

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Pedro Renato Tavares Avila

Produção de peças metálicas amorfas da liga Ni-Nb-Sn por
fusão a arco e coquilhamento

São Carlos
2016

PEDRO RENATO TAVARES AVILA

Produção de peças metálicas amorfas da liga Ni-Nb-Sn por
fusão a arco e coquilhamento

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola de Engenharia
de São Carlos, Universidade de São
Paulo

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão
de Oliveira

São Carlos

2016

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

A958p Avila, Pedro Renato Tavares
Produção de peças metálicas amorfas da liga
Ni-Nb-Sn por fusão a arco e coquilhamento / Pedro
Renato Tavares Avila; orientador Marcelo Falcão de
Oliveira. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Vidros metálicos. 2. Solidificação. 3. Ligas
amorfas. 4. Ni-Nb-Sn. I. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família e minha noiva pelo apoio e ensinamentos ao longo de minha vida;

Ao Prof. Dr Marcelo Falcão de Oliveira pelas orientações, ensinamentos e debates acerca do tema;

Aos alunos do Laboratório de Solidificação, especialmente Felipe Henrique Santa Maria, Flávio Soares Pereira, Leonardo Pratavieira Deo e Renan Almeida pela ajuda na produção das amostras;

Aos técnicos Alberto Cury Nassour, Wagner Correr e José Silvano Cerqueira Lima pelo auxílio na caracterização dos resultados;

À Fapesp pelo apoio financeiro.

RESUMO

AVILA, P. R. T. **Produção de peças metálicas amorfas da liga Ni-Nb-Sn por fusão a arco e coquilhamento**. 45f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Vidros metálicos são uma classe de materiais promissora devido às suas interessantes propriedades gerais. Entretanto, têm sua aplicação e comercialização limitada devido à dificuldade de produção de peças de tamanho considerável e totalmente amorfas. Dessa forma a busca por ligas com maior diâmetro crítico, e consequentemente maior tendência à formação de vidros é fundamental. Outro aspecto muito importante para a viabilização da produção em larga escala é a disponibilidade dos componentes da liga. Assim, ligas baseadas em metais como Fe ou Ni são, por vezes, mais viáveis que ligas baseadas em terras raras ou metais mais nobres. Neste projeto ligas foram preparadas baseando-se em um critério que ajudou na escolha das proporções dos componentes do sistema ternário Ni-Nb-Sn, a fim de se obter peças maiores e com maior percentual de fase amorfa. As peças foram fundidas em um forno a arco com atmosfera controlada e na presença de *getters* para reduzir ao máximo o teor de oxigênio. As amostras foram então injetadas por diferença de pressão em uma coquilha de cobre, onde solidificaram. Obtiveram-se composições com indícios de formação de matriz amorfa com fases intermetálicas dispersas, respeitando a coerência do critério utilizado. Além disso, testou-se também o uso de Sn de baixa pureza como matéria prima e a adição de Y ao sistema Ni-Nb-Sn. Em ambos os casos se obteve amostras cristalinas ou parcialmente amorfas apenas.

Palavras-chave: Vidros metálicos. Solidificação. Ligas Amorfas. Ni-Nb-Sn.

ABSTRACT

AVILA, P. R. T. **Production of amorphous Ni-Nb-Sn parts by arc-melting and copper mold cooling.** 45f. Monograph (Coursework final) – Department of Materials Engineering, School of Engineering of São Carlos – University of São Paulo, São Carlos, 2016.

Metallic glasses are a class of materials with very interesting overall properties. However, their application and commercialization is diminished due to issues in processing totally amorphous materials in considerable sizes. Therefore, the search for alloys with higher critical diameter and higher glass forming ability is fundamental. Another critical aspect for the feasibility of glass alloys is the availability of its components. Hence, Ni and Fe based alloys are preferred in comparison with rare earth metals or more noble metal based alloys. This project produced alloys based on a criterion of selection of compositions with best glass forming ability in the Ni-Nb-Sn system. The samples were arc melted in a controlled atmosphere and injected in a copper mold for quick solidification. Intermetallic structures in an amorphous matrix were obtained, in accordance with the criterion used. The role of the degree of purity of Sn and the influence of Y additions were also analyzed. In both cases partially amorphous or complete crystalline structures were produced.

Key-words: Metallic glasses. Solidification. Amorphous alloys. Ni-Nb-Sn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas de transformação durante o resfriamento de um material.....	12
Figura 2– Mapa da previsão de TFV para o sistema Ni-Nb-Sn.....	19
Figura 3 – Forno a arco utilizado no preparo das amostras.....	20
Figura 4 – Exemplo de amostra logo após solidificação.....	21
Figura 5 – Análises de DRX da liga 1 (Sn comercial)	24
Figura 6 – Região cristalina da liga 1 (1ª repetição)	25
Figura 7 – Fase globular em meio a uma matriz amorfa.....	25
Figura 8 – Microscopia ótica da liga 1 - 2ª repetição (Sn de baixa pureza)	26
Figura 9 – Imagem de MEV das estruturas globulares obtidas na liga 1 (1ª repetição)	27
Figura 10 – Mostra a diferença de concentração de estruturas cristalinas na liga 1.....	28
Figura 11 – Análises de DRX da liga 1 (Sn puro)	29
Figura 12 – Região próxima à ponta da cunha da liga 1 (Sn puro)	30
Figura 13 – Análise de DRX da liga 2 (Sn de baixa pureza)	31
Figura 14 – Estrutura cristalina observada na liga 2 (1ª repetição)	32
Figura 15 – Região de cristais aciculares observada na liga 2 (1ª repetição)	32
Figura 16 – Imagem de MEV mostrando a estrutura dendrítica obtida na liga 2 (1ª repetição)	33
Figura 17– Cristalização heterogênea superficial em amostra da liga 2 (1ª repetição)	34
Figura 18 – Análise de DRX da liga 3.....	35
Figura 19 – Análise de DRX da liga 4.....	36
Figura 20 – Análise DRX da liga 5 (análise conduzida em aparelho Panalytical MRD-XL com radiação de Co K α)	37
Figura 21 – Seção longitudinal da liga 5.....	38
Figura 22 – Diversas fases formadas na região mais espessa da liga 5.....	38
Figura 23 – Região da ponta da cunha da liga 5.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes para cálculo de $\text{Log}(R_c)$	17
Tabela 2 – Pureza dos elementos utilizados.....	19
Tabela 3 – Composições nominais e reais das ligas	23
Tabela 4 – Teor de oxigênio das amostras produzidas	40

Sumário

1.INTRODUÇÃO	10
2.REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
2.1.Tendência à Formação de Vidros (TFV)	11
2.2.Ligas Amorfas Baseadas em Ni	14
2.3.Critério para previsão da TFV	14
2.4. Papel do Y na TFV	15
3.OBJETIVOS.....	17
4.MÉTODO EXPERIMENTAL.....	18
4.1.Cálculo do critério	18
4.2.Preparo das amostras.....	19
4.3.Caracterização.....	21
5.RESULTADOS.....	23
5.1.Critério de previsão da TFV.....	23
5.2.Liga 1 (Ni ₆₀ Nb _{33,5} Sn _{6,5}) - Sn de baixa pureza:	24
5.2.1.DRX.....	24
5.2.2.Microscopia Óptica	25
5.2.3.Microscopia Eletrônica de Varredura	26
5.3.1.DRX.....	28
5.3.2.Microscopia Óptica	28
5.4.Liga 2 (Ni _{59,5} Nb _{33,6} Sn _{6,9}):	30
5.4.1.DRX.....	30
5.4.2.Microscopia Óptica	31
5.4.3.Microscopia Eletrônica de Varredura	33
5.5.Liga 3 (Ni ₆₀ Nb ₂₉ Sn ₁₁):.....	34
5.5.1.DRX.....	34
5.6.Liga 4 (Ni _{59,5} Nb ₃₃ Sn ₆ Y _{1,5}):.....	35
5.6.1DRX.....	35
5.7.Liga 5 (Ni _{59,83} Nb _{33,33} Sn _{6,33} Y _{0,5}):	36
5.7.1DRX.....	36
5.8 Análise do Teor de Oxigênio:	39
6.DISSCUSSÕES.....	41
7.DIFICULDADES ENCONTRADAS	43
8.CONCLUSÕES	43
9.REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos sempre possuíram grande importância tecnológica e são comumente compostos por arranjos periódicos de átomos em longas distâncias, o que lhes confere uma microestrutura cristalina. Entretanto, em 1960 Klement, Willens e Duwez, sob taxas de resfriamento de 10^6 K/s, obtiveram a primeira liga metálica amorfa, com micrômetros de espessura, composta de Au e Si (MILLER, 2008). Desde então, diversas ligas amorfas foram viabilizadas, em taxas de resfriamento cada vez menores, e diâmetros críticos (maior tamanho que um vidro metálico pode atingir) cada vez maiores (MILLER, 2008). Os chamados VMM (Vidros Metálicos Maciços) tornaram-se um campo de estudo importante nas últimas décadas. Isso deve-se às suas interessantes propriedades, por vezes melhores que as ligas cristalinas, apresentando geralmente boa dureza, boa resistência ao desgaste e à corrosão e boa resistência mecânica de forma geral, além de poderem ser fabricados com acabamento *near net shape* (MILLER, 2008).

Os VMM têm, gradualmente, substituído outros tipos de materiais em aplicações como sensores de pressão, micro engrenagens, micro tubos e conexões para equipamentos hospitalares, e no caso de algumas ligas baseadas em Fe, têm sido usados em núcleos magnéticos, devido às suas interessantes propriedades eletromagnéticas (INOUE, 2011). Em 1992 Johnson e Peker obtiveram o primeiro VMM comercializado, chamado Vitreloy ($Zr_{41.2}Cu_{12.5}Ni_{10}Ti_{13.8}Be_{22.5}$), resfriado em taxas de 1K/s (MILLER, 2008).

2.REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.Tendência à Formação de Vidros (TFV)

A tendência à formação de vidros metálicos pode ser descrita basicamente como a facilidade de vitrificação que uma liga possui, ou seja, ligas com maiores valores de TFV possuem menor tendência a cristalizar, e formam sólidos amorfos ao serem resfriadas.

A TFV é um parâmetro fundamental no projeto de novas ligas amorfas, podendo ser medida através do diâmetro crítico de peças produzidas (D_c), maior diâmetro em que o material permanece com sua estrutura totalmente amorfa após a solidificação, ou da taxa de resfriamento crítica (R_c), velocidade de resfriamento mínima necessária para que não haja cristalização da liga durante a solidificação. Entretanto, como o primeiro modo de determinação depende de diversos fatores além do material propriamente dito, como tipo de molde utilizado e técnica de resfriamento, usualmente prefere-se a R_c como parâmetro para descrever a TFV de determinada liga (OLIVEIRA, 2010).

Caso um líquido seja resfriado a uma taxa maior ou igual à sua R_c ele manterá sua estrutura mesmo abaixo da temperatura de fusão (T_m), levando-o a um estado de líquido super-resfriado, com pequena variação volumétrica, porém aumento de sua viscosidade conforme a temperatura diminui até que o material se comporte como um sólido. A faixa de temperaturas correspondente à transformação do líquido super-resfriado em sólido amorfo é dependente da taxa de resfriamento imposta ao material e é referida como a temperatura de transição vítrea (T_g). A Figura 1 esquematiza o resfriamento e solidificação de um material:

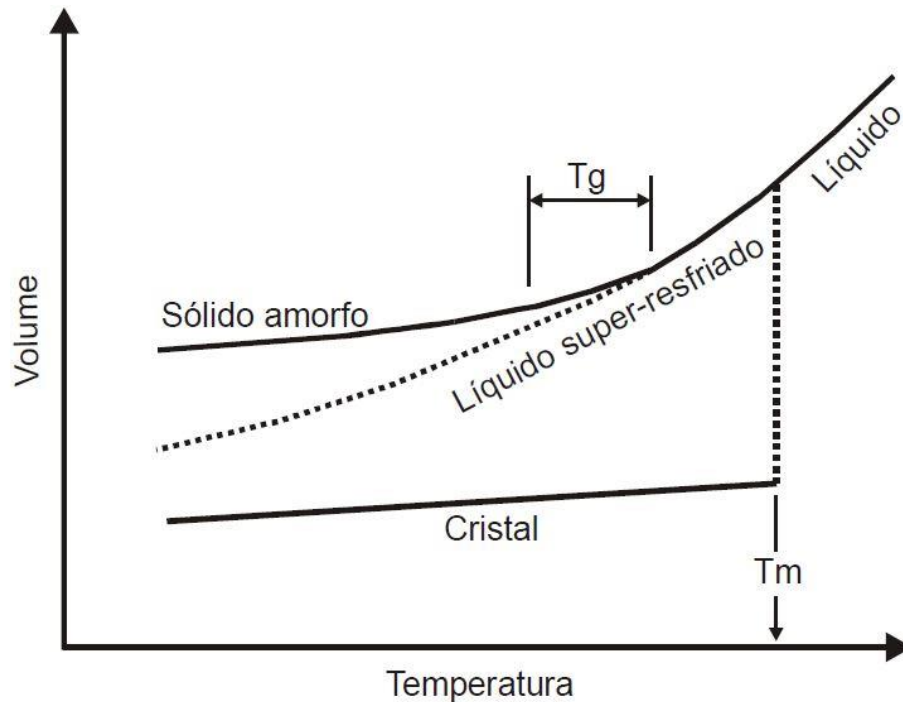


Figura 1 - Possíveis rotas de transformação durante o resfriamento de um material (Oliveira, 2010).

A cristalização de um líquido super-resfriado depende de dois fenômenos: a nucleação de embriões sólidos atômica e o crescimento estável de tais regiões em meio à fase líquida (FILHO, 1978). Para que tais fenômenos sejam evitados, conferindo à liga maior TFV, a cinética de solidificação do líquido deve ser alterada, de modo que as taxas de nucleação e crescimento sejam as mais baixas o possível. Ambas as taxas são inversamente dependentes da viscosidade do líquido super-resfriado como pode ser observado nas duas equações abaixo, correspondendo, respectivamente, à taxa de nucleação homogênea e à velocidade de crescimento dos cristais (INOUE, 1995).

$$I = \frac{10^{31}}{\eta} e^{\left(\frac{-b\alpha^3\beta}{T_r\Delta T_r^2}\right)} \quad (1)$$

$$U = \frac{10^3 f}{\eta} \left(1 - e^{\left(\frac{-\beta\Delta T_r}{T_r}\right)}\right) \quad (2)$$

Sendo 'η' a viscosidade do líquido super-resfriado, $T_r = T/T_m$, conhecida como temperatura reduzida, e $\Delta T_r = \Delta T/T_m$, super-resfriamento reduzido, b é uma constante geométrica que vale $16\pi/3$ para um núcleo esférico, e f a fração de sítios de crescimento na interface, geralmente igual a 1.

Portanto, para maiores valores de viscosidade, menores serão as taxas de nucleação e o crescimento da fase cristalina no líquido, e conseqüentemente, maior será a TFV da liga amorfa.

Pode-se considerar também que a TFV é maior quanto menor for a variação da energia livre entre o núcleo cristalino e o líquido super-resfriado, o que é representado pelos expoentes das equações (1) e (2), em que α e β são parâmetros relacionados à energia de interface líquido/sólido e à entropia de fusão do seguinte modo:

$$\alpha = \frac{V_m^{2/3} \cdot \sigma}{T_m \cdot \Delta S_m} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\Delta S_m}{R} \quad (4)$$

Onde R é a constante universal dos gases (J/mol.K), σ é a energia da interface sólido/líquido, ΔS_m é a entropia de fusão, T_m a temperatura de fusão do material e V_m o volume molar.

Dessa maneira, com o aumento de σ e de ΔS_m , o líquido pode chegar a um grau maior de super-resfriamento, com temperaturas bem inferiores à temperatura de fusão sem que haja nucleação de cristais, conseqüentemente obtendo-se um sólido amorfo (OLIVEIRA, 2010).

Inoue propôs, a partir de experimentos, três requisitos para obtenção de ligas de maior TFV (INOUE, 1995):

- 1 – Ligas com 3 ou mais elementos.
- 2 – Diferença maior que 12% entre os raios atômicos dos 3 principais elementos da liga.
- 3 – Entalpia de mistura bastante negativa entre os 3 principais elementos da liga.

A obtenção destes três requisitos leva à maior dificuldade na difusão de átomos no líquido super-resfriado, uma vez que há instabilidade criada por elementos de diferentes raios atômicos. Há também a formação de arranjos locais de átomos devido à entalpia de mistura negativa entre os elementos. Tais arranjos, ou *clusters*, naturalmente possuem menor mobilidade do que átomos livres, resultando em aumento da viscosidade do líquido super-resfriado (INOUE, 2000).

Além disso, há também aumento da energia da interface sólido/líquido, o que desfavorece a nucleação de novos embriões cristalinos e, portanto, favorece o super-resfriamento do líquido (Eq. 1) (INOUE, 2000).

2.2.Ligas Amorfas Baseadas em Ni

Há um crescente interesse na obtenção de VMM's mais resistentes, com boa habilidade de formação de vidros, maior dureza e plasticidade e baseadas em metais mais comuns, como Ni, Al ou Fe, em detrimento de ligas como a Vitreloy (baseada em Zr) e outras baseadas em terras raras ou metais nobres, como Pd e Au (YIM, 2003).

Ligas amorfas baseadas em Ni geralmente, possuem baixa TFV, se comparadas a ligas a base de Cu, Zr ou Ti, por exemplo. Porém, registros de sistemas apresentando metais refratários, como o de ligas do sistema binário Ni-Nb em forma de haste indicam que se pode chegar a diâmetros críticos de alguns milímetros (ZHANG, 2007). Tais ligas apresentam tensões de ruptura σ_R de até 2,7 GPa, dureza Vickers de 1000 a 1280 e módulo de elasticidade em torno de 200 GPa, o que possibilita que sejam aplicadas como material estrutural (MILLER, 2008; YIM, 2003). A resistência à corrosão é uma das propriedades mais interessantes em ligas baseadas em Ni. P, Ta e Nb são elementos geralmente utilizados como adição para melhoria da resistência à corrosão em tais ligas (MILLER, 2008).

Tais propriedades indicam aplicações promissoras para as ligas baseadas em Ni, como em membranas de sensores de pressão, onde o contato com fluidos como óleo ou água tornam a resistência à corrosão uma característica crítica, além da resistência mecânica necessária para suportar as tensões de trabalho e da elasticidade para uma boa resolução de medida (MILLER, 2008).

A adição de quantidades menores de estanho ao binário Ni-Nb forma um sistema ternário Ni-Nb-Sn. Este por sua vez possui ponto eutético, com composição química $Ni_{60}Nb_{29}Sn_{11}$ (YIM, 2003), cerca de 80 K inferior ao da liga binária Ni-Nb, o que favorece a formação de vidros, podendo-se obter peças ainda maiores que para o sistema Ni-Nb (ZHANG, 2007).

2.3.Critério para previsão da TFV

Este trabalho utilizou um critério para previsão da tendência à formação vítrea a fim de testá-lo.

Considerando um líquido sob resfriamento rápido o suficiente para não proporcionar segregação de soluto esse deve ou solidificar-se com estrutura amorfa ou como uma estrutura cristalina polimórfica supersaturada. Desta maneira, a estrutura cristalina mais facilmente formada será aquela que terá a menor distorção

de seu arranjo cristalino pelo soluto (menor instabilidade topológica) e, será a principal concorrente com a fase amorfa durante a solidificação (OLIVEIRA, 2010).

Visando isso, o critério leva em consideração um fator de mínima instabilidade topológica (λ_{\min}). Em seu trabalho, Oliveira avaliou a relação entre esse fator e a TFV de 69 ligas de 31 sistemas diferentes e observou uma relação pequena, porém indicativa de uma tendência de aproximação entre as duas propriedades.. O fator de instabilidade topológica pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\lambda = \sum Ci \left| \frac{Ri^3}{\sum_A Nj Rj^3} - 1 \right| \quad (5)$$

Onde Ci é a concentração atômica do soluto, Ri é o raio atômico do soluto, Nj é o número de átomos da espécie “j” na fase cristalina de interesse e Rj é o raio atômico da espécie “j”.

Para obter-se uma maior aproximação da TFV, Oliveira combinou um fator termodinâmico ao já citado λ_{\min} . Esse fator leva em consideração a entalpia de mistura entre os componentes da liga, que como já foi discutido, está intimamente ligada à dificuldade de cristalização do material durante seu resfriamento.

O parâmetro termodinâmico é formulado da seguinte maneira:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k(\Delta Nws^{\frac{1}{3}})^2 \quad (6)$$

Onde ϕ é a função trabalho, Nws a densidade eletrônica e k é uma constante a ser determinada de acordo com a correlação entre Δh e a taxa crítica de resfriamento (Rc).

O critério a ser utilizado é o seguinte (OLIVEIRA, 2010):

$$\log(Rc) = 10,081 - 18,116 \times \left[\lambda_{\min} + (\Delta h)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7)$$

2.4. Papel do Y na TFV

Ao longo de experimentos de variadas formulações de ligas observou-se que a adição de pequenas quantidades (até 5% em massa) de alguns elementos poderia prejudicar drasticamente a TFV, como é o caso do oxigênio, ou seria capaz de melhorá-la, como na adição de alguns metaloides ou metais de transição (WANG, 2007).

Dentre as adições benéficas à TFV estão os metais de terras raras, também capazes de serem utilizados como base para sistemas de ligas amorfas (ligas baseadas em La, por exemplo). O ítrio é um elemento presente nesta classe e bastante utilizado para melhoria da TFV de ligas metálicas.

Alguns estudos mostram o efeito de aumento da TFV para ligas baseadas em Fe (PILARCZYK, 2010; WANG, 2007; KIM, 2004) e em Zr (PENG, 2010; LU, 2003; WANG, 2007) para adições pequenas de Y, em geral inferiores a 5% at. Alguns mecanismos que descrevem o efeito da microadição de Y são descritos adiante.

O primeiro deles é o mecanismo de “limpeza” de oxigênio. Devido à alta entalpia de formação (de 1903,6 KJ/mol) do Y_2O_3 , maior que grande parte dos óxidos de outros metais presentes em vidros metálicos, o Y adicionado captura oxigênio proveniente de outros óxidos e impurezas e diminui seu teor no líquido. Desta forma inibe-se grande parte da nucleação cristalina heterogênea e aumenta-se a TFV (LU, 2003).

Outro mecanismo é a instabilidade topológica gerada pela adição dos átomos de Y, que possui grande raio atômico se comparado a outros metais (1,80 Å), e podem distorcer localmente arranjos periódicos de átomos menores, indo ao encontro da segunda regra empírica de Inoue (PENG, 2010; INOUE, 1995).

Por fim, a afinidade química entre o Y e os principais constituintes da liga, ou seja, baixa entalpia de mistura, contribui para a supressão de fases cristalinas já que nessas condições há a formação de agregados locais ou *clusters*, que aumentam a viscosidade do líquido e dificultam a difusão de átomos para a formação da estrutura cristalina. Este efeito é agravado pela presença de grande diferença entre o tamanho dos átomos dos elementos constituintes da liga (OLIVEIRA, 2010). Isto explica a boa aplicabilidade da terceira regra empírica de Inoue (INOUE, 1995).

3.OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo a confecção de pequenas peças metálicas amorfas do sistema Ni-Nb-Sn, com estanho de menor pureza, partindo-se de diferentes composições para verificação da capacidade de formação de vidro da liga, através de fusão a arco e resfriamento em coquilha de cobre em formato de cunha. Peças com Sn de alta pureza com e sem adição de Y foram confeccionadas para comparação.

Amostras com adição de Y também foram produzidas para investigar o efeito deste último na TFV. As peças foram caracterizadas por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica com espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia óptica e análise de teor de oxigênio.

4.MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1.Cálculo do critério

Um programa em JAVA foi utilizado para se calcular os valores de $\text{Log}(R_c)$ para o sistema Ni-Nb-Sn através da equação 7. A Tabela 1 mostra os valores dos raios atômicos, bem como valores da função trabalho (ϕ) e das densidades eletrônicas, utilizados para o cálculo:

Tabela 1-Constantes para cálculo de $\text{Log}(R_c)$

Elemento	Raio atômico (nm) (MIRACLE, 2003)	Função trabalho (eV) (HAYNES, 2011)	Densidade eletrônica (e/ua^3) (HAYNES, 2011)
Ni	0,128	5,195	5,36
Nb	0,146	4,41	4,41
Sn	0,162	4,42	1,9

Ainda para o cálculo de $\text{Log}(R_c)$, considerou-se as fases estáveis presentes nos diagramas binários e ternários do sistema Ni-Nb-Sn, sendo elas: Ni_3Nb , Ni_6Nb_7 , Ni_2NbSn , Ni, Nb, Sn, Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , NiSn, NbSn₂, Nb₆Sn₅, Nb₃Sn, Nb₅Ni, NbNi₈, Nb₃Sn₄, Nb₃Sn e Nb₂Sn (SKOLOZDRA, 1971; KEJUNG, 1992; OKAMOTO, 2008; TOFFOLON, 2002).

Os resultados do cálculo foram colocados em um gráfico com mapa de cores. A Figura 2 mostra o mapa ternário de cores resultante. Nele estão destacadas as composições testadas. Pode-se observar que segundo o mapa, as composições em ordem crescente de TFV são 3, 2 e 1 e que melhores composições para ligas amorfas são conseguidas à medida que se diminui a quantidade de Sn pois, ao apresentarem menor R_c podem ser resfriadas de maneira menos severa, mantendo a estrutura vítrea.

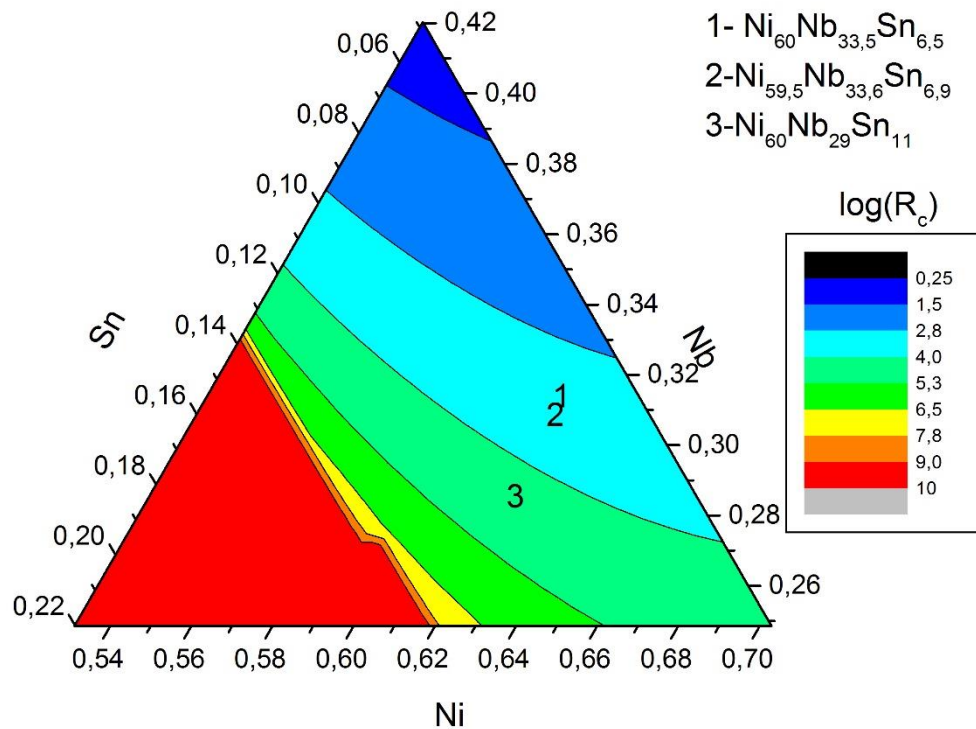


Figura 2 - Mapa da previsão de TFM para o sistema Ni-Nb-Sn

4.2.Preparo das amostras

As purezas dos elementos utilizados, segundo seus fabricantes, podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2 - Pureza dos elementos utilizados

Elemento	Pureza
Ni	99,5 + at%
Nb	99,8 at%
Sn	99+ at%
Y	99,9% at

Os pedaços de estanho retirados de uma barra de pureza comercial tiveram sua composição medida via EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em % de energia), revelaram uma composição de 96,25 at% de Sn, 2,29 at% de Pb e 1,46 at% de Cu.

Os pedaços foram pesados em uma balança analítica Sartorius CPA 124S (precisão de 0,05 mg), respeitando-se a composição química desejada.

Para evitar contaminação, os pedaços metálicos foram decapados em solução de ácido nítrico (30% em volume de água destilada) e ácido fluorídrico (20% em volume de água destilada) por 1 minuto e passaram por banho de álcool isopropílico em ultrassom por 5 minutos.

As amostras foram então introduzidas em um forno a arco limpo, que foi hermeticamente fechado e teve sua atmosfera tratada passando por 4 ciclos de vácuo até 6×10^{-2} torr e injeção de argônio de alta pureza, para que houvesse remoção de todo o oxigênio e água possíveis.

As amostras foram fundidas por correntes elétricas de 220 A, geradas por uma fonte de energia MIG ESAB Heliarc 355, na presença de *getters* de titânio que eram constantemente fundidos, novamente para evitar contaminação das amostras fundidas por oxigênio ou água presentes na câmara. Cada amostra foi fundida por 4 vezes visando homogeneizá-las. Uma quinta fusão foi realizada e as amostras líquidas foram injetadas por diferença de pressão em um molde de cobre em forma de cunha. A Figura 3 mostra o forno a arco utilizado:



Figura 3 - Forno a arco utilizado no preparo das amostras

A Figura 4 mostra uma das amostras logo após ser retirada do molde:

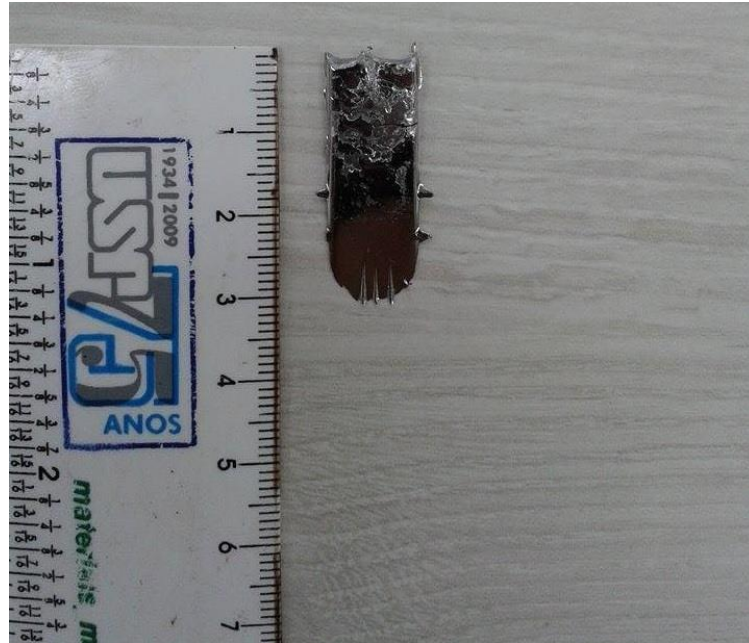


Figura 4-Exemplo de amostra logo após solidificação

4.3.Caracterização

Para avaliação da estrutura amorfa das ligas obtidas, inicialmente, foram realizados testes de Difração de Raios-X (DRX). As amostras que apresentaram resultados positivos foram analisadas através de microscopia ótica para localização da fase amorfa. Além disso, também foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises químicas via EDX e medida de teor de oxigênio.

Os testes de DRX foram realizados em um difratômetro Rigaku, com radiação de $\text{Cu K}\alpha$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, de 10° a 100° . Utilizou-se um difratômetro de tubo selado, com potência de 1.200 W na primeira repetição de amostras e um difratômetro de anôdo rotativo, com potência de 3.200 W na segunda repetição de amostras. Algumas amostras foram analisadas em um difratômetro Panalytical MRD-XL com radiação de $\text{Co K}\alpha$ e demais parâmetros respeitados e, quando for o caso, são devidamente identificadas neste trabalho.

As amostras foram embutidas em resina acrílica e lixadas com lixas de SiC (sequência de granas de 80, 120, 320, 600, 800 e 1200) de modo a evidenciar sua seção longitudinal. Então foram polidas com pasta de diamante ($9\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$) e atacadas eletroquimicamente por 10 minutos a 12 V em meio eletrólito de ácido

oxálico (10% em volume de água destilada) à temperatura ambiente, utilizando-se uma fonte de energia Pyramid modelo PS-26KX, para serem analisadas em um microscópio ótico Zeiss LAB.A1 equipado com sistema de captura de imagens AxioCam ERc5S.

As análises de MEV foram feitas em um microscópio FEI Inspect F50 e as medidas químicas foram realizadas por um equipamento EDS Link Analytical, acoplado ao microscópio eletrônico.

O teor de oxigênio das amostras foi medido por um equipamento LECO RO400 através da leitura infravermelha de dióxido de carbono proveniente da técnica de fusão das amostras em gás inerte.

5.RESULTADOS

5.1.Critério de previsão da TFV

As composições nominais e reais das ligas testadas são apresentadas na Tabela 2. Escolheu-se duas composições na faixa de 6 e 7 at% de Sn, que corresponde à quantidade de Sn que melhor apresenta formação vítrea (YIM, 2003), (YIM, 2005). Escolheu-se também uma terceira composição coincidente com a do ponto eutético para o sistema Ni-Nb-Sn, já que se sabe que o binário Ni-Nb possui um eutético ($Ni_{59,5}Nb_{40,5}$) de alta TFV (YIM, 2003), sendo interessante testar a mesma possibilidade para o sistema ternário. As composições entre 6-7 at% Sn foram produzidas em duplicata para melhor confiabilidade dos resultados. A composição 1 foi testada utilizando-se Sn de alta pureza.

Tabela 3- Composições nominais e reais das ligas produzidas

Liga	Composição nominal (at%)	Composição real-EDS (at%)
1 (1ª repetição) – Sn de baixa pureza	$Ni_{60}Nb_{33,5}Sn_{6,5}$	$Ni_{63,09}Nb_{28,84}Sn_{6,15}Cu_{1,72}Pb_{0,21}$
1 (1ª repetição) – Sn de baixa pureza	$Ni_{60}Nb_{33,5}Sn_{6,5}$	$Ni_{62,63}Nb_{31,57}Sn_{5,8}$
2 (1ª repetição) – Sn de baixa pureza	$Ni_{59,5}Nb_{33,6}Sn_{6,9}$	$Ni_{64,15}Nb_{28,91}Sn_{5,39}Cu_{1,55}$
2 (2ª repetição) – Sn de baixa pureza	$Ni_{59,5}Nb_{33,6}Sn_{6,9}$	$Ni_{62,28}Nb_{31,58}Sn_{6,15}$
3 – Sn de baixa pureza	$Ni_{60}Nb_{29}Sn_{11}$	-
1 – Sn puro	$Ni_{60}Nb_{33,5}Sn_{6,5}$	$Ni_{70,07}Nb_{25,74}Sn_{4,12}$
4 – Sn puro	$Ni_{59,5}Nb_{33}Sn_6Y_{1,5}$	$Ni_{64,30}Nb_{28,22}Sn_{5,71}Y_{1,77}$
5 – Sn puro	$Ni_{59,83}Nb_{33,33}Sn_{6,33}Y_{0,5}$	$Ni_{67,35}Nb_{26,03}Sn_{6,05}Y_{0,58}$

Pode-se notar que as composições não são exatamente coincidentes. Isto se deve, em grande parte, a perdas durante a etapa de fusão, bem como a erros inerentes à leitura do equipamento. Entretanto, pouco ou quase nenhum chumbo proveniente das impurezas do Sn foi encontrado nas amostras de Sn produzidas com Sn comercial, o que pode ser explicado pela sua provável evaporação durante a fusão, uma vez que sua pressão de vapor é relativamente baixa, de 0.1013 kPa a 957 K (ASM, 1992).

5.2.Liga 1 ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{33,5}\text{Sn}_{6,5}$) - Sn de baixa pureza:

5.2.1.DRX

A Figura 5 é resultado das análises DRX realizadas na liga 1:

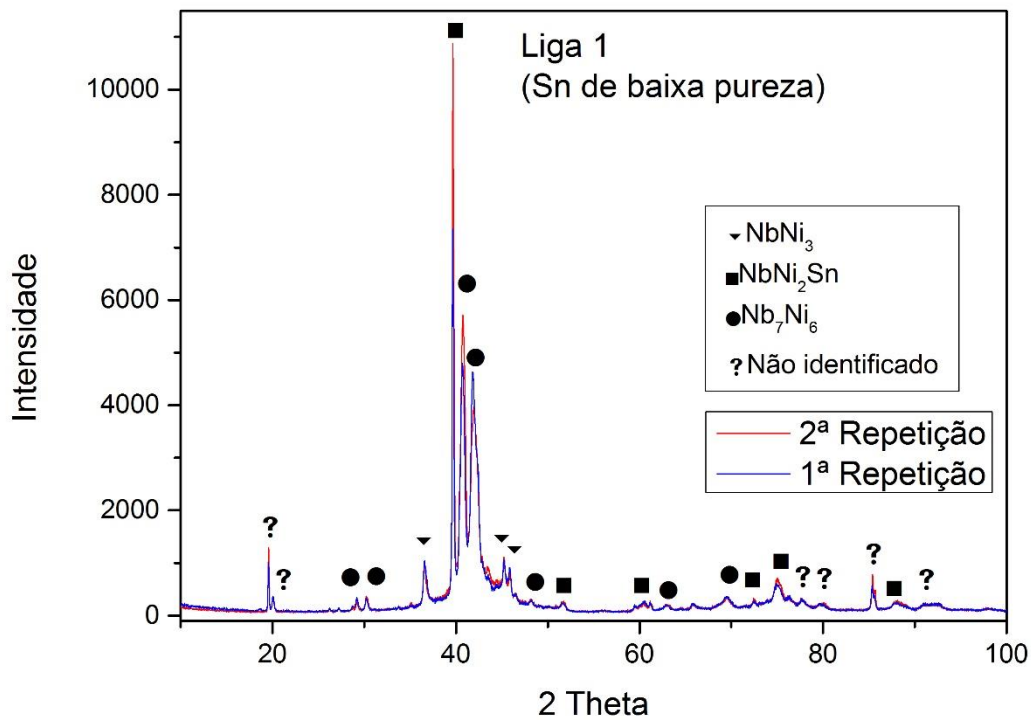


Figura 5-Análises de DRX da liga 1 (Sn comercial)

A análise mostra que há a presença das fases intermetálicas NbNi_3 , Nb_7Ni_6 e da ternária NbNi_2Sn . Ainda assim, observa-se a presença de fase amorfa, mostrada pelos espalhamentos mais largos encontrados principalmente na região de $2\theta=35^\circ$ a $2\theta=50^\circ$.

Os resultados da segunda repetição dos testes revelam as mesmas fases intermetálicas cristalinas obtidas anteriormente e picos difusos característicos de fases amorfas. Entretanto, diferenças de intensidade de difração podem ser resultado de menor quantidade de fases cristalinas.

Picos cristalinos de baixo e alto ângulo não referentes a qualquer uma das 3 fases componentes do triângulo de compatibilidade no qual a liga está inserida (NbNi_3 , Nb_7Ni_6 e NbNi_2Sn) foram observados em ambas as amostras.

5.2.2. Microscopia Óptica

A liga 1 seguiu então para análise metalográfica, a fim de evidenciar as fases intermetálicas cristalinas e localizar a região amorfa apontada pela análise de DRX.

As Figuras 6 e 7 apresentam as imagens obtidas da liga 1:

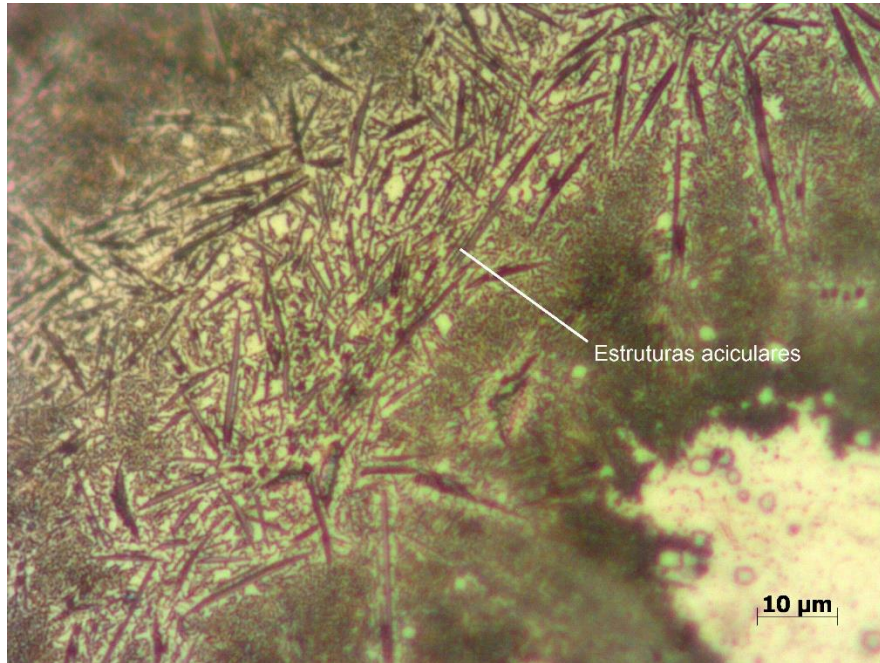


Figura 6-Região cristalina da liga 1 (1ª repetição)

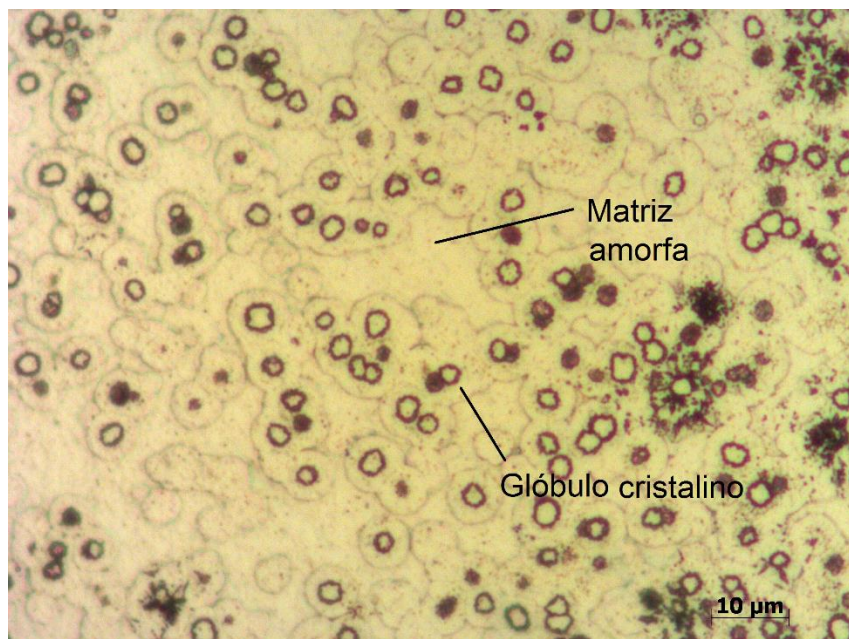


Figura 7-Fase globular em meio a uma matriz amorfa

Uma fase acicular pode ser visualizada na Figura 6. Esta morfologia é característica da fase NbNi_3 (ZHANG, 2007).

Ao aproximar-se da ponta da cunha a microestrutura encontrada foi a de fases com morfologia globular dispersas numa matriz amorfa, como mostra a Figura 7. Mesmo sob ataques eletroquímicos em tempos maiores não foi possível observar estruturas cristalinas na matriz que circunda os esferulitos, o que sugere uma estrutura amorfa já que não há contornos de grão em consonância com o espalhamento observado da técnica de difração de raios-X (Figura 5).

A Figura 8 foi obtida durante análise de microscopia óptica da segunda repetição da liga 1 (Sn de baixa pureza):

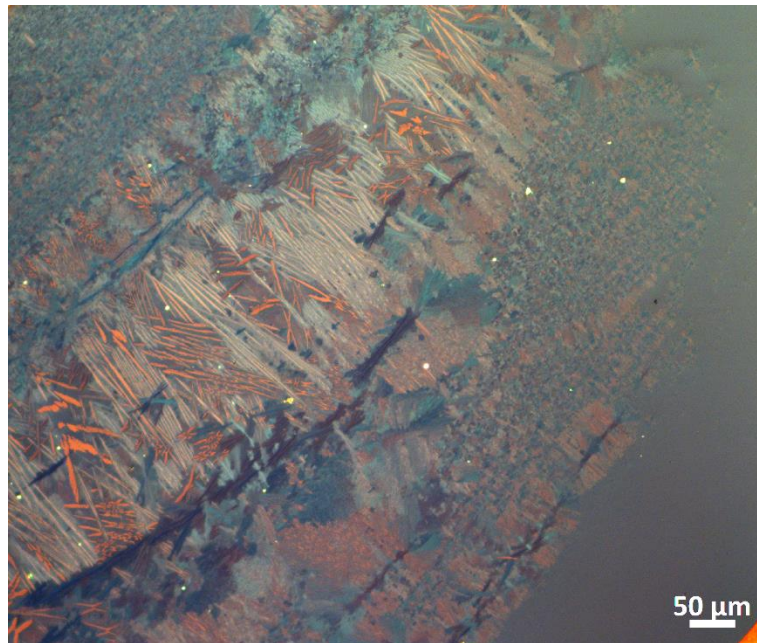


Figura 8 - Microscopia óptica da liga 1 - 2ª repetição (Sn de baixa pureza)

Pode-se notar uma região totalmente cristalina no centro da cunha, com estruturas de crescimento acicular, possivelmente NbNi_3 . A medida que se aproxima da parede da amostra, a microestrutura torna-se mais fina até que não é possível detectar alguma estrutura cristalina próxima às bordas para o aumento utilizado. Nenhuma estrutura esferoidal, como as identificadas na primeira repetição, foi observada.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A liga 1 foi então analisada por MEV para confirmar as evidências tiradas a partir da microscopia óptica. As Figuras 9 e 10 mostram as imagens obtidas na análise da liga 1:

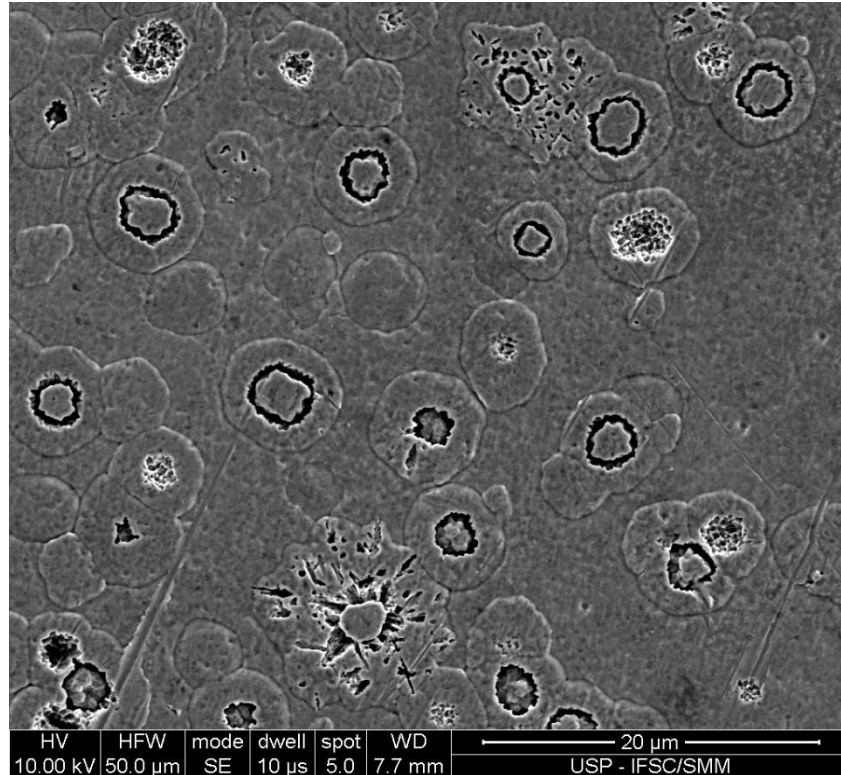


Figura 9- Imagem de MEV das estruturas globulares obtidas na liga 1 (1ª repetição)

A partir da Figura 9 pode-se perceber que as estruturas globulares observadas na microscopia óptica tratam-se na verdade de mais de uma camada de cristais, revelando que houve nucleação de uma fase dentro de outra. Medidas químicas via EDX foram realizadas pontualmente, tanto na matriz como no interior dos glóbulos, a fim de comparar suas composições químicas, entretanto nenhuma diferença significativa foi obtida, mesmo se comparadas com a composição geral.

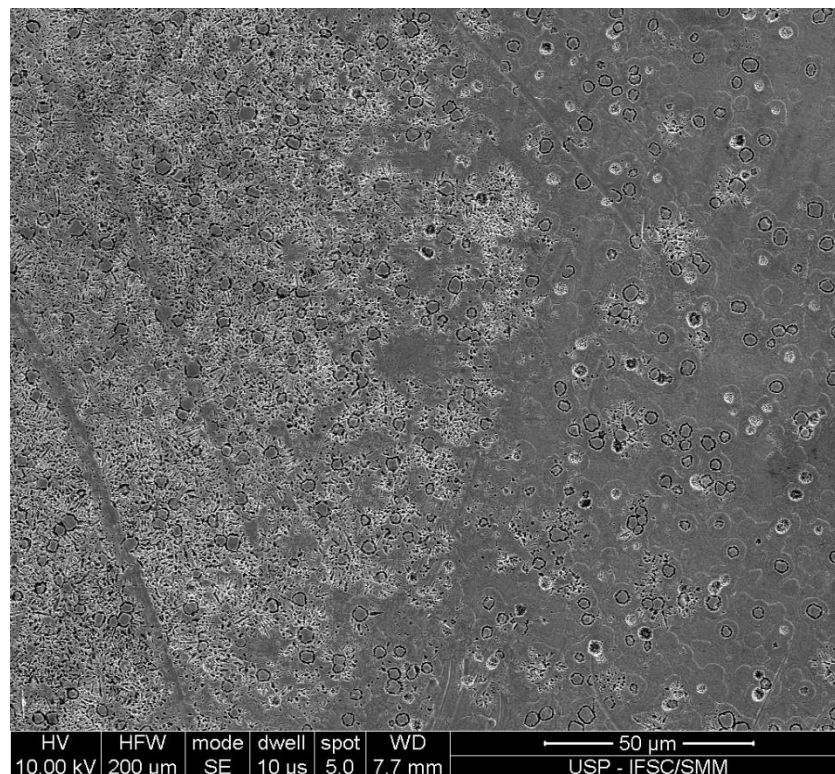


Figura 10- Mostra a diferença de fração de estruturas cristalinas na liga 1 (a espessura da amostra diminui da esquerda para a direita)

A Figura 10 por sua vez, revela uma diferença na concentração das estruturas cristalinas esferoidais ao longo da liga. À esquerda (região mais espessa da cunha) há grande concentração de glóbulos, que passam a ser menos frequentes conforme caminha-se para a direita (região menos espessa da cunha), revelando uma estrutura amorfa à medida que se aproxima da ponta da cunha, como era esperado. Os glóbulos tornam-se inexistentes em seções muito fina.

5.3.Liga 1 ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{33,5}\text{Sn}_{6,5}$) – Sn puro

5.3.1.DRX

A Figura 11 apresenta a difratometria da amostra da liga 1 feita a partir de Sn de alta pureza:

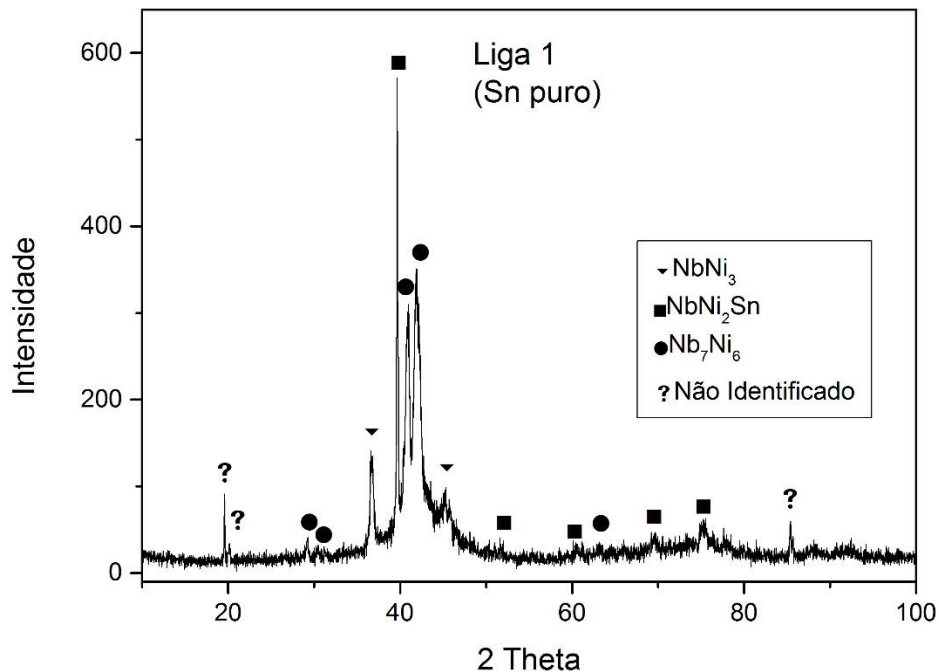


Figura 11 - Análises de DRX da liga 1 (Sn puro)

Pode-se notar a semelhança entre os padrões de difração das amostras com Sn de baixa pureza apresentadas anteriormente e o padrão mostrado na Figura 11. Novamente há a presença das fases intermetálicas $NbNi_3$, Nb_7Ni_6 e $NbNi_2Sn$. Há também fases não identificadas em baixo e alto ângulo ($2\theta=20^\circ$ e $2\theta\approx 85^\circ$) e novamente a indicação da existência de uma pequena porção amorfa de material através dos picos largos e difusos, especialmente os próximos de $2\theta = 40^\circ$.

5.3.2. Microscopia Óptica

A Figura 12 foi obtida a partir da análise microscópica da liga 1 com Sn puro:

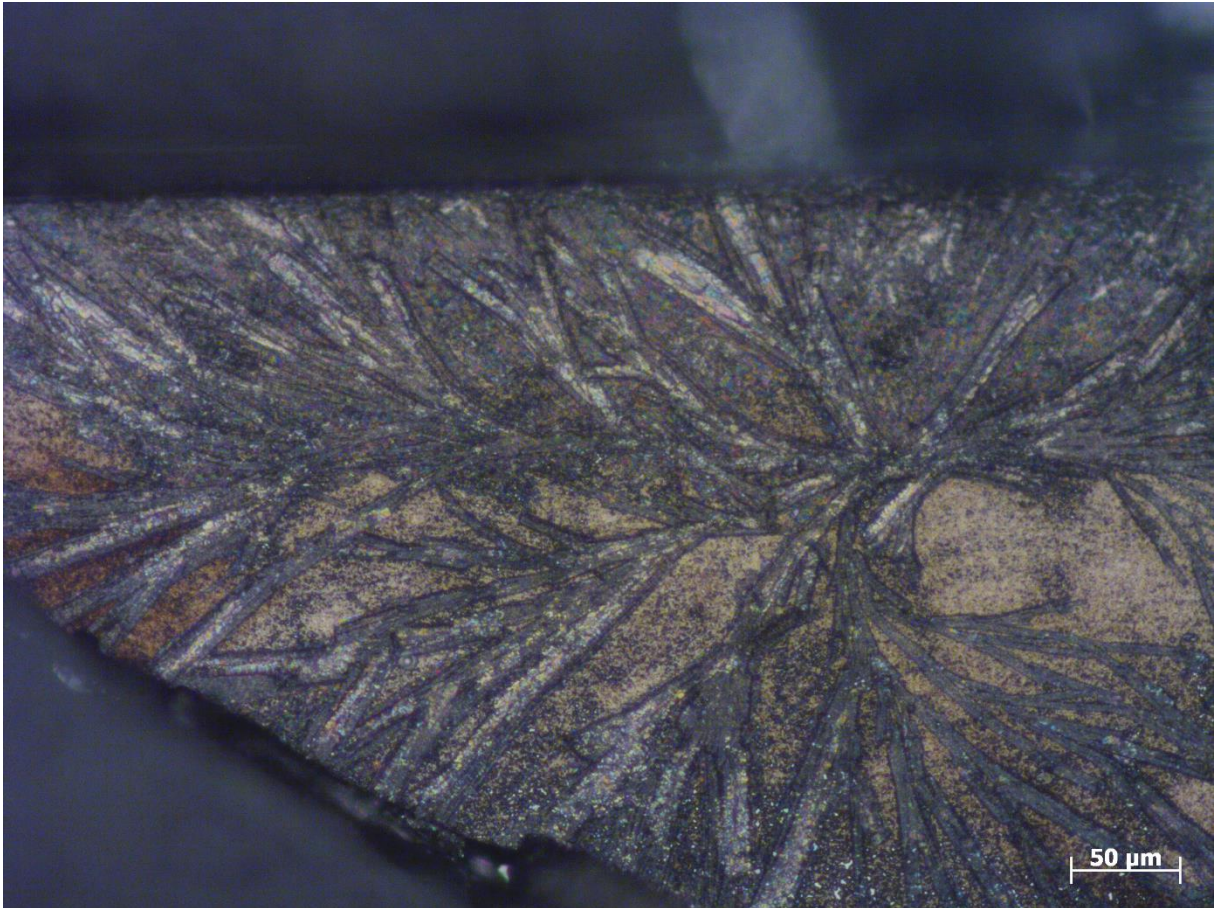


Figura 12- Região próxima à ponta da cunha da liga 1 (Sn puro)

Observa-se apenas estruturas cristalinas, mesmo nas regiões mais finas, próximas à ponta da cunha. Nenhuma estrutura globular, semelhante às estruturas presentes nas amostras com Sn comercial, foram encontradas.

5.4.Liga 2 ($\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_{6,9}$):

5.4.1.DRX

As análises de DRX da liga 2 podem ser vistas na Figura 13:

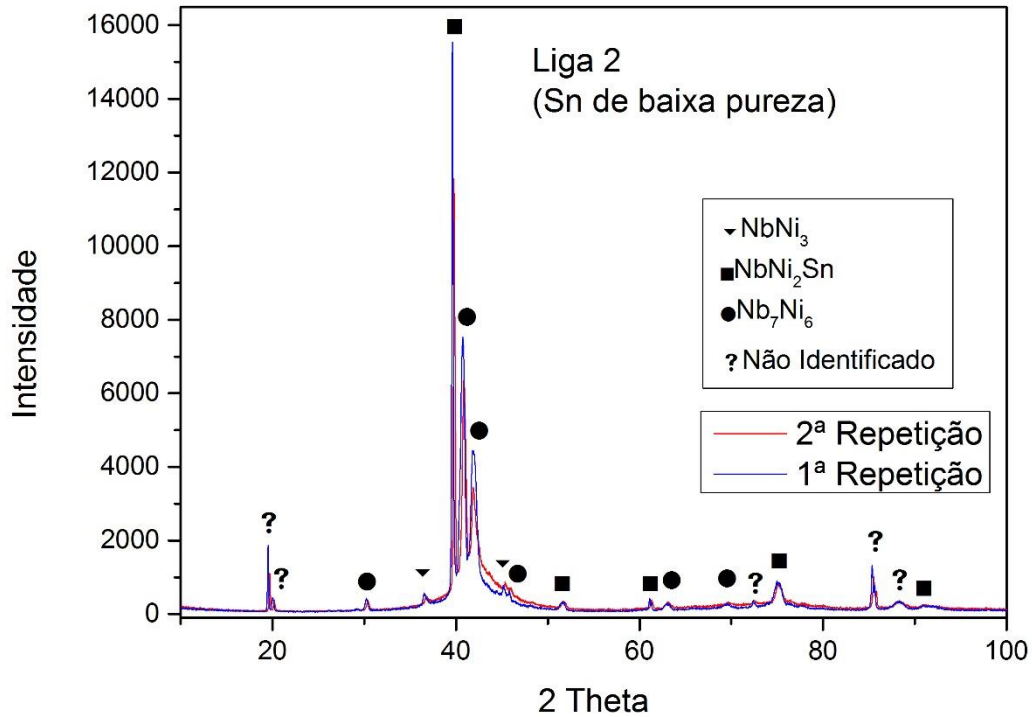


Figura 13- Análise de DRX da liga 2 (Sn de baixa pureza)

A liga 2 revelou a presença dos mesmos intermetálicos observados na liga 1. Fases não identificadas (estranhas ao triângulo de compatibilidade no qual a liga está inserida) também foram notadas.

Novamente, a segunda repetição dos testes revelou as mesmas fases cristalinas encontradas na primeira amostra, e também as mesmas fases não identificadas.

5.4.2. Microscopia Óptica

As Figuras 14 e 15 mostram as imagens obtidas da liga 2:

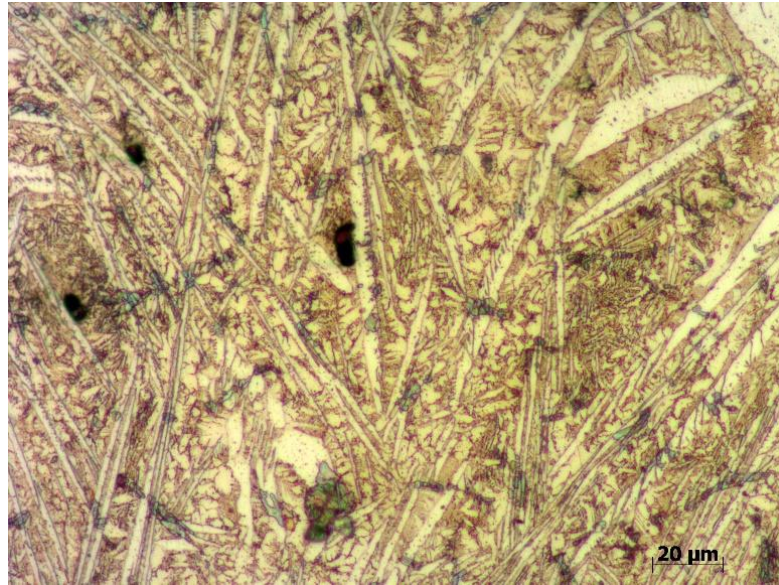


Figura 14-Estrutura cristalina observada na liga 2 (1ª repetição)

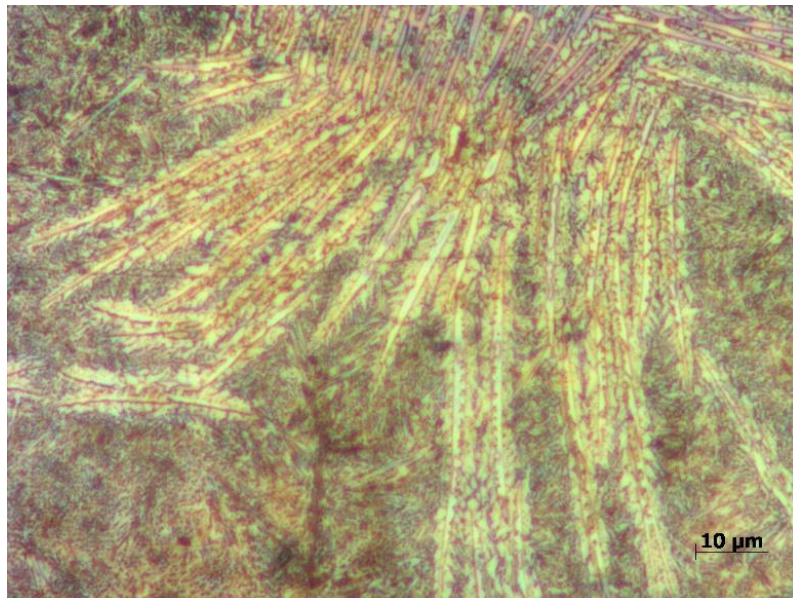


Figura 15-Região de cristais dendríticas observada na liga 2 (1ª repetição)

As Figuras 14 e 15 mostram ambas as estruturas aciculares características da fase NbNi_3 . Além disso, é possível observar pequenas estruturas dendríticas, especialmente na Figura 15. Tais estruturas são típicas da fase ternária NbNi_2Sn (ZHANG, 2007).

Em regiões mais finas da cunha também não houve visualização de qualquer tipo de cristal, mesmo sob ataques químicos mais intensos.

5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 16 foi obtida da análise da liga 2:

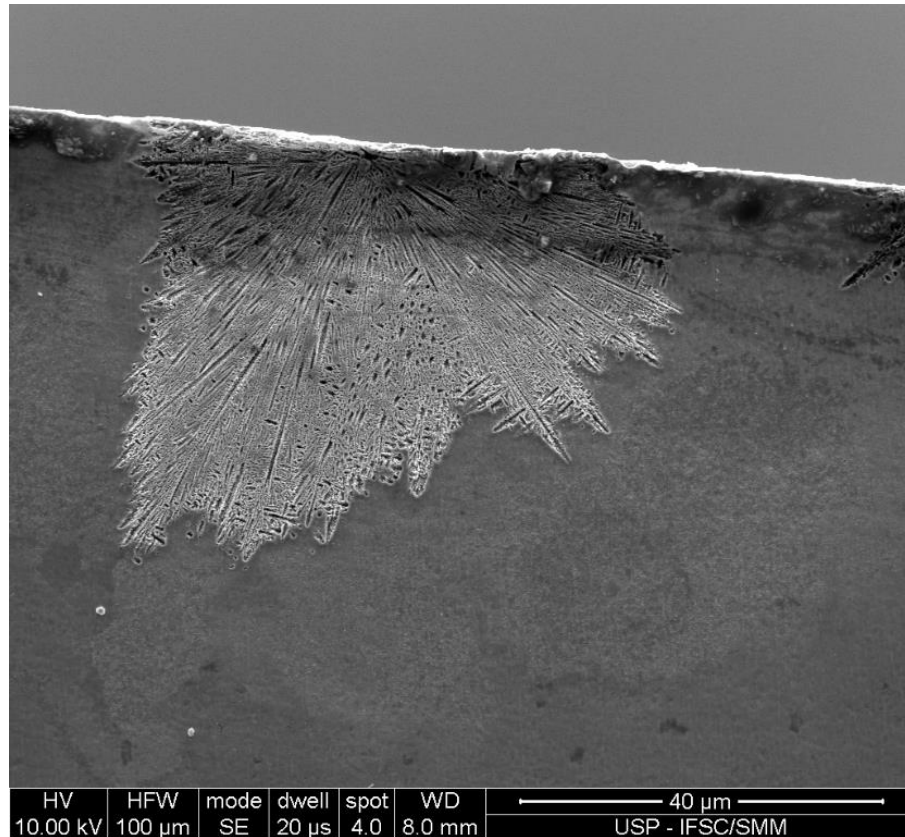


Figura 16- Imagem de MEV mostrando a estrutura dendrítica da fase NbNi₂Sn na liga 2 (1ª repetição)

Pode-se notar claramente na Figura 16, a nucleação heterogênea na superfície do material, seguido de crescimento dendrítico da fase ternária NbNi₂Sn. Observa-se também que a cristalização é apenas local e que há uma porção amorfa na microestrutura.

A Figura 17 mostra outra região com cristalização heterogênea superficial e crescimento dendrítico, onde se pode notar também morfologias aciculares e matriz sem qualquer contraste, caracterizando sua estrutura amorfa.

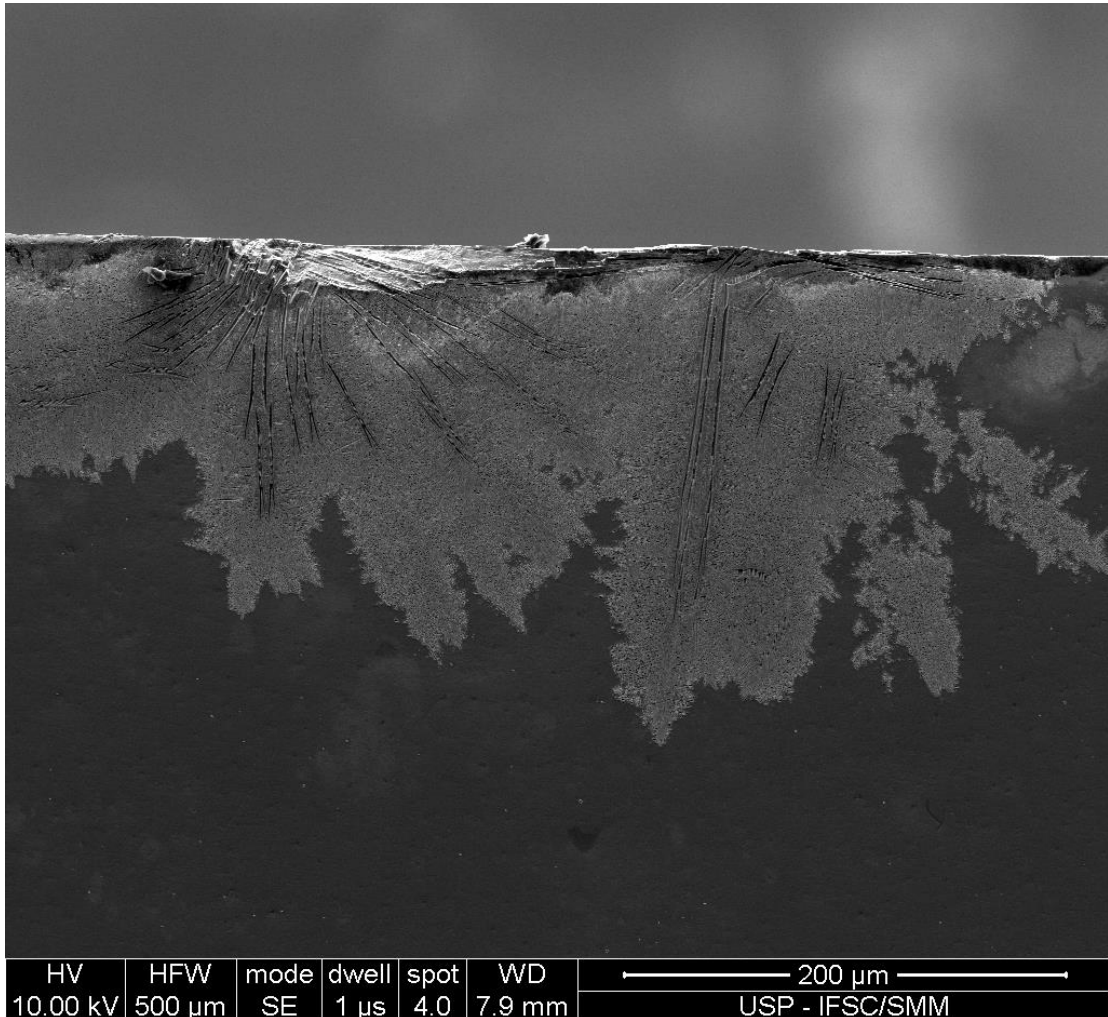


Figura 17- Cristalização heterogênea superficial em amostra da liga 2 (1ª repetição)
Não houve detecção de estruturas similares a glóbulos, como na liga 1.

5.5.Liga 3 ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{29}\text{Sn}_{11}$):

5.5.1.DRX

A análise de DRX da liga 3 pode ser vista na Figura 18:

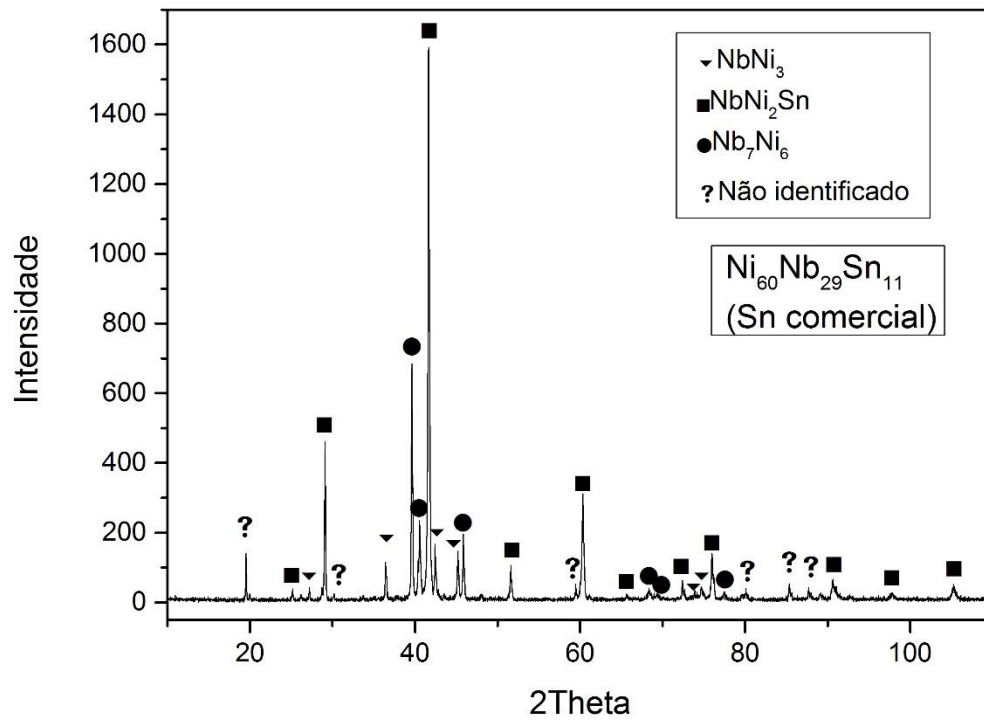


Figura 18-Análise de DRX da liga 3

A análise revelou grande quantidade de fases intermetálicas na liga 3. Não se observou regiões de espalhamento que são características da formação de estrutura amorfa em quantidade evidente. A liga 3 apresentou ainda maior quantidade de picos não identificados entre as três fases esperadas (NbNi₃, Nb₇Ni₆ e NbNi₂Sn).

5.6.Liga 4 (Ni_{59,5}Nb₃₃Sn₆Y_{1,5}):

5.6.1DRX

A Figura 19 apresenta a difratometria de raios-x da liga 4:

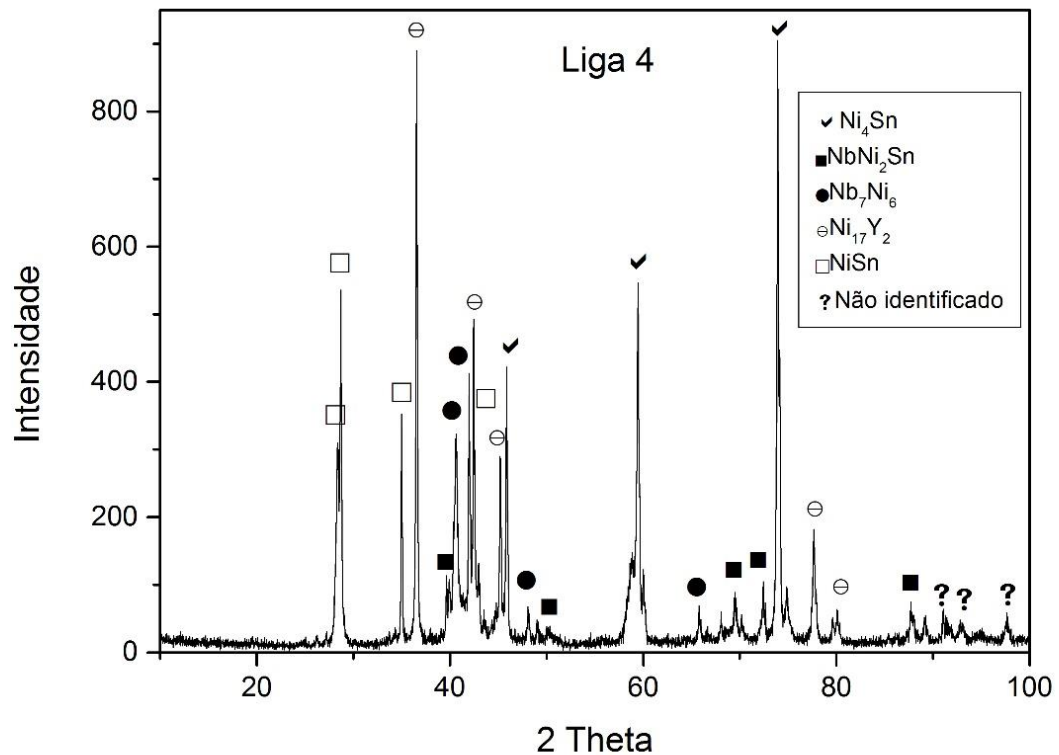


Figura 19 – Análise de DRX da liga 4

Pode-se notar a grande presença de cristais, sem quantidade apreciável de fase amorfa obtida após a adição de 1,5% at de ítrio. Além disso, há a presença de fases diferentes das observadas nas ligas do sistema Ni-Nb-Sn, como NiSn e Ni_4Sn . Há ainda picos relativos à fase Ni_{17}Y_2 .

5.7.Liga 5 ($\text{Ni}_{59,83}\text{Nb}_{33,33}\text{Sn}_{6,33}\text{Y}_{0,5}$):

5.7.1DRX

Os resultados da difratometria de raios-x da liga 5 são dispostos na Figura 20:

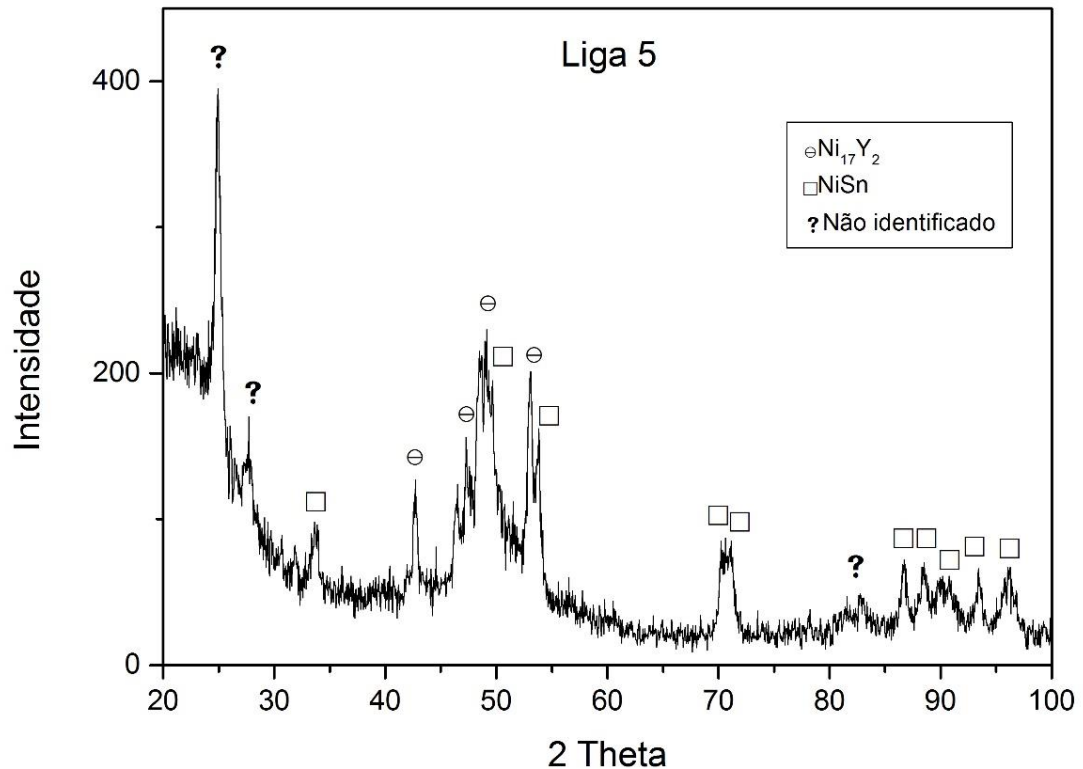


Figura 20 – Análise DRX da liga 5 (análise conduzida em aparelho Panalytical MRD-XL com radiação de $\text{Co K}\alpha$)

Percebe-se a presença das fases NiSn e Ni_{17}Y_2 assim como na amostra com maior teor de ítrio. Porém, observa-se menor número de picos e formato mais largo e difuso dos mesmos. Não se detectou a presença das fases recorrentes nas amostras sem adição de ítrio. Há picos intensos em baixos ângulos não identificados.

5.7.2. Microscopia óptica

As Figuras 21 a 23 mostram as imagens a partir da seção longitudinal da cunha da amostra da liga 5:

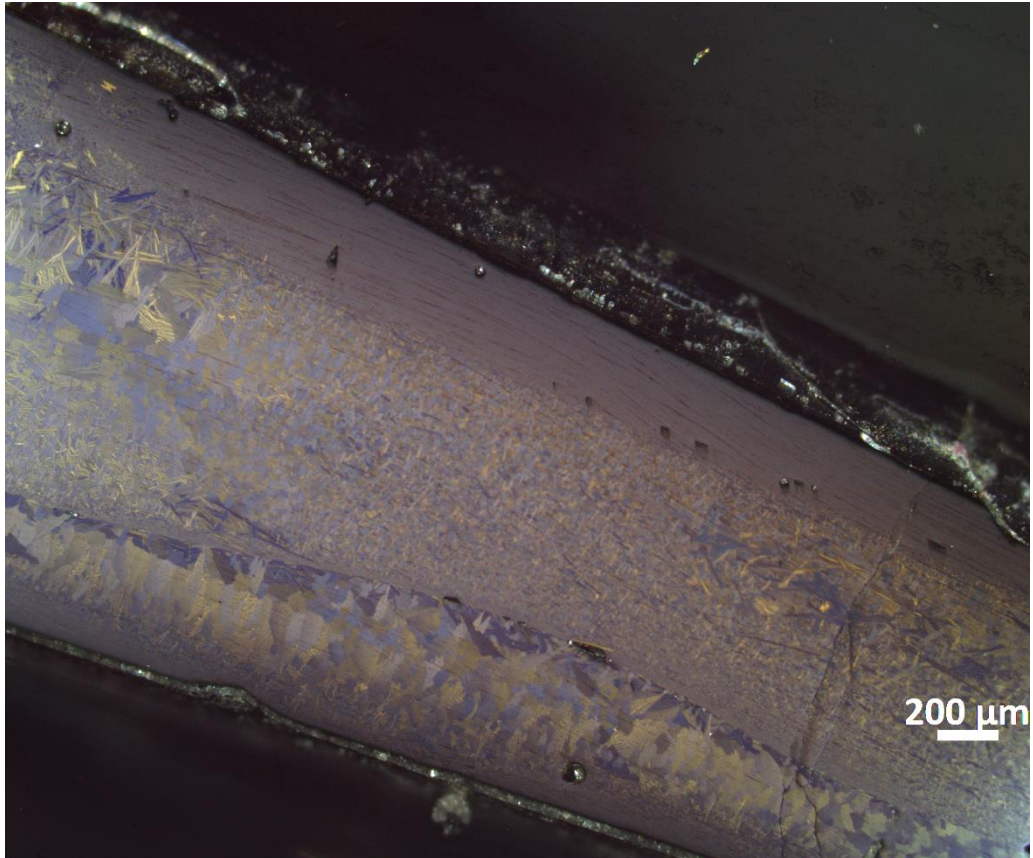


Figura 21 - Seção longitudinal da liga 5

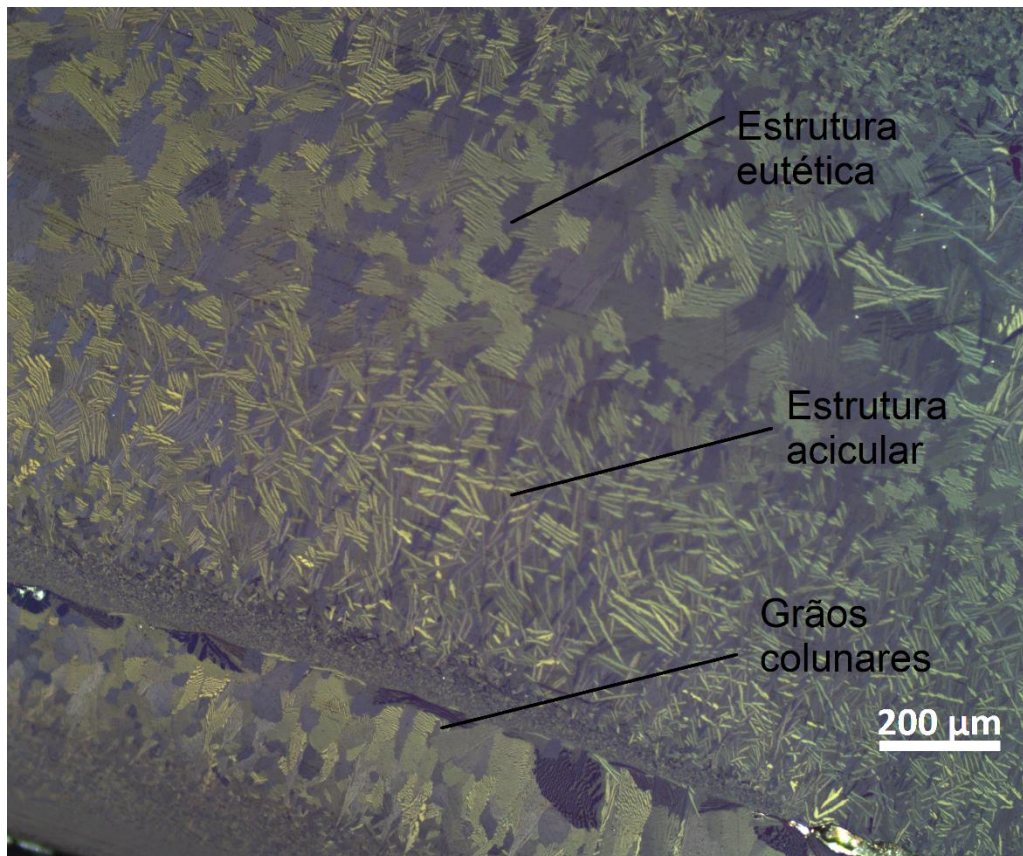


Figura 22 - Diversas fases formadas na região mais espessa da liga 5

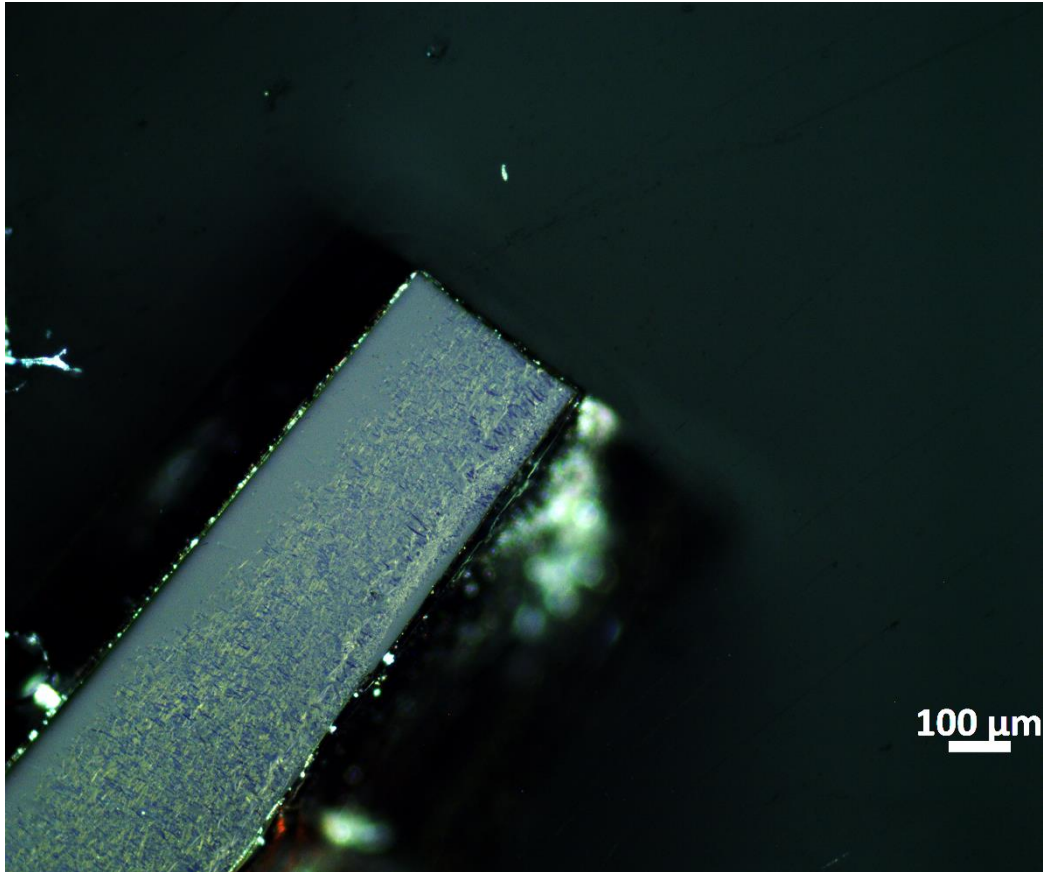


Figura 23 - Região da ponta da cunha da liga 5

Pode-se notar intensa presença de cristais ao longo de toda a cunha. Na região mais espessa, mostrada nas Figuras 21 e 22, há grande variedade de fases presentes. Morfologias aciculares foram encontradas, assim como nas ligas sem adição de ítrio, porém não se relacionam à fase NbNi_3 pois não houve detecção da mesma nas análises por DRX. Além delas, ainda há estruturas lamelares características de eutéticos e uma faixa de crescimento de grãos colunares.

A Figura 23 mostra a presença de cristais de tamanho menor também na ponta da trinca, indicando que houve cristalização mesmo em pequenas espessuras.

5.8 Análise do Teor de Oxigênio:

A Tabela 4 lista o teor de oxigênio medido em cada uma das amostras analisadas:

Tabela 4 - Teor de oxigênio das amostras produzidas

Liga	Teor de oxigênio (ppm) (±15 ppm)
1	35
1 (Sn puro)	38
2	34
3	58
4	33
5	29

Todas as amostras produzidas apresentaram teor baixo de oxigênio, todos inferiores a 100 ppm. Os valores medidos foram próximos para todas as amostras, com exceção da liga 3, que apresentou uma diferença mais significativa de teor de oxigênio em comparação com as demais.

6.DISSCUSSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser divididos em dois: aqueles referentes aos testes e comparações utilizando Sn de pureza comercial como matéria prima em conjunto com a avaliação do critério de previsão da TFV e aqueles referentes à adição de ítrio ao sistema Ni-Nb-Sn.

No primeiro caso é importante destacar a ausência de chumbo (principal impureza do Sn comercial) na composição das ligas produzidas. Como já mencionado, isto provavelmente deve-se ao fato da vaporização do chumbo durante o processamento, indicando que o uso de Sn de baixa pureza (utilizado para soldas eletrônicas) em vidros metálicos é possível através da fusão a arco e consequente purificação do Pb presente no mesmo. Tendo em vista isto, é importante destacar que a substituição de Sn comercial por Sn de alta pureza não indicou variações significativas na microestrutura do material, para as amostras produzidas, como mostram as difratometrias das Figuras 5 e 11, com padrões semelhantes e mesmas fases presentes. As imagens microscópicas (Figuras 6, 8 e 12) reafirmam essa ideia, apresentando mistura entre fases amorfas e cristalinas e cristais de morfologia semelhante (aciculares).

Nenhuma amostra totalmente amorfa foi produzida. Isto discorda da literatura, uma vez que estudos apontam a faixa de teor de Sn explorada (6 a 7% at) como o intervalo de melhor TFV, com formação de amostras de amorfas de até 3 mm de espessura (YIM, 2003). Análises de DRX das ligas 1 e 2 indicam a presença de três fases, principalmente: $NbNi_3$, Nb_7Ni_6 e $NbNi_2Sn$ e são confirmadas pelas análises de microscopia óptica e MEV. Para melhor avaliação da fase amorfa formada é necessário o uso de técnicas de caracterização térmica, como a calorimetria diferencial exploratória (DSC). A presença de fases cristalinas pode ser atribuída a problemas de processamento, como será melhor discutido na avaliação da liga 5.

O critério de previsão utilizado foi capaz de prever a tendência da TFV, indicando maior facilidade de formação de vidros para teores menores de Sn. As análises de DRX e microscopia realizadas nas amostras 1, 2 e 3 comprovaram esta tendência, sendo a liga 3 aquela sem evidência de formação considerável de estrutura amorfa, e conseqüentemente, menor TFV.

A análise de teor de oxigênio (Tabela 4) mostra que a nucleação heterogênea através de oxigênio contaminante não é a responsável pela cristalização das amostras uma vez que baixos teores deste elemento foram medidos. Apenas a liga 3 apresentou quantidade de oxigênio superior às demais ligas, podendo isto ser causado por seu maior percentual de estanho comercial e levar à contaminação e consequente diminuição da TFV observada.

A adição de ítrio ao sistema Ni-Nb-Sn também não possibilitou a produção de amostras totalmente amorfas. A adição de 1,5 % at de Y levou a formação de um grande número de fases cristalinas (superior às amostras do sistema Ni-Nb-Sn), com praticamente nenhum material amorfo. Algumas fases formaram-se durante a solidificação em detrimento de outras, observadas antes da adição de Y, como a fase $Ni_{17}Y_2$, prevista no diagrama Ni-Y para baixos teores de ítrio. A diminuição do teor de dopante para 0,5% at mostrou a diminuição de quantidade de estruturas cristalinas, como indica a difratometria da Figura 20, com menor número de picos e com formatos mais largos e difusos.

O teor de oxigênio medido para as amostras das ligas sem Y indica que um dos principais efeitos da adição do mesmo não ocorreu. A retirada de oxigênio do líquido para formação de óxido de ítrio, conforme já descrito, é um dos principais responsáveis pelo sucesso da adição de Y para aumento da TFV. Uma vez que o teor de oxigênio já era baixo o suficiente para não causar contaminação nas amostras sem dopagem este efeito não foi observado.

Outro efeito, o da formação de *clusters* no líquido, pode não ter ocorrido também. Uma vez que os valores de entalpia de mistura para Ni-Nb e Ni-Y são próximos e, portanto, não há favorecimento da interação entre o Y e os demais átomos no líquido (SCHAEFERS, 1996) e (BATALIN, 1977).

Porém, a análise da amostra da liga 5 revela que uma possível causa de sua cristalização está relacionada ao processamento. Observa-se cristais de diferentes formas ao longo da espessura da amostra (Figuras 21 e 22). Há uma pequena região amorfa seguida de grandes grãos colunares. Na sequência existem cristais aciculares e dispostos em lamelas. Por fim há cristais pequenos e uma grande região amorfa até a superfície da amostra. Esta diferença microestrutural indica uma diferença na taxa de resfriamento ao longo da espessura. A face resfriada mais rapidamente apresenta maior área amorfa e cristais menores. Já a face resfriada mais lentamente possui grãos grandes e pequena porção amorfa.

Esta diferença de resfriamento pode estar relacionada à composição heterogênea da liga ou a problemas no coquilhamento. A Figura 23 também evidencia este fenômeno, mostrando um dos lados da ponta da coquilha com pequenos cristais e outro aparentemente amorfo em uma região que deveriam possuir microestrutura totalmente amorfa.

7.DIFICULDADES ENCONTRADAS

Amostras altamente cristalinas (ligas 3 e 4) apresentaram comportamento muito frágil, impossibilitando o preparo metalográfico das mesmas, uma vez que fraturavam durante o resfriamento.

8.CONCLUSÕES

Amostras de estrutura parcialmente amorfa e com a presença de fases intermetálicas cristalinas foram obtidas ao utilizar-se estanho com grau de pureza relativamente baixo. Não se observou diferenças microestruturais na substituição de Sn de pureza comercial por Sn de alta pureza.

O critério para previsão de TFA mostrou-se coerente com os resultados experimentais e relatados na literatura. A liga 3 não apresentou fase amorfa, como previsto, e as ligas 1 e 2 apresentaram resultados semelhantes, como prediz o critério.

A adição de Y ao sistema Ni-Nb-Sn não se mostrou totalmente efetiva, com a produção de amostras totalmente cristalinas ou parcialmente amorfas apenas.

Os resultados parciais obtidos neste trabalho foram apresentados no XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materias, no simpósio *Complex Metallic Alloys: a new frontier in solid state sciences*, com o título de *PRODUCTION OF AMORPHOUS Ni-Nb-Sn PARTS BY ARC-MELTING AND COPPER MOLD COOLING WITH LOW PURITY Sn* em 30/09/2015.

9.REFERÊNCIAS

- MILLER, M., LIAW P., *Bulk Metallic Glasses An Overview*, Springer, 2008.
- INOUE A., TAKEUCHI A., *Recent development and application products of bulk glassy alloys*, Acta Materialina 59, pg 2243-2267, 2011.
- OLIVEIRA, M. F., *Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas*, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.
- FILHO, M. P. C., DAVIES G. J., *Solidificação e Fundição de metais e suas ligas*.
- INOUE, A. et al. *Continuous-cooling-transformation (CCT) curves for Zr-Al-Ni-Cu supercooled liquids to amorphous or crystalline phase*, Materials Transactions JIM, v. 36, n. 7, p. 876-878, 1995.
- INOUE, A. *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Materialia 48, pg 279-306, 2000.
- YIM, H. C., XU, D., JOHNSON, W. L., *Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni-Nb-Sn and Ni-Nb-Sn-X (X= B,Fe,Cu) alloy systems*, Applied Physics Letters 82, 2003.
- ZHANG, L., ZHUO, M.J., XU, J., *Enhancing bulk metallic glass formation in Ni-Nb-Sn based alloys via substitutional alloying with Co and Hf*, Chinese Academy of Science, Shenyang, 2007.
- WANG, W., H., *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses*, Progress in Material Science 52, 540–596, 2007.
- PILARCZYK, W.; MUCHA, A., *The influence of yttrium addition on the GFA of selected iron-based BMG*, Archives of Material Science and Engineering 44, 87-95, 2010.
- KIM, J. H., et al, *Effect of Yttrium Addition on Thermal Stability and Glass Forming Ability in Fe-TM (Mn, Mo, Ni)-B Ternary Alloys*, Materials Transactions 45, 2770-2775, 2004.
- PENG, W. J., ZHANG, Y., *Micro-alloying of yttrium in Zr-based bulk metallic glasses*, Progress in natural Science: Materials International 20, 46-52, 2010.
- LU, Z. P., LIU, C. T., PORTER, W. D., *Micro-alloying of yttrium in Zr-based bulk metallic glasses*, Applied Physics Letters 83, 2003.
- MIRACLE, D.B., SANDERS, W.S., SENKOV, O.N., PHILOS. Mag. 83 (2003) 2409–2428.

HAYNES, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.

SKOLOZDRA, R.V.; OKHRIMOVICH, Kh.O., *Sistemy Nb-Co-Sn i Nb-Ni-Sn*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal*; (no.6) p. 190-193; Nov 1971

KEJUNG, Z., XIANZHANG, Z., Zhanpeng, J., *A thermodynamic calculation of the Ni-Nb phase diagram*, *Journal of Alloys and Compounds* 179, 177-185, 1992.

OKAMOTO, H., *Ni-Sn (Nickel-Tin)*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 29, 297-298, 2008.

TOFFOLON, C., *et al*, *Reassessment of the Nb-Sn system*, *Journal of Phase Equilibria* 23, 134-139, 2002.

YIM, H. C., XU, D. JOHNSON W. L., *Structure and properties of bulk glass forming Ni-Nb-Sn alloys and Ni-Nb-Ta-Sn alloys*, *Materials Science and Engineering, A* 449-451 (2007) 134-138, 2005.

ASM Metals Handbook vol 2: *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, pg 3066, 2^a edição, 1992.

SCHAEFERS, K., *et al*, *Mixing Enthalpies of Liquid Ni-V, Ni-Nb and Ni-Ta Alloys Measured by Levitation Alloying Calorimetry*, *Canadian Metallurgical Quarterly* 35, 47-51, 1996.

BATALIN, G.I., *et al* *SSSR Met.* 6 (1977) 44.

FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO DE DEFESA DE TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

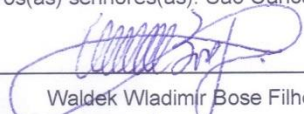
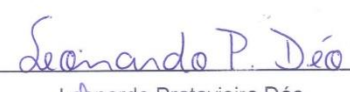
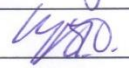
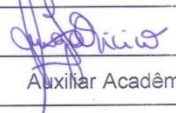
Nome: Pedro Renato Tavares Avila		Nº USP: 8004259
Orientador: Marcelo Falcão de Oliveira		Nº USP:
Título do TCC: Produção de Peças Metálicas Amorfas da Liga Ni-Nb-Sn por Fusão a Arco e Coquilhamento		
Curso: Engenharia de Materiais e Manufatura		
Disciplina: SMM0325 - Trabalho de Conclusão		
Local da defesa:	Data de defesa: 21/11/2016	Hora da defesa: 09:00:00

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Marcelo Falcão de Oliveira	EESC	SMM	8,5
Waldek Wladimir Bose Filho	EESC	SMM	8,5
Leonardo Pratavieira Déo	UFLA	DEG	8,5

Média= 8,5		
Resultado final	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	<input type="checkbox"/> Reprovado

Eu, _____, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) senhores(as). São Carlos, 21/11/2016.

 Waldek Wladimir Bose Filho	 Leonardo Pratavieira Déo
 Marcelo Falcão de Oliveira	 Auxiliar Acadêmico