

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA**

VINÍCIUS OLIVEIRA DOS SANTOS

Investigação Experimental do Diagrama de Fases do Sistema  
Nióbio – Níquel – Silício

SÃO PAULO

2020

VINÍCIUS OLIVEIRA DOS SANTOS

Investigação Experimental do Diagrama de Fases do Sistema Nióbio –  
Níquel – Silício

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para ob-  
tenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo  
Schön

Coorientador: Prof. Dr. Luiz F. T. Eleno

SÃO PAULO  
2020

Nome: dos Santos, Vinícius Oliveira.

Título: Investigação Experimental do Diagrama de Fases do Sistema Nióbio – Níquel – Silício.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Doutor em Ciências.

#### Banca Examinadora

- Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön (Presidente) - EPUSP
- Prof. Dr. Nelson Batista de Lima - IPEN
- Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes - EEL - USP
- Prof. Dr. Juliano Soyama - UNICAMP
- Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho - EEL - USP

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

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

São Paulo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na-publicação

Oliveira dos Santos, Vinícius  
Investigação Experimental do Diagrama de Fases do Sistema Nióbio -  
Níquel - Silício / V. Oliveira dos Santos -- versão corr. -- São Paulo, 2020.  
427 p.

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

1.Engenharia Metalúrgica 2.nióbio 3.níquel 4.silício 5.diagrama de fases  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.



*Dedico esse trabalho à Raquel.*

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e extrema estima por mim e pelas minhas realizações. Ao Prof. Dr. Cláudio G. Schön pela parceria, apoio e confiança crescentes, desde a época de mestrado.

Eu agradeço aos colegas da Escola de Engenharia de Lorena por me receberem todas as vezes como um colega da Universidade e por sempre se colocarem à disposição ao longo de todo o período do meu doutoramento. Em especial, ao caro Dr. Nabil, tão importante para a realização deste trabalho em muito de sua parte laboratorial; também ao amigo Denis. E, é claro, agradeço ao meu coorientador, prof. Dr. Luiz Tadeu Fernandes Eleno, que me possibilitou o contato com a EEL e cujo trabalho de doutorado e imenso conhecimento sobre equilíbrio termodinâmico de sistemas metálicos me impulsionaram para o prosseguimento desta pesquisa.

Agradeço ao caro Prof. Dr. Klaus Richter e aos professores e colegas da Universidade de Viena, que me possibilitaram intensificar meus estudos no meu sistema de trabalho. São eles Prof. Dr. Hans Flandorfer, Prof. Dr. Herbert Ipser (*in memoriam*), Gabriel, Peter e Patrick. O estágio na Áustria foi extremamente enriquecedor para a minha experiência como pesquisador e como pessoa.

Agradeço ao apoio já de tanto tempo dos colegas de PMT: Lívio, Danilo, Rubens e Rafael. Ao caro Dr. Frank por me fazer ingressar no universo da Ciência dos Materiais.

Por fim, também agradeço aos meus alunos por proporcionarem uma força motriz ao meu trabalho, com a sua admiração e dedicação que aproveito para devolver um pouco agora.

# Resumo

DOS SANTOS, V. O. **Investigação Experimental do Diagrama de Fases do Sistema Nióbio–Níquel–Silício**. 2020. 214 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Muitos estudos dedicados a ligas refratárias são realizados anualmente por suas propriedades especiais em aplicações tecnológicas que operem sob temperaturas elevadas. Este trabalho dedicou-se ao estudo de uma liga refratária em especial, Nb–Ni–Si, para fornecer uma atualização e aprofundamento dos conhecimentos para esta liga de alto potencial.

Uma seção isotérmica de seu diagrama de fases foi, por muito tempo, a única fonte de estudos sobre o sistema. Ela foi revista e corrigida. Apontamentos de estudos computacionais contrários ao primeiro estudo experimental foram confirmados neste trabalho experimental para a seção de 1073 K.

Além dos resultados da seção de 1073 K, houve um grande avanço nos conhecimentos do sistema na seção de 1323 K e uma aproximação inicial feita na seção de temperatura de 1473 K, que evidenciou a presença de uma fase ternária estequiométrica ainda desconhecida para o sistema.

**Palavras-chave:** Diagrama de Fases, nióbio, níquel, silício, equilíbrio termodinâmico.

# Abstract

DOS SANTOS, V. O. **Experimental Investigation of the Niobium – Silicon - Nickel Phase Diagram**. 2020. 214 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Several studies dedicated to refractory alloys are performed annually by their special properties in technological applications operating at elevated temperatures. This work was dedicated to the study of a particular refractory alloy, Nb–Ni–Si, to provide an update and increase of the knowledge for this high potential alloy.

An isothermal section of its phase diagram has been the only source of studies of the system for a long time. It has been reviewed and corrected. Results from computer studies contrary to the first experimental study were confirmed in this experimental work for the 1073 kelvin section.

In addition to the results of the 1073 Ksection, there was a great advance in system knowledge in the 1323 Ksection and an initial approximation made in the 1473 Ksection, which evidenced the presence of an unknown stoichiometric ternary phase for the system.

**Keywords:** Phase Diagram, niobium, nickel, silicon, thermodynamic equilibrium.

# Sumário

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Lista de Abreviaturas</b>   | <b>viii</b> |
| <b>Lista de Figuras</b>  | <b>ix</b>   |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1 Ligas Refratárias . . . . .  | 1           |
| 1.2 O sistema Nióbio – Níquel – Silício . . . . .                      | 3           |
| 1.2.1 Sistemas Binários . . . . .                                      | 4           |
| 1.2.1.1 Nb–Ni . . . . .  | 4           |
| 1.2.1.2 Nb–Si . . . . .  | 5           |
| 1.2.1.3 Ni–Si . . . . .  | 6           |
| 1.2.2 O estudo do sistema ternário . . . . .                           | 8           |
| <b>2 Objetivos</b>   | <b>14</b>   |
| <b>3 Materiais e Métodos</b>   | <b>15</b>   |
| 3.1 Metodologia . . . . .  | 15          |
| 3.1.1 Matérias Primas . . . . .  | 20          |
| 3.1.2 Fusão das ligas e Tratamento Térmico . . . . .                   | 21          |
| 3.1.3 Metalografia e Análises . . . . .                                | 24          |
| <b>4 Resultados e Discussão</b>  | <b>33</b>   |
| 4.1 Resultados sobre a seção isotérmica de 1073 K . . . . .            | 33          |
| 4.1.1 Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1073 K             | 34          |
| 4.1.2 Equilíbrio entre as fases NiSi, E e $\epsilon$ . . . . .         | 36          |
| 4.1.3 Equilíbrio entre as fases NiSi, V e NbSi <sub>2</sub> . . . . .  | 39          |
| 4.1.4 Equilíbrio entre as fases G, LAVES e NbNi <sub>3</sub> . . . . . | 40          |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.1.5    | Resultados das análises por DRX e EDS para a seção de 1073 K . . . . .                                  | 44         |
| 4.2      | Resultados sobre a seção isotérmica de 1323 K . . . . .   | 46         |
| 4.2.1    | Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1323K .   | 50         |
| 4.2.2    | Equilíbrio no canto rico em níquel. . . . .   | 52         |
| 4.2.3    | Equilíbrio no canto rico em nióbio. . . . .   | 53         |
| 4.2.4    | Equilíbrio no canto rico em silício. . . . .  | 58         |
| 4.2.5    | Os campos de fase com altas solubilidades: Laves, $\mu$ e $NbNi_3$ . . . . .                            | 62         |
| 4.2.6    | Região Central do Diagrama: as fases V e E . . . . .  | 65         |
| 4.2.7    | Equilíbrios da fase $Nb_5Si_3$ . . . . .  | 68         |
| 4.2.8    | Resultados das análises por DRX e EDS para a isoterma de 1323 K . . . . .                               | 73         |
| 4.3      | Resultados sobre a seção isotérmica de 1473 K . . . . .   | 79         |
| 4.3.1    | Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1473 K  | 80         |
| 4.3.2    | Investigações na seção isotérmica de 1473 K . . . . .   | 80         |
| 4.3.3    | Resultados das análises por EDS . . . . .   | 90         |
| 4.3.4    | Melhor projeção para o Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1323K . . . . .                    | 94         |
| <b>5</b> | <b>Conclusões</b>   | <b>96</b>  |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>   | <b>98</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A - Imagens de MEV das amostras produzidas</b>  | <b>101</b> |
|          | <b>APÊNDICE B - Alguns resultados obtidos pelo software TOPAS® sobre as amostras tratadas a 1323 K.</b> | <b>345</b> |

# Lista de Abreviaturas

EEL-USP - Escola de Engenharia de Lorena

DRX - Difração de raios X

MEV - Micrografia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EUA - Estados Unidos da América

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

USP - Universidade de São Paulo

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

GMP-IGC - Departamento de Mineralogia e Petrologia - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

WDS - Wavelength-Dispersive Spectroscopy

PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP

w% - porcentagem em massa

at% - porcentagem atômica

EPI - Equipamentos de proteção individual

# Lista de Figuras

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Diagrama de fases para o sistema binário Nb–Ni por (Chen e Du, 2006).  | 5  |
| 1.2 | Diagrama de fases para o sistema binário Nb–Si por (David <i>et al.</i> , 2006).   | 6  |
| 1.3 | Diagrama de fases para o sistema binário Ni–Si por (Miettinen, 2005).  | 7  |
| 1.4 | (a) Isoterma Experimental a 1073 K do sistema Nb-Ni-Si adaptado de Gladyshevskii (Gladyshevskii <i>et al.</i> , 1969). (b) Isoterma calculada a 1073 K do sistema Nb-Ni-Si de acordo com Santos (dos Santos <i>et al.</i> , 2015). Em (c) e (d) os detalhes do canto rico em Ni da isoterma a 1073 K do diagrama de fase da liga Nb–Ni–Si de acordo com (c) Gladyshevskii (Gladyshevskii <i>et al.</i> , 1969) and (d) Santos (dos Santos <i>et al.</i> , 2015). Os pontos representam as amostras confeccionadas no trabalho de Gladyshevskii <i>et al.</i> (Gladyshevskii <i>et al.</i> , 1969). | 12 |
| 1.5 | Projeção computacional da seção Liquidus para o sistema Nb–Ni–Si calculada com os dados de trabalho prévio (dos Santos <i>et al.</i> , 2015). Foi utilizada somente uma seção isotérmica, a qual estava disponível na época. As linhas pontilhadas são as isocurvas da superfície liquidus, identificadas em suas temperaturas em Kelvin. As composições nominais das amostras investigadas neste trabalho estão dispostas nesse diagrama, como círculos pretos e são definidas na tabela 4.2.   | 13 |
| 3.1 | Fluxograma com as etapas de rotina utilizadas na pesquisa.   | 19 |



|     |  |    |
|-----|--|----|
| 3.2 | MEV com EDS acoplado utilizado na Universidade de Viena.<br>Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .  | 29 |
| 3.3 | Composições embutidas e prontas para análise no MEV. Fonte:<br>acervo pessoal do autor. . . . .  | 30 |
| 3.4 | Uma das séries de amostras (V05) com suas composições en-<br>capsuladas. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .   | 30 |
| 3.5 | Forno utilizado na Universidade de Viena para o tratamento tér-<br>mico. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .   | 31 |
| 3.6 | Forno a arco voltaico utilizado na Universidade de Viena para a<br>síntese das composições. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .  | 32 |
| 4.1 | Correções propostas para a seção isotérmica de 1073 K do sis-<br>tema ternário Nb–Ni–Si. A construção desse diagrama baseou-<br>se nos resultados apresentados para a seção referida (dos Santos <i>et al.</i><br>, 2019). . . . .           | 34 |
| 4.2 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.1 que recebeu tra-<br>tamento térmico de 1073K. A composição revelou bom equilí-<br>brio entre as fases: E (com morfologia facetada), NiSi e $\epsilon$ . Fonte:<br>acervo pessoal do autor. . . . . | 37 |
| 4.3 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.2 que recebeu tra-<br>tamento térmico de 1073K. A composição é a mesma que a<br>anterior e repetiu o equilíbrio entre as fases: E (com partículas<br>ainda maiores), NiSi e $\epsilon$ . . . . .     | 38 |
| 4.4 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-1 que recebeu trata-<br>mento térmico de 1073K. A composição revelou equilíbrio entre<br>as fases: V, NiSi (matriz) e NbSi <sub>2</sub> . . . . .  | 39 |
| 4.5 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tra-<br>tamento térmico de 1073K. A composição localiza-se em um<br>campo de duas fases: V e NbSi <sub>2</sub> . . . . .   | 40 |
| 4.6 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-4 que recebeu trata-<br>mento térmico de 1073K. A amostra é revelou o equilíbrio entre<br>as fases G, NbNi <sub>3</sub> e Laves. . . . .   | 41 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.7  | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A amostra é revelada o equilíbrio entre as fases $NbNi_3$ (em duas disposições de solubilidades de Si diferentes) e Laves. . . . .   | 42 |
| 4.8  | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-6 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A amostra é localizada no campo de fases bifásico entre a $NbNi_3$ e $\mu$ . . . . .   | 43 |
| 4.9  | Projeção para a seção isotérmica de 1323 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. As linhas tracejadas representam regiões que não puderam ser definidas com o conjunto de dados para a seção. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . . | 51 |
| 4.10 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 52 |
| 4.11 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 53 |
| 4.12 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 55 |
| 4.13 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 56 |
| 4.14 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 57 |
| 4.15 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 58 |
| 4.16 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 59 |
| 4.17 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 60 |
| 4.18 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 61 |

|   |    |
|---|----|
| 4.19 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da amostra geral da amostra. . . . . | 63 |
| 4.20 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 64 |
| 4.21 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 65 |
| 4.22 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 66 |
| 4.23 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 67 |
| 4.24 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 69 |
| 4.25 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 70 |
| 4.26 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 71 |
| 4.27 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 72 |
| 4.28 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 73 |
| 4.29 Projeção para a seção isotérmica de 1473 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .   | 80 |
| 4.30 Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa amostra apresenta a nova fase X, estável na temperatura de 1473 K. . . . .  | 82 |
| 4.31 Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 83 |
| 4.32 Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 6$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 84 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.33 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .   | 85  |
| 4.34 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .   | 86  |
| 4.35 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .   | 87  |
| 4.36 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 88  |
| 4.37 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 5$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 89  |
| 4.38 | Projeção para a seção isotérmica de 1473 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . . | 95  |
| 1    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .       | 101 |
| 2    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .       | 102 |
| 3    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-3 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .       | 103 |
| 4    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-4 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .       | 104 |
| 5    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-7 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .       | 105 |
| 6    | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .     | 106 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 7  | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. Fonte: acervo pessoal do autor. . . . .              | 107 |
| 8  | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .  | 108 |
| 9  | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .  | 109 |
| 10 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-4 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .  | 110 |
| 11 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .  | 111 |
| 12 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-6 que recebeu tratamento térmico de 1073K. Essa é uma tomada de área para averiguação geral e obtenção da composição da amostra. . . .  | 112 |
| 13 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou as quatro fases identificadas na figura: E, G, $\gamma$ e NbNi <sub>3</sub> . . . . .                                   | 113 |
| 14 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou localizar-se no campo da fase $\mu$ . . . . .   | 114 |
| 15 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-3 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou a presença das seguintes fases: Laves, E, G, $\gamma$ e NbNi <sub>3</sub> . . . . .                                     | 115 |
| 16 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-4 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou a presença das seguintes fases: Laves, G, $\gamma$ e NbNi <sub>3</sub> , da mesma forma que a amostra anterior. . . . . | 116 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 17 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-7 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição encontrava-se em um campo de fases aproximadamente bifásico, com a presença clara das fases Laves e $NbNi_3$ . . . . .                          | 117 |
| 18 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou bom equilíbrio entre as fases: E (com solidificação facetada), NiSi e $\epsilon$ . . .  | 118 |
| 19 | Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição é a mesma que a anterior e repetiu o equilíbrio entre as fases: E (ainda mais desenvolvida), NiSi e $\epsilon$ . . . . .                      | 119 |
| 20 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou equilíbrio entre as fases: V, NiSi (matriz) e $NbSi_2$ . . . . .  | 120 |
| 21 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição localiza-se em um campo de duas fases: V e $NbSi_2$ . . . . .   | 121 |
| 22 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-4 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição é revelou o equilíbrio entre as fases G, $NbNi_3$ e Laves. . . . .  | 122 |
| 23 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição é revelou o equilíbrio entre as fases $NbNi_3$ (em duas disposições de solubilidades de Si diferentes) e Laves. . . . .                         | 123 |
| 24 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-6 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição é localizava-se no campo de fases bifásico entre a $NbNi_3$ e $\mu$ . . . . .   | 124 |
| 25 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 125 |

- 26 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 126
- 27 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 127
- 28 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 128
- 29 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 129
- 30 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 130
- 31 Imagem obtida por MEV da amostra V02T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 131
- 32 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 132
- 33 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 133



- 34 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 134
- 35 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 135
- 36 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 136
- 37 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 137
- 38 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 138
- 39 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 139
- 40 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 140
- 41 Imagem obtida por MEV da amostra V03T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 141



- 42 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 142
- 43 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 143
- 44 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 144
- 45 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 145
- 46 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 146
- 47 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 147
- 48 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 148
- 49 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 149

- 50 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 150
- 51 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 151
- 52 Imagem obtida por MEV da amostra V04T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 152
- 53 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 153
- 54 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 154
- 55 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 155
- 56 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 156
- 57 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 157

- 58 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 158
- 59 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 159
- 60 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 160
- 61 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 161
- 62 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 162
- 63 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 163
- 64 Imagem obtida por MEV da amostra V05T-12 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 164
- 65 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 166

- 66 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 167
- 67 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 168
- 68 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 169
- 69 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 170
- 70 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 171
- 71 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 172
- 72 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 173
- 73 Imagem obtida por MEV da amostra V06T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 174

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 74 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 176 |
| 75 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 177 |
| 76 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 178 |
| 77 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . .  | 179 |
| 78 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . .  | 180 |
| 79 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . .  | 181 |
| 80 | Imagem obtida por MEV da amostra V02T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 182 |
| 81 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 183 |
| 82 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 184 |
| 83 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 185 |
| 84 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 186 |
| 85 | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 187 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 86  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 188 |
| 87  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 189 |
| 88  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 190 |
| 89  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 191 |
| 90  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 192 |
| 91  | Imagem obtida por MEV da amostra V03T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 193 |
| 92  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323 K. . . . . | 194 |
| 93  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 195 |
| 94  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 196 |
| 95  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 197 |
| 96  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 198 |
| 97  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 199 |
| 98  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 200 |
| 99  | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 201 |
| 100 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 202 |
| 101 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 203 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 102 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 204 |
| 103 | Imagem obtida por MEV da amostra V04T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 205 |
| 104 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 206 |
| 105 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 207 |
| 106 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 208 |
| 107 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 209 |
| 108 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 210 |
| 109 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 211 |
| 110 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 212 |
| 111 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 213 |
| 112 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 214 |
| 113 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 215 |
| 114 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-10 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 216 |
| 115 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 217 |
| 116 | Imagem obtida por MEV da amostra V05T-12 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . . | 218 |
| 117 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .  | 219 |



|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 118 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 220 |
| 119 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 221 |
| 120 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 222 |
| 121 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 223 |
| 122 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 224 |
| 123 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 225 |
| 124 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 226 |
| 125 | Imagem obtida por MEV da amostra V06T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K. . . . .   | 227 |
| 126 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 228 |
| 127 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 229 |
| 128 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 3$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 230 |
| 129 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 231 |



- 130 Imagem obtida por MEV da amostra  $\alpha - 5$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 232
- 131 Imagem obtida por MEV da amostra  $\alpha - 6$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 233
- 132 Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 1$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 234
- 133 Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 2$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 235
- 134 Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 3$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 236
- 135 Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 4$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 237
- 136 Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 5$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 238
- 137 Imagem obtida por MEV da amostra  $\gamma - 1$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . 239

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 138 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 240 |
| 139 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 3$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 241 |
| 140 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 242 |
| 141 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 5$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da composição geral da amostra. . . | 243 |
| 142 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 244 |
| 143 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 245 |
| 144 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 3$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 246 |
| 145 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 247 |
| 146 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 5$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 248 |
| 147 | Imagem obtida por MEV da amostra $\alpha - 6$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 249 |
| 148 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .   | 250 |
| 149 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .   | 251 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 150 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 3$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 252 |
| 151 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 253 |
| 152 | Imagem obtida por MEV da amostra $\beta - 5$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . .  | 254 |
| 153 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 1$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . . | 255 |
| 154 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 2$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . . | 256 |
| 155 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 3$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . . | 257 |
| 156 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 4$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . . | 258 |
| 157 | Imagem obtida por MEV da amostra $\gamma - 5$ que recebeu tratamento térmico de 1473 K. . . . . | 259 |
| 158 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC - 1. . . . .  | 260 |
| 159 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC - 2. . . . .  | 261 |
| 160 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC - 4. . . . .  | 262 |
| 161 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC - 6. . . . .  | 263 |
| 162 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 1. . . . .  | 264 |
| 163 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 2. . . . .  | 265 |
| 164 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 3. . . . .  | 266 |
| 165 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 4. . . . .  | 267 |
| 166 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 7. . . . .  | 268 |
| 167 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC - 9. . . . .  | 269 |
| 168 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 1. . . . .  | 270 |
| 169 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 2. . . . .  | 271 |
| 170 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 3. . . . .  | 272 |
| 171 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 4. . . . .  | 273 |
| 172 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 5. . . . .  | 274 |
| 173 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC - 6. . . . .  | 275 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 174 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 7. . . . .  | 276 |
| 175 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 8. . . . .  | 277 |
| 176 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 9. . . . .  | 278 |
| 177 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 10. . . . . | 279 |
| 178 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 11. . . . . | 280 |
| 179 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 2. . . . .  | 281 |
| 180 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 3. . . . .  | 282 |
| 181 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 4. . . . .  | 283 |
| 182 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 5. . . . .  | 284 |
| 183 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 6. . . . .  | 285 |
| 184 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 7. . . . .  | 286 |
| 185 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 8. . . . .  | 287 |
| 186 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 9. . . . .  | 288 |
| 187 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 10. . . . . | 289 |
| 188 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 11. . . . . | 290 |
| 189 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 12. . . . . | 291 |
| 190 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 1. . . . .  | 292 |
| 191 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 2. . . . .  | 293 |
| 192 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 3. . . . .  | 294 |
| 193 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 4. . . . .  | 295 |
| 194 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 7. . . . .  | 296 |
| 195 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 9. . . . .  | 297 |
| 196 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC – 1. . . . .  | 298 |
| 197 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC – 2. . . . .  | 299 |
| 198 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC – 4. . . . .  | 300 |
| 199 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC – 5. . . . .  | 301 |
| 200 | Imagem obtida por MEV da amostra V2AC – 6. . . . .  | 302 |
| 201 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 1. . . . .  | 303 |
| 202 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 2. . . . .  | 304 |
| 203 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 3. . . . .  | 305 |
| 204 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 4. . . . .  | 306 |
| 205 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 5. . . . .  | 307 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 206 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 6. . . . .  | 308 |
| 207 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 7. . . . .  | 309 |
| 208 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 8. . . . .  | 310 |
| 209 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 9. . . . .  | 311 |
| 210 | Imagem obtida por MEV da amostra V3AC – 10. . . . . | 312 |
| 211 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 1. . . . .  | 313 |
| 212 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 2. . . . .  | 314 |
| 213 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 3. . . . .  | 315 |
| 214 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 4. . . . .  | 316 |
| 215 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 5. . . . .  | 317 |
| 216 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 6. . . . .  | 318 |
| 217 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 7. . . . .  | 319 |
| 218 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 8. . . . .  | 320 |
| 219 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 9. . . . .  | 321 |
| 220 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 10. . . . . | 322 |
| 221 | Imagem obtida por MEV da amostra V4AC – 11. . . . . | 323 |
| 222 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 1. . . . .  | 324 |
| 223 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 2. . . . .  | 325 |
| 224 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 3. . . . .  | 326 |
| 225 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 4. . . . .  | 327 |
| 226 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 5. . . . .  | 328 |
| 227 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 6. . . . .  | 329 |
| 228 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 7. . . . .  | 330 |
| 229 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 8. . . . .  | 331 |
| 230 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 9. . . . .  | 332 |
| 231 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 10. . . . . | 333 |
| 232 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 11. . . . . | 334 |
| 233 | Imagem obtida por MEV da amostra V5AC – 12. . . . . | 335 |
| 234 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 1. . . . .  | 336 |
| 235 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 2. . . . .  | 337 |
| 236 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 3. . . . .  | 338 |
| 237 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 4. . . . .  | 339 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 238 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 5. . . . . | 340 |
| 239 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 6. . . . . | 341 |
| 240 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 7. . . . . | 342 |
| 241 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 8. . . . . | 343 |
| 242 | Imagem obtida por MEV da amostra V6AC – 9. . . . . | 344 |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Ligas Refratárias

Ligas contendo metais refratários como elementos de liga são amplamente investigadas devido a suas adequadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão quando em operação a elevadas temperaturas (Menon *et al.*, 1992). Há uma alta demanda por essa classe de materiais na indústria aeroespacial para aplicações em turbinas, trocadores de calor e em outras peças sujeitas a tais ambientes agressivos à sua integridade. (Subramanian *et al.*, 1996). São muitos os requisitos para que tais materiais sejam considerados bons candidatos para essas aplicações. Elas devem apresentar boa resistência à fluência, boa resistência mecânica, habilidade de manter a sua integridade estrutural sob altas temperaturas (Reed, 2006), entre outras propriedades. Ligas à base de níquel e nióbio têm sido consideradas como boas candidatas para as aplicações refratárias e são utilizadas na indústria aeronáutica e na construção de peças de foguetes, as quais operam em condições de altas temperaturas (Reed, 2006; Tsakirooulos, 2018). A liga Inconel 718, à base de Ni-Fe-Cr, por exemplo, quando modificada com Nb, Ti, Al e

C, exibe melhoras em fluência, resistência à fadiga e ductibilidade até 923 K (Betteridge e Shaw, 1987; Collier *et al.*, 1988).

Além das possibilidades de aplicações em altas temperaturas, ligas com o sistema Nb–Ni–Si podem ser úteis para o recobrimento em superfícies de ligas amorfas (Peilei *et al.*, 2013) e úteis também na área da microeletrônica (Horache *et al.*, 1991). A dificuldade para a melhor compreensão do sistema Nb–Ni–Si é a escassez em termos de sua literatura. O único trabalho dedicado à esta liga foi realizado por Gladyshevskii *et al.* (Gladyshevskii *et al.*, 1969) no final dos anos 1960, em uma série de trabalhos com descrições de diagramas de fases de diversos sistemas refratários. Seu trabalho se limitou à descrição de apenas uma seção isotérmica (1073 K) para o sistema (Figura 1.4 (a), adaptado do trabalho original), em que o autor e sua equipe basearam-se no estudo de 81 amostras tratadas à 1073 K durante 800 horas. Investigações futuras ficaram restritas à caracterização cristalográfica de algumas das fases ternárias (Jeitschko *et al.*, 1969). Outro trabalho sobre esse sistema foi feito por (Minouei *et al.*, 2017) com um enfoque diferente, tratando sobre produção de ligas via processo mecânico. A falta de descrições termodinâmicas e metalúrgicas mais modernas, o grande potencial do sistema Nb–Ni–Si para aplicações tecnológicas e a necessidade de completude das pesquisas iniciadas pelo prof. Dr. Luiz T. F. Eleno em sua tese (Eleno, 2012), agora com foco experimental, foram os grandes motivadores para o estudo deste sistema.



## 1.2 O sistema Nióbio – Níquel – Silício

Ligas utilizadas para fundição de tubos centrifugados para uso como fornos de reforma e pirólise correspondem fundamentalmente a duas classes de materiais: a primeira é composta de aços inoxidáveis estabilizados 20%Cr/25%Ni-Nb; a segunda classe importante são as superligas Ni-Fe-Cr (base do Inconel 660), modificadas com Nb e C, para aumentar a sua resistência à fluência, e Si, para aumentar a resistência à carburação. Em ambos os casos, as ligas são operadas continuamente por longo tempo (aproximadamente 10 anos) a temperaturas entre 700 e 900 °C (Eleno, 2012). De maneira geral, ligas super-saturadas em Nb apresentam a formação de um siliceto ternário de Nb e Ni, conhecido como fase G (de Almeida *et al.*, 2002), com composição dada por  $Ni_{16}Nb_6Si_7$ . O efeito de fragilização deste precipitado sobre o comportamento em serviço da liga esteve envolto em muita controvérsia, por isso houve uma retomada das pesquisas relacionadas com a caracterização desta liga, com a sua nova descrição termodinâmica, principalmente na região de composições adjacentes à fase G.

### 1.2.1 Sistemas Binários

Ao contrário do sistema ternário Nb–Ni–Si que possui uma literatura escassa, os binários relacionados são muito bem conhecidos e descritos.

#### 1.2.1.1 Nb–Ni

Este é um sistema importante para superligas multicomponentes à base de Ni, por suas boas propriedades nas operações em altas temperaturas. Esse binário possui diversos modelamentos termodinâmicos (Bolcavage e Kattner, 1996; Chen e Du, 2006; Kejun *et al.*, 1992). O diagrama de fases segundo Chen e Du, com as fases estáveis do binário, encontra-se na figura 1.1.

Neste diagrama, é possível averiguar a alta solubilidade das fases  $\mu$  e NbNi<sub>3</sub>, tão importantes ao sistema ternário foco desta pesquisa, além do próprio Ni puro, nas temperaturas maiores que 1073 K.

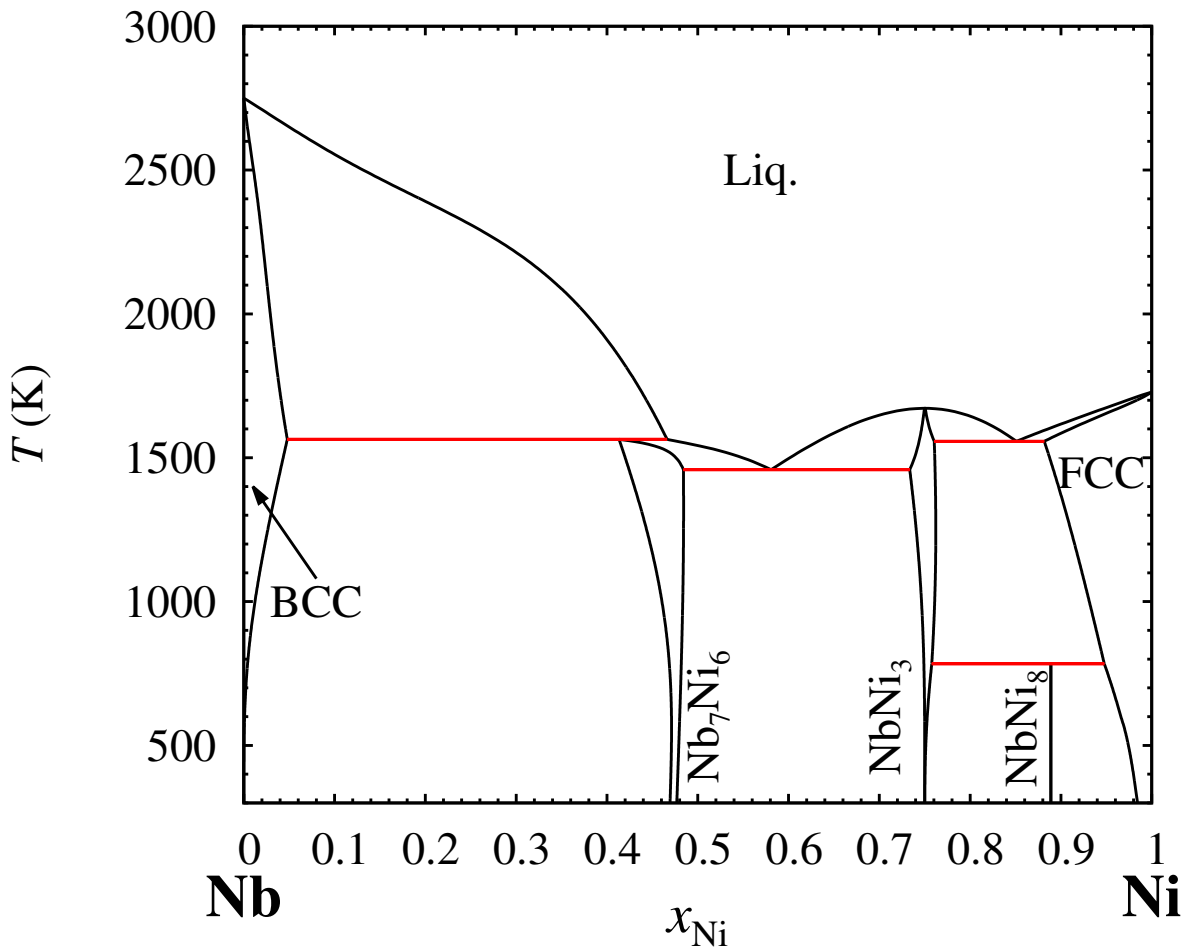


Figura 1.1: Diagrama de fases para o sistema binário Nb–Ni por (Chen e Du, 2006).

### 1.2.1.2 Nb–Si

Este é mais sistema importante para a série de ligas multicomponentes com aplicações em altas temperaturas. Ele também possui diversas descrições termodinâmicas (David *et al.*, 2006; Fernandes *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2003) e o seu diagrama de fases, de acordo com David *et al.* (David *et al.*, 2006), está apresentado na figura 1.2. Este diagrama do binário Nb–Si deixa clara a relevância da fase  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  em termos da amplitude de sua solubilidade. Esta fase é a primeira a se formar durante o resfriamento após a fusão das ligas com tal composição. Isso pode ser verificado na projeção Liquidus para

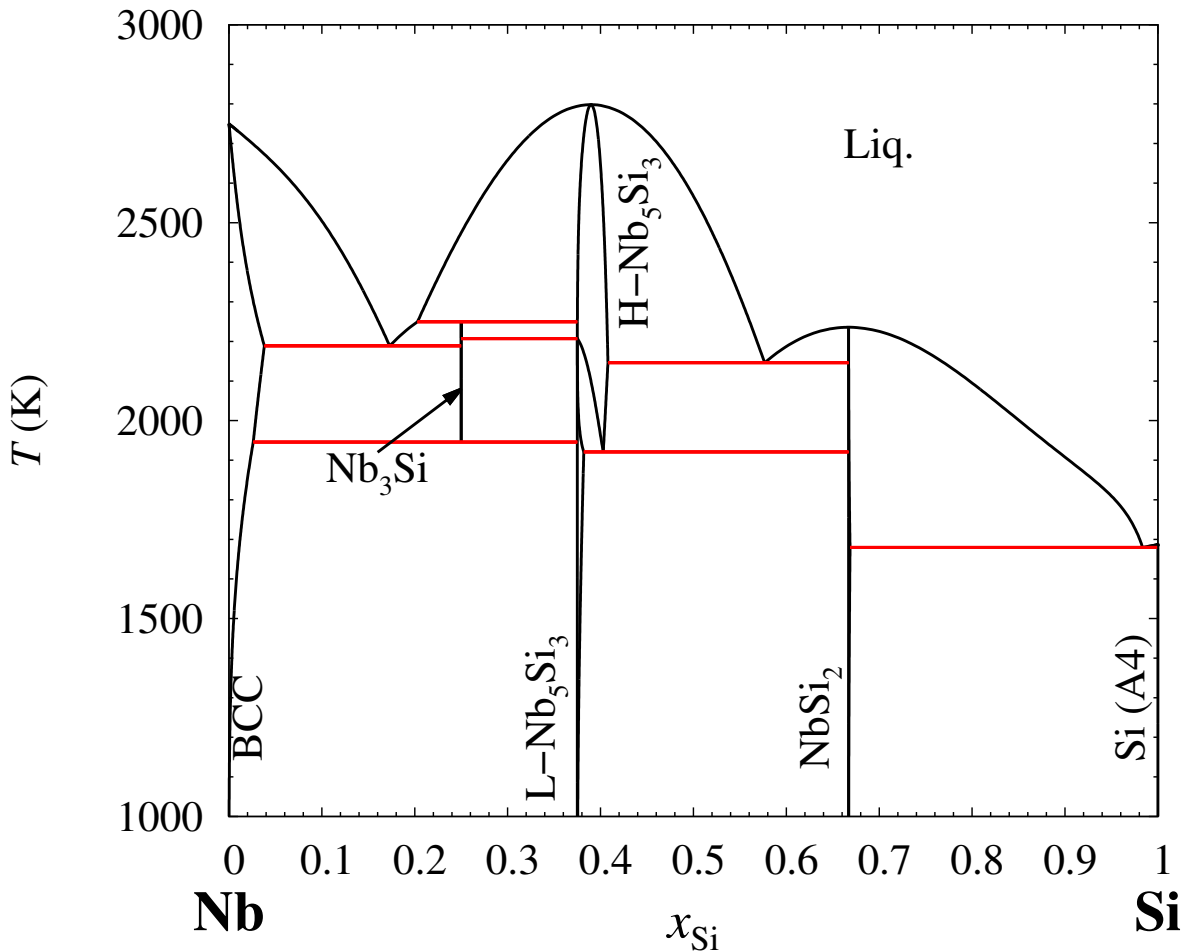


Figura 1.2: Diagrama de fases para o sistema binário Nb–Si por (David *et al.*, 2006).

o sistema ternário também (vide seção 1.2.2). É altamente estável desde as temperaturas mais elevadas e a sua solubilidade demonstrou, durante todo este projeto de pesquisa, ser maior do que a apresentada no diagrama binário para o sistema Nb–Si.

### 1.2.1.3 Ni–Si

O diagrama de fases do sistema Ni–Si é de grande complexidade, apresentando diversas fases intermediárias. É o que ocorre com a fase  $\vartheta$ , por exemplo. A temperaturas mais elevadas, ela se forma primeiro e, durante o seu resfriamento, acaba se estabilizando como a fase  $\epsilon$ . É fundamental para

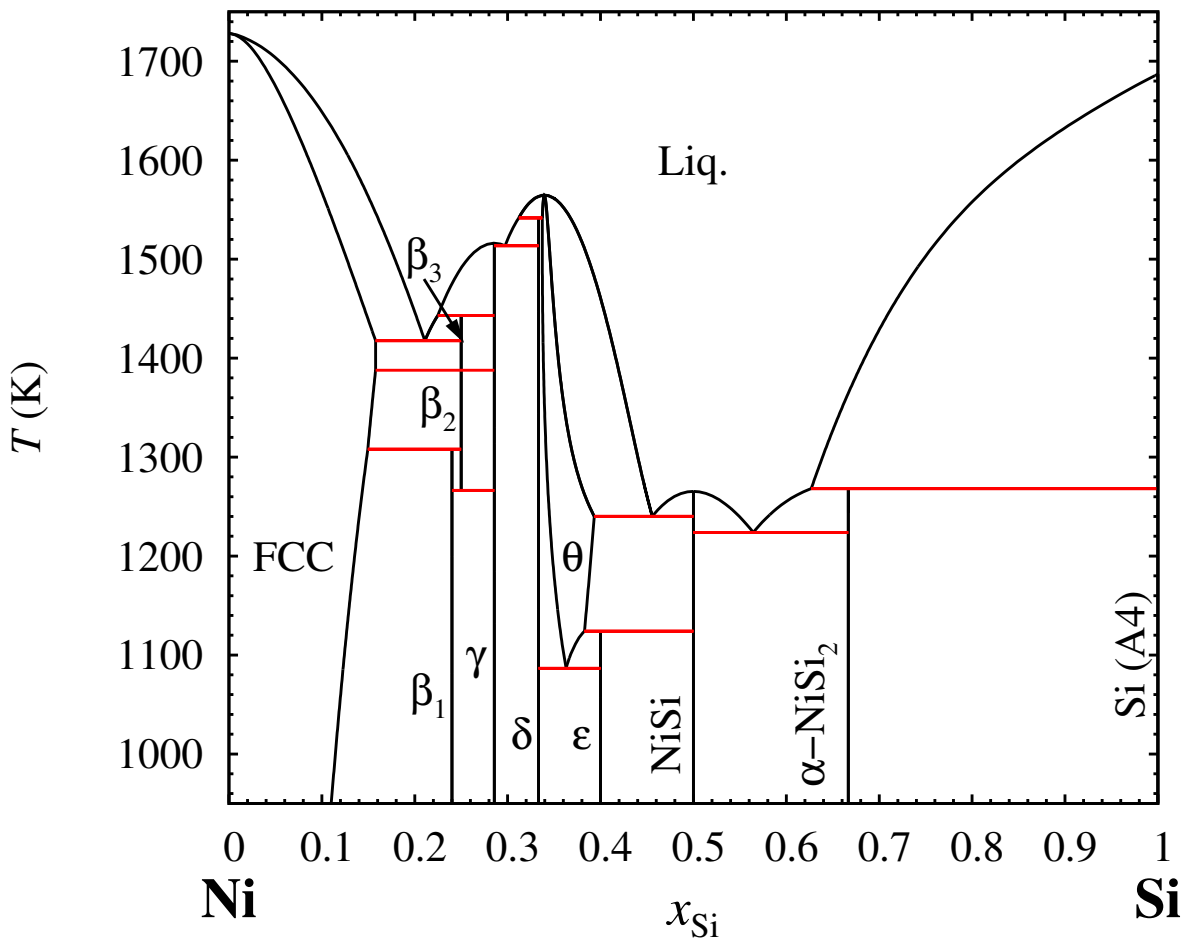


Figura 1.3: Diagrama de fases para o sistema binário Ni–Si por (Miettinen, 2005).

aplicações eletrônicas e, por isso, há boa quantidade de trabalhos a seu respeito (Connétable e Thomas, 2011; Miettinen, 2005; Tokunaga *et al.*, 2003). Seu diagrama de fases, de acordo com (Miettinen, 2005), está apresentado na figura 1.3. Há também o mais recente trabalho sobre o sistema Ni–Si realizado por Tang (Tang *et al.*, 2019), o qual não foi considerado nesta tese pois as alterações feitas foram realizadas acima da temperatura estudadas no trabalho.

### 1.2.2 O estudo do sistema ternário

A única investigação abrangente sobre a liga Nb–Ni–Si feita por Gladyshevskii et al. (Gladyshevskii *et al.*, 1969) apresentou uma única isoterma a 1073 K (Figura 1.4 (a)). Nesta temperatura, o sistema apresenta algumas fases ternárias estáveis, G, H, E, T, compostos estequiométricos, além da fase de Laves e a fase V, que apresentam alguma solubilidade na forma de compostos de linha segundo os trabalhos de Gladyshevskii et al (ver Tabela 1.1). É interessante salientar que a fase H, ternária, era um tanto quanto incerta nesta época, assim como a definição de seu equilíbrio com as fases T e Laves. Mais adiante, no decorrer deste trabalho, a fase H foi confirmada e assim também ocorreu com tais equilíbrios.

Um trabalho computacional recente (Eleno, 2012), com condições de contorno retiradas do primeiro trabalho experimental para a liga (1969), previu um diagrama de fases diferente do experimental inicial (Figura 1.4 (b)). Com ele, novos trabalhos foram realizados com o fim de se definir qual seria a melhor descrição da isoterma para a liga ternária. Nos mais recentes, (dos Santos *et al.*, 2015), foram verificadas as evoluções de alguns campos de fases. No caso da fase de Laves, por exemplo, há intensa substituição de Ni por Si, com o conteúdo em nióbio variando menos. A faixa de estabilidade da fase V, continuava não sendo clara neste período. Outra discrepância entre as descrições dos sistemas das figuras 1.4 (a) and (b) foi encontrado no canto rico em níquel, o qual está em destaque nas imagens 1.4 (c) and (d). Esta descrição tem sido modificada nos trabalhos de (dos Santos *et al.*, 2015; Eleno, 2012), nos quais a solução sólida de níquel e a fase de Laves é substituída por um

**Tabela 1.1:** Fases reportados por Gladyshevskii et al. (*Gladyshevskii et al., 1969*) e suas composições elementares médias de acordo com o seu trabalho

| Fase               | Estequiometria                                   | Composição Média (at%) |       |       |
|--------------------|--|------------------------|-------|-------|
|                    |  | Nb                     | Ni    | Si    |
| Nb – Ni            |  |                        |       |       |
| NbNi <sub>8</sub>  | NbNi <sub>8</sub>                                | -                      | -     | -     |
| NbNi <sub>3</sub>  | NbNi <sub>3</sub>                                | 23,05                  | 67,67 | 9,27  |
| $\mu$              | Nb <sub>7</sub> Ni <sub>6</sub>                  | 45,91                  | 49,63 | 4,46  |
| Ni – Si            |  |                        |       |       |
| $\beta$            | Ni <sub>3</sub> Si                               | -                      | -     | -     |
| $\gamma$           | Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>                | -                      | -     | -     |
| $\theta$           | Ni <sub>2</sub> Si                               | -                      | -     | -     |
| $\varepsilon$      | Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>                  |                        | 59,26 | 40,74 |
| NiSi               | NiSi   | 0,35                   | 49,44 | 50,21 |
| $\alpha$           | NiSi <sub>2</sub>                                | -                      | -     | -     |
| Nb – Si            |  |                        |       |       |
| Nb <sub>3</sub> Si | Nb <sub>3</sub> Si                               | -                      | -     | -     |
| H                  | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                  | -                      | -     | -     |
| NbSi <sub>2</sub>  | NbSi <sub>2</sub>                                | 32,72                  | 0,90  | 66,38 |
| Nb – Ni – Si       |  |                        |       |       |
| E                  | NbNiSi   | 32,27                  | 34,26 | 33,47 |
| V                  | Nb <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>  | 28,81                  | 27,59 | 43,60 |
| G                  | Nb <sub>6</sub> Ni <sub>16</sub> Si <sub>7</sub> | 20,29                  | 55,62 | 24,08 |
| Laves              | Nb(Ni, Si) <sub>2</sub>                          | 30,14                  | 50,10 | 19,76 |
| T                  | Nb <sub>4</sub> NiSi                             | -                      | -     | -     |
| H                  | Nb <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si               | -                      | -     | -     |

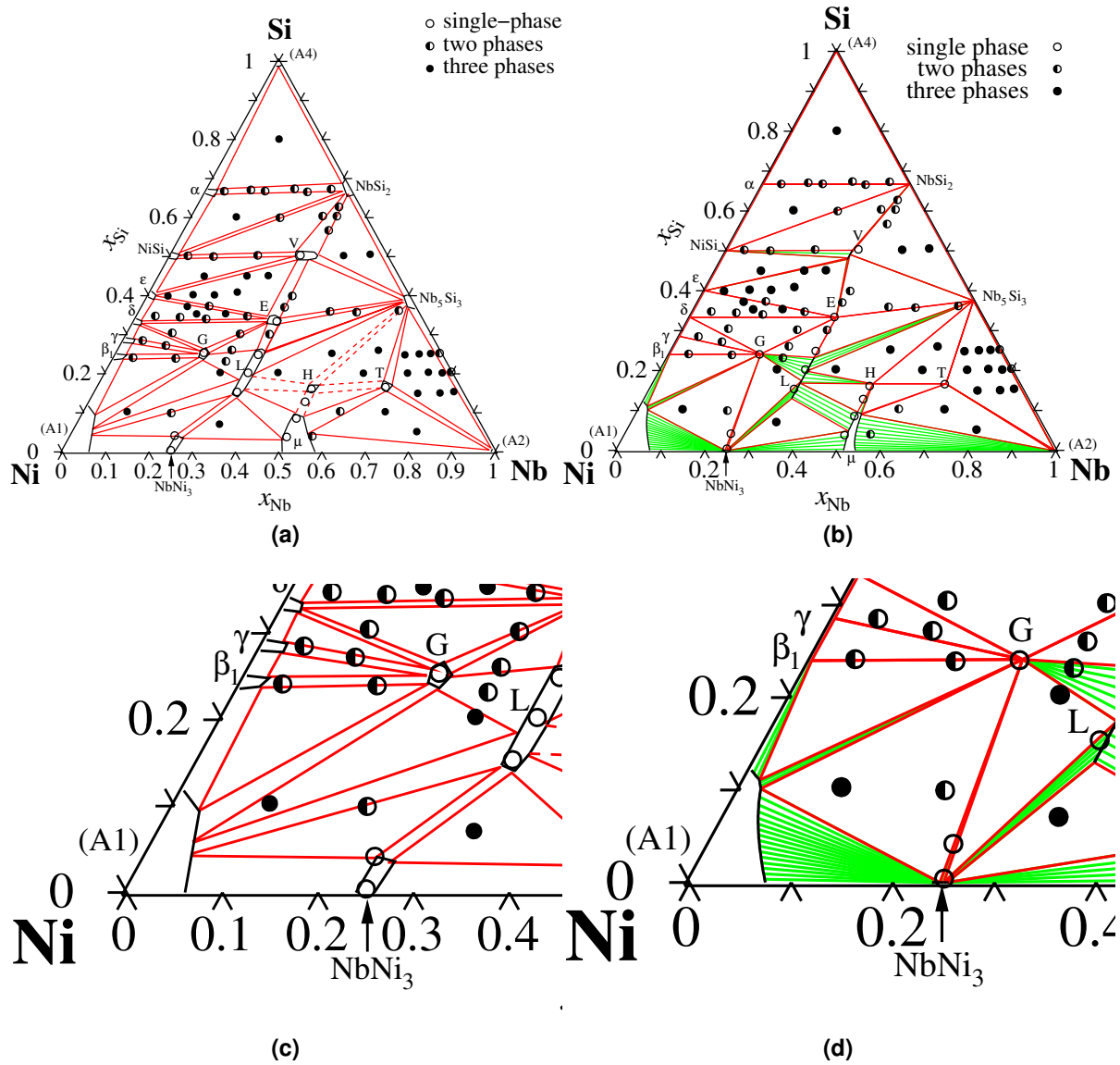
campo de equilíbrio entre a fase G e  $\text{NbNi}_3$ , alterando as linhas dos triângulos de amarração (*tie triangles*) do diagrama.

Com a base de dados provida pelo trabalho computacional (dos Santos *et al.*, 2015) foi possível obter a primeira projeção Liquidus para o sistema, apresentada na figura 1.5. Esta projeção foi uma primeira aproximação e utilizou-se para a sua confecção somente uma seção isotérmica do sistema. Este projeto de pesquisa objetivou refinar e ampliar essa descrição, fornecendo um banco de dados cristalográfico e composicional para todas as fases que compõem a liga. Seu enfoque está nos procedimentos experimentais para a obtenção dos dados e parâmetros. Atento que o projeto passou por várias evoluções e etapas ao longo de sua realização.

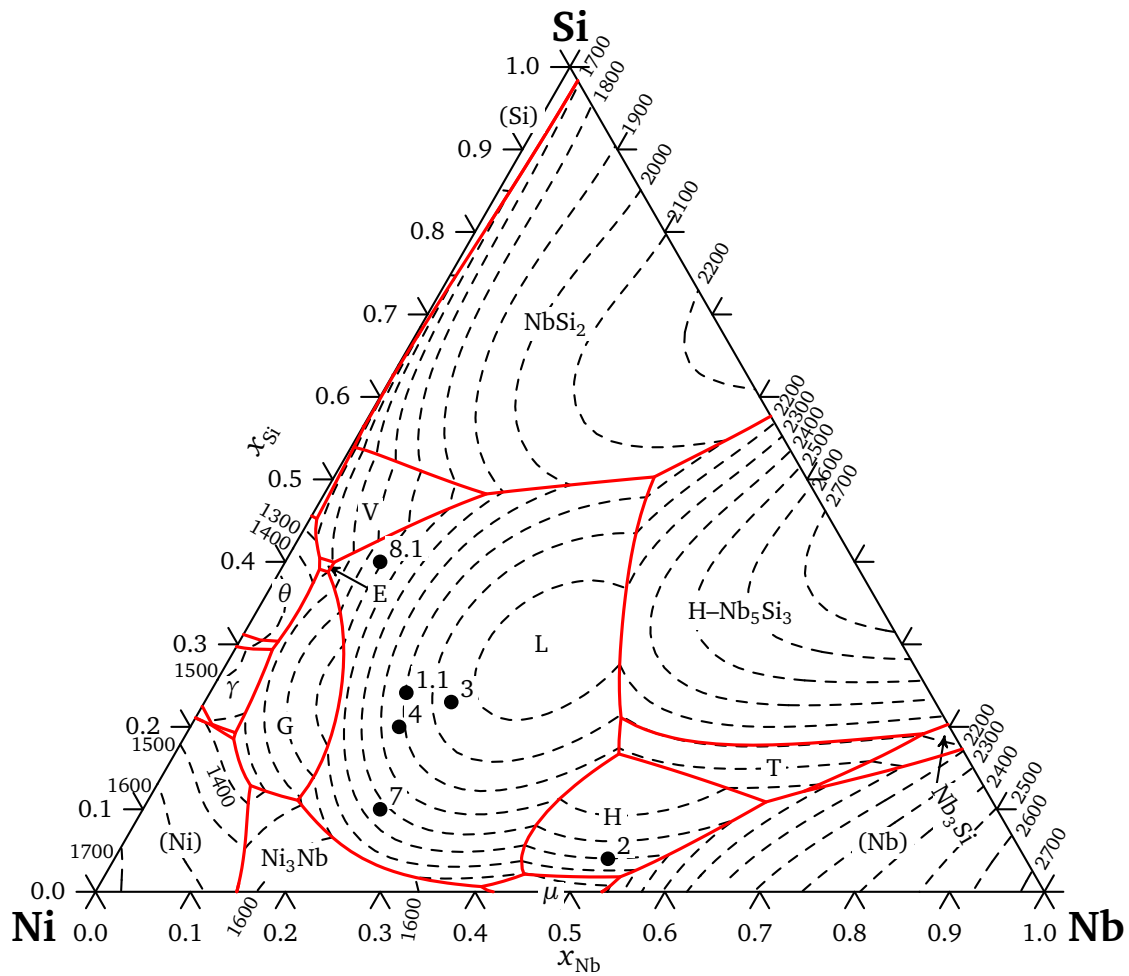
Este trabalho de pesquisa experimental teve, inicialmente, a atenção e dedicação voltada para diagrama de fases ternário nos arredores da fase G, os quais denunciaram incompatibilidades entre uma descrição de equilíbrio realizada nos anos de 1969 e o trabalho computacional do prof. Dr. Eleno em 2012. Muitas séries de análises foram realizadas sobre um conjunto de composições tratado na temperatura de 1073 K, seguindo as condições do suposto equilíbrio descrito por Gladyshevskii *et al.*, possibilitando a descrição mais recente, corrigida para o canto do diagrama mais rico em Ni. Os poucos equilíbrios possíveis de se confirmar nessa isoterma resultaram no artigo publicado em 2019 (dos Santos *et al.*, 2019) com essas partes destacadas na seção isotérmica de trabalho. Além disso, a pesquisa seguiu e propiciou a análise compreensiva da seção mais apropriada para tal sistema, em sua seção isotérmica a 1323 K, com as indicações dos vários campos de fases



existentes e de seus alcances, além de reportar a presença de novas fases, para composições com maior conteúdo de nióbio, confirmadas em um tratamento térmico superior, de 1473 K. Com isso, o papel do trabalho de contribuir para o conhecimento sobre o sistema Nb–Ni–Si se concretizou.



**Figura 1.4:** (a) Isoterma Experimental a 1073 K do sistema Nb-Ni-Si adaptado de Gladyshevskii (Gladyshevskii et al., 1969). (b) Isoterma calculada a 1073 K do sistema Nb-Ni-Si de acordo com Santos (dos Santos et al., 2015). Em (c) e (d) os detalhes do canto rico em Ni da isoterma a 1073 K do diagrama de fase da liga Nb-Ni-Si de acordo com (c) Gladyshevskii (Gladyshevskii et al., 1969) and (d) Santos (dos Santos et al., 2015). Os pontos representam as amostras confeccionadas no trabalho de Gladyshevskii et al. (Gladyshevskii et al., 1969).



**Figura 1.5:** *Projeção computacional da seção Liquidus para o sistema Nb-Ni-Si calculada com os dados de trabalho prévio (dos Santos et al., 2015). Foi utilizada somente uma seção isotérmica, a qual estava disponível na época. As linhas pontilhadas são as isocurvas da superfície liquidus, identificadas em suas temperaturas em Kelvin. As composições nominais das amostras investigadas neste trabalho estão dispostas nesse diagrama, como círculos pretos e são definidas na tabela 4.2.*

## Capítulo 2

### Objetivos

O grande objetivo deste trabalho foi proporcionar o melhor conhecimento sobre o equilíbrio de fases do sistema Nb–Ni–Si. Iniciou-se com o propósito de se reavaliar o pouco material que havia sobre uma seção isotérmica da composição em uma temperatura de 1073 K, evoluiu com as necessidades que tal sistema impõe e passou a ter as metas de se construir uma melhor descrição em termos de equilíbrio termodinâmico para uma seção isotérmica de 1323 K e parcialmente também a 1473 K, propondo novos diagramas ternários e as melhores descrições cristalográficas das fases envolvidas.

De início, havia duas hipóteses a se investigar. A primeira hipótese deste trabalho foi a de que os dados para o sistema Nb–Ni–Si estavam parcialmente incorretos. A segunda hipótese foi a de que a proposta feita por Eleno em seu assessment seria a melhor descrição para tal sistema. As respostas a essas questões foram os motivadores do trabalho.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

### 3.1 Metodologia

Amostras de composições variadas da liga Nb–Ni–Si foram preparadas com o intuito de verificação de campos de fases específicos no seu diagrama de fases. Três temperaturas de equilíbrio foram escolhidas. Iniciou-se a pesquisa seguindo os resultados de Gladyshevskii, com a opção pela seção isotérmica de 1073 K. Depois, a seção isotérmica de trabalho foi a de 1323 K, escolhida por ser 250 K mais elevada que a primeira e pela possibilidade de se realizar o tratamento nos equipamentos disponíveis. Finalmente, para fins de verificações finais dos resultados ainda incertos obtidos para a seção de 1323 K, visto que o sistema exigiu maior temperatura para atingir o equilíbrio térmico, passou-se à seção de 1473 K.

Toda a série de procedimentos iniciava-se com a pesagem dos elementos silício, níquel e nióbio de alta pureza em balanças de precisão. Todos os cuidados para que se evitasse contaminação relevante foram tomados, como por exemplo a manipulação dos materiais sempre com luvas e pinças esteriliza-

das, além da limpeza sistemática de todo o aparato de laboratório. O nióbio e o níquel usados encontravam-se na forma de chapas de tamanhos variados. O silício de grau metalúrgico estava em forma particulada e com dimensões distintas.

A rotina de preparação das amostras foi repetida várias vezes e sempre com o intuito de se verificar e corrigir a descrição de determinadas regiões do diagrama de fases da liga. Inicialmente, foram investigados os arredores da Fase G, precipitado que é relatado ocorrer em aços especiais e que fez voltar a atenção para a liga ternária conforme descrito na seção de introdução.

Em continuidade aos procedimentos laboratoriais, seguia-se com a fusão das ligas em forno a arco voltaico. As composições foram preparadas em séries nomeadas com a inicial V. Ao nome da série correspondente, adicionou-se o número da amostra e, por fim, os códigos T (para as amostras tratadas) ou AC (para as amostras brutas de fusão - *as cast*). Até o fim deste estudo, foram sintetizadas 6 séries de amostras. As duas primeiras, V01 e V02, foram produzidas no Brasil, fundidas no forno à arco da Escola de Engenharia de Lorena da USP (EEL), construído na própria instituição. O equipamento utilizado posteriormente na Universidade de Viena é um forno comercial, da marca Edmund Bühler GmbH, Modelo MAM1 (Fig. 3.6), no qual foram sintetizadas as séries de amostras V03, V04, V05 e V06.

No estágio de preparo dessas duas primeiras séries, o objetivo ainda era o estudo da isoterma de 1073 K. Parte das amostras da V02 e as da terceira série de composições em diante, as composições foram preparadas visando uma isoterma de maior temperatura, 1323 K. Na etapa final da pesquisa, parte

| Novo Nome (séries de 1473 K) | Nome Original |
|------------------------------|---------------|
| $\alpha - 1$                 | V4T-8         |
| $\alpha - 2$                 | V5T-12        |
| $\alpha - 3$                 | V6T-3         |
| $\alpha - 4$                 | V5T-9         |
| $\alpha - 5$                 | V5T-7         |
| $\alpha - 6$                 | V6T-7         |
| $\beta - 1$                  | V3T-5         |
| $\beta - 2$                  | V4T-9         |
| $\beta - 3$                  | V4T-7         |
| $\beta - 4$                  | V4T-5         |
| $\beta - 5$                  | V6T-2         |
| $\gamma - 1$                 | V6T-8         |
| $\gamma - 2$                 | V6T-5         |
| $\gamma - 3$                 | V3T-9         |
| $\gamma - 4$                 | V3T-4         |
| $\gamma - 5$                 | V3T-7         |

**Tabela 3.1:** Tabela com as novas nomenclaturas de amostras que foram reaproveitadas e tratadas na temperatura de 1473 K.

das amostras anteriores foram reaproveitadas e tratadas na temperatura de 1473 K, chamadas de série  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (Tab. 3.1). Essa última seção isotérmica de trabalho, a de 1473 K, as amostras foram tratadas nos fornos mufla do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP. Ela foi produzida para esclarecer dúvidas que ainda sobravam na etapa de pesquisa sobre a seção de 1323 K.

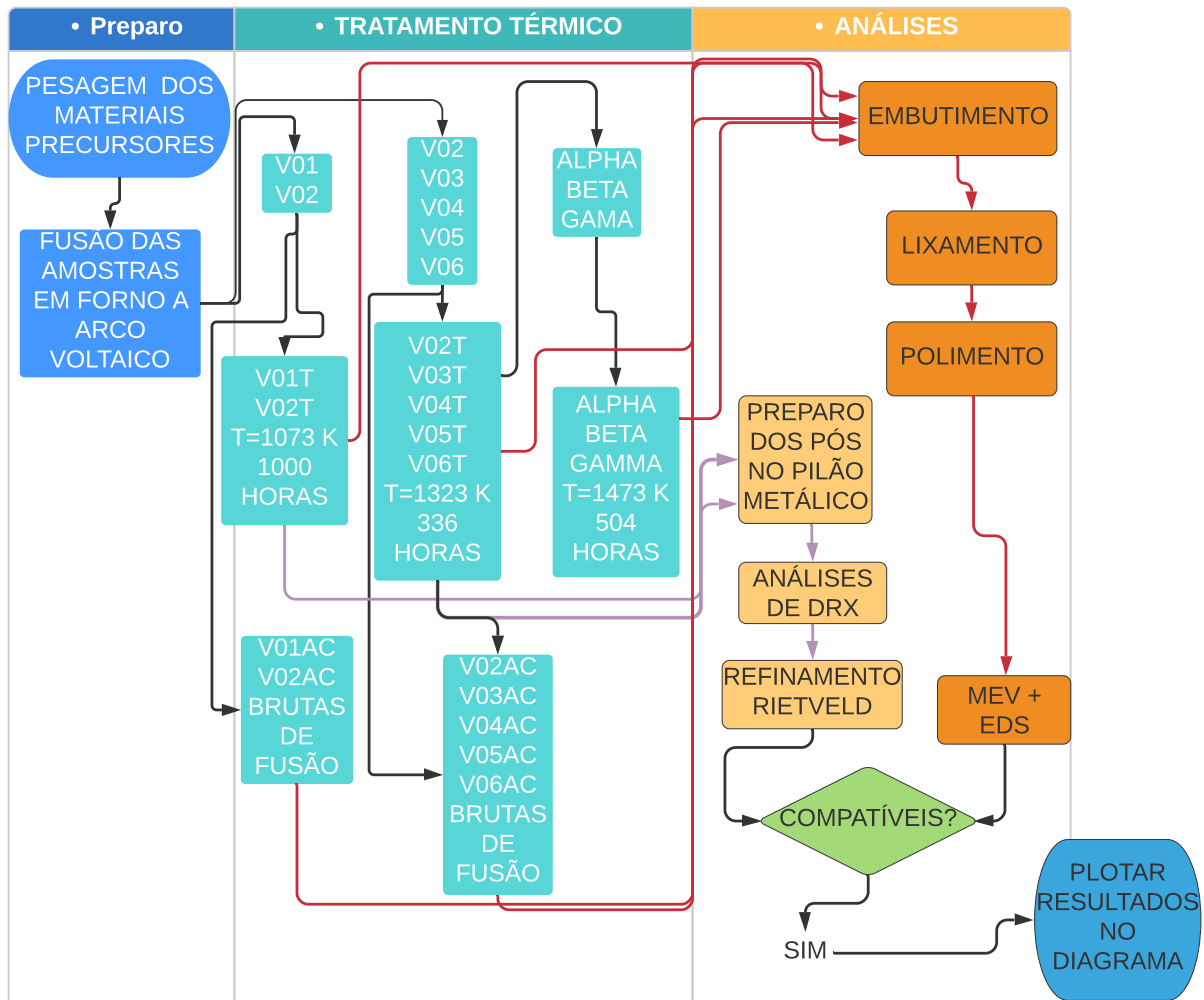
Em todos os processos de preparo das composições, sempre houve o cuidado de se manusear as ligas utilizando luvas de borracha e pinças metálicas, para se evitar qualquer contaminação das mesmas, visto que a obtenção das composições químicas com boa precisão era de extremo valor para o trabalho. Todas as amostras de todas as séries eram divididas em partes após a fusão, duas no mínimo, sendo uma dessas partes separada para análises como brutas de fusão enquanto o restante seguia para tratamento térmico em fornos elétricos resistivos, do tipo mufla. Esse processo de preparo finalizava-

se com o encapsulamento de partes das composições sob vácuo em tubos de quartzo.

Os procedimentos de análise eram realizados tanto para as brutas de fusão como para as tratadas termicamente: foram feitas microscopias eletrônicas de varredura com análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para a identificação das fases em cada composição e, para que tais fases fossem confirmadas de forma definitiva, realizou-se análises de Difração de raios X (DRX). Com os padrões de difração e com o seu refinamento via método Rietveld, avaliou-se a relevância da composição através de sua porcentagem volumétrica em cada amostra. O fluxograma da figura 3.1 resume o procedimento experimental utilizado.



## METODOLOGIA



**Figura 3.1:** Fluxograma com as etapas de rotina utilizadas na pesquisa.

Este trabalho pode ser dividido em duas etapas: investigação inicial exaustiva das amostras V01 e V02, que serviram para a construção de uma seção parcial de 1073 K (dos Santos *et al.*, 2019), e a posterior produção de ligas, das séries de V03 até V06, utilizadas para a confecção da seção isotérmica de 1323 K. As séries V01 e V02 foram produzidas na Escola de Engenharia de Lorena da USP (EEL-USP). As séries de 3 a 6 foram produzidas durante o estágio na Universidade de Viena, na Áustria. As composições de partida, ou nominais, encontram-se no capítulo 4 (tabela 4.2), na seção de Resultados.

### 3.1.1 Matérias Primas

O primeiro passo do processo era a determinação das regiões a serem estudadas no diagrama de fases na liga. As primeiras amostras, foram planejadas para possuírem aproximadamente 5 gramas no total, e assim, usando das porcentagens desejadas e da massa total prevista, as massas de cada elemento foram determinadas. Os valores de base para esse cálculo simples foram os das massas atômicas tabeladas dos elementos e foram utilizados os seguintes valores: Nb - 92,90638 g/mol; Ni - 57,93534 g/mol; Si - 27,97693 g/mol ([PeriodicTable.com](https://www.periodictable.com/), 2020). Os materiais puros tiveram sempre as suas massas medidas em balanças analíticas de precisão de  $\pm 0,0005$  g. Para as séries V01 e V02, as balanças utilizadas pertencem ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-USP). Para as da série V03 em diante, as balanças utilizadas pertencem ao Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Viena, de marca Sartorius Research. No período de estágio na Áustria, a massa total de partida das séries V03 em diante foi reduzida para 1000 mg. O intuito desta diminuição em massa era facilitar a obtenção do equilíbrio da liga e também otimizar o uso do laboratório da instituição estrangeira no tempo disponível para a pesquisa.

Os materiais precursores puros utilizados na primeira etapa, nióbio, níquel e silício, foram fornecidos pelo Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, todos com alto grau de pureza, ou seja, superior a 99,9% nominalmente indicado pelo fornecedor. O nióbio e o níquel foram fornecidos na forma de chapas e pequenos pedaços, os quais foram cortados a fim de se obter se

obter a massa desejada. O silício, de grau metalúrgico, era o último elemento a ser pesado. Ele foi fornecido na forma particulada e era fragmentado para se obter a massa desejada pois esse elemento é extremamente frágil. Tais partes eram mais facilmente adequadas para a obtenção da estequiometria previamente calculada. A tolerância permitida entre o valor calculado e o medido foi de 0,5 mg.

Para a segunda etapa do trabalho, as matérias primas foram disponibilizadas pelo Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Viena e com condições eram semelhantes, além de também possuírem o alto grau de pureza de, no mínimo, 99,9%. O conteúdo utilizado de Ni era da marca Advent Research Materials Ltd - Nickel Foil 99,99%. O silício utilizado era de marca Alfa Aesar, 99,99% nominal. Os valores estão dispostos na seção de resultados. O nióbio foi fornecido pela EEL e não havia indicação sobre o fornecedor.

### **3.1.2 Fusão das ligas e Tratamento Térmico**

A fusão das amostras foi realizada logo após as pesagens e em forno a arco voltaico. As fusões foram feitas usando eletrodo de tungstênio sob atmosfera de argônio e com uma pequena peça de zircônio para atuar como *getter* de oxigênio residual. O zircônio era geralmente substituído após duas fusões. As duas primeiras séries de amostras foram sintetizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, e da terceira em diante na Universidade de Viena, na Áustria. Em ambos os laboratórios a fusão era realizada após o processo de purga da câmara para remover o oxigênio residual

dentro do forno. Este procedimento foi realizado com a repetição por três vezes de um ciclo de evacuação da câmara onde ela ocorria, até pressões da ordem de  $3 \times 10^{-2}$  mbar seguida por pressurização da mesma até atingir uma pressão atmosférica de argônio.

Após a rotina da purga, mantinha-se uma pressão residual na câmara (1,0 bar nas experiências feitas no Brasil e 0,5 bar de pressão de argônio nas experiências realizadas na Áustria. O arco voltaico foi mantido o mais estável e estreito possível - o que era condicionado pelo controle da corrente elétrica e tensão do aparelho. Ao se estabelecer o arco voltaico, todo o cuidado foi tomado no processo de fusão, homogeneizando ao máximo a liga, virando-a e realizando a fusão por três vezes pelo menos (Fig. 3.6). Em ambas as localidades, realizou-se a homogeneização da amostra, girando a mesma 180 graus e realizando nova fusão. Em Lorena, isso foi feito três vezes; na Universidade de Viena, duas vezes, com a posterior conferência da massa, ao final de cada fusão. Em alguns casos, nas fusões das amostras, era possível verificar visualmente que parte do conteúdo escapava do cadinho, alterando um pouco a composição de partida da mesma. Às vezes, um pequeno pedaço brilhante escapava com a aproximação do arco voltaico. Foram tomadas estratégias para minimizar esse efeito, como a de cobrir os pequenos pedaços de silício com as placas maiores de níquel e nióbio. Além disso, as partículas que escapavam, quando possível de serem retomadas, eram unidas à parte maior em uma nova etapa de fusão. Não houve consequências prejudiciais ao trabalho e todas as composições foram aproveitadas com esses cuidados tomados.

Após a fusão, as amostras foram cortadas ou simplesmente quebradas (como foi feito na Universidade de Viena, aproveitando que as amostras eram frágeis e evitando a contaminação com óleo da máquina de corte), separando-se assim uma parte para seguir para tratamento térmico e outras para ser analisadas na sua formação como brutas de fusão).

As composições destinadas para para o tratamento térmico, *annealing*, eram encapsuladas (Fig. 3.4) em tubos de quartzo de 8 mm, sob atmosfera de argônio (V01 e V02) ou a vácuo (V03 em diante) com o auxílio de um maçarico e um sistema de tubulações com presilhas conectadas a uma bomba mecânica. A preparação da tubulação era feita de forma a se obter uma evacuação da ordem de  $10^{-3}$  mbar, na Universidade de Viena. Procedeu-se com o encapsulamento das amostras, depois foi verificado visualmente se, de fato o tubo estava sob vácuo com o auxílio de um dispositivo tipo pistola que emitia pequenas faíscas. O teste é feito em uma sala mais escura, caso os mini arcos dessa pistola tocassem e iluminassem o tubo selado com a cor lilás, o vácuo era aprovado; caso contrário, a falha no encapsulamento estava revelada, a cápsula tinha de ser quebrada e outra refeita. Finalmente, os tubos de quartzo seguiram para um forno elétrico, tipo mufla, para o tratamento térmico. As séries V01 e V02 foram tratadas nas instalações do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP (EPUSP-PMT) a 1073 Kpor 1000 horas (V01T) e 1073 Kpor 800 horas (metade das V02T: 1, 2, 4, 5 e 6) e 1323 Kpor 800 horas o restante das V02 (3, 7, 8, 9 e 10). As amostras iniciais se basearam nos parâmetros do trabalho experimental de Gladyshevskii et al. (Gladyshevskii *et al.*, 1969), deixando as amostras em temperatura de

1073 K, mas por um tempo mais longo que o utilizado pelo autor de referência inicial. As V03 em diante foram tratadas em um forno mufla semelhante por 336 horas (correspondendo a duas semanas de tratamento). O forno da Universidade de Viena era da marca Nabertherm (Fig. 3.5).

Houve ainda uma nova série de amostras (3.1), as quais foram reaproveitadas de séries anteriores. Para essa série final, a temperatura de tratamento térmico foi de 1473 K durante o período equivalente à 3 semanas, ou seja, 504 horas de tratamento em forno resistivo. Essa etapa foi realizada nas dependências da EEL-USP, no final do período de doutoramento.

Ao fim dos tratamentos térmicos, as amostras foram retiradas dos fornos e rapidamente inseridas em uma vasilha grande de água, de capacidade de aproximadamente 5 litros, à temperatura ambiente. O objetivo foi interromper o processo difusivo das fases presentes no tratamento evitando que o resfriamento alterasse as condições de equilíbrio.

### 3.1.3 Metalografia e Análises

As etapas empregadas para a metalografia das amostras envolveram o corte (V01 e V02) - em uma serra do tipo "cut-off" do PMT ou quebra cuidadosa (V03 em diante) das peças. Seguiu-se com o embutimento em baquelite, lixamento e polimento das amostras para que ficassem adequadas para as análises de MEV e EDS. A sequência da preparação iniciava-se com o embutimento de parte selecionada das amostras em baquelite. Na Escola Politécnica, foi utilizada a embutidora manual da marca Teclago. Na Universidade de Viena, utilizou-se o pó AntiStick da Struers no preparo do embutimento e

a embutidora era da marca Struers, modelo LaboPress 1. Em ambas, o processo todo (aquecimento, fusão do baquelite e resfriamento) era completo em 20 minutos. Assim que retirada, as composições embutidas foram prontamente identificadas com um marcador para baquelite e para cerâmicas.

Posteriormente, realizou-se a série de lixamento em lixas de SiC com granulometria seguindo a série de granulometrias: 300, 500, 800 e 1200 mesh. Foi utilizado do suporte de amostras na Universidade de Viena, que ficava acoplado à politriz LaboForce-6. A rotina de lixamento foi realizada em séries de 20 minutos em baixa rotação de cada lixa (100 rpm) - para que se afetasse ao mínimo a microestrutura das composições e também para tentar evitar o arrancamento de porções mais duras da composição. Cada série de lixas usada era finalizada com a verificação em microscópio óptico da qualidade do lixamento, usando o modo de campo claro do microscópio, para a averiguação do aspecto geral da amostra e também o modo de campo escuro, para a avaliação dos riscos na superfície da peça. O microscópio óptico utilizado na Universidade de Viena foi o da marca Zeiss, com sistemas ópticos (ocular + objetiva) para lentes para aumento em 100, 200 e 500 vezes. Em seguida, era realizado o polimento das amostras, com pós de alumina ( $Al_2O_3$ ) de 0,3 microns e depois, caso houvesse necessidade de melhorar a superfície polida (o que era raro), 0,1 microns. Os pós para polimento utilizados foram da marca MicroPolishing da BÜHLER. Cada série de polimento durou cerca de 5 minutos e a superfície ficava com aspecto bem espelhado (via inspeção visual) e sem riscos (inspeção via microscópio óptico).

Todo o preparo metalográfico teve como intuito deixar a superfície o mais

plana e refletiva possível, para possibilitar as melhores condições de visualizações em microscopia da sua microestrutura. No microscópio óptico, as amostras brutas de fusão eram avaliadas para se definir quais eram os cristais primários de formação depois da fusão das ligas. Já as análises via microscopia eletrônica, propiciaram a visualização com uma magnificação muito mais potente da microestrutura das amostras, tanto das brutas quanto das tratadas termicamente. No PMT, o Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado para as análises das séries iniciais (tanto das brutas de fusão como das amostras tratadas) foi o da Phillips XL30 EDAX com tensão de aceleração de 20kV, do próprio departamento. Além de todas as imagens, as composições químicas também foram avaliadas com o EDS comumente acoplado ao microscópio (ver Fig. 3.2).

Para a obtenção da composição química pelo EDS, foram realizadas tomadas pontuais sobre a extensão da fase em estudo. Para a obtenção de composição geral da amostra, foram realizadas medidas enquanto o microscópio realizava a varredura de uma área ("tomadas de área") sobre a maior extensão possível da composição em estudo. O número de tomadas de pontos para análise variou de equipamento para equipamento, por questão de precisão. Em geral, quando uma determinada fase apresentava a mesma composição em duas partículas distintas da peça, concluía-se a sua análise e prosseguia-se para a fase seguinte. Dependendo das condições de homogeneização da amostra, esse processo demorava um tempo considerável. Várias reavaliações das séries V01 e V02 foram realizadas, pois havia discrepância, no início do trabalho, com as descrições de Gladyshevskii et al ([Gladyshevskii et al.](#),



1969).

Uma parte reservada das amostras seguiu com destino à análise de difração de raios X (DRX). A metodologia para análise foi a que se utiliza das amostras feitas em pó, na qual se avalia com maior foco o volume interior (*bulk*) das composições. As amostras de Nb–Ni–Si, são, na sua maioria, frágeis e facilmente transformadas em pó. O pó era processado com o auxílio de um pequeno almofariz manual de aço, no qual se tritura as pequenas peças da liga com cuidado até que se formasse um pó muito fino e homogêneo, adequado às análises posteriores. As séries V01 e V02 foram então, analisadas no equipamento da Rigaku, modelo Miniflex 300, com fonte Cu  $K_{\alpha}$  (com comprimento de onda de  $\lambda = 1,54184\text{\AA}$ ). Nos laboratórios do PMT, seu difratômetro fazia passos de 0,02 graus a cada 2 segundos, varrendo em um ângulo  $2\theta$  inicial de 10 até o limite de 100 graus. Os resultados foram analisados com o software do próprio equipamento, PDXL para as avaliações do padrão de difração, usando tanto a biblioteca de fichas cristalográficas JCPDS, quanto os cartões cristalográficos criados no programa com as informações dos trabalhos anteriores de termodinâmica computacional disponíveis à época (Eleno, 2012). Nesta etapa inicial, os resultados de difração foram utilizados de forma qualitativa, servindo para identificar as fases presentes mas sem quantificá-las.

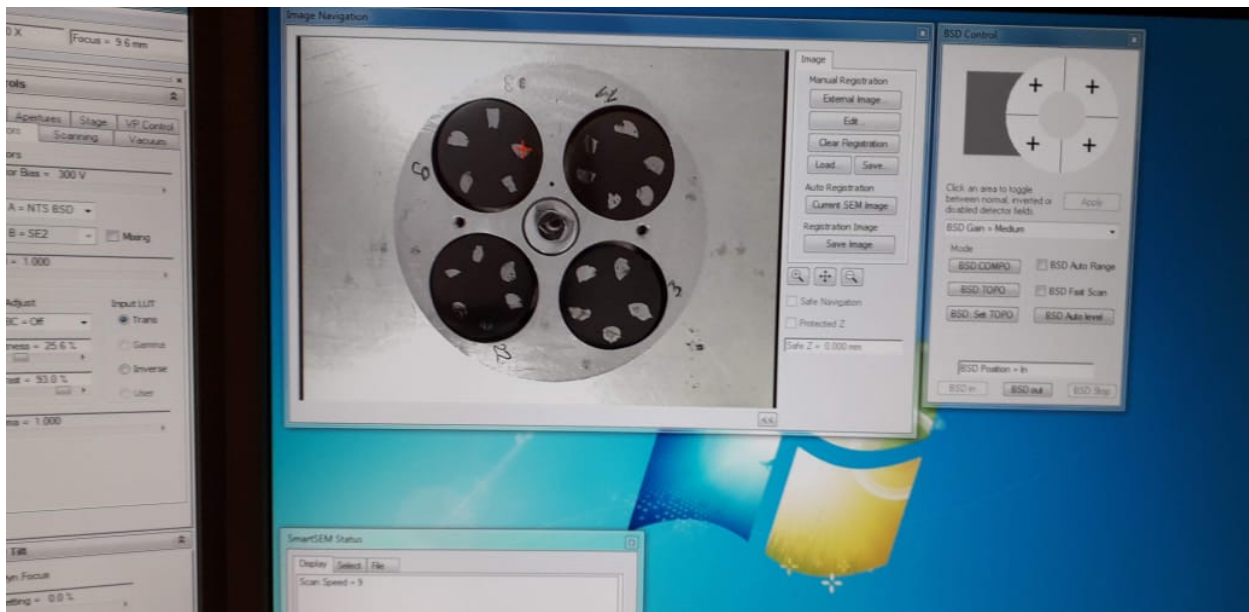
Posteriormente, as amostras foram submetidas à difração de raios X no equipamento da marca Bruker D8 Advance Diffractometer in Bragg-Bretano, com radiação de Cu  $K_{\alpha}$  (com comprimento de onda de  $\lambda = 1,54184\text{\AA}$ ) e detector Lynxeye. Cada análise foi programada para operar em uma hora e desta

forma produzir os espectros de raios X em arquivos básicos \*.raw. Os dados foram analisados com o software TOPAS® 4.2 (Coelho, 2008) para as análises posteriores dos espectros de raios X produzidos. Este software possibilitou a realização de refinamento matemático dos espectros de raios X pelo método Rietveld (Cullity, 1956; Young, 1993), e a identificação das fases a partir de fichas cristalográficas. As fichas cristalográficas foram obtidas do site da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (ICSD, 2018). Para a obtenção dos parâmetros cristalinos precisos de cada fase, o método Rietveld foi utilizado para refinar os espectros obtidos. Com a aplicação do método Rietveld, foi possível identificar as fases contidas na amostra, quantificar sua presença em porcentagem volumétrica e recalcular os parâmetros cristalinos de cada composição. Essa metodologia foi aplicada em todas as séries de amostras tratadas termicamente e relacionadas com as isotermas de 1073 K e 1323 K.

Somente após a identificação das fases encontradas via MEV (Fig. 3.3) e confirmadas via DRX é que cada composição era aceita como válida dentro do diagrama ternário de equilíbrio, em uma dada isoterma. O equilíbrio então era aceito como representativo e tinha suas fases componentes representadas no gráfico, ocupando e delimitando certa área, de acordo com os resultados experimentais. A construção foi feita composição a composição até que o "quebra-cabeças" sobre o equilíbrio entre elas fosse bem definido. Desta forma foram construídas as isotermas de 1073 K e 1323 K. As composições que receberam o tratamento térmico serviram para plotar o diagrama das isotermas e as suas composições brutas-de-fusão serviram para a construção experimental da seção "liquidus".



**Figura 3.2:** MEV com EDS acoplado utilizado na Universidade de Viena. Fonte: acervo pessoal do autor.



**Figura 3.3:** Composições embutidas e prontas para análise no MEV. Fonte: acervo pessoal do autor.



**Figura 3.4:** Uma das séries de amostras (V05) com suas composições encapsuladas. Fonte: acervo pessoal do autor.





**Figura 3.5:** Forno utilizado na Universidade de Viena para o tratamento térmico. Fonte: acervo pessoal do autor.



**Figura 3.6:** Forno a arco voltaico utilizado na Universidade de Viena para a síntese das composições.  
*Fonte: acervo pessoal do autor.*

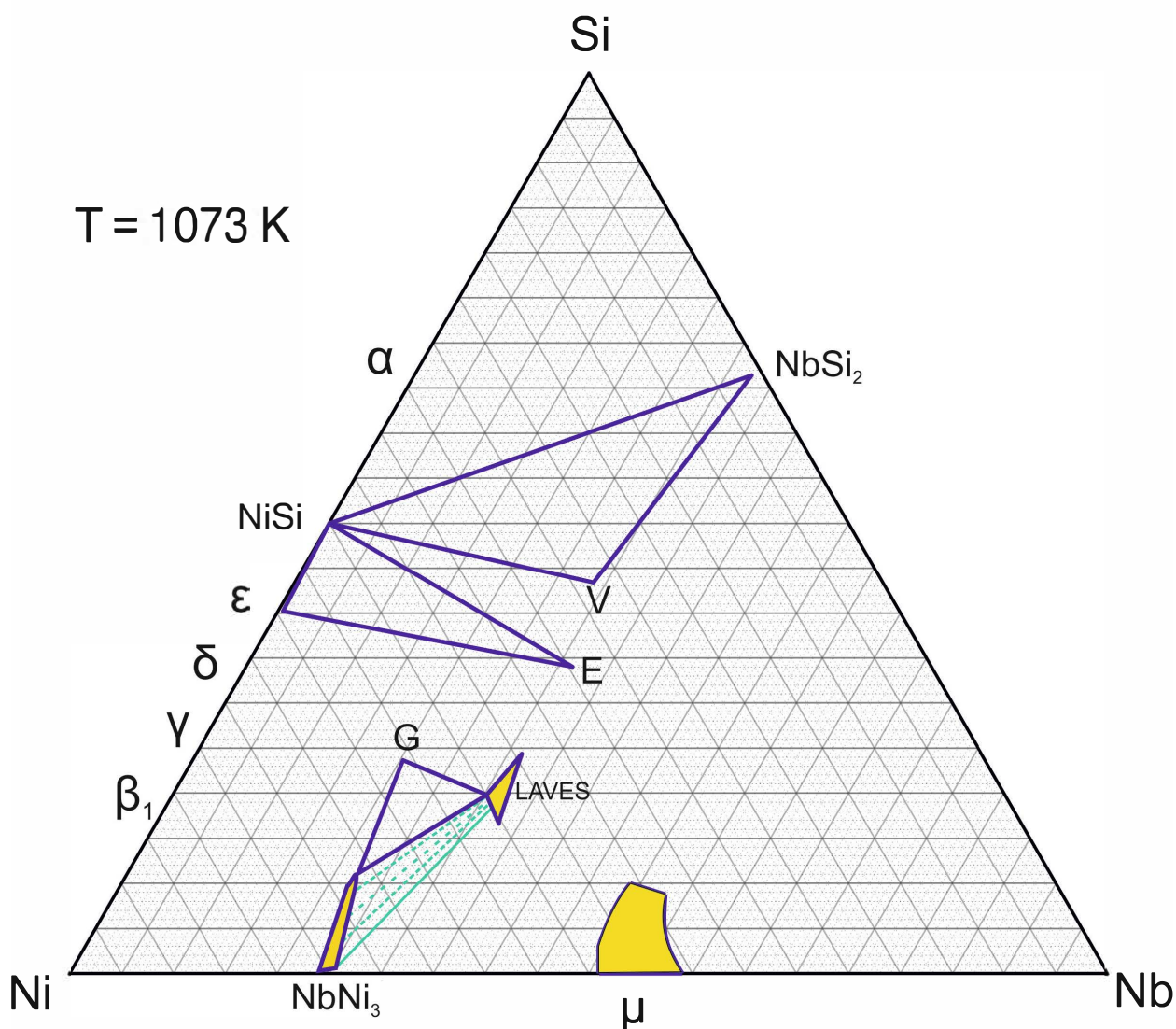
# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Resultados sobre a seção isotérmica de 1073 K

Todos os resultados experimentais obtidos para as primeiras séries de amostras confeccionadas para o sistema Nb–Ni–Si, V01 (com seis composições) e V02 (com quatro composições) estão dispostos nesta seção. As massas de partida são apresentadas na Tabela 4.1 apenas para a série V02. As denominações utilizadas para as amostras tratam da série cronológica de fusão das mesmas, de V01 até V06 e a letra T maiúscula representa a amostra com tratamento térmico. Cada subseção dentro da seção de Resultados está disposta com parte das micrografias utilizadas para comprovar os equilíbrios das fases apresentadas. As imagens características de todas as amostras encontram-se no Apêndice.

### 4.1.1 Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1073 K



**Figura 4.1:** Correções propostas para a seção isotérmica de 1073 K do sistema ternário Nb–Ni–Si. A construção desse diagrama baseou-se nos resultados apresentados para a seção referida (dos Santos *et al.*, 2019).

A figura 4.1 resume, na seção de 1073 K, os equilíbrios possíveis de se confirmar. As amostras tinham massa de partida, ou seja, antes da fusão de 6g (ver os detalhes na tabela 4.1). Esses resultados contradizem a proposta inicial de Gladyshevskii e confirmam a proposta de Eleno (Eleno, 2012) para o sistema nesta temperatura. Cabe ressaltar que muitas composições foram descartadas nesse estudo inicial por evidências claras de que não atingiram o



**Tabela 4.1:** Tabela com as massas de partida das amostras da série V02 antes do processo de fusão.

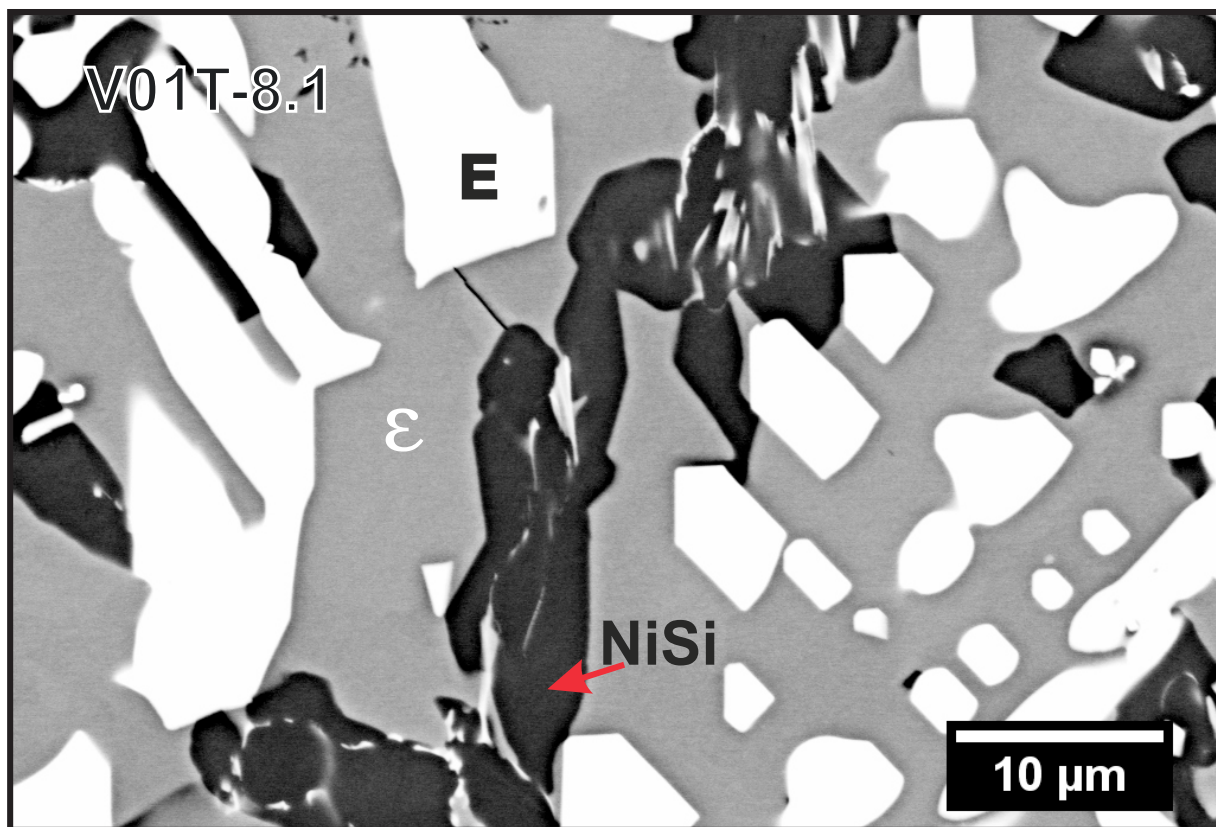
| Amostra | Pesagem da série de amostras V02 |        |        |
|---------|----------------------------------|--------|--------|
|         | Nb (g)                           | Ni (g) | Si (g) |
| V02-1   | 2,63                             | 1,34   | 1,62   |
| V02-2   | 2,78                             | 1,01   | 1,60   |
| V02-3   | 2,67                             | 1,71   | 1,25   |
| V02-4   | 2,68                             | 3,60   | 0,51   |
| V02-5   | 2,86                             | 3,30   | 0,49   |
| V02-6   | 2,29                             | 3,40   | 0,15   |
| V02-7   | 2,37                             | 2,91   | 0,20   |
| V02-8   | 2,67                             | 1,69   | 0,29   |
| V02-9   | 2,63                             | 2,57   | 0,17   |
| V02-10  | 2,70                             | 1,68   | 0,11   |

seu equilíbrio, apresentando 4 ou 5 fases no mesmo campo de visão (Figuras 13, 15, 16). Isso demonstra que, essa seção isotérmica de 1073 K deveria requerer tempos de tratamento muito superiores para se atingir o equilíbrio termodinâmico.

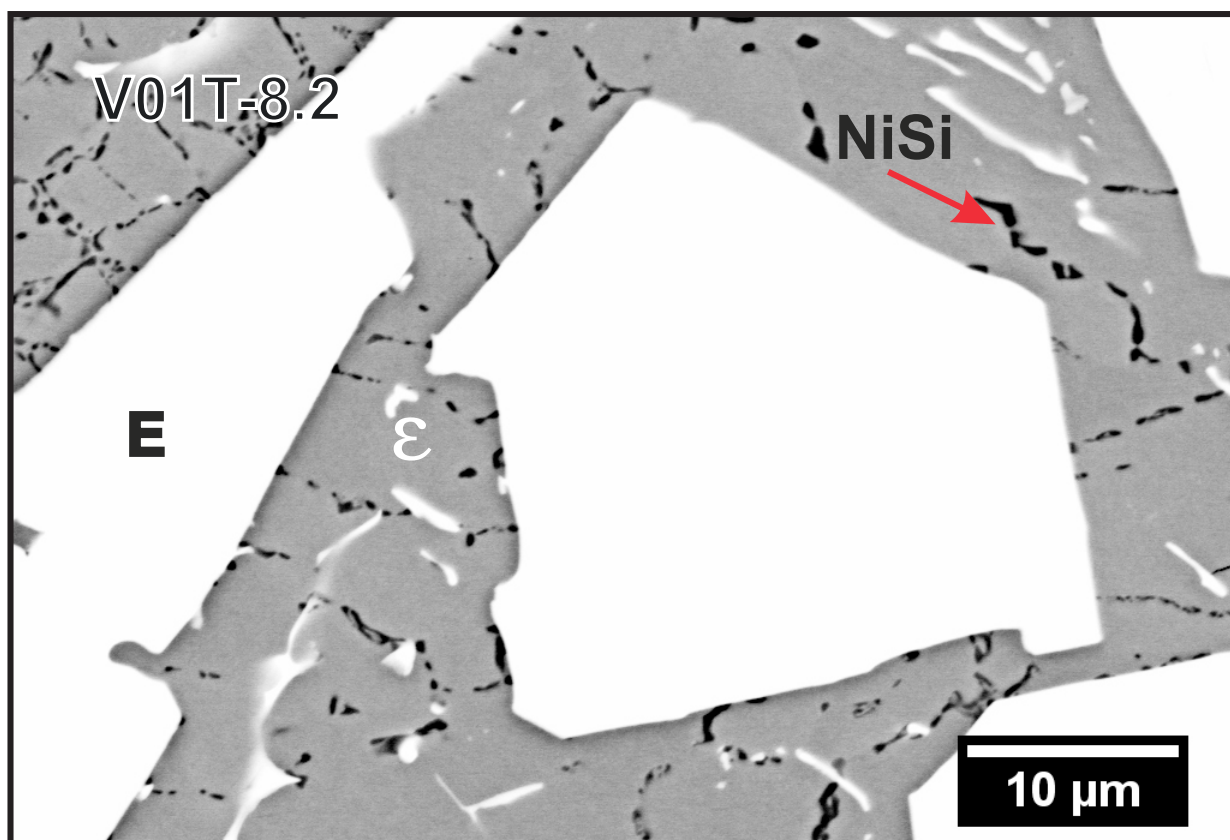
Destacam-se as diferenças entre a composição observada para a fase V, com menos silício do que foi proposto nos primeiros trabalhos. Também é possível observar o equilíbrio diferente observado para as fases NiSi, E e  $\epsilon$ , contradizendo a descrição de Gladyshevskii. Também se observa que a fase NbNi<sub>3</sub> dissolve até 10% de silício. O silício substitui o nióbio, mantendo o teor de níquel aproximadamente constante. Por fim, após um tratamento por um tempo maior (1000 horas), o equilíbrio entre as fases G, NbNi<sub>3</sub> e LAVES foi observado, o que confirma o resultado de Eleno (Eleno, 2012) como previsto. Os detalhes para cada região deste diagrama (Fig. 4.1). estão dispostos a seguir.

#### 4.1.2 Equilíbrio entre as fases NiSi, E e $\epsilon$

As micrografias abaixo (Fig. 18, Fig. 7) revelam o equilíbrio entre as fases NiSi, E e  $\epsilon$ , conforme registrado no diagrama de fases para a seção de 1073 K (Fig. 4.1). Como já descrito na seção de Metodologia, os resultados foram confirmados por difração de raios-X. A amostra (V01T-8.2) apresentou a fase E grande em uma composição uniforme ao longo da amostra. Assim como a 8.1, a V01T-8.2 também revelaram o equilíbrio de três fases. Para estas composições foi possível o equilíbrio das fases E,  $\epsilon$  e NiSi, distinguindo esse resultado daquele antes proposto por Gladyshevskii et al (Gladyshevskii *et al.*, 1969). O trabalho de Gladyshevskii definia como estável o equilíbrio entre V, E e epsilon .



**Figura 4.2:** Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou bom equilíbrio entre as fases: E (com morfologia facetada), NiSi e  $\epsilon$ . Fonte: acervo pessoal do autor.

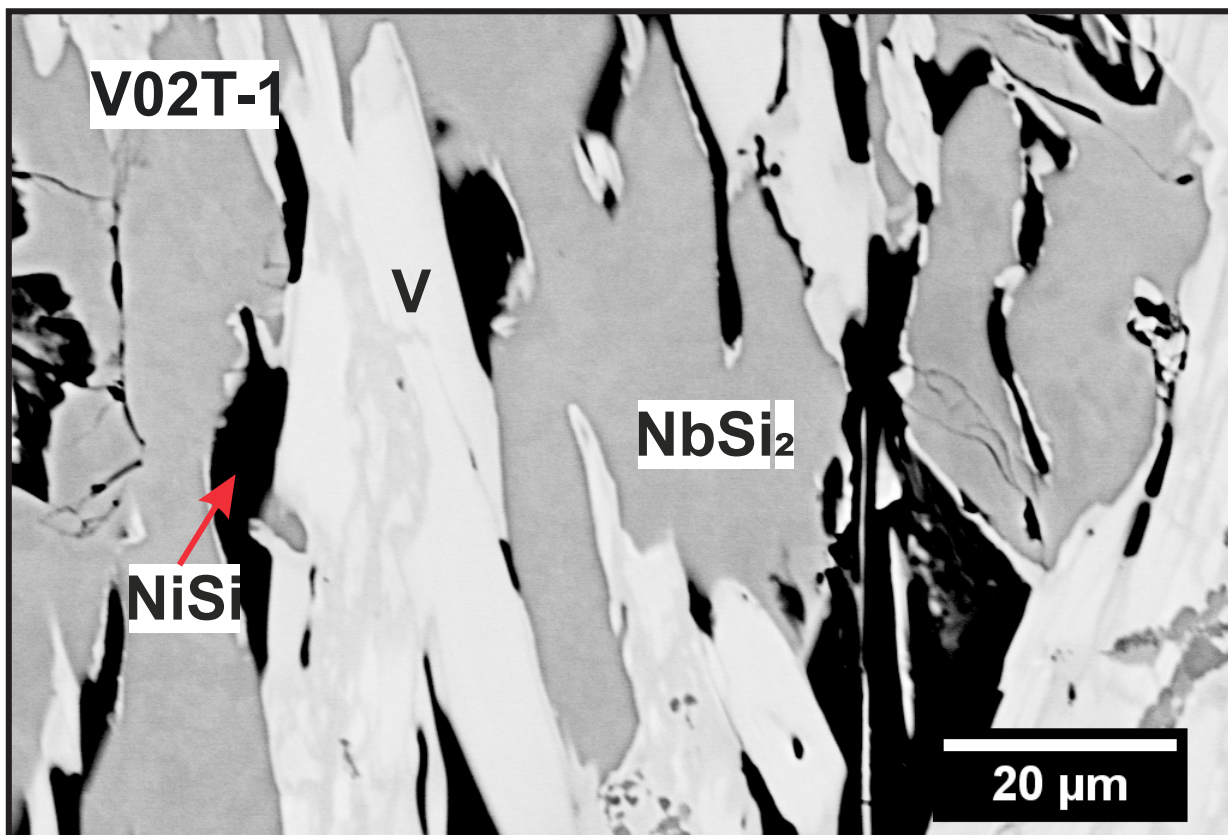


**Figura 4.3:** Imagem obtida por MEV da amostra V01T-8.2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição é a mesma que a anterior e repetiu o equilíbrio entre as fases: E (com partículas ainda maiores), NiSi e  $\epsilon$ .

### 4.1.3 Equilíbrio entre as fases NiSi, V e NbSi<sub>2</sub>

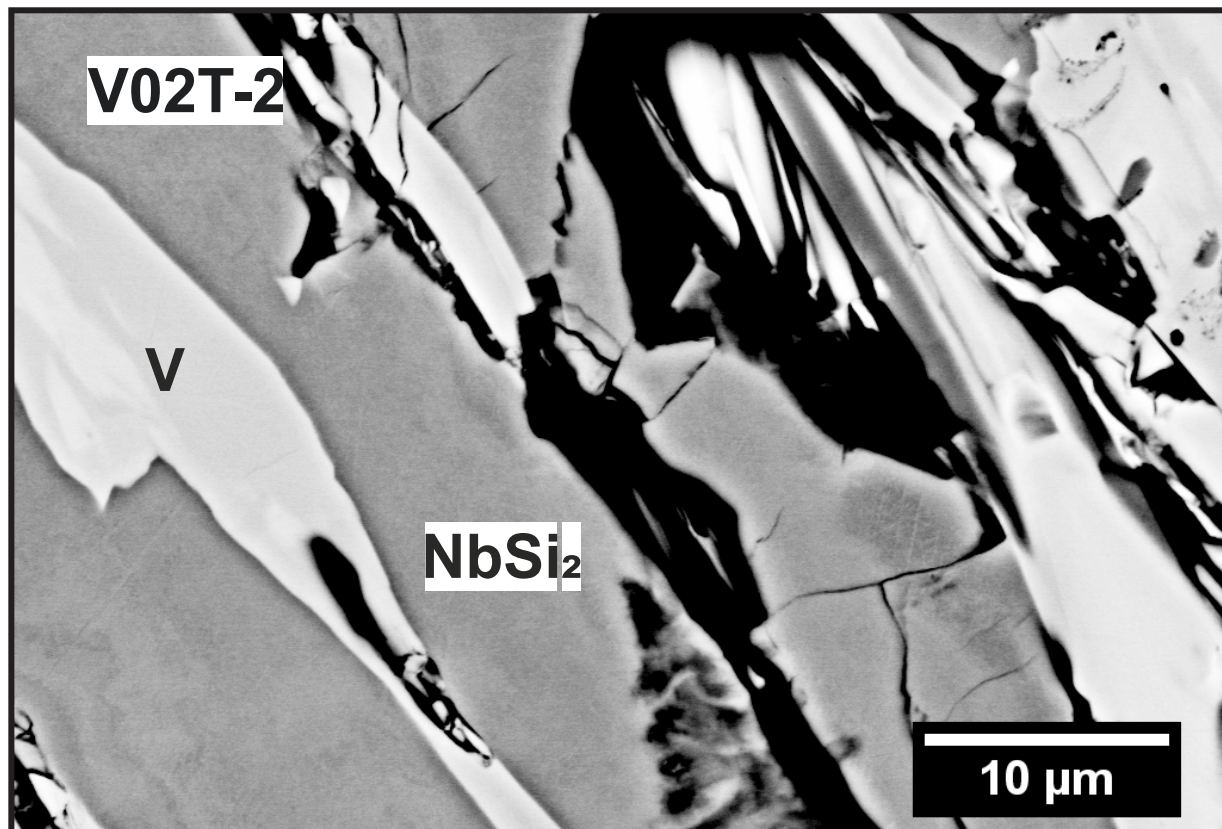
Nesta região do diagrama, a composição obtida para a fase V revelou-se com um teor menor de silício que o inicialmente assumido. Esse triângulo de ligação ("*tie triangle*") foi um dos poucos a concordar com a descrição primária (de Gladyshevskii) e no qual o equilíbrio foi de fato alcançado.

Para a composição V02T-1 (Fig. 20) ficou claro o equilíbrio das fases V, NbSi<sub>2</sub> e NiSi, distinguindo esse resultado daquele antes proposto por Gladyshevskii et al (Gladyshevskii *et al.*, 1969). A composição V02T-2 (Fig. 21) demonstra o equilíbrio entre as fases V e NbSi<sub>2</sub>, o que foi observado várias vezes nos resultados do trabalho, revelando um largo campo bifásico.



**Figura 4.4:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-1 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição revelou equilíbrio entre as fases: V, NiSi (matriz) e NbSi<sub>2</sub>.



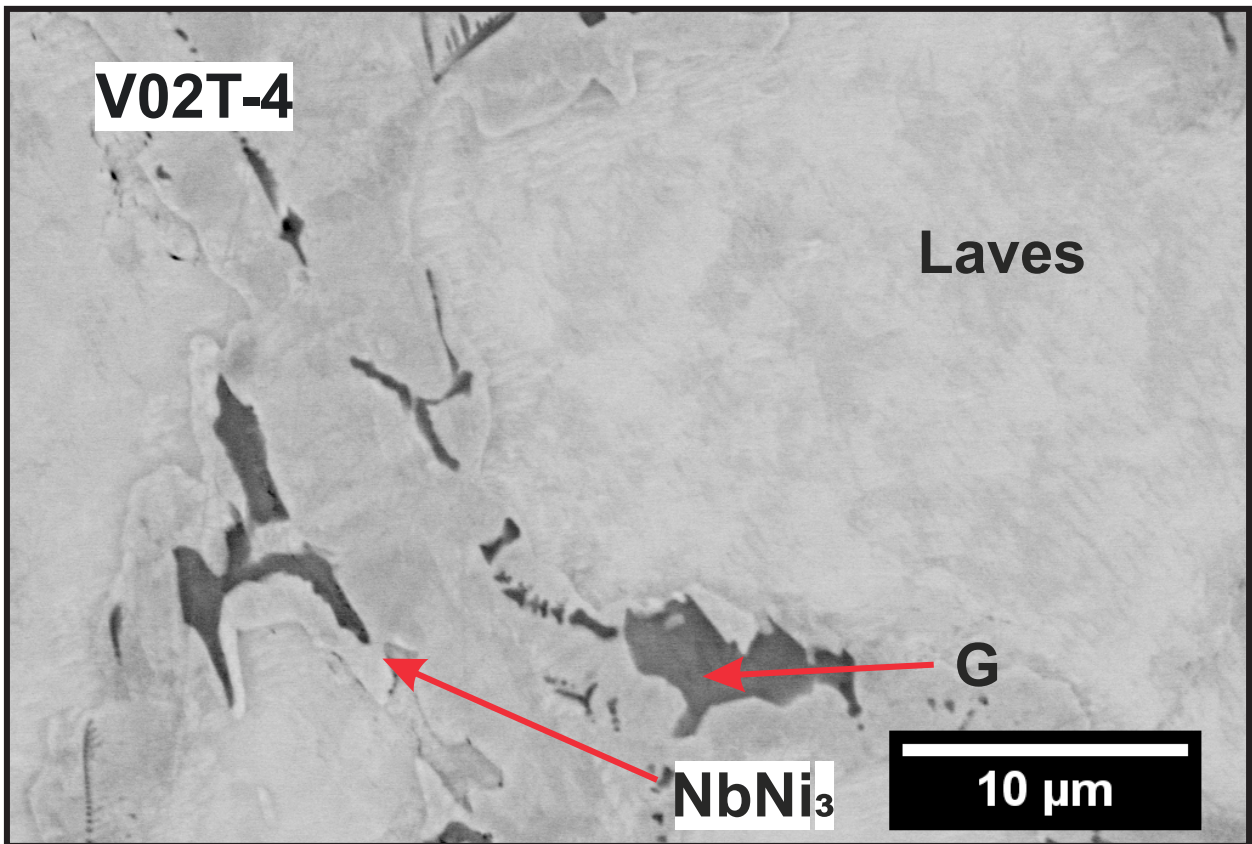


**Figura 4.5:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A composição localiza-se em um campo de duas fases: V e NbSi<sub>2</sub>.

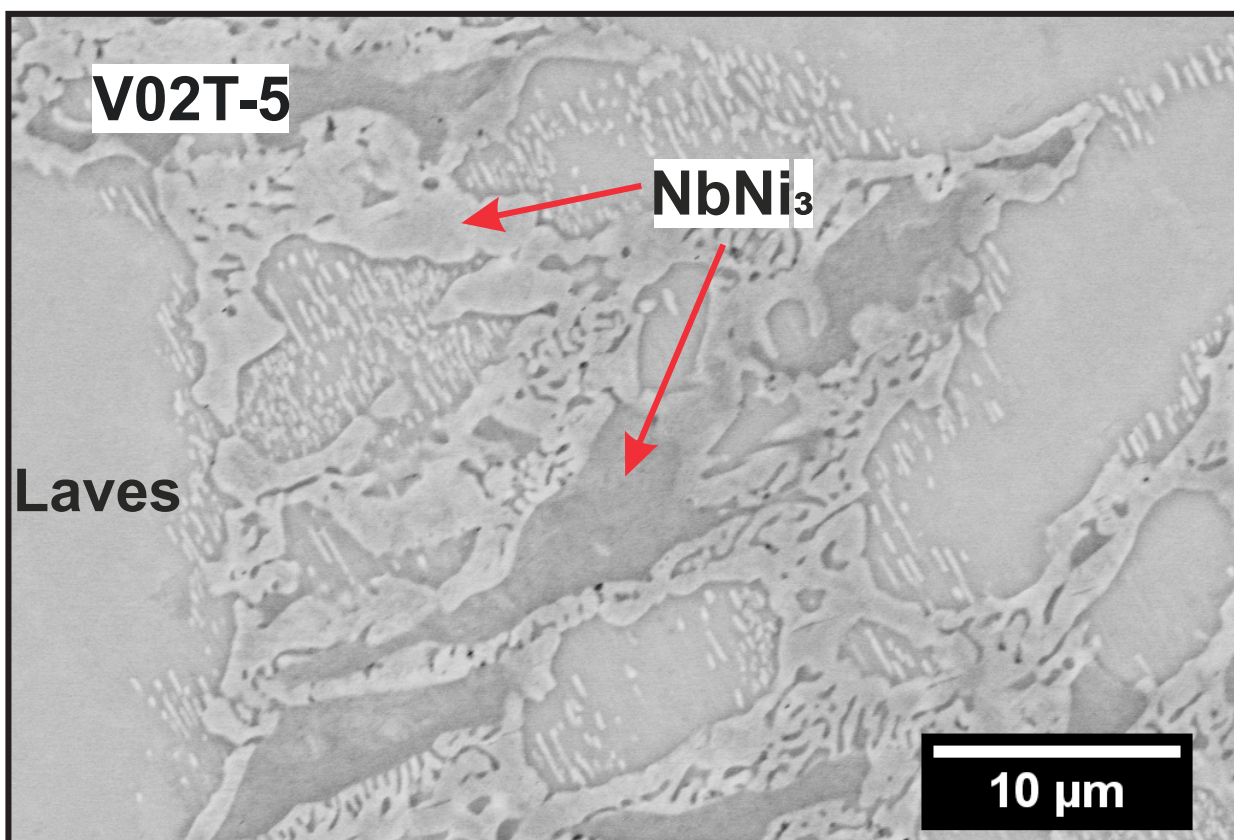
#### 4.1.4 Equilíbrio entre as fases G, LAVES e NbNi<sub>3</sub>

A amostra V02T-4 (Fig. 4.6) revela um dos mais importantes resultados desta pesquisa em atendimento às hipóteses apresentadas na seção de objetivos: o equilíbrio entre NbNi<sub>3</sub>, Laves e G, distinguindo esse resultado daquele antes proposto por Gladyshevskii et al. NbNi<sub>3</sub> apresentou significativa solubilidade de Si (aproximadamente 10%), o que foi confirmado durante esta pesquisa. Inclusive, esse valor foi uma constante nas composições em que o binário dissolveu silício. Na figura 4.7, o NbNi<sub>3</sub> e o campo de Laves apresentaram-se em equilíbrio. Foi possível observar a presença de NbNi<sub>3</sub> com diferentes concentrações de silício nesta amostra. A figura 4.8 revela o campo bifásico

entre  $\text{NbNi}_3$  e  $\mu$ .

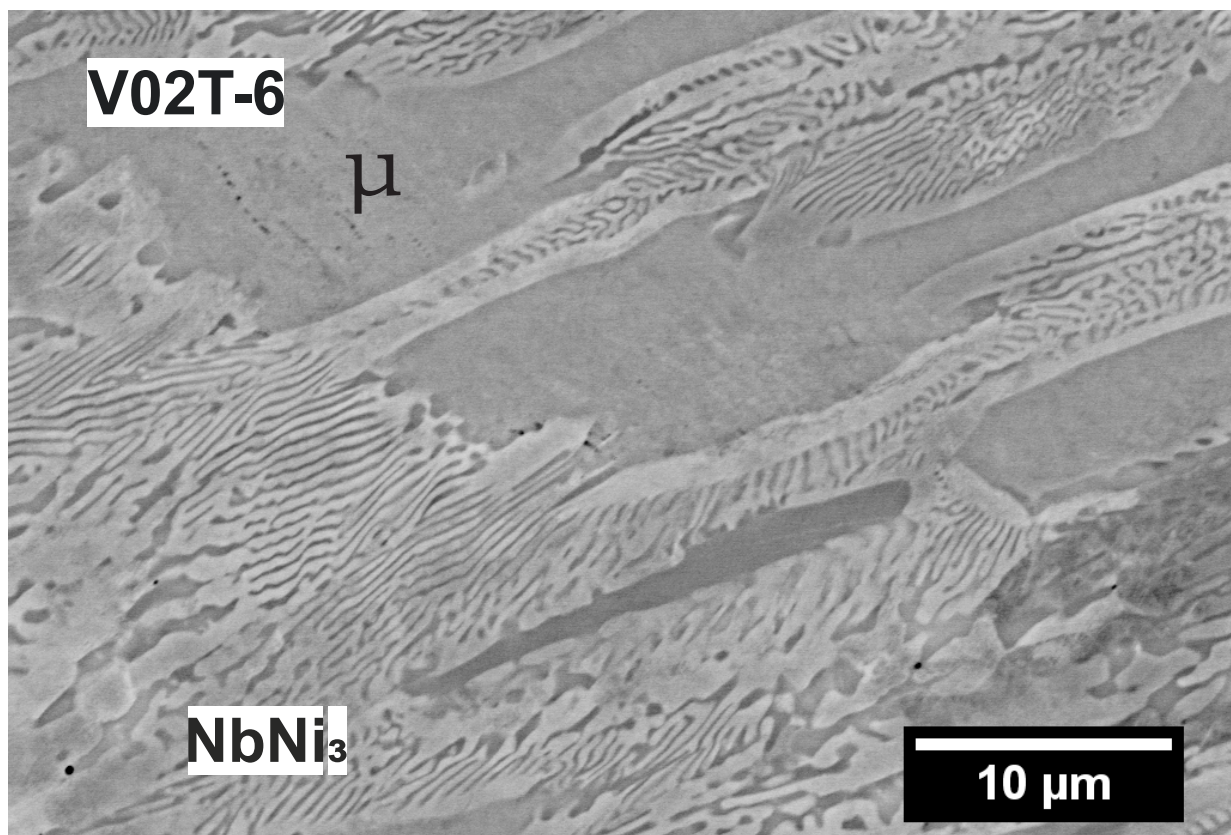


**Figura 4.6:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-4 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A amostra é revelou o equilíbrio entre as fases G,  $\text{NbNi}_3$  e Laves.



**Figura 4.7:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-5 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A amostra é revelada o equilíbrio entre as fases NbNi<sub>3</sub> (em duas disposições de solubilidades de Si diferentes) e Laves.





**Figura 4.8:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-6 que recebeu tratamento térmico de 1073K. A amostra é localizava-se no campo de fases bifásico entre a  $\text{NbNi}_3$  e  $\mu$ .

#### **4.1.5 Resultados das análises por DRX e EDS para a seção de 1073 K**

A tabela a seguir (4.2) sumariza os resultados obtidos sobre as séries de amostras V01 e V02 tratadas a 1073 K. Os dados são referentes a composição total da amostra (% at.), composição de cada fase (% at.) - obtidas nos trabalhos com MEV e EDS - seguidos dos parâmetros de rede refinados matematicamente no TOPAS4.2 (Coelho, 2008).

**Tabela 4.2:** Composições elementares (at%) e análise cristalográfica para as fases observadas das séries V01 e V02 após tratamento a 1073 K.

| Amostra            | Composição da Amostra (at%) |       | Fases | Composições (at%) |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede (Å) |       |       |       |
|--------------------|-----------------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|----------------|------------------------|-------|-------|-------|
|                    | Nb                          | Ni    |       | Si                | Nb    | Ni    |                | Si                     | a     | b     | c     |
| V01-1 <sup>1</sup> | 20.98                       | 54.80 | 24.23 | G                 | 20.24 | 55.39 | 24.37          | Fm $\bar{3}m$          | 11.26 |       |       |
|                    |                             |       |       | E                 | 32.83 | 34.05 | 33.13          | Pnma                   | 6.19  | 3.72  | 7.04  |
|                    |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 22.18 | 66.74 | 10.95          | *                      |       |       |       |
| V01-2              | 50.88                       | 44.86 | 4.26  | $\gamma$          | 0.55  | 71.19 | 28.26          | P321                   | 6.96  |       | 12.61 |
|                    |                             |       |       | $\mu$             | 50.38 | 45.06 | 4.56           | R $\bar{3}m$           | 4.92  |       | 26.80 |
| V01-3 <sup>1</sup> | 26.51                       | 50.23 | 23.26 | G                 | 20.37 | 55.30 | 24.33          | Fm $\bar{3}m$          | 11.26 |       |       |
|                    |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 22.03 | 65.81 | 12.15          | *                      |       |       |       |
|                    |                             |       |       | Laves             | 31.49 | 44.19 | 24.32          | P6 <sub>3</sub> /mmc   | 4.81  |       | 7.74  |
|                    |                             |       |       | E                 | 33.01 | 33.89 | 33.10          | *                      |       |       |       |
| V01-4 <sup>1</sup> | 22.11                       | 57.51 | 20.38 | G                 | 20.16 | 55.83 | 24.01          | Fm $\bar{3}m$          | 11.26 |       |       |
|                    |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 22.15 | 66.34 | 11.51          | PmnnS                  | 5.21  | 4.55  | 4.39  |
|                    |                             |       |       | $\gamma$          | 2.29  | 70.52 | 27.20          | *                      |       |       |       |
|                    |                             |       |       | Laves             | 28.41 | 50.24 | 21.35          | P6 <sub>3</sub> /mmc   | 4.78  |       | 7.74  |
| V01-7              | 25.00                       | 64.75 | 10.25 | NbNi <sub>3</sub> | 22.40 | 68.36 | 9.25           | PmnnS                  | 5.16  | 4.25  | 4.56  |
|                    |                             |       |       | Laves             | 28.89 | 56.06 | 15.06          | P6 <sub>3</sub> /mmc   | 4.78  |       | 7.77  |
|                    |                             |       |       | E                 | 31.51 | 34.50 | 34.00          | Pnma                   | 6.21  | 3.68  | 7.09  |
| V01-8.1            | 10.05                       | 49.76 | 40.20 | NiSi              | 0.00  | 49.64 | 50.37          | Pnma                   | 5.21  | 3.30  | 5.65  |
|                    |                             |       |       | $\epsilon$        | 0.00  | 59.28 | 40.72          | Cmc2 <sub>1</sub>      | 12.23 | 10.81 | 6.93  |
| V01-8.2            | 10.78                       | 50.42 | 38.80 | E                 | 32.48 | 34.23 | 33.29          | Pnma                   | 6.22  | 3.68  | 7.09  |
|                    |                             |       |       | NiSi              | 0.32  | 50.43 | 49.24          | Pnma                   | 5.27  | 3.23  | 5.70  |
|                    |                             |       |       | $\epsilon$        | 0.00  | 59.24 | 40.76          | Cmc2 <sub>1</sub>      | 12.23 | 10.81 | 6.92  |
| V02-1              | 26.36                       | 22.44 | 51.20 | NiSi              | 0.73  | 48.24 | 51.03          | Pnma                   | 5.24  | 3.28  | 5.65  |
|                    |                             |       |       | V                 | 28.87 | 27.77 | 43.37          | I4/mmm                 | 12.58 |       | 4.98  |
|                    |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub> | 32.62 | 1.01  | 66.38          | P6 <sub>2</sub> 22     | 4.79  |       | 6.59  |
| V02-2              | 29.43                       | 16.94 | 53.63 | V                 | 28.75 | 27.42 | 43.83          | I4/mmm                 | 12.57 |       | 4.98  |
|                    |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub> | 32.82 | 0.80  | 66.38          | P6 <sub>2</sub> 22     | 4.80  |       | 6.59  |
| V02-4              | 27.12                       | 55.81 | 17.07 | G                 | 20.39 | 55.98 | 23.62          | Fm $\bar{3}m$          | 11.24 |       |       |
|                    |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 22.35 | 66.56 | 11.10          | PmnnS                  | 5.24  | 4.20  | 4.53  |
|                    |                             |       |       | Laves             | 30.38 | 49.86 | 19.76          | P6 <sub>3</sub> /mmc   | 4.80  |       | 7.77  |
| V02-5              | 30.03                       | 54.36 | 15.62 | NbNi <sub>3</sub> | 25.29 | 66.81 | 7.90           | PmnnZ                  | 5.13  | 4.25  | 4.53  |
|                    |                             |       |       | Laves             | 31.53 | 50.14 | 18.32          | P6 <sub>3</sub> /mmc   | 4.80  |       | 7.80  |
| V02-6              | 26.51                       | 67.27 | 6.22  | NbNi <sub>3</sub> | 22.51 | 67.11 | 10.39          | PmnnS                  | 5.12  | 4.25  | 4.54  |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio

<sup>2</sup> Não homogêneas

\* Não foi possível obter os dados cristalográficos

## 4.2 Resultados sobre a seção isotérmica de 1323 K

A dificuldade de se alcançar o equilíbrio termodinâmico nos resultados da isoterma de 1073 K fizeram com que se decidisse por continuar a pesquisa em uma isoterma de maior temperatura. A escolha dessa temperatura permitiu uma elevação relevante de 250 K na temperatura do sistema e ainda era uma temperatura plausível para os equipamentos dos quais se dispunha. Os resultados experimentais estão sumarizados no diagrama apresentado na Fig. 4.9. Essa temperatura mostrou-se adequada para atingir o equilíbrio na maior parte do sistema, com exceção da região tracejada no diagrama, na qual não foi possível se definir o tie-triangle correto, na região central. Outra questão que veio a se salientar foi a dúvida quanto à composição da fase  $\beta_2$ , encontrada na região próxima do canto rico em níquel. A última dúvida que surgiu nessa isoterma foi a presença de uma fase não catalogada, nomeada como fase X e possivelmente metaestável nessa temperatura. As composições totais das amostras utilizadas estão marcadas com círculos pretos no diagrama inicial. As séries de amostras que compõem esse diagrama (Fig. 4.9) são as séries V02T, V03T, V04T, V05T e V06T. Os tratamentos térmicos aplicados foram os de 336 horas a temperatura de 1323 K. Os detalhes das massas iniciais das amostras estão nas tabelas 4.3 a 4.6.

**Tabela 4.3:** Tabela com as massas de partida das amostras da série V03 antes do processo de fusão.

| Amostra | Massas antes da fusão |        |        | Massa Total (g) |              |
|---------|-----------------------|--------|--------|-----------------|--------------|
|         | Nb (g)                | Ni (g) | Si (g) | Antes           | Após a fusão |
| V03-1   | 0,5188                | 0,4371 | 0,0437 | 0,9996          | 0,99439      |
| V03-2   | 0,2287                | 0,7242 | 0,0470 | 0,9999          | 0,99931      |
| V03-3   | 0,3958                | 0,5374 | 0,0669 | 1,0001          | 1,00163      |
| V03-4   | 0,6756                | 0,2305 | 0,0938 | 0,9999          | 0,99835      |
| V03-5   | 0,7623                | 0,1603 | 0,0772 | 0,9998          | 0,99940      |
| V03-6   | 0,8689                | 0,0745 | 0,0568 | 1,0002          | 0,99900      |
| V03-7   | 0,7326                | 0,2313 | 0,0370 | 1,0009          | 0,99569      |
| V03-8   | 0,4504                | 0,4456 | 0,1043 | 1,0003          | 0,99915      |
| V03-9   | 0,6510                | 0,1024 | 0,2465 | 0,9999          | 0,99896      |
| V03-10  | 0,3292                | 0,5209 | 0,1495 | 0,9996          | 0,99840      |

**Tabela 4.4:** Tabela com as massas de partida das amostras da série V04 antes do processo de fusão. Obs. As massas após a fusão não foram registradas.

| Amostra | Massas antes da fusão |         |         | Massa Total (g) |              |
|---------|-----------------------|---------|---------|-----------------|--------------|
|         | Nb (g)                | Ni (g)  | Si (g)  | Antes           | Após a fusão |
| V04-1   | 0,29086               | 0,18345 | 0,52668 | 1,00098         |              |
| V04-2   | 0,11230               | 0,46205 | 0,42592 | 1,00027         |              |
| V04-3   | 0,39988               | 0,27700 | 0,32210 | 0,99898         |              |
| V04-4   | 0,24358               | 0,46155 | 0,29434 | 0,99947         |              |
| V04-5   | 0,68425               | 0,05698 | 0,25891 | 1,00014         |              |
| V04-6   | 0,09646               | 0,6698  | 0,23309 | 0,99935         |              |
| V04-7   | 0,50497               | 0,26608 | 0,22878 | 0,99983         |              |
| V04-8   | 0,67554               | 0,14270 | 0,18135 | 0,99959         |              |
| V04-9   | 0,58272               | 0,27388 | 0,14427 | 1,00087         |              |
| V04-10  | 0,48286               | 0,38216 | 0,13441 | 0,99853         |              |
| V04-11  | 0,86371               | 0,02068 | 0,11588 | 1,00027         |              |

**Tabela 4.5:** Tabela com as massas de partida das amostras da série V05 antes do processo de fusão.

| Amostra | Massas antes da fusão |         |         | Massa Total (g) |              |
|---------|-----------------------|---------|---------|-----------------|--------------|
|         | Nb (g)                | Ni (g)  | Si (g)  | Antes           | Após a fusão |
| V05-1   | 0,59526               | 0,30945 | 0,09535 | 1,00006         | 0,90475      |
| V05-2   | 0,08973               | 0,75144 | 0,15858 | 0,99975         | 1,08866      |
| V05-3   | 0,08681               | 0,79223 | 0,12121 | 1,00025         | 0,99996      |
| V05-4   | 0,12301               | 0,80334 | 0,07526 | 1,00161         | 0,99989      |
| V05-5   | 0,26445               | 0,70777 | 0,02670 | 0,99892         | 0,98377      |
| V05-6   | 0,18898               | 0,78821 | 0,02235 | 0,99954         | 0,99942      |
| V05-7   | 0,57036               | 0,41653 | 0,01131 | 0,99820         | 0,99591      |
| V05-8   | 0,52916               | 0,43903 | 0,03070 | 0,99889         | 0,99739      |
| V05-9   | 0,69164               | 0,26185 | 0,04548 | 0,99897         | 0,99860      |
| V05-10  | 0,71667               | 0,27589 | 0,00749 | 1,00005         | 0,99965      |
| V05-11  | 0,54811               | 0,38914 | 0,06336 | 1,00061         | 0,98792      |
| V05-12  | 0,55113               | 0,26748 | 0,18020 | 0,99881         | 0,99274      |

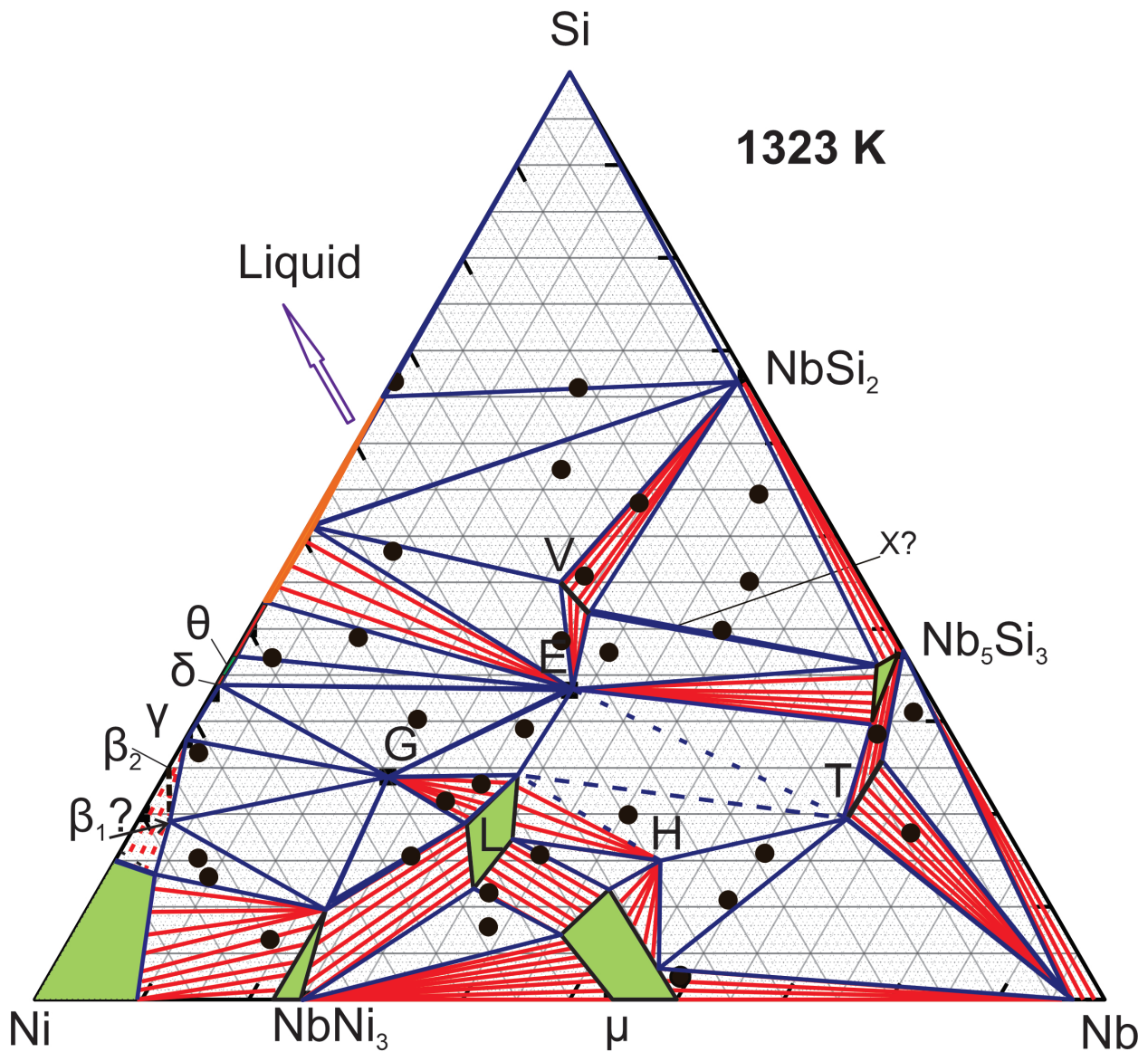
**Tabela 4.6:** Tabela com as massas de partida das amostras da série V06 antes do processo de fusão.

| Amostra | Massas antes da fusão |         |         | Massa Total (g) |              |
|---------|-----------------------|---------|---------|-----------------|--------------|
|         | Nb (g)                | Ni (g)  | Si (g)  | Antes           | Após a fusão |
| V06-1   | 0,07139               | 0,39615 | 0,03174 | 0,49928         | 0,49995      |
| V06-2   | 0,30783               | 0,15105 | 0,04120 | 0,50008         | 0,50006      |
| V06-3   | 0,38501               | 0,05842 | 0,05593 | 0,49936         | 0,49874      |
| V06-4   | 0,40809               | 0,07325 | 0,01773 | 0,49907         | 0,49921      |
| V06-5   | 0,37297               | 0,09800 | 0,02799 | 0,49896         | 0,49663      |
| V06-6   | 0,41738               | 0,02935 | 0,05370 | 0,50043         | 0,49928      |
| V06-7   | 0,34615               | 0,04954 | 0,10392 | 0,49961         | 0,49862      |
| V06-8   | 0,32875               | 0,11016 | 0,05887 | 0,49778         | 0,49740      |
| V06-9   | 0,21048               | 0,24074 | 0,04880 | 0,50002         | 0,49930      |

### 4.2.1 Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1323K

O resultado das investigações sobre os equilíbrios das fases do sistema Nb–Ni–Si está disposto no diagrama 4.9. Os círculos representam as composições das amostras que tiveram resultados de EDS validados por DRX, como descrito na seção de metodologia. A seção de tratamento térmico foi de 1323 K. Os campos bifásicos estão disposto em linhas vermelhas.





**Figura 4.9:** Projeção para a seção isotérmica de 1323 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. As linhas tracejadas representam regiões que não puderam ser definidas com o conjunto de dados para a seção. Fonte: acervo pessoal do autor.

#### 4.2.2 Equilíbrio no canto rico em níquel.

No canto rico em níquel, a primeira análise foi feita sobre os arredores da fase G, principalmente verificando se há equilíbrio diretamente com o níquel puro. O resultado foi novamente confirmou o equilíbrio porposto por Eleno (Eleno, 2012), com os equilíbrios entre as fases G,  $NbNi_3$  e LAVES. A amostra V03T-3 revela esse equilíbrio (Fig. 4.10).

A amostra V05T-4 (Fig. 4.11) revela o equilíbrio trifásico que complementa o tie-triangle citado acima. Com a observação de todos mas principalmente desses resultados, definitivamente contradizem os equilíbrios propostos por Gladyshevskii (Gladyshevskii *et al.*, 1969).

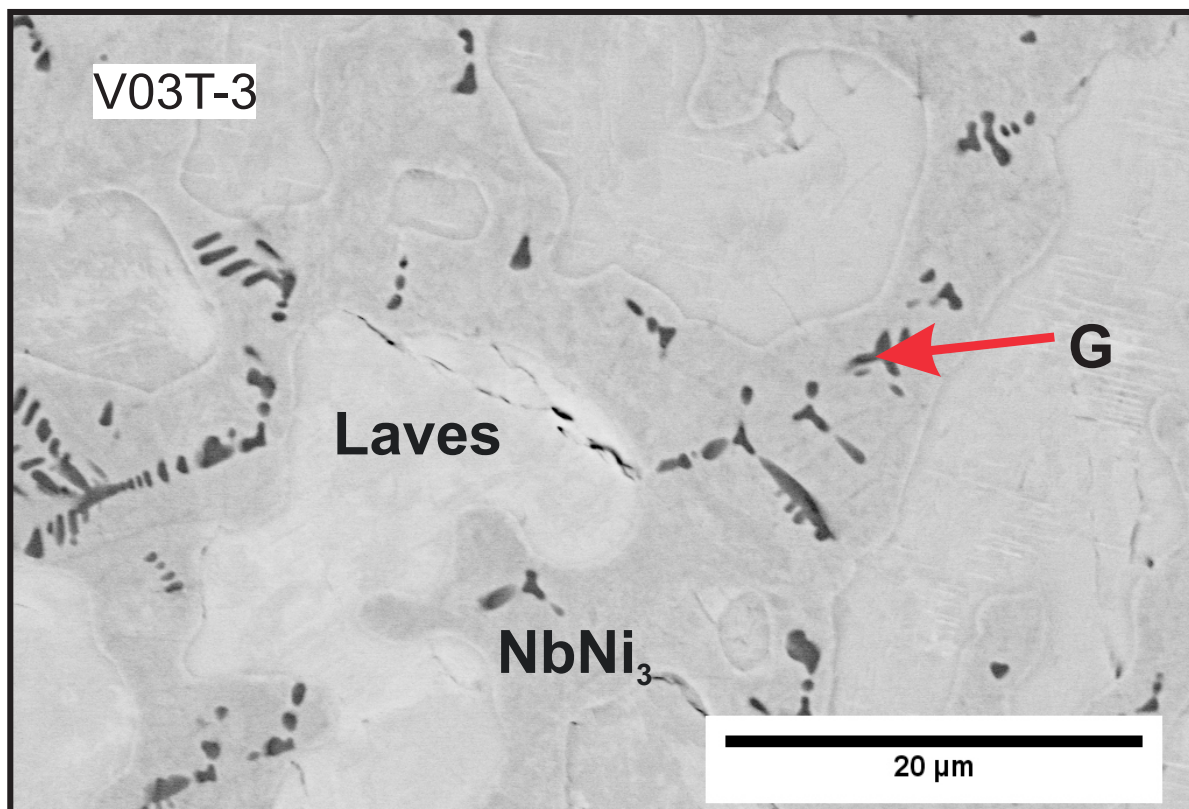


Figura 4.10: Imagem obtida por MEV da amostra V03T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

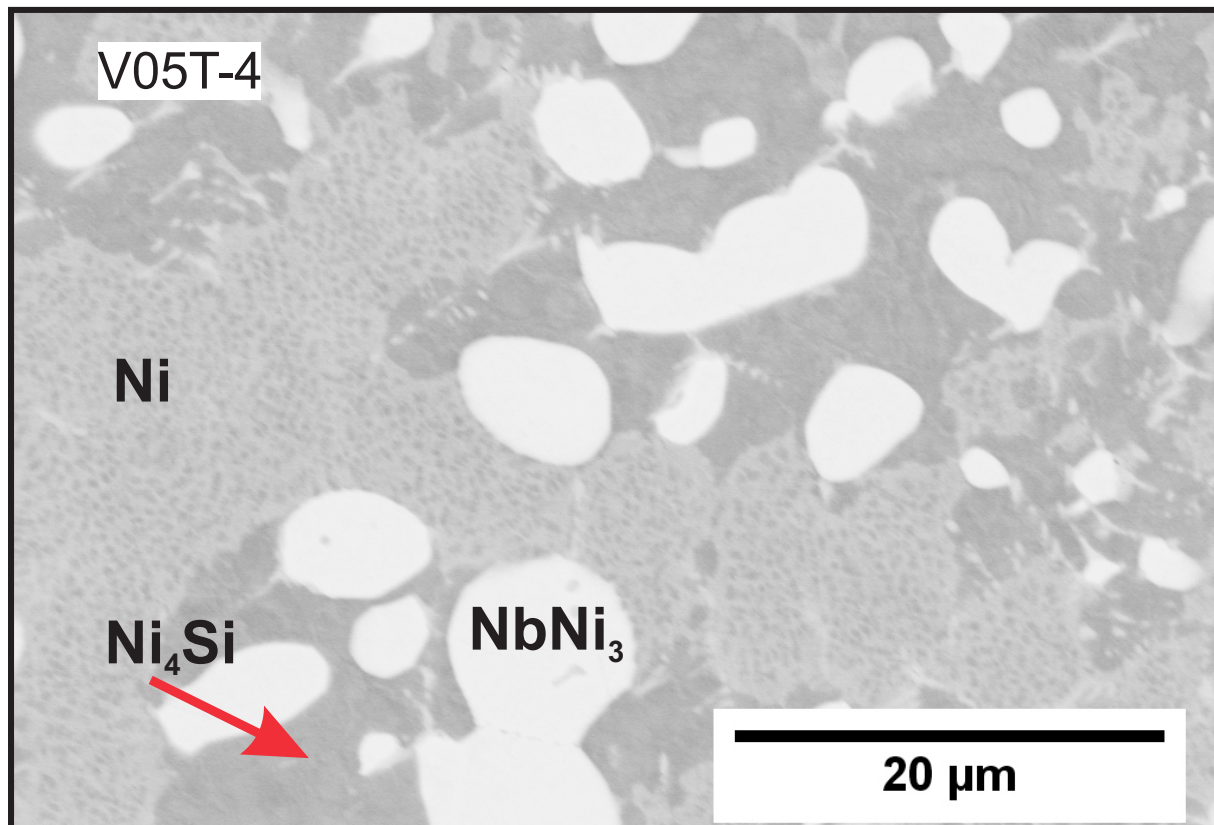


Figura 4.11: Imagem obtida por MEV da amostra V05T-4 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

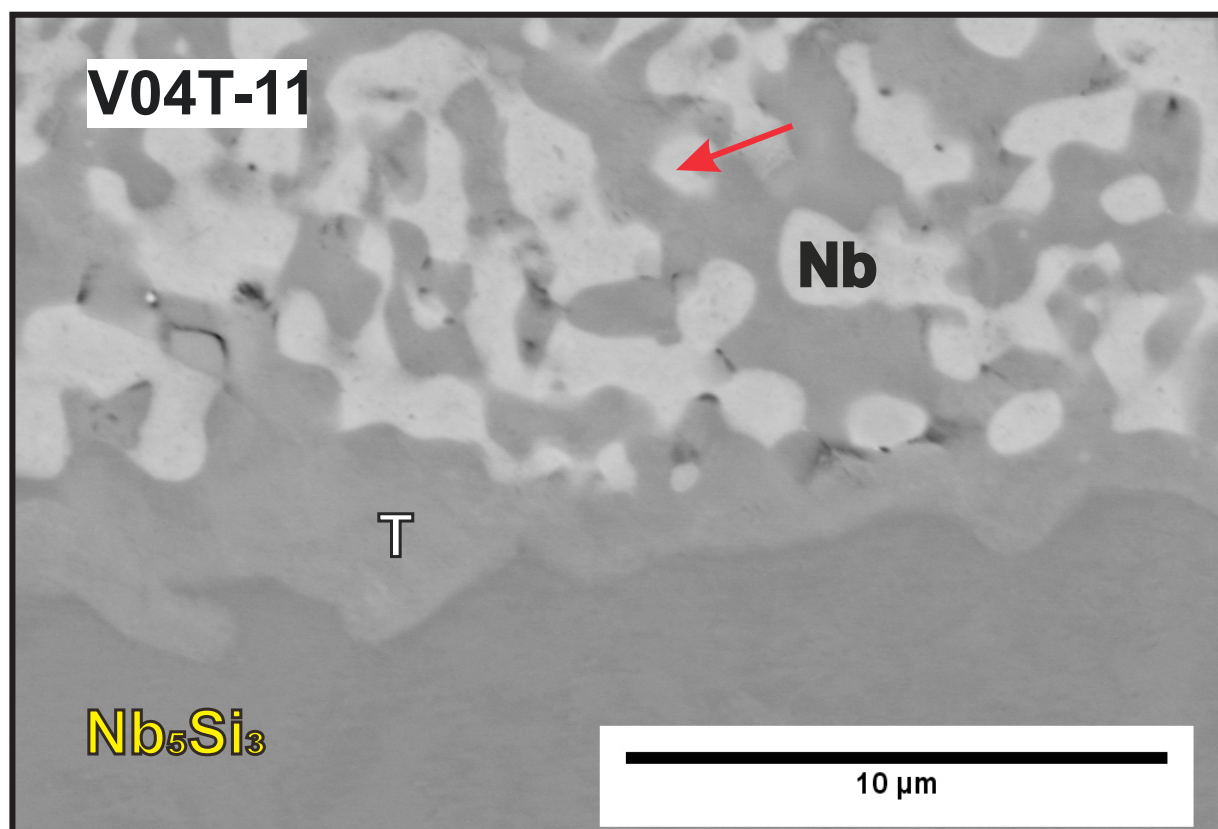
O resultado que contradiz tanto Eleno (Eleno, 2012) como Gladyshevskii (Gladyshevskii *et al.*, 1969) foi o que revela o equilíbrio entre as fases G,  $\beta_4$  e NbNi<sub>3</sub>. Esta pesquisa revela este equilíbrio como disposto no diagrama de fases da seção de 1323 K (Fig. 4.9). A fase binária  $\beta_4$ -Ni<sub>4</sub>Si demonstra composição com aproximadamente 3% de nióbio dissolvido. O esperado, segundo os trabalhos anteriores, era que se encontrasse  $\beta_1$  - Ni<sub>3</sub>Si formando o tie triangle com G e níquel puro.

#### 4.2.3 Equilíbrio no canto rico em nióbio.

Esse canto rico em nióbio foi importante principalmente pela determinação dos equilíbrios das fases H e T, as quais estavam mal definidas anteriormente

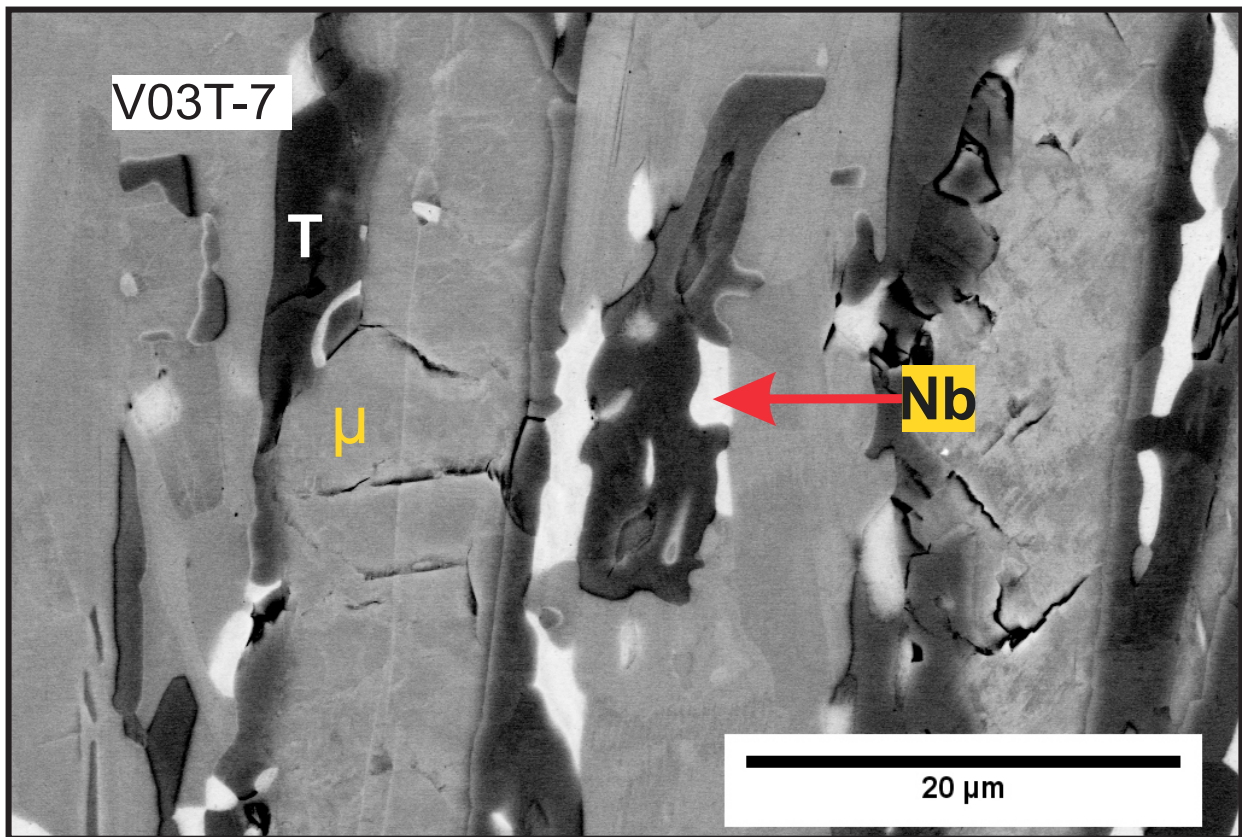
e ainda tida como estequiométricas. A fase H é de fato estequiométrica e ficou muito bem definida neste trabalho. Essa fase chegou a ser apresentada no trabalho de Gladyshevskii ([Gladyshevskii \*et al.\*, 1969](#)) mas sem muitos detalhes e nem constar os equilíbrios que formava de forma definitiva. Já a fase T é, na verdade, um composto com solubilidade "de linha", o qual mantém o seu conteúdo de nióbio fixo e estabelece trocas entre o conteúdo em níquel e em silício como ficou evidenciado nesta pesquisa.

A amostra V04T-11 (Fig. [4.12](#)) demonstra que há equilíbrio entre o nióbio puro, a fase T e a fase binária  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ . A amostra V03T-7 ([4.13](#)) revela o equilíbrio entre as fases T,  $\mu$  e nióbio puro. A amostra V06T-2 (Fig. [4.14](#)) mostra o campo Laves em equilíbrio com H e T. Finalmente, a amostra V06T-5 (Fig. [4.15](#)) revela o equilíbrio estabelecido entre H, T e  $\mu$ .

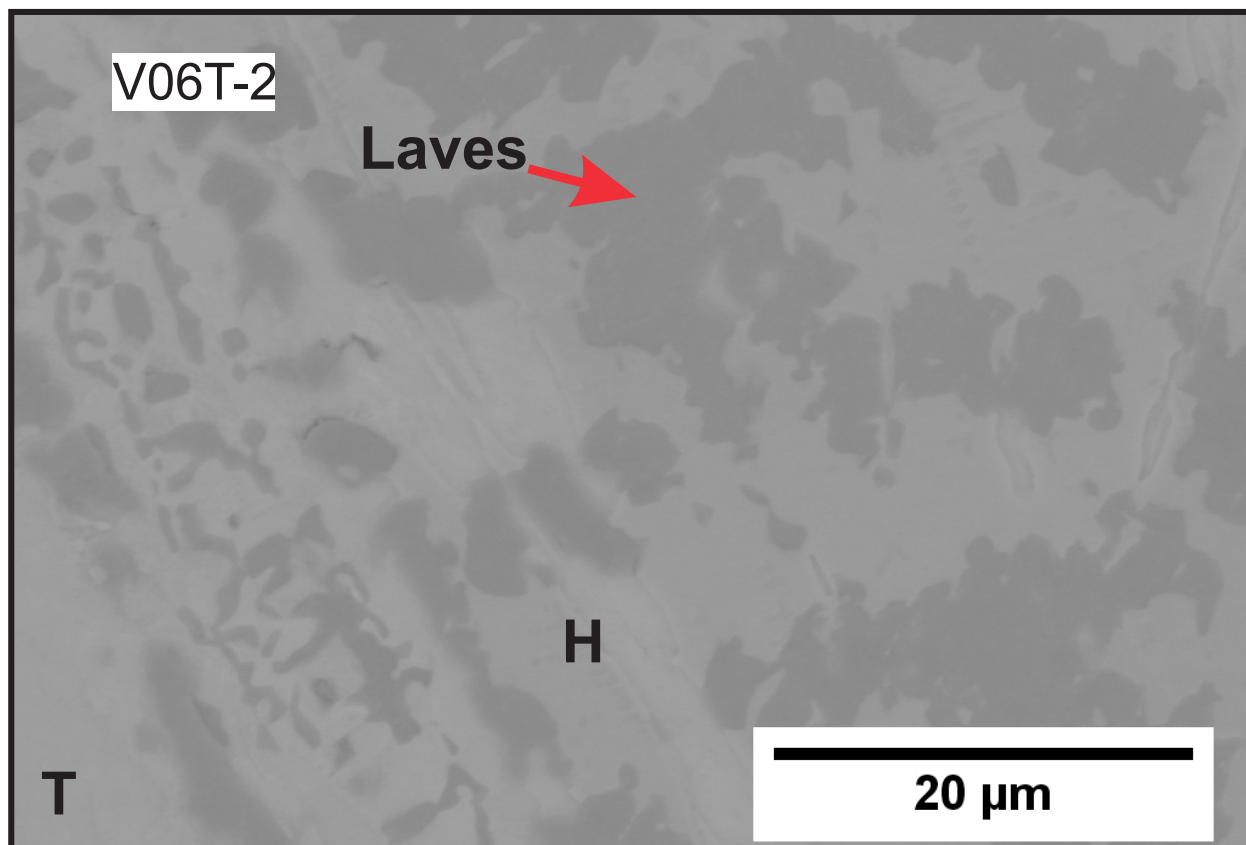


**Figura 4.12:** Imagem obtida por MEV da amostra V04T-11 que recebeu tratamento térmico de 1323K.





**Figura 4.13:** Imagem obtida por MEV da amostra V03T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K.



**Figura 4.14:** Imagem obtida por MEV da amostra V06T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

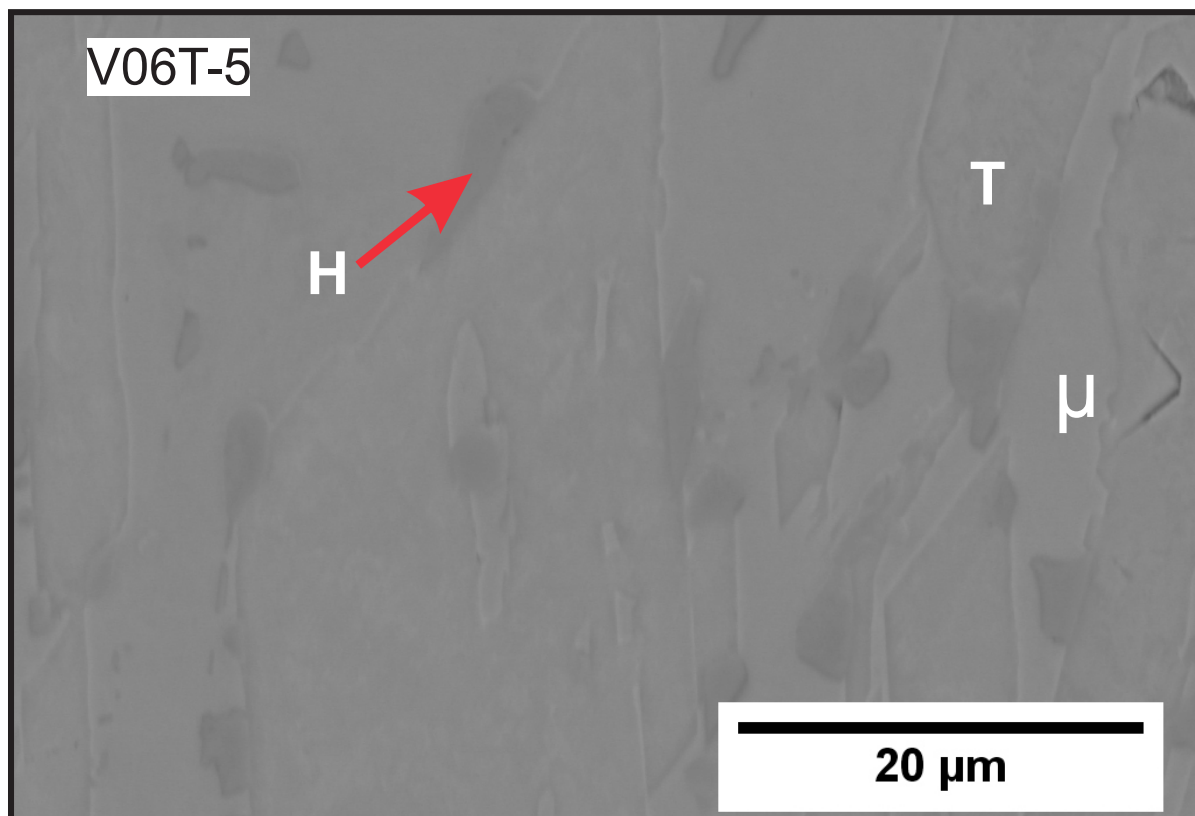


Figura 4.15: Imagem obtida por MEV da amostra V06T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

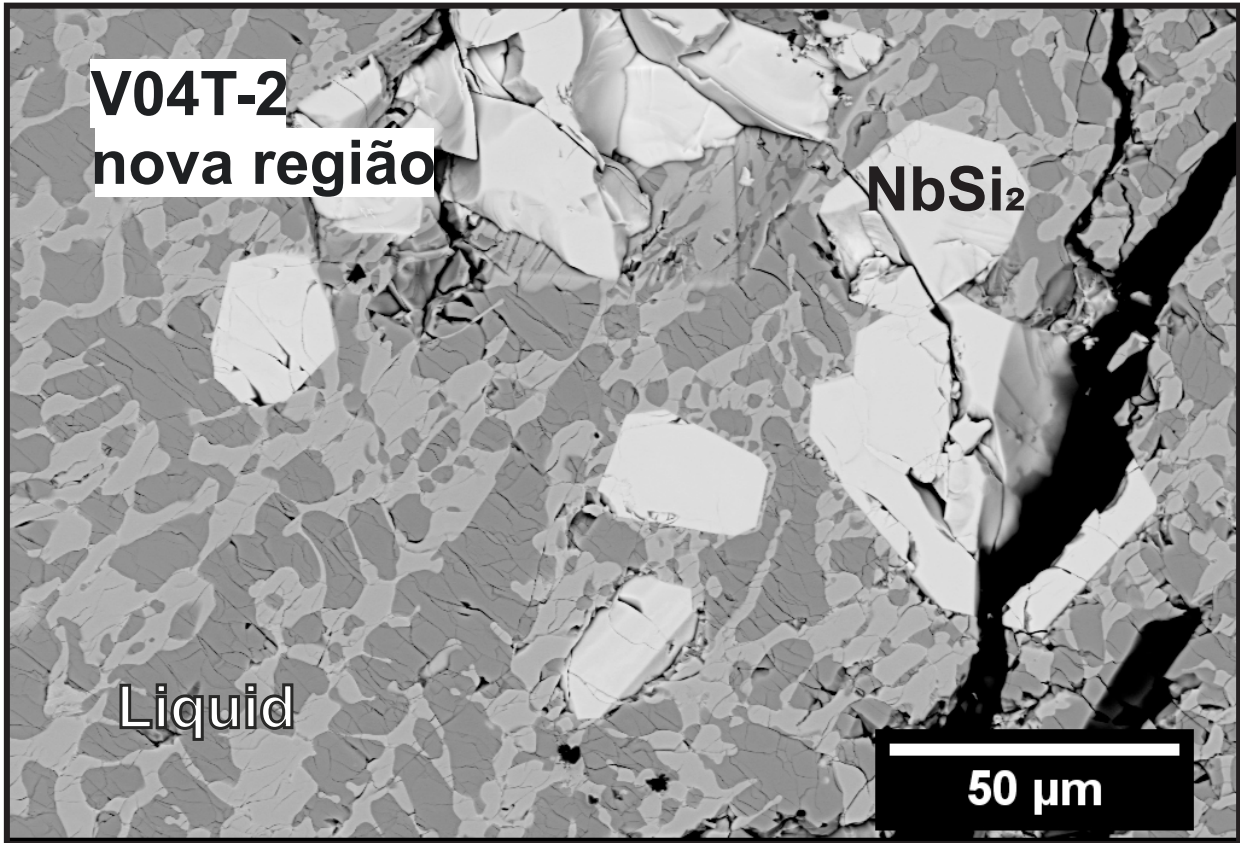
#### 4.2.4 Equilíbrio no canto rico em silício.

Nesta região do diagrama, uma porção central do diagrama binário (Ni–Si) encontra-se líquida a essa temperatura. Essa região líquida é presente na maioria das amostras investigadas. A fase líquida, durante a tempera, se solidifica com microestruturas muito mais refinadas em comparação com as regiões que continuavam sólidas na temperatura do tratamento. Além disso, essas microestruturas apresentam características morfológicas típicas de amostras rapidamente solidificadas, como morfologias dendríticas, ou eutéticas, o que demonstram que a fase líquida era estável na temperatura do tratamento.

A amostra V04T-2 (Fig. 4.16), por exemplo, evidencia a fase líquida em equilíbrio com  $\text{NbSi}_2$ . A amostra V04T-3 (Fig. 4.17) revela os equilíbrios en-



tre as fases V, líquida e  $\text{NbSi}_2$ . A amostra V04T-6 (Fig. 4.18) estabelece um equilíbrio entre a fase líquida, E e  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .



**Figura 4.16:** Imagem obtida por MEV da amostra V04T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

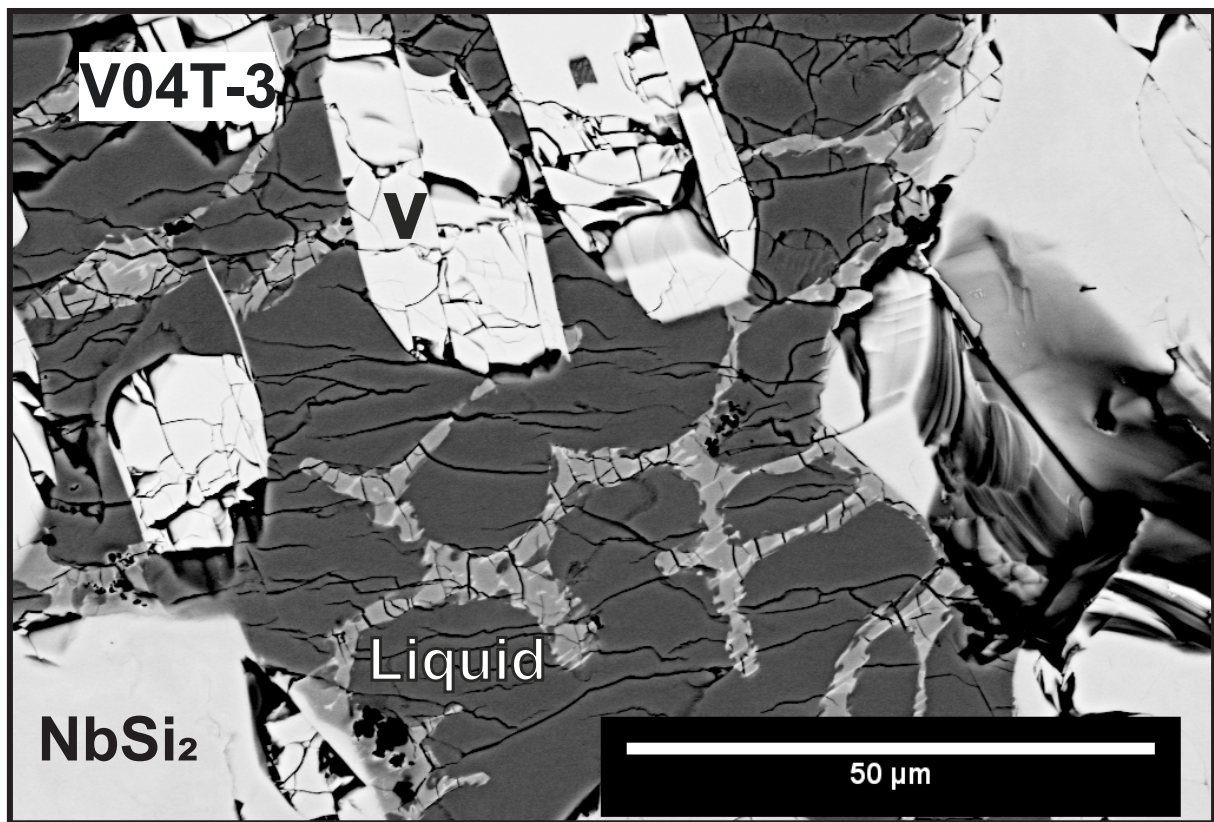


Figura 4.17: Imagem obtida por MEV da amostra V04T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

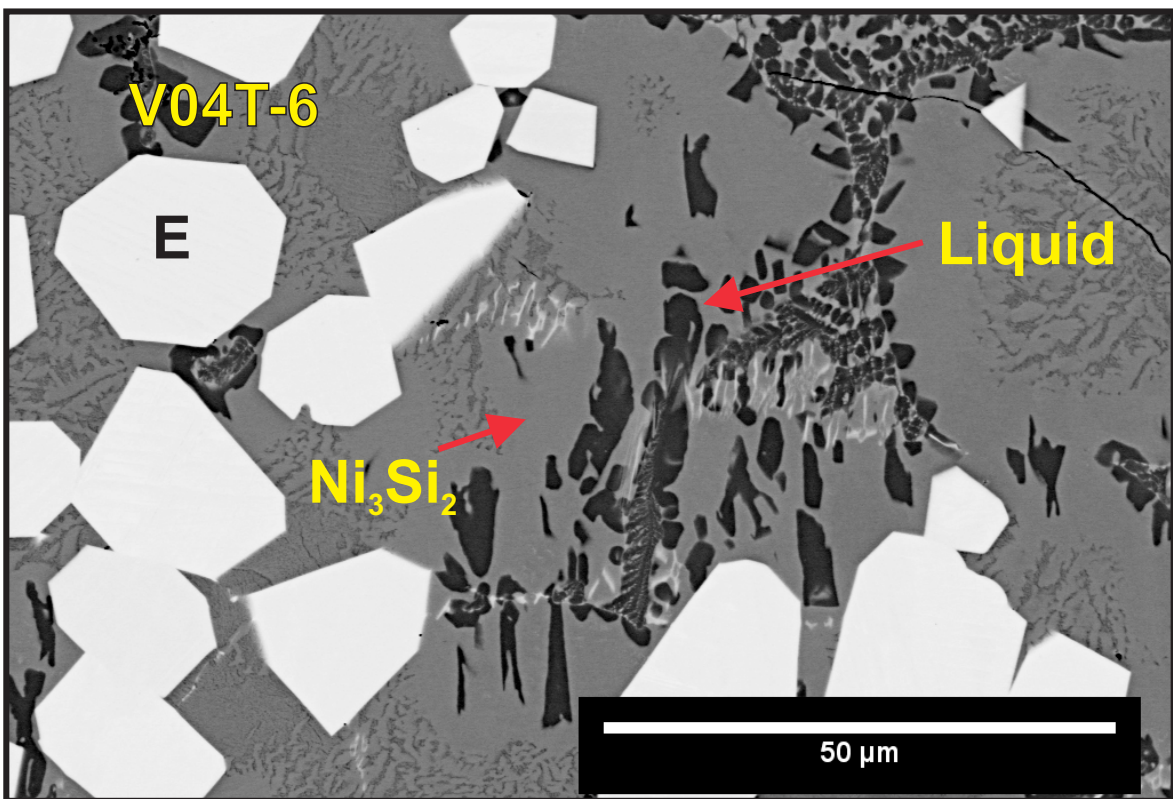


Figura 4.18: Imagem obtida por MEV da amostra V04T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

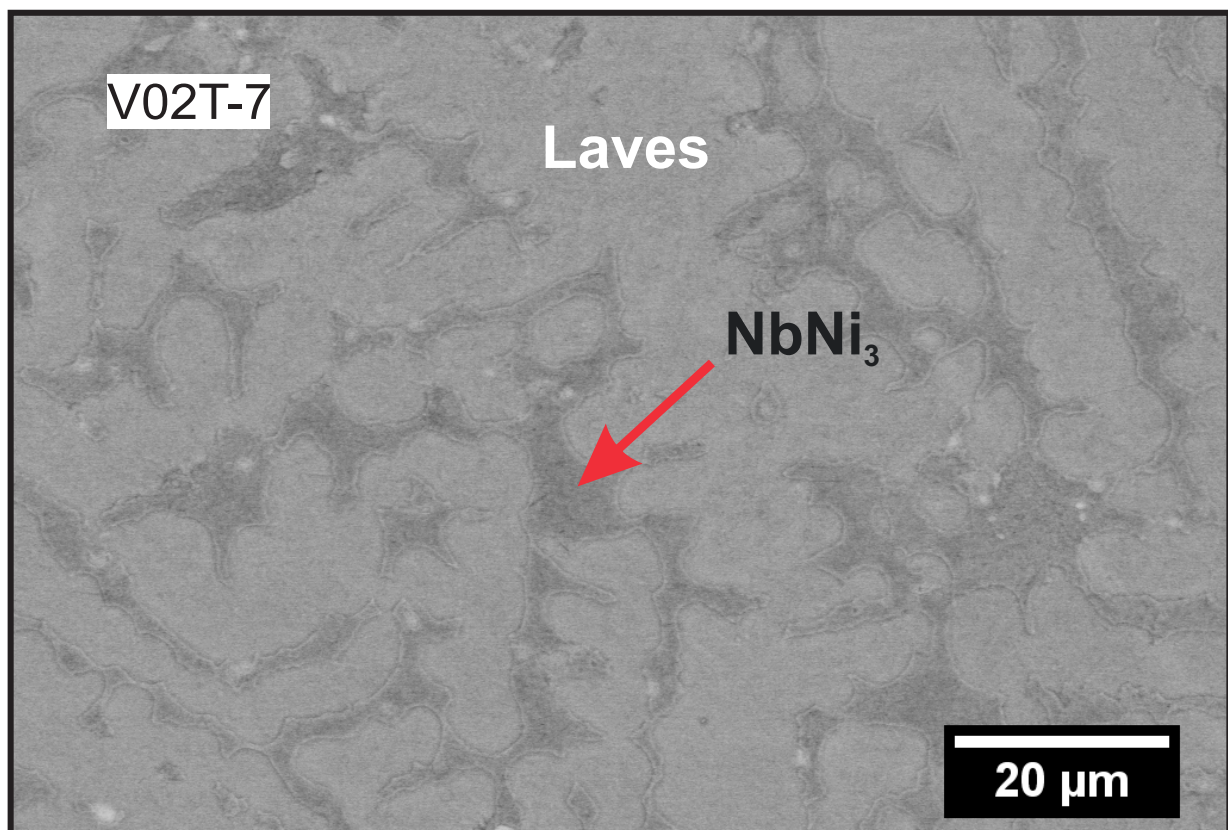
#### 4.2.5 Os campos de fase com altas solubilidades: Laves, $\mu$ e NbNi<sub>3</sub>.

Esses são campos de fases muito extensos e de difícil caracterização, especialmente por DRX, pois observou-se que as fases caracterizavam-se por grandes desvios da estequiometria ideal. Os limites de solubilidade dessas fases foram obtidos com as investigações dos seus arredores e assim, delimitando-os.

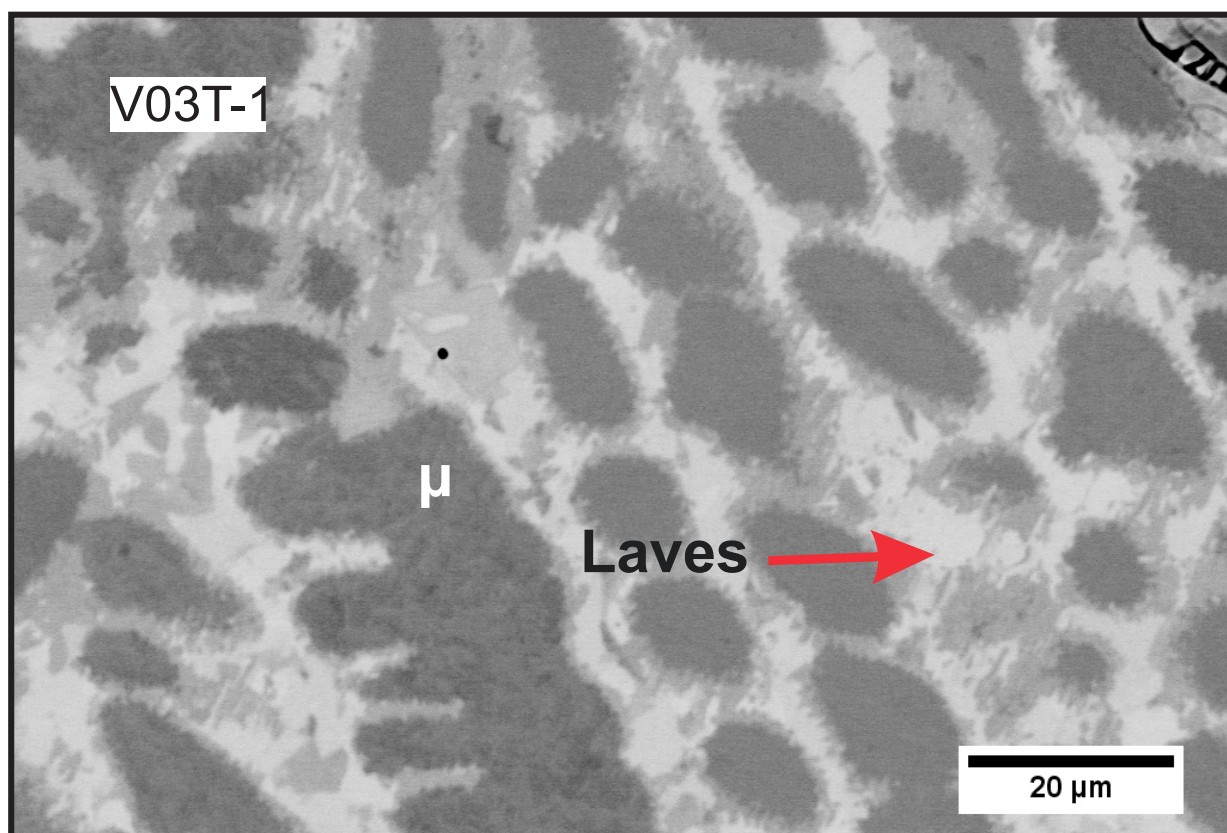
A amostra V02T-7 (Fig. 4.19) atesta o campo de bifásico unindo as fases NbNi<sub>3</sub> e Laves. A amostra V03T-1 (Fig. 4.20) localiza-se no campo bifásico entre  $\mu$  e Laves. Finalmente, a amostra V05T-8 (Fig. 4.21) representa o triângulo no diagrama entre  $\mu$ , Laves e NbNi<sub>3</sub>.

É notável que, nas ocorrências de equilíbrio entre a fase NbNi<sub>3</sub> com a fase  $\mu$ , praticamente todo o conteúdo em silício destina-se à fase  $\mu$ . Somente quando ocorre o equilíbrio entre a NbNi<sub>3</sub> com a fase de Laves é que a primeira consegue dissolver até 10% em silício. Este fato remete aos resultados encontrados na seção isotérmica de 1073 K, em que essa característica da fase NbNi<sub>3</sub> foi verificada na sua disposição de equilíbrio com a fase G. Tais compostos de extensa solubilidade como a das fases NbNi<sub>3</sub>,  $\mu$  e Laves possuem uma complexa estrutura de defeitos que necessitam ser investigados mais a fundo.





**Figura 4.19:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-7 que recebeu tratamento térmico de 1323K. Essa micrografia foi realizada com baixa magnificação para que se verificasse aspectos gerais da mesma e para a obtenção da amostra geral da amostra.



**Figura 4.20:** Imagem obtida por MEV da amostra V03T-1 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

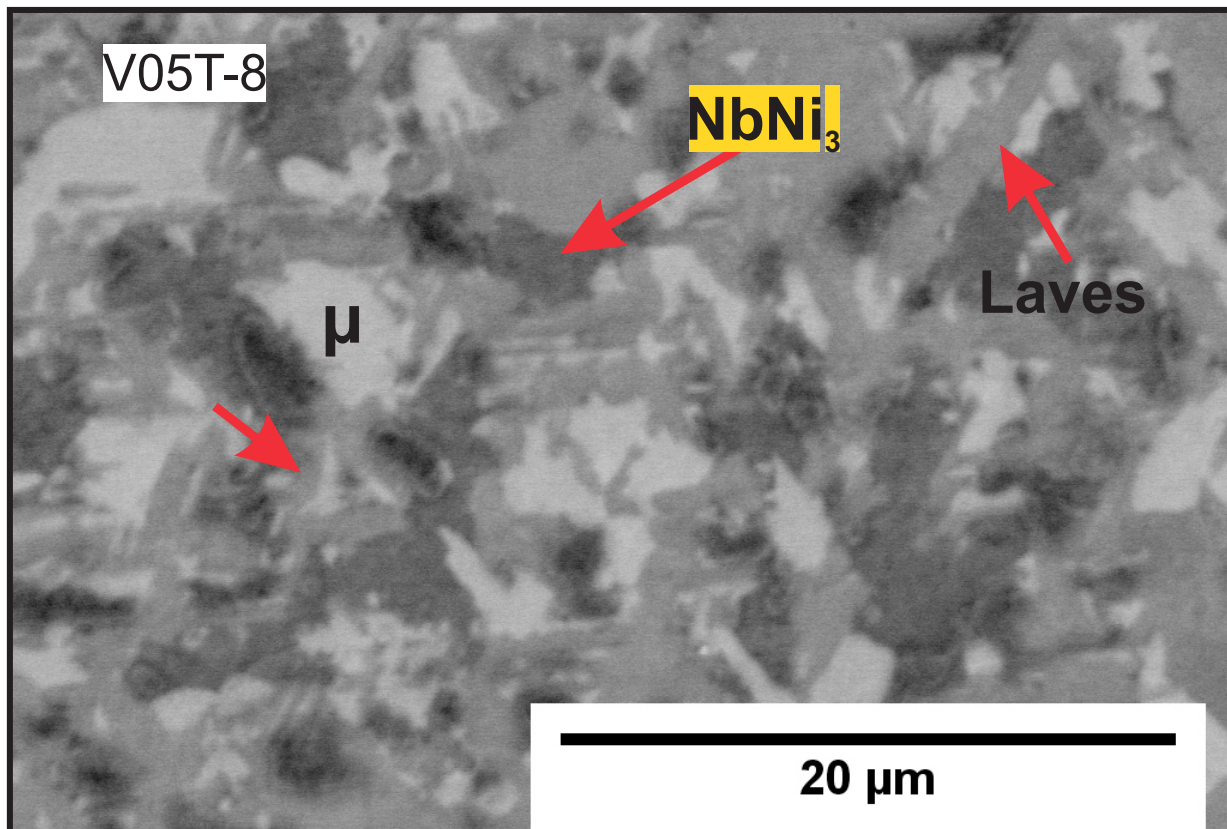
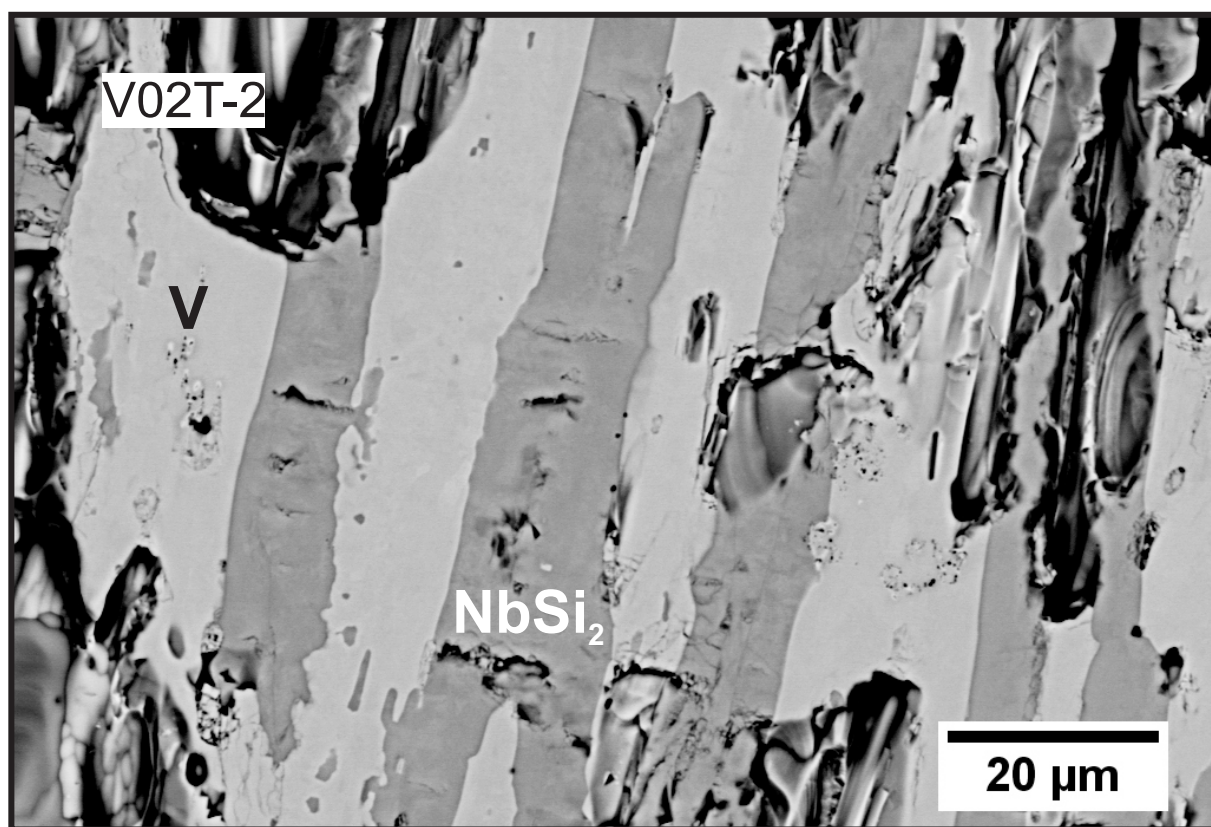


Figura 4.21: Imagem obtida por MEV da amostra V05T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

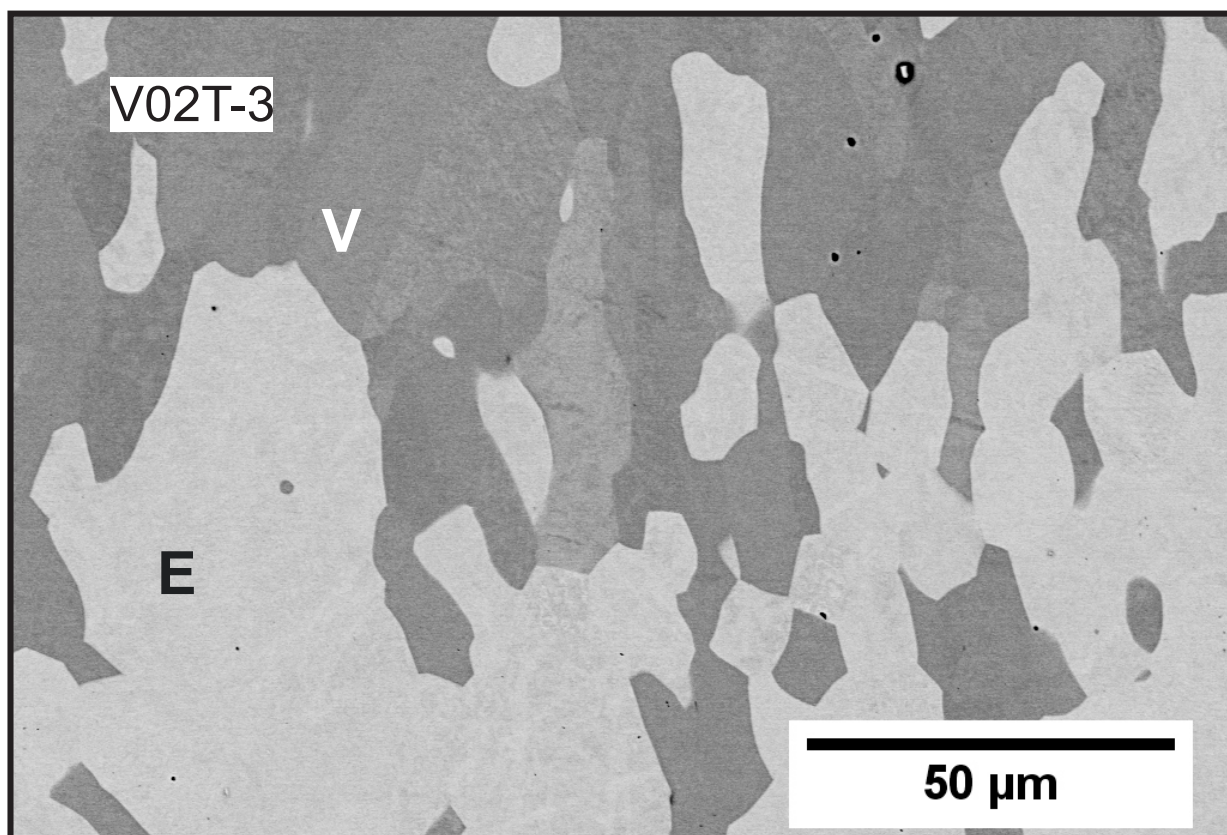
#### 4.2.6 Região Central do Diagrama: as fases V e E

A fase E (NbNiSi) confirmou-se estequiométrica em todas as suas ocorrências. Trata-se de uma fase central que liga muitas composições em ambos os cantos bifásicos no diagrama além de várias composições ternárias. A fase V, revelou-se como um composto "de linha", na qual nenhum dos componentes (Nb, Ni nem Si) mantinham-se fixos. A fase V encontra-se com o seu teor de Si menor do que o proposto por Gladyshevskii ([Gladyshevskii et al., 1969](#)) anteriormente e apresenta um amplo campo bifásico com a fase binária NbSi<sub>2</sub> (Fig. 4.22). As fases V e E também apresentam um campo bifásico, o qual pode ser verificado na amostra V2T2 (Fig. 4.23).



**Figura 4.22:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-2 que recebeu tratamento térmico de 1323K.





**Figura 4.23:** Imagem obtida por MEV da amostra V02T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

### 4.2.7 Equilíbrios da fase $Nb_5Si_3$

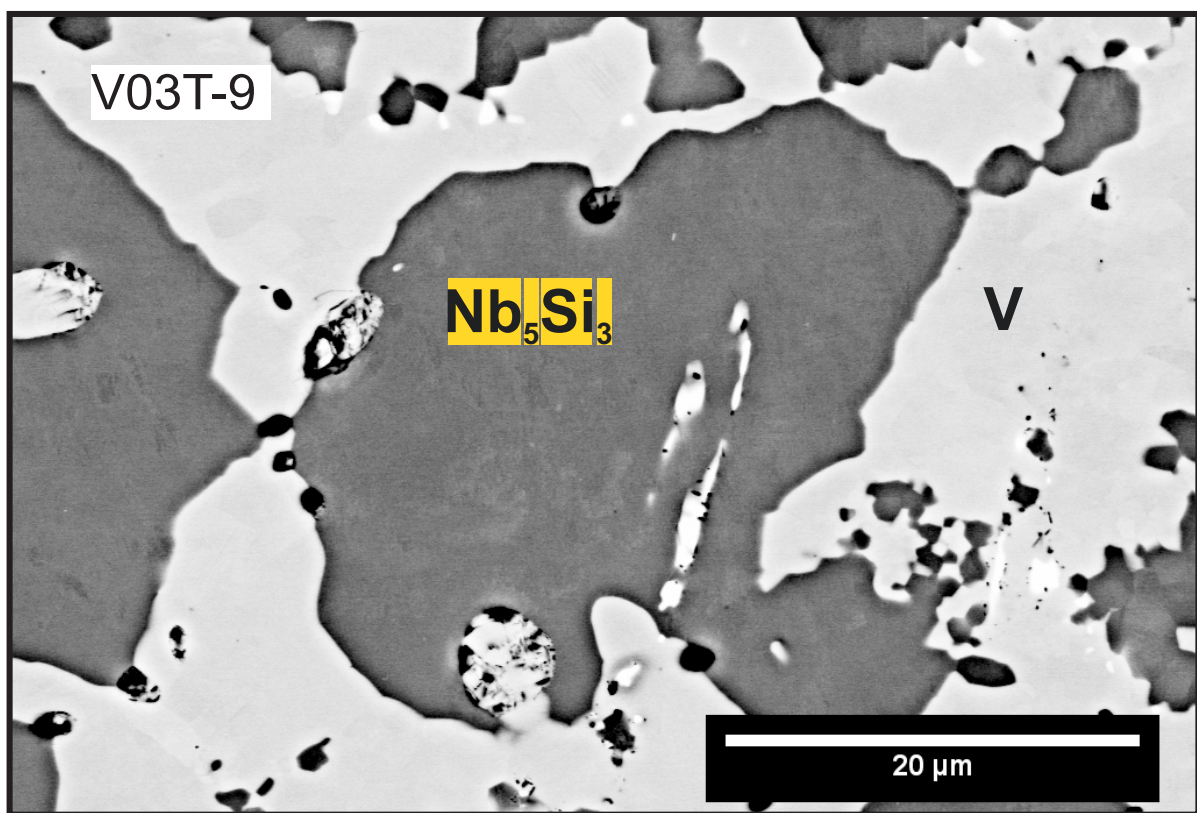
A fase  $Nb_5Si_3$  é de alta relevância para o sistema Nb–Ni–Si. Ela encontra-se estabelecendo ligações de equilíbrio com a maioria das fases no canto mais rico em nióbio. Trata-se de uma fase com alta temperatura de fusão, sendo na maioria dos casos, a primeira a se solidificar dando origem, através de reações peritéticas, ou mesmo por decomposição em estado sólido às fases vizinhas. Também mostrou-se expandir em um campo de fases com solubilidade em direção à fase T, campo no qual mantinha o conteúdo de nióbio constante e intercalava os teores de níquel e de silício.

A amostra V03T-9 (Fig. 4.24) localiza o campo bifásico entre V e  $Nb_5Si_3$ . A amostra V06T-3 (Fig. 4.25) revela o equilíbrio entre as três fases T, E e  $Nb_5Si_3$ . Esta amostra também mostra esse traço característico da fase binária em equilíbrio com a T. A amostra V06T-6 (Fig. 4.26) revela o campo bifásico entre T e  $Nb_5Si_3$  com alguns resquícios de nióbio não dissolvido.

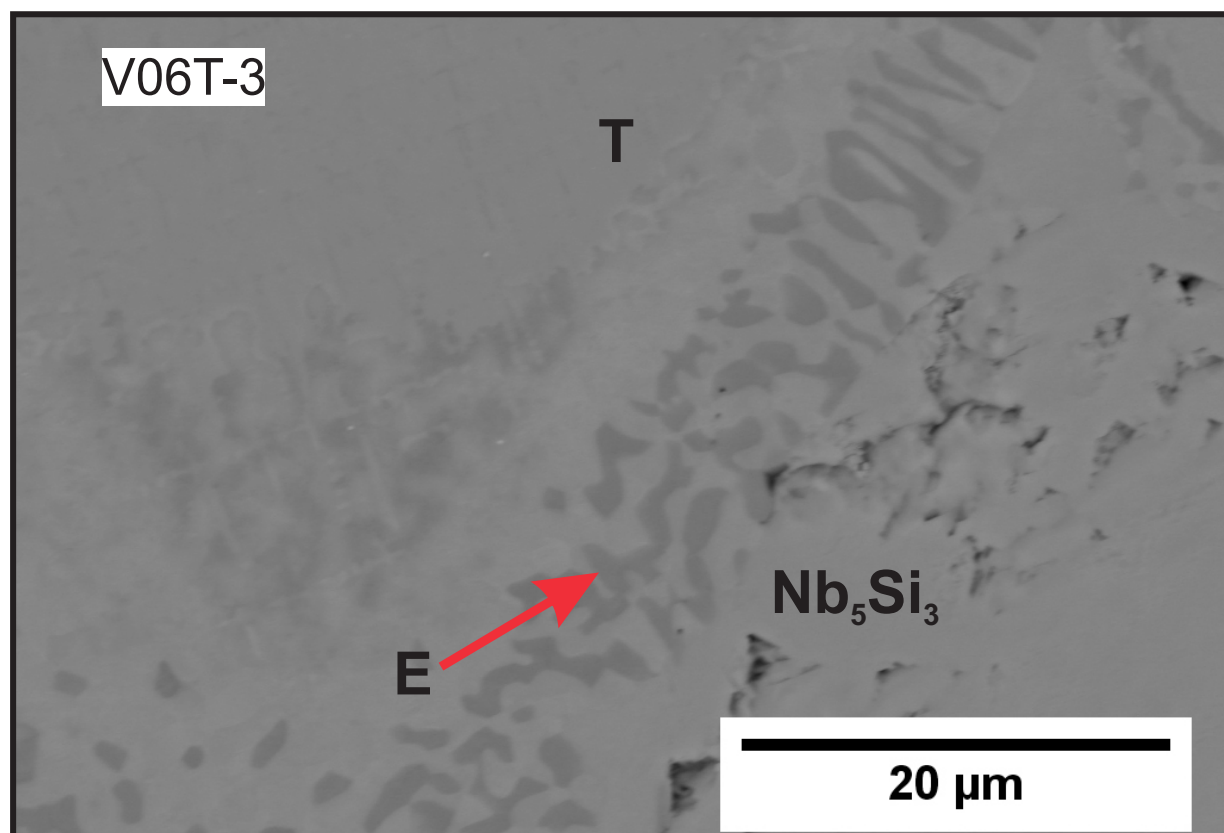
Nesta região do diagrama, surge uma fase não catalogada e de forma não tão bem definida, chamada inicialmente de fase X. A amostra V04T-5 (Fig. 4.27) revela essa fase em equilíbrio com  $Nb_5Si_3$  e com  $NbSi_2$  e a amostra V04T-8 (Fig. 4.28) revela o equilíbrio dessa fase com  $Nb_5Si_3$ .

A existência dessa nova fase X como estável a 1323 K ficou como uma questão ambígua e todo o restante da isoterma do sistema Nb–Ni–Si foi definido com as séries de amostras utilizadas. Outro ponto que não foi possível de se definir é o que está tracejado no diagrama da seção (Fig. 4.9). Nessa região, mais de três fases foram encontradas nas investigações, demonstrando que o equilíbrio não foi atingido. Esses fatos fizeram com que mais uma seção

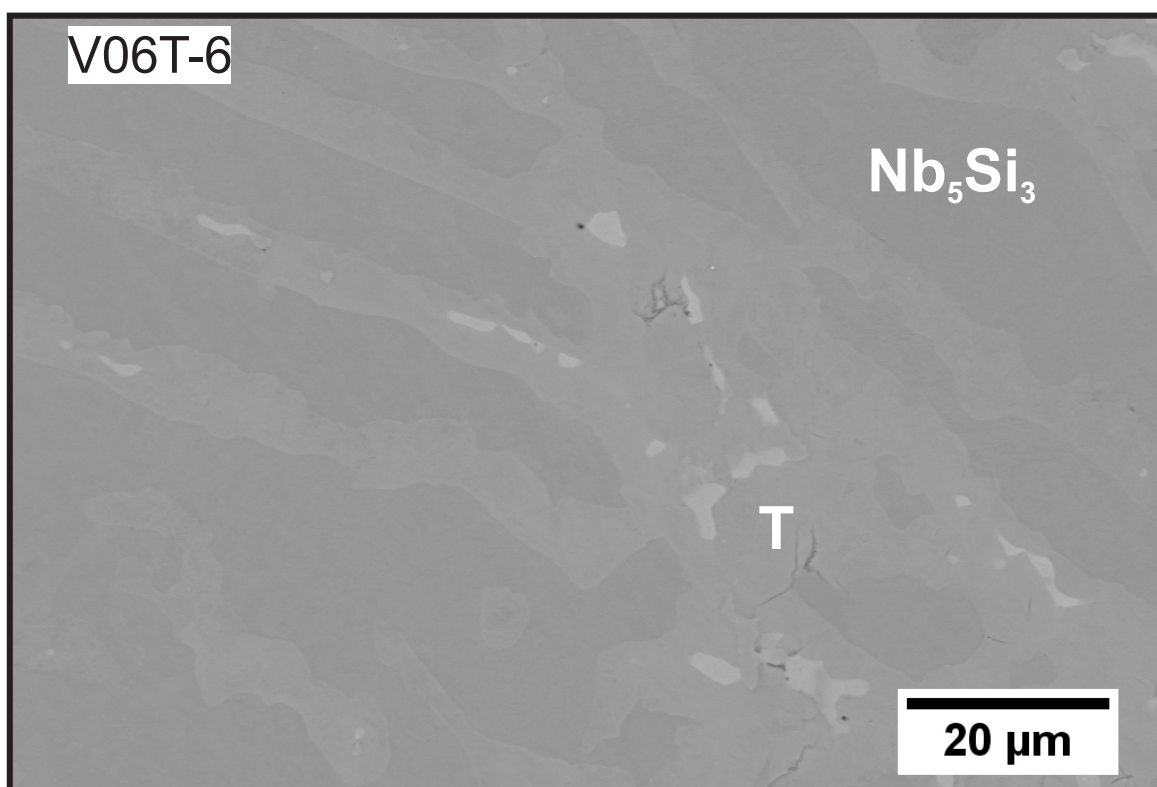
diferente em termos de temperatura de equilíbrio, com 150 K a mais de temperatura, fosse analisada. Assim explicada a necessidade da próxima isoterma mais elevada, esta seção na temperatura de equilíbrio de 1323 K, a seção que representa o maior trabalho de pesquisa se encerra com os detalhes de composição e de dados refinados de cristalografia, apresentados nas tabelas de 4.7 a 4.11.



**Figura 4.24:** Imagem obtida por MEV da amostra V03T-9 que recebeu tratamento térmico de 1323K.



**Figura 4.25:** Imagem obtida por MEV da amostra V06T-3 que recebeu tratamento térmico de 1323K.



**Figura 4.26:** Imagem obtida por MEV da amostra V06T-6 que recebeu tratamento térmico de 1323K.



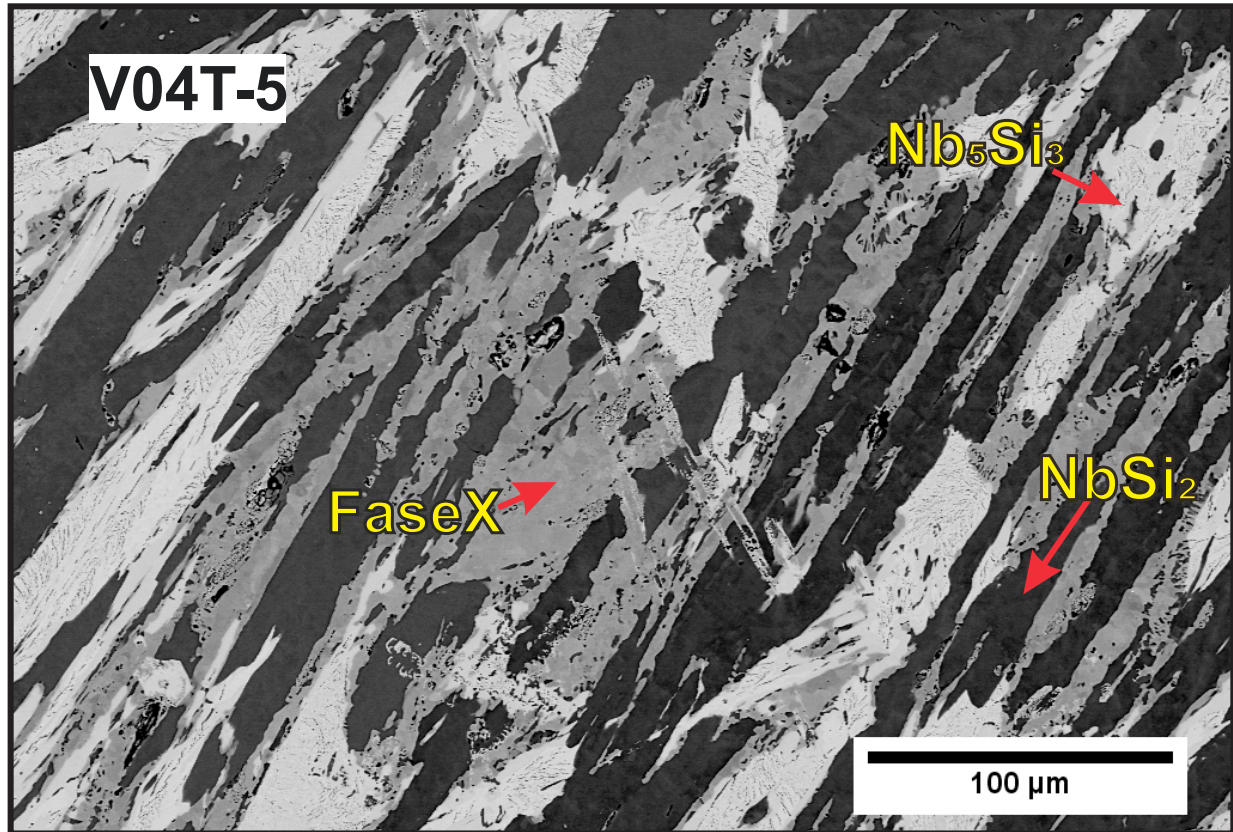


Figura 4.27: Imagem obtida por MEV da amostra V04T-5 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

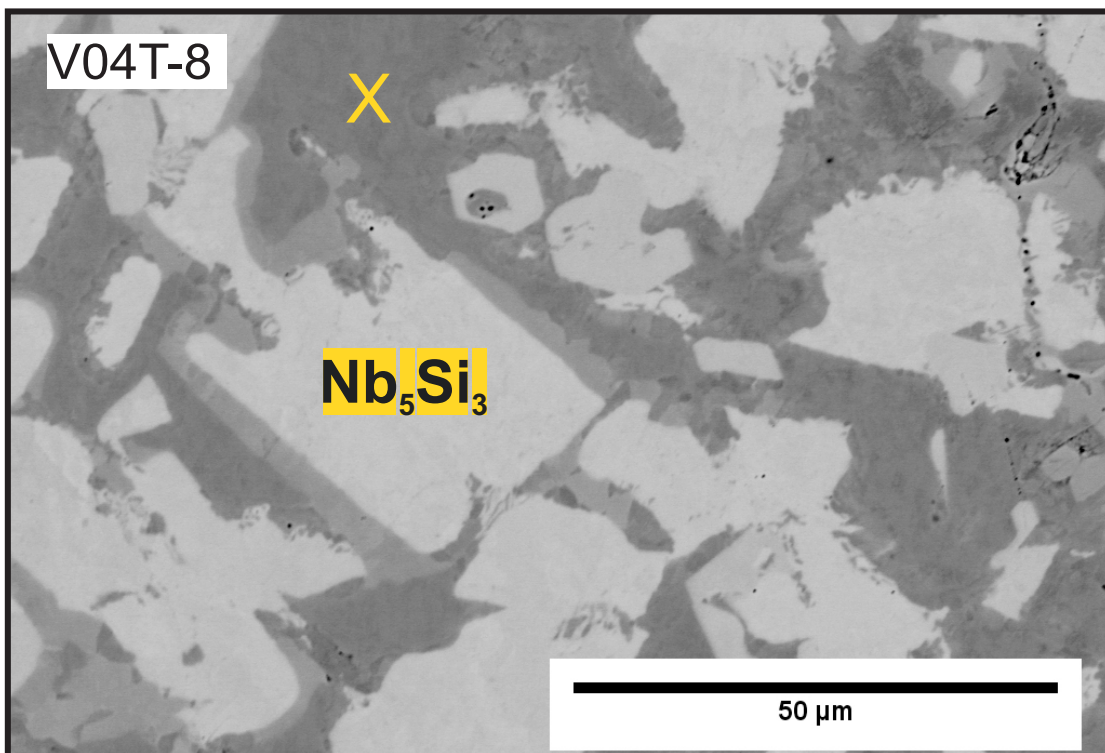


Figura 4.28: Imagem obtida por MEV da amostra V04T-8 que recebeu tratamento térmico de 1323K.

#### 4.2.8 Resultados das análises por DRX e EDS para a isoterma de 1323 K

As tabelas a seguir apresentam as composições químicas obtidas por EDS das composições encontradas em todas as amostras das séries de V02 a V06 para a seção de 1323 K (tabelas de 4.7 a 4.11). São apresentadas as composições químicas (em % atômicas) para a amostra em sua totalidade e depois para cada fase encontrada. Em sequência, os parâmetros de rede refinados para cada amostra produzida são dispostos, com exceção das amostras que não atingiram o equilíbrio termodinâmico, impossibilitando esse refinamento.

**Tabela 4.7:** Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série V02.

| Amostra              | Composição da Amostra (at%) |       |       | Fases             | Composições da Fase (at%) |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede(Å) |      |       |       |
|----------------------|-----------------------------|-------|-------|-------------------|---------------------------|-------|-------|----------------|-----------------------|------|-------|-------|
|                      | Nb                          | Ni    | Si    |                   | Nb                        | Ni    | Si    |                | a                     | b    | c     |       |
| V02T-2               | 29,74                       | 16,74 | 53,52 | V                 | 28,54                     | 27,91 | 43,55 | I4/mmm         | 12,56                 | 4,80 | 4,99  |       |
|                      |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub> | 32,92                     | 0,48  | 66,61 |                |                       |      | P6222 | 6,59  |
| V02T-3               | 29,88                       | 31,45 | 38,67 | V                 | 27,80                     | 30,50 | 41,70 | i4/mmm         | 12,55                 | 6,22 | 4,98  |       |
|                      |                             |       |       | E                 | 33,30                     | 33,80 | 32,90 |                |                       |      | prma  | 3,68  |
| V02T-5 <sup>1</sup>  | 30,12                       | 54,74 | 15,14 | Laves             | 31,69                     | 51,32 | 16,99 | P63/mmc        | 4,80                  | 7,81 | 7,81  |       |
|                      |                             |       |       | H                 | 47,88                     | 36,23 | 15,90 |                |                       |      |       | *     |
|                      |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 25,65                     | 73,99 | 0,36  |                |                       |      |       | PmmnS |
| V02T-7               | 26,00                       | 63,01 | 10,99 | Laves             | 34,20                     | 53,50 | 12,30 | P63/mmc        | 4,81                  | 5,12 | 7,84  |       |
|                      |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub> | 25,40                     | 74,60 | 0     |                |                       |      | PmmnS | 4,25  |
| V02T-8 <sup>2</sup>  | 50,00                       | 37,10 | 12,90 | Laves             | 34,16                     | 48,50 | 17,35 | *              | 5,12                  | 4,25 | 4,55  |       |
|                      |                             |       |       | $\mu$             | 46,65                     | 42,62 | 10,73 |                |                       |      |       | *     |
| V02T-9 <sup>2</sup>  | 36,78                       | 55,75 | 7,47  | NbNi <sub>3</sub> | 25,36                     | 74,64 | 0     | *              | 5,12                  | 4,25 | 4,55  |       |
|                      |                             |       |       | $\mu$             | 45,96                     | 48,33 | 5,72  |                |                       |      |       | *     |
| V02T-10 <sup>2</sup> | 44,06                       | 49,69 | 6,25  | NbNi <sub>3</sub> | 25,74                     | 73,99 | 0,83  | *              | 5,12                  | 4,25 | 4,55  |       |
|                      |                             |       |       | $\mu$             | 46,07                     | 48,22 | 5,72  |                |                       |      |       | *     |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio      <sup>2</sup> Não homogêneas      \* Não foi possível obter os dados cristalográficos



**Tabela 4.8:** Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série V03.

| Amostra             | Composição da Amostra (at%) |       | Fases | Composições da Fase (at%)       |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede(Å) |       |       |       |
|---------------------|-----------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|----------------|-----------------------|-------|-------|-------|
|                     | Nb                          | Ni    |       | Si                              | Nb    | Ni    |                | Si                    | a     | b     | c     |
| V03T-1              | 36,71                       | 51,79 | 11,49 | Laves                           | 45,75 | 47,34 | 6,91           | P63/mmc               | 4,82  | 7,84  | 7,84  |
|                     |                             |       |       | $\mu$                           | 36,38 | 52,07 | 11,55          | R-3mH                 | 4,97  | 27,31 | 27,31 |
| V03T-2              | 15,17                       | 74,32 | 0     | NbNi <sub>3</sub>               | 22,18 | 68,95 | 8,88           | PmmnS                 | 5,18  | 4,23  | 4,50  |
|                     |                             |       |       | Ni <sub>4</sub> Si              | 7,05  | 81,33 | 11,63          | Pm-3m                 | 3,55  |       |       |
| V03T-3              | 27,47                       | 57,1  | 15,43 | Laves                           | 30,77 | 50,60 | 18,63          | P63/mmc               | 4,80  | 7,79  | 7,79  |
|                     |                             |       |       | G                               | 21,23 | 58,26 | 20,51          | Fm-3m                 | 11,25 |       |       |
|                     |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub>               | 22,42 | 67,12 | 10,47          | I4/mmm                | 4,01  | 7,65  | 7,65  |
| V03T-4 <sup>1</sup> | 52,3                        | 25,39 | 22,31 | Laves                           | 34,00 | 43,73 | 22,27          | P63/mmc               | 4,83  | 7,80  | 7,80  |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 61,76 | 4,80  | 33,44          | I4/mcm                | 9,27  | 4,98  | 4,98  |
|                     |                             |       |       | $\mu$                           | 47,15 | 39,24 | 13,60          | R-3mH                 | 5,01  | 28,11 | 28,11 |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 63,29 | 6,63  | 30,08          | I4/mcm                | 6,56  | 11,91 | 11,91 |
| V03T-5 <sup>1</sup> | 58,32                       | 19,37 | 22,31 | Laves                           | 36,16 | 42,26 | 21,59          | *                     | gg    | hhh   | hhh   |
|                     |                             |       |       | $\mu$                           | 47,77 | 40,40 | 11,84          | R-3mH                 | 5,03  | 27,26 | 27,26 |
|                     |                             |       |       | T                               | 64,68 | 13,48 | 21,83          | P4/mcc                | 6,19  | 5,04  | 5,04  |
| V03T-6              | 72,9                        | 9,14  | 17,96 | T                               | 65,85 | 12,97 | 21,18          | P4/mcc                | 6,19  | 5,05  | 5,05  |
|                     |                             |       |       | Nb                              | 96,58 | 2,69  | 0,73           | Im-3m                 | 3,30  |       |       |
| V03T-7              | 59,48                       | 29,82 | 10,71 | T                               | 50,27 | 33,78 | 15,94          | P4/mcc                | 6,20  | 5,01  | 5,01  |
|                     |                             |       |       | Nb                              | 96,33 | 3,45  | 0,21           | Im-3m                 | 3,23  |       |       |
|                     |                             |       |       | $\mu$                           | 58,47 | 35,10 | 6,43           | R-3mH                 | 4,95  | 27,01 | 27,01 |
| V03T-8              | 30,11                       | 46,65 | 23,24 | Laves                           | 31,14 | 46,66 | 22,21          | P63/mmc               | 4,81  | 7,77  | 7,77  |
|                     |                             |       |       | G                               | 22,06 | 53,66 | 24,28          | Fm-3m                 | 11,25 |       |       |
| V03T-9              | 32,4                        | 11,83 | 55,77 | NbSi <sub>2</sub>               | 33,00 | 0,54  | 66,46          | P6222                 | 4,80  | 6,59  | 6,59  |
|                     |                             |       |       | V                               | 30,93 | 27,27 | 41,80          | I4/mmm                | 13,12 | 5,06  | 5,06  |
| V03T-10             | 20,69                       | 49,13 | 30,18 | Ni <sub>2</sub> Si              | 0,01  | 65,90 | 34,08          | Pbnm                  | 7,06  | 5,00  | 3,73  |
|                     |                             |       |       | E                               | 32,95 | 33,97 | 33,08          | Pnma                  | 6,22  | 3,68  | 7,09  |
|                     |                             |       |       | G                               | 19,49 | 55,59 | 24,92          | Fm-3m                 | 11,25 |       |       |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio<sup>2</sup> Não homogêneas

\* Não foi possível obter os dados cristalográficos

Tabela 4.9: Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série V04.

| Amostra             | Composição da Amostra (at%) |       |       | Fases                           | Composições da Fase (at%) |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede(Å) |       |       |
|---------------------|-----------------------------|-------|-------|---------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------------|-----------------------|-------|-------|
|                     | Nb                          | Ni    | Si    |                                 | Nb                        | Ni    | Si    |                | a                     | b     | c     |
| V04T-1              | 17,86                       | 16,19 | 65,95 | NbSi <sub>2</sub>               | 33,19                     | 0,19  | 66,76 | P6222          | 4,80                  |       | 6,59  |
|                     |                             |       |       | Si                              | 0,01                      | 0,38  | 99,62 | Fd-3mS         | 5,41                  |       |       |
|                     |                             |       |       | Liquid                          | 0,04                      | 43,29 | 56,68 | *              |                       |       |       |
| V04T-2              | 0,31                        | 33,08 | 66,62 | NbSi <sub>2</sub>               | 32,85                     | 1,15  | 66,00 | P6222          | 4,80                  |       | 6,59  |
|                     |                             |       |       | Si                              | 0                         | 0,47  | 99,53 | Fd-3mS         | 5,40                  |       |       |
|                     |                             |       |       | Liquid                          | 0,31                      | 40,43 | 59,25 | *              |                       |       |       |
| V04T-3              | 20,63                       | 22,2  | 57,17 | NbSi <sub>2</sub>               | 32,81                     | 0,64  | 66,56 | P6222          | 4,80                  |       | 6,59  |
|                     |                             |       |       | Liquid                          | 0                         | 48,99 | 51,02 | *              |                       |       |       |
|                     |                             |       |       | V                               | 26,59                     | 28,21 | 45,2  | I4/mmm         | 12,59                 |       | 4,99  |
| V04T-4              | 9,32                        | 42,35 | 48,33 | Liquid                          | 0,01                      | 49,4  | 50,59 |                |                       |       |       |
|                     |                             |       |       | V                               | 26,47                     | 28,26 | 45,27 | I4/mmm         | 12,59                 |       | 4,99  |
|                     |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub>               | 33,25                     | 0,07  | 66,68 | P6222          | 4,80                  |       | 6,59  |
| V04T-5              | 40,43                       | 5,07  | 54,49 | Fase X                          | 40,14                     | 19,22 | 40,64 | <sup>1</sup>   |                       |       |       |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 57,68                     | 1,97  | 40,35 | I4/mcm         | 6,56                  |       | 11,85 |
|                     |                             |       |       | Liquid                          | 0,15                      | 41,90 | 57,95 | *              |                       |       |       |
| V04T-6              | 10,76                       | 50,24 | 39,00 | $\theta$                        | 0                         | 59,48 | 40,52 | Cmc21          | 12,23                 | 10,81 | 6,92  |
|                     |                             |       |       | E                               | 32,90                     | 33,76 | 33,34 | Pnma           | 6,22                  | 3,68  | 7,08  |
|                     |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub>               | 32,05                     | 1,98  | 65,97 | P6222          | 4,79                  |       | 6,65  |
| V04T-7              | 28,56                       | 25,76 | 45,68 | V                               | 29,70                     | 27,97 | 42,33 | I4/mmm         | 12,57                 |       | 4,98  |
|                     |                             |       |       | Fase X                          | 38,59                     | 21,07 | 40,34 | *              |                       |       |       |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 61,15                     | 1,25  | 37,60 | *              |                       |       |       |
| V04T-9 <sup>1</sup> | 39,44                       | 28,87 | 31,69 | E                               | 33,37                     | 33,11 | 33,51 | Pnma           | 6,22                  | 3,68  | 7,09  |
|                     |                             |       |       | Laves                           | 33,84                     | 42,40 | 23,76 | P63/mmc        | 4,83                  |       | 7,82  |
|                     |                             |       |       | E                               | 33,06                     | 33,67 | 33,27 | Pnma           | 6,22                  | 3,68  | 7,09  |
| V04T-10             | 31,21                       | 39,61 | 29,17 | G                               | 20,82                     | 54,77 | 24,41 | Fm-3m          | 11,25                 |       |       |
|                     |                             |       |       | Laves                           | 31,55                     | 44,71 | 23,74 | P63/mmc        | 4,82                  |       | 7,76  |
|                     |                             |       |       | T                               | 66,75                     | 7,55  | 25,70 | P4/mcc         | 6,19                  |       | 5,06  |
| V04T-11             | 66,67                       | 2,39  | 30,95 | Nb                              | 95,43                     | 1,14  | 3,44  | Im-3m          | 3,30                  |       |       |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 62,64                     | 0,78  | 36,57 | I4/mcm         | 6,57                  |       | 11,90 |
|                     |                             |       |       |                                 |                           |       |       |                |                       |       |       |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio<sup>2</sup> Não homogêneas

\* Não foi possível obter os dados cristalográficos

Tabela 4.10: Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série V05.

| Amostra               | Composição da Amostra (at%) |       | Fases | Composições (at%)                       |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede (Å) |       |       |       |
|-----------------------|-----------------------------|-------|-------|---|-------|-------|----------------|------------------------|-------|-------|-------|
|                       | Nb                          | Ni    |       | Si                                      | Nb    | Ni    |                | Si                     | a     | b     | c     |
| V05T-1 <sup>1,2</sup> | 65,47                       | 27,18 | 1,17  |   |       |       |                |                        |       |       |       |
|                       |                             |       |       | $\epsilon - \text{Ni}_3\text{Si}_2$     | 0     | 60,39 | 39,66          | Cmc21                  | 12,23 | 10,81 | 6,92  |
| V05T-2                | 3,63                        | 60,36 | 37,20 | E                                       | 32,72 | 33,85 | 33,42          | Pnma                   | 6,22  | 3,68  | 7,09  |
|                       |                             |       |       | $\delta - \text{Ni}_2\text{Si}$         | 0     | 64,82 | 35,18          | Pbnm                   | 6,99  | 5,01  | 3,85  |
| V05T-3                | 2,01                        | 71,12 | 26,87 | $\gamma - \text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ | 0     | 71,49 | 28,51          | P321                   | 6,67  |       | 12,28 |
|                       |                             |       |       | G                                       | 19,10 | 57,19 | 23,71          | Fm-3m                  | 11,24 |       |       |
|                       |                             |       |       | $\beta_1 - \text{Ni}_4\text{Si}$        | 3,32  | 77,49 | 19,19          | Pm-3m                  | 3,53  |       |       |
| V05T-4                | 7,67                        | 77,1  | 15,23 | $\beta_1 - \text{Ni}_4\text{Si}$        | 2,88  | 78,00 | 19,13          | Pm-3m                  | 3,53  |       |       |
|                       |                             |       |       | Ni                                      | 4,10  | 82,69 | 13,21          | Fm-3m                  | 3,53  |       |       |
|                       |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub>                       | 22,21 | 68,63 | 9,16           | Pmms                   | 5,17  | 4,32  | 4,46  |
| V05T-5                | 18,75                       | 74,77 | 6,48  | NbNi <sub>3</sub>                       | 22,41 | 71,86 | 5,73           | I4/mmm                 | 3,59  |       | 7,06  |
|                       |                             |       |       | Ni                                      | 9,14  | 85,51 | 5,36           | Fm-3m                  | 3,53  |       |       |
| V05T-6 <sup>1</sup>   | 12,97                       | 81,53 | 5,49  | Ni                                      | 9,69  | 85,99 | 4,32           | Fm-3m                  | 3,53  |       |       |
|                       |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub>                       | 22,29 | 72,61 | 5,11           | RRRR                   | gg    |       | hhh   |
|                       |                             |       |       | G                                       | 20,68 | 56,99 | 22,34          | RRRR                   | gg    |       | hhh   |
| V05T-7 <sup>1</sup>   | 44,99                       | 51,74 | 3,27  | $\mu$                                   | 47,03 | 50,40 | 2,57           | R-3mH                  | 4,84  |       | 27,90 |
|                       |                             |       |       | H                                       | 49,64 | 38,11 | 12,25          | Fd-3mS                 | 11,17 |       |       |
| V05T-8                | 38,53                       | 53,67 | 7,79  | NbNi <sub>3</sub>                       | 25,53 | 74,45 | 0,02           | Pmms                   | 5,07  | 4,37  | 4,56  |
|                       |                             |       |       | $\mu$                                   | 45,81 | 48,41 | 5,78           | R-3mH                  | 4,94  |       | 26,13 |
|                       |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub>                       | 26,85 | 72,33 | 0,81           | Pmms                   | 5,27  | 4,24  | 4,44  |
| V05T-9 <sup>1,2</sup> | 53,55                       | 33,5  | 12,95 | Laves                                   | 34,89 | 53,73 | 11,38          | P63/mmc                | 4,82  |       | 7,82  |
|                       |                             |       |       | $\mu$                                   | 49,15 | 41,39 | 9,47           | R-3mH                  | 4,96  |       | 26,41 |
|                       |                             |       |       | T                                       | 66,2  | 12,25 | 21,55          | P4/mcc                 | 6,17  |       | 5,06  |
| V05T-10               | 58,9                        | 38,66 | 2,44  | H                                       | 61,21 | 29,6  | 9,2            | Fd-3mS                 | 11,18 |       |       |
|                       |                             |       |       | Nb                                      | 94,82 | 5,18  | 0              | Im-3m                  | 3,30  |       |       |
|                       |                             |       |       | $\mu$                                   | 55,82 | 40,81 | 3,36           | R-3mH                  | 4,96  |       | 27,02 |
| V05T-11               | 39,47                       | 44,98 | 15,55 | Laves                                   | 34,06 | 47,59 | 18,35          | P63/mm                 | 4,82  |       | 7,82  |
|                       |                             |       |       | $\mu$                                   | 46,49 | 42,22 | 11,29          | R-3mH                  | 4,89  |       | 27,40 |
| V05T-12 <sup>1</sup>  | 34,97                       | 27,60 | 37,44 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>         | 59,91 | 2,67  | 37,42          | I4/mcm                 | 6,44  |       | 12,03 |
|                       |                             |       |       | nova fase?                              | 30,78 | 27,6  | 41,62          | *                      |       |       | *     |
|                       |                             |       |       | E                                       | 33,32 | 32,81 | 33,87          | Pnma                   | 6,22  | 3,68  | 7,09  |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio      <sup>2</sup> Não homogêneas      \* Não foi possível obter os dados cristalográficos

Tabela 4.11: Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série V06.

| Amostra             | Composição da Amostra (at%) |       | Fases | Composições (at%)                |       |       | Grupo Espacial | Parâmetros de Rede (Å) |       |       |      |
|---------------------|-----------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|----------------|------------------------|-------|-------|------|
|                     | Nb                          | Ni    |       | Si                               | Nb    | Ni    |                | Si                     | a     | b     | c    |
| V06T-1 <sup>1</sup> | 9,67                        | 77,12 | 13,21 | $\beta_1 - \text{Ni}_4\text{Si}$ | 4,12  | 82,93 | 12,95          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | Ni                               | 2,8   | 78,24 | 18,96          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | NbNi <sub>3</sub>                | 22,26 | 68,61 | 9,14           | *                      |       |       |      |
| V06T-2              | 45,56                       | 34,57 | 19,88 | Laves                            | 34,06 | 44,48 | 21,44          | P63/mmc                | 4,82  | 7,79  |      |
|                     |                             |       |       | T                                | 64,44 | 13,7  | 21,87          | P4/mcc                 | 6,18  | 5,03  |      |
|                     |                             |       |       | H                                | 49,69 | 34,96 | 15,35          | Fd-3mS                 | 11,17 |       |      |
| V06T-3              | 58,15                       | 12,97 | 28,88 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 62,28 | 2,32  | 35,4           | I4/mcm                 | 6,56  | 11,91 |      |
|                     |                             |       |       | T                                | 61,79 | 15,5  | 22,71          | P4/mcc                 | 6,19  | 5,04  |      |
|                     |                             |       |       | E                                | 44,13 | 24,05 | 31,82          | Pnma                   | 5,95  | 3,57  | 6,41 |
| V06T-4              | 67,58                       | 20,62 | 11,8  | T                                | 66,61 | 13,08 | 20,32          | P4/mcc                 | 6,19  | 5,01  |      |
|                     |                             |       |       | Nb                               | 100   | 0     | 0              | Im-3m                  | 3,30  |       |      |
| V06T-5              | 60,41                       | 23,86 | 15,73 | T                                | 66,42 | 10,26 | 23,33          | P4/mcc                 | 6,19  | 5,03  |      |
|                     |                             |       |       | H                                | 51,22 | 32,75 | 16,15          | Fd-3mS                 | 11,18 |       |      |
|                     |                             |       |       | $\mu$                            | 55,29 | 40,73 | 3,98           | R-3mH                  | 4,94  | 26,94 |      |
| V06T-6              | 64,49                       | 6,92  | 28,59 | T                                | 66,74 | 11,4  | 21,87          | P4/mcc                 | 6,19  | 5,03  |      |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 62,74 | 2,83  | 34,43          | I4/mcm                 | 6,56  | 11,90 |      |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 57,35 | 3,65  | 39,01          | *                      |       |       |      |
| V06T-7 <sup>1</sup> | 44,25                       | 10,66 | 45,09 | fase nova                        | 40,11 | 19,66 | 40,24          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub>                | 33,74 | 1,79  | 64,47          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | T                                | 65,13 | 12,56 | 22,31          | *                      |       |       |      |
| V06T-8 <sup>1</sup> | 45,4                        | 25,96 | 28,64 | estranha                         | 41,61 | 25,42 | 32,97          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 61,77 | 2,75  | 35,49          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | Laves                            | 33,81 | 43,71 | 22,48          | *                      |       |       |      |
| V06T-9              | 27,71                       | 50,90 | 21,39 | E                                | 33,42 | 33,51 | 33,06          | *                      |       |       |      |
|                     |                             |       |       | G                                | 21,01 | 55,58 | 23,42          | Fm-3m                  | 11,25 |       |      |
|                     |                             |       |       | Laves                            | 31,11 | 47,37 | 21,53          | P63/mmc                | 4,80  | 7,77  |      |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio      <sup>2</sup> Não homogêneas      \* Não foi possível obter os dados cristalográficos

### 4.3 Resultados sobre a seção isotérmica de 1473 K

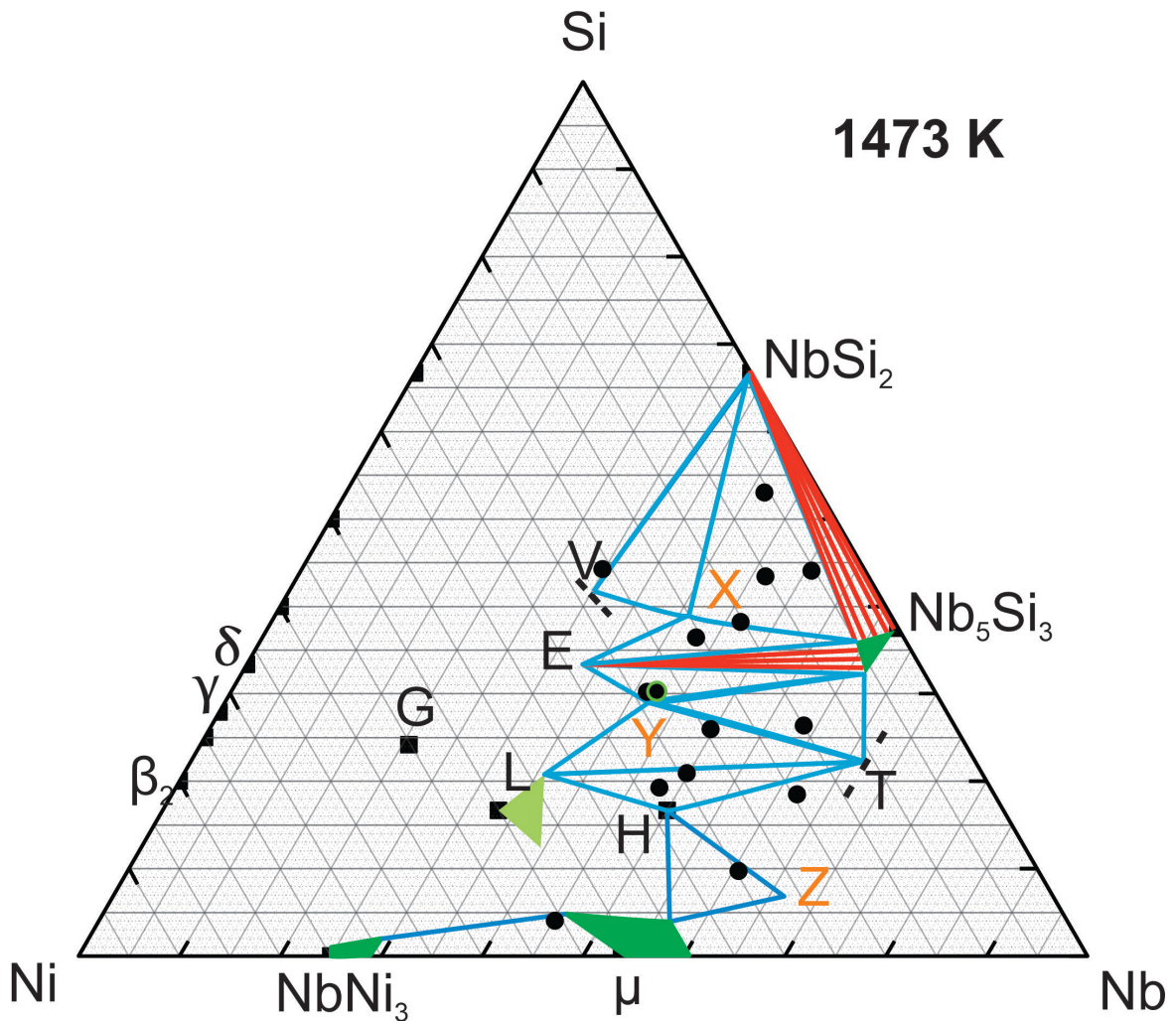
As amostras rebatizadas como  $\alpha$ , com 6 amostras,  $\beta$ , com 5 composições, e  $\gamma$ , com 5 composições, não são novas. São elementos reaproveitados das séries anteriores que, por possuírem composições nas regiões de interesse, voltaram a receber novo tratamento térmico.

Em geral, elas demonstraram que novas fases, denominadas preliminarmente de X, Y e Z, são estáveis nessa temperatura. A composição química das mesmas foi obtida mas a sua caracterização cristalográfica não foi possível no contexto deste trabalho, requerendo mais investigação.

Essas amostras estão apontadas no diagrama da figura 4.29 como círculos pretos. As seções de interesse ficam entre o centro do diagrama e o canto do diagrama referente ao binário Si–Nb.

Nessa seção isotérmica de 1473 K, o tratamento foi realizado durante 504 horas, ou seja, além da temperatura mais elevada, o tempo de *annealing* também foi maior. Buscou-se assim entender os equilíbrios entre as fases H, T e Laves, também buscou-se entender como E e Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> se conectava em equilíbrio com essa área. Além disso, como já citado anteriormente, buscou-se entender a fase X, se de fato era uma fase ternária nova e estável nessa nova temperatura.

Além da fase X, desconhecida, o sistema ternário reservou para essa isoterma mais duas novidades em termos de fases: Y e Z. Tais fases ainda não foram caracterizadas na sua cristalografia e por isso não foi possível essa confirmação. Elas foram tidas como novas fases pois não foi possível averiguar nenhuma das fases já conhecidas sendo compatíveis com elas, como



**Figura 4.29:** *Projeção para a seção isotérmica de 1473 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. Fonte: acervo pessoal do autor.*

uma extensão de limites de solubilidade por exemplo.

#### 4.3.1 Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1473 K

#### 4.3.2 Investigações na seção isotérmica de 1473 K

A seguir, estão dispostas parte das micrografias que definiram a isoterma disposta na figura 4.29. As séries de amostras reaproveitadas foram chamadas de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

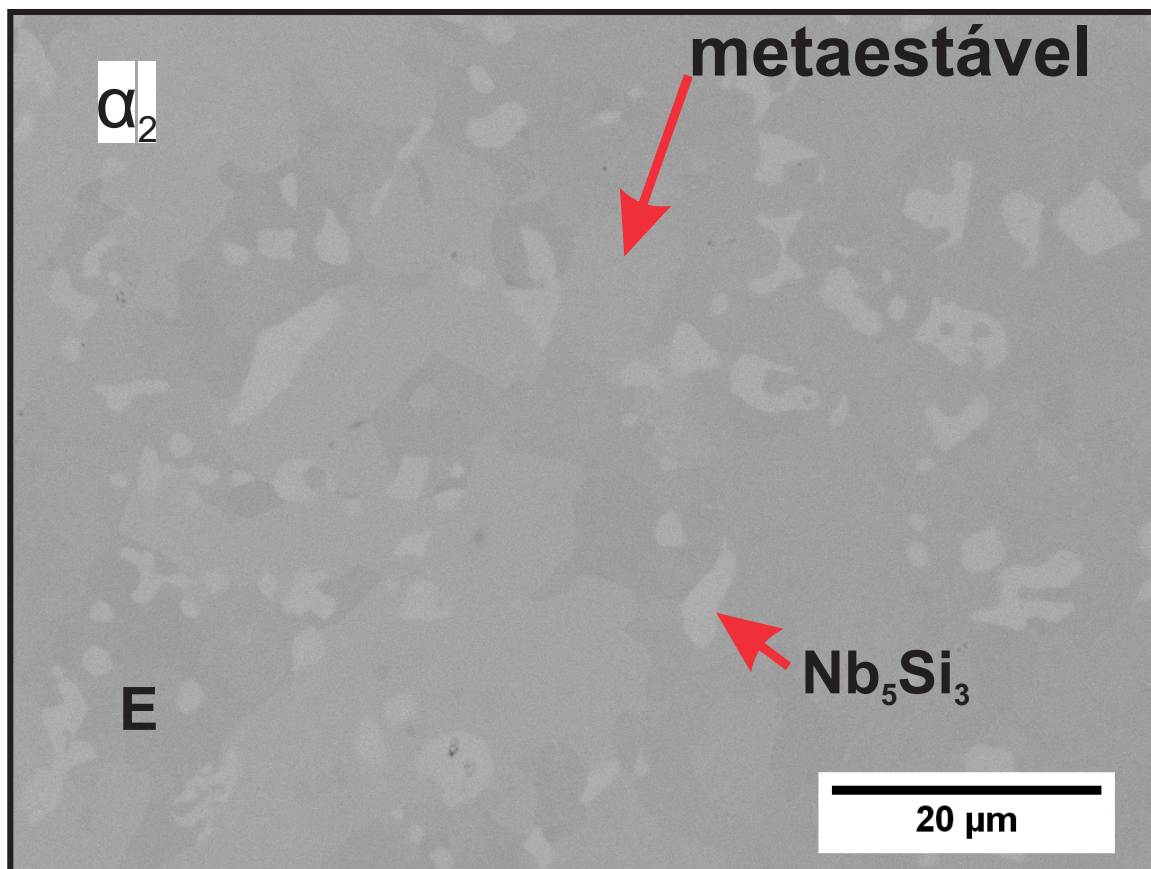
A amostra  $\alpha_2$  (Fig. 4.30) revela a fase X formando um equilíbrio com as fases E e  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ . Desta vez, diferentemente do que ocorria a 1323 K, a fase

$\text{Nb}_5\text{Si}_3$  não estabelecia equilíbrio diretamente com a fase V. Assim, ficou definido que a fase X, metaestável na seção de 1323 K, é estável nesta nova temperatura de tratamento térmico de 1473 K. Isso permitiu resolver a questão da inexistência como fase estável da fase X na seção de 1323 K.

A amostra  $\alpha_4$  (Fig. 4.31) revela uma nova fase não catalogada, chamada de fase Y, formando um equilíbrio com as fases E e  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  e estabelecendo assim o triângulo adjacente ao acima descrito no texto. Desta mesma forma, a amostra  $\beta_2$  também reforça este equilíbrio (Fig. 4.34). As composições  $\alpha_6$  (Fig. 4.32) e  $\beta_4$  (Fig. 4.35) demonstram o equilíbrio entre as fases X,  $\text{NbSi}_2$  e  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  e estabelecendo assim mais um triângulo adjacente aos acima citados.

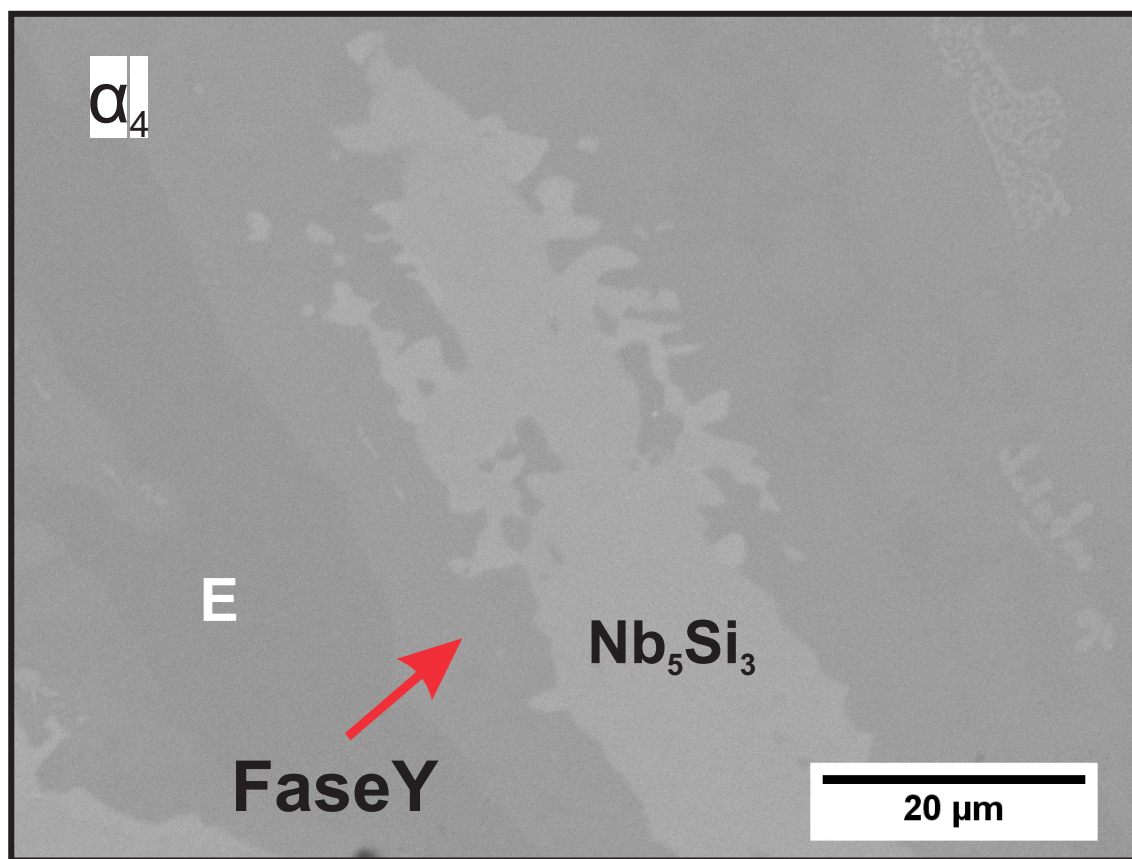
A amostra  $\beta_1$  (Fig. 4.33) foi importante ao demonstrar que as fases de Laves, T e H formam um tie triangle nessa seção, o que fez com que uma das dúvidas da seção de 1323 K fosse sanada e o restante delas pudesse ser concebido como será apresentado no diagrama final para a seção de 1323 K.

A amostra  $\gamma_1$  (Fig. 4.36) demonstra a fase nova Y formando um tie-triangle com a T e Laves. A amostra  $\gamma_5$  (Fig. 4.37) revela a terceira nova fase, nomeada Z, em um equilíbrio com a fase H, cristal mais escuro na micrografia e a matriz  $\mu$  e a sua alta solubilidade.

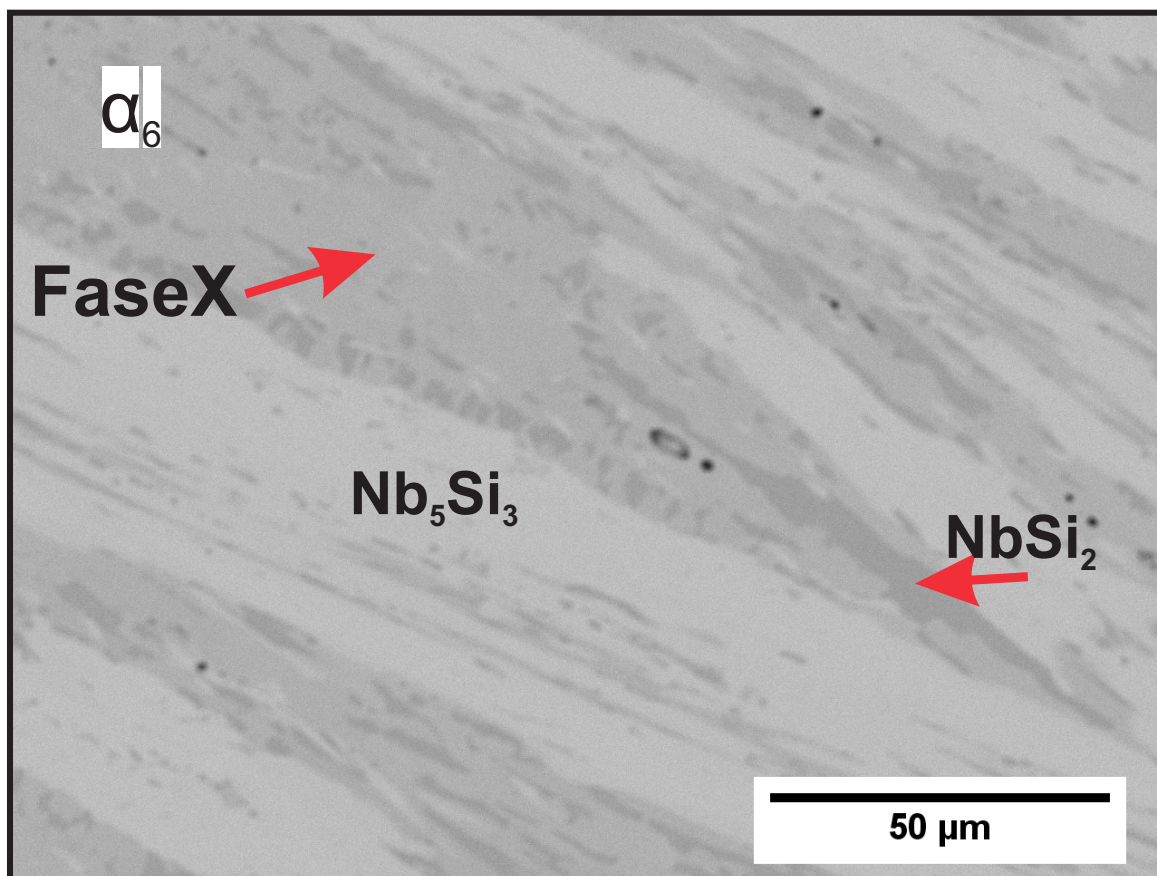


**Figura 4.30:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\alpha - 2$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K. Essa amostra apresenta a nova fase X, estável na temperatura de 1473 K.

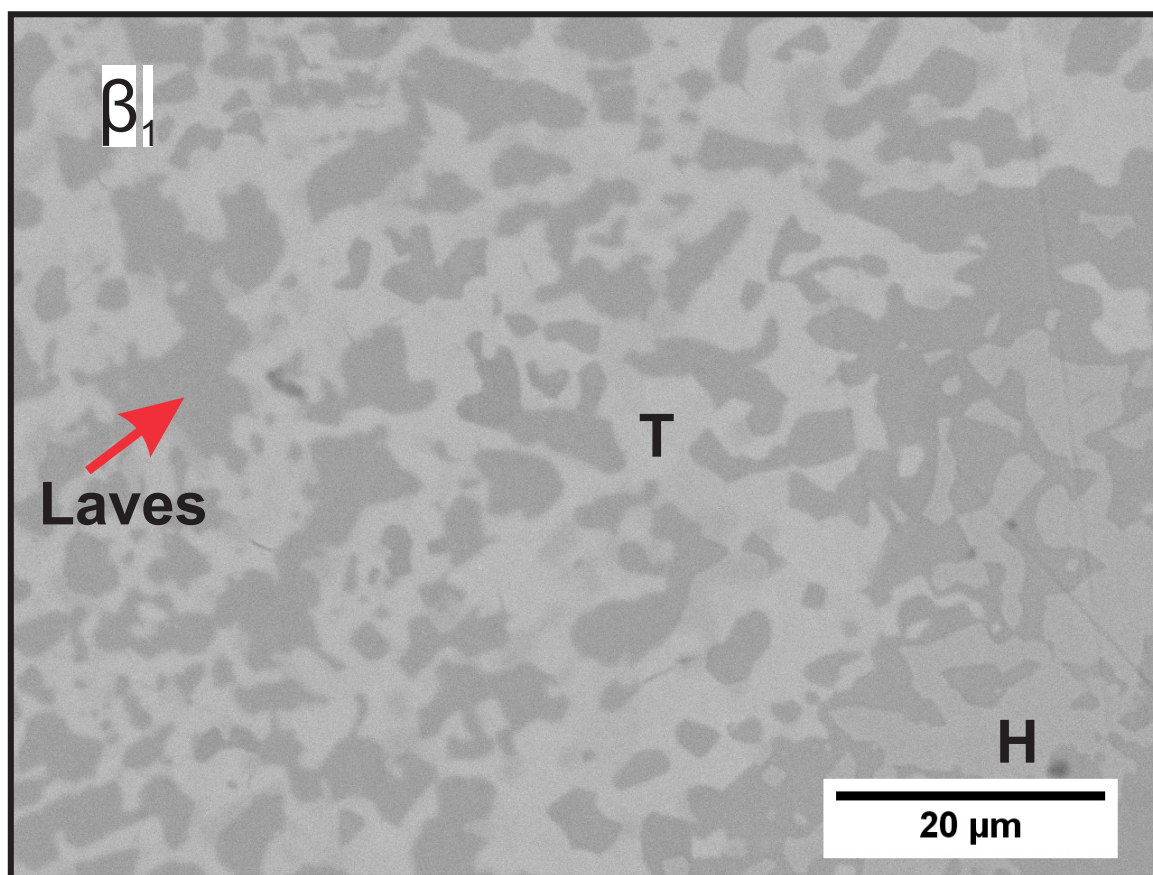




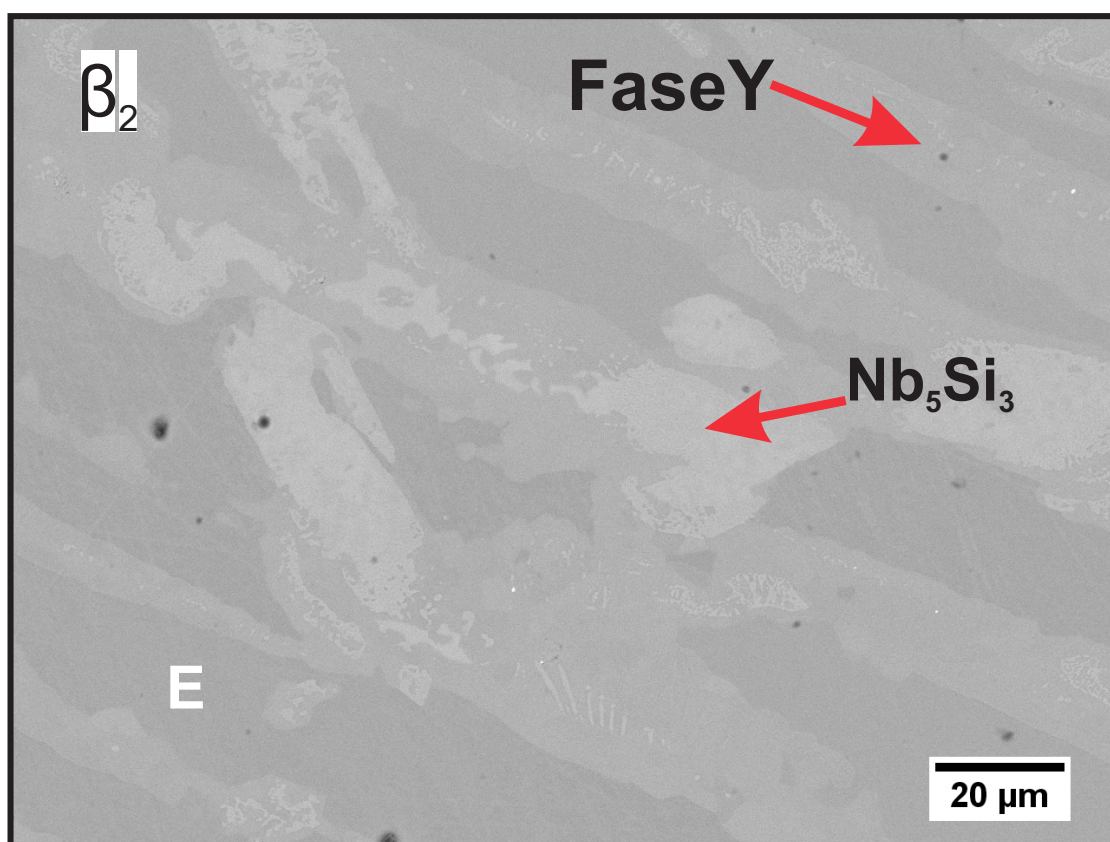
**Figura 4.31:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\alpha - 4$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.



**Figura 4.32:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\alpha - 6$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.

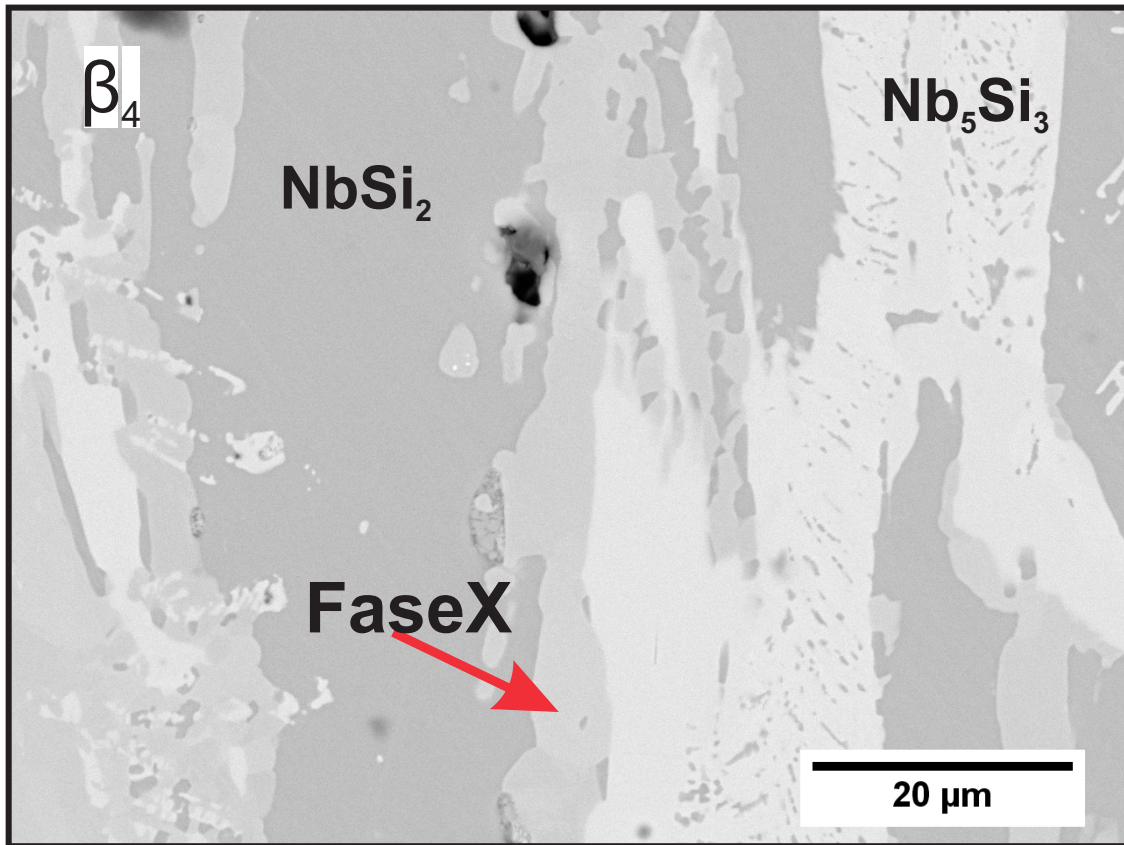


**Figura 4.33:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 1$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.

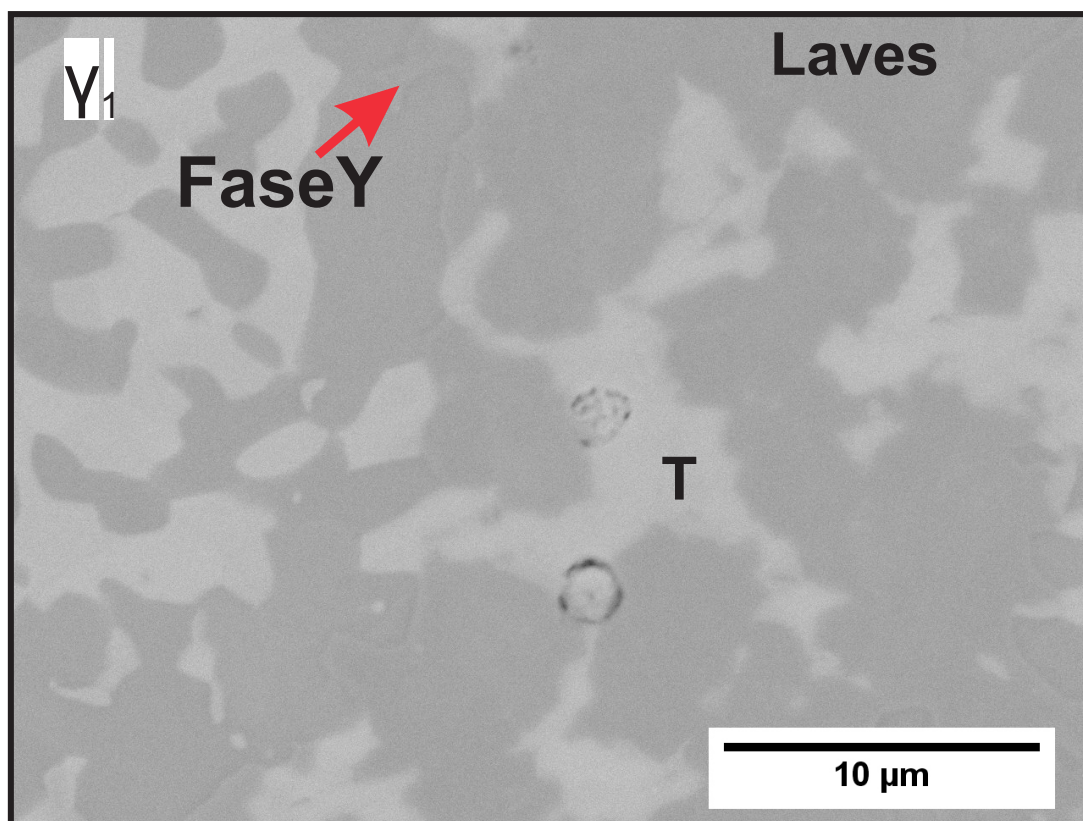


**Figura 4.34:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 2$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.

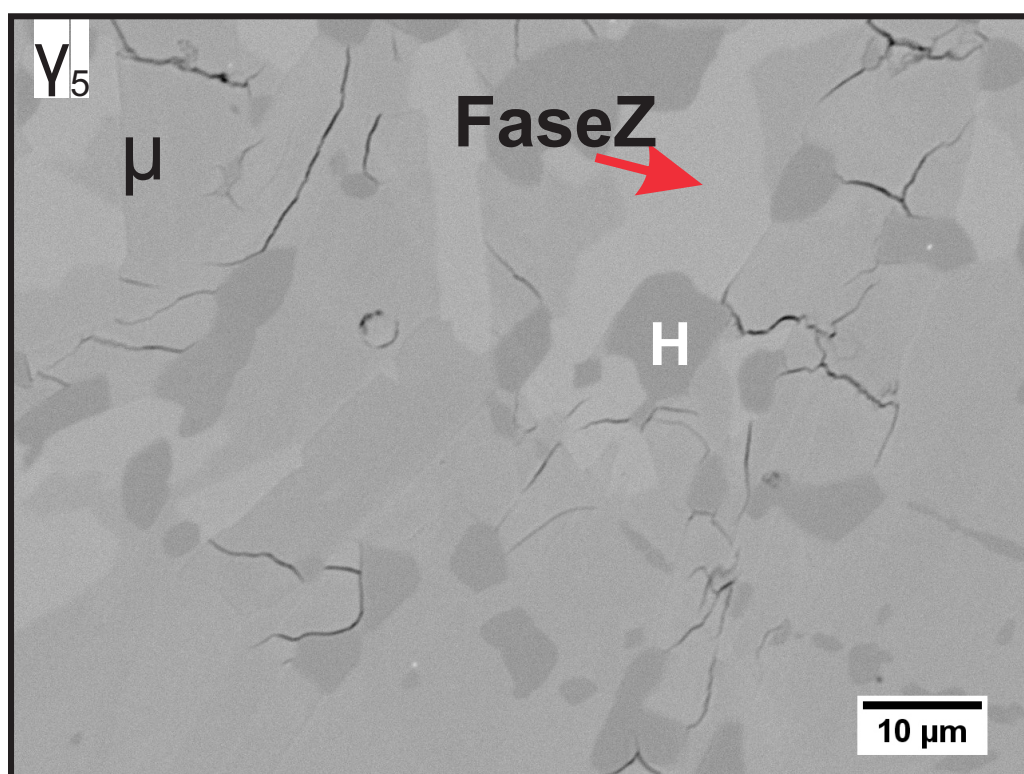




**Figura 4.35:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\beta - 4$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.



**Figura 4.36:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\gamma - 1$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.



**Figura 4.37:** Imagem obtida por MEV da amostra  $\gamma - 5$  que recebeu tratamento térmico de 1473 K.

### **4.3.3 Resultados das análises por EDS**

A seguir estão dispostas as tabelas com as análises obtidas por EDS para as séries trabalhadas na seção de 1473 K (Tabelas [4.12](#), [4.13](#) e [4.14](#)).



**Tabela 4.12:** Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série  $\alpha$ .

| Amostra     | Composição da Amostra (at%) |       |       | Fases  | Composições (at%) |       |       |
|-------------|-----------------------------|-------|-------|--|-------------------|-------|-------|
|             | Nb                          | Ni    | Si    |  | Nb                | Ni    | Si    |
| $\alpha$ -1 | 46,18                       | 15,51 | 38,31 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub><br>fase nova X                 | 59,22             | 4,50  | 36,28 |
| $\alpha$ -2 | 39,67                       | 24,22 | 36,11 | E<br>Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub><br>metaestável            | 34,84             | 32,72 | 32,44 |
| $\alpha$ -3 | 59,21                       | 14,60 | 26,20 | T<br>Fase Y<br>Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                 | 65,67             | 10,18 | 24,15 |
| $\alpha$ -4 | 50,00                       | 21,72 | 28,28 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub><br>E<br>Fase Y                 | 58,49             | 7,63  | 33,88 |
| $\alpha$ -5 | 44,87                       | 51,10 | 4,02  | NbNi <sub>3</sub><br>$\mu$                                     | 29,36             | 68,60 | 2,04  |
| $\alpha$ -6 | 46,40                       | 10,17 | 43,43 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub><br>Fase X<br>NbSi <sub>2</sub> | 57,07             | 4,11  | 38,82 |
|             |                             |       |       |  | 43,42             | 16,76 | 39,83 |
|             |                             |       |       |  | 36,63             | 2,17  | 61,20 |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio    <sup>2</sup> Não homogêneas    \* Não foi possível obter os dados cristalográficos

**Tabela 4.13:** Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série  $\beta$ .

| Amostra    | Composição da Amostra (at%) |       |       | Fases                           | Composições (at%) |       |       |
|------------|-----------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------------------|-------|-------|
|            | Nb                          | Ni    | Si    |                                 | Nb                | Ni    | Si    |
| $\beta$ -1 | 50,90                       | 28,18 | 20,92 | Laves                           | 35,44             | 43,35 | 21,22 |
|            |                             |       |       | T                               | 67,52             | 10,23 | 22,25 |
|            |                             |       |       | H                               | 51,19             | 32,32 | 16,49 |
| $\beta$ -2 | 39,92                       | 30,48 | 29,60 | Fase Y                          | 43,37             | 25,23 | 31,40 |
|            |                             |       |       | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 63,11             | 1,99  | 34,90 |
|            |                             |       |       | E                               | 34,91             | 33,05 | 32,04 |
| $\beta$ -3 | 30,02                       | 25,10 | 44,88 | NbSi <sub>2</sub>               | 33,12             | 1,07  | 65,81 |
|            |                             |       |       | V                               | 30,09             | 27,97 | 41,94 |
| $\beta$ -4 | 41,49                       | 5,50  | 53,01 | Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 58,30             | 3,32  | 38,38 |
|            |                             |       |       | NbSi <sub>2</sub>               | 34,35             | 0,38  | 65,26 |
|            |                             |       |       | Fase X                          | 42,07             | 18,83 | 39,10 |
| $\beta$ -5 | 47,59                       | 33,41 | 19,00 | H                               | 53,71             | 29,54 | 16,75 |
|            |                             |       |       | Laves                           | 35,90             | 44,17 | 19,93 |
|            |                             |       |       | T                               | 67,56             | 11,45 | 20,99 |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio <sup>2</sup> Não homogêneas

\* Não foi possível obter os dados cristalográficos

**Tabela 4.14:** Composições (at%) e análise cristalográfica das fases observadas na série  $\gamma$ .

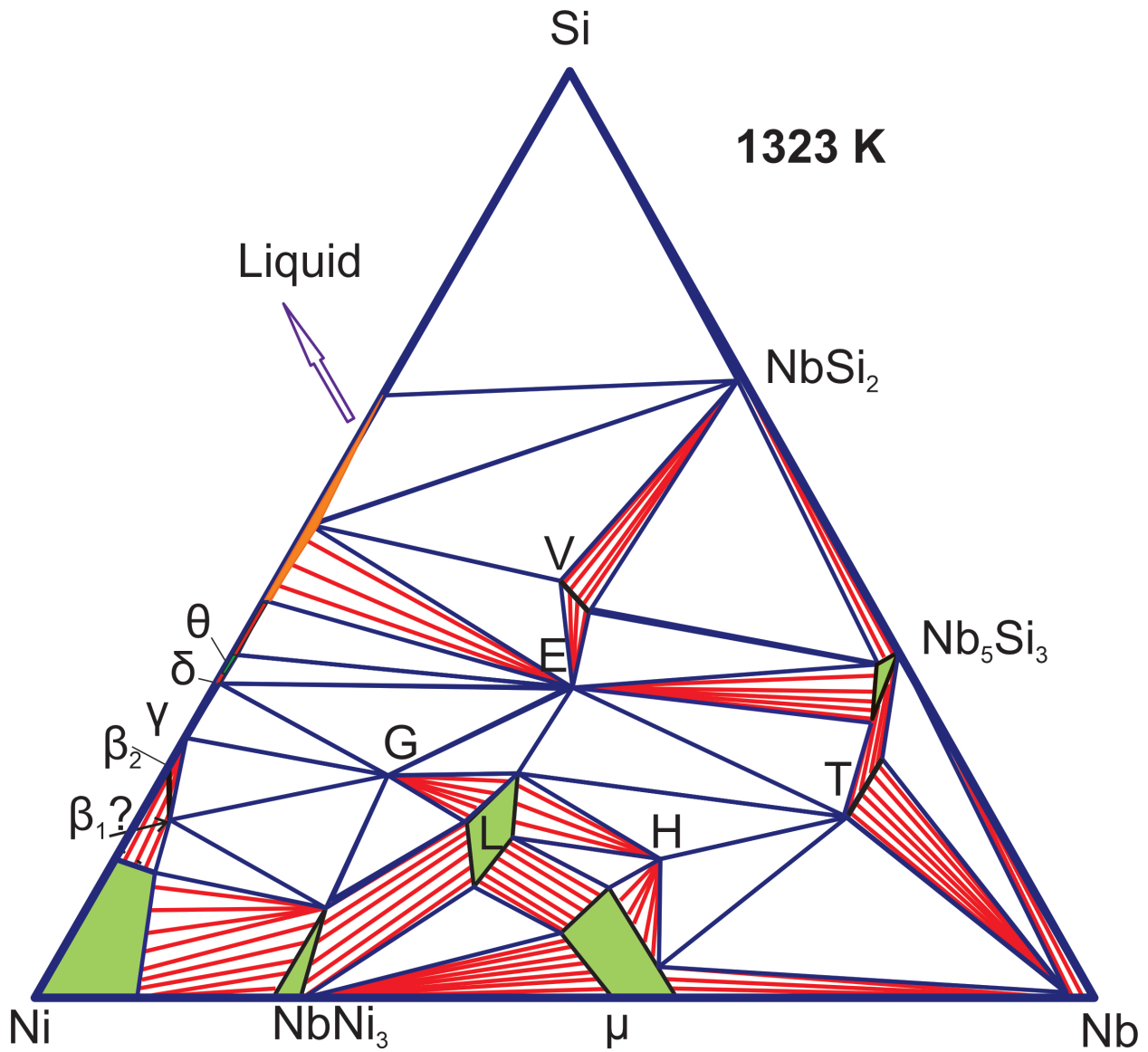
| Amostra     | Composição da Amostra (at%) |       |       | Fases                    | Composições (at%) |       |       |
|-------------|-----------------------------|-------|-------|--------------------------|-------------------|-------|-------|
|             | Nb                          | Ni    | Si    |                          | Nb                | Ni    | Si    |
| $\gamma$ -1 | 48,28                       | 26,67 | 25,05 | Laves                    | 35,35             | 43,30 | 21,35 |
|             |                             |       |       | T                        | 65,19             | 12,85 | 21,96 |
| $\gamma$ -2 | 62,45                       | 23,08 | 14,47 | Fase Y                   | 42,64             | 26,76 | 30,60 |
|             |                             |       |       | $\mu$                    | 55,47             | 38,46 | 6,07  |
|             |                             |       |       | H                        | 51,62             | 33,06 | 15,32 |
| $\gamma$ -3 | 50,64                       | 5,31  | 44,05 | T                        | 66,80             | 13,53 | 19,67 |
|             |                             |       |       | $\text{NbSi}_2$          | 34,33             | 0,37  | 65,30 |
|             |                             |       |       | Fase X                   | 41,88             | 19,61 | 38,51 |
| $\gamma$ -4 | 62,17                       | 19,33 | 18,50 | $\text{Nb}_3\text{Si}_3$ | 61,46             | 1,39  | 37,15 |
|             |                             |       |       | T                        | 68,15             | 11,25 | 20,60 |
|             |                             |       |       | H                        | 51,58             | 32,51 | 15,91 |
| $\gamma$ -5 | 60,59                       | 29,71 | 9,70  | H                        | 51,52             | 33,70 | 14,79 |
|             |                             |       |       | Fase Z                   | 66,07             | 27,01 | 6,92  |
|             |                             |       |       | $\mu$                    | 56,57             | 39,31 | 4,13  |

<sup>1</sup> Amostras não atingiram o equilíbrio <sup>2</sup> Não homogêneas

\* Não foi possível obter os dados cristalográficos

#### 4.3.4 Melhor projeção para o Diagrama de Fases para o Equilíbrio Térmico a 1323K

Tendo em vista todo o conjunto de dados, imagens e análises os quais formaram o cerne deste trabalho, principalmente os resultados analisados na maior seção isotérmica do trabalho (1473 K), esta pesquisa é finalizada com a proposta seguinte de diagrama de fases para a seção de 1323 K (Fig. 4.38). Essa seção está apoiada nas análises realizadas a 1473 K como explanado anteriormente. A dúvida que restou foi quanto a estabilidade da fase  $\beta_1$ , a qual veio a compor composições na região rica em níquel.



**Figura 4.38:** Projeção para a seção isotérmica de 1473 K para o sistema Nb–Ni–Si baseada no conjunto de resultados experimentais obtidos nesse trabalho. Fonte: acervo pessoal do autor.

## Capítulo 5

### Conclusões

Este trabalho dedicou-se ao estudo de uma liga refratária em especial, Nb–Ni–Si. Uma seção isotérmica já reportada antes foi revista e corrigida (referente ao trabalho de Gladyshevskii de 1969) confirmando a hipótese original do trabalho.

As composições químicas das fases encontradas foram avaliadas com espectroscopia de energia dispersiva. Com a técnica de difração de raios X, foram avaliados os parâmetros cristalográficos das fases observadas, criando-se, assim, um banco de dados para as composições ternárias das liga e refinamentos dos parâmetros de rede para as fases observadas.

Esta liga possuía escassos trabalhos, sendo que o primeiro, de Gladyshevskii et al. serviu como guia para o tratamento térmico aplicado. A descrição do diagrama de fases proposto neste trabalho inicial foi parcialmente confirmada. Ocorreram desvios no canto rico em níquel do diagrama. Isso já foi apontado em trabalhos anteriores a este, no qual aplicou-se protocolos termodinâmicos para a obtenção das correções. Elas foram confirmadas neste trabalho experimental.

Os dados obtidos experimentalmente neste trabalho de doutorado apontaram para a necessidade de um tratamento térmico a uma temperatura mais elevada para que se atinja o equilíbrio térmico do sistema, especialmente na região entre a faixa central e a região binária Si–Nb.

Por fim, as hipóteses iniciais foram confirmadas: a primeira, de que os dados de Gladyshevskii necessitaram de correções: a fase V apresentou composição com menor teor de silício, o equilíbrio da fase E (NbNiSi) foi corrigido e, por fim, a fase G mostrou-se não se estabilizar com o níquel puro.

A segunda hipótese, sobre a previsão computacional proposta por Eleno para a descrição do sistema, provou-se parcialmente correta, necessitando de atualização com os dados e resultados obtidos nesta pesquisa. A questão do equilíbrio da fase G com a binária NbNi<sub>3</sub> foi confirmada por inúmeras vezes durante o trabalho.

Além dos resultados dessa seção de 1073 K, temperatura na qual o sistema ainda encontra muita dificuldade para se atingir o equilíbrio, essa pesquisa experimental obteve a melhor projeção para a seção de 1323 K. Além disso, a averiguação parcial feita na seção de temperatura de 1473 K ainda evidenciou a presença de três fases ternárias estequiométricas ainda desconhecidas para o sistema.

O propósito deste trabalho foi inicialmente validar um assessment para um sistema de alto potencial, o que foi cumprido. Fica salientada a necessidade de estudos futuros sobre a seção isotérmica de 1473 K para a melhor definição das novas fases encontradas e a produção de um novo assessment para o sistema agora atualizado.

# Referências Bibliográficas

- Betteridge e Shaw (1987)** W Betteridge e SWK Shaw. Development of superalloys. *Mater. Sci. Technol.*, 3(9):682–694. Citado na pág. [2](#)
- Bolcavage e Kattner (1996)** A Bolcavage e UR Kattner. A reassessment of the calculated Ni-Nb phase diagram. *J. Phase Equilib.*, 17(2):92–100. Citado na pág. [4](#)
- Chen e Du (2006)** Hailin Chen e Yong Du. Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system. *Calphad*, 30(3):308–315. Citado na pág. [ix](#), [4](#), [5](#)
- Coelho (2008)** Alan Coelho. Diffracplus topas 4.2. *BrukerAXS GmbH, Karlsruhe*. Citado na pág. [28](#), [44](#)
- Collier et al. (1988)** John P Collier, Song How Wong, John K Tien e James C Phillips. The effect of varying ai, ti, and nb content on the phase stability of inconel 718. *Met. Trans. A*, 19(7):1657–1666. Citado na pág. [2](#)
- Connétable e Thomas (2011)** Damien Connétable e Olivier Thomas. First-principles study of nickel-silicides ordered phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6):2639–2644. Citado na pág. [7](#)
- Cullity (1956)** Bernard Dennis Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing. Citado na pág. [28](#)
- David et al. (2006)** N David, Y Cartigny, T Belmonte, JM Fiorani e M Vilasi. Thermodynamic description of the cr–nb–si isothermal section at 1473k. *Intermetallics*, 14(4):464–473. Citado na pág. [ix](#), [5](#), [6](#)
- de Almeida et al. (2002)** Luiz Henrique de Almeida, Andre Freitas Ribeiro e Iain Le May. Microstructural characterization of modified 25cr–35ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Materials Characterization*, 49(3):219–229. Citado na pág. [3](#)
- dos Santos et al. (2015)** Vinícius O dos Santos, Helena M Petrilli, Cláudio G Schön e Luiz TF Eleno. Thermodynamic modelling of the Nb–Ni–Si phase diagram based on the 1073 K isothermal section using ab initio calculations. *Calphad*, 51:57–66. Citado na pág. [ix](#), [8](#), [10](#), [12](#), [13](#)



- dos Santos et al. (2019)** Vinícius O dos Santos, Matheus A Tunes, Luiz TF Eleno, Cláudio G Schön e Klaus W Richter. Experimental investigation of phase equilibria in the nb–ni–si refractory alloy system at 1073 k. *Scripta Materialia*, 164:96–100. Citado na pág. [x](#), [10](#), [19](#), [34](#)
- Eleno (2012)** Luiz Tadeu Fernandes Eleno. *Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD: os sistemas Fe-Cr-Mo-C e Nb-Ni-Si*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. Citado na pág. [2](#), [3](#), [8](#), [27](#), [34](#), [35](#), [52](#), [53](#)
- Fernandes et al. (2002)** PB Fernandes, GC Coelho, F Ferreira, CA Nunes e Bo Sundman. Thermodynamic modeling of the nb–si system. *Intermetallics*, 10(10):993–999. Citado na pág. [5](#)
- Gladyshevskii et al. (1969)** E. I. Gladyshevskii, O. S. Koshel' e R. V. Skolozdra. Ternary Niobium–Nickel–Silicon system. *Inorg. Mater. (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy)*, 5:1882–1884. Citado na pág. [ix](#), [2](#), [8](#), [9](#), [12](#), [23](#), [26](#), [36](#), [39](#), [52](#), [53](#), [54](#), [65](#)
- Horache et al. (1991)** E Horache, JE Fischer e J Van der Spiegel. Nb/Ni and Ni/Nb bilayers on Si: Rapid thermal processing, phase separation, and ternary phase formation. *J. Appl. Phys.*, 69(10):7029–7033. Citado na pág. [2](#)
- ICSD (2018)** Inorganic Crystal Structure Database ICSD. Website da Inorganic Crystal Structure Database. URL <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>. Acessado em 20 de dezembro de 2018. Citado na pág. [28](#)
- Jeitschko et al. (1969)** W Jeitschko, AG Jordan e Paul A Beck. V and E phase in ternary systems with transition metals and Silicon or Germanium. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 245(2):335–339. Citado na pág. [2](#)
- Kejun et al. (1992)** Zeng Kejun, Zeng Xianzhang e Jin Zhanpeng. A thermodynamic calculation of the Ni-Nb phase diagram. *J. Alloys Compd.*, 179(1):177–185. Citado na pág. [4](#)
- Menon et al. (1992)** ESK Menon, PR Subramanian e DM Dimiduk. Phase equilibria in niobium rich nb–al–ti alloys. *Scripta metallurgica et materialia*, 27(3):265–270. Citado na pág. [1](#)
- Miettinen (2005)** Jyrki Miettinen. Thermodynamic description of the cu–ni–si system in the copper-rich corner above 700° c. *Calphad*, 29(3):212–221. Citado na pág. [ix](#), [7](#)
- Minouei et al. (2017)** H Minouei, GH Akbari, MH Enayati e SI Hong. Amorphization and nanocrystallization of ni–nb–si alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 682:396–401. Citado na pág. [2](#)

- Peilei et al. (2013)** Zhang Peilei, Lu Yunlong, Yan Hua, Ma Kai, Xu Peiquan, Yu Zhishui, Chen Yingying e Ding Min. Effect of Nb addition on Fe-Ni-B-Si amorphous and crystalline composite coatings by laser processing. *Surf. Coat. Tech.*, 236:84–90. Citado na pág. 2
- PeriodicTable.com (2020)** PeriodicTable.com. Website da periodic table. URL <https://periodictable.com/Isotopes/090.233/index2.p.full.html>. Acessado em 01 de maio de 2020. Citado na pág. 20
- Reed (2006)** Roger C Reed. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press. Citado na pág. 1
- Subramanian et al. (1996)** PR Subramanian, MG Mendiratta e DM Dimiduk. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications. *JOM*, 48(1):33–38. Citado na pág. 1
- Tang et al. (2019)** Ying Tang, Jiong Wang e Lijun Zhang. Critical review of phase equilibria in the ni-si-zn ternary system and its thermodynamic description supported by first-principles calculations. *Calphad*, 66:101622. Citado na pág. 7
- Tokunaga et al. (2003)** Tatsuya Tokunaga, Kazumasa Nishio, Hiroshi Ohtani e Mitsuhiro Hasebe. Thermodynamic assessment of the ni–si system by incorporating ab initio energetic calculations into the calphad approach. *Calphad*, 27(2):161–168. Citado na pág. 7
- Tsakiropoulos (2018)** P Tsakiropoulos. On nb silicide based alloys: Part ii. *Journal of Alloys and Compounds*, 748:569–576. Citado na pág. 1
- Yang et al. (2003)** Y Yang, YA Chang, J-C Zhao e BP Bewlay. Thermodynamic modeling of the nb–hf–si ternary system. *Intermetallics*, 11(5):407–415. Citado na pág. 5
- Young (1993)** Robert Alan Young. *The rietveld method*, volume 5. International union of crystallography. Citado na pág. 28  
Apêndice