UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FRANCISCO HENRIQUE CAPPI DE FREITAS

***Avaliação das relações de fases do sistema ternário
Ni-Nb-Ta na região rica em Ni***

Lorena - SP
2011

FRANCISCO HENRIQUE CAPPI DE FREITAS

Avaliação das relações de fases do sistema ternário Ni-Nb-Ta na região rica em Ni

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências na Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Outubro-2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Freitas, Francisco Henrique Cappi de

Avaliação das relações de fases do sistema ternário Ni-Nb-Ta na região rica em Ni / Francisco Henrique Cappi de Freitas ; orientador Carlos Angelo Nunes. --Lorena, 2011. -- ed. reimpr., corr. - 2011

89 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Diagrama de fases 2. Sistema Ni-Nb 3. Sistema Ni-Nb-Ta I. Título.

CDU 669.018

Dedico à duas grandes mulheres, minha
mãe Silvia e minha esposa Marcela, as
pessoas mais perseverantes que conheci em
toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sem o qual nada seria possível.

À minha esposa Marcela pela compreensão, paciência e motivação durante esses anos de trabalho e dedicação.

Aos incentivos de minha mãe, Silvia e meus irmãos, Maria Bárbara e José Henrique.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes pela orientação e dedicação durante estes anos de trabalho.

Aos Professores Dr. Gilberto Carvalho Coelho, Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado e Dr. Paulo Atsushi Suzuki pela ajuda e compartilhamento de idéias para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Luciano Alkmin, Antônio Augusto de Araújo, Geraldo Prado, Alex Matos da Silva Costa e Alvaro Guilherme Junqueira dos Santos que contribuíram com experiências e ensinamentos para os resultados deste trabalho.

Ao Eng. José Mauro Moraes Jr. da Confab Equipamentos pelo apoio indireto deste trabalho.

RESUMO

FREITAS, F. H. C. de. **Avaliação das relações de fases do sistema ternário Ni-Nb-Ta na região rica em Ni.** 2011. 89p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, 2011.

O presente trabalho está relacionado a estudos de superligas à base de Ni, cujas microestruturas multifásicas apresentam propriedades satisfatórias para aplicações em altas temperaturas. O Nb e o Ta são componentes importantes nesta classe de materiais, estando normalmente associados às fases endurecedoras γ' e γ'' . Desta forma, a determinação das relações de fases no sistema Ni-Nb-Ta na região rica em Ni corresponde a uma importante contribuição para a literatura referente, especialmente para os trabalhos ligados à construção de base de dados termodinâmicos. Assim, foi definido como objetivo principal a proposição das relações de fases na região rica em Ni do sistema Ni-Nb-Ta para a temperatura de 1050°C. As ligas foram obtidas por fusão a arco e tratadas termicamente a 1050°C por no mínimo 120 h. Amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram caracterizadas microestruturalmente (MEV e DRX) e por microanálise química (EDS). Na região de estudo, observou-se as fases Ni_{ss} , Ni_8Ta , $Ni_3(Nb,Ta)$, $Ni_2(Nb,Ta)$, e μ ($NiTa$; Ni_6Nb_7), sem a presença de qualquer fase ternária. Observou-se uma solubilidade completa de Nb e Ta nas fases $Ni_3(Nb,Ta)$ e μ . A fase Ni_2Ta apresentou uma solubilidade de Nb próxima de 13% at. Não foi possível determinar a região de solubilidade de Nb na fase Ni_8Ta .

Palavras-chaves: Diagrama de fases, Sistema Ni-Nb, Sistema Ni-Ta, Sistema Ni-Nb-Ta.

ABSTRACT

FREITAS, F. H. C. de. **Evaluation of phases relationships of the ternary system Ni-Nb-Ta at Ni-rich region.** 2011. 89p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, 2011.

This work is related to studies of Ni-based superalloys, which multiphase microstructures have satisfactory properties for high temperature applications. The Nb and Ta are important components in this class of materials and is typically associated with the hardening phases γ' and γ'' . Thus, the determination of phase relationships in the system Ni-Nb-Ta in the Ni-rich region represents an important contribution to the literature, especially for determination of related thermodynamic data. Thus, the main objective of this work was to propose the phase relationships in the Ni-rich region of the system Ni-Nb-Ta at 1050°C. The alloys were obtained by arc melting and heat-treated at 1050 °C for at least 120 h. Samples in the as-cast and heat treated states were characterized via (SEM and XRD) and chemical microanalysis (EDS). In the region of study, the observed phases were Ni₃Nb, Ni₃Ta, Ni₃(Nb, Ta), Ni₂(Nb,Ta), and μ (NiTa; Ni₆Nb₇) without the presence of any ternary phase. There was a complete solubility of Nb and Ta in the Ni₃(Nb,Ta) and μ phases. The Ni₂Ta showed a solubility of Nb close to 13% at. It was not possible to determine the region of solubility of Nb in the Ni₃Ta phase.

Keywords: Phase diagram, Ni-Nb System, Ni-Ta System, Ni-Nb-Ta System

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas cristalinas das fases γ' e γ'' respectivamente.....	18
Figura 2 – Diagrama binário Ni-Ta: linhas cheias representam Cui e Jin (1999) e linhas tracejadas representam Ansara e Selleby, (1994).....	22
Figura 3 – Ampliação da região rica em Ni com relação aos dados experimentais e modelos anteriores de acordo com Zhou et al. (2009).....	23
Figura 4 – Diagrama de fases Ni-Nb segundo avaliação de Okamoto (2006), com indicação dos dados de Zeng e Jin (1992), Bolcavage e Kattner (1996) e Joubert, Sundman e Dupin (2004).....	25
Figura 5 – Diagrama Binário Ni-Nb de acordo com Okamoto (2008).....	27
Figura 6 – Diagrama de Projeção Liquidus Esquemática conforme Kornilov e Pylayeva (1954).....	29
Figura 7 – Diagrama de Projeção Liquidus em %at. para a região entre as composições das fases Ni-Ni ₃ Nb-Ni ₃ Ta conforme Kornilov e Pylayeva (1958).....	31
Figura 8 – Seção Isotérmica Parcial do Sistema Ni-Nb-Ta à 1200°C em %at. (KORNILOV; PYLAYEVA, 1958).....	32
Figura 9 – Seção Isotérmica Parcial do Sistema Ni-Nb-Ta à 800°C em %at. (KORNILOV; PYLAYEVA, 1958).....	33
Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental das ligas pertinentes aos sistemas binários Ni-Ta, Ni-Nb e ao sistema ternário Ni-Nb-Ta.....	37
Figura 11 – Diagrama de fases do Sistema Binário Ni-Ta de Okamoto (2000), onde as linhas tracejadas em preto indicam as ligas analisadas e a linha em vermelho indica a temperatura de tratamento térmico a 1050°C.....	38
Figura 12 – MEV/ERE e DRX da Liga 1.....	40
Figura 13 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 2.....	41
Figura 14 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 3.....	43

Figura 15 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 4.....	44
Figura 16 – Valores de EDS da Liga 24.....	45
Figura 17 – Valores de EDS da Liga 25.....	46
Figura 18 – Diagrama de fases do Sistema Binário Ni-Nb de Okamoto (2008), onde as linhas tracejadas em preto indicam as ligas analisadas e a linha em vermelho indica a temperatura de tratamento térmico de 1050°C.....	47
Figura 19 – MEV/ERE e EDS das Ligas 5 e 6.....	48
Figura 20 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 7.....	50
Figura 21 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 8.....	51
Figura 22 – Valores de EDS da Liga 23.....	52
Figura 23 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 9.....	55
Figura 24 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 10.....	56
Figura 25 – MEV/ERE e EDS da Liga 12.....	58
Figura 26 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 13.....	60
Figura 27 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 14.....	62
Figura 28 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 15.....	64
Figura 29 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 16.....	66
Figura 30 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 17.....	68
Figura 31 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 18.....	70
Figura 32 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 19.....	72
Figura 33 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 20.....	74
Figura 34 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 21.....	76
Figura 35 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 22.....	78
Figura 36 – Seção Isotérmica proposta à 1050°C para a região Ni-NiTa-Ni ₆ Nb ₇ do sistema Ni-Nb-Ta – solubilidade baixa.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações invariantes do sistema binário Ni-Ta de acordo com Zhou et. al. (2009) e Cui e Jin (1999).....	24
Tabela 2 - Reações invariantes do sistema binário Ni-Nb de acordo com Zeng e Jin (1992) e Chen e Du (2006).....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Energy Dispersive Spectrum
ERE	Elétrons Retroespalhados
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
DRX	Difratometria de Raios-X
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
PBIN	TC Public Binary Alloys Database
SSOL2	SGTE Solutions Database v2
SBIN2	SGTE Binary Alloys Database v2
TCP	Tetragonal de corpo centrado
TFC	Tetragonal de face centrada
BF	Bruta de fusão
AF	Anterior à fusão
PF	Posterior à fusão
CFC	Cúbica de face centrada
PKP	Kaufman Binary Database

LISTA DE SÍMBOLOS

%at.	porcentagem atômica
γ	fase gamma
γ'	fase gamma primme
γ''	fase gamma duas linhas
μ	fase "mi" – Ni_6Nb_7 e NiTa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. SISTEMA BINÁRIO Ni-Ta	20
2.2. SISTEMA BINÁRIO Ni-Nb	25
2.3. SISTEMA TERNÁRIO Ni-Nb-Ta	28
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1. PRODUÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO	34
3.1.1. LIGAS BINÁRIAS Ni-Ta E Ni-Nb	34
3.1.2. LIGAS TERNÁRIAS Ni-Nb-Ta	35
3.2. TRATAMENTO TÉRMICO	35
3.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. SISTEMA BINÁRIO Ni-Ta	38
4.2. SISTEMA BINÁRIO Ni-Nb	47
4.3. SISTEMA TERNÁRIO Ni-Nb-Ta	52
4.3.1. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	52
4.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	53
4.3.3. SEÇÃO ISOTÉRMICA À 1050°C	79
5. CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXOS	86

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais estruturais em altas temperaturas exige uma combinação variada de propriedades mecânicas, físicas e químicas. A utilização de materiais monofásicos não permite manter a integridade estrutural e consequentemente garantir simultaneamente resistência à fluência, apresentar ductilidade e tenacidade suficientes, resistência à fadiga e resistência à oxidação. Por esse motivo, o desenvolvimento de materiais com microestruturas multifásicas, como as superligas, exerce um importante papel, uma vez que constituem uma melhor opção para atender tais exigências. O desempenho das superligas à base de Ni em altas temperaturas é um tópico de alta relevância em aplicações nas áreas de geração de energia e transporte. Esforços consideráveis continuam sendo dedicados na avaliação de estabilidade das fases destes materiais em elevadas temperaturas, um dos primeiros aspectos a serem considerados no projeto de uma nova liga para tais aplicações.

É através da combinação de variados elementos de liga que as superligas à base de Ni são formadas. As superligas à base de níquel são constituídas principalmente pelas fases γ e γ' . A fase γ apresenta uma estrutura CFC desordenada, na qual se dissolvem preferencialmente elementos como W, Mo, responsáveis pelo endurecimento desta fase por solução sólida. A fase γ' é responsável, em grande parte, em contribuir à alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, e também a resistência à deformação em condições sujeitas à fluência. Ela é caracterizada por uma estrutura cúbica ordenada (Figura 1), onde os átomos de Ni se encontram nas faces e os átomos de Al ou Ti nos vértices do cubo. Como não se trata de uma fase estequiométrica, ou seja, apresenta faixa de solubilidade, pode existir por exemplo um excesso de vacâncias em uma das subredes que favoreça o desvio da estequiometria. Alternativamente, alguns átomos de Ni podem ocupar os sítios do Al/Ti e vice-versa. Além dos átomos de Al e Ti, os átomos de Nb e Ta se dissolvem preferencialmente na fase γ' .

As superligas podem ser endurecidas também através de uma fase conhecida como γ'' . Esta fase ocorre em superligas à base de Ni com adições significativas de Nb ou V. A composição da fase γ'' é dada por Ni_3Nb ou Ni_3V . A estrutura cristalina de γ'' é baseada em uma rede TCP (Figura 1) com um arranjo ordenado

de átomos de Ni e Nb/V. O mecanismo de endurecimento ocorre devido a fenômenos de coerência e ordenação. Em consequência, é necessário entender quais os efeitos que os elementos de liga Ta e Nb apresentam nas ligas à base de níquel em altas temperaturas. Além disso, podem estar associados à formação de carbeto que tendem a se precipitar nos contornos de grão reduzindo a tendência do deslizamento dos contornos.

Figura 1 – Estruturas cristalinas das fases γ' e γ'' respectivamente.

O sistema ternário Ni-Nb-Ta é um importante sistema sub-ternário em superligas multicomponentes de base de Ni. Como informado anteriormente, isto está associado principalmente à precipitação das fase γ' ($L1_2$) - Ni_3Al e γ'' - Ni_3Nb (DUPIN; ANSARA, 1993). Muitas fases relevantes em ligas multicomponentes à base de Níquel contêm quantidades apreciáveis de Nb (CHANG; LAI; HWANG, 1994).

Desta forma, o conhecimento das relações de fases do sistema ternário Ni-Nb-Ta torna-se bastante importante. Com base nisto, o foco deste trabalho compreendeu:

- Reavaliação do equilíbrio de fases na região rica em Ni dos sistemas binários Ni-Nb e Ni-Ta;
- Estabelecimento das relações de fase do sistema Ni-Nb-Ta a 1050°C na região compreendida por Ni-NiTa-Ni₆Nb₇.

Esta temperatura de 1050°C foi escolhida de forma a evitar a formação de líquido em determinadas ligas, especialmente naquelas próximas do binário Ni-Nb.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SISTEMA BINÁRIO Ni-Ta

A avaliação do diagrama binário Ni-Ta de acordo com Cui e Jin (1999) consiste nas fases intermediárias Ni_8Ta , Ni_3Ta , Ni_2Ta , NiTa , NiTa_2 , além do líquido e das soluções sólidas terminais fcc (Ni) e bcc (Ta). Como se pode verificar pela Figura 2, uma grande parte do sistema já está bem estabelecida e foi comparada aos trabalhos de Ansara e Selleby (1994). Ambos os modelos são similares na região rica em Ni, entretanto há algumas diferenças na liquidus, solidus e solvus na região rica em Ta, como a homogeneidade dos limites de Ni_3Ta , NiTa e NiTa_2 . Os limites de solubilidade de todas as fases intermetálicas foram estabelecidos por Pimenov, Ugaste e Akkusharova (1977) baseado em pares de difusão. No entanto, os limites das fases intermediárias a temperaturas inferiores ainda é desconhecido.

De acordo com Cui e Jin (1999), a avaliação com base em pares de difusão é baseada no conceito de equilíbrio local e o tempo para alcançar uma interface de composição constante, que equivalem aos valores de equilíbrio, é muito menor que quando realizado pelo método de ligas em equilíbrio. O procedimento experimental para o método por pares de difusão se compreende na soldagem de materiais de alta pureza (Ni eletrolítico com 99,97% e vareta de Ta com 99,5%) em ambiente de alto vácuo ($\sim 3 \times 10^{-3}$ Pa) sob determinadas temperaturas e tempo. Após a soldagem, os pares são encapsulados sob vácuo e então submetidos a aquecimento em fornos específicos, que facilitam o processo de difusão. Após a definição do tempo e temperatura, os pares são resfriados rapidamente ao ar. A microestrutura resultante é estabelecida por camadas que através de uma caracterização química, identificam cada fase intermetálica.

O sistema binário Ni-Ta foi previamente calculado por Kaufman (1991) e Ansara e Selleby (1994), assumiram que todas as cinco fases intermediárias não detinham limites de solubilidade, se apresentando com composições lineares através de reações congruentes. Seus cálculos não foram suficientes para descrever completamente o sistema, restando para Cui e Jin (1999) a definição dos limites de solubilização a partir de 1173 K a 1473 K, restabelecendo todo o diagrama.

Os dados de equilíbrio de fase deste sistema partiram de Therkelsen (1993) e Kubaschewski (1949) com base em métodos de análises térmicos, microscópicos e difratometria de raios-X, e somente foram aceitos aqueles relacionados com as reações liq/fcc(Ni) e liq/Ni₃Ta, devido à sua confiabilidade. Kornilov et al. (1962) investigou todo o sistema através de médias de análises térmicas, difratometria de raios-X e microscopia óptica e somente Dinsdale (1991) discutiu sua confiabilidade quanto a temperatura de fusão do Ni_{ss}.

A maioria das composições e temperaturas das reações invariantes deste sistema foi baseada pelo trabalho de Nash, A e Nash, P (1984), exceto a reação $\text{liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{Ta} + \text{NiTa}$, que de acordo com Okamoto (1996; 2000) é termodinamicamente improvável. As composições da reação $\text{liq} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{Ta} + \text{fcc}(\text{Ni})$ conforme Nash, A e Nash, P (1984) não foram consideradas por Cui e Jin (1999) pois não eram valores termodinamicamente possíveis.

As análises de Nash e West (1983) mostram através de uma microestrutura no estado “bruta de fusão” longas lamelas primárias de Ni₃Ta em uma matriz de Ni_{ss}, não havendo indícios de uma segunda fase na matriz. Isto sugere que a composição eutética e a composição de Ni_{ss} na temperatura da reação eutética se aproximem uma da outra. A seção do diagrama que envolve uma faixa de composição entre 0 e 25%at. em Ta é muito similar à seção correspondente do diagrama Ni-Nb. A reação eutética entre o Ni solução sólida e Ni₃Ta ocorre a 13,7%at. de acordo com Cui e Jin (1999) e a 14,4% de acordo com Zhou et al. (2009), conforme indicado na Tabela 1.

De acordo com Larson, Taggart e Polonis (1970; 1972) a fase Ni₈Ta é resultante de uma reação de ordem a partir da fase desordenada Ni_{ss} supersaturada. A cinética de uma reação de ordem pode se mostrar extremamente lenta na ausência de vacâncias, o que pode justificar a não relação desta fase em trabalhos anteriores. A formação da fase Ni₈(Nb, Ta) para os sistemas Ni-Ta e Ni-Nb é consistente com a similaridade das propriedades químicas e raios atômicos do Ta e Nb. Esta fase possui estrutura idêntica a Ni₈Nb, e sua morfologia dominante foi identificada como um cubóide alongado em uma direção (TFC), de tal maneira que suas faces sejam paralelas aos planos {100} da matriz. Foi observado que a fase Ni₈Ta pode ser nucleada somente após resfriamento rápido a partir da temperatura de solubilização e então envelhecido num intervalo de temperatura entre 350°C e 550°C. A sensibilidade da taxa de

resfriamento é um forte indicador que a sua nucleação requer uma supersaturação de vacâncias em sua rede. A natureza do equilíbrio da fase Ni_8Ta evidenciada também por Pimenov, Ugaste e Akkusharova (1977) e Kornilov et al. (1962) é contraditória de acordo com dados apontados por Nash e West (1979; 1983).

Figura 2 – Diagrama binário Ni-Ta: linhas cheias representam Cui e Jin (1999) e linhas tracejadas representam Ansara e Selleby (1994).

O sistema binário Ni-Ta foi recentemente calculado por Zhou et al. (2009), seu diagrama pode ser analisado através da Figura 3. O seu diagrama foi calculado dando ênfase à região rica em Ni, onde a solubilidade máxima do Ta no Ni é da ordem de 13%at., ocorre a aproximadamente 1380°C. O autor especificou denominações a cada fase: ζ - Ni_8Ta ; κ e D0_{22} - Ni_3Ta ; C11_b - Ni_2Ta . Devido a falta

de dados experimentais para $D0_{22}$ – Ni_3Ta e ζ - Ni_8Ta , estas fases foram tratadas como estequiométricas.

Foi chamada atenção que este sistema apresenta a fase Ni_8Ta (ζ) isomorfa a Ni_8Nb com formação de ordenação via uma reação no estado sólido à aproximadamente $1320^\circ C$ ($Ni_{ss} \leftrightarrow Ni_8Ta$). Com base no exposto é de se esperar que o Ta estabilize a fase Ni_8Ta para mais altas temperaturas. Os resultados de Zhou et al. (2009) também mostram que as fases C16 – $NiTa_2$, C11_b - Ni_2Ta , $D0_{22}$ – Ni_3Ta e ζ - Ni_8Ta são estáveis, enquanto que as fases κ – Ni_3Ta e μ - $NiTa$ não são estáveis a 0K.

Figura 3 – Ampliação da região rica em Ni com relação aos dados experimentais e modelos anteriores de acordo com Zhou et al. (2009).

Todas as reações invariantes referentes às fases deste sistema binário foram comparadas entre os recentes trabalhos de Zhou et al. (2009) e Cui e Jin (1999)

por questões informativas, e os dados podem ser consultados através da Tabela 1.

Tabela 1 – Reações invariantes do sistema binário Ni-Ta de acordo com Zhou et al. (2009) e Cui e Jin (1999).

Reação	Resultados Calculados		
	Variáveis	(ZHOU et al., 2009)	(CUI; JIN, 1999)
Peritética $liq + Ta_{ss}(bcc) \leftrightarrow NiTa_2$	T, K	2060	2065
	x(liq, Ta)	55,1	59,9
	x(bcc, Ta)	79,1	79,2
	x(NiTa ₂ , Ta)	70,8	69,3
Peritética $liq + NiTa_2 \leftrightarrow NiTa$	T, K	1842	1843
	x(liq, Ta)	47,1	49,5
	x(NiTa ₂ , Ta)	67,9	66,9
	x(NiTa, Ta)	57,4	50
Congruente $liq \leftrightarrow Ni_3Ta$	T, K	1805	1820
	x(liq, Ta)	25	25,2
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	25	25,2
Eutética $liq \leftrightarrow Ni_{ss}(fcc) + Ni_3Ta$	T, K	1666	1639
	x(liq, Ta)	14,4	13,7
	x(fcc, Ta)	13,7	11,3
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	24,1	23,7
Peritética $liq + Ni_3Ta \leftrightarrow Ni_2Ta$	T, K	1678	1677
	x(liq, Ta)	36,6	36,3
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	25,3	27,5
	x(Ni ₂ Ta, Ta)	34,4	33,3
Eutética $liq \leftrightarrow NiTa + Ni_2Ta$	T, K	1678	1668
	x(liq, Ta)	36,7	37,5
	x(NiTa, Ta)	50,2	33,3
	x(Ni ₂ Ta, Ta)	34,4	50
Ordem $\leftrightarrow$ Desordem $Ni_{ss}(fcc) \leftrightarrow Ni_8Ta$	T, K	1584	1580
	x(liq, Ta)	11,1	11,1
	x(Ni ₈ Ta, Ta)	11,1	11,1
Eutetóide $Ni_{ss}(fcc) \leftrightarrow Ni_3Ta + Ni_8Ta$	T, K	1571	-
	x(fcc, Ta)	12,6	-
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	23,7	-
	x(Ni ₈ Ta, Ta)	11,1	-
Peritetóide $Ni_3Ta + Ni_2Ta \leftrightarrow Ni_3Ta(D0_{22})$	T, K	603	-
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	24,9	-
	x(Ni ₂ Ta, Ta)	25	-
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	32,9	-
Eutetóide $Ni_3Ta \leftrightarrow Ni_3Ta(D0_{22}) + Ni_8Ta$	T, K	600	-
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	24,4	-
	x(Ni ₃ Ta, Ta)	25	-
	x(Ni ₈ Ta, Ta)	11,1	-
Eutetóide $NiTa \leftrightarrow NiTa_2 + Ni_2Ta$	T, K	474	-
	x(NiTa, Ta)	52,6	-
	x(NiTa ₂ , Ta)	66,6	-
	x(Ni ₂ Ta, Ta)	33,4	-

2.2. SISTEMA BINÁRIO Ni-Nb

O diagrama binário Ni-Nb por Okamoto (2006) levou em consideração informações de três referências: Zeng e Jin (1992), Bolcavage e Kattner (1996) e Joubert, Sundman e Dupin (2004). O resultado desta avaliação é mostrado na Figura 4, onde podem ser comparados os diagramas de acordo com os dados experimentais de cada referência.

Figura 4 – Diagrama de fases Ni-Nb segundo avaliação de Okamoto (2006), com indicação dos dados de Zeng e Jin (1992), Bolcavage e Kattner (1996) e Joubert, Sundman e Dupin (2004).

Muitas foram as tentativas para descrever o diagrama Ni-Nb por meios de cálculos termodinâmicos. Kaufman e Nesor (1978) modelaram as fases intermetálicas como fases estequiométricas e a reação invariante da fase μ foi

considerada como congruente, sendo posteriormente proposta como peritética de acordo com Zeng e Jin (1992). No trabalho de Chevalier (1981) os limites de solubilidade das fases intermediárias também não foram considerados, e a linha solvus (Ni) superestimou a solubilidade de Nb. Os cálculos termodinâmicos de Zeng e Jin (1992) removeram características termodinamicamente improváveis do diagrama de fase adotado por Nash, P e Nash, A (1986).

Após a avaliação de Bolcavage e Kattner (1996), novos dados foram relatados na literatura, e uma reavaliação do sistema Ni-Nb foi proposta por Joubert, Sundman e Dupin (2004) levando-os em consideração. Observou-se coerência dos valores experimentais com aqueles dos cálculos termodinâmicos e de diagrama de fase. Joubert, Sundman e Dupin (2004) também esclareceram dados anteriormente descritos como incertos como a solvus Ni_{ss} e a existência da fase Ni_8Nb . Com base nesses estudos, foi proposto que uma reavaliação do sistema era necessária, principalmente devido às seguintes observações: 1) a liquidus na região rica em Nb não estava descrita coerentemente; 2) a fase Ni_8Nb não estava sendo levada em consideração; 3) o modelo de energia descrito para a fase μ estava em desacordo com a cristalografia de sua fase.

A linha liquidus Nb_{ss} do diagrama de Bolcavage e Kattner (1996) difere significativamente das outras duas. Dados experimentais dos limites de fases de Nash, P. e Nash, A. (1986) foram adotados por Zeng e Jin (1992) e Joubert, Sundman e Dupin (2004). Por outro lado, os limites da fase μ diferem significativamente daqueles calculados por Zeng e Jin (1992) e Bolcavage e Kattner (1996). De acordo com Joubert, Sundman e Dupin (2004), a fase μ se decompõe através de uma reação eutetóide em Nb_{ss} e Ni_3Nb a uma temperatura de 227°C, que por coincidência é a menor temperatura relacionada. A existência da fase Ni_8Nb foi relatada por Nash, P. e Nash, A. (1986), e somente foi levada em consideração no modelo termodinâmico de Joubert, Sundman e Dupin (2004).

Após o entendimento destes relatos, Okamoto (2006) concluiu que a modelagem termodinâmica do sistema Ni-Nb ainda não estava finalizada, sendo necessários alguns ajustes de otimização e refino.

Dados experimentais recentes relatados por Chen e Du (2006) e Chen et al. (2005) foram incorporados em uma nova avaliação realizada por Okamoto (2008), que até agora é a concepção mais atual do diagrama deste sistema. De acordo com Chen et al. (2005) a necessidade para estabelecer uma nova avaliação do

diagrama Ni-Nb era devido aos seguintes fatos: 1) a entalpia de mistura para o líquido utilizada por Joubert, Sundman e Dupin (2004) teria diferença significativa daquela determinada com precisão por Shaevers et al. (1996); 2) novas informações experimentais sobre a estabilidade da fase Ni_8Nb , utilizando como métodos a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X (XRD); 3) considerações realizadas por Chen et al. (2005) com relação aos novos dados do diagrama de fase estabelecidos. O diagrama Ni-Nb de acordo com Okamoto (2008) é indicado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama Binário Ni-Nb de acordo com Okamoto (2008).

Assim, o sistema binário Ni-Nb atualmente aceito consiste nas fases intermediárias Ni_8Nb , Ni_3Nb e Ni_6Nb_7 (ou μ) e as soluções sólidas terminais Ni_{ss} e Nb_{ss} . As reações invariantes envolvidas neste sistema foram inseridas na Tabela

2. Também foram inseridas as composições e as temperaturas que estas reações ocorrem de acordo com Zeng e Jin (1992) e Chen e Du (2006).

Tabela 2 - Reações invariantes do sistema binário Ni-Nb de acordo com Zeng e Jin (1992) e Chen e Du (2006).

Reação	Resultados Calculados		
	Variáveis	(ZENG; JIN, 1992)	(CHEN; DU, 2006)
Eutética $liq \leftrightarrow Ni_{ss}(fcc) + Ni_3Nb$	T, K	1559,5	1284
	x(liq, Nb)	15,5	14,9
	x(fcc, Nb)	12,3	12,7
	x(Ni ₃ Nb, Nb)	23,8	24,1
Peritetóide $Ni_{ss}(fcc) + Ni_3Nb \leftrightarrow Ni_8Nb$	T, K	-	515
	x(fcc, Nb)	-	-
	x(NbNi ₃ , Nb)	-	-
	x(NbNi ₈ , Ta)	-	-
Congruente $liq \leftrightarrow Ni_3Nb$	T, K	1671,9	1399
	x(liq, Nb)	25,2	25
	x(Ni ₃ Nb, Nb)	25,2	25
Eutética $liq \leftrightarrow Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$	T, K	1451,3	1184
	x(liq, Nb)	40,5	41,5
	x(Ni ₃ Nb, Nb)	27,9	26,5
	x(μ , Nb)	49,6	50
Peritética $liq + Nb_{ss}(bcc) \leftrightarrow Ni_6Nb_7$	T, K	1564,4	1290
	x(liq, Nb)	53,4	53
	x(bcc, Nb)	54,5	58,8
	x(μ , Nb)	95,6	95,3

2.3. SISTEMA TERNÁRIO Ni-Nb-Ta

O sistema ternário Ni-Nb-Ta foi investigado somente na região rica em Ni. Kornilov e Pylayeva (1954) utilizaram a análise térmica como principal meio de caracterização para estudar o sistema pseudo-binário Ni₃Nb - Ni₃Ta. As ligas foram fundidas por indução, utilizando Ni eletrolítico, Ta com um grau de pureza de 99,9% e Nb com 98,7%. Informaram a existência de um pseudobinário isomorfo com um mínimo próximo à extremidade de Ni₃Nb. A densidade, a dureza e a resistividade elétrica de ligas na seção Ni₃Nb - Ni₃Ta variaram de maneira suave e não-linear, sugerindo a presença de uma série de soluções sólidas. A temperatura mínima da curva liquidus (~1330°C) foi encontrada por volta de 1,2%at. Ta.

A solução sólida identificada por estes autores é a fase Ni₃Ta (p'), que posteriormente foi identificada por Nash, A. e Nash, P. (1984) como uma fase

metaestável do sistema binário Ni-Ta, estabilizada pela contaminação das ligas com oxigênio. Possivelmente por esta razão que em alguns sistemas ternários contendo Ni e Ta, a fase ρ' é observada ao invés da Ni_3Ta estável.

Kornilov e Pylayeva (1954) esquematizaram uma projeção liquidus para este sistema a qual é mostrada na Figura 6. Nota-se na região rica em Ni a presença de campos de precipitação primária das fases $\text{Ni}_{ss}(\gamma)$, ρ' e μ . As temperaturas associadas às linhas monovariantes diminuem no sentido do binário Ni-Nb, tendo em vista as menores temperaturas liquidus deste sistema.

Figura 6 – Diagrama de Projeção Liquidus Esquemática conforme Kornilov e Pylayeva (1954).

Posteriormente, Kornilov e Pylayeva (1958) estudaram com mais detalhes a parte Ni – Ni_3Nb – Ni_3Ta do sistema Ni-Nb-Ta através de medidas de análises térmicas, dureza e resistividade elétrica. Ao todo foram 72 ligas investigadas para uma projeção liquidus parcial na região rica em Ni. A Figura 7 ilustra esta projeção

liquidus em %at., a qual mostra concordância com o diagrama esquemático da Figura 6. Para o estudo do equilíbrio de fases no estado sólido, as ligas foram tratadas a 1200°C por 6h, a 1100°C por 48h, a 1000°C por 100h e a 800°C por 250h. Após o tratamento, as ligas foram resfriadas rapidamente em água. Duas seções isotérmicas a 1200 e 800°C foram estabelecidas e podem ser observadas nas Figuras 8 e 9 respectivamente. Nestas Seções Isotérmicas, foram utilizados os dados dos binários para os limites de solubilidade da fase Ni_{ss} . Ambas as seções mostraram um amplo campo bifásico ($Ni_{ss} + \rho'$) na região investigada.

Também de acordo com Kornilov e Pylayeva (1958), o sistema Ni-Ta possui uma fase Ni_8Ta estável abaixo de 1330°C. Considerando que o sistema Ni-Nb também possui a fase Ni_8Nb , de mesma estrutura cristalina e mesmo parâmetro de rede, é provável que uma série completa de soluções sólidas exista entre estas duas composições. Porém, nenhuma das seções isotérmicas investigadas por Kornilov e Pylayeva (1958) mostrou a presença destas fases.

Figura 7 – Diagrama de Projeção Liquidus em %at. para a região entre as composições das fases Ni-Ni₃Nb-Ni₃Ta conforme Kornilov e Pylayeva (1958).

Figura 8 – Seção Isotérmica Parcial do Sistema Ni-Nb-Ta à 1200°C em %at. (KORNILOV; PYLAYEVA, 1958).

Pylayeva, Gladyshevskii e Kripyakevich (1958) estudaram a estrutura cristalina das fases Ni₃Nb e Ni₃Ta. Ambas foram relatadas como sendo do tipo Cu₃Ti (ortorrômbica). Os parâmetros de rede para estas fases foram relatados como $a = 0,511$ nm, $b = 0,425$ nm, $c = 0,454$ nm e $a = 0,510$ nm, $b = 0,424$ nm, $c = 0,452$ nm, respectivamente. Os resultados de difração de raios-X de ligas na seção Ni₃Nb-Ni₃Ta resfriadas rapidamente, a partir de tratamento térmico a 1200°C por 100 horas, indicaram um deslocamento gradual das linhas de difração, confirmando as descobertas de Kornilov e Pylayeva (1954; 1958).

Deve ser observado que a fase Ni₃Ta existe no sistema Ni-Ta em três formas cristalográficas: a fase de equilíbrio apresenta estrutura cristalina monoclinica (tipo Pt₃Ta); uma das fases metaestáveis apresenta estrutura cristalina

ortorrômbica (tipo Cu_3Ti) estabilizada pela contaminação de oxigênio e a outra uma estrutura cristalina tetragonal (tipo Al_3Ti) estabilizada sob condições de intenso trabalho a frio (NASH, A.; NASH, P., 1984).

Figura 9 – Seção Isotérmica Parcial do Sistema Ni-Nb-Ta à 800°C em %at. (KORNILOV; PYLAYEVA, 1958).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. PRODUÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO

As etapas de obtenção e caracterização dos lingotes foram realizadas em ordem seqüencial conforme fluxograma da Figura 10. As ligas ($m = 6 - 10$ g) foram produzidas a partir de Nb (min. 99,8%), Ni (min. 99,9%) e Ta (min. 99,9%), via fusão a arco em atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado a água. O forno a arco de eletrodo não consumível de tungstênio utilizou Ti puro como “getter” com o intuito de remover vapor d’água, oxigênio e nitrogênio residuais que porventura ainda estivessem na atmosfera do forno.

O Ni estava no formato inicial de esferas de pequeno diâmetro que variavam até 7 mm. O Nb foi obtido a partir da laminação de um fio de Nb e as tiras produzidas sofreram limpeza química através de decapagem. O Ta apresentava-se na forma de folhas de espessura de décimos de milímetros.

Anterior ao início da fusão, o cadinho foi devidamente decapado para evitar contaminações. Posteriormente, os metais foram distribuídos de maneira a facilitar a homogeneização das ligas durante a fusão. Após quatro fusões consecutivas, virando-se a amostra de uma fusão para a subsequente, observou-se macrograficamente uma homogeneidade nas estruturas obtidas. Para verificar se houve perda de massa, os lingotes resultantes foram pesados posteriormente à fusão e os resultados obtidos comparados com a massa inicial, concluindo-se que não houve perda significativa ($< 0,5\%$). A partir daí os lingotes foram cortados transversalmente e longitudinalmente com o auxílio de discos adiamantados utilizando uma cortadora ISOMET 1000.

3.1.1 LIGAS BINÁRIAS Ni-Ta e Ni-Nb

A investigação destes sistemas foi realizada para reavaliar os dados da literatura em termos de equilíbrio de fases, e também para a verificação dos teores de Nb e Ta medidos através de microanálise EDS.

As seguintes ligas foram produzidas:

- Liga 1: 95Ni-5Ta
- Liga 2: 90Ni-10Ta
- Liga 3: 85Ni-15Ta

- Liga 4: 80Ni-20Ta
- Liga 5: 95Ni-5Nb
- Liga 6: 90Ni-10Nb
- Liga 7: 85Ni-15Nb
- Liga 8: 80Ni-20Nb
- Liga 23: 48Ni-52Nb
- Liga 24: 67Ni-33Ta
- Liga 25: 52Ni-48Ta

3.1.2 LIGAS TERNÁRIAS Ni-Nb-Ta

Para o estudo do sistema ternário na região Ni-NiTa-Ni₆Nb₇, foram confeccionadas 14 ligas ternárias cujas composições são dadas a seguir:

- Liga 9: 95Ni-2Nb-3Ta
- Liga 10: 94Ni-5Nb-1Ta
- Liga 12: 83Ni-10Nb-7Ta
- Liga 13: 83Ni-15Nb-2Ta
- Liga 14: 70Ni-7Nb-23Ta
- Liga 15: 70Ni-15Nb-15Ta
- Liga 16: 70Ni-23Nb-7Ta
- Liga 17: 87Ni-3Nb-10Ta
- Liga 18: 58Ni-35Nb-7Ta
- Liga 19: 63Ni-20Nb-17Ta
- Liga 20: 59Ni-21Nb-20Ta
- Liga 21: 59Ni-9Nb-32Ta
- Liga 22: 57Ni-6Nb-37Ta

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Visando obter microestruturas de equilíbrio, as amostras foram encapsuladas em um tubo de quartzo sob atmosfera de argônio. Após esse procedimento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1050°C por um período de tempo mínimo de 120 h, seguido de resfriamento rápido em água para as ligas

referentes aos sistemas binários e resfriamento ao ar estático para as ligas referentes ao sistema ternário. Estes tratamentos foram realizados em um forno tubular marca LINDBERG, com resistências de MoSi_2 .

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Inicialmente foi realizado o embutimento das amostras através dos equipamentos PANPRESS 30 e TEMPOPRESS 2, utilizando resina fenólica como base (“baquelite”). O processo de lixamento obedeceu à seguinte sequência de lixas: 220, 600, 800, 1200 e 2400. Para o polimento foi utilizado uma suspensão de diamante com partículas de $1\mu\text{m}$ e posteriormente uma suspensão de sílica coloidal de $0,05\mu\text{m}$.

Com as amostras devidamente polidas, utilizou-se a caracterização via microscópio eletrônico de varredura (MEV) a uma tensão de 20 kV com o auxílio de detectores de elétron retroespalhados (ERE) para a obtenção das imagens. Além das imagens, foram realizadas medições de composição química via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O MEV utilizado foi da marca LEO-ZEISS modelo 1450VP.

A fim de complementar a identificação das fases, foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X com o auxílio de um difratômetro de marca Shimadzu modelo XRD6000. As análises foram realizadas na temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite, com ângulo (2θ) variando de 10° a 70° , passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 2 segundos. As fases cristalinas foram identificadas através da comparação dos difratogramas obtidos com as simulações realizadas no programa PowderCell (KRAUS; NOLZE 1996), a partir de dados cristalográficos (VILLARS; CALVERT; 1997).

Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental das ligas pertinentes aos sistemas binários Ni-Ta, Ni-Nb e ao sistema ternário Ni-Nb-Ta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a completa fusão das ligas envolvidas, não foi detectada nenhuma perda de massa considerável para que se pudesse relatar. Durante o processo de fusão, procurou-se estabelecer uma padronização, de maneira que todo o Ni envolvesse os outros metais, a fim de evitar fusão parcial e consequentemente uma heterogeneidade microestrutural.

4.1. SISTEMA BINÁRIO Ni-Ta

Com base na Figura 11, onde se relaciona a composição de cada liga no diagrama de fase Ni-Ta de Okamoto (2000) é esperado que após o tratamento térmico de 1050°C por 120h mínimo, e resfriamento rápido em água, as seguintes fases sejam encontradas: na liga 1 (95Ni-5Ta) a fase Ni_{ss}, na liga 2 (90Ni-10Ta) as fases Ni_{ss} + Ni₈Ta; nas ligas 3 (85Ni-15Ta) e 4 (80Ni-20Ta) as fases Ni₈Ta + Ni₃Ta.

Figura 11 – Diagrama de fases do Sistema Binário Ni-Ta de Okamoto (2000), onde as linhas tracejadas em preto indicam as ligas analisadas e a linha em vermelho indica a temperatura de tratamento térmico a 1050°C.

Os dados de MEV/ERE, EDS e DRX das ligas 1 e 2 (95Ni-5Ta e 90Ni-10Ta) estão mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Estas ligas são aparentemente monofásicas após o tratamento térmico a 1050°C. Nota-se apenas uma diferença de orientação dos grãos, que pode ser distinguida pela diferença de tonalidade dos tons de cinza gerados nas imagens via ERE. Os resultados de microanálise química, indicada pelos valores de EDS, mostraram valores próximos em regiões de coloração diferente. Note também que os valores das medidas de EDS são próximos da composição nominal da liga. A caracterização via DRX somente foi realizada na liga 2 (Figura 13) e mostra um difratograma com dois picos de maior intensidade relacionados a fase Ni_{ss} . Pode ser notado também a presença de um pico extra, por volta de $2\theta=27^\circ$. Estamos atribuindo este pico extra à fase Ni_8Ta . A literatura conforme Larson, Taggart e Polonis (1970) informa que a cristalografia da fase Ni_8Ta é muito semelhante à fase Ni_{ss} , diferenciando-se nos parâmetros de rede, tornando a primeira levemente tetragonal quando comparado com a segunda. Isto faz com que grande parte de seus picos sejam coincidentes tornando-se difícil sua detecção. Como não há dados na literatura referente à fase Ni_8Ta , estimou-se a sua presença neste pico conforme indicado no DRX (a aproximadamente em 27°) e também a somatória das duas fases ($Ni_8Ta + Ni_{ss}$) nos picos de maior intensidade, ambos os casos indicados na Figura 13.

Portanto, conclui-se que na ligas 1 (95Ni-5Ta) existe apenas a fase Ni_{ss} e na liga 2 (90Ni-10Ta) as fases Ni_{ss} e da Ni_8Ta , ou seja, os resultados encontrados estão conforme esperado na Figura 11.

Figura 12 – MEV/ERE e EDS da Liga 1

EDS (%) - Ni ₈ Ta		
Análises	Ni	Ta
1	91,4	8,6
2	91,39	8,61
3	91,11	8,89
4	90,73	9,27
5	91,04	8,96
Média	91,13	8,87

Figura 13 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 2

A caracterização das ligas 3 e 4 (85Ni-15Ta e 80Ni-20Ta) mostradas nas Figuras 14 e 15, respectivamente, indica claramente microestruturas bifásicas, onde através de análises de EDS realizadas pontualmente em cada porção distinta, concluiu-se serem a Ni_8Ta e a Ni_3Ta . A referência usada para definir as fases com base nas medições de EDS foram as proporções dos elementos químicos daquela fase. A proporção de referência para a fase Ni_3Ta é 25% de Ta (1 átomo de Ta em 4 possíveis para esta fase) e a referência para a fase Ni_8Ta é 11% de Ta (1 átomo de Ta em 9 possíveis para esta fase). Os valores reportados pelo EDS em média foram 20,76%at. para a liga 3 e 21,71%at. para a liga 4 com relação à fase Ni_3Ta e 12,23%at. para a liga 3 e 12,70%at. para a liga 4 com relação à fase Ni_8Ta .

Complementarmente ao EDS, as imagens em ERE apontam as regiões mais claras, ou àquelas com um maior número atômico, como a fase Ni_3Ta e as regiões mais escuras, ou àquelas de menor número atômico, como a fase Ni_8Ta .

No caso da Liga 3, assumiu-se a presença da fase Ni_8Ta devido o pico de posição próxima aos 27° (Figura 14), conforme discutido para a Liga 2 (90Ni-10Ta). Devido ao fato de nas análises termos usado amostras maciças (ou “bulk”), e à maior proporção da fase Ni_8Ta , não observamos picos importante sem sobreposição, da fase Ni_3Ta . Já nas análises referentes à liga 4, picos adicionais daqueles referentes à fase Ni_8Ta foram observados, que ao comparar-se aos padrões da fase Ni_3Ta propostos por Villars e Calvert (1997), indicam sua presença nesta liga.

Com relação à morfologia das fases, é notado que a fase Ni_3Ta para a liga 3 se apresenta mais refinada e homogênea com um aspecto agulhado. Enquanto que na liga 4, ela se apresenta em uma fração volumétrica maior e com um aspecto mais grosseiro e alongado. Utilizando-se da regra da alavanca, é de se esperar que a quantidade relativa da fase Ni_3Ta seja naturalmente maior na liga 4 do que na liga 3, sendo confirmada ao comparar-se as micrografias das Figuras 14 e 15.

Figura 14 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 3

EDS (%) - Ni ₃ Ta		
Análises	Ni	Ta
1	78,4	21,6
2	78,26	21,74
3	78,1	21,9
4	78,31	21,69
5	78,36	21,64
Média	78,29	21,71

EDS (%) - Ni ₈ Ta		
Análises	Ni	Ta
1	87,74	12,26
2	87,53	12,47
3	86,25	13,75
4	87,86	12,14
5	87,13	12,87
Média	87,30	12,70

Figura 15 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 4.

A caracterização das ligas 24 e 25 (67Ni-33Ta e 52Ni-48Ta) mostrada nas Figuras 16 e 17 respectivamente, foi focada apenas no EDS de amostras no estado bruto de fusão, e serviram para uma referência dos valores de EDS para as fases Ni_3Ta , Ni_2Ta e NiTa . A idéia da busca de uma referência surgiu após a análise dos resultados dos difratogramas das ligas que tinham possibilidade de existir tais fases, dos quais se mostraram com uma quantidade significativa de picos sobrepostos.

Assim como se pode observar pela leitura dos valores de EDS, tem-se como referência em média para a fase Ni_3Ta um valor de 22,20%at. e para a fase Ni_2Ta 28,08%at.. Pode-se observar também que certas fases das Ligas 24 e 25 não foram relacionadas. Isto se deve ao fato da área destas fases serem pequenas o suficiente para sofrerem interferência de outras adjacentes, aumentando o erro da leitura.

Figura 16 – Valores de EDS da Liga 24.

Fase	Análise	Ni	Ta
NiTa	Spectrum 2	51,37	48,63
	Spectrum 3	51,66	48,34
	Spectrum 4	51,7	48,3
	Spectrum 5	52,5	47,5
	Média	51,81	48,19

Figura 17 – Valores de EDS da Liga 25.

4.2. SISTEMA BINÁRIO Ni-Nb

Com base na Figura 18, onde se relaciona a composição de cada liga no diagrama de fase Ni-Nb de Okamoto (2008) é esperado que após o tratamento térmico a 1050°C, e resfriamento rápido em água, as seguintes fases sejam encontradas: na liga 5 (95Ni-5Nb) e 6 (90Ni-10Nb) a fase Ni_{SS} e nas ligas 7 (85Ni-15Nb) e 8 (80Ni-20Nb) as fases Ni_{SS} + Ni₃Nb.

Figura 18 – Diagrama de fases do Sistema Binário Ni-Nb de Okamoto (2008), onde as linhas tracejadas em preto indicam as ligas analisadas e a linha em vermelho indica a temperatura de tratamento térmico de 1050°C.

Os resultados das ligas 5 e 6 (95Ni-5Nb e 90Ni-10Nb) está na Figura 19. Pode-se observar que estas ligas são completamente monofásicas após o tratamento térmico de 1050°C. Esta conclusão foi devida a homogeneidade detectada pelas imagens em ERE, notando-se apenas uma orientação dos contornos de grão, que pode ser distinguida pela diferença de tonalidade dos tons de cinza gerados. Os resultados de EDS também demonstraram uma homogeneidade nas medições.

EDS (%) - Niss		
Análises	Ni	Nb
1	94,54	5,46
2	95,17	4,83
3	95,22	4,78
4	95,3	4,7
5	94,88	5,12
Média	95,02	4,98

EDS (%) - Ni _{ss}		
Análises	Ni	Nb
1	89,99	10,01
2	90,44	9,56
3	90,24	9,76
4	90,22	9,78
5	90,43	9,57
Média	90,26	9,74

Figura 19 – MEV/ERE e EDS das Ligas 5 e 6

As micrografias da liga 7 e 8 estão apresentadas na Figura 20 e 21 respectivamente. Claramente se percebe a existência de uma microestrutura bifásica, onde os resultados em EDS indicam a fase Ni_3Nb e a fase Ni_{ss} . Os resultados de EDS mostram uma excelente repetibilidade, tornando-os bastante confiáveis. Pode-se dizer também que o tamanho das partículas de análise ($\sim 20\mu\text{m}$) resultou em sinais satisfatórios, sem ruídos ou interferências de outras fases.

Com relação à morfologia, e baseando-se no fundamento da regra da alavanca, era de se esperar que a maior fração volumétrica dentre as fases para a liga 7 seja a Ni_{ss} , enquanto que para a liga 8, a Ni_3Nb . Estas frações foram confirmadas através da análise das microestruturas, aparentando corresponder ao esperado. Pode-se dizer também que na liga 7 a fase primária, ou àquela que atingiu primeiro a solidificação, foi a Ni_3Nb ; enquanto que na liga 8 foi a Ni_{ss} .

A análise dos difratogramas pouco se conseguiu concluir além da presença da fase Ni_{ss} . O difratograma da liga 7 resultou em excesso de ruídos devido a análise em amostra maciça, favorecendo planos específicos, e prejudicando a identificação dos possíveis picos da fase Ni_3Nb . A texturização também ocorreu na liga 8, podendo ser comprovada pela grande diferença de intensidade de seus picos. É provável que os dois picos de menor intensidade sejam referentes à fase Ni_3Nb e os dois de maior intensidade, a fase Ni_{ss} .

EDS (%) - Ni ₃ Nb		
Análises	Ni	Nb
1	78,02	21,98
2	78,18	21,82
3	77,92	22,08
4	78,06	21,94
5	78,09	21,91
Média	78,05	21,95

EDS (%) - Ni _{ss}		
Análises	Ni	Nb
1	87,61	12,39
2	87,68	12,32
3	87,68	12,32
4	87,78	12,22
5	87,78	12,22
Média	87,71	12,29

Figura 20 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 7.

EDS (%) - Ni ₃ Nb		
Análises	Ni	Nb
1	78,02	21,98
2	78,31	21,69
3	78,07	21,93
4	78,2	21,8
5	78,24	21,76
Média	78,17	21,83

EDS (%) - Ni _{ss}		
Análises	Ni	Nb
1	88,03	11,97
2	87,77	12,23
3	88,17	11,83
4	87,8	12,2
5	87,97	12,03
Média	87,95	12,05

Figura 21 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 8.

A caracterização da liga 23 (48Ni-52Nb) mostrada na Figura 22, foi focada apenas no EDS do estado bruto de fusão, e serviu para uma referência dos valores de EDS para as fases Ni_6Nb_7 . A idéia da busca de uma referência surgiu após a análise dos resultados dos difratogramas, dos quais se mostraram com uma quantidade significativa de picos sobrepostos.

Assim como se pode observar pela leitura dos valores de EDS, tem-se como referência em média para a fase Ni_6Nb_7 um valor de 52,59%at. de Nb.

Fase	Análise	Ni	Nb
Ni_6Nb_7	Spectrum 1	48,9	51,1
	Spectrum 2	47,26	52,74
	Spectrum 3	47,26	52,74
	Spectrum 4	47,16	52,84
	Spectrum 5	47	53
	Spectrum 6	47,39	52,61
	Spectrum 7	46,88	53,12
	Média	47,41	52,59

Figura 22 – Valores de EDS da Liga 23.

4.3. SISTEMA TERNÁRIO Ni-Nb-Ta

4.3.1. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Antes da realização dos experimentos, fizemos uma avaliação dos dados termodinâmicos dos sistemas Ni-Nb e Ni-Ta, utilizando várias bases de dados disponíveis. Inclusive, utilizando uma base específica para ligas multi-componente de Ni de forma a avaliar a situação do ternário Ni-Nb-Ta.

Através do software Thermo-Calc[®], os diagramas dos sistemas Ni-Nb e Ni-Ta foram estabelecidos com o auxílio das bases: PBIN, SSOL2, SBIN2, PKP e Ni-Data-v8. PBIN é uma base de dados pública e foi projetada principalmente para o módulo BINARY do software. SSOL2 é uma importante base de dados para muitas fases de soluções não-ideais, envolvendo 83 elementos ao todo, entre

eles o Ni, Nb e Ta. SBIN2 é um subconjunto da SSOL2 e, assim como PBIN, também foi projetada para o módulo BINARY do software. PKP é uma base de dados originalmente desenvolvida por Kaufman e envolvem ao todo 14 elementos, sendo de interesse apenas Ni e Nb. Ni-Data-v8 trata-se de uma base comercial em sua oitava versão (SAUNDERS, 2009), e é utilizada especialmente para cálculos em superligas à base de Ni, onde o Ni, Nb e Ta estão dentre os elementos envolvidos.

Verificou-se que apenas as bases SBIN2, SSOL2 e Ni-Data-v8 puderam estabelecer ambos os diagramas.

Os diagramas reproduzidos utilizando as bases de dados estão mostrados nos Anexos A e B, e representam os binários Ni-Nb e Ni-Ta, respectivamente. Verifica-se grande discrepância entre os resultados mostrados em ambos Anexos e os diagramas atualmente aceitos (Figuras 11 e 18). Isto mostra que estas bases não descrevem corretamente estes sistemas.

Notou-se que a base PKP (Anexo A – sistema Ni-Nb) está bem próxima de Okamoto (2008), com exceção da ausência da fase Ni_8Nb e a previsão de uma reação congruente envolvendo as fases L e μ . Os resultados a partir da base Ni-Data-v8 indicada pelo item a) do mesmo Anexo, mostra uma reação peritetóide não prevista na região rica em Nb. Considerando que esta fase não participa do diagrama Ni-Nb estável, esta foi removida dos cálculos, gerando o diagrama b). Todo o conjunto de fases possíveis entre os elementos Ni e Nb está indicado no Anexo C.

No caso do sistema Ni-Ta, as fases disponíveis de acordo com a base Ni-Data-v8 são dadas no Anexo D. Não são observadas as fases Ni_8Ta e Ni_2Ta na região de maior teor de Ni (Anexo B), conforme as previsões de Zhou et al. (2009) e Okamoto (2000).

Com base no recorrido, nota-se que ainda não há dados consistentes para um cálculo termodinâmico satisfatório do sistema ternário Ni-Nb-Ta. Os resultados deste trabalho podem vir a colaborar com este objetivo.

4.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais foram organizados de maneira a discorrer sobre cada liga nos dois diferentes estados investigados, Bruta de Fusão (BF) e Tratada

Termicamente (TT). O intuito das amostras Bruta de Fusão foi mostrar a diferença microestrutural significativa com relação à amostra tratada termicamente, demonstrando que o equilíbrio foi alcançado. Como já informado anteriormente, o tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 1050°C por um período mínimo de 120 h com o objetivo de obter o equilíbrio termodinâmico.

- Ligas 9 (95Ni-2Nb-3Ta) e 10 (94Ni-5Nb-1Ta)

As Figuras 23 e 24 apresentam dados de caracterização das ligas 9 e 10, podendo ser observadas as microestruturas nos estados Brutas de Fusão (BF) e Tratadas Termicamente (TT) a 1050°C. Estas apresentam uma microestrutura monofásica de Ni_{ss} com base nestes resultados. Nota-se que os picos dos difratogramas são referentes à fase Ni_{ss} e que os valores de EDS são próximos dos nominais das ligas.

Morfologicamente as microestruturas BF e TT se diferenciam devido a primeira apresentar estruturas tipicamente dendríticas, que são características de materiais “as-cast” e também regiões interdendríticas apontadas pelos tons mais claros de cinza, que são indícios de um processo segregação de Nb e Ta durante a solidificação. Nas amostras TT não se observa mais as estruturas dendríticas originais, apenas uma microestrutura homogênea, indicativo de ter ocorrido um significativo processo difusional.

EDS (%) – Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	95,75	1,7	2,55

EDS TT (%) - Ni _{ss}			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	95,2	1,84	2,95
2	96,13	1,34	2,53
3	95,55	1,91	2,54
4	95,88	1,46	2,67
5	95,77	1,65	2,58
Média	95,71	1,64	2,65
	$\Sigma(\text{Nb.Ta})$		4,29

Figura 23 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 9

EDS (%) - Global

Análises	Ni	Nb	Ta
1	94,88	4,28	0,84

EDS TT (%) - Ni_{ss}

Análises	Ni	Nb	Ta
1	94,93	4,41	0,66
2	94,6	4,46	0,94
3	94,71	4,33	0,95
4	94,45	4,54	1,01
Média	94,67	4,44	0,89

 $\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 5,33

Figura 24 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 10

- Liga 12 (83Ni-10Nb-7Ta)

Os dados desta liga estão apresentados na Figura 25. Para a microestrutura Tratada Termicamente (TT) pode-se afirmar que a amostra atingiu seu equilíbrio na temperatura de 1050°C durante o período de 480h, tendo em vista a significativa alteração microestrutural devido ao tratamento térmico. Nota-se uma constituição bifásica caracterizada pelas fases Ni_{ss} e $Ni_3(Nb,Ta)$ nas regiões de tons escuros e claros, respectivamente, e pelos valores de EDS. A identificação das fases com base nos dados de EDS seguiu a mesma sitemática já discutida anteriormente para o caso das ligas binárias. Pode-se dizer também que há uma diferença entre a fração volumétrica entre as fases, sendo a matriz Ni_8Ta a de maior proporção. A distribuição da $Ni_3(Nb,Ta)$ é homogênea ao longo de toda a matriz Ni_8Ta , caracterizada por dimensões aproximadas de 10 μm .

EDS (%) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	84,17	9,11	6,72

EDS (%) - Ni ₃ (Nb,Ta)			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	78,96	12,69	8,36
2	79,37	12,18	8,46
3	79,39	11,94	8,67
4	79,08	12,23	8,69
Média	79,20	12,26	8,55
Σ(Nb.Ta)			20,81

EDS (%) - Ni ₈ Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	88,21	6,61	5,18
2	87,87	6,86	5,27
3	88	6,85	5,15
4	88,16	6,38	5,47
Média	88,06	6,68	5,27
Σ(Nb.Ta)			11,95

Figura 25 – MEV/ERE e EDS da Liga 12

- Liga 13 (83Ni-15Nb-2Ta)

Os dados de caracterização da liga 13 são mostrados na Figura 26, onde são apresentados valores de microanálise química através de EDS, análise microestrutural via MEV / ERE e difratometria de raios x (DRX)

Nota-se que a temperatura e tempo estipulados (1050°C e 480h) foram suficientes para alcançar o equilíbrio, resultando em uma microestrutura homogênea. A morfologia da microestrutura TT é semelhante à do sistema binário Ni-Nb representada pela liga 7 (85Ni-15Nb), e de acordo com os valores de EDS concluiu-se a formação das fases Ni_{ss} ou Ni_8Ta com os tons escuros e $Ni_3(Nb,Ta)$ com os tons claros. Concluímos sobre a presença da fase $Ni_3(Nb,Ta)$ com base nos resultados prévios das ligas binárias, as quais indicaram em torno de 22%at. para o somatório de Nb e Ta nas fases Ni_3Nb e Ni_3Ta .

Graças a análise complementar de DRX foi possível chegar a conclusão que esta liga se encontra em um campo trifásico, envolvendo as fases $Ni_3(Nb,Ta)$, Ni_8Ta e Ni_{ss} . Isto foi devido a presença do pico representativo a 27° da fase Ni_8Ta , que foi considerada sua marca registrada neste trabalho.

A representação $Ni_3(Nb,Ta)$ dada à fase clara é devido ao Nb e Ta ocuparem o mesmo sítio cristalográfico nesta fase.

EDS TT (%at.) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	83,84	14,06	2,1

EDS TT (%at.) - Ni ₃ (Nb,Ta)			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	78,38	18,99	2,62
2	78,12	19,25	2,63
3	78,49	18,98	2,52
4	78,17	19,42	2,41
5	78,31	19,11	2,59
Média	78,29	19,15	2,55

EDS TT (%at.) – Ni ₈ Ta; Ni _{ss}			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	88,08	10,13	1,79
2	88,15	10,14	1,71
3	85,84	12,16	2
4	85,3	12,61	2,09
5	87,9	10,37	1,67
Média	87,05	11,08	1,85
$\Sigma(\text{Nb.Ta})$			12,93

$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 21,7

Figura 26 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 13

- Liga 14 (70Ni-7Nb-23Ta)

A caracterização desta liga está apresentada na Figura 27 e envolve análises microestruturais, EDS e DRX de amostras no estado Bruta de Fusão (BF) e Tratadas Termicamente (TT). Ao analisar a amostra BF com relação a TT, conclui-se que o equilíbrio tenha sido alcançado. Para as análises de EDS, tomou-se como referência os resultados dos binários, mais precisamente com relação à Liga 24 (67Ni-33Ta), que indica teores de Ta em 29%at. para a fase Ni_2Ta , as Ligas 3 (85Ni-15Ta), 4 (80Ni-20Ta), 7 (85Ni-15Nb) e 8 (80Ni-20Nb), indicam uma média dos teores de Nb e Ta em 22%at. para a fase $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$. Os resultados permitiram concluir sobre a presença das fases $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ e Ni_2Ta , onde o somatório de Nb e Ta atingiram 22,71 e 29,87%at respectivamente.

A caracterização via DRX identifica uma tendência de sobreposição dos picos de maior intensidade (no intervalo entre 40 e 45°). Isso não impediu a identificação das fases envolvidas via software PowderCell.

EDS TT (%) - Global				EDS TT (%) - Ni ₃ (Nb,Ta)				EDS TT (%) - Ni ₂ Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta
1	73,6	5,92	20,5	1	77,4	4,36	18,3	1	70,2	6,52	23,3
				2	77	4,26	18,8	2	70,2	6,83	23
				3	77,4	4,03	18,6	3	69,9	7,52	22,6
				4	77,4	3,93	18,6	4	70,3	6,42	23,3
				Média	77,29	4,15	18,56	Média	70,13	6,82	23,05
				$\Sigma(\text{Nb,Ta})$ 22,71				$\Sigma(\text{Nb,Ta})$ 29,87

Figura 27 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 14.

- Liga 15 (70Ni-15Nb-15Ta)

A caracterização desta liga pode ser avaliada pela Figura 28 e reúne resultados das análises microestruturais, EDS e DRX.

Nota-se que o tratamento térmico foi eficiente ao comparar-se a amostra BF e TT, observando que um possível equilíbrio tenha sido atingido.

As referências para as análises de EDS se basearam nos teores de Nb e Ta das fases Ni_3Nb , Ni_3Ta e Ni_2Ta das ligas binárias 3 (85Ni-15Ta), 4 (80Ni-20Ta), 7 (85Ni-15Nb), 8 (80Ni-20Nb) e 24 (67Ni-33Ta). A fase $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ aparentemente se apresenta em uma fração volumétrica maior que a Ni_2Ta .

A amostra atingiu o equilíbrio após as 390h de tratamento a 1050°C, onde se observa a existência de três fases. Além daquelas observadas na amostra BF, também se observou a fase Ni_6Nb_7 . Tendo em vista que esta fase apresenta a mesma estrutura cristalográfica que a fase NiTa e observamos uma solubilidade completa entre as mesmas, a partir deste ponto chamaremos estas fases comuns entre si de μ . A identificação desta fase nesta liga foi baseada nos teores de EDS medidos nesta mesma fase na liga binária 23 (48Ni-52Nb), cujo teor de Nb foi próximo de 53%at. Assim, conclui-se que esta liga se localiza em um campo trifásico do sistema ternário a 1050°C. Nota-se que a solubilidade de Nb na fase Ni_2Ta é próxima de 13% at.

Na Figura 28 ainda pode-se notar os resultados DRX. Graças ao software PowderCell foi possível buscar as fases envolvidas nestes picos de diferentes intensidades.

EDS TT (%at.) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	73,6	13,1	13,29

EDS TT (%at.) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	56,25	28,61	15,14
2	55,32	29,31	15,37
3	55,8	28,88	15,31
4	55,85	29,14	15,01
Média	55,81	28,99	15,21

$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 44,2

EDS TT (%at.) - $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	78,5	8,81	12,7
2	78,04	10,1	11,86
3	78,04	10,06	11,9
4	78,06	10,05	11,89
Média	78,16	9,76	12,09

$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 21,9

EDS TT (%at.) - Ni_2Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	70,96	13,58	15,46
2	71,63	13,19	15,18
3	71,75	12,56	15,69
4	70,55	13,82	15,63
Média	71,22	13,29	15,49

$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 28,8

Figura 28 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 15

- Liga 16 (70Ni-23Nb-7Ta)

Para esta liga, os resultados de caracterização das amostras Brutas de Fusão (BF) e Tratadas Termicamente (TT) são dados na Figura 29, e abrange análises microestruturais, EDS e DRX

Quanto à análise da amostra submetida ao Tratamento Térmico (TT) de 1050°C, pode-se dizer que se obteve condições de equilíbrio termodinâmico após as 390 h quando comparada a amostra BF.

O conjunto destas análises indicam a formação de duas fases, a $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ e a μ . Como já descrito anteriormente, a detecção destas fases via EDS foi realizada com base em resultados de ligas dos sistemas binários, onde para a fase $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ nas Ligas 3 (85Ni-15Ta), 4 (80Ni-20Ta), 7 (85Ni-15Nb), 8 (80Ni-20Nb) os teores de Ta e Nb foram de 22%, enquanto que para a fase NiTa obteve-se na Liga 25 (52Ni-48Ta), um teor de 48%at. de Ta. O somatório dos teores de Nb e Ta para a fase $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ coincidiu com o valor da referência no binário, constatando a presença desta fase. Entretanto, o somatório de Nb e Ta da fase μ se apresentou em 44,7%at., pode-se estimar então que houve interferência da fase $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ nas medidas.

A Figura 29 também relaciona dados de DRX. Com o auxílio do software PowderCell foi possível buscar as fases envolvidas nestes picos de diferentes intensidades.

EDS TT (%at.) - Global				EDS TT (%at.) - Ni ₃ (Nb,Ta)				EDS TT (%at.) - NiTa			
Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta
1	73,36	20,53	6,11	1	77,82	16,1	6,08	1	55,62	37,41	6,97
				2	77,67	15,71	6,62	2	54,6	38,35	7,05
				3	77,21	16,42	6,37	3	55,52	37,72	6,76
				4	77,19	16,6	6,2	4	55,65	37,6	6,75
				Média	77,47	16,21	6,32	Média	55,35	37,77	6,88
				Σ(Nb.Ta)	22,5			Σ(Nb.Ta)	44,7

Figura 29 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 16

- Liga 17 (87Ni-3Nb-10Ta)

Em um primeiro instante na investigação desta seção isotérmica, um dos principais objetivos foi estabelecer a possível solubilidade de Nb na fase Ni_8Ta .

Durante o tratamento térmico a 1050°C , observou-se uma importante difusão, levando ao equilíbrio e não restando qualquer resquício da estrutura dendrítica original. Na Figura 30, se nota uma microestrutura completamente monofásica, sendo possível até mesmo diferenciar a orientação de determinados grãos devido à diferença da tonalidade da cor cinza.

Pela análise de EDS nota-se um pequeno deslocamento da composição global prevista para a liga, diferença que alcança até 2% para baixo na somatória de Nb e Ta.

Sabe-se que a obtenção da fase Ni_8Ta é oriunda de uma reação de ordenação de difícil nucleação, porém através dos resultados obtidos da caracterização via DRX, estima-se que a microestrutura monofásica seja da fase Ni_8Ta . Isso é devido à presença de pico de baixa intensidade em aproximadamente 27° , que não é pertencente à fase Ni_{ss} .

EDS TT (%at.) - Ni ₈ Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	89,17	2,49	8,34
2	88,99	2,48	8,53
3	88,76	2,64	8,61
4	89,12	2,31	8,57
Média	89,01	2,48	8,51

$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 10,99

Figura 30 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 17

- Liga 18 (53Ni-35Nb-7Ta)

Os resultados de caracterização desta liga das amostras Bruta de Fusão (BF) e Tratada Termicamente (TT) são dados na Figura 31 e abrange análises microestruturais, EDS e DRX.

Comparando-se a amostra BF e a amostra TT, pode-se dizer que o equilíbrio termodinâmico foi atingido na temperatura de 1050°C após as 390 h. A amostra manteve a microestrutura bifásica característica, que através da análise de EDS identificam-se as fases μ e $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$, com os teores de Nb e Ta em 46%at. e 24%at. respectivamente, assim como mostrado nos resultados dos sistemas binários, indicando os teores da soma de Nb e Ta de 48%at. na Liga 25 (52Ni-48Ta) e 22%at. na Liga 24 (67Ni-33Ta) para as fases μ e $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$ respectivamente. Os resultados mostram-se satisfatórios não ocorrendo nenhuma interferência entre as fases.

Os dados de DRX estão indicados os picos representativos de cada fase.

EDS TT (%at.) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	60,30	32,77	6,92

EDS TT (%at.) - Ni ₃ (Nb,Ta)			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	76,81	17,08	6,11
2	77,02	16,83	6,14
3	76,52	17,4	6,08
4	74,01	20,08	5,92
Média	76,09	17,85	6,06
Σ(Nb.Ta)	23,91		

EDS TT (%at.) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	53,57	39,63	6,8
2	54,06	39,16	6,78
3	53,92	39,38	6,7
4	55,48	37,44	7,08
Média	54,26	38,90	6,84
Σ(Nb.Ta)	45,74

Figura 31 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 18

- Liga 19 (63Ni-20Nb-17Ta)

Os dados de caracterização desta liga estão apresentados na Figura 32, e inclui resultados de EDS, micrografias via ERE dos estados Brutas de Fusão (BF) e Tratadas Termicamente (TT) e DRX do estado TT.

Com relação ao estado TT, a composição global está desviando apenas 2% do previsto, o que não é considerado significativo. Os valores de EDS apontam para uma estrutura trifásica, formada pelas fases $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$, Ni_2Ta e μ , com os respectivos somatórios dos teores de Nb e Ta de: 21,97%, 29,4% e 43,92%.

Quanto se compara as microestruturas BF e TT, é possível afirmar que ocorreu equilíbrio após tratamento térmico a 1050°C por 390h.

Os resultados de EDS das fases presentes na Liga 19 estão próximos daqueles da Liga 15, o que era esperado tendo em vista que ambas se encontram no mesmo campo trifásico a 1050°C. Note que o teor de Nb medido na fase Ni_2Ta é de 12%at., o que é bem próximo daquele medido nesta fase na Liga 15.

A Figura 32 também relaciona dados de DRX. Com o auxílio do software PowderCell foi possível buscar as fases envolvidas nestes picos de diferentes intensidades.

EDS TT (%at.) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	65,84	18,97	15,20
EDS TT (%at.) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	54,73	30,21	15,06
2	56,01	29,08	14,91
3	54,53	30,15	15,32
4	59,07	25,5	15,43
Média	56,09	28,74	15,18
$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 43,92			

EDS TT (%at.) - $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	78,1	8,48	13,41
2	78,33	8,77	12,9
3	77,88	8,85	13,27
4	77,83	8,94	13,24
Média	78,04	8,76	13,21
$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 21,97			

EDS TT (%at.) - Ni_2Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	70,58	12,38	17,04
2	70,85	12,08	17,07
3	70,95	11,58	17,47
4	70,33	12,18	17,49
Média	70,68	12,06	17,27
$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 29,4

Figura 32 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 19

- Liga 20 (59Ni-21Nb-20Ta)

Os dados da liga em questão estão apresentados na Figura 33 e envolve os resultados da micrografia via ERE, análises de EDS e DRX de amostras Tratada Termicamente (TT).

Ao analisar a micrografia da amostra no estado BF com a micrografia do estado TT, conclui-se que o equilíbrio termodinâmico tenha sido alcançado à temperatura de 1050°C por 480 h.

Nota-se que após o tratamento térmico, uma microestrutura tipicamente bifásica está relacionada. Para as análises de EDS, tomaram-se como referência os resultados dos binários, onde para a fase Ni_2Ta encontrou-se teores da somatória de Ta e Nb em 29%at. e para a fase μ teores de 48%at. Assim, com os resultados de EDS há a comprovação da fase Ni_2Ta , que é representada pela soma dos teores de Nb e Ta em 29,16% e também da fase μ representada em 45,05%at.

Pela análise dos dados de DRX se pode perceber na sua grande maioria, a existência de picos relacionados à fase μ .

EDS TT (%at.) - Global				EDS TT (%at.) - Ni ₂ Ta				EDS TT(%at.) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta
1	60,45	17,24	22,31	1	70,83	10,07	19,1	1	54,41	21,65	23,94
				2	71,15	9,13	19,72	2	55,17	21,32	23,51
				3	71,06	9,72	19,22	3	54,42	21,05	24,53
				4	70,35	9,55	20,11	4	55,8	20,73	23,47
				Média	70,85	9,62	19,54	Média	54,95	21,19	23,86
				$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 29,16				$\Sigma(\text{Nb.Ta})$ 45,05

Figura 33 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 20

- Liga 21 (59Ni-9Nb-32Ta)

Para esta liga, os resultados de caracterização das amostras Brutas de Fusão (BF) e Tratadas Termicamente (TT) são dados na Figura 34, e abrange análises microestruturais, EDS e DRX.

Na amostra representada pelo estado BF nota-se uma estrutura bifásica e após o tratamento térmico de 1050°C seguidos de 480 h, verifica-se que o equilíbrio da liga foi atingido. Sabe-se que a referência dos binários para as fases Ni_2Ta é de 48%at. e 29%at e para os valores encontrados na amostra têm a soma de Nb e Ta de 46,27%at. e 29,4%at. respectivamente.

Pelos dados de DRX, entende-se que os picos se relacionam às fases Ni_2Ta e μ , assim como indicado na Figura 34.

EDS TT (%at.) - Global				EDS TT (%at.) - Ni2Ta				EDS TT (%) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta	Análises	Ni	Nb	Ta
1	65,22	8,44	26,34	1	70,71	4,71	24,58	1	53,73	16,26	30,01
				2	70,8	4,5	24,7	2	53,92	16,47	29,61
				3	70,27	4,77	24,96	3	53,48	16,56	29,96
				4	70,63	4,86	24,51	4	53,8	16,61	29,58
				Média	70,60	4,71	24,69	Média	53,73	16,48	29,79
				Σ(Nb.Ta) 29,4				Σ(Nb.Ta) 46,27

Figura 34 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 21

- Liga 22 (57Ni-6Nb-37Ta)

Os resultados da Liga 22 estão apresentados na Figura 35 e envolvem os resultados da micrografia via ERE, análises de EDS e DRX de amostras no estado Bruta de Fusão (BF) e Tratada Termicamente (TT).

Na amostra representada pelo estado BF quando comparada com a análise da amostra TT pode-se afirmar que a microestrutura atingiu seu equilíbrio após o período de 480 h.

Pode-se notar uma estrutura bifásica para a microestrutura TT, cujas análises de EDS resultam para as fases μ e Ni_2Ta com teores da soma de Nb e Ta em 41,42%at. e 30,23%at. respectivamente. Sabe-se que a referência dos binários para estas duas fases é de 48%at. e 29%at., portanto pode-se dizer que os desvios encontrados são significantes, principalmente devido às pequenas dimensões analisadas pelo EDS, favorecendo a interferência entre as fases.

Pela análise de dados DRX, há um forte indicativo da presença destas fases, que estão demonstrados nos picos de maiores intensidades.

EDS TT (%at.) - Global			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	61,74	5,98	32,28

EDS TT (%at.) - Ni ₂ Ta			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	69,77	2,56	27,67
2	70,33	2,32	27,35
3	69,98	2,42	27,6
4	69,01	2,7	28,29
Média	69,77	2,50	27,73
Σ(Nb.Ta) 30,23			

EDS TT (%at.) - μ			
Análises	Ni	Nb	Ta
1	56,57	7,94	35,49
2	59,56	6,72	33,72
3	60,29	5,85	33,86
Média	58,81	6,84	34,36
Σ(Nb.Ta) 41,2

Figura 35 – MEV/ERE, EDS e DRX da Liga 22

4.3.3. SEÇÃO ISOTÉRMICA À 1050°C

A Figura 36 ilustra a seção isotérmica esquemática à 1050°C do sistema Ni-NiTa-Ni₆Nb₇ com base nos resultados apresentados na seção 4.3.2. As ligas estão identificadas pelos seus números correspondentes. Pode-se constatar a presença dos seguintes campos monofásicos: Ni_{ss}, Ni₈Ta, Ni₃(Nb,Ta), Ni₂(Nb,Ta) e NiTa(μ); Ni₆Nb₇(μ). Foi detectado um campo trifásico envolvendo as fases Ni₃(Nb,Ta), Ni₂Ta e NiTa;Ni₆Nb₇. Observa-se solubilidade completa de Nb e Ta nas fases Ni₃(Nb,Ta) e μ. A solubilidade de Nb na fase Ni₂Ta é em torno de 13%at.

Neste trabalho não foi possível determinar a região de solubilidade de Nb na fase Ni₈Ta. Porém, a Figura 37 apresenta possibilidade de baixa solubilidade, o que conduz à existência do campo trifásico envolvendo as fases Ni_{ss}, Ni₈Ta e Ni₃(Nb,Ta) na região rica em Ni.

Figura 36 – Seção Isotérmica proposta à 1050°C para a região Ni-NiTa-Ni₆Nb₇ do sistema Ni-Nb-Ta – solubilidade baixa

5. CONCLUSÃO

Foi possível estabelecer uma proposta de seção isotérmica para a região Ni-NiTa-Ni₆Nb₇ do sistema Ni-Nb-Ta a 1050°C.

Na região de estudo, observou-se as fases Ni_{ss}, Ni₈Ta, Ni₃(Nb,Ta), Ni₂(Nb,Ta), e μ (NiTa; Ni₆Nb₇), sem a presença de qualquer fase ternária. Observou-se uma solubilidade completa de Nb e Ta nas fases Ni₃(Nb,Ta) e μ . A fase Ni₂Ta apresentou uma solubilidade de Nb próxima de 13% at. Não foi possível determinar a região de solubilidade de Nb na fase Ni₈Ta.

REFERÊNCIAS

ANSARA, I; DUPIN, N.; LUKAS, H.L.; SUNDMAN, B, J. Alloys. Compd., v.247 p.20_30, 1997

ANSARA, I; SELLEBY, M. CALPHAD, v.18 p.99_107, 1994

ARDELL, A.J. METALLIC Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives, Kluwer Academic Publishers, 1994 p.93.

BOLCAVAGE A.; KATTNER, U.R., A Reassessment of the Calculated Ni-Nb Phase DIAGRAM, J. PHASE Equilib., ,v.17, n.2, p 92-100, 1996

CHANG, K. M.; LAI, H. J.; HWANG, J. Y., In: INT SYMP., 3., 1994, Warrendale PA LORIA, EA (Ed.), Proceedings: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives Warrendale: Miner. Met. Mater. Soc., 1994. p.683

CHEN, H.; DU, Y.; Refinement of the Thermodynamic Modeling of the Nb-Ni System, Calphad, v.30, n.3, p 308-315, 2006

CHEN, H.; DU, Y.; XU, H.; LIU, Y.Schuster, J.C. Experimental Investigation of the Nb-Ni Phase Diagram J. Mater. Sci., , v.40, n.22, p 6019-6022, 2005

CHEVALIER, P.Y. Thesis L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1981.

CUI, Y.W.; JIN, Z.P. Z. Metak. v.90 p.233_241, 1999

CUI, Y.W.; LU, X.G.; JIN, J.P. Metall. Mater. Trans. A, v.30 p.2735-2744, 1999

DINSDALE, A.T. CALPHAD, v.15 p.317 – 425, 1991

DUPIN, N.; ANSARA, I.; SUNDMAN, B. CALPHAD v.25, p.279-298, 2001

DUPIN, N.; A, I. J. Phase Equilibria, v.14, p.451, 1993

GUPTA, K.P. Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys Part 2 p.152_162, 1991

JOUBERT, J.M.; SUNDMAN, B.; DUPIN, N. Assessment of the Niobium-Nickel System, Calphad, v.28, n.3, p 299-306, 2004

KAUFMAN, L. CALPHAD, v.15, p.243_259, 1991

KAUFMAN, L. NESOR, H. CALPHAD, v.2, p.81-108, 1978

KORNILOV, I.I.;PLYAEVA, The Diagram of the State of System Ni_3Nb – Ni_3Ta Doklady Akad. Nauk. SSSR, v.47, p.455-457, 1954

KORNILOV, I.I.;PLYAEVA, Investigation of the Phase Diagram of the Nb-Ni-Ta Ternary System, J. of Inorg. Chem., v.1, p.123-132, 1958

KORNILOV, I.I.;PLYAEVA, E.N., IZV. NEOGO, v.7, p.590 – 595, 1962

KRAUS W., NOLZE G.; POWDERCELL - a program for representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder patterns J. Appl. Cryst., v.29, p.301-303, 1996

KUBASCHEWSKI, O., J. Inst. Metals, v.75, p.417 – 430, 1949

LARSON, J. M.; TAGGART, R.; POLONIS, D.H, Metall. Trans. A., v.1, p. 485 1970

_____. Mater. Sci. Eng., v.9, p.31, 1972

NASH, A.; NASH, P., Bull. Alloy Phase Diagrams, v. 5, p.259 – 265, 1984

_____.The Nb-Ni (Niobium-Nickel) System, Bull. Alloy Phase Diagrams, v.7, n.2, p 124-130, 1986

NASH, P.; WEST, D.R.F., Met. Sci., v.13, p.670, 1979

_____. Met. Sci., v.17, n.2, p. 99–100, 1983

OKAMOTO, H., J. Phase Equilib., v.17, p.371, 1996

_____. J. Phase Equilib., v.21, p.497, 2000

_____. J. Phase Equilib., v.27, p.314, 2006

_____. J. Phase Equilib., v.29, p.210, 2008

PAN, X.M.; JIN, Z.P., Trans. Nonferr. Met. Soc. China, v.12 p.748_753, 2002

PIMENOV, V.N.; UGASTE, YU. E.; AKKUSHAROVA, K.A: Russ Met., v.1, p.155 - 159, 1977

PYLAYEVA, E.N.; GLADYSHEVSKII, E.I.; KRIPYAVICH, P.I., Crystalline Structure of Ni_3Nb and Ni_3Ta Compounds, Zhur. Neorg. Khim., v.3, p.1626-1631, 1958

RUHL, R.C.; GIESSEN, B.C.; COHEN, M.; GRANT, N. J., J. Less-Common Metals, v.13, p.611 - 618, 1967

SAUNDERS, N., Ni-database, Thermo Tech Ltd., Guilford, 2009

SHAEFERS, K.; QIN, J.; KUHN, M.R.; FROHBERG, M.: Canad. Metall. Q., v.35 p.47-51, 1996

SHI, P.; SUNDMAN, B., Thermo-Calc[®] Software – Copyright © 1995-2008; Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden

THERKELSEN, E., Met. Alloys, v.4, p.105-108, 1993

VILLARS P., CALVERT L.D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Metals Park: ASM International, v.1 - 4, 1997

ZENG, K.; JIN, Z., Thermodynamic Modeling of Inter-metallic Compounds in the Ni-Nb System, Scripta Metall.Mater., v.26, n.3, p.417-422, 1992

ZHOU, S.H. et al., Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry CALPHAD, v.33 p.631_641, 2009

ZHOU, S.H.; WANG, Y.; JIANG, C.; ZHU, J.Z.; CHEN, L.-Q.; LIU, Z.-K., Mater. Sci. Eng. A, v.397, p.288_296, 2005

ZHOU, S.H.; WANG, Y.; ZHU, J.Z.; WANG, T.; CHEN, L.Q.; MACKAY, R.A.; LIU, Z.K., Integration of computational tools for designing ni-base superalloys, In: REED, R.C. (Ed.) Superalloys. Metals Park: ASM International, 2004. p. 969 - 976

ANEXOS

ANEXO A – Sistema Ni-Nb via software Thermo-Calc® utilizando bases de dados: a) Ni-Data-v8; b) Ni-Data-v8 desconsiderando a fase gamma_prime; c) PBIN; d) SSOL2; e) SBIN2 e f) PKP.

ANEXO B – Sistema Ni-Ta via software Thermo-Calc® utilizando bases de dados: a) SBIN2; b)SSOL2; c)Ni-Data-v8.

ANEXO C – Fases previstas pela base de dados Ni-Data-v8 para o sistema Ni-Nb.

```

Thermo-Calc
FUNCTIONS ....
-OK-
TDB_USER:li-data
ELEMENTS, SPECIES, PHASES OR CONSTITUENT: /PHASES/:
GAS:G
LIQUID      2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
A4B_D1      2  SUBL, SITES 4.00: 1.00:
BCC_A2      2  SUBL, SITES 1.00: 3.00:
M3B         2  SUBL, SITES 3.00: 1.00:
CR3NI5SI2   3  SUBL, SITES 3.00: 5.00: 2.00:
CR5B3       2  SUBL, SITES 0.62: 0.38:
CR3X_A15    2  SUBL, SITES 3.00: 1.00:
DELTA       2  SUBL, SITES 3.00: 1.00:
DELTA_PRIME 2  SUBL, SITES 3.00: 1.00:
ETA         2  SUBL, SITES 0.75: 0.25:
FCC_A1      2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
GAMMA_PRIME 2  SUBL, SITES 0.75: 0.25:
GRAPHITE
G_PHASE     3  SUBL, SITES 16.00: 7.00: 6.00:
L10         2  SUBL, SITES 0.50: 0.50:
LAUES       2  SUBL, SITES 2.00: 1.00:
M23C6       3  SUBL, SITES 20.00: 3.00: 6.00:
M2B_ORTH    2  SUBL, SITES 0.67: 0.33:
M2B_TETR    2  SUBL, SITES 0.67: 0.33:
M2O3        2  SUBL, SITES 2.00: 3.00:
M2SIO4      3  SUBL, SITES 2.00: 1.00: 4.00:
M3B2_TETR   3  SUBL, SITES 2.00: 1.00: 2.00:
M3O4        2  SUBL, SITES 3.00: 4.00:
M6C         4  SUBL, SITES 2.00: 2.00: 2.00: 1.00:
M7C3        2  SUBL, SITES 7.00: 3.00:
MB2_C32     2  SUBL, SITES 1.00: 2.00:
MB_ORTH     2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
MO_B2       2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
MULLITE     3  SUBL, SITES 4.50: 1.50: 9.75:
MU_PHASE    3  SUBL, SITES 6.00: 4.00: 3.00:
NI2M        2  SUBL, SITES 2.00: 1.00:
NI3SI_H     2  SUBL, SITES 3.00: 1.00:
NI5M        2  SUBL, SITES 5.00: 1.00:
NI5SI2      2  SUBL, SITES 5.00: 2.00:
NI7M2       2  SUBL, SITES 7.00: 2.00:
NIMO        3  SUBL, SITES 24.00: 20.00: 12.00:
PI_PHASE    3  SUBL, SITES 12.80: 7.20: 4.00:
P_PHASE     3  SUBL, SITES 24.00: 12.00: 20.00:
R_PHASE     3  SUBL, SITES 27.00: 14.00: 12.00:
SIO2        2  SUBL, SITES 1.00: 2.00:
SPINEL_AB2O4 3  SUBL, SITES 1.00: 2.00: 4.00:
Z_PHASE     3  SUBL, SITES 1.00: 1.00: 1.00:
SIGMA       2  SUBL, SITES 10.00: 20.00:
NIAL        2  SUBL, SITES 0.50: 0.50:
MC          2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
MN          2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
PTAL        2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
PT2AL_H     2  SUBL, SITES 1.00: 2.00:
PT2AL_L     2  SUBL, SITES 1.00: 2.00:
PT3AL       2  SUBL, SITES 1.00: 3.00:
HCP_A3      2  SUBL, SITES 1.00: 0.50:
PT5AL3      2  SUBL, SITES 3.00: 5.00:
DICTRA_FCC_A1 2  SUBL, SITES 1.00: 1.00:
TDB_USER:\

```


ANEXO D – Fases previstas pela base de dados Ni-Data-v8 para o sistema Ni-Ta.

```

Thermo-Calc
FUNCTIONS ....
-OK-
TDB_USER:li-data
ELEMENTS, SPECIES, PHASES OR CONSTITUENT: /PHASES/:
GAS:G
LIQUID                2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
A4B_D1                2  SUBL, SITES  4.00:  1.00:
BCC_A2                2  SUBL, SITES  1.00:  3.00:
M3B                  2  SUBL, SITES  3.00:  1.00:
CR3NI5SI2            3  SUBL, SITES  3.00:  5.00:  2.00:
CR5B3                2  SUBL, SITES  0.62:  0.38:
CR3X_A15             2  SUBL, SITES  3.00:  1.00:
DELTA                2  SUBL, SITES  3.00:  1.00:
DELTA_PRIME          2  SUBL, SITES  3.00:  1.00:
ETA                  2  SUBL, SITES  0.75:  0.25:
FCC_A1               2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
GAMMA_PRIME          2  SUBL, SITES  0.75:  0.25:
GRAPHITE
G_PHASE              3  SUBL, SITES 16.00:  7.00:  6.00:
L10                  2  SUBL, SITES  0.50:  0.50:
LAUES                2  SUBL, SITES  2.00:  1.00:
M23C6                3  SUBL, SITES 20.00:  3.00:  6.00:
M2B_ORTH             2  SUBL, SITES  0.67:  0.33:
M2B_TETR             2  SUBL, SITES  0.67:  0.33:
M2O3                 2  SUBL, SITES  2.00:  3.00:
M2SIO4               3  SUBL, SITES  2.00:  1.00:  4.00:
M3B2_TETR            3  SUBL, SITES  2.00:  1.00:  2.00:
M3O4                 2  SUBL, SITES  3.00:  4.00:
M6C                  4  SUBL, SITES  2.00:  2.00:  2.00:  1.00:
M7C3                 2  SUBL, SITES  7.00:  3.00:
MB2_C32              2  SUBL, SITES  1.00:  2.00:
MB_ORTH              2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
MO_B2                2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
MULLITE              3  SUBL, SITES  4.50:  1.50:  9.75:
MU_PHASE             3  SUBL, SITES  6.00:  4.00:  3.00:
NI2M                 2  SUBL, SITES  2.00:  1.00:
NI3SI_H              2  SUBL, SITES  3.00:  1.00:
NI5M                 2  SUBL, SITES  5.00:  1.00:
NI5SI2               2  SUBL, SITES  5.00:  2.00:
NI7M2                2  SUBL, SITES  7.00:  2.00:
NIMO                 3  SUBL, SITES 24.00: 20.00: 12.00:
PI_PHASE             3  SUBL, SITES 12.80:  7.20:  4.00:
P_PHASE              3  SUBL, SITES 24.00: 12.00: 20.00:
R_PHASE              3  SUBL, SITES 27.00: 14.00: 12.00:
SIO2                 2  SUBL, SITES  1.00:  2.00:
SPINEL_AB204         3  SUBL, SITES  1.00:  2.00:  4.00:
Z_PHASE              3  SUBL, SITES  1.00:  1.00:  1.00:
SIGMA                2  SUBL, SITES 10.00: 20.00:
NIAL                 2  SUBL, SITES  0.50:  0.50:
MC                   2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
MN                   2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
PTAL                 2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
PT2AL_H              2  SUBL, SITES  1.00:  2.00:
PT2AL_L              2  SUBL, SITES  1.00:  2.00:
PT3AL                2  SUBL, SITES  1.00:  3.00:
HCP_A3               2  SUBL, SITES  1.00:  0.50:
PT5AL3               2  SUBL, SITES  3.00:  5.00:
DICTRA_FCC_A1        2  SUBL, SITES  1.00:  1.00:
TDB_USER:_

```