UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANTONIO AUGUSTO ARAÚJO PINTO DA SILVA

***Estudo Experimental do Sistema Ta-Ge e da
Região Rica em Ta do Ternário Ta-Ge-B.***

Lorena - SP

2011

ANTONIO AUGUSTO ARAÚJO PINTO DA SILVA

Estudo Experimental do Sistema Ta-Ge e da Região Rica em Ta do Ternário Ta-Ge-B.

**Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Ciências na Área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.**

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Junho, 2011

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.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Silva, Antonio Augusto Araújo Pinto da
Estudo experimental do sistema Ta-Ge e da região rica em Ta do
ternário Ta-Ge-B / Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva.- ed.
reimpr., corr.– 2011.
84p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação
em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.
Orientador: Gilberto Carvalho Coelho

1. Diagrama de fases 2. Sistema Ta-Ge 3. Sistema Ta-Ge-B
I. Título.

669.018 - CDU

Dedico à minha família, que com apoio, confiança e motivação foram fundamentais para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho pela orientação, amizade e dedicação durante estes anos de trabalho juntos.

Aos Professores Dr. Carlo Ângelo Nunes e Dr. Paulo Atsushi Suzuki, pela ajuda, idéias e conselhos que contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao amigo Geraldo do Prado que compartilhou de sua experiência e conhecimento, fundamentais para esse trabalho.

Aos meus pais Aluísio e Maria Amélia pelos sábios conselhos, apoio e motivação.

Aos amigos Luciano Braga Alkmin, Alex Matos da Silva Costa e Alvaro Guilherme Junqueira dos Santos pelo companheirismo, idéias, discussões e risadas durante esta caminhada.

À Rafaela Lisboa Pereira da Rocha pela paciência e carinho que muito me ajudaram a realizar esse trabalho.

“O que você ganha, ao atingir seu objetivo, não é tão importante quanto o que
você se torna ao atingir seu objetivo.”

(Zig Ziglar)

RESUMO

SILVA, A. A. A. P. **Estudo Experimental do Sistema Ta-Ge e da Região Rica em Ta do Ternário Ta-Ge-B.** 2011. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Os motores a jato são componentes importantes e complexos de engenharia cuja eficiência e desempenho estão diretamente ligados à temperatura de operação na câmara de combustão, ou seja, quanto maior a temperatura dos gases nesta região, maior a eficiência global do processo, resultando em economia de combustível e maior potência. A superliga aeronáutica a base de níquel é o material atualmente utilizado nestes componentes mais críticos das turbinas, mas o seu desenvolvimento está chegando cada vez mais próximo do limite e, por isso, existe uma demanda de materiais que possam substituí-las. Os materiais constituídos de microestruturas multifásicas, como as ligas MR-Si-B (MR= Metal Refratário) apresentam potencial para a substituição das superligas nestas aplicações. Estudos recentes no sistema Ta-Si-B identificaram a existência de uma fase ainda não catalogada, denominada ϕ . No entanto, a sua estrutura cristalina permanece indefinida devido à dificuldade em se obter uma amostra com grande fração volumétrica de ϕ . A substituição do silício por germânio nesse sistema pode aumentar o campo de estabilidade de ϕ possibilitando assim, a obtenção de uma amostra através da qual a estrutura cristalina dessa fase possa ser determinada. Entretanto, para o estudo do ternário Ta-Ge-B, é importante o conhecimento dos binários que o compõem (Ta-Ge, Ta-B, Ge-B) e não foi encontrada na literatura uma proposta para o diagrama binário Ta-Ge nem informações suficientes para construí-lo. Este trabalho, portanto, tem como objetivo propor um diagrama de fases para o sistema Ta-Ge, e investigar a possível existência da fase ϕ no sistema ternário Ta-Ge-B. Para isto foram confeccionadas amostras, a partir de matérias primas (tântalo, germânio e boro) de alta pureza, em toda a extensão composicional do sistema Ta-Ge e na região rica em tântalo do sistema Ta-Ge-B. As amostras, em seu estado bruto de fusão bem como após tratamentos térmicos, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica por energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Com os resultados obtidos neste trabalho foi proposto um diagrama para o sistema Ta-Ge. A temperatura do eutético na região rica em Ta (2444°C) foi medida através de pirometria ótica. Devido a dificuldades encontradas em fundir a arco amostras com altos teores de Ge, novos experimentos serão necessários para melhor determinar esta região do diagrama de fases. Os resultados obtidos nas amostras ternárias sugerem que a fase ternária ϕ é estável no sistema Ta-Ge-B.

Palavras-chaves: Diagrama de Fases, Sistema Ta-Ge, Sistema Ta-Ge-B.

ABSTRACT

SILVA, A. A. A. P. **Experimental Investigation of the Ta-Ge System and of the Ta Rich Region of Ta-Ge-B Ternary System.** 2011. 84p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Jet engines are important and complex engineering devices, whose efficiency and performance are directly related to the operating temperature of the combustion chamber, the higher the gas temperature in this region, the greater the overall efficiency of the process, resulting in economy of fuel and more efficiency. Ni-based superalloys are currently used in the most critical jet engine components. Their development is coming close to a temperature limit and, therefore, there is a demand for new materials to replace them. Materials with multiphase microstructures, such as MR-Si-B alloys (MR = Refractory Metal), have a good potential for substituting superalloys in these applications. Recent studies in the Ta-Si-B system shows the stability of a phase ϕ whose crystal structure remains unknown due to the difficulty in obtaining a sample with large volume fraction of ϕ . The substitution of silicon by germanium in this system may increase the stability of ϕ , enabling the production of a sample by which the crystal structure of this phase can be determined. The study of the Ta-Ge-B ternary system requires the knowledge of the phase relations on its limiting binaries. However, there is no Ta-Ge phase diagram available in the literature, nor enough experimental information to propose one. Therefore, the present work aims at the experimental investigation of the phase relations on the Ta-Ge system, and of the stability of phase ϕ on the Ta-rich region of the Ta-Ge-B ternary system. Samples were prepared by arc melting high purity materials (tantalum, germanium and boron) under Ti-gettered argon. Their microstructures, in the as cast state as well as after heat treatments were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive electron probe microanalysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD). A Ta-Ge binary phase diagram is proposed based on the results of the present work. The temperature of the Ta-rich eutetic (2444°C) was measured by optical pyrometry. Due to the difficulty of arc melting samples with high Germanium contents, further investigation is still necessary for this region of the phase diagram. The results for the ternary samples suggest the stability of the ϕ phase in the Ta-Ge-B system.

Keywords: Phase Diagram, Ta-Ge System, Ta-Ge-B System.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de uma turbina aeronáutica, adaptado de <i>Rolls Royce</i> (2007).....	26
Figura 2 - Ciclo de trabalho de uma turbina, adaptado de Reed (2006).....	27
Figura 3 - Desenvolvimento das superligas de 1940 a 2010, adaptado de Reed (2006).	28
Figura 4 - Diagramas de fases Ti-Si, Ti-Ge, Zr-Si, Zr-Ge, Hf-Si e Hf-Ge (MASSALSKI, 1990).....	32
Figura 5 - Diagramas de fases V-Si, V-Ge, Nb-Si, Nb-Ge e Ta-Si (MASSALSKI, 1990).....	33
Figura 6 - Diagramas de fases Cr-Si, Cr-Ge, Mo-Si, Mo-Ge, W-Si e W-Ge (MASSALSKI, 1990).....	34
Figura 7 - Projeção Liquidus do sistema Ta-Si-B, adaptado de Ramos (2005).	40
Figura 8 - Seção Isotérmica do sistema Ta-Si-B a 1900°C, adaptado de Ramos (2005).....	41
Figura 9 - Imagem do forno PIRANI aberto, com CDP posicionado para medida.	48
Figura 10 - Exemplo de CDP antes do ensaio no forno PIRANI.	49
Figura 11 - Reta de Calibração do Pirômetro Ótico.....	51
Figura 12 - Forno PIRANI preparado para início da medida.	52
Figura 13 - Diagrama de fases proposto para o sistema Ta-Ge.....	53
Figura 14 - Difratogramas das amostras (Ta ₁₅ Ge), (Ta ₂₀ Ge-A) e (Ta ₂₅ Ge)..	55
Figura 15 - Micrografia das amostras (a) Ta ₁₅ Ge, (b) Ta ₂₀ Ge-A e (c) Ta ₂₅ Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 2000x ou 3000x, obtidas via MEV/QBSD.....	57

Figura 16 - Difrátogramas da liga (Ta ₂₀ Ge-B) após tratamentos térmicos.	58
Figura 17 - Difrátogramas das amostras (Ta _{27,5} Ge), (Ta ₃₀ Ge-A) e (Ta _{37,5} Ge).	60
Figura 18 - Micrografias das amostras (a) Ta _{27,5} Ge (b) Ta ₃₀ Ge-A (c) Ta _{37,5} Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000 ou 3000x, obtidas via MEV/QBSD.	61
Figura 19 - Difrátogramas da liga (Ta ₃₀ Ge-B) após tratamentos térmicos.	63
Figura 20 - Difrátogramas das amostras (Ta ₄₅ Ge), (Ta ₅₁ Ge), (Ta ₅₅ Ge), (Ta ₆₀ Ge), (Ta ₆₅ Ge) e (Ta _{66,67} Ge).	66
Figura 21 - Micrografias das amostras: (a) Ta ₄₅ Ge (b) Ta ₅₁ Ge (c) Ta ₅₅ Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000x obtidas via MEV/QBSD.	67
Figura 22 - Difrátograma da amostra (Ta ₉₅ Ge).	69
Figura 23 - Micrografias da amostra: Ta ₉₅ Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000x obtidas via MEV/QBSD.	69
Figura 24 - Triângulo de Gibbs com a representação das composições, em % atômica, das amostras confeccionadas no sistema Ta-Ge-B.	71
Figura 25 - Micrografias da amostra (68Ta ₁₆ Ge ₁₆ B) (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.	73
Figura 26 - Difrátogramas da amostra 68Ta ₁₆ Ge ₁₆ B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas.	73
Figura 27 - Micrografias da amostra 62,5Ta ₂₅ Ge _{12,5} B (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.	74

Figura 28 - Difratogramas da amostra 62,5Ta25Ge12,5B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas.....	75
Figura 29 - Micrografias da amostra 62,5Ta12,5Ge25B (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.....	76
Figura 30 - Difratogramas da amostra 62,5Ta12,5Ge25B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades físico-químicas do tântalo, do silício, do germânio e do boro (LIDE, 2008).	31
Tabela 2 - Solubilidade de Ta na fase (Ge) (GARG <i>et al.</i> , 1991).	36
Tabela 3 - Parâmetros de rede das fases sólidas estáveis no sistema Ta-Ge (VILLARS; CALVERT, 1991).	38
Tabela 4 - Estrutura cristalina das fases sólidas estáveis no sistema Ta-Ge (VILLARS; CALVERT, 1991).	38
Tabela 5 - Dados da calibração do Forno Pirani.	50
Tabela 6 - Relações de massa das ligas confeccionadas no sistema Ta-Ge. .	54
Tabela 7 - Estabilidade das fases presentes nas ligas Ta ₂₀ Ge-B após tratamento térmico.	58
Tabela 8 - Resultado das análises de EDS nas ligas de composição entre 0 e 25 %at. Ge.	59
Tabela 9 - Estabilidade das fases presentes na liga Ta ₃₀ Ge-B após tratamento térmico.	63
Tabela 10 - Resultado das análises de EDS nas ligas de composição entre 25 e 37,5 %at. Ge.	64
Tabela 11 - Resultado das análises de EDS na amostra Ta ₉₅ Ge.	70
Tabela 12 - Composições das ligas preparadas no sistema Ta-Ge-B.	71
Tabela 13 - Comparação das posições dos picos mais intensos não identificados nos sistemas Ta-Ge-B e Ta-Si-B.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MR	Metal Refratário.
USP	Universidade de São Paulo.
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
QBSD	Modo de Obtenção de Imagens por Elétrons Retroespalhados.
CDP	Corpo de Prova.
CW	Trabalho de Compressão.
TW	Trabalho da Turbina.
UW	Trabalho Útil.
AF	Antes da fusão.
DF	Depois da Fusão.

LISTA DE SÍMBOLOS

φ	Fase ternária desconhecida dos sistemas Ta-Si-B, e Ta-Ge-B.
%at.	Porcentual atômico.
η	Rendimento do ciclo termodinâmico Brayton.
T	Temperatura.
γ'	Gama linha; fase Ni_3Al do sistema Ni-Al.
γ	Gama, solução sólida rica em níquel.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	25
2.	OBJETIVOS.....	35
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
3.1.	Sistema Ta-Ge.....	36
3.2.	Sistema Ta-Si-B e a Fase φ	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1.	Matéria Prima e Pesagem	42
4.2.	Fusão a Arco	43
4.3.	Corte	44
4.4.	Tratamentos Térmicos.....	44
4.5.	Fusão em cápsula de quartzo	45
4.6.	Difratometria de Raios X.....	46
4.7.	Microscopia e Microanálise Eletrônica (EDS).....	46
4.8.	Forno Pirani	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1.	O SISTEMA BINÁRIO Ta-Ge	53
5.1.1.	Proposta Para o Diagrama Binário Ta-Ge.....	53
5.1.2.	Amostras do Sistema Ta-Ge	54
5.2.	O SISTEMA TERNÁRIO Ta-Ge-B	71
6.	CONCLUSÕES.....	78
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

Com ampla aplicação na aviação civil e militar, os motores aeronáuticos a jato são componentes importantes e complexos, compostos basicamente por três estágios: a compressão do ar; mistura do ar com o combustível e combustão; e expansão do ar transformando energia em movimento. Na Figura 1 temos como exemplo o esquema de um motor a jato da Rolls Royce onde podemos encontrar: (i) os compressores: “Fan”, média pressão e alta pressão; (ii) a câmara de combustão; e (iii) as turbinas de alta, média e baixa pressão. “*Fan*” é o nome dado para um compressor de ar com diâmetro maior que os demais componentes que fica na entrada do motor e leva parte do ar impelido para sua parte central (~25%) e faz a outra parte deste ar (~75%) passar pelo lado externo gerando parte de seu poder de propulsão e diminuindo ruídos. A parcela do fluxo de ar que é enviada para os compressores passa por dois estágios, o de média e o de alta pressão, que têm como função aumentar a pressão e a temperatura do ar de entrada. Comprimido e com temperatura mais alta o ar chega à câmara de combustão onde é misturado com combustível e a mistura é queimada, gerando expansão dos gases. Ao expandir, os gases giram as paletas das turbinas cujo movimento é transferido para os compressores através dos eixos. Por fim os gases que saem geram propulsão do equipamento. Eventualmente, os motores a jato para utilização militar podem possuir algumas alterações como, por exemplo, a não existência do “fan” ou ainda a utilização de pós-queimadores, que injetam uma quantidade adicional de combustível depois da turbina aproveitando o oxigênio existente nos gases de escape.

Figura 1 - Desenho esquemático de uma turbina aeronáutica, adaptado de *Rolls Royce* (2007).

O ciclo Brayton padrão da termodinâmica, representado na Figura 2, descreve o funcionamento um motor a jato. Neste ciclo, o estágio 1 é o estado do ar logo antes da entrada na turbina, 3 é o estágio após ser comprimido, o 4 é o estágio após a queima com o combustível, e 9 após realizar trabalho e sair da turbina. Na Figura 2 podemos ver também a representação do trabalho de compressão (CW), do trabalho da turbina (TW) e do trabalho útil (UW). Sendo que o rendimento deste ciclo é dado por:

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_1}{T_4} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, η é a eficiência, T_1 a temperatura de entrada dos gases de combustão na turbina e T_4 temperatura de saída. Na pratica este rendimento só pode ser melhorado com o aumento da temperatura dos gases que saem da câmara de combustão (T_4) gerando uma maior eficiência global, resultando, portanto, em

economia de combustível e maior potência (VAN WYLEN; SONNTAG; BORGNAKKE, 1995; REED, 2006).

Figura 2 - Ciclo de trabalho de uma turbina, adaptado de Reed (2006).

A câmara de combustão e as turbinas de alta pressão enfrentam as condições mais severas de operação deste componente, ou seja, são as regiões submetidas às maiores temperaturas, maiores pressões e maior agressividade química devido ao contato com o combustível. Portanto, materiais para estas aplicações devem possuir uma vasta gama de propriedades como baixa massa específica, alto ponto de fusão, e elevados limite de escoamento, resistência à fadiga, ao impacto e à corrosão.

A superliga aeronáutica a base de níquel é o material atualmente utilizado nas paletas posicionadas na saída da câmara de combustão. Estes materiais são constituídos de precipitados Ni_3Al (γ') em uma matriz de Ni (γ) com adição de mais 10-12 outros elementos dissolvidos em uma ou duas das fases majoritárias (ZHAO; WESTBROOK, 2003). Estes materiais, nos dias de

hoje, operam por milhares de horas sob carregamento da ordem de 140 MPa a uma temperatura próxima de 85% do seu ponto de fusão. Ou seja, o desenvolvimento destas superligas visando o aumento da temperatura de trabalho está chegando cada vez mais próximo do seu limite, fazendo com que um ganho de eficiência seja dificultado com estes materiais. A Figura 3 mostra o aumento da temperatura em que as superligas suportam 1000 horas sob carregamento de 137 MPa ao longo dos anos de acordo com o seu desenvolvimento, ilustrando que os ganhos de temperatura estão cada vez menores.

Figura 3 - Desenvolvimento das superligas de 1940 a 2010, adaptado de Reed (2006).

Se a superliga de níquel já opera a 85% do seu ponto de fusão, somente materiais de uma classe diferente, com maiores pontos de fusão e melhores propriedades, poderiam aumentar substancialmente a temperatura de operação desses componentes. Dentre as possibilidades, uma das mais

promissoras é dada pelos materiais constituídos de microestruturas multifásicas (ZHAO; WESTBROOK, 2003) de metais refratários em equilíbrio termodinâmico com intermetálicos. Nestes materiais o metal refratário é responsável pela ductilidade da liga, enquanto que os intermetálicos pela resistência à oxidação.

A fase MoSi_2 é um importante exemplo de aplicação de intermetálicos dos sistemas MR-Si-B. Ela é utilizada em resistências elétricas, apresentando alto ponto de fusão (2020°C) (MASSALSKI, 1990) e excelente resistência à oxidação em altas temperaturas. No entanto sua tenacidade e resistência mecânica são baixas (RAMBERG *et al.*, 1993). Por isto, esta fase, assim como as demais fases intermetálicas, não possuem, capacidade para serem aplicadas sob carregamento como estruturas monofásicas. Mas, se elas entram em equilíbrio termodinâmico com um metal refratário deve-se considerar uma atenção especial, pois este metal pode conferir a ductilidade necessária à liga.

Com base nestes conhecimentos, o grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – USP estuda o equilíbrio termodinâmico entre fases estáveis em sistemas contendo metais refratários, silício e boro (MR-Si-B). Estudos recentes no sistema Ta-Si-B indicam que a solução sólida Ta entra em equilíbrio com os intermetálicos Ta_3Si , ϕ , T_2 e Ta_3B_2 em temperaturas entre 1900°C e 2000°C (RAMOS, 2005; FERNANDES, 2009). A fase ϕ , identificada primeiramente por Ramos (2005) em suas amostras fundidas a arco, é uma fase ainda não catalogada, de composição aproximada de 68 %at. Ta, 16 %at. Si e 16 %at. B. No entanto, Ramos (2005) não

conseguiu levar suas amostras ao estado de equilíbrio, seja pelo tamanho inicial das partículas nas microestruturas brutas de fusão (maiores que 100 μm), seja pela perda de massa acentuada durante os tratamentos térmicos sob vácuo (aproximadamente 10^{-5} mbar). Fernandes (2009), dando continuidade ao trabalho, também estudou o sistema Ta-Si-B adotando a rota de confecção de amostras via metalurgia do pó, com tamanho de partícula inicial menor que 44 μm , e conduzindo os tratamentos térmicos sob atmosfera de argônio, conseguiu uma maior aproximação do equilíbrio termodinâmico em suas amostras. Mas, mesmo com essas alterações, Fernandes (2009) não conseguiu obter uma amostra monofásica de φ . Sua estrutura cristalina continua, assim, indeterminada.

Uma possibilidade para se obter uma amostra com maior fração volumétrica de φ é a substituição no sistema Ta-Si-B do silício pelo germânio que pode atuar como um elemento estabilizador mais importante para o campo monofásico φ . Tal substituição é justificada pela semelhança estrutural e de comportamento termodinâmico entre estes dois elementos, como pode ser observado na Tabela 1 e nas Figuras 4, 5 e 6 onde são mostrados os diagramas de fases atualmente aceitos atualmente (MASSALSKI, 1990) para os sistemas contendo metais refratários em equilíbrio com germânio ou silício. Esses dois elementos possuem a mesma estrutura cristalina e raios atômicos e covalentes semelhantes (diferenças de ~3,6% e ~4,1%, respectivamente). Eles também formam basicamente os mesmos compostos quando ligados aos metais de transição das colunas 4, 5 e 6, estabelecendo transformações invariantes equivalentes entre as fases. Para este estudo do sistema ternário Ta-Ge-B é importante o conhecimento dos binários que o compõem (Ta-B, Ge-

B e Ta-Ge). E no caso do sistema Ta-Ge, não foi encontrado na literatura nenhuma proposta para o diagrama de fases Ta-Ge nem informações suficientes para construí-lo.

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades físico-químicas do tântalo, do silício, do germânio e do boro (LIDE, 2008).

Propriedade	Ta	Si	Ge	B
Energia de ligação (kJ.mol ⁻¹)	390	310	264	290
Raio Covalente (Å)	1,34	1,17	1,22	0,82
Raio Atômico (Å)	1,45	1,32	1,37	0,87
Ponto de Fusão (°C)	3017	1414	938,25	2075
Ponto de Ebulição (°C)	5458	3265	2833	4000
Massa Atômica	180,9479	28,0855	72,64	10,811
Estrutura Cristalina	CCC	Diam.	Diam.	Romb.
Eletronegatividade	1,5	1,9	2,01	2,04

Figura 4 - Diagramas de fases Ti-Si, Ti-Ge, Zr-Si, Zr-Ge, Hf-Si e Hf-Ge (MASSALSKI, 1990).

Figura 5 - Diagramas de fases V-Si, V-Ge, Nb-Si, Nb-Ge e Ta-Si (MASSALSKI, 1990).

Figura 6 - Diagramas de fases Cr-Si, Cr-Ge, Mo-Si, Mo-Ge, W-Si e W-Ge (MASSALSKI, 1990).

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- (a) Estabelecer uma proposta para o diagrama binário Ta-Ge.
- (b) Investigar a presença da fase ϕ no sistema ternário Ta-Ge-B.

Estes estudos serão feitos através da análise microestrutural em amostras no estado bruto de fusão e após tratamento térmico de equilíbrio, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica (EDS) e difratometria de raios X (DRX).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SISTEMA Ta-Ge

Apesar de vários compostos intermetálicos terem sido identificados no sistema Ta-Ge, somente as fases Ta_3Ge , Ta_5Ge_3 e $TaGe_2$ são confirmadas em condições de equilíbrio e, juntamente com as soluções sólidas do Ta e Ge, formam o conjunto de fases estáveis neste binário.

- Soluções Sólidas

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de estudos da solubilidade de átomos de tântalo na rede cristalina do germânio realizados por Sandulova e Yu-Liang (1959 *apud* GARG *et al.*, 1991) e Miselyuk *et al.* (1962 *apud* GARG *et al.*, 1991).

Não foram encontradas na literatura informações a respeito da solubilidade de germânio na estrutura cristalina do tântalo. No entanto, a solubilidade do germânio nos demais metais de transição variam de aproximadamente 1 %at. (zircônio e háfnio), até 11 %at. (titânio, nióbio e cromo). Como pode ser observado nas Figuras 4, 5 e 6.

Tabela 2 - Solubilidade de Ta na fase (Ge) (GARG *et al.*, 1991).

Temperatura	Composição	Referência
775	0,0079	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)
800	0,0158	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)
825	0,0340	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)
850	0,0790	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)
860	0,0700	(MISELYUK <i>et al.</i> , 1962)
875	0,1470	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)
910	0,4500	(SANDULOVA; YU-LIANG, 1959)

- Fase Ta_3Ge

O composto Ta_3Ge foi primeiramente reportado por Schubert, Raman e Rossteutscher (1964). Este composto existe em duas formas polimórficas. Esta fase foi estudada por Willerstrom (1982) em dois trabalhos, onde foi reportada a transformação de βTa_3Ge , de estrutura Ni_3P , para αTa_3Ge , de estrutura Ti_3P , ocorrendo a $1550^\circ C$. Foi constatado também que as amostras brutas de fusão, obtidas por fusão a arco, apresentaram grande fração volumétrica de βTa_3Ge (fase de alta temperatura) retida. Tratamentos térmicos em altas temperaturas ou em grandes tempos foram necessários para transformar o βTa_3Ge em αTa_3Ge .

- Fase Ta_5Ge_3

Nowotny, Searcy e Orr (1956) estudaram compostos de fórmula M_5Ge_3 , dentre eles o composto Ta_5Ge_3 e suas transformações polimórficas. Eles identificaram a existência de duas estruturas: αTa_5Ge_3 , de baixa temperatura com estrutura do tipo Cr_5B_3 , e βTa_5Ge_3 , com estrutura W_5Si_3 . Foi sugerida ocorrer a transição $\beta \leftrightarrow \alpha$ em uma temperatura abaixo de $1100^\circ C$. A estabilidade da fase βTa_5Ge_3 a $1200^\circ C$ foi confirmada por Parthé e Norton (1958) confirmando que a transformação $\beta \leftrightarrow \alpha$ ocorre abaixo de $1200^\circ C$.

- $TaGe_2$

Esta fase foi primeiramente reportada por Wallbaum (1944), que determinou sua estrutura cristalina, protótipo $CrSi_2$, através de difratometria de raios X. Brixner (1963), estudando o sistema Ta-Ge-Si, confirmou os resultados de Wallbaum (1944) reportando também resultados relativos aos coeficientes

de expansão térmica e propriedades elétricas da solução sólida descrita pela fórmula $\text{TaSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ com x variando de 0 a 2.

- Informações Cristalográficas

As informações sobre os parâmetros de rede, temperaturas de estabilidade e estrutura cristalina para as fases sólidas consideradas estáveis no sistema Ta-Ge são resumidas nas Tabelas 3 e 4 (VILLARS; CALVERT, 1991).

Tabela 3 - Parâmetros de rede das fases sólidas estáveis no sistema Ta-Ge (VILLARS; CALVERT, 1991).

Fase	%at. Ge	a (Å)	c (Å)	Estabilidade °C
(Ta)	0	0,33030	-	3020
$\beta\text{-Ta}_3\text{Ge}$	25	1,0342	0,51532	1550 à ?
$\alpha\text{-Ta}_3\text{Ge}$	25	1,028	0,522	Até 1550
$\beta\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$	37,5	1,0010	0,5150	1100 à ?
$\alpha\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$	37,5	0,6599	1,2010	Até 1100
TaGe_2	66,7	0,4938	0,6930	
Ge	100	0,56574	-	938,3

Tabela 4 - Estrutura cristalina das fases sólidas estáveis no sistema Ta-Ge (VILLARS; CALVERT, 1991).

Fase	%at. Ge	Símbolo (Pearson)	Grupo Espacial	Designação Strukturbericht	Protótipo
(Ta)	0	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W
$\beta\text{-Ta}_3\text{Ge}$	25	$tI32$	$I\bar{4}$	D0 _e	Ni ₃ P
$\alpha\text{-Ta}_3\text{Ge}$	25	$tP32$	$P4_2/n$	...	Ti ₃ P
$\beta\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$	37,5	$tI32$	$I4/mcm$	D8 _m	W ₅ Si ₃ (T1)
$\alpha\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$	37,5	$tI32$	$I4/mcm$	D8 _I	Cr ₅ B ₃ (T2)
TaGe_2	66,7	$hP9$	$p6_222$	C40	CrSi ₂
Ge	100	$cF8$	$Fd\bar{3}m$	A4	C (Diamante)

3.2. SISTEMA Ta-Si-B E A FASE ϕ

A fase ϕ foi citada pela primeira vez por Ramos (2005), no sistema ternário Ta-Si-B. Os resultados dos seus estudos utilizando microanálise, via WDS, e difratometria de raios X sugeriram a existência de uma nova fase ainda não relatada na literatura. Esta fase não tem características de nenhuma daquelas consideradas estáveis nos sistemas Ta-Si ou Ta-B, e apresenta uma composição próxima a 59-61%at.Ta, 18-24%at.Si e 16-21%at.B. Os estudos de Ramos (2005) resultaram em uma projeção liquidus do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta. Esta projeção apresenta precipitação primária das fases (Ta), Ta₃Si, Ta₂Si, T₂, Ta₂B, TaB e também de ϕ , como pode ser observado na Figura 7. Ramos (2005) também indicou um campo de estabilidade de ϕ e o equilíbrio desta fase com a solução sólida de Ta na seção isotérmica a 1900°C (Figura 8). Apesar destes resultados, Ramos (2005) não conseguiu levar suas amostras ao estado de equilíbrio, seja pelo tamanho inicial das partículas nas microestruturas brutas de fusão (maiores que 100 μm), seja pela perda de massa acentuada durante os tratamentos térmicos sob vácuo (aproximadamente 10^{-5} mbar). Fernandes (2009), então, reavaliou o sistema Ta-Si-B mais focado na região onde considerava mais provável encontrar campo de ϕ , tentando, assim, confeccionar amostras em equilíbrio e com maior fração desta fase. Para isto, utilizou pó de Ta, TaB e Ta₅Si₃ como matéria prima e fez seus tratamentos térmicos em atmosfera de argônio. A metalurgia do pó foi escolhida frente à fusão a arco, para tentar diminuir o caminho de difusão, e a atmosfera de argônio foi utilizada para diminuir as perdas de massa durante os tratamentos, facilitando às amostras a atingirem seu estado de equilíbrio, problema enfrentado por Ramos (2005) em suas amostras.

Figura 8 - Seção Isotérmica do sistema Ta-Si-B a 1900°C, adaptado de Ramos (2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos experimentais deste trabalho foram realizados previamente com amostras de Ta-Si com o objetivo de estabelecer e aperfeiçoar os parâmetros de preparação das amostras para evitar perdas de germânio, elemento de alto custo (o silício tem o custo de aproximadamente U\$95,00/50g e o germânio U\$1131,00/50g (ALFA AESAR, 2010)).

4.1. MATÉRIA PRIMA E PESAGEM

Neste trabalho foram utilizadas matérias primas de alta pureza: chapas de tântalo adquiridas da empresa Plansee, que certifica uma pureza de 99,8 %, germânio e boro adquiridos da empresa Alfa Aesar que certifica 99,999 % e 99,5 % de pureza em massa, respectivamente. As matérias primas foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg para produzir amostras binárias com composições em toda a extensão do sistema Ta-Ge assim como amostras ternárias na região rica em Ta do sistema Ta-Ge-B. As chapas de tântalo necessitaram ser cortadas e os pedaços de germânio e boro quebrados para que fosse possível obter precisão na massa pesada de cada um desses componentes.

As amostras foram manufaturadas com massas próximas de 2, 4, 6 ou 8 g, de acordo com o estudo posterior que seria realizado. O estudo prévio do sistema Ta-Si revelou o comportamento com relação às perdas de massa durante a fusão. Neste experimento prévio foram fundidas amostras nas composições 37,5 %at. Si e 66,67 %at. Si (nestas composições ocorrem a formação congruente das fases $\beta\text{Ta}_5\text{Si}_3$ e TaSi_2). Nestas fusões estabeleceu-se um tempo de exposição (~5 s) do líquido ao arco para controlar o efeito

desta variável na perda de massa. Foram calculadas as médias das perdas de massa observadas em 3 amostras para cada uma das composições. Com base nas perdas de massa destas 3 amostras foi determinada uma sobre-massa de silício necessária para que obtivéssemos amostras 37,5 %at. Si e 66,67 %at. Si raio X monofásicas. Com base nestes resultados e supondo que haja evaporação equivalente entre Si e Ge, utilizou-se o seguinte procedimento na preparação das amostras do sistema Ta-Ge: para amostras com teores de até 50 %at. Ge utilizou-se correção de +1,70 %at. em Ge e para amostras com mais de 50 %at. Ge utilizou-se correção de +0,62 %at. Ge.

4.2. FUSÃO A ARCO

As matérias primas foram fundidas em um forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio. Antes das fusões foi realizada a limpeza da câmara do forno (purga) pelo estabelecimento de vácuo primário de aproximadamente 0,02 mbar (~ 2 Pa) e injeção de aproximadamente 0,9 bar (~ 90 kPa) de argônio, esse procedimento sendo repetido por 3 vezes. Cada liga foi submetida a 4 etapas de fusão com o estabelecimento do arco elétrico entre o eletrodo e o cadinho e aumento progressivo da corrente. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de Ti puro (getter) foi fundida para remoção de vapor d'água, oxigênio e nitrogênio residuais do argônio eventualmente presentes na atmosfera do forno. Na primeira etapa, todos os pedaços de matéria prima são agregados em um só. As demais etapas de fusão são realizadas para garantir que a composição final da amostra seja homogênea. Isto é necessário, pois, como o cadinho de cobre do forno no qual repousa a amostra é refrigerado, a

parte inferior não sofre fusão deixando a amostra com composição heterogênea nas primeiras fusões. Nestas três últimas etapas de fusão houve um controle do tempo no qual o arco permaneceu sobre a amostra (aproximadamente 5 segundos). Por fim, a fusão foi terminada com o corte abrupto do arco. Após a fusão, as amostras foram pesadas novamente para monitorar possíveis perdas de massa nesta etapa.

4.3. CORTE

Para que a análise por diferentes técnicas possa ser realizada, as amostras foram cortadas em uma máquina de corte de baixa rotação (ISOMET) com disco de corte adiamantado utilizando rotação entre 150 e 250 rpm, carga entre 0 e 50 gramas e fluido refrigerante.

4.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos diferentes, selecionando um dos tipos de forno mais adequado de acordo com a temperatura de tratamento.

- Tratamentos Térmicos Abaixo de 1200°C

Para os tratamentos térmicos abaixo de 1200°C, as amostras foram encapsuladas em quartzo sob atmosfera de argônio. Para os tratamentos a 1000°C foi utilizado um forno tipo mufla da marca Jung e para aqueles a 1200°C foi utilizado um forno resistivo tubular Lindberg. O resfriamento em ambos os casos ocorreu ao ar.

- Tratamentos em Temperaturas Superiores a 1200°C

Para os tratamentos nas temperaturas acima de 1200°C foi utilizado um forno denominado bipolar. Este equipamento consiste de uma câmara de aço inox hermética, refrigerada através de circulação de água. No seu interior existe uma resistência de Ta conectada a terminais elétricos de uma fonte com capacidade de 10 kW. Este forno trabalha com atmosfera de argônio no seu interior. As amostras foram alocadas dentro do forno sobre as resistências metálicas que as envolvem. Para os tratamentos térmicos foram realizadas 4 purgas com argônio na câmara antes do tratamento com o intuito de remover possíveis contaminantes gasosos residuais, utilizando bomba de vácuo turbomolecular. As medidas e controle de temperatura foram realizados através de pirometria ótica. Os tratamentos foram finalizados com o corte abrupto da corrente elétrica.

4.5. FUSÃO EM CÁPSULA DE QUARTZO

A amostra com composição de 95 %at. Ge foi fundida de maneira diferente das demais, a partir da mistura, na proporção adequada, de pó (325 MESH) de uma liga Ta - 37,5 %at. Ge (previamente confeccionada por fusão a arco) e Ge puro. Estas duas matérias primas foram colocadas para reagir em um forno mufla. Os pós foram dispostos em um cadinho de alumina encapsulado com quartzo sob atmosfera de argônio a uma temperatura de 1100°C, onde o Ge está no estado líquido, durante 5 horas. Este procedimento foi realizado em substituição da fusão a arco, pois esta última submete a amostra a altas temperaturas o que gera evaporação pronunciada em amostras com altos teores de Ge. A confecção desta amostra só foi possível devido a

existência de equilíbrio envolvendo fase líquida no campo TaGe_2 - L em temperatura abaixo de 1100°C .

4.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados para identificação das fases presentes nas amostras. Uma parte de cada amostra foi quebrada em um pilão de aço até obter pó passante numa peneira de abertura de 80 MESH ($178\ \mu\text{m}$). Após esta, etapa um ímã foi utilizado para remover do pó as possíveis partículas de ferro provenientes do pilão de aço. Posteriormente, o pó foi moído num gral de ágata até passar em sua totalidade por uma peneira de abertura de 325 MESH ($44\ \mu\text{m}$).

Para o experimento de difração de raios X as seguintes condições foram adotadas em um equipamento Shimadzu modelo XRD6000: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por passo de 15 s; ângulo (2θ) variando de 20 a 70° para as amostras do sistema Ta-Ge, e de 10 a 90° para as amostras do sistema Ta-Ge-B. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, sob radiação de $\text{CuK}\alpha$ com monocromador de grafite e suporte de vidro ou alumínio. As fases presentes na amostra foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando as informações cristalográficas reportadas por Villars e Calvert (1991) no programa Powder Cell (KRAUS; NOLZE, 1999).

4.7. MICROSCOPIA E MICROANÁLISE ELETRÔNICA (EDS)

As microestruturas das amostras foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura, e a preparação das amostras seguiu a

seguinte rota: (1) Embutimento a quente (150°C), para as amostras do sistema Ta-Ge-B e para as amostras do sistema Ta-Ge com quantidade de germânio menor que 37,5 %at. O embutimento a quente submete a amostra a altas pressões (~130 MPa). Como as amostras com composições superiores a 37,5 %at. Ge são frágeis, optou-se então pela rota menos agressiva que é a de embutimento a frio. (2) Lixamento manual com lixas à base de SiC, na seqüência de 600, 1200 e 2400. (3) Polimento final com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). (4) Limpeza com ultrassom por 10 minutos.

As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas no modo elétrons retroespalhados. A microanálise eletrônica por energia dispersiva (EDS) também foi utilizada para identificação e medidas composicionais nas fases, medidas de composição em regiões eutéticas e medidas de composição global das amostras. As composições das fases determinadas por EDS foram resultantes de ao menos dez medidas, em duas ou mais regiões diferentes da amostra. O equipamento utilizado foi da LEO modelo 1450VP.

4.8. FORNO PIRANI

Um equipamento para determinação da temperatura de formação de líquido (*solidus*) através do aquecimento direto de amostras por efeito Joule foi confeccionado no departamento, e denominado *Forno Pirani*. Este equipamento pode ser utilizado para determinação, por exemplo, de temperaturas de transformações eutéticas, peritéticas, e de fusões congruentes em diagramas de fases.

- O Equipamento

Este equipamento consiste em uma câmara que está preparada para operar sob atmosfera de argônio ou vácuo. No interior desta câmara existem dois contatos refrigerados de cobre, como indicado na Figura 9, que estão ligados aos pólos de uma fonte de corrente elétrica de 10 kW. O corpo de prova fica disposto entre estes dois contatos e é submetido à corrente elétrica, se aquecendo por efeito Joule. Um desses contatos refrigerados é fixo enquanto que o outro é móvel para que se possa ajustar a distância entre eles ao tamanho inicial do corpo de prova e também permitir a sua expansão com o aquecimento sem submetê-lo a cargas compressivas elevadas. Discos externos ao contato móvel são usados como contra-peso pra garantir o contato elétrico durante o experimento.

Figura 9 - Imagem do forno PIRANI aberto, com CDP posicionado para medida.

- Corpo de Prova

Os corpos de prova usados no *Forno Pirani* foram confeccionados por fusão a arco e posteriormente usinados por eletroerosão. O corpo de prova consiste em um cilindro simples de diâmetro entre 2,5 e 3,5 mm e comprimento entre 17,0 e 27,0 mm. No centro do corpo de prova é feito um furo não passante de aproximadamente 1 mm de diâmetro e 1,5 mm de profundidade, com o objetivo de simular uma condição de corpo negro. Podemos, assim, utilizar no pirômetro ótico o valor de emissividade igual a 1,0, e assim, padronizar as medidas de temperatura para diferentes materiais de diferentes emissividades com uma mesma calibração.

Figura 10 - Exemplo de CDP antes do ensaio no forno PIRANI.

- Calibração

As medidas de temperatura de tratamento térmico no *Forno Pirani* foram feitas usando-se um pirômetro ótico digital modelo PYRO Micro-Therm. O parâmetro de emissividade utilizado foi 1,0 para todos os materiais. Uma calibração adicional foi necessária para anular a possível diferença entre a temperatura medida no centro do furo dos corpos de prova e as temperaturas reais início de fusão dos materiais. Este pirômetro funciona com 3 escalas de temperatura e a calibração foi feita através resultados obtidos da fusão de Ta e Nb puros que têm suas temperaturas de fusão dentro da mais alta destas escalas, e próxima à temperatura que se espera que forme líquido nas amostras analisadas. Comparando-se as temperaturas encontradas para fusão destes elementos com a temperatura de fusão encontrada na literatura (MASSALSKI, 1990) foi observada uma diferença para valores menores das temperaturas medidas. Com os dados encontrados foi traçada uma reta de ajuste a qual não pode ser extrapolada e deve ser considerada uma aproximação para a correção quando se mede valores no intervalo de fusão destes dois elementos.

Tabela 5 - Dados da calibração do Forno Pirani.

	Temperatura de Fusão			
	Experimental (K)	Real (K)	σ	Amostras
Ta	3017	3293	± 27	2
Nb	2540	2742	± 30	3

Com os valores encontrados temos que a função para calibração a ser utilizada deve ser:

$$T_r = 1,1551 \cdot (T_e) - 192,0458 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

T_e = Temperatura Experimental

T_r = Temperatura Real

Figura 11 - Reta de Calibração do Pirômetro Ótico.

- O Experimento

O experimento ocorre acompanhando-se através do pirômetro o aumento da temperatura da amostra, ocasionado pelo aumento manual da corrente à qual ela é submetida. Quando se observa a formação de líquido no furo da amostra, é anotada a temperatura medida naquele momento no

pirômetro, caracterizando-se, então, esta como a temperatura de início de fusão do corpo de prova.

Figura 12 - Forno PIRANI preparado para início da medida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. O SISTEMA BINÁRIO Ta-Ge

5.1.1. Proposta Para o Diagrama Binário Ta-Ge.

Na Figura 13, é apresentado o diagrama de fases proposto para o sistema Ta-Ge de acordo com a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho, os quais serão discutidos a seguir.

Figura 13 - Diagrama de fases proposto para o sistema Ta-Ge.

5.1.2. Amostras do Sistema Ta-Ge

A Tabela 6 contém as informações relativas às massas e composições das amostras confeccionadas antes da fusão (AF) e depois da fusão (DF). O resultado indica uma boa aproximação do valor da porcentagem atômica de germânio final das amostras com o valor desejado, considerando toda a perda de massa sendo deste elemento. As amostras foram confeccionadas por fusão a arco, exceto a amostra Ta95Ge que foi confeccionada através da fusão em forno mufla, na temperatura de 1100°C, em cadinho de alumina a partir da mistura de Ge puro em pedaço e pó de uma liga Ta-37,5%at. Ge na proporção adequada. Esta rota alternativa foi necessária devido à alta perda de massa das ligas com altos teores de Ge ao serem fundidas em forno a arco.

Tabela 6 - Relações de massa das ligas confeccionadas no sistema Ta-Ge.

Identificação	%atGe Pesado	Massa AF	Massa DF	% Massa Perdida	%atGe Final*
Ta15Ge	16,70%	2,0001	1,9871	0,65%	15,47%
Ta20Ge-A	21,70%	2,0000	1,9917	0,41%	20,99%
Ta20Ge-B	20,02%	8,0012	7,9762	0,31%	19,46%
Ta25Ge	26,71%	2,0001	1,9802	0,99%	25,15%
Ta27,5Ge	29,20%	2,0002	1,9800	1,01%	27,70%
Ta30Ge-A	31,71%	2,0001	1,9708	1,46%	29,62%
Ta30Ge-B	30,00%	6,0005	5,9577	0,71%	28,96%
Ta37,5Ge	39,21%	2,0000	1,9513	2,44%	36,25%
Ta45Ge	46,71%	2,0000	1,9302	3,49%	43,14%
Ta51Ge	52,69%	1,9992	1,9500	2,46%	50,62%
Ta55Ge	55,63%	2,0002	1,9474	2,64%	53,59%
Ta60Ge	60,62%	2,0002	1,9688	1,57%	59,62%
Ta65Ge	65,63%	2,0001	1,9447	2,77%	64,12%
Ta66,7Ge	67,29%	2,0001	1,9794	1,03%	66,78%
Ta95Ge	95,00%	1,0000	-	-	-

*Considerando toda perda em massa sendo do germânio

- Amostras na região (Ta) - Ta₃Ge

A Figura 14 apresenta os difratogramas e a Figura 15 as micrografias, das amostras Ta15Ge, Ta20Ge-A e Ta25Ge no estado bruto de fusão.

Para as amostras Ta15Ge e Ta20Ge-A os difratogramas indicaram a presença das fases (Ta) e β Ta₃Ge. A presença da fase Ta₃Ge de alta temperatura (β) indica que o resfriamento fora do equilíbrio não permite a transformação β Ta₃Ge $\rightarrow$ α Ta₃Ge. Na liga Ta25Ge esperava-se encontrar um difratograma monofásico, mas o difratograma obtido indica não só a existência majoritária da fase β Ta₃Ge, mas também, de picos de baixa intensidade da fase β Ta₅Ge₃, indicando que a composição da liga deve ter ficado mais rica em germânio do que a esperada e, portanto, que a composição da liga entrou no campo bifásico Ta₃Ge + Ta₅Ge₃.

Figura 14 - Difratogramas das amostras (Ta15Ge), (Ta20Ge-A) e (Ta25Ge).

Na micrografia da amostra Ta15Ge (Figura 15a) observamos a precipitação primária da fase (Ta) seguida pela solidificação do líquido remanescente em uma estrutura tipicamente eutética. A análise por EDS da fase (Ta) indicou uma média de concentração $6,8 \pm 0,6$ %at. Ge, mostrando que essa fase admite uma grande solubilidade deste elemento em sua estrutura. A análise de EDS da região eutética indicou uma composição média de $22,4 \pm 1,1$ %at. Ge.

Na micrografia da amostra Ta20Ge-A (Figura 15b) observamos a precipitação primária da fase $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$, identificada por EDS, e uma região eutética com uma fração volumétrica alta, características típicas de uma liga hiper-eutética. A análise por EDS indicou a composição do eutético como sendo $21,1 \pm 0,8$ %at. Ge, valor próximo do indicado pela análise do eutético na liga Ta15Ge. A composição da amostra Ta20Ge-A é de aproximadamente 21 %at. Ge (Tabela 6), valor inferior aos medidos para o eutético em uma liga de microestrutura típica hiper-eutética. Esta discrepância leva à hipótese de que as medidas de EDS apresentam um erro sistemático que desloca os valores de composição para teores maiores de germânio. Afinal, se a composição do eutético nesta região for superior a 21 %at. Ge, a liga Ta20Ge-A deveria apresentar precipitação primária de (Ta) e não Ta_3Ge como ocorreu. A composição medida na fase $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ foi de $26,8 \pm 0,7$ %at. Ge, indicando, com base na hipótese apresentada, que o limite inferior de solubilidade de germânio nesta fase deve estar próximo da composição estequiométrica (25 %at. Ge).

Na micrografia da liga Ta25Ge (Figura 15c) observamos uma grande fração volumétrica de fase precipitada primariamente, $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$, e pequena

fração de $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ na região interfásica. A composição medida na fase $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ nesta amostra foi de $26,9 \pm 0,5$ %at. Ge, e aquela na fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ foi de $36,9 \pm 1,1$ %at. Ge. De acordo com esses resultados podemos concluir que a fase $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ deve se solidificar de maneira congruente e deve ser aproximadamente estequiométrica considerando suas composições medidas nas amostras Ta20Ge-A e Ta25Ge e visto que um pequeno deslocamento da composição gerou precipitação de uma segunda fase.

Figura 15 - Micrografia das amostras (a) Ta15Ge, (b) Ta20Ge-A e (c) Ta25Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 2000x ou 3000x, obtidas via MEV/QBSD.

Foram realizados tratamentos térmicos de equilíbrio na amostra Ta20Ge-B de composição 20 %at. Ge com o intuito de verificar a transição polimórfica $\beta\text{Ta}_3\text{Ge} \leftrightarrow \alpha\text{Ta}_3\text{Ge}$ e de medir a variação do limite de solubilidade de Ge na estrutura do Ta. Os tratamentos térmicos foram realizados nas condições indicadas na Tabela 7 e o resultado das análises por difratometria de raios X podem ser observados na Figura 16.

Tabela 7 - Estabilidade das fases presentes nas ligas Ta20Ge-B após tratamento térmico.

	Temperatura	Tempo	Fases Encontradas	
Ta20Ge-B	2000°C	2 h	(Ta)	$\beta - \text{Ta}_3\text{Ge}$
	1800°C	2 h	(Ta)	$\beta - \text{Ta}_3\text{Ge}$
	1600°C	24 h	(Ta)	$\beta - \text{Ta}_3\text{Ge}$
	1500°C	50 h	(Ta)	$\beta - \text{Ta}_3\text{Ge}$
	1200°C	250 h	(Ta)	$\alpha - \text{Ta}_3\text{Ge}$
	1000°C	500 h	(Ta)	$\alpha - \text{Ta}_3\text{Ge}$

Figura 16 - Difratogramas da liga (Ta20Ge-B) após tratamentos térmicos.

Era esperado observar um coalescimento da fase (Ta) durante os tratamentos em altas temperaturas, o que não ocorreu. Para medidas confiáveis de composições nesta fase, seriam necessários tempos de tratamentos bem superiores aos adotados.

Como podemos verificar nos difratogramas, a fase $\alpha\text{Ta}_3\text{Ge}$ não foi observada na amostra tratada a $1500^\circ\text{C}/50\text{h}$, mas sim naquela tratada a $1200^\circ\text{C}/250\text{h}$. Isto sugere que a transformação $\beta\text{Ta}_3\text{Ge} \leftrightarrow \alpha\text{Ta}_3\text{Ge}$ deve ocorrer a uma temperatura inferior à proposta pela literatura (WILLERSTROM, 1982)

A Tabela 8 consolida os resultados de composição medidos por EDS nas amostras brutas de fusão confeccionadas com teores entre 0 e 25 %at. de Ge.

Tabela 8 - Resultado das análises de EDS nas ligas de composição entre 0 e 25 %at. Ge.

	Condição	% at. Ge			
		Global	(Ta)	Eutético	Ta ₃ Ge (α ou β)
Ta15Ge	AC	16,41%	$6,8 \pm 0,6$	$22,4 \pm 1,1$	-
Ta20Ge-A	AC	21,98%	-	$21,08 \pm 0,8$	$26,8 \pm 0,7$
Ta25Ge	AC	-	-	-	$26,9 \pm 0,5$

Considerando que houve um erro sistemático das medidas de EDS, estimado ser de aproximadamente 1 %at. Ge, a região (Ta) + Ta₃Ge, deve ter um eutético de composição aproximada de 20,5 %at. Ge. A fase (Ta) tem uma solubilidade máxima de Ge em sua rede cristalina de aproximadamente 6 %at. Ge. A fase Ta₃Ge se solidifica de forma congruente, retendo a estrutura de alta temperatura (β) nas ligas brutas de fusão e após tratamento térmico assume sua configuração mais estável $\alpha\text{Ta}_3\text{Ge}$. Ambas as fases devem ser estequiométricas (25 %at. Ge) e a temperatura de transformação deve ser

inferior a 1500°C diferente daquela sugerida na literatura (WILLERSTROM 1982).

- Amostras na região Ta_3Ge - Ta_5Ge_3

A Figura 17 apresenta os difratogramas e a Figura 18 as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, no modo de elétrons retroespalhados, das ligas $Ta_{27,5}Ge$, $Ta_{30}Ge-A$ e $Ta_{37,5}Ge$ no estado bruto de fusão.

Para as amostras $Ta_{27,5}Ge$ e $Ta_{30}Ge-A$ os difratogramas indicaram a presença das fases βTa_3Ge e βTa_5Ge_3 , enquanto que para a amostra $Ta_{37,5}Ge$ observou-se a presença apenas dos picos referentes à fase βTa_5Ge_3 . A presença das fases Ta_3Ge e Ta_5Ge_3 de alta temperatura (β) indica que o resfriamento na taxa imposta pelo forno a arco não permite que as transformações $\beta Ta_3Ge \rightarrow \alpha Ta_3Ge$ e $\beta Ta_5Ge_3 \rightarrow \alpha Ta_5Ge_3$ ocorram.

Figura 17 - Difratogramas das amostras ($Ta_{27,5}Ge$), ($Ta_{30}Ge-A$) e ($Ta_{37,5}Ge$).

Na micrografia da amostra Ta_{27,5}Ge (Figura 18a) observamos uma microestrutura tipicamente eutética, indicando portanto a existência da transformação eutética $L \leftrightarrow Ta_3Ge + Ta_5Ge_3$ e que este ponto eutético deve ter sua composição aproximada em 27,5 %at. Ge.

Figura 18 - Micrografias das amostras (a) Ta_{27,5}Ge (b) Ta₃₀Ge-A (c) Ta_{37,5}Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000 ou 3000x, obtidas via MEV/QBSD.

Na microestrutura da liga Ta30Ge-A (Figura 18b) temos uma região de precipitados primários da fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ em meio a uma região eutética, em uma configuração tipicamente hiper-eutética. A análise por EDS da fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ indicou a composição sendo $38,6 \pm 0,9$ %at. Ge.

Na micrografia da amostra Ta37,5Ge (Figura 18c) observamos a presença de $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ nos contornos de grão de $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$. De acordo com a micrografia, portanto, a fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ deve ter formação congruente e deve ter seu limite inferior de solubilidade de germânio em 37,5 %at., visto que um pequeno deslocamento na composição levou a formação de uma segunda fase. A análise por EDS da fase $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ indicou valor médio de sua composição de $27,4 \pm 2,2$ %at. Ge enquanto que para a fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ seu valor médio foi de $38,6 \pm 0,6$ %at. Ge.

Foram realizados tratamentos térmicos de equilíbrio em pedaços da amostra Ta30Ge-B de composição 30 %at. Ge com o intuito de estudar a solubilidade de Ge na estrutura das fases Ta_3Ge e Ta_5Ge_3 e as temperaturas de transição $\beta \leftrightarrow \alpha$ para ambas as fases. Para isso, tratamentos térmicos foram realizados de acordo com as condições apresentadas na Tabela 9. Os resultados das análises por difratometria de raios X após tratamento são apresentados na Figura 19.

Os difratogramas mostram que a fase Ta_3Ge sofre transição $\beta \leftrightarrow \alpha$ em temperatura inferior a 1500°C , corroborando os resultados discutidos para a amostra Ta20Ge-B. Em relação à transformação $\beta \leftrightarrow \alpha$ para a fase Ta_5Ge_3 os difratogramas mostram que ela não ocorre até $1000^\circ\text{C}/500\text{h}$, em desacordo com a temperatura de 1100°C esperada para esta transição (NOWOTNY; SEARCY; ORR, 1956). Ao menos duas hipóteses podem ser levantadas: (1) O

tempo de tratamento térmico não foi longo o suficiente para que a amostra atingisse a sua condição de equilíbrio a 1000°C. Esta hipótese é pouco provável pois este mesmo tempo foi suficiente para promover a transição da fase Ta₃Ge e também porque 500h é um tempo muito superior aos reportados de 2 minutos para síntese de germanetos (PARTHÉ; NORTON, 1958). (2) A fase α foi estabilizada por contaminação de elementos intersticiais nos experimentos reportados por Nowotny, Searcy e Orr (1956). A estabilização da fase protótipo Cr₅B₃ (α) em relação à fase protótipo é W₅Si₃ (β) com adição de elementos intersticiais (B, C, N, O) é conhecida ocorrer em outros sistemas M₅Si₃ (NUNES *et al.*, 2000; THOM; YOUNG; AKINC, 2000; NUNES *et al.*, 2011).

Tabela 9 - Estabilidade das fases presentes na liga Ta30Ge-B após tratamento térmico.

	Temperatura	Tempo	Fases Encontradas	
Ta30Ge-B	1000°C	500 h	α - Ta ₃ Ge	β - Ta ₅ Ge ₃
	1200°C	250 h	α - Ta ₃ Ge	β - Ta ₅ Ge ₃
	1500°C	50 h	β - Ta ₃ Ge	β - Ta ₅ Ge ₃
	1600°C	24 h	β - Ta ₃ Ge	β - Ta ₅ Ge ₃

Figura 19 - Difractogramas da liga (Ta30Ge-B) após tratamentos térmicos.

Tabela 10 - Resultado das análises de EDS nas ligas de composição entre 25 e 37,5 %at. Ge.

	Condição	%atGe			
		Global	Ta ₃ Ge (β ou α)	Eutético	β Ta ₅ Ge ₃
Ta25Ge	AC	-	-	-	36,9 $\pm$ 1,1
Ta27,5Ge	AC	29,4	26,9 $\pm$ 0,9	29,4 $\pm$ 0,9	39,1 $\pm$ 1,0
Ta30Ge-A	AC	30,3	-	29,2 $\pm$ 0,9	38,6 $\pm$ 0,9
Ta30Ge-B	AC	30,3	25,7 $\pm$ 0,6	29,4 $\pm$ 1,0	37,4 $\pm$ 1,1
	1000°C	33,5	27,5 $\pm$ 1,5	31,0 $\pm$ 1,2	39,7 $\pm$ 1,8
	1200°C	30,1	25,9 $\pm$ 1,3	29,5 $\pm$ 1,3	38,8 $\pm$ 2,3
	1500°C	30,25	26,4 $\pm$ 1,6	29,7 $\pm$ 1,7	38,5 $\pm$ 0,9
	1600°C	30,4	26,5 $\pm$ 1,2	29,4 $\pm$ 0,7	38,3 $\pm$ 0,8
Ta37,5Ge	AC	-	27,4 $\pm$ 2,2	-	38,6 $\pm$ 0,6

As análises por EDS das ligas na região Ta₃Ge - Ta₅Ge₃ reforçaram a hipótese de que há um erro sistemático na composição medida, para valores maiores de germânio. Então, de acordo com as ligas analisadas, deve existir um eutético de composição aproximada de 28 %at. Ge. A fase Ta₃Ge deve ter limite superior de solubilidade de Ge perto da estequiometria (25 %at. Ge). A fase Ta₅Ge₃ se solidifica de forma congruente, e deve ter seu limite inferior de solubilidade de Ge próximo da composição estequiométrica (37,5 %at. Ge).

A temperatura da transformação invariante $L \leftrightarrow \beta\text{Ta}_3\text{Ge} + \beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ não pode ser determinada, pois tratamentos térmicos realizados em uma liga de composição Ta 27,5 %at. Ge até a temperatura de 2000°C não indicaram sinais de fusão. Portanto, esta temperatura deve ser superior a 2000°C.

- Amostras na região Ta₅Ge₃ - TaGe₂

As Figuras 20 (A) e 20(B) apresentam os difratogramas das ligas Ta45Ge, Ta51Ge, Ta55Ge, Ta60Ge, Ta65Ge e Ta66.67Ge. A Figura 21 apresenta as micrografias das ligas Ta45Ge, Ta51Ge e Ta55Ge, no estado bruto de fusão. Após a fusão das ligas com alto teor de Ge, especialmente para as amostras com quantidades acima 55 %at. Ge, as amostras apresentaram

uma fragilidade muito grande, dificultando até mesmo a sua manipulação e inviabilizando a preparação metalográfica das ligas Ta60Ge, Ta65Ge e Ta66.67Ge para observação no microscópio.

A análise por DRX das amostras neste campo indicam a presença das fases $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ e TaGe_2 como esperado, mas também a presença de (Ge) para as ligas com composições a partir de 55 %at. Ge. A presença da solução sólida (Ge) sugere que a reação de formação de TaGe_2 é peritética, pois neste caso, com uma solidificação fora de equilíbrio (amostra bruta de fusão), ocorre a interrupção da reação peritética $\text{L} + \beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3 \leftrightarrow \text{TaGe}_2$ e o líquido remanescente termina sua solidificação com a formação de (Ge).

Nas microestruturas das ligas Ta45Ge, Ta51Ge e Ta55Ge as fases foram identificadas por difratometria de raios X, e confirmadas por EDS, exceto a fase (Ge) que não foi encontrada, devido a sua baixa fração ou ao seu arrancamento durante a preparação metalográfica. Nas imagens apresentadas, fica evidenciada a dificuldade da preparação metalográfica destas amostras. Mesmo com uma preparação mais cuidadosa que a preparação padrão, houve claramente um desgaste preferencial da região da amostra onde há maior quantidade da fase TaGe_2 .

Figura 20 - Difratomogramas das amostras (Ta45Ge), (Ta51Ge), (Ta55Ge), (Ta60Ge), (Ta65Ge) e (Ta66,67Ge).

Figura 21 - Micrografias das amostras: (a) Ta45Ge (b) Ta51Ge (c) Ta55Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000x obtidas via MEV/QBSD.

Observa-se que a fase TaGe_2 na região em destaque da Figura 21 (b2) apresenta uma morfologia diferente da usual, formando uma estrutura globular que provavelmente acarreta em baixa estabilidade mecânica. Esta falta de coesão entre os grãos da fase TaGe_2 provavelmente levou à dificuldade da preparação das amostras com maiores frações volumétricas desta fase. A

partir destas micrografias é difícil concluir a respeito da reação envolvendo a solidificação destas ligas, mas a possibilidade da formação peritética parece razoável. A análise por EDS destas amostras apresentou como resultado de composição para a fase $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ o valor de $39,4 \pm 1,1$ %at. Ge, valor superior aos resultados das amostras com composição no campo $\text{Ta}_3\text{Ge} + \text{Ta}_5\text{Ge}_3$ (38,4 %at. Ge), mesmo considerando o efeito do erro sistemático nas medidas de EDS. Isto pode indicar um intervalo de solubilidade desta fase para maiores quantidades de germânio no limite superior, porém esta solubilidade só poderá ser confirmada com o tratamento térmico de equilíbrio das ligas. Para a fase TaGe_2 os resultados de EDS apresentaram valor médio de $66,84 \pm 2,20$ %at. Ge.

A temperatura da transformação invariante $\text{L} + \beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3 \leftrightarrow \text{TaGe}_2$ também não pôde ser determinada, pois os tratamentos térmicos realizados em uma liga de composição Ta-51%at.Ge até a temperatura de 2000°C não apresentaram sinais de formação de líquido. Portanto, esta temperatura também deve ser superior a 2000°C.

- Amostra na região TaGe_2 - (Ge)

A Figura 22 mostra o difratograma e a Figura 23 a micrografia da amostra Ta95Ge no estado bruto de fusão, amostra que foi confeccionada através da fusão em cápsula de quartzo.

A análise de DRX da amostra Ta95Ge indicou a presença de picos referentes as fases TaGe_2 e (Ge). A microestrutura observada na Figura 23 apresenta precipitados primários da fase TaGe_2 e matriz com estrutura de

eutético degenerado com alta fração da fase (Ge) e veios de TaGe_2 ambas identificadas por EDS.

Figura 22 - Difratoograma da amostra (Ta95Ge).

Figura 23 - Micrografias da amostra: Ta95Ge em aumentos de (1) 500x e (2) 1000x obtidas via MEV/QBSD.

A Tabela 11 apresenta os resultados das análises de EDS para amostra Ta95Ge. O valor da composição do eutético de acordo com as medidas é de $97,7 \pm 1,0$ %at. Ge, e a composição da fase TaGe₂ $68,5 \pm 1,8$ %at.

Tabela 11 - Resultado das análises de EDS na amostra Ta95Ge.

		%atGe			
		Global	TaGe ₂	Eutético	Ge
Ta95Ge	AC	95,7	$68,5 \pm 1,8$	$97,7 \pm 1,0$	$99,7 \pm 0,8$

Em suma, os resultados obtidos para a amostra Ta95Ge indicam que a região entre TaGe₂ - (Ge) possui um eutético de composição aproximada de 97 %at. Ge. As fases TaGe₂ e (Ge) não devem admitir considerável faixa de solubilidade de Ge em sua estrutura cristalina. A temperatura da reação invariante $L \leftrightarrow \text{TaGe}_2 + (\text{Ge})$ deve ser levemente inferior ao ponto de fusão do Ge que é 938°C uma vez que a composição do eutético é próxima de 100 % de Ge.

- Medidas de Temperatura de Início de Fusão Via Pirometria Ótica

A temperatura do eutético $L \leftrightarrow (\text{Ta}) + \text{Ta}_3\text{Ge}$ foi determinada através da observação por pirometria ótica no *Forno Pirani* de uma amostra de composição Ta - 10 %at. Ge. Com base em medidas realizadas em 3 CDPs, foi determinada a temperatura de formação do líquido em 2265 ± 89 °C (2538 K). De acordo com a calibração adotada (Eq. 2) a temperatura deste eutético deve ser então de 2444 ± 89 °C. Tentou-se também realizar o mesmo tipo de medida para o eutético entre Ta₃Ge e Ta₅Ge₃. Porém, o corpo de prova se mostrou muito frágil tanto para ser usinado por eletroerosão quanto para ser furado, tendo rompido em todas as tentativas.

5.2. O SISTEMA TERNÁRIO Ta-Ge-B

A fim de avaliar a presença da fase ϕ no sistema Ta-Ge-B, foram confeccionadas três ligas com composições semelhantes àquela reportada para ϕ no sistema Ta-Si-B. A Tabela 12 contém as relações das porcentagens atômicas dos elementos das amostras confeccionadas e a Figura 24 indica as posições das amostras no triângulo de Gibbs.

Tabela 12 - Composições das ligas preparadas no sistema Ta-Ge-B.

Liga	%at. Pesada		Massa (AF)	Massa (DF)	Perda % de Massa
	Ge	B			
(1) 68Ta16Ge16B	16,0%	16,1%	4,0000	3,9134	2,1699
(2) 62,5Ta25Ge12,5B	25,0%	12,5%	4,0000	3,9443	1,3974
(3) 62,5Ta12,5Ge25B	12,5%	25,0%	4,0000	3,9033	2,4199

De acordo com a Tabela 12, as amostras confeccionadas apresentaram perdas de massa superiores às esperadas, mas este fato não invalida o estudo destas amostras visto que o objetivo desta etapa do trabalho é identificar a presença ou não da fase ternária ϕ no sistema Ta-Ge-B.

Figura 24 - Triângulo de Gibbs com a representação das composições, em % atômica, das amostras confeccionadas no sistema Ta-Ge-B.

Para facilitar a interpretação dos resultados da difratometria de raios X, abaixo estão discriminadas as posições dos picos atribuídos à φ por Fernandes (2009): $2\theta \cong 23_{(1)} / 29_{(1)} / 30_{(1)} / \mathbf{33}_{(5)} / \mathbf{34}_{(5)} / 37_{(2)} / \mathbf{38}_{(4)} / \mathbf{40}_{(x)} / \mathbf{44}_{(5)} / 47_{(4)} / 62_{(2)} / 66_{(4)}$ e por Ramos (2005): $2\theta \cong 23_{(1)} / \mathbf{32}_{(4)} / \mathbf{34}_{(5)} / 36_{(1)} / \mathbf{39}_{(x)} / \mathbf{44}_{(5)} / \mathbf{46}_{(5)} / 74_{(2)} / 74_{(1)}$. Em parênteses são indicadas as intensidades relativas aproximadas dos picos, onde x corresponde à intensidade máxima e os números, o décimo da intensidade relativa. Em negrito são marcados os quatro picos mais intensos.

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias e na Figura 26 os difratogramas da amostra 68Ta16Ge16B em sua estrutura bruta de fusão e após tratamento térmico de 2000°C por 200 horas.

Os resultados de difração de raios X indicam a presença das fases (Ta), $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ e TaB na estrutura da liga no estado bruto de fusão, e também mostram picos não relacionados a nenhuma das fases dos binários Ta-Ge e Ta-B. Estes picos não identificados estão presentes de forma pronunciada nas posições $2\theta \cong \mathbf{32,5}_{(x)} / 40,5_{(2)} / \mathbf{42,0}_{(5)} / \mathbf{46,0}_{(5)} / 51,0_{(1)} / 62,0_{(2)} / \mathbf{66,4}_{(3)} / 67,2_{(1)} / 72,0_{(2)}$. Após o tratamento térmico, os picos referentes à fase TaB não estão mais presentes no difratograma, e há um aumento da intensidade relativa aos picos da fase (Ta) e dos picos não identificados. As fases, em todas as amostras ternárias, foram identificadas nas micrografias de acordo com a diferença de tonalidade de cinzas, pois a técnica de EDS não pode ser utilizada por sua baixa sensibilidade ao elemento boro.

Figura 25 - Micrografias da amostra (68Ta16Ge16B) (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.

Figura 26 - Difrátogramas da amostra 68Ta16Ge16B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas.

A Figura 27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons retroespalhados, e a Figura 28 os difratogramas da amostra 62,5Ta25Ge12,5B, no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas. O difratograma da liga no estado bruto de fusão apresentou picos referentes às fases $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ e $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$, além de picos não referentes a nenhuma fase dos sistemas Ta-Ge e Ta-B. Estes picos têm suas intensidades diminuídas no difratograma da amostra após tratamento térmico, indicando a presença mais significativa apenas das fases $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ e $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$, nas microestruturas das amostras.

Figura 27 - Micrografias da amostra 62,5Ta25Ge12,5B (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.

Figura 28 - Difratogramas da amostra 62,5Ta25Ge12,5B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas..

A Figura 29 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons retroespalhados, e a Figura 30 os difratogramas da amostra 62,5Ta12,5Ge25B, nos estados bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas. A amostra nesta composição apresentou as mesmas fases tanto antes como após o tratamento térmico, ou seja, Ta, TaB e picos não associados a nenhuma das fases do sistema Ta-Ge e Ta-B. Os picos não identificados estão presentes nas posições $2\theta \cong 25,5_{(1)} / 31,0_{(3)} / 32,5_{(8)} / 37,5_{(6)} / 40,0_{(x)} / 42,2_{(5)} / 46,0_{(5)} / 47,0_{(1)} / 62,0_{(1)} / 66,4_{(3)}$. Esta amostra apresentou a maior intensidade de picos não identificados dentre as três confeccionadas nesse sistema, principalmente após o tratamento térmico de equilíbrio.

Figura 29 - Micrografias da amostra 62,5Ta12,5Ge25B (a) no estado bruto de fusão; (b) após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas obtidas via MEV/QBSD.

Figura 30 - Difratoigramas da amostra 62,5Ta12,5Ge25B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 2000°C por 200 horas.

As três amostras após tratamentos térmicos a 2000°C por 200h atingiram a sua condição de equilíbrio, portanto, a fase ϕ deve ser também estável no sistema Ta-Ge-B. É razoável propor que a fase ϕ tem sua composição de estabilidade próxima de 59-61%at.Ta, 18-24%at.Ge e 16-21%at.B. Com estas informações ao menos três campos de equilíbrio trifásicos podem ser indicados para esse sistema, sendo eles: (1) Ta- ϕ -TaB, (2) Ta- ϕ - β Ta₃Ge e (3) ϕ - β Ta₃Ge- β Ta₅Ge₃. Apesar de a composição inicial das amostras estarem fora destes triângulos de equilíbrio, a perda de massa após a fusão devem as ter levado as composições para as regiões de equilíbrio que foram encontradas após tratamento térmico.

A amostra 62,5Ta12,2Ge25B deve estar mais próximas da região de estabilidade de ϕ . Comparando os picos mais intensos não identificados da amostra 62,5Ta12,2Ge25B com os sugeridos por Ramos (2005) e Fernandes (2009) para o sistema Ta-Si-B, (Tabela 13) temos que estes picos devem estar relacionados à mesma fase denominada ϕ por estes autores, pois há uma similaridade de suas posições nos dois sistemas. Esta deve ser, portanto, a amostra mais promissora para confecção de uma amostra monofásica ϕ em estudos posteriores.

Tabela 13 - Comparação das posições dos picos mais intensos não identificados nos sistemas Ta-Ge-B e Ta-Si-B.

	Posição 2 θ °				
62,5Ta12,2Ge25B	32,5 ₍₈₎	37,5 ₍₆₎	40,0 _(x)	42,2 ₍₅₎	46,0 ₍₅₎
Fernandes (2009)	33 ₍₅₎	37 ₍₂₎	40 _(x)	44 ₍₅₎	47 ₍₄₎
Ramos (2005)	32 ₍₄₎	36 ₍₁₎	39 _(x)	44 ₍₅₎	46 ₍₅₎

6. CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou a investigação experimental das relações de fases no sistema Ta-Ge e a verificação da presença da fase φ no sistema Ta-Ge-B, através da caracterização das microestruturas de amostras destes sistemas utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura, microanálise eletrônica e difratometria de raios X.

A partir dos resultados das análises microestruturais das amostras binárias no estado bruto de fusão e após tratamentos térmicos, foi possível propor um diagrama de fases para o sistema Ta-Ge.

As fases Ta_3Ge e Ta_5Ge_3 formam de maneira congruente e há forte indicação de formação peritética da fase $TaGe_2$. As ligas com composições entre (Ta) - Ta_3Ge , Ta_3Ge - Ta_5Ge_3 e $TaGe_2$ - (Ge) apresentam microconstituintes eutéticos em suas microestruturas, indicando composições para a fase líquida nestes eutéticos próximas a 20,5 %at. Ge, 28 %at. Ge e 97 %at. Ge, respectivamente. A temperatura do eutético $L \leftrightarrow (Ta) + Ta_3Ge$ foi determinada através da observação da formação de líquido, por pirometria ótica no *Forno Pirani*, sendo, de acordo com a calibração adotada, de 2444 ± 89 °C. Existe uma solubilidade importante de germânio no (Ta) tendo sido medido o valor de ~ 6 %at Ge em amostras no estado bruto de fusão. A transformação $\beta Ta_3Ge \leftrightarrow \alpha Ta_3Ge$ deve ocorrer em temperaturas entre 1500°C e 1200°C, ou seja, mais baixa do que a atualmente indicada por Willerstrom (1982). A transformação $\beta Ta_5Ge_3 \leftrightarrow \alpha Ta_5Ge_3$ foi relatada por Nowotny, Searcy e Orr (1956) ocorrer por volta de 1100°C entretanto, a fase αTa_5Ge_3 não foi observada nas microestruturas das amostras investigadas no presente trabalho, tanto na condição bruta de fusão como após tratamentos prolongados

entre 1000 e 1600°C. Estudos adicionais são necessários para verificar a estabilidade desta fase em temperaturas inferiores a 1000°C.

No estudo do sistema Ta-Ge-B, picos de difração não pertencentes a nenhuma fase dos sistemas Ta-Ge ou Ta-B foram encontrados nas amostras confeccionadas tanto em suas microestruturas brutas de fusão como após tratamento térmico. Estes picos sugerem a presença da fase φ nestas amostras, sendo que aquelas com composições próximas a 62,5Ta12,2Ge25B parecem ser as mais promissoras para confecção de uma amostra monofásica φ .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinação da temperatura das transformações invariantes que ocorrem acima de 25 %at. Ge e da formação congruente das fases $\beta\text{Ta}_3\text{Ge}$ e $\beta\text{Ta}_5\text{Ge}_3$ através de, por exemplo, análise térmica diferencial e/ou da observação por pirometria ótica no *Forno Pirani* de amostras preparadas por metalurgia do pó.

Determinação das temperaturas de transição $\beta \leftrightarrow \alpha$ para as fases Ta_3Ge e Ta_5Ge_3 através de, por exemplo, análise térmica diferencial e difratometria de raios X em altas temperaturas.

Medidas dos limites de solubilidade das fases do sistema Ta-Ge por técnicas de microanálise mais precisas, por exemplo, WDS.

Confecção de novas amostras ternárias visando aumentar a fração volumétrica de φ para possibilitar a identificação de sua estrutura cristalina.

REFERÊNCIAS

- ALFA AESAR. *Alfa Aesar*. 2010. Disponível em <<http://www.alfa.com>>. Acesso em: 30 de Agosto de 2010.
- BRIXNER, L. H. X-Ray Study and Thermoelectric Properties of The $\text{NbSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ and the $\text{TaSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ Systems. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 25, p. 257-260, 1963.
- CHAD, V. M.; RAMOS, E. C. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; FERREIRA, F.; ROGL, P. Evaluation of the Invariant Reactions in the Ta-Rich Region of the Ta-B System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 27, n. 5, 2006.
- CHAD, V. M. *Estudo Experimental e Cálculo Termodinâmico do Sistema Ta-B*. 2003. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, FAENQUIL, Lorena, 2003.
- FERNANDES, P. B. *Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Sistema Ta-Si-B na Região Rica em Tântalo*. 2009. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena – USP, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2009.
- GARG, S. P.; KRISHNAMURTHY N.; VENKATRAMAN, M.; RAJU, S. The Ge-Ta System. *Journal Of Phase Equilibria*, v. 12, n. 6, 1991.
- KRAUS, W.; NOLZE, G. *Powder Cell for windows (version2.3)*. Berlim: Federal institute for Materials Research and testing, 1999.
- LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. 88. Boca Raton: CRC, 2008.

MARKO, M. A.; KUZ'MA, Y. B.; GLADYSHEVSKII, E. I. The X-Ray Study of Nb-Ge-B and Ta-Ge-B Systems. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, Ser. A. p. 555–558, 1976.

MASSALSKI, B. T. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: ASM International, v.1, p. 471-474, 1990.

MISELYUK, E. G.; KOSENKO, V. E.; KHOMENKO, L. A.; IGNATKOV, V. D. The Diffusion and Solubility of Various Elements in Ge. *Radio Isotopes in the Physical Sciences and Industry*, v. 1, p. 287-294, 1962.

NOWOTNY, H.; SEARCY, A. W.; ORR, J. E. Structures of Some Germanides of Formula M_5Ge_3 . *The Journal of Physical Chemistry*, v. 60, p. 677-678, 1956.

NUNES, C. A.; PINTO, D. M.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A.; SILVA, A. A. A. P.; TOMASIELLO, R. B. Isothermal Section of the Nb-Si-B System at 1700°C in the Nb-NbSi₂-NbB₂ Region. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 32, p. 92-96, 2011.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J. H. Liquidus Projection for the Mo-rich Portion of the Mo-Si-B Ternary System. *Intermetallics*, v. 8, p. 327-337, 2000.

PARTHÉ, E.; NORTON, J. T. Crystal Structures of Zr₅Ge₃, Ta₅Ge₃ and Cr₅Ge₃. *Acta Crystallographica*, v. 11, p. 14-17, 1958.

RAMBERG, C. E.; BEATRICE, P.; KUROKAWA, K.; WORRELL, W. L. High Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides. *High Temperature Silicides and Refractory Alloys*. Pittsburgh: MRS, p. 243-253 (Materials Research Society Symposium Proceedings, 322), 1994.

- RAMOS, E. C. T. *Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1900 °C e da Projeção Liquidus na Região Rica em Ta do Sistema Ta–Si–B*. 2005. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2005.
- REED, R.C. *The Superalloys - Fundamentals And Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- ROLLS ROYCE. *Gas Turbine Technology - Introduction To a Jet Engine*, 2007. Disponível em <www.rolls-royce.com>. Acesso em 01 de Agosto de 2010.
- SANDULOVA, A. V.; YU-LIANG, H. *Akad. Nauk SSSR*, v. 128, p. 329-332, 1959.
- SCHUBERT, K.; RAMAN, A.; ROSSTEUTSCHER, W. Structural Data of Some Metallic Phases. *Naturwissenschaften*, v.51, p. 506-507, 1964.
- THOM, A. J.; YOUNG, V. G.; AKINC, M. Lattice trends in $Ti_5Si_3Z_x$ ($Z=B,C,N,O$ and $0 < x < 1$). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 31, p59-66, 2000.
- VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Fundamentals of Classical Thermodynamics*. 4th ed. New York: John Wiley, 1995.
- VILLARS, P.; CALVERT, L. D. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991.
- WALLBAUM, H. J. Über intermetallische Germaniumverbindungen. *Naturwissenschaften*, v. 32, p. 76, 1944.
- WILLERSTROM, J. -O. The Phase Transformation in Ta_3Ge : pt I. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 86, p. 85-104, 1982.
- WILLERSTROM, J. -O. The Phase Transformation in Ta_3Ge : pt II. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 86, p.105-114, 1982.

ZHAO, J. -C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. *MRS Bulletin*, p. 622-630, September, 2003.