

PROJEÇÃO LIQUIDUS DO SISTEMA V-Si-B NA REGIÃO RICA EM VANÁDIO ¹

Carlos Angelo Nunes²
Belmira Benedita de Lima³
Gilberto Carvalho Coelho²
Paulo Atsushi Suzuki²

Resumo

Baseado no recente interesse da comunidade de engenharia e ciência dos materiais por ligas do sistema Me-Si-B (Me – metal) para aplicações estruturais em altas temperaturas, determinou-se neste trabalho a projeção liquidus do sistema V-Si-B na região rica em vanádio. Previamente a isto, os sistemas binários V-Si e V-B foram reavaliados. As ligas foram fundidas em forno a arco em cadinho de cobre refrigerado a água sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente sob alto vácuo. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Raios X por Comprimento de Onda (WDS) e Difração de Raios X (DRX). Na projeção liquidus determinada foram observadas nove regiões de solidificação primária: V_{ss} , V_3Si , T_2 , V_3B_2 , V_5Si_3 , V_6Si_5 , D_{88} , VSi_2 , VB e foram determinadas 8 reações envolvendo quatro fases: I_1 ($L \leftrightarrow V_5Si_3 + V_3Si + T_2$), I_2 ($L \leftrightarrow VB + VSi_2 + D_{88}$), II_1 ($L + VB \leftrightarrow V_3B_2 + T_2$), II_2 ($L + V_3Si \leftrightarrow V_{ss} + T_2$), II_3 ($L + V_3B_2 \leftrightarrow V_{ss} + T_2$), II_4 ($L + VB \leftrightarrow T_2 + V_5Si_3$), II_5 ($L + V_5Si_3 \leftrightarrow V_6Si_5 + D_{88}$), II_6 ($L + V_6Si_5 \leftrightarrow D_{88} + VSi_2$) e III_1 ($L + VB + V_5Si_3 \leftrightarrow D_{88}$).

Palavras-chave: Sistema V-Si-B; Ligas de vanádio; Borosilicetos; Solidificação.

¹ 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de Julho de 2005, Belo Horizonte, MG

² Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMAR

³ Doutora em Eng. de Materiais

Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

Polo Urbo-Industrial Gleba AI-6 s/nº, C.P. 116, 12600-970, Lorena, São Paulo

1 INTRODUÇÃO

Ligas dos sistemas Me-Si-B (Me – metal) tem sido estudadas visando o desenvolvimento de materiais estruturais para aplicações em temperaturas superiores àquelas nas quais as superligas à base de níquel podem trabalhar.⁽¹⁻⁴⁾ Considerando a importância da estabilidade microestrutural em altas temperaturas para tais aplicações, informações relativas a equilíbrio de fases se tornam de fundamental importância. Neste trabalho apresentamos resultados relativos à determinação da projeção liquidus do sistema V-Si-B na região rica em vanádio. Devido a limitação de espaço, não apresentaremos os resultados dos trabalhos associados à reavaliação das reações invariantes envolvendo a fase líquida dos sistemas V-Si⁽⁵⁾ e V-B.⁽⁶⁾ No caso do sistema V-Si os dados confirmaram o posicionamento das reações conforme o diagrama encontrado em Massalski, Subramanian e Okamoto.⁽⁷⁾ Já para o sistema V-B, encontramos várias inconsistências e propomos os seguintes dados que não estão de acordo com a versão atual do sistema V-B presente em Massalski, Subramanian e Okamoto:⁽⁷⁾ as composições da fase líquida das reações $L \leftrightarrow V_{ss} + V_3B_2$ e $L + VB \leftrightarrow V_3B_2$ são 12 at% e 19 at%B; a fase VB se forma congruentemente; a fase V_5B_6 se forma a partir do líquido através da reação peritética $L + V_3B_4 \leftrightarrow V_5B_6$; é proposta a reação eutética $L \leftrightarrow VB + V_5B_6$; a composição do líquido da reação $L \leftrightarrow VB_2 + \beta B$ é aproximadamente 95 at.% B. Finalmente, observamos que a composição do líquido eutético da reação $L \leftrightarrow NbB_2 + \beta B$ é próxima de 98 at. B. A projeção liquidus a ser apresentada incorpora as modificações acima referentes ao sistema V-B.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

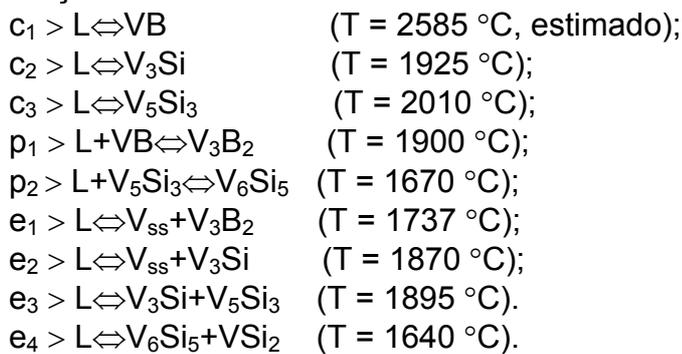
As amostras foram produzidas a partir de V (mín. 99,75%), Si (mín. 99,998%) e B (mín. 99,5%). As fusões de cada uma das ligas foram realizadas em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio sob atmosfera de argônio, em um cadinho de cobre refrigerado a água, sendo realizadas 5 (cinco) etapas de fusão com objetivo de produzir ligas homogêneas. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de Ti puro (“getter”) foi fundida para a remoção de oxigênio, vapor d’água e nitrogênio residuais do argônio. De cada uma das ligas foram removidas amostras para análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise (EDS) e difração de raios-X.

As amostras para análises via MEV e microanálise foram embutidas a quente em resina não condutora e em seguida lixadas manualmente com lixas a base de SiC na seqüência de 120 a 4000. As amostras foram então polidas com suspensão de sílica coloidal (OP-S). As imagens foram obtidas no modo elétrons retro-espalhados (ERE). A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para a microanálise semi-quantitativa (teores de V e Si) das fases presentes nas amostras dos sistemas V-Si e V-Si-B. Foi utilizado um microscópio da marca LEO modelo 1450VP com sistema EDS Link-ISIS Oxford. As análises via difração de raios-X foram realizadas na temperatura ambiente, sob radiação $CuK\alpha$ com filtro de Ni. Adotou-se as seguintes condições: tensão de 40kV; corrente de 30mA; ângulo (2θ) variando de 10° a 90° ; passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 2 segundos.

3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra a projeção *liquidus* na região V-VB-VSi₂, determinada neste estudo e indica as composições das ligas produzidas. O formato para a apresentação da projeção *liquidus* segue o adotado por Chang et al.⁽⁸⁾ As reações invariantes dos binários, tais como, peritéticas, eutéticas e congruentes são referenciadas por p_1 , p_2 , e_1 , e_2 , ... C_1 , C_2 ,

... indicadas no sentido anti-horário, iniciando no ponto referente a fusão congruente da fase VB. Os pontos de máximo que ocorrem na superfície *liquidus* são indicados por Máx 1, Máx 2 e Máx 3 e um ponto de mínimo por Mín 1. O sentido de diminuição de temperatura é indicado por setas nas linhas relativas à composição do líquido dos equilíbrios monovariantes. Os equilíbrios envolvendo quatro fases são indicados por I₁, I₂, II₁, II₂, II₃, II₄, II₅, II₆ e III₁, seguindo-se a notação dada por Rhines.⁽⁹⁾ A linha pontilhada que liga as composições V59Si5B36-V61,5Si12B26,5 (%at.) corresponde à faixa de composição da fase V₅SiB₂ e o símbolo Δ a composição V59,5Si33B7,5 (%at.) da fase D8₈. Na Figura 1 os símbolos c₁, c₂, c₃, p₁, p₂, p₃, p₄, p₅, e₁, e₂, e₃, e₄ e e₅ representam as reações invariantes dos binários V-Si e V-B:



Nesta projeção *liquidus* são observadas nove diferentes regiões de solidificação primária: V_{ss}, V₃Si, T₂, V₃B₂, V₅Si₃, V₆Si₅, D8₈, VSi₂, VB. Devido a limitação de espaço, não estão sendo mostradas aqui as diversas micrografias e difratogramas de raios-X das 67 ligas produzidas e que suportam os caminhos de solidificação descritos abaixo. Informações detalhadas podem ser encontradas em Lima.⁽⁵⁾

3.1 - Precipitação Primária de V_{ss}

As ligas 8 e 18 apresentaram um mesmo caminho de solidificação. As micrografias desta liga mostram uma microestrutura tipo eutética na região interdendrítica. Com a precipitação primária de V_{ss} e seu posterior crescimento a composição do líquido atinge a linha monovariante e₁-II₃ onde, ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss} e V₃B₂. Com a baixa solubilidade de Si na fase V₃B₂ e a significativa incorporação de B à fase V₃B₂ o teor de Si no líquido aumenta e o teor de B diminui. Assim, a composição do líquido atinge a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss} e T₂. Estes resultados mostram que as temperaturas associadas à linha e₁-II₃ diminuem no sentido de teores crescentes de Si. Desta forma, as temperaturas associadas ao equilíbrio L+V_{ss}+T₂ devem ser inferiores a 1737 °C, que corresponde à temperatura da reação eutética e₂ (L↔V_{ss}+V₃B₂). O segundo caminho de solidificação é apresentado pela liga 28. Após a precipitação primária de V_{ss} e seu posterior crescimento, a composição do líquido atinge a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+T₂. A liga 29 foi suficiente para identificar a linha monovariante e₂-II₂ como é descrito na seqüência. A solidificação desta liga é iniciada com a precipitação simultânea das fases V_{ss}+V₃Si associada à linha monovariante e₂-II₂, de forma que, a composição do líquido remanescente é enriquecida em B atingindo a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss} e T₂. Em todas as ligas apresentadas, uma microestrutura eutética formada pelas fases V_{ss} e T₂ sempre estava presente na última região a solidificar. Isto somado ao fato que na liga 28 a solidificação de V_{ss}+T₂ procede à solidificação primária de V_{ss} e a solidificação da liga se encerra durante este evento, sem novas reações envolvendo as fases V₃Si ou V₃B₂, nos permite propor a presença de um ponto de mínimo (ponto Mín.1) ao longo da linha II₂-II₃.

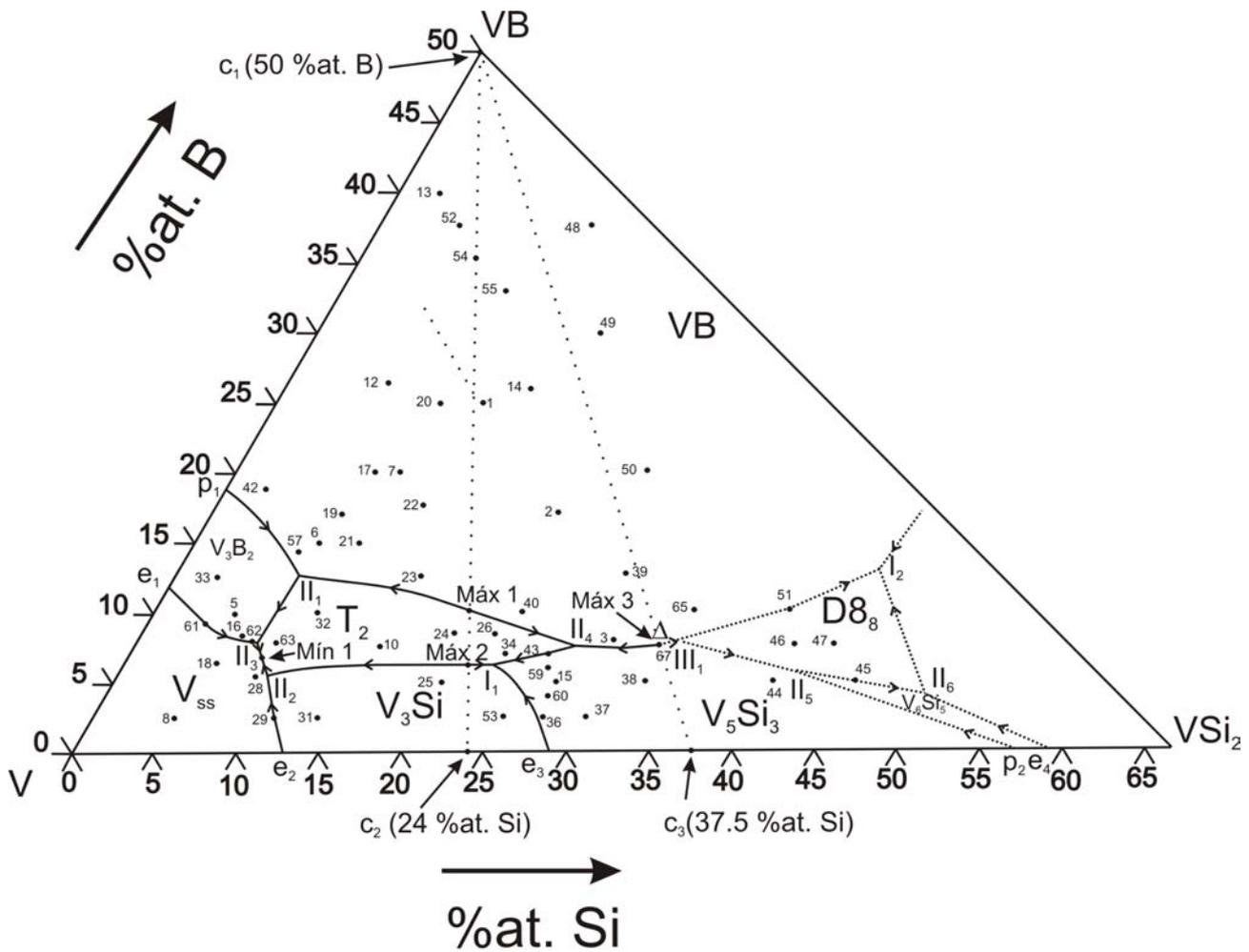


Figura 1 Projeção liquidus do sistema V-Si-B na região rica em V (V-VB-VSi₂).

3.2 Precipitação Primária de V₃B₂

Após a precipitação e subsequente crescimento da fase V₃B₂ a composição do líquido é deslocada para a linha monovariante e₁-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+V₃B₂. Isto corresponde ao evento final de solidificação das ligas 5 e 33 e é o único no caso da liga 61. No caso das ligas 16 e 62, a solidificação é encerrada quando a composição do líquido atinge a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+T₂.

3.3 Precipitação Primária de V₃Si

O primeiro caminho de solidificação é apresentado pela liga 31. Com a precipitação primária da fase V₃Si, a composição do líquido é deslocada para a linha monovariante e₂-II₂ a partir da qual ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+V₃Si. Desta forma, a composição do líquido é enriquecida em B e atinge a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+T₂ na última região a solidificar. O segundo caminho de solidificação é representado pela liga 25. Após a precipitação primária de V₃Si, a composição do líquido é deslocada em direção a linha monovariante I₁-II₂, a partir da qual ocorre a precipitação simultânea das fases V₃Si e T₂. O terceiro caminho de solidificação é representado pela liga 53. Após a precipitação primária da fase V₃Si, o líquido atinge a linha monovariante e₃-I₁ onde ocorre a precipitação simultânea das

fase $V_3Si+V_5Si_3$, de forma que, a composição do líquido remanescente atinge o eutético ternário I_1 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$.

3.4 - Precipitação Primária de T_2

O primeiro caminho de solidificação é apresentado pela liga 63. Após a precipitação primária de T_2 , a composição do líquido remanescente se desloca para a linha monovariante II_2-II_3 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_{ss}+T_2$. O segundo caminho de solidificação é representado pelas ligas 10, 24 e 32. Após a precipitação primária da fase T_2 , a composição do líquido é enriquecida em V e atinge a linha monovariante I_1-II_2 onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_3Si e T_2 , e em seguida, o líquido remanescente atinge a linha monovariante II_2-II_3 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_{ss}+T_2$. Com o aumento do teor de Si nas ligas que seguem este caminho de solidificação observa-se um aumento na fração volumétrica da região eutética contendo V_3Si+T_2 e uma diminuição da fração volumétrica da região eutética contendo $V_{ss}+T_2$. O terceiro caminho de solidificação é representado pelas ligas 26 e 34. Após a precipitação primária da fase T_2 a composição do líquido das ligas 26 e 34 atingem a linha monovariante I_1-II_4 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+T_2$, em seguida, o líquido atinge o ponto I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$. A solidificação da liga 43 é iniciada sobre a linha monovariante II_4-I_1 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+T_2$, em seguida, o líquido atinge o ponto I_1 onde ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$.

A presença de V_{ss} nas ligas com composições à esquerda e de V_5Si_3 nas ligas com composições à direita da linha imaginária que une as reações invariantes de formação congruente das fases VB (c_1) e V_3Si (c_2) indicam a existência do ponto máximo (Máx 2) na linha monovariante I_1-II_2 .

3.5 Precipitação Primária de V_5Si_3

Foram observados quatro diferentes caminhos de solidificação nesta região primária. O primeiro caminho de solidificação é representado pelas ligas 36, 37 e 60. Após a precipitação primária de V_5Si_3 o líquido caminha para a linha monovariante e_3-I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si$ e em seguida atinge o ponto I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$. A não evidência da fase V_5Si_3 na última região a solidificar nas micrografias destas ligas é devida à posição do eutético ternário ser próxima da linha V_3Si-T_2 , a quantidade de V_5Si_3 no eutético ternário I_1 seria muito pequena mesmo para uma amostra solidificada na composição do mesmo. O segundo caminho de solidificação é representado pelas ligas 15 e 59. Após a precipitação primária de V_5Si_3 o líquido atinge a linha monovariante II_4-I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases V_5Si_3 e T_2 . Em seguida, o líquido remanescente atinge o ponto I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$. O terceiro caminho de solidificação é representado pela liga 38. Após a precipitação primária de V_5Si_3 , ocorre a precipitação simultânea de V_5Si_3 e VB. Em seguida, mesmo que não evidente, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+T_2$, até que, o líquido atinge o ponto I_1 onde, ocorre a precipitação simultânea das fases $V_5Si_3+V_3Si+T_2$. O quarto caminho de solidificação é representado pela liga 44. Com a precipitação primária da fase V_5Si_3 , a composição do líquido é deslocada para a linha monovariante p_2-II_5 onde ocorre a precipitação da fase V_6Si_5 de formação tipo peritética. Em seguida, o líquido atinge a linha monovariante II_5-II_6 e caminha no campo bifásico $L+D8_8$ precipitando $D8_8$ tipo peritética. O líquido remanescente atinge a linha monovariante I_2-II_6 , onde ocorre a precipitação simultânea das fases $D8_8+VSi_2$ na última região a solidificar, e não foi suficiente para atingir o eutético ternário.

3.6 Precipitação Primária de D8₈

O primeiro caminho de solidificação é representado pelas ligas 45, 46 e 47. Após a precipitação primária da fase D8₈, a composição do líquido é deslocada para a linha monovariante I₂-II₆ onde ocorre a precipitação simultânea das fases D8₈+VSi₂; desta forma, a composição do líquido é enriquecida em B e atinge o ponto I₂, no qual ocorre a reação eutética ternária, quando o líquido remanescente se decompõe em VB+D8₈+VSi₂. O segundo caminho de solidificação é representado pela liga 51. Com a precipitação simultânea das fases D8₈ e VB, a composição do líquido atinge o ponto I₂, no qual ocorre a reação eutética ternária quando o líquido se decompõe em VB+D8₈+VSi₂.

3.7 Precipitação Primária de VB

Foram observados sete diferentes caminhos de solidificação (A, B, C, D, E, F e G) em amostras com composições contidas neste campo de precipitação primária. Aqui apresentaremos apenas dois destes. As ligas 42 e 57 apresentam um mesmo caminho de solidificação. Após a precipitação primária da fase VB, a composição do líquido caminhou em direção da linha monovariante p₁-II₁; como esta monovariante é do tipo peritética, a composição do líquido atinge o campo bifásico L+V₃B₂, onde o líquido reage com VB precipitando V₃B₂ do tipo peritética. A composição do líquido segue na direção da linha monovariante e₁-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+V₃B₂, que é a última região a solidificar na liga 42. Já na liga 57, o líquido remanescente atinge a linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+T₂. O segundo caminho de solidificação é apresentado pelas ligas 6, 12, 13 e 19. Após a precipitação primária da fase VB, a composição do líquido nestas ligas caminhou em direção da linha monovariante II₁-II₄, atingindo o campo bifásico L+T₂, onde o líquido reage com VB precipitando T₂ tipo peritética. Em seguida, a composição do líquido segue na direção da linha monovariante II₂-II₃ onde ocorre a precipitação simultânea das fases V_{ss}+T₂. Observa-se um aumento na fração volumétrica da fase VB e, conseqüentemente, uma diminuição da fração volumétrica da região eutética composta pelas fases V_{ss}+T₂ com o aumento do teor de B nas ligas que descrevem este caminho de solidificação.

4 SUMÁRIO

Através da caracterização microestrutural de ligas V-Si-B preparadas via fusão a arco, a projeção liquidus deste sistema pode ser determinada na região compreendida por V-VSi₂-VB. Além das regiões de precipitação primária das fases provenientes dos binários V-Si e V-B, foi possível também identificar regiões de precipitação primária das fases ternárias T₂ e D8₈, indicando que ambas são provenientes do líquido. A identificação de uma monovariante V_{ss}+T₂ mostra a possibilidade de crescimento de eutéticos direcionais envolvendo um borossiliceto e uma fase dúctil V_{ss}.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro para Belmira Benedita de Lima (Bolsa de Doutorado); à FAPESP pelo significativo apoio às atividades de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do DEMAR-FAENQUIL; à Empresa Teledyne Wah Chang (Albany, OR, USA) pela vanádio de alta pureza usado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KATRYCH, S.; GRYTSIV, A.; BONDAR, A.; ROGL, P.; VELIKANOVA, T.; BOHN, M. Structural materials: metal–silicon–Boron. The Nb-rich corner of the Nb–Si–B system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n.2, p. 493-497, Feb. 2004.
- 2 ITO, K.; KUMAGAI, M.; HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of $T_2/\text{Mo}_{\text{ss}}$ and $(\text{Mo},\text{Nb})_{\text{ss}}/T_1/T_2$ eutectic alloys in the Mo–Si–B system. **Scripta Materialia**, v. 49, n.4, p. 285-290, Aug. 2003.
- 3 PINTO JUNIOR, D.M.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; FERREIRA, F. Liquidus projection of the Nb–Si–B system in the Nb-rich region. **Intermetallics**, v. 11, n.3, p. 251-255, Mar. 2003.
- 4 SCHNEIBEL, J.H.; KRAMER, M.J.; EASTON, D.S. A Mo–Si–B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 3, p.217-221, Feb. 2002.
- 5 LIMA, B.B. **Determinação da seção isotérmica a 1600°C e da projeção liquidus na região rica em vanádio do sistema V-Si-B**. 2004. Tese (Doutorado EM Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena, 2004.
- 6 LIMA, B.B.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A.; ROGL, P. Evaluation of the invariant reactions of the V-B system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 25, n. 2, p. 134-139, Apr. 2004.
- 7 MASSALSKI, T.B.; SUBRAMANIAN, P.R., OKAMOTO, H. **Binary alloys phase diagrams**. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1990.
- 8 CHANG, Y.A.; NEUMANN, P.; A. MIKULA, A.; GOLDBERG, D. **Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-metal systems**. New York: The International Copper Research Association, 1979. (INCRA Monograph, 6).
- 9 RHINES, F. **Phase diagrams in metallurgy: their development and applications**. New York: McGraw Hill, 1959.

LIQUIDUS PROJECTION IN THE V-RICH REGION OF THE V-SI-B SYSTEM

*Carlos Angelo Nunes
Belmira Benedita de Lima
Gilberto Carvalho Coelho
Paulo Atsushi Suzuki*

Abstract

The aim of this work was to determine the liquidus projection in the V-VB-VSi₂ region of the V-Si-B system. Previously, the binary V-Si and V-B systems were evaluated. The alloys were produced by arc melting under pure argon in a water-cooled copper crucible. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and via X-ray diffraction (XRD). In the liquidus projection nine primary solidification regions were observed: V_{ss}, V₃Si, T₂, V₃B₂, V₅Si₃, V₆Si₅, D₈₈, VSi₂, VB and eight invariant reactions involving four phases are proposed to occur: I₁ (L↔V₅Si₃+V₃Si+T₂), I₂ (L↔VB+VSi₂+D₈₈), II₁ (L+VB↔V₃B₂+T₂), II₂ (L+V₃Si↔V_{ss}+T₂), II₃ (L+V₃B₂↔V_{ss}+T₂), II₄ (L+VB↔T₂+V₅Si₃), II₅ (L+V₅Si₃↔V₆Si₅+D₈₈), II₆ (L+V₆Si₅↔D₈₈+VSi₂) e III₁ (L+VB+V₅Si₃↔D₈₈).

Key-words: V-Si-B system; vanadium alloys; borosilicides; solidification.