UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JOÃO CARLOS JÂNIO GIGOLOTTI

**Avaliação Experimental das Relações de Fases da Seção
Isotérmica a 1600 °C e da Projeção *Liquidus* na Região
Rica em Háfênio do Sistema Háfênio–Silício–Boro**

Lorena – SP
2012

JOÃO CARLOS JÂNIO GIGOLOTTI

Avaliação Experimental das Relações de Fases da Seção
Isotérmica a 1600 °C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica
em Háfênio do Sistema Háfênio–Silício–Boro

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências na
área de concentração: Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Dr. Carlos Angelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Abril – 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, 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

Gigolotti, João Carlos Jânio.

Avaliação experimental das relações de fases da seção isotérmica a 1600 °C e da projeção *liquidus* na região rica em háfnio do sistema háfnio-silício-boro / João Carlos Jânio Gigolotti –ed. Reimpr., corr.– Lorena, 2012.

294 p.: il.

Tese (Doutor 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, 2012.

Orientador: Carlos Angelo Nunes.

1. Sistema Hf-Si-B 2. Diagrama de fases 3. Silicetos 4. Boretos I. Título.

669.017.11 – CDU

Dedicatória

A Eliane, Bruna e Flávio sempre.

Agradecimentos

A DEUS, JESUS CRISTO e ESPÍRITO SANTO a Quem devemos tudo.

A meus pais Aracy e João Gigolotti, a quem devo minha educação.

À minha querida família, Eliane, Bruna Juliana e Flávio João pelo amor, a compreensão e o apoio.

Aos meus orientadores, Dr. Carlos Angelo Nunes e Dr. Gilberto Carvalho Coelho, por toda orientação técnica, incentivo e amizade.

A todos os companheiros do DEMAR, particularmente a Alex Matos, a Rafael Bogado e ao Sr. Geraldo do Prado pela amizade e colaboração.

“Estas longas cadeias de razão, todas simples e fáceis, sobre as quais os geômetras costumam se servir para chegar às mais difíceis demonstrações, me levaram a imaginar que todas as coisas que podem penetrar na consciência dos homens são ligadas da mesma maneira (...)

A seguir, fazendo a reflexão sobre o fato de que eu duvido, e que por conseguinte meu ser não era absolutamente perfeito, porque eu via claramente que era perfeição maior conhecer do que duvidar, eu percebi que dessa reflexão concluía a existência de algo mais perfeito que eu era; e eu claramente percebi que essa percepção vinha de uma natureza que era de fato mais perfeita. (...) Para ser dito em uma palavra, que era Deus.”

Discours de la méthode pour bien conduire sa raison, et chercher la verité dans les sciences

RENÉ DESCARTES (1596-1650)

RESUMO

GIGOLOTTI, João Carlos Jânio. **Avaliação Experimental das Relações de Fases da Seção Isotérmica a 1600 °C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica em Háfio do Sistema Háfio–Silício–Boro**. 2011. 294 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Atualmente, existe uma grande demanda por materiais caracterizados por um balanço adequado de propriedades, para aplicações estruturais em altas temperaturas. Superligas de última geração a base de níquel podem ser usadas sob carregamento em temperaturas próximas a 1150 °C, mas informações indicam que materiais constituídos de microestruturas multifásicas apresentam maior potencial para estas aplicações, dentre os quais, os que contêm fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária. Na última década foram avaliados pelo Grupo Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional da Escola de Engenharia de Lorena os sistemas ternários metal refratário (molibdênio, nióbio, tântalo, vanádio, titânio, zircônio)–silício–boro, com o objetivo de serem determinadas as relações de fases em altas temperaturas e de ser desenvolvido um banco de dados termodinâmicos. Com o estudo experimental do sistema háfio–silício–boro na seção isotérmica a 1600 °C e sua Projeção *Liquidus*, na região rica em Háfio, completa-se este ciclo de trabalhos. Saliente-se que o estudo deste sistema ternário exigiu a revisão dos sistemas binários háfio–silício e háfio–boro, através de sua avaliação experimental. Foram utilizadas no trabalho matérias-primas de elevada pureza (háfio - mínimo de 99,8%, silício - mínimo de 99,998% e boro - mínimo de 99,5%). A metodologia experimental envolveu basicamente as seguintes etapas: (i) produção das ligas em forno a arco; (ii) tratamento térmico das ligas na temperatura de 1600 °C; (iii) caracterização por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura das ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente e espectroscopia de energia dispersiva. Como resultado do estudo observou-se: (i) no sistema binário háfio–silício a reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, na região rica em háfio, as reações peritéticas $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$, $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$, a transformação congruente $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$, e a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{SS}} + \text{HfSi}_2$, na região rica em silício, a estabilidade das fases intermediárias Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 a 1600 °C, e a estabilidade de HfSi e HfSi_2 a 1200 °C, o que sugere alterações significativas em relação ao diagrama de fases atualmente aceito pela literatura; (ii) no sistema binário háfio–boro a reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, na região rica em háfio, a reação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, a transformação congruente $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$ e a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{B-Rhom}_{\text{SS}} + \text{HfB}_2$, na região rica em boro, e a estabilidade das fases intermediárias HfB e HfB_2 a 1600 °C, o que está de acordo com o diagrama de fases atualmente aceito pela literatura; (iii) no sistema ternário háfio–silício–boro na região rica em háfio, na projeção *Liquidus*, verificou-se as reações $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ e $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ e na seção isotérmica a 1600 °C, verificou-se a estabilidade das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi , HfSi_2 , HfB e HfB_2 , e a existência dos campos trifásicos $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$.

Palavras-chave: Sistema Hf–Si–B; Diagrama de fases; Silicetos; Boretos.

ABSTRACT

GIGOLOTTI, João Carlos Jânio. **Experimental Evaluation of the Phases Relations of the Isothermal Section at 1600 °C and the *Liquidus* Projection in the Hafnium Rich Region of the Hafnium–Silicon–Boron System.** 2011. 294 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Nowadays, there is a big demand for materials for structural applications at high temperatures. These materials must present a good properties balance. The last generation of the nickel-base superalloys can be used at temperatures close to 1150°C. However, information available so far shows that multiphase microstructure materials are potentially better for such application. Among these materials, the Group of Phase Diagrams and Computational thermodynamics in the Escola de Engenharia de Lorena has chosen those systems, which contains intermetallic(s) phase(s) in equilibrium with refractory metal or alloy for evaluation. Recently we have evaluated the phase stability at high temperature in the refractory metal (molybdenum, niobium, tantalum, vanadium, titanium, zirconium)–silicon–boron system, aiming at the development of a thermodynamic data base. The experimental study of the isothermal section at 1600 °C and the *Liquidus* projection of the hafnium–silicon–boron system completes this cycle of works. The study of this ternary system demanded the revision of the hafnium–silicon and hafnium–boron binary systems, through its experimental evaluation. Alloys had been produced with blades of hafnium (minimum 99.8%), silicon (minimum 99.998%) and boron (minimum 99.5%), in the voltaic arc furnace under argon atmosphere, and heat treated at 1600 °C under argon atmosphere. The phases had been identified by X-ray diffraction and contrast in backscattered electron imaging mode and spectroscopy of dispersive energy. The study determined: (i) in the binary system hafnium–boron the eutectic reaction $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{HfB}$, in the rich region of hafnium, the peritectic reaction $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, the congruent transformation $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$ and the eutectic reaction $L \rightleftharpoons \text{B-Rhom} + \text{HfB}_2$, in the rich region of boron, and the stability of the intermediate phases HfB and HfB₂ at 1600 °C, what is in agreement to the currently accepted diagram; (ii) in the binary system hafnium–silicon the eutectic reaction $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{Hf}_2\text{Si}$, in the rich region of hafnium, the peritectic reactions $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ and $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$, the congruent transformation $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$, and the eutectic reaction $L \rightleftharpoons \text{Si}_{SS} + \text{HfSi}_2$, in the rich region of silicon, the stability of the intermediate phases Hf₂Si, Hf₅Si₃, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄ at 1600 °C, and the stability of HfSi and HfSi₂ at 1200 °C, what suggests significant alterations in relation to the currently accepted diagram; (iii) in the ternary system hafnium–silicon–boron, in the rich region in hafnium, in the *Liquidus* projection, the reactions $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{HfB}$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ e $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ and in the isothermal section at 1600 °C, the stability of the phases αHf_{SS} , Hf₂Si, Hf₅Si₃, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄, HfSi, HfSi₂, HfB and HfB₂, and the three-phase fields $\alpha\text{Hf}_{SS} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ and $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$.

Keywords: Hf–Si–B system; phase diagram; silicides; borides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	Esquema gráfico de uma usina nuclear PWR. No detalhe, fotografia da base de um "elemento combustível" fabricado na INB - Indústrias Nucleares do Brasil (INB, 2011)	32
Figura 1.2 –	Concepção artística da Turbina Aeronáutica de Pequena Potência de 5000 N (TAPP 5000) – Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE, 2011)	34
Figura 1.3 –	Esquema em corte e vista explodida de uma turbina. Adaptado de Sims (1972, tradução nossa)	34
Figura 2.1 –	Diagrama de fases Hf–Si proposto por Nowotny et al. (1960)	42
Figura 2.2 –	Figura 2.2 – Diagrama de fases Hf–Si proposto por Todorov e Shurin (1971).....	44
Figura 2.3 –	Diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito (GOKHALE; ABBASCHIAN, 1989; MASSALSKI, 1996, p. 2011)	46
Figura 2.4 –	Diagrama de fases Hf–Si proposto por Yang et al. (2003)	48
Figura 2.5 –	Células unitárias das fases do sistema Hf–Si: A) β Hf – ccc; B) α Hf – hc; C) Hf_2Si – tetragonal; D) Hf_5Si_3 – hc; E) Hf_3Si_2 – tetragonal; F) Hf_5Si_4 – tetragonal; G) HfSi – ortorrômbica; H) Si – cfc; I) HfSi_2 – ortorrômbica	51
Figura 2.6 –	Diagrama de fases do sistema Hf–B proposto por Rudy e Windisch (1966)	55
Figura 2.7 –	Diagrama de fases do sistema Hf–B proposto por Portnoi e Romashov (1970)	56
Figura 2.8 –	Diagrama de fases do sistema Hf–B calculado termodinamicamente por Rogl e Potter (1988)	58
Figura 2.9 –	Diagrama de fases do sistema Hf–B calculado termodinamicamente por Rogl e Potter (1988), considerando as fases Hf_3B_4 e HfB_{12}	59
Figura 2.10 –	Células unitárias das fases do sistema Hf–B: A) HfB – ortorrômbica; B) HfB_2 – hexagonal	60
Figura 2.11 –	Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Samsonov e Sleptsov (1962). Em destaque, a fase SiB_2 , incongruência verificada em relação à descrição feita por Brukl (1966), que a apresenta como a fase Si_2B , provavelmente a fase correta	64

Figura 2.12 –	Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Sleptsov (1962) ...	65
Figura 2.13 –	Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Arabei (1979)	66
Figura 2.14 –	Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Salanoubat (1981)	67
Figura 2.15 –	Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Allibert (1981)	67
Figura 2.16 –	Diagrama de fases do sistema Si–B atualmente aceito proposto por Olesinski e Abbaschian (1984)	68
Figura 2.17 –	Diagrama de fases do sistema Si–B calculado por Taylor (1984)	69
Figura 2.18 –	Diagrama de fases do sistema Si–B calculado por Spear (1987)	69
Figura 2.19 –	Diagrama de fases do sistema Si–B calculado por Fiorani e Coelho (2005)	70
Figura 2.20 –	Seção isotérmica experimental do sistema Hf–Si–B a 1300 °C atualmente aceita, proposta por Rudy (1969)	74
Figura 2.21 –	Seção isotérmica experimental do sistema Hf–Si–B a 1000 °C proposta por (CAI et al., 2010)	79
Figura 2.22 –	Projeção <i>Liquidus</i> calculada do sistema Hf–Si–B (CAI et al., 2010)	79
Figura 2.23 –	Seção isotérmica calculada do sistema Hf–Si–B a 1000 °C (CAI et al., 2010)	80
Figura 2.24 –	Seção isotérmica calculada do sistema Hf–Si–B a 1300 °C (CAI et al., 2010)	80
Figura 2.25 –	Seção isotérmica experimental do sistema Zr–Si–B a 1400 °C proposta por Parthé e Norton (1960)	83
Figura 2.26 –	Seção isotérmica experimental do sistema Zr–Si–B a 1200 °C (BORGES Jr., 2007) – tratamentos térmicos de 200 h e 900 h	85
Figura 2.27 –	Seção isotérmica experimental do sistema Zr–Si–B a 1200 °C (BORGES Jr., 2007) – tratamentos térmicos acima de 900h	85
Figura 2.28 –	Projeção <i>Liquidus</i> experimental do sistema Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007)	86
Figura 2.29 –	Seção isotérmica a 727 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Maex et al. (1989)	87
Figura 2.30 –	Seção isotérmica a 1600 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Meschter (1989)	87
Figura 2.31 –	Projeção <i>Liquidus</i> do sistema Ti–Si–B proposta por Ramos (2001).	89
Figura 2.32 –	Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti–Si–B proposta por	

	Ramos (2001)	89
Figura 2.33 –	Seções isotérmicas a 700 °C e a 1000 °C do sistema Ti–Si–B propostas por Candioto (2009)	90
Figura 4.1 –	Representações esquemáticas de diagramas de sistemas ternários hipotéticos A–B–C: A – Representação tridimensional das superfícies <i>Liquidus</i> , <i>Solidus</i> e do triângulo de Gibbs (RHINES, 1956, p. 113); B – Representação tridimensional da superfície <i>Liquidus</i> e da projeção <i>Liquidus</i> (PREDEL; HOCH; POOL, 1992); C – Representação tridimensional de uma hipotética seção isotérmica na temperatura <i>T</i> (RHINES, 1956, p. 130); D – Representação bidimensional de uma hipotética seção isotérmica na temperatura <i>T</i> (RHINES, 1956, p. 131)	94
Figura 5.1 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf90Si10 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si12 no estado bruto de fusão	102
Figura 5.2 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf90Si10 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si12 no estado bruto de fusão	103
Figura 5.3 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf68Si32 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf66Si34 no estado bruto de fusão	105
Figura 5.4 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf68Si32 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf66Si34 no estado bruto de fusão	106
Figura 5.5 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf64Si36 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf62Si38 no estado bruto de fusão	108
Figura 5.6 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf64Si36 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf62Si38 no estado bruto de fusão	109
Figura 5.7 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf55Si45 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf53Si47 no estado bruto de fusão	111
Figura 5.8 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf55Si45 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf53Si47 no estado bruto de fusão	112
Figura 5.9 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf50Si50 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf48Si52 no estado bruto de fusão	114
Figura 5.10 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.	

	A – Liga Hf50Si50 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf48Si52 no estado bruto de fusão	115
Figura 5.11 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf32Si68 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf30Si70 no estado bruto de fusão	117
Figura 5.12 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf32Si68 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf30Si70 no estado bruto de fusão	118
Figura 5.13 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf09Si91 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf07Si93 no estado bruto de fusão	120
Figura 5.14 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf09Si91 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf07Si93 no estado bruto de fusão	121
Figura 5.15 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf90Si10 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf88Si12 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	123
Figura 5.16 –	Micrografias de ligas Hf–Si. A – Liga Hf90Si10 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf88Si12 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	124
Figura 5.17 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf68Si32 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf66Si34 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	126
Figura 5.18 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf68Si32 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf66Si34 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	127
Figura 5.19 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf64Si36 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf62Si38 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	129
Figura 5.20 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf64Si36 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	

	B – Liga Hf62Si38 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	130
Figura 5.21 –	Difratogramas de raios X (DRX) de liga Hf–Si. A – Liga Hf63Si37 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf63Si37 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	132
Figura 5.22 –	Micrografias (MEV/IERE) de liga Hf–Si e pontos de análise EDS. A – Liga Hf63Si37 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf63Si37 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	133
Figura 5.23 –	Difratogramas de raios (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf55Si45 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf53Si47 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	136
Figura 5.24 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf55Si45 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf53Si47 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	137
Figura 5.25 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf50Si50 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf48Si52 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	139
Figura 5.26 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf50Si50 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas; B – Liga Hf48Si52 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	140
Figura 5.27 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf32Si68 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas; B – Liga Hf30Si70 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas	142
Figura 5.28 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si. A – Liga Hf32Si68 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas; B – Liga Hf30Si70 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas	143
Figura 5.29 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.	

	A – Liga Hf09Si91 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;	
	B – Liga Hf07Si93 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas	145
Figura 5.30 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.	
	A – Liga Hf09Si91 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;	
	B – Liga Hf07Si93 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas	146
Figura 5.31 –	Proposta deste trabalho para o diagrama de fases do sistema Hf–Si .	148
Figura 5.32 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.	
	Liga Hf88B12 no estado bruto de fusão	151
Figura 5.33 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.	
	Liga Hf88B12 no estado bruto de fusão	151
Figura 5.34 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–B.	
	A – Liga Hf77B23 no estado bruto de fusão;	
	B – Liga Hf75B25 no estado bruto de fusão	152
Figura 5.35 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–B.	
	A – Liga Hf77B23 no estado bruto de fusão;	
	B – Liga Hf75B25 no estado bruto de fusão	153
Figura 5.36 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.	
	Liga Hf50B50 no estado bruto de fusão	154
Figura 5.37 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.	
	Liga Hf50B50 no estado bruto de fusão	155
Figura 5.38 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.	
	Liga Hf33B67 no estado bruto de fusão	156
Figura 5.39 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.	
	Liga Hf33B67 no estado bruto de fusão	156
Figura 5.40 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–B.	
	A – Liga Hf08B92 no estado bruto de fusão;	
	B – Liga Hf01B99 no estado bruto de fusão	158
Figura 5.41 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–B.	
	A – Liga Hf08B92 no estado bruto de fusão;	
	B – Liga Hf01B99 no estado bruto de fusão	159
Figura 5.42 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.	
	Liga Hf88B12 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	160
Figura 5.43 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.	
	Liga Hf88B12 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	161

Figura 5.44 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–B. A – Liga Hf77B23 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas; B – Liga Hf75B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	162
Figura 5.45 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–B. A – Liga Hf77B23 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas; B – Liga Hf75B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	163
Figura 5.46 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B. Liga Hf50B50 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	165
Figura 5.47 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B. Liga Hf50B50 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	165
Figura 5.48 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B. Liga Hf33B67 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	166
Figura 5.49 –	Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B. Liga Hf33B67 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas	167
Figura 5.50 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–B A – Liga Hf08B92 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas; B – Liga Hf01B99 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.	168
Figura 5.51 –	Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–B. A – Liga Hf08B92 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas; B – Liga Hf01B99 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.	169
Figura 5.52 –	Projeção <i>Liquidus</i> calculada para o sistema Hf–Si–B com a posição aproximada das ligas estudadas: somente no estado bruto de fusão, numeradas de 1 a 22; no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1600 °C durante 48h, numeradas de 23 a 29	172
Figura 5.53 –	Projeção <i>Liquidus</i> proposta neste trabalho para o sistema Hf–Si–B com a posição aproximada das ligas estudadas: somente no estado bruto de fusão, numeradas de 1 a 22; no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1600 °C durante 48h, numeradas de 23 a 29	175
Figura 5.54 –	Projeção <i>Liquidus</i> calculada para um sistema ternário hipotético A–B–C, que mostra o caminho de solidificação de uma liga G (seta tracejada)	176
Figura 5.55 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (01 a 06). A – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão; C – Liga Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão; D – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão; E – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão; F – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão	178

Figura 5.56 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 01. A – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão	179
Figura 5.57 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 02. A – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão	181
Figura 5.58 –	Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 03. Liga Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão	182
Figura 5.59 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 04. A – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão	184
Figura 5.60 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 05. A – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão	185
Figura 5.61 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 06. A – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão	187
Figura 5.62 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (07 a 11). A – Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão; B – Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão; C – Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão; D – Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão; E – Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão	190
Figura 5.63 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 07. A – Liga Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão	191
Figura 5.64 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 08. A – Liga Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão	192
Figura 5.65 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 09. A – Liga Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão	194
Figura 5.66 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 10. A – Liga Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão	196
Figura 5.67 –	Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 11. Liga Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão	198
Figura 5.68 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (12 a 15). A – Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão;	

	B – Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão; C – Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão; D – Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão	201
Figura 5.69 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 12. A – Liga Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão	202
Figura 5.70 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 13. A – Liga Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão	203
Figura 5.71 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 14. A – Liga Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão	206
Figura 5.72 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 15. A – Liga Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão	207
Figura 5.73 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (16 e 17). A – Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão; B – Hf55Si37B08 no estado bruto de fusão	210
Figura 5.74 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 16. A – Liga Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão	211
Figura 5.75 –	Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 17. Liga Hf55Si37B08 no estado bruto de fusão	212
Figura 5.76 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (18 a 22). A – Hf51Si45B04 no estado bruto de fusão; B – Hf49Si37B08 no estado bruto de fusão; C – Hf48Si46B06 no estado bruto de fusão; D – Hf46Si52B02 no estado bruto de fusão; E – Hf45Si50B05 no estado bruto de fusão	217
Figura 5.77 –	Micrografias (MEV/IERE) das ligas Hf–Si–B 18 e 19. A – Liga Hf51Si45B04 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf49Si37B08 no estado bruto de fusão	218
Figura 5.78 –	Micrografias (MEV/IERE) das ligas Hf–Si–B 20 e 21. A – Liga Hf48Si46B06 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf46Si52B02 no estado bruto de fusão	219
Figura 5.79 –	Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 22. Liga Hf45Si50B05 no estado bruto de fusão	220
Figura 5.80 –	Seção isotérmica a 1600 °C calculada para o sistema Hf–Si–B com	

	a posição aproximada das ligas estudadas, numeradas de 23 a 29	224
Figura 5.81 –	Seção isotérmica a X °C de um sistema ternário hipotético A–B–C, que mostra o baricentro de um campo trifásico AB_2 – A_2C – AC_2 , onde se localiza uma liga G	225
Figura 5.82 –	Seção isotérmica a 1600 °C proposta neste trabalho para o sistema Hf–Si–B na região rica em Hf, com a posição aproximada das ligas estudadas, numeradas de 23 a 29	226
Figura 5.83 –	Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–Si–B16 (23). Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão	228
Figura 5.84 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 23. A – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão	229
Figura 5.85 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (24 a 29). A – Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão; B – Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão; C – Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão; D – Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão; E – Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão; F – Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão	232
Figura 5.86 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 24. A – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão	233
Figura 5.87 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 25. A – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão	234
Figura 5.88 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 26. A – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão	236
Figura 5.89 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 27. A – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão	239
Figura 5.90 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 28. A – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão	240
Figura 5.91 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 29. A – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão	242
Figura 5.92 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (23 a 25).	

	A – Hf73Si11B16 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Hf50Si11B39 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	C – Hf54Si25B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	244
Figura 5.93 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 23.	
	A – Liga Hf73Si11B16 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão	245
Figura 5.94 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 24.	
	A – Liga Hf50Si11B39 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão	247
Figura 5.95 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 25.	
	A – Liga Hf54Si25B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão	249
Figura 5.96 –	Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (26 a 29).	
	A – Hf49Si23B28 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Hf53Si38B09 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	C – Hf45Si30B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	D – Hf40Si39B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas	251
Figura 5.97 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 26.	
	A – Liga Hf49Si23B28 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão	252
Figura 5.98 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 27.	
	A – Liga Hf53Si38B09 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão	254
Figura 5.99 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 28.	
	A – Liga Hf45Si30B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão	257
Figura 5.100 –	Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 29.	
	A – Liga Hf40Si39B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;	
	B – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão	258

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 –	Reações e temperaturas de formação das fases intermediárias do sistema Hf–Si determinadas experimentalmente	44
Tabela 2.2 –	Transformações invariantes do sistema Hf–Si segundo cálculos termodinâmicos	48
Tabela 2.3 –	Dados cristalográficos das fases sólidas do sistema Hf–Si	49
Tabela 2.4 –	Parâmetros de redes das fases do sistema Hf–Si	49
Tabela 2.5 –	Informações de algumas das referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, processos utilizados e fases encontradas em estudos do sistema Hf–Si	52
Tabela 2.6 –	Informações sobre procedimentos utilizados na determinação de dados cristalográficos de fases do sistema Hf–Si	53
Tabela 2.7 –	Reações de formação, composição e temperatura das reações do sistema Hf–B determinadas experimentalmente	56
Tabela 2.8 –	Dados das transformações invariantes do sistema Hf–B segundo cálculos termodinâmicos	60
Tabela 2.9 –	Parâmetros de rede das fases do sistema Hf–B	61
Tabela 2.10 –	Dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema Hf–B usados neste trabalho	62
Tabela 2.11 –	Informações de algumas das referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados e fases encontradas em estudos experimentais do sistema Hf–B.....	62
Tabela 2.12 –	Informações sobre procedimentos empregados na obtenção das fases e dados cristalográficos que foram utilizados neste estudo do sistema Hf–B	63
Tabela 2.13 –	Reações de formação, composição e temperatura de reação das fases do sistema Si–B determinadas experimentalmente	70
Tabela 2.14 –	Dados das transformações invariantes do sistema Si–B segundo cálculos termodinâmicos	71
Tabela 2.15 –	Dados cristalográficos das fases sólidas do sistema Si–B	71
Tabela 2.16 –	Parâmetros de rede das fases do sistema Si–B	73
Tabela 2.17 –	Informações de algumas referências da literatura relativas às matérias-primas e procedimentos utilizados e fases encontradas em	

estudos experimentais do sistema Si-B	73
Tabela 2.18 – Informações sobre procedimentos utilizados na determinação de dados cristalográficos do sistema Si-B	73
Tabela 2.19 – Comparação entre os parâmetros de redes das fases dos binários Hf-Si e Hf-B medidas em ligas binárias e ternárias por Brukl (1966)	76
Tabela 2.20 – Composição, temperatura de fusão, fases observadas em análise por raios-X de ligas do sistema Hf-Si-B determinados experimentalmente por Brukl (1966)	77
Tabela 2.21 – Informações relativas às matérias-primas empregadas, processos utilizados, seções pseudo-binárias e fase ternária encontradas em ligas ternárias analisadas por Brukl (1966) no estudo do sistema Hf-Si-B	78
Tabela 2.22 – Composição e fases observadas em análise por raios-X de ligas do sistema Hf-Si-B determinados experimentalmente por Cai et al. (2010)	81
Tabela 2.23 – Informações relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados, seções pseudo-binárias e fase ternária encontradas em ligas ternárias analisadas por Cai et al. (2010) no estudo do sistema Hf-Si-B	82
Tabela 5.1 – Composições nominais das ligas Hf-Si, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, intervalo de composição atribuindo perdas de massa ao silício ou ao háfnio e a composição admitida	100
Tabela 5.2 – Composições das ligas Hf-Si tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas	100
Tabela 5.3 – Análises de EDS da liga Hf63Si37% at. – elemento químico identificado, % em massa, % atômica e fase identificada	134
Tabela 5.4 – Composições das ligas Hf-Si preparadas no trabalho, as fases e as reações observadas nas ligas no estado bruto de fusão (BF), composição do líquido na reação invariante (L% at. Si), as fases e os campos bifásicos observados nas ligas tratadas termicamente (TT)	148
Tabela 5.5 – Composições nominais das ligas Hf-B, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, o intervalo de composição atribuindo perdas de massa ao boro ou ao háfnio e a composição admitida	149
Tabela 5.6 – Composições das ligas Hf-B tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas	150

Tabela 5.7 –	Composições das ligas Hf–B preparadas no trabalho, as fases e as reações observadas nas ligas no estado bruto de fusão (BF), composição do líquido na reação invariante (L% at. B), as fases e os campos bifásicos observados nas ligas tratadas termicamente (TT)	170
Tabela 5.8 –	Composições nominais das ligas Hf–Si–B, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, as composições calculadas em % at. atribuindo perdas de massa totalmente ao háfnio (a) ou ao silício (b) ou ao boro (c) e a composição admitida	173
Tabela 5.9 –	Composições das ligas Hf–Si–B no estado bruto de fusão (BF), fases observadas na sequência de solidificação, campo da superfície Liquidus (L + fase primária)/reação invariante/calha em que se localiza a liga e a primeira reação observada na sequência de solidificação	222
Tabela 5.10 –	Composições das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas	223
Tabela 5.11 –	Composições das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente (TT) a 1600°C durante 48 horas, fases observadas e campo trifásico determinado	260

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
2	REVISÃO DA LITERATURA	41
2.1	SISTEMA BINÁRIO Hf-Si	41
2.2	SISTEMA BINÁRIO Hf-B	53
2.3	SISTEMA BINÁRIO Si-B	63
2.4	SISTEMA TERNÁRIO Hf-Si-B	74
2.4.1	Seção isotérmica a 1300 °C do sistema Hf-Si-B	74
2.4.2	Seção isotérmica a 1000 °C do sistema Hf-Si-B	78
2.5	OUTROS TERNÁRIOS MR (METAL REFRACTÁRIO DO GRUPO IVB)-Si-B	82
2.5.1	Projeção <i>Liquidus</i> e seção isotérmica a 1200 °C do sistema Zr-Si-B ...	83
2.5.2	Projeção <i>Liquidus</i> e seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B ...	86
2.5.3	Seções isotérmicas a 700 °C e a 1000 °C do sistema Ti-Si-B	90
3	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	91
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	92
4.1	ASPECTOS GERAIS DO ESTUDO EXPERIMENTAL	92
4.2	PREPARAÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO	95
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO	96
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS	97
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.1	SISTEMA BINÁRIO Hf-Si	99
5.1.1	Ligas do sistema Hf-Si	99
5.1.2	Análise das ligas Hf-Si no estado bruto de fusão	101

5.1.2.1	Verificação das transformações na região entre 10% at. Si e 30% at. Si	101
5.1.2.2	Verificação das transformações na região entre 30% at. Si e 40% at. Si	104
5.1.2.3	Verificação das transformações na região entre 40% at. Si e 50% at. Si	110
5.1.2.4	Verificação das transformações na região entre 50% at. Si e 55% at. Si	113
5.1.2.5	Verificação das transformações na região entre 55% at. Si e 70% at. Si	116
5.1.2.6	Verificação das transformações na região entre 70% at. Si e 99% at. Si	119
5.1.3	Análise das ligas Hf–Si tratadas termicamente	122
5.1.3.1	Verificação das transformações na região entre 10% at. Si e 30% at. Si	122
5.1.3.2	Verificação das transformações na região entre 30% at. Si e 40% at. Si	125
5.1.3.3	Verificação das transformações na região entre 40% at. Si e 50% at. Si	134
5.1.3.4	Verificação das transformações na região entre 50% at. Si e 68% at. Si	138
5.1.3.5	Verificação das transformações na região entre 68% at. Si e 99% at. Si	141
5.2	SISTEMA BINÁRIO Hf–B	149
5.2.1	Ligas do sistema Hf–B	149
5.2.2	Análise das ligas Hf–B no estado bruto de fusão	150
5.2.2.1	Verificação das transformações na região entre 10% at. B e 20% at. B	150
5.2.2.2	Verificação das transformações na região entre 20% at. B e 30% at. B	152
5.2.2.3	Verificação das transformações na região entre 30% at. B e 50% at. B	154
5.2.2.4	Verificação das transformações na região entre 50% at. B e 70% at. B	155
5.2.2.5	Verificação das transformações na região entre 70% at. B e 100% at. B ...	157
5.2.3	Análise das ligas Hf–B tratadas termicamente	160
5.2.3.1	Verificação das transformações na região entre 10% at. B e 20% at. B	160
5.2.3.2	Verificação das transformações na região entre 20% at. B e 30% at. B	161
5.2.3.3	Verificação das transformações na região entre 30% at. B e 50% at. B	164
5.2.3.4	Verificação das transformações na região entre 50% at. B e 70% at. B	166
5.2.3.5	Verificação das transformações na região entre 70% at. B e 100% at. B ...	167

5.3	SISTEMA TERNÁRIO Hf–Si–B	171
5.3.1	Ligas do sistema Hf–Si–B	171
5.3.2	Determinação da Projeção <i>Liquidus</i>	174
5.3.2.1	Verificação das transformações na região entre 90% at. Hf e 84% at. Hf ..	176
5.3.2.2	Verificação das transformações na região entre 84% at. Hf e 75% at. Hf ..	188
5.3.2.3	Verificação das transformações na região entre 75% at. Hf e 60% at. Hf ..	198
5.3.2.4	Verificação das transformações na região entre 60% at. Hf e 53% at. Hf ..	208
5.3.2.5	Verificação das transformações na região entre 53% at. Hf e 45% at. Hf ..	212
5.3.3	Determinação da Seção Isotérmica a 1600°C	223
5.3.3.1	Verificação das ligas Hf–Si–B no estado bruto de fusão	227
5.3.3.1.1	Verificação das transformações na região entre 75% at. Hf e 60% at. Hf	227
5.3.3.1.2	Verificação das transformações na região entre 60% at. Hf e 30% at. Hf	230
5.3.3.2	Verificação das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente a 1600 °C	243
6	CONCLUSÃO	261
	REFERÊNCIAS	265

1 INTRODUÇÃO

O dinamismo do avanço tecnológico na construção de equipamentos mecânicos verificado nos últimos anos tem gerado uma demanda crescente por materiais dotados de características que permitam sua utilização por longo prazo, sob temperaturas elevadas, submetidos a grandes esforços mecânicos e em ambientes corrosivos e oxidantes, como por exemplo, em motores e turbinas das futuras gerações de aeronaves, eletrodos a arco-plasma, cadinhos para fusão de metais, ferramentas de corte, propulsores de foguetes, revestimentos protetores para reentrada de cápsulas espaciais na atmosfera terrestre, e muitos outros (BULATOV, 2001; FAHRENHOLTZ; HILMAS, 2004; FULLER; SACKS, 2004; HACK, 1996; De la RUBIA; SPENCER, 1999).

Dentre esses exemplos, pode-se destacar os sistemas para geração de energia, como os utilizados nas usinas nucleares, que futuramente deverão ter a uma eficiência superior a 40% e longevidade de 30 a 40 anos, com menor necessidade de manutenção corretiva, as turbinas a gás aeroderivadas, bem como as turbinas aeronáuticas.

Nas usinas nucleares, especificamente, sobressaem os materiais utilizados no interior do vaso de pressão de reatores nucleares a água pressurizada (*Pressurized Water Reactor* - PWR), **Figura 1.1**.

Dentro do vaso de pressão, onde a temperatura média atinge 320 °C e a pressão 135 atm (TIPLER, 1991), são inseridas as varetas de elemento combustível nuclear, preenchidas com pastilhas de dióxido de urânio, dentro das quais ocorrem reações exotérmicas típicas de fissão nuclear, dadas pela expressão $n + {}^{235}\text{U} \rightarrow {}^{141}\text{Ba} + {}^{92}\text{Kr} + 3n$, cuja energia média liberada é da ordem de 104 kW.h / g de ${}^{235}\text{U}$ (TIPLER, 1991).

Essas reações ocorrem em cadeia e precisam ser controladas, tanto para permitir sua melhor eficiência quanto para alterar sua velocidade, o que é realizado através de

barras de controle do fluxo neutrônico. Quando as barras são inseridas no elemento combustível, a reação em cadeia é desacelerada; quando são retiradas, a reação é acelerada.

A determinação de substâncias moderadoras ou capazes de absorver nêutrons, que permitam o controle da reação em cadeia da fissão nuclear, adequadas à utilização sob condições extremas de temperatura e pressão dentro dos reatores nucleares é um problema complexo.

Figura 1.1 – Esquema gráfico de uma usina nuclear PWR. No detalhe, fotografia da base de um "elemento combustível" fabricado nas Indústrias Nucleares do Brasil (INB, 2011).

Uma das grandes questões para a construção do primeiro reator nuclear experimental, montado na cidade de Chicago, Estados Unidos da América, em 2 de dezembro de 1942, foi a escolha dos moderadores e controladores de nêutrons. A solução foi apresentada por Enrico Fermi e Leo Szilard, que utilizaram para moderador de nêutrons o grafite, material que poderia ser produzido em quantidades apreciáveis e com grande grau de pureza, e para controlar o fluxo de nêutrons, barras de cádmio (MARTINS, 2001,

p. 148). Além do cádmio, o háfnio e o zircônio são empregados em elementos constituintes do vaso de pressão de reatores nucleares a água pressurizada (KREYNES, 1995), por apresentarem propriedades para absorção de nêutrons.

O háfnio e o zircônio são metais refratários integrantes do mesmo grupo na tabela periódica dos elementos químicos e ocorrem juntos em minérios, óxidos e rochas. Nos elementos combustíveis de reatores nucleares o zircônio é utilizado em ligas, como é o caso do zircaloy-4 (Sn-1,3% massa; Fe-0,2% massa; Cr-0,11% massa; O-0,118% massa; Si-0,01% massa e Zr-balanceado) (PEREIRA, 2007; PITRUS, 1988). O háfnio, em particular, vem sendo crescentemente empregado em liga com o boro, especificamente o diboreto de háfnio, formando materiais cerâmicos com várias proporções de $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, como controlador ou moderador de nêutrons em reatores nucleares (ROGL; BITTERMANN, 2000).

No exemplo das turbinas aeronáuticas, **Figuras 1.2 e 1.3**, diversos componentes estruturais necessitam de novos materiais para promover um aumento significativo de sua eficiência, porque o aumento do desempenho dessas turbinas depende de grande aumento da pressão e da temperatura de operação (NICHOLLS, 2003).

Nas turbinas mais modernas, o aumento da potência específica se deve muito mais ao uso de revestimentos cerâmicos como barreiras térmicas, materiais cerâmicos de alta temperatura (*ultra-high temperature ceramics* – UHTC) (WIE, 2004), e à evolução no sistema de resfriamento das palhetas das turbinas, do que ao aumento na temperatura de operação de seus materiais constituintes (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003; NICHOLLS, 2003).

Figura 1.2 – Concepção artística da Turbina Aeronáutica de Pequena Potência de 5000 N (TAPP 5000) – Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE, 2011).

Figura 1.3 – Esquema em corte e vista explodida de uma turbina. Adaptado de Sims (1972, tradução nossa).

No que tange aos materiais empregados nesses equipamentos, os aços apresentam limitações nas temperaturas de aplicação, que são inferiores a 1000 °C, e as superligas à base de níquel de última geração podem trabalhar sob carregamento a temperaturas limitadas a 85% do seu ponto de fusão (T_f), de aproximadamente 1150 °C (JACKSON et al., 1996; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), sendo que o desenvolvimento das propriedades dessas superligas para a fabricação de turbinas a jato está próximo ao seu limite, o que enseja o desenvolvimento de novas famílias de materiais para essa aplicação. Neste caso, os materiais deverão apresentar ponto de fusão em torno de 2000°C ou superior, uma alta razão entre resistência mecânica e massa específica, menor temperatura de transição dúctil-frágil possível, tenacidade à fratura, em temperatura ambiente, a partir de 15 MPa m^{1/2}, e boa resistência à oxidação em toda faixa de temperatura de serviço (MITRA, 2006).

Por isso, além do desenvolvimento de materiais estruturais para trabalhos em temperaturas superiores a 1150 °C (NUNES et al., 2001a; SCHNEIBEL et al., 1999; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996; YAMAGUCHI ; INUI ; ITO, 2000), a comunidade científica mundial também tem se voltado para a diminuição do peso dos componentes, utilizando materiais de menor massa específica, como por exemplo, a tentativa de substituição das superligas a base de níquel por aluminetos de níquel, ferro ou titânio (WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996).

Atualmente, quatro categorias de materiais podem ser consideradas nesse esforço de desenvolvimento, a saber, metais refratários, cerâmicas monolíticas, compostos intermetálicos e compósitos naturais ou sintéticos.

Na primeira categoria de materiais, somente o cromo é suficientemente resistente à oxidação, com a vantagem de ser menos denso que o níquel, mas apresenta baixa tenacidade à temperatura ambiente e está sujeito à fragilização pelo nitrogênio quando

exposto ao ar em altas temperaturas. Por sua vez, as cerâmicas monolíticas, possuem boa resistência mecânica a alta temperatura, mas sua fragilidade é uma grande desvantagem quando exposta aos rigores da fabricação de peças e ao perigo do impacto causado pela provável passagem de objetos estranhos, no caso específico de turbinas em operação. Em consequência, as pesquisas tem sido direcionadas para os compostos intermetálicos e compósitos.

Entre os compostos intermetálicos, têm recebido muita atenção para aplicações nas turbinas a jato, estando em bom estágio de desenvolvimento, os compostos de γ -TiAl e os compostos de NiAl, os quais, contudo, apresentam algumas desvantagens, tais como, pontos de fusão relativamente baixos, ou seja, aproximadamente 1500 °C para o γ -TiAl e 1650°C para o NiAl. Os compostos PGM, metais do grupo da platina, os quais também têm sido muito estudados, por sua vez, têm a desvantagem de apresentar altas densidades, que variam de aproximadamente 7,4 a pouco mais de 20 g/cm³ (YAMABE-MITARAI et al., 2004).

Na classe dos compósitos, os silicetos estruturais são considerados potencialmente importantes em aplicações a altas temperaturas e em ambientes agressivos e oxidantes. Os mais proeminentes são os do sistema Mo-Si-B, especialmente os materiais à base de MoSi₂, os do sistema Nb-Si e os de matriz cerâmica como o SiC (ZHAO; WESTBROOK, 2003), todos enquadrados na categoria de compósitos *in situ*, e reconhecidos como promissores por suas diversas propriedades físico-químicas, especialmente por serem ricos em silício, o que lhes confere menor densidade e maior resistência à oxidação.

O siliceto MoSi₂ tem sido muito estudado entre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1400 °C (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003), devido principalmente ao seu ponto de fusão de 2030 °C e à sua excelente resistência à oxidação ao ar, mesmo em temperaturas da ordem de 1600 °C

(RAMBERG et al., 1993). Contudo, esse siliceto não possui potencial para aplicações na forma monofásica, em decorrência de sua baixa tenacidade à fratura, baixa ductilidade e baixa tenacidade em menores níveis de temperatura, acima da temperatura ambiente, e baixa resistência mecânica em temperaturas acima de 1000 °C (AIKIN Jr., 1992; PETROVIC, 1995). Assim, tem-se procurado produzir microestruturas multifásicas, tendo como matriz a fase MoSi_2 . O ideal seria que a segunda fase fosse um metal refratário ou liga refratária em equilíbrio com a fase MoSi_2 , já que alguns autores (NUNES, 1997; NUNES; SAKIDJA; PEREPEZKO, 1997; SHAH et al., 1995; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996) sugerem que os materiais de maior potencial para aplicações em temperaturas mais elevadas devem ser os que apresentem microestruturas contendo fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária, pois conjugam propriedades físicas e mecânicas muitas vezes superiores aos compostos com estruturas monofásicas (WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; ZHAO; WESTBROOK, 2003). Porém, esse siliceto não se equilibra diretamente com qualquer metal refratário (SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003; SHAH et al., 1995).

Mesmo assim, pesquisas com materiais à base de MoSi_2 tem sido realizadas (SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003), e esses materiais já são utilizados como elementos resistentes para fornos de altas temperaturas e apresentam potenciais aplicações que incluem lanças de sopro para o processamento de metal fundido, queimadores industriais a gás, componentes de motores de turbinas a gás aeroderivadas, vela aquecedora para motor à diesel, materiais para processamento de vidro, entre outras aplicações (PETROVIC, 1997).

O comportamento mecânico das ligas intermetálicas em geral está diretamente relacionado à capacidade de resistirem aos processos de oxidação e corrosão combinada com boa condutividade e baixa expansão térmica, por isso, constitui um desafio

permanente para a Engenharia de Materiais o desenvolvimento dessas ligas, que devem encerrar um balanço adequado de propriedades para aplicações em altas temperaturas, ou seja, acima de 1150 °C (NUNES, 1997; NUNES; SAKIDJA; PEREPEZKO, 1997; PETROVIC, 1995 ; SHAH et al., 1995 ; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), limite superior de temperatura de trabalho das superligas atualmente indicado pela literatura especializada (JACKSON et al., 1996). Essas propriedades incluem resistência mecânica em altas e baixas temperaturas, alta ductibilidade (SIMS; HAGEL, 1972), resistência à fluência, resistência à fadiga, alta tenacidade à fratura, baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e alta resistência à oxidação (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996).

Dentro da classe de ligas metálicas, as ligas a base de Nb estão entre as mais pesquisadas, podendo ser citados os sistemas Nb–Si (FERNANDES, 2001; FERNANDES; COELHO; FERREIRA, 2002; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1993), Nb–Cr (CHAN; DAVIDSON, 1996), Nb–Si–B (CANDIOTO et al., 2001; FERNANDES et al., 2007; KATRYCH et al., 2004; MURAKAMI et al., 1999; NOWOTNY; BENESOVSKY; KIEFFER, 1959; PINTO Jr. et al., 2003; RODRIGUES et al., 2004; SUN et al., 2011), Nb–Hf–Si (YANG et al., 2003; ZHAO; BEWLAY; JACKSON, 2001), (Fe, Co)–Nb–(Si, B) (DEANKO et al., 2006), Nb–Mo–Si–B (BEHRANI et al., 2006), (Fe–Co)–Nb–Si–B (KEPAPTSOGLU et al., 2006), Nb–Ti–Hf–Al (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb–Ti–Hf–Al–Si (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb–Ti–Al–Si (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb–Cr–Ti (ANTON; SHAH, 1993; CHAN; DAVIDSON, 1996), Nb–Mo–Cr–Al–Si (SHAH et al., 1995). Esses estudos abrangem materiais contendo tanto matriz intermetálica como matriz metálica (Nb – solução sólida). Porém, apesar do progresso nesta área ser significativo, não

foi ainda possível produzir um material com um balanço de propriedades adequado para as aplicações em temperaturas elevadas.

Por outro lado, um progresso considerável tem sido apresentado quanto à resistência desses materiais à corrosão, que, na grande maioria das aplicações, são envolvidos em atmosferas contendo dois ou mais componentes reativos. Em atmosferas que envolvem queima de combustível, elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre podem conduzir de forma severa à redução da capacidade de deformação das ligas, à formação de concentradores de tensão intergranulares, intragranulares e superficiais, além de relativa perda de massa, contribuindo para a redução da área efetiva e, como consequência, a fratura prematura de um componente (SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003).

É sabido que os silicetos de alguns metais refratários dos grupos IVB - VIB da tabela periódica dos elementos químicos possuem excelentes propriedades de resistência à oxidação, o que permite associação com as propriedades de resistência à oxidação em altas temperaturas apresentadas por alguns boretos desses metais, como por exemplo, o diboreto de háfnio e o diboreto de zircônio. Assim, esses aspectos podem ser explorados no desenvolvimento de ligas intermetálicas baseadas nos sistemas MR-Si-B (MR = metal refratário), o que inclui materiais compostos de Zr(Hf)-Si-B, que podem ser aplicados em ambientes caracterizados por altas temperaturas e muito oxidantes (BRUKL, 1966).

Além dos aspectos expostos, a complexidade de tais estudos não está somente ligada a mudanças na composição química, mas também a modificações microestruturais por meio de tratamentos térmicos adequados, objetivando principalmente a redução da fragilidade de fases intermetálicas em temperaturas elevadas e, por conseguinte, a redução da temperatura de transição dúctil-frágil (PETROVIC, 2000).

Nessa linha de pesquisa, o Grupo de Diagramas de Fases e Termodinâmica Computacional do Departamento Engenharia de Materiais (LOM), da Escola de

Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo (EEL/USP), tem estudado as relações de fases em sistemas ternários MR–Si–B, bem como a construção de uma base de dados contendo informações termodinâmicas dos binários e ternários, de forma que se possa inferir sobre a estabilidade das fases em sistemas de ordens superiores.

Deve ser ressaltado que esses estudos envolvem também o cálculo termodinâmico de diagramas de fase, o que permite avaliar as relações de fases em sistemas multicomponentes a partir da descrição termodinâmica dos sistemas ternários relevantes.

O grupo tem avaliado os sistemas ternários Mo–Si–B (FERREIRA, 2003), Nb–Si–B (CANDIOTO et al., 2001; FERNANDES et al., 2007; FERREIRA, 2003; NUNES et al., 2001; PINTO Jr. et al., 2003; RODRIGUES et al., 2004), Ti–Si–B (CANDIOTO, 2009; CANDIOTO et al., 2009; RAMOS, 2001; RAMOS, 2004; RAMOS, 2011; SILVA, 2001; SILVA et al., 2006), Ta–Si–B (FERNANDES, 2009; PAULINO, 2009; RAMOS, 2005), Cr–Si–B (CHAD, 2008; VILLELA, 2011), V–Si–B (LIMA, 2004; NUNES et al., 2005b) e Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007), assim como alguns dos seus subsistemas binários (BORGES Jr. et al., 2003; CANDIOTO et al., 2001; CHAD et al., 2006; FARIA et al., 2006; FERNANDES, 2001; FERNANDES; COELHO; FERREIRA, 2002; GIGOLOTTI et al., 2008; GIGOLOTTI, 2003; NUNES et al., 2005a; NUNES et al., 2005b; NUNES et al., 2004; NUNES et al., 2001a; NUNES et al., 2001b; RAMOS, 2005; RAMOS et al., 2004; RODRIGUES et al., 2004; PINTO Jr. et al., 2003).

Dando continuidade ao programa de avaliação de estabilidade em sistemas MR–Si–B pelo Grupo de Diagramas de Fases e Termodinâmica Computacional do LOM/EEL/USP, é objetivo deste trabalho, estudar as relações de fases do sistema Hf–Si–B na região rica em Hf, determinando sua projeção *Liquidus* e a seção isotérmica a 1600 °C.

Convém salientar que as informações relacionadas a este sistema são praticamente inexistentes na literatura, evidenciando a originalidade dos trabalhos aqui propostos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Os principais dados encontrados na literatura especializada a respeito do diagrama de fases do sistema ternário Hf–Si–B são oriundos dos estudos realizados por Rudy (1969) e por Brukl (1966), portanto há mais de 40 anos. Nesses trabalhos, os autores admitem grandes lapsos de informações a respeito dos sistemas binários Hf–Si, Hf–B e Si–B, essenciais para o estudo daquele sistema ternário, especialmente no tocante ao sistema Si–B, sobre o qual as melhores informações existentes na época baseavam-se num diagrama hipotético.

2.1 SISTEMA BINÁRIO Hf–Si

Quando Brukl (1966) realizou os estudos relativos ao sistema ternário Hf–Si–B, o sistema binário Hf–Si ainda havia sido pouco estudado.

Anteriormente, Post, Glaser e Moskowitz (1954) haviam determinado dois silicetos de háfnio, HfSi_2 com estrutura ortorrômbica e HfSi com estrutura hexagonal. Com relação ao siliceto HfSi , Nowotny et al. (1958) corrigiram sua estrutura para ortorrômbica tipo BFe, oportunidade em que também determinaram a existência dos compostos Hf_2Si , com estrutura tetragonal tipo Al_2Cu , e Hf_5Si_3 , já o caracterizando com a estrutura $\text{D}_{8g}\text{-Mn}_5\text{Si}_3$.

Em 1960, Nowotny, Braun e Benesovsky (1960) propuseram um diagrama de fases hipotético para o sistema Hf–Si, **Figura 2.1**, baseado na determinação de pontos de fusão e analogias feitas com o sistema Zr–Si, no qual sugeriram a estabilidade das fases intermediárias Hf_2Si , Hf_5Si_3 (estrutura tipo Mn_5Si_3 - D_{8g}), HfSi e HfSi_2 . No mesmo ano, Vickery e Muir (1960) também determinaram a fase Hf_5Si_3 em estudos para determinação de pontos de fusão de silicetos de háfnio, contudo, segundo Gokhale e Abbaschian (1989), as medidas obtidas pelos autores foram distorcidas por terem utilizado um pirômetro ótico sujeito a efeitos radiativos e emissões termo-iônicas.

Em 1961, Nowotny, Schob e Benesovsky (1961) descobriram a fase Hf_3Si_2 , com estrutura tipo U_3Si_2 tetragonal.

Figura 2.1 – Diagrama de fases Hf-Si proposto por Nowotny et al. (1960).

Em 1966, para a realização dos estudos referentes aos sistemas ternários Hf–Si–B e Hf–Si–C, Brukl (1966) realizou estudos parciais do sistema Hf–Si, executando tratamentos térmicos a 1300 °C, e observou as fases intermetálicas estáveis Hf_2Si , Hf_3Si_2 , HfSi e HfSi_2 . Nesse estudo, Brukl (1966) também observou a ocorrência da reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \beta\text{Hf}_{ss}$ na temperatura aproximada de 1806 °C, na região rica em Hf, determinando que a composição do líquido participante da transformação estava entre 84% at. Hf e 88% at. Hf. Observou, também, outra transformação eutética, na região rica em Si, $L \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{ss}$, na temperatura aproximada de 1330 °C, estando a composição do líquido em 91% at. Si. Nessa oportunidade não foi considerada a existência da fase Hf_5Si_3 (estrutura tipo $\text{Mn}_5\text{Si}_3 - \text{D}8_8$), pois Brukl (1966) concluiu que a fase Hf_5Si_3 deveria se tratar de uma fase ternária, estabilizada por carbono ou boro, baseando-se em analogias com a fase Zr_5Si_3 (BRUKL, 1966) e nos estudos de Nowotny et al. (1958) e de Kieffer e Benesovsky (1963).

Em 1968, em novos estudos, Brukl (1968) confirmou a existência das fases intermediárias relatadas anteriormente, ou seja, Hf_2Si , Hf_3Si_2 , HfSi e HfSi_2 e, ainda, apontou a existência da fase Hf_5Si_4 , decorrente da reação peritética $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, cuja referência mais antiga encontrada na literatura são seus parâmetros de rede, propostos por Rossteutscher e Schubert (1965).

Quanto à fase Hf_5Si_3 , desta feita, Brukl (1968) concluiu que ocorreria estabilizada por oxigênio, nitrogênio ou carbono, tendo como suporte dados cristalográficos determinados por Kieffer e Benesovsky (1958) e Nowotny et al. (1958).

Brukl (1968) também indicou a presença de uma linha de retenção térmica (*thermal arrest*) na região rica em Hf, a 1770°C (acima da temperatura de transformação alotrópica $\beta\text{Hf} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$, de 1743°C).

Pouco mais tarde, em 1969, Karpinskiy e Evseyev (1969) realizaram estudos em ligas preparadas a arco voltaico, em que confirmaram a existência das fases intermediárias relatadas até então, Hf_2Si , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_3 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 .

Em 1971, Todorov e Shurin (1971), **Figura 2.2**, também sugeriram a estabilidade da fase Hf_5Si_3 em altas temperaturas, num intervalo de 1718°C a 2510°C , mas decorrente da transformação peritética $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$. Esses autores confirmaram a existência das fases intermediárias relatadas em estudos anteriores, ou seja, Hf_2Si , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 e, ainda, apontaram uma possível transformação polimórfica da fase HfSi .

A **Tabela 2.1** resume as propostas apresentadas por Nowotny, Braun e Benesovsky (1960), Brukl (1968) e Todorov e Shurin (1971) para as reações de formação das fases intermediárias do sistema Hf–Si.

Figura 2.2 – Diagrama de fases Hf–Si proposto por Todorov e Shurin (1971).

Tabela 2.1 – Reações e temperaturas de formação das fases intermediárias do sistema Hf–Si determinadas experimentalmente.

Fase	Reação de formação	Temperatura (°C)	Referência/observações
Hf ₂ Si	L + Hf ₅ Si ₃ ⇌ Hf ₂ Si / Peritética	2451	(1)
	L + Hf ₃ Si ₂ ⇌ Hf ₂ Si / Peritética	2083 ± 12	(2)
	L + Hf ₅ Si ₃ ⇌ Hf ₂ Si / Peritética	2227	(3)
Hf ₅ Si ₃	L ⇌ Hf ₅ Si ₃ / Congruente	2600	(1)
	-	-	(2)
	L + Hf ₃ Si ₂ ⇌ Hf ₅ Si ₃ / Peritética	2510	(3)
	Hf ₅ Si ₃ ⇌ Hf ₂ Si + Hf ₃ Si ₂ / Eutetóide	1718	(3)
Hf ₃ Si ₂	-	-	(1)
	L ⇌ Hf ₃ Si ₂ / Congruente	2480 ± 20	(2)
	Congruente	2603	(3)
Hf ₅ Si ₄	-	-	(1)
	L + Hf ₃ Si ₂ ⇌ Hf ₅ Si ₄ / Peritética	2320 ± 15	(2)
	L + Hf ₃ Si ₂ ⇌ Hf ₅ Si ₄ / Peritética	2453	(3)
HfSi	L ⇌ HfSi / Congruente	2193	(1)
	L + Hf ₅ Si ₃ ⇌ HfSi / Peritética	2142 ± 15	(2)
	L + Hf ₅ Si ₃ ⇌ HfSi / Peritética	2307	(3)
HfSi ₂	L + HfSi ⇌ HfSi ₂ / Peritética	1895	(1)
	L + HfSi ⇌ HfSi ₂ / Peritética	1453 ± 8	(2)
	L + HfSi ⇌ HfSi ₂ / Peritética	1573	(3)

1 – Nowotny et al. (1960); 2 – Brukl (1968); 3 – Todorov e Shurin (1971).

Após os estudos realizados por Todorov e Shurin (1971), a literatura consultada apresenta poucas informações a respeito do sistema Hf–Si. Somente ao final da década de 80 o sistema voltou a ser estudado substancialmente, principalmente com trabalhos realizados no campo da termodinâmica computacional, especificamente relacionados ao sistema Hf–Si (BEWLAY; SUTLIFF; BISHOP, 1998; GOKHALE; ABBASCHIAN, 1989; MASSALSKI, 1996, p. 2011), ou como parte do estudo de sistemas ternários envolvendo Hf–Si (BEWLAY; YANG; CHANG, 2008; SCHOONOVER et al., 2008; WEITZER; ROGL; NOËL, 2005; YANG et al., 2009; YANG et al., 2003; ZHAO; BEWLAY; JACKSON, 2001; ZHAO et al., 2000).

O diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito, **Figura 2.3**, foi estabelecido através de cálculo termodinâmico computacional realizado por Gokhale e Abbaschian (1989) em Massalski (1996, p. 2011), baseado na proposta de Brukl (1968), utilizando o programa F*A*C*T* da Universidade McGill, de Montreal (Quebec, Canadá).

Nessa proposta do diagrama Hf–Si, as fases Hf_{SS}, Si_{SS} e o líquido L, bem como as fases intermediárias Hf₂Si, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄, HfSi e HfSi₂ foram consideradas as únicas estáveis por Gokhale e Abbaschian (1989) em Massalski (1996, p. 2011), que consideraram também em seus cálculos a existência da reação peritetóide $\beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$, baseando-se na linha de retenção térmica (*thermal arrest*), proposta por Brukl (1968), na região rica em Hf, a 1770 °C. Segundo Gokhale e Abbaschian (1989), a adição de Si aumentaria a temperatura de transformação alotrópica de Hf_{SS}, possivelmente através da reação peritetóide. Todavia, esses autores deixaram de considerar em seus cálculos a existência da fase Hf₅Si₃, tendo em vista que Brukl (1968) propôs que tal fase ocorreria somente quando estabilizada por oxigênio, nitrogênio ou carbono.

Figura 2.3 – Diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito (GOKHALE; ABBASCHIAN, 1989; MASSALSKI, 1996, p. 2011).

A controvérsia em torno da formação da fase Hf_5Si_3 independente de impurezas, conforme Karpinskiy e Evseyev (1969), Todorov e Shurin (1971) e Vickery e Muir (1960) ou dependente de impurezas, conforme Brukl (1968), Schob, Nowotny e Benesovsky (1962), Kieffer e Benesovsky (1958), Nowotny et al. (1958), Smith e Bailey (1957), Kieffer e Benesovsky (1954) tem atravessado décadas. Recentemente, Bewlay, Sutliff e Bishop (1998), através de estudos experimentais parciais do sistema Hf–Si, a partir de matérias primas de alta pureza (Hf > 99,9%, sem Zr, e Si 99,999%) e muito baixa concentração intersticial de C, O e N no Hf (C < 11 ppm, O < 52 ppm, N < 2 ppm, em massa), utilizando microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE), com *automated electron backscattering pattern* (EBSP), microanálise eletrônica (EMPA) e difração de raios X (DRX), mostraram a estabilidade da fase Hf_5Si_3 (estrutura Mn_5Si_3 – $hP16 - P6_3/mmc$).

Yang et al. (2003) efetuaram o cálculo termodinâmico computacional do sistema Hf–Si, **Figura 2.4**. Os autores tomaram por base também os dados experimentais propostos por Brukl (1968). Todavia, consideraram em seus cálculos a existência da fase Hf_5Si_3 , tendo por base os estudos experimentais de Bewlay; Bishop e Jackson (1999). Os autores calcularam também a temperatura da reação peritetóide $\beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$ em 1743 °C.

Com relação a estudos de sistemas ternários envolvendo Hf–Si, no estudo experimental do sistema Hf–U–Si na seção isotérmica a 1000 °C (WEITZER; ROGL; NOËL, 2005), Weitzer baseou-se nos dados de Massalski (1990) e de Zhao et al. (2000), determinando a estabilidade das fases intermediárias Hf_2Si , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 nessa temperatura. Da mesma forma, no estudo experimental do sistema Hf–Ti–Si na seção isotérmica a 1350 °C na região rica em Hf–Ti realizado por Bewlay, Yang e Chang (2008) e na caracterização microestrutural de ligas no estado bruto de fusão do sistema Cr–Hf–Si, realizada por Schoonover et al. (2008) foram determinadas as mesmas fases intermediárias.

Por outro lado, no modelamento termodinâmico da seção isotérmica a 1200 °C e da projeção *Liquidus* (YANG et al., 2009), ambos do sistema Cr–Hf–Si, foram utilizados dados termodinâmicos do sistema Hf–Si, descritos originalmente por Zhao et al. (2000) e posteriormente modificados por Yang et al. (2003), considerando a estabilidade das fases intermetálicas Hf_2Si , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 nessa temperatura.

A **Tabela 2.2** sintetiza as transformações invariantes e a composição das fases segundo cálculos de Gokhale e Abbaschian (1989) em Massalski (1996, p. 2011) e de Yang et al. (2003).

Dados cristalográficos das fases sólidas, medidos por vários autores, são mostrados nas **Tabelas 2.3 e 2.4** e na **Figura 2.5**.

Figura 2.4 – Diagrama de fases Hf-Si proposto por Yang et al. (2003).
No detalhe a reação peritética $\beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$.

Tabela 2.2 – Transformações invariantes do sistema Hf–Si segundo cálculos termodinâmicos.

Transformação / Tipo		Composição (% at. Si)			Temp. (°C)	Ref./ Obs.
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{Hf}$	Fusão	0			2231 ± 20	(1)
$\beta\text{Hf} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$	Alotrópica	0			1743	(1, 2)
$\beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$	Peritetoide	< 01	33,33	< 01	~1770	(1, 3)
		< 01	33,33	< 01	1743	(2, 3)
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si}$	Eutética	12 ± 1	< 01	33,33	1770	(1)
		12	0	33,30	1743	(2)
$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$	Peritética	~27	40	33,33	2083 ± 12	(1)
$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$	Peritética	~31	40	37,50	2355	(2)
$\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$	Peritética	21	37,50	33,30	2092	(2)
$\text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$	Eutetoide	37,50	33,30	40	1925	(2)
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$	Congruente	40			2480 ± 20	(1)
		40			2463	(2)
$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$	Peritética	~46,5	40	44,50	2320 ± 15	(1)
		50,90	40	44,40	2321	(2)
$\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$	Peritética	~51,5	44,50	50	2142 ± 15	(1)
		58,30	44,40	50	2145	(2)
$\text{L} + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$	Peritética	~69	50	66,70	1543 ± 8	(1)
		76,20	50	66,70	1541	(2)
$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$	Eutética	$91,5 \pm 01$	66,70	~100	1330 ± 8	(1)
$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$	Eutética	89,30	66,70	100	1330	(2)
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{SS}}$	Fusão	100			1414	(1)

1 – Gokhale e Abbaschian (1989); 2 – Yang et al. (2003); 3 – Hipotética.

Tabela 2.3 – Dados cristalográficos das fases sólidas do sistema Hf–Si.

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	x	y	z	Ref./Obs.
β Hf	W	Im3m	<i>cI2</i>	2a	m3m	Hf	0	0	0	(1,6,8)
α Hf	Mg	P6 ₃ /mmc	<i>hP2</i>	2c	6m2	Hf	0,33330	0,66670	0,25000	(2,6,8)
Hf ₂ Si	Al ₂ Cu	<i>I4/mcm</i>	<i>tI12</i>	4a	422	Si	0	0	0,25000	(3,6,8)
				8h	m2m	Hf	0,15690	0,65690	0	
Hf ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i>	<i>hP16</i>	4d	3.2	Hf1	0,33330	0,66670	0	(4,6,8)
				6g	m2m	Hf2	0,24900	0	0,25000	
				6g	m2m	Si	0,60400	0	0,25000	
Hf ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂	<i>I4/mbm</i>	<i>tP10</i>	2a	4m..	Hf1	0	0	0	(4,6,8)
				4g	m.2m	Si	0,37000	0,87000	0	
				4h	m.2m	Hf2	0,17000	0,67000	0,50000	
Hf ₅ Si ₄	Zr ₅ Si ₄	<i>P4₁2₁2</i>	<i>tP36</i>	4a	..2	Hf1	0,17300	0,17300	0	(4,6,8)
				8b	1	Hf2	0	0,35000	0,21500	
				8b	1	Hf3	0	0,14500	0,62500	
				8b	1	Si1	0,05000	0,29200	0,81700	
				4h	1	Si2	0,29200	0,35800	0,68300	
HfSi	BFe	<i>Pnma</i>	<i>oP8</i>	4c	.m.	Hf	0,17800	0,25000	0,12400	(4,6,8)
				4d	.m.	Si	0,04000	0,25000	0,63000	
HfSi ₂	ZrSi ₂	<i>Cmcm</i>	<i>oC12</i>	4c	m2m	Hf	0	0,10600	0,25000	(4,6,8)
				4c	m2m	Si1	0	0,44100	0,25000	
				4c	m2m	Si2	0	0,75000	0,25000	
Si _{ss}	C (diam)	<i>Fd3m</i>	<i>cF8</i>	8a	1	Si	0	0	0	(5,7,8)

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 3 – Havinga, Damama e Hokkeling (1972); 4 – Karpinskiy e Evseyev (1969); 5 – Hom et al. (1975); 6 – Vilars (1991); 7 – Daams, Villars e Van Vucht (1991); 8 – Informações usadas neste trabalho.

Tabela 2.4 – Parâmetros de redes das fases do sistema Hf–Si.

Fase	Parâmetros de rede (Å)			Comentários / temperatura	Referências / observações
	a	b	c		
β Hf	3,226			Estrutura refinada a 3000 °C (3273 K)	(1,26,28)
	3,620			Dependendo da concentração a 2100 °C (2373 K)	(1,26)
	3,212			Dependendo da concentração a 2500 °C (2773 K)	(1,26)
	3,198			Dependendo da concentração a 2000 °C (2273 K)	(1,26)
	3,610			Dependendo da concentração a 2000 °C (2273 K)	(1,26)
	3,187			Dependendo da concentração a 1500 °C (1773 K)	(1,26)
	3,163			–	(2,26)
	3,610			> 1743 °C (2016 K)	(3)
	3,164			–	(4,26)
	3,615			Estrutura refinada a 1800 °C (2073 K)	(5,26)
α Hf	3,198	5,061		Estabilizada abaixo de 1777 °C (2050 K)	(5,26,28)
	3,210	5,081		Dependendo da concentração a 500 °C (773 K)	(5,26)
	3,218	5,112		Dependendo da concentração a 1000 °C (1273 K)	(5,26)
	3,230	5,120		Dependendo da concentração a 1000 °C (1273 K)	(1,26)
	3,220	5,090		Dependendo da concentração a 500 °C (773 K)	(1,26)
	3,250	5,160		Dependendo da concentração a 1500 °C (1773 K)	(1,26)
	3,194	5,051		–	(6)
	3,209	5,210		–	(7,26)
	3,202	5,200		–	(8)
	6,480	5,210		–	(6,9)
Hf ₂ Si	6,457	5,189		–	(6,9)
	6,483	5,198		Tratada termicamente a 1200 °C (1473 K)	(10,11)
	6,553	5,188		Tratada termicamente a 1300 °C (1573 K)	(11)
	6,553	5,186		Estado bruto de fusão	(12,26,28,29)
	6,067	4,877		Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)
	7,890	5,558		–	(6,9)
Hf ₅ Si ₃	7,844	5,492		Estado bruto de fusão	(14,26,28,29)
	7,820	5,503		Tratada termicamente a 1200 °C (1473 K)	(15,26)
	6,912	4,812		Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)

Fase	Parâmetros de rede (Å)			Comentários / temperatura	Referências / observações
	a	b	c		
Hf ₃ Si ₂	5,430			A 30 °C (303 K)	(24,28)
	7,000		3,671	Técnica de metalurgia do pó	(16,26)
	6,988		3,675	Estado bruto de fusão	(14,26,28,29)
	6,982		3,663	Tratada termicamente a 1300 °C (1573 K)	(11)
	7,331		3,900	Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)
Hf ₅ Si ₄	7,040		12,830	Tratada termicamente a 1200 °C (1473 K)	(17,26)
	7,039		12,826	Tratada termicamente a 1400 °C (1673 K)	(18,26)
	7,039		12,831	Estado bruto de fusão	(14,26,28,29)
	7,123		13,002	Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)
	6,855	3,753	5,191	–	(6,9)
HfSi	6,873	3,768	5,224	Tratada termicamente a 1300 °C (1573 K)	(11)
	6,889	3,772	5,223	Estado bruto de fusão	(14,26,28,29)
	5,495	2,946	4,053	Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)
	3,701	14,492	3,651	–	(19,26)
HfSi ₂	3,677	14,550	3,649	–	(6,20,29)
	3,674	14,560	3,631	Tratada termicamente a 1300 °C (1573 K)	(11)
	3,672	14,571	3,641	Estado bruto de fusão	(14,26,28,29)
	3,720	14,760	3,670	Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(13)
	3,720	14,760	3,670	Tratada termicamente a 797 °C (1070 K)	(21)
				–	(22,27)
Si _{ss}	3,567				(22,27)
	5,430			A 18 °C (291 K)	(23,28)
	5,430			Dependendo da concentração a 10 °C (283 K)	(23,28)
	5,431			Dependendo da concentração a 30 °C (303 K)	(23,28)
	5,431			Dependendo da concentração a 50 °C (323 K)	(23,28)
	5,433			Dependendo da concentração a 166 °C (439 K)	(24,28)
	5,435			Dependendo da concentração a 285 °C (558 K)	(24,28)
	5,443			Dependendo da concentração a 618 °C (891 K)	(24,28)
	5,452			Dependendo da concentração a 860 °C (1133 K)	(24,28)
	5,431			A 25 °C (298 K)	(25,28)
	5,437			Dependendo da concentração a 356 °C (629 K)	(25,28)
	5,442			Dependendo da concentração a 651 °C (924 K)	(25,28)
	5,446			Dependendo da concentração a 813 °C (1086 K)	(25,28)

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Shah e Straumanis (1971); 3 – Gschneider, Calderwood e Calderwood (1986); 4 – Hartmann, Ebert e Bretschneider (1931); 5 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 6 – Gokhale e Abbaschian (1989); 7 – Walker e Marezio (1959); 8 – Raynor (1940); 9 – Nowotny et al. (1958); 10 – Nowotny, Schob e Benesovsky (1961); 11 – Brukl (1966); 12 – Havinga; Damama e Hokkeling (1972); 13 – Kotur e Ratush (1991); 14 – Karpinskiy e Evseyev (1969); 15 – Schob, Nowotny e Benesovsky (1962); 16 – Schob, Nowotny e Benesovsky (1961); 17 – Rossteutscher e Schubert (1965); 18 – Pfeifer e Schubert (1966); 19 – Cotter, Khon e Potter (1956); 20 – Smith e Bailey (1957) ; 21 – Kopylova e Nazarchuk (1977); 22 – Hom et al. (1975); 23 – Straumanis e Aka (1952); 24 – Shaw e Liu (1964); 25 – Yim e Paff (1952); 26 – Vilars (1991); 27 – Daams, Villars e Van Vucht (1991); 28 – Informações usadas neste trabalho; 29 – Informações usadas por Cai et al. (2010).

Figura 2.5 – Células unitárias das fases do sistema Hf–Si: A) βHf – ccc; B) αHf – hc; C) Hf_2Si – tetragonal; D) Hf_5Si_3 – hc; E) Hf_3Si_2 – tetragonal; F) Hf_5Si_4 – tetragonal; G) HfSi – ortorrômbica; H) Si – cfc; I) HfSi_2 – ortorrômbica.

As **Tabelas 2.5 e 2.6** sintetizam informações obtidas de algumas das referências da literatura, relativas às matérias-primas empregadas e os procedimentos utilizados na determinação de fases em estudos do sistema Hf–Si.

Tabela 2.5 – Informações de algumas das referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados e fases encontradas em estudos do sistema Hf–Si.

Matérias-primas % de pureza	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Fases identificadas	Referência
ND	Determinação dos pontos de fusão e analogias feitas com o sistema Zr–Si.	Hf ₂ Si, Hf ₅ Si ₃ (D8 ₈), HfSi e HfSi ₂	(1)
Hf ~96,8% (Zr 3,2% massa - impurezas: O, N, Fe, Nb, Al, Si, W, H e Ta); Si (Impurezas: Al, Cr, Ca, Ti, Mn, Cu, C, Mg, B e Fe).	Amostras preparadas a partir de misturas de pós de Hf e Si com pequena quantidade de cânfora, misturadas e prensadas a frio, a seguir aquecidas a 110 °C por 12 horas, a vácuo, para remoção da cânfora. As ligas, colocadas em barquetes de Mo, foram fundidas em forno <i>muffle</i> sob atmosfera de hidrogênio a 1250 °C ou a arco voltaico; tratadas termicamente a 1300 °C; analisadas via DRX por meio de fotografias <i>Debye-Scherrer</i> ; submetidas a processo de metalografia (lixadas e polidas), depois submetidas a ataque por solução ácida (60% HCl – 20% HNO ₃ – 20% HF para amostras ricas em silício; 10% ácido oxálico para amostras ricas em Hf). Fases identificadas por comparação das amostras metalografadas com os filmes de raios X.	Hf ₂ Si, Hf ₃ Si ₂ , Hf ₅ Si ₃ e HfSi ₂	(2)
Hf 99,83% at., (Impurezas: O, N e Ta); Si 99,68% at. (4N - impurezas: Al, Cu, Ca, Ti e Fe).	Determinação de ponto de fusão pela técnica <i>Pirani</i> . Análise Térmica Diferencial (DTA), metalografia, difração de Raios X, e análise química. Foram preparadas 42 ligas com Hf ₂ Si como liga principal misturada com a quantidade necessária de Hf e Si.	Hf ₂ Si, Hf ₃ Si ₂ , Hf ₅ Si ₃ , Hf ₅ Si ₄ , HfSi e HfSi ₂	(3)
Háfio 99,7% e Silício (4N).	Ligas fundidas a arco, atmosfera de argônio. Pós submetidos a raios X, radiação CuK α , monocristal.	Hf ₂ Si, Hf ₃ Si ₂ , Hf ₅ Si ₃ , Hf ₅ Si ₄ , HfSi e HfSi ₂	(4)
ND	Análise Térmica Diferencial (DTA), metalografia, difração de raios X de 14 ligas.	Hf ₂ Si, Hf ₃ Si ₂ , Hf ₅ Si ₃ (1718 °C - 2510 °C), Hf ₅ Si ₄ , HfSi e HfSi ₂	(5)
ND	Ligas fundidas a arco voltaico sob atmosfera de argônio. Tratadas a 797 °C (1070 K) por 1000 horas em tubo de quartzo evacuado. Resfriamento brusco em água. Parâmetros de rede das amostras determinados via pó, por filme <i>Debye-Scherrer</i> e Raios X, radiação CrK α .	Hf ₂ Si, Hf ₃ Si ₂ , Hf ₅ Si ₃ (1718 °C - 2510 °C), Hf ₅ Si ₄ , HfSi e HfSi ₂	(6)

1 – Nowotny, Braun e Benesovsky (1960); 2 – Brukl (1966); 3 – Brukl (1968); 4 – Karpinskiy e Evseyev (1969); 5 – Todorov e Shurin (1971); 6 – Kotur e Ratush (1991); ND - Informação não disponível.

Tabela 2.6 – Informações sobre procedimentos utilizados na determinação de dados cristalográficos de fases do sistema Hf–Si.

Fase	Matérias-primas % de pureza	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Referência
βHf	-	Ligas preparadas a partir de pós. Análise de raios X, <i>Debye-Scherrer</i> , $T = 1773\text{ K}$.	(1)
αHf	-	Ligas preparadas a partir de pós. Análise de raios X, <i>Norelco high temperature</i> , $T = 2073\text{ K}$.	(2)
Hf_2Si	-	Ligas preparadas a partir de pós. Análise de raios X, <i>Debye-Scherrer</i> , $\text{CrK}\alpha$. Ligas tratadas termicamente a 1473 K por 6 a 12 horas.	(3)
Hf_5Si_3	Háfio pureza > 99,9% (sem Zr) e Silício 99,999%, analisados quimicamente.	Ligas Hf–Si (11-35% at. Si) fundidas três vezes por indução/levitação em cadinho segmentado de cobre refrigerado a água. Solidificadas pelo método <i>Czochralski</i> . Presença intersticial de C < 11 ppm, de O < 52 ppm, de N < 2 ppm, em massa, no Hf. Caracterização das ligas por: microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retro-espalhados (MEV/IERE) utilizando <i>automated electron backscattering pattern</i> (EBSP); <i>electron beam microprobe analysis</i> (EMPA); difração de raios X, radiação $\text{CuK}\alpha$, de pós das amostras.	(4)
Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 .	Háfio 99,7% e Silício (4N).	Ligas fundidas a arco voltaico sob atmosfera de argônio. Raios X, Monocristal, $\text{MoK}\alpha$.	(5)

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 3 – Nowotny, Schob e Benesovsky (1961); 4 – Bewlay, Sutliff e Bishop (1998); 5 – Karpinskiy e Evseyev (1969).

2.2 SISTEMA BINÁRIO Hf–B

Até o final da década de 60, quando Rudy e Windisch (1966) publicaram o diagrama de fases do sistema Hf–B, o mesmo atualmente aceito, **Figura 2.6**, poucas informações existiam a respeito desse sistema.

Estudos de Moers (1931), Agte e Moers (1931), Kieffer, Benesovsky e Honk (1952) e Glaser et al. (1953) já indicavam a existência das fases intermediárias HfB_2 e HfB e propunham que a fase HfB_2 cristalizaria com estrutura hexagonal, dentro de uma faixa de solubilidade, e temperatura de fusão entre $3060\text{ }^\circ\text{C}$ e $3240\text{ }^\circ\text{C}$, e a fase HfB , segundo Glaser et al. (1953), cristalizaria com estrutura cúbica de face centrada.

Em 1960, dois diagramas foram propostos para o sistema, por Nowotny, Braun e Benesovsky (1960) e por Rudy (1960), ambos baseados em estimativas.

No ano de 1961, Rudy e Benesovsky (1969), sinterizando a vácuo misturas de hidreto de háfnio e boro, mostraram que a fase HfB tem estrutura ortorrômbica, e que o

monoboreto HfB de estrutura cúbica de face centrada definida por Glaser et al. (1953) somente se cristalizaria com a presença de impurezas, tais como carbono, nitrogênio e oxigênio.

Em 1963 Kaufman e Clougherty (1963) calcularam a faixa de solubilidade da fase HfB₂ em função da temperatura, relatando que a 1727 °C se estenderia de 65,5% at. B a 67,7% at. B.

Em 1965, Kaufman e Clougherty (1963) reportaram que a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ ocorreria na temperatura de 1960 °C, bem como a formação peritética de HfB numa temperatura acima de 2400 °C.

O diagrama Hf–B determinado por Rudy e Windisch (1966), **Figura 2.6**, serviu de base para a realização dos estudos do sistema ternário Hf–Si–B por Rudy (1969). Naquele diagrama, as fases Hf_{SS}, B-Rhom e o líquido L, bem como as fases intermediárias HfB e HfB₂ são consideradas as únicas estáveis.

O háfnio puro apresenta uma transição alotrópica de cúbica de corpo centrado (βHf) para hexagonal compacta (αHf) durante o processo de resfriamento, à temperatura de 1800 ± 15 °C com a reação peritetóide $\beta\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. Na solução sólida de háfnio, a solubilidade de boro em βHf é menor que 2% at. B e de boro em αHf é menor que 0,5% at. B. A reação eutética $L \rightleftharpoons \beta\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ ocorre numa temperatura de 1880 ± 15 °C e numa composição próxima de 13% at. B. A reação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ ocorre em temperatura de 2100 ± 20 °C, enquanto HfB₂ é resultante de uma transformação congruente a 3380 ± 20 °C. A reação eutética $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B}_{\text{SS}}$ ocorre numa temperatura de 2065 ± 15 °C e numa composição próxima de 99% at. B.

Figura 2.6 – Diagrama de fases do sistema Hf–B proposto por Rudy e Windisch (1966).

Estudos posteriores de Portnoi et al. (1970) e Portnoi e Romashov (1972), **Figura 2.7**, sugeriram, todavia, a fase HfB_2 como a única estável no sistema, possivelmente influenciados pelo relato de Rudy (1961) de que a fase HfB , estrutura tipo NaCl, conforme descrito por Glaser et al. (1953), seria decorrente de uma estabilização por impurezas.

Por outro lado, a presença das fases HfB e HfB_2 foi confirmada, segundo Rogl e Potter (1988, p. 207-218), em estudos de seções isotérmicas de sistemas ternários Hf–MT–B (MT = metal de transição) por Chang (1966), Harson (1966), Holleck (1967), Kuz'Ma, Svarichevskaja e Telegus (1971), Kuz'Ma et al. (1970), Rogl, Novotny e Benesovsky (1974) e Voroshilov e Kuz'Ma (1969).

A **Tabela 2.7** resume as propostas apresentadas por Rudy e Windisch (1966) e Portnoi e Romashov (1972) para as transformações invariantes e a composição das fases do sistema Hf–B, decorrentes de estudos experimentais.

Figura 2.7 – Diagrama de fases do sistema Hf–B proposto por Portnoi et al. (1970).

Tabela 2.7 – Reações de formação, composição e temperatura das reações do sistema Hf–B determinadas experimentalmente.

Transformação / Tipo		Composição (% at. B)			Temp. (°C)	Referência
$L \rightleftharpoons \beta\text{Hf}$	Fusão	0			2231	(1)
		0			2220	(2)
$\beta\text{Hf} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$	Alotrópica	0			1743	(1)
		0			1780	(2)
$\beta\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$	Peritetoide	< 02	50	< 02	1800 + 15	(1)
$\beta\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$		02	66,67	02	1800 + 15	(2)
$L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}$	Eutética	~13	~02	50	1880 ± 15	(1)
$L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}_2$	Eutética	~11	~02	~66,60	1820	(2)
$L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$	Peritética	~24	66,67	50	2100 ± 20	(1)
	Indeterminada	-	-	-	-	(2)
$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$	Congruente	66,67			3380 ± 20	(1)
		66,67			3330	(2)
$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$	Eutética	~99	66,67	100	2065 ± 15	(1)
		~99	66,67	100	2065	(2)
$L \rightleftharpoons \text{B-Rhom}$	Fusão	100			2092	(1)
		100			2170	(2)

1 – Rudy e Windisch (1966); 2 – Portnoi e Romashov (1972).

Foram encontradas na literatura referências a duas versões de otimização termodinâmica para o sistema Hf–B realizadas por Bitterman e Rogl (1997) e por Rogl e Potter (1988). Rogl e Potter (1988) utilizaram o aplicativo computacional *LUKAS-program system* (LUKAS; HENIG; ZIMMERMAN, 1980) e basearam-se nos estudos experimentais de Rudy e Windisch (1966), Portnoi et al. (1970) e Portnoi e Romashov (1972) para realizar a otimização termodinâmica do sistema Hf–B, o que resultou nos diagramas propostos nas **Figuras 2.8 e 2.9**. Nesses cálculos, Rogl e Potter (1988) consideraram a estabilidade das fases líquida, solução sólida de αHf (hexagonal compacta), solução sólida de βHf (cúbica de corpo centrado), HfB (ortorrômbico), HfB_2 e a solução sólida de B-Rhom (romboédrico). Consideraram também, na região rica em Hf, a reação $\beta\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ e $\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{Hf} + \text{HfB}$; na região intermediária as reações $\text{L} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2$; e na região rica em B a reação $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$.

Rogl e Potter (1988) observaram para seus cálculos a estequiometria dos compostos HfB e HfB_2 , ambos numa faixa de composição entre 1% at. B e 2% at. B e os limites estequiométricos de 65,5% at. de B e 67,7% at. de B para a fase HfB_2 , conforme cálculos efetuados por Kaufman et Clougherty (1963) na temperatura de 1827 °C.

Também propuseram a solubilidade de B em αHf , em baixa temperatura, menor que 0,5% at., mas fortemente dependente da elevação da temperatura, o que resultaria na reação peritetóide $\beta\text{Hf} + \text{HfB} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, na temperatura de 1800 ± 15 °C, e a solubilidade de B em βHf , à temperatura de transformação invariante do eutético $\beta\text{Hf} + \text{HfB}$, a 1880 ± 15 °C, menor que 2,0% at. de B.

Boro puro a pressão ambiente apresenta duas estruturas: abaixo de 1200 °C a forma α -romboédrica, e acima dessa temperatura a forma β -romboédrica. A solubilidade de Hf em B na temperatura da reação eutética $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$, ou seja, de 2065 ± 15 °C, foi

aceita como aproximadamente entre 1% at. de Hf em β B-Rhom por Rudy e Windisch (1966) e 2% at. de Hf por Crespo, Tergenius e Lundström (1981).

Figura 2.8 – Diagrama de fases do sistema Hf–B calculado termodinamicamente por Rogl e Potter (1988).

Nos estudos de Rogl e Potter (1988) foram também consideradas as fases HfB₁₂ e Hf₃B₄, **Figura 2.9**, segundo os quais, a fase HfB₁₂, que seria metaestável (ROGL; POTTER, 1988), foi relatada por McClaire (1964), observação que não pôde, desde então, ser reproduzida em condições normais de equilíbrio. Entretanto, Cannon e Farnsworth (1983) lograram sintetizar HfB₁₂ a partir de uma mistura de Hf e B (Hf + 12 B) a 65 kbar e a 1600-2100 °C. Por sua vez, o modelamento do composto Hf₃B₄ foi realizado a partir da

extrapolação de dados do composto estável Ti_3B_4 (ROGL; POTTER, 1988), supondo-se sua estabilidade abaixo da temperatura aproximada de 700 °C e sua formação peritetóide através da reação $\text{HfB} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{B}_4$.

Rogl tornou a realizar o cálculo termodinâmico do sistema Hf–B, desta feita em co-autoria com Bittermann (1997), como parte do estudo do sistema ternário Hf–B–C (ROGL; BITTERMANN, 2000), cujos resultados obtidos são apresentados na **Tabela 2.8**, comparando-os com os resultados para o binário Hf–B calculado anteriormente (ROGL; POTTER, 1998).

Figura 2.9 – Diagrama de fases do sistema Hf–B calculado termodinamicamente por Rogl e Potter (1988), considerando as fases Hf_3B_4 e HfB_{12} .

Os dados cristalográficos das fases sólidas, medidos por vários autores, são mostrados nas **Tabelas 2.9 e 2.10** e na **Figura 2.10**, enquanto as **Tabelas 2.11 e 2.12** sintetizam informações obtidas de algumas referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados e fases encontradas em estudos do sistema Hf-B.

Tabela 2.8 – Dados das transformações invariantes do sistema Hf-B segundo cálculos termodinâmicos.

Transformação / Tipo		Composição (% at. B)			Temp. (°C)	Ref.
$L \rightleftharpoons \beta\text{Hf}$	Fusão	0			2233	(1)
		0			2231	(2)
$\beta\text{Hf} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}$	Alotrópica	0			1743	(1)
		0			~1780	(2)
$\beta\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$	Peritetóide	0,70	50	1,50	1791	(1)
		< 0,5	50	< 0,50	1800 ± 15	(2)
$L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$	Eutética	15	1,10	50	1881	(1)
		14,40	2	50	1874,70	(2)
$L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$	Peritética	22	66,70	50	2104	(1)
		22,50	66,70	50	2098,70	(2)
$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$	Congruente	66,70			3377	(1)
		66,70			3380,90	(2)
$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \beta\text{B-Rhom}$	Eutética	99	66,70	100	2065	(1)
		97,30	66,70	~98	2065	(2)
$L \rightleftharpoons \beta\text{B-Rhom}$	Fusão	100			2075	(1)
		100			2092	(2)
$\text{HfB} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{B}_4^{(3)}$	Peritetóide	50	66,70	42,85	435,60	(1)
$\text{HfB}_2 + \beta\text{B-Rhom} \rightleftharpoons \text{HfB}_{12}^{(3)}$	Peritetóide	66,70	~98	92,31	2058	(2)

1 – Bitterman (1997); 2 – Rogl e Potter (1988); 3 – Hipotética.

Figura 2.10 – Células unitárias das fases do sistema Hf-B: A) HfB - ortorrômbica; B) HfB₂ - hexagonal.

Tabela 2.9 – Parâmetros de rede das fases do sistema Hf–B.

Fase	Parâmetros de rede (Å)			Referência	Comentários / temperatura
	a	b	c		
$\beta\text{Hf}^{(26)}$	3,226			(1,24,25)	Estrutura refinada a 3000 °C (3273 K)
$\alpha\text{Hf}^{(26)}$	3,198		5,061	(2,24,25)	Estabilizada abaixo de 1777 °C (2050 K)
	3,196		5,058	(3,24,25, 26)	–
HfB	6,518	3,216	4,919	(4,24,25)	Tratamento térmico a 1300 °C (1573 K)
	6,502	3,212	4,829	(5, 6)	Tratamento térmico a 1300 °C (1573 K)
	6,517	3,218	4,919	(7, 8, 26)	–
	6,517	3,219	4,920	(4, 9)	Tratamento térmico a 1300 °C (1573 K)
HfB ₂	3,139		3,473	(10,24,25)	–
	3,142		3,477	(5, 26)	Tratamento térmico a 1300 °C (1573 K)
	3,477		3,142	(4)	Hf contendo 4,1 at. % Zr
	3,141		3,470	(11)	Tratamento térmico a 1400 °C (1673 K)
	3,170		3,533	(12)	–
	3,137		3,469	(13)	–
	3,141		3,474	(14)	Rico em Hf
	3,141		3,474	(14)	Rico em B
	3,150		3,470	(15,24,25)	–
	10,963		23,847	(16, 25)	–
B-Rhom	10,965		23,899	(17,24)	–
	10,926		23,809	(18)	–
	10,925		23,814	(19,24)	–
	10,932		23,819	(20)	–
	11,100		23,900	(21)	–
HfB ₁₂	7,377			(22)	–
Hf ₃ B ₄	3,259	13,730	3,042	(23,24)	Extrapolação de Ti ₃ B ₄

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 3 – Russell (1953); 4 – Rudy e Windisch (1966); 5 – Rudy et al. (1961); 6 – Nowotny; Braun e Benesovsky (1960); 7 – Rudy (1960); 8 – Blanks (1978); 9 – Brukl (1966); 10 – Kugai (1972); 11 – Glaser (1953); 12 – Norton, Blumenthal e Sindeband (1979); 13 – Paderno, Serebryskova e Samsonov (1959); 14 – Krupka (1962); 15 – Kuz'ma, Telegus e Marko (1972); 16 – Andersson e Lundström (1970); 17 – Geist, Kloss e Follner (1970); 18 – Crespo, Tergenius e Lundström (1981); 19 – Callmer (1977); 20 – Crespo, Tergenius e Lundström (1981); 21 – Vlasse e Viala (1981); 22 – Cannon e Farnsworth (1983); 23 – Fenish (1966); 24 – Vilars (1991); 25 – Informações usadas neste trabalho; 26 – Informações usadas por Cai et al. (2010); 26 – Outras informações na **Tabela 2.4**.

Tabela 2.10 – Dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema Hf–B usados neste trabalho.

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	x	y	z	Ref.
β Hf	W	Im3m	cI2	2a	m3m	Hf	0	0	0	(1,5)
α Hf	Mg	P6 ₃ /mmc	hP2	2c	6m2	Hf	0,33330	0,66670	0,25000	(2,5)
HfB	FeB	Pnma	oP8	4c	.m.	B	0,03600	0,25000	0,61000	(3)
				4c	.m.	Hf	0,18000	0,25000	0,12500	
HfB ₂	AlB ₂	P6/mmm	hP3	1a	6/mmm	Hf	0	0	0	(4,5)
				2d	6m2	B	0,33330	0,66670	0,50000	
B-Rhom	B	R-3mh	hR423	36i	1	B	0,00203	0,17779	0,32317	(5)
				36i	1	B	0,01424	0,37071	0,03783	
				36i	1	B	0,04431	0,26123	0,08013	
				36i	1	B	0,25163	0,01528	0,15315	
				18h	.m	B	0,38876	0,61124	0,11076	
				18h	.m	B	0,41969	0,58032	0,17999	
				18h	.m	B	0,44408	0,55592	0,05327	
				18h	.m	B	0,50326	0,49674	0,19449	
				18h	.m	B	0,53676	0,46323	0,06706	
				18h	.m	Cr	0,53881	0,46120	0,34031	
				18h	.m	B	0,56428	0,43571	0,13520	
				18h	.m	B	0,61025	0,38975	0,27838	
				18h	.m	B	0,72309	0,27692	0,16006	
				18h	.m	B	0,75685	0,24315	0,23192	
				6c	3m	B	0	0	0,11483	
				6c	3m	Cr	0	0	0,36549	
				3a	-3m	B	0	0	0	

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 3 – Rudy e Windisch (1966); 4 – Kugai (1972); 5 – Andersson e Lundström (1970); 5 – Vilars (1991).

Tabela 2.11 – Informações de algumas das referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados e fases encontradas em estudos experimentais do sistema Hf–B.

Matérias-primas % de pureza	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Fases intermediárias identificadas	Referência
Hf ~96,8% (Zr 3,2% massa - impurezas: O, N, Fe, Nb, Al, Si, W, H e Ta); B ~99,55% (Impurezas: Cr, Si, Mn, C, Mo, Fé e B ₂ O ₃).	Oitenta e cinco amostras preparadas a partir de misturas de pós de Hf e B com pequena quantidade de cânfora, prensadas a frio; aquecidas a 110 °C por 12 horas, a vácuo, para remoção da cânfora. As ligas, colocadas em recipientes de Mo, foram fundidas em forno <i>muffle</i> sob atmosfera de hidrogênio a 1250 °C ou a arco voltaico. Tratamento térmico de amostras a 1300 °C. Análise DRX por meio de fotografias <i>Debye-Scherrer</i> ; submetidas a processo de metalografia (lixadas e polidas), depois submetidas a ataque por solução ácida (60% HCl – 20% HNO ₃ – 20% HF para amostras ricas em boro; 10% ácido oxálico para amostras ricas em Hf). Fases identificadas por comparação das amostras metalografadas com os filmes de raios X. Determinação de pontos de fusão via técnica Pirani-Altertum e Análise térmica diferencial (DTA).	HfB e HfB ₂	(1)
(3)	Trinta amostras tratadas termicamente sob diversas condições foram submetidas a DTA, metalografia, difração de raios X de pós.	HfB ₂	(2)

1 – Rudy e Windisch (1966); 2 – Portnoi et al. (1970); 3 – Informação não disponível.

Tabela 2.12 – Informações sobre procedimentos empregados na obtenção das fases e dados cristalográficos que foram utilizados neste estudo do sistema Hf–B.

Fase	Matérias-primas % de pureza	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Referência
β Hf	/	-	Ver Tabela 2.6.
α Hf			(1)
HfB	-	Misturas de hidreto de háfnio e boro sinterizadas a vácuo.	(2)
		Outros dados obtidos na Tabela 2.11.	(3)
HfB ₂	Boro 99,3% e Háfnio (2N).	Ligas fundidas a arco e tratadas termicamente a 1400 °C durante 50 horas a vácuo.	(4)
β B- Rhom	-	Ligas fundidas a arco em cadinho de cobre, sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente à temperatura de 1400 °C durante 2,18 horas. Determinação de parâmetros de rede a partir da análise de pó em equipamento de análise de raios X, radiação CrK α , monocromático, método <i>Guinier-Hägg</i> .	(5)

1 – Ross e Hume-Rothery (1963); 2 – Romans, Paasshe e Kato (1965); 3 – Rudy e Windisch (1966); 4 – Kuz'ma, Telegus e Marko (1972); 5 – Crespo, Tergenius e Lundström (1981).

2.3 SISTEMA BINÁRIO Si–B

Quando Brukl (1966) e Rudy (1969) realizaram os estudos do sistema ternário Hf–Si–B, o diagrama de fases do sistema Si–B ainda não havia sido completamente investigado.

No limiar do século XX, H. Moissan e Stock¹ (1900 apud BRUKL 1966) havia relatado a existência dos compostos SiB₃ e SiB₆. Bem mais tarde, Samsonov e Latysheva (1955) confirmaram a existência do composto SiB₃, enquanto Adamsky (1958) e Cline (1959), determinaram a estrutura do composto SiB₆ como ortorrômbica.

Ainda na década de 1950, Sleptsov e Samsonov (1959) determinaram a solubilidade de B em Si em 2,9% at. B a 1300 °C, 1,45% at. B a 1200 °C e 1,25% at. B a 1100 °C, ao passo que a solubilidade de Si em B, de aproximadamente 9,7% at. Si a 1750 °C, foi determinada por Knarr (1959). Pouco depois, Cline e Sands (1959), Colton (1959), Matkovich (1959), Rizzo, Weber e Schwartz (1959) e Brosset e Mangunsson (1960) publicaram dados de um novo composto encontrado, o SiB₄, com estrutura isomorfa ao composto B₄C.

¹ MOISSAN, H.; STOCK, A. **Compt. Rend.**, 31, 139, 1900.

Brosset e Mangunsson (1960) também determinaram a ocorrência de um eutético na região rica em silício, em 7,4% at. B, à temperatura de 1403 °C.

Samsonov e Sleptsov (1962) estudaram o diagrama de fases do sistema Si–B, **Figura 2.11**. Nele foram aceitos como estáveis as fases Si_{SS} , Si_2B , SiB_4 , SiB_6 , B_{SS} e o líquido L, conforme descrição do diagrama apresentada por Brukl (1966), que é incongruente com a fase SiB_2 , apontada no esquema gráfico do diagrama, também apresentado por Brukl (1966). Todavia, a composição da fase mostrada no esquema gráfico não deixa dúvida que a fase encontrada é mesmo Si_2B . Ainda nessa proposta, a fase Si_2B é formada periteticamente a partir da reação $\text{L} + \text{SiB}_{4-x} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{B}$, a 1450 °C, SiB_4 é formada periteticamente a partir da reação $\text{L} + \text{SiB}_6 \rightleftharpoons \text{SiB}_4$, a 1830 °C, ao passo que SiB_6 é formada periteticamente a partir da reação $\text{L} + \text{B}_{\text{SS}} \rightleftharpoons \text{SiB}_6$, a 1950 °C.

Figura 2.11 – Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Samsonov e Sleptsov (1962). Em destaque, a fase SiB_2 , incongruência verificada em relação à descrição feita por Brukl (1966), que a apresenta como a fase Si_2B , provavelmente a fase correta.

Ainda na década de 1960, a fase SiB_3 foi proposta por Magnusson e Brosset (1962) e por Ettmayer, Horn e Schwartz (1970), numa faixa composicional entre $\text{SiB}_{2,89}$ (1962) e $\text{SiB}_{3,651}$.

Diversas propostas foram apresentadas para o diagrama do sistema Si–B, **Figuras 2.12–2.15**, decorrentes de estudos experimentais, nas quais, todos os autores, Sleptsov (1962), **Figura 2.12**, Arabei (1979), **Figura 2.13**, Salanoubat (1981), **Figura 2.14**, Allibert (1981), **Figura 2.15**, determinaram a estabilidade da fase intermediária $\text{Si}_{10}\text{B}_{60}$.

Sleptsov é coautor da proposta para o diagrama do sistema Si–B apresentado na **Figura 2.11**. A proposta de Sleptsov (1962), apresentada na **Figura 2.12**, é uma variante daquela, apresentando a fase $\text{Si}_{1,8}\text{B}_{5,2}$ rt, em substituição à fase SiB_4 , confirmada mais tarde por Arabei (1979), **Figura 2.13**, e a fase Si_7B_3 , em substituição à fase Si_2B , as quais não foram confirmadas em nenhum estudo posterior.

Figura 2.12 – Diagrama de fases do sistema Si–B proposto por Sleptsov (1962).

Figura 2.13 – Diagrama de fases do sistema Si-B proposto por Arabei (1979).

Armas, Male e Salanoubat (1981) determinaram a solubilidade de Si em B, sob condições de equilíbrio, acima de 1,6% at. Si a 1600 °C, 2,4% at. Si entre 1900 °C e 2000 °C, e $3,0 \pm 0,4\%$ at. Si a 2020 °C, temperatura da reação peritética, ao passo que Viala e Boux (1980) determinaram a solubilidade de Si em B acima de 5,6% at. Si a 1600 °C, com seu limite se estendendo até 6,13% at. Si na temperatura eutética, ou seja, 1850 °C.

Salanoubat (1981) e Armas, Male e Salanoubat (1981) encontraram evidências da formação da fase SiB_n na região rica em B, distinta da faixa de solubilidade de Si em B. Os estudos de Salanoubat (1981), **Figura 2.14**, sugeriram a possibilidade de essa fase ser SiB_{14} . Da mesma forma os estudos de Allibert (1981), **Figura 2.15**.

O diagrama de fases do sistema Si-B atualmente aceito, calculado e proposto por Olesinski e Abbaschian (1984), é mostrado na **Figura 2.16**.

Esse diagrama inclui uma reação peritética que ocorre a 2020 °C, envolvendo a fase intermediária SiB_n ($n \sim 23$), na região rica em B, uma reação peritética a 1850 °C,

envolvendo a fase SiB_6 , uma reação eutética a 1385°C , na composição de 8% at. B, e uma possível reação peritetoide envolvendo a fase intermediária SiB_3 na temperatura aproximada de 1270°C .

Figura 2.14 – Diagrama de fases do sistema Si-B proposto por Salanoubat (1981).

Figura 2.15 – Diagrama de fases do sistema Si-B proposto por Allibert (1981).

Segundo Massalski (1996) esse diagrama foi baseado nos trabalhos de Magnusson e Brosset (1962), Samsonov e Sleptsov (1963), de Hesse (1968), Ettmayer, Horn e Schwartz (1970), Viala e Bouix (1980), Salanoubat (1981) e Armas, Male e Salanoubat (1981). Olesinski e Abbaschian (1984) empregaram várias técnicas computacionais no cálculo do diagrama, baseando-se em dados de entalpia de Esin et al. (1978). Os cálculos foram realizados assumindo-se padrões *Henrian* para as soluções sólidas.

Foram encontradas na literatura outras versões calculadas do diagrama de fases do sistema Si-B propostas por Taylor (1984), Spear (1987) e Fiorani e Coelho (2005).

Taylor (1984), **Figura 2.17**, e Spear (1987), **Figura 2.18**, determinaram as fases intermediárias $\text{Si}_{1,8}\text{B}_{5,2}$ rt e $\text{Si}_{10}\text{B}_{60}$ e a possibilidade de o composto SiB_n apresentar a estequiometria SiB_{14} . Fiorani e Coelho (2005), **Figura 2.19**, em trabalho mais recente, realizaram o modelamento termodinâmico do sistema Si-B, incluindo somente as fases intermediárias SiB_6 e SiB_n .

Figura 2.16 – Diagrama de fases do sistema Si-B atualmente aceito proposto por Olesinski e Abbaschian (1984).

Figura 2.17 – Diagrama de fases do sistema Si-B calculado por Taylor (1984).

Figura 2.18 – Diagrama de fases do sistema Si-B calculado por Spear (1987).

A **Tabela 2.14** sintetiza as transformações invariantes e a composição das fases calculadas por Olesinski e Abbaschian (1984) e Fiorani e Coelho (2005).

Tabela 2.14 – Dados das transformações invariantes do sistema Si–B segundo cálculos termodinâmicos.

Transformação	Tipo	Temp. (°C)	Composição (% at. B)			Referência
L $\rightleftharpoons$ Si	Fusão	1414		100		(1)
		1414		100		(2)
L $\rightleftharpoons$ B ₆ Si + Si _{SS}	Eutética	1385 $\pm$ 15	08	85,7	03	(1)
		1385	8,1-8,0	1,1-3,0	85,1-85,7	(2)
Si _{SS} + B ₆ Si $\rightleftharpoons$ B ₃ Si	Peritetoide	1270	01	85,7	75	(1)
		-	-	-	-	(2)
L + B _n Si $\rightleftharpoons$ B ₆ Si	Peritética	1850 $\pm$ 15	65,3	94	85,7	(1)
		1852	65,8-65,3	93,2-94,0	85,8-85,7	(2)
L + β B-Rhom $\rightleftharpoons$ B _n Si	Peritética	2020 $\pm$ 15	90,7	97 $\pm$ 0,4	95,9 $\pm$ 0,4	(1)
		2020	89,5-90,7	97,6-97,0	96,2-95,9	(2)
L $\rightleftharpoons$ β B-Rhom	Fusão	2092		100		(1)
		2075		100		(2)

1 – Olesinski e Abbaschian (1984); 2 – Fiorani e Coelho (2005).

Os dados cristalográficos das fases sólidas, medidos por vários autores, são mostrados nas **Tabelas 2.15 e 2.16**. As **Tabelas 2.17 e 2.18** sintetizam informações obtidas de algumas das referências da literatura relativas às matérias-primas empregadas, processos utilizados e fases encontradas em estudos do sistema Si–B.

Tabela 2.15 – Dados cristalográficos das fases sólidas do sistema Si–B.

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	x	y	z	Referência
β Si	β Sn	<i>I4₁/amd</i>	<i>tI4</i>	4a	4m2	Si	0	0	0	(1,8)
α Si ⁽⁹⁾	C (diam)	<i>Fd3m</i>	<i>cF8</i>	8a	1	C	0	0	0	(2)
SiB ₃	B ₆ P	<i>R3m</i>	<i>hR14</i>	6c	3m	Si	0	0	0	(3,8)
				18h	.m	B	0,1580	0,8420	0,0252	
				18h	.m	M (SiB ₃)	0,1075	0,8925	0,8779	
Si _{1,2} B _{5,8} rt	Si ₃ B ₃ ⁽¹¹⁾	<i>R3m</i>	<i>hR42</i>	6c	3m	B	0,4408	0,5592	0,0446	(3,8)
				6c	3m	B	0,4913	0,5087	0,1919	
				6c	3m	Si	0	0	0,0969	
SiB ₆	SiB ₆	<i>Pnnm</i>	<i>oP340</i>	4g	.m	B1	0,7892	0,0085	0	(4,8)
				4g	.m	B2	0,1898	0,1031	0	
				4g	.m	B3	0,3894	0,1121	0	
				4g	.m	B4	0,3759	0,2119	0	
				4g	.m	B5	0,9858	0,0902	0	
				4g	.m	B6	0,8442	0,3032	0	
				4g	.m	B7	0,0952	0,0521	0	
				4g	.m	B8	0,9691	0,1816	0	
				4g	.m	B9	0,0677	0,2381	0	
				4g	.m	B10	0,1748	0,1987	0	
				4g	.m	B11	0,9418	0,3665	0	
				4g	.m	Si1	0,4776	0,5452	0	
				4g	.m	Si2	0,5128	0,0630	0	
				4g	.m	Si3	0,8517	0,1182	0	
				4g	.m	Si4	0,0733	0,5249	0	
				4g	.m	Si5	0,2858	0,6620	0	
				4g	.m	Si6	0,5127	0,7270	0	
				8h	1	B12	0,3400	0,1613	0,1463	
				8h	1	B13	0,3553	0,5526	0,1077	

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	x	y	z	Referência
				8h	1	B14	0,4181	0,1897	0,6463	
				8h	1	B15	0,5469	0,6251	0,1065	
				8h	1	B16	0,0998	0,4185	0,6633	
				8h	1	B17	0,1489	0,4649	0,8334	
				8h	1	B18	0,3351	0,3870	0,8275	
				8h	1	B19	0,4116	0,4703	0,5914	
				8h	1	B20	0,2167	0,1529	0,1498	
				8h	1	B21	0,4950	0,2687	0,6508	
				8h	1	B22	0,1288	0,3614	0,8316	
				8h	1	B23	0,3520	0,6510	0,2066	
				8h	1	B24	0,5386	0,1795	0,5910	
				8h	1	B25	0,2455	0,3174	0,8293	
				8h	1	B26	0,2684	0,2376	0,0902	
				8h	1	B27	0,4654	0,6884	0,2052	
				8h	1	B28	0,2903	0,0735	0,0921	
				8h	1	B29	0,3748	0,2798	0,5920	
				8h	1	B30	0,4489	0,5933	0,2089	
				8h	1	B31	0,5250	0,4551	0,6503	
				8h	1	B32	0,2808	0,4795	0,8299	
				8h	1	B33	0,1742	0,3219	0,6734	
				8h	1	B34	0,2989	0,3388	0,6750	
				8h	1	B35	0,2247	0,4012	0,5850	
				8h	1	B36	0,3191	0,4375	0,6748	
				8h	1	B37	0,2123	0,4898	0,6710	
				8h	1	B38	0,2289	0,4002	0,9176	
				8h	1	Si7	0,3551	0,1617	0,1783	
				8h	1	Si8	0,3410	0,5564	0,0995	
				8h	1	Si9	0,4086	0,1828	0,6799	
				8h	1	Si10	0,5551	0,6195	0,0952	
				8h	1	Si11	0,1053	0,4188	0,6625	
				8h	1	Si12	0,1398	0,4731	0,8448	
				8h	1	Si13	0,3755	0,7434	0,1038	
SiB _n	B	R3m	hR12	18h	.m	B1	0,7870	0,2130	0,2230	(5)
				18h	.m	B2	0,8670	0,1330	0,3630	(6,8)
B ⁽¹⁰⁾	B	R3m	hR12	18h	.m	B1	0,7870	0,2130	0,2230	(5)
				18h	.m	B2	0,8670	0,1330	0,3630	(6,8)
βB	βB	R3m	hR105	3b	3m	B1	0	0	0,5	(5)
				6c	3m	B2	0	0	0,3848	(7,8)
				18h	.m	B3	0,9448	0,0552	0,0577	
				18h	.m	B4	0,7545	0,2455	0,3463	
				18h	.m	B5	0,1078	0,8922	0,8855	
				18h	.m	B6	0,8704	0,1296	0,2328	
				18h	.m	B7	0,8370	0,1630	0,3613	
				18h	.m	B8	0,8977	0,1023	0,3014	
				18h	.m	B9	0,9394	0,0606	0,4479	
				18h	.m	B10	0,0906	0,9094	0,3989	
				18h	.m	B11	0,0571	0,9429	0,3272	
				36i	1	B12	0,0016	0,1728	0,1761	
				36i	1	B13	0,6301	0,6451	0,5372	
				36i	1	B14	0,9500	0,2181	0,4205	
				36i	1	B15	0,0152	0,2494	0,3470	

1 – Jamieson (1963); 2 – Daams, Vilars e Van Vucht (1991); 3 – Magnusson e Brosset (1962); 4 – Vlasse et al. (1970); 5 – Fries e Lukas (1998); 6 – McCarty et al. (1958); 7 – Geist, Kloss e Follner (1970); 8 – Vilars (1991); 9 – Intervalo de composição 0-3% at. B; 10 – Intervalo de composição ~97-100% at. B; 11 – Alteração nas posições atômicas - Si(Si_{0,28}B_{0,72})₃ B₃.

Tabela 2.16 – Parâmetros de rede das fases do sistema Si–B.

Fase	Parâmetros de rede (Å)			Referência	Comentários
	a	b	c		
β Si	4,686	2,585		(1,17)	Estrutura tipo Sn
α Si	3,567			(2,18)	Estrutura tipo C
	5,416			(3)	
SiB ₃	6,319		12,713	(4,17)	Estrutura B ₆ P; composição da amostra SiB _{2,89}
	6,319		12,713	(5)	Estrutura B ₄ C
Si _{1,2} B _{5,8} rt	6,319		12,713	(6,7,8,17)	
SiB ₆	14,397	18,318	9,911	(9,17)	
	14,397	18,318	9,911	(10,11,12,13)	
SiB _n	4,910		12,570	(14,17)	
β B	10,965		23,899	(15,17)	
B	4,910		12,570	(16,17)	

1 – Jamieson (1963); 2 – Hom et al. (1975); 3 – Celotti, Nobili e Ostojia (1974); 4 – Magnusson e Brosset (1962); 5 – Brosset e Magnusson (1960); 6 – Magnusson e Brosset (1962); 7 – Matkovich (1961); 8 – Rizzo e Bidwell (1960); 9 – Vlasse et al. (1970); 10 – Giese (1970); 11 – Cline (1959); 12 – Adamsky (1958); 13 – Samsonov (1955); 14 – McCarty et al. (1958); 15 – Geist, Kloss e Follner (1970); 16 – McCarty et al. (1958); 17 – Vilars (1991); 18 – Daams, Vilars e Van Vucht (1991).

Tabela 2.17 – Informações de algumas referências da literatura relativas às matérias-primas e procedimentos utilizados e fases encontradas em estudos experimentais do sistema Si–B.

Matérias-primas % de pureza	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Fases intermediárias identificadas	Referência
ND ⁽¹⁾	Análise metalográfica, análise de raios X e técnicas de análise térmica.	SiB ₂ , SiB ₄ e SiB ₆	(2)

1 – Informação não disponível; 2 – Samsonov (1962).

Tabela 2.18 – Informações sobre procedimentos utilizados na determinação de dados cristalográficos do sistema Si–B.

Fase	Procedimentos de preparação e análise de amostras	Referência
α Si	Método experimental - lâminas de silício (300 μ m) foram uniformemente dopadas com boro. Determinação dos parâmetros de rede: amostras reduzidas a pó; filme <i>Debye-Scherrer</i> ; raios X - radiação CuK α ; temperatura – 298 K; determinação da estrutura: amostras reduzidas a pó; filme <i>Debye-Scherrer</i> ; estimativas visuais; temperatura – 298 K.	(1)
Si _{1,2} B _{5,8} rt	Método experimental - fusão das amostras realizadas em forno de indução a alta frequência; cadinho de nitreto de boro; atmosfera de argônio; remoção do excesso de silício com solução de HNO ₃ /HF. Determinação dos parâmetros de rede: amostras reduzidas a pó; filme <i>Guinier</i> ; raios X - radiação CuK α ; determinação da estrutura: amostras - monocristal.	(2)
Si ₁₀ B ₆₀	Método experimental - fusão das amostras realizadas em forno de indução; cadinho de grafite; atmosfera de argônio; análise química. Determinação dos parâmetros de rede: amostras - monocristal; Fotografias <i>Weissenberg</i> ; raios X - radiação CuK α .	(3)
SiB _n	Análises combinadas de Raios X, DTA, EMPA e microdureza.	(4,5)
B _{SS}	Misturas de Si-B contendo acima de 14,3% at. Si, reagidas a 1600 °C em atmosfera de argônio e resfriadas rapidamente, foram analisadas em raios X, na forma de pó.	(6)

1 – Celotti, Nobili e Ostojia (1974); 2 – Magnusson e Brosset (1962); 3 – Cline (1959); 4 – Salanoubat (1981); 5 – Armas, Male e Salanoubat (1981); 6 – Viala e Bouix (1980).

2.4 SISTEMA TERNÁRIO Hf–Si–B

2.4.1 Seção isotérmica a 1300 °C do sistema Hf–Si–B

Até o início deste trabalho (2006), o diagrama de fases Hf–Si–B somente fora encontrado na literatura especializada no *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (MASSALSKI, 1995), **Figura 2.20**, conforme estudos realizados no *Air Force Materials Laboratory Research and Technology Division – Air Force Systems Command, Wright-Patterson Air Force Base*, Ohio, Estados Unidos da América, por Brukl (1966) e por Rudy (1969), que estudaram a seção isotérmica a 1300 °C.

Figura 2.20 – Seção isotérmica experimental do sistema Hf–Si–B a 1300 °C atualmente aceita, proposta por Rudy (1969).

Rudy (1969) e Brukl (1966) determinaram as fases Hf_2Si , Hf_3Si_2 , HfSi , HfSi_2 , no sistema Hf–Si, e HfB , HfB_2 , no sistema Hf–B, para o estudo do sistema Hf–Si–B. Brukl (1966) definiu a existência de uma fase ternária, a qual denominou “T”, com estrutura

hexagonal tipo Mn_5Si_3 ($D8_8$), na composição $\text{Hf}_{52}\text{Si}_{38}\text{B}_{10}$, com pequena faixa de homogeneidade, ao passo que Rudy (1969), na determinação dessa fase ternária, destacou-a como “ $?\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$ ”, ou seja, de forma incerta. Cumpre ressaltar que Brukl (1966) determinou também a existência de fases ternárias com estrutura $D8_8$ no estudo do sistema ternário Zr–Si–B, na seção isotérmica a 1400 °C, e dos sistemas ternários Hf–Si–C e Zr–Si–C, concluindo que sua estabilização ocorre com mais facilidade nesses sistemas.

Segundo Brukl (1966), as amostras preparadas dentro das regiões aproximadamente abrangidas pelas fases Hf_2Si , Hf_3Si_2 e $\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$, permitiram sua formação sem que se atingisse completo equilíbrio, mesmo depois de prolongado tratamento térmico a 1300 °C. Apesar desta dificuldade, o autor concluiu que a fase HfB_2 , a mais estável nesse sistema, forma equilíbrios bifásicos com todos os silicetos de háfnio (Hf_2Si , Hf_3Si_2 , HfSi e HfSi_2) e da mesma maneira com $\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$ e Si.

Apesar de Rudy e Windisch (1966) terem determinado a reação peritética $\text{L} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ na formação de HfB no estudo do sistema binário Hf–B, no estudo do sistema ternário Hf–Si–B evidências muito escassas da formação dessa fase ocorreram, o que fez Brukl (1966) concluir que a reação ocorre muito lentamente, especialmente na presença de HfB_2 . Assim, na definição do diagrama Hf–Si–B, Brukl (1966) e Rudy (1969) indicaram o equilíbrio HfB – Hf_2Si como incerto. Não foram identificados equilíbrios com fases do sistema Si–B, também indicados por linhas tracejadas por terem ficado indefinidas. Finalmente, a mútua solubilidade de silicetos e do diboreto de háfnio foi definida por Brukl (1966) como muito pequena a 1300 °C.

As diferenças de parâmetros de rede das fases binárias em amostras ternárias encontradas por Brukl (1966), **Tabela 2.19**, indicaram que as faixas de solubilidade são mínimas e provavelmente não maiores que 1-2% at. Todavia, ainda de acordo com Brukl

(1966), a metodologia usada para a medição de parâmetros de rede (*Debye-Scherrer photographs*) não possibilitou a determinação dos parâmetros de rede da fase Hf_3Si_2 .

Tabela 2.19 – Comparação entre os parâmetros de redes das fases dos binários Hf–Si e Hf–B medidas em ligas binárias e ternárias por Brukl (1966).

Fase	Parâmetros de rede (Å)					
	Ligas binárias			Ligas ternárias		
	a	b	c	a	b	c
HfSi_2	3,674	14,560	3,631	3,673	14,560	3,643
HfSi	6,873	3,768	5,224	6,877	3,771	5,233
Hf_2Si	6,553	-	5,188	6,544	-	5,181
HfB_2	3,142	-	3,477	3,138	-	3,481

Brukl (1966) realizou a determinação dos pontos de fusão e solubilidade a alta temperatura do sistema ternário Hf–Si–B, analisando 38 ligas ternárias na região definida pelo triângulo Hf– HfB_2 –Si. Dessas, destacamos nove ligas com composições na região rica em Hf, **Tabela 2.20**, de especial interesse para este trabalho.

Nessa etapa de seu estudo, Brukl (1966) constatou a ocorrência de reações eutéticas. Na região rica em Hf, o eutético ternário formado de βHf , Hf_2Si e HfB com ponto de fusão na composição aproximada de $\text{Hf}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ a 1841 °C. A reação eutética da fase ternária D_{88} com HfB_2 , com o ponto eutético muito próximo da fase ternária, numa composição aproximada de $\text{Hf}_{54}\text{Si}_{32}\text{B}_{14}$ na temperatura 2380 °C. O eutético formado por Si e HfB_2 , muito rico em Si, localizado num ponto com 10% at. HfB_2 ao longo da seção Si– HfB_2 , na temperatura de 1388 °C.

Tabela 2.20 – Composição, temperatura de fusão, fases observadas em análise por raios X de ligas do sistema Hf–Si–B determinados experimentalmente por Brukl (1966).

Composição (% at.)			Temperatura (°C)		Fases presentes
Hf	Si	B	Incipiente	Colapso	
50	35	15	1667	280	D8 ₈ + tr. HfB ₂ + tr. HfSi
50	25	25	2370	2415	D8 ₈ + HfB ₂
52	28	20	2394	2394	D8 ₈ + HfB ₂
67	20	13	2015	2087	Hf ₂ Si + HfB ₂ + tr. Hf
70	10	20	1913	1923	HfB + Hf ₂ Si + Hf + tr. HfB ₂
78	13	09	1841	1841	Hf ₂ Si + Hf
87	03	10	1852	1862	Hf + tr. Hf ₂ Si + tr. HfB
88	06	06	1790	1805	Hf + Hf ₂ Si
89	08	03	1821	1821	Hf + b. Hf ₂ Si

b. – baixa quantidade; tr. – traços.

Rudy verificou também que a faixa de homogeneidade da fase ternária D8₈ aumentaria significativamente a altas temperaturas, assumindo a seção Hf60-67, Si32-37, B6-13 em temperatura próxima do ponto de fusão, o qual atingiria o valor de 2425 °C, com seu maior parâmetro de rede em $a = 7,8140 \text{ \AA}$ e $c = 5,5166 \text{ \AA}$.

A **Tabela 2.21** resume os procedimentos experimentais adotados por Brukl (1966) no estudo do diagrama de fases ternário Hf–Si–B.

Tabela 2.21 – Informações relativas às matérias-primas empregadas, processos utilizados, seções pseudo-binárias e fase ternária encontradas em ligas ternárias analisadas por Brukl (1966) no estudo do sistema Hf–Si–B.

Matérias-primas / % de pureza	Procedimentos	Seções pseudo-binárias e fase ternária identificadas
Hf ~96,8% (Zr 3,2 % em massa - imp.: O, N, Fe, Nb, Al, Si, W, H e Ta); Si (Imp.: Al, Cr, Ca, Ti, Mn, Cu, C, Mg, B e Fe); B ~99,55% (Imp.: Cr, Si, Mn, C, Mo, Fe e B ₂ O ₃).	Preparação das amostras a partir de pós misturados a quente: Hf, Si, B e HfSi ₂ . Determinação dos pontos de fusão: verificação da resistência das amostras à fusão - método <i>Pirani-hole</i> ; medidas de temperatura realizadas através de micropirômetro; atmosfera de hélio à pressão de 2 ¼ atmosferas, para evitar a vaporização do silício. Análise de raios X: fotografias <i>Debye-Scherrer</i> das amostras após fusão a arco, após determinação de ponto de fusão e após tratamento térmico; radiação CrK α utilizada para espalhamento de linhas de difração. Análises efetuadas: químicas e espectrográficas sobre as matérias-primas iniciais para verificação do grau de pureza e sobre os silicetos e boretos produzidos, para verificação do conteúdo de Si e B; técnica de fusão a vácuo para determinação de impurezas intersticiais sobre algumas matérias-primas iniciais. Metalografia: efetuada nas amostras fundidas a arco e nas submetidas à determinação de ponto de fusão; amostras embutidas em material à base de cobre e uma mistura de dialil-fitalato-lucite; amostras lixadas em lixas de carbetto de silício; polimento em suspensão de alumina 0,05 μ m e solução de Murakami; amostras ricas em silício e diboretos atacadas por solução ácida de água régia-ácido fluorídrico (60% HCl – 20% HNO ₃ – 20% HF); amostras de silicetos ricas em Hf e fase metálica de Hf atacadas por solução de ácido oxálico a 10%. Tratamento térmico de amostras a 1300 °C.	HfB-Hf ₂ Si (?) HfB ₂ -Hf ₂ Si HfB ₂ -Hf ₃ Si ₂ HfB ₂ - ?Hf ₈ Si ₆ B Hf ₃ Si ₂ - ?Hf ₈ Si ₆ B HfSi- ?Hf ₈ Si ₆ B HfB ₂ -HfSi HfB ₂ -HfSi ₂ HfB ₂ -Si _{ss} HfB ₂ -?BSi ₂ (?) HfB ₂ -B ₃ Si (?) HfB ₂ -?B ₄ Si (?) HfB ₂ -B ₆ Si (?) Hf ₈ Si ₆ B (estrutura hexagonal D _{8h})

2.4.2 Seção isotérmica a 1000 °C do sistema Hf–Si–B

Na etapa final deste trabalho, foi publicado na literatura especializada o resultado do estudo experimental da seção isotérmica a 1000 °C, **Figura 2.21**, e do modelamento termodinâmico da projeção *Liquidus*, **Figura 2.22**, da seção isotérmica calculada a 1000 °C, **Figura 2.23**, e da seção isotérmica calculada a 1300 °C, **Figura 2.24**, do sistema Hf–Si–B realizado por Cai et al. (2010).

Cai et al. (2010) determinaram os campos trifásicos HfB₂ + Si + SiB₃, HfB₂ + Si + HfSi₂, HfB₂ + HfSi + HfSi₂, HfB₂ + HfSi + Hf₅Si₄, HfB₂ + Hf₅Si₃B_{0,2} + Hf₅Si₄, HfB₂ + Hf₅Si₃B_{0,2} + Hf₅Si₄, Hf₃Si₂ + Hf₅Si₃B_{0,2} + Hf₂Si, Hf₂Si + HfB₂ + Hf₅Si₃B_{0,2}, HfB + Hf₂Si + HfB₂, Hf + HfB + Hf₂Si.

Figura 2.23 – Seção isotérmica calculada do sistema Hf–Si–B a 1000 °C (CAI et al., 2010).

Figura 2.24 – Seção isotérmica calculada do sistema Hf–Si–B a 1300 °C (CAI et al., 2010).

A determinação da fase ternária $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ foi feita experimentalmente e seus parâmetros de rede foram refinados a partir dos dados de difratogramas de raios X com a utilização do programa FullProf.suite² (1998 apud CAI et al., 2010) através do método de Rietveld³ (1967 apud CAI et al., 2010) e as coordenadas atômicas obtidas por tentativa e erro. Os dados cristalográficos indicaram uma estrutura hexagonal (grupo espacial $P6_3/mcm$, $a = 7,8557(1) \text{ \AA}$ e $c = 5,52622 \text{ \AA}$) constituída de subcélulas regulares de Hf_6B e HfSi_6 octaédricas conectadas umas às outras ao longo da direção $\langle 001 - 1 \rangle$. Cai et al. (2010, tradução nossa) descreveram a fase $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ “como uma solução sólida de Hf_5Si_3 com algum B, em que grupos de Hf_6B podem ter importância dominante para assegurar sua estabilidade”.

A **Tabela 2.22** apresenta sinteticamente os resultados obtidos em difração de raios X de nove ligas ternárias analisadas por Cai et al. (2010) no estudo experimental da seção isotérmica a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ do sistema Hf–Si–B, **Figura 2.21**.

A **Tabela 2.23** sintetiza informações relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados e fases encontradas nesse estudo (CAI et al., 2010).

Tabela 2.22 – Composição e fases observadas em análise por raios X de ligas do sistema Hf–Si–B determinados experimentalmente por Cai et al. (2010).

Liga ⁽¹⁾	Composição (% at.)			Fases presentes / análise de Raios X
	Hf	Si	B	
1	40	10	50	$\text{HfB}_2 + \text{Si} + \text{SiB}_3$
2	45	40	15	$\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$
3	40	50	10	$\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$
4	35,7	59,5	4,8	$\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$
5	34,5	57,5	8	$\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$
6	20	50	30	$\text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$
7	17,5	55	27,5	$\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2$
8	13	65	22	$\text{Hf} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$
T	36,6	61	2,4	$\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$

1 – Figura 2.21.

² RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **FullProf** (Version 3.5d). LLB-JRC, 1998.

³ RIETVELD, H. M. *Acta Crystallographica*, n. 22, p. 151-152, 1967.

Tabela 2.23 – Informações relativas às matérias-primas empregadas, procedimentos utilizados, seções pseudo-binárias e fase ternária encontradas em ligas ternárias analisadas por Cai et al. (2010) no estudo do sistema Hf–Si–B.

Matérias-primas / % de pureza	Procedimentos	Seções pseudo-binárias e fase ternária identificadas
Hf em grão 99,0%; Si em pó 99,99%; B em pó 99,9%.	Preparação das amostras em forno a arco, com eletrodo não-consumível de tungstênio, em cadinho de cobre refrigerado a água, em atmosfera de argônio de alta pureza, com utilização de <i>getter</i> de titânio. Amostras tratadas a 1000 °C por cerca de 28 dias, sob atmosfera de argônio de alta pureza. A microestrutura das amostras foi analisada em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados (IERE). A composição das amostras foi obtida pela análise de resultados de difração de raios X (DRX) a partir de pós, a temperatura ambiente (0,02°, 2θ, 2 s, 10-120°).	HfB-Hf ₂ Si HfB ₂ -Hf ₂ Si HfB ₂ -Hf ₅ Si ₃ B _{0,2} Hf ₂ Si- Hf ₅ Si ₃ B _{0,2} Hf ₃ Si ₂ -Hf ₅ Si ₃ B _{0,2} Hf ₅ Si ₄ -Hf ₅ Si ₃ B _{0,2} HfB ₂ - Hf ₅ Si ₄ HfB ₂ -HfSi HfB ₂ -HfSi ₂ HfB ₂ -Si HfB ₂ -SiB ₃ HfB ₂ -SiB ₆ (?) Hf ₅ Si ₃ B _{0,2} (estrutura similar a Mn ₅ Si ₃)

2.5 OUTROS TERNÁRIOS MR (METAL REFRACTÁRIO DO GRUPO

IVB)–Si–B

O Grupo de Diagramas de Fases e Termodinâmica Computacional (EEL/USP) realizou também o estudo dos sistemas ternários Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007) e Ti–Si–B (CANDIOTO, 2009; RAMOS, 2001), o que permitiu importantes alterações em relação a estudos anteriores. O zircônio e o titânio são metais refratários do grupo IVB com características similares ao háfnio, especialmente por sua estrutura hexagonal, o que permite o estabelecimento de correlações entre os sistemas ternários Hf–Si–B, Zr–Si–B e Ti–Si–B.

No estudo da seção isotérmica a 1200 °C do sistema ternário Zr–Si–B, Borges Jr. (2007) determinou a estabilidade da fase Zr₅Si₃, com estrutura D8₈, dentro do ternário, em tratamentos térmicos menos prolongados (< ou = 900 h), e sua decomposição em tratamentos térmicos mais prolongados (> 900 h). Com relação ao estudo do sistema ternário Ti–Si–B, Ramos (2001) determinou a existência da fase ternária Ti₆Si₂B na seção

Baseado nos resultados de seu estudo da seção isotérmica a 1200 °C do sistema Zr–Si–B na região rica em zircônio, tratando ligas por 200 horas, 900 horas e acima de 900 horas, Borges Jr. (2007) propôs duas versões para a seção isotérmica, **Figuras 2.26 e 2.27**. Em ambos os casos a diferença para a seção isotérmica 1400 °C proposta por Parthé e Norton (1960) está nas relações de fases envolvendo $Zr_5(Si, B)_3$.

A primeira proposta, **Figura 2.26**, mostra que em tratamentos de 200 horas e 900 horas, a fase Zr_5Si_3 não mostrou tendência à decomposição. Assim, Zr_5Si_3 entraria no ternário, formando três regiões bifásicas ($Zr_2Si + Zr_5Si_3$, $Zr_3Si_2 + Zr_5Si_3$ e $ZrB_2 + Zr_5Si_3$) e três trifásicas ($Zr_2Si + Zr_5Si_3 + ZrB_2$, $Zr_5Si_3 + Zr_3Si_2 + ZrB_2$ e $Zr_5Si_3 + Zr_2Si + Zr_3Si_2$), e a ausência dos campos bifásicos $Zr_5Si_3 + Zr_5Si_4$ e $ZrSi + Zr_5Si_3$ e dos campos trifásicos correspondentes propostos por Parthé e Norton (1960). A segunda proposta, **Figura 2.27**, prevê o campo trifásico $Zr_2Si + Zr_3Si_2 + ZrB_2$, considerando a decomposição da fase Zr_5Si_3 em tratamentos térmicos prolongados, acima de 900 horas. Em seu estudo, Borges Jr. (2007) propôs também a projeção *Liquidus* para o sistema Zr–Si–B, **Figura 2.28**, que mostra a existência de nove regiões de precipitação primária: ZrB_2 , Zr, Zr_3Si , Zr_2Si , Zr_5Si_3 , Zr_3Si_2 , βZr_5Si_4 , $\beta ZrSi$ e $ZrSi_2$; e sete reações invariantes de classe I e II: $I_1 - L \rightleftharpoons \beta Zr + Zr_3Si + ZrB_2$, $II_1 - L + Zr_3Si_2 \rightleftharpoons \beta Zr_5Si_4 + Zr_5Si_3$, $II_2 - L + \beta Zr_5Si_4 \rightleftharpoons Zr_5Si_3 + ZrB_2$, $II_3 - L + \beta Zr_5Si_4 \rightleftharpoons \beta ZrSi + ZrB_2$, $II_4 - L + Zr_5Si_3 \rightleftharpoons Zr_2Si + ZrB_2$, $II_5 - L + Zr_2Si \rightleftharpoons Zr_3Si + ZrB_2$, $II_6 - L + \beta ZrSi \rightleftharpoons ZrSi_2 + ZrB_2$.

Figura 2.26 – Seção isotérmica experimental do sistema Zr–Si–B a 1200 °C (BORGES Jr., 2007) – tratamentos térmicos de 200 h e 900 h.

Figura 2.27 – Seção isotérmica experimental do sistema Zr-Si-B a 1200 °C (BORGES Jr., 2007) – tratamentos térmicos acima de 900 h.

Figura 2.28 – Projecção *Liquidus* experimental do sistema Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007).

2.5.2 Projecção *Liquidus* e seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti–Si–B

Ramos (2001) realizou o estudo da seção isotérmica a 1250 °C e da projecção *Liquidus* do sistema Ti–Si–B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B a partir de sumárias informações fornecidas por Nowotny et al. (1960) de seu estudo do sistema Ti–Si–B, e dos diagramas calculados, com base nos dados termodinâmicos das fases existentes nos sistemas binários, por Maex et al. (1989) e Meschter (1989) que apresentam seções isotérmicas a 727 °C, **Figura 2.29**, e 1600 °C, **Figura 2.30**, respectivamente. Em ambas as seções, nenhuma fase ternária foi relatada e são consideradas as fases como estequiométricas.

Figura 2.29 – Seção isotérmica a 727 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Maex et al. (1989).

Figura 2.30 – Seção isotérmica a 1600 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Meschter (1989).

Ramos (2001), em seu estudo, propôs a projeção Liquidus para o sistema Ti–Si–B, **Figura 2.31**, que mostra a existência de nove regiões de precipitação primária identificadas a partir de microestruturas de ligas Ti–Si–B no estado bruto de fusão: Ti_{ss} , Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$, TiB , Ti_3B_4 e TiB_2 ; e seis reações invariantes de classe I e II: $I_1 - L \rightleftharpoons Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$, $I_2 - L \rightleftharpoons TiSi + TiSi_2 + TiB_2$, $II_1 - L + Ti_3B_4 \rightleftharpoons TiB_2 + TiB$, $II_2 - L + TiB_2 \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + TiB$, $II_3 - L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_5Si_4 + TiB_2$, $II_4 - L + TiB \rightleftharpoons Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$, $II_5 - L + TiB \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + Ti_6Si_2B$, $II_6 - L + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiSi + TiB_2$.

No estudo da seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti–Si–B, **Figura 2.32**, Ramos (2001) determinou a existência dos seguintes campos trifásicos: $Ti_{ss} + TiB + Ti_6Si_2B$, $Ti_{ss} + Ti_5Si_3 + Ti_6Si_2B$, $TiB + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$, $TiB + Ti_3B_4 + Ti_5Si_3$, $Ti_3B_4 + TiB_2 + Ti_5Si_3$, $TiB_2 + Ti_5Si_3 + Ti_5Si_4$, $TiB_2 + Ti_5Si_4 + TiSi$, $TiB_2 + TiSi + TiSi_2$ e $TiB_2 + TiSi_2 + Si_{ss}$. Seus resultados indicaram a existência de uma fase ternária com composição (% atômica) próxima de Ti_6Si_2B , que possui estrutura cristalina hexagonal, grupo espacial P6-2m e é isomorfa à fase Ni_6Si_2B , e não se forma congruentemente. Nenhuma informação havia sido encontrada na literatura a respeito dessa fase ternária.

Segundo Ramos (2001) as ligas Ti–Si–B que apresentam microestruturas com potencial para aplicações em altas temperaturas, são aquelas contendo o Ti_{ss} em equilíbrio com fase(s) intermetálica(s), destacando-se aquelas que apresentam $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$, $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$ e $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$.

Ramos (2001) também determinou os dados cristalográficos da fase ternária Ti_6Si_2B , com uma estrutura isomorfa à fase Ni_6Si_2B , com grupo espacial P-62m (#189) e rede cristalina hexagonal, contendo parâmetros de rede $a = 6,807 \text{ \AA}$ e $c = 3,344 \text{ \AA}$, a partir das posições relatadas para a fase Ni_6Si_2B por Rundqvist (1959).

A estabilidade da fase Ti_6Si_2B foi também comprovada em estudo específico por Silva et al. (2006).

Figura 2.31 – Projeção Liquidus do sistema Ti–Si–B proposta por Ramos (2001).

Figura 2.32 – Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Ramos (2001).

2.5.3 Seções isotérmicas a 700 °C e a 1000 °C do sistema Ti–Si–B

O sistema Ti–Si–B também foi estudado por Candioto (2009, 2011) com a produção de ligas via solidificação rápida (*Splat-Cooler*) e tratamento térmico a 700°C por 120 h e a 1000 °C por 20 h e estudos via Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC) e Difratometria de raios X com fonte de radiação Síncrotron (DRXS) em função da temperatura.

Segundo Candioto (2009, 2011), partindo de microestrutura fina, foi possível obter resultados de equilíbrio em temperaturas inferiores e tempos menores comparados aos resultados apresentados por Ramos (2001), tendo sido identificada a estabilidade das fases α Ti, $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e Ti_3Si a 700 °C e a 1000 °C e dos campos $\text{Ti}_{\text{SS}} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, $\text{Ti}_{\text{SS}} + \text{Ti}_3\text{Si}$ e $\text{Ti}_{\text{SS}} + \text{Ti}_3\text{Si} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, **Figura 2.33**, ou seja, de acordo com a proposta de Ramos (2001). Candioto (2009) considerou provável que estas fases sejam estáveis até a temperatura ambiente.

Figura 2.33 – Seções isotérmicas a 700 °C e a 1000 °C do sistema Ti–Si–B propostas por Candioto (2009).

3 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

As escassas informações encontradas na literatura especializada com relação ao sistema Hf–Si–B, tanto no que se refere à superfície *Liquidus* quanto a seções isotérmicas, que se soma às disparidades observadas nas propostas apresentadas pelos autores pesquisados com relação à existência de uma fase ternária não bem definida nas seções já estudadas por Brukl (1966) e por Rudy (1969), a 1300 °C, e por Cai et al. (2010), a 1000 °C, e ainda às disparidades observadas nas propostas apresentadas pelos autores pesquisados com relação às fases e reações invariantes na região rica em Hf do sistema Hf–Si, são, presumivelmente, decorrentes dos variáveis graus de pureza das matérias-primas empregadas ou contaminações provenientes dos processos de preparação das ligas. Além disto, as dificuldades na determinação dos diagramas de fases de sistemas que envolvem o boro, estão ligadas geralmente aos efeitos marcantes que impurezas têm sobre esse elemento químico e sobre os boretos obtidos nas ligas com este material (PORTNOI; ROMASHOV, 1972).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação experimental das relações de fases da seção isotérmica a 1600°C e da Projeção *Liquidus* na região rica em Hf do sistema Hf–Si–B, utilizando matérias-primas de elevada pureza, o que permitiu dirimir as incertezas constatadas na revisão da literatura. As finalidades foram a verificação das composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes em que ela participa e a estabilidade das fases intermetálicas nos sistemas Hf–Si e Hf–B, a verificação das composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes e monovariantes em que ela participa e das relações de fases na região rica em Hf da seção isotérmica a 1600 °C do sistema Hf–Si–B.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 ASPECTOS GERAIS DO ESTUDO EXPERIMENTAL

Para atingir o objetivo, foram realizados os seguintes estudos experimentais: (i) para os sistemas binários Hf–Si e Hf–B: (a) a verificação das composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes em que ela participa; (b) a determinação das reações de formação das fases intermediárias; e (c) a verificação da estabilidade das fases intermediárias na temperatura de 1600 °C; (ii) para a determinação da projeção *Liquidus* do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf: (a) a verificação das composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes e monovariantes em que ela participa; (b) a determinação do caminho de solidificação de ligas Hf–Si–B; (iii) para a determinação da seção isotérmica a 1600 °C do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf: (a) determinação dos campos ternários e dos campos pseudobinários.

Para a determinação das composições do líquido nas diversas transformações invariantes em que participa, foram analisadas as microestruturas de ligas no estado bruto de fusão, com composições em toda a extensão dos diagramas dos sistemas binários Hf–Si e Hf–B e no sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf.

As composições do líquido nas transformações eutéticas e peritéticas são intermediárias às das ligas entre as quais ocorre a transição de precipitação primária das duas fases sólidas participantes da transformação invariante.

As ligas produzidas foram pequenas (aproximadamente 3 gramas) para que o resfriamento fosse o mais rápido possível permitindo que a reação entre o líquido e os precipitados primários fosse interrompida o mais cedo possível, permanecendo a fase primária presente na microestrutura.

A estabilidade das fases intermediárias foi verificada pela análise microestrutural por difração de raios X (DRX) e micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) das ligas no estado bruto de fusão (BF) e após tratamento térmico (TT). A identificação do siliceto Hf_5Si_3 no sistema Hf–Si, particularmente, foi feita também por análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (EDS).

Um sistema ternário, **Figura 4.1**, é representado tridimensionalmente, a pressão constante, por um prisma cuja base é um triângulo equilátero conhecido como triângulo de Gibbs, **Figura 4.1A**. A altura do prisma corresponde ao eixo de temperatura, suas arestas correspondem aos componentes puros e seus lados correspondem aos três sistemas binários, limites do ternário.

A projeção *Liquidus* e a seção isotérmica a 1600 °C na região rica em Hf do sistema Hf–Si–B foram determinadas tendo-se por referência conceitos básicos sobre as reações de formação e transformação de fases em sistemas ternários. Estes conceitos compõem a base da interpretação de formação das microestruturas das ligas Hf–Si–B deste trabalho.

Num sistema binário a região líquida é limitada pelas linhas *Liquidus*, onde acima delas tem-se estável somente a fase líquida. Para um sistema ternário têm-se superfícies *Liquidus*, **Figuras 4.1A e 4.1B**. Os volumes abaixo das superfícies *Liquidus* representam as regiões de precipitação e crescimento de fases sólidas primárias. A linha de intersecção entre duas superfícies *Liquidus* é denominada de linha monovariante. Estas linhas começam ou terminam nas composições da fase líquida que participam de transformações invariantes binárias (eutéticas, peritéticas, etc.). A projeção destas superfícies *Liquidus* sobre a base do prisma ternário é chamada de projeção *Liquidus* e pode ser observada na

É importante notar que as linhas monovariantes representam as transições de precipitação primária das fases sólidas do sistema ternário. Na **Figura 4.1B**, o ponto b' , que representa a composição da liga Q, divide a linha $\overline{Cd'}$ em dois segmentos, podendo ser aplicada a regra da alavanca para determinar a quantidades das fases em equilíbrio no campo bifásico. O segmento $\overline{b'd'}$ também é uma projeção do caminho seguido pela composição do líquido durante o resfriamento da liga entre os pontos b e d na superfície *Liquidus*.

Um corte paralelo à base triangular, **Figura 4.1C**, correspondente a uma temperatura específica (T), é chamado de seção isotérmica naquela temperatura, **Figura 4.1D**. As ligas binárias são representadas por pontos nas laterais e as ligas ternárias por pontos interiores ao triângulo em uma vista de topo do ternário.

4.2 PREPARAÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO

Foram preparadas ligas com composições em toda a extensão dos diagramas Hf–Si e Hf–B e na região rica em Hf do diagrama Hf–Si–B. As composições das ligas binárias Hf–Si e Hf–B foram escolhidas a partir das propostas atualmente aceitas para esses diagramas, respectivamente, de Gokhale e Abbaschian (1989; MASSALSKI, 1996, p. 2011), **Figura 2.3**, e Rudy e Windisch (1966), **Figura 2.6**. As composições das ligas ternárias Hf–Si–B foram escolhidas a partir da projeção *Liquidus*, calculada com o programa Thermo-Calc (ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1999), **Figura 5.52**, com dados para os sistemas Hf–Si (ZHAO et al., 2000), Hf–B (BITTERMAN, 1998) e Si–B (FRIES; LUKAS, 1998).

As matérias-primas utilizadas foram Hf (mínimo de 99,8%), Si (mínimo de 99,998%) e B (mínimo de 99,5%) de alta pureza. As massas das ligas fundidas variaram de 3 a 4 gramas. As amostras foram fundidas em forno a arco, provido de uma fonte de

corrente com capacidade de 40 A a 400 A, com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Para a confecção das ligas, Hf e Si em pequenas lâminas e B em pedaços foram posicionadas diretamente sobre o cadinho para o processo de fusão. Antes de cada etapa de fusão uma amostra de titânio puro foi fundida para eliminar $O_2/H_2O/N_2$ residual da atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida a três etapas de fusão pelo menos, para garantir a homogeneidade composicional. Já em estado bruto de fusão, as massas das amostras foram medidas para verificação das possíveis perdas de massa durante as etapas de fusão. Após a fusão, foi verificada a perda de massa, a partir das quais foi determinada a composição admitida, calculada a média de perdas atribuídas totalmente ao Hf/Si/B, **Tabelas 5.1, 5.5 e 5.8**.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a etapa de produção em forno a arco, amostras selecionadas foram tratadas termicamente, **Tabelas 5.2, 5.6 e 5.10**, da seguinte forma: (i) ligas Hf–Si com composição menor que 68% at. Si e ligas Hf–Si–B foram tratadas a 1600 °C por 48 h, e ligas Hf–B a 1600 °C por 6 h, em um forno com resistência de Nb, sob atmosfera de argônio, onde as amostras foram acomodadas separadamente em um recipiente de tântalo e posicionadas no interior da zona de uniformidade de temperatura, no qual as medidas de temperatura foram realizadas com um pirômetro calibrado a partir dos pontos de fusão do háfnio, zircônio, titânio e níquel, tendo as amostras, após o tratamento, sido resfriadas no interior do forno; (ii) as ligas Hf–Si com composição maior ou igual a 68% at. Si foram tratadas a 1200 °C por 120 h com as amostras encapsuladas em tubos de quartzo, sob atmosfera de argônio, num forno tubular, tendo as amostras, após o tratamento, sido resfriadas no interior do forno.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS

Após fusão a arco e tratamento térmico, a identificação das fases foi feita da seguinte forma: por difração de raios X (DRX); por contraste em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE); através de microanálise eletrônica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para os experimentos de difração de raios X, as ligas foram moídas em pilão de aço até se obter pó passante em peneira de abertura de 80 mesh. Um imã foi utilizado para remover do pó as possíveis partículas provenientes do pilão de aço. As análises foram realizadas num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD 6000, à temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ com monocromador. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 10° - 20° a 80° - 90° ; passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 2 s. As fases presentes foram identificadas através da comparação dos difratogramas experimentais com os obtidos pela utilização do aplicativo *PowderCell* 2.4 (KRAUS; NOLZE, 1999) e informações cristalográficas relatadas nas **Tabelas 2.3 e 2.4** (sistema Hf–Si), **2.9 e 2.10** (sistema Hf–B).

A preparação das ligas para análise via MEV seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) sob pressão de 21 MPa, lixamento manual com lixas à base de SiC, na seqüência de 120, 240, 320 400, 600, 800, 1200 e 4000 e polimento com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S).

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com tensão de aceleração entre 15 kV e 25 kV no modo elétrons retroespalhados (IERE). O equipamento utilizado foi da marca LEO-ZEISS modelo 1450VP, tensão de aceleração entre 15 kV e 25 kV.

Para a identificação do siliceto Hf_5Si_3 foram feitas análises de EDS em microscópio LEO-ZEISS, sistema Oxford, modelo INCA Energy, com detector de Si (Li) de resolução 133 eV e distância de trabalho de 15 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SISTEMA BINÁRIO Hf–Si

5.1.1 Ligas do sistema Hf–Si

As ligas do sistema Hf–Si foram preparadas com o objetivo de verificar as reações invariantes envolvendo a fase líquida com base no diagrama Hf–Si proposto por Gokhale e Abbaschian (1989), **Figura 2.3**, visando o estudo posterior das relações de fases do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf.

Foram preparadas ligas no estado bruto de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) com composições em toda a extensão do diagrama Hf–Si. As composições das ligas, em percentagem atômica, suas massas antes das fusões bem como as suas respectivas variações de massas decorrentes do processo de fusão estão indicadas na **Tabela 5.1**. As duas últimas colunas apresentam o intervalo calculado de composição de cada liga, atribuindo as perdas de massa durante a fusão totalmente ao silício ou ao háfnio, respectivamente, e a composição admitida expressa pelo valor médio arredondado. As composições das ligas tratadas termicamente e as condições de tratamento efetuado estão indicados na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.1 – Composições nominais das ligas Hf–Si, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, intervalo de composição atribuindo perdas de massa ao silício ou ao háfnio e a composição admitida.

Composição nominal (% at.)	Massa (Hf + Si) antes da fusão (g)	Variação de massa (%)	Intervalo de composição (% at. Si)	Composição admitida da liga (% at.) ⁽¹⁾
Hf89Si11	3,44	-0,54	11,05 a 08,15	Hf90Si10
Hf87Si13	3,31	-0,47	13,06 a 10,59	Hf88Si12
Hf67Si33	3,97	-0,09	32,02 a 31,73	Hf68Si32
Hf66Si34	3,41	-0,19	34,04 a 33,34	Hf66Si34
Hf64Si36	3,12	-0,10	36,03 a 35,71	Hf64Si36
Hf62,5Si37,5	4,29	-0,05	37,51 a 37,36	Hf63Si37
Hf62Si38	3,78	-0,26	38,07 a 37,29	Hf62Si38
Hf54,50Si45,50	3,06	-0,59	45,67 a 44,20	Hf55Si45
Hf52,50Si47,50	2,91	-0,31	47,59 a 46,87	Hf53Si47
Hf49,50Si50,50	2,99	-0,29	50,58 a 49,97	Hf50Si50
Hf47,50Si52,50	3,05	-0,37	52,61 a 51,87	Hf48Si52
Hf32Si68	3,14	-0,44	68,13 a 67,61	Hf32Si68
Hf30Si70	4,13	-0,06	70,02 a 69,95	Hf30Si70
Hf9,50Si90,50	4,11	-0,26	90,56 a 90,46	Hf09Si91
Hf7,50Si92,50	4,42	-0,47	92,60 a 92,45	Hf07Si93

1 – As composições citadas no texto a partir daqui serão as admitidas.

Tabela 5.2 – Composições das ligas Hf–Si tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas.

Composição (% at.)	Condição de tratamento
Hf90Si10	1600 °C / 48 h
Hf88Si12	1600 °C / 48 h
Hf68Si32	1600 °C / 48 h
Hf66Si34	1600 °C / 48 h
Hf64Si36	1600 °C / 48 h
Hf63Si37	1600 °C / 48 h
Hf62Si38	1600 °C / 48 h
Hf55Si45	1600 °C / 48 h
Hf53Si47	1600 °C / 48 h
Hf50Si50	1600 °C / 48 h
Hf48Si52	1600 °C / 48 h
Hf32Si68	1200 °C / 120 h
Hf30Si70	1200 °C / 120 h
Hf09Si91	1200 °C / 120 h
Hf07Si93	1200 °C / 120 h

5.1.2 Análise das ligas Hf–Si no estado bruto de fusão

A análise dos resultados será apresentada na sequência da liga mais rica em Hf (Hf90Si10) para a mais rica em Si (Hf07Si93), com o objetivo de verificar as composições da fase líquida nas transformações invariantes do sistema Hf–Si, no diagrama atualmente aceito, proposto por Gokhale e Abbaschian (1989), **Figura 2.3**, e nos diagramas propostos por Todorov e Shurin (1971) e por Yang et al. (2003).

5.1.2.1 Verificação das transformações na região entre 10% at. Si e 30% at. Si

As ligas com composições entre 10% at. Si e 30% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação eutética $L \rightleftharpoons \beta\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, na região rica em Hf, conforme as propostas de Gokhale e Abbaschian (1989) para o diagrama de fases atualmente aceito para o sistema Hf–Si, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.1** apresenta os difratogramas e a **Figura 5.2** as micrografias das ligas Hf90Si10 e Hf88Si12 no estado bruto de fusão. Na **Figura 5.1A**, referente à liga Hf90Si10-BF, e na **Figura 5.1B**, liga Hf88Si12-BF, verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ e Hf_2Si . A microestrutura da liga Hf90Si10-BF, **Figura 5.2A**, indica a presença de uma estrutura tipicamente eutética de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ onde a fase $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ constitui a matriz do eutético. A microestrutura da liga Hf88Si12-BF, **Figura 5.2B**, indica a presença de precipitados primários de Hf_2Si em uma matriz eutética de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, notando-se a presença de trincas na fase primária Hf_2Si .

Os resultados de outras ligas estudadas nessa faixa de composição, as ligas Hf74Si26-BF, Hf72Si28-BF e Hf70Si30-BF, mostraram um crescente volume dos primários da fase Hf_2Si com a consequente diminuição do volume da matriz eutética $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$.

O fato de não ter sido detectado βHf nas ligas Hf90Si10 e Hf88Si12 no estado bruto de fusão indica que no processo de resfriamento das amostras ocorreu a transformação de βHf para αHf , a que se acrescenta as análises de raios X terem sido realizadas à temperatura ambiente.

Há concordância entre os autores pesquisados, Gokhale e Abbaschian (1989), Todorov e Shurin (1971) e Yang et al. (2003), em relação à composição do líquido que participa de reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Hf} + \text{Hf}_2\text{Si}$, ser de aproximadamente 12% at. Si. Os resultados deste trabalho mostram que a composição do líquido eutético rico em Hf está próximo de 12% at. Si, como proposto por Gokhale e Abbaschian (1989) para o diagrama Hf–Si atualmente aceito, **Figura 2.3**.

Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.
A – Liga Hf90Si10 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf88Si12 no estado bruto de fusão.

Figura 5.2 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si.
 A – Liga Hf90Si10 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf88Si12 no estado bruto de fusão.

5.1.2.2 Verificação das transformações na região entre 30% at. Si e 40% at. Si

As ligas com composições entre 30% at. Si e 40% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, conforme proposta de Gokhale e Abbaschian (1989), diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, ou a possível transformação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, conforme propostas de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.3** apresenta os difratogramas das ligas Hf68Si32 e Hf66Si34 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.4** as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga Hf68Si32-BF, **Figura 5.3A**, indica a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si , ao passo que a micrografia correspondente a essa liga, **Figura 5.4A**, indica a presença de precipitados primários de Hf_2Si em uma matriz eutética de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si .

O difratograma da liga Hf66Si34-BF, **Figura 5.3B**, mostra a presença da fase Hf_5Si_3 juntamente com as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si . Com base nos resultados de raios X, a micrografia relativa à liga Hf66Si34-BF, **Figura 5.4B**, indica pequenas porções de Hf_5Si_3 , muito quebradiças, envolvidas pela fase Hf_2Si , o que demonstra uma típica reação peritética, em uma matriz eutética de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si na última região a solidificar.

A ausência da fase Hf_5Si_3 na liga Hf68B32-BF em contraposição à sua presença na liga Hf66Si34-BF concomitantemente com a transição da presença de primários de Hf_2Si para a presença de primários de Hf_5Si_3 , nas micrografias correspondentes, está em desacordo com a proposta de Gokhale e Abbaschian (1989) para a existência da transformação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, porém, confirma as propostas de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003), para a existência da fase Hf_5Si_3 , e suas propostas para a formação da fase Hf_2Si através da reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, **Figuras 2.2 e 2.4**, contudo, com a composição do líquido entre 32-33% at. Si.

Figura 5.3 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf68Si32 no estado bruto de fusão;

B – Liga Hf66Si34 no estado bruto de fusão.

Figura 5.4 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf68Si32 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf66Si34 no estado bruto de fusão.

A **Figura 5.5** apresenta os difratogramas das ligas Hf64Si36 e Hf62Si38 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.6** as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga Hf64Si36-BF, **Figura 5.5A**, indica a presença das fases Hf₂Si e Hf₅Si₃. Com base nos resultados de raios X, a micrografia relativa à liga Hf64Si36-BF, **Figura 5.6A**, indica porções de Hf₅Si₃, muito quebradiças, envolvidas pela fase Hf₂Si, o que demonstra uma típica reação peritética, em uma possível matriz eutética de α Hf_{SS} e Hf₂Si na última região a solidificar. A fase α Hf_{SS} não foi detectada por raios X provavelmente devido à sua baixa quantidade na liga.

O difratograma da liga Hf62Si38-BF, **Figura 5.5B**, mostra a presença da fase Hf₂Si, com picos de menor intensidade em relação à liga Hf64Si36-BF, da fase Hf₅Si₃, com picos de maior intensidade em relação à liga Hf64Si36-BF, e da fase Hf₃Si₂. Com base nos resultados de raios X, a micrografia relativa à liga Hf62Si38-BF, **Figura 5.6B**, indica porções de Hf₃Si₂, muito quebradiças, envolvidas pela fase Hf₅Si₃, o que demonstra uma típica reação peritética, e pela fase Hf₂Si.

Há concordância entre as propostas de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003) com relação à composição do líquido que participa da reação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, **Figuras 2.2 e 2.4**, respectivamente, como sendo de aproximadamente 31% at. Si. A ausência da fase Hf₃Si₂ na liga Hf64Si36-BF em contraposição à sua presença na liga Hf62Si38-BF concomitantemente com a transição da presença de primários de Hf₅Si₃ para a presença de primários de Hf₃Si₂, nas micrografias correspondentes, confirma as propostas de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003) para a formação da fase Hf₅Si₃ através da reação $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, porém, com a composição do líquido entre 36-37,5% at. Si.

Figura 5.5 – Difratoigramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf64Si36 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf62Si38 no estado bruto de fusão.

Figura 5.6 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf64Si36 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf62Si38 no estado bruto de fusão.

5.1.2.3 Verificação das transformações na região entre 40% at. Si e 50% at. Si

As ligas com composições entre 40% at. Si e 50% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, conforme proposta de Gokhale e Abbaschian (1989), diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

Verifica-se uma divergência entre os autores pesquisados com relação à composição do líquido que participa dessa reação, variando de aproximadamente 46,50% at. Si, nas propostas de Gokhale e Abbaschian (1989) e de Todorov e Shurin (1971), a 50,90% at. Si, na proposta de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.7** apresenta os difratogramas das ligas Hf55Si45 e Hf53Si47 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.8** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.7A**, o difratograma da liga Hf55Si45-BF no estado bruto de fusão apresenta picos das fases Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 e HfSi , enquanto a micrografia, **Figura 5.8A**, mostra primários de Hf_3Si_2 em grande quantidade, sendo envolvidos pela fase Hf_5Si_4 , o que caracteriza uma reação peritética, e a presença de uma pequena quantidade da fase HfSi nas últimas regiões a solidificar.

O mesmo se pode observar com relação à liga Hf53Si47-BF. Na **Figura 5.7B**, o difratograma da liga apresenta picos das fases Hf_3Si_2 e Hf_5Si_4 , se bem que em menores quantidade e intensidade se comparado com a **Figura 5.7A**, e picos da fase HfSi , em maior intensidade. A micrografia desta liga, **Figura 5.8B**, é em essência, semelhante àquela da liga Hf55Si45-BF, **Figura 5.8A**, porém as porções da fase Hf_3Si_2 são menores e da fase Hf_5Si_4 são maiores.

A composição do líquido na transformação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, pode ser determinada quando se verifica uma transição da presença de cristais primários da fase

Hf_3Si_2 para cristais primários da fase Hf_5Si_4 . Considerando que essa transição não foi verificada nas ligas $\text{Hf}_{55}\text{Si}_{45}\text{-BF}$ e $\text{Hf}_{53}\text{Si}_{47}\text{-BF}$, conclui-se que o líquido deve apresentar maior percentual de silício do que a proposta de Gokhale e Abbaschian (1989) para o diagrama de fases Hf–Si atualmente aceito, **Figura 2.3**. A pequena intensidade dos picos da fase Hf_3Si_2 na liga $\text{Hf}_{53}\text{Si}_{47}\text{-BF}$, **Figura 5.7B**, permite concluir que a composição do líquido referente à reação $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ está próxima de 48% at. Si.

Figura 5.7 – Difratoformas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga $\text{Hf}_{55}\text{Si}_{45}$ no estado bruto de fusão;

B – Liga $\text{Hf}_{53}\text{Si}_{47}$ no estado bruto de fusão.

Figura 5.8 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf55Si45 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf53Si47 no estado bruto de fusão.

5.1.2.4 Verificação das transformações na região entre 50% at. Si e 55% at. Si

As ligas com composições entre 50% at. Si e 55% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação peritética $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

Verifica-se uma divergência entre os autores pesquisados com relação à composição do líquido que participa da reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ variando de aproximadamente 51,50% at. Si, conforme proposta de Gokhale e Abbaschian (1989), 53% at. Si, conforme proposta de Todorov e Shurin (1971), a 58,30% at. Si, conforme proposta de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.9** apresenta os difratogramas das ligas Hf50Si50 e Hf48Si52 no estado bruto de fusão, e a **Figura 5.10** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.9A**, o difratograma da liga Hf50Si50-BF apresenta picos das fases Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 , enquanto na **Figura 5.10A**, a micrografia da mesma liga mostra prováveis primários de Hf_5Si_4 em grande quantidade, sendo envolvidos pela fase HfSi e a presença da fase HfSi_2 nas últimas regiões a solidificar, determinando assim a ocorrência da reação peritética $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$.

Na **Figura 5.9B**, o difratograma da liga Hf48Si52-BF apresenta picos da fase Hf_5Si_4 em menores quantidades e intensidades se comparado com o da liga Hf50Si50-BF, **Figura 5.9A**, e picos das fases HfSi e HfSi_2 , com maiores intensidades. Apesar da observação da fase Hf_5Si_4 na **Figura 5.9B**, a micrografia da liga Hf48Si52-BF, **Figura 5.10B**, não possibilitou a visualização desta fase, enquanto grandes porções da fase HfSi envolvidas pela fase HfSi_2 são bem visíveis, caracterizando uma típica reação peritética.

A composição do líquido que participa da reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ pode ser determinada quando se verifica uma transição de cristais primários da fase Hf_5Si_4 para cristais primários da fase HfSi .

Considerando-se que os resultados de difração de raios X da liga $\text{Hf}_{48}\text{Si}_{52}\text{-BF}$, **Figura 5.9B**, mostraram a presença de picos da fase Hf_5Si_4 em pequena quantidade e que na micrografia correspondente, **Figura 5.10B**, esta presença não é evidente, é provável que a composição do líquido que participa da reação peritética $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ esteja entre 52% at. Si e 53% at. Si, pouco maior que na proposta de Gokhale e Abbaschian (1989), atualmente aceita, para o diagrama de fases Hf-Si , **Figura 2.3**.

Figura 5.9 – Difratoformas de raios X (DRX) de ligas Hf-Si .

A – Liga $\text{Hf}_{50}\text{Si}_{50}$ no estado bruto de fusão;

B – Liga $\text{Hf}_{48}\text{Si}_{52}$ no estado bruto de fusão.

Figura 5.10 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf50Si50 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf48Si52 no estado bruto de fusão.

5.1.2.5 Verificação das transformações na região entre 55% at. Si e 70% at. Si

As ligas com composições entre 55% at. Si e 70% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação peritética $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

Verifica-se uma divergência entre os autores pesquisados com relação à composição do líquido que participa da reação $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$, com valores variando de aproximadamente 69% at. Si, conforme proposta de Gokhale e Abbaschian (1989), 71% at. Si, conforme proposta de Todorov e Shurin (1971), a 76,20% at. Si, conforme proposta de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.11** apresenta os difratogramas das ligas $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}$ e $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}$ no estado bruto de fusão e a **Figura 5.12** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.11A**, o difratograma da liga $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}$ -BF apresenta picos das fases HfSi , HfSi_2 e Si_{SS} , enquanto na **Figura 5.12A**, a micrografia mostra cristais primários de HfSi , em pequena quantidade, sendo envolvidos pela fase HfSi_2 , o que caracteriza uma reação peritética, e o eutético $\text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$ nas últimas regiões a solidificar.

O mesmo se pode observar com relação à liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}$ -BF. Na **Figura 5.11B**, o difratograma da liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}$ apresenta picos das fases HfSi , HfSi_2 e Si_{SS} em quantidade e intensidade muito semelhantes àqueles da **Figura 5.11A**. Por outro lado, na **Figura 5.12B**, a micrografia da liga mostra primários de HfSi , em quantidade quase imperceptível, também sendo envolvidos pela fase HfSi_2 e a presença do eutético $\text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$, nas últimas regiões a se solidificar.

A composição do líquido que participa da reação $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$ pode ser determinada quando se verifica uma transição da presença de cristais primários da fase

HfSi para cristais primários da fase HfSi_2 . Considerando que essa transição é praticamente verificada no caso da liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}\text{-BF}$, conclui-se que a composição do líquido deve estar bem próxima de 70% at. Si.

Figura 5.11 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}$ no estado bruto de fusão;

B – Liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}$ no estado bruto de fusão.

Figura 5.12 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si.
 A – Liga Hf32Si68 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf30Si70 no estado bruto de fusão.

5.1.2.6 Verificação das transformações na região entre 70% at. Si e 99% at. Si

As ligas com composições entre 70% at. Si e 99% at. Si objetivaram verificar a composição do líquido na transformação eutética $L \rightleftharpoons Si_{ss} + HfSi_2$ na região rica em Si, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, Brukl (1968), de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

Há divergência entre os autores pesquisados em relação à composição do líquido que participa de reação eutética $L \rightleftharpoons Si_{ss} + HfSi_2$, de aproximadamente 89,30% at. Si, conforme proposta de Yang et al. (2003), a aproximadamente 91,5% at. Si, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989) e Todorov e Shurin (1971).

A **Figura 5.13** apresenta os difratogramas das ligas Hf09Si91 e Hf07Si93 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.14** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.13A**, referente à liga Hf09Si91-BF, e na **Figura 5.13B**, liga Hf07Si93-BF, verifica-se a existência das fases $HfSi_2$ e Si_{ss} com picos em quantidade e intensidade muito semelhantes.

Tendo por base os resultados dos difratogramas, a micrografia da liga Hf09Si91-BF, **Figura 5.14A**, indica a presença de uma estrutura tipicamente eutética de $HfSi_2 + Si_{ss}$, enquanto a micrografia da liga Hf07Si93-BF, **Figura 5.14B**, indica a presença de precipitados primários de Si_{ss} em uma matriz eutética de $HfSi_2 + Si_{ss}$.

A presença de uma estrutura tipicamente eutética na liga Hf09Si91-BF mostra que a composição do líquido eutético rico em Si está muito próxima de 91% at. Si, como sugerido por Gokhale e Abbaschian (1989) no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**.

Figura 5.13 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-Si.
A – Liga Hf09Si91 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf07Si93 no estado bruto de fusão.

Figura 5.14 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si.
 A – Liga Hf09Si91 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf07Si93 no estado bruto de fusão.

5.1.3 Análise das ligas Hf–Si tratadas termicamente

A análise dos resultados será apresentada na sequência da liga mais rica em Hf (Hf90Si10) para a mais rica em Si (Hf07Si93), com o objetivo de verificar as relações de fases no sistema Hf–Si a 1600 °C, nas ligas com composição menor que 70% at. Si, e a 1200°C, nas ligas com composição maior que 70% at. Si.

5.1.3.1 Verificação das transformações na região entre 10% at. Si e 30% at. Si

As ligas com composições entre 10% at. Si e 30% at. Si objetivaram verificar a relação entre as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ e Hf_2Si a 1600 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.15** apresenta os difratogramas das ligas Hf90Si10 e Hf88Si12 tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas, e a **Figura 5.16** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.15A**, referente à liga Hf90Si10-TT, e na **Figura 5.15B**, liga Hf88Si12-TT, verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ e Hf_2Si , com os picos em quantidades e intensidades muito semelhantes.

A microestrutura da liga Hf90Si10 tratada termicamente, **Figura 5.16A**, mostra que ocorreu o coalescimento da fase Hf_2Si numa microestrutura composta de Hf_{ss} e Hf_2Si , quando comparada com a estrutura eutética da liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.2A**, o que indica a possibilidade de ter sido atingido o equilíbrio termodinâmico após tratamento térmico da liga a 1600 °C durante 48 horas. Da mesma forma, a microestrutura da liga Hf88Si12 tratada termicamente, **Figura 5.16B**, indica que a fase Hf_2Si , morfologicamente identificada como precipitados primários numa microestrutura eutética $\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, na **Figura 5.2B**, sofreu coalescimento, o que também aponta para a possibilidade de ter sido atingido o equilíbrio termodinâmico durante o tratamento térmico.

Figura 5.15 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-Si.
 A – Liga Hf90Si10 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
 B – Liga Hf88Si12 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.16 – Micrografias de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf90Si10 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
B – Liga Hf88Si12 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

5.1.3.2 Verificação das transformações na região entre 30% at. Si e 40% at. Si

As ligas com composições entre 30% at. Si e 40% at. Si objetivaram verificar a relação entre as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si , e entre as fases Hf_2Si e Hf_3Si_2 , a 1600 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.17** apresenta os difratogramas das ligas $\text{Hf}_{68}\text{Si}_{32}$ e $\text{Hf}_{66}\text{Si}_{34}$ tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas e a **Figura 5.18** mostra as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga $\text{Hf}_{68}\text{Si}_{32}\text{-TT}$, **Figura 5.17A**, indica a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si , ao passo que a micrografia correspondente a essa liga, **Figura 5.18A**, tendo por base os resultados de difração de raios X, mostra duas fases, devendo se tratar de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, mais clara, e Hf_2Si , que se evidencia pela natureza quebradiça. Comparando-se esta micrografia com aquela da mesma liga na condição bruta de fusão, **Figura 5.4A**, observa-se que houve grande dissolução da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, que estava presente na matriz eutética $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ do material no estado bruto de fusão. Comprova-se assim, que a liga $\text{Hf}_{68}\text{Si}_{32}\text{-TT}$ equilibrou no campo bifásico $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ a 1600 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, e de Todorov e Shurin (1971) e Yang et al. (2003).

O difratograma da liga $\text{Hf}_{66}\text{Si}_{34}\text{-TT}$, **Figura 5.17B**, indica a presença das fases Hf_2Si e Hf_5Si_3 . Tendo por base os resultados de difração de raios X, na micrografia correspondente a essa liga, **Figura 5.18B**, identifica-se as fases Hf_2Si e Hf_5Si_3 . Conforme Bewlay, Sutliff e Bishop (1998) as fases Hf_2Si e Hf_5Si_3 são de difícil distinção por contraste, contudo a fase Hf_5Si_3 apresenta-se mais trincada que a fase Hf_2Si , ela própria também trincada, conforme a **Figura 5.18A**.

Figura 5.17 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf68Si32 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf66Si34 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Na **Figura 5.18B** a fase Hf_2Si ocupa grande proporção, ao passo que as parcelas bem mais quebradiças, possivelmente a fase Hf_5Si_3 , são encontradas em menor proporção. Comparando-se esta micrografia na magnitude 1,0 kX com aquela da mesma liga no estado bruto de fusão, na magnitude 2,0 kX, **Figura 5.4B**, observa-se que houve total dissolução da fase Hf_{ss} , que estava presente na microestrutura do material no estado bruto de fusão em grande quantidade, sugerindo que o equilíbrio termodinâmico foi atingido e que a fase Hf_5Si_3 é estável a 1600 °C.

Figura 5.18 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf68Si32 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
 B – Liga Hf66Si34 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

A **Figura 5.19** apresenta os difratogramas das ligas Hf64Si36 e Hf62Si38 tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas, e a **Figura 5.20** suas micrografias.

O difratograma da liga Hf64Si36-TT, **Figura 5.19A**, indica a presença das fases Hf₂Si e Hf₅Si₃. Tendo por base os resultados de difração de raios X, na micrografia correspondente a essa liga, **Figura 5.20A**, identifica-se as fases Hf₂Si e Hf₅Si₃, distinguidas com base na natureza mais quebradiça da fase Hf₅Si₃. Comparando-se esta micrografia com aquela da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.6A**, observa-se que houve total dissolução da matriz eutética $\alpha\text{Hf}_{ss} + \text{Hf}_2\text{Si}$ do material no estado bruto de fusão, sugerindo que o equilíbrio termodinâmico foi atingido nessa liga.

Na **Figura 5.19B**, o difratograma da liga Hf62Si38-TT apresenta picos das fases Hf₃Si₂ e Hf₅Si₃, mostrando que a fase Hf₂Si, presente nessa liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.5B**, foi totalmente dissolvida. Tendo por base o resultado de raios X, verifica-se na microestrutura da liga Hf62Si38-TT, **Figura 5.20B**, a presença das fases Hf₃Si₂ e Hf₅Si₃. Comparando-se esta micrografia com a da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.6B**, observa-se que houve sensível coalescimento da fase Hf₃Si₂, sugerindo que o equilíbrio termodinâmico foi atingido.

Comprova-se assim, que a liga Hf64Si36-TT equilibrou no campo bifásico Hf₂Si + Hf₅Si₃ a 1600 °C, e que a liga Hf62Si38-TT equilibrou no campo bifásico Hf₃Si₂ + Hf₅Si₃ a 1600 °C, contrariando as propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, e de Todorov e Shurin (1971) e Yang et al. (2003).

Figura 5.19 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf64Si36 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf62Si38 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.20 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf64Si36 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf62Si38 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Com o objetivo de dirimir a controversa existência da fase Hf_5Si_3 no sistema binário Hf–Si e, ainda, verificar se a fase é estável a 1600 °C, além do estudo das ligas $\text{Hf}_{64}\text{Si}_{36}$, **Figuras 5.5A e 5.6A**, e $\text{Hf}_{62}\text{Si}_{38}$, **Figuras 5.5B e 5.6B**, no estado bruto de fusão, e tratadas termicamente, **Figuras 5.19A e 5.20A** e **Figuras 5.19B e 5.20B**, respectivamente, foi preparada a liga de composição $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}$, a qual foi estudada no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas, por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), além dos estudos por análise de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV/IERE).

A **Figura 5.21** apresenta os difratogramas, a **Figura 5.22** apresenta as micrografias e a **Tabela 5.3** apresenta os resultados de análise EDS da liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}$, no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Na **Figura 5.21A**, referente à liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}\text{-BF}$, verifica-se a presença das fases Hf_2Si e Hf_5Si_3 , o que foi confirmado nos resultados de análise EDS, **Tabela 5.3**, na qual se verifica também a presença da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$. Na micrografia MEV/EDS correspondente à liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}\text{-BF}$, **Figura 5.22A**, identifica-se a fase Hf_5Si_3 , ponto 1, a fase Hf_2Si , pontos 2 e 4, e a fase $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, ponto 3, em pequena proporção, a qual forma o eutético $\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, na última região a solidificar.

Na **Figura 5.21B**, referente à liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}\text{-TT}$, verifica-se a presença das fases Hf_2Si e Hf_5Si_3 , com os picos da fase Hf_5Si_3 mais intensos e os picos da fase Hf_2Si menos intensos quando comparados com sua intensidade na liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.21A**. Na micrografia MEV/EDS correspondente à liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{37}\text{-TT}$, **Figura 5.22B**, identifica-se as fases Hf_2Si , ponto 1, e Hf_5Si_3 , ponto 2, e observa-se que ocorreu a completa dissolução da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, que estava presente nessa liga no estado bruto de fusão, **Tabela 5.3 e Figuras 5.21A e 5.22 A**.

O estudo da liga Hf63Si37 no estado bruto de fusão e tratada termicamente, confirmou a formação da fase Hf_5Si_3 , já verificada no estudo das ligas Hf64Si36 e Hf62Si38 no estado bruto de fusão, **Figuras 5.5 e 5.6**, e sua estabilidade a 1600 °C, já verificada no estudo das ligas Hf64Si36 e Hf62Si38 tratadas termicamente, **Figuras 5.19 e 5.20**, dado que se verificou maior quantidade da fase Hf_5Si_3 no difratograma da liga Hf63Si37 tratada termicamente, **Figura 5.21B**, com picos mais intensos em relação à liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.21A**. Tal resultado contraria as propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, e de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003) para a existência do campo bifásico $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ a 1600 °C, permitindo concluir pela existência dos campos bifásicos $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ e $\text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ nessa temperatura.

Figura 5.21 – Difratogramas de raios X (DRX) de liga Hf–Si.

A – Liga Hf63Si37 no estado bruto de fusão;

B – Liga Hf63Si37 tratada termicamente a 1600 °C durante 48h.

Figura 5.22 – Micrografias (MEV/IERE) de liga Hf–Si e pontos de análise EDS.
A – Liga Hf63Si37 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf63Si37 tratada termicamente a 1600 °C durante 48h.

Tabela 5.3 – Análises de EDS da liga Hf63Si37% at. – elemento químico identificado, % em massa, % atômica e fase identificada.

Liga	Figura	Espectro (ponto)	Elemento químico	% massa	% atômica ⁽³⁾	Fase identificada ⁽⁴⁾
Hf63Si37-BF ⁽¹⁾	5.22A	1	Hf L	88.56	61,50	Hf ₅ Si ₃
			Si K	11.44	38,50	
		2	Hf L	90.56	66,75	Hf ₂ Si
			Si K	9.44	33,25	
		3	Hf L	100.84	98,97	α Hf _{SS}
			Si K	0.00	1,03	
		4	Hf L	90.93	67,80	Hf ₂ Si
			Si K	9.07	32,20	
Hf63Si37-TT ⁽²⁾	5.22B	1	Hf L	90,57	66.77	Hf ₂ Si
			Si K	9,43	33.23	
		2	Hf L	88,49	61.33	Hf ₅ Si ₃
			Si K	11,51	38.67	

1 – Liga no estado bruto de fusão; 2 – liga tratada termicamente a 1600 °C por 48 h; 3 – % at. retificado segundo a média do excesso de Hf na fase HF_{SS}; 4 – tolerância de até 2,0% at. de defasagem para mais ou para menos em relação à % at. Si para a identificação da fase.

5.1.3.3 Verificação das transformações na região entre 40% at. Si e 50% at. Si

As ligas com composições entre 40% at. Si e 50% at. Si objetivaram verificar a relação entre as fases Hf₃Si₂, Hf₅Si₄ e HfSi a 1600 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.23** apresenta os difratogramas das ligas Hf55Si45 e Hf53Si47 tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas, e a **Figura 5.24** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.23A**, referente à liga Hf55Si45-TT, verifica-se a existência das fases Hf₃Si₂ e Hf₅Si₄, sendo que os picos da fase Hf₅Si₄ são comparativamente mais intensos. A ocorrência da fase Hf₃Si₂ nesta liga é explicada por um deslocamento composicional para um maior percentual de Hf durante o processo de fusão. A microestrutura dessa liga, **Figura 5.24A**, tendo por base o resultado do difratograma, mostra uma microestrutura heterogênea das fases Hf₃Si₂ e Hf₅Si₄.

Comparando-se esses resultados com os da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.7A e 5.8A**, observa-se que houve uma dissolução total da fase HfSi durante o tratamento térmico a 1600 °C, inferindo-se que pode ter sido atingido o equilíbrio termodinâmico da liga.

Na **Figura 5.23B**, o difratograma da liga Hf₅₃Si₄₇-TT apresenta picos das fases Hf₅Si₄ e HfSi, onde os picos da fase Hf₅Si₄ são comparativamente mais intensos. Na **Figura 5.24B**, tendo por base o resultado do difratograma, a micrografia da mesma liga mostra uma estrutura heterogênea composta pelas fases Hf₅Si₄ e HfSi, verificando-se que a proporção da fase Hf₅Si₄ é muito maior que a da fase HfSi.

Comparando-se esses resultados com os da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.7B e 5.8B**, observa-se que houve total dissolução da fase Hf₃Si₂ durante o tratamento térmico a 1600 °C, inferindo-se que foi atingido o equilíbrio termodinâmico da liga.

Figura 5.23 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf55Si45 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf53Si47 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.24 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-Si.

A – Liga Hf55Si45 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf53Si47 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

5.1.3.4 Verificação das transformações na região entre 50% at. Si e 68% at. Si

As ligas com composições entre 50% at. Si e 68% at. Si objetivaram verificar a relação entre as fases HfSi e HfSi₂ a 1600 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.25** apresenta os difratogramas das ligas Hf50Si50 e Hf48Si52 tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas, e a **Figura 5.26** as micrografias dessas ligas.

Na **Figura 5.25A**, referente à liga Hf50Si50-TT, verifica-se a existência da fase Hf₅Si₄, com picos de baixa intensidade, e da fase HfSi. A microestrutura dessa liga, **Figura 5.26A**, mostra uma morfologia heterogênea, provavelmente formada pelas fases Hf₅Si₄ e HfSi, ao se considerar os resultados do difratograma. As diferenças de tonalidade verificadas na fase HfSi explica-se pelas diferenças de orientação cristalográfica entre grãos da fase. Além disso, a ocorrência da fase Hf₅Si₄ nesta liga é explicada por um deslocamento composicional para um maior percentual de Hf durante o processo de fusão da liga, além do que, sua grande presença na micrografia, **Figura 5.26A**, deve-se à escolha proposital de região específica da amostra onde a fase ficou bem evidente. A comparação dos resultados dessa liga com a correspondente no estado bruto de fusão, **Figuras 5.9A** e **5.10A**, mostra que ocorreu a total dissolução da fase HfSi₂, o que permite concluir que a liga pode ter atingido o estado de equilíbrio termodinâmico com o tratamento térmico.

Na **Figura 5.25B**, referente à liga Hf48Si52-TT, verifica-se a existência somente da fase HfSi, enquanto a microestrutura dessa liga, **Figura 5.26B**, mostra uma morfologia homogênea da fase HfSi, ao se considerar os resultados do difratograma. A comparação dos resultados dessa liga com a correspondente no estado bruto de fusão, **Figuras 5.9B** e **5.10B**, mostra que ocorreu a dissolução das fases Hf₅Si₄ e HfSi₂, o que permite concluir que a liga pode ter atingido o estado de equilíbrio com o tratamento térmico.

Figura 5.25 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.
 A – Liga Hf50Si50 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
 B – Liga Hf48Si52 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.26 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf50Si50 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf48Si52 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

5.1.3.5 Verificação das transformações na região entre 68% at. Si e 99% at. Si

As ligas com composições entre 68% at. Si e 99% at. Si objetivaram verificar a relação entre as fases HfSi_2 e Si_{SS} a 1200 °C, conforme propostas de Gokhale e Abbaschian (1989), no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, de Todorov e Shurin (1971) e de Yang et al. (2003).

A **Figura 5.27** apresenta os difratogramas e a **Figura 5.28** as micrografias das ligas $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}$ e $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}$ tratadas termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

Na **Figura 5.27A**, referente à liga $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}\text{-TT}$, verifica-se a existência das fases HfSi e Si_{SS} , em poucos picos de pequena intensidade, e HfSi_2 , em muitos picos de grande intensidade. Com base no difratograma, a microestrutura dessa liga, **Figura 5.28A**, indica apenas resquícios dos precipitados primários de HfSi observados na liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.12A**, dissolvidos quase totalmente durante o tratamento térmico, numa estrutura heterogênea das fases HfSi_2 e Si_{SS} . Esses resultados permitem concluir que a liga não atingiu o equilíbrio termodinâmico durante o tratamento térmico realizado.

Na **Figura 5.27B**, referente à liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}\text{-TT}$, verifica-se igualmente a existência das fases HfSi , HfSi_2 e Si_{SS} , com os picos em intensidade e quantidade semelhantes aos verificados na liga $\text{Hf}_{32}\text{Si}_{68}\text{-TT}$, o que permite concluir que a liga não atingiu o equilíbrio termodinâmico durante o tratamento térmico realizado. A microestrutura da liga $\text{Hf}_{30}\text{Si}_{70}\text{-TT}$, **Figura 5.28B**, mostra uma estrutura heterogênea constituída das fases HfSi_2 e Si_{SS} , indicando que as pequenas porções dos precipitados primários de HfSi observados nessa liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.12B**, não podem mais ser observadas, o que significa que foram praticamente dissolvidas durante o tratamento térmico.

Figura 5.27 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf32Si68 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;

B – Liga Hf30Si70 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

Figura 5.28 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf32Si68 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;

B – Liga Hf30Si70 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

A **Figura 5.29** apresenta os difratogramas e a **Figura 5.30** as micrografias das ligas Hf09Si91 e Hf07Si93 tratadas termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

Na **Figura 5.29A**, referente à liga Hf09Si91-TT, e na **Figura 5.29B**, referente à liga liga Hf07Si93-TT, verifica-se a existência das fases Si_{SS} e HfSi_2 , destacando-se que os picos da fase Si_{SS} aumentam de intensidade na liga Hf07Si93-TT em comparação com a liga Hf09Si91-TT.

Tendo por base os resultados de raios X, a microestrutura da liga Hf09Si91-TT, **Figura 5.30A**, indica uma morfologia heterogênea composta das fases HfSi_2 e Si_{SS} , cuja comparação com a micrografia referente à liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.13A**, demonstra que houve coalescimento da fase HfSi_2 , o que sugere o equilíbrio termodinâmico da liga tratada termicamente.

Por outro lado, a microestrutura da liga Hf07Si93-TT, **Figura 5.30B**, indica a presença de placas de Si_{SS} , em grande quantidade, numa matriz heterogênea composta das fases HfSi_2 e Si_{SS} , cuja comparação com a micrografia referente à liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.13B**, demonstra que houve coalescimento dos primários de Si_{SS} , o que sugere o equilíbrio termodinâmico da liga tratada termicamente.

Figura 5.29 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-Si.

A – Liga Hf09Si91 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;

B – Liga Hf07Si93 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

Figura 5.30 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf–Si.

A – Liga Hf09Si91 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas;

B – Liga Hf07Si93 tratada termicamente a 1200 °C durante 120 horas.

O estudo experimental do sistema binário Hf–Si possibilitou verificar a existência das fases intermediárias e suas respectivas reações de formação conforme resume a **Tabela 5.4**: na região rica em Hf a reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$; a formação peritética da fase Hf_2Si com a reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$; a formação peritética da fase Hf_5Si_3 com a reação $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$; a transformação congruente $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$; a formação peritética da fase Hf_5Si_4 com a reação $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$; a formação peritética da fase HfSi com a reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$; a formação peritética da fase HfSi_2 com a reação $L + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$; e a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{SS}} + \text{HfSi}_2$ na região rica em Si.

Os resultados contrariam a proposta de Gokhale e Abbaschian (1989) para o sistema Hf–Si, no diagrama atualmente aceito, **Figura 2.3**, e permitem sugerir sensíveis modificações nesse diagrama. A **Figura 5.31** apresenta a proposta deste trabalho para diagrama de fases do sistema binário Hf–Si. O diagrama foi construído com base na proposta de Gokhale e Abbaschian (1989) para o sistema Hf–Si. As temperaturas das reações peritéticas $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ e $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ são especulativas, a partir da composição do líquido determinada neste trabalho para cada reação, conforme a **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4 – Composições das ligas Hf–Si preparadas no trabalho, as fases e as reações observadas nas ligas no estado bruto de fusão (BF), composição do líquido na reação invariante (L% at. Si), as fases e os campos bifásicos observados nas ligas tratadas termicamente (TT).

Liga (composição)	Fases Observadas (BF)	Reação Observada (BF)	L % at. Si	Fases Observadas (TT)	Campo Bifásico Observado (TT)
Hf90Si10	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$	~12	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$
Hf88Si12	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e $\text{Hf}_2\text{Si}^{(1)}$			$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e $\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$	
Hf68Si32				$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}^{(4)}$ e $\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$	
Hf66Si34	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e $\text{Hf}_5\text{Si}_3^{(1)}$	$\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$	~32,5	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}^{(3,4,5)}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$ e $\text{Hf}_5\text{Si}_3^{(4)}$	$\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$
Hf64Si36				$\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$ e $\text{Hf}_5\text{Si}_3^{(2)}$	
Hf63Si37				Hf_2Si e Hf_5Si_3	
Hf62Si38	Hf_2Si , Hf_5Si_3 e $\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$	~37	Hf_5Si_3 e $\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(2)}$	$\text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$
Hf55Si45	$\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$, Hf_5Si_4 e HfSi	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$	~48	$\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(3,6)}$ e Hf_5Si_4	$\text{Hf}_5\text{Si}_4^{(7)}$
Hf53Si47	$\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$, Hf_5Si_4 e HfSi			Hf_5Si_4 e HfSi	$\text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$
Hf50Si50	$\text{Hf}_5\text{Si}_4^{(1)}$, HfSi e HfSi_2	$\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$	~52,5	$\text{Hf}_5\text{Si}_4^{(3)}$ e HfSi	
Hf48Si52	$\text{Hf}_5\text{Si}_4^{(3)}$, HfSi e HfSi_2			HfSi	$\text{HfSi}^{(7)}$
Hf32Si68	$\text{HfSi}^{(1)}$, HfSi_2 e Si_{SS}	$\text{L} + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$	~70	$\text{HfSi}^{(3)}$, HfSi_2 e Si_{SS}	$\text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$
Hf30Si70	$\text{HfSi}^{(3)}$, HfSi_2 e Si_{SS}				
Hf09Si91	HfSi_2 e Si_{SS}	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$	~91	$\text{HfSi}_2^{(2)}$ e $\text{Si}_{\text{SS}}^{(2)}$	
Hf07Si93	HfSi_2 e $\text{Si}_{\text{SS}}^{(1)}$			$\text{HfSi}_2^{(2)}$ e $\text{Si}_{\text{SS}}^{(2)}$	

1 – primários; 2 – coalescida; 3 – quantidade irrisória; 4 – dissolução parcial; 5 – observada somente em imagem de MEV/IIE; 6 – observada somente em raios X; 7 – estequiometria da fase.

Figura 5.31 – Proposta deste trabalho para o diagrama de fases do sistema Hf–Si.

5.2 SISTEMA BINÁRIO Hf–B

5.2.1 Ligas do sistema Hf–B

As ligas do sistema Hf–B foram preparadas com o objetivo de verificar as reações invariantes envolvendo a fase líquida com base no diagrama Hf–B proposto por Rudy e Windisch (1966), **Figura 2.6**, visando o estudo posterior das relações de fases do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf.

Foram preparadas ligas no estado bruto de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) com composições em toda a extensão do diagrama Hf–B.

As composições das ligas em percentagem atômica, suas massas antes da fusão bem como as suas respectivas variações de massas decorrentes do processo de fusão estão indicadas na **Tabela 5.5**. As duas últimas colunas apresentam o intervalo calculado de composição de cada liga, atribuindo as perdas de massa durante a fusão totalmente ao boro ou ao háfnio, respectivamente, e a composição admitida expressa pelo valor médio arredondado. As composições das ligas tratadas termicamente e as condições de tratamento efetuado estão indicados na **Tabela 5.6**.

Tabela 5.5 – Composições nominais das ligas Hf–B, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, o intervalo de composição atribuindo perdas de massa ao boro ou ao háfnio e a composição admitida.

Composição nominal	Massa (Hf + B) antes da fusão (g)	Variação de massa (%)	Intervalo de composição (% at. B)	Composição admitida da liga (% at.) ⁽¹⁾
Hf88B12	3,02	-0,02	11,81 a 12,02	Hf88B12
Hf77B23	3,12	-0,08	22,20 a 23,02	Hf77B23
Hf75B25	3,05	-0,06	24,43 a 25,01	Hf75B25
Hf50B50	3,51	-0,15	49,32 a 50,04	Hf50B50
Hf33,34B66,66	3,88	-0,09	66,47 a 66,68	Hf33B67
Hf7,7B92,3	3,23	-0,07	92,30 a 92,32	Hf08B92
Hf01B99	3,17	-0,10	99,00 a 99,01	Hf01B99

1 – As composições citadas no texto a partir daqui serão as admitidas.

Tabela 5.6 – Composições das ligas Hf–B tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas.

Composição (% at.)	Condição de tratamento
Hf88B12	1600 °C / 6 h
Hf77B23	1600 °C / 6 h
Hf75B25	1600 °C / 6 h
Hf50B50	1600 °C / 6 h
Hf33B67	1600 °C / 6 h
Hf08B92	1600 °C / 6 h
Hf01B99	1600 °C / 6 h

5.2.2 Análise das ligas Hf–B no estado bruto de fusão

A análise dos resultados será apresentada na sequência da liga mais rica em Hf (Hf88B12) para a mais rica em B (Hf01B99), com o objetivo de verificar as composições da fase líquida nas transformações invariantes do sistema Hf–B proposto por Rudy e Windisch (1966), **Figura 2.6**.

5.2.2.1 Verificação das transformações na região entre 10% at. B e 20% at. B

A liga com composição 12% at. B objetivou verificar a composição do líquido na transformação eutética $L \rightleftharpoons \beta\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}$, na região rica em Hf.

A **Figura 5.32** apresenta o difratograma e a **Figura 5.33**, a micrografia, da liga Hf88B12 no estado bruto de fusão.

No difratograma da liga Hf88B12-BF se verifica a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ e HfB ao passo que a micrografia mostra uma microestrutura tipicamente eutética, composta pela fase HfB numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, o que confirma a proposta de Rudy e Windisch (1966) para a composição do líquido que participa da reação $L \rightleftharpoons \text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}$ em aproximadamente 13% at. B.

O fato de não ter sido detectado βHf na liga Hf88B12 no estado bruto de fusão indica que no processo de resfriamento da amostra ocorreu a transformação de βHf para

αHf , a que se acrescenta as análises de raios X terem sido realizadas à temperatura ambiente.

Figura 5.32 – Difratoograma de raios X (DRX) de liga Hf-B.
Liga Hf88B12 no estado bruto de fusão.

Figura 5.33 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf-B.
Liga Hf88B12 no estado bruto de fusão.

5.2.2.2 Verificação das transformações na região entre 20% at. B e 30% at. B

As ligas com composições entre 20% at. B e 30% at. B objetivaram verificar a composição do líquido na transformação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.34** apresenta os difratogramas das ligas Hf77B23 e Hf75B25 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.35** as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga Hf77B23-BF, **Figura 5.34A**, indica a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB, enquanto a micrografia da liga, **Figura 5.35A**, indica precipitados primários de HfB em uma matriz eutética de HfB e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$.

O difratograma da liga Hf75B25-BF, **Figura 5.34B**, mostra a presença das fases HfB_2 , HfB e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. A micrografia da liga Hf75B25-BF, **Figura 5.35B**, indica pequenas porções de HfB_2 envolvidas pela fase HfB, o que demonstra uma típica reação peritética.

A ausência da fase HfB_2 na liga Hf77B23-BF em contraposição à sua presença na liga Hf75B25-BF confirma a proposta de Rudy e Windisch (1966) para a reação $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ com a composição do líquido em aproximadamente 24% at. B.

Figura 5.34 – Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-B.

A – Liga Hf77B23 no estado bruto de fusão;

B – Liga Hf75B25 no estado bruto de fusão.

Figura 5.35 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-B.
 A – Liga Hf77B23 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf75B25 no estado bruto de fusão.

5.2.2.3 Verificação das transformações na região entre 30% at. B e 50% at. B

A liga com composição 50% at. B objetivou verificar a reação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.36** apresenta o difratograma da liga Hf50B50 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.37** apresenta a micrografia dessa liga. O difratograma da liga Hf50B50-BF indica a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, HfB e HfB_2 ao passo que a micrografia correspondente indica claramente a formação peritética da fase HfB, onde esta envolve precipitados primários de HfB_2 , em uma matriz eutética de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}$.

Figura 5.36 – Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.
Liga Hf50B50 no estado bruto de fusão.

Figura 5.37 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf-B.
Liga Hf50B50 no estado bruto de fusão.

5.2.2.4 Verificação das transformações na região entre 50% at. B e 70% at. B

A liga com composição 67% at. B objetivou verificar a reação congruente $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.38** apresenta o difratograma da liga Hf33B67 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.39** apresenta a micrografia dessa liga.

O difratograma da liga Hf33B67-BF mostra a presença da fase HfB₂, com picos de grande intensidade, e as fases HfB e αHf_{ss}, com picos de pequena intensidade, ao passo que na micrografia nota-se uma microestrutura constituída da fase HfB₂, que toma quase toda a extensão da microestrutura, com a presença das fases HfB e αHf_{ss} nas estreitas regiões interdendríticas. Esta morfologia é uma evidência da formação congruente da fase HfB₂.

A solidificação das ligas Hf77B23, Hf75B25, Hf50B50 e Hf33B67 no estado bruto de fusão se encerra no eutético $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB}$ com diminuição gradual do volume do eutético à medida que aumenta o teor de boro.

Figura 5.38 – Difratoograma de raios X (DRX) de liga Hf-B.
Liga Hf33B67 no estado bruto de fusão.

Figura 5.39 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf-B.
Liga Hf33B67 no estado bruto de fusão.

5.2.2.5 Verificação das transformações na região entre 70% at. B e 99% at. B

As ligas com composição na região entre 70% at. B e 99% at. B objetivaram verificar a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, na região rica em B, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.40** apresenta os difratogramas das ligas Hf08B92 e Hf01B99 no estado bruto de fusão e a **Figura 5.41** apresenta as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga Hf08B92-BF, **Figura 5.40A**, indica a presença das fases HfB_2 e $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$. A micrografia da liga Hf08B92 no estado bruto de fusão, **Figura 5.41A**, mostra uma microestrutura composta de precipitados primários de HfB_2 em uma matriz tipicamente eutética, formada de $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, conforme proposto por Rudy e Windisch (1966).

O difratograma da liga Hf01B99-BF, **Figuras 5.40B**, indica a presença de HfB_2 e $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$. A micrografia relativa à liga Hf01B99 no estado bruto de fusão, **Figura 5.41B**, apresenta morfologia típica de uma microestrutura composta de primários de $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$. Devido à pequena fração de líquido após finalização do crescimento de $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, não é possível visualizar claramente na micrografia a presença do eutético composto por $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966). Contudo, é nítida a presença de HfB_2 entre os precipitados primários de $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, o que permite inferir que a composição do líquido que participa da reação $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$ é de aproximadamente 99% at. B, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

Figura 5.40 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-B.
A – Liga Hf08B92 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf01B99 no estado bruto de fusão.

Figura 5.41 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-B.
 A – Liga Hf08B92 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf01B99 no estado bruto de fusão.

5.2.3 Análise das ligas Hf–B tratadas termicamente

A análise dos resultados das ligas Hf–B tratadas termicamente será apresentada na sequência da liga mais rica em Hf (Hf88B12) para a mais rica em B (Hf01B99), com o objetivo de verificar a estabilidade das diversas fases a 1600 °C.

5.2.3.1 Verificação das transformações na região entre 10% at. B e 20% at. B

A liga com composição 12% at. B objetivou a verificação da estabilidade das fases αHf_{ss} e HfB a 1600 °C na região rica em Hf, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.42** apresenta o difratograma e a **Figura 5.43** a micrografia da liga Hf88B12 tratada termicamente a 1600 °C por 6 horas. O difratograma confirma a presença das fases αHf_{ss} e HfB, enquanto a micrografia mostra uma microestrutura em que fica caracterizado um ligeiro coalescimento da fase HfB a partir do eutético $\alpha\text{Hf}_{ss} + \text{HfB}$, observado na **Figura 5.33**, o que é confirmado pela maior quantidade de picos dessa fase no difratograma dessa liga tratada termicamente, **Figura 5.42**, em comparação com o difratograma dessa liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.32**, indicando a possibilidade de ter sido atingido o estado de equilíbrio termodinâmico na liga.

Figura 5.42 – Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.
Liga Hf88B12 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

Figura 5.43 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.
Liga Hf88B12 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

5.2.3.2 Verificação das transformações na região entre 20% at. B e 30% at. B

As ligas com composições entre 20% at. B e 30% at. B objetivaram verificar a estabilidade da fase intermediária HfB a 1600 °C, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.44** apresenta os difratogramas das ligas Hf77B23 e Hf75B25 tratadas termicamente a 1600 °C por 6 horas e a **Figura 5.45** apresenta as micrografias correspondentes a essas ligas.

Os difratogramas das ligas Hf77B23-TT e Hf75B25-TT, **Figuras 5.44A e 5.44B**, respectivamente, apontam a presença das fases αHf_{ss} e HfB.

As **Figuras 5.45A e 5.45B**, que mostram as micrografias das ligas Hf77B23-TT e Hf75B25-TT, respectivamente, indicam a presença de duas fases, devendo se tratar de HfB

e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, com base nos resultados de raios X. A diferença de tonalidade das placas de HfB é devido à diferença de orientação cristalográfica dos grãos. O fato de a liga Hf75B25 tratada termicamente não mostrar a presença da fase HfB₂, que foi observada na Hf75B25 no estado bruto de fusão, **Figuras 5.34B e 5.35B**, indica a dissolução dessa fase durante o tratamento térmico por 6 horas e a possibilidade de ter sido atingido o estado de equilíbrio termodinâmico da liga.

Figura 5.44 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-B.
 A – Liga Hf77B23 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas;
 B – Liga Hf75B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

Figura 5.45 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-B.

A – Liga Hf77B23 tratada termicamente 1600 °C durante 6 horas;

B – Liga Hf75B25 tratada termicamente 1600 °C durante 6 horas.

5.2.3.3 Verificação das transformações na região entre 30% at. B e 50% at. B

A liga com composição 50% at. B objetivou verificar a estabilidade da fase intermediária HfB a 1600 °C, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.46** apresenta o difratograma da liga Hf50B50 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas, e a **Figura 5.47** apresenta a micrografia dessa liga.

O difratograma apresentado na **Figura 5.46** mostra a presença das fases αHf_{55} , HfB e HfB_2 na liga Hf50B50 tratada termicamente, o que indica que o estado de equilíbrio não foi atingido. Todavia, note-se que os picos referentes à fase HfB_2 no difratograma da liga tratada termicamente, **Figura 5.46**, apresentam quantidades e intensidades bem inferiores àqueles desta fase na liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.36**, ao passo que a quantidade e a intensidade dos picos da fase HfB aumentaram sensivelmente. Isto indica que durante o tratamento térmico a fase HfB_2 estava se dissolvendo enquanto a fase HfB estava coalescendo. A comparação da micrografia referente à liga Hf50B50 no estado bruto de fusão, **Figura 5.37**, com a micrografia da mesma liga tratada termicamente, **Figura 5.47**, mostra que houve uma sensível dissolução da fase HfB_2 , a qual aparece em pequena quantidade, ao passo que a fase HfB aparece em grande quantidade tornando a micrografia quase homogênea desta fase, enquanto a fase αHf_{55} aparece também em pequena quantidade. A presença da fase HfB_2 , mesmo que em pequena proporção indica que o tempo de 6 horas de tratamento térmico não foi suficiente para que a liga Hf50B50-TT atingisse o equilíbrio termodinâmico.

Figura 5.46 – Difratoograma de raios X (DRX) de liga Hf–B.
Liga Hf50B50 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

Figura 5.47 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.
Liga Hf50B50 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

5.2.3.4 Verificação das transformações na região entre 50% at. B e 70% at. B

A liga com composição 67% at. B objetivou verificar a estabilidade da fase intermediária HfB_2 a 1600 °C, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.48** apresenta o difratograma da liga Hf33B67 tratada termicamente, e a **Figura 5.49** apresenta a micrografia dessa liga.

O difratograma da liga Hf33B67-TT , **Figura 5.48**, mostra a presença da fase HfB_2 , com grande quantidade de picos de alta intensidade, e da fase HfB , em contraste com o difratograma da liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.38**, em que a fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ também estava presente. A microestrutura da liga Hf33B67-TT , **Figura 5.49**, demonstra a completa dissolução da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ durante o tratamento térmico, quando se compara com a micrografia da liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.39**, o que está de acordo com o resultado do difratograma, **Figura 5.48**, passando-se a uma microestrutura heterogênea de HfB e HfB_2 , majoritariamente formada por HfB_2 , com HfB nas pequenas regiões interdendríticas, o que indica a possibilidade de a liga ter atingido o equilíbrio termodinâmico. As diferentes tonalidades da fase HfB_2 , verificadas na **Figura 5.49**, são decorrentes de efeitos de orientação cristalográfica.

Figura 5.48 – Difratograma de raios X (DRX) de liga Hf-B .
Liga Hf33B67 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

Figura 5.49 – Micrografia (MEV/IERE) de liga Hf–B.
Liga Hf33B67 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

5.2.3.5 Verificação das transformações na região entre 70% at. B e 99% at. B

As ligas com composição na região entre 70% at. B e 99% at. B objetivaram verificar a estabilidade da fase intermediária HfB₂ e da fase B-Rhom_{SS} a 1600 °C, conforme proposta de Rudy e Windisch (1966).

A **Figura 5.50** apresenta os difratogramas das ligas Hf08B92 e Hf01B99 tratadas termicamente e a **Figura 5.51** apresenta as micrografias dessas ligas.

O difratograma da liga Hf08B92-TT, **Figura 5.50A**, indica a presença das fases HfB₂ e B-Rhom_{SS}, enquanto a micrografia correspondente, **Figura 5.51A**, mostra que a microestrutura heterogênea de HfB₂ e B-Rhom_{SS} pouco se modificou em relação à microestrutura dessa liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.41A**, o que indica a

possibilidade de a liga ter atingido o equilíbrio termodinâmico após 6 horas de tratamento térmico.

O difratograma da liga Hf01B99-TT, **Figura 5.50B**, indica a presença das fases HfB₂ e B-Rhom_{SS}. A micrografia relativa essa liga tratada termicamente, **Figura 5.51B**, mostra claramente as fases HfB₂ e B-Rhom_{SS}, de acordo com o difratograma, não se observando modificação importante com relação à liga no estado bruto de fusão, **Figura 5.41B**, o que indica a possibilidade de a liga ter atingido o equilíbrio termodinâmico após 6 horas de tratamento térmico.

Figura 5.50 – Difratogramas de raios X (DRX) de ligas Hf-B.

A – Liga Hf08B92 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas;
B – Liga Hf01B99 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

Figura 5.51 – Micrografias (MEV/IERE) de ligas Hf-B.

A – Liga Hf08B92 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas;

B – Liga Hf01B99 tratada termicamente a 1600 °C durante 6 horas.

O estudo experimental do sistema binário Hf–B possibilitou verificar a existência das fases intermediárias e suas respectivas reações de formação, conforme resume a **Tabela 5.7**: na região rica em Hf a reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ e a formação peritética da fase HfB com a reação $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$; e na região rica em B a transformação congruente $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$ e a reação eutética $L \rightleftharpoons \text{B-Rhom}_{\text{SS}} + \text{HfB}_2$.

Os resultados, de uma forma geral, confirmam a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Hf–B bem como as transformações propostas por Rudy e Windisch (1966).

Tabela 5.7 – Composições das ligas Hf–B preparadas no trabalho, as fases e as reações observadas nas ligas no estado bruto de fusão (BF), composição do líquido na reação invariante (L% at. B), as fases e os campos bifásicos observados nas ligas tratadas termicamente (TT).

Liga (composição)	Fases Observadas (BF)	Reação Observada (BF)	L % at. B	Fases Observadas (TT)	Campo Bifásico Observado (TT)
Hf88B12	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB	$L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$	~13,00	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB ⁽²⁾	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$
Hf77B23	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB ⁽¹⁾	$L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$			
Hf75B25	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB e HfB ₂ ⁽¹⁾	$L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$	~24,00		
Hf50B50	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB e HfB ₂ ⁽¹⁾	$L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$		$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ ⁽²⁾ , HfB e HfB ₂ ⁽³⁾	
Hf33B67	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB e HfB ₂	$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2$	63,67	HfB e HfB ₂	HfB + HfB ₂
Hf08B92	HfB ₂ ⁽¹⁾ e B-Rhom _{SS}	$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$	~99,00	HfB ₂ e B-Rhom _{SS}	HfB ₂ + B-Rhom _{SS}
Hf01B99	HfB ₂ e B-Rhom _{SS} ⁽¹⁾	$L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$		HfB ₂ e B-Rhom _{SS}	HfB ₂ + B-Rhom _{SS}

1 – primários; 2 – coalescida; 3 – quantidade irrisória.

5.3 SISTEMA TERNÁRIO Hf–Si–B

5.3.1 Ligas do sistema Hf–Si–B

Foram preparadas ligas no estado bruto de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) com composições na região rica em Hf do sistema Hf–Si–B com o objetivo de determinar sua projeção *Liquidus* e as relações de fases na seção isotérmica a 1600 °C.

A composições das ligas no estado bruto de fusão foram escolhidas a partir da projeção *Liquidus*, calculada por meio do programa Thermo-Calc (ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1999), **Figura 5.52**, com dados para o sistema Hf–Si (ZHAO et al., 2000), Hf–B (BITTERMAN, 1998) e Si–B (FRIES; LUKAS, 1998).

As composições das ligas em percentagem atômica, suas massas antes das fusões bem como as suas respectivas variações de massas decorrentes do processo de fusão estão indicadas na **Tabela 5.8**, na qual as três últimas colunas apresentam a composição calculada de cada liga, atribuindo as perdas de massa totalmente ao silício ou ao háfnio ou ao boro, respectivamente, e a composição admitida expressa pelo valor médio arredondado.

Figura 5.52 – Projeção *Liquidus* calculada para o sistema Hf–Si–B com a posição aproximada das ligas estudadas: somente no estado bruto de fusão, numeradas de 1 a 22; no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 h, numeradas de 23 a 29.

Tabela 5.8 – Composições nominais das ligas Hf–Si–B, suas massas antes da fusão com suas respectivas variações de massa devido à fusão, em valores percentuais, as composições calculadas em % at. atribuindo perdas de massa totalmente ao háfnio (a) ou ao silício (b) ou ao boro (c) e a composição admitida.

Liga	Composição nominal	Massa pré-fusão (g)	Variação de massa (%)	Composição calculada (% at. Hf/Si/B)			Composição admitida da liga ^(1,2)
				a	b	c	
01	Hf88Si05B07	3,33	-0,09	88/05/07	88/05/07	89/05/06	Hf88Si05B07
02	Hf87Si01B12	3,56	-0,19	87/01/12	88/01/12	89/01/10	Hf88Si01B11
03	Hf86Si08B06	3,50	-0,08	86/08/06	86/08/06	87/08/05	Hf86Si08B06
04	Hf87Si10B03	3,35	-0,18	87/10/03	88/09/03	89/10/01	Hf88Si10B02
05	Hf85Si06B09	3,18	-0,22	85/06/09	86/05/09	88/06/06	Hf86Si06B08
06	Hf84Si02B14	3,60	-0,08	84/02/14	84/02/14	85/02/13	Hf84Si02B14
07	Hf81Si10B09	3,45	-0,16	81/10/09	82/09/09	83/10/07	Hf82Si10B08
08	Hf79Si08B13	3,06	-0,34	79/08/13	80/06/13	83/08/09	Hf80Si08B12
09	Hf77Si04B19	3,31	-0,26	77/04/19	78/03/19	80/04/16	Hf78Si04B18
10	Hf76Si13B11	3,18	-0,19	76/13/11	76/12/11	78/13/09	Hf77Si13B10
11	Hf79Si13B08	3,23	-0,24	79/13/08	80/12/08	82/13/05	Hf80Si13B07
12	Hf71Si20B09	3,37	-0,10	71/20/09	71/20/09	72/20/08	Hf71Si20B09
13	Hf68Si20B12	3,26	-0,27	68/20/12	69/19/12	70/20/10	Hf69Si20B11
14	Hf67Si25B08	3,49	-0,25	67/25/08	68/24/08	68/25/07	Hf67Si25B08
15	Hf63Si25B12	4,27	-0,38	63/25/12	64/24/12	63/26/11	Hf63Si25B12
16	Hf58Si37B05	4,42	-0,76	58/37/05	58/37/05	58/38/04	Hf58Si37B05
17	Hf55Si37B08	4,01	-0,89	55/37/08	56/36/08	56/37/07	Hf55Si37B08
18	Hf51Si45B04	3,47	-0,19	51/45/04	51/45/04	52/46/02	Hf51Si45B04
19	Hf49Si48B03	3,69	-0,86	49/48/03	50/47/03	49/49/02	Hf49Si48B03
20	Hf48Si46B06	3,94	-0,33	48/46/06	49/45/06	48/47/05	Hf48Si46B06
21	Hf46Si52B02	3,59	-0,65	46/52/02	47/51/02	46/53/01	Hf46Si52B02
22	Hf45Si50B05	3,97	-0,34	45/50/05	46/49/05	45/51/04	Hf45Si50B05
23	Hf72Si11B17	3,00	-0,18	72/11/17	73/10/17	74/11/15	Hf73Si11B16
24	Hf50Si11B39	3,34	-0,15	50/11/39	50/11/39	51/11/38	Hf50Si11B39
25	Hf53Si25B22	3,51	-0,26	53/25/22	54/24/22	54/26/20	Hf54Si25B21
26	Hf49Si23B28	3,37	-0,13	49/23/28	49/23/28	50/23/27	Hf49Si23B28
27	Hf52Si38B10	3,26	-0,31	52/38/10	53/37/10	54/39/07	Hf53Si38B09
28	Hf45Si30B25	3,72	-0,14	45/30/25	45/30/25	46/30/24	Hf45Si30B25
29	Hf39Si39B22	4,03	-0,37	39/39/22	40/38/22	40/40/20	Hf40Si39B21

1 – As composições citadas no texto a partir daqui serão as admitidas.

2 – As ligas 23 a 29 foram tratadas termicamente para estudo da seção isotérmica 1600 °C.

5.3.2 Determinação da Projeção *Liquidus*

A análise dos resultados será apresentada na sequência das ligas posicionadas na região mais rica em Hf para as posicionadas na região mais rica em Si-B, na sequência decrescente de composição em percentagem atômica de Hf, a partir da liga mais rica em Hf, com o objetivo de verificar as composições da fase líquida nas transformações invariantes do sistema Hf-Si-B. A **Figura 5.53** apresenta a projeção *Liquidus* para o sistema Hf-Si-B proposta a partir dos resultados deste trabalho.

Para determinação do caminho de solidificação das ligas será tomada por base a projeção *Liquidus* calculada do sistema Hf-Si-B, **Figura 5.52**, a partir da qual serão comparados os resultados de raios X e as micrografias concernentes à liga. Esse procedimento pode ser entendido através do diagrama da **Figura 5.54**, que mostra a projeção *Liquidus* calculada de um sistema ternário hipotético A-B-C, o qual apresenta o caminho de solidificação de uma liga G, que parte da composição da fase A, no campo em que se localiza a liga, direciona-se em linha reta até a posição da liga no diagrama, dando continuidade até a calha formada pela reação monovariante **e1-l**, pela qual continua sua solidificação até sua conclusão em **l**, reação invariante de formação do eutético ternário.

Figura 5.53 – Projeção *Liquidus* proposta neste trabalho para o sistema Hf–Si–B com a posição aproximada das ligas estudadas: somente no estado bruto de fusão, numeradas de 1 a 22; no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 h, numeradas de 23 a 29.

Figura 5.54 – Projeção *Liquidus* calculada para um sistema ternário hipotético A–B–C, que mostra o caminho de solidificação de uma liga G (seta tracejada).

5.3.2.1 Verificação das transformações na região de 90% at. Hf a 84% at. Hf

As ligas com composições entre 90% at. Hf e 84% at. Hf (ligas 01 a 06) objetivaram verificar a composição do líquido na calha em que ocorre a reação $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ (reação monovariante **e1-I**), a composição do líquido na calha em que ocorre a reação $L \rightleftharpoons \text{HfB} + \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ (reação monovariante **e2-I**) e a composição do líquido na reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (reação invariante de 1ª classe **I**) na região rica em Hf, **Figura 5.52**.

A **Figura 5.55** apresenta os difratogramas das ligas Hf88Si05B07 (01), Hf88Si01B11 (02), Hf86Si08B06 (03), Hf88Si10B02 (04), Hf86Si06B08 (05) e

Hf84Si02B14 (06) no estado bruto de fusão. A **Figura 5.56** mostra micrografias da liga Hf88Si05B07 (01), a **Figura 5.57** mostra micrografias da liga Hf88Si01B11 (02), a **Figura 5.58** mostra uma micrografia da liga Hf86Si08B06 (03), a **Figura 5.59** mostra micrografias da liga Hf88Si10B02 (04), a **Figura 5.60** mostra micrografias da liga Hf86Si06B08 (05), e a **Figura 5.61** mostra micrografias da liga Hf84Si02B14 (06), todas no estado bruto de fusão.

Nas **Figuras 5.55A e 5.55B**, referentes às ligas Hf88Si05B07-BF (01) e Hf88Si01B11-BF (02), respectivamente, verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB . Tendo por base a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação das ligas Hf88Si05B07-BF (01) e Hf88Si01B11-BF (02), indica a precipitação de primários de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, seguida da precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB (calha **e2-l**), concluindo-se o processo de solidificação com a reação eutética ternária $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**l**), quando se forma a fase Hf_2Si .

Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos da liga Hf88Si05B07-BF (01), e na **Figura 5.56A**, que mostra uma dessas micrografias, é possível identificar a precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB bem como a reação eutética ternária $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**l**) na última região a solidificar, o que está de acordo com a projeção calculada, **Figura 5.52**. A **Figura 5.56B**, que mostra uma micrografia da liga Hf88Si05B07-BF (01) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a reação eutética ternária $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**l**), apresentando uma morfologia caracteristicamente dendrítica, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$.

Figura 5.55 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (01 a 06).

A – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão; B – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão; C – Liga Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão; D – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão; E – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão; F – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão.

Figura 5.56 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 01.
 A – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf88Si05B07 no estado bruto de fusão.

Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos da liga Hf88Si01B11–BF (02), e na **Figura 5.57B**, que mostra uma dessas micrografias, é possível identificar a precipitação simultânea das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB, que caracteriza a reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, calha **e2-I**, evidenciando-se também a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si (I)}$ na última região a solidificar, o que está de acordo com a projeção calculada, **Figura 5.52**. A **Figura 5.57B**, que mostra uma micrografia da liga Hf88Si01B11–BF (02) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si (I)}$, apresentando uma morfologia caracteristicamente dendrítica, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$.

Na **Figura 5.55C**, referente à liga Hf86Si08B06–BF (03), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB. Tendo por base a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação simultânea de HfB + $\text{Hf}_2\text{Si (II-I)}$, concluindo-se o processo de solidificação com a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si (I)}$, quando se forma a fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos da liga Hf86Si08B06–BF (03), e na **Figura 5.58**, que mostra uma dessas micrografias, fica evidente o eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si (I)}$, o que demonstra que a composição desse eutético está muito próxima da composição da liga Hf86Si08B06–BF (03), o que está de acordo com a projeção calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.57 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 02.
 A – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf88Si01B11 no estado bruto de fusão.

Figura 5.58 – Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 03.
Liga Hf86Si08B06 no estado bruto de fusão.

A **Figura 5.55D**, referente à liga Hf88Si10B02-BF (04), mostra a existência somente das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere que a solidificação da liga se inicia com a formação de primários de Hf_2Si , seguida da precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + Hf_2Si (**e1-l**), completando-se com a formação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**l**), quando se forma a fase HfB . Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos da liga Hf88Si10B02-BF (04), e na **Figura 5.59A**, que mostra uma dessas micrografias, pode-se afirmar que ocorreu a precipitação primária de Hf_2Si , ficando evidente, na sequência da solidificação, a precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + Hf_2Si (**e1-l**), o que está de acordo com a projeção calculada, **Figura 5.52**. A **Figura 5.59B**, que mostra uma micrografia da liga Hf88Si10B02-BF (04) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a reação eutética $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + Hf_2Si (**e1-l**), apresentando uma morfologia caracteristicamente dendrítica. Quanto ao percentual

de B presente na liga duas hipóteses podem ser consideradas: (i) a solidificação se encerrou com a precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**e1**) e, neste caso, B está dissolvido nestas fases; (ii) a solidificação se encerrou com a reação $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), entretanto com a fase HfB em quantidade muito pequena para que fosse detectada por raios X.

Na **Figura 5.55E**, referente à liga Hf86Si06B08-BF (05), verifica-se a existência das fases Hf_{SS} , Hf_2Si e HfB. Tendo por base a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB, seguindo-se a precipitação simultânea de $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (**e2-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.60A**, que mostra uma dessas micrografias, a qual não mostra precipitados primários de HfB, mas uma microestrutura eutética muito fina, infere-se que a liga esteja na calha eutética $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (**e2-I**). Por outro lado, como a fase Hf_2Si foi detectada por raios X, **Figura 5.55E**, e tendo em vista a **Figura 5.60B**, que mostra uma micrografia da liga Hf86Si06B08-BF (05) em maior magnitude, e que permite identificar uma microestrutura eutética muito mais fina ainda nas regiões interdendríticas, pode-se inferir que o processo de solidificação da liga foi concluído com a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, o que está de acordo com a projeção calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.59 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 04.
 A – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf88Si10B02 no estado bruto de fusão.

Figura 5.60 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 05.
 A – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf86Si06B08 no estado bruto de fusão.

A **Figura 5.55F**, referente à liga Hf84Si02B14-BF (06), mostra somente as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e HfB. Tendo como referência a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB, seguindo-se a precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (**e2-l**), concluindo-se o processo de solidificação com a reação eutética ternária $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**l**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, especialmente a **Figura 5.61A**, que mostra uma dessas micrografias, mostra a precipitação de primários de HfB, seguida da precipitação simultânea de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (**e2-l**). Quanto ao percentual de Si presente na liga, dado que a fase Hf_2Si não foi observada no difratograma, **Figura 5.55F**, verifica-se que a solidificação se encerrou com a reação $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**l**), numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, **Figura 5.61B**, na qual a fase Hf_2Si , caracteristicamente trincada, é observada, entretanto em quantidade muito pequena para que fosse observada por raio-X.

A análise das ligas 01 a 06 permite concluir que as calhas eutéticas formadas a partir dos binários Hf–B e Hf–Si, partem das composições aproximadas de Hf87B13% at. (**e2**) e de Hf88Si12% at. (**e1**), confluindo para a composição aproximada Hf86Si08B06% at., onde ocorre a reação eutética ternária $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**l**), estando de acordo com a a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, e consolidado na proposta deste trabalho para projeção *Liquidus* do sistema Hf–Si–B, **Figura 5.53**.

Figura 5.61 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 06.
 A – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf84Si02B14 no estado bruto de fusão.

5.3.2.2 Verificação das transformações na região de 84% at. Hf a 75% at. Hf

As ligas com composições entre 84% at. Hf e 75% at. Hf (ligas 07 a 11) objetivaram verificar a composição do líquido na calha em que ocorre a reação $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ (reação monovariante **p5-II1**), a composição do líquido na calha em que ocorre a reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (reação monovariante **p4-II2**), a composição do líquido na reação de segunda classe $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (reação invariante **II2**) e a composição do líquido na reação de segunda classe $L \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (reação invariante **II1**) na região rica em Hf, conforme projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

A **Figura 5.62** apresenta os difratogramas das ligas Hf82Si10B08 (07), Hf80Si08B12 (08), Hf78Si04B18 (09), Hf77Si13B10 (10) e Hf80Si13B07 (11) no estado bruto de fusão. A **Figura 5.63** mostra micrografias da liga Hf82Si10B08 (07), a **Figura 5.64** mostra micrografias da liga Hf80Si08B12 (08), a **Figura 5.65** mostra micrografias da liga Hf78Si04B18 (09), a **Figura 5.66** mostra micrografias da liga Hf77Si13B10 (10), a **Figura 5.67** mostra micrografias da liga Hf80Si13B07 (11), todas no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.62A**, referente à liga Hf82Si10B08-BF (07), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, Hf_2Si e HfB . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação simultânea de $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**II1**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário através da reação $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base no estudo das micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.63A**, que mostra uma dessas micrografias, verifica-se uma microestrutura nitidamente eutética composta de $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**II1**), com uma microestrutura eutética, muito fina, de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**) na última região a solidificar, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, coerente com a proposta para a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**. A **Figura 5.63B**, que mostra uma micrografia da liga

Hf82Si10B08-BF (07) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a reação eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (I), apresentando uma morfologia caracteristicamente dendrítica.

Nas **Figuras 5.62B e 5.62C**, referentes respectivamente às ligas Hf80Si08B12-BF (08) e Hf78Si04B18-BF (09) verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , HfB e HfB_2 , com picos muito discretos.

Tendo por referência a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação da liga Hf80Si08B12-BF (08), sugere a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da formação de HfB (**p5-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário através da reação $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (I). As micrografias em diversos aumentos da liga Hf80Si08B12-BF (08), e a **Figura 5.64A**, que mostra uma dessas micrografias, permite distinguir a fase HfB envelopando a fase HfB_2 em sua formação peritética (**p5-II1**) e na sequência do processo de solidificação a precipitação dos eutéticos $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**) e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (I), não bem distinguíveis. A **Figura 5.64B**, que mostra uma micrografia da liga Hf80Si08B12 (08) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), que apresenta uma morfologia caracteristicamente dendrítica e mais grosseira que a morfologia do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (I).

Figura 5.62 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (07 a 11).

A – Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão;

B – Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão;

C – Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão;

D – Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão;

E – Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão.

Figura 5.63 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 07.
 A – Liga Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf82Si10B08 no estado bruto de fusão.

Figura 5.64 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 08.
A – Liga Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf80Si08B12 no estado bruto de fusão.

Tendo por referência a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação da liga Hf78Si04B18-BF (09), sugere a precipitação de primários de HfB₂, seguida da formação de HfB (**p5-II1**), da precipitação simultânea de HfB + Hf_{SS} (**e2-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário através da reação $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**).

As micrografias em diversos aumentos da liga Hf78Si04B18-BF (09), e a **Figura 5.65A**, que mostra uma dessas micrografias, permite distinguir a fase HfB envelopando a fase HfB₂ em sua formação peritética (**p5-II1**) e na sequência do processo de solidificação a precipitação simultânea de HfB + Hf_{SS} (**e2-I**) seguida da reação $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar. A **Figura 5.65B**, que mostra uma micrografia da liga Hf78Si04B18-BF (09) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a precipitação simultânea de HfB + Hf_{SS} (**e2-I**) e o eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), que apresenta uma morfologia caracteristicamente dendrítica, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$.

A observação da formação peritética de HfB, através da reação $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$, nas ligas Hf80Si08B12-BF (08) e Hf78Si04B18-BF (09), **Figuras 5.64 e 5.65**, somada à observação da reação de segunda classe **II1** na liga Hf82Si10B08-BF (07), **Figura 5.63**, comprova o posicionamento da reação monovariante **p5-II1**, em consonância com a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.65 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 09.
 A – Liga Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf78Si04B18 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.62D**, referente à liga Hf77Si13B10-BF (10) verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB . Tendo por referência a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.66A**, que mostra uma dessas micrografias, permitem observar a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), distinguindo-se a fase Hf_2Si da fase HfB_2 por ser caracteristicamente bem trincada, e na sequência da solidificação a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. A **Figura 5.66B**, que mostra uma micrografia da liga Hf77Si13B10-BF (10) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**) e a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, na última região a solidificar. A não observação da fase Hf_5Si_3 ao lado da observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ indica que a reação de segunda classe **II2** ocorre numa composição menos rica em Hf do que sugere a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.66 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 10.
 A – Liga Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf77Si13B10 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.62E**, referente à liga Hf80Si13B07-BF (11), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB e Hf_2Si . Tendo por referência a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, a sequência de solidificação da liga sugere a precipitação de primários de Hf_5Si_3 , seguida da formação de Hf_2Si (**p4-II2**), da precipitação simultânea de HfB + Hf_2Si (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.67**, que mostra uma dessas micrografias, permitem distinguir claramente os primários da fase Hf_2Si , a precipitação simultânea de HfB + Hf_2Si (**II1-I**), e o eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ + HfB + Hf_2Si (**I**), na última região a solidificar, caracterizado por morfologia muito fina e dendrítica, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. A observação de primários de Hf_2Si na liga Hf80Si13B07-BF (11), contraria a proposta para a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, com relação à posição da calha em que ocorre a reação monovariante $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**).

A análise das ligas 07 a 011 permite concluir que a calha peritética formada a partir do binário Hf–B, parte da composição aproximada de Hf77B23% at. (**p5**), confluindo para a composição aproximada de Hf82Si10B08% at., onde ocorre a reação de segunda classe $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), estando de acordo com a a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, e consolidada na proposta deste trabalho para projeção *Liquidus* do sistema Hf–Si–B, **Figura 5.53**. Contudo, o estudo dessas ligas não foi conclusivo sobre a composição do líquido na calha em que ocorre a reação monovariante $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), mas permitiu inferir que a composição do líquido na reação de segunda classe $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2**) é menos rica em Hf do que o previsto na projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.67 – Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 11.
Liga Hf80Si13B07 no estado bruto de fusão;

5.3.2.3 Verificação das transformações na região de 75% at. Hf a 60% at. Hf

As ligas com composições entre 75% at. Hf e 60% at. Hf (ligas 12 a 15) objetivaram verificar o limite da composição do líquido na calha da reação peritética $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), da composição do líquido na reação $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II3-II2**), não observada no estudo da liga Hf77Si13B10–BF (10), e da composição do líquido na calha da reação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**p3-II3**), na região rica em Hf, conforme projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

A **Figura 5.68** apresenta os difratogramas das ligas Hf71Si20B09 (12), Hf69Si20B11 (13), Hf67Si25B08 (14) e Hf63Si25B12 (15) no estado bruto de fusão.

A **Figura 5.69** mostra micrografias da liga Hf71Si20B09 (12), a **Figura 5.70** mostra micrografias da liga Hf69Si20B11 (13), a **Figura 5.71** mostra micrografias da liga Hf67Si25B08 (14) e a **Figura 5.72** mostra micrografias da liga Hf63Si25B12 (15), todas no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.68A**, referente à liga Hf71Si20B09-BF (12), verifica-se a existência das fases Hf_{SS} e Hf_2Si , com picos em quantidade e intensidade pronunciadas, e da fase HfB , em menor quantidade. A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**II4-II3**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.69A**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se a precipitação de primários de Hf_2Si , a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) e a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), com morfologia eutética nitidamente mais fina. A **Figura 5.69B**, que mostra uma micrografia da liga Hf71Si20B09-BF (12) em maior magnitude, permite identificar a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar, caracterizado por morfologia muito fina, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$.

A precipitação de primários de Hf_2Si é uma evidência de que a reação de segunda classe **II2**, bem como calha peritética relativa à reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), estão localizadas em uma composição menor que 70% at. Hf, conforme constatado no estudo do sistema binário Hf-Si para a composição do líquido na reação peritética $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4**), contrariando a proposta da **Figura 5.52**. A fase HfB_2 não foi detectadas por raios X

provavelmente devido à pequena quantidade dessa fase presente na liga, dado que a calha **II2-II1** encontra-se muito deslocada para regiões ricas em Si.

Na **Figura 5.68B**, referente à liga Hf69Si20B11-BF (13), verifica-se a existência das fases Hf_{55}Si e Hf_2Si , com picos em quantidade e intensidade pronunciadas, e das fases HfB_2 e HfB , em menor quantidade. A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**II4-II3**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{55}\text{Si} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.70A**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) e a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**). A **Figura 5.70B**, que mostra uma micrografia da liga Hf69Si20B11-BF (13) em maior magnitude, permite identificar mais claramente as fases HfB_2 , HfB e Hf_2Si , numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{55}\text{Si}$.

A não observação de precipitados primários da fase HfB_2 , tendo-se, em contrapartida, a observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), na primeira etapa da solidificação, indica que a calha eutética $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) está em composições um pouco menos ricas em Si, comparando-se com a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sendo também, mais uma evidência de que a reação de segunda classe **II2**, bem como calha peritética relativa à reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), estão localizadas em uma composição menor que 70% at. Hf, conforme constatado no estudo do sistema binário Hf-Si para a composição do líquido na reação peritética $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4**), contrariando a proposta da **Figura 5.52**.

Figura 5.68 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (12 a 15).

- A – Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão;
 B – Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão;
 C – Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão;
 D – Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão.

Figura 5.69 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 12.
 A – Liga Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf71Si20B09 no estado bruto de fusão.

Figura 5.70 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 13.
 A – Liga Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf69Si20B11 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.68C**, referente à liga Hf67Si25B08-BF (14), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e Hf_2Si . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**II4-II3**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.71A**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se a precipitação de primários de Hf_2Si , a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) e a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), com morfologia eutética. A **Figura 5.71B**, que mostra uma micrografia da liga Hf67Si25B08-BF (14) em maior magnitude, permite identificar a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar, caracterizado por morfologia muito fina, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. A precipitação de primários de Hf_2Si é uma evidência de que a reação de segunda classe **II2**, bem como calha peritética relativa à reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), estão localizadas em uma composição menor que 67% at. Hf, conforme constatado no estudo do sistema binário Hf–Si para a composição do líquido na reação peritética $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4**), contrariando a proposta da **Figura 5.52**.

Na **Figura 5.68D**, referente à liga Hf63Si25B12-BF (15), verifica-se a existência das fases Hf_{SS} e Hf_2Si . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**II4-II3**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos

aumentos dessa liga, e na **Figura 5.72A**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) e a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), com morfologia eutética. A **Figura 5.72B**, que mostra uma micrografia da liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{25}\text{B}_{12}\text{-BF}$ (15) em maior magnitude, permite identificar a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar, caracterizado por morfologia muito fina, numa matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$.

A não observação de precipitados primários da fase HfB_2 na liga $\text{Hf}_{63}\text{Si}_{25}\text{B}_{12}\text{-BF}$ (15), tendo-se, em contrapartida, a clara observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), na primeira etapa da solidificação, indica que a calha eutética $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) está em composições um pouco menos ricas em Si, comparando-se com a projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Apesar de o difratograma de raios X referente à liga 15 não indicar a presença da fase Hf_5Si_3 , comparando-se a micrografia da liga 14, **Figura 5.71A**, com a micrografia da liga 15, **Figura 5.72A**, observa-se uma acentuada quantidade de regiões muito quebradiças na liga 15, o que pode denotar a presença da fase Hf_5Si_3 , constituindo uma evidência de que a reação de segunda classe $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2**) ocorre numa composição aproximada de $\text{Hf}_{65}\text{Si}_{26}\text{B}_{09}\%$ at., ou seja, numa composição bem menos rica em Hf do que o verificado na proposta da **Figura 5.52** para a projeção *Liquidus* calculada, e que a calha peritética relativa à reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), está localizada em uma composição aproximada entre 65% at. Hf e 67% at. Hf, conforme a **Figura 5.53**.

Nas ligas 14 e 15, as fases HfB_2 e HfB não foram detectadas por raios X provavelmente devido à pequena quantidade dessas fases presentes nas ligas, dado que as calhas **II2-II1** e **II3-II2** encontram-se muito deslocadas para regiões ricas em Si.

Figura 5.71 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 14.
 A – Liga Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf67Si25B08 no estado bruto de fusão.

Figura 5.72 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 15.
 A – Liga Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf63Si25B12 no estado bruto de fusão.

5.3.2.4 Verificação das transformações na região de 60% at. Hf a 53% at. Hf

As ligas com composições entre 60% at. Hf e 53% at. Hf (ligas 16 e 17) objetivaram verificar o limite da composição do líquido na calha da reação $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**m1-II3**) e da composição do líquido na calha da reação $L \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfB}_2$ (**m1-II4**), na região rica em Hf, conforme projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

A **Figura 5.73** apresenta os difratogramas das ligas Hf58Si37B05 (16) e Hf55Si37B08 (17) no estado bruto de fusão. A **Figura 5.74** mostra micrografias da liga Hf58Si37B05 (16) e a **Figura 5.75** mostra uma micrografia da liga Hf55Si37B08 (17), ambas no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.73A**, referente à liga Hf58Si37B05-BF (16), verifica-se a existência das fases Hf_3Si_2 e Hf_5Si_3 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II3**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{ss} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.74A**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , sendo envolvidos pela fase Hf_5Si_3 , o que caracteriza a reação $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**p3-II3**), e a fase Hf_2Si , resultante da reação $L + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**). Os boretos HfB_2 e HfB não foram identificados nem por raios X nem por contraste nas micrografias apresentadas, provavelmente devido à pequena quantidade dessas fases presentes nessa liga, dado que as calhas **II3-II2**, **II2-II1** e **II1-I** encontram-se muito deslocadas para regiões ricas em Si, mas a **Figura 5.74B**, que mostra uma micrografia da liga Hf58Si37B05-BF (16) em maior magnitude, permite identificar mais claramente a fase Hf_2Si e, possivelmente, considerando os resultados observados nas ligas

ternárias no estado bruto de fusão estudadas anteriormente, a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar, o que confirma o caminho de solidificação previsto na projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Na **Figura 5.73B**, referente à liga Hf55Si37B08-BF (17), verifica-se a existência das fases Hf_3Si_2 e Hf_5Si_3 , sendo os picos dessa fase bem menores em quantidade e intensidade quando comparados com a fase Hf_3Si_2 nesta liga, ou com sua presença na liga 16. A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II4**) e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), dentro da região estudada neste trabalho. Com base nas micrografias em diversos aumentos dessa liga, e na **Figura 5.75**, que mostra uma dessas micrografias, observa-se precipitados primários da fase Hf_3Si_2 , que ocupam as maiores porções da micrografia, envolvidas pela fase Hf_5Si_3 , que caracteriza a reação $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**p3-II3**), mostrando que a liga sofreu ligeiro deslocamento composicional, durante o processo de fusão, para um maior teor de Hf e Si, ultrapassando a linha de temperatura máxima **c1-c2**, posicionando-se bem próximo da reação de segunda classe $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3**), constituindo uma evidência de que essa reação ocorre numa composição aproximada de Hf56Si35B09% at., o que se comprova pela morfologia da liga Hf55Si37B08-BF (17), **Figura 5.75**, onde se observa uma distribuição bastante equilibrada das fases Hf_3Si_2 e Hf_5Si_3 .

O boreto HfB_2 não foi identificado nem por raios X nem por contraste nas micrografias apresentadas, provavelmente devido à pequena quantidade dessa fase presente nessa liga, dado que as calhas **II3-II2**, **II2-II1** e **II1-I** encontram-se muito deslocadas para regiões ricas em Si. Da mesma forma, dado ao longo caminho de solidificação, as fases HfB , Hf_2Si e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ também não foram identificadas, o que não permitiu observar as demais etapas de solidificação determinadas na projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

Figura 5.73 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (16 e 17).

A – Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão;

B – Hf55Si37B08 no estado bruto de fusão.

Figura 5.74 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 16.
 A – Liga Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf58Si37B05 no estado bruto de fusão.

Figura 5.75 – Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf-Si-B 17. Liga Hf55Si37B08 no estado bruto de fusão.

5.3.2.5 Verificação das transformações na região de 53% at. Hf a 45% at. Hf

As ligas com composições entre 53% at. Hf e 45% at. Hf (ligas 18 a 22) objetivaram verificar os limites de composição do líquido na calha da reação peritética $L + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**p2-II4**) e na calha da reação peritética $L + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (**p1-II5**), na região rica em Si, conforme projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**.

A **Figura 5.76** apresenta os difratogramas das ligas Hf51Si45B04 (18), Hf49Si48B03 (19), Hf48Si46B06 (20), Hf46Si52B02 (21) e Hf45Si50B05 (22), no estado bruto de fusão. A **Figura 5.77** mostra micrografias das ligas Hf51Si45B04 (18) e Hf49Si48B03 (19), a **Figura 5.78** mostra micrografias das ligas Hf48Si46B06 (20) e

Hf46Si52B02 (21), a **Figura 5.79** mostra uma micrografia da liga Hf45Si50B05 (22), todas no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.76A**, referente à liga Hf51Si45B04-BF (18), verifica-se a existência das fases Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II4**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), na região de estudo deste trabalho, e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho. Com base em micrografias em diversas magnitudes dessa liga e na micrografia da **Figura 5.77A**, observa-se a precipitação de primários da fase Hf_3Si_2 envolvidos pela fase Hf_5Si_4 , caracterizando a calha peritética relativa à reação $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**p2-II4**), seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**) e da formação da fase HfSi , caracterizando a reação de segunda classe **II5**. A fase HfB_2 não foi detectada por raios X provavelmente devido ao baixo teor presente na liga. A formação da fase HfSi_2 , fora do escopo deste trabalho, foi detectada por raios X, mas não foi observada na micrografia, provavelmente devido ao baixo teor presente na liga.

O estudo da liga Hf51Si45B04-BF (18), levando em conta as conclusões deste estudo quanto ao sistema binário Hf-Si, **Figura 5.31**, referente à composição do líquido relativo à reação $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, que está próxima de 48% at. Si, permite redefinir a posição da calha peritética **p2-II4** calculada entre 45% at. Hf e 47% at. Hf, conforme a **Figura 5.52**, para a composição aproximada de 51-52% at. Hf, conforme a **Figura 5.53**.

Na **Figura 5.76B**, referente à liga Hf49Si48B03-BF (19), verifica-se a existência das fases Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II4**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**) e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho.

Com base em micrografias em diversas magnitudes dessa liga e na micrografia da **Figura 5.77B**, observa-se a precipitação de primários de Hf_5Si_4 , seguida da formação da fase HfSi , que envolve os primários de Hf_5Si_4 , caracterizando a reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (**p1-II5**). Foram também observadas as fases HfSi_2 e Si_{ss} , fora do escopo deste trabalho. A fase HfB_2 não foi detectada por raios X e nem observada na micrografia, da mesma forma que a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), devido ao baixo teor de B na liga, e ao deslocamento da calha **II4-II5** para as regiões mais ricas em Si.

A observação de precipitados primários da fase Hf_3Si_2 na liga $\text{Hf}_{51}\text{Si}_{45}\text{B}_{04}\text{--BF}$ (18), ao passo que foram observados precipitados primários da fase Hf_5Si_4 na liga $\text{Hf}_{49}\text{Si}_{48}\text{B}_{03}$ (19), corrobora as observações realizadas na liga 18 para a definição da posição da calha peritética **p2-II4** entre 51% at. Hf e 52% at. Hf, o que contraria os resultados da projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, que a localiza entre 45% at. Hf e 47% at. Hf.

Na **Figura 5.76C**, referente à liga $\text{Hf}_{48}\text{Si}_{46}\text{B}_{06}\text{--BF}$ (20), verifica-se a existência das fases Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II4**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), da formação da fase HfSi (**II5**) e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho. Com base em micrografias em diversas magnitudes dessa liga e na micrografia da **Figura 5.78A**, observa-se a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), da formação da fase HfSi , que envolve os precipitados da fase Hf_5Si_4 , caracterizando a reação de segunda classe **II5**. Além dessas fases são observadas também as fases HfSi_2 e Si_{ss} , fora do escopo deste trabalho.

A observação de precipitados primários da fase Hf_5Si_4 na liga Hf49Si48B03-BF (19), ao passo que foram observados precipitados primários da fase HfB_2 na liga Hf48Si46B06-BF (20), é uma evidência da posição da calha **II4-II5** entre 06% at. B e 08% at. B. A fase HfB_2 não foi detectada por raios X devido ao baixo teor de B na liga, e ao deslocamento da calha **II4-II5** para as regiões mais ricas em Si.

Na **Figura 5.76D**, referente à liga Hf46Si52B02-BF (21), verifica-se a existência das fases Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de Hf_3Si_2 , seguida da formação da fase Hf_5Si_4 , através da reação $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**p2-II4**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), da formação da fase HfSi (**II5**) e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho. Com base em micrografias em diversas magnitudes dessa liga e na micrografia da **Figura 5.78B**, observa-se a precipitação de primários de Hf_5Si_4 , seguida da formação da fase HfSi , que envolve os primários de Hf_5Si_4 , caracterizando a reação $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (**p1-II5**). Além dessas fases são observadas também as fases HfSi_2 e Si_{ss} , fora do escopo deste trabalho. A fase HfB_2 não foi detectada por raios X e nem observada na micrografia devido à baixa quantidade de B na liga, e ao deslocamento da calha **II4-II5** para as regiões mais ricas em Si.

A observação de precipitados primários da fase Hf_5Si_4 na liga Hf46Si52B02-BF (21) indica que a liga se encontra no campo $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ e é uma evidência de que a posição da calha peritética **p1-II5** está entre 44% at. Hf e 48% at. Hf, e que a reação de segunda classe **II5** está próxima da composição dessa liga, o que contraria os resultados da projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, que a localiza em aproximadamente Hf38Si60B02% at.

Na **Figura 5.76E**, referente à liga Hf45Si50B05-BF (22), verifica-se a existência das fases Hf_5Si_4 , HfSi e HfSi_2 . A projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, sugere na

sequência de solidificação dessa liga a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da formação da fase Hf_5Si_4 , na reação de segunda classe **II4**, da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), da formação da fase HfSi , na reação de segunda classe **II5**, e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho. Com base em micrografias em diversas magnitudes dessa liga e na micrografia da **Figura 5.79**, observa-se a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**), da formação da fase HfSi (**II5**) e da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, fora do escopo deste trabalho. Além dessas fases é observada também a fase HfSi_2 , fora do escopo deste trabalho. A fase HfB_2 não foi detectada por raios X e nem observada na micrografia devido ao baixo teor de B na liga, e ao deslocamento da calha **II4-II5** para as regiões mais ricas em Si.

A observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**) na liga Hf45Si50B05-BF (22) corrobora os resultados da liga 21, sendo mais uma evidência de que a posição da calha peritética **p1-II5** está entre 44% at. Hf e 48% at. Hf, e que a reação de segunda classe **II5** está numa composição próxima de Hf46Si52B02% at. (Liga 21), o que contraria os resultados da projeção *Liquidus* calculada, **Figura 5.52**, que a localiza em aproximadamente Hf38Si60B02% at.

Figura 5.76 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (18 a 22).

A – Hf51Si45B04 no estado bruto de fusão;

B – Hf49Si48B03 no estado bruto de fusão;

C – Hf48Si46B06 no estado bruto de fusão;

D – Hf46Si52B02 no estado bruto de fusão;

E – Hf45Si50B05 no estado bruto de fusão.

Figura 5.77 – Micrografias (MEV/IERE) das ligas Hf–Si–B 18 e 19.
A – Liga $\text{Hf}_{51}\text{Si}_{45}\text{B}_4$ no estado bruto de fusão;
B – Liga $\text{Hf}_{49}\text{Si}_{48}\text{B}_3$ no estado bruto de fusão.

Figura 5.78 – Micrografias (MEV/IERE) das ligas Hf–Si–B 20 e 21.

A – Liga Hf48Si46B06 no estado bruto de fusão;

B – Liga Hf46Si52B02 no estado bruto de fusão.

Figura 5.79 – Micrografia (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 22.
Liga Hf45Si50B05 no estado bruto de fusão.

O estudo experimental da projeção *Liquidus* do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf possibilitou verificar as seguintes reações de formação das fases αHf_{ss} , Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , HfSi , HfB e HfB_2 conforme é apresentado na **Tabela 5.9** e na **Figura 5.53**, e resumido a seguir na sequência de solidificação, segundo o tipo de reação: (i) a reação invariante eutética ternária $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{ss} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**I**); (ii) as reações invariantes de segunda classe, na sequência de solidificação da região mais rica em Si para a região mais rica em Hf, $L \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{HfB}_2$ (**II3**), $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2$ (**II2**), $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**II1**); (iii) as reações invariantes de segunda classe, na sequência de solidificação da região mais rica em Hf para a região mais rica em Si, $L \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfB}_2$ (**II4**), $L \rightleftharpoons \text{HfSi} + \text{HfB}_2$ (**II5**); (iv) as reações monovariantes eutéticas, na sequência de solidificação da região mais rica em Si para a região mais rica em Hf, $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II3**), $L \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), L

$\rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**e1-I**) e $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (**e2-I**); (v) as reações monovariantes eutéticas, na sequência de solidificação da região mais rica em Hf para a região mais rica em Si, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ (**m1-II4**), $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**II4-II5**); (vi) as reações monovariantes peritéticas $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (**p1-II5**), $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$ (**p2-II4**), $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**p3-II3**), $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$ (**p4-II2**), $\text{L} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ (**p5-II1**).

A comparação desses resultados com a projeção *Liquidus* experimental do sistema Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007), **Figura 2.28**, mostra uma grande similaridade entre os dois sistemas, com os silicetos e boretos correlatos, onde se destaca o posicionamento das reações invariantes de segunda classe (**IIⁿ**⁴) e das reações monovariantes eutéticas (**IIⁿ-II^m**⁵) muito deslocadas para as regiões mais ricas em Si. Além disso, tanto no sistema Hf–Si–B quanto no sistema Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007), na superfície *Liquidus*, os campos $\text{L} + \text{HfB}_2$ e $\text{L} + \text{ZrB}_2$, respectivamente, ocupam a maior parte de sua extensão.

De forma semelhante, a comparação entre as projeções *Liquidus* dos sistemas Hf–Si–B e Ti–Si–B (RAMOS, 2001), **Figura 2.31**, mostra o posicionamento das reações invariantes de segunda classe (**IIⁿ**) e das reações monovariantes eutéticas (**IIⁿ-II^m**) muito deslocadas para as regiões mais ricas em Si. Além disso, tanto no sistema Hf–Si–B quanto no sistema Ti–Si–B (RAMOS, 2001), na superfície *Liquidus*, os campos $\text{L} + \text{HfB}_2$ e $\text{L} + \text{TiB}_2$, respectivamente, ocupam a maior parte de sua extensão.

O mesmo se pode observar com relação à proposta feita por Cai et al. (2010) para a projeção *Liquidus* calculada do sistema Hf–Si–B, **Figura 2.22**, ressaltando-se que os autores propoem o campo $\text{L} + \text{Hf}_2\text{Si}$ da superfície *Liquidus* bastante reduzido, quando comparado com os resultados deste trabalho, e a formação da fase $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_x$, a qual pode ser interpretada como sendo a fase Hf_5Si_3 com B dissolvido.

⁴ n – número de ordem.

⁵ n e m – números de ordem.

Tabela 5.9 – Composições das ligas Hf–Si–B no estado bruto de fusão (BF), fases observadas na sequência de solidificação, campo da superfície *Liquidus* (L + fase primária)/reação invariante/calha em que se localiza a liga e a primeira reação observada na sequência de solidificação.

Liga BF Composição (numeração)	Fases Observadas	Campo/reação invariante/calha	Primeira reação observada na sequência de solidificação
Hf88Si05B07 (01)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}^{(1)}$, Hf_2Si e HfB	$\text{L} + \alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (e2-l)
Hf88Si01B11 (02)			
Hf86Si08B06 (03)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB	I	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (I)
Hf88Si10B02 (04)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ e $\text{Hf}_2\text{Si}^{(1)}$	$\text{L} + \text{Hf}_2\text{Si}$	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (e1-l)
Hf86Si06B08 (05)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB	e2-l	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (e2-l)
Hf84Si02B14 (06)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$ e HfB		$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$ (e2-l)
Hf82Si10B08 (07)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB	II1	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (II1)
Hf80Si08B12 (08)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , HfB e $\text{HfB}_2^{(1)}$	$\text{L} + \text{HfB}_2$	$\text{L} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ (p5-II1)
Hf78Si04B18 (09)			
Hf77Si13B10 (10)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si e HfB	II2-II1	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (II2-II1)
Hf80Si13B07 (11)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(1)}$ e HfB	$\text{L} + \text{Hf}_2\text{Si}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (II1-l)
Hf71Si20B09 (12)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(1)}$, HfB e $\text{HfB}_2^{(2)}$		$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (II2-II1)
Hf69Si20B11 (13)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , HfB e HfB_2	II2-II1	
Hf67Si25B08 (14)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(1)}$, $\text{HfB}^{(2)}$ e $\text{HfB}_2^{(2)}$	$\text{L} + \text{Hf}_2\text{Si}$	
Hf63Si25B12 (15)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , $\text{HfB}^{(2)}$ e $\text{HfB}_2^{(2)}$	II2-II1	
Hf58Si37B05 (16)	$\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}^{(2)}$, $\text{Hf}_2\text{Si}^{(2)}$, $\text{HfB}^{(2)}$, $\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$ e Hf_3Si_3	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_3$ (p3-II3)
Hf55Si37B08 (17)	$\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$ e Hf_3Si_3		
Hf51Si45B04 (18)	$\text{Hf}_3\text{Si}_2^{(1)}$, Hf_3Si_4 , HfSi e $\text{HfSi}_2^{(3)}$		$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_4$ (p2-II4)
Hf49Si48B03 (19)	$\text{Hf}_3\text{Si}_4^{(1)}$, HfSi e HfSi_2	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_4$	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (p1-II5)
Hf48Si46B06 (20)	Hf_3Si_4 , HfSi e HfSi_2 , $\text{Si}_{\text{SS}}^{(2)}$, $\text{HfB}_2^{(1,2)}$	$\text{L} + \text{HfB}_2$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_4$ (II4-II5)
Hf46Si52B02 (21)	$\text{Hf}_3\text{Si}_4^{(1)}$, HfSi e HfSi_2 , $\text{Si}_{\text{SS}}^{(2)}$	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_4$	$\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ (p1-II5)
Hf45Si50B05 (22)	Hf_3Si_4 , HfSi e HfSi_2 , $\text{HfB}_2^{(1,2)}$	$\text{L} + \text{HfB}_2$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_4$ (II4-II5)

1 – precipitados primários; 2 – observada somente em imagem de MEV/IERE; 3 – observada somente em raios X.

5.3.3 Determinação da Seção Isotérmica a 1600 °C

As composições das ligas preparadas para a determinação das relações de fases na seção isotérmica a 1600 °C do sistema Hf–Si–B na região rica em Hf, **Tabelas 5.8 e 5.10**, foram escolhidas a partir da seção calculada por meio do programa Thermo-Calc (ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1999), **Figura 5.80**, com dados para o sistema Hf–Si (ZHAO et al., 2000), Hf–B (BITTERMAN, 1998) e Si–B (FRIES; LUKAS, 1998).

Num campo trifásico, que assume a forma de um triângulo, o baricentro ou centro de gravidade, indica a composição em que a quantidade de cada fase é próxima de 33,33%, o que facilita suas identificações. Desta forma, a composição das ligas foi escolhida a partir de seu posicionamento no baricentro do campo trifásico a determinar.

A determinação do baricentro pode ser entendida através do diagrama da **Figura 5.81**, que mostra a seção isotérmica a X °C de um sistema ternário hipotético A–B–C. Nesse diagrama, no campo trifásico AB_2 – A_2C – AC_2 , uma liga G está localizada exatamente no baricentro do triângulo em que são vértices as fases binárias AB_2 , A_2C e AC_2 . O baricentro é o ponto de interseção das três medianas do triângulo. Mediana é o segmento de reta que une cada vértice do triângulo AB_2 – A_2C – AC_2 ao ponto médio M1, M2, M3 do lado oposto respectivo. O baricentro divide a mediana em dois segmentos. O segmento que une o vértice ao baricentro vale o dobro do segmento que une o baricentro ao lado oposto a este vértice.

Tabela 5.10 – Composições das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas.

Liga	Composição (% at.) ⁽¹⁾	Condições de tratamento
23	Hf73Si11B16	1600 °C / 48 h
24	Hf50Si11B39	1600 °C / 48 h
25	Hf54Si25B21	1600 °C / 48 h
26	Hf49Si23B28	1600 °C / 48 h
27	Hf53Si38B09	1600 °C / 48 h
28	Hf45Si30B25	1600 °C / 48 h
29	Hf40Si39B21	1600 °C / 48 h

1 – A perda de massa no tratamento térmico foi menor que 0,1%, o que não interfere nos resultados esperados.

Figura 5.80 – Seção isotérmica a 1600 °C calculada para o sistema Hf–Si–B com a posição aproximada das ligas estudadas, numeradas de 23 a 29.

Figura 5.81 – Seção isotérmica a $X^{\circ}\text{C}$ de um sistema ternário hipotético A–B–C, que mostra o baricentro de um campo trifásico $\text{AB}_2\text{--A}_2\text{C--AC}_2$, onde se localiza uma liga G.

Para determinação das relações de fases nas ligas, será tomada por base a seção isotérmica a 1600°C calculada do sistema Hf–Si–B, **Figura 5.80**, comparado-se os resultados previstos nessa seção com os resultados de raios X e as micrografias concernentes a cada liga.

A análise dos resultados será apresentada na seqüência decrescente de composição em percentagem atômica de Hf. As ligas foram também caracterizadas no estado bruto de fusão, com o objetivo de verificar as reações de transformação da fase líquida no processo de solidificação e avaliação qualitativa do transporte de massa ocorrido durante o tratamento térmico. Os resultados em geral mostram que ocorreu um importante processo difusional com grande transporte de massa durante os tratamentos térmicos. A **Figura 5.82** apresenta a seção

isotérmica a 1600 °C do sistema Hf–Si–B, na região rica em Hf, entre 100% at. Hf e 30% at.

Hf, proposta a partir dos resultados deste trabalho.

Figura 5.82 – Seção isotérmica a 1600 °C proposta neste trabalho para o sistema Hf–Si–B na região rica em Hf, com a posição aproximada das ligas estudadas, numeradas de 23 a 29.

5.3.3.1 Verificação das ligas Hf–Si–B no estado bruto de fusão

5.3.3.1.1 Verificação das transformações na região entre 75% at. Hf e 60% at. Hf

A **Figura 5.83** apresenta o difratograma e a **Figura 5.84**, a micrografia da liga Hf73Si11B16 (23) no estado bruto de fusão. Na **Figura 5.83** se verifica a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB, HfB_2 e Hf_2Si . Tendo por referência a projeção *Liquidus* determinada neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de HfB + Hf_2Si (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.84A**, que mostra uma dessas micrografias, permitem observar a precipitação de primários da fase HfB_2 , a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), a precipitação simultânea de HfB + Hf_2Si (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). Quanto à não observação da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$ nas micrografias, deve-se à pequena quantidade presente na liga, uma vez que o caminho de solidificação é muito longo, estando presente no eutético ternário $\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, que é observável na **Figura 5.84B**, de maior magnitude. A não observação da fase Hf_5Si_3 ao lado da observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ confirma o que já havia sido observado no estudo da liga Hf77Si13B10-BF (10) quanto à composição do líquido que participa de reação de segunda classe **II2**, conforme a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**.

Figura 5.83 – Difratoograma de raios X (DRX) de liga Hf–Si–B (23).
Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão.

Figura 5.84 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 23.
 A – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão.

5.3.3.1.2 Verificação das transformações na região entre 60% at. Hf e 30% at. Hf

A **Figura 5.85** apresenta os difratogramas das ligas Hf50Si11B39 (24), Hf54Si25B21 (25), Hf49Si23B28 (26), Hf53Si38B09 (27), Hf45Si30B25 (28) e Hf40Si39B21 (29) no estado bruto de fusão. A **Figura 5.86** mostra micrografias da liga Hf50Si11B39 (24), a **Figura 5.87** mostra micrografias da liga Hf54Si25B21 (25), a **Figura 5.88** mostra uma micrografia da liga Hf49Si23B28 (26), a **Figura 5.89** mostra micrografias da liga Hf53Si38B09 (27), a **Figura 5.90** mostra micrografias da liga Hf45Si30B25 (28), e a **Figura 5.91** mostra micrografias da liga Hf40Si39B21 (29), todas no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.85A**, referente à liga Hf50Si11B39-BF (24), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB_2 e Hf_2Si . Tendo por referência a projeção *Liquidus* determinada neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.86A**, que mostra uma dessas micrografias, permitem observar a precipitação de primários da fase HfB_2 , a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**) e a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**). A **Figura 5.86B**, que mostra uma micrografia da liga 24 com maior magnitude, permite identificar a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar. A não observação da fase HfB por raios X indica sua pequena quantidade na liga devido ao longo caminho de solidificação até a precipitação dos eutéticos $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$. A não observação das fases Hf_3Si_2 e Hf_5Si_3 , aliada à observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ confirma o que já havia sido observado no estudo da liga Hf68Si20B12-BF (13) quanto à composição do líquido que participa de reação de segunda classe **II2**, conforme a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**.

Na **Figura 5.85B**, referente à liga Hf54Si25B21-BF (25), verifica-se a existência das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB_2 , Hf_5Si_3 e Hf_2Si . Com base na projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB_2 , seguida da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), da precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.87A**, que mostra uma dessas micrografias, indica a precipitação de primários da fase HfB_2 , a precipitação simultânea das fases $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ (**II3-II2**), a última bem distinguível por sua natureza quebradiça, a precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II2-II1**), a precipitação simultânea de $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**II1-I**) e, provavelmente, a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar. A **Figura 5.87B**, que mostra uma micrografia da liga 25 com maior magnitude, permite identificar a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ (**I**), na última região a solidificar. A não observação da fase HfB por raios X, apesar de sua observação na micrografia da **Figura 5.87A**, indica sua pequena quantidade na liga devido ao longo caminho de solidificação até a precipitação dos eutéticos $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ e $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$. A não observação da fase Hf_3Si_2 , aliada à observação da precipitação simultânea de $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, confirma o que já havia sido observado no estudo da liga Hf63Si25B12-BF (15) quanto à composição do líquido que participa da reação de segunda classe **II3**, conforme a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**.

Figura 5.85 – Difratomogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (24 a 29).

A – Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão; B – Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão; C – Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão; D – Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão; E – Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão; F – Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão.

Figura 5.86 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 24.
 A – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão.

Figura 5.87 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 25.
 A – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.85C**, referente à liga Hf49Si23B28-BF (26), verifica-se a existência das fases HfB₂ e Hf₅Si₃. Com base na projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB₂, seguida da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II3**), da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₃ (**II3-II2**), da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₂Si (**II2-II1**), da precipitação simultânea de HfB + Hf₂Si (**II1-I**), concluindo-se o processo de solidificação com a precipitação do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ + HfB + Hf₂Si (**I**). As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.88A**, que mostra uma dessas micrografias, indica a precipitação de primários da fase HfB₂, seguida da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₃ (**II3-II2**). Não foi possível observar as fases Hf₃Si₂, Hf₂Si, HfB e $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ por raios X, devido à pequena quantidade na liga Hf49Si23B28-BF (26) e ao longo caminho de solidificação, contudo a fase Hf₃Si₂ pode ser observada na **Figura 5.88A**, e as fases Hf₂Si, HfB e $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ podem ser observadas na **Figura 5.88B**, que mostra uma micrografia da liga em maior magnitude, o que permite distinguir a precipitação simultânea de HfB + Hf₂Si (**II1-I**) e do eutético ternário $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ + HfB + Hf₂Si (**I**), na última região a solidificar.

Comparando-se o caminho de solidificação da liga Hf49Si23B28-BF (26), com os caminhos de solidificação verificados nas ligas Hf58Si37B05-BF (16), **Figuras 5.73A e 5.74**, e Hf55Si37B08-BF (17), **Figuras 5.73B e 5.75**, nos quais se verifica a precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II3**), considerando a pequena quantidade da fase Hf₃Si₂ na liga 26, pode-se inferir que a reação **II3** ocorre na composição aproximada de Hf58Si36B06% at., conforme proposta deste trabalho para a projeção *Liquidus*, **Figura 5.53**.

Figura 5.88 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 26.
 A – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão.

A **Figura 5.85D**, referente à liga Hf53Si38B09-BF (27), mostra a presença das fases HfB₂, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄ e HfSi. Tendo por base a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB₂, seguida da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II4**) e da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₄ (**II4-II5**), dentro da região estudada neste trabalho. As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.89A**, que mostra uma dessas micrografias, indica a precipitação da fase HfB₂, a precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II4**), a precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₄ (**II4-II5**), e de HfB₂ + HfSi, com a fase Hf₃Si₂ em grandes porções, sendo envelopadas no processo de formação peritética de Hf₅Si₄ (**p2-II4**) e HfSi (**p1-II5**). a **Figura 5.89B**, que mostra uma micrografia da liga Hf53Si38B09-BF (27) em maior magnitude, permite identificar mais claramente as precipitações simultâneas de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II4**), de HfB₂ + Hf₅Si₄ (**II4-II5**), e de HfB₂ + HfSi, o que confirma o caminho de solidificação previsto na projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**.

Na **Figura 5.85E**, referente à liga Hf45Si30B25-BF (28), verifica-se a existência das fases HfB₂, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄ e HfSi. Tendo por base a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB₂, seguida da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II4**) e da precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₄ (**II4-II5**), dentro da região estudada neste trabalho. As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.90A**, que mostra uma dessas micrografias, permite identificar a precipitação da fase HfB₂, a precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₃Si₂ (**m1-II4**), a precipitação simultânea de HfB₂ + Hf₅Si₄ (**II4-II5**), a precipitação simultânea de HfB₂ + HfSi e, já na região fora do escopo de estudo deste trabalho, a precipitação de HfSi₂. Por sua vez, a **Figura 5.90B**, que mostra uma micrografia dessa liga em maior magnitude, indica com mais clareza as fases HfB₂, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄, HfSi, HfSi₂ e Si_{ss}

e, ainda, na região fora do escopo de estudo deste trabalho, a provável precipitação simultânea de $\text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$, na última região a solidificar.

Esses resultados corroboram os resultados verificados na liga Hf51Si45B04-BF (18), **Figuras 5.76A e 5.77**, que permitiram redefinir a posição da calha peritética **p2-II4** calculada entre 45% at. Hf e 47% at. Hf, conforme a **Figura 5.52**, para a composição aproximada de 51-52% at. Hf, conforme a **Figura 5.53**.

Figura 5.89 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 27.
 A – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão.

Figura 5.90 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 28.
 A – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão;
 B – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.85F**, referente à liga Hf40Si39B21-BF (29), verifica-se a existência das fases HfB₂, HfSi e HfSi₂. Tendo por base a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**, a sequência de solidificação dessa liga sugere a precipitação de primários de HfB₂, seguida da precipitação simultânea de HfB₂ + HfSi, considerando a região de estudo deste trabalho. As micrografias em diversos aumentos dessa liga, e a **Figura 5.91A**, que mostra uma dessas micrografias, permite identificar a precipitação da fase HfB₂ e porções de HfSi sendo envelopadas no processo de formação peritética de HfSi₂, enquanto a **Figura 5.91B**, que mostra uma micrografia dessa liga em maior magnitude, indica com mais clareza a precipitação simultânea de HfB₂ + HfSi e a precipitação simultânea de HfB₂ + HfSi₂. Comparando-se os resultados verificados no estudo das ligas Hf46Si52B02-BF (21), **Figuras 5.76D e 5.78B**, e Hf45Si50B05-BF (22), **Figuras 5.76E e 5.79**, nos quais foi observada a fase Hf₅Si₄, com os resultados da liga Hf40Si39B21-BF (29), em que essa fase não é observada, pode-se inferir que a posição da calha peritética **p1-II5** está entre 44% at. Hf e 48% at. Hf, numa composição próxima de Hf44Si57B03% at., conforme a projeção *Liquidus* proposta neste trabalho, **Figura 5.53**.

Figura 5.91 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 29.
A – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão;
B – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão.

5.3.3.2 Verificação das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente a 1600 °C

As composições das ligas preparadas para a determinação da seção isotérmica 1600 °C estão indicadas nas **Tabelas 5.8** e **5.10** e **Figuras 5.80** e **5.82**. Os resultados serão apresentados na sequência decrescente de composição a partir da liga mais rica em Hf.

Os resultados em geral mostram que ocorreu um importante processo difusional com grande transporte de massa durante os tratamentos térmicos, o que sugere ter sido atingido o equilíbrio termodinâmico na maioria das ligas estudadas, com algumas regiões específicas não equilibradas.

As ligas Hf73Si11B16 (23), Hf50Si11B39 (24) e Hf54Si25B21 (25) objetivaram verificar a existência, na região rica em Hf, dos campos trifásicos $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, conforme a proposta para a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**.

A **Figura 5.92** apresenta os difratogramas das ligas Hf73Si11B16 (23), Hf50Si11B39 (24) e Hf54Si25B21 (25) tratadas termicamente a 1600 °C. A **Figura 5.93** mostra micrografias da liga Hf73Si11B16 (23), a **Figura 5.94** mostra micrografias da liga Hf50Si11B39 (24) e a **Figura 5.95** mostra micrografias da liga Hf54Si25B21 (25), tratadas termicamente a 1600°C e no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.92A**, referente à liga Hf73Si11B16-TT (23), verifica-se a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB e Hf_2Si . A micrografia dessa liga, **Figura 5.93A**, mostra grandes porções das fases Hf_2Si e HfB, bem distinguíveis por contraste, e também partículas menores das fases Hf_2Si e HfB em uma matriz composta de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. Comparando-se este resultado com o difratograma, **Figura 5.83**, e com micrografias da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.93B** e **5.84**, onde se observa a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB, HfB_2 e Hf_2Si , verifica-se que a fase HfB_2 se dissolveu completamente com o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas, e a matriz de $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, e as partículas de Hf_2Si e HfB, originadas das reações

eutéticas $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (I), $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2$ (II2) e $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (II1), coalesceram visivelmente, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, **Figura 5.82**, estando de acordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**.

Figura 5.92 – Difrátogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (23 a 25).

A – Hf73Si11B16 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Hf50Si11B39 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

C – Hf54Si25B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.93 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 23.

A – Liga Hf73Si11B16 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf73Si11B16 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.92B**, referente à liga Hf50Si11B39-TT (24), verifica-se a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB, HfB_2 e Hf_2Si . A micrografia dessa liga, **Figura 5.94A**, mostra grandes porções da fase Hf_2Si , caracteristicamente trincada, grandes porções da fase HfB e pequenas porções da fase HfB_2 , dificilmente distinguíveis por contraste, além de pequena quantidade da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$. Comparando-se estes resultados com o difratograma, **Figura 5.85A**, e as micrografias, **Figuras 5.86 e 5.94B**, da mesma liga no estado bruto de fusão na qual também se observa a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB, HfB_2 e Hf_2Si , verifica-se que a fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, originada da reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (I), e os primários da fase HfB_2 , sofreram forte dissolução com o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas, em proveito do sensível coalescimento das partículas da fase HfB, originadas das reações eutéticas $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (I) e $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (II1) e, principalmente, da reação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ (p5-II1). A observação de quatro fases na microestrutura indica que a liga Hf50Si11B39-TT (24) não atingiu o equilíbrio termodinâmico, contudo, a dissolução em grande quantidade da fase $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, o que se presume ser uma tendência à dissolução total, permite inferir que a liga se localiza no campo trifásico $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, **Figura 5.82**, estando de acordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**.

Figura 5.94 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 24.
 A – Liga Hf50Si11B39 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
 B – Liga Hf50Si11B39 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.92C**, referente à liga Hf54Si25B21-TT (25), verifica-se a presença das fases HfB₂, Hf₂Si e Hf₅Si₃. A micrografia dessa liga, **Figura 5.95A**, mostra grandes porções da fase Hf₂Si, como matriz, e menores porções da fase HfB₂, bem distinguíveis por contraste, e também pequenas porções da fase Hf₅Si₃, distinguíveis por sua natureza muito quebradiça. Comparando-se estes resultados com o difratograma, **Figura 5.85B**, e as micrografias, **Figuras 5.87 e 5.95B**, da mesma liga no estado bruto de fusão na qual se observa a presença das fases α Hf_{SS}, HfB, HfB₂, Hf₂Si e Hf₅Si₃, verifica-se que a fase α Hf_{SS}, originada da reação eutética $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**I**), e a fase HfB, originada das reações eutéticas $L \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**I**) e $L \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (**II1**) e, principalmente, da reação peritética $L + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$ (**p5-II1**), sofreram total dissolução com o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas, em proveito do coalescimento das fases Hf₂Si, Hf₅Si₃ e HfB₂, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico HfB₂ + Hf₂Si + Hf₅Si₃, **Figura 5.82**, estando em desacordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**, na qual nem esse campo trifásico nem mesmo a fase Hf₅Si₃ são previstos.

Figura 5.95 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 25.

A – Liga Hf54Si25B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf54Si25B21 no estado bruto de fusão.

As ligas Hf49Si23B28 (26), Hf53Si38B09 (27), Hf45Si30B25 (28) e Hf40Si39B21 (29) objetivaram verificar a existência, na região rica em Hf, dos campos trifásicos $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$, conforme a proposta para a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**.

A **Figura 5.96** apresenta os difratogramas das ligas Hf49Si23B28 (26), Hf53Si38B09 (27), Hf45Si30B25 (28) e Hf40Si39B21 (29) tratadas termicamente a 1600 °C. A **Figura 5.97** mostra micrografias da liga Hf49Si23B28 (26), a **Figura 5.98** mostra micrografias da liga Hf53Si38B09 (27), a **Figura 5.99** mostra micrografias da liga Hf45Si30B25 (28) e a **Figura 5.100** mostra micrografias da liga Hf40Si39B21 (29), tratadas termicamente a 1600 °C e no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.96A**, referente à liga Hf49Si23B28-TT (26), verifica-se a presença das fases HfB_2 , Hf_5Si_3 e Hf_3Si_2 . A micrografia dessa liga, **Figura 5.97A**, mostra grandes porções da fase Hf_3Si_2 , como matriz, numa microestrutura heterogênea com as fases HfB_2 e Hf_5Si_3 , distinguíveis por contraste, em menores proporções. Comparando-se esses resultados com o difratograma, **Figura 5.85C**, e com micrografias da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.88 e 5.97B**, onde se observa a presença das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, HfB , HfB_2 , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 e Hf_2Si , verifica-se que as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$, HfB e Hf_2Si , originadas das reações eutéticas $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (I) e $\text{L} \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$ (II1), se dissolveram completamente, e as partículas de HfB_2 , originadas das reações eutéticas $\text{L} \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{HfB}_2$ (II3) e $\text{L} \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2$ (II2), se dissolveram totalmente com o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas, em proveito do coalescimento da fase Hf_3Si_2 , observada em pequena quantidade na liga Hf49Si23B28 (26) no estado bruto de fusão, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, **Figura 5.82**, estando em desacordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**, na qual nem esse campo trifásico e nem mesmo a fase Hf_5Si_3 são previstos.

Figura 5.96 – Difractogramas de raios X (DRX) de ligas Hf–Si–B (26 a 29).

A – Hf49Si23B28 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Hf53Si38B09 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

C – Hf45Si30B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

D – Hf40Si39B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas.

Figura 5.97 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 26.

A – Liga Hf49Si23B28 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
B – Liga Hf49Si23B28 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.96B**, referente à liga Hf53Si38B09-TT (27), verifica-se a presença das fases HfB_2 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 e HfSi . A micrografia dessa liga, **Figura 5.98A**, mostra uma microestrutura heterogênea das fases HfB_2 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , como matriz, e HfSi . Comparando-se esses resultados com o difratograma, **Figura 5.85D**, e com micrografias da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.89 e 5.98B**, onde se observa a presença das mesmas fases, fica evidente que o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas não foi suficiente para que a liga atingisse o equilíbrio termodinâmico. Contudo, verifica-se que ocorreu um processo difusional com importante transferência de massa da fase Hf_3Si_2 para as fases HfB_2 , Hf_5Si_4 e HfSi , o que pode significar que a liga tenha sofrido um leve deslocamento composicional, durante o processo de fusão e/ou tratamento térmico, do campo trifásico $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ para o campo trifásico $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$, conforme as **Figuras 5.80 e 5.82**. Mesmo assim, seria possível inferir sobre a existência do campo trifásico $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, **Figura 5.82**, estando de acordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**, já que esse campo trifásico estaria na região intermediária entre os campos $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$, **Figura 5.82**. A composição da liga Hf53Si38B09-TT (27) foi escolhida também com o objetivo de verificar a proposta de Brukl (1966) para a existência da fase ternária “T”, com estrutura hexagonal tipo Mn_5Si_3 ($D8_8$), na composição $\text{Hf}_{52}\text{Si}_{38}\text{B}_{10}$, e a proposta de Rudy (1969) para a existência da fase ternária “ $?\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$ ”, com a mesma estrutura, ambas na seção isotérmica a 1300 °C do sistema Hf–Si–B, as quais não foram observadas neste estudo da seção isotérmica a 1600 °C.

Figura 5.98 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 27.
A – Liga Hf53Si38B09 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
B – Liga Hf53Si38B09 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.96C**, Hf45Si30B25-TT (28), verifica-se a presença das fases HfB₂, Hf₅Si₄ e HfSi. A micrografia dessa liga, **Figura 5.99A**, mostra grandes porções da fase Hf₅Si₄, numa microestrutura heterogênea em que é a matriz, com as fases HfB₂ e HfSi em menores proporções. Comparando-se este resultado com o difratograma, **Figura 5.85E**, e com micrografias da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.90 e 5.99B**, onde se observa a presença das fases HfB₂, Hf₃Si₂, Hf₅Si₄, HfSi, HfSi₂ e Si_{SS}, verifica-se que as fases Hf₃Si₂, HfSi₂ e Si_{SS}, originadas das reações eutéticas $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{HfB}_2$ (**m1-II4**), $L \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{HfB}_2$ e $L \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$, se dissolveram completamente, e as partículas de HfB₂, originadas das reações eutéticas $L \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{HfB}_2$ (**m1-II4**) e $L \rightleftharpoons \text{HfSi} + \text{HfB}_2$ (**II5**), se dissolveram parcialmente com o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas, em proveito do coalescimento da fase Hf₅Si₄, observada em menor quantidade na liga Hf45Si30B25 (28) no estado bruto de fusão, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico HfB₂ + Hf₅Si₄ + HfSi, **Figura 5.82**, estando de acordo com a seção isotérmica a 1600°C calculada, **Figura 5.80**.

Figura 5.99 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 28.

A – Liga Hf45Si30B25 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;

B – Liga Hf45Si30B25 no estado bruto de fusão.

Na **Figura 5.96D**, Hf₄₀Si₃₉B₂₁-TT (29), verifica-se a presença das fases HfB₂, HfSi e HfSi₂. A micrografia dessa liga, **Figura 5.100A**, mostra grandes porções da fase HfSi, como matriz, numa microestrutura heterogênea com as fases HfB₂ e HfSi₂ em menores proporções. Comparando-se este resultado com o difratograma, **Figura 5.85F**, e com micrografias da mesma liga no estado bruto de fusão, **Figuras 5.91 e 5.100B**, onde se observa a presença das fases HfB₂, HfSi e HfSi₂, verifica-se que as partículas dessas fases, originadas das reações eutéticas $L \rightleftharpoons \text{HfSi} + \text{HfB}_2$ (**II5**) e $L \rightleftharpoons \text{HfSi}_2 + \text{HfB}_2$, sofreram considerável coalescimento, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico HfB₂ + HfSi + HfSi₂, **Figura 5.82**, estando de acordo com a seção isotérmica a 1600 °C calculada, **Figura 5.80**.

Figura 5.100 – Micrografias (MEV/IERE) da liga Hf–Si–B 29.
 A – Liga Hf40Si39B21 tratada termicamente a 1600 °C durante 48 horas;
 B – Liga Hf40Si39B21 no estado bruto de fusão.

O estudo experimental da seção isotérmica a 1600 °C do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf possibilitou verificar os seguintes campos trifásicos e seções pseudo binárias, conforme apresentado na **Tabela 5.11** e na **Figura 5.82**, e resumidos a seguir: (i) os campos trifásicos $\alpha\text{Hf}_{55} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$; (ii) as seções pseudo binárias $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}_2$.

Esses resultados do sistema Hf–Si–B na seção isotérmica a 1600 °C, não apresentaram indícios da formação da fase ternária “T”, com estrutura hexagonal tipo Mn_5Si_3 ($D8_8$), na composição $\text{Hf}_{52}\text{Si}_{38}\text{B}_{10}$, conforme a proposta de Brukl (1966), nem mesmo da fase ternária “ $?\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$ ”, com a mesma estrutura, conforme a proposta de Rudy (1969), ambas na seção isotérmica a 1300 °C do sistema. Da mesma forma, a existência dos campos trifásicos $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, observados neste estudo na região rica em Hf, não foram previstos por Brukl (1966) e Rudy (1969).

Comparando os resultados deste trabalho com as propostas de Cai et al. (2010) para as seções isotérmicas a 1000 °C e 1300 °C do sistema Hf–Si–B, observa-se concordância na existência dos campos trifásicos $\alpha\text{Hf}_{55} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$. Contudo, aqueles autores previram que nessas temperaturas a fase Hf_5Si_3 entraria no ternário, com algum B dissolvido, o que ensejaria a formação dos campos trifásicos $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$.

Comparando os resultados deste trabalho também com a proposta de Borges Jr. (2007) para a seção isotérmica a 1200 °C experimental do sistema Zr–Si–B, com ligas tratadas termicamente em tempo superior a 900 horas, **Figura 2.27**, observa-se uma grande similaridade entre os dois sistemas, com os silicetos, boretos e campos ternários correlatos.

Da mesma forma, em todos as propostas citadas neste trabalho para o sistema Ti–Si–B, seção isotérmica a 727 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Maex et al. (1989), seção isotérmica a 1600 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Meschter (1989), seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti–Si–B proposta por Ramos (2001) e seções isotérmicas a 700 °C e a 1000 °C do sistema Ti–Si–B propostas por Candioto (2009), a fase Ti_5Si_3 apresenta-se no sistema binário Ti–Si, formando seções pseudo binárias com os boretos de titânio, destacando-se a seção pseudo binária com TiB_2 .

Neste estudo não foram realizadas medições para verificação de faixas de solubilidade de Hf, Si e B nas relações de fases observadas. Contudo, considerando que todas as propostas citadas no trabalho para seções isotérmicas a diversas temperaturas tanto do sistema Hf–Si–B (BRUKL, 1966; CAI et al., 2010; RUDY, 1969) quanto nos sistemas Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007; PARTHÉ e NORTON, 1960) e Ti–Si–B (CANDIOTO, 2011; CANDIOTO, 2009; RAMOS, 2001; MAEX et al., 1989; MESCHTER, 1989), apresentam as seções pseudo binárias entre boretos e silicetos estequiométricas, inferiu-se pela possibilidade dessa condição também nas seções pseudo binárias entre boretos e silicetos de háfnio na proposta deste trabalho para a seção isotérmica a 1600 °C do sistema Hf–Si–B na região rica em Hf,

Figura 5.82.

Tabela 5.11 – Composições das ligas Hf–Si–B tratadas termicamente (TT) a 1600 °C por 48 horas, fases observadas e campo trifásico determinado.

Liga TT Composição em % at. (numeração)	Fases observadas	Campo trifásico
Hf73Si11B16 (23)	$\alpha Hf_{SS}^{(1,2)}$, $HfB^{(2)}$ e $Hf_2Si^{(2)}$	$\alpha Hf_{SS} + HfB + Hf_2Si$
Hf50Si11B39 (24)	$\alpha Hf_{SS}^{(3)}$, $HfB^{(1,2)}$, HfB_2 e Hf_2Si	$HfB + HfB_2 + Hf_2Si$
Hf54Si25B21 (25)	$HfB_2^{(2)}$, $Hf_2Si^{(1,2)}$ e $Hf_3Si_3^{(2)}$	$HfB_2 + Hf_2Si + Hf_3Si_3$
Hf49Si23B28 (26)	HfB_2 , Hf_3Si_3 e $Hf_3Si_2^{(1,2)}$	$HfB_2 + Hf_3Si_3 + Hf_3Si_2$
Hf53Si38B09 (27)	$HfB_2^{(2)}$, $Hf_3Si_2^{(3)}$, $Hf_3Si_4^{(1,2)}$ e $HfSi^{(2)}$	$HfB_2 + Hf_3Si_2 + Hf_3Si_4$
Hf45Si30B25 (28)	HfB_2 , $Hf_3Si_4^{(1,2)}$ e $HfSi$	$HfB_2 + Hf_3Si_4 + HfSi$
Hf40Si39B21 (29)	$HfB_2^{(2)}$, $HfSi^{(1,2)}$ e $HfSi_2^{(2)}$	$HfB_2 + HfSi + HfSi_2$

1 – matriz; 2 – sensível coalescimento em relação à liga no estado bruto de fusão; 3 – tendência à completa dissolução.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu a avaliação experimental da Projeção *Liquidus* e das relações de fases da seção isotérmica a 1600 °C na região rica em Hf do sistema Hf–Si–B. Foram utilizadas matérias-primas de elevada pureza, o que permitiu dirimir as incertezas constatadas na revisão da literatura.

Foram determinadas as composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes em que ela participa e a estabilidade das fases intermediárias nos sistemas binários Hf–Si e Hf–B na temperatura de 1600 °C, as composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes e monovariantes em que ela participa e as relações de fases na região rica em Hf da seção isotérmica a 1600 °C do sistema ternário Hf–Si–B.

No estudo experimental do sistema binário Hf–Si foram determinadas as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi , HfSi_2 e Si_{SS} , formadas a partir das reações $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$, $\text{L} + \text{HfSi} \rightleftharpoons \text{HfSi}_2$ e $\text{L} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{SS}} + \text{HfSi}_2$, e a estabilidade dos campos bifásicos $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$, na temperatura de 1600 °C, e dos campos bifásicos $\text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ e $\text{HfSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$, na temperatura de 1200 °C. Os resultados contrariam a proposta de Gokhale e Abbaschian (1989) para o diagrama atualmente aceito pela literatura para o sistema Hf–Si, e também a proposta mais recente de Yang et al. (2003), e permitem sugerir sensíveis modificações nesses diagramas, destacando-se a comprovação da existência da fase Hf_5Si_3 e a sua estabilidade na temperatura de 1600 °C, e as composições da fase líquida (L) que participa das reações $\text{L} (\sim 32,5\% \text{ at. Si}) + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} (\sim 37\% \text{ at. Si}) + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{L} (\sim 48\% \text{ at. Si}) + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{L} (\sim 52,5\% \text{ at. Si}) + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$.

No estudo experimental do sistema binário Hf–B foram determinadas as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, HfB , HfB_2 e $\text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, formadas a partir das reações $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, $\text{L} + \text{HfB}_2$

$\rightleftharpoons \text{HfB}$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2$ e $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}_{\text{SS}}$, e a estabilidade dos campos bifásicos $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, $\text{HfB} + \text{HfB}_2$ e $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$, na temperatura de 1600 °C. Os resultados, de uma forma geral, confirmam a estabilidade das fases do sistema Hf–B bem como as transformações propostas por Rudy e Windisch (1966).

No estudo experimental da projeção *Liquidus* do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf foram determinadas as fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi , HfSi_2 , HfB e HfB_2 , formadas a partir das reações $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{L} \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{HfSi}$, $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB}$, $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{L} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 \rightleftharpoons \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{HfSi}$ e $\text{L} + \text{HfB}_2 \rightleftharpoons \text{HfB}$. Esses resultados contrariam a única proposta encontrada na literatura para projeção *Liquidus* do sistema ternário Hf–Si–B (CAI et al., 2010), especialmente na composição da fase líquida (L) que participa das reações $\text{L} (\sim\text{Hf}65\text{Si}26\text{B}09\% \text{ at.}) \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ e $\text{L} (\sim\text{Hf}56\text{Si}35\text{B}09\% \text{ at.}) \rightleftharpoons \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, na dimensão dos campos $\text{L} + \text{Hf}_2\text{Si}$ e $\text{L} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ da superfície *Liquidus*, e especialmente na formação da fase Hf_5Si_3 , independente de impurezas, a qual Cai et al. (2010) consideraram $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_x$, ou seja, estabilizada por boro.

No estudo experimental da seção isotérmica a 1600 °C do sistema ternário Hf–Si–B na região rica em Hf foi determinada a estabilidade das fases $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}}$, Hf_2Si , Hf_5Si_3 , Hf_3Si_2 , Hf_5Si_4 , HfSi , HfSi_2 , HfB e HfB_2 , nos campos trifásicos $\alpha\text{Hf}_{\text{SS}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ e nas seções pseudo binárias $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$ e $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}_2$.

Esses resultados contrariam as poucas propostas encontradas na literatura para seções isotérmicas do sistema ternário Hf–Si–B. Não foram encontrados indícios de formação da fase ternária com estrutura hexagonal tipo Mn_5Si_3 ($D8_8$), conforme as

propostas de Brukl (1966) e de Rudy (1969), ambas na seção isotérmica a 1300 °C do sistema Hf–Si–B, os quais também não previram a estabilidade da fase Hf_5Si_3 e em consequência, dos campos trifásicos $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, observados neste estudo. Da mesma forma, não foram encontrados indícios da existência da fase ternária $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ proposta por Cai et al. (2010) para as seções isotérmicas a 1000 °C e a 1300 °C do sistema Hf–Si–B, que pode ser interpretada como a fase Hf_5Si_3 , a qual existe em mais altas temperaturas no sistema binário Hf–Si, e que seria estabilizada pela adição de boro, entrando no ternário, nessas temperaturas, o que ensejaria a formação dos campos trifásicos $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_3\text{Si}_2$, $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ e $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$, não observados na seção isotérmica a 1600 °C estudada neste trabalho.

Os dados existentes na literatura para outros sistemas ternários MR (grupo IV)–Si–B, particularmente para os sistemas Zr–Si–B (BORGES Jr., 2007) e Ti–Si–B (CANDIOTO, 2009; MAEX et al., 1989; MESCHTER, 1989; RAMOS, 2001), em temperaturas abaixo de 1600 °C, demonstram a estabilidade das fases Zr_5Si_3 e Ti_5Si_3 , com estrutura tipo Mn_5Si_3 (D_{8h}), o que reforça a proposta deste trabalho para a existência da fase Hf_5Si_3 e sua estabilidade a 1600 °C, independentemente de impurezas.

REFERÊNCIAS

ADAMSKY, R. F. Unit cell and space group of orthorhombic SiB_6 . **Acta Crystallographica**, Carborundum Company, Research and Development Center, n. 11, p. 744, 1958.

AIKIN JR., R. M. On the Ductile-To-Brittle Transition Temperature in MoSi_2 . **Scripta Metallurgica et Materialia**, n. 26, p. 1025-1030, 1992.

ALLIBERT, M. Determination of The Boron-Rich Side of The B-Si Phase Diagram. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 82, p. 245-254, 1981.

ANDERSSON, S.; LUNDSTRÖM, T. The Solubility of Chromium in b-Rhombohedral Boron as Determined in CrB_{-41} System by Single-Crystal Diffractometry. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 2, p. 603-611, 1970.

ANTON, D. L.; SHAH, D. M. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 288, p. 141-150, 1993.

ARABEI, B. G. Interaction in the System Si-B. **Inorganic Materials**, traduzido de Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Neorganicheskie Materialy, v. 15, n. 9, p. 1589-1591, 1979.

BEHRANI, V.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J.; AKINC, M. Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys. **Intermetallics**, v. 14, n. 1, p. 24-32, 2006

BEWLAY, B. P.; YANG, Y.; CHANG, Y.A. Solid-state phase equilibria in metal-rich Hf-Ti-Si system at 1350°C. **Intermetallics**, v. 16, n. 3, p. 353-359, 2008.

BEWLAY, B. P.; BISHOP, R. R.; JACKSON, M. R. Metallkd, 90, 6, 1999. In: YANG, Y.; CHANG, Y.A.; ZHAO, J.-C.; BEWLAY, B.P. Thermodynamic Modeling of the Nb-Hf-Si Ternary System. **Intermetallics**, v. 11, n. 5, 407-415, 2003.

BEWLAY, B. P.; SUTLIFF, J. A.; BISHOP, R. R. Evidence for the Existence of Hf_5Si_3 . **Journal of Phase Equilibria**, v. 20, n. 2, p. 109-120, 1998.

BITTERMAN, H. System B-Hf. **Thermochemical Database for light Metal Alloys**. London: Office for Official Publications of the European Communities, v. 2, p. 120-122, 1998.

BITTERMAN, H.; ROGL, P. **Journal of Phase Equilibria**, v. 18, n. 1, p. 24-27, 1997.

BLANKS, S. Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, Private Communication, 1978. In: CAI, G.M. et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Hf-Si-B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 148-154, 2010.

BORGES Jr., L. A. Avaliação Experimental do Sistema Zr-Si-B. 2007. 199 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

BORGES Jr., L. A.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A. New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, n.2, p. 140-146, 2003.

BROSSET, C.; MANGNUSSON, B. Nature, 187, 54, 1960. In: SAMSONOV, G. V.; SLEPTSOV, V. M. Preparation of boron-silicon alloys. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v.3, n. 6, p. 488-496, 1963.

BRUKL, C.E. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, The Zr-Si and Hf-Si Systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, 1968, 72 p., Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-65-2.

BRUKL, C.E. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, 1966, p. 1-95, Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-65-2.

CAI, G. M.; ZHENG, F.; YI, D. Q.; CHEN, H. M.; ZHOU, S. X.; LONG, Z. H.; JIN, Z. P. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Hf-Si-B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 148-154, 2010.

CALLMER, B. An Accurate Refinement of the β -Rhombohedral Boron Structure. **Acta Crystallographica**, Carborundum Company, Research and Development Center, B33, 1951-1954, 1977.

CANDIOTO, K. C. G.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A.; GABRIEL, S. B. Rapid solidification and phase stability evaluation of Ti–Si–B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 17, p. 5263-5268, 2011.

CANDIOTO, K. C. G. **Solidificação e avaliação de estabilidade de ligas do sistema Ti–Si–B**. 2009. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CANDIOTO, K. C. G.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. Microstructural characterization of Nb–B–Si alloys with composition in the Nb–Nb₅Si₂B (T₂-phase) vertical section. **Materials Characterization**, v. 47, n. 3-4, p. 241-245, 2001.

CANNON, J. F.; FARNSWORTH, P. B. High pressure syntheses of ThB₁₂ and HfB₁₂. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 92, n. 2, p. 359-368, 1983.

CELOTTI, G.; NOBILI, D.; OSTOJA P. Lattice parameter study of silicon uniformly doped with boron and phosphorus. **Journal of Materials Science**, v. 9, n. 5, p. 821-828, 1974.

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**. 2007. 137 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São paulo, Lorena, 2008.

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, p. 452-455, 2006.

CHAN, K. S.; DAVIDSON, D. L. The Fracture resistance and crack-tip micromechanics of in-situ intermetallic composites (JOM). **Journal of the Less-Common Metals**, v. 48, n. 9, p. 62-67, 1996.

CHANG, Y. A. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1966, p. 1-51, Technical Report, parte II, v. V, AFML-TR-65-2.

CLINE, C. F.; SANDS, D. E. Nature, n. 185, p. 456, 1960. In: Preparation of high purity SiB₄ by solid-state reaction between Si and B. **Ceramics International**, v. 15, n. 2, p. 73-78, 1989.

CLINE, C. F. An Investigation of the Compound Silicon Boride (SiB₆). New York: **Journal of the Electrochemical Society**, v. 106, p. 322-325, 1959.

COLTON, E. **Journal of American Chemical Society**, n. 82, p. 1002, 1960.

COTTER, P. G.; KHON, J. A.; POTTER, R. A. Physical and X-Ray Study of the Disilicides of Titanium, Zirconium and Hafnium. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, n. 1, p. 11-12, 1956.

CRESPO, J. F.; TERGENIUS, L. E.; LUNDSTRÖM, Y. J. The solid solution of 4d, 5d and some p elements in β -rhombohedral boron. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 77, n. 1, p. 147-150, 1981.

DAAMS, J. L. C.; VILLARS, P.; VAN VUCHT, J. H. N. **Atlas of Crystal Structure Types**. Ohio: Materials Park, ASM International, p. 6799, 1991.

DEANKO, M.; KEPAPTSOGLU, D. M.; MULLER, D.; JANICKOVIC, D.; SKORVANEK, I.; HRISTOFOROU, E.; SVEC, P. Identification and quantification of microstructures formed during nanocrystallization of amorphous (Fe, Co)-Nb-(Si, B) systems. Oxford: **Journal of Microscopy**, v. 223, n. 3, p. 260-263, 2006.

DIMIDUK, D. M.; PEREPEZKO, J. H. Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material. **Materials Research Society (MRS) Bulletin**, v. 28, n. 9, p. 639-645, setembro, 2003.

ESIN, Yu. O.; KOLESNIKOV, S. P.; BAEV, V. M.; ERMAKOV, A. F. Tezisy Nauchn. Soobshch. Vses. Konf. Str. Svoistvam Met. Shlakovykh Rasplavov, 3^a Ed., v. 2, p. 182-183, 1978. In: MASSALSKI, T.B. **Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v.1-3, p. 488-489, 1996.

ETTMAYER, P.; HORN, H.C.; SCHWETZ, K.A.. Mikrochim. Acta Suppl., 4, 87-95, 1970. In: MASSALSKI, T.B. **Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v.1-3, p. 488-489, 1996.

FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. Report NSF-AFOSR joint workshop on future ultra-high temperature materials. **Refractories Applications & News**, v. 10, n. 1, p. 24-26, 2005 . Disponível em: <http://nsf.gov/mps/dmr/reports.jsp>. Acesso em: setembro de 2011.

FENISH, R.G.. A New Intermediate Compound in the Titanium-Boron System, Ti_3B_4 . **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, v. 236, p. 804, 1966.

FARIA, M. I. S. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; AVILLEZ, R. R. Microstructural characterization of as-cast Co–Si alloys. **Materials Characterization**, v. 56, n. 1, p. 66-72, 2006.

FERNANDES, P. B.; RODRIGUES, G.; SILVA, G.; RAMOS, E. C. T.; NUNES, C. A.; SANDIM, H. R. Z. RAMOS, A. S. On the T_2 -phase formation in mechanically alloyed Nb–Si and Nb–Si–B powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434-435, p. 530-534, 2007.

FERNANDES, P. B.; COELHO, G. C.; FERREIRA, F; NUNES, C. A.; SUNDMAN, B. Thermodynamic modeling of the Nb–Si System. **Intermetallics**, v. 10, n. 10, p. 993-999, 2002.

FERNANDES, P. B. **Cálculo termodinâmico do sistema Nb–Si**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

FERNANDES, P. B. **Avaliação Experimental e modelagem termodinâmica do sistema Ta-Si-B na região rica em tântalo.** 2009. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

FERREIRA, F. **Modelagem termodinâmica dos sistemas Nb-Si-B e Mo-Si-B.** 2003. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

FIORANI, J. M.; COELHO, G. C. **Thermodynamic Modeling of the Si-B System.** Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Relatório Científico, Projeto Fapesp, Número 06/02481-2, 2006.

FRIES, S.; LUKAS, H. L. System B-Si. Thermochemical Database for light Metal Alloys. London: **Office for Official Publications of the European Communities**, v. 2, p. 126-128, 1998.

FULLER, J.; SACKS, M. D. Special section on Ultra-High Temperature Ceramics (UHTC). **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16, p. 5885-6066, 2004.

GARCIA, A. Solidificação: fundamentos e definições. Campinas: **Editora Unicamp**, 2001.

GEIST, D.; KLOSS, R.; FOLLNER, H. Verfeinerung des beta-rhomboedrischen Bors. **Acta Crystallographica**, section B, 26B, p. 1800-1802, 1970.

GIESE Jr., R. F. **Polyhedral Groups in the Phase Sib₆**. New York State University, Department of Geological Sciences, v. 3, p. 151-157, 1970.

GIGOLOTTI, J. C. J.; CHAD, V. M.; FARIA, M. I. S. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. Microstructural characterization of as-cast Cr-B Alloys. **Materials characterization**, v. 59, n. 1, p. 47-52, 2008.

GIGOLOTTI, J. C. J. **Estudo Experimental do Sistema Cromo-Boro**. 2003. 127 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2003.

GLASER, F.W. et al. A Study of Some Binary Hafnium Compounds. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, n. 197, p. 1119-1120, 1953.

GOKHALE, A. B.; ABBASCHIAN, G. J. The Hf-Si (Hafnium-Silicon) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 10, n. 4, p. 390-393, 1989.

GSCHNEIDER, K. A.; CALDERWOOD, F. W.; CALDERWOOD, Jr. Intra Rare Earth Binary Alloys: Phase Relationships, Lattice Parameters and Systematics. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Gschneider Jr., K. A.; Eyring, L. (Ed.). Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, v. 8, p. 1-161, 1986.

HACK, K. (Ed.), **The SGTE Case Book: Thermodynamic at Work**. London: The Institut of Materials, 1996.

HARSON, D.P. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1966, p. 1-41, Technical Report, parte II, Vol. XI, AFML-TR-65-2.

HARTMANN, H.; EBERT, F.; BRETSCHNEIDER, O. Elektrolytische Gewinnung von Alpha und Beta Wolfram. **Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie**, n. 198, p. 116-140, 1931.

HAVINGA, E.E.; DAMAMA, H.; HOKKELING, P. Compounds and Pseudo-Binary Alloys with the Al_2Cu (C16) - Type Structure. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 27, n. 3, p. 169-186, 1972.

HESSE, J. In range of the primary crystal surface for the fcc phase. *Z. Metallkd*, v. 59, p. 499-502, 1968. In: MASSALSKI, T. B. **Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, v. 1-3, p. 488-489, 1996.

HOLLECK, H. J. *Nucl. Mater.*, n. 21, p. 14-20, 1967. In: ROGL, P.; POTTER, P. E. A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Boron, **CALPHAD**, v. 12, n. 3, p. 207-218, 1988.

HOM, T.; KISZENIK, W.; POST, B. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond. **Journal of Applied Crystallography**, V. 8, p. 457-458, 1975.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL – INB. **Elemento Combustível**. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/>. Acesso em: 09 Jun 2011.

INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO – IAE. **Turbina Aeronáutica de Pequena Potência de 5000 N (TAPP 5000)**. Disponível em: http://www.iae.cta.br/noticias/20082009_etapa_projeto_turbina_aeronautica.php. Acesso em: 09 Jun 2011.

JACKSON, M. R.; BEWLAY, B. P.; ROWE, R. G.; SKELLY, D. W.; LIPSITT, H. A. A High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. **Journal of Metals (JOM)**, v. 48, n. 1, p. 39-43, 1996.

JAMIESON, J. C. Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium. Washington D.C.: **Science**, v. 139, n. 3556, p. 762-764, 1963.

KARPINSKIY, O. G.; EVSEEV, B. A. X-Ray Investigation of the Hf-Si System from 37 to 65 at.% Si. **Russian Metallurgy**, traduzido de Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, v. 3, p. 128-130, 1969.

KATRYCH, S.; GRYTSIV, A.; BONDAR, A. ; ROGL, P.; VELIKANOVA, T.; BOHN, M. Structural materials: metal–silicon–Boron. The Nb-rich corner of the Nb–Si–B system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 2, 493-497, 2004.

KAUFMAN, L.; CLOUGHERTY, E. RTD-TDR-63-4096, parte I, p. 389, 1963. In: **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, 1966, p. 21-23, Technical Report, parte II, v. XI, AFML-TR-65-2.

KEPAPTSOGLOU, D. M.; POLYCHRONIADIS, G.; EFTHIMIADIS, K. G.; SVEC, P.; HRISTOFOROU, E. Electron microscopy study of (Fe–Co)–Nb–Si–B alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, n. 5, p. 1775-1779, 2006.

KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. Viena: Hartstoffe, Springer-Verlag, p. 478, 1963. In: RUDY, E. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1966, p. 1-95, Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-62-2, p. 1-95, 1966.

KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. Recent Developments in the Field of Silicides and Borides of the High-Melting-Point Transition Metals. **Powder Metallurgy**, v. 1-2, p. 145-171, 1958.

KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. Binary Silicides Systems (Ti-Si, Zr-Si, Hf-Si, V-Si, Nb-Si, Ta-Si, Cr-Si, Mo-Si, and W-Si). Symposium on Powder Metallurgy, **Iron and Steel Institute**, Special Report, n. 58, p. 296-301, 1954.

KIEFFER, F.; BENESOVSKY, F.; HONK, E. Z. **Zeitschrift Fuer Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 268, p. 191, 1952.

KNARR, W. Dissertation, Univ. of Kansas, 1959. In: BRUKL, C. E. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1966, p. 1-95, Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-65-2.

KOPYLOVA, V. P.; NAZARCHUK, T. N. Determination of Free Metals and Oxides in Powdered Disilicides of Transition Metals of Groups IV-VI. Industrial Laboratory, **I. M. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science**, v. 43, p. 485-487, 1977.

KOTUR B. Y.; RATUSH, G. M. Isothermal Section of the Sc-Hf-Si System at 1070 K. **Inorganic Materials**, traduzida de Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, v. 27, n. 3, p. 422-425, 1991.

KRAUS, W; NOLZE, G. PowderCell for Windows (version 2.4). Berlim: **Federal Institute for Materials research and testing**, 1999.

KREYNES, P. H. et al. Lifetime Embrittlement of Reactor Core Materials. In: **International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry**, 11, 1994, Garmisch-Partenkirchen (Germany), PBD, p. 11-14.

KRUPKA, M. C. **U.S. Atomic Energy Community**, LA-2611, p. 1-137, 1962.

KUGAI, L. N. Chemical Stability of Borides of Transition Metals of Groups IV-VI in Alkaline Solutions. **Inorganic Materials**, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, v. 8, n. 4, p. 669-670, 1972.

KUZ'MA, Yu. B.; TELEGUS, V. S.; MARKO, M. A. Phase Equilibria in the Systems Hafnium-Niobium-Boron and Tantalum-Chromium-Boron. Kiev: **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, traduzido de Poroshkovaya Metallurgiya, n. 4, p. 66-71, 1972.

KUZ'MA, Yu. B.; SVARICHEVSKAJA, S. I.; TELEGUS, V. S. Kiev: **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 102, n. 6, p. 61-65, 1971.

KUZ'MA, Yu. B.; LAKH, V. I.; STADNYK, B. I.; KOVALIK, D. A. Kiev: **Poroshkovaya Metallurgiya**, n. 96 (12), p. 59-63, 1970.

LIMA, B. B. **Determinação experimental da seção isotérmica a 1600°C e da projeção liquidus na região rica em V do sistema V-Si-B**. 2004. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

LUKAS, H.L.; HENIG, E.T.; ZIMMERMAN, B. **CALPHAD**, v. 4, n. 4, p. 241-254, 1980.

MAEX, K.; GHOSH, G.; DELAEY, L.; PROBST, V.; LIPPENS, P.; VAN DEN HOVE, L.; KEERSMAECKER. Stability of As and B doped Si with respect to overlaying CoSi₂ and TiSi₂ thin films. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 5, setembro-outubro, p. 1209-1217, 1989.

MAGNUSSON, B.; BROSSET, C.. The Crystal Structure of B_{2.89}Si. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 16, p. 449-455, 1962.

MARTINS, J. B. **A história do átomo: de Demócrito aos quarks**. São Paulo: Ciência Moderna, cap. 3, 2001.

MASSALSKI, T. B. Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: **Materials Park, ASM International**, 1996, v. 1-3, p. 488-489.

MASSALSKI, T. B. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. Ohio: **Materials Park, ASM International**, 1995, v. 1-10, p. 5704-5705.

MASSALSKI, T. B. Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Ohio: **Materials Park, ASM International**, 1990.

MATKOVICH, V. I. Interstitial Compounds of Boron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 8, p. 1804-1806, 1961.

MATKOVICH, V. I. **Acta Crystallographica**, n. 13, p. 679, 1960.

McCARTY, L. V.; KASPER, J. S.; HORN, F. H.; DECKER, B. F.; NEWKIRK, A. E. A New Crystalline Modification of Boron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 2592, 1958.

McCLAIRE, L. A. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1964, Technical Report, parte III, ASD-TDR-62-204.

MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D. M. Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 24A, p. 501-504, 1993.

MESCHTER, P. J. Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide/Refractory Ceramic Mixtures. In: **Interfaces in Metal-Ceramics Composites**. Lin, R. Y.; Arsenault, R. J.; Martins, G. P.; Fishman, S. G. (editores). The Minerals, Metals & Materials Society, p. 103-109, 1989.

MITRA, R. Mechanical Behaviour and Oxidation Resistance of Structural Silicides. **International Materials Reviews**, v. 51, n. 1, p. 13-64, 2006.

MOERS, K.; AGTE, C. **Zeitschrift Fuer Anorganische und Allgemeine Chemie**, n. 198, p. 262, 1931.

MURAKAMI, T.; XU, C. N.; KITAHARA, A.; KAWAHARA, M.; TAKAHASHI, Y.; INUI, H.; YAMAGUCHI, M. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. **Intermetallics**, v. 7, n. 9, p. 1043-1048, 1999.

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE. Materials Database Station. **PaulingFile**: Basic Database for Crystal Structures. Disponível em: http://mits.nims.go.jp/db_top_eng.htm. Acesso em: 06 Out 2008.

NICHOLLS, J. R. Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines. **MRS Bulletin**, setembro, n. 28, p. 659-670, 2003.

NORTON, J. T.; BLUMENTHAL, H.; SINDEBAND, S. J. **Metallurgical and Materials Transactions**, n. 185, p. 749-751, 1979.

NOWOTNY, H.; BRAUN, H.; BENESOVSKY, F. On the Binary Systems with Hafnium. **Radex-Rundsch**, p. 367-372, 1960.

NOWOTNY, H. et al. Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silizium-Legierungen. **Monatshefte Fuer Chemie**, n. 91, p. 975-990, 1960.

NOWOTNY, H.; LAUBE, E.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. A Contribution to the Structure of Refractory Hafnium Phases: HfC-UC, Hf₂Si, HfSi and Hf₅Si₃(C). **Monatshefte Fuer Chemie**, n. 89, p. 701-707, 1958.

NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; KIEFFER, R. Beitrag zum aufbau der systeme niob-bor und tantal-bor. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 50, n. 7, p. 417-423, 1959.

NOWOTNY, H.; SCHOB, O.; BENESOVSKY, F. Die Kristallstruktur von Zr₂Al und Hf₂Al. **Monatshefte Fuer Chemie**, v. 92, n. 1218, p. 1300-1303, 1961.

NUNES, C. A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M. R.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; GRYTSIV, A.; ANDRE, G.; BOUREE, F.; OKADA, S. The NbB₂ phase revisited: Homogeneity range, defect structure, superconductivity. **Acta Materialia**, v. 53, p. 3679-3687, 2005.

NUNES, C. A.; LIMA, B. B.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. *Liquidus* Projection in the V-rich region of the V-Si-B system. In: **Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materias e Mineração**, 60, 2005. Anais. Belo Horizonte, 2005, p. 746-753.

NUNES, C. A.; LIMA, B. B.; COELHO, G. C.; ROGL, P.; SUZUKI, P. A. On the stability of the V_5B_6 -phase. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 370, p.164-168, 2004.

NUNES, C.A., SAKIDJA, R., DONG, Z., PEREPEZKO, J. Liquidus Projection for the Mo-rich Portion of the Mo–Si–B Ternary System. **Intermetallics** v. 8, n. 4, p. 327-337 2000.

NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; PINTO Jr., D. M.; DE CAMARGO GANDOLPHO, K. C.; BORGES JUNIOR, L. A.; RODRIGUES, G. Phase Stability in the Nb–rich Region of the Nb–B–Si System. In: MORRIS, D. G.; NAKA, S.; CARON, P. (Ed.). **Intermetallics and Superalloys**. Weinheim: Wiley–VCH, 2000, v. 10 (Euromat, 1999).

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

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H. Phase Stability in High Temperature Mo-rich Mo–B–Si Alloys. In: **Structural Intermetallics**, editado por Nathal, M. V. et al. Warrendale: TMS, 1997, p. 831-839.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. The B-Si (Boron-Silicon) system. **Bulletin Alloy Phase Diagram**, v. 5, n. 5, p. 478-484, 1984.

PADERNO, Yu. B.; SEREBRYSKOVA, T. I.; SAMSONOV, G. V. Tavetn. Met., n. 32 (11), p. 48-50, 1959. In: ROGL, P.; POTTER, P. E. A Critical Review and

Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Boron, **CALPHAD**, v. 12, n. 3, p. 207-218, 1988.

PARTHÉ, E.; NORTON, J. T. Das Dreistoffsystem Zirkonium–Silicium–Bor. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 91, p. 1127-1133, 1960.

PADILHA, A. F.; JUNIOR SICILIANO, F. Curso: encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo: **Associação Brasileira de Metalurgia**, cap. 3, p. 20-25, 1995.

PEREIRA, P. A. S. **Estudo preliminar da aplicação da técnica de correntes parasitas visando a inspeção submersa de elementos combustíveis**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Naval e Oceânica) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Naval e Oceânica, 2007.

PETROVIC, J. J. Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural silicides. **Intermetallics**, v. 8, p. 1175-1182, 2000.

PETROVIC, J. J. High temperature structural silicides. **Ceramic Engineering & Science Proceedings**, v. 18, n. 3, p. 3-17, 1997.

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

PFEIFER, H. -U.; SCHUBERT, K. kristallstruktur von Zr_5Si_4 . **Zeitschrift Fuer Metallkunde**, v. 57, p. 884-888, 1966.

PINTO Jr., D. M.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; FERREIRA, F. *Liquidus* projection of Nb-Si-B system in the Nb-rich region. **Intermetallics**, v. 11, p. 251-255, 2003.

PITRUS, R. K. Determination of hafnium in zircaloy clad by means of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 283-288, 1988.

PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M. Binary Constitution Diagrams of System Composed of Various Elements and Boron. **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 5, n. 113, p. 48-56, 1972. Traduzido de Sov. Powd. Metall. Met. Ceram., 11, 378-384, 1972.

PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M.; ROMANOVICH, I. V.; LEVINSKII, YU. V.; PROKOF'EV, S. A. Phase Diagram of the Hafnium-Boron system. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, v. 7, 1769-1772, 1970.

POST, B.; GLASER, F.; MOSKOWITZ, D. **Journal of Chemical Physics**, n. 22, p. 1264, 1954.

PREDEL, B.; HOCH, M.; POOL, M. **Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria: A Practical Introduction**. Germany: Springer, 1992.

RAMBERG, C. E.; BEATRICE, P.; KUROKAWA, K.; WORRELL, W. L. High Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides. In: BRIANT, C. L. et al. (Ed.)

High Temperature Silicides and Refractory Alloys. Pittsburgh: Materials Research Society Symposium Proceedings, 1994, v. 322, p. 243-253.

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. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; GRYTSIV, A.; ROGL, P. $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2004.

RAMOS, A. S. **Determinação da seção isotérmica a 1250°C e da projeção liquidus do sistema Ti–Si–B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B.** 2001. 125 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

RAYNOR, G. V. The Lattice Spacings of the Primary Solid Solutions of Silver, Cadmium and Indium in Magnesium. **Proceedings of the Royal Society of London**, series A, 174A, p. 457-471, 1940.

RHINES, F. N. **Phase Diagrams in Metallurgy:** Their Development and Application. New York: McGraw-Hill Book Company, 1956.

RIETVELD, H. M. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1967.

RIZZO H. F.; BIDWELL L. R. Formation and Structure of SiB_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 43, p. 550-552, 1960.

RIZZO, H.; WEBER, B.; SCHWARTZ, M. **Journal of American Chemical Society**, v. 43, p. 497, 1960.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. FullProf (Version 3.5d). LLB-JRC, 1998. In: CAI, G.M. et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Hf–Si–B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p. 148-154, 2010.

RUNDQVIST S. et. al. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 13, p. 425-432, 1959.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Lattice parameters and thermal expansion of the T_2 -phase of the Nb–Si–B system investigation by high-temperature x-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 12, p. 181-188, 2004.

ROGL, P.; BITTERMANN, H. On the ternary system hafnium–boron–carbon. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 154, p. 257-262, 2000.

ROGL, P.; POTTER, P. E. A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium–Boron. **CALPHAD**, v. 12, n. 3, p. 207-218, 1988.

ROGL, P.; NOVOTNY, N.; BENESOVSKY, F. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 102, p. 971-984, 1974.

ROSS, R. G.; HUME-ROTHERY, W. High Temperature X-Ray Metallography. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 5, p. 258-270, 1963.

ROSSTEUTSCHER, W.; SCHUBERT, K. Strukturuntersuchungen in einigen T(4-5) - B(4-5) Systemen. **Zeitschrift Fuer Metallkunde**, v. 56, p. 813-822, 1965.

ROMANS, P. A.; PAASSHE, O. G.; KATO, H. The Transformation Temperature of Hafnium. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 8, p. 213-215, 1965.

ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (KTH). Thermo-Calc (versão M). Estocolmo: **Thermo-Calc Software Company**, 1999.

RUBIA de la, T. D.; BULATOV, V. V. Materials research by means of multiscale computer simulation. **MRS Bulletin**, v. 26, p. 169-170, Mar. 2001.

RUDY, E. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, AFML-TR-65-2, parte 4, 1969, p. 689. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams**. Ohio: ASM – The Materials Information Society, 1996, v. 1-3, p. 488-489.

RUDY, E. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, 1969, p. 689, Technical Report, parte 4, AFML-TR-65-2.

RUDY, E.; WINDISCH, S. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1966, p. 1-42, Technical Report, parte II, v. IX, AFML-TR-65-2.

RUDY, E.; BENESOVSKY, F. **Monatshefte Fuer Chemie**, n. 92, p. 415-440, 1961.

RUSSELL, R. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, p. 724-731, 2004.

SALANOUBAT, D. Sur l'existence d'une phase riche en bore dans le systeme bore-silicium. **Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires**, v. 18, p. 109-120, 1981.

SAMSONOV, G.; SLEPTSOV, V. Zh. Neorg. Khim., 8, 2009-2011, 1963. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams**. Ohio: ASM – The Materials Information Society, 1996, v. 1-3, p. 488-489.

SAMSONOV, G.; SLEPTSOV, V. **Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR**, v. 8, p. 1066, 1962.

SAMSONOV, G.V.; LATYSHEVA, V.P. About chemical compounds of boron with silicon. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 105, 499, 1955.

SCHOB, O.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.. The Ternary Systems (Ti, Zr, Hf-Al-Si). Planseeber: **Pulvermetall**, v. 10, p. 65-71, 1962.

SCHOB, O.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.. Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen: Zr-Al-Si und Hf-Al-Si ($\text{ZrAl}_3(\text{Si})$; ZrSiAl ; $\text{Hf}(\text{Si},\text{Al})$; Zr_3Si_2 ; Hf_3Si_2). **Monatshefte Fuer Chemie**, v. 92, p. 1218-1226, 1961.

RUDY, E.. Thesis, Technische Hochschule, Vienna, 1960. In Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, The Zr-Si and Hf-Si Systems. Ohio: **Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab**, 1968, p. 21-23, Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-65-2.

SCHNEIBEL, J. H.; LIU, C. T.; EASTON, D. S.; CARMICHAEL, C. A. Microstructure and mechanical properties of $\text{Mo-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$ silicides. **Materials Science and Engineering**, A261, p. 78-83, 1999.

SCHOONOVER, J.; YANG, Y.; HEWARD, W. J.; DALPE, D.; DEAL, A.; OTHON, M.; COURNOYER, J. R.; CHANG, Y.A.; LEWIS, D.; BEWLAY, B.P. Microstructural Investigation of Cr-Hf-Si Alloys. **Intermetallics**, v. 16, p. 1109-1117, 2008.

SCHNEIBEL, J. H.; SEKHAR, J. H. Microstructure and properties of $\text{MoSi}_2\text{-MoB}$ and $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ molybdenum silicides. **Materials Science and Engineering**, v. 304, p.204-211, 2003.

SHAH, D. M.; ANTON, D. L.; CHIN, S.; POPE, D. P. In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites. **Materials Science and Engineering**, v. 192/193, p. 658-672, 1995.

SHAH, J. S.; STRAUMANIS, M. E. Thermal Expansion of Tungsten at Low Temperatures. New York: **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 9, p. 3288-3289, 1971.

NAN, S.; YI-HUAN, L. X-Ray Measurement of the Thermal Expansion of Germanium, Silicon, Indium Antimonide and Gallium Arsenide. Wuli Xuebao, **Acta Physica Sinica**, v. 20, n. 8, 699-704, 1964.

SILVA, A. N.; SILVA, G.; RAMOS, A. S.; PASCHOAL, A. L.; RAMOS, E. C. T.; FILGUEIRA, M. Preparation of Ti + Ti₆Si₂B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v. 14, n. 6, p. 585-591, 2006.

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

SLEPTSOV, V. M. Preliminary Variation of the Diagram of the Boron-Silicon System. Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR, 1066-1068, 1962. In: **PaulingFile**: Basic Database for Crystal Structures. Disponível em: http://mits.nims.go.jp/db_top_eng.htm. Acesso em: 06 Out 2008.

SLEPTSOV, V. M.; SAMSONOV, G. V. Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR, 982, 1959. In: **PaulingFile**: Basic Database for Crystal Structures. Disponível em: http://mits.nims.go.jp/db_top_eng.htm. Acesso em: 06 Out 2008.

SMITH, J. F.; BAILEY, D. M. The Structures of ZrGe₂, HfSi₂, HfGe₂. **Acta Crystallographica**, v. 10, p. 341-342, 1957.

SPEAR, K.E. Optimization of Thermodynamic Data for Silicon Borides. **CALPHAD**, v. 11, p. 167-175, 1987.

SPENCER, P. J. **Computer Simulations from Thermodynamic Data: Materials Production and Development**. MRS Bulletin, v. 24, n. 4, p. 18-49, April 1999.

STRAUMANIS, M. E.; AKA, E. Z. Lattice Parameters, Coefficients of Thermal Expansion, and Atomic Weights of Purest Silicon and Germanium. New York: **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 3, 330-334, 1952.

SUN, Z.; YANG, Y.; GUO, X.; ZHANG, C.; CHANG, Y. A. Thermodynamic modeling of the Nb-rich corner in the Nb–Si–B system. **Intermetallics**, v. 19, p. 26-34, 2011.

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, n. 1, p. 33-38, 1996.

TAYLOR, K. Coupled Pair Potential, Thermochemical and Phase Diagram Data for Transition Metal Binary Systems-VII. **CALPHAD**, v. 8, p. 25-66, 1984.

TIPLER, P.A. Óptica e Física Moderna. 4ª ed. New York: **McGraw-Hill Book Company**, v. 4, 1991.

TODOROV, N.; SHURIN, A. K. Phase equilibria in alloys of hafnium with silicon. Kiev: Akademiya Nauk Ukrainskoi SSR, Institut Metallofiziki, **Metallofizika**, v. 33, p. 100-102, 1971.

VIALA, J. C.; BOUIX, J. **Journal of the Less-Common Metals**, n. 71, p. 195-206, 1980.

VICKERY, R. C.; MUIR, H. M. **Refractory Gd and Hf Compounds**. Washington: Dept. of Navy, Bureau of Ships, 1960, 88 p., Technical Report Research Chemicals, RC-145, AD 258218.

VILARS, P.; CALVERT, L. D.; PEARSON, W. B. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. 2nd ed. Ohio: **ASM International**, v. 2, 3 e 4, 1991.

VILLELA, T. F. **Modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo**. 2001. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

VLASSE M., VIALA J. C. The Boron-Silicon Solid Solution: A Structural Study of the SiB-36 Composition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 37, p. 181-188, 1981.

VLASSE, M.; SLACK, G. A.; GARBAUSKAS, M.; KASPER, J. S.; VIALA, J. C. The Crystal Structure of SiB₆. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 63, p. 31-45, 1970.

VOROSHILOV, Yu. V.; KUZ'MA, Yu. B. Kiev: **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 83, s. 11, p. 94-98, 1969.

WALKER, C. B.; MAREZIO, M. Lattice Parameters and Zone Overlap in Solid Solutions of Lead in Magnesium. **Acta Metallurgica**, v. 7, p. 769-773, 1959.

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

WEITZER, F.; ROGL, P.; NOËL, H. The ternary system hafnium–silicon–uranium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 387, p. 246-250, 2005.

WIE, D. M.; DREWRY Jr., D. G.; KING, D. E.; HUDSON, C. M. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5915-5924, 2004.

YAMABE-MITARAI, Y.; GU, Y.; HUANG, C.; VÖLKL, R.; HARADA, H. Platinum–group–metal–based intermetallics as high-temperature structural materials. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 56, n. 9, p. 34-39, September 2004.

YAMAGUCHI, M., INUI, H., ITO, K. **High-Temperature Structural Intermetallics. Acta Materialia**, v. 48, p. 307-322, 2000.

YANG, Y.; SCHOONOVER, J.; BEWLAY, B. P.; LEWIS, D.; CHANG, Y. A. Thermodynamic modeling of the Cr–Hf–Si System. **Intermetallics**, v. 17, p. 305-312, 2009.

YANG, Y.; CHANGA, Y. A.; ZHAO, J.-C.; BEWLAY, B. P. Thermodynamic modeling of the Nb–Hf–Si ternary system. **Intermetallics**, v. 11, n. 5, p. 407-415, 2003.

YIM, W. M.; PAFF, R. J. Thermal Expansion of AlN, Sapphire and Silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 45, s. 3, p. 1456-1457, 1974.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. Programa Man4DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 366, 1995.

ZHAO, J.-C.; BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; CHEN, Q. **Journal of Phase Equilibria**, v. 20, p.40, 2000.

ZHAO, J.-C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 9, p. 622-630, 2003.

ZHAO, J.-C.; BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R. Determination of Nb–Hf–Si phase equilibria. **Intermetallics**, v. 9, n. 8, p. 681-689, 2001.

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, n. 1, p. 40-45, 2000.