

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS RELAÇÕES DE FASES DO SISTEMA Nb–Ti–Si NA SEÇÃO ISOTÉRMICA A 1.200°C*

João Carlos Jânio Gigolotti¹
 Jean-Marc Joubert²
 Gilberto Carvalho Coelho³
 Carlos Angelo Nunes⁴
 Paulo Atsushi Suzuki⁵
 Bruna Sousa Cardoso⁶
 Ramon Durço Pereira⁷

Resumo

Foram estudadas experimentalmente as relações de fases do sistema Nb–Ti–Si na seção isotérmica a 1200 °C. Ligas fundidas em forno a arco em atmosfera de argônio a partir de Nb, Ti e Si de alta pureza (> 99,9 %), foram tratadas termicamente a 1200 °C durante 264 h em forno tubular, em atmosfera de argônio, encapsuladas em tubos de quartzo. As ligas tiveram sua microestrutura caracterizada por difração de raios-X, microscopia eletrônica no modo elétrons retroespalhados e por microsonda. Ficaram determinados os campos ternários Nb₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + (Nb, Ti, Si), Nb₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + Ti₅Si₃, Ti₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + (Nb, Ti, Si), Nb₅Si₃ + Ti₅Si₄ + Ti₅Si₃, Nb₅Si₃ + Ti₅Si₄ + NbSi₂, NbSi₂ + Ti₅Si₄ + TiSi, NbSi₂ + TiSi₂ + TiSi e NbSi₂ + TiSi₂ + Si_{SS}. Existe boa concordância dos resultados com as propostas calculadas e experimentais existentes na literatura para essa seção isotérmica do sistema Nb–Ti–Si. Pequenas alterações composicionais são sugeridas para a locação dos campos ternários observados.

Palavras-chave: Diagrama de fases; Nb–Ti–Si; Seção isotérmica.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF Nb–Ti–Si SYSTEM PHASE RELATIONS IN 1,200°C ISOTHERMAL SECTION

Abstract

We studied experimentally the phase relationship of the system Nb–Ti–Si in the isothermal section at 1200 °C. Alloys cast in arc furnace, under argon atmosphere, from Nb, Ti and Si of high purity (> 99.9%), were heat treated at 1200 °C for 264 h in a tubular furnace, under argon atmosphere, encapsulated in quartz pipes. The alloys had their microstructure characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy in backscattered electrons mode and electron beam microprobe analysis. Seven ternary regions were determined, Nb₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + (Nb, Ti, Si), Nb₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + Ti₅Si₃, Ti₅Si₃ + (Nb, Ti)₃Si + (Nb, Ti, Si), Nb₅Si₃ + Ti₅Si₄ + Ti₅Si₃, Nb₅Si₃ + Ti₅Si₄ + NbSi₂, NbSi₂ + Ti₅Si₄ + TiSi, NbSi₂ + TiSi₂ + TiSi e NbSi₂ + TiSi₂ + Si_{SS}. There is good agreement of the results with the calculated and experimental proposals in the literature for this isothermal section of Nb–Ti–Si system. Small compositional changes are suggested for the location of the observed ternary fields.

Keywords: Phase diagram; Nb–Ti–Si; Isothermal section.

- 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.
- ⁵ Física, Doutorado, Professor/Pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo (USP), Lorena, São Paulo, Brasil.
- ⁶ Engenharia de Produção, Graduanda, Iniciação Científica, Engenharia de Produção, Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.
- ⁷ Engenharia de Produção, Graduando, Iniciação Científica, Engenharia de Produção, Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da eficiência termodinâmica na produção de energia 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 1000°C, como por exemplo em turbinas a gás aeroderivadas para geração de energia, que mostram que materiais refratários são necessários tanto como componentes estruturais como revestimentos protetores. Assim, as ligas mais promissoras são baseadas nos sistemas MR–Si–B (MR = metais refratários), especialmente Nb e Mo [1,2]. Mesmo que se desenvolva ligas multifásicas de silicetos de Mo ou de Nb, otimizadas para resistir à oxidação em altas temperaturas, a aplicação de revestimentos protetores ainda será necessária para assegurar a integridade desses materiais. Uma das maneiras atuais de produzi-los consiste em depositar uma camada de ligação (Fe–Cr–Al–Ru) entre o substrato (liga de Nb) e a camada de proteção antioxidante (Fe–Cr–Si–B). A reatividade entre essas camadas cresce com o aumento da temperatura levando à necessidade de se conhecer os equilíbrios entre fases dos sistemas. Nos últimos anos, a equipe “Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional” do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (DEMAR–EEL–USP) e a equipe do Institut Jean Lamour (UMR7198 – IJL/UHP), francesa, vêm trabalhando em conjunto num projeto financiado pela CAPES/COFECUB, que tem por escopo a “Contribuição à elaboração de uma base de dados termodinâmica do sistema (Nb)–(Fe–Cr–Al–Y–Si–B)”. A experiência adquirida mostrou a possibilidade de aumento da resistência à oxidação de ligas à base de Nb pela adição de Ti. Assim, a determinação experimental das relações de fases do sistema Nb–Ti–Si na seção isotérmica a 1200°C no Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (CNRS–ICMPE) visou incrementar o conhecimento dos equilíbrios entre fases nesse sistema, através de metodologia ainda não utilizada, ou seja, preparação de ligas diretamente fundidas em forno a arco, o que permite estudo detalhado em composições específicas.

No diagrama de fases Nb–Si atualmente aceito, calculado por Schlesinger et al. [3], são consideradas estáveis as fases Nb_{SS}, Nb₃Si, α Nb₅Si₃, β Nb₅Si₃, NbSi₂ e Si (diamante), além do líquido L.

O diagrama de fases Ti–Si atualmente aceito [4], proposto por Murray [5], é baseado principalmente nos resultados obtidos por Hansen et al. [6] e Svechnikov et al. [7]. Nesse diagrama são consideradas estáveis as fases α Ti_{SS}, β Ti_{SS}, Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂ e Si (diamante), além do líquido L.

O diagrama Nb–Ti atualmente aceito [8] foi calculado por Murray [5] baseado nos estudos realizados por Brown et al. [9,10]. Nele não são observadas reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos. Foi determinada a existência do campo bifásico α Ti_{SS} + (β Ti,Nb)_{SS} com as fases em equilíbrio a 400 °C [11]. (β Ti,Nb)_{SS} pode sofrer uma transformação martensítica durante processo de *quenching* para a forma α' Ti_{SS} (cph) com baixa concentração de Nb ou α Ti_{SS} (ortorrômbico) com alta concentração de Nb. Uma fase metaestável ω pode se formar durante o processo de *quenching*, numa faixa de composição aproximada de 13 % at. a 18 % at. Nb [12, 13], ou por envelhecimento a temperaturas abaixo de 450 °C, numa faixa de composição aproximada de 9 % at. a 30 % at. Nb [13], a partir do campo (β Ti,Nb)_{SS}.

Com relação ao sistema ternário Nb–Ti–Si, Subramanian et al. [14] estudaram experimentalmente o efeito da adição de Ti em ligas Nb–Si preparadas por

solidificação *in situ* e determinaram parcialmente o diagrama do sistema na região rica em Nb–Ti, onde se destaca o campo ternário $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, sendo que a fase Nb_5Si_3 dissolve ~9,5 % Ti, a fase $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ dissolve entre ~25-62 % Nb e a fase Ti_5Si_3 dissolve até ~10 % Nb.

Bewlay et al. [15] fizeram estudos experimentais da projeção *Liquidus* do sistema Nb–Ti–Si, na região rica em Nb e Ti até 40 % at. Si, e também fizeram estudos experimentais para a determinação das seções isotérmicas a 1500 °C e 1340 °C, e fizeram estimativas das seções 1350 °C, 1320 °C e 1150 °C [16]. Para a avaliação do equilíbrio de fases ligas foram fundidas e submetidas a solidificação direcional (*cold crucible Czochralski crystal growth*) e tratadas por no mínimo 100 h. Nas estimativas feitas por Bewlay et al. [16] para as seções isotérmicas a 1320 °C e 1150 °C ficaram evidenciados os campos ternários $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ e $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$.

Liang e Chang [17] calcularam termodinamicamente a Projeção *Liquidus* do sistema Nb–Ti–Si e as seções isotérmicas nas temperaturas de 1200 °C, 1500 °C e 1800 °C. Devido à insuficiente quantidade de dados experimentais disponíveis as descrições do ternário foram obtidas através da extrapolação de dados dos binários Nb–Si, Ti–Si e Nb–Ti pelo método Muggianu. Conforme Liang e Chang [17], a 1200 °C as fases Nb_3Si e Ti_3Si não são estáveis nos sistemas binários correspondentes, mas a solução sólida $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ é estável em larga faixa de composição, porque a adição de Nb estabiliza a fase Ti_3Si enquanto a adição de Ti estabiliza a fase Nb_3Si . Na proposta de Liang e Chang [17] para a seção isotérmica do sistema Nb–Ti–Si a 1200 °C ficaram evidentes os campos ternários $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{NbSi}_2$, $\text{NbSi}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{TiSi}$, $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$ e $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{Si}_{\text{ss}}$.

Richu et al. [18] determinaram experimentalmente a seção isotérmica a 1473 K (1200 °C) do sistema Nb–Ti–Si. Ligas preparadas pela técnica de difusão tripla resultaram sete camadas de difusão (TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , Nb_5Si_3 , NbSi_2 e M_3Si) e nenhum composto ternário e na seção isotérmica foram determinadas sete regiões trifásicas, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{M}_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{M}_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{M}_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{TiSi}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{TiSi} + \text{NbSi}_2$, $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$ e $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{Si}_{\text{ss}}$.

Zhao et al. [19] determinaram experimentalmente as seções isotérmicas do sistema Nb–Ti–Si nas temperaturas de 1000 °C, 1150 °C e 1200 °C. Os compostos foram obtidos pelo método de difusão múltipla. A seção isotérmica a 1200 °C determinada, Figura 1a, mostra os campos ternários $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{NbSi}_2$, $\text{NbSi}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{TiSi}$, $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$ e $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{Si}_{\text{ss}}$. Porém, observa-se poucos campos de equilíbrio trifásico bem definidos, e muitas incertezas com relação à maioria dos campos propostos.

Geng et al. [20] fizeram o cálculo termodinâmico da projeção liquidus e das seções isotérmicas a 1000 °C, 1150 °C e 1200 °C do sistema Nb–Ti–Si. Os compostos binários possivelmente não-estequiométricos, como $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, $\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$, NbSi_2 e Ti_5Si_3 , foram considerados e todos os compostos ternários foram extrapolados das fases binárias. A capacidade térmica das fases intermetálicas $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, $\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$, NbSi_2 foram calculadas usando as regras de Neumann–Kopp. A seção isotérmica a 1200 °C calculada por Geng et al. [20], Figura 1b, define os campos ternários $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{NbSi}_2$, $\text{NbSi}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{TiSi}$, $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$ e $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{Si}_{\text{ss}}$.

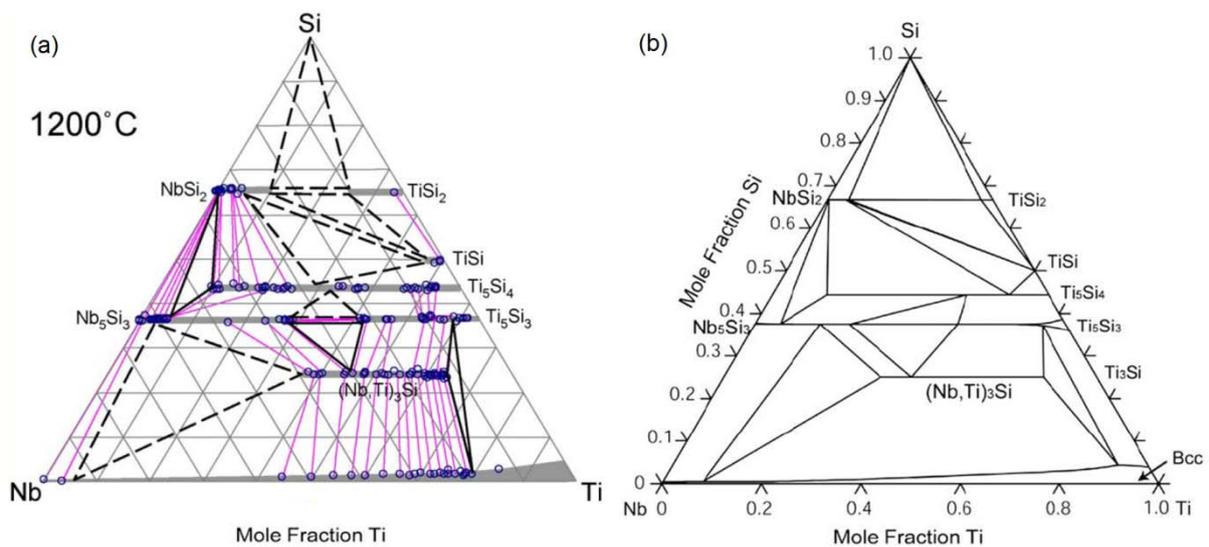


Figura 1. (a) Seção isotérmica a 1200°C do sistema Nb–Ti–Si obtida experimentalmente por Zhao et al. [19] (os triângulos delimitados por linhas sólidas indicam campos trifásicos bem definidos, já os triângulos delimitados por linhas interrompidas indicam incertezas na locação); (b) Seção isotérmica a 1200 °C do sistema Nb–Ti–Si calculada por Geng et al. [20].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas 22 ligas por fusão a arco (*as-cast* - AC) sob atmosfera de argônio utilizando pedaços de Ni, Ti e Si 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 oxigênio presente na atmosfera de argônio. As ligas AC, juntamente com *getter* de zircônio, foram encapsuladas duplamente em tubo de quartzo puro, no qual se fez vácuo e foi injetado argônio, e tratadas termicamente (TT) à temperatura de 1200 °C na zona de homogeneização de um forno tubular por um período de 264 h.

As ligas AC e TT foram caracterizadas por *scanning electron microscopy* (SEM - microscopia eletrônica) e *X-ray diffractometry* (XRD - difratometria de raios-X). As ligas TT foram caracterizadas também 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) [21] usando 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 (# 320-1200) 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 e tendo por base também os resultados obtidos no trabalho experimental de Zhao et al. [19].

A comparação dos resultados de caracterização das ligas AC com os resultados de caracterização das ligas TT permitiu avaliar a evolução das alterações microestruturais das ligas durante o tratamento térmico em direção ao equilíbrio termodinâmico.

Tabela 1. Dados cristalográficos dos sistemas Nb–Si, Ti–Si e Nb–Ti–Si utilizados neste trabalho.

Phase	Structure type	Space group	Pearson symbol	Wyckhoff position	Symmetry	Atom	x	y	z	Ref.
							a (Å)	b	c	
$\beta\text{Nb}_{5\text{Si}}$	W	$Im\bar{3}m$ 229	$cI2$	2a	m3m	Nb	0	0	0	[22,23]
Nb_3Si	Ti_3P	$P4_2/n$ 86	$tP32$	8g	1	Si	0.2940	0.5419	0.2854	[22,24]
				8g	1	Nb1	0.4161	0.8928	0.9653	
				8g	1	Nb2	0.3160	0.5285	0.7795	
				8g	1	Nb3	0.3196	0.7834	0.4907	
							9.9959		4.9869	
$\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$	Cr_5B_3	$I4/mcm$ 140	$tI32$	4a	422	Si1	0	0	0.25	[22,25]
				4c	4/m..	Nb1	0	0	0	
				8h	m.2m	Si2	0.3750	0.8750	0	
				16l	..m	Nb2	0.1660	0.6660	0.1500	
							6.5700		11.884	
$\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$	W_5Si_3	$I4/mcm$ 140	$tI32$	4a	422	Si1	0	0	0.25	[22,26]
				4c	42m	Nb1	0	0.5	0	
				8h	m.2m	Si2	0.1700	0.6700	0	
				16k	m..	Nb2	0.0740	0.2230	0	
							10.026		5.0717	
NbSi_2	CrSi_2	$P6_222$ 180	$hP9$	3d	222	Nb	0.5	0	0.5	[22,27]
				6j	..2	Si	0.1599	0.3198	0.5	
							4.8192		6.5922	
Ti_3Si	Ti_3P	$P4_2/n$ 86	$tP32$	8g	1	Si	0.2940	0.5419	0.2854	[22,28]
				8g	1	Ti1	0.4161	0.8928	0.9653	
				8g	1	Ti2	0.3160	0.5285	0.7795	
				8g	1	Ti3	0.3196	0.7834	0.4907	
							10.020		5.0690	
Ti_5Si_3	Mn_5Si_3	$P6_3/mcm$ 193	$hP16$	4d	3.2	Ti1	0.333	0.667	0	[22,29]
				6g	m2m	Si	0.6150	0	0.25	
				6g	m2m	Ti2	0.2400	0	0.25	
							7.4652		5.0500	
Ti_5Si_4	Zr_5Si_4	$P4_12_12$ 92	$tP36$	4a	..2	Ti1	0.1743	0.1743	0	[22,30]
				8b	1	Si1	0.0513	0.2982	0.8109	
				8b	1	Si2	0.2949	0.3590	0.6752	
				8b	1	Ti2	0.9997	0.1454	0.6240	
				8b	1	Ti3	0.9969	0.3491	0.2153	
							6.7020		12.174	
TiSi	BFe	$Pnma$ 62	$oP8$	4c	.m.	Ti	0.1800	0.25	0.1250	[22,28]
				4c	.m.	Si	0.0360	0.25	0.6100	
							6.5516	3.6333	4.9835	
TiSi_2	TiSi_2	$Fddd$ 70	$oF24$	8a	222	Ti	0	0	0	[22,31]
				16e	2..	Si	0.6635	0	0	
							8.2310	4.7790	8.5250	
$\alpha\text{Ti}_{5\text{Si}}$	Mg	$P6_3/mmc$ 194	$hP2$	2c	6m2	Ti	0.333	0.667	0.25	[22,32]
$\beta\text{Ti}_{5\text{Si}}$	W	$Im\bar{3}m$ 229	$cI2$	2a	m3m	Ti	0	0	0	[22,32]
							3.3112			
$\text{Si}_{5\text{Si}}$	C (diam)	$Fd\bar{3}m$ 227	$cF8$	8a	4_3m	Si	0	0	0	[22,33]
							5.4309			

Os campos ternários na seção isotérmica a 1200°C do sistema Nb–Ti–Si foram determinados tomando-se em consideração: (a) as medições por EPMA da quantidade de átomos de cada elemento químico (Nb, Ti e Si) realizadas nas fases presentes nas ligas TT; (b) a quantidade de cada fase presente nas ligas TT.

Da quantidade de átomos de Si verificada em cada ponto medido por EPMA nas ligas TT 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 (Nb, Ti e Si) foi possível estabelecer a composição média da fase. Utilizando o aplicativo Excell for Windows® foi determinado o diagrama Ti X Si

locando a posição de cada ponto medido por EPMA e, conseqüentemente, o ponto relativo à composição média da fase. Esse ponto corresponde a um vértice do triângulo que delimita um campo trifásico no diagrama ternário do sistema Nb–Ti–Si. A quantidade em porcentagem de cada fase presente nas ligas TT foi determinada de duas formas: (1) A partir da composição da liga e das posições dos vértices do triângulo que delimitam o campo trifásico concernente à liga no diagrama no triângulo de Gibbs, utilizando a regra da alavanca; (2) através do refinamento dos dados XRD de cada liga TT pelo método de Rietveld [34] com o programa FullProf Suite [35]. Os valores obtidos em (1) e (2) devem mostrar resultados próximos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo mostrou que a maioria das ligas TT não atingiu o equilíbrio termodinâmico com 264 h, mas permitiu elaborar proposta preliminar para a seção isotérmica a 1200°C do sistema Nb–Ti–Si, Figura 2.

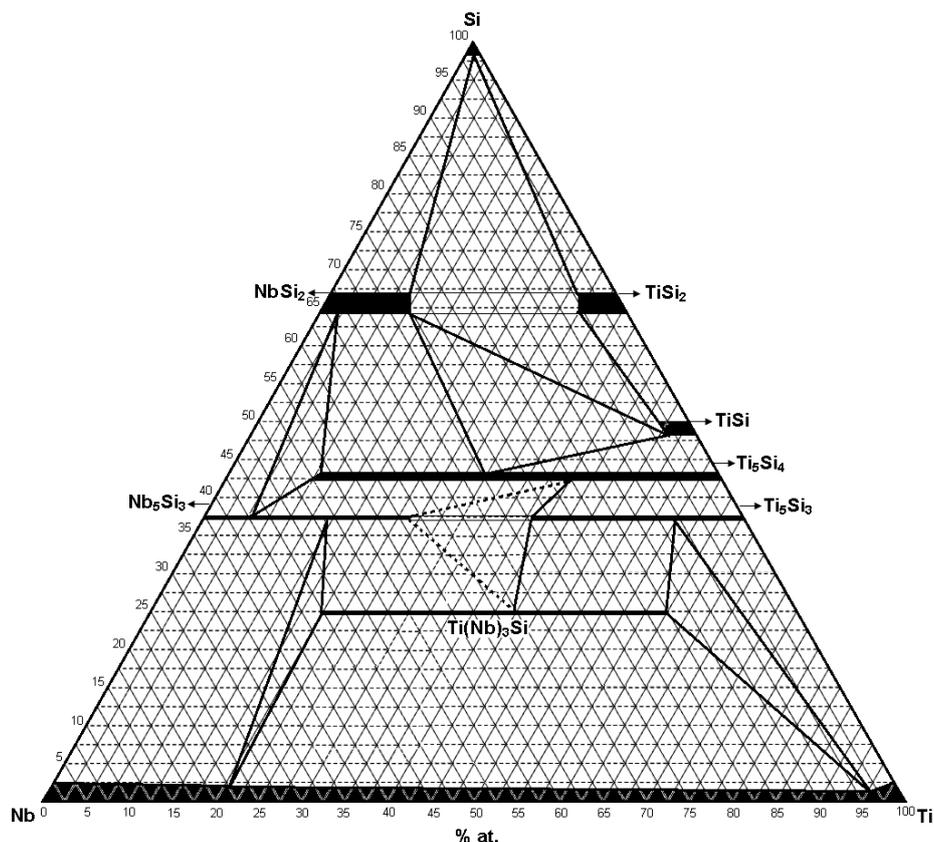


Figura 2. Proposta preliminar deste trabalho para a seção isotérmica do sistema Nb–Ti–Si a 1200 °C.

O difratograma da liga 1 - Nb50Si30Ti17 % at. (TT01), Figura 3a, mostra a presença das fases Nb_{SS} (bcc), em pequena quantidade, α Nb₅Si₃ e Ti₃Si. A imagem de SEM/BSE dessa liga, Figura 4a, apresenta uma estrutura mista das fases α Nb₅Si₃, Ti₃Si, em quantidades proporcionais, e Nb_{SS}, em pequena quantidade. O refinamento do XRD da liga TT01 apresentou muito bom ajustamento para as fases Nb_{SS} (bcc), α Nb₅Si₃ e Ti₃Si e o percentual quantitativo para cada fase, 3,41 % wt. de Nb_{SS} (bcc), 38,41 % wt. de α Nb₅Si₃ e 58,18 % wt. de Ti₃Si é compatível com diagrama resultante da análise da liga TT01 por microsonda, Figura 5a, e mostra a solubilidade de até 2,17 % at. Si e de até 21,19 % at. Ti na fase Nb_{SS}, de até 13,72%

at. Ti na fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ e de até 55,13 % at. Nb na fase Ti_3Si . Todos esses resultados demonstram que a liga TT01 encontra-se no campo trifásico $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_3\text{Si} + \text{Nb}_{\text{SS}}$, Figura 5a e Figura 2.

O difratograma da liga 2 - Nb25Si40Ti35 % at. (TT02), Figura 3b, mostra a presença das fases Ti_5Si_3 com picos de grande intensidade, Ti_5Si_4 com picos de média intensidade e $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ com picos de baixa intensidade. A imagem de SEM/BSE dessa liga, Figura 4b, apresenta uma estrutura mista das fases $\text{Ti}(\text{Nb})_5\text{Si}_3$, $\alpha\text{Nb}(\text{Ti})_5\text{Si}_3$ e $\text{Ti}(\text{Nb})_5\text{Si}_4$.

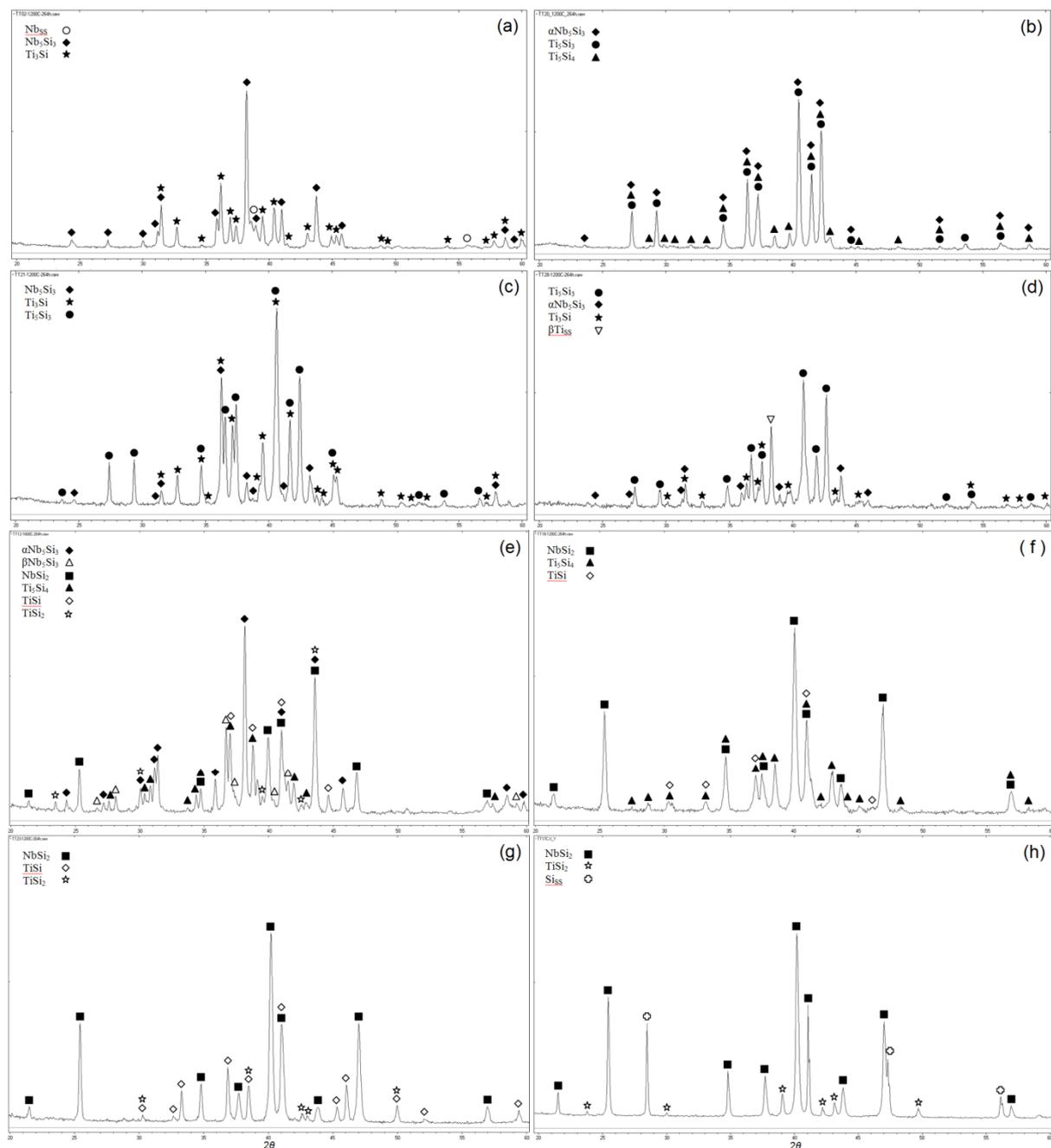


Figura 3. Difratogramas de ligas Nb–Ti–Si (TT 1200 °C/264 h): (a) liga 1 - Nb50Si30Ti17 % at. (TT01); (b) liga 2 - Nb25Si40Ti35 % at. (TT02); (c) liga 3 - Nb30Si30Ti40 % at. (TT03); (d) liga 4 - Nb10Si25Ti65 % at. (TT04); (e) liga 5 - Nb47,5Si47,5Ti5 % at. (TT05); (f) liga 6 - Nb20Si60Ti20 % at. (TT06); (g) liga 7 - Nb12Si60Ti28 % at. (TT07); (h) liga 8 - Nb11Si76Ti13 % at. (TT08).

O refinamento do XRD da liga TT02 apresentou muito bom ajustamento para as fases $Ti(Nb)_5Si_3$, $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$ e $Ti(Nb)_5Si_4$ e o percentual quantitativo para cada fase, 93,93 % wt. de $Ti(Nb)_5Si_3$, 4,42 % wt. de $Ti(Nb)_5Si_4$ e 1,65 % wt. de $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$ é compatível com os resultados verificados na imagem de SEM/BSE, Figura 4b, e com a análise da liga TT20 por microsonda. Todos esses resultados demonstram que a Liga TT02 encontra-se no campo trifásico $Ti(Nb)_5Si_3 + Ti(Nb)_5Si_4 + \alpha Nb(Ti)_5Si_3$. Contudo, a baixa quantidade da fase $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$ na liga não possibilitou determinar o quanto de Ti essa fase dissolve.

O difratograma da liga 3 - Nb30Si30Ti40 % at. (TT03), Figura 3c, mostra a presença das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si , em grande quantidade, e αNb_5Si_3 , em pequena quantidade. A imagem de SEM/BSE dessa liga, Figura 4c, apresenta uma estrutura mista das fases $Ti(Nb)_5Si_3$ e $Ti(Nb)_3Si$, em grande quantidade, e $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$, em pequena quantidade, compatível com o resultado de difratometria, mostrando também pequena porção de $Ti(Nb)_5Si_3$ e βTi_{15} , em estrutura mais fina, resquício de eutético presente na liga AC, não totalmente consumido no processo de tratamento térmico. O resultado da análise da liga TT03 por microsonda mostrou que a liga contém grande quantidade das fases $Ti(Nb)_5Si_3$ e $Ti(Nb)_3Si$ e a fase $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$ não foi medida. O refinamento do XRD da liga TT03 apresentou muito bom ajustamento para as fases Ti_5Si_3 , Ti_3Si e αNb_5Si_3 e a quantidade de cada fase determinada, aproximadamente 49,5 % wt. para as fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si e aproximadamente 0,5 % wt. para a fase αNb_5Si_3 é compatível com os demais resultados obtidos. Todos esses resultados demonstram que a Liga TT03 encontra-se no campo trifásico de $\alpha Nb_5Si_3 + Ti(Nb)_5Si_3 + Ti(Nb)_3Si$, Figura 2. Contudo, a baixa quantidade da fase $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$ na liga TT03 não permitiu calcular sua composição no campo trifásico.

O difratograma da liga 4 - Nb10Si25Ti65 % at. (TT04), Figura 3d, mostra a presença das fases Ti_5Si_3 e βTi_{15} , com picos de grande intensidade, Ti_3Si e Nb_5Si_3 , com picos de média intensidade. A quantidade das fases βTi_{15} e Ti_3Si , que era pequena na liga AC, teve aumento acentuado, e mesmo com a presença de quatro fases na liga TT, observa-se que o equilíbrio termodinâmico tende a ocorrer no campo trifásico $Ti_5Si_3 + \beta Ti_{15} + Ti_3Si$. A imagem de SEM/BSE dessa liga, Figura 4d, denota a origem primária da fase $Ti(Nb)_5Si_3$ e a origem peritética da fase $Ti(Nb)_3Si$, que cresce em torno daquela em grande quantidade, e mostra as fases βTi_{15} e Nb_5Si_3 numa estrutura mista, compatível com o resultado de difratometria. O refinamento do XRD apresentou muito bom ajustamento para as fases Ti_5Si_3 , Ti_3Si e βTi_{15} e a quantidade de cada fase determinada, especialmente para a fase Ti_3Si é compatível com o diagrama resultante da análise da liga por microsonda, Figura 5b. Todos esses resultados demonstram que a Liga TT04 encontra-se no campo trifásico de $\beta Ti_{15} + Ti(Nb)_5Si_3 + Ti(Nb)_3Si$, Figura 5b e Figura 2. O difratograma da liga 5 - Nb47,5Si47,5Ti5 % at. (TT05), Figura 3e, mostra a presença das fases αNb_5Si_3 , βNb_5Si_3 , $NbSi_2$, Ti_5Si_4 , $TiSi$ e $TiSi_2$, o que demonstra que a liga não atingiu o equilíbrio termodinâmico. A fase αNb_5Si_3 apresentou aumento substancial na intensidade dos picos, a fase $NbSi_2$ aumento discreto, a fase βNb_5Si_3 diminuição de intensidade, e as fases Ti_5Si_4 , $TiSi$ e $TiSi_2$ sem alteração significativa, em relação à liga AC. A análise da liga TT05 por microsonda permitiu a identificação de uma estrutura mista das fases $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$, $Nb(Ti)Si_2$ e $Ti(Nb)_5Si_4$ na imagem de SEM/BSE, Figura 4e, compatível com o resultado de difratometria e com o refinamento do XRD pelo método de Rietveld, feito com as fases αNb_5Si_3 , βNb_5Si_3 , $NbSi_2$ e Ti_5Si_4 , o que confirmou a elevada quantidade das fases $\alpha Nb(Ti)_5Si_3$, $Nb(Ti)Si_2$ e $Ti(Nb)_5Si_4$, mostrando que a liga tende ao equilíbrio no campo trifásico

$\alpha\text{Nb}(\text{Ti})_5\text{Si}_3 + \text{Nb}(\text{Ti})\text{Si}_2 + \text{Ti}(\text{Nb})_5\text{Si}_4$, conforme o diagrama resultante da análise por microsonda, Figura 5c, e a Figura 2.

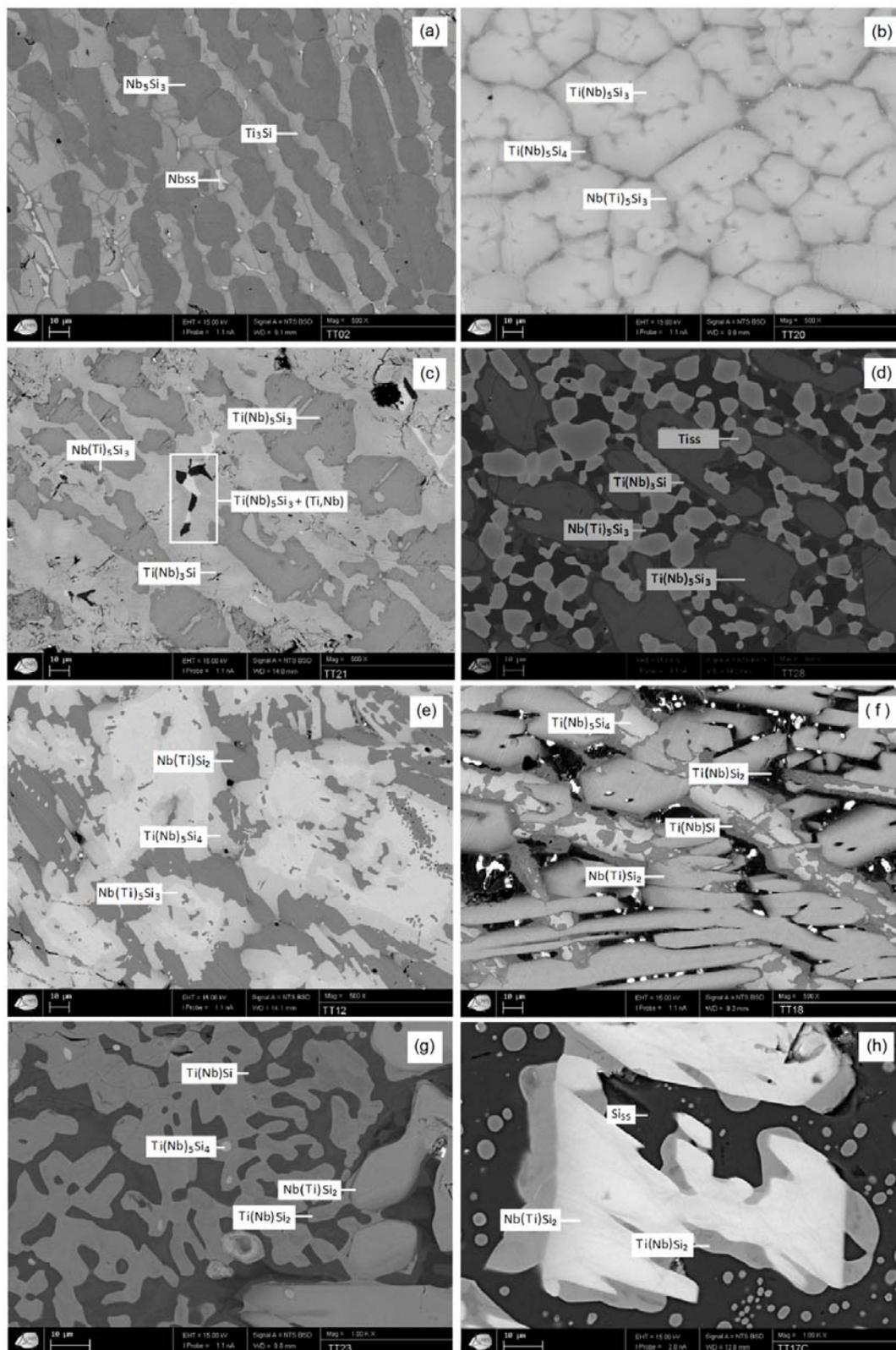


Figura 4. Imagens SEM/BSE de ligas Nb–Ti–Si (TT 1200 °C/264 h): (a) liga 1 - Nb50Si30Ti17 % at. (TT01); (b) liga 2 - Nb25Si40Ti35 % at. (TT02); (c) liga 3 - Nb30Si30Ti40 % at. (TT03); (d) liga 4 - Nb10Si25Ti65 % at. (TT04); (e) liga 5 - Nb47,5Si47,5Ti5 % at. (TT05); (f) liga 6 - Nb20Si60Ti20 % at. (TT06); (g) liga 7 - Nb12Si60Ti28 % at. (TT07); (h) liga 8 - Nb11Si76Ti13 % at. (TT08).

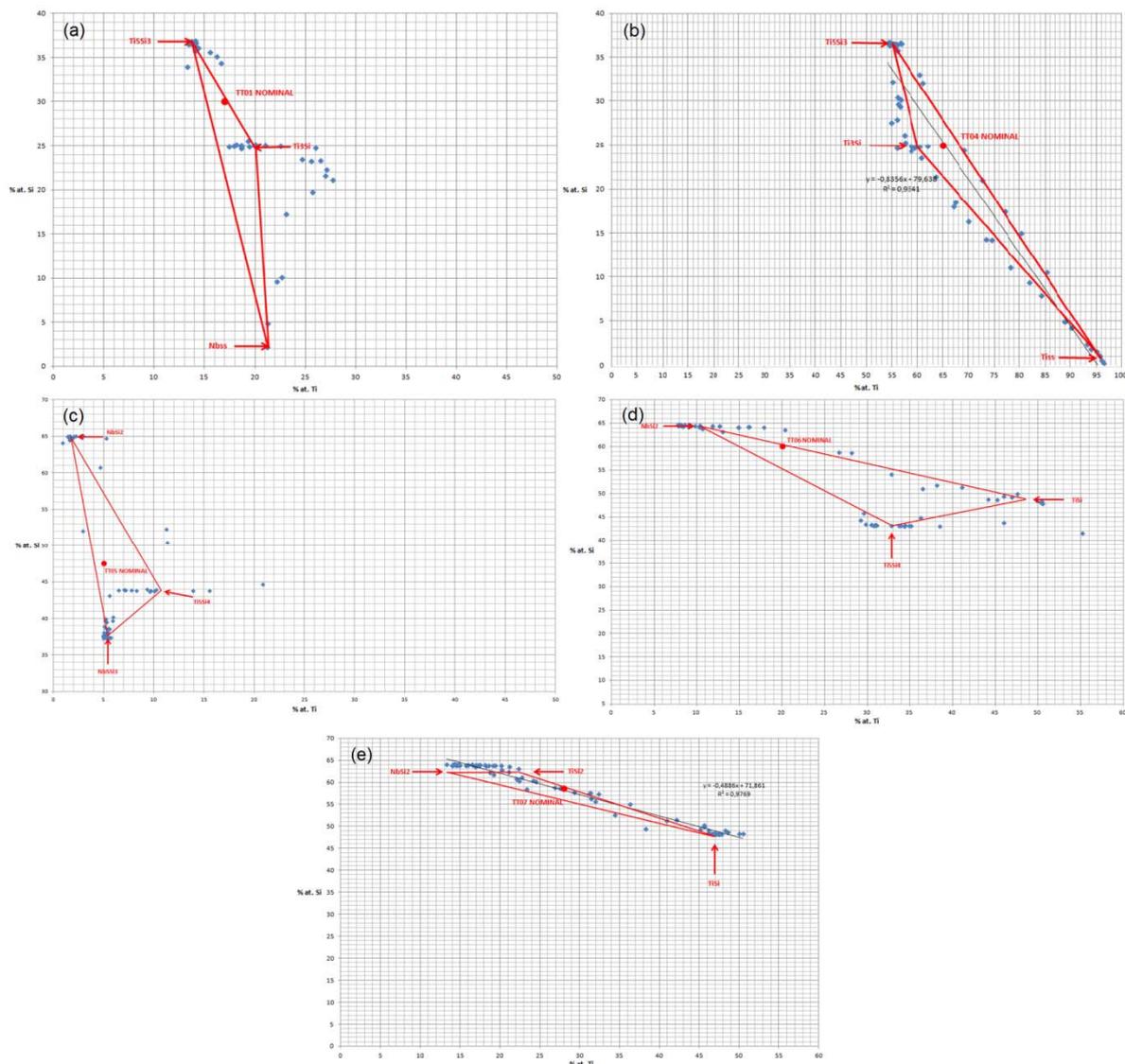


Figura 5. Resultados de EPMA de ligas Nb–Ti–Si (TT 1200 °C/264 h): (a) liga 1 - Nb50Si30Ti17 % at. (TT01); (b) liga 4 - Nb10Si25Ti65 % at. (TT04); (c) liga 5 - Nb47,5Si47,5Ti5 % at. (TT05); (d) liga 6 - Nb20Si60Ti20 % at. (TT06); (e) liga 7 - Nb12Si60Ti28 % at. (TT07).

O difratograma da liga 6 - Nb20Si60Ti20 % at. (TT06), Figura 3f, mostra a presença das fases NbSi₂, com picos bastante acentuados, Ti₅Si₄ e TiSi, esta com picos muito discretos. A quantidade de cada fase apresentou discreta alteração em relação ao que se verificou na liga AC. Conforme resultados de refinamento a fase NbSi₂ passou de 56,34 % wt. para 50,35 % wt., Ti₅Si₄ passou de 38,18 % wt. para 46,12 % wt., e TiSi passou de 5,47 % wt. para 3,53 % wt. Tal alteração ficou também evidente na comparação da imagem de SEM/BSE da liga TT06, Figura 4f, com a imagem da AC. O refinamento do XRD apresentou excelente ajustamento das fases NbSi₂, Ti₅Si₄ e TiSi, enquanto a análise da liga TT06 por microsonda permitiu a identificação de uma estrutura mista das fases NbSi₂, Ti₅Si₄ e TiSi, na imagem de SEM/BSE, Figura 4f, compatível com o resultado de difratometria. Os resultados mostram que a liga tende ao equilíbrio no campo trifásico NbSi₂ + Ti₅Si₄ + TiSi, conforme análise por microsonda, Figura 5d, e a Figura 2.

O difratograma da liga 7 - Nb12Si60Ti28 % at. (TT07), Figura 3g, mostra a presença das fases NbSi₂, com picos bastante acentuados, TiSi₂, com picos de média intensidade, e TiSi, com picos muito discretos. A quantidade de cada fase

apresentou sensível alteração em relação ao que se verificou na liga AC. Conforme resultados de refinamento a fase NbSi_2 passou de 28,61 % wt. para 69,36 % wt., Ti_5Si_4 passou de 49,33 % wt. para uma quantidade irrisória, somente observada em imagem de SEM/BSE, Figura 4g, TiSi passou de 15,65 % wt. para 28,57 % wt. e a fase TiSi_2 passou de 6,41 % wt. para 2,07 % wt. A imagem de SEM/BSE da liga TT07, Figura 4g, mostra uma estrutura heterogênea das fases NbSi_2 em grande quantidade, Ti_5Si_4 , em quantidade muito pequena, TiSi , bem distinguível por contraste com as outras fases, e TiSi_2 , de difícil distinção, tanto pela pequena quantidade presente quanto pela pequena diferença de contraste com a fase NbSi_2 . O refinamento do XRD apresentou excelente ajustamento das fases NbSi_2 , TiSi e TiSi_2 , enquanto a análise da liga TT07 por microsonda permitiu a identificação de uma estrutura mista das fases NbSi_2 , TiSi_2 e TiSi , na imagem de SEM/BSE, Figura 4g, compatível com o resultado de difratometria, mostrando que a liga tende ao equilíbrio no campo trifásico $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$, conforme o diagrama resultante da análise por microsonda, Figura 5e, e a Figura 2.

O difratograma da liga 8 - $\text{Nb}_{11}\text{Si}_{76}\text{Ti}_{13}$ % at. (TT08), Figura 3h, mostra a presença das fases NbSi_2 , com picos bastante acentuados, Si_{SS} , com picos de média intensidade, e TiSi_2 , com picos muito discretos. Os resultados do refinamento do XRD pelo método de Rietveld mostraram 47,46 % wt. da fase NbSi_2 , 19,29 % wt. da fase TiSi_2 e 33,24 % wt. da fase Si_{SS} , o que permitiu estimar a composição dos vértices do campo ternário pela regra da alavanca, Figura 2. A imagem de SEM/BSE da liga TT08, Figura 4h, mostra uma estrutura heterogênea das fases NbSi_2 e Si_{SS} em quantidades similares, e TiSi_2 em quantidade pequena, compatível com o resultado de XRD.

4 CONCLUSÃO

Os resultados do estudo experimental de ligas Nb–Ti–Si permitiram elaborar uma proposta preliminar para a seção isotérmica a 1200 °C do sistema Nb–Ti–Si. Ficaram evidentes os campos ternários $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si})$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{NbSi}_2$, $\text{NbSi}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{TiSi}$, $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{TiSi}$ e $\text{NbSi}_2 + \text{TiSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$. Existe boa concordância dos resultados com as propostas calculadas e experimentais existentes na literatura para essa seção isotérmica do sistema Nb–Ti–Si. Pequenas alterações composicionais são sugeridas para a locação dos campos ternários observados. Devido ao fato de as ligas estudadas não terem atingido o equilíbrio termodinâmico com tratamento térmico de 264 h, novos estudos com ligas tratadas durante 720 h estão sendo realizados, o que permitirá resultados mais confiáveis.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Bewlay BP, Jackson Mr, Zhao J-C, Subramanian PR. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2003; 34(A): 2043-2052.
- 2 Nunes CA, Sakidja R, Dong Z, Perepezko JH. Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo–Si–B ternary system. *Intermetallics*. 2000; 8(4): 327-337.

- 3 Schlesinger ME, Okamoto H, Gokhale AB, Abbaschian R. The Nb–Si (Niobium–Silicon) System. *Journal of Phase Equilibria*. 1993; 14(4): 502-509.
- 4 Massalski TB (ed.). Ti–Si (Titanium–Silicon). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM International, Materials Park; 1990; 3367-3371.
- 5 Murray, J. L.. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, 1987. In Binary Alloy Phase Diagrams, 2º ed.* ASM International, Materials Park, OH, 2775-2778, 1990.
- 6 Hansen M, Kessler HD, McPherson DJ. *Transaction ASM*. 1952; 44: 518-538.
- 7 Svechnikov VN, Kocherzhisky Yua, Yupko LM, Kulik OG, Shishkin EA. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1970; 193(2); 393-396.
- 8 Massalski TB (ed.). Nb–Si (Niobium–Titanium). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM International, Materials Park; 1990; 2775-2778.
- 9 Brown ARG, Clark D, Eastabrook J, Jepson JS. *Nature*. 1964; 201: 914-915.
- 10 Brown ARG, Jepson JS. *Mem. Sci. Rev. Metallurgie*. 1966; 63(6): 575-584.
- 11 GUSEVA LN, DOLINSKAYA LK. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1982; 226(3): 634-637.
- 12 Bagariatskii YuA, Nosova GI, Tagunova TV. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1958; 122: 593-596.
- 13 Hickman BS. *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1969; 245: 1329-1335.
- 14 Subramanian PR, Mendiratta MG, Dimiduk DM. *Microstructures and Mechanical Behavior of Nb-Ti Base Beta + Silicide Alloys*. *MRS Proceedings*. 1993; 322: 491.
- 15 Bewlay BP, Jackson MR, Lipsitt HA. The Nb–Ti–Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys. *Journal of Phase Equilibria*. 1997; 18(3): 264-278.
- 16 Bewlay BP, Jackson MR, Bishop RR. The Nb–Ti–Si ternary phase diagram: Determination of solid-state phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys. *Journal of Phase Equilibria*. 1998; 19(6): 577-586.
- 17 Liang H, Chang YA. Thermodynamic modeling of the Nb–Si–Ti ternary system. *Intermetallics*. 1999; 7(5): 561-570.
- 18 Richu W, Chunlei L, Chong W, Zhanpeng J. Determination of an isothermal section of the Nb–Ti–Si ternary system at 1473 K. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2002; 31(5): 337-340.
- 19 Zhao J–C, Jackson MR, Peluso LA. Mapping of the Nb–Ti–Si phase diagram using diffusion multiples. *Materials Science and Engineering (A)*. 2004; 372: 1-2, 21-27.
- 20 Geng T, Li C, Bao J, Zhao X, Du Z, Guo C. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Ti system. *Intermetallics*. 2009; 17: 343-357.
- 21 Kraus W, Nolze G. *PowderCell for Windows (version 2.4)*. Berlin: Federal Institute for Materials research and testing; 1999.
- 22 Villars P, Calvert LD. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (2º Ed.)*. Ohio: ASM International; 1991; 4: 4527-5263.
- 23 Pialoux, A.; Joyeux, M.L.; Cizeron, G.. *Etude du Comportement du Niobium Sous Vide par Diffraction des Rayons X a Haute Temperature*. *Journal of the Less-Common Metals*. 1982; 87: 1-9.
- 24 Lundstrm T, Snell P-O. *Studies of Crystal Structures and Phase Relationships in the Ti-P system*. *Acta Chemica Scandinavica*. 1965; 9: 1176-1179.
- 25 Parthé E, Lux B, Nowotny H. Structure of the Silicides M_5Si_3 . *Monatshefte Für Chemie*. 1955; 86: 859-867.
- 26 Nowotny H, Laube E. Thermal Expansion of High-Melting Phases. *Planseeber Pullvermetall*. 1961; 9: 54-59.
- 27 Kubiak R, Horyn R, Broda H, Lukaszewicz K. Refinement of the Crystal Structure of $NbSi_2$, $NbGe_2$ e $TaGe_2$. *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques*. 1972; 20(5): 429-436.
- 28 Svechnikov VN, Kocherzhinskii YuA, Yupko LM, Kulik OG, Shishkin EA. Phase Diagram of the Titanium–Silicon System. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1970; 193(2): 82-85.

- 29 Pietrokowsky P, Duwez P. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. 1951; 191: 772-773.
- 30 Nickl JJ, Sprenger H. Über Neue Phasen im Ternären System Titan-Kupfer-Silizium. Zeitschrift Fuer Metallkunde. 1969; 60: 136-139.
- 31 Obukhov AP, Gurin VN, Kozlova IR, Terent'eva ZP, Mazina TI. Synthesis of Refractory Compounds of Groups IV-VI Transition Metals in Molten Zing. Inorganic Materials, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy. 1968; 4(4): 452-455.
- 32 Schmitz-Pranghe N, Dünner P. Gitterstruktur und Thermische Ausdehnung der Übergangsmetalle Scandium, Titan, Vanadin und Mangan. Zeitschrift Fuer Metallkunde. 1968; 59: 377-382.
- 33 Yim WM, Paff RJ. Thermal Expansion of AlN, Sapphire and Silicon. Journal of Applied Physics. 1974; 45(3): 1456-1457.
- 34 Young RA. The Rietveld Method. Crystal Research and Technology. 1995; 30: 4.
- 35 Rodriguez-Carvajal J. An Introduction to the Program FullProf 2000. Saclay: Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS; 2001.