

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS  
BINÁRIAS Ni-Nb SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE**

Katherine Judith Martínez Orozco

São Carlos-SP  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS  
BINÁRIAS Ni-Nb SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE**

Katherine Judith Martínez Orozco

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP  
2018



## DEDICATÓRIA

À Deus, à memória do meu pai, à minha família e à todos aqueles amigos que viraram família.

## VITAE DA CANDIDATA

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Autónoma del Caribe  
(2016).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Katherine Judith Martinez Orozco, realizada em 26/02/2018:

---

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso  
UFSCar

---

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva  
UFSCar

---

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri  
UNICAMP





## AGRADECIMENTOS

As graças infinitas para Deus, porque todo acontece por ele. Ao professor Dr. Conrado Afonso, pela oportunidade de ser sua orientada, pela sua amizade, por todos os ensinamentos recebidos, pelo apoio, e pela paciência. Ao meu co-orientador professor Dr. Carlos Dela Rovere pela amizade e ensinamentos.

Ao PPGCEM, DEMa e à UFSCar pela oportunidade para a realização do meu mestrado. À agência CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado e ao projeto temático FAPESP 2013/05987-8 em nome do prof. Claudio S. Kiminami pelo suporte financeiro ao trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Um agradecimento especial à empresa CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) de Araxá – MG, pela gentil doação da liga comercial Ni-65Nb (%peso), utilizada neste trabalho.

Ao meu esposo, Roberto Tuesca, apoio incondicional, minha filha Gaby pela paciência de ter sua mãe tão longe. Minha mãe Fides Orozco por seu apoio nos momentos mais difíceis na minha vida. Meus irmãos Jennifer, Jonathan e Jose e a minha vovó Alba.

Meus amigos e colegas: Cesarito, Brenda, Juanito, Rodrigo Silva, Chaiane, Felipe, Cristie, Giordano, Guilherme, Lucas, David, Leonardo, Marcela, Rodrigo Reyes. A todos, obrigada pela companhia e apoio em cada momento que precisei.



## RESUMO

Neste trabalho estudo-se a microestrutura e a resistência à corrosão de um conjunto de ligas binárias níquel-nióbio, do tipo Ni-xNb (x= 10, 20, 30, 40, 45, 52 e 57 % em peso) solidificadas rapidamente através de fundição em coquilha de cobre, bem como a microestrutura da liga Ni-52Nb solidificada pelo processo de atomização a gás. As amostras foram fabricadas em forno a arco sob vácuo em atmosfera de gás argônio, utilizando elementos de alta pureza (99,9% Nb e 99,9% Ni). Para o processo de atomização a gás utilizaram-se materiais comerciais, e foi escolhida a liga Ni-52Nb, já que possui habilidade de amorfizar. Estas ligas apresentam potencial para ser utilizadas como recobrimento por processos de refusão a laser, e na literatura existe uma lacuna a ser explorada sobre a microestrutura das mesmas. O pó atomizado foi peneirado em diferentes faixas granulométricas (tamanho <45 até >250  $\mu\text{m}$ ) e se observou amorfização em todas as faixas. As amostras foram caracterizadas por: ensaio de microdureza Vickers, polarização potenciodinâmica, difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) em conjunto com a espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (EDS), feixe de íons focalizados (FIB); julgo-se necessária a análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra Ni-20Nb, com o intuito de evidenciar a formação do intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Observou-se que os valores na dureza aumentaram com a adição de Nb (entre 70 HV até 860 HV). As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras *versus* teor de Nb mostraram rendimento superior de passivação comparadas com às ligas comerciais, como o Inconel 625, do ponto de vista de resistência à corrosão por pite. As ligas fundidas apresentaram variação significativa microestrutural em função do teor de Nb. Foi identificada a fase metaestável  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  que apresentou morfologia agulhada, não reportada pela literatura para ligas Ni-Nb, bem como observou-se as fases secundárias  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ .

**Palavras-chave:** Ligas binárias; Nióbio; Solidificação rápida; Passivação.



**ABSTRACT****STUDY OF MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE  
IN BINARY ALLOYS Ni-Nb RAPIDLY SOLIDIFIED**

The aim of this work is to study the microstructure and corrosion resistance of rapidly solidified binary Ni-xNb alloys ( $x = 10, 20, 30, 40, 45, 52$  e  $57$  wt%), additionally the microstructure of the Ni-52Nb alloy, prepared through gas atomization forming process. High-purity elements (99,9 wt% Nb and 99,9 wt% Ni) were used for the pre-alloyed ingots prepared in copper mold by arc melting furnace, and commercial quality materials for the Ni-52Nb alloy by gas atomization process, this alloy was selected owing to their glass forming ability. These Ni-Nb alloys could be employed as coating, deposited by means of remelting laser processes, such as laser cladding. Besides, there is little evidence in literature about their microstructural morphology. Characterization was performed through: Microhardness Vickers test, Potentiodynamic Polarization, X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) together with Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Focused Ion Beam (FIB). Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed for the Ni-20Nb sample in order to confirm the formation Ni<sub>8</sub>Nb metastable phase. An increase in hardness values were observed with the increasing of Nb content (between 70 HV and 860 HV). Potentiodynamic Polarization curves showed an important increase in passivation values of the alloys with as function of Nb content, improving significantly the pitting corrosion resistance when compare with commercial superalloys as Inconel 625. Alloys solidified in arc melting furnace showed marked variation in their microstructure as function of Nb content. The metastable phase Ni<sub>8</sub>Nb was identified as showing needle-like morphology, which is not reported in literature appearing in Ni-Nb binary alloys, secondary phases Ni<sub>3</sub>Nb and Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub> were also observed. Atomized powder of Ni-52Nb alloy obtained was sieved in different sizes (between 45 and 250  $\mu\text{m}$ ), and amorphization was observed to occurred along the all range of sizes.

**Keywords:** Binary alloys; Niobium; Rapid solidification; Passivation.



## PUBLICAÇÕES

### Periódicos Indexados / Congressos Internacionais:

- K. MARTINEZ, C.R.M. AFONSO, C.K. KIMINAMI, C.A. DELLA ROVERE, Rapid Solidification and Characterization of Ni-xNb Binary Alloys, Presented at COBEM 2017 (24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering), Curitiba, PR, Brazil, December 3-8, 2017.
- K. MARTINEZ, C. A. DELLA ROVERE, C.K. KIMINAMI, C.R.M. AFONSO, J.E.SPINELLI, V. AMIGÓ. Characterization, Corrosion Resistance and hardness of Rapid Solidified Ni-Nb superalloys, Paper submitted to publication at JALCOM (Journal Of Alloys and Compounds) 2019.





## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
3.1 Solidificação Rápida ( <i>Rapid Solidification Process, RSP</i> ).....	5
3.2 Superligas .....	9
3.3 Ligas à base de Ni-Nb .....	14
3.4 Resistência à corrosão em ligas amorfizáveis e superligas.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Sistema Ni-Nb.....	29
4.2 Preparação das ligas Ni-Nb no forno a arco .....	31
4.3 Caracterização.....	32
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	32
4.3.3 Difração de Raios X (DRX) .....	32
4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	33
4.3.5 Ensaio de microdureza Vickers .....	33
4.3.6 Ensaio de Resistência à Corrosão .....	33
4.3.7 Microscopia Ótica .....	35
4.4 Processo de Atomização a Gás.....	35

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Difração de Raios X (DRX) .....	37
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	37
5.3	Ensaio de microdureza Vickers.....	46
5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
5.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	54
5.6	Polarização Potenciodinâmica .....	55
5.7	Microscopia Ótica .....	60
5.8	Atomização a Gás da liga Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> (%at) .....	61
5.9	Análises DRX e MEV do pó atomizado.....	63
6	CONCLUSÕES .....	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 3.1 Fases secundárias e carbonetos observados nas superligas. ....	11
Tabela 3.2 Superligas à base Ni e à base de Fe com conteúdo de Nb.....	12
Tabela 3.3 Quadro comparativo da resistência mecânica das ligas Inconel 625, 718 e Udimet 630 em função do conteúdo de Nb e da temperatura. ....	12
Tabela 4.1 Conteúdo de nióbio nas ligas binárias Ni-Nb, nominal e contagem EDS.....	31
Tabela 4.2 Composição química da liga comercial doada pela CBMM.....	36
Tabela 5.1 Fases formadas segundo conteúdo de Nb.....	46
Tabela 5.2 Valores da média de dureza das ligas Ni-Nb. ....	47
Tabela 5.3 Correlação entre as fases identificadas (MEV) e os valores de dureza. ....	48
Tabela 5.4 Valores de temperatura extraídos das curvas DSC, liga 20Nb. ....	54
Tabela 5.5 Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto (3,5% NaCl) a $T_{amb}$ . ....	58
Tabela 5.6 Massa e porcentagem em massa do pó atomizado nas diferentes faixas granulométricas para a liga Ni-52%Nb.....	62



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Imagem MEV de partículas de pó atomizado a gás completamente amorfizado.....	6
Figura 3.2 Imagem MEV da microestrutura e análise química da liga NiCrAlC de maior taxa de solidificação PTA, no estado <i>as-deposited</i> .....	7
Figura 3.3 a) Microscopia confocal da microestrutura dendríticas da liga CoCrWC depositada por PTA em diferentes valores de corrente. b) Dendritic Arm Spacing DAS.....	8
Figura 3.4 Imagem MEV, sinal BSE da liga cristalina Ni <sub>59</sub> Nb <sub>35</sub> Sn <sub>6</sub> .....	9
Figura 3.5 Tubulações na extração de petróleo e palhetas em motores aeronáuticos como exemplos de aplicações da superliga Inconel 625.....	13
Figura 3.6 Padrões de difração da estrutura Ni <sub>8</sub> Ta. a) <011> CFC b) <013> CFC c) <001> CFC.....	15
Figura 3.7 Imagem TEM de campo escuro a) Esperas, b) Cuboidal.....	16
Figura 3.8 Imagem TEM dos precipitados Ni <sub>3</sub> Nb com forma de <i>plates</i> na matriz CFC do Inconel 625. ....	17
Figura 3.9 a) Imagem MEV da fase Ni <sub>8</sub> Nb na matriz da liga Cu-30Ni-3Nb, b) DRX liga Cu-30Ni-3Nb, c) Imagem MEV da fase Ni <sub>3</sub> Nb na matriz Cu-30Ni-5Nb, d. DRX liga Cu-30Ni-5Nb..	18
Figura 3.10 Padrões de difração da liga Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> obtida por moagem em He, ar e por liquido temperado.....	20
Figura 3.11 Intervalos de composição de obtenção de fase amorfa para diferentes técnicas. Sombreado fino representa a completamente amorfizada, o sombreado grosseiro a mistura entre fase cristalina e amorfa.....	21
Figura 3.12 Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga amorfa Ni <sub>53</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>8</sub> Co <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> .....	24
Figura 3.13 Curvas de polarização das camadas do Inconel 625 por laser cladding e do aço 304L no estado de entrega ( <i>as received</i> ).....	26
Figura 3.14 Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga Ni <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> .....	27
Figura 3.15 Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do substrato de aço AISI 440C, sem recobrimento, com recobrimentos de CrN e de Cr-Nb-N, testadas em solução de 3,5% NaCl. ....	28

Figura 4.1 Fluxograma dos processos e caracterização. ....	29
Figura 4.2 Diagrama de equilíbrio Ni-Nb apresentando as diferentes composições selecionadas.....	30
Figura 4.3 Preparação de amostras Ni-Nb no forno a arco a) níquel e nióbio puros b) Fundição no forno a arco c) Amostras terminadas.....	31
Figura 4.4 Potenciostato Gamry e a montagem, utilizados durante os ensaios de polarização potenciodinâmica. ....	34
Figura 4.5 a) Montagem experimental com o eletrodo de referência (Ag/AgCl), contraeletrodo (Pt) e eletrodo de trabalho (amostra). b) Esquema de curvas anódicas mostrando o ponto para escolha do Epite (imagem modificada de norma ASTM G61-86. ....	35
Figura 4.6 Esquema do equipamento para atomização à gás (conformação por spray). ....	36
Figura 5.1 a) Padrão de difração de raios-X (DRX) das amostras 10Nb, 15Nb, 20Nb e 30Nb b) Padrão de difração das amostras 40Nb a 57Nb. ....	38
Figura 5.2 Imagem MEV em sinal BSE das ligas a) 10Nb b) 15Nb, mostrando a morfologia de crescimento dendrítico e a ocorrência da fase Ni <sub>3</sub> Nb nas regiões interdendríticas e em meio à matrix de Ni-fcc. ....	40
Figura 5.3 Imagem MEV em sinal BSE da liga 20Nb a) microestrutura celular dendrítica das fases intermetálicas b) Ni <sub>3</sub> Nb (ilhas irregulares), e δ-Ni <sub>3</sub> Nb na forma de agulhas finas em meio à matrix de Ni-fcc.....	40
Figura 5.4 Imagem MEV (BSE) da liga 30Nb a) microestrutura dendrítico celular b) fase Ni <sub>3</sub> Nb ilustrada em maior aumento (mais clara em tom de cinza, maior número atômico Z) e a matriz de Ni-fcc mais escura (menor Z).....	41
Figura 5.5 Imagem MEV (BSE) da liga 40Nb a) e b) matriz e fase eutética c) detalhe do microconstituente eutético (mais claro) e matriz da fase Ni <sub>3</sub> Nb. ....	42
Figura 5.6 Imagem MEV (BSE) da liga 45Nb a) e b) matriz e fase eutética c) detalhe do microconstituente eutético (mais claro) e matriz da fase Ni <sub>3</sub> Nb. ...	43
Figura 5.7 Imagem MEV (BSE) da liga 52Nb a)microestrutura geral b) precipitados e Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> dentro do eutético c) detalhe do precipitado Ni <sub>6</sub> Nb, d) eutético submicrométrico (ultrafino) com lamelas na escala de centenas de nm. ....	44

- Figura 5.8 Imagem MEV (BSE) da liga 57Nb a) microestrutura geral b) e c) detalhes do microconstituente eutético (mais escuro) e matriz da fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}_7$  (mais rica em Nb e mais clara em tom de cinza, maior número atômico Z)..... 45
- Figura 5.9 Gráfico de valores de microdureza Vickers (HV) mostrando tendência de variação de acordo com a porcentagem de Nb nas ligas Ni-xNb ( $x = 0, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 52, 57\%$  peso) e comparação com o Ni puro como referência. .... 47
- Figura 5.10 Imagens de MEV ilustrando etapas da preparação de amostra (lâmina fina para TEM) da liga Ni-20Nb preparada por FIB (*Focused Ion Beam* – feixe de íons de Ga focalizado), desde a amostra “bulk” até a obtenção da lâmina fina sendo nanomanipulada e soldada através de injeção Pt (gás organometálico) em uma grade de cobre Omniprobe..... 49
- Figura 5.11 a) Imagens combinadas de microscopia eletrônica de transmissão com o fim de apresentar a microestrutura da liga Ni-20%Nb com o intermetálico de forma irregular  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$  rodeado de partículas da fase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ , embutidas na matriz Ni-cfc ( $\gamma$ ). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) mostrado em detalhe apresentando a fase tetragonal  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ . Imagens no modo MET em campo claro (BF) da liga Ni-20%Nb apresentando: b) vista detalhada das fases Ni-cfc ( $\gamma$ ) e  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ . c) Difração de feixe de elétrons confirmando a estrutura ortorrômbica da fase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  orientada nos eixos de zona  $[0\ 1\ 1]_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}}$ .....51
- Figura 5.12 a) Imagens combinadas de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (BF) mostrando em detalhe os constituintes ( $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  + matriz Ni-cfc) perto do limite da amostra Ni-20%Nb. b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) das fases  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  e Ni-cfc mostrando a respectiva relação de orientação..... 52
- Figura 5.13 a) Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (BF) detalhando a morfologia do intermetálico irregular  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$  rodeado pela matriz Ni-cfc. b) Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SADP) da imagen anterior (Fig. 5.13 a.) focada unicamente no padrão de difração da fase Ni-cfc orientada no eixo de zona  $[1\ 0\ 1]_{\text{Ni-cfc}}$ . c) SADP das fases  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$  e Ni-cfc mostrando a respectiva relação de orientação.....**Error! Bookmark not defined.**
- Figura 5.14 Análise DSC da amostra Ni-20Nb ..... 54

Figura 5.15 Curvas de polarização potenciodinâmica de cada conteúdo de Nb e o a curva do Inconel 625. ....	56
Figura 5.16 Tendência de $E_{corr}$ em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente. ....	58
Figura 5.17 Tendência de $E_{pite}$ em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente. ....	59
Figura 5.18 Tendência da diferença entre $E_{corr}$ e $E_{pite}$ em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente. ....	59
Figura 5.19 Imagens representativas do fenômeno de corrosão localizada na amostra de 10%Nb. a) e b) aspecto geral da superfície do material apresentando os pontos de ruptura localizada. c) e d) detalhamento dos pites formados. ....	60
Figura 5.20 Distribuição do tamanho de partícula do pó atomizado, com tamanho médio de partícula $d_{50} \sim 150 \mu\text{m}$ . ....	62
Figura 5.21 Padrões de difração do DRX das diferentes faixas granulométricas (<45, 45-75, 75-106, 106-180, 180-250 e >250 $\mu\text{m}$ ) do pó atomizado da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (%at.). ....	65
Figura 5.22 Imagem de MEV das diferentes faixas de tamanhos de partículas do pó atomizado mostrando a) a d) morfologia superficial (esferas com superfícies lisas e rugosas, partículas alongadas e irregulares com forma de flocos) e a e) e f) morfologia da seção transversal da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (sinal SE e BSE). ....	67
Figura 5.23 Imagem MEV pó atomizado tamanho na faixa de 180-250 $\mu\text{m}$ a) seção transversal em visão geral (sinal BSE) b) partícula micrométrica rica em Nb apresentando as fase intermetálica facetada na forma de losango c) detalhe fase secundária d) mapeamento EDS geral e dos elementos e) Ni-K f) Nb-L. ....	68



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**Al:** Alumínio

**ADF:** Campo Escuro Anular (Anular Dark Field)

**Cr:** Cromo

**DAS:** Dendritic Arm Spacing

**DRX:** Difração de Raios X

**DSC:** Differential Scanning Calorimetry

**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy

**Ecorr:** Potencial de Corrosão

**Epite:** Potencial de Pite

**FA:** Forno a Arco

**FIB:** Feixe de Ions de Ga Focalizado (Focused Ion Beam)

**GCP:** Geometrically Closed Packed

**GFA:** Glass Forming Ability

**KCl:** Cloreto de Potásio

**MA:** Mechanical alloying

**MET:** Microscopia Eletrônica de Trasmisão

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**NaCl:** Cloreto de potásio

**Ni:** Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura

**Nb:** Campo Escuro Anular (Anular Dark Field)

**OCP:** Potencial de Circuito Aberto

**Pt:** Platina

**RSP:** Rapid Solidification Process

**SADP:** padrão de difração de elétrons de área selecionada

**STEM:** Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura

**Tamb:** Temperatura ambiente

**Tc:** Temperatura crítica

**Tg:** Temperatura de transição vitrea

**Ti:** Titânio

**TCP:** Topologically Closed Packed

**Z:** Numero atômico



## 1 INTRODUÇÃO

O aperfeiçoamento contínuo das propriedades mecânicas das ligas metálicas é fundamentado na redução dos custos de produção, e para os engenheiros de materiais é desafiador satisfazer as necessidades industriais. Em geral, a fabricação de ligas metálicas com características e propriedades otimizadas tais como alta resistência mecânica, resistência à corrosão e ao desgaste, implicam na combinação de vários elementos que resultam em sistemas complexos, na maioria dos casos formam compostos indesejáveis e deletérios. No entanto, a produção de ligas com características especiais também representa um considerável aumento nos custos de produção devido às alterações do leiaute produtivo e/ou de adequações dos equipamentos atuais.

Para satisfazer as necessidades emergentes, tem sido desenvolvida uma ampla diversidade de ligas metálicas, mais diversos processos de fabricação. No caso dos processos, destacam-se a união de metais por meio da soldagem, levando em conta todos os diferentes tipos. Um desses tipos é o *cladding*, que é um processo identificado como um tipo de soldagem empregado na proteção, reparação e fabricação de peças e estruturas [1][2]. Portanto, é necessário fabricar ligas que se ajustem as condições de desempenho e aos orçamentos. No *cladding*, uma liga comercial convencional econômica é empregada como substrato, sobre a qual é depositada uma fina camada de outra liga com características superiores, materiais geralmente de alto custo, conferindo desempenho superior à liga comercial. Portanto, é necessário fabricar ligas que se ajustem as condições de desempenho e aos orçamentos.

Algumas das ligas empregadas como *cladding* são as superligas à base de níquel. As superligas à base de níquel desenvolvidas principalmente para a indústria petroquímica, aeroespacial e automotiva, contêm nióbio em sua composição química [3], onde o sistema níquel-nióbio (Ni-Nb) representa um objeto de estudo relevante pela sua influência na microestrutura da superliga [4], além disso, este sistema binário oferece grande potencial para ser empregado como recobrimento, principalmente se considerar as composições específicas de Ni-Nb, que permitem obter microestruturas nanocristalinas e, em alguns casos, estruturas amorfas.

Desde a década de 1960 tem sido estudado sistema Ni-Nb com o objetivo de obter estruturas amorfizadas, especificamente na composição  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  [5][6][7]. Neste trabalho foi escolhida essa composição  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  com o intuito de fazer atomização com spray, para caracteriza-la e observar suas características e potencial para ser utilizada como recobrimento por laser *cladding*. Existem vários estudos de amorfização destas ligas binárias Ni-Nb, mediante diferentes processos de solidificação rápida e *mechanical alloying* (MA) [35].

Existem outros estudos referentes ao sistema Ni-Nb que calculam e refinam o seu diagrama de equilíbrio de fases mediante cálculos termodinâmicos [8][9]. Porém, existe uma lacuna de informação na literatura que caracterize a microestrutura cristalina de ligas binárias Ni-Nb, assim como sobre os estudos de resistência a corrosão desse sistema e, portanto, os estudos realizados neste trabalho poderão ser utilizados como referência para os trabalhos futuros. Uma outra lacuna é sobre a observação microestrutural da fase cristalina metaestável  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , representando uma exploração importante dentro do estudo realizado neste trabalho de pesquisa destas ligas binárias com diferentes composições. A fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  é uma fase ordenada, o que significa que poderia ter aplicação tecnológica, assim como as fases secundárias já conhecidas, por exemplo  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , portanto é plausível aprofundar no estudo da mesma.

O nióbio é um elemento estratégico na composição de muitas ligas especiais, e nos últimos 60 anos, verificou-se que a sua aplicação cresceu de forma considerável [32]. O Brasil possui a maior reserva e produção mundial do minério de nióbio (o pirocloro) com 98% [10], o que motiva o desenvolvimento de pesquisas na área de metalurgia de modo a ampliar o seu campo de aplicação. O Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar tem poucos estudos específicos relacionados às ligas binárias cristalinas à base de Ni-Nb, e este trabalho contribuirá para o desenvolvimento técnico-científico da instituição.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi estudar a microestrutura de diferentes composições químicas de ligas binárias Ni-Nb solidificadas rapidamente e avaliar a resistência à corrosão destas ligas.

### **2.2 Objetivos específicos**

Realizar a caracterização da microestrutura das ligas binárias Ni-xNb (x= 10, 15, 20, 30, 40, 45, 52, 57% em peso) solidificadas rapidamente através de fundição em coquilha de cobre e realizar a atomização a gás da liga Ni-52Nb, escolhida devido a seu potencial de amorfização.

Comprovar a ocorrência da fase metaestável Ni<sub>8</sub>Nb na composição específica da liga Ni-20Nb (%peso), através de técnicas de caracterização avançada, devido a pouca evidencia da mesma na literatura.

Avaliar a resistência à corrosão por pite de ligas binárias Ni-xNb solidificadas rapidamente através de fundição em coquilha de cobre e compará-la com uma liga comercial à base de Ni (Inconel 625), a qual é resistente a corrosão.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

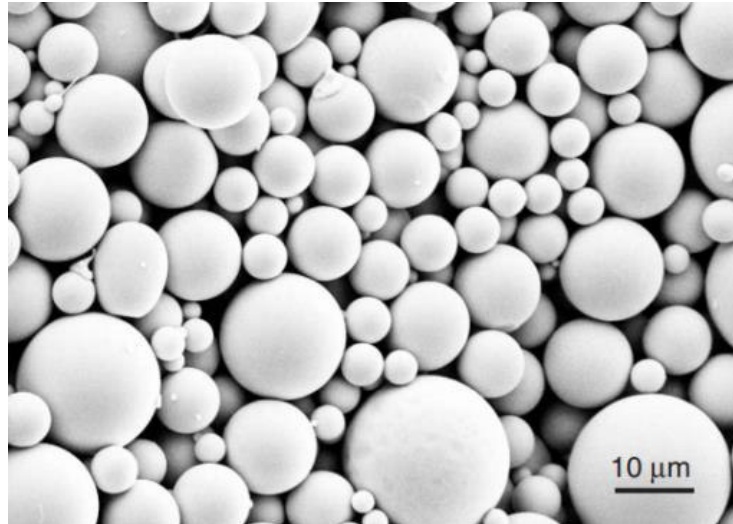
#### 3.1 Solidificação Rápida (*Rapid Solidification Process, RSP*)

A solidificação rápida consiste na extração de calor de forma muito rápida a partir de um material em estado fundido. Quanto mais rápida for a extração de calor, maior será a taxa de resfriamento atingida, obtendo-se, assim, em alguns casos, a formação de estruturas fora do equilíbrio e, em outros casos, estruturas amorfas. No início da utilização do RSP, as taxas de resfriamento atingidas eram da ordem de  $10^6 \text{ K s}^{-1}$ , em que tais valores só eram obtidos em amostras com espessuras muito finas, de apenas 20-50  $\mu\text{m}$ , obtendo-se assim, naquela época, somente produtos na forma de fitas, fios ou pó, sendo a utilidade tecnológica deles muito restrita. Porém, experimentos posteriores desenvolvidos pelo professor Akihisa Inoue permitiram se obter pela primeira vez produtos na forma de barras, e completamente amorfas, com 1,2 mm de diâmetro de uma liga  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ , obtidas por têmpera em água, ou seja, com taxas de resfriamento da ordem de  $10^2$  a  $10^3 \text{ K s}^{-1}$  [11]. O RSP introduziu, assim, pela primeira vez, um conceito novo em relação à microestrutura dos metais, em que conseqüentemente podem existir no estado vítreo ou no estado quase cristalino.

Existem três categorias básicas de RSP, a partir das quais está baseado o restante das técnicas utilizadas: atomização do metal (obtenção de pequenas gotas); filamento contínuo; e a tecnologia de fundição superficial [11]. Porém, a solidificação em molde de cobre é também considerada um processo de solidificação rápida em que se podem obter microestruturas cristalinas fora do equilíbrio. Da mesma forma, ocorre solidificação rápida dentro de um forno a arco em atmosfera de argônio sob pressões baixas (da ordem de  $10^{-5} \text{ K s}^{-1}$ ), embora as taxas, nesse caso, sejam baixas (entre 1 e  $10 \text{ K s}^{-1}$ ) quando comparadas com processo como o *Melt spinning* ( $10^6 \text{ K s}^{-1}$ ).

No processo de atomização por spray, um dos RSP amplamente utilizado, o material fundido é atomizado na forma de gotas de tamanho micrométrico que são resfriadas mediante uma corrente de ar ou gás inerte. A Figura 3.1 apresenta a morfologia das partículas de pó atomizado quando observadas no microscópio

eletrônico de varredura (MEV). A esfericidade das partículas e sua superfície completamente lisa indicam a presença de formação da fase amorfa.

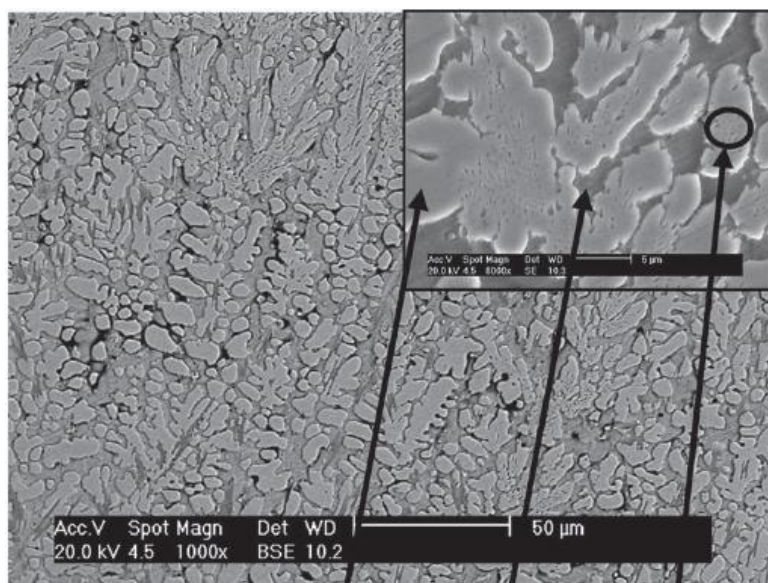


**Figura 3.1** Imagem MEV de partículas de pó atomizado a gás completamente amorfizado [12].

O *Plasma Transferred Arc* (PTA) é um processo de soldagem utilizado para depositar recobrimentos que fornecem resistência ao desgaste e resistência à corrosão, sendo classificado, portanto, como processo de tecnologia de fundição superficial, em que é experimentada solidificação rápida. No PTA, um arco de plasma é produzido quando uma corrente passa através do eletrodo de tungstênio até a peça de trabalho, ionizando o gás argônio entre eles (o princípio do PTA tem semelhança com o princípio de funcionamento do forno a arco). A coluna de plasma gerada pode atingir temperaturas entre 10000 °C e 15000 °C, e a energia liberada no arco é proporcional à corrente do arco e ao seu comprimento [13]. Benegra *et. al* [14] caracterizaram recobrimentos de PTA de uma liga de NiCrAlC depositada sobre um substrato de aço AISI316L utilizando duas correntes de deposição, 100A e 130A, em que a de 100A produziu a maior taxa de solidificação e um gradiente de temperatura mais alto, deslocando o sistema para fora do equilíbrio. Quando a microestrutura foi analisada com MEV, foi observada uma microestrutura dendrítica, com presença de precipitados nas amostras processadas com maior taxa de solidificação.

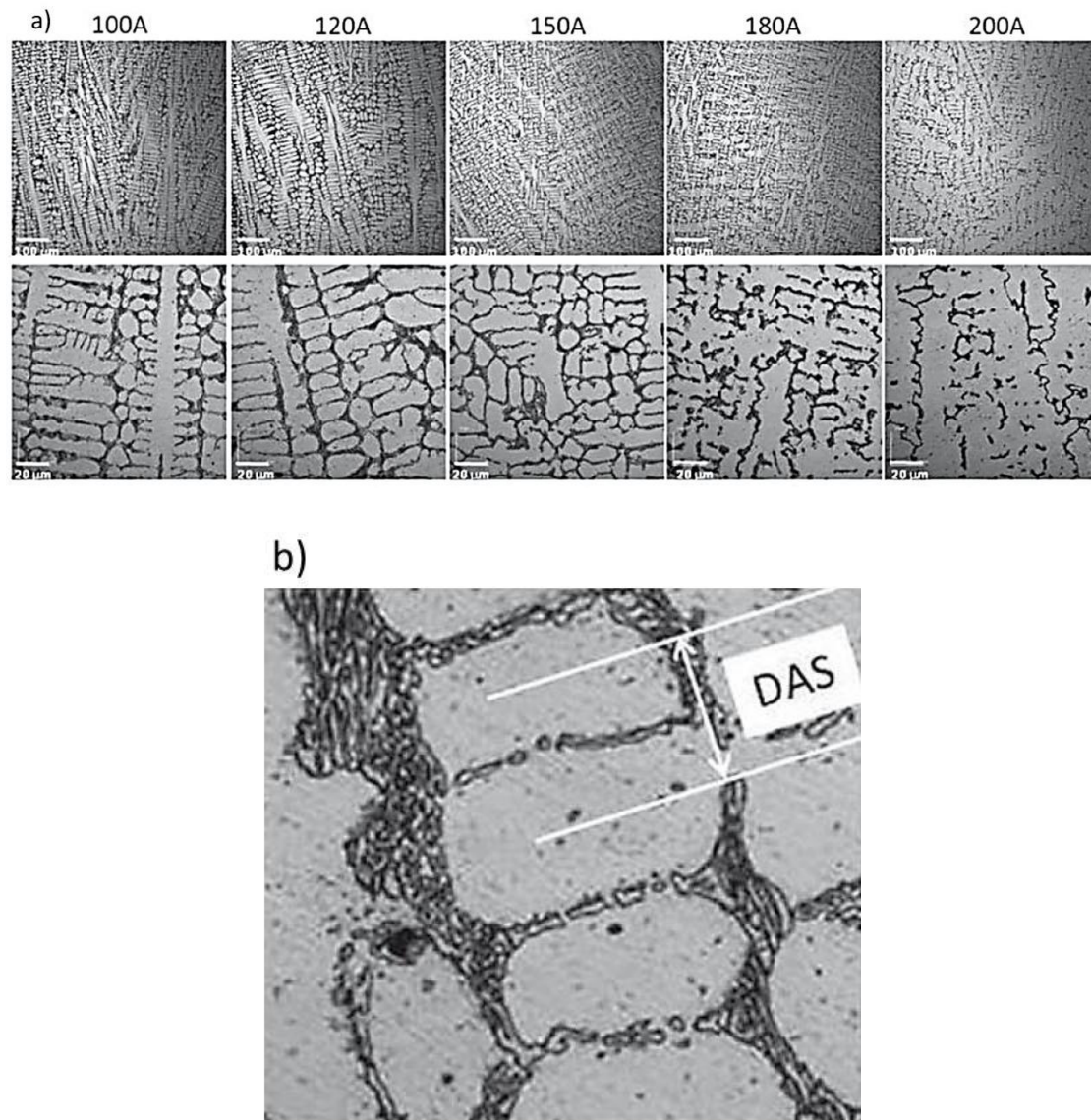


Estes precipitados estão associados com a formação de solução sólida saturada durante a solidificação, seguida por envelhecimento num resfriamento posterior à temperatura ambiente. Na Figura 3.2, observa-se a microestrutura e a contrastante química da amostra com maior taxa de solidificação no estado depositado (*as-deposited*).



**Figura 3.2** Imagem MEV da microestrutura e análise química da liga NiCrAlC de maior taxa de solidificação PTA, no estado *as-deposited* [14].

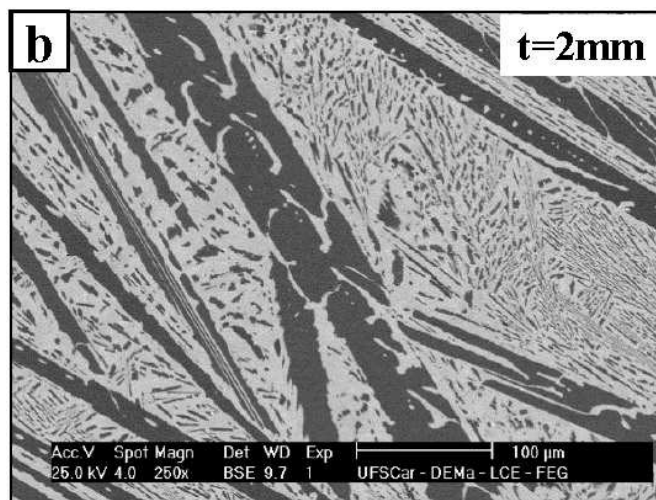
Paes *et al.*[15] estudaram o efeito da corrente de deposição sobre a microestrutura e propriedades do revestimento da liga CoCrWC (*Stellite 6*) por PTA. Os revestimentos, que foram avaliados por microscopia laser confocal, mostraram microestrutura formada por dendritas de Co contendo elementos em solução sólida e carbonetos interdendríticos, como apresentado na Figura 3.3 a, em que foi observado como a corrente de deposição fez mudar o grau de refino da microestrutura (o “espaçamento dos braços interdendríticos” DAS, *Dendritic Arm Spacing*, Figura 3.3 b).



**Figura 3.3** a) Microscopia confocal da microestrutura dendrítica da liga CoCrWC depositada por PTA em diferentes valores de corrente. b) Dendritic Arm Spacing DAS [15].

Trabalhos com ligas contendo Ni-Nb, além de outros elementos, têm sido desenvolvidos em nosso departamento. O RSP e a produção de recobrimentos através de processamento a laser de ligas Ni-Nb-Sn amorfizáveis foram realizados por Catto *et al.* [16], quando fizeram o experimento com a liga  $Ni_{59}Nb_{35}Sn_6$  mediante RSP com a técnica de atomização como método para amorfizar, e depois criaram uma camada dessa liga amorfa através do laser cladding com o pó pré-depositado sobre um substrato de aço AISI 1020, obtendo

fases nanocristalinas dentro de uma matriz amorfa. A Figura 3.4 é uma imagem de MEV obtida com a técnica BSE na qual se ilustra a microestrutura cristalina da liga solidificada em molde de cobre por *suction casting*, apresentando o intermetálico  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  pró-eutético e o eutético  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7 + \text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_2\text{NbSn}$ .



**Figura 3.4** Imagem MEV, sinal BSE da liga cristalina  $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{35}\text{Sn}_6$  [16].

### 3.2 Superligas

O grupo das chamadas superligas compreende principalmente as ligas à base de níquel, cobalto e ferro-níquel, com certa proporção de outros elementos de liga dependendo das aplicações. Entre as principais características das superligas se encontram que durante o serviço conservam boa resistência mecânica à altas temperaturas (acima de  $540^\circ\text{C}$ ), possuem excelente resistência à corrosão (dependente dos elementos de liga adicionados) e mantem uma boa integridade superficial.

As superligas estão constituídas por uma matriz de estrutura cristalina CFC, uma variedade de fases secundárias (precipitados, intermetálicos) e carbonetos, que são utilizados com a finalidade de controlar as propriedades da superliga. Elas podem ser endurecidas seja por dois métodos, seja por solução sólida ou por precipitação. Geralmente as superligas comerciais de níquel pertencem

grupo das endurecidas por solução sólida, por exemplo, a liga Inconel 718, porém, na prática existe uma mistura dos dois.

A ocorrência do tipo de endurecimento em qualquer dos casos vai depender da composição química, além dos tratamentos térmicos. Os elementos comumente adicionados são: Ni, Cr, Al, Nb, Ti, Mo, W, Co, Fe, C, Hf; que conseqüentemente vão influenciar na nucleação fases secundárias. Estas podem ser classificadas em dois grupos segundo o efeito gerado na superliga, seja melhorando as propriedades, pois atuam como um reforço efetivo, as quais são as fases ordenadas chamadas *Geometrically Closed Packed (GCP)*, e por outro lado, no segundo grupo, as conhecidas como *Topologically Closed Packed (TCP)* que atuam em detrimento das propriedades da superliga. No caso dos carbonetos, eles são considerados uma fonte secundária no melhoramento das propriedades mecânicas, seja agindo em forma direta por dispersão uniforme na matriz, o qual produz um efeito mais bem limitado; mas na realidade observa-se que a contribuição dos carbonetos é indireta, e isto ocorre quando contribuem com a estabilização dos contornos de grão.

Na Tabela 3.1 estão resumidas as principais fases secundárias e os carbonetos que podem ser encontrados nas superligas, além de suas composições[17]. Um dos elementos de liga mais importantes em algumas das superligas é o nióbio, que é considerado como um elemento refratário, que também age como refinador de grão, e o qual é adicionado com o fim de conferir melhor resistência mecânica em altas temperaturas, maior resistência à corrosão, ao desgaste, e para melhorar a estabilidade da liga. Devido ao fato de que o Nb possui estrutura CCC, ele vai apresentar solubilidade limitada na matriz de Ni, que tem estrutura CFC e, conseqüentemente, promoverá o aumento do endurecimento da liga por solução sólida, além de atuar como formador de fases secundárias e carbonetos do tipo MC, contribuindo, assim, com a microestrutura final e com o endurecimento por precipitação. O Nb atua também no aumento da temperatura a temperatura *liquidus* e da *solidus*. Ele é adicionado em quantidades de baixas e moderadas [18][19]. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas das superligas à base de Ni e à base de Fe produzidas nos Estados Unidos, as quais contém Nb, destacando-se a Udimet 630 com a maior concentração e as ligas Inconel 625 e 718 que são das mais conhecidas comercialmente [17].

**Tabela 3.1** Fases secundárias e carbonetos observados nas superligas [17].

Fase	Estrutura	Composição	Tipo
$\gamma'$	FCC	Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	GCP
$\eta$	Hexagonal	Ni <sub>3</sub> Ti	
$\gamma''$	BCT	Ni <sub>3</sub> Nb	
$\delta$	Ortorrômbica	Ni <sub>3</sub> Nb	
<b>MC</b>	Cubica	(Ti, Ta, Nb, Hf, Th, Zr)C	Carbonetos
<b>M<sub>23</sub>C<sub>6</sub></b>	FCC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (Cr, Fe, W, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
<b>M<sub>6</sub>C</b>	FCC	Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	
		Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C - Fe <sub>4</sub> W <sub>2</sub> C	
		Fe <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> C	
<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b>	Hexagonal	Nb <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> C - Ta <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> C Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
$\sigma$	Tetragonal	FeCr - FeCrMo	TCP
		CrFeMoNi	
		CrCo - CrNiMo	
$\mu$	Romboédrica	Co <sub>2</sub> W <sub>6</sub>	
		(Fe, Co, Nb) <sub>7</sub> (Mo, W, Ni) <sub>6</sub>	
<b>Laves</b>	Hexagonal	Fe <sub>2</sub> (Nb, Ti, Mo)	
		Co <sub>2</sub> (Ta, Ti)	

A Udimet 630 (liga à base Ni), possui 6,35%Nb, sendo uma liga endurecível por precipitação. Ela é utilizada desde os anos 60's, comumente na fabricação de turbinas a gás e em componentes de reatores nucleares. Essa liga possui limite de resistência à tração e a fluência excepcionalmente altas. Além disso, as concentrações de Nb nas ligas como a Inconel 625 e 718 são de 3,6% e 5,1% em peso influenciando notavelmente no limite de resistência à tração como mostrado no quadro comparativo na Tabela 3.3

**Tabela 3.2** Superligas à base Ni e à base de Fe com conteúdo de Nb [17].

Liga	Composição w%									
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C
Inconel 625	<b>21,5</b>	<b>61,0</b>	...	<b>9,0</b>	...	<b>3,6</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>2,5</b>	<b>0,05</b>
<b>Haynes HR-120</b>	25,0	37,0	3,0	2,5	2,5	<b>0,7</b>	...	0,1	33,0	0,05
<b>Custom Age 625 PLUS</b>	21,0	61,0	...	8,0	...	<b>3,4</b>	1,3	0,2	5,0	0,01
<b>Inconel 102</b>	15,0	67,0	...	2,9	3,0	<b>2,9</b>	0,5	0,5	7,0	0,06
Inconel 718	<b>19,0</b>	<b>52,5</b>	...	<b>3,0</b>	...	<b>5,1</b>	<b>0,9</b>	<b>0,5</b>	<b>18,5</b>	<b>0,08</b>
<b>Inconel 725</b>	21,0	57,0	...	8,0	...	<b>3,5</b>	1,5	0,35	9,0	0,03
<b>Inconel 751</b>	15,5	72,5	...	...	...	<b>1,0</b>	2,3	1,2	7,0	0,05
<b>Inconel X-750</b>	15,5	73,0	...	...	...	<b>1,0</b>	2,5	0,7	7,0	0,04
<b>MERL-76</b>	12,4	54,4	18,6	3,3	...	<b>1,4</b>	4,3	5,1	...	0,02
<b>Pyromet 31</b>	22,7	55,5	...	2,0	...	<b>1,1</b>	2,5	1,5	14,5	0,04
<b>Rene 88</b>	16,0	56,4	13,0	4,0	4,0	<b>0,7</b>	3,7	2,1	...	0,03
<b>Rene 95</b>	14,0	61,0	8,0	3,5	3,5	<b>3,5</b>	2,5	3,5	< 0,3	0,16
Udimet 630	<b>17,0</b>	<b>50,0</b>	...	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>6,5</b>	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	<b>18,0</b>	<b>0,04</b>
<b>Alloy N-155 (Multimet)</b>	21,0	20,0	20,0	3,0	2,5	<b>1,0</b>	...	...	32,3	0,15
<b>Haynes 556</b>	22,0	21,0	20,0	3,0	2,5	<b>0,1</b>	...	0,3	29,0	0,10
<b>I9-9 DL</b>	19,0	9,0	...	1,3	1,3	<b>0,4</b>	0,3	...	66,8	0,30
<b>Incoloy 903</b>	0,1 max	38,0	15,0	0,1	...	<b>3,0</b>	1,4	0,70	41,0	0,04
<b>Pyromet CTX-1</b>	0,1 max	37,7	16,0	0,1	...	<b>3,0</b>	1,7	1,00	39,0	0,03
<b>Incoloy 907</b>	...	38,4	13,0	...	...	<b>4,7</b>	1,5	0,03	42,0	0,01
<b>Incoloy 909</b>	...	38,0	13,0	...	...	<b>4,7</b>	1,5	0,0	42,0	0,01

**Tabela 3.3** Quadro comparativo da resistência mecânica das ligas Inconel 625, 718 e Udimet 630 em função do conteúdo de Nb e da temperatura [17].

Liga	w% Nb	Limite de escoamento (MPa)		Resistência à tração (Mpa)	
		21°C	540°C	21°C	540°C
Inconel 625	3,6	490	415	965	910
Inconel 718	5,1	1185	1065	1475	1275
Udimet 630	6,35	1310	1170	1520	1380



A liga Inconel 625 possui excelente resistência mecânica em altas temperaturas, alta resistência à corrosão e oxidação em alta temperatura (até 1050°C) e à carburização. Resiste diferentes tipos de corrosão tais como pite, corrosão por esforço e por frestas (*crevice corrosion*), é quase completamente resistente à falha por corrosão induzida por cloretos. Além, é resistente em ácido nítrico, fosfórico, sulfúrico e clorídrico. Sendo resistente à ambientes altamente agressivos, é empregada na fabricação de tubulações de trocadores de calor e de contentores de paredes com espessuras menores que os convencionais devido a sua maior resistência [20][21]. A superliga Inconel 625 também é utilizada em ambientes marinhos, por exemplo para fabricar tubulações na extração e transporte de petróleo, além de palhetas de motores na indústria aeronáutica, como ilustrados na Figura 3.5.



**Figura 3.5** Tubulações na extração de petróleo e palhetas em motores aeronáuticos como exemplos de aplicações da superliga Inconel 625 [21].

A liga Inconel 718 pode ser endurecida por envelhecimento, possuindo excepcional resistência ao trincamento após soldagem. Tem uma ampla gama de aplicações, como foguetes a combustível líquido, anéis, laminas metálicas para componentes aeronáuticos, motores de turbinas à gás e contentores criogênicos [22].

### 3.3 Ligas à base de Ni-Nb

O níquel e o nióbio, com estruturas cristalinas CFC e CCC respectivamente, são metais de transição que possuem propriedades mecânicas estratégicas. Por exemplo nióbio junto com o Mo, Ta, W e Re são considerados refratários, utilizados na indústria aeronáutica devido a seu alto ponto de fusão ( $P_{f\text{ Nb}} = 2477^\circ\text{C}$ ) e alta resistência mecânica em altas temperaturas [23]. Entanto, o Nb é o mais leve entre esse grupo de elementos refratários com valor na densidade perto do Ni ( $8,570\text{ gr/cm}^3$  e  $8,908\text{ gr/cm}^3$  respectivamente)

Tanto o Ni quanto o Nb são empregados em superligas, aços inox e outras ligas especiais já que conferem alta resistência à corrosão, alta resistência mecânica em altas temperaturas e resistência ao desgaste [24]. O sistema binário Ni-Nb é muito importante, pois influencia grandemente na formação de fases e compostos intermetálicos nas superligas à base de níquel, como a fase  $\gamma'$  e laves, as quais contem alta porcentagem de Nb [8][9]. Algumas destas segundas fases e compostos intermetálicos melhoram as propriedades mecânicas nas superligas, tais como  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), outras, dependendo da fração irão ter efeito deletério, por exemplo  $\mu$  ( $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ).

No sistema Ni-Nb, pode-se encontrar a fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , que aparece no diagrama de equilíbrio com uma temperatura crítica ( $T_c$ ) de  $535^\circ\text{C}$ . Trata-se de uma fase binária ordenada de alta proporção estequiométrica.  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  pertence as fases do tipo  $A_8B$ , com símbolo Pearson tI18 e grupo espacial I4/mmm, e são consideradas raras, mas tem sido desenvolvidas pesquisas com o fim de demonstrar sua existência, pois as fases ordenadas influenciam melhorando as propriedades mecânicas do material [25].

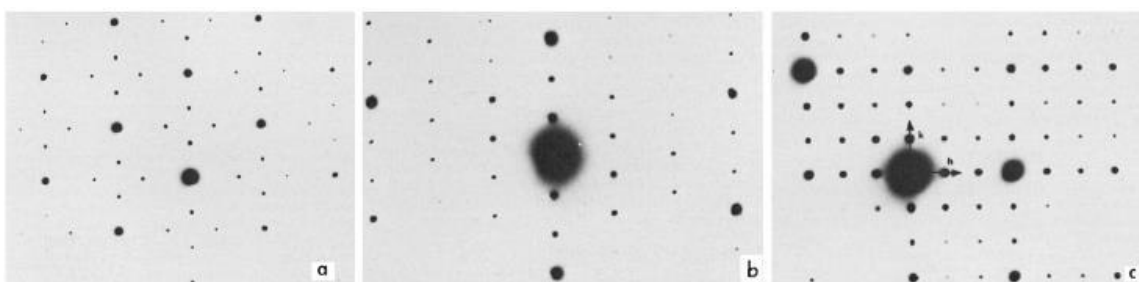
Na literatura existe muito escassa evidência apresentando a morfologia da microestrutura da fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , no sistema Ni-Nb apenas encontra-se identificação



por meio de padrões de difração de elétrons. Quist *et al* [26] apresentaram pela primeira vez a descoberta da fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  em 1969. Reportaram que ela foi observada em ligas contendo de 7 a 11,2 de porcentagem atômica de Nb. Por meio da técnica *dark field* no TEM, em reflexões da superestrutura do  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  numa liga de 10,3% Nb, foram observados domínios ordenados que cresceram e nuclearam dentro do equilíbrio durante envelhecimento feito desde 300 até 500°C após uma têmpera rápida (Quist *et al* .[26][27]). É importante mencionar que esse primeiro artigo de 1969 é citado em vários trabalhos, porém ele não se encontra disponibilizado.

Trabalhos seguintes afirmaram que a nucleação e crescimento da fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  ocorre com uma transformação de primeiro ordem, e sua formação abaixo de  $T_c$  irá requerer recozimento por longo tempo e alta concentração de vacâncias, produzidas por resfriamento rápido ou por irradiação de partículas carregadas (Taggart *et al* .[28]).

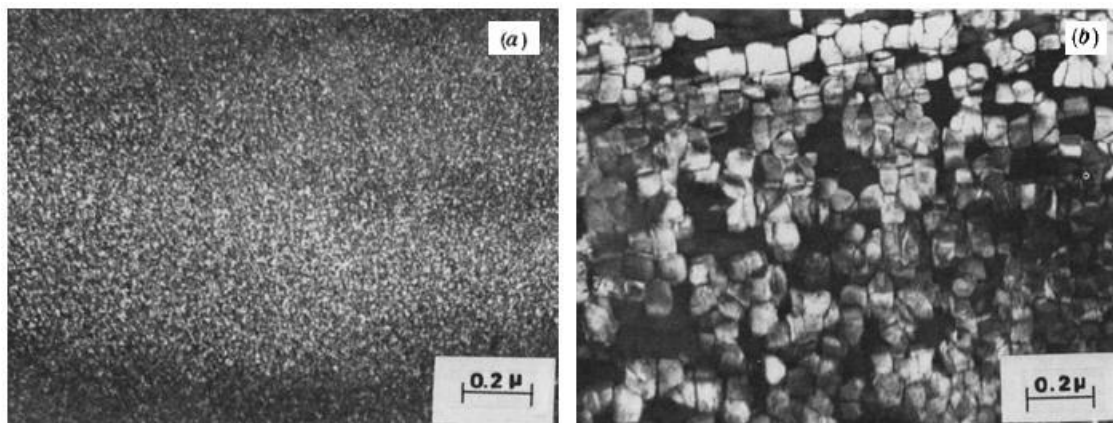
Larson *et al* .[29], identificaram a formação da fase  $\text{Ni}_8\text{Ta}$  no sistema Ni-Ta envelhecida na faixa de 400 e 600°C após têmpera desde alta temperatura (1275°C). Da mesma forma que o sistema Ni-Nb, foi desenvolvido a análise com difração de elétrons como apresentado na Figura 3.6a, 3.6b e 3.6c. Os autores mencionaram que a estrutura é idêntica ao  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , e que o  $\text{Ni}_8\text{Ta}$  não é uma fase do equilíbrio reportada no diagrama de fases.



**Figura 3.6** Padrões de difração da estrutura  $\text{Ni}_8\text{Ta}$ . a)  $\langle 011 \rangle$  CFC b)  $\langle 013 \rangle$  CFC c)  $\langle 001 \rangle$  CFC. [29].

Embora que as amostras foram resfriadas rapidamente em água e envelhecidas a 500°C por 500 horas, não foi observada formação da fase  $\text{Ni}_8\text{Ta}$ ,

porém quando foi resfriada em salmoura, e depois envelhecida apenas por 5 horas também a 500°C, sim foi observada a fase  $\text{Ni}_8\text{Ta}$ . Os autores concluíram que a sensibilidade à taxa de resfriamento é um indicativo que o excesso de vacâncias é chave acelerando a nucleação do  $\text{Ni}_8\text{Ta}$ . O  $\text{Ni}_8\text{Ta}$  primeiro apareceu na forma de pequenas esferas que depois evoluíram para forma cuboide como pode-se observar em imagens TEM de campo escuro na Figura 3.7a e 3.7b.

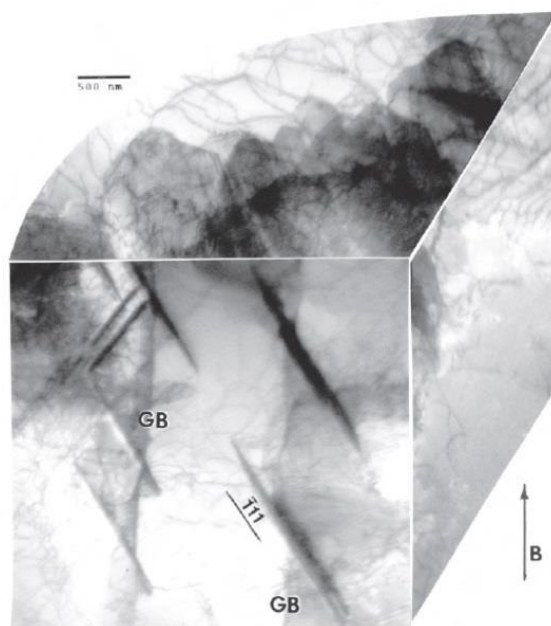


**Figura 3.7** Imagem TEM de campo escuro a) Esferas, b) Cuboidal [29].

No trabalho de revisão desenvolvido por Murr *et al.* [30] foram estudadas diferentes tecnologias de manufatura aditiva tais como fusão com feixe de elétrons (*Electron Beam Melting*, EBM) e fusão seletiva a laser (*Selective Laser Melting* SLM), em materiais complexos e ligas metálicas como o Inconel 625, que foi fabricado por EBM e SLM. Entre as técnicas de caracterização utilizadas se encontrou microscopia eletrônica em 3D, que permitiu visualizar a microestrutura da liga com presença de precipitados. Na Figura 3.8. Pode-se observar um protótipo cilíndrico fabricado por EBM de um pó pre-ligado de composição 66% Ni, 21% Cr, 9% Mo, 4% Nb e 0,4% Fe com precipitados  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  na forma de *plates* e agulhas com dimensões de 0,5 a 2 μm.

Liu *et al.* [31] estudaram o efeito do Nb na microestrutura, ponto de fusão e condutividade térmica de uma liga ternária Cu-Ni-Nb preparada no forno à arco. As fases  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  foram observadas na matriz de Cu-Ni. Foram preparadas ligas com as seguintes composições: Cu-30Ni-1Nb, Cu-30Ni-3Nb, Cu-30Ni-5Nb,

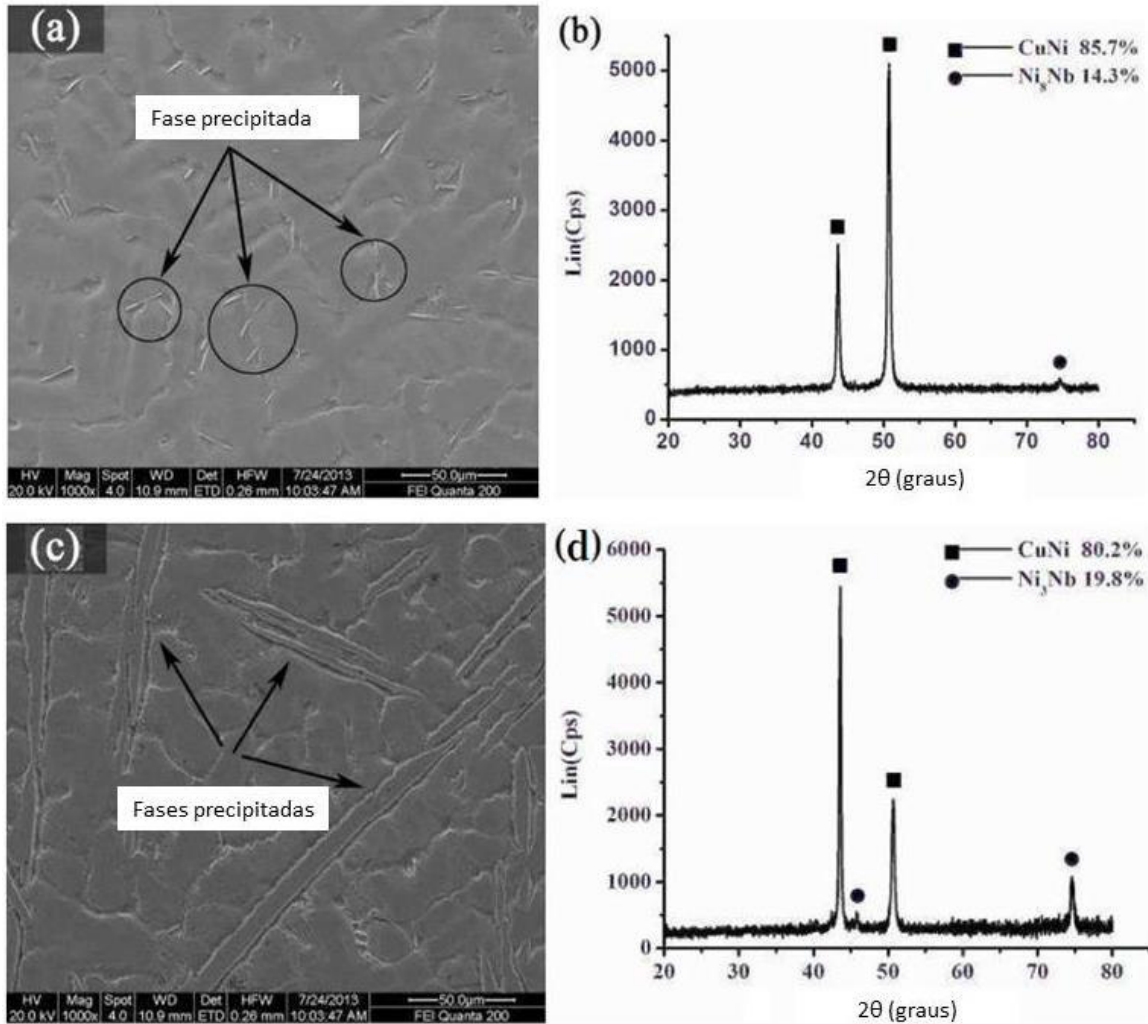
Cu-30Ni-10Nb, e foi achado um aumento na fração de precipitados com o aumento no conteúdo do Nb. Na Figura 3.9a. e 3.9b. pode-se observar a matriz com precipitados  $Ni_8Nb$  na forma de agulha e a análise DRX da liga Cu-30Ni-3Nb respectivamente. Na Figura 3.9c. é apresentada a microestrutura da liga Cu-30Ni-5Nb, onde indicam-se os precipitados da fase  $Ni_3Nb$  e na 3.9d. a análise DRX.



**Figura 3.8** Imagem TEM dos precipitados  $Ni_3Nb$  com forma de *plates* na matriz CFC do Inconel 625 [30].

No estudo da revisão bibliográfica, identificaram-se três linhas principais de estudos para o sistema Ni-Nb. A primeira e mais ampla, tem a ver com a aplicação destes dois elementos na fabricação de aços inoxidáveis e superligas desde o próprio início da produção a grande escala do Nb, entorno do ano 1935 [32]. A segunda linha é mais específica, centra o interesse em trabalhos que foram realizados a cada certo tempo, para o refinamento e aperfeiçoamento do diagrama de equilíbrio Ni-Nb. A terceira e ultima, está relacionada com a obtenção de ligas amorfas, principalmente com a liga com composição  $Ni_{60}Nb_{40}$  que é a mais utilizada para esse objetivo e adições de algum terceiro elemento. É importante mencionar que não se encontram trabalhos desenvolvidos

especificamente para a liga Ni-Nb cristalina aprofundando na morfologia da sua microestrutura, propriedades, resistência a corrosão, a diferentes composições.



**Figura 3.9** a) Imagem MEV da fase Ni<sub>8</sub>Nb na matriz da liga Cu-30Ni-3Nb, b) DRX liga Cu-30Ni-3Nb, c) Imagem MEV da fase Ni<sub>3</sub>Nb na matriz Cu-30Ni-5Nb, d) DRX liga Cu-30Ni-5Nb [31].

Entre os trabalhos que tem sido desenvolvidos calculando o diagrama Ni-Nb, o mais antigo, o desenvolvido por Kaufman *et al.*[33], onde fizeram a primeira aproximação, por meio da criação da base de dados para metais de transição (entre eles Ni e Nb) e fazer os cálculos dos respectivos diagramas de equilíbrio. Nesse primeiro diagrama não foi observada a fase Ni<sub>8</sub>Nb.

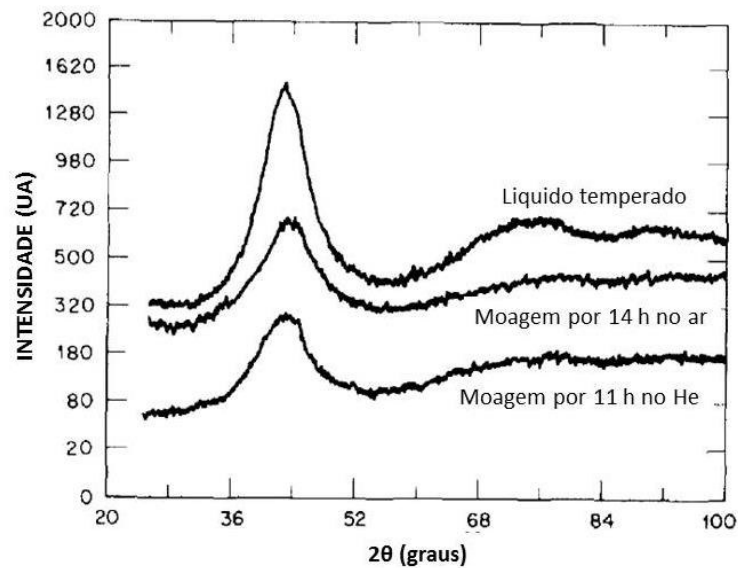
Nos estudos de Nash *et al.*[34] foi sugerida a formação da fase Ni<sub>8</sub>Nb por meio de uma reação peritetoide. Nos cálculos realizados por Bolcavage *et al.* [8] incluíram novos valores de entalpia de formação dos intermetálicos e um melhor ajuste dos pontos invariantes e temperaturas de equilíbrio. No trabalho mais recente de recálculo do diagrama Ni-Nb, realizado por Chen *et al.* [9][4] desenvolveram novos experimentos para o refinamento do diagrama mediante diferentes técnicas de manufatura e caracterização, criando experimentos otimamente reproduzíveis para fazer suas medições e confirmaram as características do diagrama de equilíbrio previamente estabelecido, incluindo refinamento dos valores de entalpia de mistura do líquido. Também confirmaram a existência da fase Ni<sub>8</sub>Nb e mediram com precisão a temperatura de transição associada à reação peritetoide entre a matriz CFC e a fase Ni<sub>8</sub>Nb. Para tal fim uma liga de composição Ni<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub> produzida em forno a arco, foi recozida a 500°C por 45 dias, após foi analisada com as técnicas de DRX e DSC.

Em 1959, em estudos desenvolvidos com uma liga Au-Si submetida à RSP foi obtida acidentalmente a primeira liga com microestrutura amorfa [6], e até o presente momento tem sido desenvolvidas uma grande quantidade de pesquisa sobre esse tópico, a fim de se avaliar a habilidade de amorfização de diversas ligas, devido à sua superioridade nas propriedades tanto químicas quanto mecânicas. No caso das ligas à base de Ni-Nb, no ano 1967 foi reportada pela primeira vez por R.C. Ruhl *et al.*, a capacidade de amorfização dessa liga binária, sendo observado por difração de raios X [6][5][35], onde atingiu-se 100% do que eles, na época, chamaram de “microcristalinidade” com porcentagens atômicas de Nb variando de 55, 46, 41, 40 até 33,4. Posteriormente, Koch *et al* [7] acharam pela primeira vez que a liga Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> at% possui facilidade de amorfizar completamente quando resfriada rapidamente desde o estado líquido, e foi comparada no mesmo trabalho com a estrutura completamente amorfa, mas obtida com a técnica *mechanical alloying* (MA) para a mesma composição. Esta comparação tem sido efetuada mediante padrão DRX no gráfico apresentado na Figura 3.10. O padrão é muito similar com aquele obtido por Ruhl.

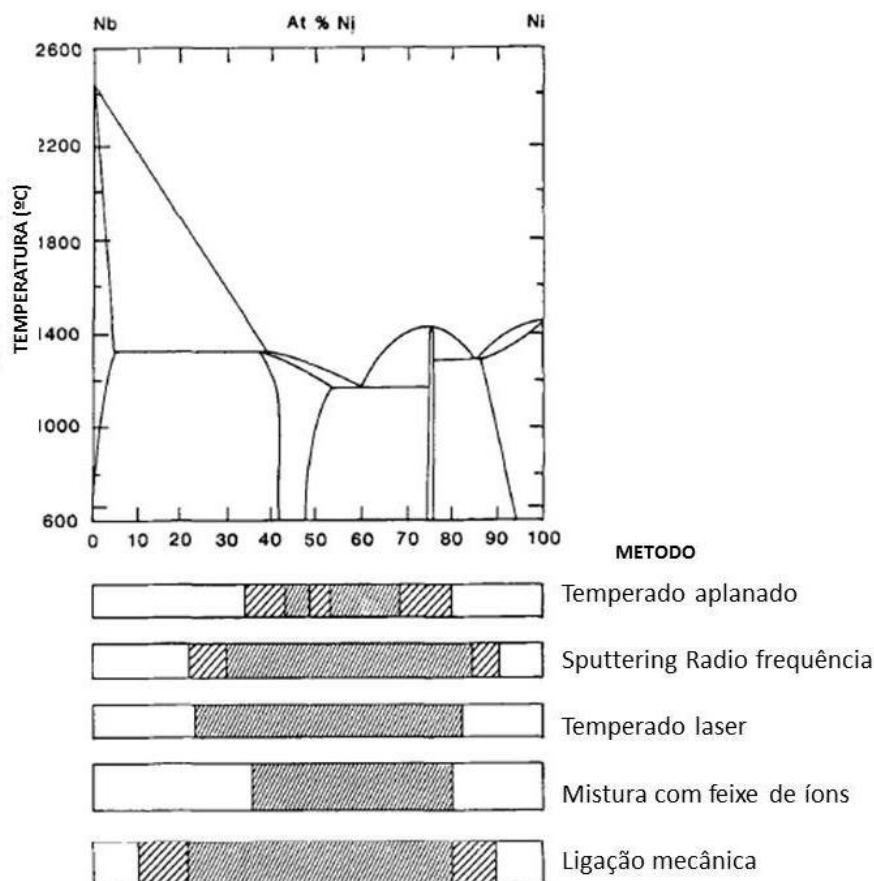
Em estudos seguintes, as ligas binárias Ni-Nb tem sido amorfizadas mediante diferentes técnicas, além da MA, entre as quais se encontraram: *Splat Quenching* (técnica de resfriamento rápido), *Radio Frequency (RF) Sputtering*, *Laser Quenching* e *Ion Beam Mixing*, onde a técnica de MA é a que oferece

amorfização num maior intervalo de composições, para obter tanto amorfização completa como mistura amorfa e cristalina, reportado na literatura, entre 21 e 80 at% de Nb, como observado na Figura 3.11. [35].

As ligas à base de Ni-Nb têm recebido especial atenção devido a sua excelente resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência à corrosão, propriedades potencializadas pela habilidade de amorfização ou nanocristalização obtida pela liga.



**Figura 3.10** Padrões de difração da liga Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> obtida por moagem em He, ar e por liquido temperado [7].



**Figura 3.11** Intervalos de composição de obtenção de fase amorfa para diferentes técnicas. Sombreado fino representa a completamente amorfizada, o sombreado grosseiro a mistura entre fase cristalina e amorfa [35].

A habilidade de uma liga de atingir a fase amorfa não depende somente das taxas de resfriamento, mas também de fatores como a composição química, onde a probabilidade de formação de vidro metálico aumenta com o aumento do número de componentes, além de fatores termodinâmicos como valores de entalpia de mistura negativos, a presença de “eutéticos profundos” (*Deep Eutectics*) no diagrama de equilíbrio de fases [36]. Assim, nas últimas décadas a amorfização e nanocristalização de ligas está sendo desenvolvida para sistemas multicomponentes (ternários, quaternários, etc.). M. Lee *et al* [37] produziram fita de uma liga ternária Ni-Nb-Ta por meio de *melt spinning*, com composições de  $Ni_{60}Nb_{40-x}Ta_x$  ( $x=0, 3, 5, 10, 20$  at%). Mais recentemente, amorfização e nanocristalização num sistema Ni-Nb-Si foi desenvolvido

mediante MA [38], neste caso foram amorfizadas as ligas com as composições de  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{57.5}\text{Nb}_{37.5}\text{Si}_5$ , e  $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{35}\text{Si}_{10}$  at%, observando-se que a fase amorfa incrementa com a adição de Si. A nanocristalização da liga  $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{35}\text{Si}_{10}$  produz a formação de intermetálicos, e foi observado um acréscimo na dureza e no módulo de Young das ligas como consequência da formação das fases secundárias nanocristalinas como a  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ,  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e  $\text{Ni}_2\text{Nb}_3\text{Si}$ , além disso, as ligas possuem também boa estabilidade térmica.

### **3.4 Resistência à corrosão em ligas amorfificáveis e superligas.**

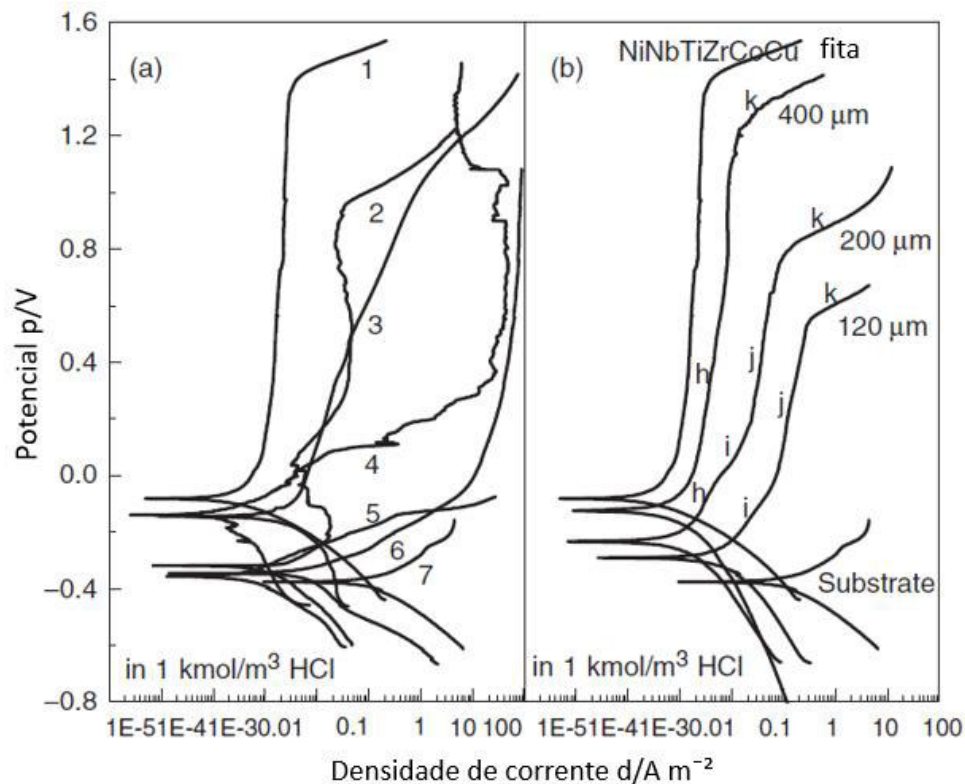
Nos materiais cristalinos, sejam metais puros ou ligas, pode ocorrer espontaneamente a formação de uma camada passiva que irá proteger o material dos processos corrosivos. Uma das condições para a formação desta camada é possuir uma microestrutura homogênea, já que a camada não irá se formar em materiais que apresentam certo tipo de heterogeneidades. Estas heterogeneidades apresentam-se como fases secundárias, precipitados, segregações, limites de grão, discordâncias e falhas de empilhamento. Consequentemente, a degradação de materiais cristalinos começa, geralmente, pela heterogeneidade. Em caso contrário, os materiais amorfos são constituídos por uma única fase de uma solução sólida homogênea. Desta forma, as ligas amorfas com um conteúdo suficiente de elementos resistentes à corrosão, como o caso das ligas Ni-Nb, apresentam resistência à corrosão superior quando comparadas com ligas de estrutura cristalina. Estas propriedades químicas e físicas superiores obtidas nas ligas amorfas estão baseadas nessa natureza de apresentar uma única fase amorfa homogênea, já que esse fato vai garantir a formação da camada passiva protetora uniforme e livre de defeitos [39].

A resistência à corrosão apresentada pelas superligas está diretamente relacionada com os elementos de liga que conferem estas propriedades. Elementos como o Ni, Cr, Al, Ti, Mo, W, Nb contribuem para incrementá-la, mas essa resistência vai também ser afetada pelo meio onde a superliga estará submetida, o que representa uma limitação quando comparadas com a superioridade das ligas amorfas.



Pode-se encontrar na literatura uma grande quantidade de trabalhos sobre o desenvolvimento de diferentes tipos de processos para gerar recobrimentos depositando-se uma liga sobre um substrato, a fim de incrementar sua resistência ao desgaste ou à corrosão, e com menor custo. Estes processos também são utilizados na manufatura de componentes. Zhan *et al.* [40] estudaram a resistência à corrosão de uma liga Ni-Cr-Mo-Nb depositada sobre três tipos de aço (ferro puro, aço baixo C e aço inox 304). As camadas foram depositadas pela técnica chamada *Double Glow Plasma Surface Alloying*, em que foi obtida uma camada uniforme, contínua e compacta da liga à base de Ni. Os ensaios para medir a resistência à corrosão foram efetuados pelo método de polarização potenciodinâmica numa solução de 3,5% NaCl (simulação da água do mar) e 5% HCl, além de ensaio mantendo-se em exposição por 200 horas numa solução de 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 20% HCl. Com as curvas de polarização, foi concluído que a camada depositada no substrato de aço inox apresenta maior resistência à corrosão quando comparada com Inconel 625 e com aço 304, sem recobrir.

Wang *et al.* [12] avaliaram a resistência à corrosão em médio corrosivo de 6 kmol/m<sup>3</sup> de HCl, de um recobrimento com a liga multicomponente e completamente amorfa Ni<sub>53</sub>Nb<sub>20</sub>Ti<sub>10</sub>Zr<sub>8</sub>Co<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>, depositada por meio de *kinetic metallization* (KM) usando pó atomizado. O recobrimento com espessura de 400 µm apresentou ótima resistência à corrosão numa liga amorfa segundo os extremamente baixos valores de densidade de corrente passiva e a ampla região passiva num ambiente extremamente corrosivo como a solução aquosa de 6 kmol/m<sup>3</sup> de HCl. Foi observado que a resistência à corrosão do recobrimento aumenta consideravelmente com o aumento da espessura, como observado na Figura 3.12.



**Figura 3.12** Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga amorfa  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$  [12].

Um estudo do comportamento à corrosão galvânica do Inconel 718 após soldagem com feixe de elétrons foi desenvolvido por Huang *et al.* [41]. O Inconel 718 é uma das superligas à base de Ni mais utilizadas devido a sua alta resistência mecânica e à oxidação em alta temperatura. Os experimentos foram feitos em solução 3,5% NaCl a 30 °C e mostraram que a corrosão galvânica pode acontecer na área de soldagem quando o material apresenta polarização anódica ou se for corroído livremente. O potencial de corrosão varia entre cada uma das zonas da soldagem (zona de fusão, zona afetada termicamente e metal base), o que é considerado o fator mais importante para produzir corrosão galvânica. Abioye *et al.* [42] utilizaram cabo de Inconel 625 num processo de laser cladding com a finalidade de avaliar seu desempenho à corrosão eletroquímica numa solução não aerada de NaCl 3,5%, com eletrodo de referência Ag/AgCl. O recobrimento de Inconel 625 foi depositado sobre um substrato de aço inox AISI 304L, não apresentou porosidade nem trincas; foi observado que o recobrimento sofre degradação com o aumento da diluição de

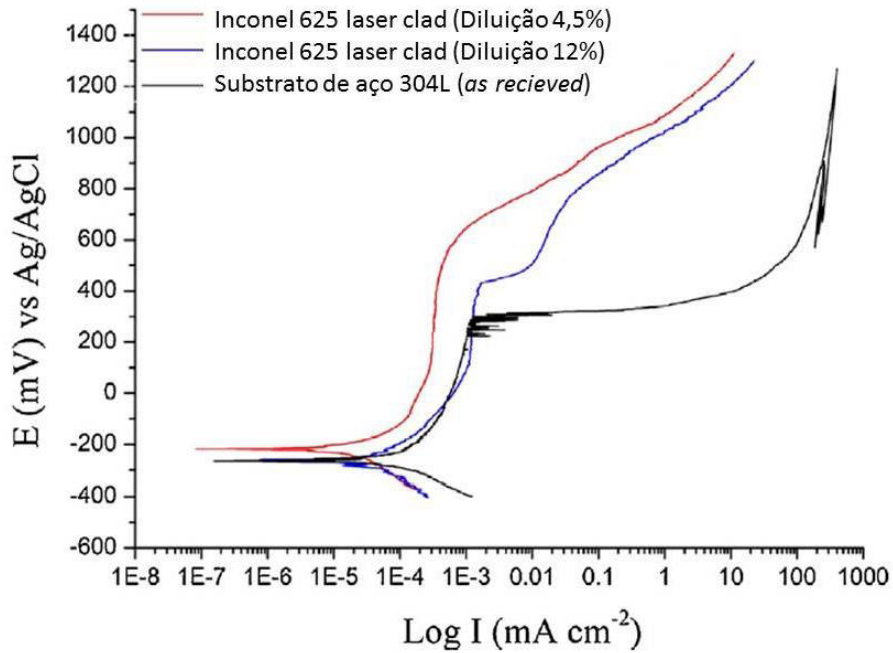
Fe, porém o desempenho do revestimento foi similar com o Inconel 325 e superior ao aço 304L.

A Tabela 3.4 contém as informações do comportamento à corrosão dos materiais envolvidos no estudo, em que  $E_{corr}$  é o potencial de corrosão,  $I_p$  é a densidade de corrente passiva e  $E_b$  o potencial de ruptura, que seria o potencial de pite (*breakdown potential*). A Figura 3.13 apresenta as curvas de polarização das camadas do Inconel 625 por laser cladding e do aço 304L no estado de entrega (*as received*).

Zhang *et al.* [43] estudaram uma estrutura de vidro metálico  $Ni_{50}Nb_{50}$  que inibe a iniciação do pite, a fim de estabelecerem a correlação entre a corrosão e as estruturas amorfas. A Figura 3.14 apresenta as curvas de polarização do  $Ni_{50}Nb_{50}$  amorfo e cristalino, testados numa solução de HCl 1M; os dois materiais apresentam repassivação. As duas amostras, tanto cristalina quanto amorfa, apresentam baixa densidade de corrente de passivação, uma média de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  e a região passiva até 1,5 V (SCE), o que indica alta resistência à corrosão da liga, embora na Figura 3.14 se possa observar que a liga amorfa tem comportamento mais nobre.

**Tabela 3.4** Desempenho à corrosão do Inconel 625 antes e depois de depositado, e do aço 304L [42].

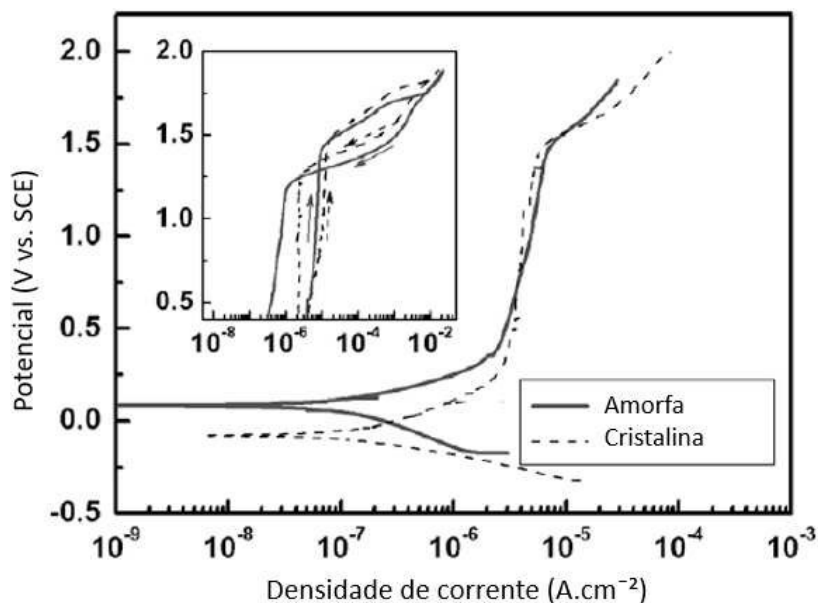
Material	$E_{corr}$ (mV)	$I_p$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_b$ (mV)
<b>Inconel 625</b>	-264	$4,7 \times 10^{-4}$	600
<b>Aço inox 304L</b>	$-265 \pm 16$	$1,9 \times 10^{-3}$	$340 \pm 10$
<b>Inconel 625 (cladding)</b>	$-222 \pm 8$	$3,0 \times 10^{-4}$	$585 \pm 5$



**Figura 3.13** Curvas de polarização das camadas do Inconel 625 por laser cladding e do aço 304L no estado de entrega (*as received*) [42]

Zhang *et al.* também estudaram o crescimento do pite na liga  $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ , amorfa e cristalina [44]. Comparações das taxas de crescimento do pite e das cargas que passam durante o pite revelam que o pite cresce mais rápido na liga amorfa, mas com volume final menor, sugerindo que a estrutura amorfa induz à rápida dissolução dos pites, promovendo acúmulo de elementos passivantes como o Nb e resultando numa maior taxa de repassivação.

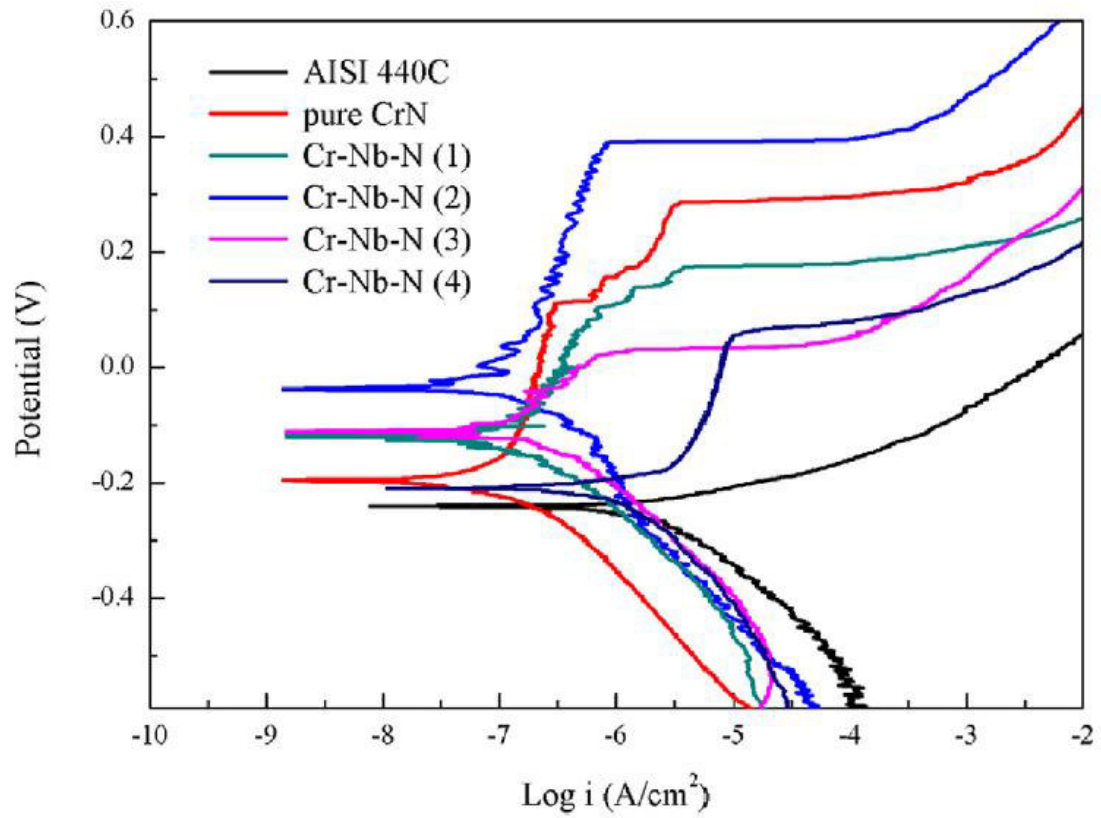
Desheng *et al.* [45] estudaram o efeito do teor de Nb na microestrutura e na resistência à corrosão de recobrimentos Cr-Nb-N depositados sobre um substrato de aço AISI 440C, por meio do processo de *sputtering*. Foram avaliadas quatro ligas com teores de Nb de 8, 16, 23 e 28% em peso de Nb, que foram numeradas como 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As amostras foram testadas com a técnica de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto (3,5% NaCl).



**Figura 3.14** Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$  para estrutura amorfa e cristalina [43].

Na Figura 3.15 ilustram-se as curvas de polarização resultantes dos testes realizados em um substrato aço 440C com 5 tipos de recobrimento, o primeiro deles Cr-N sem conteúdo de Nb e, nos outros 4 recobrimentos, variando a porcentagem de Nb. As composições químicas em porcentagem atômica dos recobrimentos são as seguintes:  $\text{Cr}_{58,2}\text{N}_{41,8}$ ,  $\text{Cr}_{52,3}\text{Nb}_{5,1}\text{N}_{42,6}$  (1),  $\text{Cr}_{44,6}\text{Nb}_{10,9}\text{N}_{44,5}$  (2),  $\text{Cr}_{38,0}\text{Nb}_{16,3}\text{N}_{45,7}$  (3),  $\text{Cr}_{31,1}\text{Nb}_{19,5}\text{N}_{49,4}$  (4).

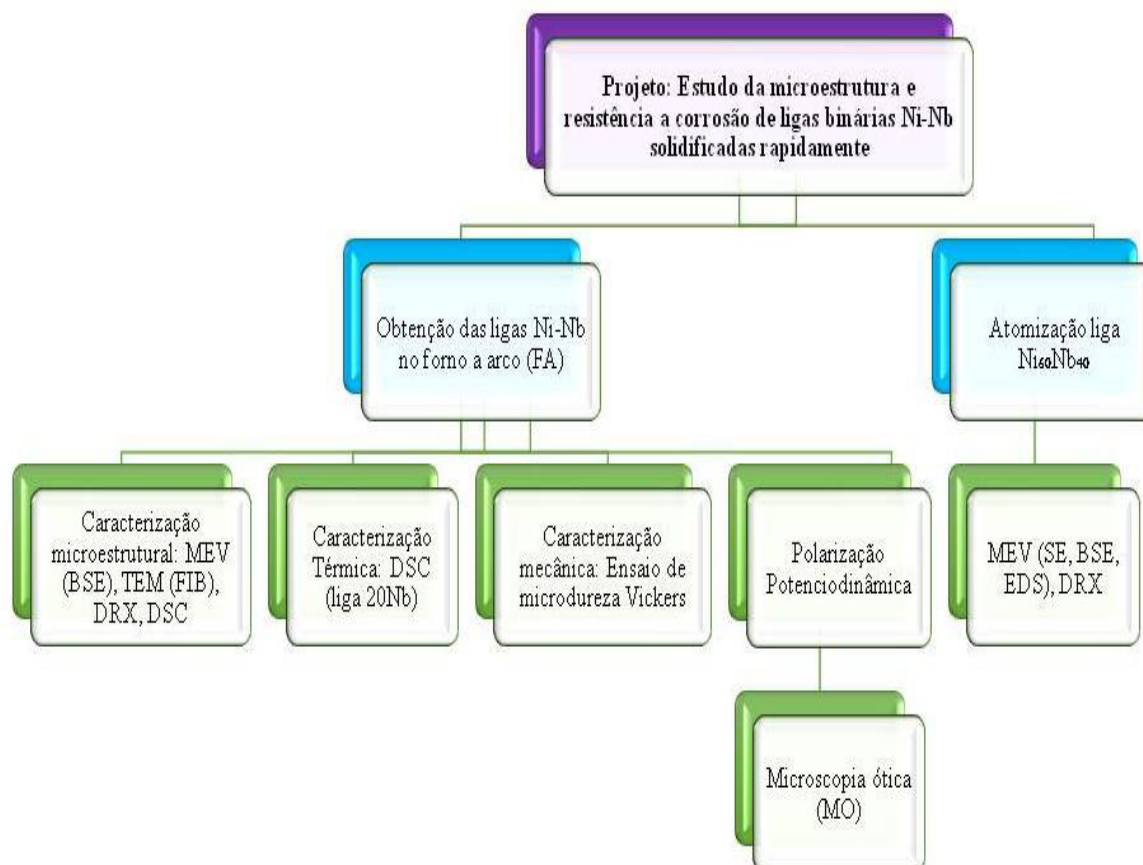
Os recobrimentos com os teores mais baixos de Nb mostraram um comportamento positivo tanto no  $E_{\text{corr}}$  quanto no  $E_{\text{pite}}$  quando comparados com o recobrimento sem teor de Nb, porém  $E_{\text{pite}}$  sofreu diminuição com maiores teores de Nb. O recobrimento com o teor intermediário de Nb (16%, amostra 3) apresentou a melhor resistência à corrosão devido à alta polarização gerada pela modificação na microestrutura por adição de Nb. Foi observado que nas ligas CrNbN com baixos teores de Nb (16%), o  $E_{\text{corr}}$  apresentou valores mais nobres (-38 mV) quando comparado com o recobrimento CrN (-195 mV). Porém, com o aumento da %Nb, o  $E_{\text{corr}}$  voltou para valores mais negativos. O  $E_{\text{pite}}$  aumentou até o conteúdo de 23%Nb (amostra 3), mas, com o aumento do Nb, ele sofreu uma queda significativa.



**Figura 3.15** Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do substrato de aço AISI 440C, sem recobrimento, com recobrimentos de CrN e de Cr-Nb-N, testadas em solução de 3,5% NaCl [45].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho realizado foi principalmente experimental e exploratório. Na Figura 4.1 é apresentado o fluxograma das atividades desenvolvidas durante o projeto de pesquisa.



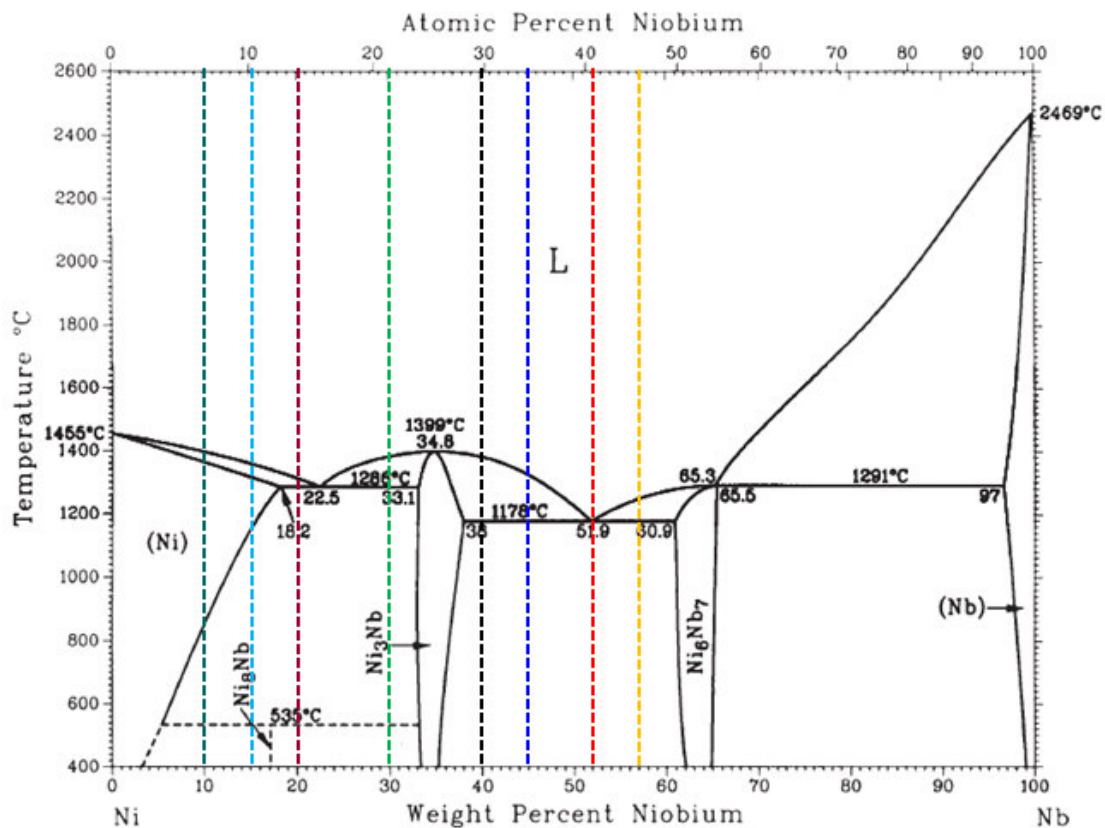
**Figura 4.1** Fluxograma dos processos e caracterização.

### 4.1 Sistema Ni-Nb

Seguindo como referência o diagrama de equilíbrio Ni-Nb apresentado na Figura 4.2, foram escolhidas as seguintes composições (wt% Nb): 10, 15, 20, 30, 40, 45, 52 e 57. Por praticidade, a partir deste momento as ligas serão nomeadas

da seguinte forma:  $x\text{Nb}$ , em que a letra  $x$  toma o valor da respectiva percentagem.

Cada composição é representativa de uma região do diagrama de equilíbrio e tem sido selecionada levando-se em conta a possível formação de intermetálicos como  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  (muito pouco reportado na literatura), a fase  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ , e da fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , que poderia se formar como a fase ordenada  $\gamma''$  com estrutura BCT ou como  $\delta$  com estrutura ortorrômbica. Duas das composições selecionadas estão localizadas perto dos pontos eutéticos (20% e 52%). Em geral, as diferentes ligas foram escolhidas com a finalidade de se observar a variação das propriedades estudadas em função do conteúdo de Nb.

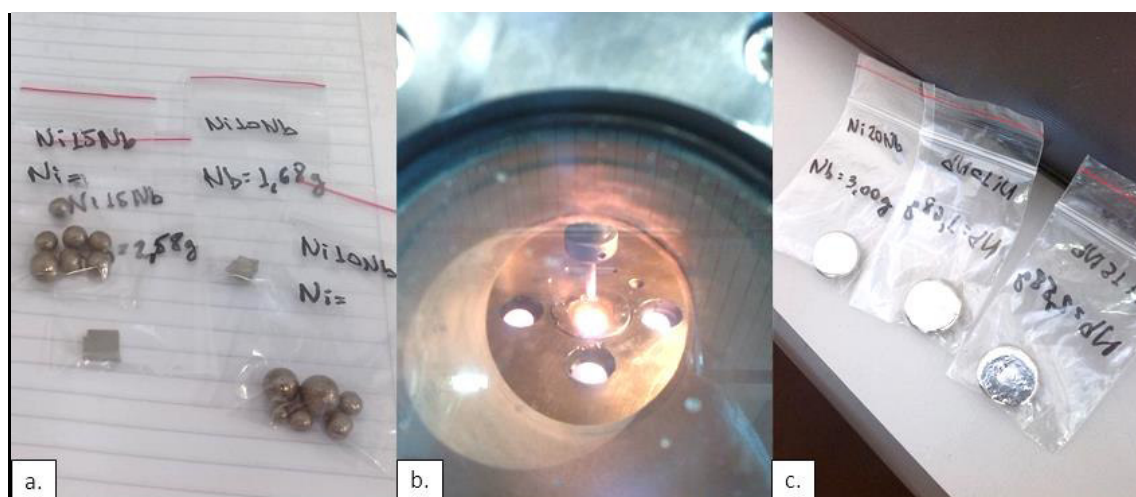


**Figura 4.2** Diagrama de equilíbrio Ni-Nb apresentando as diferentes composições selecionadas [24].



## 4.2 Preparação das ligas Ni-Nb no forno a arco

As ligas foram fabricadas mediante forno a arco Edmund Bühler, sob vácuo e atmosfera de gás argônio. O forno está localizado no laboratório de nanoestruturas no DEMA, e como matéria-prima foram utilizados Ni e Nb puros. Nas figuras 4.3a, 4.3b e 4.3c ilustram-se a matéria-prima e o processo de fabricação das amostras no forno a arco, até o produto terminado. Cada amostra possui peso aproximado de 18 gramas. As composições de porcentagem em peso do nióbio adicionado ao níquel encontram-se na Tabela 4.1, apresentando também a composição medida no MEV Inspec S50, com a técnica de EDS.



**Figura 4.3** Preparação de amostras Ni-Nb no forno a arco a) níquel e nióbio puros b) Fundição no forno a arco c) Amostras terminadas.

**Tabela 4.1** Conteúdo de nióbio nas ligas binárias Ni-Nb, nominal e contagem EDS.

Nominal w%Nb	10	15	20	30	40	45	52	57
EDS w%Nb	9,3	12,1	18,9	28,0	38,0	43,7	49,5	54,6

## 4.3 Caracterização

### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando os equipamentos FEI Inspect S50 e Philips XL-30 FEG, localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE). Foi utilizada a técnica BSE para se obter contraste químico e diferenciar as fases formadas em cada uma das ligas. Também foi utilizada a técnica de microanálise espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar com precisão a composição química tanto da matriz quanto dos precipitados e segundas fases.

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Durante a observação com MEV da liga 20Nb, foi encontrada uma fase suspeita de ser a fase  $Ni_8Nb$ , por o que foi necessário fazer uma análise mais aprofundado observando com microscopia eletrônica de transmissão (MET), numa amostra extraída com a técnica de feixe de íons focalizados (*Focused Ion Beam*, FIB). O equipamento MET empregado foi o FEI TECNAI G2 F20 200kV, localizado no LCE e para a técnica FEI. A preparação por FIB foi realizada pelo professor Vicente Amigò no laboratório de caracterização da Universidade Politécnica de Valencia.

### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Análise DRX foi realizado com o objetivo de verificar a formação das fases nas amostras das ligas Ni-Nb e no pó atomizado da liga  $Ni_{60}Nb_{40}$ . O equipamento a utilizado foi o SIEMENS D5005 o qual está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE. Para interpretação dos gráficos foram utilizados padrões em bases de dados ao respeito do JCPDS [46] e ICSD [47].

#### 4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi realizada análise térmica por meio de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) com o fim de verificar a formação da fase ordenada Ni<sub>3</sub>Nb na liga Ni-20Nb. O equipamento utilizado foi o Netzsch modelo DSC-404 (temperatura máxima 1400°C), localizado no laboratório de análises térmicas. Foi empregada uma amostra de massa 15 mg da produzida no forno a arco. No primeiro lugar foi obtida a curva de base. Durante o ensaio a amostra foi aquecida a uma taxa de 20 K s<sup>-1</sup> até uma temperatura de 1300°C.

#### 4.3.5 Ensaio de microdureza Vickers

Os testes de dureza foram realizados no equipamento Shimadzu, modelo HMV-G 20ST, localizado no laboratório de solidificação do DEMa. As amostras foram testadas nas seções transversais, com 5 medidas para cada uma, e foi obtida a média do valor de dureza. Foram testadas com carga de 300 gf por 15 segundos e tomadas 5 medidas em cada amostra.

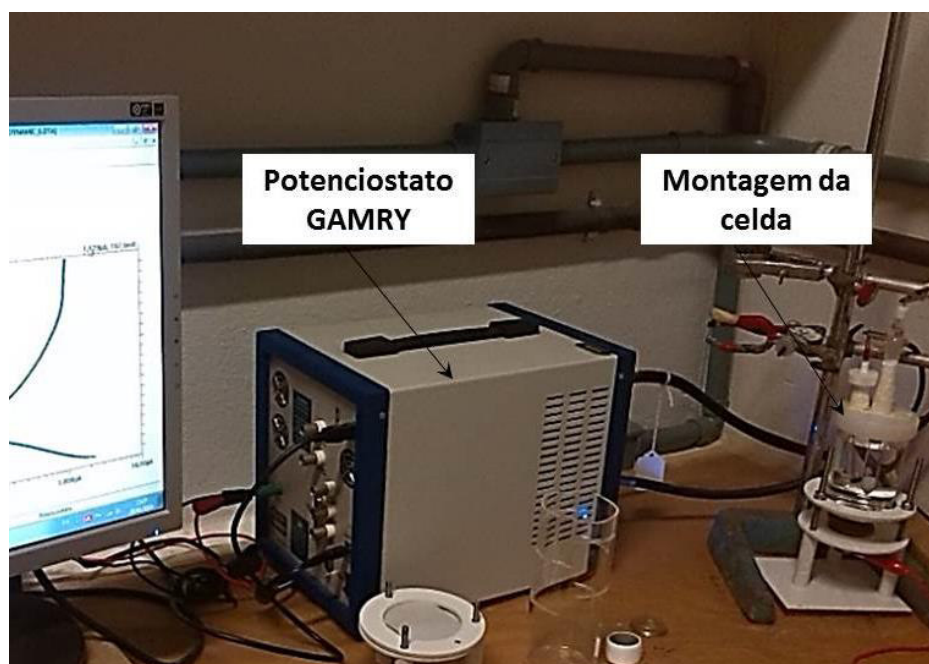
#### 4.3.6 Ensaio de Resistência à Corrosão

Uma superliga padrão à base de níquel foi utilizada como parâmetro de comparação com as propriedades das ligas Ni-Nb. As ligas Ni-Nb têm sido testadas por meio do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto. Com o intuito de simular a água do mar, extraíram-se as medidas tanto do potencial de corrosão quanto do potencial de pite, e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ).

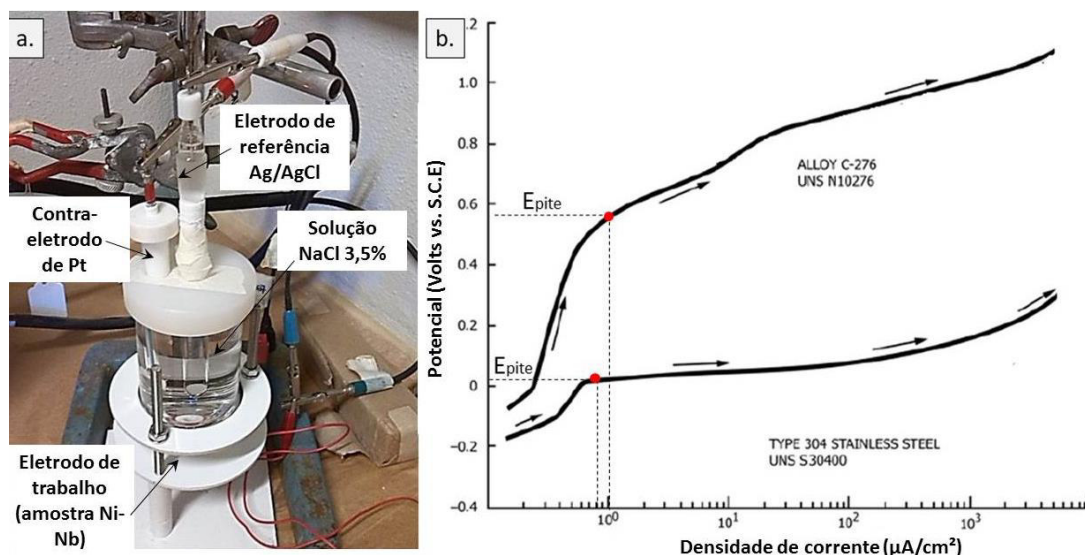
O equipamento utilizado foi o potenciostato Gamry, modelo Reference 3000, juntamente com os softwares DC105™ DC Corrosion, para aquisição de dados, e Echem Analyst™, para visualização e tratamento dos dados. A Figura 4.4 ilustra o potenciostato e o sistema utilizado durante os ensaios. A sequência foi configurada com os seguintes parâmetros: potencial aplicado de 0 V até 1900

mV e tempo de exposição no potencial de circuito aberto (OCP) de 3600 segundos.

A montagem realizada consistiu em eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em solução saturada de cloreto de potássio (KCl), um contraeletrodo de platina (Pt) e a amostra como eletrodo de trabalho submergidos numa solução aquosa 3,5% (em peso) de cloreto de sódio (NaCl). A montagem experimental dos eletrodos é apresentada na Figura 4.5a. O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado com base na norma ASTM G61-86 [48]. O valor do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) para cada curva foi obtido no ponto da curva anódica, onde houve aumento brusco no valor de densidade de corrente no trecho passivo, como ilustrado no esquema na Figura 4.5b. O critério para finalizar cada ensaio foi quando a densidade de corrente atingiu o valor de  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ou quando atingiu o potencial máximo de 1900 mV.



**Figura 4.4** Potenciostato Gamry e a montagem, utilizados durante os ensaios de polarização potenciodinâmica.



**Figura 4.5** a) Montagem experimental com o eletrodo de referência (Ag/AgCl), contraeletrodo (Pt) e eletrodo de trabalho (amostra). b) Esquema de curvas anódicas mostrando o ponto para escolha do Epíte (imagem modificada de norma ASTM G61-86 [48]).

#### 4.3.7 Microscopia Ótica

Posteriormente aos ensaios de polarização potenciodinâmica, as amostras foram analisadas por meio de microscopia ótica com o microscópio Olympus Infinity 1, modelo BX41M-LED, localizado no laboratório de metalografia do DEMa.

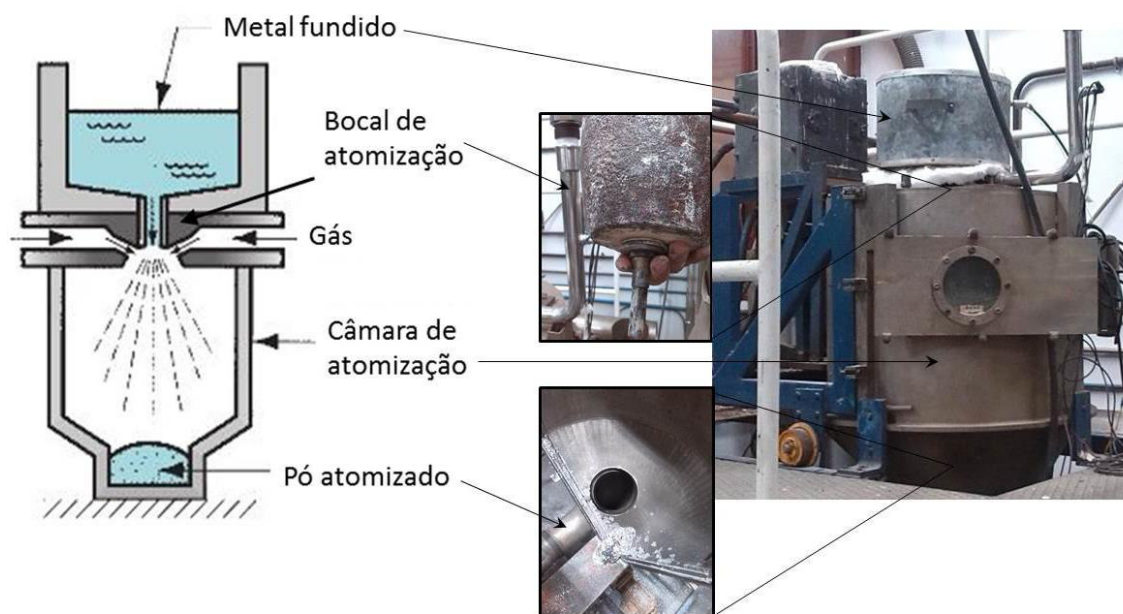
#### 4.4 Processo de Atomização a Gás

O processo de atomização foi realizado no equipamento de conformação por spray, localizado no laboratório de fundição do DEMa (Figura 4.6). Foram utilizados 3 kg de liga Ni-Nb comercial fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e 0,752 kg de Ni (99,99% pureza), para atingir a composição  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . A composição química da liga da CBMM é apresentada na Tabela 4.2.

A liga foi atomizada com bocal de atomização de 4 mm, e o gás empregado foi o nitrogênio. Segundo o diagrama de equilíbrio, a temperatura de fusão da liga é de 1178 °C, e foi vazada a 1550 °C por ter apresentado alta viscosidade.

**Tabela 4.2** Composição química da liga comercial doada pela CBMM.

Elemento	Nb	Ni	Al	Si
% Peso	65	33	1,5	0,5



**Figura 4.6** Esquema do equipamento para atomização à gás (conformação por spray).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de Raios X (DRX)

Nas figuras 5.1a e 5.1b são apresentados os resultados de DRX para as ligas 10Nb, 15Nb e 20Nb, 30Nb, 40Nb, 45Nb, 52Nb e 57Nb. Tomando como referência o diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Nb (Figura 4.2), nas amostras com 10, 15, 20 e 30Nb as fases esperadas são a matriz de  $\gamma$  (Ni-fcc), a fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e a fase metaestável  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , porém na Figura 5.1a pode-se observar no padrão de DRX a fase Ni-fcc em cada uma das composições, além da fase intermetálica  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  e  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$  somente para as ligas Ni-20Nb e Ni-30Nb.

De acordo com os dados coletados na literatura, estes relatam que o padrão de DRX da fase ordenada  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  seria idêntico ao padrão da fase Ni-fcc [9]. Portanto, dever-se-ia utilizar outra técnica de caracterização se quer-se identificar a fase  $\text{Ni}_8\text{Nb}$ , e a mais indicada para este fim seria a microscopia eletrônica de transmissão (MET), devido à possibilidade de utilizar a difração de elétrons de área selecionada (SADP) para coletar o padrão isolado da fase em maior magnificação do que no MEV ou em um microscópio ótico. Da mesma forma, na Figura 5.1b se observam os picos do intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  (rico em Ni) aparecendo em todas as demais composições, além da fase intermetálica  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  (rico em Nb), que aparece principalmente nas composições com 45, 52 e 57Nb.

### 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 5.2a e 5.2b apresentam as microestruturas das ligas 10Nb e 15Nb, respectivamente, com morfologia de crescimento dendrítico, morfologia habitual para as superligas à base de Ni [17]. Nas duas composições (10Nb e 15Nb), a microestrutura é muito similar, com a formação de microestrutura dendrítica mais grosseira para a liga com menor teor de Nb (Ni-10Nb).

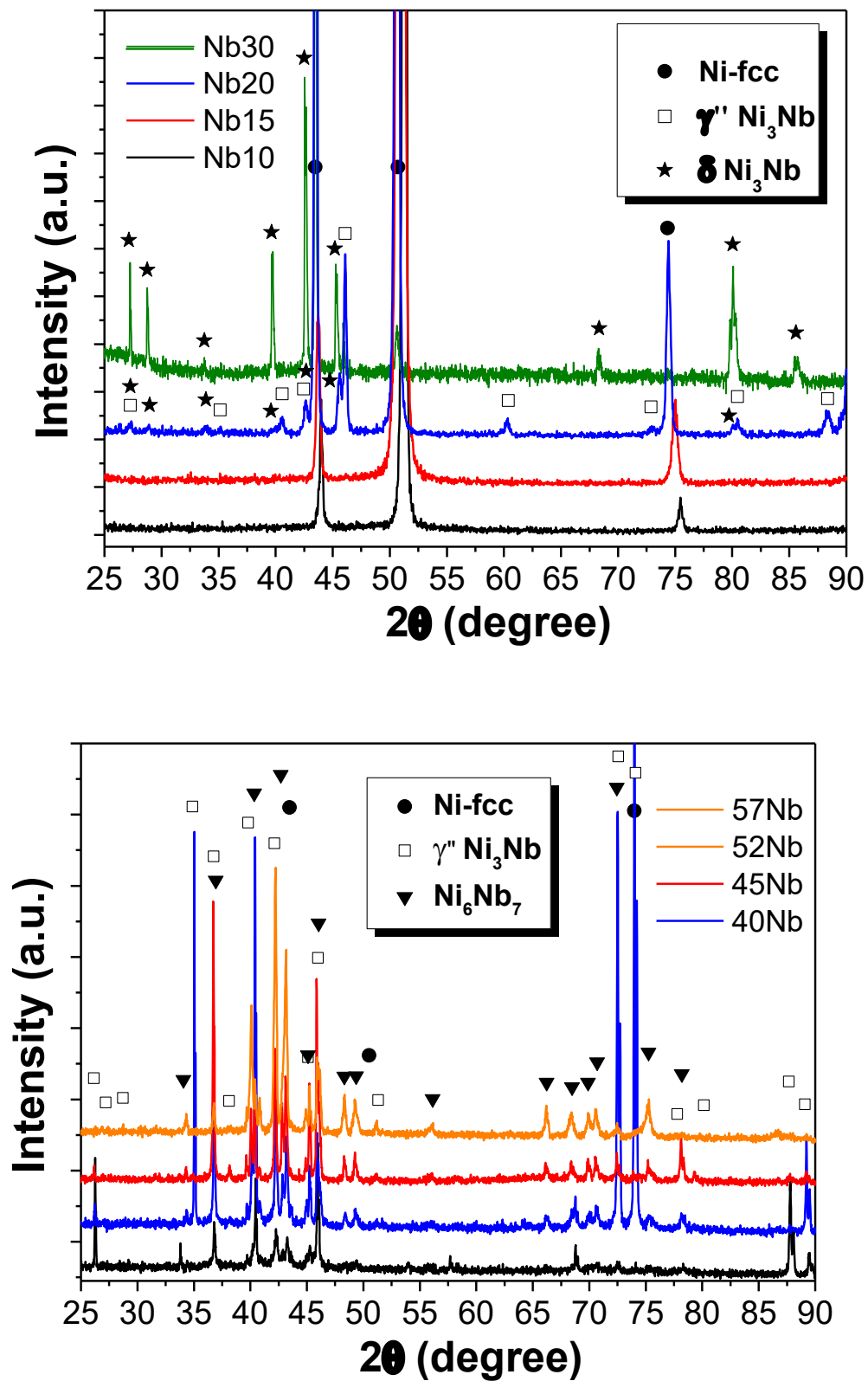
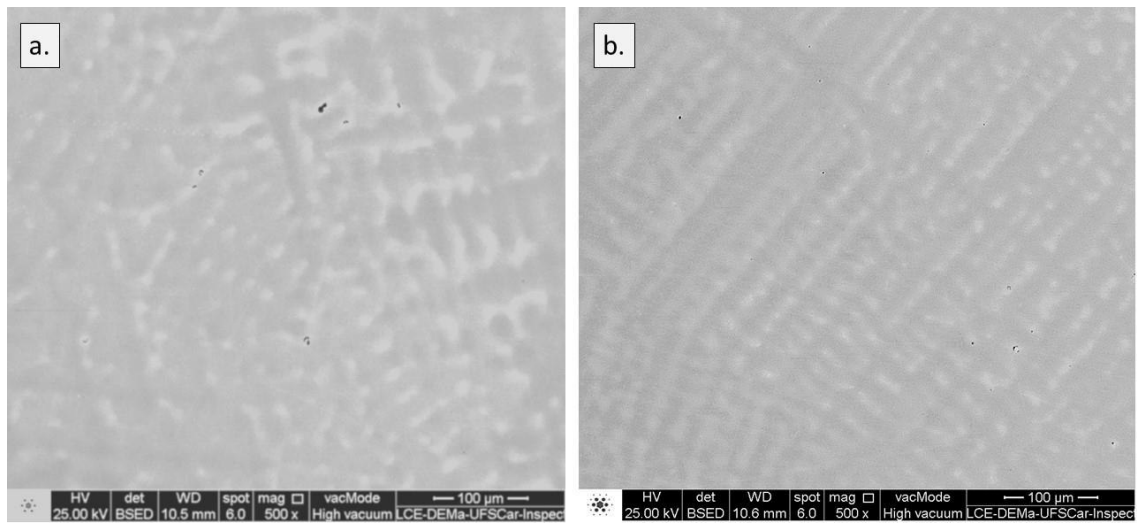


Figura 5.1 a) Padrão de difração de raios-X (DRX) das amostras 10Nb, 15Nb e 20 e 30Nb b) Padrão de difração das amostras 40Nb a 57Nb.

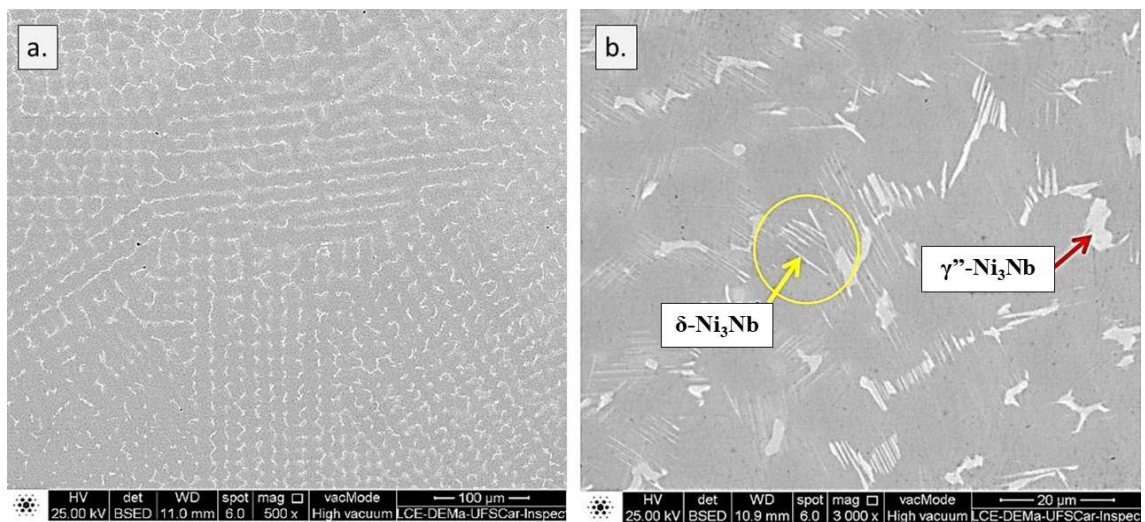


As 3 composições menos ligadas (com 10, 15 e 20%Nb) em termos de elementos de liga são hipoeutéticas. De acordo com a teoria de solidificação, quanto maior o teor de elemento soluto (Nb neste caso) tendendo ao eutético, maior o potencial para aumentar o valor do super-resfriamento térmico ( $\Delta T$ ), que significa um refinamento maior da microestrutura, seja o tamanho de grão, espaçamento interdendrítico e intercelular etc.

Com o aumento no conteúdo de Nb para o valor de 20% (Figura 5.3a e 5.3b), pode-se perceber que a microestrutura começa a sofrer variações significativas na morfologia. Esta é a composição mais próxima do primeiro eutético no diagrama Ni-Nb (teor de 22,5%Nb em peso). No caso da liga 20Nb (Figura 5.3), já não é tão marcado o crescimento dendrítico quanto nas ligas 10 e 15Nb. Assim, sugere-se mudança de morfologia para crescimento celular e se observam duas fases intermetálicas com morfologia diferente, uma delas com aparência de ilhas com formas irregulares, e outro tipo de fase bem diferenciada na forma de agulhas com largura nanométrica e comprimento micrométrico (Figura 5.3b). A composição química da fase na forma de ilhas foi analisada com EDS e identificada como o intermetálico  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Pela localização desta composição no diagrama de equilíbrio Ni-Nb (Figura 4.2), espera-se a presença de duas fases, tanto Ni<sub>3</sub>Nb quanto Ni<sub>8</sub>Nb. A fase Ni<sub>8</sub>Nb é metaestável e poderiasse formar fora do equilíbrio (por exemplo solidificação em molde de cobre). Com base na literatura, a presença da fase agulhada poderia sugerir que trata-se do intermetálico Ni<sub>8</sub>Nb, a qual foi identificada na liga Cu-30Ni-3Nb (Lu *et al.* [31]), embora a porcentagem de Nb nessa liga foi muito baixa e esteja bem no limite do diagrama Ni-Nb, podendo o Cu promover a formação mesmo com baixa porcentagem de Nb, as imagens reportadas neste artigo não são muito claras nem conclusivas ao apresentar esta fase (Ni<sub>8</sub>Nb) [31]. Porém, nos difractogramas DRX pode-se observar o padrão de difração da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb que também tem morfologia agulhada, isto foi confirmado através de MET, o que será apresentada na seção seguinte. Na Figura 5.4 é apresentada a microestrutura da liga 30Nb, e pode-se observar novamente uma mudança importante na morfologia com o aumento do conteúdo de Nb. Esta liga apresentou crescimento celular em transição para o dendrítico. Segundo a análise EDS realizada na fase clara (indicada com a seta), ela contém 31,5%Nb e 68,5%Ni, sendo identificada como fase Ni<sub>3</sub>Nb, com diminuição da fração da matriz de Ni-fcc.



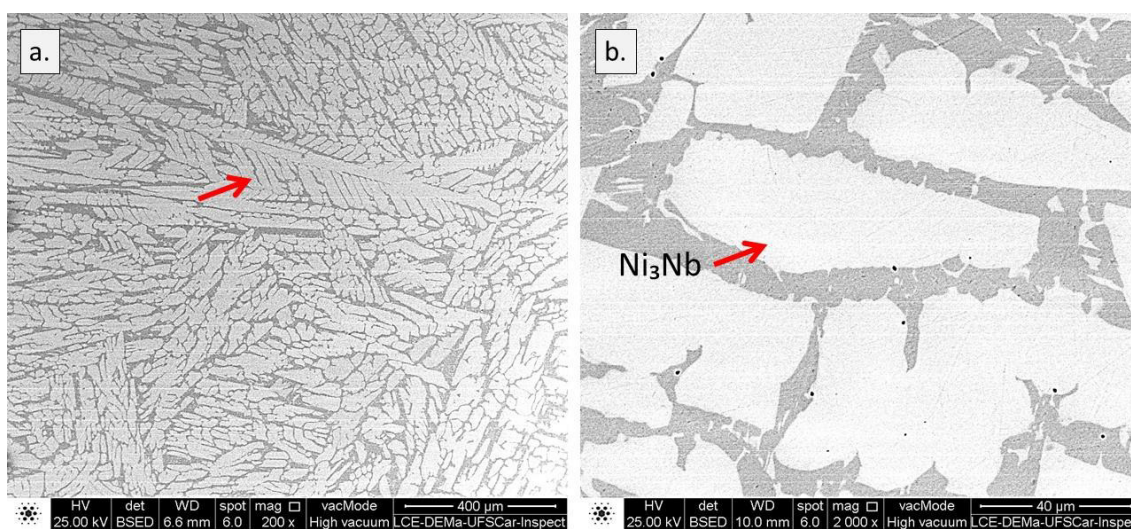
**Figura 5.2** Imagem MEV em sinal BSE das ligas a) 10Nb b) 15Nb, mostrando a morfologia de crescimento dendrítico e a ocorrência da fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  nas regiões interdendríticas e em meio à matrix de Ni-fcc.



**Figura 5.3** Imagem MEV em sinal BSE da liga 20Nb a) microestrutura celular dendrítica das fases intermetálicas b)  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  (ilhas irregulares), e  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  na forma de agulhas finas em meio à matrix de Ni-fcc.

Esta microestrutura solidificou de maneira semelhante àquela identificada no trabalho de Paes *et al* [15] (Figura 3.3), em que estudaram uma liga CoCrWC depositada através de PTA. A liga CoCrWC possui aproximadamente 60% em peso de Co e 28% Cr; neste caso, o Co é o elemento principal, ao invés do Ni

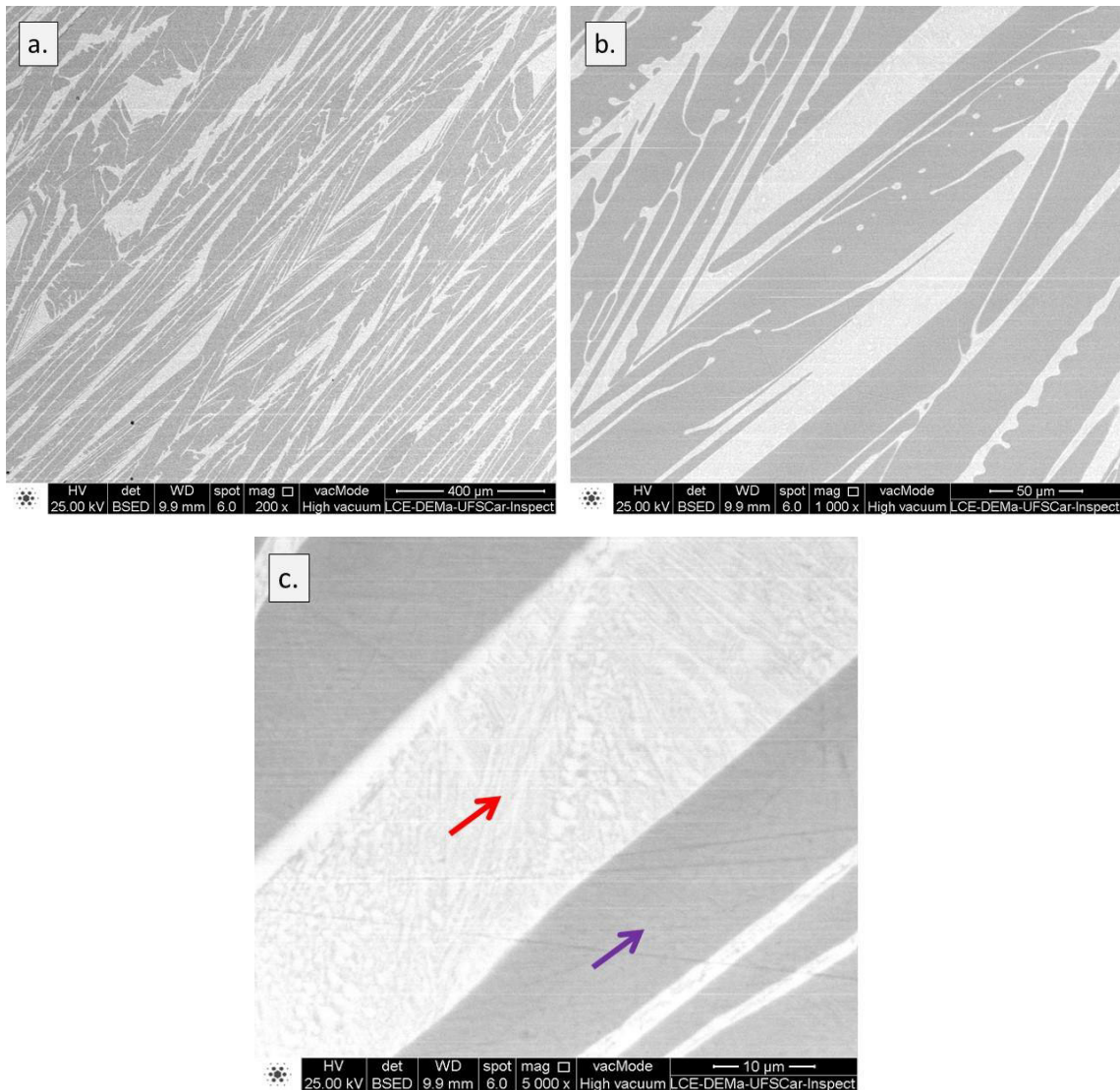
(da liga Ni-30Nb). Estas ligas possuem propriedades físicas e químicas parecidas, com configurações eletrônicas quase iguais, e acima de 417 °C o Co tem estrutura CFC, fatores que influenciam no tipo de estrutura solidificada. A similaridade na morfologia de solidificação entre estas duas ligas também é indicativo da influência da taxa de resfriamento imposta em cada processo de solidificação rápida em conjunto com a composição química, lembrando a semelhança entre o princípio de funcionamento do PTA e da fusão em coquilha de cobre.



**Figura 5.4** Imagem MEV (BSE) da liga 30Nb a) microestrutura dendrítico celular b) fase  $Ni_3Nb$  ilustrada em maior aumento (mais clara em tom de cinza, maior número atômico Z) e a matriz de Ni-fcc mais escura (menor Z).

Nas figuras 5.5a e 5.5b, observa-se a microestrutura da liga 40Nb, a qual apresenta diferenças significativas com o aumento da porcentagem de Nb. A solidificação desta liga tem uma morfologia semelhante com ramos de trigo, similar à microestrutura nanocristalina obtida por Catto *et al* [16] (Figura 3.4). A Figura 5.5a ilustra uma microestrutura hipoeutética contendo alta fração do microconstituente eutético entre as fases  $Ni_3Nb$  e  $Ni_6Nb_7$  (seta roxa na Figura 5.5c) em meio à matriz que é formada pelo intermetálico  $Ni_3Nb$ , de acordo com o diagrama de equilíbrio. A fase clara (microconstituente eutético:  $Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$ ) aparece mais refinada e a análise de EDS realizada nas regiões claras

(sinalizada com a seta na Figura 5.5c) mostrou porcentagem de 50,7%Nb e 49,3%Ni, que, segundo o diagrama de equilíbrio, corresponde à composição eutética ( $\text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ) com 51,9%Nb. Como a liga Ni-40Nb foi solidificada fora do equilíbrio, é natural que os limites de solubilidade dos elementos em cada fase sejam ligeiramente alterados e a composição do eutético modifique-se um pouco conforme os resultados obtidos.



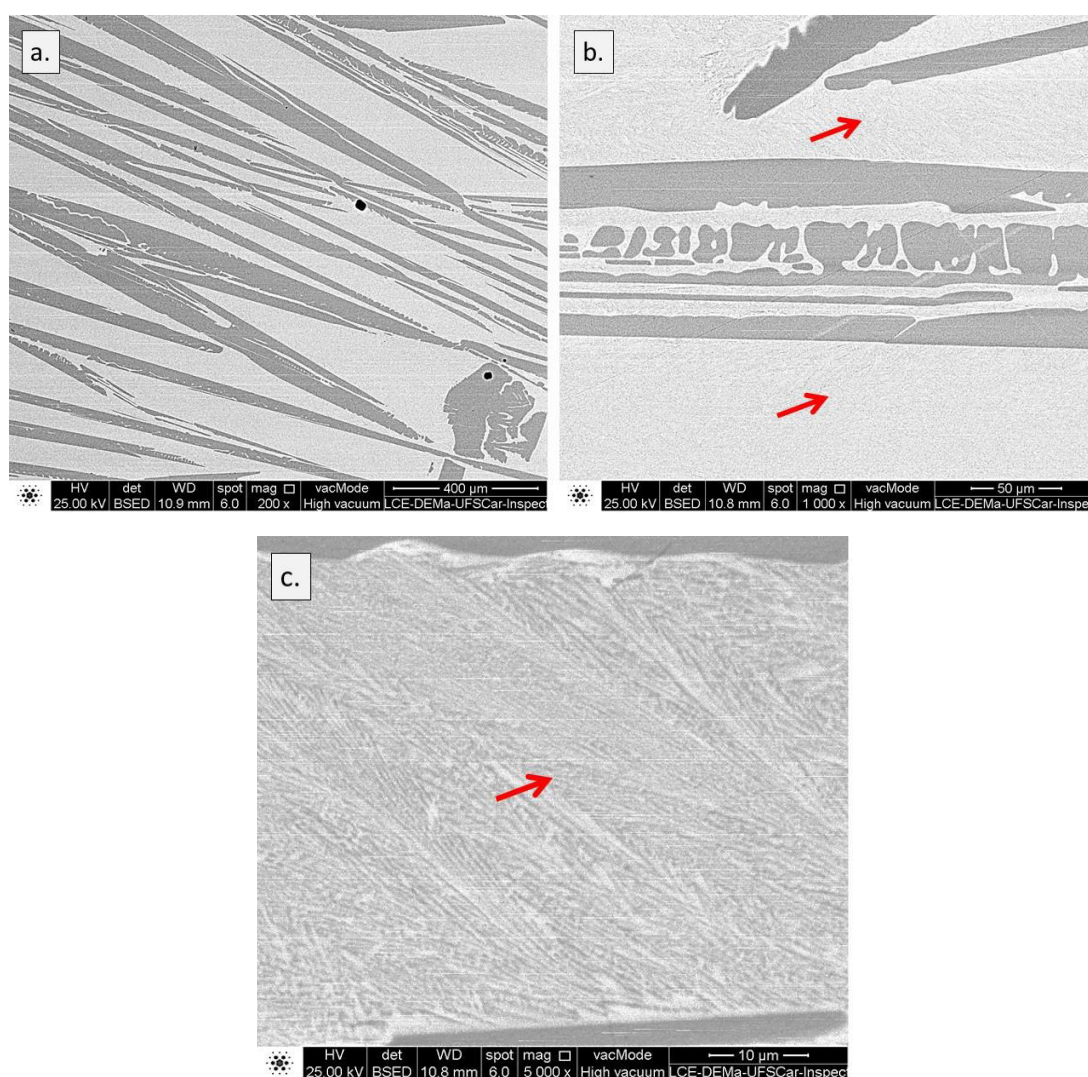
**Figura 5.5** Imagem MEV (BSE) da liga 40Nb a) e b) matriz e fase eutética c) detalhe do microconstituente eutético (mais claro) e matriz da fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ .

Com as ligas 40 e 45Nb ocorreu uma situação similar à das ligas 10 e 15Nb, com respeito à microestrutura, devido ao fato que estas seguiram tendências similares, com diferença apenas nas dimensões (largura) da fase



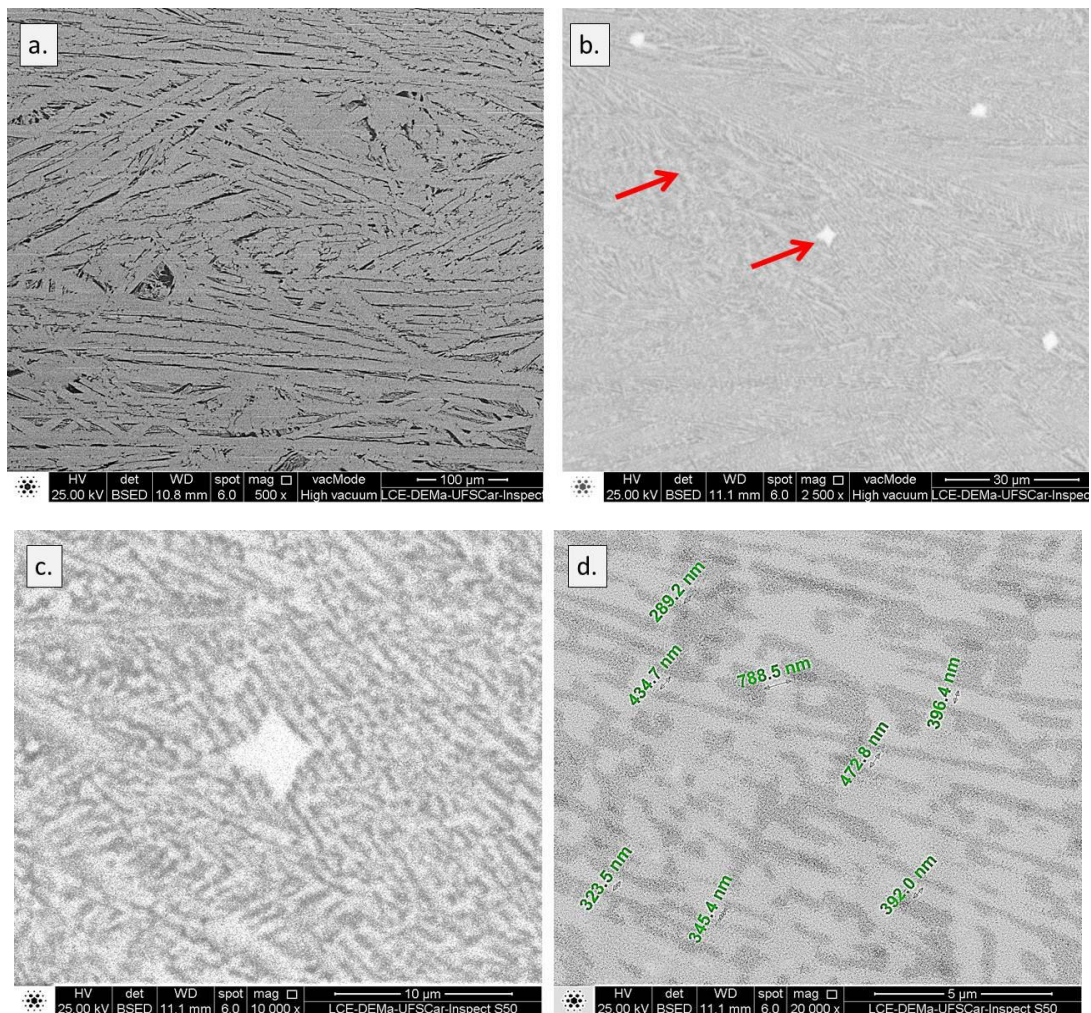
mais clara, que aparece mais grossa para a liga de 45Nb (40Nb mais refinada), como apresentado na Figura 5.6a. A liga 45Nb apresenta uma morfologia ainda na forma de ramos de trigo, mas também mesclada com padrões geométricos irregulares.

No eutético sinalizado com as setas na Figura 5.6b e 5.6c, pode-se observar diminuição na fase clara, aparecendo as lamelas mais finas que na liga 40Nb. Segundo a análise EDS, a composição do eutético ( $\text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ) foi de 50,5%Nb e 49,5%Ni, enquanto que a fase remanescente (mais escura em tom de cinza) ainda é a fase intermetálica  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ .



**Figura 5.6** Imagem MEV (BSE) da liga 45Nb a) e b) matriz e fase eutética c) detalhe do microconstituente eutético (mais claro) e matriz da fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ .

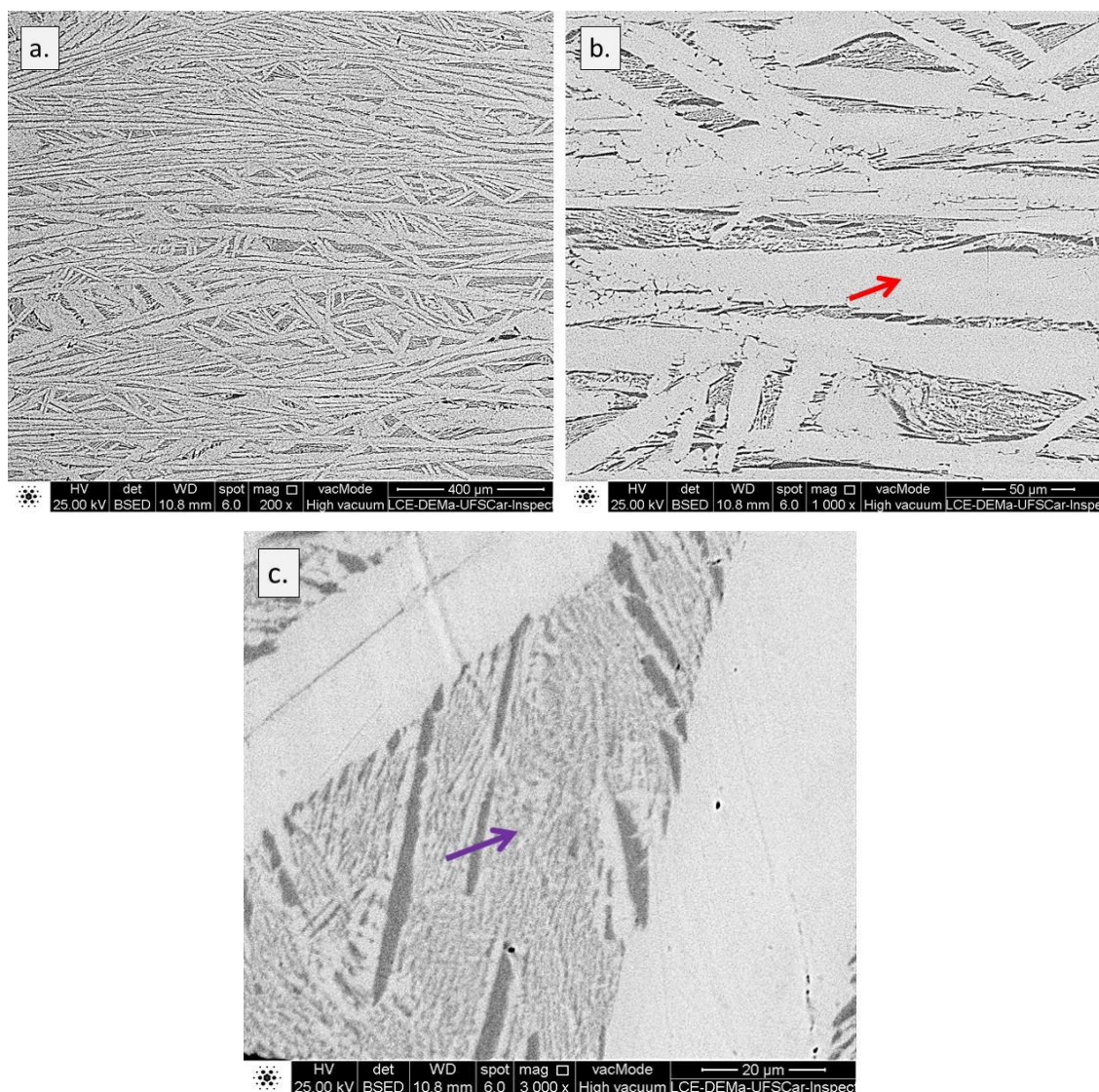
A microestrutura da liga 52Nb é apresentada na Figura 5.7a, e novamente se observa mudança na morfologia com o aumento do conteúdo de Nb. Observa-se a fase clara, que tem formas ramificadas com orientações aleatórias, ocupando quase todo o espaço, apenas visualizando-se a fase mais escura no fundo. Esta liga corresponde à composição do segundo eutético no diagrama de equilíbrio. Ao observar dentro da fase clara se foram encontrados precipitados brancos na forma de estrela (Figura 5.7b e 5.c), no qual se praticou a análise EDS, achando-se muito rico em Nb com uma composição química de 70,2%Nb e 29,8%Ni, identificou-se como precipitado da fase intermetálica  $Ni_6Nb_7$  fora do equilíbrio, existindo saturação de Nb rejeitado da matriz e dando origem a estes precipitados mais claros em tons de cinza.



**Figura 5.7** Imagem MEV (BSE) da liga 52Nb a) microestrutura geral b) precipitados e  $Ni_6Nb_7$  dentro do eutético c) detalhe do precipitado  $Ni_6Nb_7$ , d) eutético submicrométrico (ultrafino) com lamelas na escala de centenas de nm.



Segundo a análise EDS, o eutético possui composição de 49,4%Nb e 50,6%Ni, indicando que tem sido deslocado para a esquerda devido à taxa de resfriamento rápida, que altera a solubilidade, o que é conhecido como eutético acoplado. A Figura 5.6d apresenta em detalhes o eutético que apresenta tamanho submicrométrico. Na liga 57Nb, apresentada na Figura 5.8a, pode-se observar a mesma tendência em pares de ligas anteriores (10 e 15, 40 e 45), sendo sua microestrutura parecida com a da liga 52Nb, como sinalizado com a seta na Figura 5.8b.



**Figura 5.8** Imagem MEV (BSE) da liga 57Nb a) microestrutura geral b) e c) detalhes do microconstituente eutético (mais escuro) e matriz da fase  $Ni_6Nb_7$  (mais rica em Nb e mais clara em tom de cinza, maior número atômico Z).

Porém, a fase clara aparece mais fina devido à diminuição da fração do eutético como matriz, e apresentando no fundo a fase mais escura, que aparece com crescimento alternado de fase clara e escura (Figura 5.8c), sendo esta última mais grossa na forma de fitas, que tem sido identificada também como eutético com composição 49,06%Nb e 50,94%Ni.

Na Tabela 5.1, resumem-se quais as fases formadas em cada uma das ligas com incremento da porcentagem de Nb, segundo observado no MEV. As setas para cima e para baixo indicam alto e baixo conteúdo, respetivamente.

**Tabela 5.1** Fases formadas segundo conteúdo de Nb.

Liga (%peso)	Classificação	Liga (%at.)	Fases (DRX)	Fases (MEV)
Ni-10Nb	Hipoeutética (Eutético 1)	Ni <sub>94</sub> Nb <sub>6</sub>	↑ Ni-fcc	↑ Ni-fcc
Ni-15Nb	Hipoeutética (Eutético 1)	Ni <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub>	↑ Ni-fcc	↑ Ni-fcc + Ni <sub>3</sub> Nb ↓
Ni-20Nb	Hipoeutética (Eutético 1)	Ni <sub>86</sub> Nb <sub>14</sub>	↑ Ni-fcc + Ni <sub>3</sub> Nb ↓	Ni-fcc + Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>8</sub> Nb
Ni-30Nb	Hipereutética (Eutético 1)	Ni <sub>78</sub> Nb <sub>22</sub>	↓ Ni-fcc + Ni <sub>3</sub> Nb ↑	↓ Ni-fcc + Ni <sub>3</sub> Nb ↑
Ni-40Nb	Hipoeutética (Eutético 2)	Ni <sub>70</sub> Nb <sub>30</sub>	↑ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↓	↑ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↓
Ni-45Nb	Hipoeutética (Eutético 2)	Ni <sub>66</sub> Nb <sub>34</sub>	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑
Ni-52Nb	Eutético 2	Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑
Ni-57Nb	Hipereutética (Eutético 2)	Ni <sub>55</sub> Nb <sub>45</sub>	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑	↓ Ni <sub>3</sub> Nb + Ni <sub>6</sub> Nb <sub>7</sub> ↑

### 5.3 Ensaio de microdureza Vickers

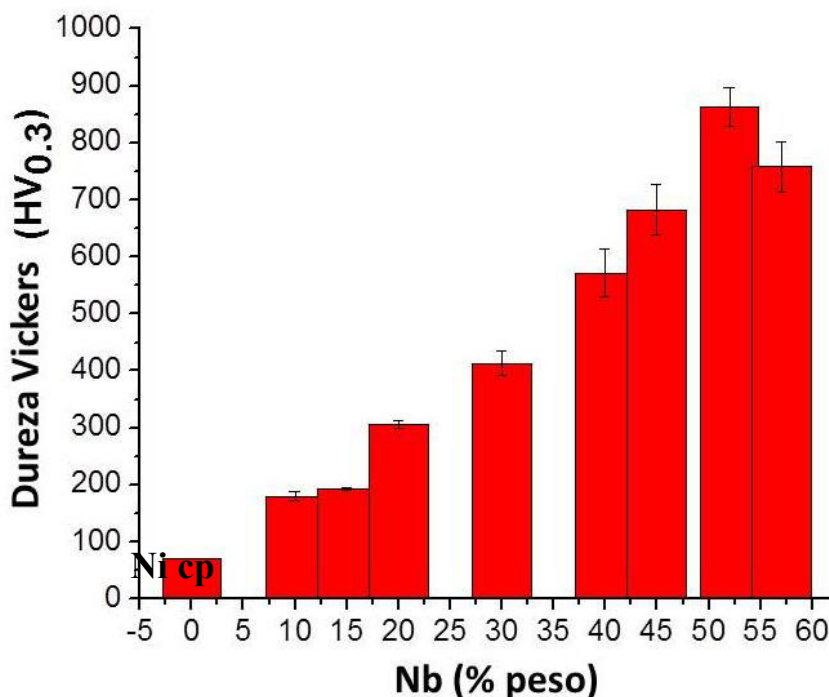
Na Tabela 5.2, encontram-se resumidos os valores da média de dureza para cada uma das amostras testadas, e, na Figura 5.9, apresenta-se o gráfico da tendência dos valores medidos. Como se pode observar, um primeiro resultado está mostrando que existe aumento nos valores de dureza relacionados diretamente com o aumento no conteúdo de Nb, exceto a liga 57Nb, que apresentou queda em seu valor de microdureza Vickers.



Porém, estes valores se encontram relacionados também com as frações das fases intermetálicas presentes, como resumido na Tabela 5.3.

**Tabela 5.2** Valores da média de dureza das ligas Ni-Nb.

Liga	10Nb	15Nb	20Nb	30Nb	40Nb	45Nb	52Nb	57Nb
HV	179	193	306	413	572	682	863	758



**Figura 5.9** Gráfico de valores de microdureza Vickers (HV) mostrando tendência de variação de acordo com a porcentagem de Nb nas ligas Ni-xNb ( $x = 0, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 52, 57\%$  peso) e comparação com o Ni puro como referência.

O aumento da fração de fases intermetálicas, age como reforço na matriz da fase Ni-fcc produzindo aumentos na resistência mecânica. Como exemplo, pode-se observar na variação da dureza (Tabela 7 e Figura 5.9, acima) e nas imagens de MEV que, com o aumento da porcentagem de Nb, ocorre aumento significativo da fração das fases intermetálicas  $Ni_3Nb$  e  $Ni_6Nb_7$ , resultando em aumento no valor da dureza. Comparativamente, o valor de dureza da superliga Inconel 625 (Tabela 5.2), o qual se encontra no intervalo entre 179 e 250 HV, já começa a ser superado a partir da liga com 15%Nb (193 HV). Lembrando que

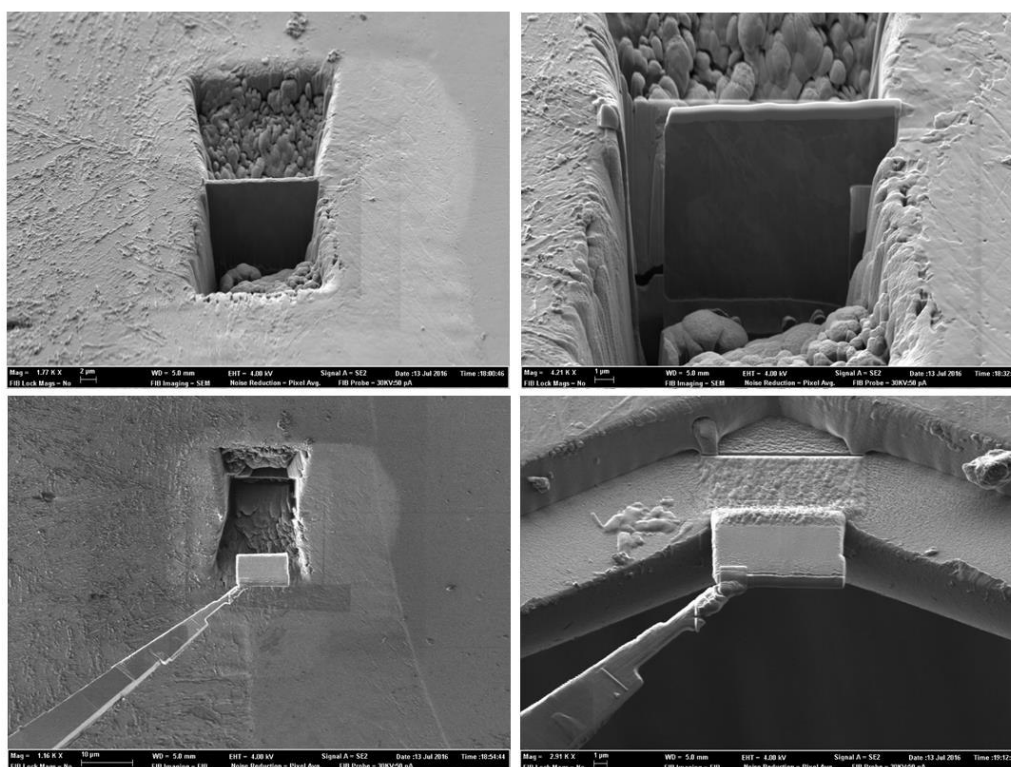
o conteúdo de Nb na liga Inconel 625 é apenas de 3,6% em peso, e que na superliga à base de Ni com maior conteúdo de Nb, a Udimet, que possui 6,5%Nb (Tabela 3.2), o valor de dureza é de 466HV. Nas demais composições das ligas binárias Ni-Nb, o valor da dureza é cada vez maior, atingindo a valores de 863 HV para a liga Ni-52Nb ( $Ni_{60}Nb_{40}$ ), sendo estes valores comparáveis aos valores de dureza em aços ferramentas e aços rápidos (600-940 HV) [49]. Estes valores de dureza (acima de 850 HV) para ligas Ni-Nb cristalinas solidificadas rapidamente, e com combinações de diferentes intermetálicos ( $Ni_3Nb$  e  $Ni_6Nb_7$ ), são surpreendentes, e não existem registros na literatura sobre isso. Estes valores não ultrapassam apenas ligas amorfas/vítreas à base de Ni, como, por exemplo, no trabalho de Afonso et al., em que foram estudadas composições  $Ni_{62-x}Nb_{38}Ti_x$  amorfizadas através de solidificação rápida em coquilha/molde de cobre na forma de cunha, que resultaram em valores de microdureza Vickers de 988 HV com  $x = 0$  na liga  $Ni_{62}Nb_{38}$  (%at.) até valores na faixa de 1020 a 1136 HV com adições de Ti em composições  $x = 3, 6$  e 10%at nas ligas  $Ni_{62-x}Nb_{38}Ti_x$  [53].

**Tabela 5.3** Correlação entre as fases identificadas (MEV) e os valores de dureza.

Liga (%peso)	Liga (%at.)	Fases (MEV + DRX)	Dureza Vickers (HV)
Ni-10Nb	$Ni_{94}Nb_6$	↑ Ni-fcc	179 ± 8
Ni-15Nb	$Ni_{90}Nb_{10}$	↑ Ni-fcc + $Ni_3Nb$ ↓	193 ± 2
Ni-20Nb	$Ni_{86}Nb_{14}$	Ni-fcc + $Ni_3Nb$ + $Ni_8Nb$	306 ± 6
Ni-30Nb	$Ni_{78}Nb_{22}$	↓ Ni-fcc + $Ni_3Nb$ ↑	413 ± 22
Ni-40Nb	$Ni_{70}Nb_{30}$	↑ $Ni_3Nb$ + $Ni_6Nb_7$ ↓	572 ± 42
Ni-45Nb	$Ni_{66}Nb_{34}$	↓ $Ni_3Nb$ + $Ni_6Nb_7$ ↑	682 ± 40
Ni-52Nb	$Ni_{60}Nb_{40}$	↓ $Ni_3Nb$ + $Ni_6Nb_7$ ↑	863 ± 34
Ni-57Nb	$Ni_{55}Nb_{45}$	↓ $Ni_3Nb$ + $Ni_6Nb_7$ ↑	758 ± 44
Inconel 625	NiCrFeMoNb	Ni-fcc + NbC + $Cr_{23}C_6$	179 - 250 [14]

## 5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi escolhida a liga Ni-20Nb para realizar caracterização através de MET com o intuito de confirmar a presença da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, que apareceu com forma agulhada na observação através das imagens de MEV (Fig 5.3 b). Na Figura 5.10 são apresentadas algumas imagens de MEV durante as etapas da preparação de amostra, uma lâmina fina na escala micrôn (10 x 20  $\mu$ m) que resultará em um espessura final da ordem de 50 nm transparente ao feixe de elétrons de alta energia típico da microscopia de transmissão (200 keV).

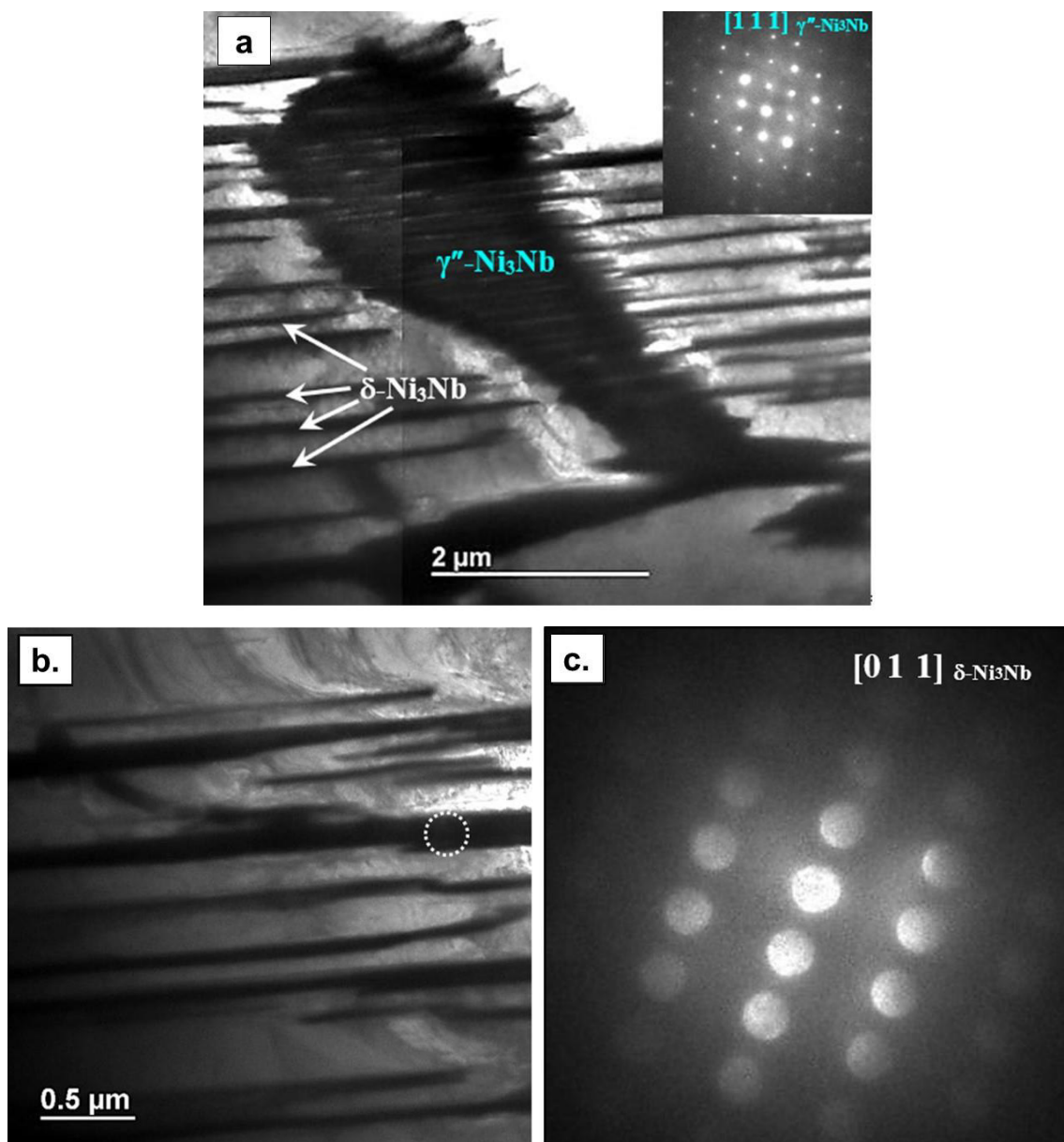


**Figura 5.10** Imagens de MEV ilustrando etapas da preparação de amostra (lâmina fina para TEM) da liga Ni-20Nb preparada por FIB (*Focused Ion Beam* – feixe de íons de Ga focalizado), desde a amostra “bulk” até a obtenção da lâmina fina sendo nanomanipulada e soldada através de injeção Pt (gás organometálico) em uma grade de cobre Omniprobe.

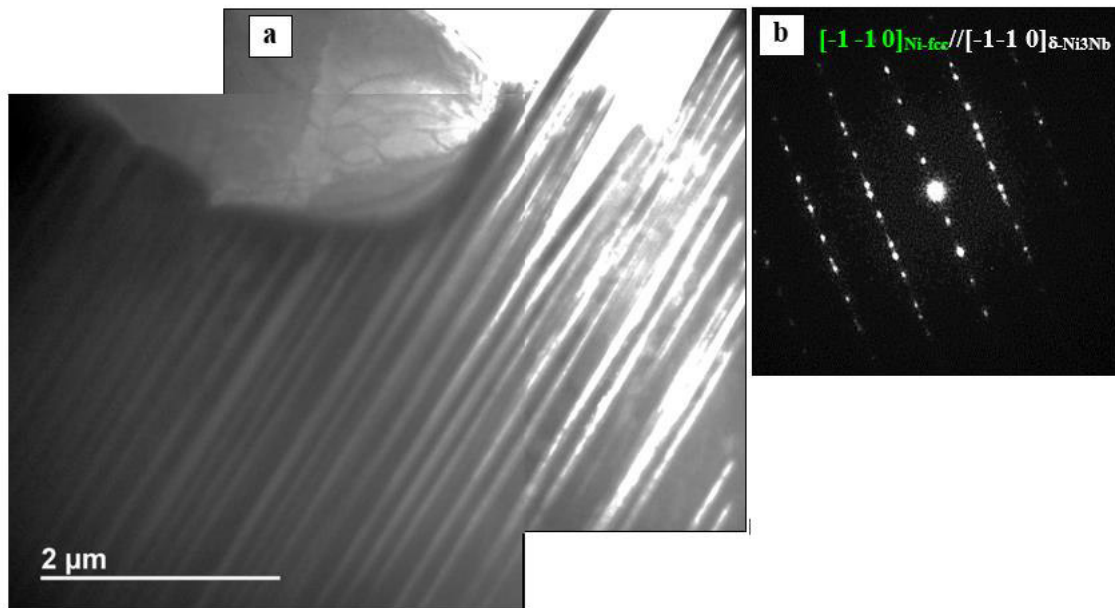
Consiste numa lâmina fina da liga escolhida para a análise de MET, que foi preparada por FIB (*Focused Ion Beam* – feixe de íons de Ga focalizado) e extraída desde a amostra “bulk” até a obtenção dessa lâmina fina sendo nanomanipulada e colada em uma grade de cobre específica da empresa Omniprobe.

Na Figura 5.11a ilustra-se de maneira geral e em baixa magnificação, a lâmina fina da liga Ni-20%Nb que foi preparada por FIB para observação por microscopia eletrônica de transmissão, com detector de campo claro (BF) com o fim de confirmar a presença do intermetálico de forma irregular  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb rodeado de partículas da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Já a Figura 5.11b é uma imagem mostrando detalhe da microestrutura agulhada na escala nanométrica da fase intermetálica  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. As agulhas tem uma largura entre 50 e 100 nm e se encontram dispersas na matriz da fase Ni-cfc. Por ultimo, a Figura 5.11c foi confirmada a estrutura ortorrômbica da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb orientada no eixo de zona [0 1 1] por meio de *nano beam diffraction* (NBD). A Figura 5.12a apresenta imagens combinadas de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (BF) detalhando as fases eutéticas achadas perto do limite da amostra Ni-20%Nb. Na Figura 5.12b. pode-se observar o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) das fases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb e Ni-cfc mostrando a respectiva relação de orientação  $[-1 \ -1 \ 0]_{\text{Ni-cfc}} // [-1 \ -1 \ 0]_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}}$ . As agulhas  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb dispersas na matriz da fase Ni-cfc possuem uma largura entre 50 e 100 nm. A Figura 5.13a, no modo MET em campo claro (BF) apresenta em detalhe a microestrutura da liga Ni-20%Nb, onde é possível observar a morfologia irregular da fase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb a qual esta rodeada pela matriz Ni-cfc. Na Figura 5.13b é apresentado o SADP da imagem anterior (5.13a) indicando somente o padrão de difração da matriz orientada no eixo de zona  $[1 \ 0 \ 1]_{\text{Ni-cfc}}$ . Finalmente na Figura 5.13c se observa a relação de orientação entre as duas fases  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb e Ni-cfc  $[1 \ 0 \ 1]_{\text{Ni-cfc}} // [0 \ 0 \ 1]_{\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}}$ .

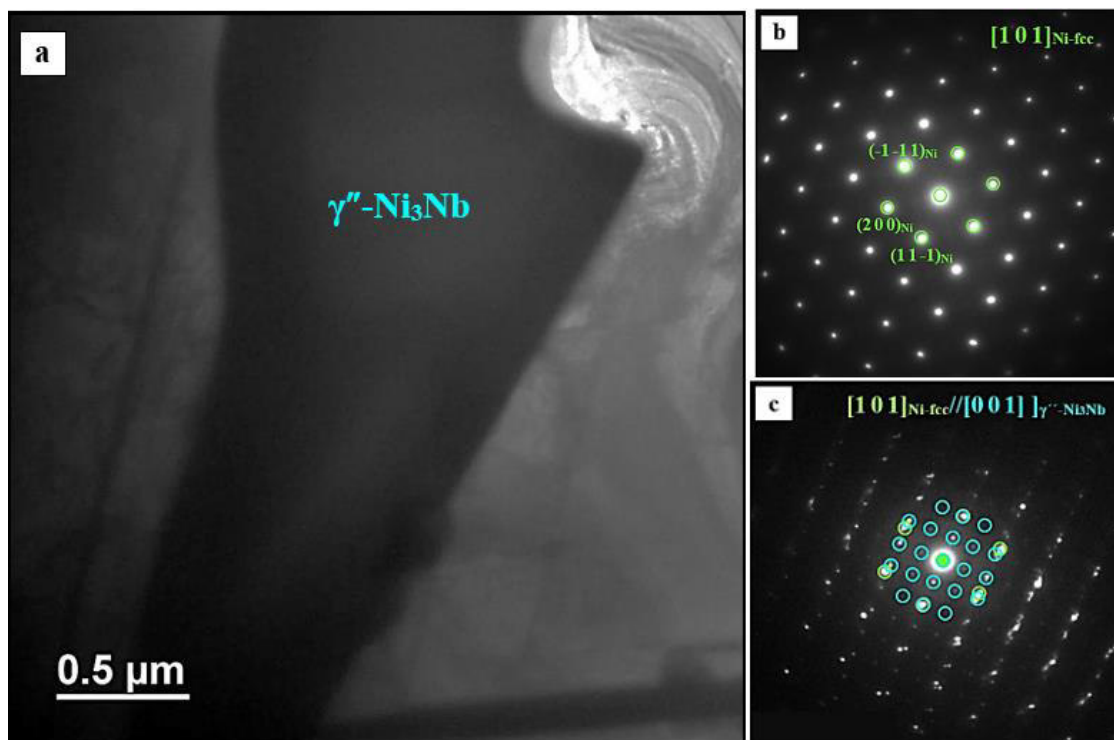
Neste trabalho a fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb foi observada no estado as-cast e coexistindo com a fase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb, um fato não reportado antes na literatura. Usualmente ela só aparece nas superligas à base de Ni (Inconel 625 e 718) após tratamento térmico (750°C – 950°C) formandose a partir da dissolução de fases ricas em Nb tais como a Laves, e sem a fase  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb (instável em temperaturas acima dos 675°C) [50-52].



**Figura 5.11** a) Imagens combinadas de microscopia eletrônica de transmissão com o fim de apresentar a microestrutura da liga Ni-20%Nb com o intermetálico de forma irregular  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb rodeado de partículas da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, embutidas na matriz Ni-cfc ( $\gamma$ ). Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) mostrado em detalhe apresentando a fase tetragonal  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Imagens no modo MET em campo claro (BF) da liga Ni-20%Nb apresentando: b) vista detalhada das fases Ni-cfc ( $\gamma$ ) e  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. c) Difração de feixe de elétrons confirmando a estrutura ortorrômbica da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb orientada nos eixos de zona  $[0\ 1\ 1]_{\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}}$ .



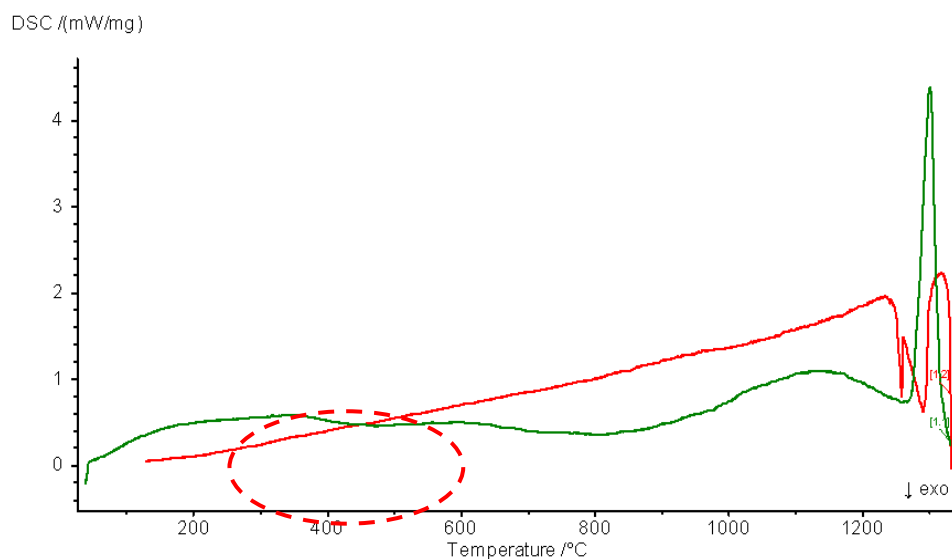
**Figura 5.12** a) Imagens combinadas de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (BF) mostrando em detalhe os constituintes ( $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  + matriz Ni-cfc) perto do limite da amostra Ni-20%Nb. b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) das fases  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  e Ni-cfc mostrando a respectiva relação de orientação.



**Figura 5.13** a) Microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (BF) detalhando a morfologia do intermetálico irregular  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb rodeado pela matriz Ni-cfc. b) Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SADP) da imagen anterior (Fig. 5.13 a.) focada unicamente no padrão de difração da fase Ni-cfc orientada no eixo de zona  $[1\ 0\ 1]_{\text{Ni-cfc}}$ . c) SADP das fases  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb e Ni-cfc mostrando a respectiva relação de orientação.

## 5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi feita análise DSC na amostra 20Nb para se observar a transformação da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Na Figura 5.14 são ilustradas as curvas obtidas: em cor verde, aquecimento; em cor vermelha, resfriamento, ambas realizadas com uma taxa de 20 K/min.



**Figura 5.14** Análise DSC da amostra Ni-20Nb

A curva de aquecimento apresenta um pico endotérmico indicando fusão do material, e na curva de resfriamento aparecem dois picos exotérmicos indicando cristalização. Na Tabela 5.4 encontram-se resumidos os valores de temperatura inicial, máxima e final para cada evento. Na curva de resfriamento, os picos de cristalização 1 e 2 se localizam da direita para a esquerda, respetivamente.

**Tabela 5.4** Valores de temperatura extraídos das curvas DSC, liga 20Nb.

Curva:	Aquecimento	Resfriamento	
Evento:	Fusão (°C)	Solidificação 1(°C)	Solidificação 2(°C)
T <sub>inicial</sub>	1263	1295	1262
T <sub>pico</sub>	1295	1290	1260
T <sub>final</sub>	1320	1262	1258

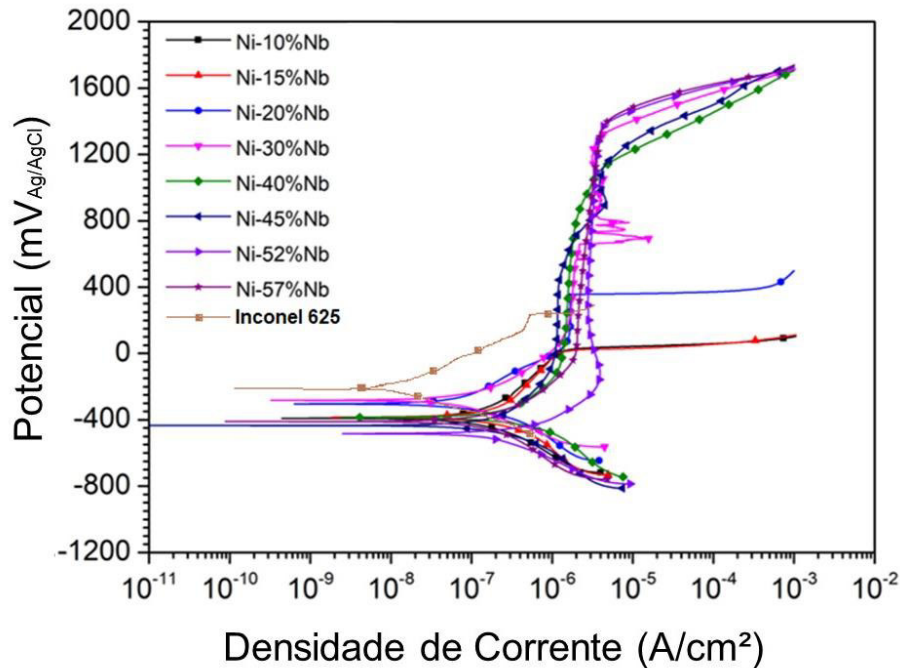


O ponto de fusão teórico da liga 20Nb, segundo o diagrama Ni-Nb, é 1313 °C, ou seja, que com uma temperatura de fusão final no DSC em 1320 °C, ele está somente 7 °C a mais, indicando boa concordância com o equilíbrio. Os picos de cristalização, quando comparados a temperaturas com o diagrama de equilíbrio, parecem indicar a transformação da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Embora que a temperatura da transformação da fase Ni<sub>8</sub>Nb fica ao redor de 535 °C no equilíbrio, sabe-se que é uma fase metaestável; além do mais, não foi possível identificá-la na análise DSC. No gráfico do aquecimento (em verde) observa-se que, ao redor da temperatura de formação da fase Ni<sub>8</sub>Nb (em destaque com círculo vermelho), o comportamento não é de uma linha reta, mas de uma linha curvada, mostrando o indicativo de alguma transformação, porém com os dados coletados no DRX e os análises de MEV e TEM provavelmente corresponde à fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Para confirmar, seria necessário realizar mais ensaios com diferentes condições para se obter um resultado mais conclusivo do DSC.

## 5.6 Polarização Potenciodinâmica

Foram realizados testes de corrosão em cada uma das amostras por meio da técnica de polarização potenciodinâmica. Na Figura 5.15 são apresentadas as curvas de polarização resultantes para cada composição química e para a liga Inconel 625 como superliga padrão. Nota-se que o teor de Nb influencia significativamente o comportamento anódico das amostras, acrescentando principalmente o valor do potencial de pite das ligas à medida que aumenta o teor de Nb. Na Tabela 5.5, encontram-se resumidos os valores médios dos resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica para cada parâmetro eletroquímico. Com base nos resultados da Tabela 5.5, foram plotados potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$  (Figura 5.16), potencial de pite  $E_{\text{pite}}$  (Figura 5.17) e a diferença entre o potencial de corrosão e o potencial de pite  $|E_{\text{corr}} - E_{\text{pite}}|$  (Figura 5.18), em função do teor de Nb. O gráfico %Nb *versus*  $E_{\text{corr}}$  apresenta tendência geral do  $E_{\text{corr}}$  de atingir valores cada vez mais negativos conforme o teor de Nb aumenta, porém nos teores mais baixos (de 10% até 20%) observam-se flutuações nesse comportamento, que começa em -340 mV para 10%, passando depois para -360 mV na liga de 15% e voltando para

valores um pouco mais nobres nas ligas de 20% e 30%, com -347 mV e -311 mV respectivamente, porém continua a tendência a  $E_{\text{corr}}$  cada vez mais negativos.



**Figura 5.15** Curvas de polarização potenciodinâmica de cada conteúdo de Nb e o a curva do Inconel 625.

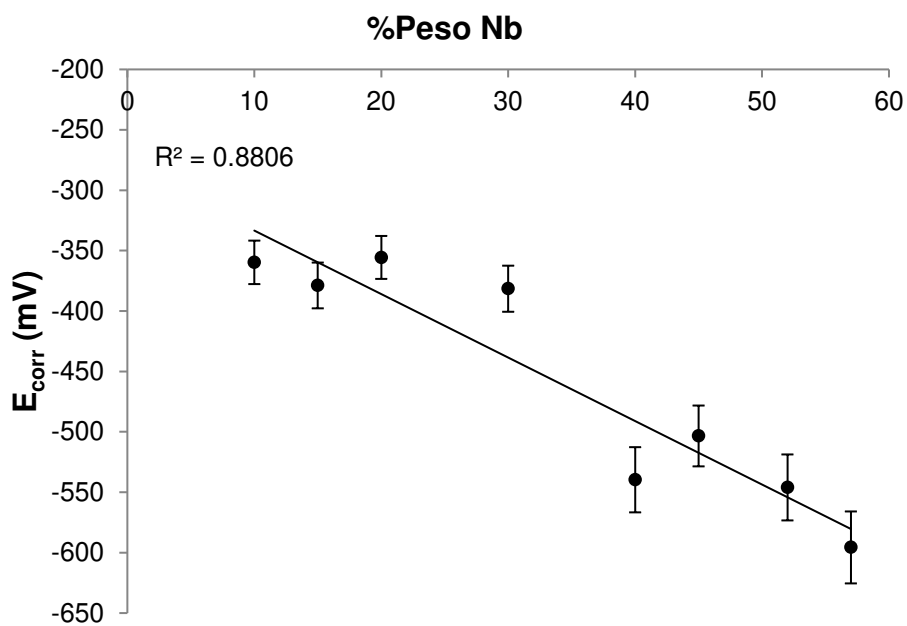
Na Figura 5.17, observa-se que os valores do potencial de ruptura ( $E_{\text{pite}}$ ) começam a aumentar significativamente a partir do conteúdo de 20%Nb, atingindo valores elevados, como 1566 mV para a liga com 57% de Nb. A Figura 5.18 apresenta a diferença entre  $E_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{pite}}$ , na qual se observa uma tendência à melhora do comportamento passivo conforme o teor de Nb aumenta na composição da liga. Valores em torno de 398 mV são encontrados para a liga com 10% de Nb; por outro lado, para liga com 57% de Nb, a diferença atinge valores da ordem de 2014 mV, o que indica alta capacidade de passivação (alta resistência à corrosão por pite) das ligas. Isso ocorre porque, com o aumento do teor de Nb, o material atinge valores de  $E_{\text{corr}}$  cada vez mais negativos e  $E_{\text{pite}}$  cada vez mais nobres, fazendo que a diferença entre os dois seja maior. Um comportamento similar foi observado no trabalho de Desheng *et al.* [45], que avaliaram o efeito do teor de Nb na resistência à corrosão e na microestrutura de recobrimentos de CrNbN, em que o  $E_{\text{corr}}$  apresentou também a tendência menos nobre com o aumento da %Nb. Quando comparadas com a

superliga Inconel 625, nota-se que as ligas Ni-Nb possuem valores de  $E_{\text{corr}}$  mais ativos, porém elas possuem intervalo de passivação muito maiores que o Inconel 625, que é da ordem de 632 mV. É interessante notar que, para baixos teores de Nb ( $< 20\% \text{Nb}$ ), o  $E_{\text{pite}}$  diminui em relação à liga padrão, Inconel 625. Existem vários fatores que provavelmente estão influenciando o comportamento à corrosão observado. Em primeiro lugar, embora a superliga Inconel 625 contenha baixa porcentagem de Nb (3,6%), quando comparada com as ligas binárias estudadas aqui, ela contém outros elementos de liga que ajudam a melhorar ainda mais sua resistência à corrosão: Cr (21,5%) e Mo (9,0%), e frações de outros elementos, como Ti e Al. Além disso, as ligas binárias Ni-Nb foram estudadas em estado fundido e, de acordo com os resultados apresentados previamente na caracterização microestrutural, foi observado que elas sofreram mudanças significativas na microestrutura em cada composição.

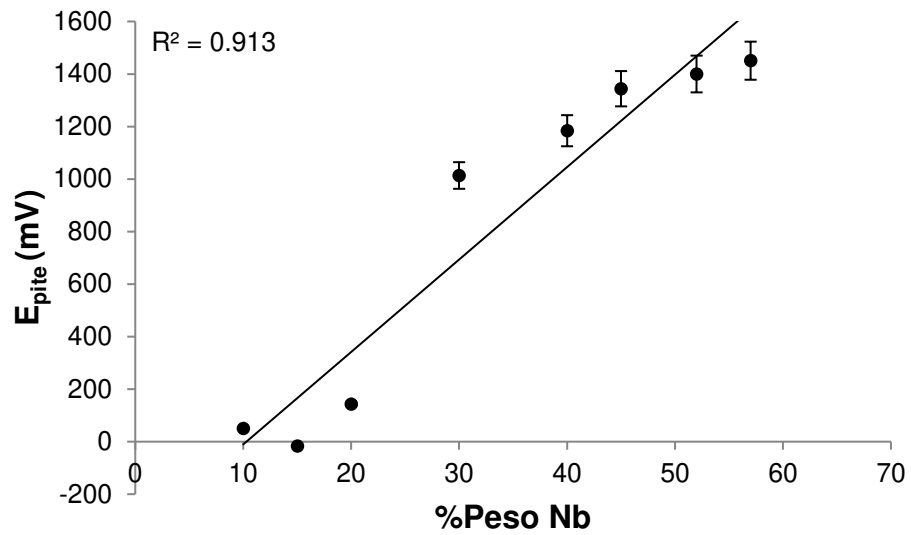
Por exemplo, a microestrutura dendrítica na liga 15% é mais fina que na liga de 10%; aliás, somente na liga de 20%Nb foi observada a presença da fase intermetálica  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ . Portanto, a diminuição nos valores de  $E_{\text{corr}}$  com o aumento do teor de Nb pode estar diretamente associada à grande fração de precipitados e fases encontradas na microestrutura, as quais podem apresentar comportamento anódico em relação à matriz metálica. Por outro lado, a melhora no comportamento passivo das ligas pode ser explicada levando-se em conta o alto teor Nb em solução sólida, propiciando a formação de um filme passivo mais resistente à ruptura localizada – lembrando que o Nb é quimicamente inerte na maioria dos meios aquosos a  $T_{\text{amb}}$ . Ele forma um filme passivo de óxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), que é altamente aderente e que confere uma elevada resistência à corrosão no material [32]. Porém, uma análise mais cuidadosa com MEV, EDS após os ensaios de polarização, focado principalmente no efeito que estas fases secundárias estão produzindo quanto ao comportamento à corrosão das ligas, está fora do escopo do presente trabalho.

**Tabela 5.5** Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto (3,5% NaCl) a  $T_{amb}$ .

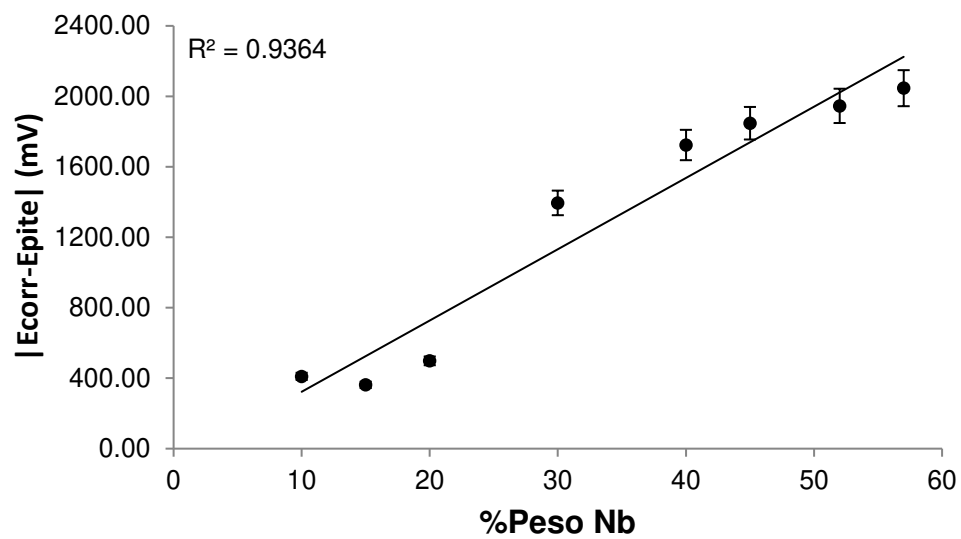
Liga	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pite}$ (mV)	$ E_{corr} - E_{pite} $ (mV)
10Nb	$-340 \pm 71$	$58 \pm 15$	398
15Nb	$-360 \pm 46$	$55 \pm 23$	415
20Nb	$-347 \pm 61$	$431 \pm 95$	778
30Nb	$-311 \pm 40$	$1394 \pm 90$	1705
40Nb	$-373 \pm 17$	$1315 \pm 32$	1688
45Nb	$-440 \pm 7$	$1424 \pm 88$	1864
52Nb	$-515 \pm 44$	$1516 \pm 1$	2031
57Nb	$-448 \pm 37$	$1566 \pm 46$	2014
Inconel 625	$-156 \pm 8$	$476,1 \pm 3$	632



**Figura 5.16** Tendência de  $E_{corr}$  em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente.



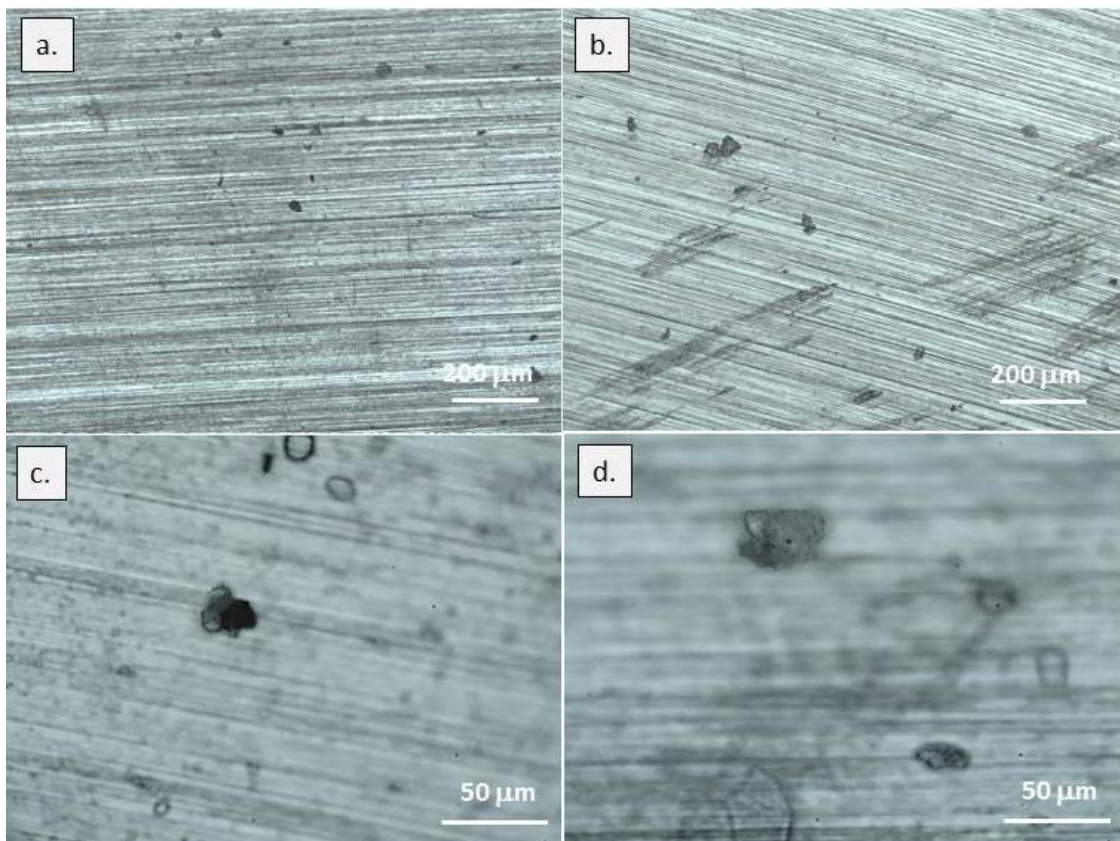
**Figura 5.17** Tendência de  $E_{\text{pite}}$  em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente.



**Figura 5.18** Tendência da diferença entre  $E_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{pite}}$  em função do teor de Nb para as ligas Ni-xNb solidificadas rapidamente.

## 5.7 Microscopia Ótica

Após os testes de corrosão, as amostras foram observadas no microscópio ótico, com a finalidade de analisar o estado da superfície e identificar a formação do pite, como ilustrado nas figuras 5.19a, 5.19b, 5.19c e 5.19d, tendo sido escolhida como referência a liga Ni-10Nb.



**Figura 5.19** Imagens representativas do fenômeno de corrosão localizada na amostra de 10%Nb. a) e b) aspecto geral da superfície do material apresentando os pontos de ruptura localizada. c) e d) detalhamento dos pites formados.

Em geral, o comportamento observado foi o mesmo para todas as amostras quando foram expostas à solução 3,5% NaCl (simulando água do mar). Neste sentido, todas apresentaram corrosão por pite, formação de óxidos e formação do filme passivo, como evidenciado nos resultados da técnica de polarização potenciodinâmica. É importante levar em conta que as amostras

foram testadas num ambiente propício para induzir a formação de pite; além do mais, foram produzidas por fundição e existe segregação dentro do material, isto é, mais uma condição que promove a formação do pite. Além disso, como observado no MEV, encontrou-se uma grande quantidade de fases secundárias na matriz que também contribuem para o início e a propagação do fenômeno corrosão localizada. Nas figuras 5.19a e 5.19b se apresentam os pontos de pite característicos de ruptura localizada no material, os quais são mostrados com mais detalhes nas figuras 5.19c e 5.19d.

### 5.8 Atomização a Gás da liga Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> (%at)

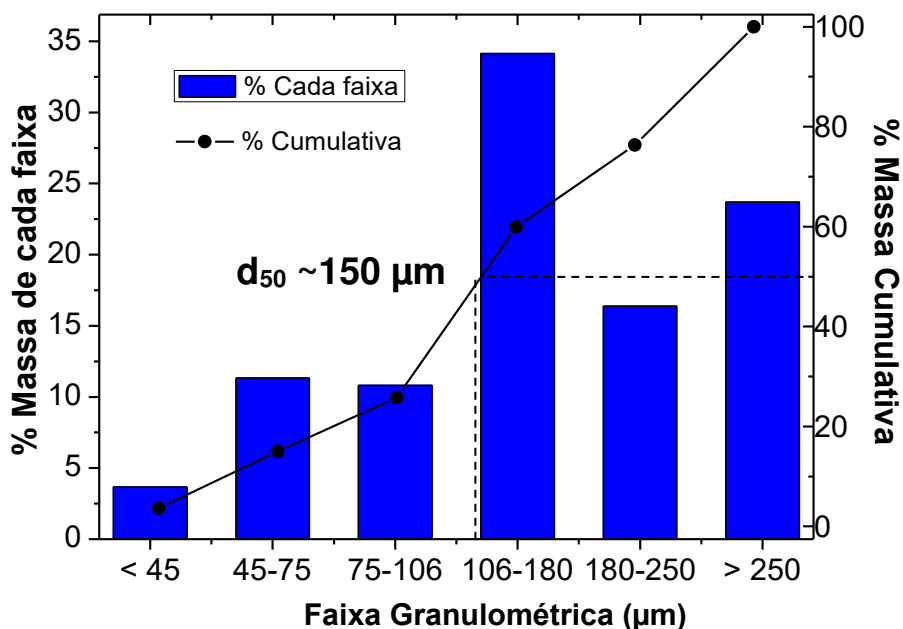
Tomando como base os resultados obtidos neste trabalho, referente à caracterização anterior das ligas Ni-xNb e as referências da literatura no tema, foi escolhida a liga Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> (52%Nb em peso, de composição eutética) para realizar o processo de atomização, a fim de comparar o resfriamento rápido em coquilha de cobre com uma taxa de resfriamento maior imposta pelo processo de atomização a gás. Como mencionado anteriormente, a atomização classifica-se como processo de solidificação rápida, com taxas de resfriamento na faixa de 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup> K/s. O segundo objetivo de realizar o processo de atomização a gás foi observar a capacidade de super-resfriamento de uma liga Ni-Nb e a possibilidade de obtenção de microestruturas refinadas, metaestáveis e até amorfas no pó micrométrico obtido. Cabe ressaltar que algumas das condições de amorfização das ligas metálicas que possuem *Glass Forming Ability* (GFA) são os eutéticos profundos (*deep eutectics*), ou apresentar composições em torno do ponto eutético ou na composição eutética, como neste caso; assim, espera-se, desta maneira, que seja possível avaliar a amorfização do pó atomizado.

Após a atomização, o pó foi peneirado em 6 faixas granulométricas: <45µm, 45-75µm, 75-106µm, 106-180µm, 180-250µm e >250µm. A massa obtida com cada uma das faixas é apresentada na distribuição do tamanho de partículas, na Tabela 5.6, a seguir.

**Tabela 5.6** Massa e porcentagem em massa do pó atomizado nas diferentes faixas granulométricas para a liga Ni-52%Nb.

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Massa (g)	% Massa de cada faixa	% Massa Cumulativa
< 45	21	3,66	3,66
45-75	65	11,32	14,98
75-106	62	10,80	25,78
106-180	196	34,15	59,93
180-250	94	16,38	76,31
> 250	136	23,69	100

A Figura 5.20 mostra a curva de porcentagem cumulativa de massa em função do tamanho médio de partícula e a distribuição das faixas granulométricas em função da porcentagem da massa do pó obtido no processo de atomização, utilizando um bocal de 4 mm de diâmetro (para que seja possível obter o menor tamanho médio de partícula). Como se pode observar na curva de distribuição de tamanho de partículas (DTP), obteve-se o valor do diâmetro médio equivalente  $d_{50}$ , igual a  $150\mu\text{m}$ . Este fato é coerente com o resultado que mostra cerca de 35% do pó na faixa de  $106-180\mu\text{m}$ .



**Figura 5.20** Distribuição do tamanho de partícula do pó atomizado, com tamanho médio de partícula  $d_{50} \sim 150\mu\text{m}$ .



## 5.9 Análises DRX e MEV do pó atomizado

A Figura 5.21 traz os difratogramas de raios X (DRX) das faixas granulométricas do pó atomizado da liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  (<45, 45, 75, 106, 180 e 250  $\mu\text{m}$ ), onde pode-se observar que ocorreu amorfização (total ou parcial) em todas as faixas. O pó de tamanho <45 $\mu\text{m}$  é o que apresenta maior grau de amorfização segundo o padrão de DRX. Com o aumento no tamanho de partícula (considerando um diâmetro médio aproximado), observa-se que aparece um padrão com uma mistura de fase amorfa e cristalina, com a diminuição do grau de amorfização. Encontrou-se a formação de fases intermetálicas  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ . Ao observar as imagens obtidas no MEV se observa a correlação entre estas e os resultados obtidos no DRX, lembrando que um dos indicativos de amorfização do pó é a formação de esferas (com superfície lisa), já esferas com superfície rugosa estão indicando cristalinidade, pois a rugosidade devida ao contraste produzido por essas fases cristalinas presentes. Porém também pode haver partículas de morfologia irregular com fase amorfa, devido a diferentes fatores como a taxa de resfriamento e a área de contato superficial. Nos padrões de DRX da Figura 5.21 se observa que ao atingir o tamanho de partícula >250 $\mu\text{m}$ , novamente o pó aparece completamente amorfizado, saindo da tendência de cristalinidade em função do aumento do tamanho de partícula [54]. Este comportamento também foi observado no trabalho de tese de C. Afonso [53], na conformação por Spray de Ligas amorfas à base de ferro, como a liga  $\text{Fe}_{72}\text{Si}_{9,6}\text{Nb}_4\text{B}_{14,4}$  (%at.), onde explica a ocorrência deste fenômeno e tem relação com as taxas de resfriamento, a qual está ligada a fatores estatísticos como a localização da partícula dentro do cone de atomização e o tamanho.

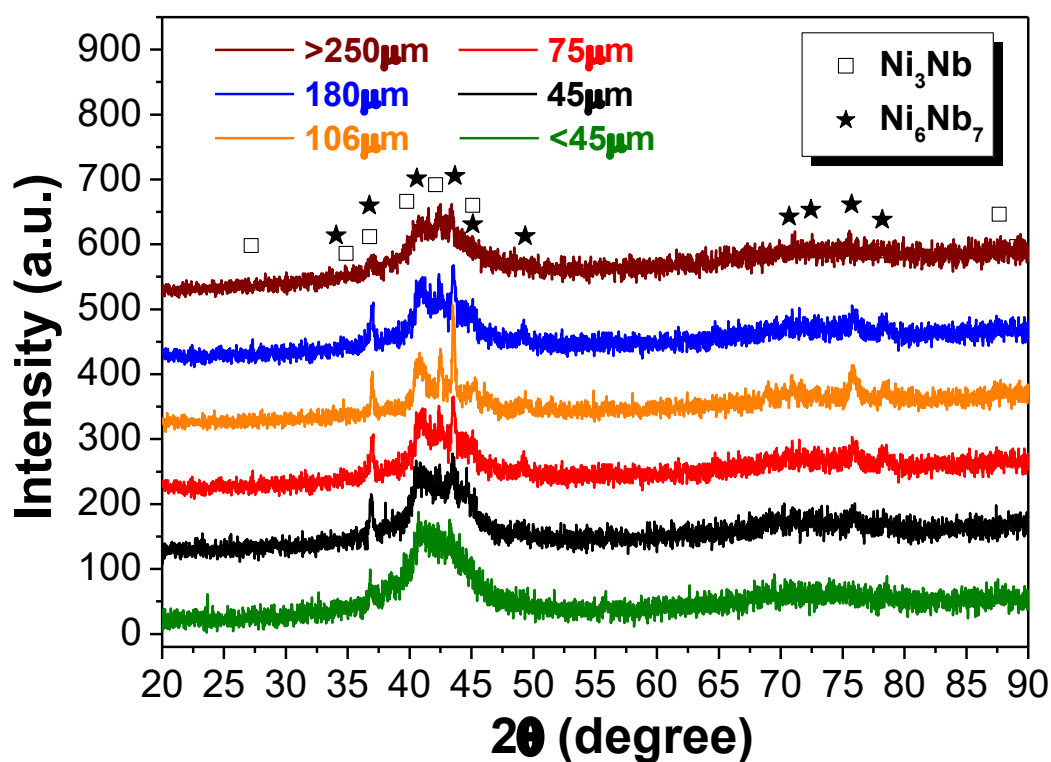
A amorfização ocorre quando a liga metálica no estado líquido, durante a solidificação rápida, se solidifica numa temperatura abaixo de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), sofrendo super-resfriamento térmico e ultrapassando esta barreira de temperatura, entre a  $T_s$  (temperatura de solidificação) de equilíbrio e a  $T_g$ . Portanto, as partículas que estão localizadas na parte mais externa do cone têm mais contato com o gás e podem resfriar mais rápido e conseguem ultrapassar o valor da  $T_g$  durante o voo no intervalo de tempo em que se solidificam [54, 55]. Estas serão provavelmente partículas esféricas (caso

estejam em menores faixas de tamanhos) com fase amorfa (a esfericidade é um comportamento estatístico). Outras partículas, quanto maior for o seu diâmetro médio (em microns) resfriam mais lentamente, e ainda super-resfriadas ( $T < T_s$ ) não atingem o estado sólido nestas condições, e podem atingir o fundo da câmara ainda no estado líquido, impactar as paredes de aço da câmara [50]. Neste ponto, estas partículas onde vão trocar calor rapidamente (um extra) sendo submetidas à um super-resfriamento térmico ainda maior podendo chegar a ( $T < T_g$ ), solidificando finalmente no estado amorfo/vítreo. Estas partículas, embora não sejam esféricas, mas na forma de flocos e placas, podem atingir a fase amorfa atingindo uma temperatura menor que a de  $T_g$  [54, 55].

Na Figura 5.22 se ilustra a morfologia superficial das partículas de algumas das faixas granulométricas. Como mencionado previamente, na morfologia do pó, observar-se partículas esféricas, outras com formas irregulares alongadas, e outras com formas de flocos (mais aplanadas) com mistura de partículas amorfas (lisas) e cristalinas (rugosas) [53-55]. Este fato tem concordância com os padrões de DRX que revelam que somente ocorreu grau significativo de amorfização em algumas faixas (o cálculo da porcentagem de amorfização se encontra fora do escopo deste trabalho). Como mostrado em trabalhos anteriores, em caso de amorfização completa (de uma fita de melt-spinning por exemplo, onde a taxa de resfriamento imposta é da ordem de  $10^6$  K/s) o padrão de DRX mostraria apenas um halo amorfo sem picos de baixa intensidade [53]. No caso de formação de estrutura nanocristalina, ou seja, com a formação de nanocristais (ou micro) dispersos em uma matriz amorfa (parcialmente cristalizada), ocorrem na DRX picos de baixa intensidade em meio ao halo amorfo remanescente [54,55], como é o caso da Fig. 5.21 abaixo na maioria das faixas de tamanho apresentadas para a liga  $Ni_{60}Nb_{40}$  (%at.). Outra opção seria o que ocorre também estatisticamente na atomização a gás, que uma fração das partículas do pó podem ser completamente amorfizadas (maior taxa de resfriamento, e a fração restante pode sofrer amorfização parcial (matriz), com a cristalização de uma fase dispersa apenas [53-55]. Esta distribuição estatística ocorre, pois, no cone de atomização, as partículas que se encontram nas bordas tem maior área de contato com o gás de atomização (são submetidas à maior taxa de resfriamento), e quanto mais ao centro do cone estão as partículas do pó, menor área de

contato terão com o gás à temperatura ambiente, sendo submetidas à uma menor taxa de resfriamento ao longo vôo dentro da câmara de atomização.

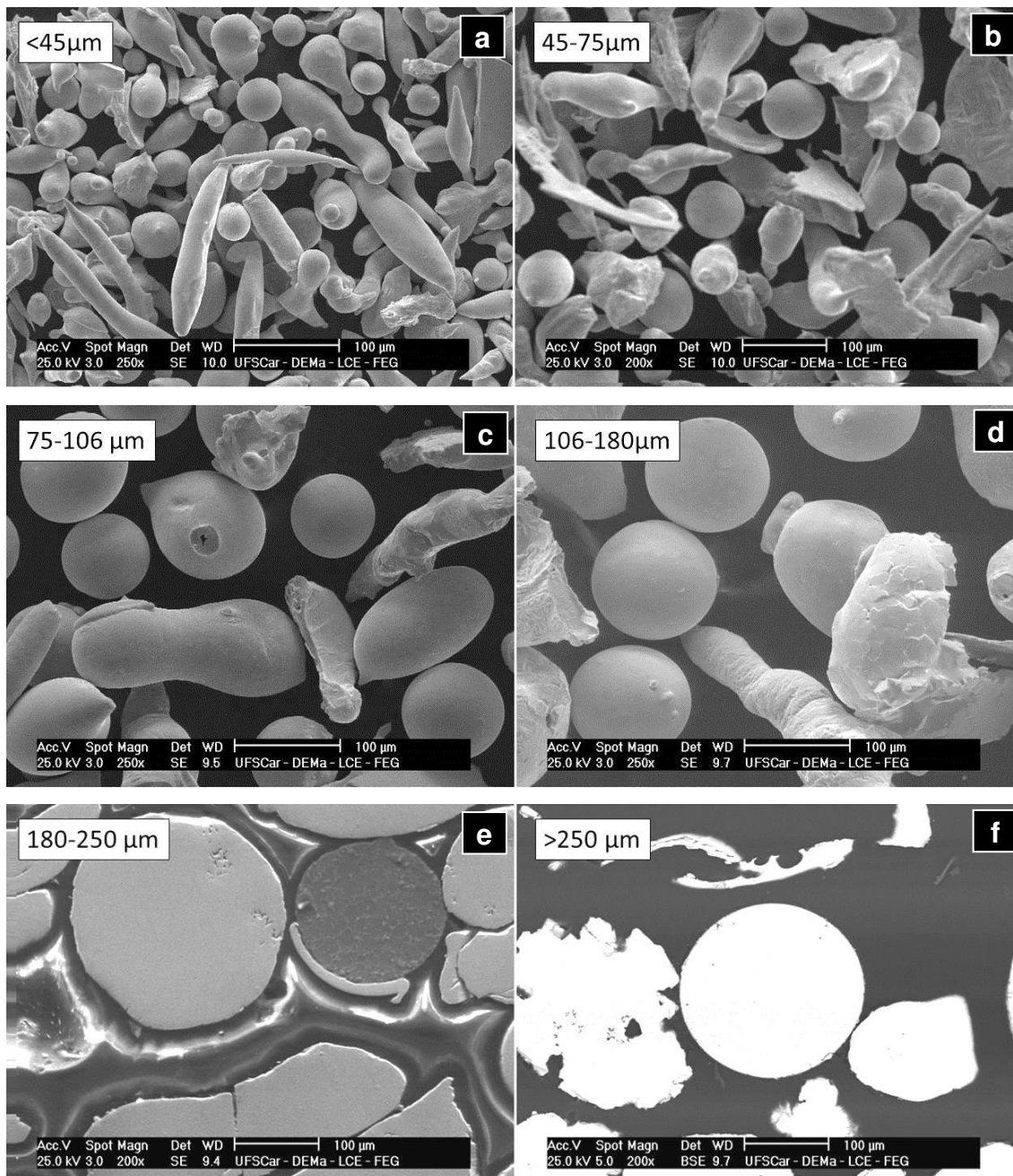
Já na faixa de tamanhos de 180 a 250  $\mu\text{m}$ , na Figura 5.22, é apresentada a imagem de MEV da seção transversal do pó de modo a observar em maior detalhe a morfologia nessa seção, e obter-se contraste de fases em sinal BSE para analisar as formas que aparecem dentro das partículas de pó que foram identificadas como fases cristalinas formadas. Caso as partículas sejam lisas (homogêneas e sem contraste de fases, estas são características de fase amorfa/vítrea) [53-55].



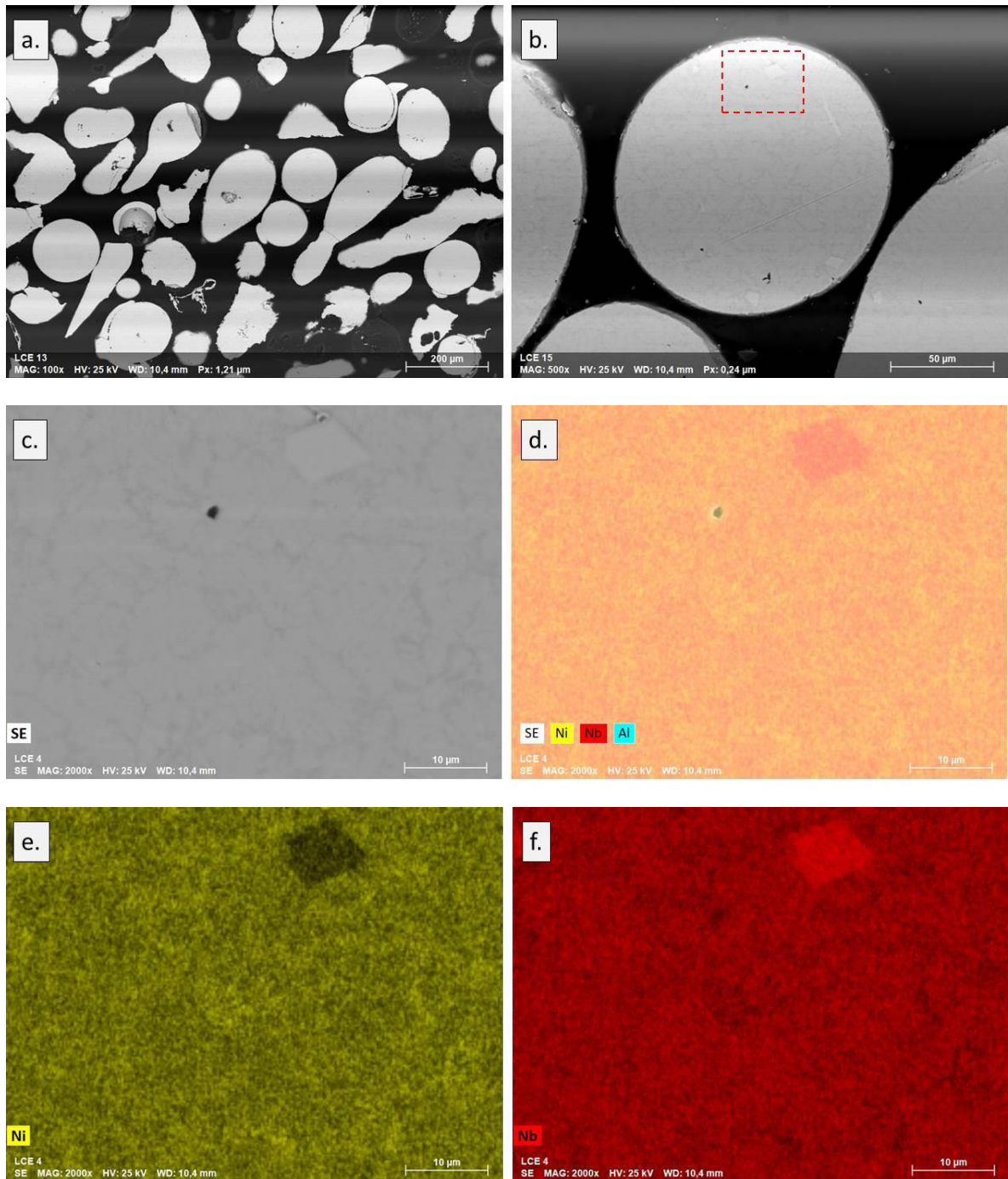
**Figura 5.21** Padrões de difração do DRX das diferentes faixas granulométricas (<45, 45-75, 75-106, 106-180, 180-250 e >250  $\mu\text{m}$ ) do pó atomizado da liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  (%at.).

A faixa de 180 $\mu\text{m}$  foi escolhida como a granulometria representativa para a realização da microanálise de EDS, com o intuito de obter-se a análise semi-quantitativa da composição química das fases secundárias. Pela observação das amostras do pó em seção transversal, tanto com sinal SE quanto sinal BSE (Figura 5.22a), pode-se observar a presença de fases secundárias com forma

de diamante como sinalado na Figura 5.22b no quadro de linhas descontinuas em vermelho, que apresentada em detalhe na Figura 5.22c. Segundo o analise com mapeamento EDS geral (Figura 5.22d), os elementos principais são Ni e Nb, com pouca quantidade de Al (lembrando que é a liga comercial doada pela CBMM que contem pequenas porcentagens desse elemento). A Figuras 5.22d 5.22.e e 5.22.f apresentam a microanálise de EDS mostrando que a fase na forma de losangulo é mais rica em Nb, contendo também Ni, provavelmente o intermetálico  $Ni_6Nb_7$ , mais rico em Nb que o  $Ni_3Nb$ . O mapeamento de raios-X utilizando o EDS mostra principalmente o sinal do Ni-K e Nb-L, respectivamente.



**Figura 5.22** Imagem de MEV das diferentes faixas de tamanhos de partículas do pó atomizado mostrando **a) a d)** morfologia superficial (esferas com superfícies lisas e rugosas, partículas alongadas e irregulares com forma de flocos) e **a e) e f)** morfologia da seção transversal da liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  (sinal SE e BSE).



**Figura 5.23** Imagem MEV pó atomizado tamanho na faixa de 180-250 μm  
 a) seção transversal em visão geral (sinal BSE) b) partícula micrométrica rica em Nb apresentando as fase intermetálica facetada na forma de losango c) detalhe fase secundária d) mapeamento EDS geral e dos elementos e) Ni-K f) Nb-L.

## 6 CONCLUSÕES

Foram fabricadas por solidificação rápida, amostras de ligas binárias Ni-Nb em oito composições diferentes: 10, 15, 20, 30, 40, 45, 52 e 57 %Nb (forno a arco), e também foram fabricadas amostras de pó atomizado da liga Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> (liga eutética), após foram caracterizados por método de microanálise química, DSC, microdureza e polarização potenciodinâmica.

Foi observada uma mudança significativa na morfologia das ligas para cada, aproximadamente 10% de aumento do teor de Nb. Pares de ligas com diferença no teor de Nb menor do que 10% apresentaram morfologias muito similares: 10-15% Nb, 40-45% Nb e 52-57% Nb.

Na liga Ni-20Nb foi identificada a formação da fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb que apresenta morfologia agulhada no estado as-cast e coexistindo com a fase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Nb, o qual não está documentado na literatura. A presença das duas fases foi confirmada no DRX, elas possuem padrão de difração bem diferenciado uma da outra, embora compartilham alguns picos além.

O análise DSC apresentou a cristalização da liga Ni<sub>3</sub>Nb, não foi possível identificar o pico de transformação da fase Ni<sub>3</sub>Nb.

A dureza das ligas aumenta consideravelmente com a adição de Nb, e também devido à presença das fases intermetálicas, principalmente Ni<sub>3</sub>Nb e Ni<sub>6</sub>Nb<sub>7</sub>.

Foi observado aumento significativo da passivação das ligas a partir do teor de Nb de 40% quando comparada com a superliga Inconel 625, ao mesmo tempo que, as ligas apresentam potenciais de corrosão mais negativos. Todas as ligas tem características passivantes e foi observada corrosão localizada na forma de pite.

No processo de atomização foram obtidas diferentes faixas de tamanho de partícula, onde foi observada uma mistura de fases amorfa e cristalinas, vislumbrando-se uma boa perspectiva na utilização desta liga como recobrimento em processos como o laser cladding. Precipitados também foram observados no interior das partículas de pó atomizado.





## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar mais no estudo das fases intermetálicas formadas nas diferentes composições da liga Ni-Nb.
- Realizar ensaios mecânicos de tração nas ligas binárias com o fim de ampliar a quantidade de dados das propriedades mecânicas.
- Realizar tratamento térmico na liga com composição Ni-20Nb, envolvendo caracterização detalhada posterior com DRX, DSC, MEV e TEM, com o fim de aprofundar mais no análise da coexistência das fases  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb e  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Nb, pois não existem informações disponíveis, lembrando que essas fases aparecem nas super ligas à base de Ni após tratamentos térmicos em alta temperatura.
- Avaliar a resistência a formação do pite de cada liga em função do teor de Nb, por meio de análise estatístico e utilizando amostras de tamanho maior e realizar análise XPS para avaliar melhor a composição do filme passivo.
- Realizar processo de revestimento através de Laser Cladding em substrato utilizando pó atomizado, com o fim de avaliar o efeito da diluição, da resistência a corrosão e ao desgaste.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. M. Smith and M. Celant, *CASTI Handbook of Cladding Technology*, 2nd ed. **Edmonton, Alberta: CASTI Publishing Inc**, 2000.
- [2] L. Sexton, S. Lavin, G. Byrne, and a. Kennedy, *Laser cladding of aerospace materials*, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 122, no. 1, pp. 63–68, 2002.
- [3] B. Geddes, H. Leon, and X. Huang, *Superalloys: Alloying and Performance*. **Ohio**, 2010.
- [4] H. Chen and Y. Du, *Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb-Ni system*, **Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.**, vol. 30, no. 3, pp. 308–315, 2006.
- [5] R. C. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen, and N. J. Grant, *New microcrystalline phases in the Nb<sub>8</sub>Ni and Ta<sub>8</sub>Ni systems*, **Acta Metall.**, vol. 15, no. 11, pp. 1693–1702, 1967.
- [6] P. Duwez, *Mettalic Glasses - Historical Background*, **Top. Appl. Phycs**, vol. 46, pp. 19–23, 1981.
- [7] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough, *Preparation of amorphous" Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 43, no. 11, pp. 1017–1019, 1983.
- [8] A. Bolcavage and U. R. Kattner, *A Reassessment of the Calculated Ni-Nb Phase Diagram*, **J. Phase Equilibria**, vol. 17, no. 2, pp. 92–100, 1996.
- [9] H. Chen, Y. Du, H. Xu, Y. Liu, and J. C. Schuster, *Experimental investigation of the Nb-Ni phase diagram*, **J. Mater. Sci.**, vol. 40, no. 22, pp. 6019–6022, 2005.
- [10] J. M. G. de Lima, *Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio.*, **Ministério Minas E Energ. - Mme**, vol. 2010, p. 49, 2010.
- [11] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*. 2011.

- [12] A. P. Wang, T. Zhang, and J. Q. Wang, *Ni-based fully amorphous metallic coating with high corrosion resistance*, **Philos. Mag. Lett.**, vol. 86, no. 1, pp. 5–11, 2006.
- [13] J. Wilden, J. . Bergmann, H. Frank, S. Pinzl, and F. Schreiber, *Thin Plasma Transferred Arc Welded Coatings, an alternative to Thermally Sprayed Coatings?*, in *Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application : Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2004, p. 1118.
- [14] M. Benegra, G. Pintaude, A. S. C. M. D'Oliveira, and H. Goldenstein, *Characterization of NiCrAlC PTA coatings*, **Mater. Res.**, vol. 15, no. 5, pp. 775–778, 2012.
- [15] R. M. G. Paes and A. Scheid, *Effect of deposition current on microstructure and properties of CoCrWC alloy PTA coatings*, **Soldag. Inspeção**, vol. 19, no. 3, pp. 247–254, 2014.
- [16] F. L. Catto, a. H. G. Gabriel, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and C. R. M. Afonso, *Rapid Solidification and Laser Cladding of Gas Atomized Ni-Nb-Sn Bulk Metallic Glass*, **Mater. Sci. Forum**, vol. 899, no. July, pp. 311–316, 2017.
- [17] M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys a technical guide*. 2002.
- [18] J. K. Tien, J. P. Collier, and G. Vignoul, *The Role of Niobium and Other Refractory Elements in Superalloys*, **Superalloys 718 Metall. Appl.**, pp. 553–566, 1989.
- [19] G. D. Smith and S. J. Patel, *The Role of Niobium in Wrought Precipitation-Hardened Nickel-Base Alloys*, **Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.**, pp. 135–154, 2005.
- [20] Special metals, *INCONEL alloy 625*, vol. 625, no. 2, pp. 1–18, 2013.

- [21] Extreme bolt and fastener, *Inconel 625 vs. 718 bolts: which is best for your application*, 2016. [Online]. Available: <https://www.extreme-bolt.com/blog/which-is-best-for-your-application-inconel-625-vs-718/>.
- [22] M. Range and C. Temperature, *INCONEL ® Alloy 718*, 2007.
- [23] V. V. S. Prasad, R. G. Baligidad, and A. A. Gokhale, *Aerospace Materials and Material Technologies*, 2017.
- [24] J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. 2000.
- [25] R. Hansen and T. li, *BYU ScholarsArchive Prediction and Study of Binary Alloys Using First- Principles Methods*, 2010.
- [26] W. E. Quist, C. J. Wekken, R. Taggart, and D. H. Polonis, *Intermediate Compound  $Ni_3Nb$  in Ni-Rich Alloys*, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, New York, pp. 345–349, 1969.
- [27] J. S. Faulkner and J. R. G., *Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives*. 1994.
- [28] H. A. Moreen, R. Taggart, and D. H. Polonis,  *$Ni_3X$  phases in the systems Ni-V, Ni-V-Nb, and Ni-V-Ta*, **J. Mater. Sci.**, vol. 6, no. 12, pp. 1425–1432, 1971.
- [29] J. M. Larson, R. Taggart, and D. H. Polonis,  *$Ni_3Ta$  in nickel-rich Ni-Ta alloys*, **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 1, no. 2, pp. 485–489, 1970.
- [30] L. E. Murr, E. Martinez, K. N. Amato, S. M. Gaytan, J. Hernandez, D. A. Ramirez, P. W. Shindo, F. Medina, and R. B. Wicker, *Fabrication of metal and alloy components by additive manufacturing: Examples of 3D materials science*, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 1, no. 1, pp. 42–54, 2012.
- [31] B. P. Lu, J. Z. Zhang, and Y. F. Fang, *Effects of Nb Element on Mircostructure, Thermal Conductivity and Melting Point of Cu-Ni-Nb Alloy*

- Prepared by Vacuum Arc-Melting*, **Adv. Mater. Res.**, vol. 941–944, pp. 8–12, 2014.
- [32] C. K. Gupta and A. K. Suri, *Extractive Metallurgy of Niobium*, vol. 3. p. 4, 1993.
- [33] L. Kaufman and H. Nesor, *Ah = -267782 2092*, vol. 2, no. 1, pp. 81–108, 1978.
- [34] P. Nash and A. Nash, *The Nb-Ni (Niobium-Nickel) system*, **Bull. Alloy Phase Diagrams**, vol. 7, no. 2, pp. 124–130, 1986.
- [35] P. Y. Lee and C. Koch, *The Formation and Thermal Stability of Amorphous Ni-Nb Alloy Powder Synthesized by Mechanical Alloying*, **J. Non. Cryst. Solids**, vol. 94, pp. 88–100, 1987.
- [36] A. Inoue and C. Suryanarayana, *Bulk Metallic Glasses*. 2011.
- [37] M. Lee, B. Donghyun, W. Kim, and D. H. Kim, *Ni-Based Refractory Bulk Amorphous Alloys with High Thermal Stability*, **Mater Trans.**, vol. 10, no. 10, p. 2084, 2003.
- [38] H. Minouei, G. H. Akbari, M. H. Enayati, and S. I. Hong, *Amorphization and nanocrystallization of Ni–Nb–Si Alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 682, pp. 396–401, 2017.
- [39] K. Hashimoto, *What we have learned from studies on chemical properties of amorphous alloys?*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 257, no. 19, pp. 8141–8150, 2011.
- [40] X. Zhang, X. Xie, Z. Yang, J. Dong, Z. Xu, Y. Gao, and T. Zhang, *A study of nickel-based corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 131, no. 1–3, pp. 378–382, 2000.

- [41] C. A. Huang, T. H. Wang, W. C. Han, and C. H. Lee, *A study of the galvanic corrosion behavior of Inconel 718 after electron beam welding*, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 104, no. 2–3, pp. 293–300, 2007.
- [42] T. E. Abioye, D. G. McCartney, and A. T. Clare, *Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection*, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 217, pp. 232–240, 2015.
- [43] Z. M. Wang, J. Zhang, X. C. Chang, W. L. Hou, and J. Q. Wang, *Structure inhibited pit initiation in a Ni-Nb metallic glass*, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 4, pp. 1342–1350, 2010.
- [44] Z. M. Wang, J. Zhang, and J. Q. Wang, *Pit growth in a Ni-Nb metallic glass compared with its crystalline counterpart*, **Intermetallics**, vol. 18, no. 11, pp. 2077–2082, 2010.
- [45] D. Wang, Y. Fu, M. Hu, D. Jiang, X. Gao, Q. Wang, J. Yang, J. Sun, and L. Weng, *Effect of Nb content on the microstructure and corrosion resistance of the sputtered Cr-Nb-N coatings*, **J. Alloys Compd.**, vol. 740, pp. 510–518, 2018.
- [46] *CompTech*, 2017. [Online]. Available: <http://comptech.compres.us/tools/jcpds/>.
- [47] ICDD, *International Center for Diffraction Data ICDD*, 2017. [Online]. Available: <http://www.icdd.com/>.
- [48] ASTM Standard G61-86, “*Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt Based Alloys*,” **Annu. B. ASTM Stand.**, vol. 86, no. G61–86, pp. 1–5, 2010.
- [49] J. Kaszynski, *Improving the performance of transfer dies Selecting the optimum tool steel, coating synergy*, **STAMPING JOURNAL**, 2015. Available: <https://www.thefabricator.com/article/metalsmaterials/improving-the-performance-of-transfer-dies>.

- [50] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, and S. Banerjee, *Precipitation of the  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase in two nickel base superalloys*, **Metall. Trans. A**, vol. 19, no. 3, pp. 453–465, 1988.
- [51] F. Cortial, J. M. Corrieu, and C. Vernot-Loier, *Influence of heat treatments on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of weld alloy 625*, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 26, no. 5, pp. 1273–1286, 1995.
- [52] C. C. Silva, V. H. C. de Albuquerque, E. M. Miná, E. P. Moura, and J. M. R. S. Tavares, *Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 49, no. 5, pp. 1653–1673, 2018.
- [53] C. R. M. Afonso, *Conformação por Spray de Ligas Amorfas a Base de Ferro com Características de Magneto Mole Tese*, p. 204, 2004.
- [54] C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, W. J. B. Filho, and C. S. Kiminami, *Spray forming of glass former Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 448–451, pp. 884–889, 2007.
- [55] C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, W. J. Botta, and C. S. Kiminami, *Overspray Powder Characterization of Fe-based Glassy Alloy*, **Adv. Powder Technol. VIII, Pts 1 2**, vol. 727–728, no. AUGUST 2012, pp. 468–475, 2012.