

AVALIAÇÃO DA FAIXA DE HOMOGENEIDADE DA FASE TaB₂¹

David Tenório Alecrim Junior²
Vanessa Motta Chad³
Carlos A Nunes⁴
Gilberto Carvalho Coelho⁴
Paulo A Suzuki⁴

Resumo

Conduzimos recentemente uma reavaliação da fase NbB₂ do sistema Nb-B através da determinação de sua região de homogeneidade, estrutura de defeitos e temperatura de transição supercondutora. Os resultados mostraram claramente que a região de homogeneidade desta fase é próxima de 5% at., valor bem inferior aos 12% indicado no diagrama de fase Nb-B atualmente aceito. Dentre as fases de estrutura do tipo AlB₂, a TaB₂ é a única outra com apreciável faixa de homogeneidade e que motivou o presente estudo. As ligas foram preparadas a partir de misturas de Ta (99,95%) e B (99,5%) prensadas a frio e que em seguida foram fundidas em um forno a arco sob atmosfera de argônio em cadinho de cobre refrigerado à água. Posteriormente as ligas foram tratadas termicamente a 1500°C por 6h sob vácuo. A fase TaB₂ também foi produzida a partir da reação por difusão entre pós de Ta e B na temperatura de 1200°C por 48h. A região de homogeneidade da fase TaB₂ foi determinada utilizando dados de difração de raios X das ligas tratadas termicamente a 1500°C. Os valores encontrados para os limites de solubilidade da fase TaB₂ foram: 66% at.B para o limite inferior e 72% at.B para o limite superior.

Palavras-chave: TaB₂; Boretos; Diagrama de fases.

EVALUATION OF THE HOMOGENEITY RANGE OF THE TaB₂ PHASE

Abstract

We have recently conducted an experimental investigation of the NbB₂-phase through the determination of its homogeneity range, defect structure and critical superconducting temperature. The results showed a homogeneity range of 5 at.%, a value significantly smaller than the 12% at. currently indicated in Nb-B phase diagram. Among the phases with AlB₂ structure, TaB₂ is the only other presumably presenting an important homogeneity range and thus motivated this investigation. The alloys were initially prepared from pure Ta (99.9%) and B (99.5%) powder through arc melting pressed pellets of powder mixtures. Then, the as-cast alloys were heat-treated at 1500°C for 6h. The TaB₂ phase was also produced by directly heating the pressed pellets at 1200°C for 48 h. From the lattice parameter data the homogeneity range of TaB₂ was determined to vary from 66% at.B to 72% at.B.

Key words: TaB₂; Borides; Phase diagram.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Aluno de Iniciação Científica – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de Engenharia de Materias – FAENQUIL/DEMAR.

³ Aluna de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de Engenharia de Materias – FAENQUIL/DEMAR.

⁴ Professor - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Departamento de Engenharia de Materias – FAENQUIL/DEMAR.

INTRODUÇÃO

O Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do DEMAR-FAENQUIL vem desde 1998 investigando os equilíbrios de fases em sistemas Me-Si-B (Me–metal) com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas. Numa primeira fase, estão sendo avaliados os sistemas onde Me corresponde a um metal de transição dos grupos IVa (Ti, Zr, Hf), Va (V, Nb, Ta) e VIa (Cr, Mo, W).⁽¹⁻¹²⁾ No decorrer destes estudos, observou-se a necessidade de se reavaliar vários binários Me-B tendo em vista importantes discrepâncias em relação aos resultados encontrados na literatura.^(2,3,8) Dentro deste contexto, conduziu-se recentemente uma reavaliação da fase NbB₂ do sistema Nb-B através da determinação de sua região de homogeneidade e estrutura de defeitos, tendo-se determinado também sua temperatura de transição supercondutora.⁽¹⁾ Os resultados mostraram claramente que a região de homogeneidade desta fase é próxima de 5% at., se estendendo desde 65% at.B (NbB_{1.86}) a 70% at.B (NbB_{2.34}), valor bem inferior aos 12% indicados no diagrama de fase Nb-B atualmente aceito.⁽¹³⁾ Resultados de refinamento de dados de difração de nêutrons indicaram uma distribuição aleatória de vacâncias na sub-rede do Nb para a fase NbB₂ rica em B (% at.B > 66.7%). A fase rica em B apresentou uma temperatura de transição supercondutora de 3,5K. Salienta-se que estas fases de estequiometria MeB₂ passaram a ter novo interesse recentemente, a partir da descoberta de supercondutividade da fase MgB₂ a 40K. Assim, neste trabalho realizou-se um estudo semelhante com a fase TaB₂ do sistema Ta-B. Dentre os boretos de estrutura do tipo-AlB₂, a NbB₂ e a TaB₂ são as únicas a apresentar apreciável faixa de homogeneidade.

A existência da fase TaB₂ é relatada por diversos autores: Kiessling,⁽¹⁴⁾ Brewer et al.,⁽¹⁵⁾ Nowotny et al.,⁽¹⁶⁾ Rudy,⁽¹⁷⁾ Portnoi et al.,⁽¹⁸⁾ Kober e Nichkov,⁽¹⁹⁾ Kirpichev et al.,⁽²⁰⁾ Bolgar et al.,^(21,22) Bolgren et al.⁽²³⁾ e Okada e Lundstrom.⁽²⁴⁾ As propostas para a faixa de homogeneidade desta fase são: Kiessling,⁽¹⁴⁾ de 64 a 72% at.B; Nowotny et al.,⁽¹⁶⁾ de 65 a 72% at.B; Rudy,⁽¹⁷⁾ de 62 a 74% at.B. A Figura 1 mostra o diagrama de fases Ta-B atualmente aceito⁽²⁵⁾ onde observa-se que a fase TaB₂ se forma congruentemente com ponto de fusão próximo de 3040°C. Neste diagrama a faixa de homogeneidade da fase TaB₂ é de aproximadamente 9% at.B, variando de ~63% at. a 72% at.B a 1800°C.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação Inicial das Ligas Ta-B Via Fusão a Arco

As seguintes matérias-primas foram utilizadas: pó de Ta (min. 99,5% peso) e pó de B (min. 99,5% peso). Após a pesagem dos materiais nas proporções desejadas, os pós foram bem misturados e prensados a frio na forma de pastilhas cilíndricas. As pastilhas foram então fundidas em um forno a arco utilizando eletrodo de tungstênio não-consumível, atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado à água. Todas as ligas foram submetidas a várias etapas de fusão, no sentido de se produzir ligas homogêneas. Após as fusões, as massas dos lingotes (~3g) foram medidas para avaliar as possíveis variações de massa ocorridas durante as etapas de fusão. As composições das ligas em % atômica, suas massas antes (inicial) e após fusão (final), e as perdas de massa (%) estão indicadas na Tabela 1.

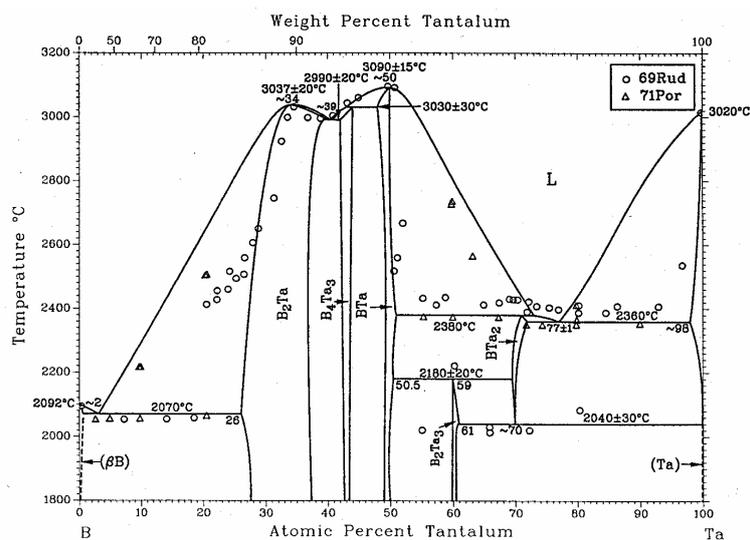


Figura 1. Diagrama de fases do sistema Ta-B (25).

Tratamentos Térmicos

Após fusão, as ligas foram tratadas a 1500°C por 6h. O tratamento térmico a 1500°C por 6h foi realizado em um forno da Thermal Technologies (modelo ASTRO) sob vácuo ($<10^{-5}$ mbar). Para o tratamento a 1200°C por 48h, as ligas foram encapsuladas em tubo de quartzo de 1mm de espessura, sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente em um forno resistivo tubular (alumina) com elementos resistivos de MoSi_2 . As amostras foram resfriadas no interior do forno a uma taxa de aproximadamente 20°C/min até a temperatura ambiente.

Produção da Fase TaB_2 Via Metalurgia do Pó

Baseado nos trabalhos de Yamamoto et al.⁽²⁶⁾ e Matsudaira et al.⁽²⁷⁾ que informam ter produzido a fase NbB_2 a partir da reação por difusão entre pós de Nb e B em temperaturas tão baixas quanto 1200°C, realizou-se neste trabalho um procedimento semelhante na tentativa de produzir a fase TaB_2 na temperatura de 1200°C. A rota de metalurgia do pó envolveu a prensagem uniaxial a frio de misturas Ta + B e tratamento térmico a 1200°C com duração de 48h. Foram preparadas as amostras 34Ta66B, 32T68B, 30Ta70B, 28Ta72B.

Caracterização Via MEV e XRD

Em cada uma das amostras, as fases foram identificadas através das análises por difração de raios X e pelos contrastes e morfologias observados nas imagens obtidas no MEV/IERE.

As amostras para análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram embutidas a quente em resina não condutora. Em seguida, lixadas manualmente com lixas a base de SiC na seqüência de 220 a 4000 e então polidas com suspensão de sílica coloidal (OP-S). As análises foram feitas no modo elétrons retro-espalhados (MEV/ERE) num microscópio LEO 430i. Obteve-se imagens com aumentos de 500X e 2000X a 20kV.

Para cada liga no estado bruto de fusão e tratada termicamente retirou-se uma amostra para análise de difração de raios X (DRX), visando a identificação das fases presentes. As amostras foram cominuídas num pilão de aço e posteriormente foi utilizado um ímã para remover do pó, as possíveis partículas provenientes do

pilão. As partículas passantes em peneira de 80 mesh foram utilizadas para as análises. Os experimentos de difração de raios X foram realizados sob radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni em um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD 6000. As seguintes condições foram adotadas: ângulo (2θ) variando de 10 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem por passo de 1s. As fases presentes foram identificadas com o uso dos dados dos registros JCPDS (28) e por simulação do espectro de difração (programa Powder Cell)⁽²⁹⁾ usando as informações cristalográficas reportadas por Pearson.⁽³⁰⁾

Tabela 1. Composições das ligas preparadas expressas em % atômica, suas massas antes e após fusão e respectivas perdas de massa.

Amostras	Composição (%at.)		Massa inicial (m_i) (g)	Massa final (m_f) (g)	*Perda de massa (p) (%)
	Ta	B			
36Ta64B	36,00	64,00	2.9468	2.9001	-1,6
34Ta66B	34,00	66,00	2.9408	2.8581	-2,8
32Ta68B	32,00	68,00	2.9381	2.9147	-0,8
30Ta70B	30,00	70,00	2.9301	2.8481	-2,8
28Ta72B	28,00	72,00	2.9363	2.8888	-1,6
26Ta74B	26,00	74,00	2.9429	2.8384	-3,5
24Ta76B	24,00	76,00	2.8368	2.8238	-0,45
22Ta78B	22,00	78,00	2.9642	2.9188	-1,5

$$*Perda\ de\ massa\ (p) = (m_f - m_i/m_i) * 100$$

Determinação dos Limites de Solubilidade da Fase TaB_2

Os limites de solubilidade da fase TaB_2 foram determinados acompanhando a variação dos seus parâmetros de rede com a composição. Dentro da região monofásica, os parâmetros de rede de uma fase não estequiométrica variam com a composição, podendo aumentar ou diminuir em função da estrutura de defeitos que determinam a solubilidade (átomos substitucionais, intersticiais ou vacâncias nas posições atômicas). Quando os limites de solubilidade são atingidos, novas fases são precipitadas e a composição da fase em estudo permanece constante em cada um dos campos bifásicos que a limitam, tornando-se portanto, também constantes seus parâmetros de rede. Para isto foram utilizadas as amostras com composições entre 64% at.B e 78% at.B tratadas termicamente a 1500°C por 6h. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, usando o programa FullProf Suite, obtendo assim, seus parâmetros de rede “a” e “c”.

Resultados de Discussão

Fases Presentes nas Ligas no Estado Bruto de Fusão e Tratadas Termicamente a 1500°C por 6h

A liga 36Ta64B apresentou em sua microestrutura tanto no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, as fases TaB_2 e Ta_3B_4 . A micrografia da liga 36Ta64B após tratamento térmico e seu difratograma são apresentados nas Figuras 2 e 3.

As microestruturas das ligas, 34Ta66B, 32Ta68B e 30Ta70B, tanto no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, apresentaram somente a fase TaB_2 , o que

está de acordo com o diagrama da Figura 1. A micrografia da liga 30Ta70B após tratamento térmico e seu difratograma são apresentados nas Figuras 2 e 3.

As amostras 28Ta72B, 26Ta74B, 24Ta76B e 22Ta78B apresentaram em suas microestruturas tanto no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, as fases TaB_2 e B_{SS} . Seus difratogramas mostram somente a presença da fase TaB_2 . Apesar da fase B_{SS} estar presente nas microestruturas das ligas, não foi possível detectar sua presença no difratograma, devido ao seu baixo fator de espalhamento atômico. A micrografia da liga 28Ta72B após tratamento térmico e seu difratograma são apresentados nas Figuras 2 e 3.

Formação da Fase TaB_2 a 1200°C a Partir de Ta e B Puros

As ligas 34Ta66B, 32T68B, 30Ta70B, 28Ta72B tratadas termicamente a 1200°C por 48h a partir de Ta e B puros apresentaram somente a presença da fase TaB_2 . Assim, pode-se concluir que a fase TaB_2 pode ser produzida a 1200°C, como no caso da fase NbB_2 dos trabalhos de Yamamoto et al.⁽²⁶⁾ e Matsudaira et al.⁽²⁷⁾

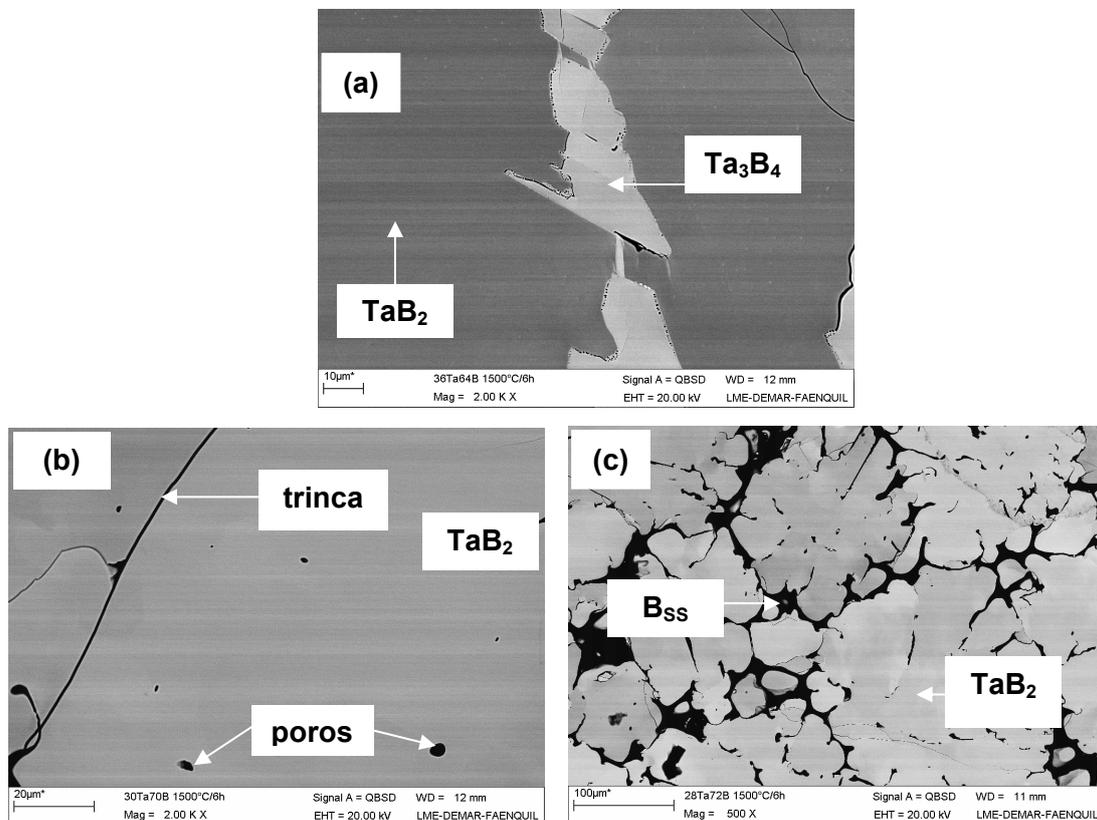


Figura 2. a) Micrografia da liga 36Ta64B tratada a 1500°C por 6h; b) Micrografia da liga 30Ta70B tratada a 1500°C por 6h; e c) Micrografia da liga 28Ta72B tratada a 1500°C por 6h; obtidas via microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retro-espalhados.

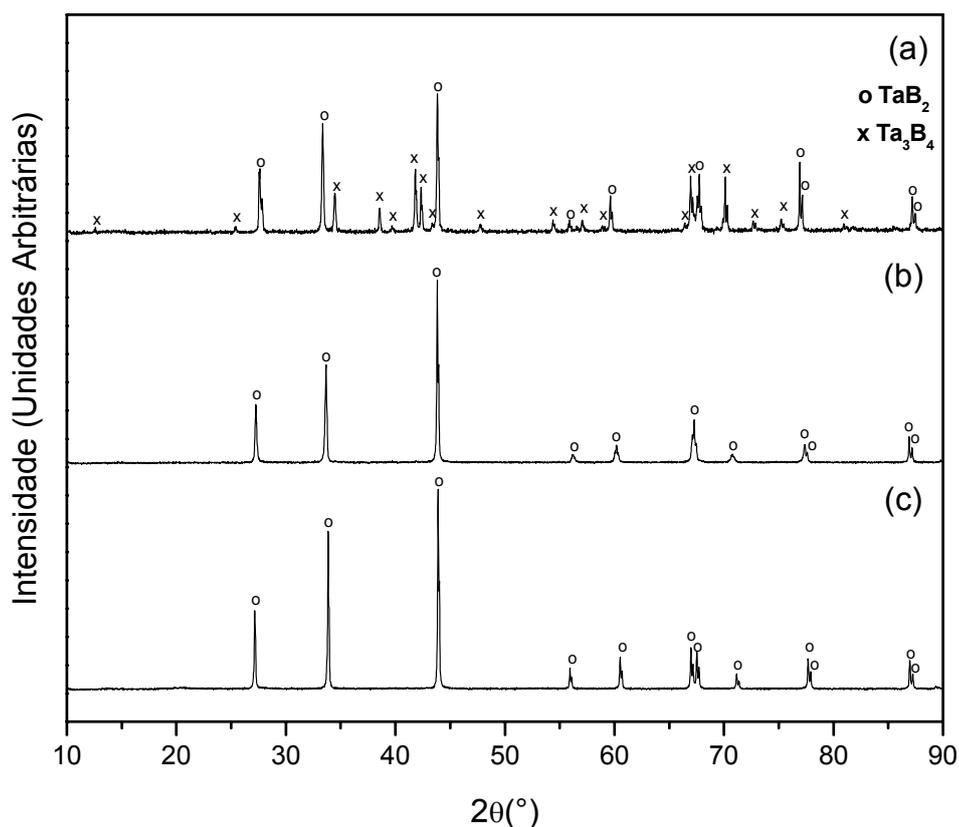


Figura 3. a) Difratograma de raios X da liga 36Ta64B; b) Difratograma de raios X da liga 30Ta70B; e c) Difratograma de raios X da liga 28Ta72B.

Faixa de Homogeneidade da Fase TaB₂

Para determinação da faixa de homogeneidade da fase TaB₂ foram utilizados os resultados de parâmetros de rede da fase TaB₂ presente nas ligas 36Ta64B, 34Ta66B, 32Ta68B, 30Ta70B, 28Ta72B, 26Ta74B, 24Ta76B e 22Ta78B no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1500°C. Os valores dos parâmetros de

rede *a* e *c* da fase TaB₂, foram refinados através do método de Rietveld e são mostrados em função do teor de boro na Figura 4.

Pode-se observar que os parâmetros de rede da fase TaB₂ são constantes nas ligas com composições abaixo de 66% at.B e acima da composição 72% at.B. No intervalo de composição entre 66% at.B e 72% at.B, nota-se o decréscimo do parâmetro *a* e o aumento do parâmetro de rede *c* com o aumento do teor de boro. Como mencionado anteriormente, os parâmetros de rede de uma fase não estequiométrica variam com a composição, podendo aumentar ou diminuir em função da estrutura de defeitos que determinam a solubilidade. Assim, com base nos dados de difração de raios X, a faixa de homogeneidade da fase TaB₂ é de 66% at.B a 72% at.B. Entretanto, a existência de uma razoável quantidade de B na liga 28Ta72B (Figura 2c) sugere que o limite superior de solubilidade deve se encontrar ligeiramente abaixo de 72% at.B.

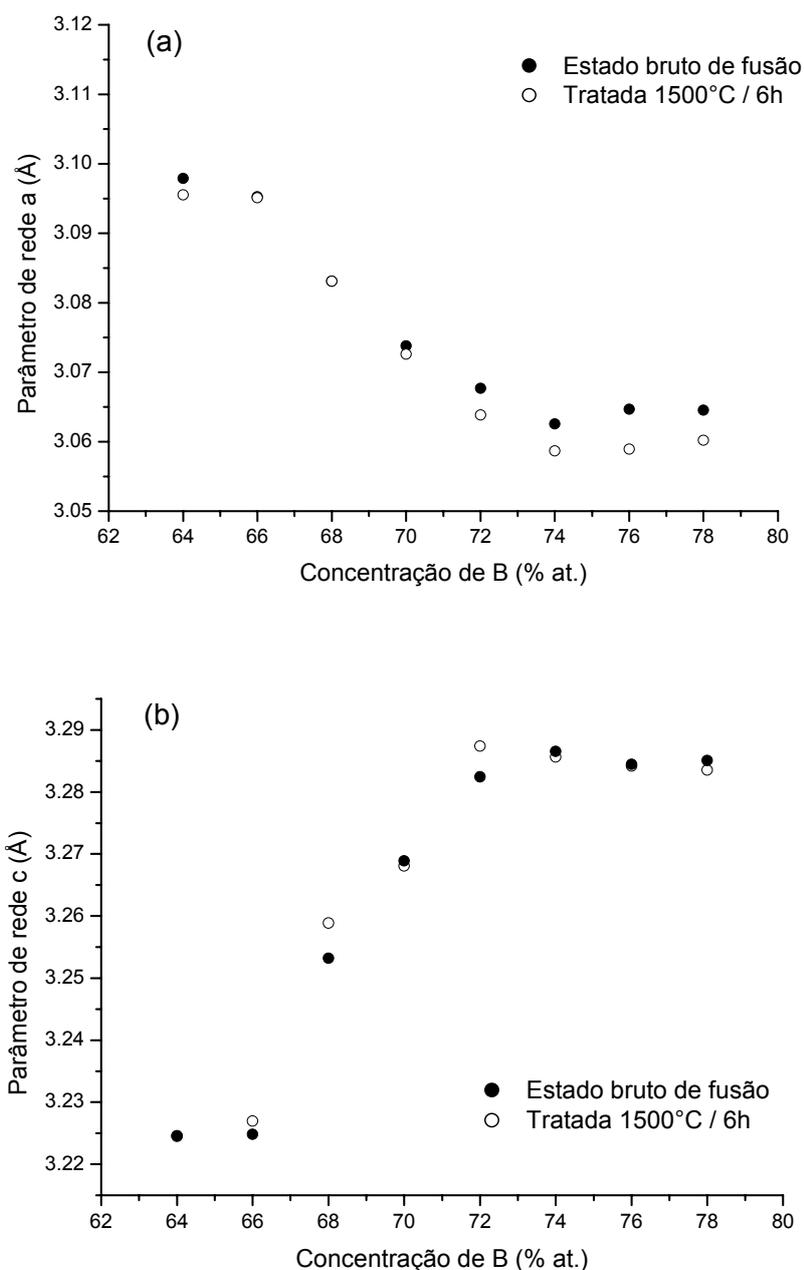


Figura 4. Parâmetros de rede da fase TaB₂ em função da porcentagem atômica de B, das ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1500°C por 6h: (a) parâmetros de rede a (b) parâmetros de rede.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados das ligas 34Ta66B, 32T68B, 30Ta70B, 28Ta72B tratadas termicamente a 1200°C por 48h a partir de Ta e B puros foi possível produzir a fase TaB₂.

Os valores dos parâmetros de rede a e c da fase TaB₂, presentes nas ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1500°C, refinados através do método de Rietveld, permitiram determinar os limites de solubilidade da fase TaB₂:

66%at B para o limite inferior e 72%at B para o limite superior. Entretanto, o limite superior pode ser ligeiramente inferior a 72%at B.

REFERÊNCIAS

- 1 C.A. Nunes; D. Kaczorowski, P. Rogl, M.R. Baldissera, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, Andriy Grytsiv, Gilles André, Françoise Boureé, S. Okada. *Acta Materialia*, 53: 3679-3687, 2005.
- 2 C.A. Nunes; B.B. Lima; G.C. Coelho; P. Rogl; P.A. Suzuki. *Journal of Alloys and Compounds*, 370:164-168, 2004.
- 3 B.B. Lima; C.A. Nunes; G.C. Coelho; P.A. Suzuki; P. Rogl. *Journal of Phase Equilibria*, 25(2):134-139, 2004.
- 4 A.S. Ramos; C.A. Nunes; G. Rodrigues; P.A. Suzuki; G.C. Coelho; A. Grytsiv; P. Rogl. *Intermetallics*, 12:487-491, 2004.
- 5 G. Rodrigues; C.A. Nunes; P.A. Suzuki; G.C. Coelho. *Intermetallics*, 12(2):181-188, 2004.
- 6 E.C.T. Ramos; G. Silva; A.S. Ramos; C.A. Nunes; C.A.R.P. *Materials Science and Engineering A*, 363(1-2):297-306, 2003.
- 7 D.M. Pinto Júnior; C.A. Nunes; G.C. Coelho; F. Ferreira. *Intermetallics*, 11(3):251-255, 2003.
- 8 L.A. Borges Júnior; G.C. Coelho; C.A. Nunes; P.A. Suzuki. *Journal of Phase Equilibria*, 24(2):140-146, 2003.
- 9 P.B. Fernandes; G.C. Coelho; F. Ferreira; C.A. Nunes; B. Sundman. *Intermetallics*, 10(10):993-999, 2002.
- 10 C.A. Nunes; G.C. Coelho; A.S. Ramos. *Journal of Phase Equilibria*, 22(5):556-559, 2001.
- 11 K.C.C. Candioto; C.A. Nunes; G.C. Coelho; P.A. Suzuki. *Materials Characterization*, 47/3-4:241-245, 2001.
- 12 C.A. Nunes; R. Sakidja; Z. Dong; J.H. Perepezko. *Intermetallics*, 8: 327-337, 2000.
- 13 T. B. Massalski et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Metals Park: ASM, 1990.
- 14 R. Kiessling. *Acta Chem. Scand.*, 3:603-615, 1949.
- 15 L. Brewer, L. Dwight, D. L. Sawyer, D. H. Templeton, C. H. Dauben. *Journal of the American Ceramic Society*, 34(5):173-179, 1951.
- 16 H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer. *Zeitschrift für Metallkunde*, 50(7):417-423, 1959.
- 17 E. Rudy. AFML-TR-65-2 Part V Air Force Materials Lab., Wright Patterson AFB, Ohio, 1969.
- 18 K. I. Portnoi, V. M. Romashov, S. E. Salibekov. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 10(11): 925-927, 1971.
- 19 V. I. Kober, I. F. Nichkov. *Neorganicheskie Materialy*, 9:1600-1602, 1977.
- 20 E. P. Kirpichev, Yu. I. Rubtsov, T. V. Sorokina, V. K. Prokudina. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 53(8):1128-1130, 1979.
- 21 A. S. Bolgar, A. B. Lyashchenko, L. A. Klochkov, A. V. Blinder, V. B. Muratov. *J. Less-Common Metals*, 117:303-306, 1986.
- 22 A. S. Bolgar, A. V. Blinder. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 2:128-131, 1989.
- 23 H. Bolmgren, T. Lundstrom, L. E. tergenius, S. Okada, L. Higashi. *J. Less Common Met.*, 161(2):341-345, 1990.
- 24 S. Okada, T. Lundstrom. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65:421-423, 1992.
- 25 H. Okamoto. *J. Phase Equilibria*, 14(3):394-395, 1993.

- 26 A. Yamamoto,; C.Takao; T. Matsui; M. Izumi; S. Tajima. *Physica C*, 383:197-206, 2002.
- 27 T. Matsudaira; H. Itoh; S. Naka. *J. Less-Common Metals* 155:207-214, 1989.
- 28 JCPDS: Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, 1st Edition, JCPDS, Swarthmore, 1988, two volumes.
- 29 KRAUS, W; NOLZE, G. *PowderCell for Windows (version 2.3)*. Federal Institute for Materials research and testing, Berlin, 1999.
- 30 P. Villars; L.D. Calvert: "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases," 2nd Edition, ASM International, Materials Park, 1991, four volumes.