**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

LÍVIA DE SOUZA RIBEIRO

Determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases Ta_5Si_3 e Cr_5Si_3 e a investigação da formação da fase $(Hf, Ti)_5Si_3$ por difratometria de raios x de alta resolução.

Lorena – SP
2009

LÍVIA DE SOUZA RIBEIRO

Determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases Ta_5Si_3 e Cr_5Si_3 e a investigação da formação da fase $(Hf, Ti)_5Si_3$ por difratometria de raios x de alta resolução.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Dr. Paulo Atsushi Suzuki

Lorena – SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Ribeiro, Livia de Souza,

Determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases Ta_5Si_3 e Cr_5Si_3 e a investigação da formação da fase $(Hf, Ti)_5Si_3$ por difratometria de raios x de alta resolução / Livia de Souza Ribeiro, orientador: Dr. Paulo Atsushi Suzuki. – Lorena, 2009.

92f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

1.Intermetálicos 2.Silicetos 3.Expansão Térmica. I Título.

CDU 669.018

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela viabilização das medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas dentro do projeto D10B-XPD-6715.”

Aos colegas do Grupo de Phase, que sempre se disponibilizaram a ajudar no que fosse preciso.

Ao Sr. Geraldo do Prado, pela grande ajuda.

No âmbito acadêmico, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki.

Agradeço à Capes pela concessão da bolsa de Mestrado no período entre Outubro de 2006 a Maio de 2008.”

Ao meu marido Sergio, que pude contar em todas as etapas do processo de construção deste trabalho.

E, principalmente, à minha mãe e meu pai gostaria de expressar minha profunda gratidão, por todo o apoio dedicado.

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela viabilização das medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas dentro do projeto D10B-XPD-6715.

Aos colegas do Grupo de Phase, que sempre se disponibilizaram a ajudar no que fosse preciso.

Ao Sr. Geraldo do Prado, pela grande ajuda.

No âmbito acadêmico, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki.

Agradeço à Capes pela concessão da bolsa de Mestrado no período entre Outubro de 2006 a Maio de 2008.

Ao meu marido Sergio, que pude contar em todas as etapas do processo de construção deste trabalho.

E, principalmente, à minha mãe e meu pai gostaria de expressar minha profunda gratidão, por todo o apoio dedicado.

Resumo

RIBEIRO, L. S. *Determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases Ta₅Si₃ e Cr₅Si₃ e a investigação da formação da fase (Hf, Ti)₅Si₃ por difratometria de raios X de alta resolução*. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Os silicetos de metais de transição têm sido investigados para possíveis aplicações em altas temperaturas. A expansão térmica é uma das principais propriedades a serem consideradas nas aplicações. Este trabalho teve como objetivos a determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases α Ta₅Si₃ e Cr₅Si₃ e a investigação da formação da fase (Hf, Ti)₅Si₃. As ligas de Ta-Si e Cr-Si foram produzidas por fusão a arco. As ligas de Ta-Si foram tratadas termicamente a 1900 °C por 3 h em argônio, enquanto que as ligas de Cr-Si foram tratadas a 1200 °C por 24 h em argônio. As ligas foram caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As medidas de difratometria de raios X de alta resolução com fonte de luz síncrotron foram realizadas nas amostras contendo as fases de interesse, α Ta₅Si₃ e Cr₅Si₃ num intervalo de temperatura entre ambiente e 800 °C. A fase α Ta₅Si₃, de estrutura tetragonal (T₂), apresentou expansão térmica de $\alpha_a = 5,9(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 9,2(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga Ta_{62,5}Si_{37,5} e $\alpha_a = 6,2(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 9,5(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga Ta₆₂Si₃₈, resultando em uma anisotropia de α_c/α_a de 1,5 para ambas as amostras. A fase Cr₅Si₃ de estrutura hexagonal (D8₈) apresentou expansão térmica de $\alpha_a = 17,1(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 11,1(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga Cr_{62,5}Si_{37,5} e $\alpha_a = 17,2(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 10,7(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga Ta₆₂Si₃₈, com anisotropia α_c/α_a de 1,5 e 1,6, respectivamente. Na segunda parte deste trabalho, as ligas de composições Hf_(62,5-x)Ti_xSi_{37,5} ($0 \leq x \leq 62,5$) com diferentes proporções de Hf e Ti foram preparadas por fusão a arco e tratadas termicamente a 1200 °C por 24 h em atmosfera de argônio. A formação da fase (Hf,Ti)₅Si₃ foi observada em todas as amostras preparadas. As amostras de composições Hf_{38,9}Ti_{23,6}Si_{37,5} e Hf_{22,5}Ti₄₀Si_{37,5} a Ti_{62,5}Si_{37,5}, apresentaram-se monofásicas. A variação nos parâmetros de rede a e c da fase hexagonal (Hf,Ti)₅Si₃ contendo diferentes teores de Hf e Ti mostrou que a fase constitui uma solução sólida em toda a extensão entre Hf₅Si₃ e Ti₅Si₃, com substituição parcial dos átomos de Hf por Ti.

Palavras-chave: Intermetálicos. Silicetos. Expansão térmica. Difratometria de raios X. Radiação Síncrotron

Abstract

RIBEIRO, L. S. *Determination of the thermal expansion coefficients for the Ta_5Si_3 and Cr_5Si_3 phases and the investigation of $(Hf, Ti)_5Si_3$ phase formation by high resolution X-ray diffraction*. 2009. 93p. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

The transition metal silicides have been investigated aiming high temperature applications. The thermal expansion is one of main properties for applications. The aim of this work was the evaluation of the thermal expansion coefficients for αTa_5Si_3 and Cr_5Si_3 phases and the investigation of $(Hf, Ti)_5Si_3$ phase formation. The Ta-Si and Cr-Si alloys were prepared by arc-melting. The Ta-Si alloys were heat-treated at 1900 °C for 3 h in argon atmosphere. The Cr-Si alloys were treated at 1200 °C for 24 h in argon. The alloys were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The αTa_5Si_3 and Cr_5Si_3 phases were analyzed in high temperatures up to 800 °C using high-resolution X-ray diffraction with synchrotron radiation source. The thermal expansion coefficients for the αTa_5Si_3 tetragonal phase (T_2) was found to be $5.9(3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ and $\alpha_c = 9.2(4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ in $Ta_{62.5}Si_{37.5}$ composition alloy and $\alpha_a = 6.2(3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ and $\alpha_c = 9.5(4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ in $Ta_{62}Si_{38}$ composition alloy. The anisotropy α_c/α_a was determined to be 1.5 for both samples. The thermal expansion coefficients for Cr_5Si_3 hexagonal phase was found to be $\alpha_a = 17.1(3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ and $\alpha_c = 11.1(4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ for $Cr_{62.5}Si_{37.5}$ composition alloy and $\alpha_a = 17.2(3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ and $\alpha_c = 10.7(4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ for $Ta_{62}Si_{38}$ composition alloy. The values of the anisotropy α_c/α_a were respectively, 1.5 and 1.6. In the second part of this work, the alloys of $Hf_{(62.5-x)}Ti_xSi_{37.5}$ ($0 \leq x \leq 62.5$) compositions with different proportion of Hf and Ti were prepared by arc-melting and heat-treated at 1200 °C for 24 h in argon atmosphere. The formation of $(Hf,Ti)_5Si_3$ phase was observed for all prepared alloys. The alloys of $Hf_{38.9}Ti_{23.6}Si_{37.5}$ and $Hf_{22.5}Ti_{40}Si_{37.5}$ to $Ti_{62.5}Si_{37.5}$ compositions were found to be single-phase. The variation in the lattice parameters a and c for the hexagonal $(Hf,Ti)_5Si_3$ phase with different proportion of Hf and Ti shown the formation of solid solution in all range between Hf_5Si_3 and Ti_5Si_3 with partial substitution of Hf by Ti.

Keywords: Intermetallics. silicides. Thermal expansion. X-ray diffraction. synchrotron radiation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 Intermetálicos – Silicetos de metais de transição	11
2.1.1 Informações sobre a fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$	14
2.2.2 Informações sobre a fase Cr_5Si_3	15
2.2.3 Informações sobre a fase Hf_5Si_3	16
2.2 Expansão térmica	20
2.2.1 Fatores que influenciam os coeficientes de expansão térmica	21
2.2.1.1 Contribuições eletrônicas para expansão térmica	21
2.2.1.2 Estimativa do CTE a partir do ponto de fusão	22
2.2.1.3 Influência de elementos de liga	23
2.2.1.4 O efeito da transformação de fase	24
2.2.1.5 O efeito das vacâncias	25
2.2.2 Técnicas de medida dos coeficientes de expansão térmica	26
2.3 Expansão térmica dos silicetos Me_5Si_3	26
2.3.1 Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo W_5Si_3 (T_1 ou $D8_m$)	26
2.3.2 Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo Cr_5B_3 (T_2 ou $D8_l$)	28
2.3.3 Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo Mn_5Si_3 (T_1 ou $D8_8$)	28
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 Preparação das ligas	31
3.2 Tratamentos térmicos	32
3.3 Caracterização microestrutural das amostras	32

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	32
3.3.2 Difratometria de raios X	33
3.3.3 Medidas de difração de raios X utilizando radiação síncroton	35
3.3.4 Medidas de difração de raios X em alta temperatura	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Expansão térmica da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$	41
4.2 Expansão térmica da fase Cr_5Si_3	50
4.3 Comparação da expansão térmica nos compostos M_5Si_3	59
4.4 Formação da fase $(\text{Hf}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$	62
4.4.1 Análise composicional das amostras tratadas termicamente por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	75
5 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais que apresentam um comportamento adequado em diferentes condições de temperatura tornou-se uma necessidade nos dias de hoje. O avanço tecnológico vem principalmente de novos materiais estruturais, dotados de características que lhes permitam serem submetidos a grandes esforços em altas temperaturas, propriedades estas que não podem ser encontradas em materiais convencionais. Pode-se citar como exemplo o caso das turbinas empregadas na aviação. Os diversos componentes presentes nas turbinas, como por exemplo, as câmaras de combustão (SIM; HAGEL, 1972) estão sujeitas a tensões cíclicas, à fadiga térmica e trabalham em ambiente corrosivo em altas temperaturas.

As aplicações para os aços são limitadas a temperaturas inferiores a 1000 °C, enquanto as superligas à base de níquel podem trabalhar sob carregamento em temperaturas da ordem de 85 % do seu ponto de fusão, o que corresponde a aproximadamente 1150 °C (JACKSON et al, 1996[a]; JACKSON et al, 1996[b]). As superligas de última geração, à base de níquel, podem ser utilizadas sob carregamento em temperaturas próximas de 1250 °C

O desenvolvimento de novas ligas para aplicações estruturais em altas temperaturas, que apresentam um balanço adequado de propriedades, como baixa densidade, ponto de fusão elevado, alta resistência mecânica e resistência à oxidação em altas temperaturas (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), têm recebido muita atenção nas últimas décadas. Sob o ponto de vista da pesquisa básica, diversos aspectos como o entendimento dos mecanismos de deformação, fratura frágil, a melhoria das propriedades mecânicas e metalúrgicas pela adição de elementos na liga, controle microestrutural e a otimização das variáveis de processamento têm sido investigados.

Dentre estes materiais, os intermetálicos têm recebido grande atenção devido à promissora perspectiva de aplicações como material estrutural em temperaturas elevadas. Os silicetos, por exemplo, têm sido considerados para aplicações na indústria de microeletrônica (PIERSON, 1992) por apresentarem baixa resistividade elétrica e por suportarem alta temperatura de processamento.

Os compostos intermetálicos possuem, em geral, uma estrutura cristalina diferente da cúbica, apresentando anisotropia de expansão térmica, ou seja, os coeficientes de expansão térmica nos diferentes eixos cristalográficos são diferentes. A anisotropia é indesejada nos materiais que passam por ciclagens térmicas, pois tensões internas significativas podem ser geradas, seguido de aparecimento de trincas com eventual falha do componente em serviço

(ZHAO; KRAMER; AKINC, 2004), sendo importante no desenvolvimento de materiais cuja aplicação se destina a altas temperaturas.

A expansão térmica de boretos, silicetos e boro-silicetos de metais têm sido determinadas em vista às possíveis aplicações em altas temperaturas (SCHNEIBEL et al, 2004; ZHANG; WU, 1997; SCHNEIBEL; RAWN, 2004). Os sistemas binários M-Si e M-B e os ternários M-Si-B, onde M representa um metal de transição, têm sido investigados pelo Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP). Alguns dos sistemas investigados até o momento são: Nb-Si-B, Ta-Si-B, V-Si-B, Ti-Si-B, Zr-Si-B, Cr-B, Cr-Si-B, Hf-Si-B, Nb-B, Ti-B e Ta-B (CHAD et al, 2008; RODRIGUES et al, 2006[a]; RODRIGUES et al, 2006[b]; RODRIGUES, 2005; RODRIGUES et al, 2004; GIGOLOTTI, 2003; RODRIGUES, 2001).

Um dos objetivos deste trabalho foi a determinação dos coeficientes de expansão térmica das fases Ta_5Si_3 e Cr_5Si_3 , bem como avaliar os valores de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica.

O segundo objetivo deste trabalho foi a investigação da formação da fase $(Hf, Ti)_5Si_3$. No sistema Hf-Si, a fase Hf_5Si_3 é estável somente em altas temperaturas, acima de 1900 °C (BEWLAY; SUTLIFF; BISHOP, 1999; ZHAO et al, 2000). Entretanto, os resultados da literatura indicam que a fase Hf_5Si_3 pode ser estabilizada em baixas temperaturas com adição de Ti na estrutura cristalina. (YANG et al, 2003; ZHAO; BEWLAY; JACKSON, 2001; YANG; BEWLAY; CHANG, 2006). Neste trabalho, a formação, a estabilidade e a estrutura cristalina da fase $(Hf, Ti)_5Si_3$ contendo diferentes teores de Hf e Ti foi investigada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Intermetálicos – Silicetos de metais de transição

Ligas intermetálicas têm sido consideradas como uma alternativa tecnológica às atuais ligas utilizadas em aplicações estruturais em altas temperaturas. Dentre os intermetálicos atualmente estudados, os aluminetos e silicetos são de grande interesse, pois possuem maior resistência à oxidação e corrosão devido à formação de uma camada passiva de óxido, alumina ou sílica, a qual tende a proteger a superfície estabilizando-os para aplicações em altas temperaturas (BEWLAY; JACKSON; SUBRAMANIAN, 1999; BRIANT, 1994; ENGASTRON; LONNBERG, 1998; KOCH, 1998; SADANANDA et al, 1999; TERENTIEVA, 2003; WARDCLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; YOSHIMI et al, 2003). Além disso, estes compostos aliam a combinação de alta resistência à fluência em elevadas temperaturas, uma razoável resistência à fratura frágil em temperatura ambiente (PETROVIC, 1995; SUBRAMANIAN et al, 1995) e estabilidade estrutural em altas temperaturas (AIKIN, 1997; SADANADA; FENG, 1993).

Dentre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1400 °C, aquelas a base de Mo e Si tem sido investigados (DASGUPTA; UMARJI, 2006; FU; SCHNEIBEL, 2003; FU; WANG, 2000; CHU et al., 1999; NUNES, 1997). Isto é devido principalmente ao alto ponto de fusão (MoSi_2 para 2030 °C e Mo_5Si_3 para 2180 °C) e excelente resistência à oxidação ao ar (RAWN et al, 2001; SHAH et al, 1995; ZHAO; KRAMER; AKINC, 2004). Porém, estas fases apresentam baixa ductilidade e tenacidade em baixas temperaturas e baixa resistência mecânica em temperaturas acima de 1000 °C (AIKIN, 1997; CHAN, 2001; DASGUPTA; UMARJI, 2006).

Os intermetálicos do tipo M_5Si_3 (M = metal de transição dos grupos VI –V –VI) que possuem altos pontos de fusão (2180 °C para Mo_5Si_3) e amplas faixas de homogeneidade, (RAMBERG, 1994) apresentam potencial para aplicações (BEWLAY et al, 2003). A fase Ti_5Si_3 , por exemplo, exhibe alto ponto de fusão, 2130 °C, baixa densidade, 4,32 g/cm³ (FROMMEYER; ROSENKRANZ; LÜDECKE, 1990) e exhibe excelente resistência à oxidação (THOM; AKINC, 1995) com adições intersticiais apropriadas. Entretanto, uma alta anisotropia da expansão térmica limita severamente seu uso na prática. A diminuição do alto valor de anisotropia tem sido atingido adicionando-se elementos intersticiais, como C, N, O e B (WILLIAMS; KRAMER; AKINC, 2000) ou substituindo parte do Ti por elementos como o

Cr, Ta, Hf, Zr, entre outros metais de transição das famílias VI –V –VI da tabela periódica (SCHNEIBEL; RAWN, 2004).

A fase Nb_5Si_3 , que possui ponto de fusão de 2484 °C, apresenta grande potencial para aplicações em altas temperaturas. Dentre as diversas propriedades interessantes, pode-se citar um baixo valor de anisotropia de expansão térmica, $\alpha_c/\alpha_a = 1,2$ (RODRIGUES et al, 2004). Compostos baseados em Nb solução sólida com silicetos de alta resistência mecânica, como o Nb_5Si_3 (BEWLAY et al, 2004; BEWLAY; JACKSON; LIPSITT, 1996) aliada ao uso de elementos ligantes como Hf e Ti, mostraram propriedades como resistência mecânica em altas temperaturas e resistência à oxidação, onde a fase Nb_5Si_3 , que passa a ter a estrutura cristalina hexagonal, possui um baixo grau de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica (BEWLAY et al, 1999).

Os compostos M_5Si_3 podem cristalizar-se em três estruturas diferentes (VILLARS; CALVERT, 1991):

i) Tipo Mn_5Si_3 ($D8_8$), hexagonal

Designação Strukturbericht: ***D8₈***
 Símbolo de Pearson: ***hP16***
 Grupo espacial: ***P6₃/mcm***

Tabela 2.1 – Posições atômicas do protótipo Mn_5Si_3 (VILLARS; CALVERT, 1991).

Protótipo Mn_5Si_3 ($D8_8$)		Posições Atômicas		
Átomos	Posições Wyckoff	X	Y	Z
Mn1	4d	1/3	2/3	0
Mn2	6g	0,236	0	1/4
Si	6g	0,600	0	1/4

ii) Tipo W_5Si_3 (T_1 ou $D8_m$), tetragonal

Designação Strukturbericht: ***D8_m***
 Símbolo de Pearson: ***tI32***
 Grupo espacial: ***I4/mcm***

Tabela 2.2 – Posições atômicas do protótipo W_5Si_3 (VILLARS; CALVERT, 1991).

Protótipo W_5Si_3 (T_1)		Posições Atômicas		
Átomos	Posições Wyckoff	X	Y	Z
Si	4a	0	0	1/4
W	4b	0	1/2	1/4
Si	8h	0,171	0,670	0
W	16k	0,704	0,223	0

iii) Tipo Cr_5B_3 , (T_2 ou $D8_l$), tetragonal.

Designação Strukturbericht: $D8_l$

Símbolo de Pearson: $tI32$

Grupo espacial: $I4/mcm$

Tabela 2.3 – Posições atômicas do protótipo Cr_5B_3 (VILLARS; CALVERT, 1991).

Protótipo Cr_5B_3 (T_2)		Posições Atômicas		
Átomos	Posições Wyckoff	X	Y	Z
B	4a	0	0	1/4
Cr	4b	0	1/2	1/4
B	8h	0,375	0,875	0
Cr	16l	0,166	0,666	0,150

Os intermetálicos do tipo M_5Si_3 cristalizam-se em estruturas diferentes da cúbica. Deste modo, quando sujeito a altas temperaturas, podem expandir de forma anisotrópica, onde o coeficiente de expansão térmica é mais elevado ao longo de um dos eixos cristalográficos, em relação ao outro. Este comportamento é indesejável em materiais policristalinos, uma vez que favorece o surgimento de trincas. A Tabela 2.4 mostra os parâmetros de rede em temperatura ambiente dos silicetos das famílias IV-B, V-B e VI-B.

Tabela 2.4 – Parâmetros de rede dos compostos intermetálicos (M_5Si_3) dos grupos IV-B, V-B e VI-B.

Grupo	Estrutura Cristalina	Fase (M_5Si_3)	Parâmetro de rede (298 K)
IV- B	Hexagonal ($D8_8$)	Ti_5Si_3	$a = 7,461 \text{ \AA}$ $c = 5,151 \text{ \AA}$
	Hexagonal ($D8_8$)	Zr_5Si_3 (*)	$a = 7,886 \text{ \AA}$ $c = 5,558 \text{ \AA}$
	Hexagonal ($D8_8$)	Hf_5Si_3 (**)	$a = 7,820 \text{ \AA}$ $c = 5,503 \text{ \AA}$
V-B	Tetragonal ($D8_m/T_1$)	V_5Si_3	$a = 9,430 \text{ \AA}$ $c = 4,710 \text{ \AA}$
	Tetragonal ($D8_l/T_2$)	Nb_5Si_3	$a = 6,570 \text{ \AA}$ $c = 11,880 \text{ \AA}$
	Tetragonal ($D8_l/T_2$)	Ta_5Si_3	$a = 6,516 \text{ \AA}$ $c = 11,873 \text{ \AA}$
VI-B	Tetragonal ($D8_m/T_1$)	Cr_5Si_3	$a = 9,170 \text{ \AA}$ $c = 4,636 \text{ \AA}$
	Tetragonal ($D8_m/T_1$)	Mo_5Si_3	$a = 9,650 \text{ \AA}$ $c = 4,911 \text{ \AA}$
	Tetragonal ($D8_m/T_1$)	W_5Si_3	$a = 9,645 \text{ \AA}$ $c = 4,970 \text{ \AA}$

(*) Zr_5Si_3 , T= 2020 K(**) Hf_5Si_3 T = 2273 K

2.1.1 – Informações sobre a fase αTa_5Si_3

De acordo com o diagrama binário Ta-Si mostrado na Figura 2.1 (MASSALSKI, 1990), são reportadas a existência de duas fases de estequiometria Ta_5Si_3 : fase α e β . A fase βTa_5Si_3 se forma congruentemente a 2550 °C. A fase Ta_5Si_3 apresenta uma transformação polimórfica em 2160 °C. A fase β cristaliza-se numa estrutura cristalina cujo protótipo é W_5Si_3 (fase T_1),

de rede tetragonal e grupo espacial I4/mcm, com os parâmetros de rede $a = 9,88 \text{ \AA}$ e $c = 5,06 \text{ \AA}$. A fase α cristaliza-se numa estrutura tetragonal, cujo protótipo é Cr_5B_3 (fase T_2), mostrado na Tabela 2.2, com os parâmetros de rede $a = 6,516 \text{ \AA}$ e $c = 11,873 \text{ \AA}$ (VILLARS; CALVERT, 1991).

Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema binário Ta-Si (MASSALSKI, 1990).

2.1.2 – Informações sobre a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$

No sistema Cr-Si, são reportadas duas fases de estequiometria Cr_5Si_3 : fase α e β (MASSALSKI, 1990). De acordo com o diagrama de fases Cr-Si (Figura 2.2), a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ forma-se congruentemente a $1680 \text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se uma transformação rede $a = 9,170 \text{ \AA}$ e $c = 4,636 \text{ \AA}$ (VILLARS; CALVERT, 1991). polimórfica a $1505 \text{ }^\circ\text{C}$. Num estudo recente, a formação da fase β não foi observada (CHAD, 2008). A fase α cristaliza-se na estrutura T_1 (grupo espacial I4/mcm), com os parâmetros de

Figura 2.2 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-Si (MASSALSKI, 1990).

2.1.3 – Informações sobre a fase (Hf,Ti)₅Si₃

O háfnio, um elemento da família IV-B da tabela periódica, tem importância no estudo dos materiais estruturais para alta temperatura, pois possui excelentes propriedades mecânicas além da alta resistência à corrosão (BEWLAY et al, 1997; JACKSON et al, 1996[a]). Analisando o diagrama de fases do binário Hf-Si, não são encontradas evidências sobre a existência da fase Hf_5Si_3 em temperatura ambiente (BEWLAY; SUTLIFF; BISHOP, 1999). Além disso, a existência da fase Hf_5Si_3 é indicada somente em temperaturas acima de 1900 °C (Figura 2.3).

A fase Hf_5Si_3 cristaliza-se numa estrutura hexagonal, cujo protótipo é Mn_5Si_3 (chamada de $D8_8$), grupo espacial $P6_3/mcm$ e parâmetros de rede $a = 7,844 \text{ \AA}$ e $c = 5,492 \text{ \AA}$ (VILLARS; CALVERT, 1991).

Alguns estudos indicam que a fase Hf_5Si_3 pode ser estabilizada em temperatura ambiente através da adição de elementos intersticiais como o C, N e O (BRUKL, 1968; KIEFFER; BENESOVSKY, 1958; NOWOTNY et al, 1958).

Figura 2.3 – Diagrama de fases do sistema binário Hf-Si (YANG; BEWLAY; CHANG, 2006).

Os resultados apresentados na literatura (YANG; BEWLAY; CHANG, 2006; YANG et al, 2003) indicam também, que a substituição parcial de Hf por Ti pode estabilizar a fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. A Figura 2.4 mostra o diagrama de fases binário do sistema Hf-Ti. O diagrama mostra apenas a formação das soluções sólidas α e β neste sistema. A Figura 2.5 mostra o diagrama de fases binário do sistema Ti-Si. A fase Ti_5Si_3 é estável em baixas temperaturas e possui uma faixa de miscibilidade de 36,5 a 38,5% at. de Ti.

Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema Hf-Ti (MASSALSKI, 1990).

Figura 2.5 – Diagrama de fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990).

A Figura 2.6 mostra a isoterma do sistema ternário Hf-Ti-Si à 1350 °C. A presença da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ é observada no intervalo de composição de 23,6 a 62,5 % at. de Ti. A região de existência dessa fase é uma linha na qual a composição do silício é constante (37,5% at.). Nesta região, a formação da fase deve ser limitada pelos raios atômicos $R(\text{Hf}) = 1,55 \text{ \AA}$ e $R(\text{Ti}) = 1,40 \text{ \AA}$ (SLATER, 1964).

A fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ cristaliza-se numa estrutura do tipo hexagonal (chamada de D8_8 , protótipo Mn_5Si_3) e parâmetros de rede $a = 7,5418 \text{ \AA}$ e $c = 5,1892 \text{ \AA}$ (YANG et al, 2003).

Figura 2.6 – Isoterma a 1350 °C do sistema ternário Hf-Ti-Si (YANG; BEWLAY; CHANG, 2006).

2.2 – Expansão térmica

As dimensões da maioria das substâncias aumentam quando são aquecidas à pressão constante. Esta propriedade é conhecida como expansão térmica. Entretanto, não é incomum observar a contração do volume das substâncias ao serem submetidas ao calor. Além disso, alguns sólidos podem expandir em algumas direções enquanto contrai em outras. Por isso, convencionou-se generalizar o termo expansão térmica como qualquer variação dimensional que ocorre com a mudança de temperatura à pressão constante.

A explicação mais simples para a expansão térmica assume forças centrais entre pares de átomos interagindo. A forma assimétrica da curva de energia potencial (Figura 2.7) é responsável pelo aumento na distância média dos átomos quando eles vibram ao longo de suas linhas de ligação.

Uma explicação intuitiva difundida para a expansão térmica é que átomos precisam de espaço para vibrar. A vibração depende do raio atômico e sofre uma forte repulsão em distâncias interatômicas pequenas. Além disso, depende fortemente do tipo da energia de ligação atômica (TAYLOR, 1998; LEITE; CASTRO, 1972).

Figura 2.7 - Gráfico de energia potencial total de um sistema em função da distância internuclear, onde na temperatura próxima do zero absoluto, a distância interatômica de equilíbrio é mínima.

De uma maneira geral, mesmo no estado fundamental, os átomos apresentam movimentos vibracionais devido à excitação térmica. Quanto mais elevadas forem as temperaturas a que estão sujeitas, maiores serão essas vibrações, onde a amplitude vibracional média dos átomos corresponde à largura do poço de potencial em cada temperatura. Desta

forma, quanto maior a energia de ligação atômica, mais estreito será o poço de potencial e consequentemente, menor será a expansão térmica deste material em função da temperatura (ZIMAN, 1972).

Assim, o coeficiente de expansão térmica linear num dado eixo cristalográfico pode ser definido como:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_{300K}} \left(\frac{\partial l_T}{\partial T} \right)_p \quad (2.1)$$

onde: α_l é o coeficiente de expansão térmica na direção do eixo cristalográfico l .

l_T é o parâmetro de rede num determinado eixo cristalográfico, na temperatura T .

$\partial l / \partial T$ é a derivada da função que descreve a variação do parâmetro de rede l em função da temperatura.

A partir do resultado do coeficiente de expansão térmica nos diferentes eixos cristalográficos, pode-se obter a anisotropia da expansão térmica pela razão entre os coeficientes de expansão térmica em cada eixo cristalino. Quando as fases possuem estruturas tetragonais ou hexagonais, a anisotropia é definida por:

$$\text{Anisotropia} = \alpha_c / \alpha_a \quad (2.2)$$

Onde: α_c – coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo c

α_a – coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo a

Desta maneira, quanto maior o grau de anisotropia, maior a diferença da expansão térmica entre os eixos a e c . Do ponto de vista aplicado, é a probabilidade de surgimento de micro-trincas durante a manufatura é maior.

2.2.1 – Fatores que influenciam os coeficientes de expansão térmica

2.2.1.1 – Contribuições eletrônicas para a expansão térmica

Existem duas fontes físicas que contribuem para um alto coeficiente de expansão térmica ao longo da direção [001] em comparação com o coeficiente na direção [100], por

exemplo. Por isso, apesar de ser apenas uma aproximação, a separação de efeitos eletrônicos e vibracionais é essencial para o entendimento da expansão térmica.

2.2.1.2 – Estimativa do CTE a partir do ponto de fusão

Carnelly em 1879 e Lemeray em 1900, mostraram uma relação aproximada entre os CET linear e os pontos de fusão dos elementos químicos. A Figura 2.11 apresenta a relação dos coeficientes de expansão térmica lineares em função dos pontos de fusão. A curva indica que o comportamento linear do CET dos elementos decresce com o aumento do ponto de fusão. Dessa maneira, os CET de elementos de baixo ponto de fusão são relativamente maiores comparados a àqueles de baixo ponto de fusão. Nota-se que neste caso, o comportamento independe da estrutura cristalina dos compostos. A Figura 2.12 mostra uma relação obtida por Wang (WANG; REEBER, 1998) entre os coeficientes de expansão térmica linear de metais refratários e a temperatura.

Figura 2.11 - Relação entre os coeficientes de expansão térmica linear e os pontos de fusão dos elementos químicos (TAYLOR, 1998)

Figura 2.12 – Relação entre os coeficientes de expansão térmica de metais refratários e a temperatura (WANG; REEBER, 1998).

2.2.1.3 – Influência de elementos de liga

Os coeficientes de expansão térmica de ligas metálicas variam de acordo com os coeficientes de expansão térmica dos seus constituintes. Os coeficientes de expansão térmica diminuem à medida que se adicionam elementos com baixos coeficientes de expansão térmica e aumentam à medida que se adicionam elementos com altos coeficientes de expansão térmica. A Figura 2.13 mostra a relação entre os coeficientes de expansão térmica do alumínio e a adição de elementos na liga. Hori (TAYLOR, 1998) mostrou que os coeficientes de expansão térmica do alumínio sofrem uma redução significativa com a adição de Cu, Si, Ni, Fe ou Ti, que possuem coeficientes de expansão térmica mais baixos que o do alumínio. Os coeficientes de expansão térmica do Al sofrem um pequeno aumento com a adição de Mg, que possui coeficientes de expansão térmica maior que o do Al.

Figura 2.13 – Efeito da adição de elementos químicos na expansão térmica do alumínio.

2.2.1.4 – O efeito da transformação de fase

As transformações de fases podem ocorrer de duas formas distintas: as transformações de primeira e de segunda ordem. As transformações de primeira ordem em um monocristal são caracterizadas por mudanças em sua estrutura, podendo-se destacar as mudanças descontínuas no volume em uma dada temperatura e pressão constante. Isto ocorre quando há uma transformação de uma estrutura cristalina em outra, como ocorre com o Fe em 1184 K. Nesta temperatura, ocorre uma mudança alotrópica de cúbico de corpo centrado para cúbico de face centrada, alterando assim os valores dos CET (Figura 2.14).

A transformação de segunda ordem é caracterizada geralmente, pelo desaparecimento de estruturas ordenadas, ocasionando uma mudança descontínua nos CET, para valores maiores ou menores. A Figura 2.15 é caracterizada pela transformação de segunda ordem que ocorre no Mg_3Cd em temperaturas próximas a 420 K.

Figura 2.14 – Expansão térmica linear do ferro mostrando o efeito da transição de fases.

Figura 2.15 – Expansão térmica linear do Mg_3Cd mostrando o efeito da transformação de fase.

2.2.1.5 – O efeito das vacâncias

Defeito é definido como qualquer descontinuidade em um sólido cristalino que possui uma estrutura periódica e perfeita (TAYLOR, 1998). Alguns deles podem ser causados por impurezas químicas, sítios vagos na rede ou por átomos intersticiais. Todo cristal real é imperfeito em algum aspecto.

Um tipo de imperfeição é a vacância, que consiste na ausência de um átomo ou íon, conhecido como defeito de Schottky. Este defeito pode ser criado em um cristal perfeito por transferência de um átomo do sítio interno da rede para um sítio na superfície do cristal. Outro tipo de vacância são os defeitos de Frenkel, onde um átomo é transferido de um sítio da rede para uma posição intersticial.

Quando um metal é aquecido e as vacâncias são termicamente ativadas, é esperado um aumento na expansão térmica. Entretanto, em temperaturas próximas ao ponto de fusão, este aumento torna-se expressivo, onde a concentração de defeitos é maior. Desta forma, a expansão térmica adicional, pode ser considerada para descontar a energia de formação de vacâncias, entropia de formação e a concentração de vacâncias.

2.2.2 – Técnicas de medida dos coeficientes de expansão térmica

Duas técnicas distintas podem ser utilizadas com o objetivo de analisar esta ocorrência:

Dilatometria: é um dos métodos mais simples. É uma técnica onde as variações dimensionais de uma amostra são medidas em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra se encontra sujeita a um programa de temperatura controlada. Esta técnica fornece o valor de expansão térmica total do corpo de prova. Assim, não é possível medir a expansão térmica de cada fase que constitui o material analisado, bem como determinar a expansão térmica das diferentes direções cristalográficas num material policristalino. Uma outra desvantagem é que para esta medida é necessário confeccionar o corpo de prova nas dimensões especificadas, o que pode ser uma tarefa difícil, principalmente no caso de materiais frágeis.

Difratometria de raios X: apesar de ser uma técnica mais trabalhosa, permite obter informações sobre a expansão térmica de cada uma das fases que constitui um material multifásico, inclusive informações relativas a anisotropia da expansão térmica destas fases. Neste método não se tem a necessidade de fabricar corpos de prova já que os experimentos podem ser realizados com as amostras na forma de pó.

2.3 – Expansão térmica dos silicetos Me_5Si_3

2.3.1 – Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo W_5Si_3 (T_1 ou $D8_m$)

Os silicetos que cristalizam numa estrutura tetragonal do tipo T_1 , como as fases Mo_5Si_3 , Cr_5Si_3 e W_5Si_3 apresentam uma forte ligação interatômica no plano basal e uma alta anarmonicidade da rede na direção do eixo cristalográfico c que influenciam fortemente o comportamento deste material em alta temperatura. Fu *et al* (FU; WANG 2000; FU; SCHNEIBEL, 2003; SCHNEIBEL; FU, 2005), mostraram em seus trabalhos que o composto Mo_5Si_3 apresenta um plano formado por Mo-Si-Mo no plano basal com ligações covalentes fortes e uma cadeia de átomos de Mo ao longo do eixo c , como mostra a Figura 2.8. De acordo com os autores, a cadeia de átomos exibe alta anarmonicidade, favorecendo a promoção de alta expansão térmica na direção do eixo c .

Figura 2.8 – Estrutura cristalina do Mo_5Si_3 , visão da direção cristalográfica c , mostrando a estrutura de cadeias formada pelos átomos de Mo (SCHNEIBEL et al, 2004).

Em seus trabalhos, Fu *et al*, sugeriram que é possível reduzir a anisotropia no CET, se o acoplamento entre as camadas entre os planos fosse menos dominado pelo componente de ligação na direção c através de duas técnicas distintas, que podem ser utilizadas com o objetivo de diminuir essa anarmonicidade.

Na primeira delas, adicionando átomos com raios atômicos maiores, verifica-se que esses átomos ocupam os sítios relativamente grandes que não fazem parte da cadeia. Nesse caso, as cadeias são alongadas e a anarmonicidade diminui, reduzindo o CET no eixo c . Outra maneira é adicionar átomos menores que o Mo (no caso da fase Mo_5Si_3). Estes provavelmente irão ocupar os sítios menores da cadeia, reduzindo também a anarmonicidade e o CET no eixo c .

Como resultado destes estudos, foi verificado que alguns silicetos do tipo M_5Si_3 que exibem a estrutura de cadeia de átomos de metais refratários tiveram seus valores de anarmonicidade reduzidos, indicando que a modificação da ligação e a anarmonicidade dessas cadeias pode controlar o comportamento desses materiais.

Outros autores, que estudaram o comportamento das fases Mo_5Si_3 e W_5Si_3 , observaram que ao adicionar elementos de pequenos raios atômicos como o boro, ocorria uma mudança estrutural, como é o caso de Mo_5SiB_2 que possui estrutura tetragonal T_2 ou o composto $\text{W}_{58}\text{Si}_{21}\text{B}_{21}$ que cristaliza numa estrutura tetragonal T_1 .

2.3.2 – Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo Cr_5B_3 (T_2 ou D8_1)

Na literatura, autores (FU; WANG, 2000; FU; SCHNEIBEL, 2003) atribuem o fato dos silicetos de estrutura tetragonal T_2 (Nb_5Si_3) apresentarem os menores resultados de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica à não existência dos sítios que formam cadeias de átomos. A Figura 2.9 mostra a estrutura cristalina do tipo Cr_5B_3 , onde os átomos do metal refratário ocupam as posições cristalográficas 4c e 16l.

Figura 2.9 – Estrutura cristalina de compostos que cristalizam na estrutura tipo Cr_5B_3 , visão da direção cristalográfica c .

2.3.3 – Silicetos que cristalizam em estruturas do tipo Mn_5Si_3 (D8_8)

Silicetos de estrutura do tipo hexagonal (V_5Si_3 , Ti_5Si_3 , Zr_5Si_3 e Hf_5Si_3), como o Ti_5Si_3 apresentam características similares aos compostos que cristalizam em uma estrutura tetragonal do tipo T_1 que apresenta a estrutura de cadeias. Neste caso, os átomos ocupam a posição 4d que também exibem alta anarmonicidade, favorecendo da mesma forma a promoção de alta expansão térmica na direção c , como mostra a Figura 2.10.

Figura 2.10 – Estrutura cristalina de Ti_5Si_3 , visão da direção c , mostrando a estrutura de cadeias formada pelos átomos de Mo na posição 4d (SCHNEIBEL et al, 2004).

Da mesma forma que nos silicetos de estrutura T_1 , as duas técnicas podem ser utilizadas com o objetivo de diminuir essa anarmonicidade. Na primeira delas, adicionando átomos com raios atômicos maiores, onde os átomos ocupam os sítios relativamente grandes, que não fazem parte da cadeia. Neste caso, as cadeias são alongadas e a anarmonicidade diminui, reduzindo o CET no eixo c . Outra maneira é adicionar átomos menores que o Ti (no caso da fase Ti_5Si_3). Estes provavelmente vão ocupar sítios menores da cadeia, reduzindo também a anarmonicidade e o CET no eixo c .

Como resultado destes estudos, foi verificado que alguns silicetos do tipo Me_5Si_3 que exibem a estrutura de cadeia de átomos de metais refratários tiveram seus valores de anarmonicidade reduzidos, indicando que a modificação da ligação e anarmonicidade dessas cadeias pode controlar o comportamento desses materiais (IKARASHI et al, 1994).

A Tabela 2.5 mostra os valores dos coeficientes de expansão térmica dos silicetos de estequiometria M_5Si_3 das famílias IV-B, V-B e VI-B.

Tabela 2.5 – Coeficientes de expansão térmica dos silicetos das famílias IV-B, V-B e VI-B.

Estrutura	Fase (M_5Si_3)	Coeficiente de expansão térmica	Anisotropia α_c / α_a	Referência
T_1	Nb_5Si_3	$\alpha_a = 7,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 8,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,2$	(Rodrigues et al, 2004)
	Ta_5Si_3	$\alpha_a = 5,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 7,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,3$	(Rodrigues, 2001)
T_2	V_5Si_3	$\alpha_a = 9,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 11,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,3$	(Rodrigues, 2001)
	Cr_5Si_3	Não há resultados na literatura		
	Mo_5Si_3	$\alpha_a = 6,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 11,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,8$	(Rodrigues, 2001; Fu; Schneibel, 2003)
	W_5Si_3	$\alpha_a = 5,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 16,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 3,3$	(Rodrigues et al, 2007)
$D8_8$	Ti_5Si_3	$\alpha_a = 6,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $\alpha_c = 16,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 2,7$	(Schneibel; Rawn, 2004)
	Zr_5Si_3	Não há resultados na literatura	$\alpha_c / \alpha_a = 2,8$ $\alpha_c / \alpha_a = 3,2$	(Schneibel; Rawn, 2004)
	$(Ti_{12,5}Hf)_5Si_3$ Hf_5Si_3	Não há resultados na literatura	$\alpha_c / \alpha_a = 2,2$	(Schneibel; Rawn, 2004)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das ligas

As ligas deste trabalho foram produzidas a partir de materiais de alta pureza: tântalo (min. 99,95 %) em chapa ou em pó, háfnio (min. 99,7 %) em pedaços, cromo (min. 99,98 %) e silício (min. 99,99 %) na forma de pó. As amostras foram preparadas com massa de aproximadamente 7 g, nas seguintes composições:

Tabela 3.1 – Composição nominal das ligas produzidas dos sistemas Ta-Si e Cr-Si.

Composição (% at)	
$Ta_{62,5}Si_{37,5}$	$Cr_{62,5}Si_{37,5}$
$Ta_{62}Si_{38}$	$Cr_{62}Si_{38}$
$Ta_{63}Si_{37}$	$Cr_{63}Si_{37}$

Tabela 3.2 – Composição nominal das ligas produzidas dos sistemas Hf-Ti-Si.

Composição (% at)	
$Hf_{62,5}Si_{37,5}$	$Hf_{32,5}Ti_{30}Si_{37,5}$
$Hf_{56,25}Ti_{6,25}Si_{37,5}$	$Hf_{22,5}Ti_{40}Si_{37,5}$
$Hf_{50}Ti_{12,5}Si_{37,5}$	$Hf_{12,5}Ti_{50}Si_{37,5}$
$Hf_{43,75}Ti_{18,75}Si_{37,5}$	$Hf_{2,5}Ti_{60}Si_{37,5}$
$Hf_{38,9}Ti_{23,6}Si_{37,5}$	$Ti_{62,5}Si_{37,5}$

A fusão das ligas foi realizada em um forno a arco modelo Flükiger (Figura 3.1a), utilizando um cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio, (Figura 3.1b) sob atmosfera de argônio e um pedaço de titânio, para a absorção de gases remanescentes. Para garantir a homogeneidade, as amostras foram submetidas a três fusões.

Figura 3.1 - Forno a arco modelo Flükiger.

3.2 Tratamentos térmicos

As ligas foram produzidas de forma que as composições escolhidas levassem à formação de ligas monofásicas ou próxima delas. Devido ao resfriamento fora das condições de equilíbrio durante a fusão a arco, foram feitos tratamentos térmicos nos lingotes no sentido de se obter a microestrutura de equilíbrio e também aliviar tensões geradas durante o resfriamento.

Os tratamentos térmicos a 1200 °C foram realizados em um forno tubular de marca LINDENBERG/BLUE-M (Figura 3.2a), com elementos resistentes de MoSi_2 . As amostras das ligas de Cr-Si e Hf-Ti-Si foram encapsuladas em tubos de quartzo injetando-se argônio de alta pureza e tratadas por 24 h.

As amostras do sistema Ta-Si foram tratadas a 1900 °C por 3 h em um cadinho de tântalo num forno Bipolar, confeccionado no DEMAR/EEL (Figura 3.2b).

Figura 3.2 – a) forno tubular da marca LINDENBERG/BLUE-M
b) forno bipolar, confeccionado no DEMAR/EEL

3.3 Caracterização microestrutural das amostras

As amostras das ligas fundidas e as tratadas termicamente foram analisadas inicialmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX).

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a verificação da homogeneidade da liga, composição e distribuição das fases formadas antes e após os tratamentos térmicos.

Para a obtenção das micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise composicional por espectrometria de energia dispersiva (EDS), as amostras foram preparadas segundo as técnicas convencionais de metalografia: embutimento a quente em resina, lixamento manual com lixas a base de SiC, (220, 400, 600, 800, 1200 e 4000) e polimento com suspensão de sílica coloidal OPS.

As micrografias foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura de marca LEO-ZEISS modelo 1450 VP (Figura 3.3). As amostras no estado bruto de fusão e após os tratamentos térmicos foram analisadas através de micrografias de elétrons retroespalhados (BSE). A espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada com um espectrômetro da marca Oxford INCA Energy.

Figura 3.3 – Microscópio eletrônico de varredura LEO-ZEISS modelo 1450 VP, com espectrômetro Oxford INCA Energy.

3.3.2 Difratometria de raios X

As medidas de difratometria de raios X (DRX) em temperatura ambiente foram realizadas com o objetivo de identificar as fases presentes nas ligas após a etapa de fusão e os tratamentos térmicos.

Os lingotes foram reduzidos a pó em um pilão de aço inoxidável e em seguida foi passado numa peneira de 80 mesh. O pó foi submetido a um ímã para a remoção de qualquer

partícula de ferro originário do pilão. Por fim, o pó foi novamente cominuído em um almofariz de ágata.

As medidas foram realizadas num equipamento de marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ usando monocromador de grafite e amostras na forma de pó. As medidas foram realizadas nas seguintes condições: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo angular entre 10° a 90° , passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 3 s.

As fases cristalinas presentes foram identificadas inicialmente através da comparação com os dados registrados nas fichas JCPDS (JCPDS, 1978). A seguir, foram feitas simulações de difratogramas através do programa Powdercell (KRAUS; NOLZE, 1999), a partir das informações sobre as estruturas cristalinas reportadas na literatura (VILLARS; CALVERT, 1991). O refinamento da estrutura cristalina das fases presentes foi feita utilizando o método de Rietveld, através do programa Fullprof Suíte (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1996).

Figura 3.4 – Difratorômetro Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite.

3.3.3 – Medidas de difratometria de raios X utilizando a radiação síncrotron

A técnica de difratometria de raios X com fonte de radiação síncrotron permite a obtenção de alta intensidade difratada, alta resolução angular das reflexões e a possibilidade de escolha dos comprimentos de onda. Com isso, é possível escolher uma energia cuja absorção pelos átomos é baixa, evitando-se o fenômeno de fluorescência de raios X, que promove a diminuição na intensidade difratada e o aumento do ruído de fundo (BROWN et al, 1993). Além disso, a radiação é estritamente monocromática, sem a presença das radiações $K\alpha_2$, $K\beta$ e contínua, presente nos feixes de raios X provenientes do tubo de raios X.

A luz síncrotron é uma radiação eletromagnética de alta intensidade produzida por elétrons de alta energia num acelerador circular de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético, de ultravioleta a raios X.

A Figura 3.5 mostra uma vista geral do anel de armazenamento de elétrons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde estão situadas diversas estações de trabalho que utilizam a radiação síncrotron. Elétrons são injetados e acelerados no anel menor até atingirem uma alta energia. Em seguida, são injetados no anel maior, até atingirem a energia de 1,37 GeV, onde estão localizados eletroímãs denominados dipolos magnéticos. Os elétrons, ao passarem por campos magnéticos gerados pelos dipolos são desviados pela força de Lorentz. Nestes pontos, ocorre a emissão de uma radiação eletromagnética, denominada radiação síncrotron, devido à aceleração relativística dos elétrons. Esta radiação, na faixa de ultravioleta e raios X são utilizados em diversos experimentos, conduzidos nas estações experimentais. Nas linha de difratometria de raios X, a radiação é monocromatizada utilizando-se monocromadores.

Na figura 3.6 é possível observar uma das estações de trabalho no interior do prédio do anel, onde são realizadas medidas de difratometria de raios X de pó (XPD). A radiação gerada é coletada e direcionada por uma tubulação até o difratômetro.

Figura 3.5 – Vista do anel de armazenamento de elétrons do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Figura 3.6 – Foto de uma estação de trabalho, a linha XPD.

As medidas de difratometria de raios X com fonte de luz síncrotron das amostras de Hf-Si-B na forma de pó na temperatura ambiente foram realizadas na estação experimental D12A-XRD1. A energia adotada foi de 9,9985 keV ($\lambda = 1,2400 \text{ \AA}$). As varreduras foram realizadas num intervalo angular aproximado entre 20 a 70 °, passo angular de 0,01 ° e tempo de contagem de aproximadamente de 1 s por ponto.

3.3.4 – Medidas de difratometria de raios X em alta temperatura

As medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas com radiação síncrotron foram realizadas utilizando um forno de alta temperatura acoplado a um difratômetro Huber na linha D10B-XPD (Figura 3.7). A Figura 3.8 mostra uma foto com os detalhes do forno

Figura 3.7 – Difratômetro Huber, com câmara de alta temperatura acoplada.

Figura 3.8 – Visualização da entrada do porta amostras.

As amostras em pó ($< 30 \mu\text{m}$) foram compactadas na forma de pastilhas num formato cilíndrico com 12 mm de diâmetro e espessura aproximada de 2 mm. Em seguida, foram lixadas até o diâmetro de 9,5 mm para o encaixe no suporte, como mostra a Figura 3.9.

Figura 3.9 – Porta amostra e a amostra na forma de pastilha

A energia adotada para as análises de DRX de alta temperatura foi de 9,500 keV ($\lambda = 1,3051 \text{ \AA}$). A energia foi verificada por meio das medidas de um pó padrão de LaB_6 (SRM 660a), adquirida da NIST (National Institute of Standards and Technology).

Para a realização das medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas, foi utilizado MgO de estrutura cúbica como padrão para a determinação da temperatura real na amostra em relação à temperatura programada no forno. Este composto é estável no intervalo de temperatura na qual foram realizadas as medidas e por não apresentar reação com o suporte.

A partir dos difratogramas do padrão (MgO) em diferentes temperaturas, é determinado o parâmetro de rede a da fase nestas temperaturas. A comparação entre os valores determinado durante a calibração do forno e os dados de expansão térmica da fase MgO (SUZUKI, 1975), permite determinar precisamente a temperatura real da amostra em cada medida, como mostrado na Figura 3.10. A Tabela 3.3 mostra as temperaturas reais e as obtidas no termopar.

Figura 3.10 – Curva de calibração de temperatura do forno. O gráfico mostra o logaritmo neperiano do parâmetro de rede a da fase MgO em função da temperatura. Os símbolos em vermelho representam as medidas realizadas neste trabalho.

Tabela 3.3 – Comparação entre as temperaturas reais e as medidas no termopar.

Temperatura no termopar	Temperatura corrigida
200 °C (473 K)	268 °C (541 K)
400 °C (673 K)	471 °C (744 K)
600 °C (873 K)	646 °C (919 K)
800 °C (1073 K)	800 °C (1073 K)
850 °C (1123 K)	850 °C (1123 K)

Após os ajustes iniciais, foram escolhidas as temperaturas no intervalo entre 200 até 600 °C em incrementos de 200 °C. A rampa de subida de temperatura foi de 15 °C/min até a estabilização da temperatura de cada análise. As varreduras foram realizadas num intervalo

angular aproximado entre 20 a 70 ° para as ligas de Cr-Si e Ta-Si, passo angular de 0,005 ° e tempo de contagem de aproximadamente de 1 s por ponto.

Os parâmetros de rede das fases Cr_5Si_3 e Ta_5Si_3 foram determinados através do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld em cada uma das temperaturas medidas. Os coeficientes de expansão térmico das fases em estudo foram determinados pela equação 2.1, da seção 2.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Expansão térmica da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$

A identificação das fases presentes nas amostras de composições $\text{Ta}_{63}\text{Si}_{37}$, $\text{Ta}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$ foi realizada através de medidas de difratometria de raios X. Para a identificação inicial das fases presentes nas amostras do sistema Ta-Si foram feitas simulações dos difratogramas das fases $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$, Ta_2Si e TaSi_2 , (Figura 4.1) utilizando o programa Powdercell. Foi utilizado o comprimento de onda correspondente a radiação CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Figura 4.1 – Difratogramas simulados das fases TaSi_2 , Ta_2Si e $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ através do programa Powdercell.

O difratograma da amostra de composição $Ta_{63}Si_{37}$ no estado bruto de fusão, mostrado na Figura 4.2 apresentou a presença das fases Ta_2Si e αTa_5Si_3 . As mesmas fases apareceram após o tratamento térmico de 1900 °C por 3 h em argônio, como mostra a Figura 4.3. A alta intensidade das reflexões associadas à fase Ta_2Si sugere a sua presença majoritária na amostra. Este fato pode estar relacionada à evaporação parcial de Si durante o processo de fusão, que deslocou a composição global para maiores teores de Ta, já que pelo diagrama de fases, a composição escolhida, $Ta_{63}Si_{37}$, está situada no campo bifásico ($Ta_2Si + \alpha Ta_5Si_3$), cujo resultado deveria ser teoricamente uma amostra com 88 % da fase αTa_5Si_3 .

A amostra de composição nominal $Ta_{62,5}Si_{37,5}$ apresentou no estado bruto de fusão as fases αTa_5Si_3 e Ta_2Si , como pode ser observado no difratograma de raios X mostrado na Figura 4.2. Neste caso, a intensidade das reflexões associadas à fase αTa_5Si_3 sugere a presença majoritária na amostra. Após o tratamento térmico, a amostra continuou sendo formada por estas fases e foi observado um aumento na intensidade dos picos referentes à fase αTa_5Si_3 , indicando uma pequena variação na quantidade volumétrica das fases durante o tratamento térmico (Figura 4.3).

A amostra de composição nominal $Ta_{62,5}Si_{37,5}$ apresentou no estado bruto de fusão as fases αTa_5Si_3 e Ta_2Si , como pode ser observado no difratograma de raios X apresentado na Figura 4.2. Neste caso, a intensidade das reflexões associadas à fase αTa_5Si_3 sugere a presença majoritária na amostra. Após o tratamento térmico (Figura 4.3), a amostra continuou sendo formada por estas fases e foi observado um aumento na intensidade dos picos referentes à fase αTa_5Si_3 , indicando um pequeno aumento na proporção volumétrica das fases durante o tratamento térmico.

A amostra de composição nominal $Ta_{62}Si_{38}$, situada no campo bifásico ($\alpha Ta_5Si_3 + TaSi_2$), cujo resultado deveria ser uma amostra com 98 % da fase αTa_5Si_3 , de acordo com o diagrama de fases, apresentou no estado bruto de fusão, como era esperado, as fases αTa_5Si_3 e $TaSi_2$, que podem ser observadas no difratograma apresentado na Figura 4.2. Já o difratograma mostrado na Figura 4.3 indica a presença das fases αTa_5Si_3 e Ta_2Si após o tratamento térmico, indicando o desaparecimento da fase $TaSi_2$. Pode-se observar que após tratamento térmico o material é constituído essencialmente pela fase αTa_5Si_3 .

Figura 4.2 – Difratoogramas de raios X das amostras no estado bruto de fusão.

Figura 4.3 – Difrátogramas das amostras tratadas termicamente a 1900 °C por 3 h em atmosfera de argônio.

Com base nos dados de difratometria de raios X, foram escolhidas duas amostras que apresentaram fração volumétrica majoritária da fase de interesse ($\text{Ta}_{62.5}\text{Si}_{37.5}$ e $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{37}$). Após

o processo de identificação de fases, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados.

Figura 4.4 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das ligas com composição $Ta_{62,5}Si_{37,5}$ a) no estado bruto de fusão e b) da tratada termicamente a 1900 °C por 3 h em atmosfera de argônio.

Figura 4.5 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das ligas com composição $Ta_{62}Si_{38}$ a) no estado bruto de fusão e b) da tratada termicamente a 1900 °C por 3 h em atmosfera de argônio.

Nas imagens obtidas usando o microscópio eletrônico de varredura. (MEV), usando o detector de elétrons retro-espalhados (Figuras 4.4 e 4.5), são observadas regiões com diferentes tonalidades de cinza que foram atribuídas à fase Ta_5Si_3 . Isto ocorre devido a um elevado efeito de orientação cristalográfica nas amostras de Ta-Si, como já foi observado em trabalhos anteriores (Ramos, 2005; Rodrigues, 2005).

O uso da técnica de espectroscopia de energia dispersiva não permitiu a identificação dessas regiões, visto que os comprimentos de onda correspondentes aos elementos Ta ($M\alpha$) e Si ($L\alpha$) coincidem.

Apesar das ligas terem apresentado microestruturas bifásicas, isto não acarretou em problema para as medidas de expansão térmica, tendo em vista o número significativo de reflexões da fase T_2 isentas de qualquer interferência.

Assim, com o objetivo de determinar os coeficientes de expansão térmica, foram realizadas medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), entre a temperatura ambiente até 1073 K.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas de composição $Ta_{62,5}Si_{37,5}$ obtidos durante os experimentos de alta temperatura. Foi identificada a presença da fase majoritária αTa_5Si_3 nas temperaturas medidas. É possível observar que todos os picos deslocam gradativamente para ângulos menores. Não foi observada a transição de fases nos intervalos de temperatura considerados. A variação observada nas intensidades foi relacionada com os efeitos de orientação preferencial em altas temperaturas (na amostra a 298K não se observa grandes variações na intensidade).

A Figura 4.7 mostra os difratogramas de composição $Ta_{62}Si_{38}$ obtidos no LNLS. O comportamento dos picos é similar ao da amostra $Ta_{62,5}Si_{37,5}$, onde detectou-se o deslocamento dos picos para ângulos menores com o aumento da temperatura. Outro comportamento observado foi a variação na intensidade relativa dos picos, atribuída novamente aos efeitos de orientação preferencial.

Os valores dos parâmetros de rede da fase αTa_5Si_3 foram determinados através do método de Rietveld. Os valores determinados nas amostras em temperatura ambiente foram: $a = 6,517(2) \text{ \AA}$ e $c = 11,878(2) \text{ \AA}$, (sem vírgula) para a amostra de composição nominal $Ta_{62,5}Si_{37,5}$ e $a = 6,516(2) \text{ \AA}$ e $c = 11,875(2) \text{ \AA}$ para a amostra de composição nominal $Ta_{62}Si_{38}$. Estes resultados estão em acordo com os apresentados na literatura: $a = 6,516 \text{ \AA}$ e $c = 11,873 \text{ \AA}$ (VILLARS; CALVERT, 1991). A proximidade dos parâmetros de rede da fase αTa_5Si_3 para as duas composições binárias estudadas indica que a fase αTa_5Si_3 deve ser estequiométrica.

Figura 4.6 – Difratogramas da amostra com composição $\text{Ta}_{62.5}\text{Si}_{37.5}$, nas temperaturas 298, 541, 744 e 919 K.

Figura 4.7 – Difratomogramas da amostra com composição $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$, nas temperaturas 298, 541, 744 e 919 K.

A Figura 4.8 mostra a variação dos valores dos parâmetros de rede a e c da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ em função da temperatura, presente nas ligas com composições $\text{Ta}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$. Os valores dos coeficientes de expansão térmica (CET) da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$, obtidos usando o ajuste linear, são mostrados na Tabela 4.1, onde os valores entre parênteses correspondem ao erro estimado na última casa decimal.

Tabela 4.1 – Coeficientes e anisotropia de expansão térmica da fase Ta_5Si_3 obtidos por ajuste linear para o intervalo de 298 a 873 K.

Composição (at.%)	Fase	α_a (10^{-6}K^{-1})	α_c (10^{-6}K^{-1})	α_c/α_a
$\text{Ta}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$	$\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$	5,9 (2)	9,2 (3)	1,5 (3)
$\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$	$\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$	6,2 (2)	9,5 (3)	1,5 (3)

Figura 4.8 – Parâmetros de rede da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ em função da temperatura referente às ligas com composições $\text{Ta}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$.

4.2 Expansão térmica da fase Cr_5Si_3

As amostras de composições $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ no estado bruto de fusão (EBF) e tratadas termicamente (TT) foram analisadas por difratometria de raios X. A identificação das fases presentes nas amostras do sistema Cr-Si foram feitas por comparação com as simulações dos difratogramas das fases Cr_5Si_3 e Cr_3Si utilizando o software Powdercell, apresentados na Figura 4.9. Foi utilizado o comprimento de onda correspondente a radiação CuK_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) para as simulações dos difratogramas.

Figura 4.9 – Difratograma simulado das fases Cr_3Si e Cr_5Si_3 através do programa Powdercell.

A liga de composição $\text{Cr}_{63}\text{Si}_{37}$, no estado bruto de fusão, é formada majoritariamente pela fase Cr_5Si_3 , como mostra o difratograma de raios X na Figura 4.10. Foi observado o aparecimento de um pico não identificado de baixa intensidade. Após o tratamento térmico, praticamente não foi observada mudança no difratograma em comparação ao difratograma da amostra no estado bruto de fusão (Figura 4.11).

Na amostra de composição $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ foram observadas reflexões associadas à fase Cr_5Si_3 , tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra após o tratamento térmico. Nesta amostra foi observada a presença de um pico não identificado de baixa intensidade.

A presença majoritária da fase Cr_5Si_3 nas duas ligas pode ser explicada tendo em vista que esta fase apresenta uma faixa de homogeneidade de aproximadamente 4 % at. de silício, de acordo com o diagrama de fases. Desta forma, uma pequena variação no teor de Si (~1,5 % at.) devido à evaporação durante a manufatura das amostras, deve manter a composição global da amostra no campo monofásico Cr_5Si_3 .

O difratograma de raios X da Figura 4.10, mostra a liga de composição $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$, no estado bruto de fusão. Verificou-se que esta liga é formada pelas fases Cr_5Si_3 e Cr_3Si . Após o tratamento térmico, a amostra de composição $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ (Figura 4.11) passou a ser formada apenas pela fase Cr_5Si_3 , não sendo identificado picos referentes à outras fases.

Figura 4.10 – Difratoogramas de raios X das ligas de Cr-Si no estado como fundido.

Figura 4.11 - Difrátogramas de raios X das ligas de Cr-Si tratadas termicamente a 1200 °C por 24 h em atmosfera de argônio.

Com base nos dados de difratometria de raios X, escolheu-se duas amostras ($\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$) para a análise em alta temperatura. Essa escolha foi necessária devido a limitações de tempo no uso das instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncroton. Após o processo de identificação de fases, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras no estado bruto de fusão e nas tratadas termicamente (Figuras 4.12 e 4.13), que se apresentaram majoritariamente formada pela fase de interesse.

Através das análises por EDS nas amostras no estado bruto de fusão e nas tratadas termicamente, observou-se que tanto as regiões claras como as escuras possuem a mesma composição de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. Conclui-se, portanto, que a diferença na tonalidade das diferentes regiões deve-se aos efeitos de orientação cristalográfica dos grãos.

Figura 4.12 – Micrografias das amostras no estado bruto de fusão: a) $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ e b) $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$.

Figura 4.13 – Micrografias das amostras de Cr-Si, tratadas a 1200 °C por 24 h em atmosfera de argônio: a) $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ e b) $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$.

A Figura 4.14 mostra os difratogramas da liga de composição $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ obtidos durante os experimentos de alta temperatura. Foi detectado o deslocamento dos picos para ângulos menores com o aumento da temperatura. Esse deslocamento está relacionado com a expansão térmica em função da temperatura. Além disso, é possível observar que os picos deslocam gradualmente, indicando que não há transição de fase nos intervalos de temperatura considerados. No caso das amostras de Cr-Si, assim como nas de Ta-Si, foi possível observar a variação na intensidade relativa dos picos, atribuída a efeitos de orientação preferencial em altas temperaturas. Esta orientação preferencial pode ter sido originada na etapa da confecção das pastilhas.

A Figura 4.15 mostra os difratogramas de composição $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ obtidos no LNLS. O comportamento dos picos é similar ao da amostra $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, onde detectou-se o deslocamento dos picos para ângulos menores com o aumento da temperatura. Outro comportamento observado foi a variação na intensidade relativa dos picos, atribuída a orientação preferencial em altas temperaturas, originada do processo de confecção das pastilhas.

Os picos de baixa intensidade não identificados, observados nos difratogramas da amostra de composição nominal $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ na investigação inicial, não foram detectados nos difratogramas de alta temperatura. Na amostra de composição nominal $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$, foram detectados picos não identificados a 298 e 541 K.

Os parâmetros de rede da fase Cr_5Si_3 em temperatura ambiente foram determinados pelo método de Rietveld: $a = 9,169(2) \text{ \AA}$ e $c = 4,640(2) \text{ \AA}$, para a amostra de composição nominal $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $a = 9,172(2) \text{ \AA}$ e $c = 4,638(2) \text{ \AA}$ para a amostra de composição nominal $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$. Estes resultados são próximos aos parâmetros de rede apresentados na literatura: $a = 9,170 \text{ \AA}$ e $c = 4,636 \text{ \AA}$ (VILLARS; CALVERT, 1991).

Figura 4.14 – Difrátogramas da amostra de composição $\text{Cr}_{62.5}\text{Si}_{37.5}$ nas temperaturas de 298, 541, 744 e 919 K.

Figura 4.15 – Difratogramas da amostra de composição $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$ nas temperaturas de 298, 541, 744 e 919 K.

A Figura 4.16 mostra os valores dos parâmetros de rede a e c da fase Cr_5Si_3 em função da temperatura presente nas ligas com composições $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$. Os valores dos coeficientes de expansão térmica da fase Cr_5Si_3 , obtidos usando o ajuste linear, são indicados na Tabela 4.2, onde os valores entre parênteses correspondem ao erro estimado na última casa decimal.

Tabela 4.2 – Coeficientes e anisotropia de expansão térmica da fase Cr_5Si_3 obtidos por ajuste linear, para o intervalo de temperatura de 298 a 873 K.

Composição (at.%)	Fase	α_a (10^{-6} K^{-1})	α_c (10^{-6} K^{-1})	α_c/α_a
$\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$	$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	17,1 (2)	11,1 (3)	1,5 (3)
$\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$	$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	17,2 (2)	10,7 (3)	1,6 (3)

Figura 4.16 – Parâmetros de rede da fase Cr_5Si_3 em função da temperatura, referente às ligas de composições $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Cr}_{62}\text{Si}_{38}$.

4.3 Comparação da expansão térmica nos compostos M_5Si_3

As principais vantagens do uso da radiação Síncroton são: a pequena divergência do feixe, a sua alta intensidade e a possibilidade de escolha da radiação. As reflexões que se sobrepõem quando um tubo convencional de raios X é usado, são usualmente resolvidos quando é usada a técnica de difratometria de raios X com fonte de radiação Síncroton. Transições de fases e pequenas alterações na célula unitária também podem ser detectadas com maior precisão.

Entretanto, existem algumas desvantagens no uso da difratometria com radiação Síncroton. Devido à pequena divergência do feixe, as análises das amostras na forma de pó apresentam limitações. Nesse caso, somente poucos grãos do pó obedecem às condições de reflexão. Deste modo, as intensidades relativas podem ser alteradas devido aos efeitos de orientação preferencial. Uma forma de reduzir este problema é fazer a medida com a amostra em rotação para aumentar a aleatoriedade dos grãos cristalinos sob o feixe de raios X incidente.

No caso das medidas deste trabalho, um motor tinha por objetivo, manter a amostra sob rotação em torno do seu eixo central. Outra explicação para a diferença observada na intensidade relativa dos picos é o fato das amostras estarem na forma de pastilhas. Durante a confecção das pastilhas, os grãos do pó podem ter se orientado preferencialmente durante a compactação.

De qualquer modo, o principal dado analisado para a determinação dos parâmetros de rede das amostras em função do aumento da temperatura é a posição dos picos, que foi determinado de forma confiável. As intensidades dos picos poderiam fornecer informações sobre as posições atômicas na célula unitária, o que não foi possível a partir dos dados obtidos.

A tabela 4.3 mostra os parâmetros de rede reportados na literatura, assim como os obtidos neste trabalho para os compostos M_5Si_3 onde M é um metal pertencente a três grupos da tabela periódica.

Como foi dito na revisão bibliográfica, os compostos M_5Si_3 cristalizam em três tipos de estruturas: hexagonal, tetragonal (T_1) e tetragonal (T_2). Os compostos de estrutura hexagonal são formados, em geral, por elementos da família IV B da tabela periódica. Estes apresentam os maiores valores de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica. (Exemplos: $Ti_5Si_3 = 2,7$; $Zr_5Si_3 = 2,8$ e $3,2$).

Tabela 4.3 – Coeficientes e anisotropia de expansão térmica dos silicetos das famílias IV, V e VI B.

Grupo	Estrutura cristalina	Fase (M ₅ Si ₃)	Coeficiente de expansão térmica	Anisotropia da expansão térmica
IV- B	Hexagonal (D8 ₈)	Ti ₅ Si ₃	$\alpha_a = 6,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 16,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 2,7$ (Scheneibel & Rawn, 2004)
	Hexagonal (D8 ₈)	Zr ₅ Si ₃	$\alpha_a = 4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 13,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 2,8$ (Scheneibel & Rawn, 2004)
			$\alpha_a = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 3,2$ (Scheneibel & Rawn, 2004)
	Hexagonal (D8 ₈)	Hf ₅ Si ₃	Não há dados na literatura	
	Tetragonal (D8 _I /T2)	$\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$	$\alpha_a = 7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,2$ (Rodrigues et al, 2004)
V-B	Tetragonal (D8 _I /T2)	$\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$	$\alpha_a = 5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 7,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,3$ (Rodrigues, 2001)
			$\alpha_a = 5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,5$
			$\alpha_a = 6,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,5$
	Tetragonal (D8 _m /T1)	V ₅ Si ₃	$\alpha_a = 9,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,3$ (Rodrigues, 2001)
	Tetragonal (D8 _m /T1)	Cr ₅ Si ₃	$\alpha_a = 11,13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 17,10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_a = 10,67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 17,21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,5$ $\alpha_c / \alpha_a = 1,6$
VI-B	Tetragonal (D8 _m /T1)	Mo ₅ Si ₃	$\alpha_a = 6,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 1,8$ (Rodrigues, 2001)
			$\alpha_a = 5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 2,2$ (Schneibel, et al 2002)
	Tetragonal (D8 _m /T1)	W ₅ Si ₃	$\alpha_a = 5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 16,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / \alpha_a = 3,3$ (Rodrigues et al, 2007)

Os compostos que cristalizam na estrutura T_2 são formados por alguns metais da família V B da tabela periódica. Estes apresentam os menores valores de anisotropia dos coeficientes de expansão térmica. (Exemplos: $V_5Si_3 = 1,3$; $\alpha Nb_5Si_3 = 1,2$; $\alpha Ta_5Si_3 = 1,3$). O resultado obtido neste trabalho para a fase αTa_5Si_3 de 1,5 mostra a proximidade com o resultado reportado na literatura.

Os compostos que cristalizam na estrutura T_1 são formados predominantemente por metais da família VI B da tabela periódica. As fases Mo_5Si_3 e W_5Si_3 , por exemplo, apresentam alta anisotropia nos coeficientes de expansão térmica. De acordo com Fu e colaboradores (FU, WANG, 2000), isto ocorre devido a uma alta anarmonicidade ao longo do eixo cristalográfico c, decorrente da estrutura de cadeias formadas por átomos metálicos. No presente trabalho, foi observado um valor de anisotropia intermediário, de 1,5 a 1,6 para Cr_5Si_3 . Pode-se observar neste caso, que a menor anisotropia ocorre para os compostos constituídos de metais com baixo peso atômico.

4.4 Formação da fase (Hf, Ti)₅Si₃

A identificação inicial das fases presentes nas amostras do sistema Hf-Ti-Si foi feita a partir da comparação com as simulações dos difratogramas das fases Hf₅Si₃, Hf₂Si e Ti₅Si₃ utilizando o programa Powdercell está mostrada na Figura 4.17. O comprimento de onda correspondente à radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) foi utilizado para a simulação.

Figura 4.17 – Difratoograma simulado, das fases, Ti₅Si₃, Hf₂Si e Hf₅Si₃ através do programa Powdercell.

As amostras do sistema ternário Hf-Ti-Si foram produzidas na estequiometria $\text{Hf}_{(62,5-x)}\text{Ti}_x\text{Si}_{37,5}$ variando a proporção de Ti e Hf ($0 \leq x \leq 62,5$) com o objetivo de investigar a formação da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$.

A Figura 4.18 apresenta os difratogramas das amostras no estado bruto de fusão das amostras de composições: $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$. A Figura 4.19 apresenta os difratogramas das amostras de composições: $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$.

O difratograma referente à amostra de composição binária $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão apresentou a formação da fase Hf_5Si_3 juntamente com a fase Hf_2Si . O aparecimento da fase Hf_5Si_3 indica que o esfriamento deve ter ocorrido fora da condição de equilíbrio. Por outro lado, a fase Hf_2Si é estável na temperatura ambiente, de acordo com o diagrama de fases Hf-Si (Figura x).

Dentre os difratogramas apresentados na Figura 4.18, verificou-se que entre as ligas produzidas, as de menor proporção de titânio, $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$, mostraram a presença da fase majoritária $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ e a fase secundária $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$.

Os difratogramas das ligas de composições $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$ (Figura 4.18) e os de composições $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ (Figura 4.19) mostraram apenas as reflexões relacionadas à fase de interesse $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ no estado bruto de fusão.

No difratograma da amostra de composição nominal $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, mostrado na Figura 4.19, indica como esperado, a existência majoritária da fase Ti_5Si_3 , estável à temperatura ambiente.

Observa-se nos difratogramas, que conforme ocorre o aumento no teor de titânio na composição das amostras, os picos sofrem um pequeno deslocamento para ângulos maiores, ou seja, os parâmetros de rede decrescem, devido às distorções na rede decorrentes da substituição parcial de Hf pelo Ti.

Figura 4.18– Difratomogramas das amostras de $Hf_{(62,5-x)}Ti_xSi_{37,5}$ ($0 \leq x \leq 23,6$) no estado bruto de fusão à temperatura ambiente.

Figura 4.19– Difractogramas das amostras de $\text{Hf}_{(62,5-x)}\text{Ti}_x\text{Si}_{37,5}$ ($30 \leq x \leq 62,5$) no estado bruto de fusão à temperatura ambiente.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam respectivamente as micrografias de MEV das amostras de composições $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão. Nessas Figuras é possível observar duas regiões: uma pequena região de tonalidade mais clara, associada à fase secundária $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$ e as demais regiões de tonalidade escura que foi associada à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. Esta associação foi feita a partir do contraste das regiões e baseado no fato de que a presença de fases contendo elementos leves apresenta uma tonalidade mais escura nas micrografias.

Figura 4.20 – Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.21 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 mostram as micrografias de MEV das amostras no estado bruto de fusão de composições $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$, respectivamente. Exceto na amostra de composição $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$, foi observada a existência de duas ou três regiões com tonalidades diferentes. Nos difratogramas foram detectados que essas amostras são monofásicas, de composição $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. Assim, as diferentes tonalidades apresentadas nas micrografias foram atribuídas a regiões da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ que apresentam diferentes concentrações de Hf e Ti. Para verificar esta hipótese, foram feitas análises composicionais por espectrometria de energia dispersiva (EDS) em algumas amostras. A composição das regiões com diferentes tonalidades de cinza é próxima da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$, que apresentam proporções de Hf e Ti diferentes. Nas regiões mais escuras, observou-se uma proporção maior de Ti e menor de Hf. Esta questão será tratada com mais detalhes na apresentação dos resultados de EDS das amostras tratadas.

Figura 4.22 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.23 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.24 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.25 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.26– Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

Figura 4.27 – Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ no estado bruto de fusão.

As amostras no estado bruto de fusão foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente a 1200 °C por 24 horas. As amostras ternárias tratadas foram analisadas por difratometria de raios X de alta resolução no LNLS e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras binárias tratadas foram analisadas por difratometria de raios X convencional, com tubo de cobre e por microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados de difratometria de raios X das amostras ternárias obtidas no LNLS são mostrados na Figura 4.28. Na Figura 4.XX são mostrados os difratogramas das amostras binárias obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$. As amostras de composições $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$, apresentaram se bifásicas, enquanto as de composições, $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ mostraram-se monofásicas, constituídas pela fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$.

Figura 4.28 – Difratomogramas das amostras tratadas termicamente a 1200°C por 24h à temperatura ambiente, indicando a existência da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$

Figura 4.29 – Difractogramas das amostras tratadas termicamente a 1200°C por 24h à temperatura ambiente, indicando a existência da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$

Nos difratogramas das amostras de composições $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$ foi detectada a presença da fase $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$, além da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. Nas amostras de composições $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$ foi detectada a presença de uma fase secundária, não identificada. Os dados desta fase não coincidem com nenhuma fase catalogada. Isso indica que nestas amostras podem ter formado fase(s) ternária(s), desconhecida(s) até o presente momento.

Além da detecção da fase secundária, foi possível notar um alargamento dos picos da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$, que ocorre em função do teor de titânio. Por exemplo, o pico (211) na amostra de composição $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ (rica em Ti) possui largura a meia altura (FWHM) de $0,24^\circ$. Na amostra de composição intermediária $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$, a largura do mesmo pico é de $0,39^\circ$. Na amostra de composição $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$, rica em Hf, a largura deste pico é igual a $0,27^\circ$. Isso indica que nas extremidades, ou seja nas amostras ricas em Hf ou Ti, os picos são estreitos, indicando um alto ordenamento cristalino, enquanto nas amostras onde a fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ apresenta uma mistura de Hf e Ti, a largura dos picos é maior, sugerindo uma desordem na estrutura cristalina.

São detectados também deslocamento dos picos da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ para ângulos maiores no difratograma em função do aumento do teor de Ti. Isto indica uma diminuição das distâncias interplanares à medida que Hf é parcialmente substituído por Ti na estrutura cristalina. Este é um resultado esperado considerando que o raio atômico do Ti ($r = 1,45 \text{ \AA}$) é menor do que o do Hf ($r = 1,60 \text{ \AA}$).

Os parâmetros de rede a e c da rede hexagonal da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ foram determinados através de refinamento de estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Verificou-se que os parâmetros de rede a e c decrescem com o aumento do teor de Ti na estrutura cristalina de $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. A variação do parâmetro de rede a é praticamente linear, enquanto a variação do parâmetro c obedece um polinômio de grau 2. Quando a variação do parâmetro de rede obedece uma relação linear, diz-se que segue a lei de Vègard. Esta lei se aplica em soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de elementos, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária em função da composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos. No caso da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$, a variação da dimensão da célula unitária no plano a - b deve depender dos tamanhos dos átomos de Hf e Ti, enquanto que na direção cristalográfica c , outros fatores, como as ligações atômicas podem influenciar nas distâncias interplanares.

Figura 4.30 – Variação do parâmetro de rede a (*hexagonal*) da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ em função da concentração de titânio.

Figura 4.31 – Variação do parâmetro de rede c (*hexagonal*) da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ em função da concentração de titânio.

4.4.1 Análise composicional das amostras tratadas termicamente por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Análises por espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C por 24 h em argônio. A Tabela 4.4 apresenta as proporções teóricas dos elementos químicos nas fases esperadas.

Tabela 4.4 – Proporção atômica esperada para cada fase.

Fase	(Hf, Ti) (%at)	Si (%at)
(Hf, Ti) ₅ Si ₃	62,5	37,5
(Hf, Ti) ₂ Si	66,7	33,3

As amostras de composições Hf_{56,26}Ti_{6,25}Si_{37,5} e Hf₅₀Ti_{12,5}Si_{37,5} apresentaram, tanto nos resultados de difratometria de raios X (Figura 4.28), como na análise composicional por EDS (Tabelas 4.6 e 4.7), a presença de duas fases: (Hf,Ti)₅Si₃ e (Hf,Ti)₂Si.

A Figura 4.32, mostra uma das micrografias utilizadas na análise composicional da amostra com composição nominal de Hf_{56,26}Ti_{6,25}Si_{37,5}. Por contraste, a região cinza clara foi associada à fase (Hf,Ti)₂Si, fase minoritária na amostra, enquanto as demais regiões foram associadas à fase (Hf,Ti)₅Si₃. A Tabela 4.5 mostra os resultados composicionais obtidos pela técnica de EDS, confirmando a identificação das fases. As regiões indicadas por 1 e 3 foram associadas à fase (Hf,Ti)₂Si enquanto as regiões indicadas por 2 e 4 foram associadas à fase (Hf,Ti)₅Si₃. Nota-se que há um leve excesso de Si e Ti na fase (Hf,Ti)₂Si, enquanto, a proporção dos elementos na fase (Hf,Ti)₅Si₃ coincide com a composição nominal da amostra.

Tabela 4.5 – Análise composicional da amostra de composição Hf_{56,25}Ti_{6,25}Si_{37,5}.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	57,0	8,0	35,0
2	56,2	6,3	37,5
3	57,0	8,1	34,9
4	56,2	6,3	37,5

Figura 4.32. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{56,25}\text{Ti}_{6,25}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200 °C por 24 h em argônio.

A Figura 4.33, mostra uma das micrografias utilizadas na análise composicional da amostra com composição nominal de $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$. Por contraste, a região clara foi associada à fase $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$, minoritária na amostra, enquanto as demais regiões foram associadas à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. A Tabela 4.6 mostra os resultados composicionais obtidos pela técnica de EDS. As regiões indicadas por 1 a 3 correspondem à composição de $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ enquanto a região indicada por 4 coincide com a composição de $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$. A proporção dos elementos na fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ é próxima da composição nominal da amostra. A região escura apresenta uma leve deficiência em Hf e excesso de Ti em comparação com a região clara. Na fase $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$ foi observado um leve excesso de Si e Hf. Os resultados de EDS estão em acordo com as fases identificadas no difratograma da amostra (Figura 4.28).

Tabela 4.6 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	48,0	14,0	38,0
2	48,6	13,3	38,1
3	49,9	12,6	37,5
4	52,1	12,9	35,0

Figura 4.33. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{50}\text{Ti}_{12,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200°C por 24 h em argônio.

O difratograma da amostra de composição $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ mostrou a presença da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ e uma fase não identificada (Figura 4.28). Na micrografia mostrada na Figura 4.34, a região predominante de tonalidade cinza média (ponto 1) e a de tonalidade cinza escura (ponto 2) foram associadas à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. A composição do ponto 1 corresponde à composição da amostra. O ponto 2 apresenta uma pequena deficiência na proporção de Hf e leve excesso de Si. A região 3, de tonalidade clara, cuja composição não coincide nem com a fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$, nem com a fase $(\text{Hf,Ti})_2\text{Si}$, foi associada com a fase não identificada presente no difratograma. Será necessária uma investigação mais aprofundada para a identificação desta fase.

Tabela 4.7 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	43,8	18,7	37,5
2	43,1	18,6	38,3
3	63,7	8,7	27,6

Figura 4.34. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{43,75}\text{Ti}_{18,75}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200 °C por 24 h em argônio.

A Figura 4.35 mostra uma micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$. Os pontos indicados por 1, 2 e 3 na Figura indicam os locais onde as análises composicionais por EDS foram realizadas, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.8. É possível observar que as três regiões analisadas apresentam composição da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. O ponto 1, que corresponde à região majoritária de tonalidade cinza clara apresentou a mesma composição da amostra. O ponto 2, de tonalidade um pouco mais escura, apresentou uma pequena deficiência de Hf e excesso de Ti. A região cinza escura (ponto 3), apresentou uma deficiência de Hf e excesso de Ti em relação à composição nominal da amostra. Os resultados de EDS estão em acordo com o observado no difratograma, onde foi observada apenas a presença da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$.

Tabela 4.8 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	39,0	23,6	37,4
2	38,8	23,7	37,5
3	31,5	31,0	37,5

Figura 4.35. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200 °C por 24 h em argônio.

A Figura 4.36 mostra uma micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$. Os pontos indicados por 1, 2 e 3 na Figura indicam os locais onde as análises composicionais por EDS foram realizadas, cujos dados são mostrados na Tabela 4.9. É possível observar que as três regiões analisadas apresentam a composição da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. As regiões de tonalidade cinza escura (ponto 1), cinza média (ponto 2) e cinza clara (ponto 3) apresentam na ordem, um pequeno aumento na concentração de Hf e diminuição na concentração de Ti. Entretanto, no difratograma desta amostra foi observada a presença de uma fase secundária. A intensidade dos picos no difratograma indica que esta fase deve apresentar uma proporção volumétrica apreciável. No entanto, esta fase não pôde ser identificada, tendo em vista que os picos não coincidem com nenhuma fase catalogada. Baseado nos resultados de EDS, uma possibilidade é a existência de uma fase ternária de estequiometria $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3$. Na literatura, são encontradas fases como: $\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$, $\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ e $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$. Serão necessárias investigações aprofundadas para uma melhor elucidação desta hipótese.

Tabela 4.9 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	36,5	26,1	37,4
2	37,2	25,5	37,3
3	37,3	25,5	37,2

Figura 4.36. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{32,5}\text{Ti}_{30}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200°C por 24 h em argônio.

A Figura 4.37 mostra uma micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$. Os pontos indicados por 1, 2 e 3 na Figura indicam os locais onde as análises composicionais por EDS foram realizadas, cujos dados são mostrados na Tabela 4.10. É possível observar que os três pontos apresentam composições correspondentes à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. As regiões de tonalidade cinza clara (ponto 1), cinza média (ponto 2) e cinza escura (ponto 3) apresentam na ordem, um decréscimo na proporção de Hf e aumento na proporção de Ti. O ponto 1 apresenta a mesma composição da amostra. As regiões correspondentes aos pontos 2 e 3 apresentam uma deficiência em Hf e excesso de Ti em relação à composição da amostra. Os resultados de EDS estão em acordo com o difratograma, que apresentou apenas a presença da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$.

Tabela 4.10 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	22,8	39,8	37,4
2	21,8	40,6	37,6
3	21,0	41,3	37,7

Figura 4.37. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200 °C por 24 h em argônio.

A Figura 4.38 mostra uma micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$. Os pontos indicados por 1, 2 e 3 nesta Figura indicam os pontos onde as análises composicionais por EDS foram realizadas, cujos dados são mostrados na Tabela 4.11. É possível observar que os pontos 1 e 3 apresentaram composição correspondente à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. O ponto 1, que corresponde à região predominante de tonalidade cinza clara, apresenta uma leve deficiência de Hf e um excesso de Ti em relação à composição nominal da amostra. Por outro lado, o ponto 3, que corresponde à região cinza média, apresenta um excesso de Ti e deficiência de Hf em relação à composição nominal da amostra. O ponto 2, correspondente à região escura, apresenta uma composição predominante de Ti. O difratograma desta amostra apresentou apenas a presença da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. É possível que a região correspondente ao Ti não aparece no difratograma devido à baixa proporção volumétrica apresentada na micrografia.

Tabela 4.11 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	11,4	51,5	37,1
2	5,8	90,6	3,6
3	15,0	47,5	37,5

Figura 4.38. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{12,5}\text{Ti}_{50}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200 °C por 24 h em argônio.

As duas regiões analisadas na micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ (Figura 4.39 e Tabela 4.12) apresentam composições correspondentes à fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$. A região de tonalidade escura, correspondente ao ponto 2, apresenta uma leve deficiência em Si. A identificação desta fase apresenta-se em concordância com o resultado de difratometria de raios X, mostrado na Figura 4.29.

Tabela 4.12 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Ti (%at)	Si (%at)
1	2,3	60,6	37,1
2	2,5	60,7	36,8

Figura 4.39. Micrografia da amostra de composição $\text{Hf}_{2,5}\text{Ti}_{60}\text{Si}_{37,5}$ tratada a 1200°C por 24 h em argônio.

A seguir são mostrados os resultados de EDS referentes às amostras de composições binárias $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$. Na amostra de composição $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, mostrado na Figura 4.40, é possível observar pequenas regiões claras (ponto 2) referentes a aglomerados de Hf puro imersos na matriz de composição Hf_2Si (região cinza). Embora o difratograma mostre a presença da fase Hf_5Si_3 , não foram identificadas regiões correspondentes à esta fase nesta micrografia.

Tabela 4.13 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Hf (%at)	Si (%at)
1	67,4	32,6
2	100	0

Figura 4.40. Micrografia da amostra com composição $\text{Hf}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente a 1200 °C por 24 h em argônio.

Na amostra de composição $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, mostrada na Figura 4.41, é possível observar pequenas regiões claras atribuídas à uma fase rica em Ti. Esta fase não aparece no difratograma, possivelmente devido à baixa fração volumétrica. A região predominante, de tonalidade cinza, que corresponde à composição do ponto 2, foi associada à fase Ti_5Si_3 . Nota-se que esta fase possui excesso de Ti e deficiência de Si.

Tabela 4.14 – Análise composicional da amostra de composição $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente.

Análise	Ti (%at)	Si (%at)
1	84,7	15,3
2	70,4	29,6

Figura 4.41. Micrografia da amostra com composição $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ tratada termicamente a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h em argônio.

Os resultados de EDS mostraram que a fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ admite uma pequena variação na proporção de Hf e Ti. As regiões com diferentes proporções de Hf e Ti apresentam diferentes tonalidades de cinza nas micrografias. Esta variação indica que a fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ constitui uma solução sólida e está em acordo com a variação nos parâmetros de rede a e c observadas em função do teor de Hf e Ti (Figuras 4.30 e 4.31).

5 CONCLUSÕES

Os coeficientes de expansão térmica dos silicetos $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ e Cr_5Si_3 foram determinados por difratometria de raios X de alta resolução. A fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$, de estrutura cristalina tetragonal (T_2), apresentou expansão térmica de $\alpha_a = 5,9(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 9,2(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga $\text{Ta}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\alpha_a = 6,2(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 9,5(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$, resultando em uma anisotropia de α_c/α_a de 1,5 para as duas amostras. A fase Cr_5Si_3 de estrutura cristalina hexagonal apresentou expansão térmica de $\alpha_a = 17,1(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 11,1(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ e $\alpha_a = 17,2(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 10,7(4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na liga $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{38}$, com anisotropia α_c/α_a de 1,5 e 1,6, respectivamente. Os resultados da expansão térmica da fase $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ estão em acordo com os valores encontrados na literatura. A expansão térmica da fase Cr_5Si_3 não está reportada na literatura. Os valores encontrados para os silicetos $\alpha\text{Ta}_5\text{Si}_3$ e Cr_5Si_3 apresentam-se um pouco acima do valor ideal 1, sendo adequados para aplicações em altas temperaturas.

As ligas de composições $\text{Hf}_{(62,5-x)}\text{Ti}_x\text{Si}_{37,5}$ ($0 \leq x \leq 62,5$) com diferentes proporções de Hf e Ti foram preparadas e tratadas termicamente a 1200°C por 24 h em atmosfera de argônio. A formação da fase $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ foi observada em todas as amostras tratadas. As amostras de composições $\text{Hf}_{38,9}\text{Ti}_{23,6}\text{Si}_{37,5}$ e $\text{Hf}_{22,5}\text{Ti}_{40}\text{Si}_{37,5}$ a $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$, apresentaram-se monofásicas. A variação nos parâmetros de rede a e c da fase hexagonal $(\text{Hf,Ti})_5\text{Si}_3$ contendo diferentes teores de Hf e Ti mostrou que a fase constitui uma solução sólida em toda a extensão entre Hf_5Si_3 e Ti_5Si_3 , com substituição parcial dos átomos de Hf por Ti.

REFERÊNCIAS

- AIKIN Jr., R.M., The Mechanical Properties of In-Situ Composites (*Overview*). **Journal of Metals**, p. 35-39, 1997.
- BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; LIPSITT, H. A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite. **Metal. Mater. Trans. A.**, v. 27A, p. 3801-3808, 1996.
- BEWLAY, B. P; LEWANDOWSKI, J. M. R. **Journal of Metals**, v. 49, p. 44-45, 1997.
- BEWLAY, B. P.; ZHAO, J. C.; JACKSON, M. R.; BISHOP R.R. Determination of the Effect of Hf Additions on Phase Stability in Nb-Silicide Based In-Situ Composites. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1999. **Proceedings...** v. 552, p. 681-686.
- BEWLAY, B. P.; JACKSON, M.R.; SUBRAMANIAN, P.R. Processing High-Temperature Refractory-Metal Silicide In-Situ Composites (*Overview*), **Journal of Metals**, p. 32-36, 1999.
- BEWLAY, B. P.; SUTLIFF, J. A.; BISHOP, R. R. Evidence for the Existence of Hf_5Si_3 . **Journal of Phase Equilibria**, v. 20, p.109, 1999.
- BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; ZHAO, J. C.; SUBRAMANIAN, P. R. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. **Metal. Mater. Trans. A.**, v. 34A, p. 2043-2052, 2003.
- BRIANT, C. L. High Temperature Silicides and Refractory Alloys. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1994, Pittsburgh. **Proceedings...** p. 243-253.
- BROWN, N. E.; SWAPP, S. M.; BENNET C. L.; NAVROTSKY, A. High Temperature X-rays Diffraction: Solutions to Uncertainties in Temperature and Sample Position. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 77-81, 1993.
- BRUKL, C. E., Tech. Rep. AFML-TR- 65-2, **Air Force Materials Lab**, WPAFB: Ohio p.72, 1968.

CHAN, K. S. Modeling creep behavior of niobium silicide in-situ composites. **Materials Science Engineering**, p. 59-56, 2001.

CHAD, V. M.; FARIA, M. I. S. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI P. A., Microstructural characterization of as-cast Cr–Si alloys. **Materials characterization**, v.59, p.74-78, 2008.

CHAD, V. M. **Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200°C e da projeção Liquidus na região rica em Cr do sistema Cr-Si-B**, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2008.

CHU, F.; THOMA, D. J.; MCCLELLAN, K. J.; PERALTA, P. Mo₅Si₃ single crystals: physical properties and mechanical behavior. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 261, p. 44-52, 1999.

DASGUPTA, T.; UMARJI, A. M. Thermal Properties of MoSi₂ with aluminum substitutions. **Intermetallics**, p.128-132, 2007.

ENGASTRON, I.; LONNBERG, B. Thermal Expansion Studies of group IV-VII Transition-Metal silicides. **J. Appl. Phys.**, v. 63, p. 4476-4484, 1998.

FROMMEYER, G.; ROSENKRANZ, R.; LÜDECKE, C. Z. **Metallkde.**, v. 81, p. 307, 1990.

FU, C. L.; SCHNEIBEL J. H. Reducing the thermal expansion anisotropy in Mo₅Si₃ by Nb and V additions: theory and experiment. **Acta Mater.**, v. 51, p. 5083-5092, 2003.

FU, C. L.; WANG, X. Thermal expansion coefficients of Mo-Si compounds by first-principles calculations. **Philos. Mag. Lett.**, v. 80, p. 683-690, 2000.

GIGOLOTTI, J. C. **Estudo Experimental do Sistema Cromo–Boro**, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2003.

IKARASHI, Y.; ISHIKAKI, K.; NAGAI, T.; HASHIZUKA, Y.; KONDO, Y. Reduction of Thermal expansion Anisotropy for Intermetallic Silicides of 16H Crystal Structure. **Intermetallics**, v. 4, p.141-145, 1994.

JACKSON, M. R.; BEWLAY, B. P.; ROWE, R. G.; SKELLE, D. W.; LIPSITT, H. A. **Journal of Metals**, v. 48, p. 33-38, 1996.

JACKSON, M. R.; BEWLAY, B. P.; ROWE, R. G.; SKELLY, D. W.; LIPSITT, H. A. High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. **Journal of Metals**, v. 48, p. 39-43, 1996.

JCPDS. **Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys**. JCPDS International centre for diffraction data, 1978, v. 2.

KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F., **Powder Metall**, v.1/2, p.145-171, 1958.

KOCH, C.C. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A244, p.39–48, 1998.

KRAUS, W; NOLZE, G. **PowderCell for Windows (version 2.3)**. Federal Institute for Materials research and testing, Berlim, 1999.

LEITE, R. C.; CASTRO, B. R. **Física do Estado Sólido**. Campinas: Universidade de Campinas, 1972, p. 96-111.

MASSALSKI, T. B. **Binary Alloys Phase Diagrams**. Metals Park – ASM: Ohio, 1990.

NOWOTNY, H.; LAUBE, E.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. **Monatsh Chem.**, v.89, p. 701-701, 1958.

NUNES, C. A. **Estabilidade de Fases em Ligas Mo-B-Si Ricas em Molibdênio**, 1997. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, 1997.

PETROVIC, J.J. Mechanical Behavior of MoSi₂ and MoSi₂ Composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 192/193, p. 31-37, 1995.

PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition: Principles, Technologies and Applications**, NJ, EUA: Noyes Publications, 1992.

RAMBERG, C. E. High Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1994, Pittsburgh, **Proceedings...**

RAWN, C. J.; SCHNEIBEL, J. H. ; FU, C. L. **Acta Materialia**, v. 53, p. 2431, 2005.

RAWN, C. J.; SCHNEIBEL, J. H.; HOFFMANN, C. M.; HUBBARD, C. R. The crystal structure and thermal expansion of Mo₅SiB₂. **Intermetallics**, v. 9, p. 209-216, 2001.

RODRIGUES, G. **Determinação dos coeficientes de expansão térmica da fase T₂ dos sistemas Nb-B-Si e Ta-B-Si**, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Lattice Parameters and Thermal expansion of the T₂ phase of the Nb-Si-B system investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 12, p. 181-188, 2004.

RODRIGUES, G. **Investigação da expansão térmica de silicetos e boro-silicetos de metais refratários via difração de raios X**, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

RODRIGUES, G.; CHAD, V. M.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Thermal expansion of the W₅Si₃ and T₂ phases of the W-Si-B system investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 15, p. 241-244, 2006.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, p. 236-240, 2006.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Reference Guide for the Computer Program FullProf**. Saclay, France: Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 1996.

SADANADA, K.; FENG, C.R. The Creep of Intermetallics and Their Composites. **Materials Science & Engineering. A**, v. 170, p. 45-48, 1993.

SCHNEIBEL, J. H.; RAWN, C. J.; WATKINS, T. R.; PAYZANT, E. A. **Physical Review B**, v. 65, 2002.

SCHNEIBEL, J. H.; RAWN, C. J.; PAYZANT, E. A.; FU, C. L. Controlling the thermal expansion anisotropy of Mo_5Si_3 and Ti_5Si_3 silicides. **Intermetallics**, v. 12, p. 845-850, 2004.

SCHNEIBEL, J. H.; RAWN, C. J. Thermal expansion anisotropy of ternary titanium silicides based on Ti_5Si_3 . **Acta Mater.**, v. 52, p. 3843, 2004.

SCHNEIBEL, J. H.; FU, C. L. Thermal expansion anisotropy and site occupation of the pseudo-binary molybdenum vanadium silicide $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-V}_5\text{Si}_3$. **Acta Mater.**, v. 53, p. 2431, 2005.

SHAH, D. M.; ANTON, D. L.; POPE, D. P.; CHIN, S. In-situ refractory intermetallic-based composites. **Mater. Sci Eng A**, v. 192, p. 658-672, 1995.

SIMS, C.T.; HAGEL, W.C. **The Superalloys**. New York: John Wiley & Sons, 1972.

SLATER, J.C. **J. Chem. Phys.** v. 41, p. 3199, 1964,

SUBRAMANIAN, P.R. Compressive Creep Behavior of Nb_5Si_3 . **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 32, p.1227-1232, 1995.

SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D.M. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications. **Journal of Metals**, v. 48, p. 33-38, 1996.

TAYLOR, R.E. **Thermal Expansion of Solids**. v I-4, CINDAS data series on material properties, ASM International: Ohio, 1998.

TERENTIEVA, V. **Characterization of silicide base materials for high-temperature protection**. Moscow, Russia: State Aviation Inst. of Technical University, Metal-Powder. 2003. p. 38.

THOM, A. J.; MEYER, M. K.; KIM, Y.; AKINC, M. **Processing and fabrication of advanced materials**. Warrendale, USA: TMS. 1994. p. 413.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Pearsons **Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. 2nd ed. Materials Park (OH): ASM International, 1991.

WARD-CLOSE, C. M.; MINOR, R.; DOORBAR, P. J. Intermetallic-matrix composites - a review. **Intermetallics**, v. 4, p. 217-219, 1996.

WESTBROOK, J.H.; FLEISCHER R.L. **Intermetallic Compounds, Principles and Practice**. Chichester: Wiley, v. 2, 1995.

WILLIAMS, J.; KRAMER, M. J.; AKINC, M. **MaterRes.**, v. 15, p. 1773, 2000.

YANG, Y.; CHANG, Y. A.; ZHAO, J. C.; BEWLAY, B. P. Thermodynamic modeling of the Nb–Hf–Si ternary system. **Intermetallics**, v. 11, p. 407-415, 2003.

YANG, Y.; BEWLAY, B. P.; CHANG, Y. A. Thermodynamic modeling of the Ti–Hf–Si ternary system. **Intermetallics**, v.15, p. 168-176, 2007.

YOSHIMI, K.; NAKATANI, S.; NOMURA, N.; HANADA S. Thermal Expansion, Strength and oxidation resistance of Mo/Mo₅SiB₂ in-situ composites at elevate temperatures. **Intermetallics**, p. 787-794, 2003.

ZHANG, L.; WU, J. Thermal expansion and elastic module of the silicides based intermetallic alloys Ti₅Si₃(X) and Nb₅Si₃. **Scripta Mater.**, v. 38, p. 307-313, 1997.

ZHAO, J. C.; BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; CHEN, Q. Hf-Si Binary Phase Diagram Determination and Thermodynamic Modeling, **Journal of Phase Equilibria**, v. 21 p. 40, 2000.

ZHAO, J. C.; BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R. Determination of Nb–Hf–Si phase equilibria. **Intermetallics**, v. 9, p. 681-689, 2001.

ZHAO, H. L.; KRAMER, M. J.; AKINC, M. Thermal expansion behavior of intermetallic compounds in the Mo-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 493-498, 2004.

ZIMAN, J. M., **Principles of the Theory of Solids**. Cambridge University, 1972 p. 66.