



DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA PROJEÇÃO LIQUIDUS DO SISTEMA Nb–Cr–B NA REGIÃO RICA EM Nb–Cr ATÉ 50% AT. B¹

João Carlos Jânio Gigolotti²
 Jean Marc Fiorani³
 Gilberto Carvalho Coelho⁴
 Nicolas David⁵
 Carlos Angelo Nunes⁶

Resumo

O avanço tecnológico tem gerado demanda crescente por materiais que possam ser utilizados como substrato/revestimento que possuam uma resistência ótima à oxidação em alta temperatura, o que inclui ligas intermetálicas do sistema (Nb)–(Fe–Cr–Al–Y–Si–B) com estruturas multifásicas. Assim, este trabalho teve por objetivo o estudo experimental da Projeção *Liquidus* do sistema Nb–Cr–B, na região rica em Nb–Cr até 50% at. de B. Ligas Nb–Cr–B foram produzidas com lingotes de Nb (min. 99,8%), lâminas de Cr (min. 99,996%) e de B (min. 99,5%), em forno a arco sob atmosfera de Argônio. Identificou-se as fases por difração de raios-X, por contraste, em imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retro-espalhados, e em microsonda. O estudo determinou as reações de formação das fases NbB₂, Nb₂B₃, Nb₃B₄, Nb₅B₆, NbB, Nb₃B₂, Nb_{ss}, Cr₂Nb, CrB, Cr₅B₃, Cr₂B, Cr_{ss} e do líquido L.

Palavras-chave: Diagrama de fases; Sistema Nb–Cr–B; Projeção *Liquidus*.

EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE LIQUIDUS PROJECTION IN THE Nb–Cr RICH REGION OF THE Nb–Cr–B SYSTEM UNTIL 50% AT. B

Abstract

The technological advance has generated increasing demand for materials that can be used under high temperature, what includes intermetallic alloys (Nb)–(Fe–Cr–Al–Y–Si–B) with multiphase structures, that can also be applied in oxide environments. Thus, this work had for objective the experimentally study of the *Liquidus* Projection of the Nb–Cr–B system in the Nb–Cr rich region until 50% at. B. Nb–Cr–B alloys had been produced with ingotes of Nb (min. 99.8%) and blades of Cr (min. 99.996%) and B (min. 99.5%), in the voltaic arc furnace under argon atmosphere. The phases had been identified by X-ray diffraction, contrast in backscattered electron imaging mode and microprobe. The study determined the reactions of formation of the phases NbB₂, Nb₂B₃, Nb₃B₄, Nb₅B₆, NbB, Nb₃B₂, Nb_{ss}, Cr₂Nb, CrB, Cr₅B₃, Cr₂B, Cr_{ss} and the liquid L.

Key words: Phase diagram; Nb–Cr–B system; *Liquidus* projection.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

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

³ Professor, DSc., IJL/UHP, jean-marc.fiorani@lscm.uhp-nancy.fr.

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

⁵ Professor, DSc., IJL/UHP, nicolas.david@lscm.uhp-nancy.fr.

⁶ Professor, DSc., DEMAR/EEL/USP, cnunes@demar.eel.usp.br.



1 INTRODUÇÃO

A busca em nível mundial pela melhoria 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, que em muitos casos são bem superiores a 1.000°C. Por exemplo, usinas nucleares do futuro estão sendo projetadas para uma eficiência superior a 40% e para durarem por 30-40 anos com o mínimo possível de reparo. Em turbinas aeronáuticas assim como em turbinas a gás aeroderivadas para geração de energia, as partes quentes deverão trabalhar bem acima de 1.100°C em condições muito agressivas. Estes exemplos, entre outros,⁽¹⁻³⁾ mostram que materiais refratários são necessários tanto como componentes estruturais quanto como revestimentos protetores projetados para as necessidades atuais de utilização em altas temperaturas: solicitações mecânicas, abrasão, corrosão/oxidação, ambiente nuclear associado à presença de nêutrons e às reações nucleares etc.

As ligas mais promissoras para aplicações em altas temperaturas são aquelas baseadas nos sistemas MR–Si–B, onde MR representa metais refratários, especialmente Nb e Mo.^(4,5) Mesmo se a comunidade técnico-científica de materiais for capaz de desenvolver ligas multifásicas de silicetos de Mo ou de Nb, otimizadas para resistir à oxidação em altas temperaturas, a aplicação de revestimentos protetores à oxidação ainda é necessária para assegurar a integridade destes materiais durante longos períodos de uso. Uma das maneiras atuais de produzi-los consiste em depositar uma camada de ligação (Fe–Cr–Al–Y) 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 do sistema (Nb)–(Fe–Cr–Al–Y–Si–B).

O desenvolvimento dessa classe de materiais depende fortemente do conhecimento das relações de fases possíveis entre os elementos químicos considerados, o que inclui a determinação de suas reações de formação através do estudo das projeções *Liquidus* desses sistemas.

A única referência encontrada na literatura sobre o sistema Nb–Cr–B relaciona-se ao estudo realizado por Kuz'ma, Telegus e Kovalyk,⁽⁶⁾ na seção isotérmica 1.400°C, onde ficou determinada a máxima solubilidade de Cr nas fases NbB₂, 15 at.%, e Nb₃B₂, 25 at.%. Nenhuma referência foi encontrada a respeito da projeção *Liquidus* do sistema, o que corrobora a relevância do estudo proposto.

O diagrama de fases Nb–B anteriormente aceito⁽⁷⁾ foi baseado principalmente nos estudos de Nowotny, Benesovsky e Kieffer⁽⁸⁾ e incluía a estabilidade da fase Nb₅B₆ proposta por Bolmgren e Lundstrom.⁽⁹⁾ Contudo, um diagrama de fases alternativo foi proposto por Rudy.⁽¹⁰⁾ As propostas de Nowotny e Rudy eram concordantes em muitos aspectos, mas contradiziam-se nas relações de fases na região rica em Nb. Há uma concordância geral na literatura sobre a estabilidade das fases NbB, Nb₃B₄ e NbB₂,^(8-14,15) há, entretanto, discordâncias sobre a estabilidade das fases Nb₃B₂, Nb₅B₆ e Nb₂B₃. A existência da fase Nb₃B₂, relatada por Nowotny e Wittman⁽⁸⁾ e confirmada por Rudy,⁽¹⁰⁾ foi questionada por Zakharov, Pshokin e Ivanova,⁽¹⁶⁾ os quais sugeriram que esta formação foi ocasionada pela contaminação de amostras estudadas por oxigênio. Em uma tentativa de encontrar boretos de nióbio com a mesma estequiometria como as encontradas em outros sistemas MR–B (MR – metal refratário), Bolmgren e Lundstrom,⁽⁹⁾ tentaram produzir as fases Nb₅B₆ e Nb₂B₃, obtendo sucesso com Nb₅B₆. Contudo, a fase Nb₂B₃ não foi detectada em ligas com tal estequiometria, após tratamentos térmicos na faixa de

Gigolotti, Coelho e Nunes⁽³¹⁾ e Gigolotti et al.,⁽³²⁾ em estudo experimental, confirmaram a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Cr–B bem como as transformações aceitas por Liao e Spear.⁽²⁵⁾ Campbell e Kattner⁽³⁰⁾ realizaram o cálculo do sistema Cr–B tratando o boro como um elemento intersticial nas fases com estrutura bcc e fcc, obtendo um resultado (Figura 4), em boa consonância com os cálculos e estudos experimentais anteriormente realizados.^(25,30,31)

O diagrama Cr–Nb atualmente aceito (Figura 5), proposto por Venkatraman e Neumann,⁽³³⁾ é caracterizado por uma fase intermediária de formação congruente, Cr₂Nb, a qual forma eutéticos com cada uma das fases extremas do sistema, soluções sólidas de Cr e Nb.

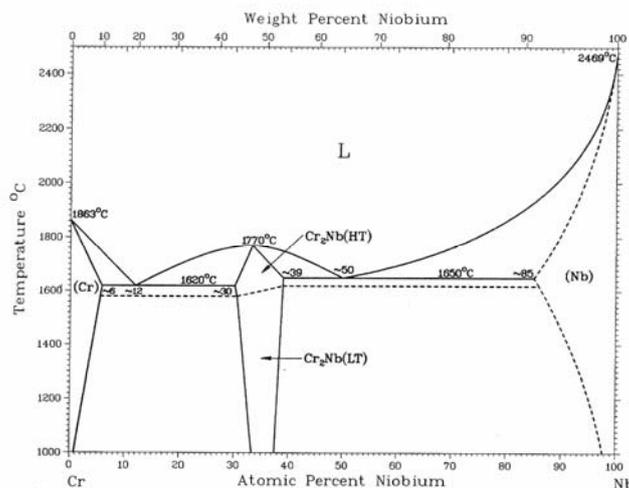


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Cr–Nb calculado por Venkatraman e Neumann.⁽³³⁾

O diagrama foi calculado, baseado nos estudos realizados por Goldschmidt e Brand⁽³⁴⁾ e Rudy.⁽¹⁰⁾ A fase Cr₂Nb tem uma estrutura tipo Laves, MgCu₂, cúbica de face centrada. Entretanto, há evidências de que tal fase sofra uma modificação de sua estrutura numa faixa de temperatura entre 1.585°C e 1.625°C,⁽³⁵⁾ para hexagonal, estrutura tipo MgZn₂. Mais recentemente, o sistema Cr–Nb foi recalculado por Costa Neto, Fries e Lukas,⁽³⁶⁾ tendo sido obtida boa consonância com o diagrama Cr–Nb atualmente aceito.⁽³³⁾

Os dados cristalográficos das fases sólidas dos sistemas Nb–B, Cr–B e Cr–Nb podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados cristalográficos dos sistemas binários Nb–B,^(7,13,14) Cr–B^(25,37) e Cr–Nb^(36,38,39)

Fase	Composição at.% Nb	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht
β B _{SS}	0 a 0,5	<i>hR108</i>	<i>R3m</i>	β B	...
B ₂ Nb	29,7 a 39	<i>hP3</i>	<i>P6/mmc</i>	AlB ₂	C32
B ₃ Nb ₂	30	<i>oC20</i>	<i>Cmcm</i>	B ₃ V ₂	...
B ₄ Nb ₃	42,9	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	Ta ₃ B ₄	D7 _b
B ₆ Nb ₅	45,1	<i>oC22</i>	<i>Cmmm</i>	B ₆ V ₅	...
BNb	50 a 51,2	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	B _f
B ₂ Nb ₃	60	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	Si ₂ U ₃	D5 _a
Nb _{SS}	98 a 100	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2
Fases estáveis:					
Cr _{SS}	0,00	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2
Cr ₂ B	33,33	<i>oF48</i>	<i>Fddd</i>	Mn ₄ B	C _b
Cr ₅ B ₃	37,50	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	Nb ₅ Si ₃	D8 _m
CrB	50,00	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	B _f
Cr ₃ B ₄	57,14	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	Ta ₃ B ₄	D7 _b
CrB ₂	66,67	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	C32
CrB ₄	80,00	<i>oI10</i>	<i>Immm</i>	CrB ₄	...
B-rhom	97,62	<i>hR423</i>	<i>R-3mh</i>	B	...
Fases metaestáveis:					
β -Cr	...	<i>h*</i>
Cr ₄ B	20,00	<i>oF40</i>	<i>Fddd</i>	Mn ₄ B	Rb ₄ P ₆
Cr ₂ B ₃	61,30	<i>oC20</i>	<i>Cmcm</i>	Cr ₂ B ₃	B _f
CrB ₆	85,70	<i>t*</i>
Cr _{SS}	0 a 6	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2
Cr ₂ Nb(HT)	30 a 39	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	MgZn ₂	CI4
Cr ₂ Nb(LT)	30 a 39	<i>cF24</i>	<i>Fd3m</i>	Cu ₂ Mg	CI5
Nb _{SS}	85 a 100	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas ligas com composições na região rica em Nb–Cr do diagrama Nb–Cr–B, no estado bruto de fusão, para determinar a projeção *Liquidus*. As composições foram escolhidas a partir das projeções *Liquidus* calculadas (Figura 6), com dados para os sistemas Nb–B compilados de Peçanha et al.⁽²⁰⁾ e Borges Junior et al.⁽²²⁾ e de Witusiewicz et al.,⁽¹³⁾ Cr–Nb de Costa Neto, Fries e Lukas⁽³⁶⁾ e de David et al.⁽³⁸⁾ e Cr–B de Campbell e Kattner.⁽³⁰⁾ As matérias-primas foram Nb (min. 99,8%), Cr (min. 99,996%) e B (min. 99,5%). Amostras de 3 g a 4 g foram fundidas em forno a arco (40-400 A, cadinho de Cu eletrolítico, refrigerado a água, atmosfera de argônio). Para confeccionar as ligas, lingotes de Nb e lâminas de Cr e B foram posicionadas diretamente no cadinho. Antes de cada fusão uma amostra de Ti foi fundida para eliminar O₂/H₂O/N₂ residual da atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida a no mínimo três fusões para garantir sua homogeneidade.

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 Nb/Cr/B. As fases foram identificadas por difração de raios-X (XRD), por contraste em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) e por microsonda. Para os experimentos em raios-X, as ligas foram moídas em pilão de aço e o pó peneirado a 80 mesh. Um imã removeu do pó as partículas provenientes do pilão. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (radiação CuK α , filtro Ni, 40 kV, 40 mA, ângulo 2 θ , 20°-90°,

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⁽⁴⁰⁾ e informações relatadas na Tabela 1. Para a obtenção das imagens em MEV, as amostras foram embutidas em resina a frio, lixadas (SiC #120-4000) e polidas (solução de diamante). Foi usado um equipamento LEO-ZEISS, 1450VP, tensão de aceleração entre 15 kV e 25 kV.

As análises em microsonda foram realizadas num equipamento Cameca SX 100, com tensão de aceleração de 15 kV e corrente de 100 nA. O boro foi analisado com um espectômetro equipado de um cristal analisador PC3 (MoB4C), radiação $k\alpha$ (sin theta = 0.34558) com ruído de fundo em -10.000 e +11.000. O Cr foi analisado com um monocromador LiF, radiação $k\alpha$ (sin theta = 0.56861) com ruído de fundo em +500 e inclinação de 1.2. O Nb foi analisado com um monocromador PET, radiação $L\alpha$ (sin theta = 0.65451) com ruído de fundo em -500 et +500. O tempo de contagem sobre o pico foi de 10 segundos. Os padrões utilizados para comparação foram Nb, Cr e B puros e os compostos Cr_5B_3 e NbB.

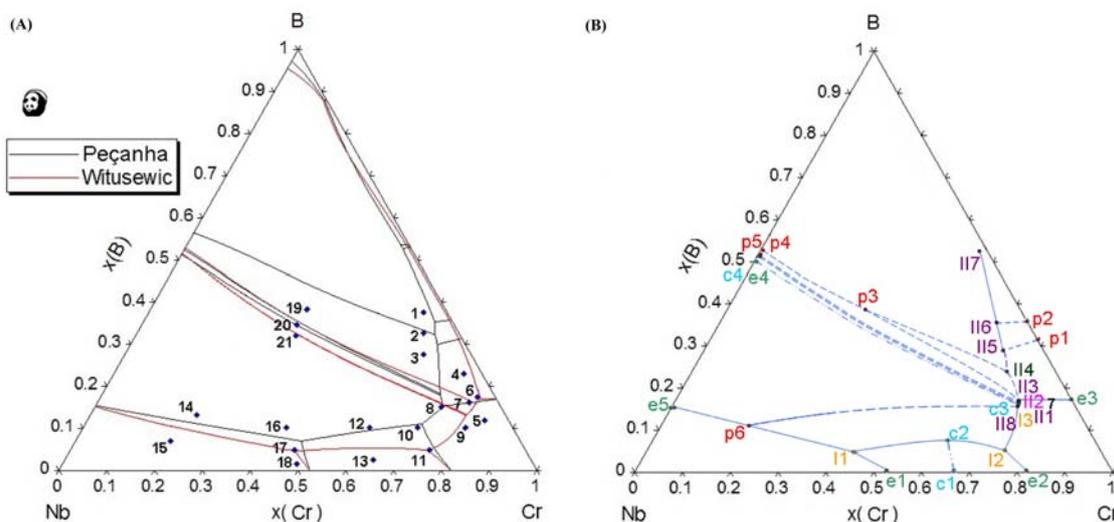


Figura 6. A - Projeção *Liquidus* calculada com variação dos dados para o sistema Nb–B compilados de Peçanha et al.⁽²⁰⁾ (em preto) e de Witusiewicz et al.⁽¹³⁾ (em vermelho), apresentando a posição aproximada das ligas estudadas numeradas de 1 a 21; B – Proposta deste trabalho para a projeção *Liquidus* do sistema Nb–Cr–B (em azul).

3 RESULTADOS

As composições das ligas preparadas para a determinação da projeção *Liquidus* estão indicadas na Figura 6A e na Tabela 2.

Todas foram analisadas comparando-se os resultados obtidos em raios-X, microsonda e imagens de MEV, com as projeções *Liquidus* calculadas (Figura 6A).

A Tabela 2 apresenta as fases verificadas, via raios-X e microsonda, e suas reações de formação, via análise de imagens de MEV.

Tabela 2 – Fases presentes em cada liga e as reações de formação verificadas.

Liga	Composição %at.			Fase presente – Reação observada												
	Nb	Cr	B	Cr _{SS}	Cr ₂ B	Cr ₅ B ₃	CrB	Cr ₂ Nb	Nb _{SS}	Nb ₃ B ₂	NbB	Nb ₅ B ₆	Nb ₃ B ₄	Nb ₂ B ₃	NbB ₂	
1	5,0	57,5	37,5	xmll3	xmll5	xmll6	xmll6	-	-	-	-	-	xll1	xll2	xll4	xll4
2	7,5	60,0	32,5	xmll3	xmll5	xmll6		-	-	-	-	-	xll1	xll2	xll4	xll4
3	10,0	62,5	27,5	xmll3	xmll5			-	-	-	-	-	xll1	xll2	xll4	xll4
4	4,0	73,0	23,0	xmll3	xmll3	-	-	-	-	-	-	-	xll1	xll2	xll3	-
5	5,0	82,0	13,0	xmll3	xmll3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	xll3	-
6	4,0	79,0	17,0	xmll3	xmll3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	xll3	-
7	6,5	77,5	16,0	xmll3	xmll3	-	-	-	-	-	-	x ll1	xll2	xll3	-	-
8	12,5	72,5	15,0	xmll2	-	-	-	-	-	-	xll8	-	-	-	-	-
9	10,0	80,0	10,0	xmll2	-	-	-	-	-	-	xll8	-	-	-	-	-
10	20,0	70,0	10,0	xmll2	-	-	-	xmll2	-	-	xll8	-	-	-	-	-
11	20,0	75,0	5,0	xmll2	-	-	-	xmll2	-	-	xll8	-	-	-	-	-
12	30,0	60,0	10,0	xmll2	-	-	-	xmll2	-	-	xmp6	-	-	-	-	-
13	34,0	63,0	3,0	-	-	-	-	xmll12	-	-	xmll12	-	-	-	-	-
14	62,5	22,5	15,0	-	-	-	-	xl1	xl1	xmp6	Xmc4	-	-	-	-	-
15	72,0	20,0	8,0	-	-	-	-	xmll1	xmll1	xmp6	-	-	-	-	-	-
16	47,5	42,5	10,0	-	-	-	-	xmll1	xmll1	xmp6	-	-	-	-	-	-
17	48,0	47,0	5,0	-	-	-	-	xmll1	xmll1	xp6	-	-	-	-	-	-
18	50,0	48,0	2,0	-	-	-	-	xmll1	xmll1	xp6	-	-	-	-	-	-
19	27,5	35,0	37,5	xl3	-	-	-	-	-	-	xe4	xp5	xp4	xp3	xp4	-
20	33,0	32,5	34,5	xl3	-	-	-	-	-	-	xe4	xp5	xp4	xp3	-	-
21	34,5	33,5	32,0	xl2	-	-	-	-	xl2	-	xll8	xc4c3	-	-	-	-

x – Fase verificada em raios-X; m – Fase verificada em microsonda; Letra maiúscula/número – reação apresentada na Figura 6B.

Os resultados são comentados e apresentados na sequência de solidificação das ligas, com base nas micrografias em diversos aumentos (500x, 1.500x e 5.000x), sendo apresentada sempre a mais significativa dentre elas.

A Figura 6B apresenta a sugestão para a projeção Liquidus do ternário Nb–Cr–B, a partir das conclusões deste trabalho.

Nas Figuras 7A, 7B e 7C, referentes às ligas Nb_{5,0}Cr_{57,5}B_{37,5} (1), Nb_{7,5}Cr_{60,0}B_{32,5} (2) e Nb_{10,0}Cr_{62,5}B_{27,5} (3), respectivamente, verifica-se a existência das fases CrB, somente na liga 1, Cr₅B₃, na liga 01, na qual os picos são mais frequentes e intensos, e na liga 02, NbB₂, na liga 1, na qual os picos são mais frequentes e intensos, e nas ligas 02 e 03, Cr₂B, nas três ligas, Nb₂B₃, cujos picos aumentam de intensidade na sequência das três ligas, Nb₃B₄, cujos picos também aumentam de intensidade na sequência das três ligas, Nb₅B₆, nas três ligas, e Cr_{SS}, cujos picos aumentam de intensidade na sequência das três ligas. As fases Cr_{SS}, Cr₂B e Cr₅B₃ foram identificadas por microsonda nas três ligas e a fase CrB na liga 1 (Tabela 2). Na Figura 8A, liga 01, verificou-se a precipitação de primários de CrB enquanto na Figura 8B, liga 02, verificou-se a precipitação de primários de Cr₅B₃. Em ambas as ligas verifica-se a sequência de solidificações simultâneas de NbB₂ e de Cr₅B₃ (II6-II5), de NbB₂ e de Cr₂B (II5-II4), de Nb₂B₃ e de Cr₂B (II4-II3), de Nb₂B₃ e de Cr_{SS} (II3-II2) e ainda, dificilmente distinguíveis, devido à pequena quantidade presente na liga e ao baixo contraste entre as fases do sistema Nb–B, das precipitações simultâneas de Nb₃B₄ e de Cr_{SS} (II2-II1) e de Nb₅B₆ e de Cr_{SS} (II1-I3). A ausência da fase NbB nos difratogramas dessas ligas e a não visualização do eutético ternário Cr_{SS} + NbB + Nb₅B₆ (I3), indica, hipoteticamente, que o processo de solidificação terminou na reação de segunda classe II1, ou que sua quantidade na liga é muito pequena para ser detectada.

Com base nas ligas 01 e 02, cuja precipitação de primários observada foi de CrB e de Cr₅B₃, respectivamente, pode-se concluir que as calhas II7-II6 e II6-II5 passam por composições mais ricas em nióbio (Figura 6B), em relação a ambas as projeções Liquidus calculadas (Figura 6A). Além disso, a presença da fase CrB na liga 1 e sua ausência na liga 02, indica que a calha p2-II6, que envolve a reação $L + CrB \rightleftharpoons Cr_5B_3$, posiciona-se aproximadamente como previsto na projeção Liquidus calculada



com base em Peçanha et al.⁽²⁰⁾ para o sistema Nb–B. Pode-se concluir também, que a projeção *Liquidus* calculada com base em Witusiewicz et al.⁽¹³⁾ para o sistema Nb–B, nessa região do diagrama, é a mais plausível quando comparada a este estudo experimental, uma vez que a última região a solidificar em ambas as ligas envolveu a reação de segunda classe (II1), o que não seria possível na projeção *Liquidus* calculada com base em Peçanha et al.⁽²⁰⁾ para o sistema Nb–B, a qual não permitiria a presença da fase Cr_{SS}.

Na Figura 8C, liga 03, observa-se a precipitação de primários de NbB₂, seguida das precipitações simultâneas de NbB₂ e de Cr₂B (II5-II4), de Nb₂B₃ e de Cr₂B (II4-II3), de Nb₂B₃ e de Cr_{SS} (II3-II2) e ainda, dificilmente distinguíveis, devido à pequena quantidade presente na liga e ao baixo contraste entre as fases do sistema Nb–B, das precipitações simultâneas de Nb₃B₄ e de Cr_{SS} (II2-II1) e de Nb₅B₆ e de Cr_{SS} (II1-II3).

A presença da fase Cr₅B₃ na liga 02 e sua ausência na liga 03, indica que a calha p1-II5, que envolve a reação $L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$, posiciona-se aproximadamente como previsto na projeção *Liquidus* calculada com base em Peçanha et al.⁽²⁰⁾ para o sistema Nb–B. Por outro lado, A precipitação de primários NbB₂ na liga 03, permite concluir que a calha II5-II4 sofre uma inclinação para composições mais ricas em cromo (Figura 6B), intermediária entre as propostas para ambas as projeções *Liquidus* calculadas (Figura 6A).

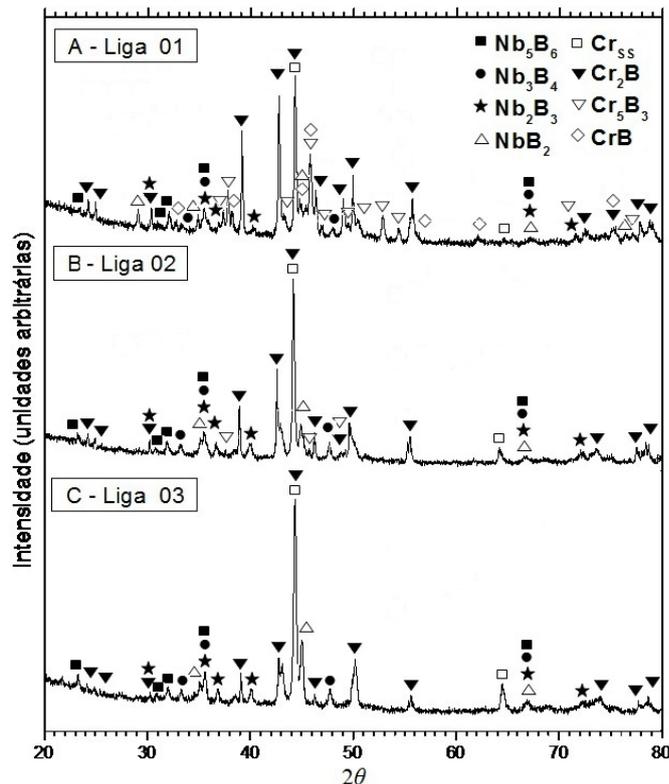


Figura 7 – Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb5,0Cr57,5B37,5 (01);
 B – Nb7,5Cr60,0B32,5 (02);
 C – Nb10,0Cr62,5B27,5 (03).

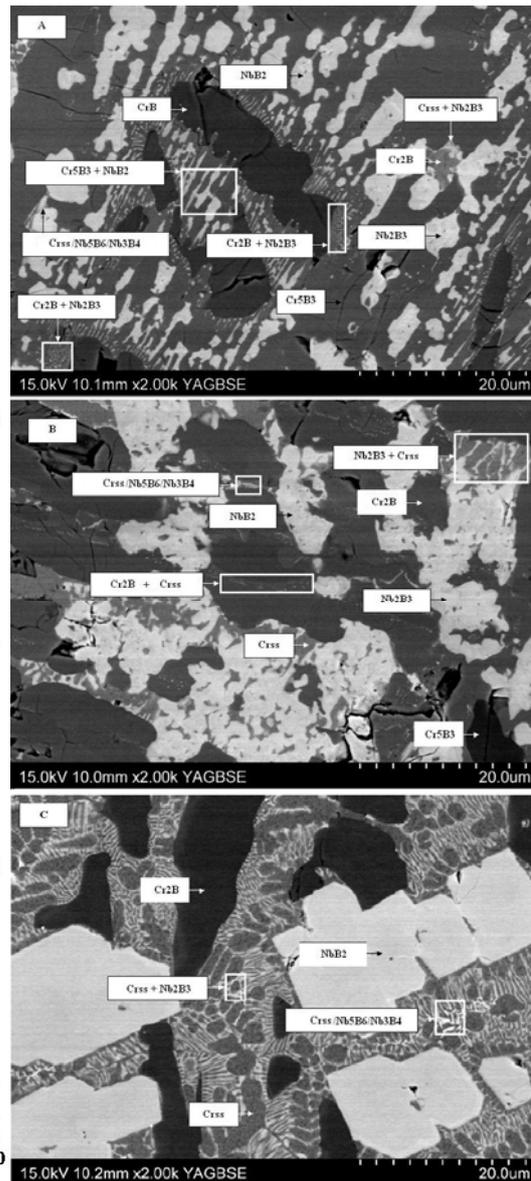


Figura 8 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb5,0Cr57,5B37,5 (01);
 B – Nb7,5Cr60,0B32,5 (02);
 C – Nb10,0Cr62,5B27,5 (03).

A Figura 9A, referente à liga Nb4,0Cr73,0B23,0 (04), mostra as fases Cr_2B , Cr_{SS} , Nb_2B_3 , Nb_3B_4 e Nb_5B_6 , sendo que as fases Cr_{SS} e Cr_2B foram identificadas por microsonda, Tabela 2. Na Figura 10A, liga 04, observa-se a precipitação de primários de Cr_2B e sequencialmente as precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Cr_2B (e3-II3), de Cr_2B , Cr_{SS} e de Nb_2B_3 na reação de segunda classe II3, de Cr_{SS} e de Nb_2B_3 (II3-II2), e também, não bem distinguíveis, as regiões prováveis de precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Nb_3B_4 (II2-II1) e de Cr_{SS} e de Nb_5B_6 (II1-I3).

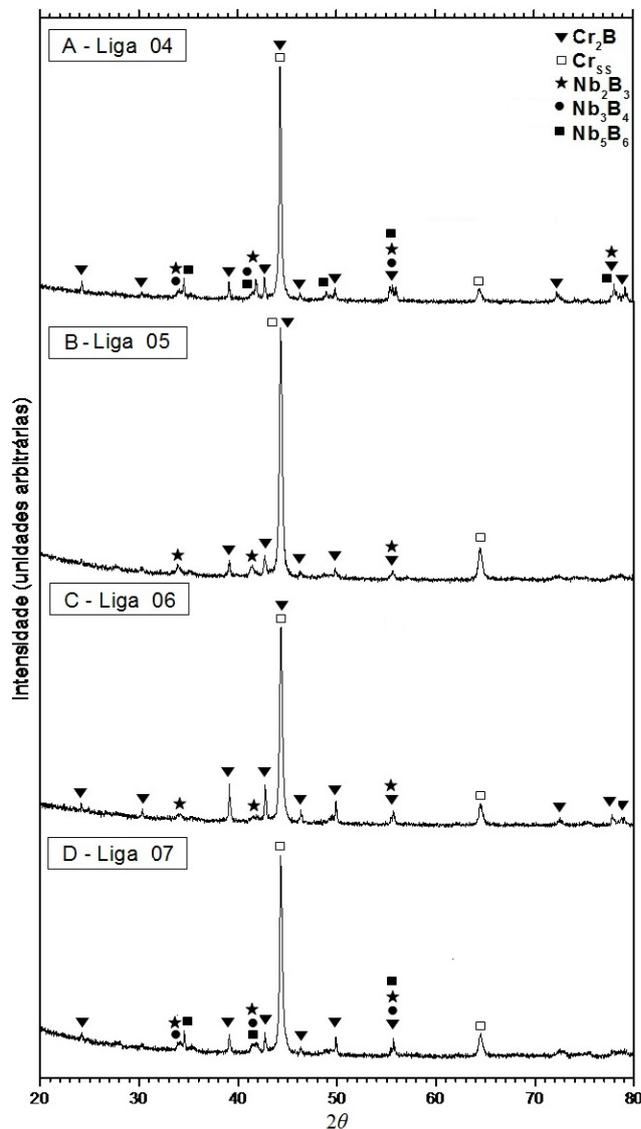


Figura 09 – Difratomogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb4,0Cr73,0B23,0 (04);

B – Nb5,0Cr82,0B13,0 (05);

C – Nb4,0Cr79,0B17,0 (06);

D – Nb6,5Cr77,5B16,0 (07).

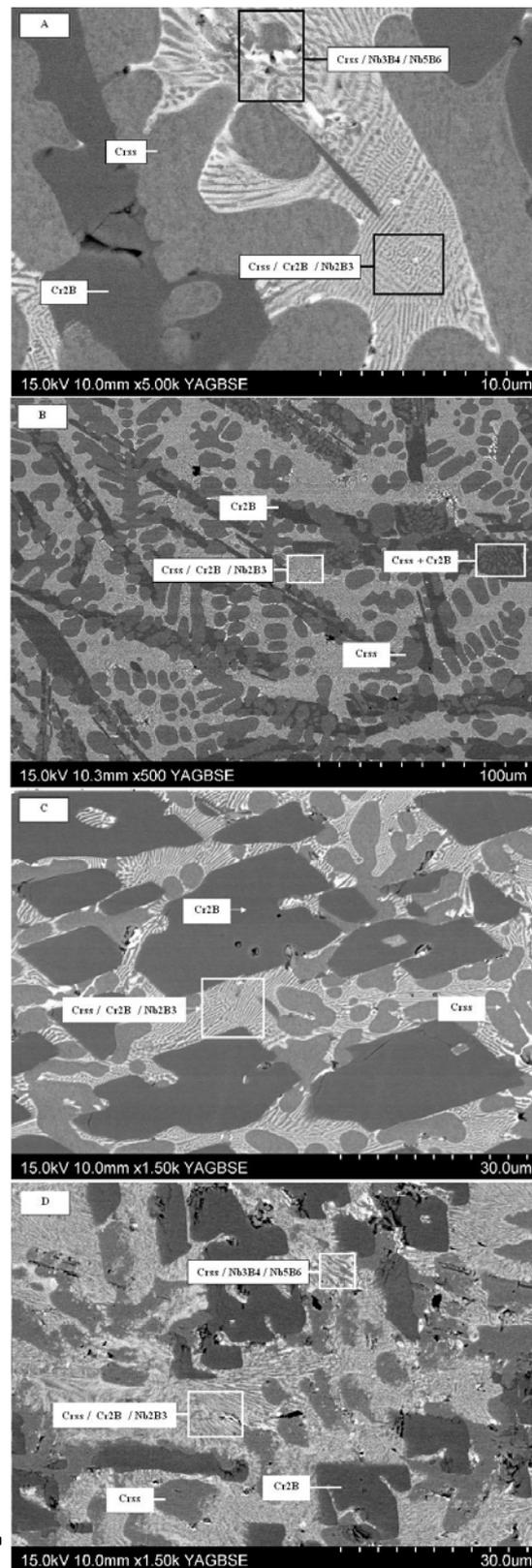


Figura 10 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb4,0Cr73,0B23,0 (04);

B – Nb5,0Cr82,0B13,0 (05);

C – Nb4,0Cr79,0B17,0 (06);

D – Nb6,5Cr77,5B16,0 (07).

Por sua vez, as Figuras 9B e 9C, referentes às ligas Nb_{5,0}Cr_{82,0}B_{13,0} (05) e Cr_{79,0}B_{17,0} (06), respectivamente, mostram as fases Cr_{SS}, Cr₂B e Nb₂B₃, sendo que as fases Cr_{SS} e Cr₂B foram identificadas por microsonda (Tabela 2). Na Figura 10B, liga 05, observa-se a precipitação de primários de Cr_{SS} e sequencialmente as precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Cr₂B (e3-II3) e de Cr₂B, Cr_{SS} e Nb₂B₃ na reação de segunda classe II3, na última região a solidificar. Por outro lado, na Figura 10C, liga 06, observa-se a precipitação de primários de Cr₂B, em menor quantidade que na liga 05, e sequencialmente as precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Cr₂B (e3-II3) e de Cr₂B, Cr_{SS} e Nb₂B₃ (II3), na última região a solidificar.

Na Figura 9D, referente à liga Nb_{6,5}Cr_{77,5}B_{16,0} (07), verifica-se as fases Cr_{SS}, Cr₂B, Nb₂B₃, Nb₃B₄ e Nb₅B₆, sendo que as fases Cr_{SS} e Cr₂B foram identificadas por microsonda (Tabela 2). Na Figura 10D, liga 07, observa-se sequencialmente as precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Cr₂B (e3-II3), de Cr₂B, Cr_{SS} e de Nb₂B₃ (II3), de Cr_{SS} e de Nb₂B₃ (II3-II2), e também, não bem distinguíveis, as regiões prováveis de precipitações simultâneas de Cr_{SS} e de Nb₃B₄ (II2-II1), de Cr_{SS} e de Nb₅B₆ (II1-I3). A não observação do eutético ternário Cr_{SS} + Nb₅B₆ + NbB (I3) nas ligas 04 e 07, indica, hipoteticamente, que a fase NbB está presente na liga em pequena quantidade para ser distinguida ou que a solidificação terminou na reação de segunda classe II1. A observação da precipitação de primários de Cr₂B nas ligas 04, 06 e 07 (Figuras 10A, 10C e 10D), respectivamente, em quantidades decrescentes, ao passo que, observa-se a precipitação de primários de Cr_{SS} na liga 05 (Figura 10B), aliada à maior intensidade dos picos de Cr_{SS} e à menor intensidade e quantidade dos picos de Cr₂B nesta liga, permite concluir que a calha e3-II3 passa por uma região de composição muito próxima aos cálculos realizados a partir de Peçanha et al.⁽²⁰⁾ e de Witusewic et al.⁽¹³⁾ (Figura 6A). Por outro lado, a precipitação simultânea de Cr₂B, Cr_{SS} e de Nb₂B₃ nas quatro ligas, demonstra que existe a reação de segunda classe II3, que envolve essas fases (Figura 6B). Da mesma forma, a ocorrência da precipitação simultânea das fases Cr_{SS}, Nb₃B₄ e Nb₅B₆, mostra que é mais plausível o cálculo realizado a partir de Witusewic et al.⁽¹³⁾ (Figura 6A), no que tange às reações de segunda classe que envolvem Cr_{SS}, Nb₂B₃ e Nb₃B₄ (II2) e Cr_{SS}, Nb₃B₄ e Nb₅B₆ (II1).

Nas Figuras 11A e 11B, referentes às ligas Nb_{12,5}Cr_{72,5}B_{15,0} (08) e Nb_{10,0}Cr_{80,0}B_{10,0} (09), respectivamente, verifica-se as fases Cr_{SS} e Nb₃B₂, sendo que a fase Cr_{SS} foi comprovada por microsonda (Tabela 2).

Na Figura 12A, liga 08, observa-se a precipitação de primários de Nb₃B₂, seguida da precipitação simultânea de Nb₃B₂ e de Cr_{SS} (II8-II2), e do eutético ternário Cr_{SS} + Nb₃B₂ + Cr₂Nb (I2), na última região a solidificar, o que demonstra a existência da reação de segunda classe que envolve NbB, Cr_{SS} e Nb₃B₂ (II8) numa composição muito próxima e pouco mais pobre em B que a liga Nb_{12,5}Cr_{72,5}B_{15,0} (08).

Na Figura 12B, liga 09, observa-se a precipitação de primários de Cr_{SS}, seguida das precipitações simultâneas de Nb₃B₂ e de Cr_{SS} (II8-II2), e do eutético ternário Cr_{SS} + Nb₃B₂ + Cr₂Nb (I2), na última região a solidificar. A verificação da existência de primários de Nb₃B₂ na liga 08 combinado com a existência de primários de Cr_{SS} na liga 09, mostra que a calha da reação $L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Nb_3B_2$ (c3-I2) passa numa região intermediária ao previsto para a projeção *Liquidus* em ambos os cálculos da Figura 6A. A não observação da fase Cr₂Nb nas Figuras 11A e 11B está possivelmente relacionada à baixa quantidade da fase nas ligas. Por sua vez, as Figuras 11C e 11D, referentes às ligas Nb_{20,0}Cr_{70,0}B_{10,0} (10) e Nb_{20,0}Cr_{75,0}B_{5,0}

(11), respectivamente, mostram as fases Cr_{SS} , Cr_2Nb e Nb_3B_2 , sendo que todas essas fases foram comprovadas por microsonda (Tabela 2).

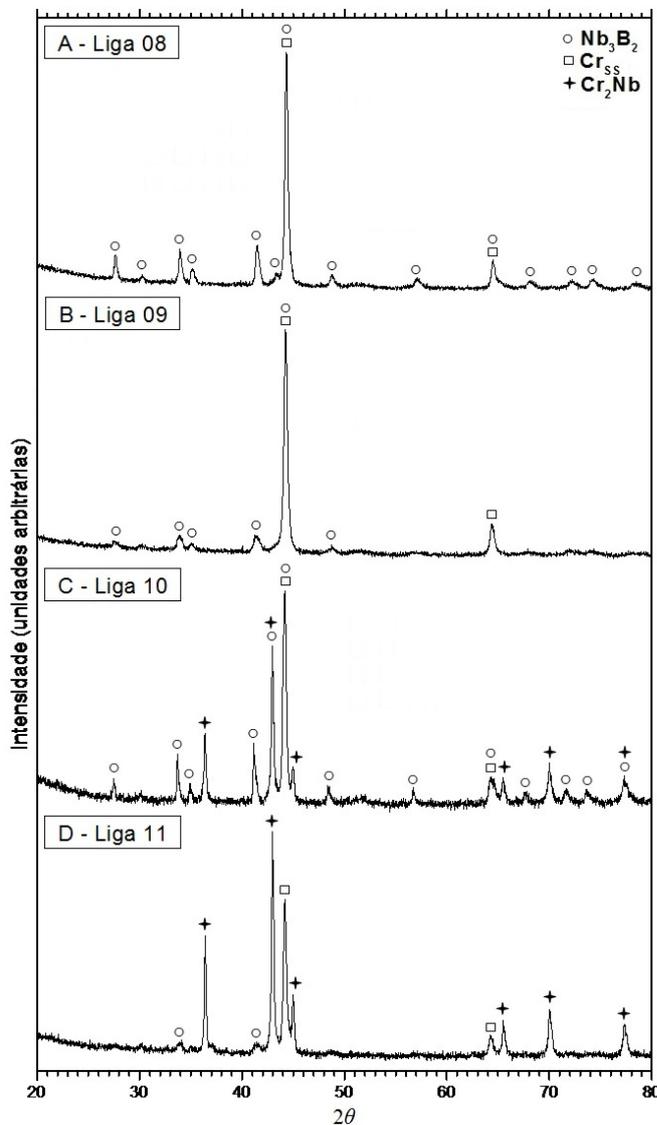


Figura 11 – Difratomogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb12,5Cr72,5B15,0 (08);
 B – Nb10,0Cr80,0B10,0 (09);
 C – Nb20,0Cr70,0B10,0 (10);
 D – Nb20,0Cr75,0B5,0 (11).

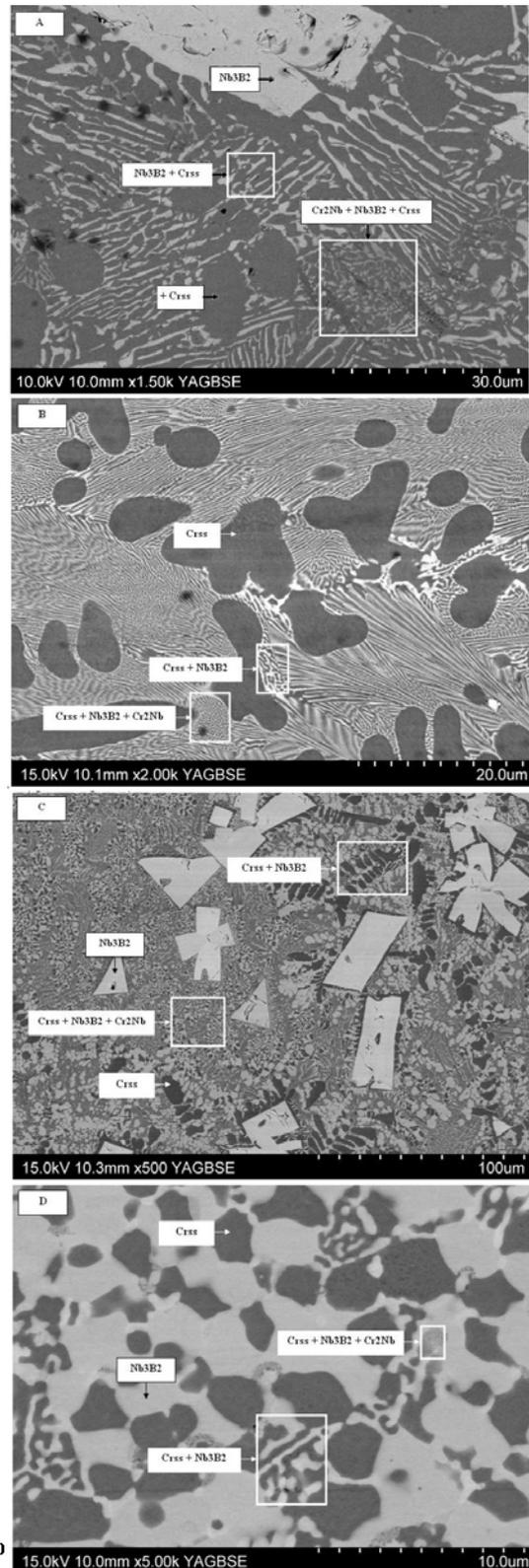


Figura 12 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb12,5Cr72,5B15,0 (08);
 B – Nb10,0Cr80,0B10,0 (09);
 C – Nb20,0Cr70,0B10,0 (10);
 D – Nb20,0Cr75,0B5,0 (11).

Na Figura 12C, liga 10, observa-se a precipitação de primários de Nb_3B_2 , seguida da precipitação simultânea de Nb_3B_2 e de Cr_{SS} (I18-I2), e do eutético ternário $Cr_{SS} + Cr_2Nb + Nb_3B_2$ (I2), na última região a solidificar. Por outro lado, na Figura 12D, liga 11, observa-se a precipitação simultânea de Cr_2B , de Nb_3B_2 e de Cr_{SS} , caracterizando a reação $L + \rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_2Nb + Nb_3B_2$ (I2). A presença de primários de Nb_3B_2 na liga 10 permite concluir que a calha I2-I3 passa numa composição abaixo de 10%at. B (Figura 6B), contrariando o resultado do cálculo para a projeção *Liquidus* que teve por base Peçanha et al.⁽²⁰⁾ (Figura 6A), enquanto que a reação eutética I2, na liga 11 (Figura 6B), está de acordo com o resultado do cálculo para a projeção *Liquidus* que teve por base Witusewic et al.⁽¹³⁾

Na Figura 13A, referente à liga Nb30,0Cr60,0B10,0 (12), verifica-se as fases Nb_3B_2 , Cr_2Nb e Cr_{SS} , sendo que todas fases foram comprovadas por microsonda (Tabela 2). Na Figura 14A, liga 12, observa-se a precipitação primária de Nb_3B_2 , seguida da precipitação simultânea de Nb_3B_2 e de Cr_2Nb (c2-I2), e do eutético ternário $Cr_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ (I2), na última região a solidificar. Por sua vez, a Figura 13B, referente à liga Nb34,0Cr63,0B3,0 (13), mostra as fases Cr_2Nb e Nb_3B_2 , sendo que a fase Cr_2Nb foi comprovada por microsonda (Tabela 2).

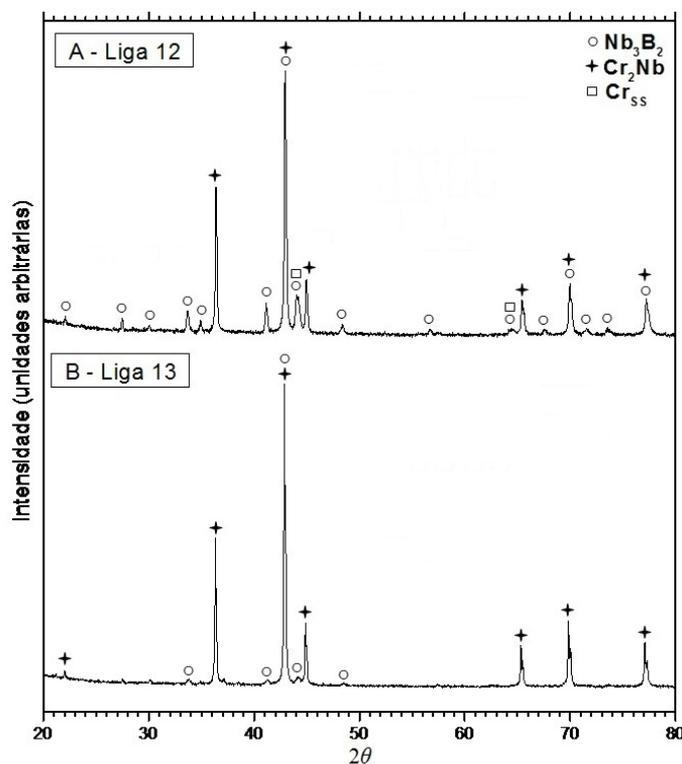


Figura 13 – Difratomogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.
 A – Nb30,0Cr60,0B10,0 (12);
 B – Nb34,0Cr63,0B3,0 (13).

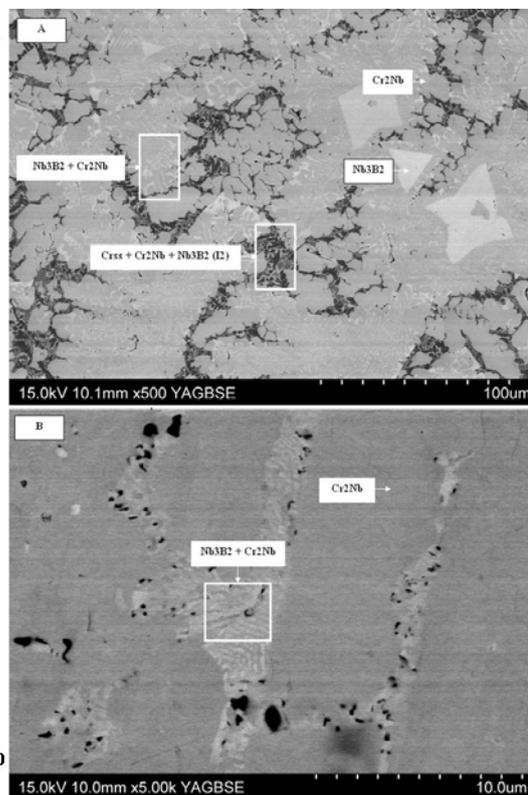


Figura 14 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.
 A – Nb30,0Cr60,0B10,0 (12);
 B – Nb34,0Cr63,0B3,0 (13).

Na Figura 14B, liga 13, observa-se a precipitação de primários de Cr_2Nb , seguida da precipitação simultânea de Nb_3B_2 e de Cr_2Nb (I1-c2-I2), na última região a solidificar. A presença de primários de Nb_3B_2 na liga 12 permite concluir que a calha I1-c2-I2 passa numa composição menor que 10%at. B (Figura 6B), enquanto que a existência de primários de Cr_2Nb na liga 13, mostra que a calha I1-c2-I2 passa numa composição maior que 03%at. B (Figura 6B), em concordância com as projeções

Liquidus calculadas (Figura 6A). Por outro lado, ao se verificar que a última região a solidificar na liga 13 é constituída da precipitação simultânea de Nb_3B_2 e de Cr_2Nb , conclui-se que a linha c1-c2, que separa o campo $Nb_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ do campo $Cr_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$, passa aproximadamente na composição $Nb_{34,0}Cr_{63,0}B_{3,0}$ (13).

Na Figura 15A, referente à liga $Nb_{62,5}Cr_{22,5}B_{15,0}$ (14), verifica-se as fases NbB , Nb_3B_2 , Nb_{SS} e Cr_2Nb , sendo que as fases Nb_3B_2 e NbB foram comprovadas por microsonda (Tabela 2). Na Figura 16A, liga 14, observa-se a precipitação de primários de NbB , seguida da formação de Nb_3B_2 e das precipitações simultâneas de Nb_3B_2 e de Nb_{SS} (p6-I1), e do eutético ternário $Nb_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ (I1), na última região a solidificar. Por sua vez, a Figura 15B, referente à liga $Nb_{72,0}Cr_{20,0}B_{8,0}$ (15), mostra as fases Nb_3B_2 , Nb_{SS} e Cr_2Nb , sendo que todas foram comprovadas por microsonda (Tabela 2). Na Figura 16B, liga 15, observa-se a precipitação de primários de Nb_{SS} , seguida das precipitações simultâneas de Nb_3B_2 e de Nb_{SS} (p6-I1), e do eutético ternário $Nb_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ (I1), na última região a solidificar. A presença de pequena quantidade de primários de NbB na liga 14, bem como a formação de Nb_3B_2 , permite concluir pela ocorrência da reação $L + NbB \rightleftharpoons Nb_2B_3$ (p6-II8) numa composição menor que 15%at. B (Figura 6B), contrariando ambas as projeções *Liquidus* calculadas, Figura 6A, que não prevêem sua existência. Por outro lado, a existência de primários de Nb_{SS} na liga 15, mostra que a calha e5-p6-I1 passa aproximadamente como é previsto pela projeção *Liquidus* calculada que teve por base Witusewic et al.⁽¹³⁾ (Figura 6A).

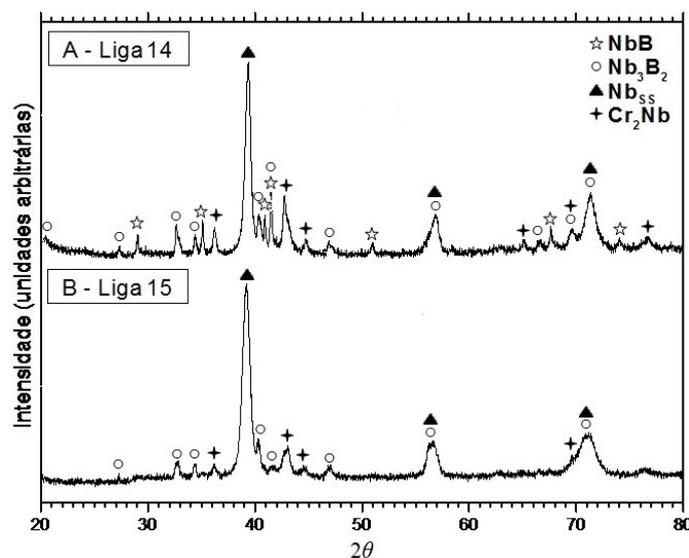


Figura 15 – Difratoformas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – $Nb_{62,5}Cr_{22,5}B_{15,0}$ (14);

B – $Nb_{72,0}Cr_{20,0}B_{8,0}$ (15).

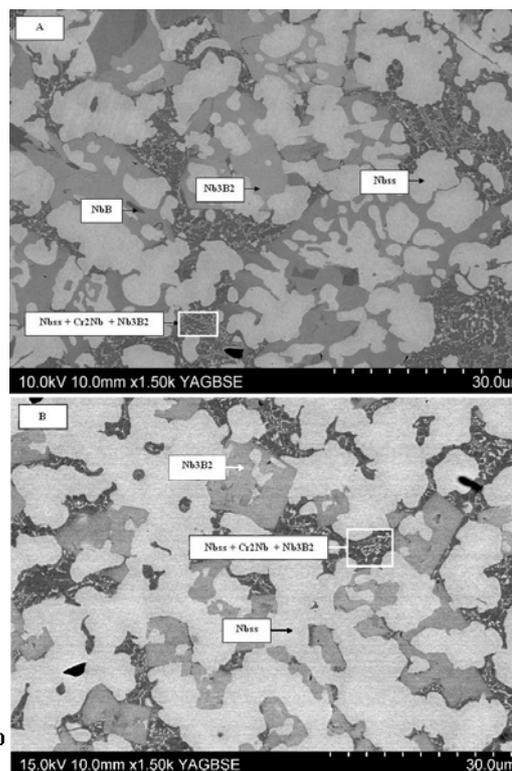


Figura 16 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – $Nb_{62,5}Cr_{22,5}B_{15,0}$ (14);

B – $Nb_{72,0}Cr_{20,0}B_{8,0}$ (15).

Nas Figuras 17A, 17B e 17C, referentes às ligas Nb_{47,5}Cr_{42,5}B_{10,0} (16), Nb_{48,0}Cr_{47,0}B_{5,0} (17) e Nb_{50,0}Cr_{48,0}B_{2,0} (18), respectivamente, verifica-se as fases Nb₃B₂ e Cr₂Nb, com picos de maior intensidade em relação às ligas 14 e 15 (Figura 15), e Nb_{SS}, com picos de menor intensidade em relação a essas ligas, sendo que as fases Nb_{SS} e Cr₂Nb foram comprovadas por microsonda nas três ligas e a fase Nb₃B₂ somente na liga 16 (Tabela 2).

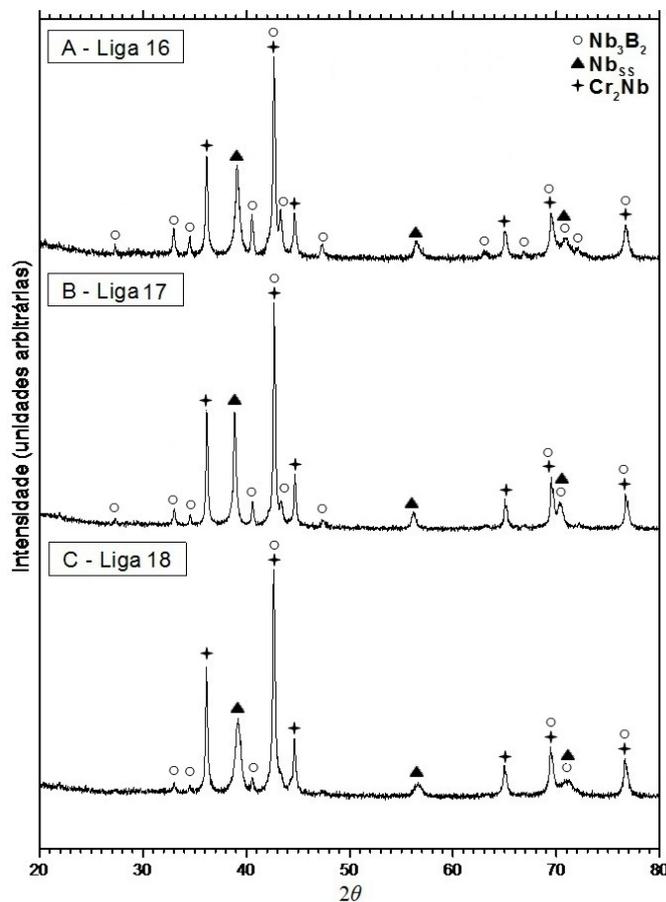


Figura 17 – Difratogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.
 A – Nb_{47,5}Cr_{42,5}B_{10,0} (16);
 B – Nb_{48,0}Cr_{47,0}B_{5,0} (17);
 C – Nb_{50,0}Cr_{48,0}B_{2,0} (18).

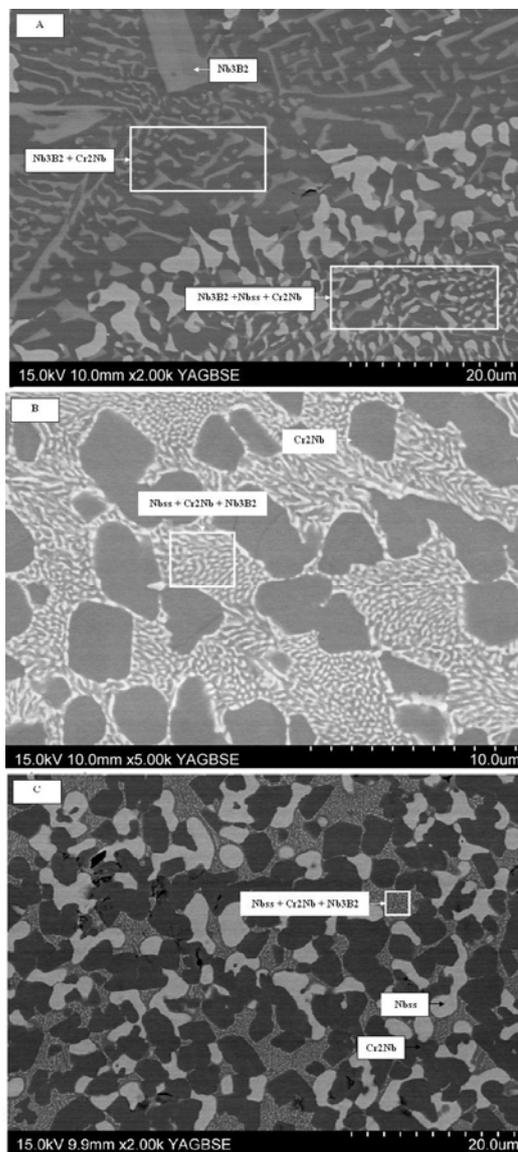


Figura 18 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.
 A – Nb_{47,5}Cr_{42,5}B_{10,0} (16);
 B – Nb_{48,0}Cr_{47,0}B_{5,0} (17);
 C – Nb_{50,0}Cr_{48,0}B_{2,0} (18).

Na Figura 18A, liga 16, observa-se a precipitação de primários de Nb₃B₂, seguida das precipitações simultâneas de Nb₃B₂ e de Cr₂Nb (c2-11), e do eutético ternário Nb_{SS} + Nb₃B₂ + Cr₂Nb (I1), na última região a solidificar. Na Figura 18B, liga 17, observa-se a precipitação de primários de Cr₂Nb e a precipitação do eutético ternário Nb_{SS} + Nb₃B₂ + Cr₂Nb (I1), na última região a solidificar. As porções ocupadas pelos primários de Cr₂Nb e a não observação da precipitação simultânea de Nb₃B₂ +

Cr_2Nb (I19-I), aliada à grande quantidade do eutético ternário I1, mostra que esta liga está muito próxima de I1. Por outro lado, na Figura 18C, liga 18, observa-se a precipitação simultânea de Cr_2Nb e de Nb_{SS} (e1-I1), seguida da precipitação do eutético ternário $\text{Nb}_{\text{SS}} + \text{Nb}_3\text{B}_2 + \text{Cr}_2\text{Nb}$ (I1), na última região a solidificar. Isto indica que a liga 18 está sobre a calha e1-I1, que se inclina para a região mais rica em Nb pouco mais acentuadamente que o previsto nas projeções *Liquidus* calculadas (Figura 6A).

Na Figura 19A, referente à liga Nb27,5Cr35,0B37,5 (19), verifica-se a existência das fases Nb_2B_2 , Nb_2B_3 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 , NbB e Cr_{SS} . Por sua vez, a Figura 19B, referente à liga Nb33,0Cr32,5B34,5 (20), mostra a existência das fases Nb_2B_3 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 , NbB e Cr_{SS} . As ligas 19 e 20 não foram analisadas por microsonda. Por outro lado, a Figura 19C, referente à liga Nb34,5Cr33,5B32,0 (21), mostra a existência das fases NbB, Nb_3B_2 , Cr_{SS} e Cr_2Nb , sendo que as fases NbB, Cr_{SS} e Cr_2Nb foram identificadas por microsonda (Tabela 2).

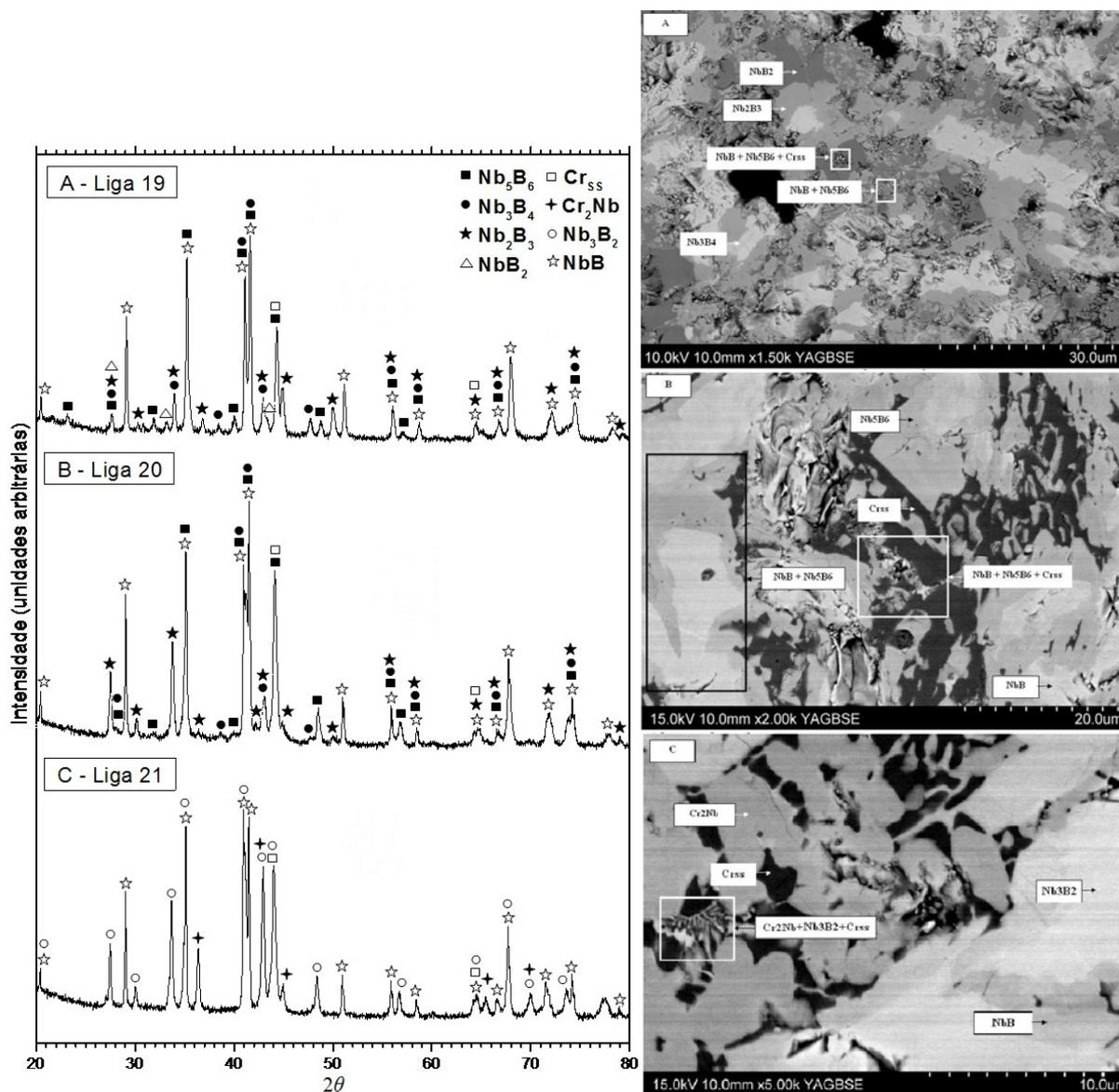


Figura 19 – Difratomogramas de raios-X (XRD) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb27,5Cr35,0B37,5 (19);
 B – Nb33,0Cr32,5B34,5 (20);
 C – Nb34,5Cr33,5B32,0 (21).

Figura 20 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Nb–Cr–B no estado bruto de fusão.

A – Nb27,5Cr35,0B37,5 (19);
 B – Nb33,0Cr32,5B34,5 (20);
 C – Nb34,5Cr33,5B32,0 (21).

Na Figura 20A, liga 19, observa-se a precipitação de primários de NbB_2 , seguida das formações de Nb_2B_3 , que envelopa NbB_2 , e de Nb_3B_4 , que envelopa Nb_2B_3 . A formação de Nb_5B_6 não foi observada diretamente, porém, é possível identificar a região de precipitação simultânea da fase Nb_5B_6 com NbB (e4-I3), e a formação do eutético ternário $Cr_{SS} + Nb_5B_6 + NbB$ (I3), na última região a solidificar.

Nas imagens obtidas da liga 20, foi possível observar as fases Nb_2B_3 e Nb_3B_4 de forma sutil, devido à baixa quantidade dessas fases na liga. Na Figura 20B, dessa liga, é possível identificar a fase Nb_5B_6 na precipitação simultânea com NbB (e4-I3), e o eutético ternário $Cr_{SS} + Nb_5B_6 + NbB$ (I3), na última região a solidificar.

Na Figura 20C, liga 21, observa-se a precipitação de primários de NbB , seguida das precipitações simultâneas de NbB e de Cr_{SS} (c3-II8), de Nb_3B_2 e de Cr_{SS} (II8-I2), e do eutético ternário $Cr_{SS} + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ (I2), na última região a solidificar. A grande quantidade de primários de NbB verificada, demonstra que a liga tem uma composição muito próxima da calha (c3-c4), que separa as calhas das reações $L \rightleftharpoons NbB + Nb_5B_6$ (e4-I3) e $L + NbB \rightleftharpoons Nb_3B_2$ (p6-II8). A presença da fase NbB_2 na liga 19 indica que a calha que correspondente à composição do líquido na formação peritética de Nb_3B_4 (p4-II2), localiza-se numa faixa de composições mais pobre em B do que se verifica na projeção *Liquidus* calculada com base em Peçanha et al.⁽²⁰⁾ para o sistema Nb–B. A presença da fase NbB_2 na liga 19 e, ao contrário, sua ausência na liga 20, considerando a proximidade composicional das duas ligas, indica que a reação $L + NbB_2 \rightleftharpoons Nb_3B_4$ (p4-p3), localiza-se numa faixa de composições muito próxima do que se verifica na projeção *Liquidus* calculada com base em Witusiewicz et al.⁽¹³⁾ para o sistema Nb–B. Por outro lado, a presença da fase Nb_2B_3 nas ligas 19 e 20, indica que ocorre a reação $L + NbB_2 \rightleftharpoons Nb_2B_3$ (p3-II4) no sistema ternário Nb–Cr–B (Figura 6B) o que não ocorre no sistema binário Nb–B (Figura 2), com p3 numa composição aproximada de $Nb > 33,0 - Cr < 32,5 - B > 34,5\%at.$ (Figura 6B), e também define a ocorrência da reação $L + Nb_2B_3 \rightleftharpoons Nb_3B_4$ (p3-II2), ambas não previstas nos cálculos para a projeção *Liquidus* (Figura 6A). A presença das fases Nb_2B_3 e Nb_3B_4 , e a ausência das fases Nb_3B_2 e Cr_2Nb na liga 20 e, ao contrário, a ausência das fases Nb_2B_3 e Nb_3B_4 e a presença das fases Nb_3B_2 e Cr_2Nb na liga 21, aliadas à presença de primários da fase NbB na liga 21, e à presença da fase Nb_5B_6 em ambas as ligas, indica a ocorrência das reações $L + Nb_3B_4 \rightleftharpoons Nb_5B_6$ (p5-II1) e $L \rightleftharpoons NbB + Nb_5B_6$ (e4-I3). Considerando a proximidade composicional dessas ligas, conclui-se que essas reações ocorrem numa faixa de composições muito próxima do que se verifica na projeção *Liquidus* calculada com base em Witusiewicz et al.⁽¹³⁾ para o sistema Nb–B.

5 CONCLUSÃO

Este estudo experimental determinou a projeção *Liquidus* do sistema ternário Nb–Cr–B na região rica em Nb–Cr até 50%at. B. Comprovou-se a presença das fases NbB_2 , Nb_2B_3 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 , NbB , Nb_3B_2 , Nb_{SS} , Cr_2Nb , CrB , Cr_5B_3 , Cr_2B e Cr_{SS} e do líquido L e as reações $L + NbB_2 \rightleftharpoons Nb_2B_3$, $L + NbB_2 \rightleftharpoons Nb_3B_4$, $L + Nb_2B_3 \rightleftharpoons Nb_3B_4$, $L + Nb_3B_4 \rightleftharpoons Nb_5B_6$, $L \rightleftharpoons NbB + Nb_5B_6$, $L \rightleftharpoons NbB$, $L + NbB \rightleftharpoons Nb_3B_2$, $L \rightleftharpoons Nb_{SS} + Cr_2Nb$, $L \rightleftharpoons Cr_2Nb$, $L \rightleftharpoons Cr_2Nb + Cr_{SS}$, $L + CrB \rightleftharpoons Cr_5B_3$, $L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$, $L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_2B$, $L \rightleftharpoons Nb_{SS} + NbB$, $L \rightleftharpoons Nb_{SS} + Nb_3B_2$, $L \rightleftharpoons Nb_3B_2 + Cr_2Nb$, $L \rightleftharpoons NbB + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons Nb_3B_2 + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons NbB_2 + CrB$, $L \rightleftharpoons NbB_2 + Cr_5B_3$, $L \rightleftharpoons Nb_2B_3 + Cr_5B_3$, $L \rightleftharpoons Nb_2B_3 + Cr_2B$, $L \rightleftharpoons Nb_2B_3 + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons Nb_3B_4 + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons Nb_5B_6 + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons NbB + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons Nb_3B_2 + Cr_{SS}$, $L \rightleftharpoons Nb_{SS} + Nb_2B_3 + Cr_2Nb$, $L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Nb_2B_3 + Cr_2Nb$ e $L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Nb_5B_6 + NbB$.



Agradecimentos

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) / Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil (COFECUB) – Projeto nº 665/10.

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA.

OLIVIER ROUER, DSc. – operador de microsonda (Université Henri Poincaré).

REFERÊNCIAS

- 1 HACK (ED.), K.. **Thermodynamic at work**. The SGTE Book. The Institut of Materials, London, UK, 1996.
- 2 **Computer Simulations from Thermodynamic Data: Materials Production and Development**. MRS Bulletin. 24, 4.1999.
- 3 **Materials research by means of multiscale computer simulation**. MRS Bulletin. 26, 3. 2001.
- 4 BEWLAY, B.P.; JACKSON, M.R.; ZHAO, J.-C.; SUBRAMANIAN, P.R.. **A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites**. Metall. Mater. Trans.. 34, A, 2043-2052. 2003.
- 5 NUNES, C.A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J. H.. **Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo–Si–B ternary system**. Intermetallics. 8, 4, 327-337. 2000.
- 6 KUZ'MA, YU. B. ; TELEGUS, V. S.; KOVALYK, D. A.. **X-ray diffraction investigation of the ternary systems V-Cr-B, Nb-Cr-B, and Mo-Cr-B**. Tradução de Poroshkovaya Metallurgiya, 5, 77, 79–87. Maio de 1969.
- 7 MASSALSKI, T.B. (ed.). *B-Nb (Boron-Niobium)*. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM, Materials Park, OH, 505-506.
- 8 NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; KIEFFER, R.Z.. **Beitrag zum Aufbau der Systeme Niob-Bor und Tantal-Bor** (in German). Z. Metallkd.. 50, 417-423. 1959.
- 9 BOLMGREN, H.; LUNDSTROM, T.J.. **A New Binary Boride Nb₅B₆**. J. Less-Common Metals. 159, 25-27. 1959.
- 10 RUDY, E.. **Compounds of Phase Diagram Data**. Air Force Materials Lab., Wright Patterson, AFB, OH, AFML-TR-65-2. Part V, 21, 127-30. 1969.
- 11 NORTON, J.T.; BLUMENTHAL, H.; SINDEBAND, S.J.. **Structure of Diborides of Titanium, Zirconium, Columbium, Tantalum and Vanadium**. Trans. AIME. 185, 749-51. 1949.
- 12 TANG, Z.; KRAMER, M.J.; AKINC, M.. **Evaluation of Phase Equilibria in the Nb-Rich Portion of Nb-B System**. Intermetallics. 16, 255-261. 2008.
- 13 WITUSIEWICZ, V.T.; BONDAR, A.A.; HECHT, U.; REX, S.; VELIKANOVA, T.YA.. **The Al-V-Nb-Ti System, I. Re-assessment of the Constituent Binary Systems B-Nb and B-Ti on the Basis of New Experimental Data**. J. Alloys Compd.. 448, 185-194. 2008.
- 14 OKAMOTO, H.. **B-Nb (Boron-Niobium), Supplemental Literature Review: Section III**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2010.
- 15 OKADA, S.; HAMANO, K.; LUNDSTROM, T.; HIGASHI, I.. **Crystal Growth of the New Compound Nb₂B₃ and the Borides NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, and NbB₂ Using the Copper-Flux Method**. 10th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds. Albuquerque, NM. 231, 456-59. 1990.
- 16 ZAKHAROV, A.M.; PSHOKIN, V.P.; IVANOVA, V.I.. **Niobium Corner of the System Nb-B-C**. Russ. Metall.. 5, 192-95. 1985.
- 17 ROGL, P.. **The System B–N–Nb, Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems**. P. Rogl and J.C. Schuster (ed.) ASM, Materials Park, OH, 68-72.



- 18 BORGES Jr, L.A.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.. **Estudo Experimental do Sistema Nióbio-Boro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.
- 19 BORGES Jr., L.A.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A.. **New Data on Phase Equilibria in the Nb-Rich Region of the Nb-B System**. Journal of Phase Equilibria. 24, 2, 140-146. 2003.
- 20 PEÇANHA, R.M.; FERREIRA, F.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A., SUNDMAN, B.. **Thermodynamic Modeling of the Nb-B System**. Intermetallics. 15, 999-1005. 2007.
- 21 NUNES, C.A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYTSIV, A.; ANDRÉ, G.; BOUREÉ, F.; OKADA, S.. **The NbB₂-Phase Revisited: Homogeneity Range, Defect Structure, Superconductivity**. Acta Mater.. 53, 13, 3679-3687. 2005.
- 22 BORGES, JR., L.A.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.. **New Data on Phase Equilibria in the Nb-Rich Region of the Nb-B System**. J. Phase Equilib.. 24, 2, 140-146. 2003.
- 23 OKAMOTO, H.. **B-Nb (Boron-Niobium), Supplemental Literature Review: Section III**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 29, 6, 539. 2008.
- 24 OKAMOTO, H.. **B-Nb (Boron-Niobium)**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 29, 201. 2008.
- 25 LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. **The B–Cr (Boron-Chromium) System**. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 7, 3, 232-237. 1986.
- 26 PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M.; ROMANOVICH, I.V. **Diagram of state of the Chromium-Boron system**. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. 8, 298-302. 1969.
- 27 PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M. **Binary Constitution Diagrams of System Composed of Various Elements and Boron**. Poroshkovaya Metallurgiya. 5, 113, 48-56. 1972.
- 28 GUY, C.N.; URAZ, A.A. **The Chromium-Boron System**. Journal of the Less-Common Metals. 48, 199-203. 1976.
- 29 ANDERSSON, S.; LUNDSTROM, T. **The Crystal Structure of CrB₄**. Acta Chemica Scandinavica. 22, 10, 3103-3110. 1968.
- 30 C. E. CAMPBELL, C.E.; KATTNER, U.R.. **Assessment of the Cr-B System and Extrapolation to the Ni-Al-Cr-B Quaternary System**. Calphad, 26, 3, 477-490, 2002.
- 31 GIGIOTTI, J.C.J.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.. **Estudo Experimental do Sistema Cromo-Boro**. 58^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia. Rio de Janeiro. 799-808. 2003.
- 32 GIGIOTTI, J.C.J.; CHAD, V.M. ; FARIA, M.I.S.T. ; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.. **Microstructural characterization of as-cast Cr-B Alloys**. Materials Characterization. 59, 47-52. 2008.
- 33 VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J.P.. **Bull. Alloy Phase Diagram**. 7, 5. 1986.
- 34 GOLDSCHMIDT, H.J., BRAND, J.A.. **The Constitution of the Chromium-Niobium-Molybdenum System**. J. Less-Common Met., 3, 44-61. 1961.
- 35 PAN, V.M.. **Dop. Akad. Nauk Ukr.**. RSR, 332-334. 1961.
- 36 COSTA NETO J.G.; FRIES S.G.; LUKAS H.L.. **Thermodynamic optimisation of the Nb-Cr system**. Calphad, 17:219, 1993.
- 37 MASSALSKI, T.B. (ed.). **B-Nb (Boron-Niobium)**. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Materials Park, OH, 473-474.
- 38 DAVID, N.; CARTIGNY, Y.; BELMONTE, T.; FIORANI, J.M.; VILASI, M.. **Thermodynamic description of the Cr–Nb–Si isothermal section at 1473 K**. Intermetallics, 14, 464–473, 2006.
- 39 MASSALSKI, T.B. (ed.). **Cr-Nb (Chromium-Niobium)**. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Materials Park, OH, 1298-1299.
- 40 KRAUS, W; NOLZE, G. **PowderCell (2.3)**. Berlin: Fed. I. Mat. Res. Test., 1999.