

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS CR-HF-NB NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO*

João Carlos Jânio Gigolotti¹
Jean-Marc Joubert²
Carlos Angelo Nunes³
Gilberto Carvalho Coelho⁴

Resumo

A crescente demanda por turbinas a jato com alto rendimento e baixas emissões de poluentes motiva a pesquisa de materiais, como ligas de metais refratários, para emprego em altas temperaturas. O conhecimento do equilíbrio de fases, como no sistema Cr–Hf–Nb, é muito importante para o desenvolvimento desses materiais. Há uma única proposta de diagrama de fases publicada para o sistema Cr–Hf–Nb, para a seção isotérmica parcial a 1300 °C. O presente trabalho apresenta uma proposta experimental preliminar para a projeção liquidus do ternário, baseada em ligas no estado bruto de fusão. Uma detalhada caracterização microestrutural usando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise eletrônica, mostrou na projeção liquidus as reações monovariantes $L \leftrightarrow (Cr) + \beta Cr_2(Nb,Hf)$ e $L \leftrightarrow (\beta Hf,Nb) + \beta Cr_2(Nb,Hf)$ e a linha congruente $L \leftrightarrow \beta Cr_2(Nb,Hf)$.

Palavras-chave: Cr–Hf–Nb; Projeção Liquidus; Equilíbrio de Fases.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CR-HF-NB AS-CAST ALLOYS

Abstract

The growing demand for jet turbines with higher yields and lower emissions motivates the search for high temperature materials like refractory metals based alloys. The knowledge of phase equilibria, as the Cr–Hf–Nb, is important for their development. There is only one published phase diagram for the Cr–Hf–Nb system, a partial 1300 °C isothermal section. The present work shows an experimental preliminar proposal of the liquidus projection for this ternary, based on as-cast alloys. The detailed microstructural characterization using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis showed in the liquidus projection only the monovariant reactions $L \leftrightarrow (Cr) + \beta Cr_2(Nb,Hf)$ and $L \leftrightarrow (\beta Hf,Nb) + \beta Cr_2(Nb,Hf)$ and the congruent line $L \leftrightarrow \beta Cr_2(Nb,Hf)$.

Keywords: Cr–Hf–Nb; Liquidus Projection; Phase Equilibrium.

¹ Engenharia/Matemática, Doutorado, Professor/Pesquisador, Engenharia de Produção, Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

² Engenharia, Doutorado, Pesquisador, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), Chimie Métallurgique des Terres Rares (CNRS), Université Paris-Est, Thiais, França.

³ Engenharia Metalúrgica, Doutorado, Professor/Pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP), Lorena, São Paulo, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Doutorado, Professor/Pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP), Lorena, São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da eficiência termodinâmica na produção de energia com baixa emissão de poluentes é a mais forte motivação para o desenvolvimento de novos materiais capazes de manter boas propriedades durante longos períodos em serviço em altas temperaturas, em muitos casos bem superiores a 1.000°C, como por exemplo em turbinas a gás aeroderivadas, as quais mostram que ligas de metais refratários (MR) são necessárias tanto como componentes estruturais como revestimentos protetores. As ligas de metais refratários mais promissoras, são baseadas em Nb e Mo [1,2]. Mesmo com ligas multifásicas resistentes à oxidação em altas temperaturas, a aplicação de revestimentos protetores ainda seria necessária, mas com uma camada de ligação (Fe–Cr–Al–Ru–MR) entre o substrato (liga de Nb ou Mo) e a camada de proteção antioxidante (Fe–Cr–Si–B–MR). A reatividade entre essas camadas cresce com o aumento da temperatura levando à necessidade de se conhecer os equilíbrios entre fases dos sistemas. Assim, a determinação experimental das relações de fases do sistema Cr–Hf–Nb na projeção liquidus visou incrementar o conhecimento dos equilíbrios entre fases nesse sistema, através da preparação de ligas diretamente fundidas em forno a arco, o que permite estudo detalhado em composições específicas.

No diagrama de fases experimental Cr–Hf atualmente aceito, proposto por Venkatraman e Neumann [3], são consideradas estáveis as fases (Cr), $\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$ (C14), $\alpha\text{Cr}_2\text{Hf}$ (C15), (βHf) e (αHf), além do líquido L. As mesmas fases foram consideradas numa versão mais recente do sistema, calculada por Pavlu et al. [4]

O diagrama de fases Cr–Nb, experimental, proposto por Venkatraman e Neumann [5], considera estáveis as fases (Cr), $\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$ (C14), $\alpha\text{Cr}_2\text{Nb}$ (C15) e (Nb), além do líquido L. Estas fases foram consideradas também numa versão mais recente do sistema, apresentada por Neto et al. [6].

O diagrama Hf–Nb atualmente aceito foi proposto por Okamoto [7] baseado em estudo experimental. Nele é observada a formação isomórfica de ($\beta\text{Hf,Nb}$) e a transformação alotrópica de (αHf).

Os dados cristalográficos das fases sólidas dos sistemas binários são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados cristalográficos dos sistemas binários Cr–Hf [3,4], Cr–Nb [5,6] e Hf–Nb [7]

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Parâmetros de rede (nm)		
				A	b	C
(Cr)	cI2	Im-3m	W	0.28850		
$\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$	hP12	$P6_3/mmc$	MgZn_2	0.50670		0.82370
$\alpha\text{Cr}_2\text{Hf}$	cF24	Fd-3m	MgCu_2	0.71400		
(βHf)	cI2	Im-3m	W	0.36250		
(αHf)	hP2	$P6_3/mmc$	Mg	0.31965		0.50580
$\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$	hP12	$P6_3/mmc$	MgZn_2	0.49310		0.81230
$\alpha\text{Cr}_2\text{Nb}$	cF24	Fd-3m	MgCu_2	0.69910		
(Nb)	cI2	Im-3m	W	0.33300		

Com relação ao sistema ternário Cr–Hf–Nb, não foram encontrados estudos sobre a projeção liquidus na literatura, havendo somente uma proposta para a seção isotérmica parcial a 1.300 °C [8].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

Foram preparadas 9 ligas por fusão a arco (*as-cast* - AC) sob atmosfera de argônio utilizando pedaços de Cr, Hf e Nb de elevada pureza (> 99,9 %). Cada liga foi fundida pelo menos 5 vezes para garantir homogeneidade. Um *getter* de titânio/níquel foi usado para eliminar o oxigênio ainda presente na atmosfera de argônio. As ligas foram caracterizadas por *scanning electron microscopy* (SEM - microscopia eletrônica), *X-ray diffractometry* (XRD - difratometria de raios-X) e por *electron beam microprobe analysis* (EPMA - microsonda). Para caracterização por XRD, pedaços das amostras foram trituradas em pilão de aço e pilão de ágata, até a forma de pó e depois peneiradas (# 80 mesh), para serem caracterizadas. As análises de XRD foram realizadas com radiação $\text{CuK}\alpha$, $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$, passo 0,04 e tempo de integração de 2 s. As fases em cada liga foram identificadas tendo por base simulações de modelos construídos no programa *PowderCell for Windows* (*version* 2.4) [9] usando os dados cristalográficos mostrados na Tabela 1. Para caracterização por SEM e EPMA pedaços selecionados das amostras foram embutidos em resina a quente para metalografia. As ligas foram lixadas (# 320-1.200) e polidas com pasta de diamante. As imagens SEM foram obtidas no modo *back-scattered electron* (BSE), 5 Kv-15 Kv, 20 mA. As fases em cada liga foram identificadas nas imagens SEM/BSE por contraste considerando a massa molar e a quantidade de elétrons dos compostos. Os campos de precipitação primária na projeção liquidus do sistema Cr–Hf–Nb foram determinados tomando-se em consideração: (a) o composto presente nos precipitados primários determinados por EPMA em cada liga e identificados nas imagens de SEM; (b) a composição das fases identificadas em cada liga. A análise dos dados de EPMA foi realizada considerando as medições pontuais da quantidade de átomos de cada elemento químico (Cr, Hf e Nb) realizadas nas fases presentes nas ligas. Da quantidade de átomos de Nb verificada em cada ponto medido foi estimada a fase correspondente. Agrupando-se os dados relativos aos pontos da fase concernente e calculando-se a média da quantidade de átomos de cada elemento químico (Cr, Hf e Nb) foi possível estabelecer a composição média da fase. Utilizando o aplicativo Excell for Windows® foi determinado um diagrama Hf X Nb locando a posição de cada ponto medido por EPMA e, conseqüentemente, o ponto relativo à composição média da fase. Esse ponto corresponde a uma extremidade da *tie-line* relativa à liga de interesse num campo de precipitação primária na projeção liquidus. Além disso, a quantidade em percentagem de cada fase presente foi determinada através do refinamento dos dados de XRD de cada liga pelo método de Rietveld [10] com o programa FullProf Suite [11], o que permitiu, através de cálculo pela regra da alavanca, determinar a composição de cada fase na liga.

2.1 Resultados e discussão

O estudo das 9 ligas AC de Cr–Hf–Nb permitiu elaborar uma proposta preliminar para a projeção liquidus do sistema Cr–Hf–Nb, Figura 1.

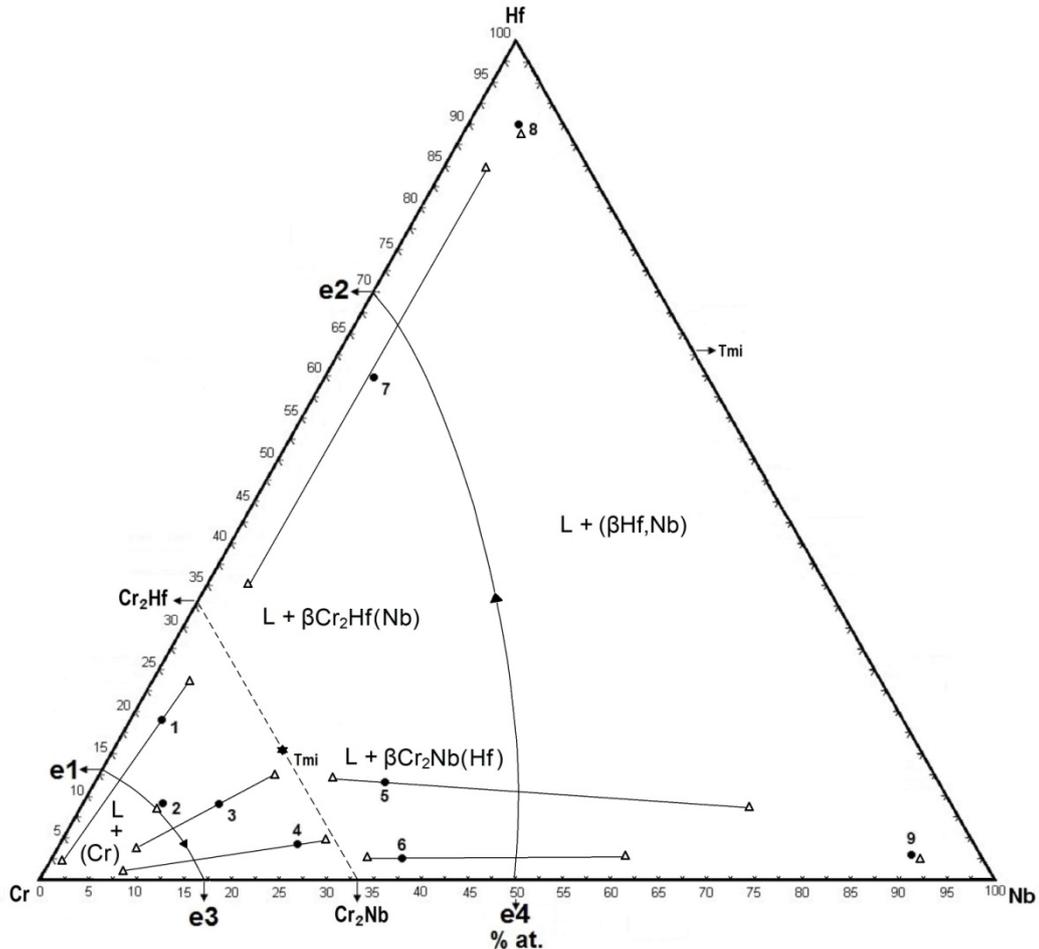


Figura 1. Proposta preliminar deste trabalho para a projeção liquidus do sistema Cr–Hf–Nb (● composição da liga estudada; → reação monovariante; Δ composição de fase em equilíbrio; - - - linha hipotética da reação congruente $L \leftrightarrow (\beta\text{Cr}_2\text{Nb}, \beta\text{Cr}_2\text{Hf})$).

Tabela 2. Composições das ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão (AC), fases observadas, fases em equilíbrio e caminho de solidificação.

Liga AC	Composição (at.%)	Fases (em XRD)	Reações Observadas no Caminho de Solidificação
01	$\text{Cr}_{78}\text{Hf}_{19}\text{Nb}_{03}$	(Cr), $\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$	$L \leftrightarrow \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$ $L \leftrightarrow (\text{Cr}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$ (e1-e3)
02	$\text{Cr}_{83}\text{Hf}_{09}\text{Nb}_{08}$	(Cr), $\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$	
03	$\text{Cr}_{77}\text{Hf}_{09}\text{Nb}_{14}$		
04	$\text{Cr}_{71}\text{Hf}_{04}\text{Nb}_{25}$		
05	$\text{Cr}_{58}\text{Hf}_{12}\text{Nb}_{30}$	(Nb), $\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$, (βHf), $\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$	$L \leftrightarrow \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$ $L \leftrightarrow (\beta\text{Hf}, \text{Nb}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$ (e4-e2)
06	$\text{Cr}_{61}\text{Hf}_{2.5}\text{Nb}_{36.5}$	(Nb), $\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$	
07	$\text{Cr}_{35}\text{Hf}_{60}\text{Nb}_{05}$	(βHf), (αHf), (Nb), $\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$	
08	$\text{Cr}_{05}\text{Hf}_{90}\text{Nb}_{05}$	(βHf), (αHf), $\beta\text{Cr}_2\text{Hf}$	$L \leftrightarrow (\beta\text{Hf}, \text{Nb})$ $L \leftrightarrow (\beta\text{Hf}, \text{Nb}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$ (e4-e2)
09	$\text{Cr}_{07}\text{Hf}_{03}\text{Nb}_{90}$	(Nb), $\beta\text{Cr}_2\text{Nb}$	

As ligas 01 a 04 permitiram determinar a calha eutética ao longo da qual ocorre a reação $L \rightleftharpoons (\text{Cr}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Hf})$, reação monovariante e1-e3, bem como os campos

de precipitação primária de $\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ e (Cr) , na região rica em Cr . Nas Figuras 2a-2d, referentes às ligas 01-04, respectivamente, verifica-se a existência das fases (Cr) e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$. Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos das ligas 01, 03 e 04, e das Figuras 3a, 3c e 3d, que mostram algumas dessas micrografias, foi possível identificar primários da fase $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ numa matriz eutética de (Cr) e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$. Assim, a sequência de solidificação das ligas 01, 03 e 04 indica a precipitação de primários de $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$, seguida da reação eutética $L \leftrightarrow (\text{Cr}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ na última região a solidificar. A micrografia da liga 02, Figura 3b, por sua vez, mostra apenas uma característica microestrutura eutética de $(\text{Cr}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$, o que demonstra que a composição desta liga está muito próxima da linha monovariante e1-e3.

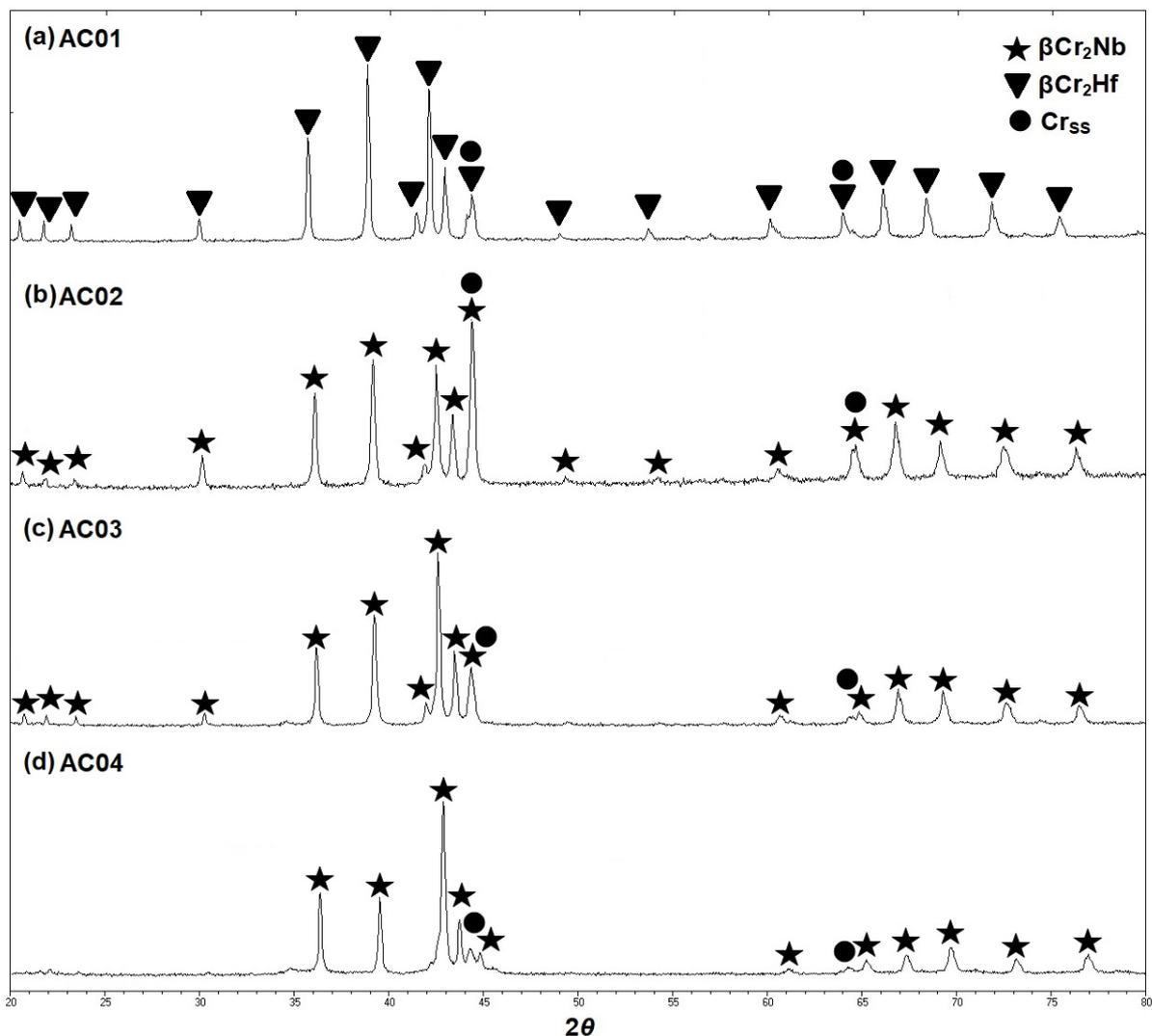


Figure 2. Difratogramas de raios-X de ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão: (a) $\text{Cr}_{78}\text{Hf}_{19}\text{Nb}_{03}$ (01AC); (b) $\text{Cr}_{83}\text{Hf}_{09}\text{Nb}_{08}$ (02AC); (c) $\text{Cr}_{77}\text{Hf}_{09}\text{Nb}_{14}$ (03AC); (d) $\text{Cr}_{71}\text{Hf}_{04}\text{Nb}_{25}$ (04AC).

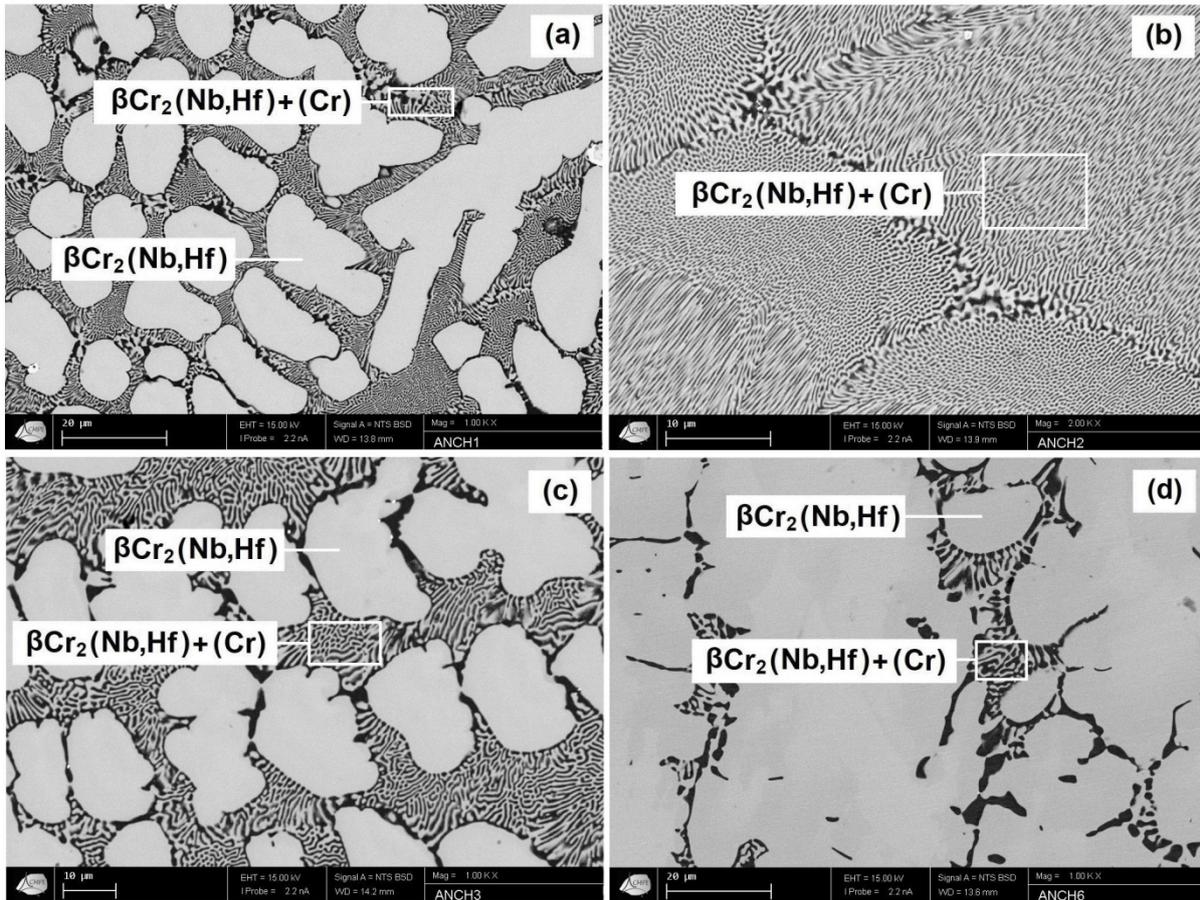


Figure 3. Micrografias (SEM/BSE) de ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão: (a) Cr₇₈Hf₁₉Nb₀₃ (01AC); (b) Cr₈₃Hf₀₉Nb₀₈ (02AC); (c) Cr₇₇Hf₀₉Nb₁₄ (03AC); (d) Cr₇₁Hf₀₄Nb₂₅ (04AC).

As ligas 05-09 permitiram determinar a calha eutética ao longo da qual ocorre a reação $L \leftrightarrow (\beta\text{Hf,Nb}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$, linha monovariante e4-e2, bem como os campos de precipitação primária de $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ e $(\beta\text{Hf,Nb})$, na região rica em Hf-Nb. Nas Figuras 4a-4c, referentes às ligas 05-07, respectivamente, verifica-se a existência das fases $(\beta\text{Hf,Nb})$ e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$. No difratograma da liga 07, Figura 4c, observa-se também a fase (αHf) de baixa temperatura, resultante da transformação alotrópica de (βHf) . Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos das ligas 05-07, e das Figuras 5a-5c, que mostram algumas dessas micrografias, foi possível identificar primários da fase $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ numa matriz eutética de $(\beta\text{Hf,Nb})$ e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$. Assim, a sequência de solidificação das ligas 05-07 indica a precipitação de primários de $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$, seguida da reação eutética $L \leftrightarrow (\beta\text{Hf,Nb}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$ na última região a solidificar. Os difratogramas das ligas 08 e 09 mostraram a existência das fases $(\beta\text{Hf,Nb})$ e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$. Na Figura 4d, referente à liga 08, verifica-se também a existência da fase (αHf) . Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos das ligas 08 e 09, e da Figura 5d, que mostra uma micrografia da liga 08, foi possível identificar primários da fase $(\beta\text{Hf,Nb})$ numa matriz eutética de $(\beta\text{Hf,Nb})$ e $\beta\text{Cr}_2(\text{Nb,Hf})$.

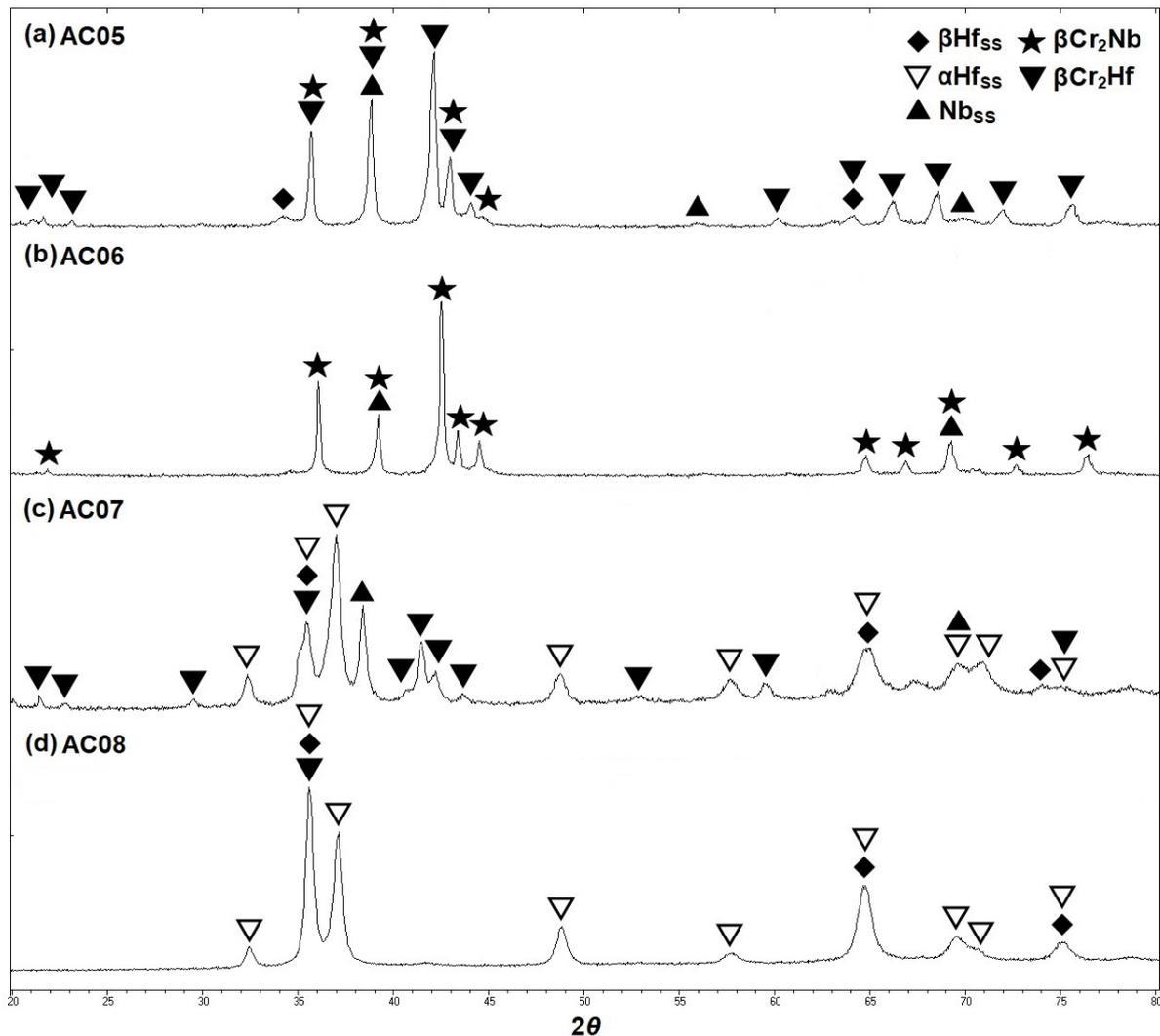


Figure 4. Difratogramas de raios-X de ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão: (a) $\text{Cr}_{58}\text{Hf}_{12}\text{Nb}_{30}$ (05AC); (b) $\text{Cr}_{61}\text{Hf}_{2.5}\text{Nb}_{36.5}$ (06AC); (c) $\text{Cr}_{35}\text{Hf}_{60}\text{Nb}_{05}$ (07AC); (d) $\text{Cr}_{05}\text{Hf}_{90}\text{Nb}_{05}$ (08AC).

Os resultados das ligas 01-07 mostraram a grande extensão do campo de precipitação primária $L \leftrightarrow \beta\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{Hf})$. Dado que os caminhos de solidificação das ligas 01-04 encontram-se na vertente de $L \leftrightarrow \beta\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{Hf})$ que termina na linha monovariante $L \leftrightarrow (\text{Cr}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{Hf})$, enquanto os caminhos de solidificação das ligas 05-07 encontram-se na vertente que termina na linha monovariante $L \leftrightarrow (\beta\text{Hf},\text{Nb}) + \beta\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{Hf})$, foi possível inferir a existência da linha de formação congruente $L \leftrightarrow \beta\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{Hf})$, bem como estimar a existência de uma temperatura inferior de fusão (T_{mi}) nessa linha.

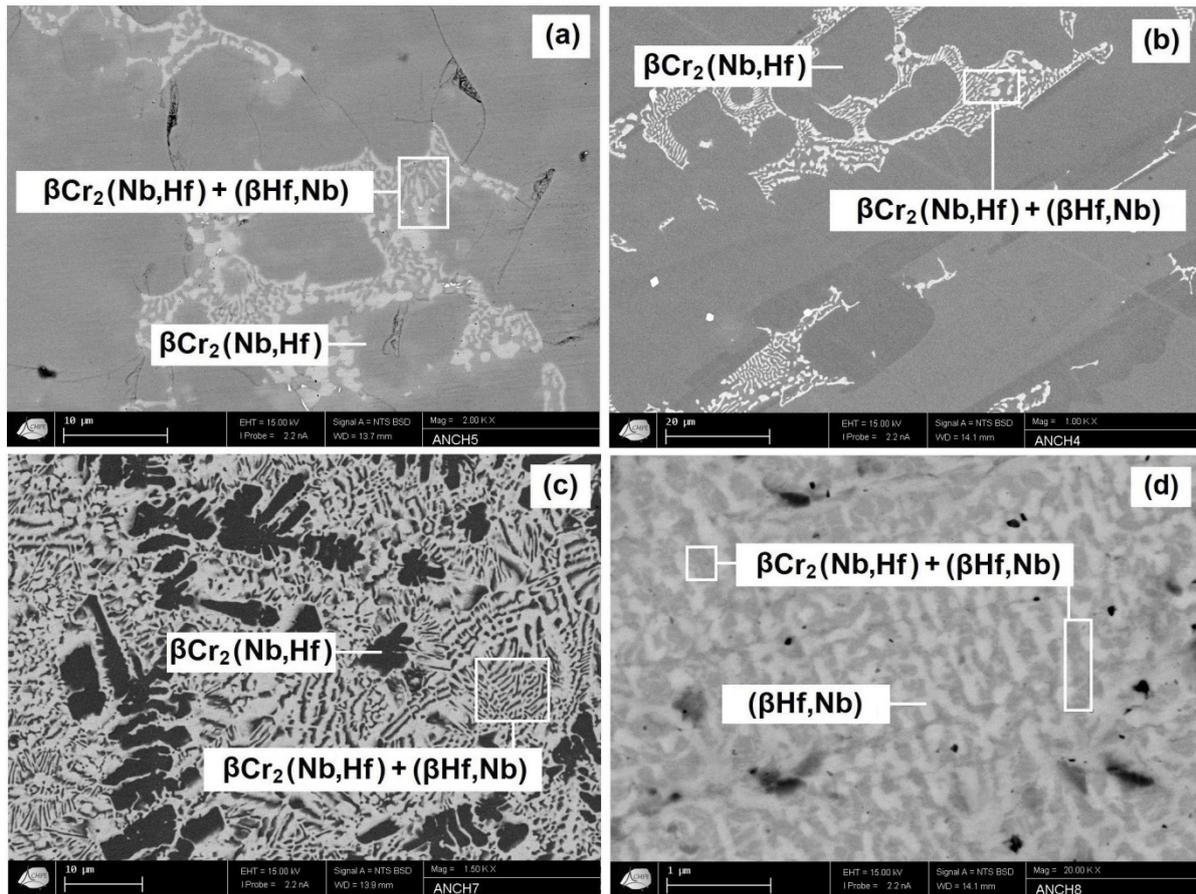


Figure 5. Micrografias (SEM/BSE) de ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão: (a) Cr₅₈Hf₁₂Nb₃₀ (05AC); (b) Cr₆₁Hf_{2.5}Nb_{36.5} (06AC); (c) Cr₃₅Hf₆₀Nb₀₅ (07AC); (d) Cr₀₅Hf₉₀Nb₀₅ (08AC).

3 CONCLUSÃO

Os resultados do estudo experimental de ligas Cr–Hf–Nb no estado bruto de fusão permitiram elaborar uma proposta preliminar para a projeção liquidus do sistema Cr–Hf–Nb. Ficaram evidentes os campos de precipitação primária de (Cr), (βHf,Nb) e βCr₂(Nb,Hf). Duas linhas monovariantes definiram as reações eutéticas L ↔ (Cr) + βCr₂(Nb,Hf) e L ↔ (βHf,Nb) + βCr₂(Nb,Hf) e a linha congruente L ↔ βCr₂(Nb,Hf).

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do programa Ciência Sem Fronteiras.

REFERÊNCIAS

- 1 M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly e H.A. Lipsitt, High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites, *Journal of Metals (JOM)*, 1996, 48 (1), p 39-43.
- 2 J-C. Zhao e J.H. Westbrook, Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines, *Materials Research Society (MRS) Bulletin*, 2003, 28 (9), p 622-630.
- 3 Venkatraman M., e Neumann J.P., Cr-Hf (Chromium-Hafnium), *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 2, 1990, p 1280-1281.

- 4 Pavlu J., Vrest'al J., e Sob M., Thermodynamic modeling of Laves phases in the Cr-Hf and Cr-Ti systems: Reassessment using first-principles results, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 34, 2010, p 215-221.
- 5 Venkatraman M., and Neumann J.P., Cr-Nb (Chromium-Niobium), Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 2, 1990, p 1298-1299.
- 6 Neto J.G.C., Fries S.G., Lukas H.L., Gama S., and Effenberg G., Thermodynamic optimisation of the Nb-Cr system, CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 17, 1993, p 219-228.
- 7 Okamoto H., Hf-Nb (Hafnium-Niobium), J. Phase Equilib., 19, 1998, p 288.
- 8 Fujita M., Kaneno Y., Takasugi T., Journal of Alloys and Compounds, Phase field and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Nb-Hf-Cr and Nb-Ta-Cr alloy systems, 2006, 424, p 283-288.
- 9 KRAUS W., NOLZE G. PowderCell for Windows (version 2.4). Berlin: Federal Institute for Materials research and testing, 1999.
- 10 YOUNG, R.A. The Rietveld Method, Crystal Research and Technology, 1995, 30, p 4.
- 11 RODRIGUEZ-CARVAJAL J. An Introduction to the Program FullProf 2000, Saclay: /Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, 2001.