

# CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS DE Hf-Ti-Si PRODUZIDAS POR FUSÃO A ARCO E TRATADAS TERMICAMENTE <sup>1</sup>

Ana Maria da Silva Abel<sup>2</sup>  
Livia de Souza Ribeiro<sup>3</sup>  
Paulo Atsushi Suzuki<sup>4</sup>  
Carlos Angelo Nunes<sup>4</sup>  
Gilberto Carvalho Coelho<sup>4</sup>

## Resumo

A existência da fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  não está prevista no diagrama de fases Hf-Si. No entanto, a estrutura cristalina encontra-se catalogada, indicando que a fase pode ser metaestável. A fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  cristaliza-se numa estrutura hexagonal do tipo  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , grupo espacial P6/mcm e parâmetros de rede  $a = 7,844 \text{ \AA}$  e  $c = 5,492 \text{ \AA}$ . Segundo a literatura, a substituição parcial de Hf por Ti ou Nb estabiliza as fases  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  e  $(\text{Hf, Nb})_5\text{Si}_3$  respectivamente. Neste trabalho, ligas de Hf-Ti-Si foram preparadas para verificar a estabilidade da fase  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  na temperatura ambiente. As ligas foram preparadas por fusão a arco a partir da mistura dos elementos puros e tratadas termicamente a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h encapsulando em tubo de quartzo com gás argônio. Os resultados de difratometria de raios X mostraram a formação majoritária da fase  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  em todas as amostras preparadas. Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da fase  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  apresentaram um decréscimo em função do teor de titânio. Este comportamento foi atribuído à substituição parcial de Hf por Ti na estrutura cristalina da fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ .

**Palavras-chave:**  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ ; Silicetos; Diagrama de fases.

## CHARACTERIZATION OF Hf-Ti-Si TERNARY ALLOYS PRODUCED BY ARC-MELTING AND HEAT-TREATMENTS

### Abstract

The appearance of  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  phase is not confirmed in the Hf-Si phase diagram. On the other hand,  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  could be a metastable phase since its crystal structure is reported in the literature. The  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  phase crystallizes in  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -type hexagonal structure, belonging to the space group P6/mcm and lattice parameters  $a = 7.844 \text{ \AA}$  and  $c = 5.492 \text{ \AA}$ . According to the literature, a partial substitution of Hf by Ti contributes to the stabilization of  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  and  $(\text{Hf, Nb})_5\text{Si}_3$  respectively. In this work, alloys of Hf-Ti-Si system were prepared in order to obtain  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  phase. The alloys were prepared by arc-melting starting from pure elements and heat-treated at  $1200^\circ\text{C}$  for 24 h sealed in quartz tube filled with argon gas. The X-ray diffraction measurements show the formation of  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  phase in all prepared samples. The lattice parameters  $a$  and  $c$  of  $(\text{Hf, Ti})_5\text{Si}_3$  phase decreased as function of Ti concentration. This behaviour was attributed to the partial substitution of Hf by Ti in the  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$  crystal structure.

**Key words:**  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ ; Silicides; Phase diagram.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Aluna de Iniciação Científica – Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).*

<sup>3</sup> *Aluna de Mestrado – Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).*

<sup>4</sup> *Professor – Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR).*

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas vêm sendo investigados pelo Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP) desde 1998.<sup>[1-11]</sup> O desenvolvimento desses materiais deve levar em consideração um balanço de propriedades adequado, tais como: alta resistência mecânica, baixa anisotropia de expansão térmica e resistência à oxidação.<sup>[12]</sup> Estudos indicam que os materiais de maior potencial para este tipo de aplicação em temperaturas elevadas devem apresentar microestrutura contendo fases intermetálicas em equilíbrio com um metal ou liga refratária.<sup>[13-15]</sup> Neste contexto, silicetos de metais de transição das famílias IV B, V B e VIB têm sido investigados.<sup>[12,15,16]</sup>

O Háfio, um elemento da família IV B, tem importância no estudo dos materiais estruturais para alta temperatura, pois possui excelentes propriedades mecânicas além da alta resistência à corrosão.<sup>[17,18]</sup> Analisando o diagrama de fases do binário Hf-Si, não são encontradas evidências sobre a existência da fase Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> em temperatura ambiente.<sup>[19]</sup> Entretanto, a estrutura cristalina encontra-se catalogada,<sup>[20]</sup> indicando que a fase pode ser metaestável. A fase Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> cristaliza-se numa estrutura hexagonal do tipo Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, grupo espacial P6/mcm e parâmetros de rede  $a = 7,844 \text{ \AA}$  e  $c = 5,492 \text{ \AA}$ .<sup>[20]</sup> Alguns estudos mostram, através do cálculo termodinâmico, que é possível a existência dessa fase em temperaturas próximas de 2.000°C.<sup>[21]</sup> A existência da fase Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> é relatada por alguns autores<sup>[21-23]</sup> que reportam uma substituição parcial de Hf por Ti ou Nb para estabilizar as fases (Hf, Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e (Hf, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> respectivamente.

Neste trabalho foram preparadas ligas de Hf-Ti-Si para verificar a estabilidade da fase (Hf, Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> na temperatura ambiente.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação das Ligas Hf-Ti-Si por Fusão a Arco

Os seguintes elementos foram utilizados: háfnio (min. 99% peso) em pedaços, titânio (min. 99,95% peso) em pedaços e silício (min. 99,99% peso) em pó. Após a pesagem dos elementos nas proporções desejadas, as amostras foram fundidas em um forno a arco utilizando eletrodo de tungstênio não-consumível, atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado a água. Todas as ligas foram submetidas a três etapas de fusão, no sentido de se produzir ligas homogêneas. Após as fusões, as massas dos lingotes (~ 5 g) foram pesadas para avaliar as possíveis variações de massa ocorridas durante as etapas de fusão. As composições das ligas em % atômica, estão mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composições das ligas preparadas expressas em % atômica.

Liga	Composição
1	56Hf 6,25Ti 37,5Si
2	50Hf 12,5Ti 37,5Si
3	47,75Hf 18,75Ti 37,5Si
4	22,5Hf 40Ti 37,5Si

## 2.2 Tratamentos Térmicos

Após fusão, as ligas foram divididas e a metade de todas as amostras foi tratada a 1.200°C por 24 h. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular Lindberg / blue-M. As ligas foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio. O forno foi programado aguardando-se alguns minutos até atingir a temperatura desejada para o tratamento, para que então fossem colocadas as amostras em seu interior. Terminada as 24 h de tratamento as amostras foram resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

## 2.3 Caracterização por Difratoimetria de Raios X

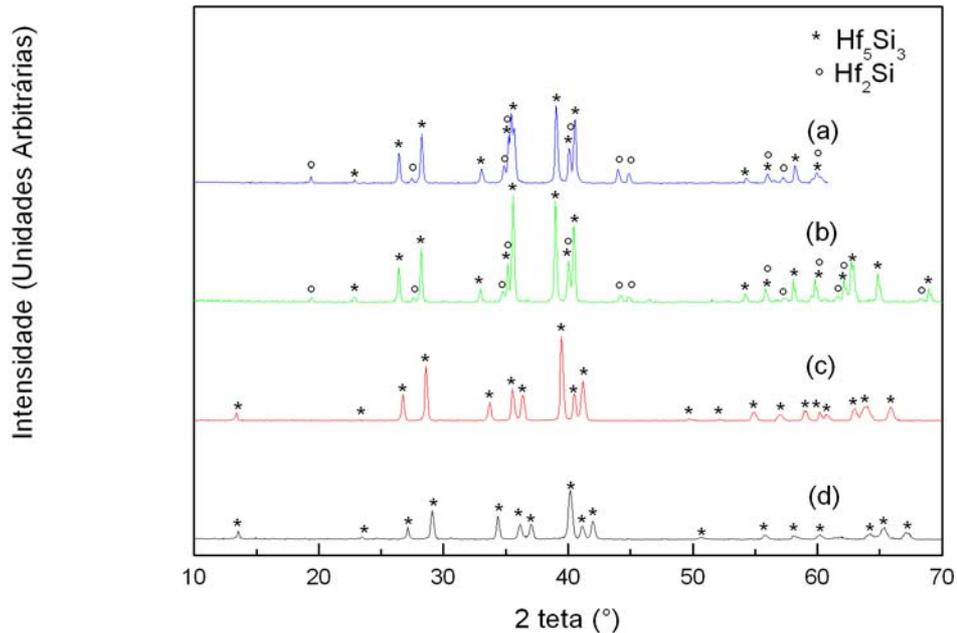
As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através das análises por difratometria de raios X. As amostras foram cominuídas num pilão de aço e posteriormente foi utilizado um imã para remover do pó as possíveis partículas provenientes do pilão. As partículas passantes em uma peneira de 80 mesh foram utilizadas para as análises. Os experimentos de difração de raios X foram realizados sob radiação  $\text{CuK}\alpha$  com monocromador de grafite em um difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD-6000. As seguintes condições foram adotadas: ângulo ( $2\theta$ ) variando de 10° a 70°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 3 s. As fases presentes foram identificadas com o uso dos dados dos registros JCPDS<sup>[24]</sup> e por simulação dos difratogramas (programa PowderCell<sup>[25]</sup>) usando as informações cristalográficas reportadas na literatura.<sup>[21]</sup>

## 3 RESULTADOS DE DISCUSSÃO

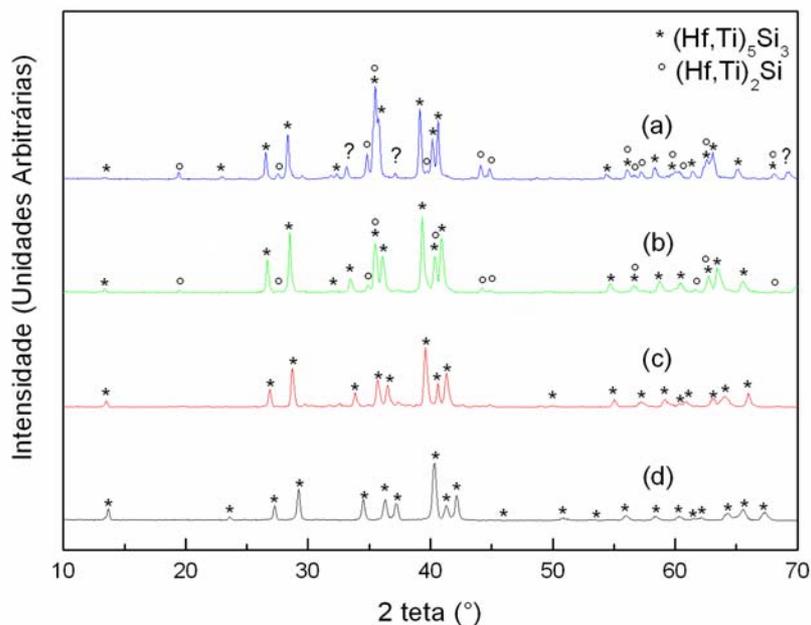
A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras no estado bruto de fusão. As ligas de composições: 56Hf 6,25Ti 37,5Si e 50Hf 12,5Ti 37,5Si apresentaram a formação da fase majoritária  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  e a fase secundária  $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$ . Verificou-se que entre as ligas produzidas as de menor porcentagem de titânio mostraram a presença de uma fase secundária. As ligas de composições: 47,75Hf 18,75Ti 37,5Si e 22,5Hf 40Ti 37,5Si apresentaram apenas a fase  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ .

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente são mostradas na Figura 2. Nelas, foram observadas a presença das fases  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  e  $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$  nas ligas de composições: 56Hf 6,25Ti 37,5Si e 50Hf 12,5Ti 37,5Si. No entanto, percebeu-se o aparecimento de picos não identificados (?) na liga de composição: 56Hf 6,25Ti 37,5Si. As ligas de composições: 47,75Hf 18,75Ti 37,5Si e 22,5Hf 40Ti 37,5Si apresentaram apenas a presença da fase  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  após o tratamento térmico.

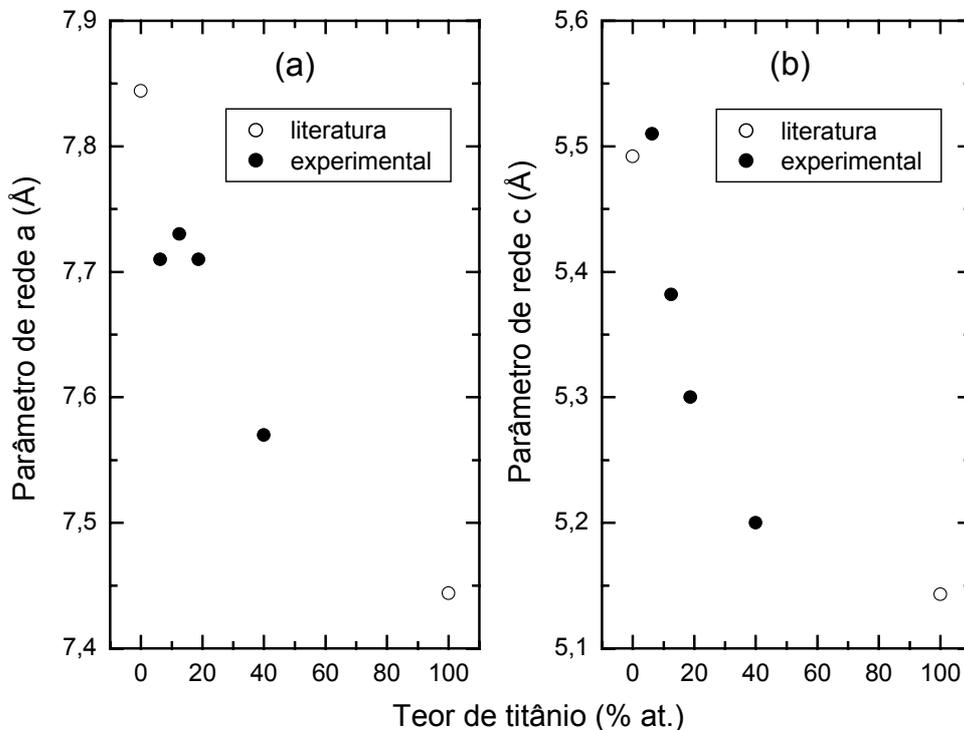
Os parâmetros de rede a e c da fase  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  foram determinados e são mostrados nas Figuras 3(a) e 3(b) respectivamente. Observa-se um decréscimo dos parâmetros de rede com o aumento do teor de titânio nas amostras. Este comportamento deve-se provavelmente a uma substituição parcial do Hf por Ti na estrutura cristalina de  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ . O decréscimo nos parâmetros de rede pode ser explicado pelo fato do raio atômico do Ti ( $r = 1,45 \text{ \AA}$ ) ser menor que o do Hf ( $r = 1,60 \text{ \AA}$ ). A variação dos parâmetros de rede em função do teor de Ti apresenta uma curvatura, não obedecendo à Lei de Vègard.



**Figura 1** - Difratoogramas de raios X das amostras no estado bruto de fusão:- a) liga 56Hf 6,25Ti 37,5Si; b) liga 50Hf 12,5Ti 37,5Si; c) liga 47,75Hf 18,75Ti 37,5Si e d) liga 22,5Hf 40Ti 37,5Si.



**Figura 2** –Difratoogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 1200 °C por 24 h: a) liga 56Hf 6,25Ti 37,5Si; b) liga 50Hf 12,5Ti 37,5Si; c) liga 47,75Hf 18,75Ti 37,5Si e d) liga 22,5Hf 40Ti 37,5Si.



**Figura 3** – Parâmetros de rede das ligas Hf-Ti-Si em função da porcentagem atômica de Ti: (a) parâmetro de rede a e (b) parâmetro de rede c.

#### 4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por difratometria de raios X, pôde-se verificar a formação da fase  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  nas ligas preparadas.

Os parâmetros de rede a e c da fase  $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$  apresentaram um decréscimo em função do teor de titânio. Este comportamento foi atribuído à substituição parcial de Hf por Ti na fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ .

#### REFERÊNCIAS

- 1 NUNES, C.A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; Andryi Grytsiv, Gilles André, Françoise Boureé, S. Okada. *Acta Materialia*, vol. 53, p. 3679-3687, 2005.
- 2 NUNES, C.A.; LIMA, B.B.; COELHO, G.C.; ROGL, P.; SUZUKI, P.A. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 370, p. 164-168, 2004.
- 3 LIMA, B.B.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A.; ROGL, P. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 25(2), p. 134-139, 2004.
- 4 RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYTSIV, A.; ROGL, P. *Intermetallics*, vol. 12, p. 487-491, 2004.
- 5 RODRIGUES, G.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C. *Intermetallics*, vol. 12(2), p. 181-188, 2004.

- 6 RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; C.A.R.P. *Materials Science and Engineering A*, vol. 363(1-2), p. 297-306, 2003.
- 7 PINTO JUNIOR, D.M.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; FERREIRA, F. *Intermetallics*, vol. 11(3), p. 251-255, 2003.
- 8 BORGES JUNIOR, L.A.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 24(2), p.140-146, 2003.
- 9 FERNANDES, B.; COELHO, G.C.; FERREIRA, F.; NUNES, C.A.; SUNDMAN, B. *Intermetallics*, vol. 10(10), p. 993-999, 2002.
- 10 NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; RAMOS, A.S. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22(5), p. 556-559, 2001.
- 11 CANDIOTO, K.C.C.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A. *Materials Characterization*, vol. 47/3-4, p. 241-245, 2001.
- 12 BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; ZHAO, J. C.; SUBRAMANIAN, P. R.; A review of very-high-temperature Nb-siliced-based composites. *Metal. Mater. Trans. A*, vol. 34A, p. 2043-2052, 2003.
- 13 SHAH, D. M.; ANTON, D. L.; POPE D. P.; CHIN, S. In-situ refractory intermetallic-based composites. *Mater. Sci Eng A*, vol. 192-193, p 658-672, 1995.
- 14 WARD-CLOSE, C. M.; MINOR, R; DOORBAR, P. J. Intermetallic-matrix composites – a review. *Intermetallics*, vol. 4, p. 217-219, 1996.
- 15 BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; LIPSITT, H. A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium siliced-based in situ composite. *Metall. Mater. Trans. A*, vol.27A, p. 3801-3808, 1996.
- 16 SCHNEIBEL, J. H.; RAWN, C. J. Thermal expansion anisotropy of ternary titanium silicides bases on Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, *Acta Mater.*, vol. 52, p. 3843, 2004.
- 17 JACKSON, M. R; BEWLAY, B. P.; ROWE, R. G.; SKELLE, D. W.; LIPSITT, H. A., *JOM*. vol. 48, p. 33-38, 1996.
- 18 BEWLAY, B. P; LEWANDOWSKI, JACKSON, M. R, *JOM*, vol. 49, p. 44-45, 1997.
- 19 MASSALSKI, T. B.. In: *Binary Alloys Phase Diagrams*, Metals Park: ASM, ohio, 1990.
- 20 VILLARS,P.; CALVERT, L.D.: “Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases,” 2<sup>nd</sup> Edition, ASM International, Materials Park, 1991, four volumes.
- 21 YANG, Y.; CHANG, Y. A.; ZHAO, J.C; BEWLAY, B. P. Thermodynamic modeling of the Ti-Hf-Si ternary system. *Intermetallics*, 2006.
- 22 YANG, Y.; CHANG, Y. A.; ZHAO, J.C; BEWLAY, B. P. Thermodynamic modeling of the Nb-Hf-Si ternary system. *Intermetallics*, vol. 11, p. 407-415, 2003.
- 23 ZHAO, J.C; BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R., Determination of Nb-Hf-Si phase equilibria. *Intermetallics*, vol. 11, p. 681-689, 2001.
- 24 JCPDS: *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*, 1st Edition, JCPDS, Swarthmore, 1988, two volumes.
- 25 KRAUS, W; NOLZE, G. *PowderCell for Windows (version 2.3)*. Federal Institute for Materials research and testing, Berlin, 1999.