. Condens. Matter.*, v. 1, p.5837, 1989 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
46. INDEN, G. & PITSCH, W. in “*Phase Transformations in Materials*”, P. Haasen ed., vol. 5 of “*Materials Science and Technology*”, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer eds., VCH, Weinheim, p.497, 1991 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
47. BRADLEY, A.J. & JAY, A.H. *Proc. R. Soc. (London), Ser.A*, v. 136, p.210, 1932 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
48. BRADLEY, A.J. & JAY, A.H. *J. Iron & Steel Inst.*, v. 1, p.339, 1932 apud CAHN, R.W. Historical Perspective on the Development of Aluminides in Proceedings from Materials Week, p.3-20,1996.
49. MARCINKOVSKI, M.J. & BROWN, N. Direct observation of antiphase boundaries in the Fe₃Al superlattice. *J. Appl. Phys.*, v. 33, p.537, 1962.
50. MARCINKOVSKI, M.J.; TAYLOR, M.E. & KAYSER, F.X. *J. Mater. Sci.*, v. 10, p.406, 1975 apud KERR, W.R. Fracture of Fe₃Al. *Metall. Trans. A*, v. 17 A, p.2298-2300, 1986.
51. LEAMY, H.J. The Plastic Deformation Behavior of Long Range Ordered Iron-Aluminum Alloys, *Ph.D. Thesis, Iowa State University*, 1967.

52. LEAMY, H.J. & KAYSER, F.X. The Compressive Deformation Behavior of Long Range Ordered Poly-Crystalline Iron-Aluminum Alloys. *Phys. Status Solidi*, v. 34, p.765, 1969.
53. LEAMY, H.J.; GIBSON, E.D. & KAYSER, F.X. *Acta Metall.*, v. 15, p.1827, 1967 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
54. LEAMY, H.J. *Acta Metall.*, v. 15, p.1839, 1967 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
55. LEAMY, H.J.; KAYSER, F.X. & MARCINKOVSKI, M.J. *Philos. Mag.*, v. 20, p.763, 1969 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
56. LEAMY, H.J.; KAYSER, F.X. & MARCINKOVSKI, M.J. *Philos. Mag.*, v. 20, p.779, 1969 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
57. LAWLEY, A.; COLL, J.A. & CAHN, J.W. *TMS-AIME*, v. 218, p.166, 1960 apud SASTRY, D. H. & SUNDAR, R. S. Effect of alloying Elements on High-Temperature Creep of Nickel and Iron Aluminides. *Proceedings from Materials Week '96*. p.123-144, 1996.
58. STOLOFF, N.S. & DAVIES, R.G. *Acta Metall.*, v. 12, p.473, 1964 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
59. DAVIES, R.G. *TMS-AIME*, v. 230, p.903, 1964 apud SASTRY, D. H. & SUNDAR, R. S. Effect of alloying Elements on High-Temperature Creep of Nickel and Iron Aluminides. *Proceedings from Materials Week '96*. p.123-144, 1996.
60. CRAWFORD, R.C.; RAY, I.L.F. & COCKAYNE, D.J.H. The Weak-beam Technique Applied to Superlattice Dislocations in Iron-Aluminum Alloys. *Philos. Mag.*, v. 27, p.1-7, 1973.
61. CRAWFORD, R.C. & RAY, I.L.F. *Philos. Mag.*, v. 35, p.549, 1977 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
62. VENNÉGUES, P; CADEVILLE, M. C.; PIERRON-BOHNES, V. & AFYOUNI, M. *Acta Metall. Mater.*, v. 38, p.2199, 1990 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.

63. ANTHONY, L. & FULTZ, B. Kinetics Paths of B2 and DO₃ Order Parameters: Theory. *J. Mater. Res.*, v. 4, p.1132-1139, 1989.
64. ANTHONY, L. & FULTZ, B. Kinetics Paths of B2 and DO₃ Order Parameters: Experiment. *J. Mater. Res.*, v. 4, p.1140-1142, 1989.
65. ANTHONY, L. & FULTZ, B. Effects of Early Transition Metal Solutes on the DO₃-B2 Critical Temperature of Fe₃Al. *Acta Metall. Mater.*, v. 43, p.3885-3891, 1995.
66. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. The influence of order on the recovery and recrystallization of a Fe₃Al alloy. *Intermetallics*, v. 3, p.483, 1995.
67. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. *Acta Metall. Mater.*, v. 44, p.2847, 1996 apud MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. Room and high temperature mechanical behavior of a Fe₃Al-based alloy with α - α' microstructure. *Acta Mater.*, v. 45, p.811, 1997..
68. RAFAJA, D.; KRATOCHVÍL, P. & KOPECEK, J. On the Ordering in Fe₃Al. *Scripta Materialia*, v. 34, p.1387-1392, 1996.
69. SUN, Y. Q. Stability of Dissociated <111> Screw Superdislocations in B2-Ordered Structures. *Acta Metall. Mater.*, v. 43, p.3775-3782, 1995.
70. TOMASZEWICZ, P. & WALLMORK, G.R. *Rev. High Temp. Mater.*, v. 4, p.75, 1978 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.
71. PATNAIK, P.C. & SMELTZER, W.W. *J. Electrochem. Soc.*, v. 132, p.1226, 1985 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.
72. McKAMEY, C.G.; LIU, C.T.; CATHCART, J.V.; DAVID, S.A. & LEE, E.H. *ORNL*, TM-10125, 1986.
73. McKAMEY, C.G. & LIU, C.T. Development of Iron Aluminides. *ORNL/SGPM*, v.2, 1986.
74. STRAFFORD, K.N. & DATTA, P.K. *Mater. Sci. Technol.*, v. 5, p.765, 1989 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.
75. STRAFFORD, K.N. & MANIFOLD, R. *Oxid. Metall.*, v. 5, p.85, 1972 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.

76. PATNAIK, P.C. & SMELTZER, W.W. *Oxid. Metall.*, v. 23, p.53, 1985 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.
77. SMITH, P.J. & SMELTZER, W.W. *Oxid. Metall.*, v. 28, p.291, 1987 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. *Proceedings from Materials Week '96*. p.265-280, 1996.
78. CATHCART, J.V. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 39. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, ed. C.C. Koch, C.T. Liu and N.S. Stoloff, Materials Research Society, Pittsburg, 1985.
79. DeVAN, J.H. in *Oxidation of High Temperature Intermettals*, edited by T. Grobstein and J.Doychak (TSM, Warrendale, PA), p.107, 1989.
80. LEE, W.H. & LIN, R.Y. in Proceedings of the Fourth Annual Conference on Fossil Energy Materials, *ORNL/FPM-90/1* (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN.), p.475, 1990.
81. TORTORELLI, P.F.; BISHOP, P.S. & DiSTEFANO, J.R. Selection of Corrosion Resistant Materials For Use In Molten Nitrate Salts, *ORNL/TM-11162 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)*, 1989.
82. NACHMAN, J.F. & DUFFY, E.R. *Corrosion*, v. 30, p.357, 1974.
83. NATESAN, K. in Proc. 7th Annual Conf. Fossil Energy Materials, *ORNL/FMP*, v. 1, p.249, 1993.
84. INOUE, H.; LIU, C.T. & HORTON, J.A. Physical Metallurgy and Mechanical Properties of Iron Aluminides, *Final Report for Office of Naval Research, Department of the Navy, Arlington, by Oak Ridge National Laboratory*, 1984.
85. McKAMEY, C.G.; HORTON, J.A. & LIU, C.T. Effect of Aluminum Addition on Ductibility and Yield Strength of Fe₃Al Alloys with 0,5 wt% TiB₂. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 81, p.321-327, 1987.
86. McKAMEY, C.G.; LIU, C.T.; DAVID, S.A.; HORTON, J.A.; PIERCE, D.H. & CAMPBELL, J.J. Development of Iron Aluminides for Coal Conversion Systems. *ORNL (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)*, TM-10793, 1988.
87. McKAMEY, C.G.; SIKKA, V.K.; ZACHARIA, T.; DAVID, S.A. & ALEXANDER, D.J. in Fossil Energy Advanced Research and Technology Development Materials Program Semiannual Progress Report for the Period Ending September 30, *ORNL/FMP-90/2 (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN)*, p.235, 1990.

88. BAHADUR, A.; KUMAR, B. R. & MOHANTY, O. N. Ductibility improvement in iron aluminides. *J. of Mater. Sci.*, v. 30, p.3690-3696, 1995.
89. BONETTI, E.; SCIPIONE, G.; VALDRÈ, G.; ENZO, S.; FRATTINI, R. & MACRÌ, P. A study of nanocrystalline iron and aluminum metals and Fe₃Al intermetallic by mechanical alloying. *Journal of Mater. Sci.*, v. 30, p.2220-2226, 1995.
90. HANADA, S.; WATANABE, S.; SATO, T. & IZUMI, O. Deformation of Fe₃Al Single Crystal at High Temperatures. *Scripta Metall.*, v. 15, p.1345-1348, 1981.
91. McKAMEY, C. G.; DeVAN, J. H.; TORTORELLI, P. F. & SIKKA, V. K. *J. Mater. Res.*, v. 6, p.1779, 1991.
92. YOSHIMI, K. & HANADA, S.; "Structural Intermetallics", eds. R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle e M. V. Nathal, TMS, Warrendale, p.475, 1993.
93. SCHROER, W.; MECKING, H. & HARTIG, C. In Proc. Int. Symp. on Intermetallics Compounds – Structure and Mechanical Properties – JIMIS-69, *The Japan Institute of Metals*, Sendai, p.567, 1991.
94. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. *Phil. Mag.*, p.1281, 1995 apud MORRIS, D.G. Overview of iron-aluminide research in Europe: organization and examples. *Proceedings from Materials Week '96*. p.73-94, 1996.
95. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. Influence of Strain Rate on Yield Stress Anomaly in an Alloy Based on Fe₃Al. *Mater. Sci. and Eng.* v. A211, p.23-32, 1996.
96. GEORGE, E. P. & BAKER, I. *Phil. Mag.*, p., 1996.
97. PHILLIPS, J.; EGGELER, G.; ISCHNER, B. & BATAWI, E. On the influence of Crystal Structure on Creep in a Fe₃Al-Based Alloy. *Scripta Materialia*, v. 36, n.6, p.693-698, 1997.
98. MENDIRATTA, M.G. & EHLERS, S.K. *Metall. Trans.*, v. 14, p.2435, 1983.
99. DIMIDUK, D.M.; MENDIRATTA, M.G.; BANERJEE, D. & LIPSITT, H.A. A Structural Study of Ordered Precipitates in an Ordered Matrix Within the Fe-Al-Nb System. *Acta Metall.*, v. 36, n. 11, p.2947-2958, 1988.
100. MENDIRATTA, M.G.; KIM, H.M. & LIPSITT, H.A. *Metall. Trans.*, v. 15, p.395, 1984.
101. EHLERS, S.K. & MENDIRATTA, M.G. *J. Mater. Sci.*, v. 19, p.220388, 1984.
102. MENDIRATTA, M.G.; EHLERS, S.K.; CHATTERJEE, D.K. & LIPSITT, H.A. Tensile Flow and Fracture Behavior of DO₃ Fe-25 At. Pct. Al and Fe-31 At. Pct. Al Alloys. *Metall. Trans. A*, v. 18 A, p.281-291, 1987.

103. MENDIRATTA, M.G.; EHLERS, S.K.; CHATTERJEE, D.K. & LIPSITT, H.A. *Metall. Trans.*, 18, p.283, 1987.
104. HORTON, J.A.; LIU, C.T. & KOCH, C.C. Alloying Effects and Microstructure of Iron Aluminides. *Proceedings of High Temperature Alloys: Theory and Design, Bethesda, MD*, p.309-321, 1984.
105. KERR, W.R. Fracture of Fe₃Al. *Metall. Trans. A*, v. 17 A, p.2298-2300, 1986.
106. HORTON, J. A.; LIU, C. T. & KOCH, C. C. in Proceedings of High Temperature Alloy: Theory and Design, Bethesda, MD, edited by J. O. Stiegler, *TMS-AIME*, p.309, 1984.
107. McKAMEY, C.G.; HORTON, J.A. & LIU, C.T. in High Temperature Intermetallic Alloys II, edited by N.S. Stoloff, C.C. Koch, C.T. Liu and O. Izumi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh, PA*, v. 81, p.321, 1987.
108. DAVID, S.A.; HORTON, J.A.; McKAMEY, C.G.; ZACHARIA, T. & REED, R.W. *Welding J.*, v. 68, p.372, 1989.
109. MENDIRATTA, M.G.; EHLERS, S.K.; DIMIDUK, D.M.; KERR, W.R. MAZDIYASNI, S. & LIPSITT, H.A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA*, v. 81, p.393, 1987.
110. MENDIRATTA, M.G. & LIPSITT, H.A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA*, v. 39, p.155, 1985.
111. McKAMEY, C.G. & HORTON, The Effects of Molybdenum Addition on Properties of Iron Aluminides. *J.A.; Metall. Trans.A*, v. 20 A, p.751-757, 1989.
112. DIEHM, R.S. & MIKKOLA, D.E. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA*, v. 81, p.329, 1987.
113. MAO, X. & QIAO, L. On the Nanocrack Nucleation and Propagation Mechanisms of Fe₃Al Intermetallics. *Acta Mater.*, v. 44, p.2327-2335, 1996.
114. ALVEN, D. A. & STOLOFF, N. S. Fatigue Crack Growth of Fe₃Al, Cr Alloys. *Scripta Materialia*, v. 34, p.1937-1942, 1996.
115. LAWLEY, A.; COLL, J. A. & CAHN, R. W. *Trans AIME*, v. 218, p.166, 1960 apud SASTRY, D. H. & SUNDAR, R. S. Effect of alloying Elements on High-Temperature Creep of Nickel and Iron Aluminides. *Proceedings from Materials Week '96*. p.123-144, 1996.
116. DAVIES, R. G. *Trans. AIME*, v. 227, p.22, 1963 apud SASTRY, D. H. & SUNDAR, R. S. Effect of alloying Elements on High-Temperature Creep of Nickel and Iron Aluminides. *Proceedings from Materials Week '96*. p.123-144, 1996.

117. MCKAMEY, C. G.; DEVAN, J. H.; TORTORELLI, P. F. & SIKKA, V. K. A review of Recent Developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v. 6, p.1779, 1991.
118. MCKAMEY, C. G.; MAZIASZ, P. J. & JONES, J. W. Effect of Addition of Molybdenum or Niobium on Creep-Rupture Properties of Fe₃Al. *J. Mater. Res.*, v. 7, n. 8, p.2089-2106, 1992.
119. MCKAMEY, C. G.; MARRERO-SANTOS, Y. & MAZIASZ, P. J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 364, p.254, 1995.
120. MCKAMEY, C. G.; MAZIASZ, P. J.; GOODWIN, G. M. & ZACHARIA, T. *Mat. Sci. and Eng. A*, v. 174, p.59, 1994.
121. STOLOFF, N. S.; ALVEN, D. A. & MCKAMEY, C. G. An Overview of Fe₃Al Alloy Development with Emphasis on Creep and Fatigue. *Proceedings From Materials Week'96*, eds. S. C. Deevi, V. K. Sikka, P. J. Maziasz, R. W. Cahn, p.65-72, 1996
122. STOLOFF, N. S. & DAVIES, R. G. *Mat. Sci.*, v. 13, p.3, 1996.
123. DEVAN, J.H. Proceedings of the Fourth Annual Conference on Fossil Energy Materials. *ORNL/FMP-90/1 (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN)*, p.299, 1990.
124. BUCHANAN, R.A. & KIM, J.G. in Fossil Energy Advanced Research and Technology Development Materials Program Semiannual Progress Report for Period Ending September 30, 1990, *ORNL/FMP-90/2 (U. S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, December)*, p.425, 1990.
125. BUCHANAN, R.A. & KIM, J.G. in Fossil Energy Advanced Research and Technology Development Materials Program Semiannual Progress Report for Period Ending March 31, *ORNL/FMP-89/1 (U. S. Department of Energy, Oak Ridge, TN)*, p.553, 1989.
126. BUCHANAN, R.A. & KIM, J.G. in Fossil Energy Advanced Research and Technology Development Materials Program Semiannual Progress Report for Period Ending September 30, *ORNL/FMP-89/2 (U. S. Department of Energy, Oak Ridge, TN)*, p.593, 1990.
127. LIU, C.T.; LEE, E.H. & MCKAMEY, C.G. An Environmental Effect as the Major Cause for Room-Temperature Embrittlement in FeAl. *Scr. Metall.*, v. 23, n.6, p.875-880, 1989.
128. LIU, C.T.; MCKAMEY, C.G. & LEE, E.H. Environmental Effects on Room-Temperature Ductibility and Fracture in Fe₃Al. *Scr. Metall.*, v.24, p.385-390, 1990.
129. LIU, C.T. & GEORGE, E.P. Environmental Embrittlement in Boron-Free and Boron-Doped FeAl (4,0 at% Al) Alloys. *Scr. Metall. Et Mat.*, v. 24, p.1285-1290, 1990.
130. STOLOFF, N. S. & LIU, C. T. *Proc. MRS*, v. 364, p.1131, 1995.

131. McKAMEY, C.G. & LIU, C.T. Chromium Addition and Environmental Embrittlement in Fe₃Al. *Scr. Metall.*, v. 24, p.2119-2122, 1990.
132. LI, J. C. M. & LIU, C. T. *Scripta Metall.*, v. 33, p.661, 1995.
133. MUNROE, P. R. & BAKER, I. *Acta Metall. Mater.*, v. 39, p.1011, 1991 apud BAKER, I. & GEORGE, E.P. Aluminides: Processing Properties and the Mechanical Properties of FeAl in Proceedings from Materials Week, p.145-156, 1996.
134. KASUL, D. B. & HELDT, L. A. *Metall. Trans.*, v. 25 A, p.1285, 1994 apud BAKER, I. & GEORGE, E.P. Aluminides: Processing Properties and the Mechanical Properties of FeAl in Proceedings from Materials Week, p.145-156, 1996.
135. ASTM E-384, American Association State Highway and Transportation Officials Standart – Annual Book of ASTM Standarts.
136. ASTM E-8, American Association State Highway and Transportation Officials Standart – Annual Book of ASTM Standarts.
137. ASTM E-112, American Association State Highway and Transportation Officials Standart – Annual Book of ASTM Standarts.
138. ARCE, A.R., VIANA, C.S.C. & LORENTE, G.F. Meted automático de traçado de figuras de pólos. Aplicação a um aço efervescente. Rio de Janeiro, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1972, Publicação COPPE 7.72.
139. BELK, J. A. *Electron Microscopy of Crystalline Materials*, Applied Science Publishers Ltd., London, UK.
140. VALDRÈ, U. & RUEDL, E. Electron Microscopy in Materials Science. *Ettore Majorana International Centre for Scientific Culture*, p. 830-846.
141. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. The influence of order on the recovery and Recrystallization of a Fe₃Al alloy. *Intermetallics*, v. 3, p.483-491, 1995.
142. BALIGIDAD, R.G.; PRAKASH, U.; RADHAKRISHNA, A. & RAMAKRISHNA RAO, V. Effect of carbides on embrittlement of Fe₃Al based intermetallic alloys. *Scr. Mater.*, v.36, p.667-671, 1997.
143. KNIBLOE, J. R.; WRIGHT, R. N.; SIKKA, V. K.; BALDWIN, R. H. & HOWELL, C. R. Elevated temperature behavior of Fe₃Al with chromium additions. *Mater. Sci. and Eng.*, v. A153, p.382, 1993.
144. FARREL, K. & MUNROE, P.R. Grain Growth in Fe-30 at% Al. *Scripta Mater.* V. 35, p. 615-621, 1996.

145. FROMMEYER, G.; HABROCK, H. J.; WITTIG, J. E.; CZARNOWSKI, P.; GEENEN, G. & KREUSS, M. Investigations on phase transformations and B2-D0₃ superlattices in ordered iron aluminides alloys by FIM - atom probe and TEM. *Scripta Mater.*, v. 24, p.51, 1990.
146. FORTNUM, R.T. & MIKKOLA, D.E. Effects of molybdenum, titanium and silicon additions on the D0₃→B2 transition temperature for alloys near Fe₃Al. *Mater. Sci. Eng.*, v.91, p.223-231, 1997.
147. KRAL, F.; SCHWANDER, P. & KOSTORZ, G. Superdislocations and antiphase boundary energies in deformed Fe₃Al single crystals with chromium. *Acta Mater.*, v.45, p.675-682, 1997.
148. MORRIS, D. G. & GUNTHER, S. Room and high temperature mechanical behavior of a Fe₃Al-based alloy with α-α' microstructure. *Acta Mater.*, v. 45, p.811, 1997.
149. VEDULA, K. FeAl and Fe₃Al. *Intermetallics Compounds*, vol. 2, edited by J. H. Westbrook e R. L. Fleischer; John Wiley & Sons, NY, cap. 9, p.200, 1995.
150. SANDERS, P. G.; SIKKA, V. K.; HOWELL, C. R. & BALDWIN, R. H. *Scripta Metall. et Materialia*, v. 25, p.2365, 1991 apud McKAMEY, C.G.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J. Mater. Res.*, v.6, p.1779-1805, 1991.
151. PARK, J-W. & MOON I-G. Age hardening behavior of a hypo-stoichiometric Fe₃Al intermetallic compound. *Mater. Sci. Eng.*, v.A152, p.341-348, 1992.
152. BENYOUCEF, M.; CLEMENT, N. & COUJOU, A. TEM in situ straining of the MC2 superalloy at room temperature. *Phil. Mag.*, v. 72, p.1043, 1995.
153. McKAMEY, C. G.; HORTON, J. A. & LIU, C. T. Effect of Chromium on Properties of Fe₃Al. *J. Mater. Res.*, v.4, p.1156-1163, 1989.
154. RABIN, B. H. & WRIGHT, R. N. *Metall. Trans. A*, v. 23, p.35, 1992 apud KNIBLOE, J. R.; WRIGHT, R. N.; SIKKA, V. K.; BALDWIN, R. H. & HOWELL, C. R. Elevated temperature behavior of Fe₃Al with chromium additions. *Mater. Sci. and Eng.*, v. A153, p.382, 1993.
155. SASTRY, D. H. & SUNDAR, R. S. Effect of alloying Elements on High-Temperature Creep of Nickel and Iron Aluminides. *Proceedings from Materials Week '96*. p.123-144, 1996.
156. SCHOER, W., MECKING, H. & HARTIG, C. in Proc. Int. Symp. On Intermetallic Compounds - Structure and Mechanical Properties - JIMIS-69, The Japan Institute of Metals, Sendai, 1991, p.567 apud MORRIS, D.G. Overview of iron-aluminide research in Europe: organization and examples. *Proceedings from Materials Week '96*. p.73-94, 1996.

157. YOSHIMI, K. & HANADA, S. in Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, 1993, p.475 apud MORRIS, D.G. Overview of iron-aluminide research in Europe: organization and examples. *Proceedings from Materials Week '96*. p.73-94, 1996.