



# AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS RELAÇÕES DE FASES NA REGIÃO RICA EM HÁFNIO DO SISTEMA HÁFNIO–SILÍCIO–BORO<sup>1</sup>

João Carlos Jânio Gigolotti<sup>2</sup>  
Carlos Angelo Nunes<sup>3</sup>  
Gilberto Carvalho Coelho<sup>4</sup>

## Resumo

O avanço tecnológico tem gerado demanda crescente por materiais que possam ser utilizados sob alta temperatura, o que inclui ligas intermetálicas MR–Si–B (MR = metal refratário) com estruturas multifásicas, que podem ser aplicados também em ambientes oxidantes. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar experimentalmente as relações de fases do sistema Hf–Si–B a 1.600°C, na região rica em Hf. Ligas Hf–Si–B foram produzidas com lâminas de Hf (min. 99,8%), Si (min. 99,998%) e B (min. 99,5%), em forno a arco sob atmosfera de Argônio. Em seguida foram tratadas termicamente a 1.600°C sob atmosfera de argônio. Identificou-se as fases por difração de raios-X e por contraste, em imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retroespalhados. O estudo determinou as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, HfSi, HfSi<sub>2</sub>, HfB e HfB<sub>2</sub>, e os campos trifásicos Hf<sub>SS</sub>-Hf<sub>2</sub>Si-HfB; HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>2</sub>Si-HfB; Hf<sub>2</sub>Si-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>; Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>; Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>-HfB<sub>2</sub>-HfSi e HfB<sub>2</sub>-HfSi-HfSi<sub>2</sub> em dissonância quando comparado com o único estudo encontrado na literatura para o sistema a 1.300°C.

**Palavras-chave:** Sistema Hf–Si–B; Diagrama de fases; Silicetos; Boretos.

## EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE PHASES RELATIONS IN THE HAFNIUM RICH REGION OF THE HAFNIUM-SILICON-BORON SYSTEM

### Abstract

The technological advance has generated increasing demand for materials that can be used under high temperature, what includes intermetallic alloys MR–Si–B (MR = refractory metal) with multiphasic structures, that can also be applied in oxide environments. Thus, this work had for objective the experimentally study of the phases relations of the Hf–Si–B system at 1600°C, in the Hf rich region. Hf–Si–B alloys had been produced with blades of Hf (min. 99.8%), Si (min. 99.998%) and B (min. 99.5%), in the voltaic arc furnace under argon atmosphere, and heat treated at 1600°C under argon atmosphere. The phases had been identified by X-ray diffraction and contrast in backscattered electron imaging mode. The study determined the phases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, HfSi, HfSi<sub>2</sub>, HfB and HfB<sub>2</sub>, and the three-phase fields Hf<sub>SS</sub>-Hf<sub>2</sub>Si-HfB; HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>2</sub>Si-HfB; Hf<sub>2</sub>Si-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>; Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>; Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>-HfB<sub>2</sub>-HfSi and HfB<sub>2</sub>-HfSi-HfSi<sub>2</sub> in disagreement when compared with the only study found in the literature for the system at 1300°C.

**Key words:** Hf-Si-B system; Phase diagram; Silicides; Borides.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Professor, MSc., AMAN, UNIFOA, doutorando, DEMAR/EEL/USP, carlosjanio@uol.com.br.

<sup>3</sup> Professor, DSc., DEMAR/EEL/USP, cnunes@demar.eel.usp.br.

<sup>4</sup> Professor, DSc., DEMAR/EEL/USP, coelho@demar.eel.usp.br.



## 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico tem gerado demanda crescente por materiais empregados em altas temperaturas. Ligas intermetálicas multifásicas, conjugam propriedades muitas vezes superiores aos compostos monofásicos,<sup>(1)</sup> materiais cerâmicos, metálicos e compósitos. O boro, nucleante e refinador de grão, ao favorecer o rearranjo de discordâncias e formar regiões livres de defeitos,<sup>(2)</sup> que reduzem a resistência mecânica das ligas metálicas,<sup>(3)</sup> propicia materiais mais resistentes. Silicetos associados a boretos de alguns metais refratários, são muito resistentes à oxidação em altas temperaturas. Esses aspectos podem ser explorados na concepção de ligas baseadas no sistema Hf–Si–B, aplicáveis em ambientes com altas temperaturas e muito oxidantes.<sup>(4)</sup>

O diagrama de fases Hf–Si–B atualmente aceito, da seção isotérmica 1.300°C, foi proposto por Rudy<sup>(4, 5)</sup> (Figura 1). Rudy determinou as seguintes fases: Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, HfSi, HfSi<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> e, de forma incerta, HfB e Hf<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>B (estrutura D8<sub>8</sub>), na composição Hf<sub>52</sub>Si<sub>38</sub>B<sub>10</sub>. Segundo Rudy, as amostras na região abrangida pelas fases Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e Hf<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>B, permitiram sua formação sem que se atingisse equilíbrio termodinâmico depois de prolongado tratamento térmico. O autor concluiu que o equilíbrio Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub> ocorre mais efetivamente que o equilíbrio Hf<sub>2</sub>Si-D8<sub>8</sub>, e que a fase HfB<sub>2</sub> forma equilíbrios bifásicos com Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, HfSi, HfSi<sub>2</sub> e Si. Apesar de ter determinado a reação  $L + \text{HfB}_2 \leftrightarrow \text{HfB}$  no estudo do sistema Hf–B,<sup>(4)</sup> no estudo do sistema Hf–Si–B evidências escassas da formação dessa fase ocorreram, o que o fez concluir que a reação ocorre lentamente, na presença de HfB<sub>2</sub>. As diferenças de parâmetros de rede das fases binárias em amostras ternárias encontradas por Rudy indicaram que as faixas de mútua solubilidade de silicetos e diboretos de háfnio, a 1.300°C, são mínimas, não maiores que 1–2 at.%. Rudy<sup>(4)</sup> também determinou os pontos de fusão e a solubilidade a alta temperatura do sistema Hf–Si–B, analisando ligas na região Hf-HfB<sub>2</sub>-Si. Constatou o eutético  $\beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$  com ponto de fusão (PF) 1.841°C na composição aproximada de Hf75Si10B15; a reação eutética  $L \leftrightarrow \text{HfB}_2 + \text{D8}_8$ , com a composição aproximada do líquido (L) muito próximo de Hf54Si32B14 a 2380°C. A reação eutética  $L \leftrightarrow \text{Si} + \text{HfB}_2$ , num ponto com 10% at. HfB<sub>2</sub> ao longo da seção Si-HfB<sub>2</sub>, a 1.388°C.

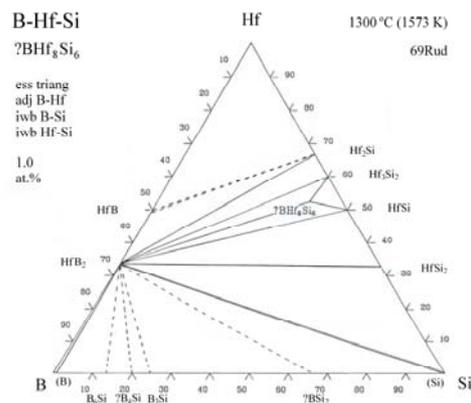


Figura 1. Diagrama de fases Hf–Si–B atualmente aceito.<sup>(4,5)</sup>

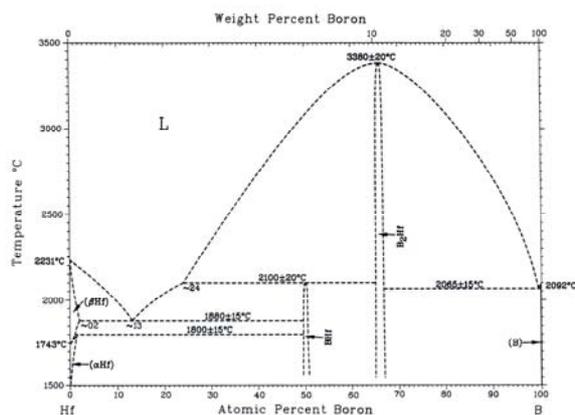


Figura 2. Diagrama de fases do sistema Hf–B proposto por Rudy.<sup>(4,5)</sup>

Rudy propôs o diagrama de fases Hf–B atualmente aceito<sup>(4,5)</sup> (Figura 2), onde as fases Hf<sub>SS</sub>, B-Rhom, L, HfB e HfB<sub>2</sub> são consideradas estáveis. Realizou estudos do sistema Hf–Si e observou as fases intermetálicas estáveis Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, HfSi e HfSi<sub>2</sub>. O diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito (Figura 3), calculado por Gokhale e Abbaschian,<sup>(6,7)</sup> baseado em Brukl,<sup>(8)</sup> admite estáveis as fases Hf<sub>SS</sub>, Si<sub>SS</sub>, L, Hf<sub>2</sub>Si, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, HfSi e HfSi<sub>2</sub>.

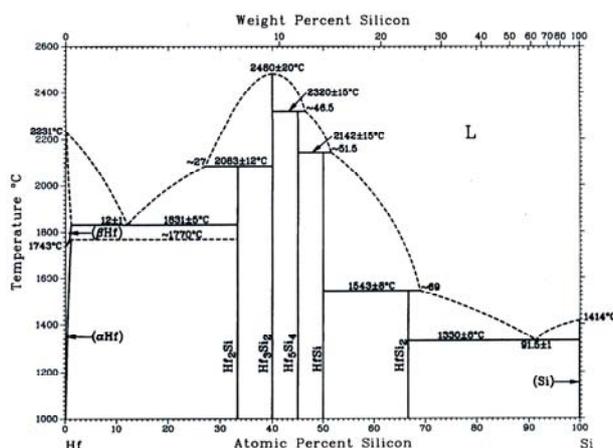


Figura 3. Diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito.<sup>(6,7)</sup>

Por décadas persistiu controvérsia sobre a formação de Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> independente de impurezas<sup>(9)</sup> ou não.<sup>(8,10-14)</sup> Rudy<sup>(4)</sup> concluiu que Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> seria ternária, estabilizada por C/B, baseando-se em analogias com estudos da fase Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (C)(B),<sup>(4)</sup> de Nowotny et al.<sup>(12)</sup> e de Kieffer e Benesovsky.<sup>(15)</sup> Gokhale e Abbaschian<sup>(6,7)</sup> não consideraram essa fase, já que Brukl<sup>(8)</sup> propôs que seria estabilizada por O/N/C. Todavia, Bewlay et al.,<sup>(16)</sup> em estudos experimentais, com matérias primas de alta pureza (Hf > 99,9%, sem Zr, C < 11 ppm, O < 52 ppm, N < 2 ppm e Si 99,999%, em massa), demonstraram a estabilidade da fase na estequiometria Hf<sub>62</sub>Si<sub>37,5</sub>% at.. Yang et al.<sup>(17)</sup> e efetuaram o cálculo termodinâmico do sistema Hf–Si (Figura 4), baseando-se nos estudos de Brukl,<sup>(8)</sup> mas consideraram Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> baseando-se em Bewlay.<sup>(18)</sup> A Tabela 1 sintetiza dados cristalográficos das fases sólidas para os sistemas Hf–Si e Hf–B, medidos por vários autores.

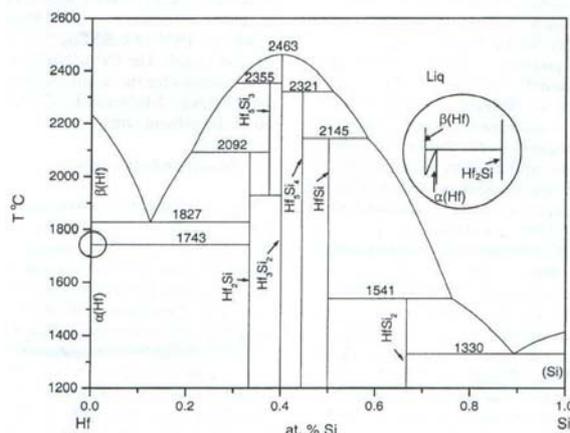


Figura 4. Diagrama de fases Hf-Si proposto por Yang et al. <sup>(17)</sup>

Tabela 1 – Dados cristalográficos das fases sólidas dos sistemas Hf-Si e Hf-B

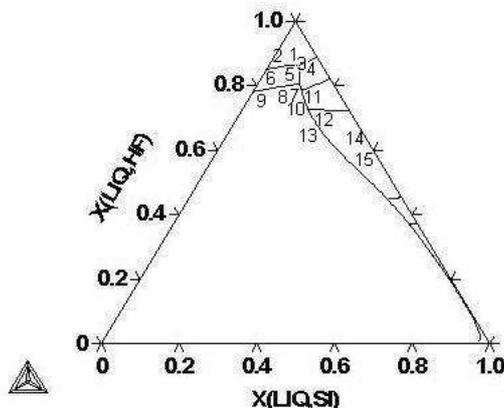
Fase	Estrutura tipo	Parâmetros de rede (Å)			Ref.
		a	b	c	
βHf	W	3,2260			19, 20
αHf	Mg	3,1980		5,0610	20, 21
Hf <sub>2</sub> Si	Al <sub>2</sub> Cu	6,4830		5,1980	20, 22, 23
Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7,8441		5,4925	9, 20
Hf <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	6,9887		3,6753	9, 20
Hf <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	Zr <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	7,0397		12,8310	9, 20
HfSi	BFe	6,8897	3,7724	5,2235	9, 20
HfSi <sub>2</sub>	ZrSi <sub>2</sub>	3,6724	14,5710	3,6414	9, 20
Si <sub>SS</sub>	C (diam)	3,5670			24
HfB	FeB	6,5185	3,2160	4,9190	25, 23
HfB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	3,1500		3,4700	20, 26
B-Rhom	B	10,9637		23,8477	27

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas ligas com composições na região rica em Hf do diagrama Hf-Si-B, no estado bruto de fusão (BF), para determinar a projeção *Liquidus*, e tratadas termicamente (TT), para determinar as relações de fases a 1.600°C. As composições foram escolhidas a partir da projeção *Liquidus* e da seção isotérmica 1600°C, calculadas com o programa Thermocalc (Figuras 6<sup>a</sup> e B), com dados para o sistema Hf-Si<sup>(28)</sup> e Hf-B.<sup>(29)</sup> As matérias-primas foram Hf (> 99,8%), Si (> 99,998%) e B (> 99,5%). Amostras (3 g a 4 g) foram fundidas em forno a arco (40-400A, cadinho de Cu eletrolítico, refrigerado a água, atmosfera de argônio). Para confeccionar as ligas, lâminas Hf/Si/B foram posicionadas diretamente no cadinho. Antes de cada fusão uma amostra de Ti foi fundida para eliminar O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> residual da atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida a três fusões para garantir homogeneidade.

THERMO-CALC (2009.03.19:14.04) :  
DATABASE:USER  
P=100000, N=1;

(A)



THERMO-CALC (2009.03.30:16.25) :  
DATABASE:USER  
N=1, P=1E5, T=1873;

(B)

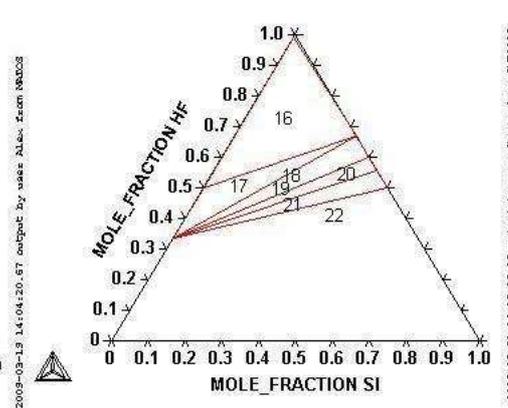


Figura 6. A - Projeção *Liquidus*; B - Seção isotérmica a 1.600°C. Calculadas para o sistema Hf-Si-B, apresentando a posição aproximada das ligas estudadas numeradas de 1 a 22.

Após a fusão, foi verificada a perda de massa, a partir das quais foi determinada a composição admitida, calculada a média de perdas atribuídas totalmente ao Hf/Si/B. Amostras foram tratadas termicamente a 1.600°C por 48 h em forno bipolar com resistência de Nb, sob atmosfera de argônio. Foram acomodadas separadamente em um recipiente de Ta no interior da zona de uniformidade de temperatura. As medidas de temperatura foram realizadas com um pirômetro calibrado a partir dos pontos de fusão do Hf, Zr, Ti e Ni. Foram resfriadas no interior do forno. Identificou-se as fases por difração de raios-X (XRD) e por contraste em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE). Para os experimentos em raios-X, as ligas foram moídas em pilão de aço e o pó peneirado a 80 mesh. Um ímã removeu do pó as partículas provenientes do pilão. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , filtro Ni, 40 kV, 30 mA, ângulo  $2\theta$ ,  $10^\circ$ - $90^\circ$ , passo angular  $0,05^\circ$ , 2s). As fases foram identificadas através da comparação dos difratogramas experimentais com os obtidos pela utilização do aplicativo PowderCell 2.3<sup>(30)</sup> e informações relatadas na Tabela 1. Para as imagens em MEV, as amostras foram embutidas (150 °C), lixadas (SiC #120-4000) e polidas (suspensão OP-S). Foi usado um equipamento LEO-ZEISS, 1450VP, tensão de aceleração entre 15 kV e 25 kV.

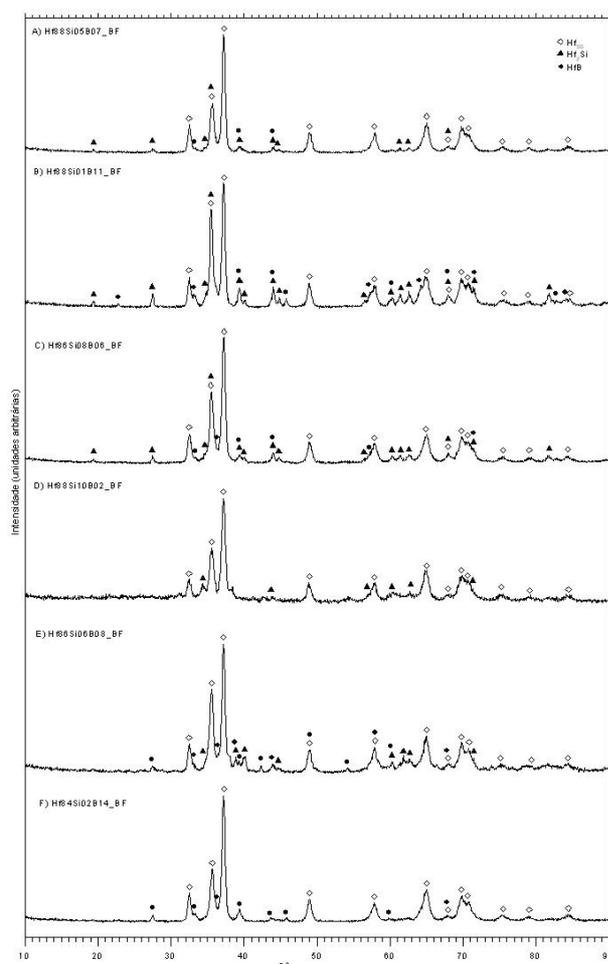
### 3 RESULTADOS

Este trabalho incluiu o estudo dos binários Hf-Si<sup>(31)</sup> e Hf-B.<sup>(32)</sup> No sistema Hf-Si foram verificadas as reações  $L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ ,  $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$  e  $L \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$ . No sistema Hf-B foram verificadas as reações  $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf} + \text{HfB}$ ,  $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ ,  $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$ ,  $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$ .

#### 3.1 Determinação da Projeção *Liquidus*

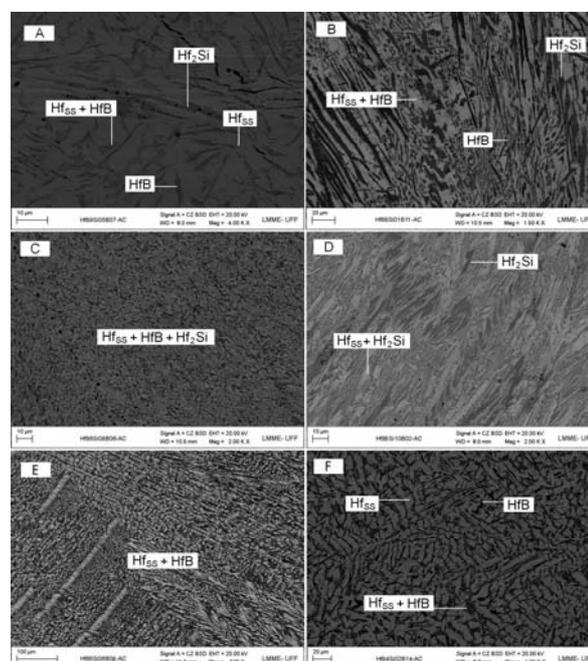
As ligas com composições Hf88Si05B07 (01), Hf88Si01B11 (02), Hf86Si08B06 (03), Hf88Si10B02 (04), Hf86Si06B08 (05) e Hf84Si02B14 (06), no estado bruto de fusão, objetivaram verificar a composição do líquido na transformação eutética na região

rica em Hf (Figura 7) (difratogramas) e Figura 8 (micrografias). Nas Figuras 7 A,B e C, referentes às ligas Hf88Si05B07 (01), Hf88Si01B11 (02) e Hf86Si08B06 (03), respectivamente, verifica-se as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si e HfB. A liga Hf88Si05B07 (01) (Figura 8A), apresenta precipitados primários de Hf<sub>SS</sub> numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + HfB, e a fase Hf<sub>2</sub>Si, trincada, na última região a solidificar. A liga Hf88Si01B11 (02) (Figura 8B), indica a precipitação simultânea de primários de Hf<sub>SS</sub> e de HfB, com morfologia dendrítica, numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + HfB, com porções de Hf<sub>2</sub>Si na última região a solidificar. A liga Hf86Si08B06 (03) (Figura 8C), apresenta microestrutura eutética de Hf<sub>SS</sub> + Hf<sub>2</sub>Si + HfB. Já a Figura 7D, Hf88Si10B02 (04), mostra as fases Hf<sub>SS</sub> e Hf<sub>2</sub>Si, cuja microestrutura (Figura 8D), apresenta primários de Hf<sub>2</sub>Si numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + Hf<sub>2</sub>Si, com B dissolvido. A Figura 7E, Hf86Si06B08 (05), mostra as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si e HfB, cuja micrografia (Figura 8E), apresenta eutético composto de Hf<sub>SS</sub> + HfB, sendo Hf<sub>2</sub>Si não observada. A Figura 7F, Hf84Si02B14 (06), mostra as fases Hf<sub>SS</sub> e HfB, enquanto sua micrografia (Figura 8F), apresenta a precipitação simultânea de Hf<sub>SS</sub> e HfB, numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + HfB. Conclui-se que as calhas eutéticas formadas nas composições aproximadas Hf87Si00B13 e Hf88Si12B00 confluem para o ponto eutético Hf86Si08B06 ( $L \rightleftharpoons \beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ ).



**Figura 7** – Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Hf–Si–B.

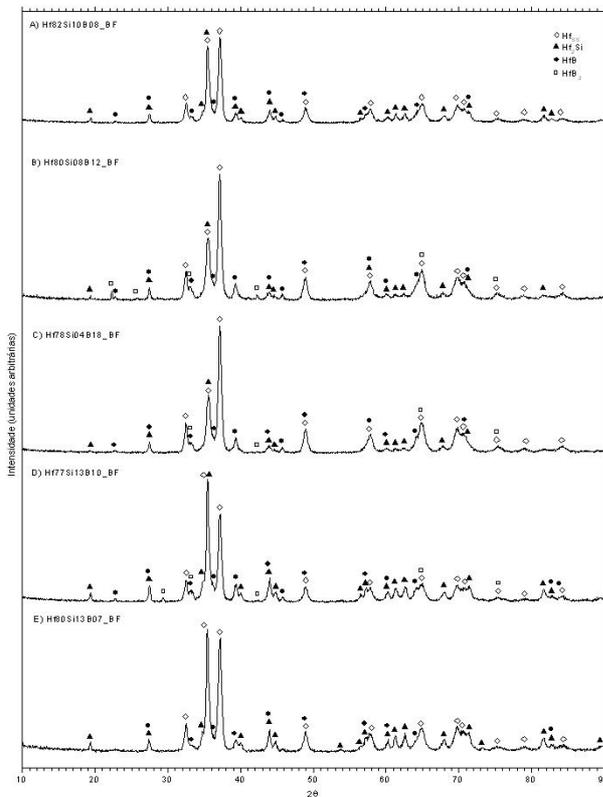
- A – Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão;
- B – Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão;
- C – Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão;
- D – Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão;
- E – Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão;
- F – Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão.



**Figura 8** – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si–B.

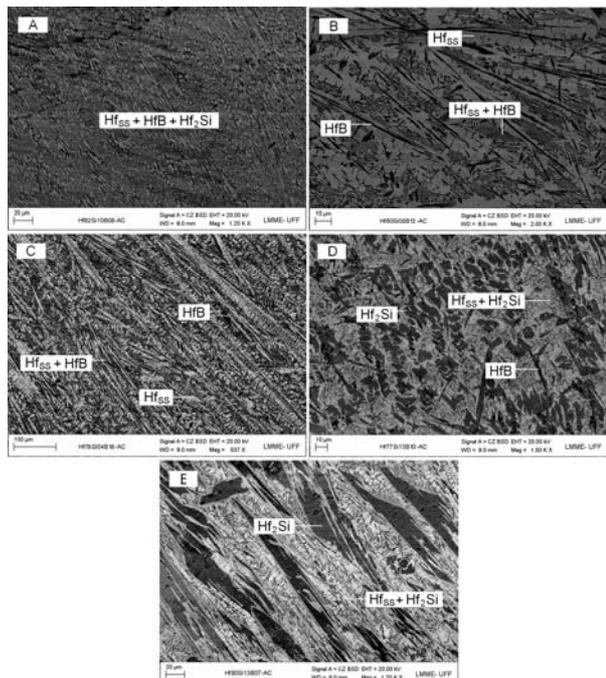
- A – Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão;
- B – Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão;
- C – Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão;
- D – Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão;
- E – Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão;
- F – Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão.

As ligas com composições Hf82Si10B08 (07), Hf80Si08B12 (08), Hf78Si04B18 (09), Hf77Si13B10 (10) e Hf80Si13B07 (11), no estado bruto de fusão, objetivaram verificar o limite da composição do líquido na calha eutética  $L \rightleftharpoons \beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$  (Figura 9) (difratogramas) e Figura 10 (micrografias). Na Figura 9A, Hf82Si10B08 (07), verifica-se as fases  $\text{Hf}_{\text{SS}}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e  $\text{HfB}$ , e sua micrografia (Figura 10A), indica um eutético de  $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ . Nas Figuras 9 B, C e D, ligas Hf80Si08B12 (08), Hf78Si04B18 (09), Hf77Si13B10 (10), respectivamente, verifica-se as fases  $\text{Hf}_{\text{SS}}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{HfB}$  e  $\text{HfB}_2$ , em pequena quantidade. As microestruturas das ligas Hf80Si08B12 (08) e Hf78Si04B18 (09) (Figuras 10 B e C), indicam a precipitação simultânea de primários de  $\text{Hf}_{\text{SS}}$  e de  $\text{HfB}$  numa matriz eutética de  $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ , com morfologia dendrítica, mas  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e  $\text{HfB}_2$  não são observáveis. Já a Figura 10D, Hf77Si13B10 (10), indica a precipitação simultânea de primários de  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e de  $\text{HfB}$ , em matriz eutética de  $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ , sendo a fase  $\text{HfB}_2$  não observada. A Figura 9E, Hf80Si13B07 (11), mostra as fases  $\text{Hf}_{\text{SS}}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e  $\text{HfB}$ , e sua micrografia (Figura 10E), indica primários de  $\text{Hf}_2\text{Si}$  numa matriz eutética de  $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ .



**Figura 9** – Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Hf–Si–B.

- A – Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão;
- B – Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão;
- C – Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão;
- D – Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão;
- E – Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão.



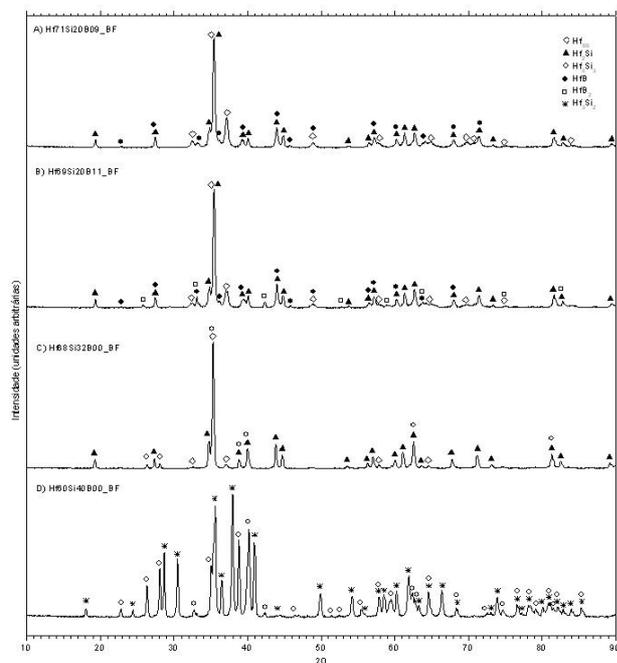
**Figura 10** – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si–B.

- A – Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão;
- B – Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão;
- C – Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão;
- D – Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão;
- E – Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão.

Conclui-se que a existência da estrutura eutética  $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ , liga Hf82Si10B08 (07), não verificada em Hf77Si13B10 (10), indica que a calha eutética limita-se entre Hf86Si08B06 e Hf82Si10B08 (Figura 6A), e que a pequena quantidade de  $\text{HfB}_2$  indica os limite da calha e da superfície *liquidus* da reação peritética de formação de  $\text{HfB}_2$ , entre Hf76Si00B24 e Hf82Si10B08. Por outro lado, a

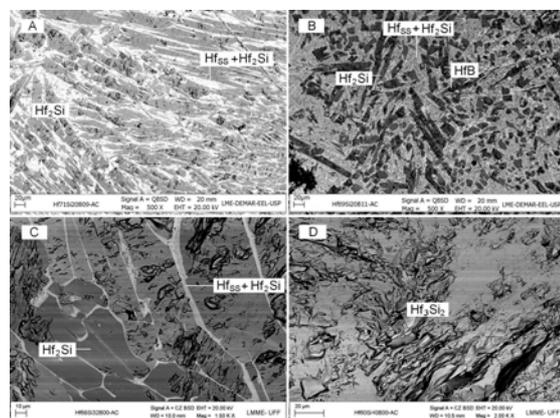
pequena quantidade de HfB<sub>2</sub> em Hf77Si13B10 (10), não verificada em Hf80Si13B07 (11), mostra que a calha que separa as superfícies *líquidas* das reações peritéticas de formação de Hf<sub>2</sub>Si e de HfB<sub>2</sub>, confluem para próximo de Hf79Si12B09 (Figura 6A).

As ligas com composições Hf71Si20B09 (12), Hf69Si20B11 (13), Hf68Si32B00 (14) e Hf60Si40B00 (15), no estado bruto de fusão, objetivaram verificar os limites da superfície *liquidus* na calha que se origina da reação peritética  $L + Hf_5Si_3 \rightleftharpoons Hf_2Si$  (Figura F11) (difratogramas) e Figura 12 (micrografias). Na Figura 11A, Hf71Si20B09 (12), verifica-se as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si e HfB, cuja micrografia (Figura 12A), indica primários de Hf<sub>2</sub>Si numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + Hf<sub>2</sub>Si, sendo a fase HfB não observada. Na Figura 11B, Hf69Si20B11 (13), verifica-se as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si, HfB e HfB<sub>2</sub>, cuja micrografia (Figura 12B), indica a precipitação simultânea de primários de Hf<sub>2</sub>Si e de HfB, numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + Hf<sub>2</sub>Si, e a fase HfB<sub>2</sub> não é observada. Já na Figura 11C, Hf68Si32B00 (14), verifica-se as fases Hf<sub>SS</sub>, Hf<sub>2</sub>Si e Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, cuja micrografia (Figura 12C), indica primários de Hf<sub>2</sub>Si, numa matriz eutética de Hf<sub>SS</sub> + Hf<sub>2</sub>Si, sendo a fase Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> não observada. A Figura 11D, liga Hf60Si40B00 (15), mostra as fases Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, cuja micrografia (Figura 12D), indica uma estrutura homogênea de Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, que caracteriza sua formação congruente, sendo Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> não distinguível.



**Figura 11.** Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Hf-Si-B.

- A – Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão;
- B – Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão;
- C – Hf68Si32B00 no estado bruto de fusão;
- D – Hf60Si40B00 no estado bruto de fusão.



**Figura 12.** Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si-B.

- A – Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão;
- B – Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão;
- C – Hf68Si32B00 no estado bruto de fusão;
- D – Hf60Si40B00 no estado bruto de fusão.

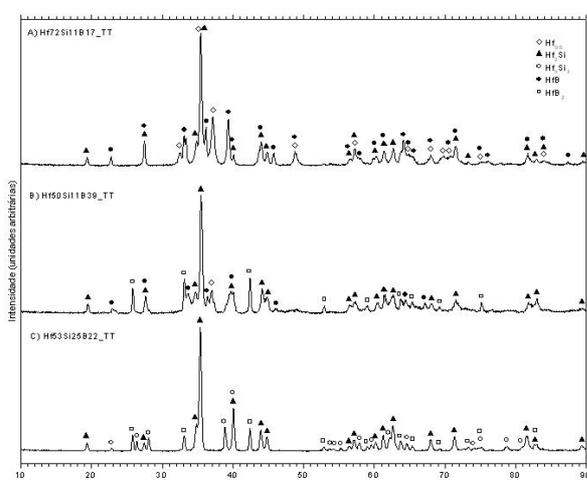
Conclui-se que a presença de HfB<sub>2</sub>, em pequena quantidade em Hf69Si20B11 (13), não verificada em Hf71Si20B09 (12), mostra que a calha que delimita as superfícies *Liquidus* de formação das fases HfB<sub>2</sub> e Hf<sub>2</sub>Si, passa entre essas composições, conforme a Figura 6A. Por outro lado, a presença de Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> em Hf68Si32B00 (14), não observada em Hf71Si20B09 (12), mostra que a calha que delimita a superfície *Liquidus* de formação peritética de Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> encontra-se entre essas duas

composições, contrariando a proposta para a projeção *Liquidus* calculada (Figura 6A), que não contempla a existência da fase  $Hf_5Si_3$ .

### 3.2 Determinação da Seção Isotérmica 1.600°C

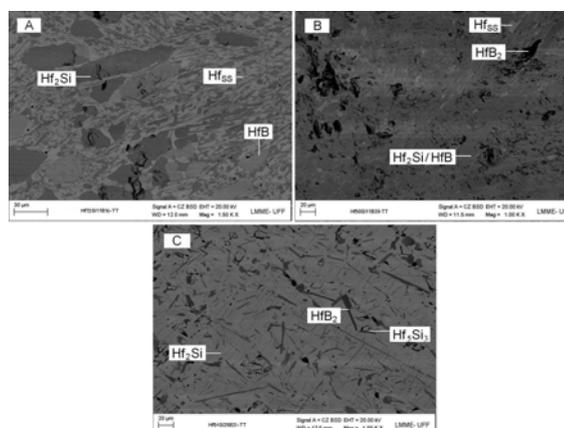
Os resultados mostram importante processo difusional e transporte de massa durante o tratamento térmico, que sugere o equilíbrio termodinâmico das ligas, com algumas regiões específicas não equilibradas. A Figura 13 apresenta os difratogramas e a Figura 14, as micrografias das ligas Hf73Si11B16 (16), Hf50Si11B39 (17) e Hf54Si25B21 (18). Na Figura 13A, Hf73Si11B16 (16), verifica-se as fases  $Hf_{SS}$ ,  $Hf_2Si$  e  $HfB$ , cuja micrografia (Figura 14A), mostra as fases  $Hf_2Si$  e  $HfB$ , dificilmente distinguíveis por contraste, mas pelas trincas em  $Hf_2Si$ , e a fase  $Hf_{SS}$ . A Figura 13B, Hf50Si11B39 (17), mostra a presença de,  $Hf_{SS}$ ,  $HfB_2$ ,  $Hf_2Si$  e  $HfB$ , cuja micrografia (Figura 14B), apresenta porções de  $Hf_2Si$  e  $HfB$ , pequenas porções de  $HfB_2$ , e também de  $Hf_{SS}$ , que não se dissolveu, que demonstra não ter sido atingido o equilíbrio termodinâmico da liga. Na Figura 13C, Hf54Si25B21 (18), verifica-se as fases  $Hf_2Si$ ,  $Hf_5Si_3$  e  $HfB_2$ , cuja micrografia (Figura 14C), mostra porções de  $Hf_5Si_3$  e  $HfB_2$ , de difícil distinção, e de  $Hf_2Si$ .

A análise de Hf73Si11B16 (16) e Hf50Si11B39 (17) comprova, respectivamente, os campos trifásicos  $Hf_{SS} + Hf_2Si + HfB$  e  $HfB_2 + Hf_2Si + HfB$ , conforme a Figura 6B e a proposta de Rudy (Figura 1), mas, a liga Hf54Si25B21 (18) não confirmou o campo  $HfB_2 + Hf_2Si + Hf_3Si_2$  (Figuras 6B e 1), mas determinou o campo  $HfB_2 + Hf_2Si + Hf_5Si_3$ .



**Figura 13.** Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Hf-Si-B.

A – Hf72Si11B17 tratada termicamente;  
B – Hf50Si11B39 tratada termicamente;  
C – Hf53Si25B22 tratada termicamente.

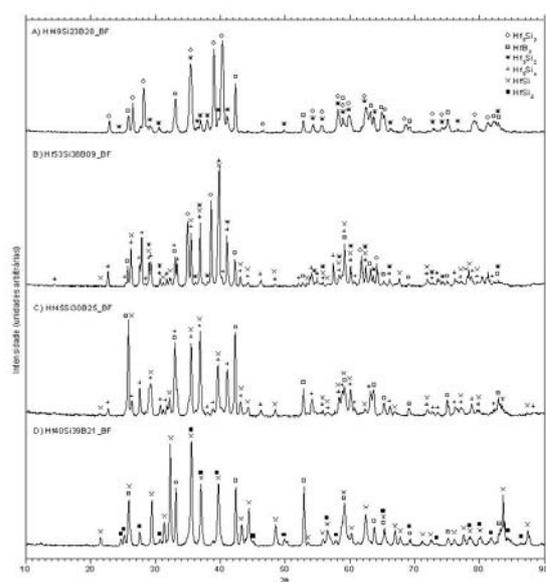


**Figura 14.** Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si-B.

A – Hf72Si11B17 tratada termicamente;  
B – Hf50Si11B39 tratada termicamente;  
C – Hf53Si25B22 tratada termicamente.

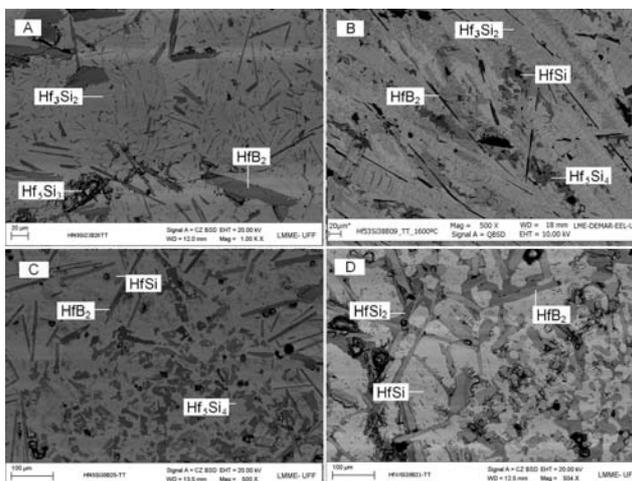
A Figura 15 apresenta os difratogramas e a Figura 16, as micrografias das ligas Hf49Si23B28 (19), Hf53Si38B09 (20), Hf45Si30B25 (21) e Hf40Si39B21 (22). Na Figura 15A, Hf49Si23B28 (19), verifica-se as fases  $HfB_2$ ,  $Hf_3Si_2$  e  $Hf_5Si_3$ , cuja micrografia (Figura 16A), mostra porções de  $Hf_5Si_3$ , de textura irregular,  $HfB_2$  e  $Hf_3Si_2$ . A Figura 15B, Hf53Si38B09 (20), apresenta as fases  $HfB_2$ ,  $Hf_5Si_4$ ,  $HfSi$ ,  $Hf_3Si_2$  e  $Hf_5Si_3$ . A micrografia dessa liga (Figura 16B), mostra porções de  $HfB_2$ ,  $HfSi$ ,  $Hf_5Si_4$  e  $Hf_3Si_2$ , mostrando que a liga não atingiu o equilíbrio termodinâmico, não sendo

perceptível a fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ . Na Figura 15C,  $\text{Hf45Si30B25}$  (21), verifica-se as fases  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfSi}$  e  $\text{Hf}_5\text{Si}_4$ . A micrografia da liga (Figura 16C), mostra porções dessas fases, demonstrando que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, a Figura 15D,  $\text{Hf40Si39B21}$  (22), apresenta as fases  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{HfSi}$  e  $\text{HfSi}_2$ , sendo que a Figura 16D mostra porções dessas fases. Conclui-se que as ligas  $\text{Hf45Si30B25}$  (21) e  $\text{Hf40Si39B21}$  (22) atingiram o equilíbrio termodinâmico. A análise da liga  $\text{Hf49Si23B28}$  (19) comprova a existência do campo trifásico  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ , não verificada na proposta para a seção isotérmica  $1.600^\circ\text{C}$  calculada (Figura 6). Já as ligas  $\text{Hf45Si30B25}$  (21) e  $\text{Hf40Si39B21}$  (22) comprovam a existência, respectivamente, dos campos  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$  e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ , em conformidade com aquela. Contudo, a liga  $\text{Hf53Si38B09}$  (20), não se mostrou conclusiva quanto ao campo  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ , presumivelmente existente, considerando-se os resultados dos estudos do sistema  $\text{Hf-Si}$  <sup>(31)</sup> e a existência dos campos limítrofes  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$  e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ .



**Figura 15.** Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Hf-Si-B.

A –  $\text{Hf49Si23B28}$  tratada termicamente;  
B –  $\text{Hf53Si38B09}$  tratada termicamente;  
C –  $\text{Hf45Si30B25}$  tratada termicamente;  
D –  $\text{Hf40Si39B21}$  tratada termicamente.



**Figura 16.** Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si-B.

A –  $\text{Hf49Si23B28}$  tratada termicamente;  
B –  $\text{Hf53Si38B09}$  tratada termicamente;  
C –  $\text{Hf45Si30B25}$  tratada termicamente;  
D –  $\text{Hf40Si39B21}$  tratada termicamente.

## 4 DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho, com relação ao sistema binário  $\text{Hf-Si}$  <sup>(31)</sup> estão de acordo com a proposta aceita pela literatura <sup>(6,7)</sup> no tocante à estabilidade das fases  $\text{Hf}_{SS}$ ,  $\text{Si}_{SS}$ , L,  $\text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfSi}$  e  $\text{HfSi}_2$ , contudo foram determinadas a fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  e as reações peritéticas  $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$  e  $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ , não previstas naquela proposta. Com relação ao sistema binário  $\text{Hf-B}$  <sup>(32)</sup>, os resultados estão plenamente de acordo com a proposta atualmente aceita, <sup>(4,5)</sup> onde as fases  $\text{Hf}_{SS}$ , B-Rhom, L,  $\text{HfB}$  e  $\text{HfB}_2$  são consideradas estáveis.

Os resultados apresentam alterações significativas em relação à única proposta encontrada na literatura para o sistema ternário  $\text{Hf-Si-B}$ . <sup>(4,5)</sup> Na região rica em Hf, comprovou-se os campos trifásicos  $\text{Hf}_{SS} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$  e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ , anteriormente propostos, <sup>(4,5)</sup> mas foi determinada a existência dos



campos  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$  e  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ . A fase ternária  $\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}^{(4,5)}$  não ficou comprovada.

## 5 CONCLUSÃO

Este estudo experimental determinou a projeção *Liquidus* e a seção isotérmica 1600°C do sistema ternário Hf–Si–B. Comprovou-se a existência dos campos trifásicos  $\text{Hf}_{35} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ , e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ .

## REFERÊNCIAS

- WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R.; DOORBAR, P.J. **Intermetallic-matrix composites – A Review**. *Intermetallics*, 1996, v. 4, p. 217-219.
- PADILHA, A.F.; JUNIOR SICILIANO, F. **Curso: encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: ABM, 1995, 3, p. 20-25.
- \_\_\_\_\_. **Materiais de Engenharia – Microestrutura. e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997, 9, p. 146.
- RUDY, E.. **Ternary Phase. Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems – Technical Report**. Ohio: AFML-TR-62-2, WP AFB, 1966, Part II, v. X, p. 1-95.
- \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. Ohio: AFML-TR-65-2, WP AFB, 1969, 4.
- GOKHALE, A.B., ABBASCHIAN, G.J. **Hf-Si System**. *Bul. A. P. Diag.*, 1989, 10, p. 390.
- \_\_\_\_\_. **Hf-Si System**. In: MASSALSKI, T.B, **Binary Diagrams**, 1996, v.1-3, p. 2111.
- BRUKL, C.E.. **Ternary Phase. Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems – The Zr-Si/Hf-Si Systems**. Ohio: AFML-TR-65-2, WP AFB, 1968, P. I, v. 13, p. 72.
- KARPINSKIY, O.G.; EVSEYEV, B.A.. **X-Ray Investig. of the Hf-Si Syst. from 37-65 at.% Si**. *Rus. Metal.*, transl. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metal.*, 1969, 3, p. 128-130.
- SCHOB, O.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.. **The Ternary Systems (Ti, Zr, Hf-Al-Si)**. *Planseeber, Pulvermetall*, 1962, 10, p. 65-71.
- KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F.. **Recent Developments in the Field of Silicides and Borides of the High-Melting-Point Transitions Metals**. *Powder Metall.*, 1958, 1/2, p. 145-171.
- NOWOTNY, H.; LAUBE, E.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F.. **A Contribution to the Structure of Refractory Hf Phases**. *Monatsh. Chem.*, 1958, 89, p. 701-707.
- SMITH, J.F.; BAILEY, D.M.. **The Structure of Hf-Si<sub>2</sub>**. *Acta Cryst.*, 1957, 10, p. 341.
- KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F.. **Binary Silicides Systems**. *Symp. Powd. Metal., Iron and Steel Inst., Spec. Rep.*, 1954, 58, p. 296-301.
- \_\_\_\_\_. *Hartstoffe*, Springer-Verlag, Viena, p. 478, 1963. In: RUDY, E.. **Ternary Phase. Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems – Technical Report**. Ohio: AFML-TR-62-2, WPAFB, 1966, Part II, v. X, p. 1-95.
- BEWLAY, B.P.; SUTLIFF, J.A.; BISHOP, R.R.. **Evidence for the Existence of Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>**. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, v. 20, 2, p. 109-120.
- YANG, Y.; CHANG, Y.A.; ZHAO, J.-C.; BEWLAY, B.P. **Thermodynamic Modeling of the Nb–Hf–Si Ternary System**. *Intermetallics*, 2003, 11, p. 407-415.
- BEWLAY, B.P.; BISHOP, R.R.; JACKSON, M.R.. *Metallkd*, 90:6, 1999. In: YANG, Y. et al.. **Thermodynamic Modeling of Nb–Hf–Si Ternary Systems**. *Intermetallics*, 2003, 11, p. 407-415.
- ROSS, R. G.; HUME-ROTHERY, W. **High Temperatur X-Ray Metal., I,II-III. Applic. to the Study of Cr, Hf, Mo, Rh, Ru, W**. *Journal of Less-Common Metals*, 1963, 5, p. 258-270.
- VILARS, P. **Pearson's handbook of crystal. data Internet. Ph.**, 2<sup>a</sup> ed., 1991.

- 21 ROMANS, P.A.; et al.. **The Transformation Temperature of Hf**. Journal of Less-Common Metals, 1965, 8, p. 213.
- 22 HAVINGA, E.E.; DAMAMA, H.; HOKKELING, P.. **Compounds and Pseudo-Binary Alloys with Al<sub>2</sub>Cu (C16) - Type Structure**. Jour. Less-Com. Metals, 1972, 27, p. 169-186.
- 23 **CALPHAD**. A Cri. Rew. Therm. Calc. Bin. Sys. Hf-B, 1988, v. 12, 3, p. 207-218.
- 24 HOM, T. et al.. **Journal of Applied Crystallography**, 1975, 8, p. 457.
- 25 RUDY, E.; WINDISCH, S..P. I, v. IX, AFML-TR-65-2, WP AFB, OH, 1-42, 1966. In: A Crit. Rew. and Therm. Cal. Bin. Syst. Hf-B, **CALPHAD**, 1988, v. 12, 3, p. 207.
- 26 KUGAI, L. N. **Chem. Stab. of Borides of Trans. Metals of Groups IV-VI in Alk. Sol.**. Inorg. Mat., transl. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1972, 8 (4), p. 669-670.
- 27 ANDERSSON, S.; LUNDSTRÖM, T. **The Solub. of Cr in b-Rhom B as Determ. in CrB<sub>-41</sub> Syst. by Sing.-Cryst. Diffract.**. J. Sol. State Chem., 1970, 2, p. 603-611.
- 28 ZHAO, J.-C., BEWLAY, B.P., JACKSON, M.R., CHEN, Q.. **Hf-Si Binary Phase Diagram Determination and Thermodynamyc Modeling**. Jour. Phase Equil., 2000, v. 21, 1, p. 40-45.
- 29 BITTERMAN, H.. System B-Hf. Ansara, I., editors. In: **COST 507 – Thermo. Data. for light Met. All.**. Office for Off. Public. Europ. Comm., 1998, v. 2, 120-122.
- 30 KRAUS, W; NOLZE, G. **PowderCell (2.3)**. Berlim: Fed. I. Mat. Res. Test., 1999.
- 31 GIGLOTTI, J.C.J.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.. Experimental Study of Hf-Si Phase Diagram. 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, 11., 2009, Rio de Janeiro. **Anais ICAM 2009**. Rio de Janeiro: SBPMat, 2009, Z551.
- 32 \_\_\_\_\_. Estudo Experimental do Sistema Hf-B. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais 18<sup>o</sup> CBECiMat**. Porto de Galinhas: UFCQ, UFPE, UFRN, 2008, p. 90.