

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PAULINO BACCI FERNANDES

**Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Sistema Ta-Si-B na Região  
Rica em Tântalo**

Lorena – SP  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



PAULINO BACCI FERNANDES

**Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Sistema Ta-Si-B na Região Rica em Tântalo**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia dos Materiais.**

**Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.**

**Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes**

Lorena – SP  
2009

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

**Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais  
USP/EEL

Fernandes, Paulino Bacci

Avaliação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Ta-Si-B na região rica em tântalo. / Paulino Bacci Fernandes; orientador Gilberto Carvalho Coelho; Co-orientador Carlos Angelo Nunes. --Lorena, 2009.

142 f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Sistema Ta-Si-B 2. Diagrama de fases 3. Modelagem Termodinâmica I. Título.

CDU 669.018

Esta tese é dedicada...

aos meus queridos pais, **Francisco** (*in memoriam*) e **Enedina**, pelos ensinamentos de amor, correção e ética nos caminhos da vida,

aos meus amigos irmãos, **Letícia**, **Ângela**, **Eugênio**, **José**, **Maria Rita**, **Francisco** (*in memoriam*) e **Fábio** e suas famílias, pelos agradáveis anos de nossas vidas infanto-juvenis e divertidos e às vezes tumultuosos reencontros de nossas vidas adultas,

aos meus preciosos filhos, **Bruno**, **Bianca**, **Breno**, **Lorena** e **Lorenzo**, genro **Eric** e nora **Keila**, pela prazerosa convivência que compartilhamos nos poucos momentos que juntos passamos,

ao meu neto preferido, **Luan**, para que esta minha persistente e obstinada insistência em obter este título de doutor, sirva de exemplo de superação, mostrando que, em qualquer idade, qualquer época, qualquer lugar e qualquer condição social ou financeira é e será sempre possível realizar os mais recônditos sonhos dos seres humanos, e

à minha amada companheira, **Mariangela**, pelo constante incentivo e por sempre acreditar no meu potencial para a conclusão deste trabalho.



# AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos...

ao meu orientador, **Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho**, por sua prestimosa orientação, envolta de engenhosos e necessários conselhos, que muito valorizaram a qualidade deste trabalho,

ao meu co-orientador, **Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes**, por suas sempre eficientes análises e propostas que visavam a melhoria significativa desta tese,

ao **Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki**, pelo apoio sempre útil com que atende aos que necessitam de sua colaboração,

aos colegas, **Alex, Álvaro, Flávio, Maíra, Tales e Vanessa**, pelo auxílio direto no desenvolvimento de minha tese,

ao **Sr. Geraldo do Prado**, por sua incansável disposição para o trabalho, pois foi o grande apoio das etapas experimentais de meu trabalho (e de todos alunos do DEMAR),

aos **professores, colegas e funcionários do DEMAR**, pelos dedicados ensinamentos, ótimo convívio e sadia amizade que me proporcionaram agradáveis anos de estudo neste estabelecimento de ensino, e

especialmente aos meus filhos, **Bruno e Lorena**, por suas inovadoras idéias e sábias sugestões, além da imensa alegria de vê-los seguindo e acompanhando meus passos, pois ele também está em fase de conclusão de seu doutorado em Engenharia de Materiais no ITA e ela está cursando Engenharia Industrial Química na EEL-USP.



Provérbio popular

**“Deus nos deu as nozes, cabe a nós quebrá-las.”**



## RESUMO

FERNANDES, P. B. **Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Sistema Ta-Si-B na Região Rica em Tântalo**. 2009. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

O principal programa de pesquisa do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do DEMAR/EEL-USP é o estudo de estabilidade de fases em ligas dos sistemas Me-Si-B (Me = Metal Refratário), os quais apresentam um interesse crescente na área de ligas com potencial para aplicações em altas temperaturas. Destes estudos, este Grupo está construindo uma base de informações termodinâmicas com a finalidade de extrapolá-las para sistemas de ordem superior. Diversos sistemas já foram ou estão sendo estudados. Dando continuidade a este programa, os objetivos principais deste trabalho são a avaliação experimental do sistema ternário Ta-Si-B em sua região rica em Ta e a modelagem termodinâmica dessa mesma região. A projeção *liquidus* e a seção isotérmica a 1900 °C, ambas na região rica em Ta, de Ramos (2005), são as únicas informações experimentais para o sistema ternário Ta-Si-B encontradas na literatura. Ramos (2005) identifica em várias de suas amostras a presença de uma nova fase ternária, denominada  $\phi$ , de estrutura ainda não determinada. A pesquisa de Ramos (2005) foi realizada sempre com amostras produzidas por fusão em forno a arco, a partir de pedaços de Ta, Si e B puros. Nessa condição de preparação das amostras, houve dificuldade em se alcançar o equilíbrio termodinâmico, mesmo após tratamentos térmicos prolongados (1900 °C por 48 horas). Já, neste trabalho, as amostras foram, em sua maioria, produzidas por tratamento térmico de pastilhas prensadas a partir de pós de Ta, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e TaB. Com essa mudança na forma de confeccionar os experimentos conseguiu-se maior facilidade na obtenção da condição de equilíbrio termodinâmico das amostras durante os tratamentos térmicos, embora ainda com resultados não totalmente satisfatórios. De uma forma geral, os resultados de Ramos (2005) são confirmados no presente trabalho. Uma proposta de relação de fases a 2000 °C é apresentada para a região envolvendo as fases Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>B, T<sub>2</sub>, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> e TaB. A estabilidade da fase D<sub>8</sub>, proposta por Nowotny, Lux e Kudielka (1956), também é confirmada e os resultados sugerem que sua estequiometria seja Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. Nenhuma modelagem termodinâmica para este sistema ternário é encontrada na literatura. A otimização do sistema binário Ta-B é realizada por Kaufman (1991) e Chad (2003). A otimização do sistema binário Ta-Si é realizada por Vahlas, Chevalier e Blanquet (1989) e Kaufman (1991). A otimização do sistema binário Si-B é realizada por Fries e Lukas (1991), Zaitsev e Kodentsov (2001) e Fiorani e Coelho (2006). A única otimização adotada completamente é a de Fiorani e Coelho para o sistema binário Si-B. Para o sistema binário Ta-B é adotada a otimização de Chad (2003) com a inclusão de uma nova fase, denominada  $\phi$ , de alta temperatura, a mesma do sistema ternário, que teria sua origem nesse sistema binário. Já, para o sistema binário Ta-Si é necessária uma nova otimização, por haver algumas inconsistências termodinâmicas nas otimizações anteriores, que poderiam levar a uma descrição inadequada das relações de fases no sistema ternário Ta-Si-B e em sistemas de ordem superior. Neste trabalho é apresentada uma proposta para a modelagem termodinâmica do sistema ternário, que reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais disponíveis.

Palavras-chave: Sistema Ta-Si-B. Diagrama de Fases. Modelagem Termodinâmica.

## ABSTRACT

FERNANDES P. B. **Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the Ta-Si-B System in the Ta-rich Region.** 2009. 142 f. Thesis (Doctoral in Materials Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

Currently, the main research program of the Phase Diagram and Computational Thermodynamics Group of DEMAR/EEL-USP is the study of phase stability in ternary Me-Si-B systems (Me = Refractory Metal), which presents an increasing interest in the area of alloys with potential for applications at high temperatures. It includes the development of a thermodynamic database to evaluate systems of higher order. Several systems have already been studied. Giving continuity to this program, the main objectives of this work are the experimental evaluation of the ternary Ta-Si-B system in the Ta-rich region and the thermodynamic modeling of this system. The *liquidus* projection and an isothermal section at 1900 °C from Ramos (2005), both in the Ta-rich region, are the only experimental information found in literature. Ramos (2005) identifies in several of her samples the presence of a new ternary phase, named as  $\phi$ , of structure not yet determined. The research of Ramos (2005) is carried out with samples produced from pure Ta, Si and B via arc melting. In this method of sample preparation, it is difficult to obtain thermodynamic equilibrium conditions during heat treatments at 1900 °C for 48 h. In the present work, the majority of samples were produced via sintering of pressed pellets from Ta, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TaB powders. With this method of sample preparation, the attainment of equilibrium conditions was easier during the heat treatments, even though not completely satisfactory. In general, the results of Ramos (2005) were confirmed. A proposal for the phase relations at 2000 °C is presented for the region involving the phases Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>B, T<sub>2</sub>, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> and TaB. The stability of the D<sub>88</sub> phase, proposed by Nowotny, Lux and Kudielka (1956), is also confirmed and the results suggest that its stoichiometry is near Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. No thermodynamic modeling for this ternary system is found in literature. The optimization of the binary Ta-B system is carried out by Kaufman (1991) and Chad (2003). The optimization of the binary Ta-Si system is carried out by Vahlas, Chevalier and Blanquet (1989) and Kaufman (1991). The optimization of the Si-B binary system is carried out by Fries and Lukas (1991), Zaitsev and Kodentsov (2001) and Fiorani and Coelho (2006). In this work the thermodynamic data from Fiorani and Coelho (2006) is used for the Si-B system. For the binary Ta-B system it was adopted the optimization from Chad (2003) with the inclusion of the high temperature  $\phi$  phase, the same one of the ternary system, which has its origin in this binary system. In addition, for the binary system Ta-Si a new optimization is necessary, since some thermodynamic inconsistencies in the previous optimizations would lead to an inadequate description of the phase relations in the Ta-Si-B and systems of higher order. Thus, in this work presents for the first time a thermodynamic modeling for the Ta-Si-B system, which reproduces the available experimental results satisfactorily.

Keywords: Ta-Si-B System. Phase Diagrams. Thermodynamic Modeling.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 (a) Ilustração da turbina a jato GE 90-115B, mostrando seus vários componentes. (b) Tendências de variação de pressão e temperatura do início ao fim da turbina. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003). 26
- Figura 2 Melhoramento na eficiência de turbinas a jato, com o aumento das pressões e temperaturas de operação, de uma família de máquinas Rolls-Royce desenvolvidas no período 1970-2000. Adaptado de Nicholls (2003). 27
- Figura 3 Potência específica em função da temperatura de entrada na região da HTP. Adaptado de Dimiduk e Perepezko (2003). 28
- Figura 4 Comportamento, quanto à oxidação, de materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003). 31
- Figura 5 Comportamento, quanto à razão entre as resistências mecânicas normalizadas e as massas específicas, de materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003). 32
- Figura 6 Elementos resistivos para uso em fornos de altas temperaturas sob atmosfera oxidante (BROCHURA..., 2005). 33
- Figura 7 Seção isotérmica do sistema Mo-Si-B a 1600 °C. Adaptado de Nowotny (1957). 34
- Figura 8 Diagrama de fases Ta-Si atualmente aceito. Adaptado de Schlesinger (1994). 37
- Figura 9 Diagrama de fases Ta-B atualmente aceito. Adaptado de Okamoto (1993). 39
- Figura 10 Diagrama de fases Si-B atualmente aceito. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984). 41

Figura 11 Seção Isotérmica a 1900 °C do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta. Adaptado de Ramos (2005).	43
Figura 12 Projeção <i>liquidus</i> do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta (37,5%Si-37,5 % B, em %at.) (RAMOS, 2005).	44
Figura 13 Difratoograma de raios X de uma pastilha de composição Ta <sub>62,5</sub> Si <sub>22,5</sub> B <sub>15</sub> produzida a partir de pós elementares e tratada a 1900 °C por 4 horas em forno ASTRO, sob vácuo de 10 <sup>-5</sup> mbar.	51
Figura 14 Difratoogramas de raios X dos lingotes Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -1 e Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -4, após fusão em forno a arco, sob atmosfera de argônio.	54
Figura 15 Difratoogramas de raios X dos lingotes TaB-1 e TaB-5, após fusão em forno a arco, sob atmosfera de argônio.	54
Figura 16 Difratoogramas de raios X de uma pastilha de composição Ta <sub>61,8</sub> Si <sub>32,7</sub> B <sub>5,5</sub> produzida a partir de pós de Ta, TaB e Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , antes e após TT a 1900 °C por 4 horas em forno ASTRO, sob vácuo de 10 <sup>-5</sup> mbar.	56
Figura 17 Localização de 13 ligas (círculos vermelhos) e 8 regiões (números grandes), da seção isotérmica a 2000 °C, do sistema ternário Ta-Si-B.	59
Figura 18 Difratoograma de raios X da liga 47, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	60
Figura 19 Difratoogramas de raios X das ligas 33 da região 1 e 59 da região 2, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	61
Figura 20 Difratoogramas de raios X das ligas 30 e 40 da região 7, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	62
Figura 21 Difratoogramas de raios X das ligas 32 e 36 da região 3, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	63
Figura 22 Difratoogramas de raios X das ligas 34 da região 4 e 69 da região 8, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	64
Figura 23 Difratoogramas de raios X das ligas 48 e 70 da região 5, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	65

Figura 24 Difractogramas de raios X das ligas 42 e 49 da região 6, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	66
Figura 25 Localização da composição de 7 amostras do sistema ternário Ta-Si-B relativas à fase D8 <sub>8</sub> e à projeção <i>liquidus</i> .	67
Figura 26 Difractogramas de raios X da amostra 78, antes e após TT em forno bipolar a 1800 °C por 24 horas, sob atmosfera de argônio.	69
Figura 27 Difractogramas de raios X da amostra 79, antes e após TT em forno bipolar a 1800 °C por 24 horas, sob atmosfera de argônio.	69
Figura 28 Difractogramas de raios X da amostra 71: uma AC sem TT, outra AC após TT e a última de pós após TT, ambas em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	71
Figura 29 Difractogramas de raios X da amostra 71: todas AC, uma sem TT, as outras após TT em forno bipolar, sob atmosfera de argônio; uma a 1800 °C por 16 horas e a outra a 1700 °C por 48 horas.	73
Figura 30 Difractogramas de raios X das amostras 73 e 74, fundidas em forno a arco e TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	74
Figura 31 Difractogramas de raios X das amostras 75 e 76, fundidas em forno a arco e TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.	75
Figura 32 Seções isotérmicas a 1900 °C (RAMOS, 2005) e a 2000 °C (proposta neste trabalho) do sistema ternário Ta-Si-B, na região rica em Ta.	76
Figura 33 Representação geral esquemática dos vários passos envolvidos em uma avaliação crítica termodinâmica usando o método CALPHAD (FERNANDES, 2000).	78
Figura 34 Adaptação do diagrama de fases Ta-Si calculado por Vahlas, Chevalier e Blanquet (1989).	81
Figura 35 Adaptação do diagrama de fases Ta-Si calculado por Kaufman (1991).	81
Figura 36 Adaptação do diagrama de fases Ta-B calculado por Chad (2003).	83

Figura 37 Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fries e Lukas (1991).	86
Figura 38 Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Zaitsev e Kodentsov (2001).	87
Figura 39 Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fiorani e Coelho (2006).	87
Figura 40 Diagrama de fases Ta–B calculado neste trabalho.	107
Figura 41 Diagrama de fases Ta–Si calculado neste trabalho.	108
Figura 42 Seção isotérmica a 1600 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.	110
Figura 43 Seção isotérmica a 1700 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.	110
Figura 44 Seção isotérmica a 1800 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.	111
Figura 45 Seção isotérmica a 1900 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.	111
Figura 46 Seção isotérmica a 2000 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.	112
Figura 47 Seção vertical do sistema Ta-Si-B, entre as composições Ta-33,33 %at. B e Ta-33,33 %at. Si, calculada neste trabalho.	113
Figura 48 Projeção <i>liquidus</i> completa do sistema Ta-Si-B, calculada neste trabalho.	114
Figura 49 Projeção <i>liquidus</i> parcial do sistema Ta-Si-B, compreendendo a região Ta-40%Si-40%B (em %at.), calculada neste trabalho.	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados de propriedades físicas dos materiais citados nas Figuras 4 e 5 (MITRA, 2006; ASHBY; JONES, 2007).	31
Tabela 2	Dados das reações invariantes do sistema binário Ta-Si. Adaptado de Schlesinger (1994).	38
Tabela 3	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Ta-Si. Adaptado de Schlesinger (1994).	38
Tabela 4	Dados das reações invariantes do sistema binário Ta-B. Adaptado de Okamoto (1993).	40
Tabela 5	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Ta-B. Adaptado de Okamoto (1993).	40
Tabela 6	Dados das reações invariantes do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).	42
Tabela 7	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).	42
Tabela 8	Produção de Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> e TaB utilizados na confecção das amostras do sistema Ta-Si-B (em itálico e negrito estão as massas dos lingotes de Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> fora da estequiometria, com 38,2 %at. Si).	53
Tabela 9	Condições de realização dos difratogramas da liga Ta <sub>62,5</sub> Si <sub>22,5</sub> B <sub>15</sub> .	57
Tabela 10	Composições nominais (%at.) das ligas do sistema ternário Ta-Si-B e suas correspondentes quantidades de matéria-prima antes do tratamento térmico (% em peso). A demonstração de um destes cálculos é apresentada no Apêndice 1.	60
Tabela 11	Coefficientes otimizados do sistema binário Ta-B. Adaptado de Chad (2003).	84
Tabela 12	Coefficientes otimizados do sistema binário Si-B. Adaptado de Fiorani e Coelho (2006).	88
Tabela 13	Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas do sistema Ta-Si-B e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1991).	91



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	<i>As Cast</i>
CALPHAD	<i>Calculation of Phase Diagram</i>
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
EEL USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
GE 90-115B	Turbina a jato aeronáutica
HPT	Turbina de Alta Pressão
LIMITS	Função usada para distinguir duas fases na modelagem estequiométrica
LPT	Turbina de Baixa Pressão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SGTE	<i>Scientific Group of Thermodata Europe</i>
Thermo-Calc	<i>Thermodynamic Calculation</i>
TT	Tratamento Térmico
USP	Universidade de São Paulo
WDS	Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta_f^\circ G_{\text{end}}$	energia livre de Gibbs de formação dos membros extremos ( <i>end-members</i> )
$\phi$	fase ternária desconhecida do sistema Ta-Si-B
%at.	percentual atômico
C16	representa as fases Ta <sub>2</sub> Si ou Ta <sub>2</sub> B
CCC	representa a fase cúbica de corpo centrado
D8 <sub>8</sub>	fase ternária do sistema Me-Si-B
E <sub>0</sub>	energia de uma solução
$^E G_m$	termo de excesso da energia livre de Gibbs
G	energia livre de Gibbs
H	entalpia
I <sub>0</sub>	vetor dos componentes de ordem 0
I <sub>1</sub>	vetor dos componentes de ordem 1
L	parâmetro de interação
Me	Metal Refratário
${}^n L_{ij}^\delta$	parâmetro de interação de ordem n para os componentes i e j em uma sub-rede da fase $\delta$
n <sup>s</sup>	coeficiente estequiométrico da sub-rede s
${}^\circ G_i^{\text{stst}}$	energia livre de Gibbs do componente i no estado padrão ( <i>standard state</i> )
p	pressão
R	constante universal dos gases
S	entropia
T	temperatura
T1	fase ternária $\beta$ do sistema Me-Si-B
T2	fase ternária $\alpha$ do sistema Me-Si-B
Va	vacância
V <sub>i</sub>	coeficientes otimizáveis
x <sub>i</sub>	fração molar do elemento i ou do componente i no composto
Y	matriz dos componentes de um composto com múltiplas sub-redes
y <sub>i</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação do componente i na sub-rede s
y <sub>j</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação do componente j na sub-rede s
y <sub>va</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação de vacância na sub-rede s

## Subscritos e sobrescritos

$\alpha, \beta$	fases hipotéticas
$\delta$	indica que pode ser uma fase qualquer do sistema
A, B	representam componentes dos sistemas
Diam	fase cúbica diamante
ex	indica que a propriedade é relativa ao excesso (ideal ou real)
f	indica que a propriedade é de formação
i, j, k	representam componentes dos sistemas
id	indica que a propriedade é relativa à mistura ideal
L	indica a fase líquida
m	indica propriedade molar
mist	indica que a propriedade é relativa a uma mistura
<sup>o</sup>	indica que é uma substância pura
Ref	referência
Romb	fase cúbica romboédrica
SER	indica que a referência é a forma mais estável do elemento a 298,15 K
Va	vacância

## Outras propriedades termodinâmicas com subscritos e/ou sobrescritos

$\overline{X}_i$	indica que a propriedade X é uma propriedade parcial molar do componente i
$X_i^\phi$	indica que a propriedade X é relativa ao elemento i na estrutura da fase $\phi$
${}_f X^\phi$	indica que a propriedade X é relativa à formação de uma fase $\phi$ qualquer
${}_r X$	indica que a propriedade X é relativa à uma dada reação
$X^\phi$	indica que a propriedade X é relativa à uma fase $\phi$ qualquer
$X_m$	indica que a propriedade X é uma propriedade molar
$X_i^{mist}$	indica que a propriedade X é relativa à mistura do elemento i em uma solução
$X^{\alpha \rightarrow \beta}$	indica que a propriedade X é relativa à uma transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$
$X_i^{\alpha \rightarrow \beta}$	indica que a propriedade X é relativa à uma transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ para o elemento i
$G_{i,j,k}^\phi$	energia de Gibbs do membro extremo da fase $\phi$ onde a ocupação das sub-redes é dada pelos elementos i, j e k em cada sub-rede (separados por “:”)
$L_{i,j,j:k}^\phi$	parâmetro de interação dos elementos i e j na sub-rede que os contém, com as outras sub-redes ocupadas por apenas um elemento (j e k, por ex.)



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	25
<b>2 OBJETIVOS</b>	36
<b>3 ESTUDO EXPERIMENTAL DO SISTEMA Ta-Si-B</b>	37
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1.1 Sistema binário Ta-Si	37
3.1.2 Sistema binário Ta-B	39
3.1.3 Sistema binário Si-B	41
3.1.4 Sistema ternário Ta-Si-B	43
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.2.1 Preparação de amostras por fusão em forno a arco	46
3.2.2 Preparação de amostras por metalurgia do pó	47
3.2.3 Tratamento térmico das amostras	47
3.2.4 Caracterização microestrutural por difração de raios X	49
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.3.1 Experimentos preliminares	50
3.3.1.1 Amostra produzida a partir de pós elementares	51
3.3.1.2 Produção dos pós dos compostos TaB e Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	52
3.3.1.3 Amostras produzidas a partir de pós dos compostos Ta, TaB e Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	55
3.3.1.4 Parâmetros utilizados na obtenção dos difratogramas	57
3.3.2 Caracterização das pastilhas do sistema ternário Ta-Si-B	59
3.3.2.1 Difratogramas de raios X de pastilhas do sistema Ta-Si-B	59

3.3.2.2 Difratomogramas de raios X de amostras na região da fase D8 <sub>8</sub>	67
3.3.2.3 Difratomogramas de raios X da liga 71 (Ta <sub>80</sub> Si <sub>13</sub> B <sub>7</sub> )	71
3.3.2.4 Difratomogramas de raios X de amostras da projeção <i>liquidus</i>	74
3.4 CONCLUSÕES	76
<b>4 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA Ta-Si-B</b>	<b>77</b>
4.1 INTRODUÇÃO	77
4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	80
4.2.1 Sistema binário Ta-Si	80
4.2.2 Sistema binário Ta-B	83
4.2.3 Sistema binário Si-B	86
4.2.4 Sistema ternário Ta-Si-B	89
4.3 MODELAGEM DO SISTEMA TERNÁRIO Ta-Si-B	90
4.3.1 Componentes puros	92
4.3.2 Modelos para as fases estequiométricas	92
4.3.3 Modelos para as soluções	95
4.3.3.1 Fase líquida L - solução com uma sub-rede (Ta,Si,B)	95
4.3.3.2 Fase CCC - solução com duas sub-redes (Ta,Si) <sub>1</sub> (Va,B) <sub>3</sub>	96
4.3.3.3 Fase Ta <sub>3</sub> Si - solução com duas sub-redes (Ta) <sub>3</sub> (Si,B) <sub>1</sub>	98
4.3.3.4 Fase C16 - solução com duas sub-redes (Ta) <sub>2</sub> (Si,B,Va) <sub>1</sub>	99
4.3.3.5 Fase T2 - solução com três sub-redes (Ta) <sub>5</sub> (Si,B) <sub>2</sub> (Si) <sub>1</sub>	101
4.3.3.6 Fase $\phi$ - solução com três sub-redes (Ta) <sub>4</sub> (B) <sub>1</sub> (Si,B) <sub>1</sub>	102
4.4 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA Ta-Si-B	105
4.4.1 Sistema binário Si-B	106
4.4.2 Sistema binário Ta-B	106
4.4.3 Sistema binário Ta-Si	109

<b>4.4.4 Sistema ternário Ta-Si-B</b>	110
<b>4.5 CONCLUSÕES</b>	118
<b>5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	119
<b>REFERÊNCIAS</b>	121
<b>APÊNDICES</b>	125
<b>APÊNDICE 1 Cálculo da Composição dos Componentes da Pastilha 30.</b>	126
<b>APÊNDICE 2 Ta-Si-B.TCM</b>	128
<b>APÊNDICE 3 Ta-Si-B.POP</b>	133



# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico tem necessitado novos materiais que possam trabalhar em temperaturas cada vez mais elevadas e, para isso, tem contribuído sobremaneira uma variada gama de materiais estruturais. Dada às limitações das propriedades físicas e mecânicas e das temperaturas em serviço dos materiais monofásicos metálicos e cerâmicos, os compósitos e compostos intermetálicos com estruturas multifásicas têm obtido resultados promissores, melhorando e superando, muitas vezes, essas propriedades dos compostos com estruturas monofásicas (ZHAO; WESTBROOK, 2003). O desenvolvimento de microestruturas que apresentem simultaneamente, entre outras propriedades, altos valores de resistência à fluência, de resistência à fadiga e de tenacidade à fratura, tem sido um grande desafio para a atual comunidade científica.

Dentre as diversas estruturas ou dispositivos de máquinas que necessitem desses novos materiais, por exemplo, estão os componentes de uma turbina aeronáutica, como a mostrada à **Figura 1**, uma turbina **GE 90-115B**, uma das mais potentes do mundo, atualmente. Na **Figura 1.a** podem ser visualizadas a hélice, o compressor, o combustor e as turbinas de baixa e alta pressão. Nas turbinas aeronáuticas modernas (*turbofans*), grande parte do ar (> 75%) é propelida para dentro do motor pela hélice (**Figura 1.b1**) passando pela região externa da turbina, o que produz impulso aerodinâmico. A outra parte (< 25%) do ar é dirigida para o compressor (**Figura 1.b2**), sofrendo um considerável aumento de pressão em seus diversos estágios e, então, é misturada com combustível e queimada na câmara de combustão (**Figura 1.b3**). Os gases expandidos acionam as pás da turbina (HPT+LPT, **Figura 1.b4**), o que fornece energia à hélice e às lâminas do compressor e, por fim, saem pela parte traseira do motor, aumentando o impulso (**Figura 1.b5**). A eficiência e desempenho dependem fortemente da temperatura de entrada na turbina de alta pressão (HPT). Para alcançar maior

empuxo, devem ser obtidas temperaturas mais altas de operação. Para alcançar maior eficiência devem ser fabricadas com o menor peso possível, sem perda de empuxo. Nos últimos 70 anos houve uma grande evolução nas superligas de níquel utilizadas na fabricação das turbinas a jato e que o que podia ser melhorado está próximo ao limite de desenvolvimento. Agora, para melhorar o desempenho destas máquinas, somente será possível com o desenvolvimento de novas famílias de materiais.

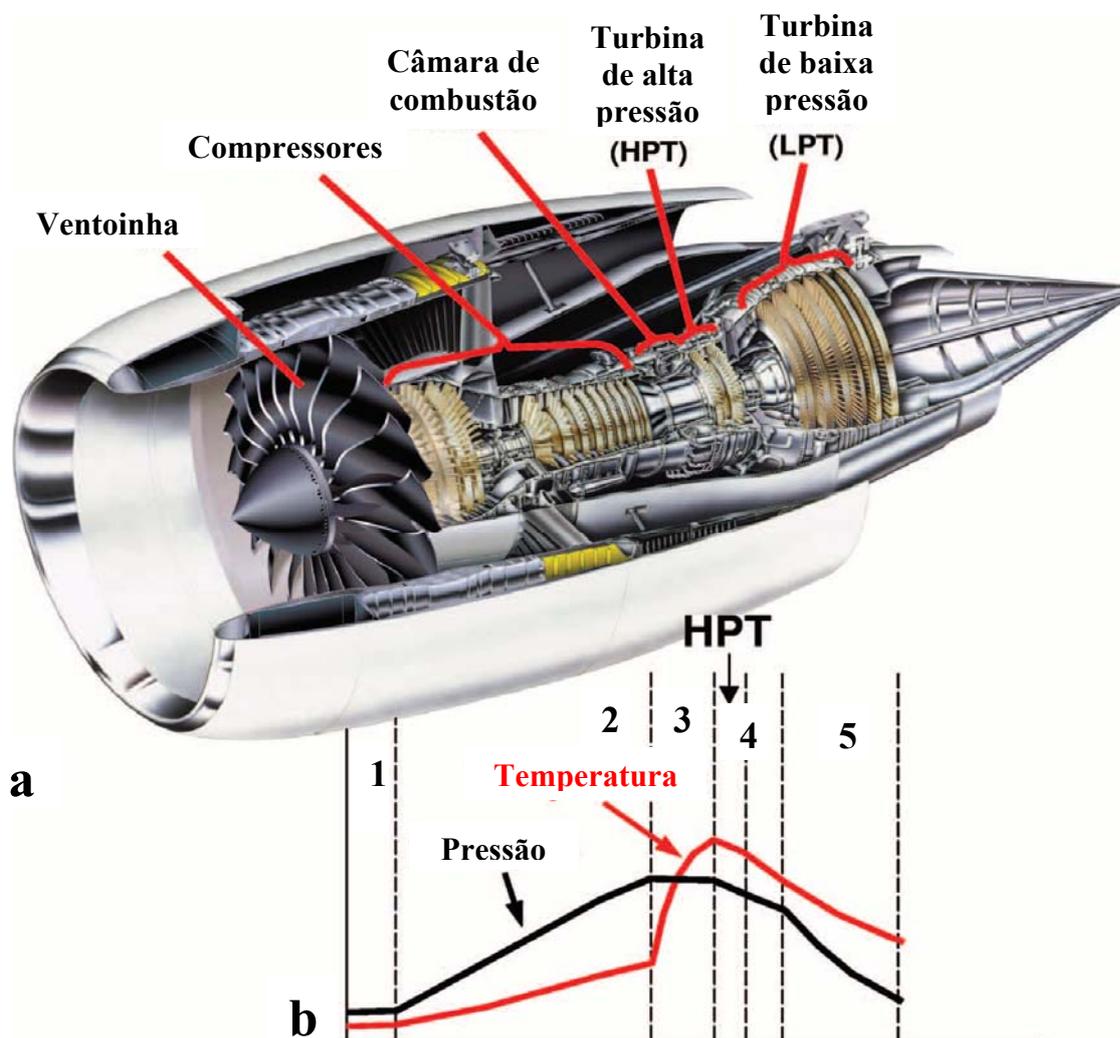


Figura 1: (a) Ilustração da turbina a jato GE 90-115B, mostrando seus vários componentes. (b) Tendências de variação de pressão e temperatura do início ao fim da turbina. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003).

Atualmente, as pás de uma hélice são feitas de ligas de titânio, um metal que possui boas características de elasticidade (módulo de Young), limite (tensão) de escoamento e

tenacidade à fratura. O material das pás deve resistir também à fadiga, a impacto (por choques com toda espécie de agentes estranhos, como gotas d'água e até grandes aves) e à corrosão (por causa da atmosfera marinha, quando em decolagens no mar ou à beira-mar). Outra propriedade importante das pás é que tenham a mais baixa massa específica possível, pois por motivos óbvios, máquinas mais leves demandam menor gasto de energia. Entrando na região do compressor, os materiais das pás passam por exigências mecânicas e térmicas mais importantes, sendo normalmente usados os aços ou superligas à base de níquel. A partir da câmara de combustão, somente as superligas à base de Ni são capazes de resistir aos esforços mecânicos associados às mais elevadas temperaturas da turbina. (ASHBY; JONES, 2007; MITRA, 2006; ZHAO; WESTBROOK, 2003).

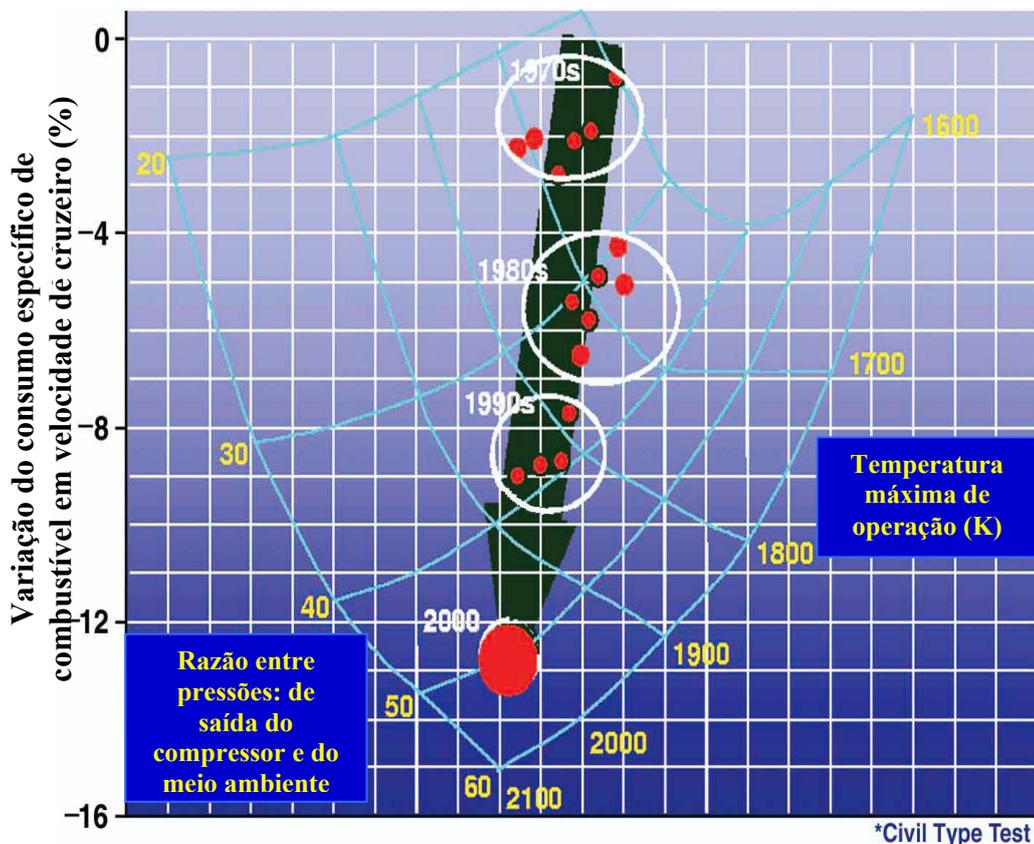


Figura 2: Melhoramento na eficiência de turbinas a jato, com o aumento das pressões e temperaturas de operação, de uma família de máquinas *Rolls-Royce* desenvolvidas no período 1970-2000. Adaptado de Nicholls (2003).

A constante busca por melhorias no desempenho destas turbinas pode ser analisada com o auxílio das **Figuras 2 e 3**. A **Figura 2** mostra o aumento de sua eficiência em função do aumento da pressão e da temperatura de operação para turbinas da fábrica da Rolls-Royce. A seta grande indica as décadas entre 1970 e o ano 2000. As temperaturas máximas de operação (*maximum operating temperature*), no lado direito da figura, são as de entrada do gás na turbina e são dadas em K. “*Overall pressure ratio*” é a razão entre a pressão de saída do compressor e a pressão do meio ambiente. Pode-se verificar que esta razão aumentou cerca de 50 vezes nestes 30 anos, enquanto a temperatura da entrada de gás na turbina aumentou de aproximadamente 400 K, elevando assim a eficiência destas máquinas em 12%.

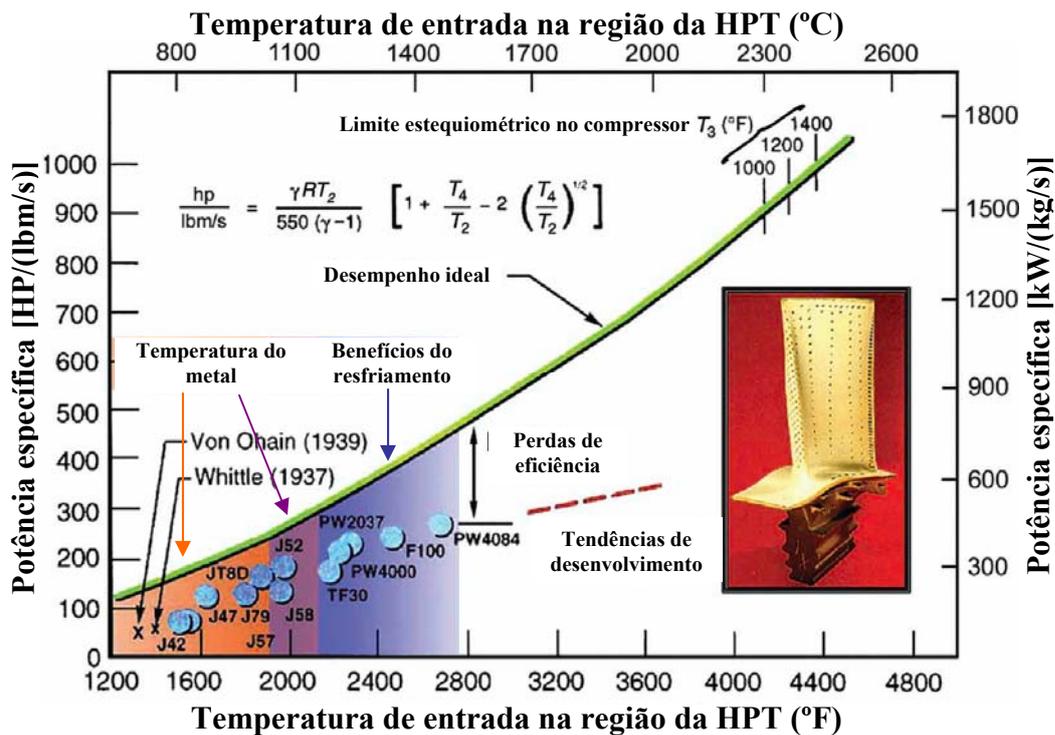


Figura 3: Potência específica em função da temperatura de entrada na região da HPT. Adaptado de Dimiduk e Perepezko (2003).

A **Figura 3** compara a evolução da potência específica de turbinas *Pratt and Whitney* (pontos em azul) com a temperatura na região de entrada da HTP ( $T_4$ ). A relação ideal entre essas duas grandezas é mostrada na figura por uma expressão analítica e pela linha de

desempenho ideal, em verde. Esse desenvolvimento pôde ser alcançado graças à evolução dos projetos das turbinas assim como dos materiais usados em sua construção dos anos 40 aos anos 90. Nas turbinas mais modernas que operam em temperaturas acima de 1150 °C, o aumento da potência específica se deve muito mais ao uso de revestimentos cerâmicos (barreiras térmicas) e ao progresso no sistema de resfriamento das paletas das turbinas, com sua construção oca e seus orifícios de saída de ar que podem ser observados no detalhe da **Figura 3**, do que à possibilidade de aumento na temperatura de operação das superligas (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003; NICHOLLS, 2003). Direcionar uma quantidade ainda maior de ar através das paletas terminará por retirar demasiado calor da câmara de combustão. É necessário, portanto, que novos materiais continuem sendo pesquisados para suportarem temperaturas e pressões mais altas, pois os avanços dessa área foram ainda relativamente menores que os dos processos de fabricação e dos sistemas de refrigeração. Para se conseguir melhores resultados, é desejável o desenvolvimento de novos materiais que atendam às seguintes necessidades (MITRA, 2006):

- (i) ponto de fusão em torno de 2000°C ou superior,
- (ii) uma alta razão entre resistência mecânica e massa específica,
- (iii) a menor temperatura de transição dúctil-frágil possível,
- (iv) tenacidade à fratura, em temperatura ambiente, a partir de 15 MPa m<sup>1/2</sup>, e
- (v) boa resistência à oxidação em toda faixa de temperatura de serviço.

Existem somente quatro categorias de materiais que podem ser consideradas nesse desenvolvimento: metais refratários, cerâmicas monolíticas, compostos intermetálicos e compósitos intermetálicos (naturais ou sintéticos).

A 1ª categoria pode ser imediatamente descartada. Nenhum dos metais refratários é suficientemente resistente à oxidação e todos eles são substancialmente mais densos que as ligas atuais de níquel, com exceção do cromo. O cromo, no entanto, enquanto tem a vantagem

de ser menos denso que o níquel, tem apenas leve tenacidade à temperatura ambiente e está sujeito à fragilização pelo nitrogênio quando exposto ao ar em altas temperaturas.

A 2ª categoria, os materiais cerâmicos monolíticos, possui boa resistência mecânica quando na temperatura de operação das turbinas a jato. Entretanto, sua inerente fragilidade ainda é um grande desafio quando exposta aos rigores da fabricação das peças da turbina e ao perigo do impacto causado pela provável passagem de objetos estranhos pela turbina em operação.

Descartadas as duas categorias anteriores, o foco das pesquisas tem sido feito em cima das duas outras restantes: compostos e compósitos intermetálicos. Existem 3 famílias entre os compostos intermetálicos que têm recebido muita atenção para aplicações nas turbinas a jato:  $\gamma$ -TiAl, NiAl e os compostos PGM (metais do grupo da platina). Essa classe de materiais já está em um bom estágio de desenvolvimento para aplicações em algumas das partes das turbinas. Entretanto, possuem limitações intrínsecas tais como seus pontos de fusão relativamente baixos (abaixo de  $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ , para os  $\gamma$ -TiAl e NiAl) e altas massas específicas (variando de aproximadamente 12 a  $22 \text{ g/cm}^3$ , para os PGM). Também para a classe de compósitos intermetálicos, três famílias são reconhecidas como as mais adequadas por suas diversas propriedades físico-químicas: compósitos do sistema Mo-Si-B, do sistema Nb-Si e de matriz cerâmica como o SiC (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Com base principalmente em dados compilados por Mitra (2006), são apresentadas na **Tabela 1** diversas propriedades das diferentes famílias de novos materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato do futuro. Esses materiais são comparados nas **Figuras 4 e 5** em seus comportamentos quanto à oxidação (medida através das perdas de massa por formação e esfoliação da camada de óxido ou por evaporação do metal ou do óxido formado) e quanto às suas resistências mecânicas normalizadas pelas massas específicas.

Tabela 1 - Dados de propriedades físicas dos materiais citados nas Figuras 4 e 5 (MITRA, 2006; ASHBY; JONES, 2007).

Materiais	Ponto de fusão em °C	Densidade em g/cm <sup>3</sup>	Módulo de Young em GPa	Temperatura de transição dúctil-frágil em °C	Tenacidade à fratura em MPa.m <sup>1/2</sup>	Comentários sobre a resistência à oxidação
Platina	1769	21,4	172	...	>50	Excelente
SiC	2837	2,5 a 3,2	430 a 445	...	3	Boa até 1400 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3,9	385 a 392	...	3 a 5	Excelente
Superligas-Ni	1277 a 1453	7,8 a 9,2	130 a 234	...	~100	Boa
Mo-Si-B	2000 a 2200	6,2 a 8,9	323 a 440	1100 a 1500	1,9 a 4	Pobres a boas
Nb-Si	1920 a 2484	5,6 a 7,2	188 a 363	400	1 a 3	Pobres

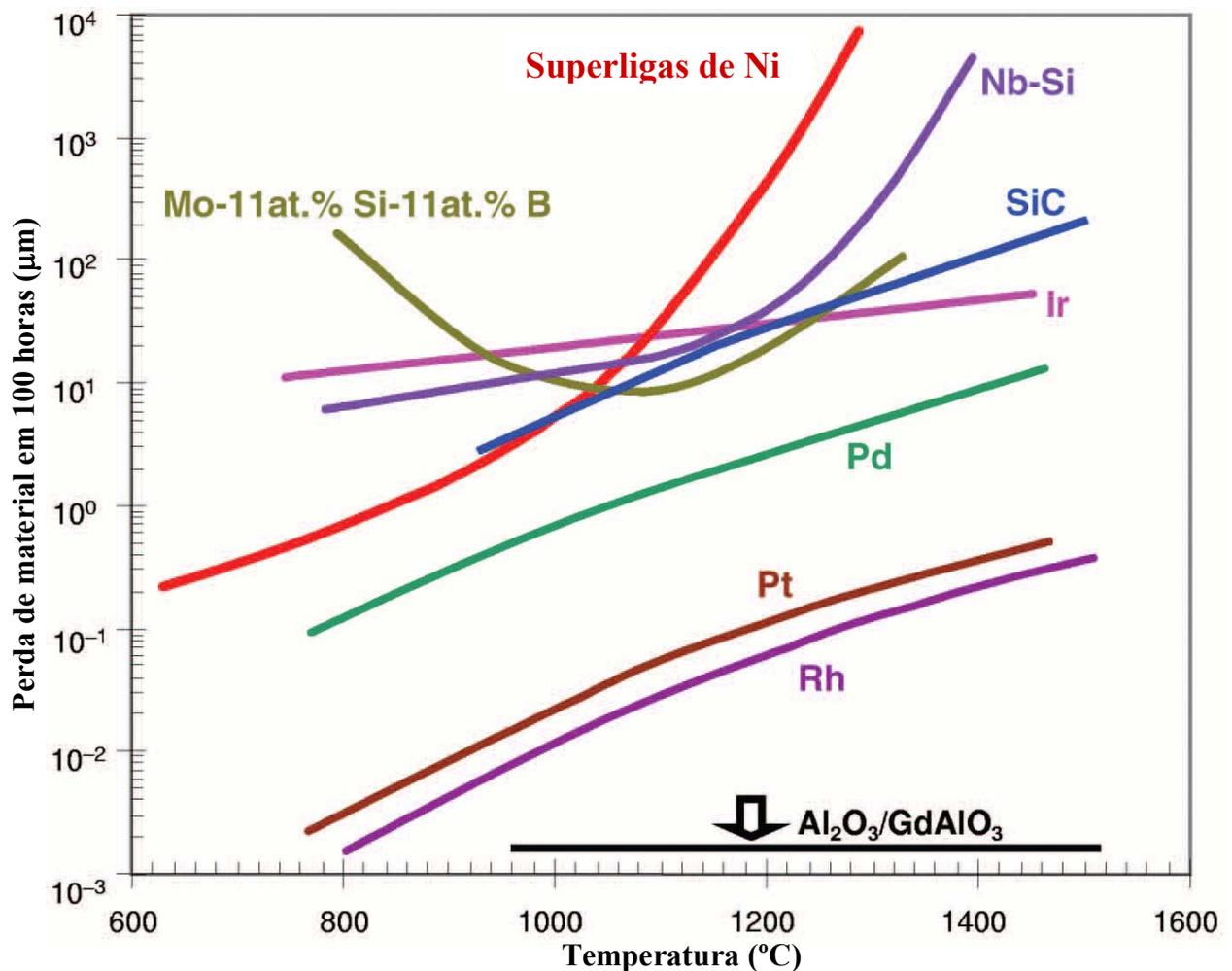


Figura 4. Comportamento, quanto à oxidação, de materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003).

A **Figura 4** permite verificar que os materiais do grupo da platina têm uma perda de espessura muito menor que os silicetos, os compostos intermetálicos e as superligas de níquel

e que todos têm perdas maiores em temperaturas mais altas, à exceção do Mo-11Si-11B (%at.), que diminui esta perda num certo intervalo de temperatura, para depois adquirir comportamento semelhante aos demais.

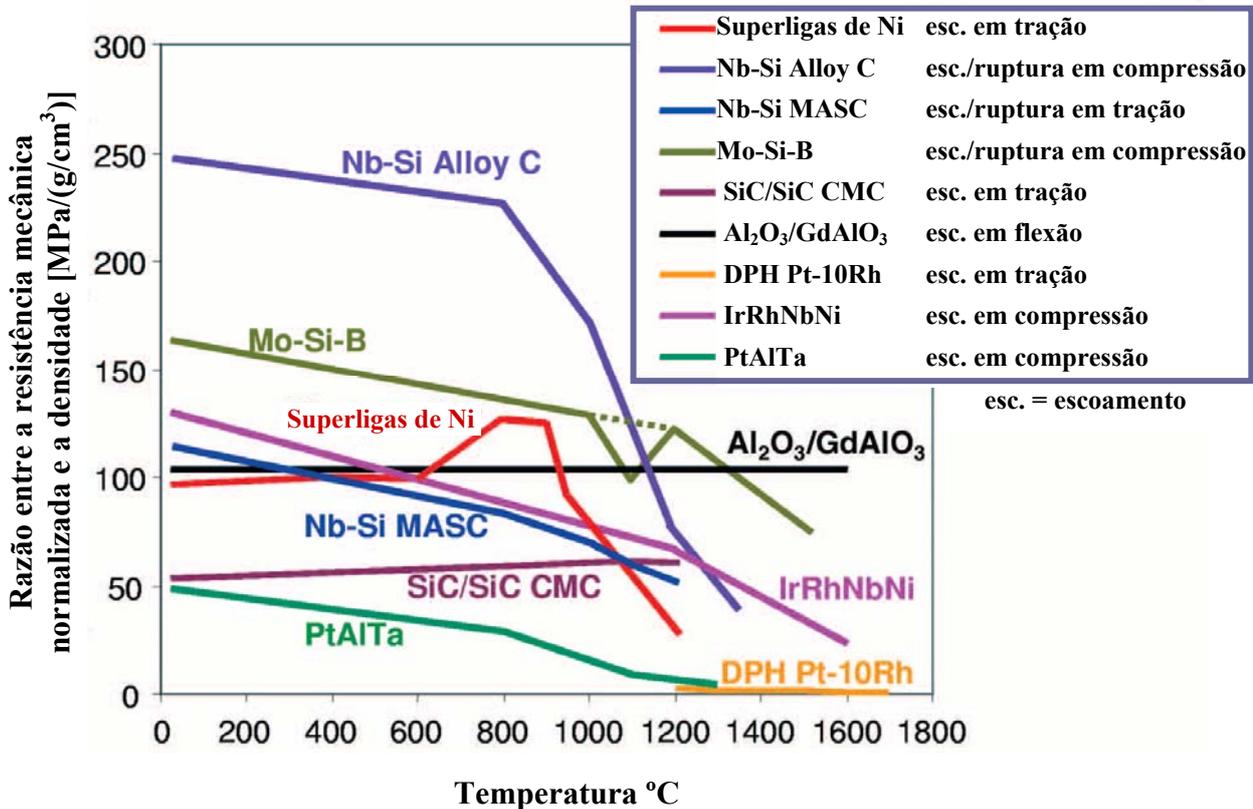


Figura 5. Comportamento, quanto à razão entre as resistências mecânicas normalizadas e as massas específicas, de materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. Adaptado de Zhao e Westbrook (2003).

No entanto, na **Figura 5** pode-se observar que a resistência mecânica normalizada pela massa específica dos compósitos intermetálicos e silicetos metálicos pode ser bem superior àquelas dos compostos do grupo da platina e dos compósitos cerâmicos. As superligas de níquel se mantêm com comportamento intermediário. Todos diminuem esta razão com o aumento de temperatura, à exceção de algumas oscilações de alguns desses materiais (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Voltando a atenção para os compósitos de materiais refratários, é apresentado na **Figura 6** um outro exemplo de componente resistente à oxidação em altas temperaturas: as

resistências elétricas à base de  $\text{MoSi}_2$  (BROCHURA..., 2005). Essa fase tem sido uma das mais estudadas entre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de  $1400^\circ\text{C}$  (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003). Levando-se em consideração que esse material não possui potencial para aplicações na forma monofásica, em decorrência de sua baixa tenacidade à fratura, tem-se procurado em trabalhos recentes produzir microestruturas multifásicas, tendo como matriz a fase  $\text{MoSi}_2$ . O ideal seria que a segunda fase fosse um metal refratário ou liga refratária em equilíbrio com a fase  $\text{MoSi}_2$ , mas esta fase não se equilibra diretamente com qualquer metal refratário (SHAH et al., 1995; SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003), como pode ser verificado na **Figura 7**.



**Figura 6: Elementos resistivos para uso em fornos de altas temperaturas sob atmosfera oxidante (BROCHURA..., 2005).**

Tendo a fase  $\text{MoSi}_2$  como referência, procuraram-se na literatura informações relacionadas a equilíbrio de fases, para a identificação de sistemas que apresentem uma fase intermetálica contendo silício em equilíbrio com um metal refratário. Esses equilíbrios são

relatados em um limitado número de sistemas, tais como: Cr–Si–B (NOWOTNY; WITTMANN, 1958), Mo–Si–B (NOWOTNY; DIMAKOPOULOV; KUDIELKA, 1957; NUNES, 1997), Mo–Si–Ni (KUMAR, 1994), Mo–Si–Zr (KUMAR, 1994), Nb–Si–B (NOWOTNY et al., 1960; NUNES et al., 2000; PINTO JR., 2003), Ta–Si–B (GOLDSCHMIDT, 1967; RAMOS, 2005), Ti–Si–B (RAMOS, 2001) e V–Si–B (GOLDSCHMIDT, 1967; LIMA, 2004).

Estudos realizados por Mishima et al. (1996) mostram que a tenacidade à temperatura ambiente pode ser melhorada em torno de 20 % com estruturas multifásicas em relação às ligas monofásicas. Nesses estudos é sugerido que melhorias ainda mais consistentes serão possíveis com a aplicação de conhecimentos básicos de metalurgia física, principalmente com as informações de equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes, a partir das quais as quantidades e composições das fases nas microestruturas dos novos materiais podem ser ajustadas.

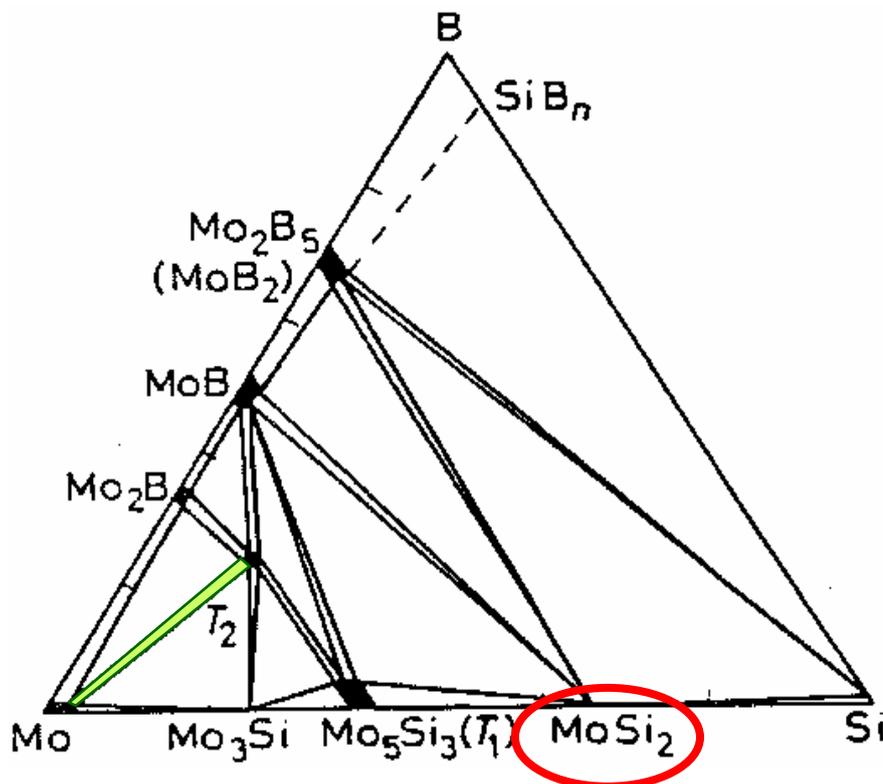


Figura 7: Seção isotérmica do sistema Mo-Si-B a 1600 °C. Adaptado de Nowotny, Dimakopoulov e Kudielka (1957).

Consistente com esta realidade, a principal atividade do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do DEMAR/EEL-USP é o estudo de estabilidade de fases em ligas dos sistemas Me–Si–B (Me = Metal Refratário). Desses estudos, está sendo construída uma base de informações termodinâmicas com a finalidade de extrapolá-las para sistemas de ordem superior. Diversos sistemas já foram, ou estão sendo estudados. São eles: Co–Si–B, Cr–Si–B, Mo–Si–B, Nb–Si–B, Ta–Si–B, Ti–Si–B e V–Si–B. Dando continuidade a esta linha de pesquisa, o objetivo principal deste trabalho é realizar uma reavaliação experimental na região rica em Ta do sistema Ta-Si-B, assim como desenvolver sua modelagem termodinâmica.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho visa contribuir para o conhecimento das relações de fases do sistema ternário Ta-Si-B com foco em 2 objetivos principais:

- A. Avaliação experimental em sua região rica em Ta; e
- B. Modelagem termodinâmica deste ternário.

Com a avaliação experimental pretende-se verificar e complementar as relações de fases propostas por Ramos (2005). A partir dos resultados experimentais, será possível conduzir o processo de otimização termodinâmica do sistema ternário Ta-Si-B, usando o método Calphad. Os resultados da otimização permitirão estimar as relações de fases em regiões do ternário para as quais não existem informações experimentais.

### 3 ESTUDO EXPERIMENTAL DO SISTEMA Ta-Si-B

#### 3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

##### 3.1.1 Sistema binário Ta-Si

O diagrama de fases do sistema binário Ta-Si (SCHLESINGER, 1994) atualmente aceito (**Figura 8**) apresenta as seguintes fases estáveis: líquido L, Ta, Si (Cúbica - Diamante),  $Ta_3Si$ ,  $Ta_2Si$ ,  $Ta_5Si_3\alpha$ ,  $Ta_5Si_3\beta$  e  $TaSi_2$ .

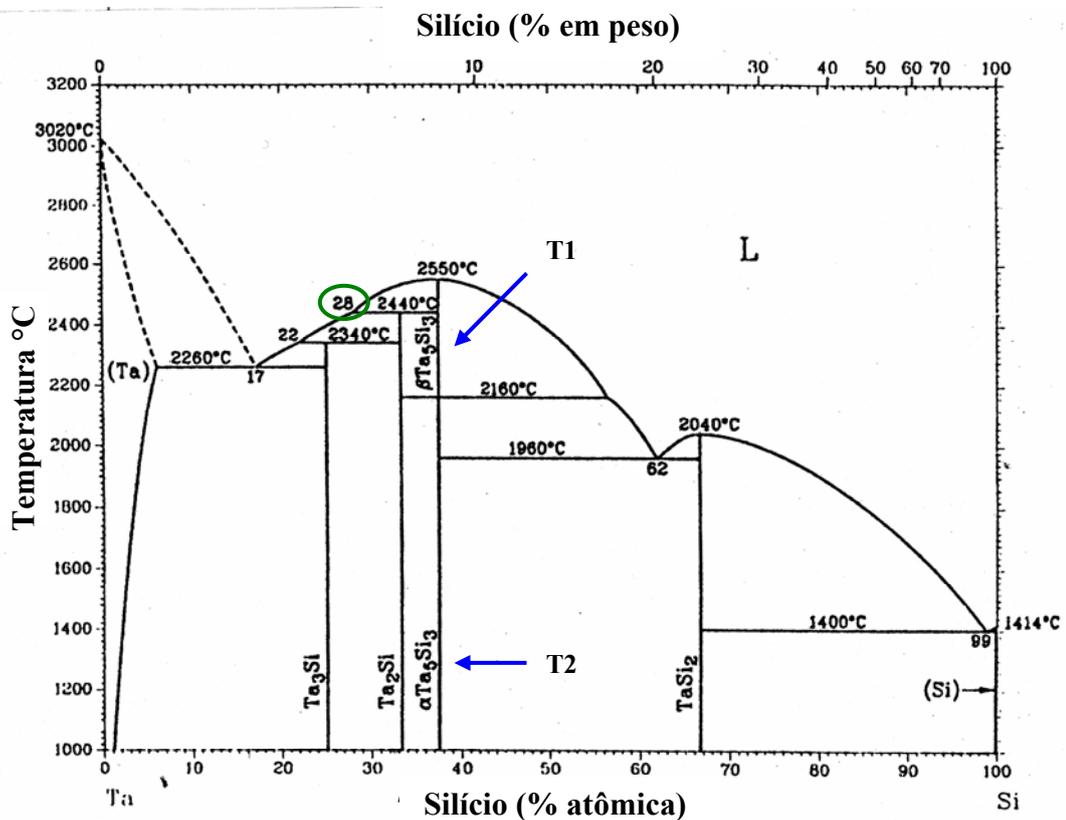


Figura 8. Diagrama de fases Ta-Si atualmente aceito. Adaptado de Schlesinger (1994).

A **Tabela 2** mostra as composições das fases e as temperaturas das reações invariantes, enquanto que a **Tabela 3** fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis deste sistema (SCHLESINGER, 1994).

**Tabela 2 – Dados das reações invariantes do sistema binário Ta-Si. Adaptado de Schlesinger (1994).**

Reação	Composição (%at. Si)			Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow Ta$	0,0			3020	Ponto de fusão
$L \leftrightarrow Ta_3Si + Ta$	17	25,0	~7,0	2260	Eutética
$L + Ta_2Si \leftrightarrow Ta_3Si$	22	33,3	25,0	2340	Peritética
$L + Ta_5Si_3\beta \leftrightarrow Ta_2Si$	28	37,5	33,3	2440	Peritética
$Ta_5Si_3\beta \leftrightarrow Ta_5Si_3\alpha$	37,5			2160	Transformação Alotrópica
$L \leftrightarrow Ta_5Si_3\beta$	37,5			2550	Congruente
$L \leftrightarrow TaSi_2 + Ta_5Si_3\alpha$	62	66,7	37,5	1960	Eutética
$L \leftrightarrow TaSi_2$	66,7			2040	Congruente
$L \leftrightarrow Si + TaSi_2$	~99	100,0	66,7	1400	Eutética
$L \leftrightarrow Si$	100,0			1414	Ponto de fusão

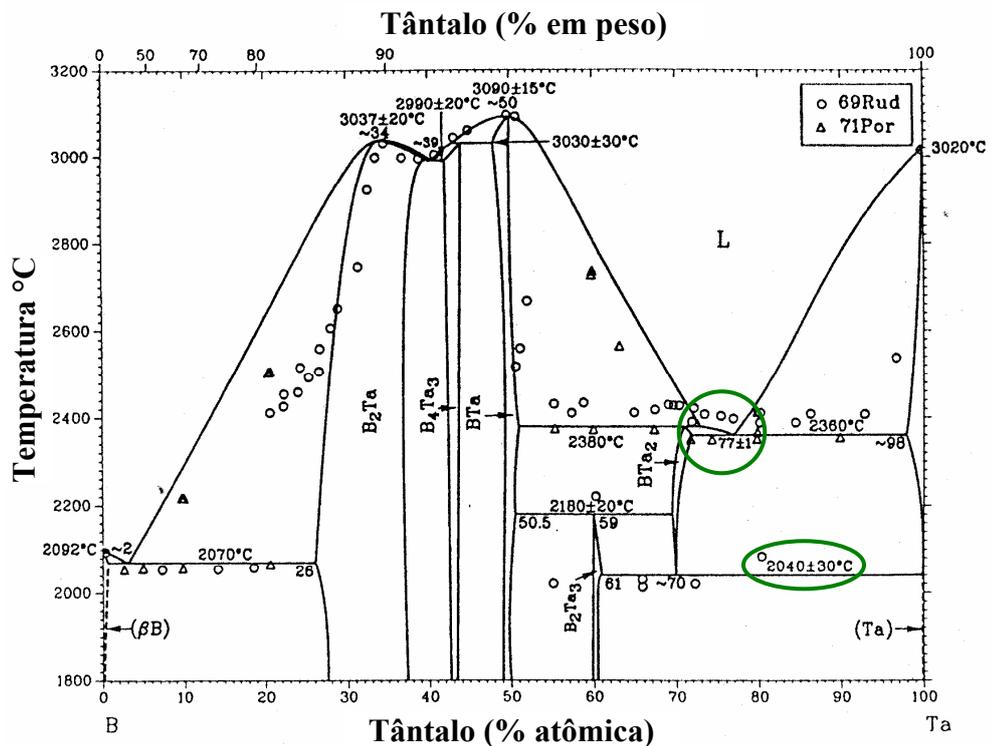
**Tabela 3 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Ta-Si. Adaptado de Schlesinger (1994).**

Fase	Composição (%at. Si)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação de Strukturbericht	Tipo primário
Ta	<1,0	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
Ta <sub>3</sub> Si	25,0	<i>tP32</i>	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	...	Ti <sub>3</sub> P
Ta <sub>2</sub> Si	33,3	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	C16	Al <sub>2</sub> Cu
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> β	37,5	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	D8 <sub>m</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> α	37,5	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	D8 <sub>l</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>
TaSi <sub>2</sub>	66,7	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	C40	CrSi <sub>2</sub>
Si	100,0	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	A4	C (diamante)

Recentemente, Ramos (2005) propôs a alteração da composição do líquido na reação peritética de formação do Ta<sub>2</sub>Si de 28 %at. Si para algo entre 30 e 32 %at. Si. Neste trabalho, é aceita a versão proposta por Schlesinger (1994) com a alteração proposta por Ramos (2005) e a composição usada é de 30 %at. Si.

### 3.1.2 Sistema binário Ta-B

Na **Figura 9** está representado o diagrama de fases do sistema binário Ta-B atualmente aceito (OKAMOTO, 1993) e as seguintes fases estáveis são mostradas: líquido L, Ta,  $\beta$ B, TaB<sub>2</sub>, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, TaB, Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>B.



**Figura 9.** Diagrama de fases Ta-B atualmente aceito. Adaptado de Okamoto (1993)

As composições das fases e as temperaturas das reações invariantes estão indicadas na **Tabela 4**. A **Tabela 5** fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis neste sistema (OKAMOTO, 1993).

Mas, Chad et al. (2006), após a realização de vários experimentos, modificaram alguns aspectos deste diagrama:

- (i) a composição do líquido eutético rico em Ta está localizada em 18 %at. B ao invés de 23 %at. B;

- (ii) a composição do líquido peritético rico em Ta está localizada em 22.5 %at. B, ao invés de 27 %at. B; e
- (iii) a decomposição eutetóide de Ta<sub>2</sub>B ocorre a 1950 °C, ao invés de 2040 °C.

**Tabela 4 – Dados das reações invariantes do sistema binário Ta-B. Adaptado de Okamoto (1993).**

Reação	Composição (%at. Ta)			Temperatura (°C)	Tipo de reação
L ↔ βB	0			2092	Ponto de fusão
L ↔ TaB <sub>2</sub> + βB	~2,0	26	~0,5	2070	Eutética
L ↔ TaB <sub>2</sub>	~34			3037	Congruente
L ↔ Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + TaB <sub>2</sub>	~39,0	43	38,5	2990	Eutética
L + TaB ↔ Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	42,5	49	44,0	3030	Peritética
L ↔ TaB	~50			3090	Congruente
TaB + Ta <sub>2</sub> B ↔ Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	51,0	~70	59,0	2180	Peritetóide
L + TaB ↔ Ta <sub>2</sub> B	50,5	77	~70,0	2380	Peritética
L ↔ Ta + Ta <sub>2</sub> B	77,0	~98	72,0	2360	Eutética
Ta <sub>2</sub> B ↔ Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> + Ta	~70,0	61	100,0	2040	Eutetóide
L ↔ Ta	100			3020	Ponto de fusão

**Tabela 5 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Ta-B. Adaptado de Okamoto (1993).**

Fase	Composição (%at. Ta)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação de Strukturbericht	Tipo primário
βB	0	<i>hR108</i>	<i>R3m</i>	...	βB
TaB <sub>2</sub>	26 a 37	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>C32</i>	AlB <sub>2</sub>
Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	41 a 44	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	<i>D7<sub>b</sub></i>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
TaB	48 a 51	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	<i>B<sub>f</sub></i>	CrB
Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	60 a 61	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	<i>D5<sub>a</sub></i>	Si <sub>2</sub> U <sub>3</sub>
Ta <sub>2</sub> B	69 a 72	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>C16</i>	Al <sub>2</sub> Cu
Ta	98 a 100	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	W

Mais recentemente, Alecrim Júnior et al. (2006), após investigações experimentais, mostrou que o intervalo de solubilidade a 1550 °C para a fase TaB<sub>2</sub> está entre 66 e 72 %at. B, ao invés de entre 62 e 72 %at. B, em concordância com os valores reportados por Rudy e Windisch (1966).

### 3.1.3 Sistema binário Si-B

O diagrama de fases do sistema binário Si-B, atualmente aceito, proposto por Olesinski e Abbaschian (1984) pode ser visto na **Figura 10**. As fases presentes são a líquida L,  $\beta$ B (Romboédrica),  $B_n$ Si,  $B_6$ Si,  $B_3$ Si e Si (Cúbica - Diamante). As composições das fases e as temperaturas das reações invariantes estão indicadas na **Tabela 6**. A **Tabela 7** fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis desse sistema (OLESINSKI; ABBASCHIAN, 1984). Essa versão do sistema Si-B foi aceita no presente trabalho.

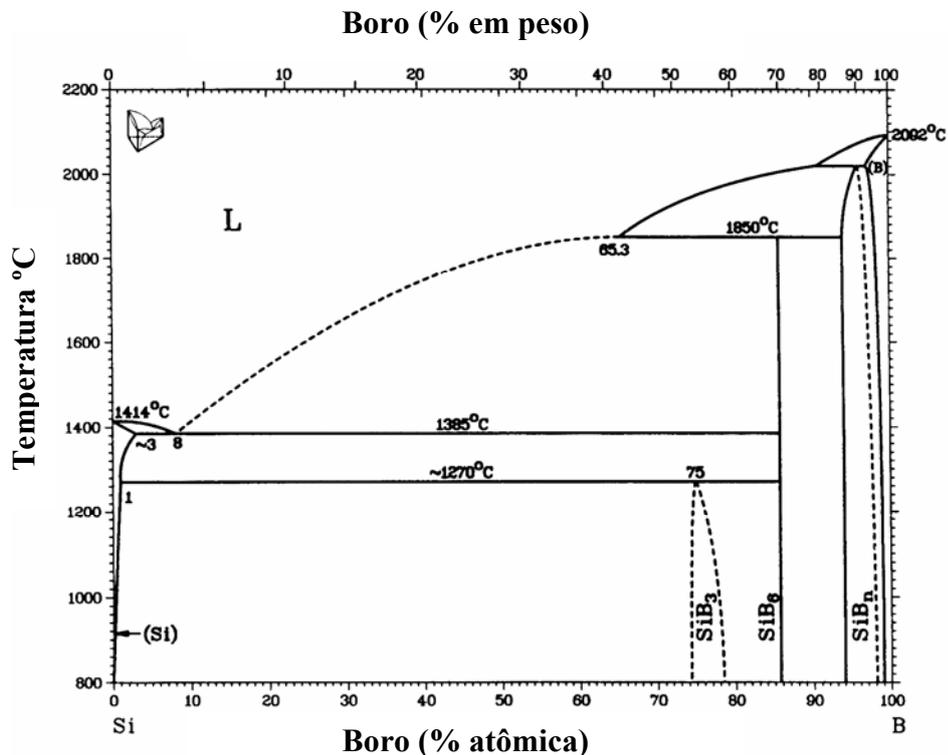


Figura 10. Diagrama de fases Si-B atualmente aceito. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

**Tabela 6 – Dados das reações invariantes do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).**

Reação	Composição (%at. Si)			Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow \beta B$	0,0			2092	Fusão
$L + B \leftrightarrow B_n Si$	9,3	3,0	4,1	2020	Peritética
$L + B_n Si \leftrightarrow B_6 Si$	34,7	6,0	14,3	1850	Peritética
$B_6 Si + Si \leftrightarrow B_3 Si$	14,3	99,0	25,0	1270	Peritetóide
$L \leftrightarrow B_6 Si + Si$	92,0	14,3	97,0	1385	Eutética
$L \leftrightarrow Si$	100,0			1414	Fusão

**Tabela 7 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).**

Fase	Composição (%at. Si)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação de Strukturbericht	Tipo primário
$\beta B$	0,0 a 3,0	hR105	R3m	...	$\beta B$
$B_n Si$	3,0 a 6,7	hR12	R3m	...	B
$B_6 Si$	14,3	oP280	Pnm	...	$B_6 Si$
$B_3 Si$	21,5 a 25,7	hR15	R3m	$D_{1g}$	$B_4 C$
Si	97,0 a 100,0	cF8	Fd3m	A4	C (diamante)

### 3.1.4 Sistema ternário Ta-Si-B

A única informação experimental relativa ao sistema ternário Ta-Si-B é a relatada por Ramos (2005). Os resultados de Ramos (2005) referem-se à região rica em Ta desse ternário e se baseiam na caracterização microestrutural de ligas produzidas por fusão a arco e tratadas termicamente a 1900 °C. Na microestrutura de várias de suas amostras, foi identificada a presença de uma nova fase ternária  $\phi$  de estrutura ainda não determinada.

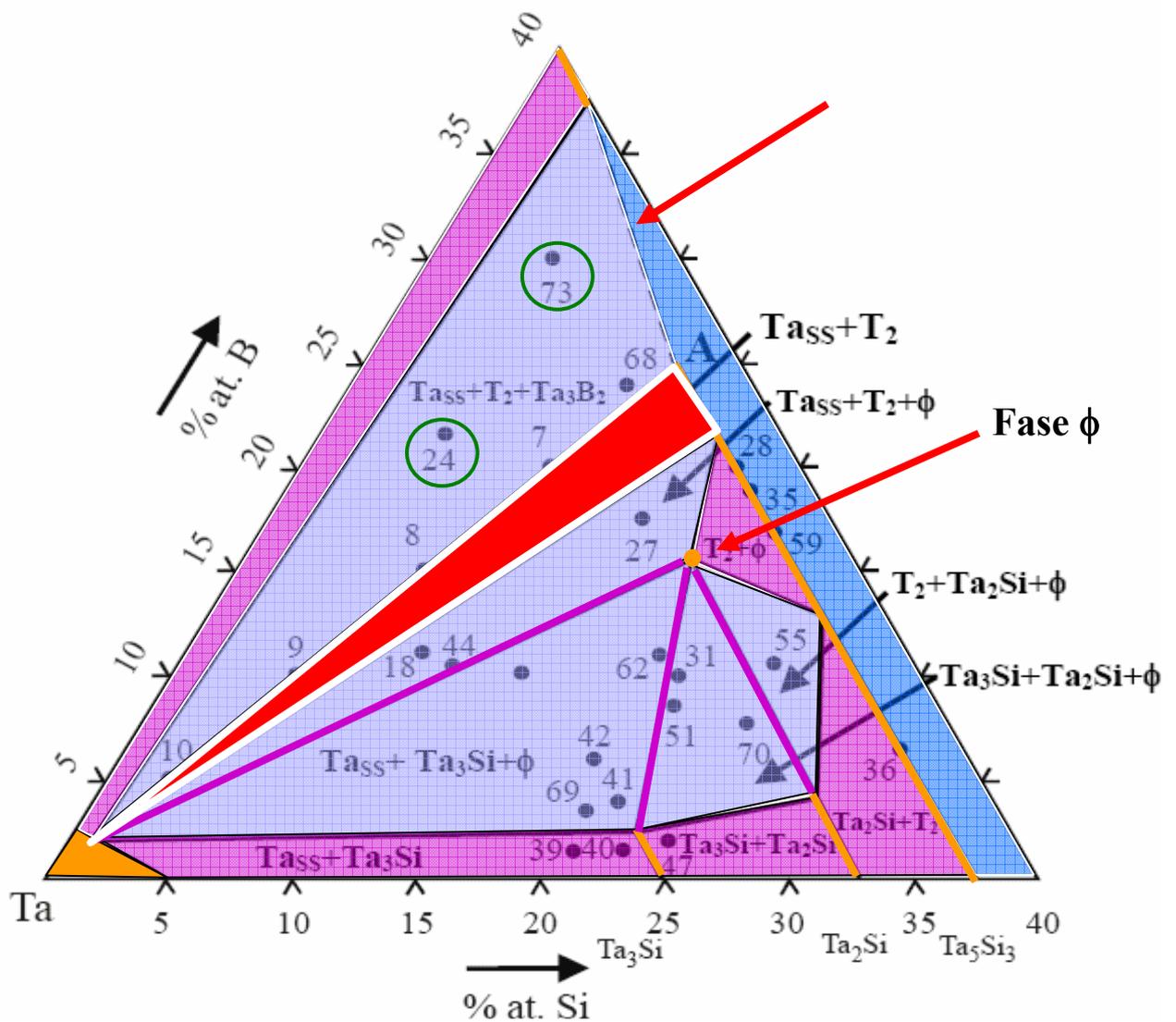
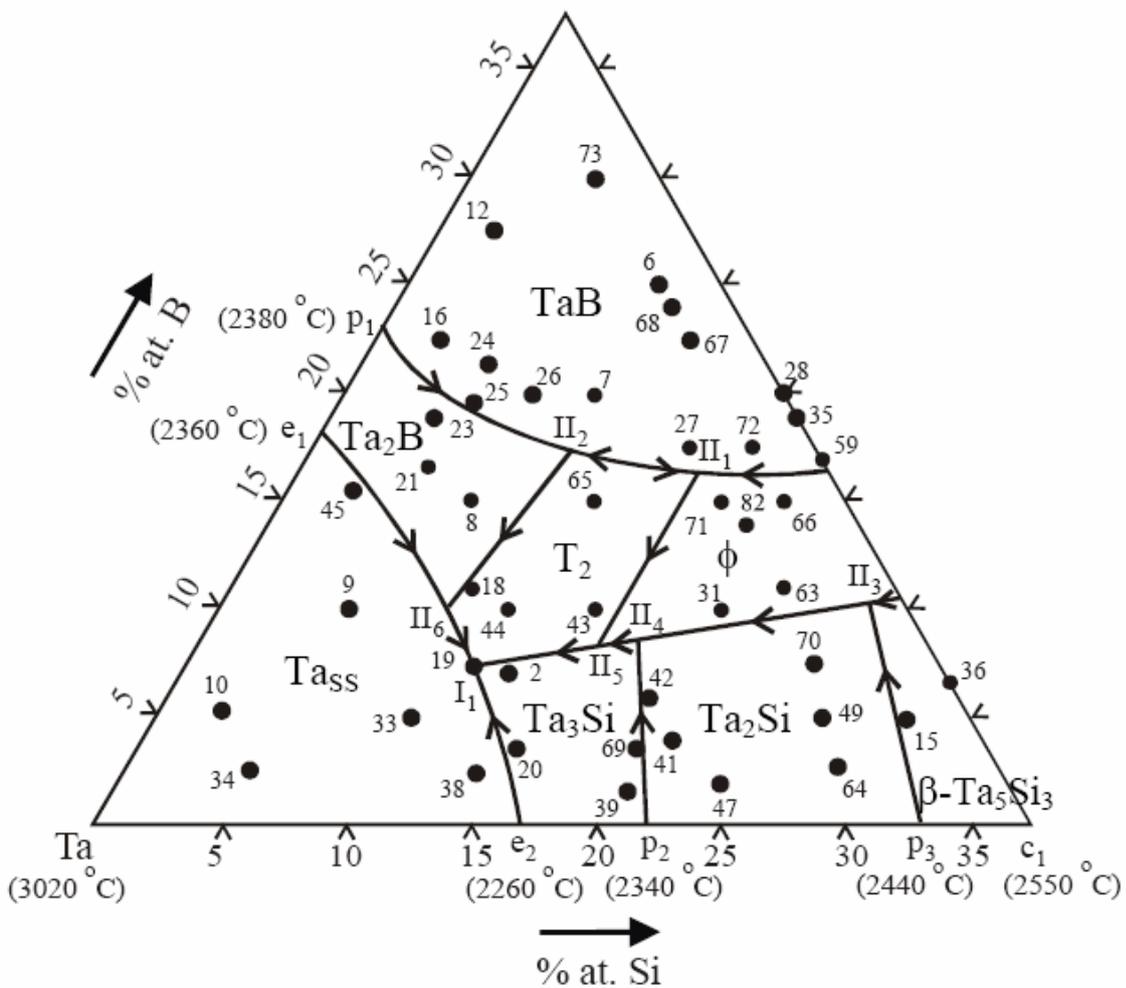


Figura 11. Seção isotérmica a 1900 °C do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta. Adaptado de Ramos (2005).

A **Figura 11** apresenta sua proposta para a seção isotérmica a 1900 °C do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta. Nesta seção isotérmica há dúvidas sobre as amostras de Ramos (2005) terem atingido o equilíbrio termodinâmico, principalmente por seus tratamentos térmicos terem sido realizados sob vácuo dinâmico ( $\sim 10^{-5}$  mbar, ou  $\sim 1$  mPa) e por tempos muito longos, da ordem de 48 horas, condições que podem propiciar a evaporação preferencial de elementos de maior pressão de vapor, como é o caso do Si e do B (a temperatura na qual a pressão de vapor alcança 1 Pa é 1635 °C para o Si, 2075 °C para o B e 3024 °C para o Ta (LIDE, 2003)).



**Figura 12.** Projeção *liquidus* do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta (37,5%Si-37,5%B, em %at.) (RAMOS, 2005).

A **Figura 12** mostra a projeção *liquidus* do sistema ternário Ta-Si-B na região rica em Ta. Existem incertezas entre as relações de equilíbrio que envolvem a fase  $\phi$ , pois, na análise das micrografias das ligas produzidas na provável região de sua existência, houve muita dificuldade em identificá-la como fase primária, por causa dos diferentes contrastes que podiam ser observados para uma mesma fase. No entanto, os resultados de microanálise por WDS e os difratogramas de raios X indicaram sua presença.

No intuito de elucidar algumas destas dúvidas, particularmente com relação à seção isotérmica, e para a realização de um estudo mais completo como requerem os estudos envolvendo a otimização desse ternário, neste trabalho foram confeccionadas diversas amostras nesta região rica em Ta, mas com maior ênfase na região onde se acredita existir a fase  $\phi$ .

## 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este item discorre sobre os materiais e métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras utilizadas no presente trabalho. Como discutido anteriormente, Ramos (2005) desenvolveu seus estudos relativos ao sistema Ta-Si-B com amostras produzidas por fusão a arco a partir de pedaços de Ta, Si e B. Durante esse tipo de processamento, existe uma tendência de se obter partículas de fases primárias de grandes dimensões (p.ex., 100  $\mu\text{m}$ , como visto na **Figura 4.48** do trabalho de Ramos (2005)) que dificultam alcançar o equilíbrio termodinâmico durante os tratamentos térmicos das amostras. Assim, optou-se no presente trabalho por produzir amostras a partir de pós finos de Ta, TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Os pós de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e TaB foram produzidos por fusão a arco de lâminas de Ta e pedaços de Si e B, todos com alto grau de pureza.

### 3.2.1 Preparação de amostras por fusão em forno a arco

Onze amostras foram preparadas a partir de Ta em chapas (pureza mínima de 99,5% em peso), Si em pedaços (pureza mínima de 99,9999% em peso) e B em pedaços (pureza mínima de 99,5% em peso). As matérias-primas foram pesadas e fundidas a arco em um forno com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio. Antes das fusões, foi feita a limpeza da câmara do forno pelo estabelecimento de vácuo primário de aproximadamente 0,02 mbar ( $\sim 2$  Pa) e injeção de aproximadamente 0,9 bar ( $\sim 90$  kPa) de argônio, repetindo-se esse processo por duas vezes.

Cada liga foi submetida a pelo menos 5 etapas de fusão para garantir que sua composição final fosse homogênea, isto é, para que a dissolução do Ta no líquido fosse completa. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de Ti puro (*getter*) foi fundida para a remoção de vapor d'água, oxigênio e nitrogênio residuais do argônio eventualmente presentes na atmosfera do forno.

### **3.2.2 Preparação de amostras por metalurgia do pó**

Setenta amostras foram produzidas a partir de pó de Ta (pureza mínima de 99,9% em peso) de granulometria menor que 325 mesh ( $< 44 \mu\text{m}$ ) e pós de TaB e  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ , produzidos por fusão a arco como descrito no item anterior. Os lingotes de TaB e  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  foram quebrados em pilão de aço até obter pó passante em peneira de abertura de 80 mesh ( $177 \mu\text{m}$ ) ou 325 mesh ( $44 \mu\text{m}$ ). Um ímã foi utilizado para remover do pó obtido, as possíveis partículas de ferro provenientes do pilão de aço. Misturas de pós, com pesos entre 0,5 e 1,5 g, foram prensadas uniaxialmente a frio em matriz de aço de 6 ou 10 mm de diâmetro, sob carga de 2,5 tf (tonelada-força), resultando em pastilhas com aproximadamente 5 mm de espessura.

### **3.2.3 Tratamento térmico das amostras**

Vinte e nove amostras produzidas por metalurgia do pó foram tratadas termicamente a  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4/8 horas sob vácuo dinâmico menor que  $10^{-5}$  mbar ( $< 1 \text{ mPa}$ ), em um forno da

Thermal Technologies, modelo ASTRO, com elemento resistivo de tungstênio. As amostras foram depositadas em recipiente de Ta que, por sua vez, foi acomodado em cadinho de Nb (foi usado Nb apenas por sua disponibilidade maior no DEMAR - Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP). O conjunto foi posicionado no interior da zona de homogeneidade do referido forno. Após o tratamento térmico, as amostras foram resfriadas no interior do forno até atingirem a temperatura ambiente, a uma taxa de resfriamento de aproximadamente 20 °C/min.

Quarenta e uma amostras foram tratadas em um forno construído no DEMAR, chamado forno bipolar, a aproximadamente 2000 °C sob atmosfera estática de argônio, por tempos variando entre 8 e 48 horas. O forno bipolar consiste de uma câmara de aço inox refrigerada a água, no interior da qual é colocada uma resistência metálica (de Ta, no presente trabalho) feita a partir de chapa fina (< 1 mm de espessura) na geometria de um paralelepípedo. As extremidades da resistência são conectadas a terminais elétricos ligados a uma fonte de corrente que fornece uma tensão máxima de 10 V e uma corrente máxima de 1000 A. As amostras foram posicionadas em uma chapa fina de Ta que, por sua vez, foi colocada sobre a resistência metálica. Uma janela na extremidade do forno permite medir a temperatura da superfície da resistência, por pirometria óptica. A medida de temperatura por pirometria óptica foi calibrada, até 1600 °C, pela medida simultânea com um termopar tipo B posicionado junto à resistência, assim como, acima de 1400 °C, pelas medidas dos pontos de fusão de Ni, Ti, Zr e Hf.

### 3.2.4 Caracterização microestrutural por difratometria de raios X

Os pós das amostras produzidas por fusão a arco e das tratadas termicamente foram caracterizados a partir de difratogramas obtidos em um difratômetro de raios X, marca SHIMADZU, modelo XRD 6000. Para essas caracterizações, foram adotadas as seguintes condições: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo ( $2\theta$ ) variando de 20 a 90°, passo angular variando de 0,02 a 0,05° e tempo de contagem por passo, variando de 2 a 14 s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com monocromador de Ni. As fendas usadas foram as seguintes:

- (i) uma de divergência com abertura de 1°,
- (ii) uma de espalhamento com abertura de 1°, e
- (iii) uma receptora com abertura de 0,3 mm.

As fases presentes nas microestruturas das amostras foram identificadas por comparação dos difratogramas obtidos com aqueles simulados pelo programa Powder Cell (KRAUS; NOLZE, 1999), usando as informações cristalográficas reportadas em Villars e Calvert (1991).

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este item é composto por duas partes. Na primeira, são descritas as investigações preliminares conduzidas para se determinar os melhores procedimentos para a condução dos experimentos e caracterização das amostras. Na segunda parte, são apresentados e discutidos os resultados experimentais que complementam as propostas de Ramos (2005) para a seção isotérmica a 1900 °C e projeção *liquidus* na região rica em Ta do sistema Ta-Si-B.

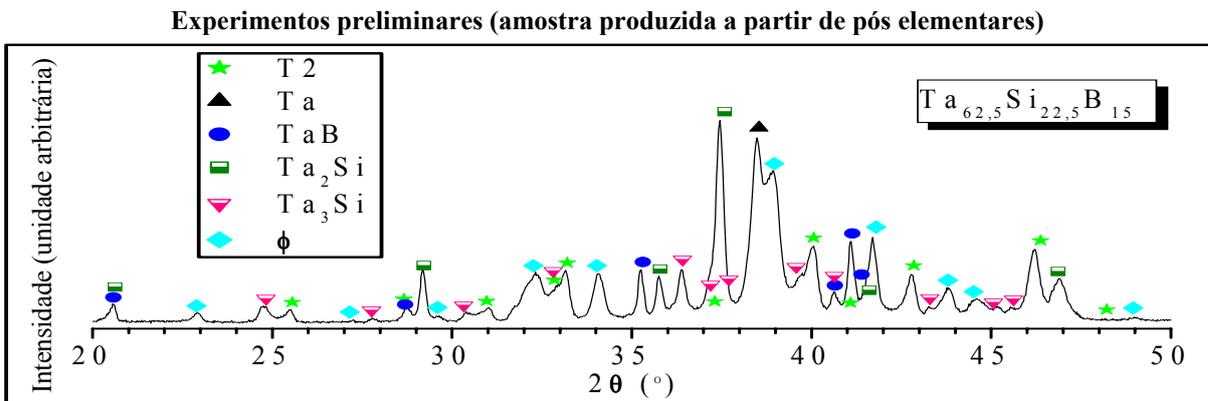
#### 3.3.1 Experimentos preliminares

Um dos problemas na investigação experimental em temperaturas elevadas é a evaporação preferencial de elementos constituintes das amostras, alterando suas composições e dificultando o estabelecimento das condições de equilíbrio termodinâmico durante os tratamentos térmicos.

Visando minimizar a duração dos tratamentos térmicos e, portanto, as perdas por evaporação preferencial, a primeira decisão que se tomou foi de conduzi-los a partir de amostras produzidas por metalurgia do pó ao invés de amostras produzidas por fusão a arco.

### 3.3.1.1 Amostra produzida a partir de pós elementares

O primeiro teste foi realizado com uma pastilha de composição  $Ta_{62,5}Si_{22,5}B_{15}$ , produzida a partir de pó de Ta (< 325 mesh, < 44  $\mu m$ ) e pós de Si e B passantes em peneira de 80 mesh (177  $\mu m$ ). A pastilha foi tratada a 1900 °C por 4 horas em forno ASTRO sob vácuo dinâmico de aproximadamente  $10^{-5}$  mbar ( $\sim 10^{-3}$  Pa). O difratograma da amostra tratada, mostrado na **Figura 13**, evidencia a presença de T2, Ta, TaB,  $Ta_2Si$ ,  $Ta_3Si$  e  $\phi$  em sua microestrutura, mostrando que o equilíbrio termodinâmico não foi atingido.



**Figura 13.** Difratograma de raios X de uma pastilha de composição  $Ta_{62,5}Si_{22,5}B_{15}$  produzida a partir de pós elementares e tratada a 1900 °C por 4 horas em forno ASTRO, sob vácuo de  $10^{-5}$  mbar.

Em função deste resultado, e considerando o foco do estudo na região rica em Ta, optou-se por usar pós dos compostos TaB e  $Ta_3Si_3$  ao invés dos pós elementares de Si e B na confecção das pastilhas.

### 3.3.1.2 Produção dos pós dos compostos TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Foram produzidos 25 lingotes a partir de pedaços de Si e B envolvidos por chapa fina de Ta (purezas descritas no **item 3.2.1**), nas composições dos compostos TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. A **Tabela 8** apresenta todos os valores das massas, antes e após a fusão, de 13 lingotes de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e de 12 lingotes de TaB. Apresenta também a perda de massa (percentual) e a quantidade (percentual em volume) da fase desejada, estimada a partir dos difratogramas obtidos. Na última coluna são listados os números das pastilhas que usaram os pós provenientes desses lingotes.

Observando os resultados dos três primeiros lingotes de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, verifica-se que, independentemente das massas dos lingotes, a fração de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> obtida estava distante do desejado (100 %). Foi considerado, então, que a perda de massa poderia ser devida unicamente ao Si e, admitindo-se a média das perdas de massa dos três primeiros lingotes, foi feita a alteração da composição, antes da fusão, de 37,5 %at. Si para 38,2 %at. Si. Assim, a partir do lingote de número 4, pode-se observar a melhora significativa do processo de produção desses lingotes. A título de exemplo, na **Figura 14** pode-se verificar que o difratograma da liga Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-4 apresenta apenas picos referentes ao Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, enquanto o difratograma da liga Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-1 mostra picos extras, pertencentes ao Ta<sub>2</sub>Si.

O primeiro lingote de TaB foi produzido com massa de aproximadamente 17,5 g. Seu difratograma, apresentado na **Figura 15**, mostra a presença de TaB, Ta<sub>2</sub>B, Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> e TaB<sub>2</sub> em sua microestrutura. A presença de compostos tanto mais ricos em Ta como mais ricos em B sugerem que o problema principal é a dimensão da amostra que dificulta a homogeneização da composição durante a fusão a arco. Foram então diminuídas as massas dos lingotes para no

máximo em torno de 8 g. Verifica-se, na **Tabela 8** e na **Figura 15**, que a alteração na dimensão da amostra foi suficiente para otimizar a produção dos lingotes de TaB.

**Tabela 8 – Produção de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e TaB utilizados na confecção das amostras do sistema Ta-Si-B (em itálico e negrito estão as massas dos lingotes de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> fora da estequiometria, com 38,2 %at. Si).**

	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (13 primeiras) e TaB (12 últimas)	Massa de Ta (g)	Massa de Si ou B (g)	Massa total (g)	Massa total após fusão (g)	Perda de massa (%)	Quantidade da fase presente no material obtido (%volume)	Pastilhas do Ta-Si-B que usaram pós destes lingotes
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1	10,2080	0,9506	11,1596	11,1149	0,39	77,4	Ta <sub>61,8</sub> Si <sub>32,7</sub> B <sub>5,5</sub>
	2	16,5154	1,5380	18,0534	18,0204	0,18	85,0	
	3	16,7975	1,5642	18,3617	18,3247	0,20	71,9	
	4	<b>9,8134</b>	<b>0,9415</b>	10,7549	10,7330	0,20	monofásica	30
	5	<b>10,3006</b>	<b>0,9883</b>	11,2889	11,2623	0,24	monofásica	
	6	<b>10,3690</b>	<b>0,9948</b>	11,3638	11,3422	0,19	monofásica	32-33-34-36
	7	<b>8,1357</b>	<b>0,7805</b>	8,9162	8,8920	0,27	monofásica	40-42-48-49
	8	<b>8,3444</b>	<b>0,8006</b>	9,1450	9,1336	0,12	monofásica	
	9	<b>5,3945</b>	<b>0,5176</b>	5,9121	5,8837	0,48	monofásica	
	10	<b>5,5342</b>	<b>0,5310</b>	6,0652	6,0352	0,49	97,1	
	11	<b>5,8755</b>	<b>0,5637</b>	6,4392	6,4031	0,56	94,8	
	12	<b>6,1328</b>	<b>0,5884</b>	6,7212	6,7017	0,29	97,8	69-70
	13	<b>6,1964</b>	<b>0,5945</b>	6,7909	6,7527	0,56	monofásica	59
TaB	1	16,4221	0,9812	17,4033	17,3400	0,36	60,2	Ta <sub>61,8</sub> Si <sub>32,7</sub> B <sub>5,5</sub>
	2	5,9117	0,3532	6,2649	6,2543	0,17	monofásica	30
	3	6,1858	0,3696	6,5554	6,5288	0,41	98,2	
	4	6,9281	0,4139	7,3420	7,3220	0,27	79,4	47
	5	7,5421	0,4506	7,9927	7,9811	0,15	monofásica	32-33-34-36
	6	7,9241	0,4734	8,3975	8,3604	0,44	monofásica	40-42-48-49
	7	6,1490	0,3674	6,5164	6,4740	0,65	monofásica	
	8	6,4795	0,3871	6,8666	6,8456	0,31	monofásica	
	9	4,0664	0,2430	4,3094	4,2995	0,23	monofásica	69-70
	10	4,9686	0,2969	5,2655	5,2546	0,23	monofásica	
	11	5,3386	0,3190	5,6576	5,6246	0,58	98,3	
	12	5,3460	0,3194	5,6654	5,6494	0,28	monofásica	59

Experimentos preliminares (produção dos pós do composto  $Ta_5Si_3$ )

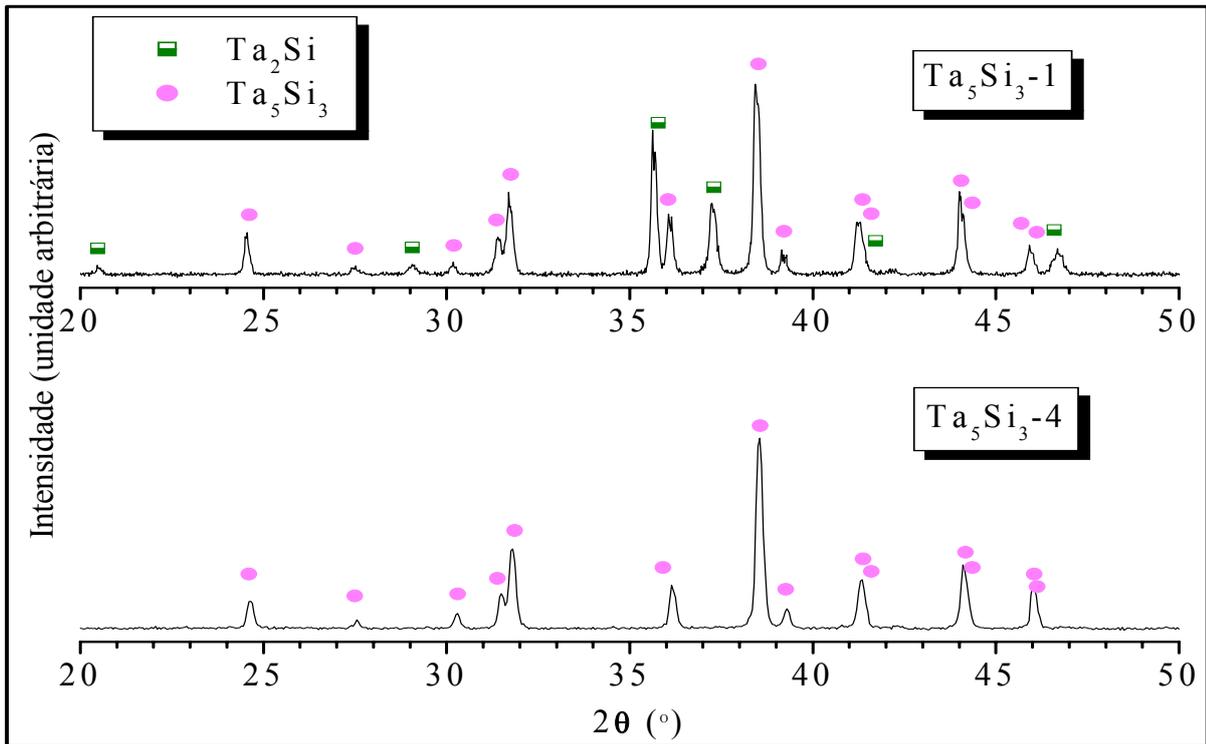


Figura 14. Difratomogramas raios X dos lingotes Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-1 e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-4, após fusão em forno a arco, sob atmosfera de argônio.

Experimentos preliminares (produção dos pós do composto TaB)

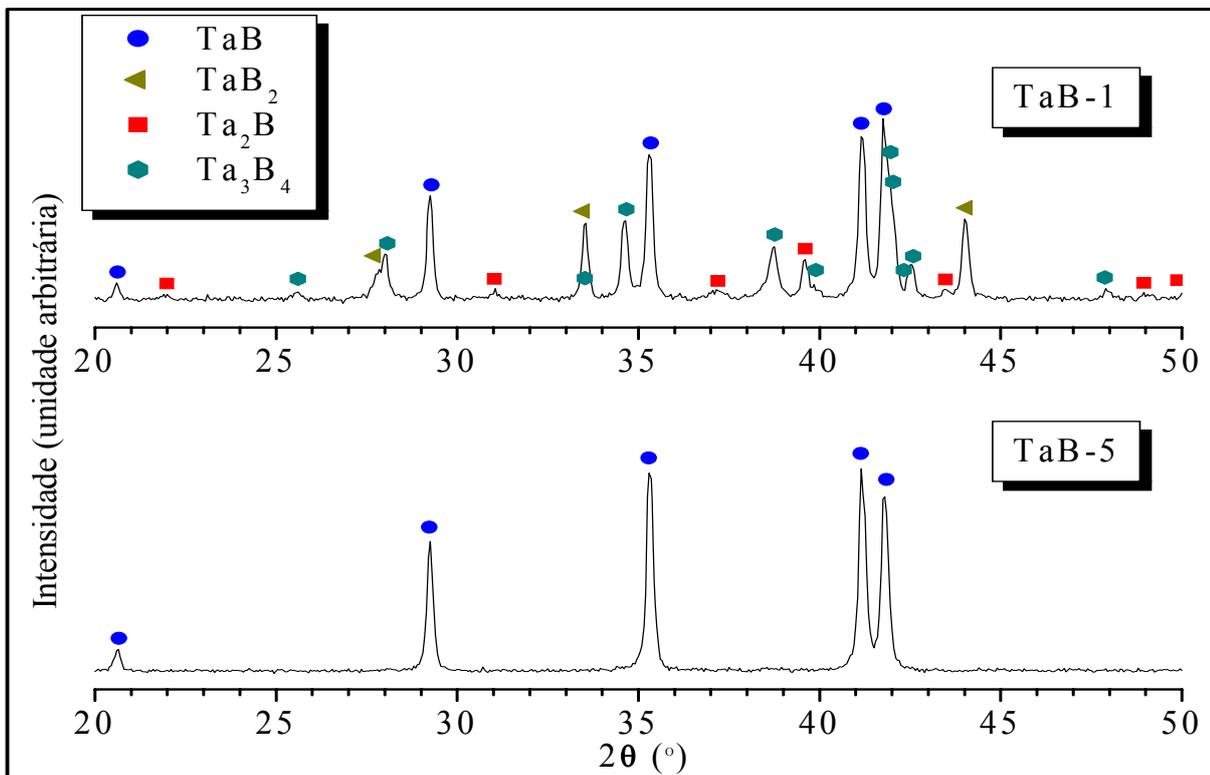


Figura 15. Difratomogramas de raios X dos lingotes TaB-1 e TaB-5, após fusão em forno a arco, sob atmosfera de argônio.

### 3.3.1.3 Amostras produzidas a partir de pós dos compostos Ta, TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Foi confeccionada uma pastilha de composição Ta<sub>61,8</sub>Si<sub>32,7</sub>B<sub>5,5</sub> a partir de pós de Ta (<325 mesh, <44µm) e pós de TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> passantes em peneira de 80 mesh (177 µm) após moagem dos lingotes TaB-1 e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-1 (ver **Tabela 8**). É importante ressaltar que, nas amostras produzidas a partir desse estágio do trabalho, as quantidades das fases presentes nos lingotes foram levadas em consideração no cálculo das composições das pastilhas. Particularmente, para a presente amostra, foi também considerado um excesso de Si de 0,7%at. em relação à composição necessária para se produzir uma amostra monofásica de T2, a fim de corrigir eventuais perdas preferenciais durante o tratamento térmico. A pastilha foi, então, tratada a 1900 °C por 4 horas no forno ASTRO sob vácuo dinâmico de aproximadamente 10<sup>-5</sup> mbar (~ 1 mPa).

A **Figura 16** apresenta os difratogramas da pastilha, antes e após tratamento térmico. Pode-se perceber que o difratograma da pastilha sem tratamento apresenta a fase Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>α (T2) (predominante), Ta<sub>2</sub>Si (com fração quase igual à de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>α) e pequenas quantidades de TaB e Ta. O difratograma da pastilha tratada apresenta a dissolução de B nas fases Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>α (T2) e Ta<sub>2</sub>Si, observada pelos deslocamentos e alargamento dos picos dessas fases, e mais alguns picos, que podem ser associados à fase φ relatada por Ramos (2005), além de uma pequena quantidade de Ta. O alargamento dos picos de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>α (T2) e Ta<sub>2</sub>Si indica que existe uma distribuição de teores de B nessas fases, o que não corresponde à condição de equilíbrio termodinâmico após tratamento. Esse resultado mostrou que as condições de tratamento e/ou de preparação das amostras deviam ser alteradas para se atingir o equilíbrio termodinâmico com o tratamento térmico. Assim, passou-se a adotar 8 horas de tratamento térmico no mesmo forno Astro.

Experimentos preliminares (amostras produzidas a partir de pós dos compostos Ta, TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)

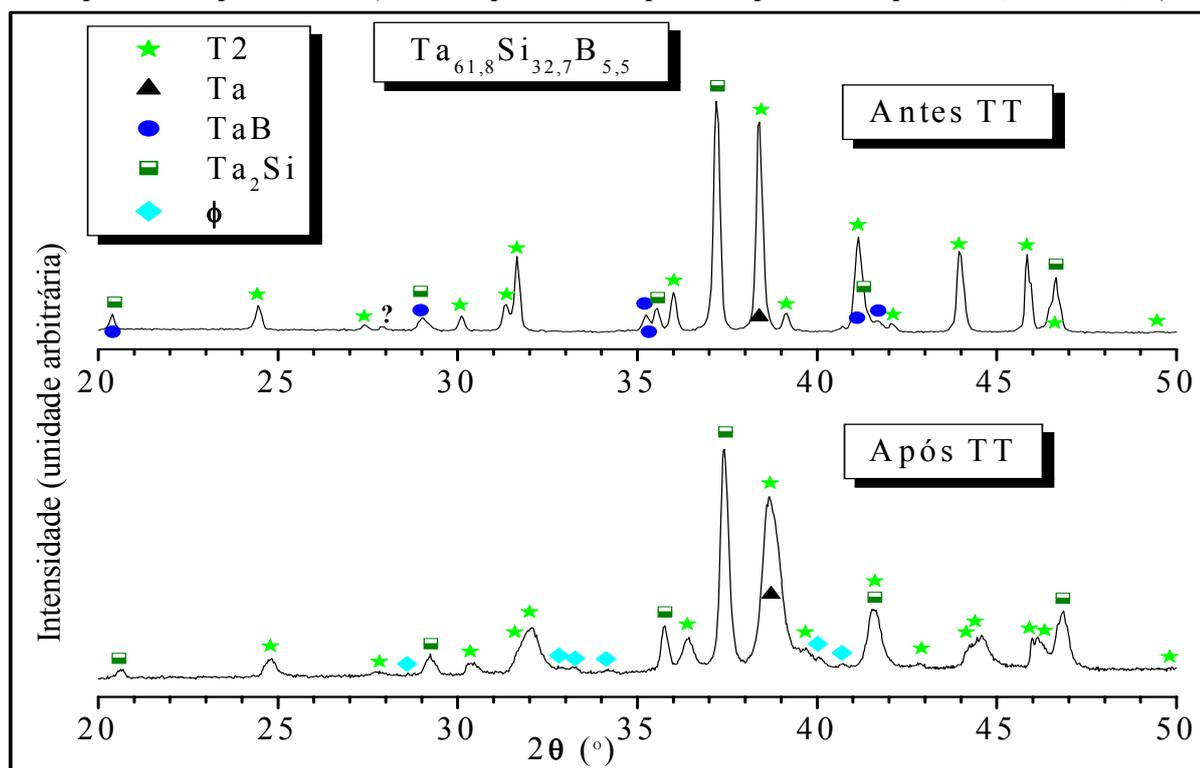


Figura 16. Difratogramas de raios X de uma pastilha de composição Ta<sub>61,8</sub>Si<sub>32,7</sub>B<sub>5,5</sub> produzida a partir de pós de Ta, TaB e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, antes e após TT a 1900 °C por 4 horas em forno ASTRO, sob vácuo de 10<sup>-5</sup> mbar.

Esse tipo de tratamento térmico também se mostrou ineficaz, pois para pastilhas prensadas com espessura e diâmetros menores (3 mm e 6 mm, respectivamente) evaporava-se a maior parte de Si e B. Para espessura e diâmetros maiores (5 mm e 10 mm, respectivamente) o equilíbrio termodinâmico ainda não era alcançado com as 8 horas de tratamento térmico. Tentou-se, então, aumentar o tempo de tratamento térmico, mas as camadas superficiais das pastilhas também perdiam muito Si e B. Com o objetivo de sanar todas essas inconveniências, foi mudado o forno, passando a usar o forno bipolar que permite tratamento sob atmosfera de argônio, diminuída a granulometria dos pós dos compostos, passando a usar pós passantes em peneira de 325 mesh (44 μm) e aumentada a temperatura do tratamento térmico de 1900 °C para 2000 °C. As pastilhas (5 mm de espessura e 10 mm de diâmetro) foram então colocadas dentro de um suporte e cobertas com uma tampa, ambas de Ta. Esse conjunto foi posto sobre

uma resistência, também de Ta. Essas providências se mostraram eficazes, passando a fornecer resultados bem mais adequados aos objetivos deste trabalho.

### 3.3.1.4 Parâmetros utilizados na obtenção dos difratogramas

Como a técnica de difração de raios X foi a única adotada para caracterizar as microestruturas das amostras produzidas neste trabalho, buscou-se encontrar as condições experimentais que dessem os melhores resultados para tempos de medidas razoáveis. Assim, foram obtidos cinco difratogramas do pó da pastilha  $Ta_{62,5}Si_{22,5}B_{15}$ , produzida a partir de pós elementares de Ta, Si e B. A **Tabela 9** apresenta as diversas condições em que foram obtidos os difratogramas.

**Tabela 9 – Condições de realização dos difratogramas da liga  $Ta_{62,5}Si_{22,5}B_{15}$ .**

Número da liga	Tipo de suporte	Granulometria do pó ( $\mu m$ )	Tempo de contagem por passo (s)	Abertura das fendas ( $^{\circ}/mm$ )	Passo angular ( $^{\circ}$ )
1	Alumínio	< 177	2,0	1,0/1,0/0,3	0,05
2	Vidro	< 44	3,0	1,0/1,0/0,3	0,05
3	Vidro	< 44	1,2	1,0/1,0/0,3	0,02
4	Vidro	< 44	6,0	1,0/1,0/0,3	0,02
5	Vidro	< 44	10,0	0,5/0,5/0,15	0,01

Verificou-se nesses difratogramas, que a utilização de pó mais fino fornece um resultado com melhor resolução, pois as larguras dos picos são menores, enquanto que, no difratograma com utilização de pó mais grosso, picos com largura maior podem englobar diversos outros picos que porventura existam. Verificou-se também que passos angulares

menores, fendas mais largas e tempos de contagem por passo maiores fornecem resultados mais nítidos. No entanto, a utilização de alumínio ou vidro como suporte dos pós não modifica significativamente os resultados desses difratogramas. Baseados nesses resultados foram adotados, para este trabalho, suportes de vidro, fendas mais largas, ângulo  $2\theta$  entre 20 e 50° ou 20 e 90°, tempos de contagem por passo de 2 s a 14 s e passos angulares de 0,02 a 0,05°, conforme a necessidade de respostas mais rápidas ou mais precisas. Isto é, usando ângulo  $2\theta$  entre 20 e 50°, tempo de contagem por passo de 2 s e passo de 0,05° a resposta do difratograma era dada em 20 minutos; mas, usando ângulo  $2\theta$  entre 20 e 90°, tempo de contagem por passo de 14 s e passo de 0,02° a resposta do difratograma era dada em quase 14 horas. O tempo de resposta rápida satisfazia a necessidade de tomadas rápidas de decisão, embora de pior qualidade, enquanto o tempo longo fornecia resultados mais precisos e com os picos bem definidos, que foram posteriormente incorporados a esta tese. A partir deste ponto do texto, todos os difratogramas são apresentados com ângulos entre 20 e 70°, embora os difratogramas tenham sido obtidos com ângulos entre 20 e 90°, tempo de contagem por passo de 14 s e passo de 0,02°.

### 3.3.2 Caracterização das pastilhas do sistema ternário Ta-Si-B

#### 3.3.2.1 Difratogramas de raios X de pastilhas do sistema Ta-Si-B

Com o objetivo de confirmar todas as fases presentes na secção isotérmica a 1900 °C do sistema ternário Ta-Si-B, no trabalho de Ramos (2005), foram confeccionadas 70 amostras com composições na região Ta-40%Si-40%B (%at.). A **Figura 17** e a **Tabela 10** apresentam as composições de 13 das 41 amostras tratadas termicamente em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, segundo as condições descritas no **subitem 3.3.1.3**.

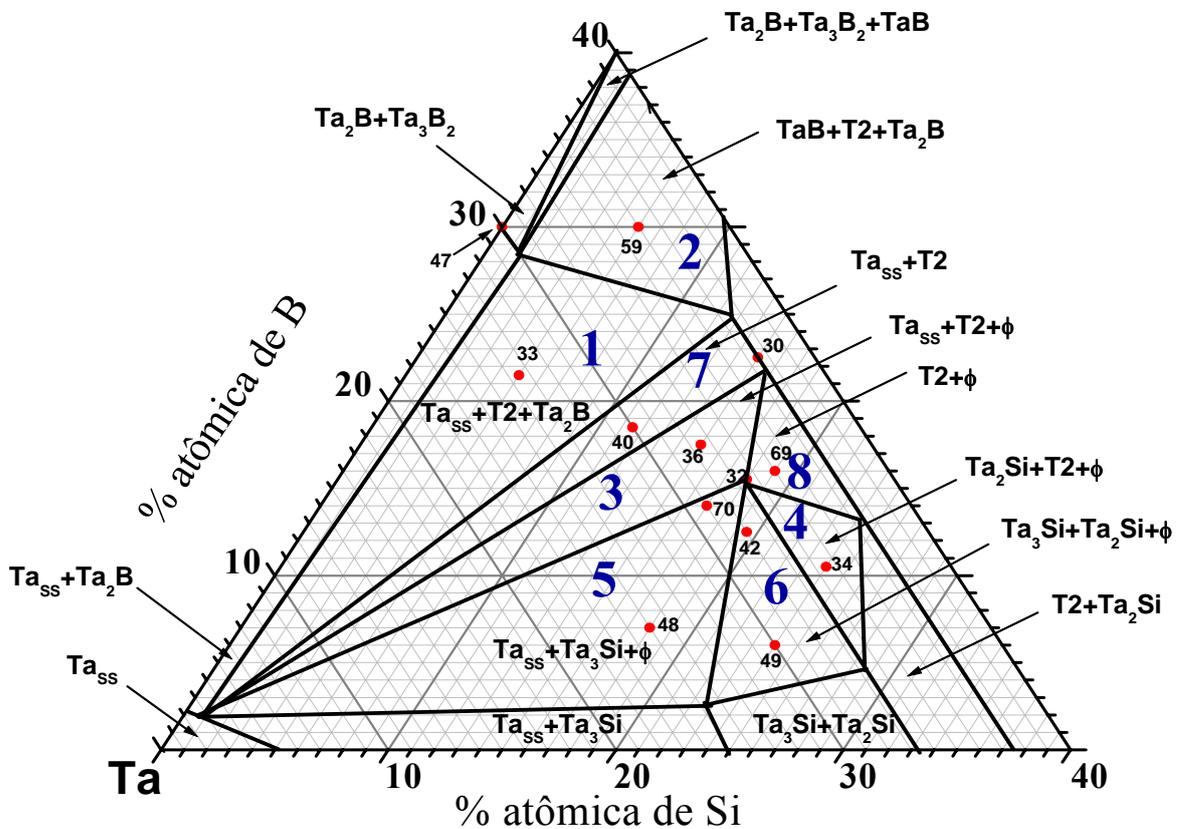
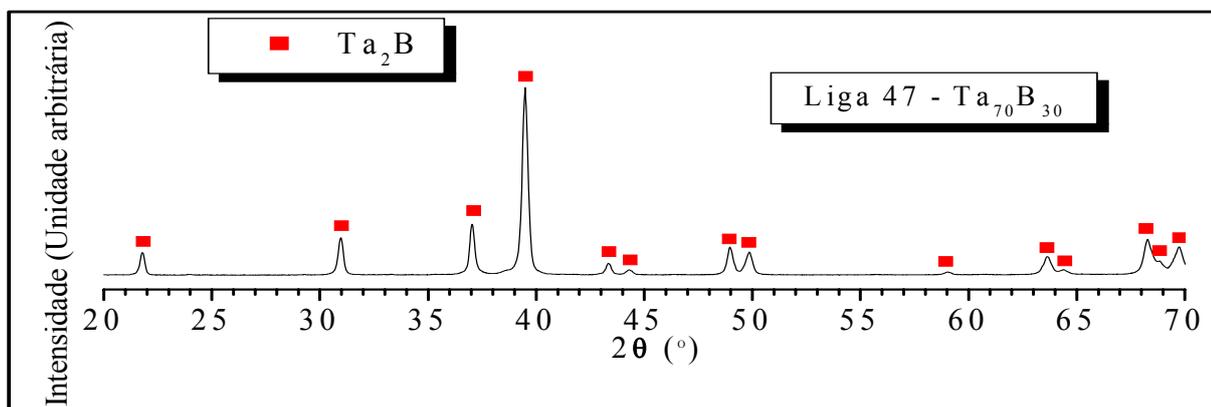


Figura 17. Localização de 13 ligas (círculos vermelhos) e 8 regiões (números grandes), da secção isotérmica a 2000 °C, do sistema ternário Ta-Si-B.

**Tabela 10 – Composições nominais (%at.) das ligas do sistema ternário Ta-Si-B e suas correspondentes quantidades de matéria-prima antes do tratamento térmico (% em peso). A demonstração de um destes cálculos é apresentada no Apêndice 1.**

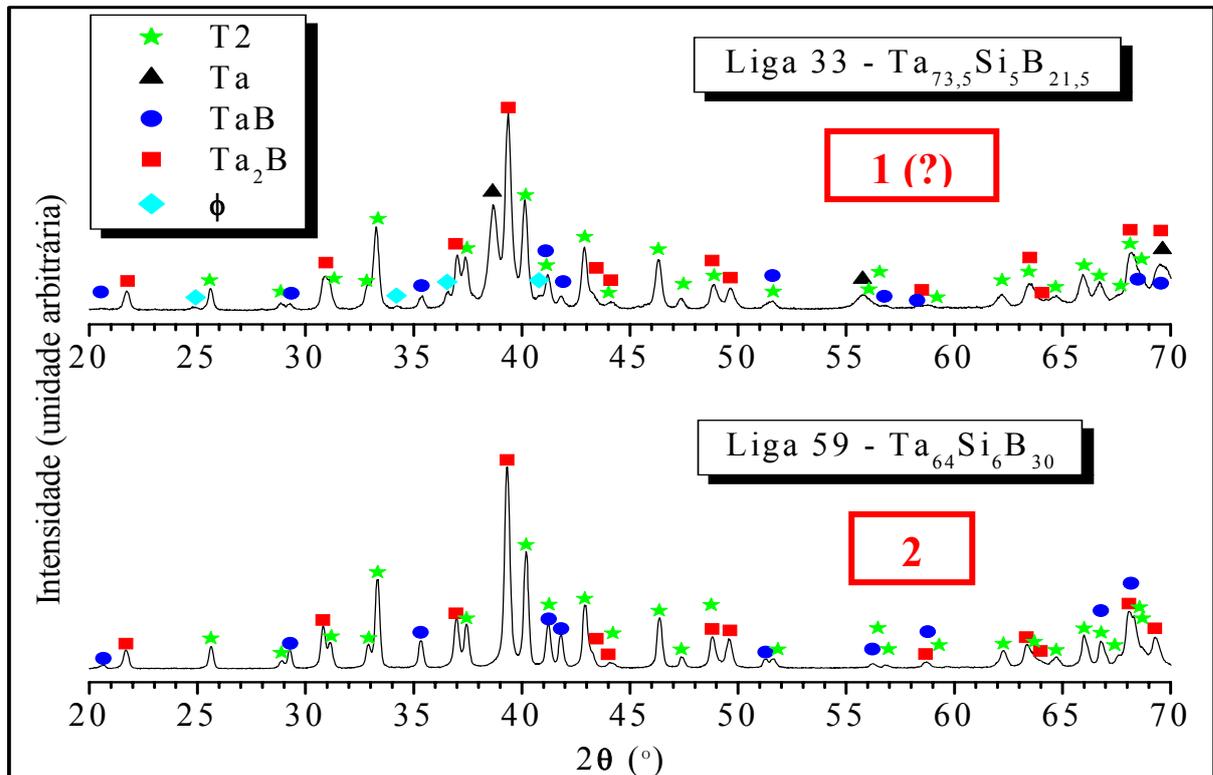
Número da liga	Composição nominal da liga (%at.)	Quantidades de matéria-prima antes do TT (% em peso)		
		Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TaB	Ta
30	Ta <sub>62,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>22,5</sub>	41,29841	36,03355	22,66803
32	Ta <sub>66,5</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>15,5</sub>	46,70163	23,39233	29,90604
33	Ta <sub>73,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>21,5</sub>	12,05573	30,15401	57,79026
34	Ta <sub>65,5</sub> Si <sub>24</sub> B <sub>10,5</sub>	62,59640	15,92977	21,47383
36	Ta <sub>67,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>17,5</sub>	38,55896	26,16705	35,27399
40	Ta <sub>70</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>18,5</sub>	28,74407	26,89702	44,35891
42	Ta <sub>68</sub> Si <sub>19,5</sub> B <sub>12,5</sub>	49,49832	18,45643	32,04525
47	Ta <sub>70</sub> B <sub>30</sub>	0,00000	44,28379	55,71621
48	Ta <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	41,92940	9,48476	48,58585
49	Ta <sub>70</sub> Si <sub>24</sub> B <sub>6</sub>	59,02132	8,58284	32,39584
59	Ta <sub>64</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>30</sub>	16,38292	47,64785	35,96924
69	Ta <sub>65</sub> Si <sub>19</sub> B <sub>16</sub>	50,23688	24,60771	25,15541
70	Ta <sub>69</sub> Si <sub>17</sub> B <sub>14</sub>	42,73464	20,47111	36,79425

Todos os tratamentos foram realizados com 3 ou 4 pastilhas de composições diferentes, ao mesmo tempo. Mas, uma delas era sempre de composição Ta<sub>70</sub>B<sub>30</sub>, que corresponde à composição da fase Ta<sub>2</sub>B no diagrama Ta-B. Como essa fase se decompõe eutetoidicamente em Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub> abaixo de 1950 °C (CHAD et al., 2006), os resultados das amostras com essa composição foram usados para garantir que o forno estivera trabalhando sempre acima dessa temperatura e que as condições de tratamento foram suficientes para levar essas amostras à condição de equilíbrio termodinâmico. Entre essas pastilhas de Ta<sub>70</sub>B<sub>30</sub>, a de número 47 foi escolhida para ser apresentada na **Figura 18**.



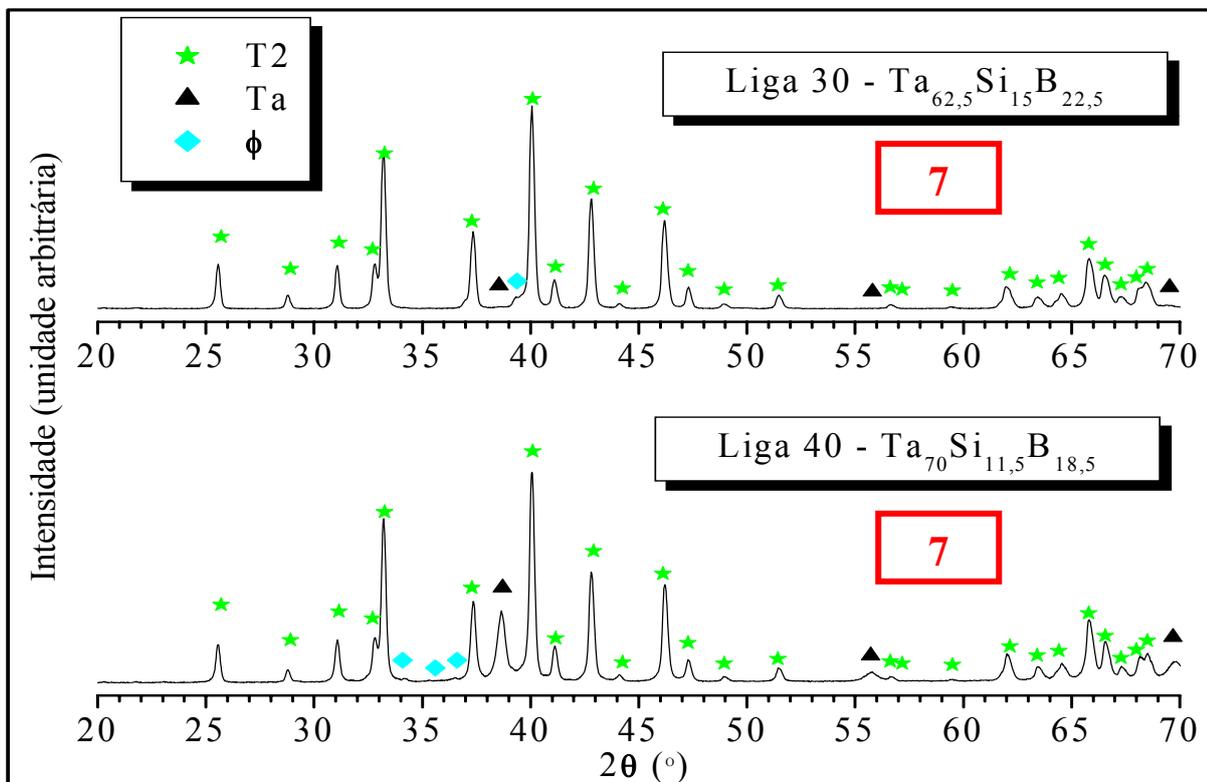
**Figura 18. Difratograma de raios X da liga 47, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.**

Na **Figura 19** estão apresentados os difratogramas de raios X de ligas posicionadas nas regiões trifásicas **1** e **2** da **Figura 17**. A liga 33 (região **1**) apresenta, majoritariamente, picos de  $Ta_2B$ , T2 e  $Ta_{SS}$ , juntamente com picos de menor intensidade relativos à fase TaB e outros ainda menos intensos, possivelmente pertencentes a  $\phi$ . Embora não tenha havido a dissolução completa do TaB usado como matéria-prima da pastilha, esses resultados mostram a estabilidade da região trifásica  $Ta_{SS} + Ta_2B + T2$  a 2000 °C. O difratograma da liga 59 (região **2**) apresenta somente as fases  $Ta_2B$ , T2 e TaB, mostrando a estabilidade dessa região trifásica a 2000 °C. A diferença da proposta de Ramos (2005) para a região **1** poderia ser atribuída ao desaparecimento da fase  $Ta_2B$  através em uma transformação de classe II ( $Ta_2B + T2 \leftrightarrow Ta_{SS} + Ta_3B_2$ ) ocorrendo entre 2000 e 1900 °C. Além disso, a ausência de  $Ta_3B_2$  na microestrutura da liga 59 sugere que essa primeira transformação de classe II teria que ser precedida por outra transformação também de classe II ( $Ta_2B + TaB \leftrightarrow Ta_3B_2 + T2$ ), nesse mesmo intervalo de temperatura.



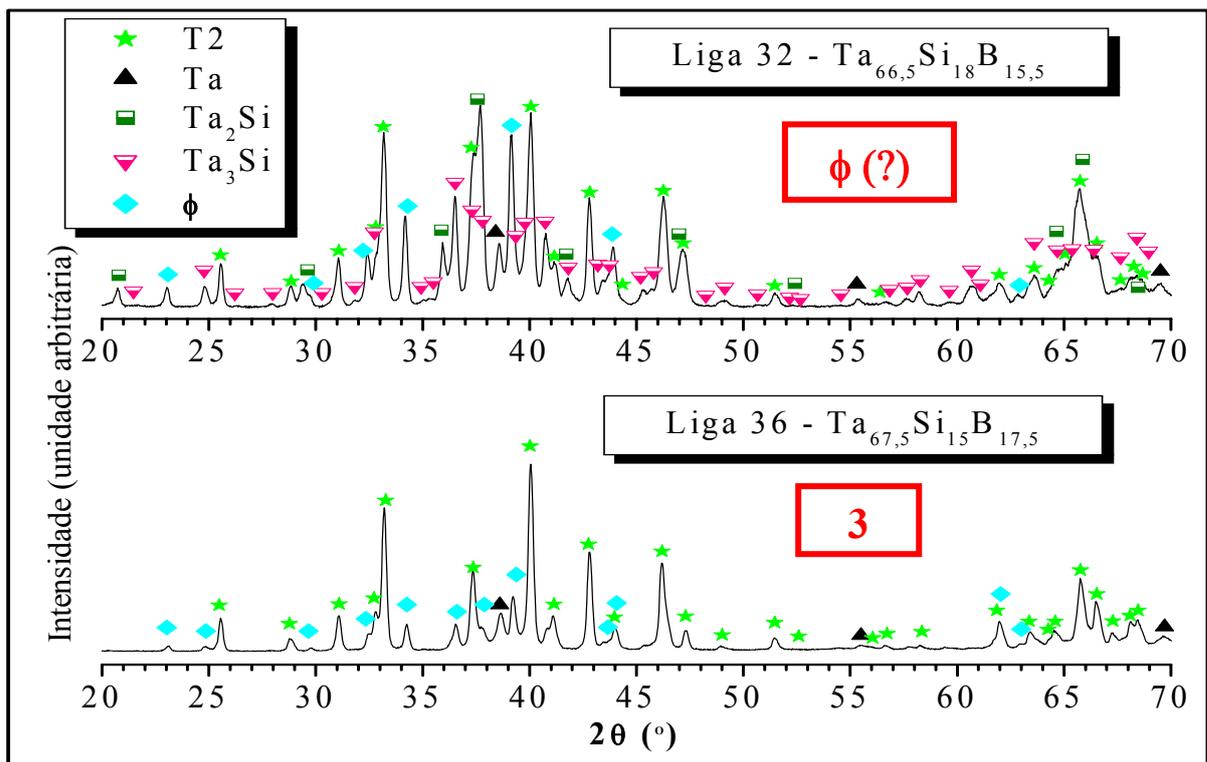
**Figura 19.** Difratogramas de raios X das ligas 33 da região 1 e 59 da região 2, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Na **Figura 20** estão apresentados os difratogramas de raios X de duas ligas posicionadas na região bifásica 7 ( $Ta_{SS} + \phi$ ) da **Figura 17**. O difratograma da liga 40 confirma exatamente o previsto por Ramos (2005), contendo somente as fases  $Ta_{SS}$  e T2, apesar dos três pequenos picos extras, que podem ser creditados ao início do aparecimento de picos mais intensos de  $\phi$ . O difratograma da liga 30 mostra que foi conseguida a transformação quase total das matérias-primas em T2, como esperado, restando apenas picos de  $Ta_{SS}$  com uma pequeníssima intensidade e apenas um pico extra, quase à base do maior pico de T2, de intensidade também muito baixa, que poderia ser eventualmente associado a uma pequena quantidade da fase  $\phi$ . Esses resultados mostram a estabilidade do campo bifásico  $Ta_{SS} + \phi$  a 2000 °C e estão de acordo a proposta feita por Ramos (2005) para essa região a 1900 °C.



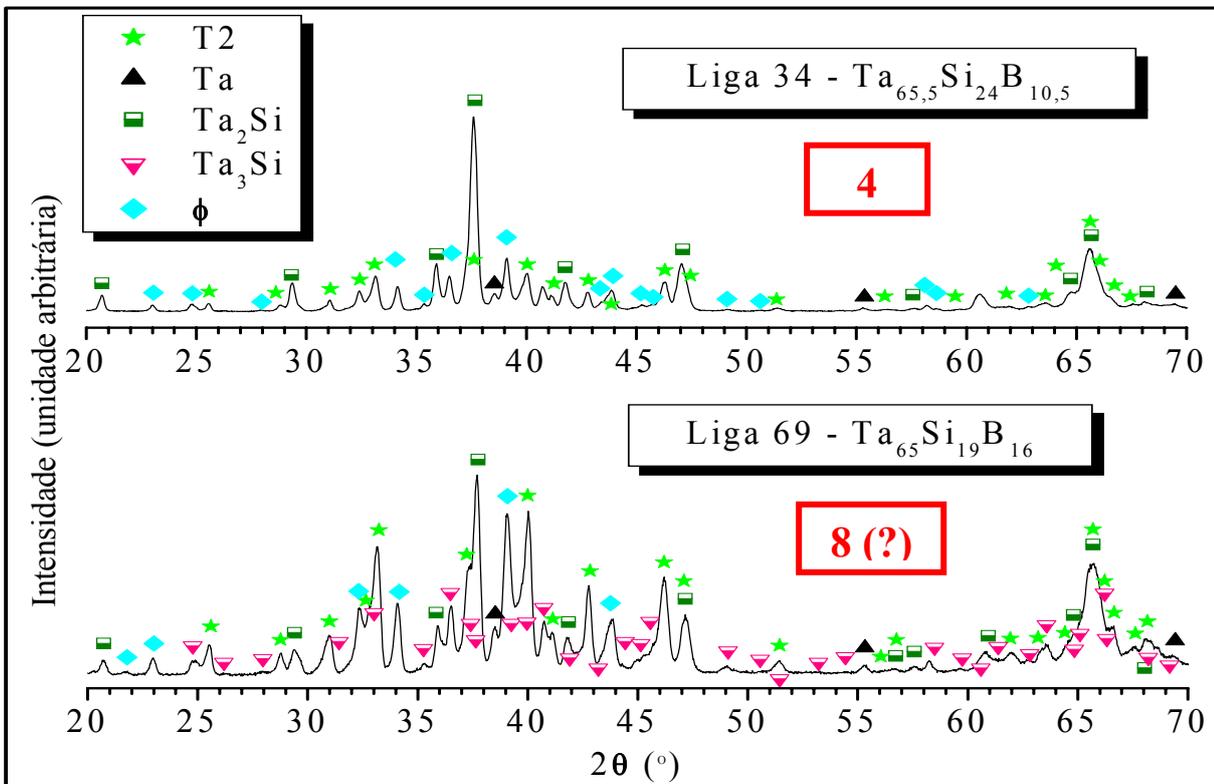
**Figura 20.** Difratogramas de raios X das ligas 30 e 40 da região 7, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Na **Figura 21** estão apresentados os difratogramas de raios X de duas ligas posicionadas na região trifásica **3** da **Figura 17**. O difratograma da liga 36 apresenta somente picos pertencentes às fases  $Ta_{SS}$ , T2 e  $\phi$ . Embora esse resultado comprove as previsões de Ramos (2005), aparecem também na liga 32 os picos referentes à fase  $Ta_3Si$ . É nítido o aumento das intensidades dos picos associados à fase  $\phi$  em relação àqueles da liga 32, mas era esperada uma microestrutura monofásica de  $\phi$  para essa amostra, de acordo com a proposta de Ramos (2005). Essa discrepância pode ser devida à não obtenção do equilíbrio termodinâmico nas condições do tratamento térmico do presente trabalho e/ou por uma decomposição de classe III da fase  $\phi$  (p.ex.,  $\phi \leftrightarrow Ta_2Si + T2 + Ta_3Si$ ) não completada durante o resfriamento.



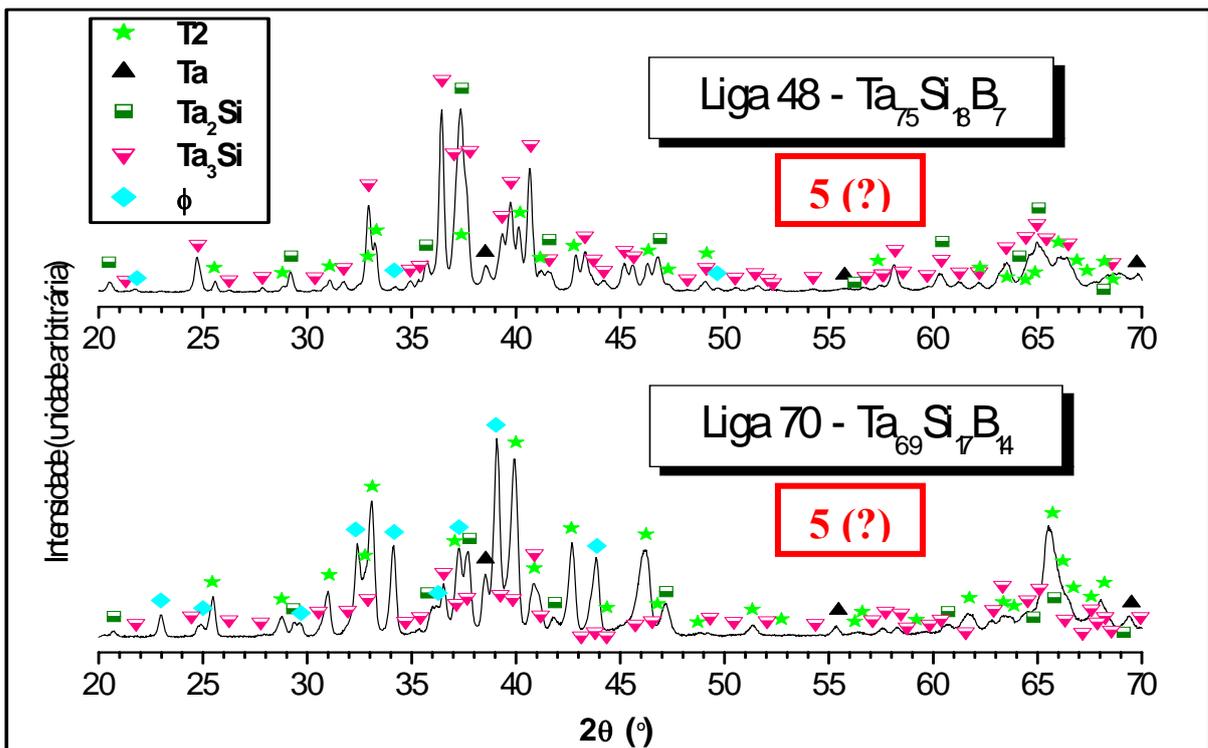
**Figura 21.** Difratogramas de raios X das ligas 32 e 36 da região 3, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Na **Figura 22** podem ser vistos os difratogramas de raios X da liga 34 da região trifásica **4** ( $\phi + \text{Ta}_2\text{Si} + \text{T2}$ ) e da liga 69 da região bifásica **8** ( $\phi + \text{T2}$ ) da **Figura 17**. No difratograma da liga 34, apenas o aparecimento dos picos da fase  $\text{Ta}_{55}\text{Si}$  diverge do esperado para essa região, podendo ser explicado por uma leve contaminação da amostra pelo suporte de Ta, onde foi apoiada durante o tratamento, ou por não ter atingido completamente o equilíbrio termodinâmico. Entretanto, no difratograma da liga 69, no qual era esperada somente a presença das fases  $\phi$  e T2, aparecem também picos das fases  $\text{Ta}_{55}\text{Si}$ ,  $\text{Ta}_2\text{Si}$  e  $\text{Ta}_3\text{Si}$ . Novamente, a discrepância em relação à proposta de Ramos (2005) poderia ser explicada pela não obtenção do equilíbrio termodinâmico durante o tratamento e/ou pela decomposição incompleta de  $\phi$  durante o resfriamento (p.ex.,  $\phi \leftrightarrow \text{T2} + \text{Ta}_2\text{Si} + \text{Ta}_3\text{Si}$ , em função das intensidades dos picos nessa amostra).



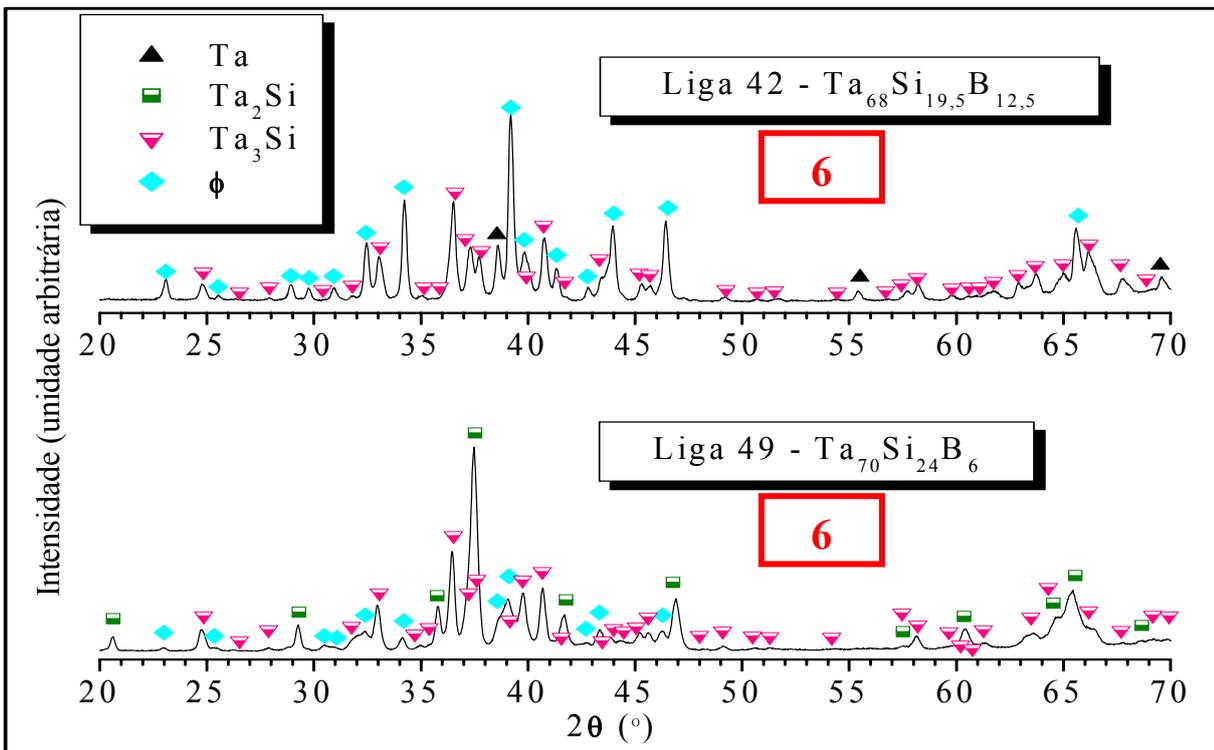
**Figura 22.** Difratogramas de raios X das ligas 34 da região 4 e 69 da região 8, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Na **Figura 23** estão apresentados os difratogramas de raios X de duas ligas posicionadas na região trifásica **5** ( $\phi + \text{Ta}_{55}\text{Si} + \text{Ta}_3\text{Si}$ ) da **Figura 17**. Nos dois difratogramas (amostras 48 e 70), além das três fases esperadas, aparecem picos referentes às fases T2 e  $\text{Ta}_2\text{Si}$ . Nota-se o aumento apreciável das intensidades dos picos atribuídos à fase  $\phi$  quando a composição da liga se desloca em direção à composição esperada para  $\phi$ . Assim, como nas ligas anteriores, a discrepância em relação à proposta de Ramos (2005) poderia ser explicada pela não obtenção do equilíbrio termodinâmico durante o tratamento e/ou pela decomposição incompleta de  $\phi$  durante o resfriamento.



**Figura 23.** Difratogramas de raios X das ligas 48 e 70 da região 5, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Na **Figura 24** estão apresentados os difratogramas de raios X de duas ligas posicionadas na região trifásica **6** ( $\phi + \text{Ta}_3\text{Si} + \text{Ta}_2\text{Si}$ ) da **Figura 17**. Como esperado pela proposta de Ramos (2005), no difratograma da liga 49 podem ser observados somente os picos referentes às fases  $\text{Ta}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ta}_3\text{Si}$  e  $\phi$ . Já no difratograma da liga 42, desaparecem os picos de  $\text{Ta}_2\text{Si}$  e aparecem os picos de  $\text{Ta}_{\text{SS}}$ . Nota-se também que a intensidade relativa dos picos de  $\phi$  aumenta muito, compatível com o deslocamento da composição da liga na direção da composição esperada para  $\phi$ . A presença de Ta na liga 42 pode ser creditada à não obtenção do equilíbrio termodinâmico durante o tratamento. Entretanto, a ausência das fases  $\text{Ta}_2\text{Si}$  e T2 na microestrutura dessa liga, está incompatível com a hipótese de decomposição incompleta da fase  $\phi$  durante o resfriamento.



**Figura 24.** Difratogramas de raios X das ligas 42 e 49 da região 6, após TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

### 3.3.2.2 Difratogramas de raios X de amostras na região da fase D8<sub>8</sub>

Os **subitens** 3.3.2.2, 3.3.2.3 e 3.3.2.4, tratam da verificação de algumas questões levantadas durante o desenvolvimento do trabalho e que não estão associadas diretamente à seção isotérmica a 2000 °C. Entretanto, para auxiliar a leitura do texto, ela é apresentada na forma de seção isotérmica a 2000 °C (**Figura 25**), com as indicações das composições das ligas produzidas cujos resultados são apresentados nestes **subitens**.

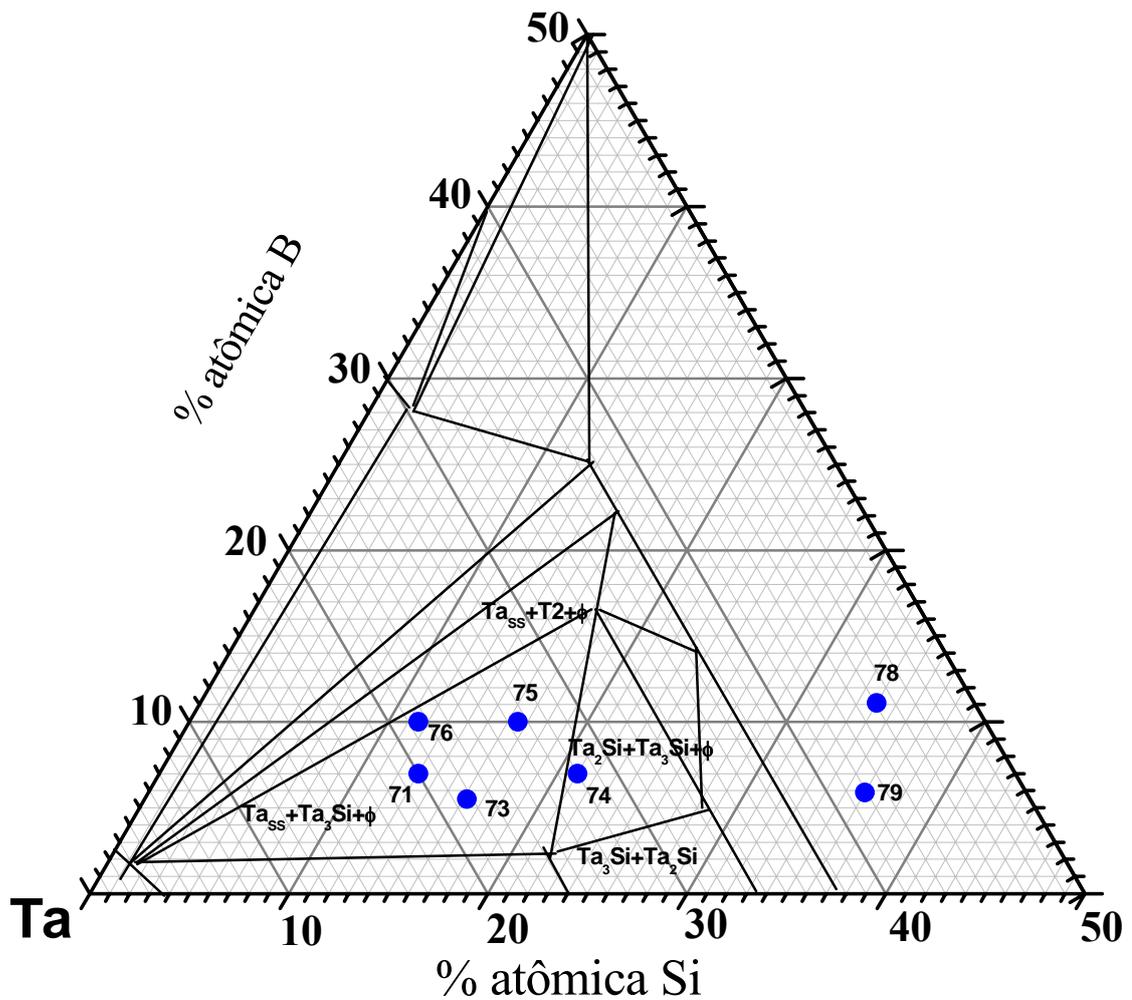


Figura 25. Localização das composições de 7 amostras do sistema ternário Ta-Si-B relativas à fase D8<sub>8</sub> e à projeção *liquidus*.

Nowotny, Lux e Kudielka (1956) relatam a presença da fase ternária  $D8_8$  no sistema ternário Ta-Si-B. Para comprovar a existência dessa fase foram produzidas por fusão a arco duas amostras com composições próximas uma da outra,  $Ta_{54,9}Si_{34}B_{11,1}$  (liga 78) e  $Ta_{58,1}Si_{36}B_{5,9}$  (liga 79). Foram utilizados pedaços de Si e B envolvidos por chapa de Ta para produzir as amostras, segundo os procedimentos já descritos anteriormente.

De cada uma das amostras retirou-se um pedaço, que foram tratados termicamente em forno bipolar a  $1800\text{ °C}$  por 24 horas, segundo condições também já descritas anteriormente. Tanto os pedaços não tratados como os tratados foram reduzidos a pó e selecionadas as partículas com granulometria inferior a 325 mesh ( $<44\text{ }\mu\text{m}$ ), segundo a mesma técnica das amostras anteriores. Em seguida, foram realizados difratogramas de raios X de todas as amostras.

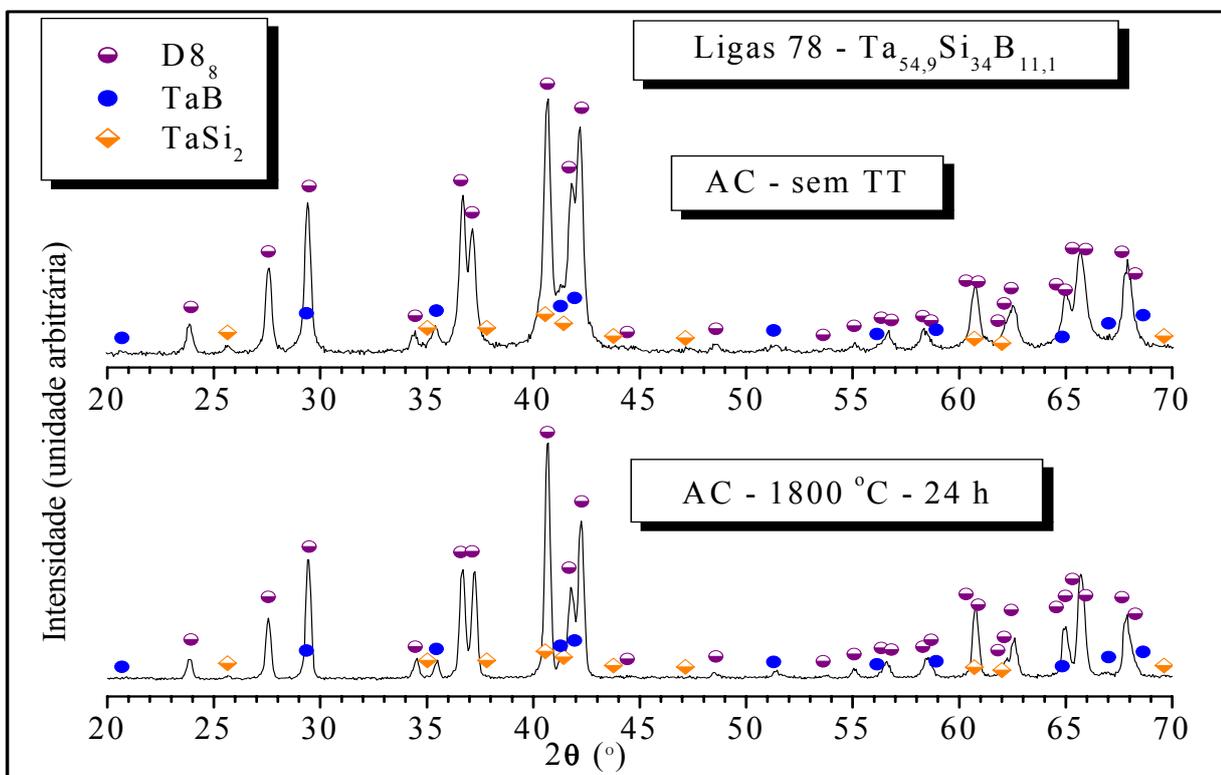
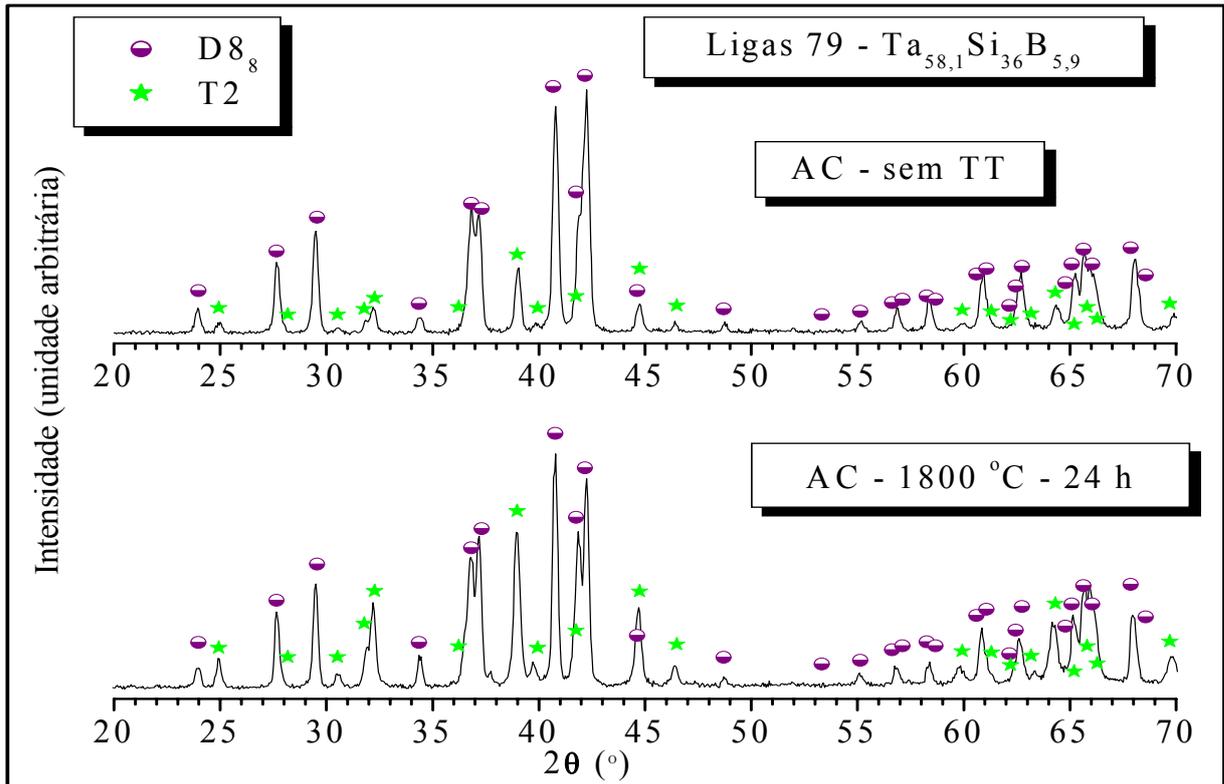


Figura 26. Difratogramas de raios X da amostra 78, antes e após TT em forno bipolar a  $1800\text{ °C}$  por 24 horas, sob atmosfera de argônio.

Os difratogramas de raios X, antes e após tratamento térmico, da amostra 78 ( $\text{Ta}_{54,9}\text{Si}_{34}\text{B}_{11,1}$ ) podem ser vistos na **Figura 26**. Apesar da pequena diferença entre os difratogramas, pode-se observar a presença de  $\text{D8}_8$  como fase majoritária e que os picos das fases  $\text{TaB}$  e  $\text{TaSi}_2$  se tornaram menos intensos, particularmente os picos desta última.



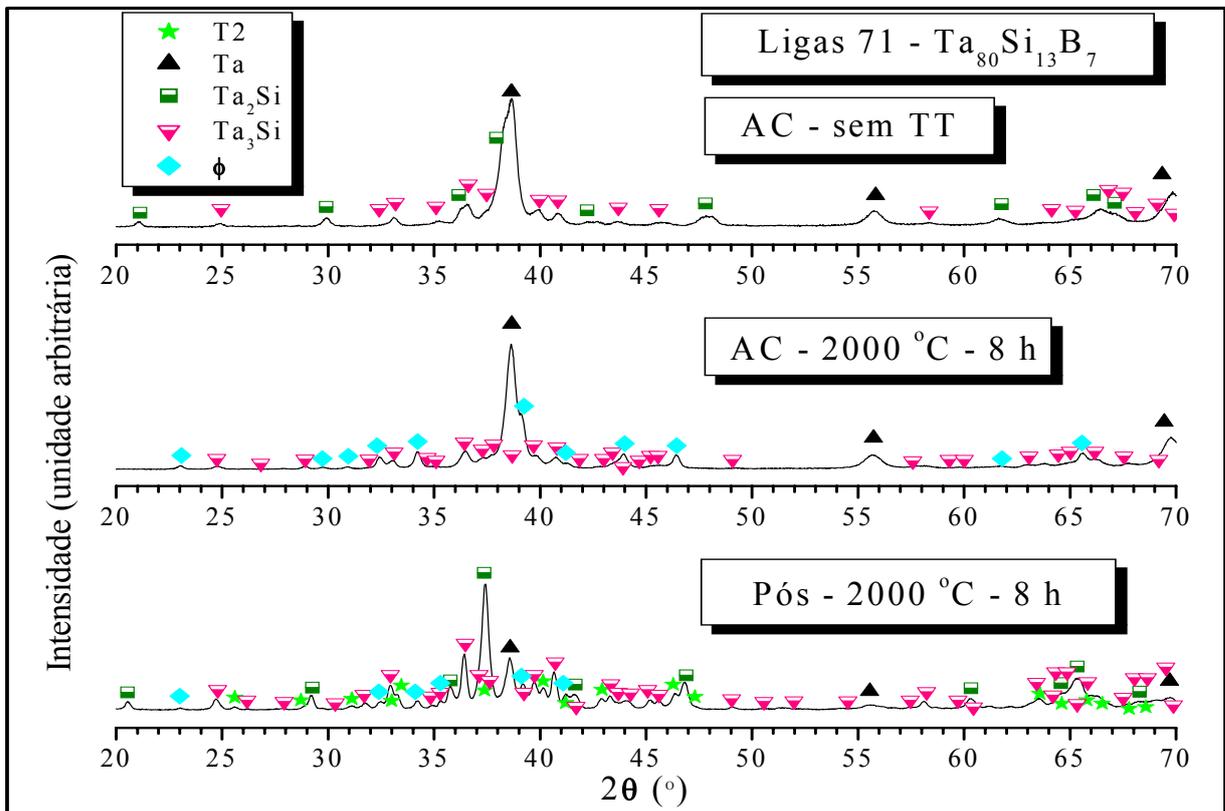
**Figura 27.** Difratogramas de raios X da amostra 79, antes e após TT em forno bipolar a 1800 °C por 24 horas, sob atmosfera de argônio.

As observações relatadas no parágrafo anterior são pertinentes também aos difratogramas de raios X da amostra 79 ( $\text{Ta}_{58,1}\text{Si}_{36}\text{B}_{5,9}$ ), que podem ser vistos na **Figura 27**. A única diferença fica por conta da fase secundária T2 obtida nessa transformação, com uma relevância bem maior que as fases secundárias da amostra 78, principalmente após a realização do tratamento térmico. Entretanto, apesar das fases presentes nas microestruturas das amostras antes a após o tratamento térmico serem as mesmas, houve um aumento significativo da quantidade de T2 durante o tratamento térmico.

Esses resultados indicam que a fase  $D8_8$  é estável no sistema ternário Ta-Si-B, confirmando os resultados de Nowotny, Lux e Kudielka (1956), e mostram que a composição de  $D8_8$  é próxima àquela da liga 78, ou seja, próxima à estequiometria  $Ta_5Si_3B$ .

### 3.3.2.3 Difractogramas de raios X da liga 71 ( $Ta_{80}Si_{13}B_7$ )

Na **Figura 28** podem ser vistos difratogramas de raios X da liga 71, de composição  $Ta_{80}Si_{13}B_7$ , próxima ao eutético ternário indicado na projeção *liquidus* na **Figura 12**, em três situações diferentes: dois deles são provenientes de amostras produzidas por fusão em forno a arco a partir de pedaços de Si e B envolvidos em chapa de Ta, e o outro foi obtido de amostra produzida a partir de pós prensados de  $Ta_5Si_3$ , TaB e Ta.



**Figura 28.** Difractogramas de raios X da amostra 71. Uma AC sem TT, outra AC após TT e a última de pós após TT, ambas em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Uma das amostras produzidas por fusão em forno a arco e a prensada foram tratadas em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas. Todos os procedimentos de caracterização microestrutural e condições de tratamento térmico são idênticos aos já descritos

anteriormente. Pode-se observar no difratograma da amostra no estado bruto de fusão, que o Ta é majoritário, seguido da fase Ta<sub>2</sub>Si que aparece com certa relevância e a fase Ta<sub>3</sub>Si que tem seus picos com intensidade bem inferior aos das outras fases. No entanto, durante o tratamento térmico, a fase Ta<sub>2</sub>Si é dissolvida e a fase  $\phi$  se forma, mantendo-se praticamente inalteradas as fases Ta<sub>3</sub>Si e Ta. Já, no difratograma da amostra confeccionada com pós e também tratada termicamente pode-se observar que o Ta<sub>2</sub>Si é majoritário, seguido das fases Ta<sub>3</sub>Si e Ta, e com menor intensidade aparecem os picos de T2 e  $\phi$ . A amostra fundida na composição do eutético deve possuir uma microestrutura com tamanho de partículas muito menores que aquelas da amostra produzida via pós prensados, devendo atingir o equilíbrio termodinâmico mais rapidamente. Assim, torna-se improvável a hipótese de decomposição da fase  $\phi$  durante o resfriamento, considerada nas análises dos resultados de diversas amostras apresentadas no **subitem 3.3.2.1**.

Na **Figura 29** também estão apresentados 3 difratogramas de raios X da liga 71 de composição Ta<sub>80</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>7</sub>. Um deles é o mesmo da **Figura 28** (o que está em estado bruto de fusão). Os outros dois também foram produzidos por fusão em forno a arco, mas tratados termicamente, um a 1800 °C, por 16 horas e o outro, a 1700 °C, por 48 horas, segundo as mesmas condições já descritas anteriormente. A análise dos difratogramas permite concluir que a fase Ta<sub>2</sub>Si do estado bruto de fusão é dissolvida e em seu lugar aparece a fase  $\phi$ , tanto no tratamento a 1800 °C, como no tratamento a 1700 °C e é a mesma transformação ocorrida na amostra fundida e tratada a 2000 °C (**Figura 28**). Esperava-se observar a total decomposição da fase  $\phi$  em temperaturas mais baixas, mas isto não ocorreu, mesmo com tratamento térmico bem longo, como o da amostra tratada a 1700 °C por 48 horas. Os resultados desses tratamentos indicam que a fase  $\phi$  é estável em temperaturas inferiores a 1700 °C e confirmam que a hipótese mais provável para as divergências observadas em

diversas das amostras apresentadas no **subitem 3.3.2.1** é de que o equilíbrio termodinâmico não foi atingido durante o tratamento térmico.

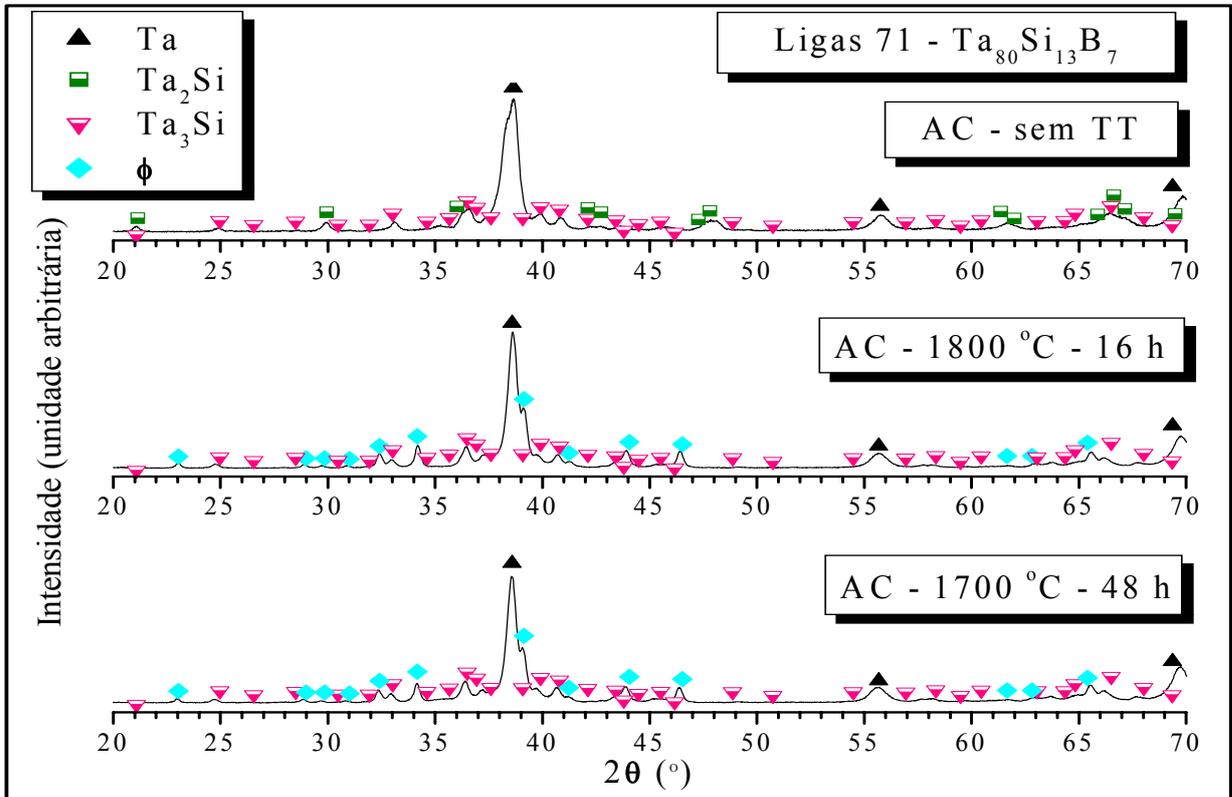
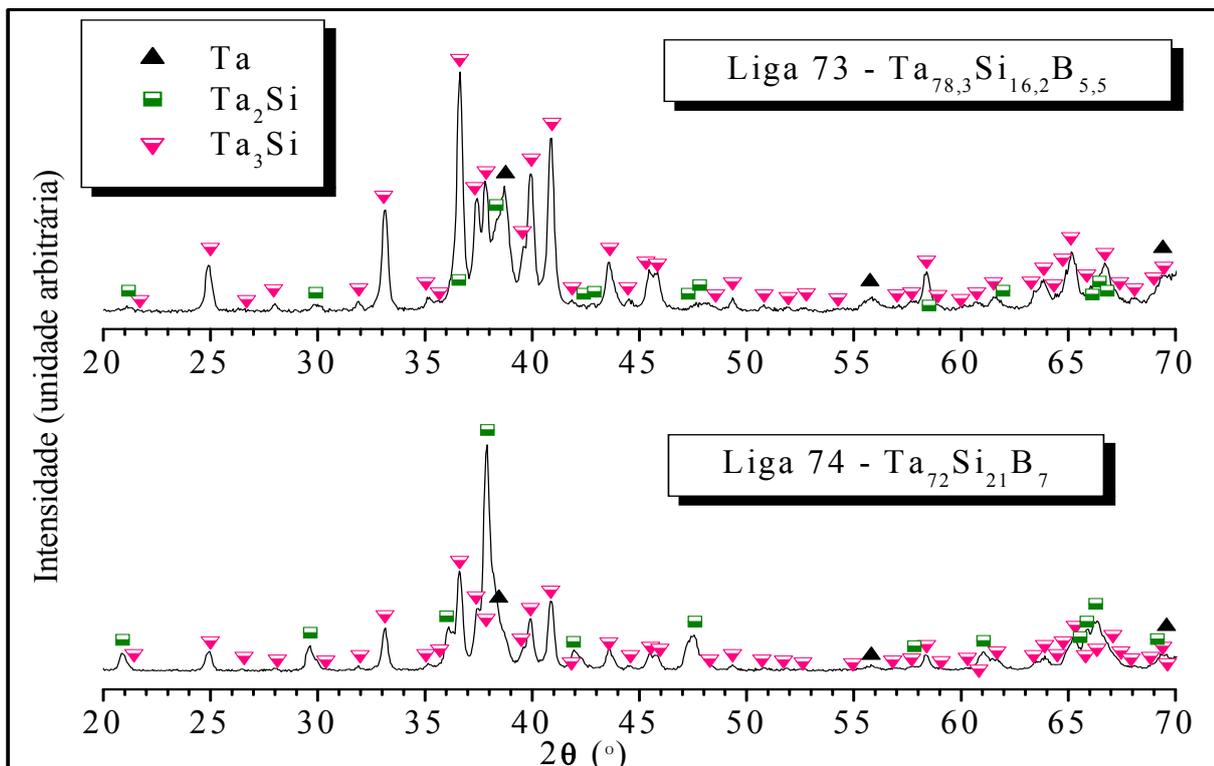


Figura 29. Difratogramas de raios X da amostra 71: todas AC, uma sem TT, as outras após TT em forno bipolar, sob atmosfera de argônio, uma a 1800 °C por 16 horas e a outra a 1700 °C por 48 horas.

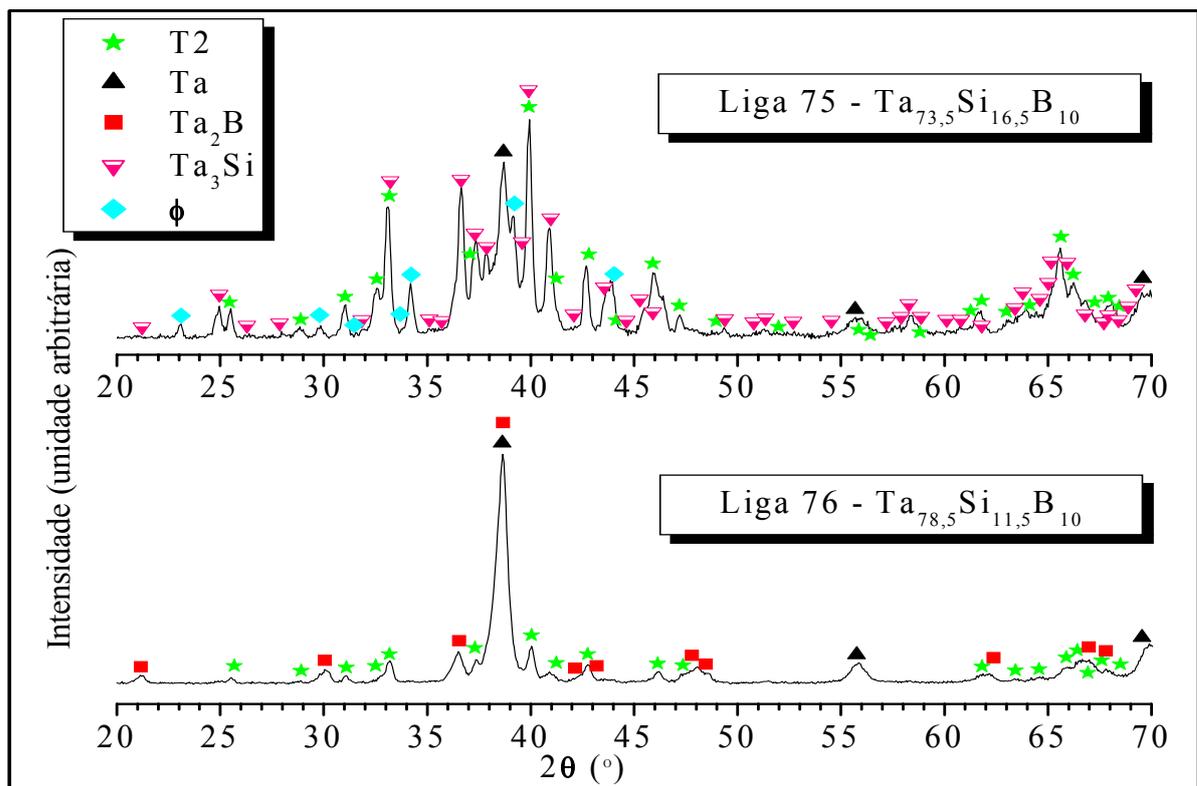
3.3.2.4 Difratogramas de raios X de amostras da projeção *liquidus*

As **Figuras 30** e **31** trazem os difratogramas de 4 amostras produzidas por fusão em forno a arco, tratadas termicamente em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio, obtidos sempre de acordo com as informações anteriores, quanto aos procedimentos de caracterização microestrutural, condições de tratamento térmico e calibrações do difratômetro de raios X. Os difratogramas de raios X das amostras 73 e 74, mostrados na **Figura 30**, contêm as mesmas fases (Ta, Ta<sub>2</sub>Si e Ta<sub>3</sub>Si), apenas com uma alternância ente as intensidades dos picos destas duas últimas.



**Figura 30.** Difratogramas raios X das amostras 73 e 74, fundidas em forno a arco e TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

Já, o difratograma de raios X da amostra 75, **Figura 31**, contém as fases Ta<sub>3</sub>Si, T2, Ta, e  $\phi$ , enquanto no difratograma de raios X da amostra 76 aparecem as fases Ta<sub>2</sub>B, Ta e T2. Com exceção do resultado da amostra 75, os resultados das outras três (73, 74 e 76) não estão de acordo com a proposta da projeção *liquidus* de Ramos (2005).



**Figura 31.** Difratogramas de raios X das amostras 75 e 76, fundidas em forno a arco e TT em forno bipolar a 2000 °C por 8 horas, sob atmosfera de argônio.

## 3.4 CONCLUSÕES

As conclusões da parte experimental deste trabalho são as seguintes:

- (1) todas as fases observadas por Ramos (2005), na região rica em Ta do sistema Ta-Si-B, são confirmadas neste trabalho (**Figura 32**),
- (2) a fase  $\phi$  é estável pelo menos até à temperatura de 1700 °C, e não deve se decompor mesmo parcialmente durante o resfriamento no forno bipolar até à temperatura ambiente, e
- (3) algumas das amostras tratadas por 8 horas não atingiram a condição de equilíbrio termodinâmico durante o tratamento, particularmente aquelas amostras com composições próximas à esperada para  $\phi$ . Sua estrutura cristalina continua, então, desconhecida.

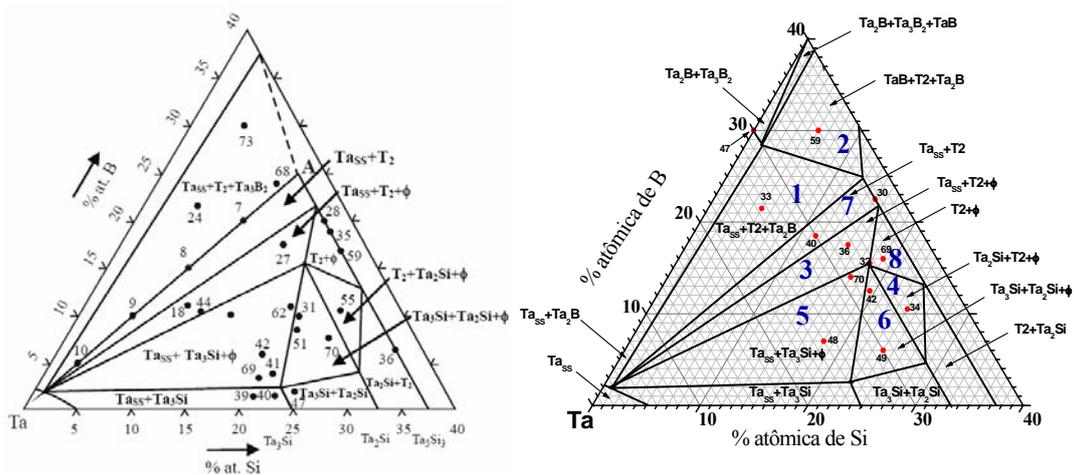


Figura 32. Seções isotérmicas a 1900 °C (RAMOS, 2005) e a 2000 °C (proposta neste trabalho), do sistema ternário Ta-Si-B, na região rica em Ta.

## 4 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA Ta-Si-B

### 4.1 INTRODUÇÃO

A modelagem termodinâmica de diagramas de fases (ou termodinâmica computacional) usa o método **CALPHAD** (acrônimo para *CAL*culat*ion of PH*ase *D*iat*gram*), que consiste na otimização, por meio de programas de computador, dos coeficientes de funções termodinâmicas que possibilitam a descrição de fases de um determinado sistema, a partir de valores determinados experimentalmente. Essas funções descrevem a dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura, composição e pressão. Esse processo de otimização dos coeficientes é também conhecido como avaliação crítica de um sistema termodinâmico e está resumido no fluxograma mostrado na **Figura 33**.

Neste trabalho foi usado o pacote de programas Thermo-Calc, desenvolvido no Royal Institut of Technology – Stockholm – Suécia, que é dividido em módulos conforme a sua utilização. O módulo de otimização é alimentado com dois arquivos: um deles (**Anexo 2**) contém os modelos termodinâmicos [(nome do arquivo).TCM] e o outro (**Anexo 3**) contém os dados experimentais próprios e os da literatura [(nome do arquivo).POP]. A etapa de otimização propriamente dita consiste de um processo cíclico de minimização de erros, ou seja, das diferenças entre os valores medidos experimentalmente e aqueles calculados. O avaliador tem várias formas de dirigir o processo de otimização, sendo algumas delas:

- (i) variar o número de coeficientes ajustáveis que descreve cada fase,
- (ii) alterar os pesos dos valores experimentais,
- (iii) incluir informações experimentais “estimadas”,

(iv) alterar o modelo adotado para descrição das fases.

O processo de otimização é considerado finalizado quando os diagramas calculados descreverem satisfatoriamente os experimentos.

Para uma melhor avaliação do sistema ternário Ta-Si-B torna-se necessário o conhecimento dos sistemas binários que o compõem (Ta-Si, Ta-B e Si-B), pois os parâmetros resultantes da otimização termodinâmica de cada um deles é que serão convenientemente aplicados na montagem dos diagramas ternários do sistema Ta-Si-B, um dos objetivos deste trabalho.

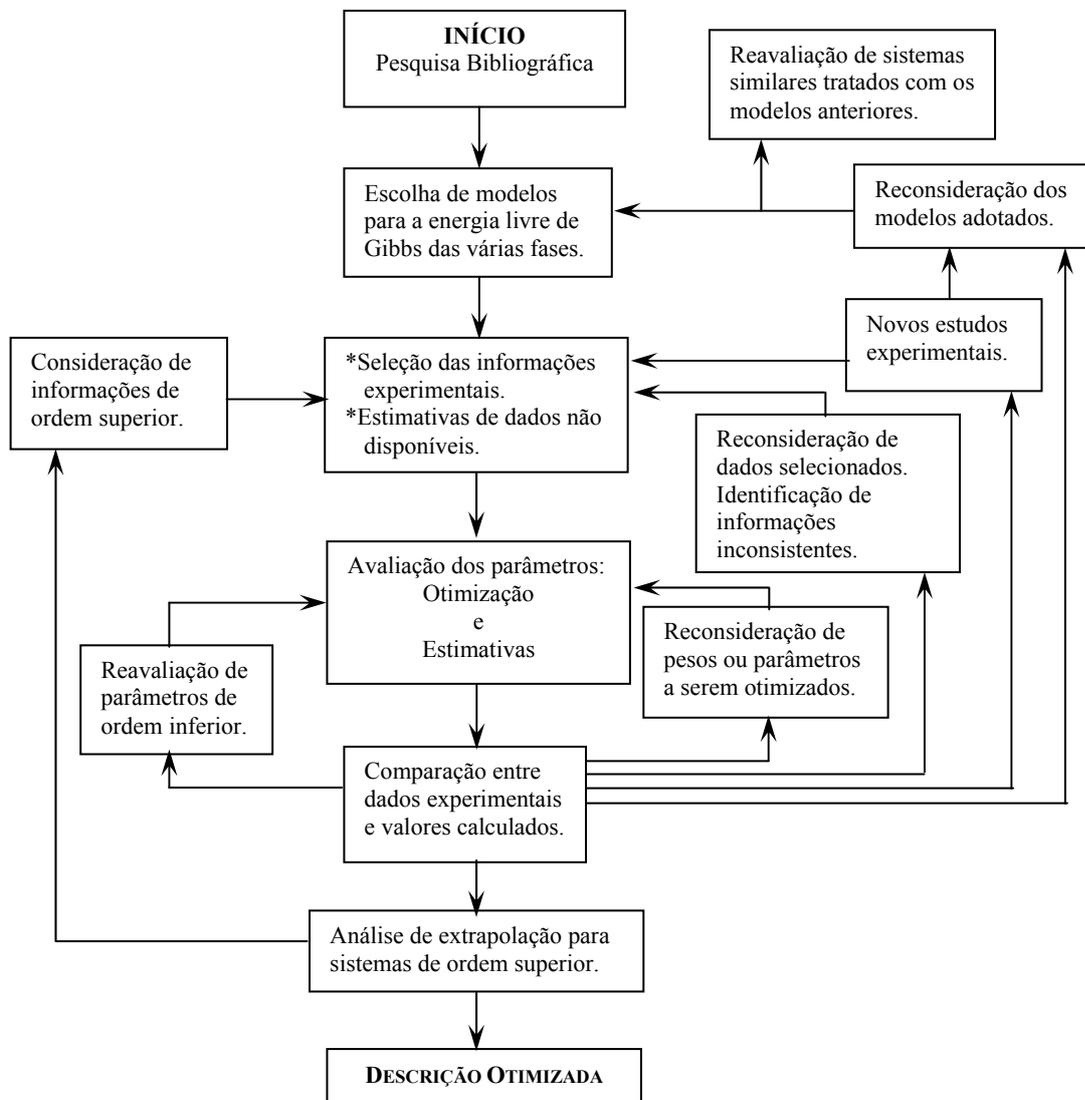


Figura 33 – Representação geral esquemática dos vários passos envolvidos em uma avaliação crítica termodinâmica usando o método CALPHAD (FERNANDES, 2000).

A energia livre de Gibbs para cada fase individual  $\delta$  é descrita pelo formalismo da energia dos compostos (*Compound Energy Formalism, CEF*) (HILLERT, 2001), com a seguinte expressão, com unidade expressa por mol de fórmula unitária:

$$\begin{aligned} G_m^\delta - \sum n^s (1 - y_{va}^s) \sum x_i {}^o G_i^{stst} &= {}^{ref} G_m^\delta + {}^{id} G_m^\delta + {}^E G_m^\delta = \\ &= \sum_{end} \Delta_f {}^o G_{end}^\delta \prod y_j^s + RT \sum_s n^s \sum_j y_j^s \ln(y_j^s) + {}^E G_m^\delta. \end{aligned} \quad 1$$

O termo de excesso  ${}^E G_m^\delta$  é descrito pelo formalismo de Redlich e Kister (1948) cuja expressão, considerando somente a solução em uma única sub-rede por vez, é dada por:

$${}^E G_m^\delta = \sum_s y_i^s y_j^s \sum_n {}^n L_{ij}^\delta (y_i^s - y_j^s)^n, \quad 2$$

em que:

$n^s$  é o coeficiente estequiométrico da sub-rede “s”,

$y_{va}^s$  é a fração de posições de vacância na sub-rede “s”,

$x_i$  é a fração molar do componente “i” no composto,

${}^o G_i^{stst}$  é a energia livre de Gibbs do componente “i” no estado padrão (*standard state*),

$\Delta_f {}^o G_{end}$  é a energia livre de Gibbs de formação dos membros extremos (*end-members*),

$y_i^s, y_j^s$  são frações de posição dos componentes “i” e “j” na sub-rede “s”,

${}^E G_m$  é o termo de excesso, e

${}^n L_{ij}^\delta$  é o parâmetro de interação de ordem “n” para os componentes “i” e “j” em uma sub-rede da fase  $\delta$ .

## 4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.2.1 Sistema binário Ta-Si

O diagrama de fases do sistema binário Ta-Si foi otimizado por Vahlas, Chevalier e Blanquet (1989) (**Figura 34**) e Kaufman (1991) (**Figura 35**). No entanto, nos dois casos, todas as fases intermetálicas foram consideradas como estequiométricas e não houve distinção entre as fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $Ta_5Si_3\beta$ . Kaufman (1991) não considera a estabilidade da fase  $Ta_3Si$  e sim a da fase  $Ta_{81,5}Si_{18,5}$ . Considera também a transformação peritética  $L + Ta_2Si \leftrightarrow Ta_3Si$  como uma transformação eutética  $L \leftrightarrow Ta_2Si + Ta_{81,5}Si_{18,5}$ . Além disto, Vahlas, Chevalier e Blanquet (1989) não consideram a solubilidade do Si no Ta. Estas considerações contrariam as transformações de fases propostas no diagrama de fases do sistema binário Ta-Si aceito atualmente (SCHLESINGER, 1994). O uso dos coeficientes, gerados por suas otimizações, deve levar a uma descrição inadequada das relações de fases do ternário Ta-Si-B e em sistemas de ordem superior. Assim, a proposta de otimização deste trabalho é obter descrições independentes para as fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $Ta_5Si_3\beta$  e reproduzir as relações de fases mostradas no diagrama de fases proposto por Schlesinger (1994), mostrado na **Figura 8 (subitem 3.1.1)**.

Uma outra informação experimental importante é a relatada por Ramos (2005) alterando a composição do líquido peritético de 28 %at. Si para valores que podem variar entre 30 e 32 %at. Si, da reação invariante  $L + Ta_5Si_3\beta \leftrightarrow Ta_2Si$ . Portanto, nessa otimização foram usados 30 %at. Si. Os resultados dessa otimização estão apresentados no **subitem 4.4.3**

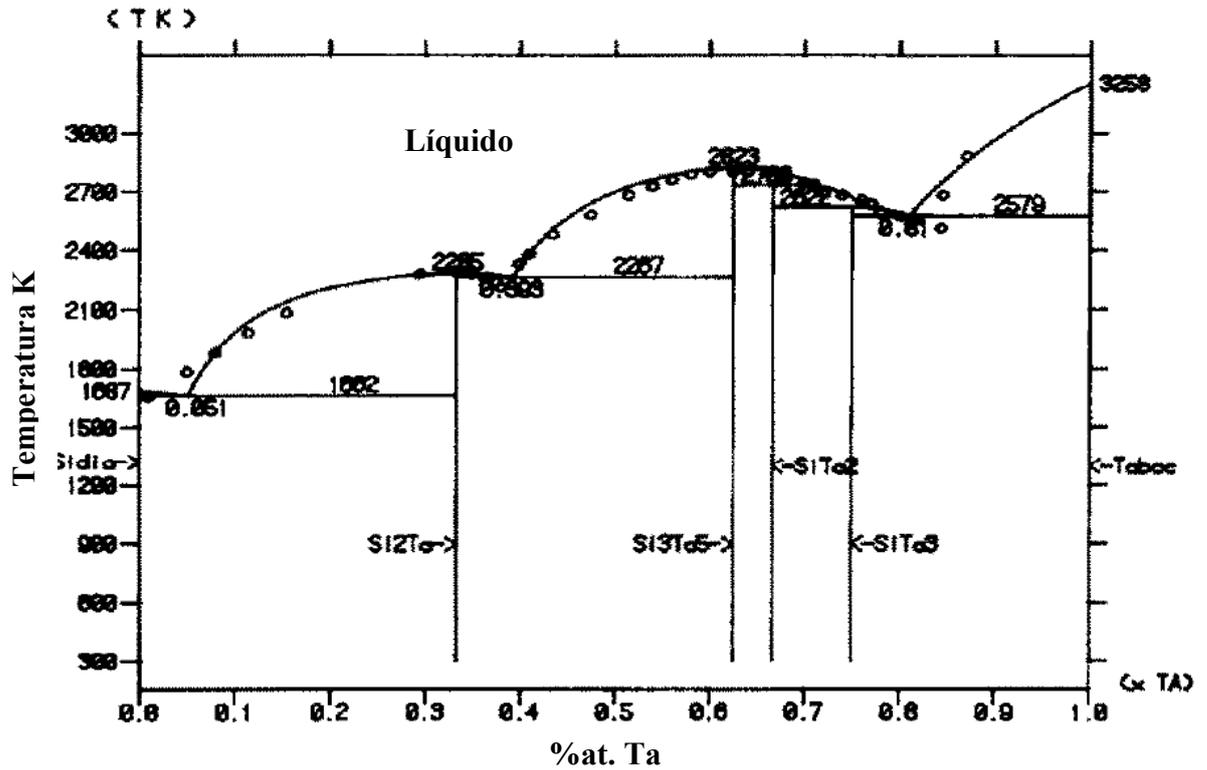


Figura 34. Adaptação do diagrama de fases Ta-Si calculado por Vahlas, Chevalier e Blanquet (1989).

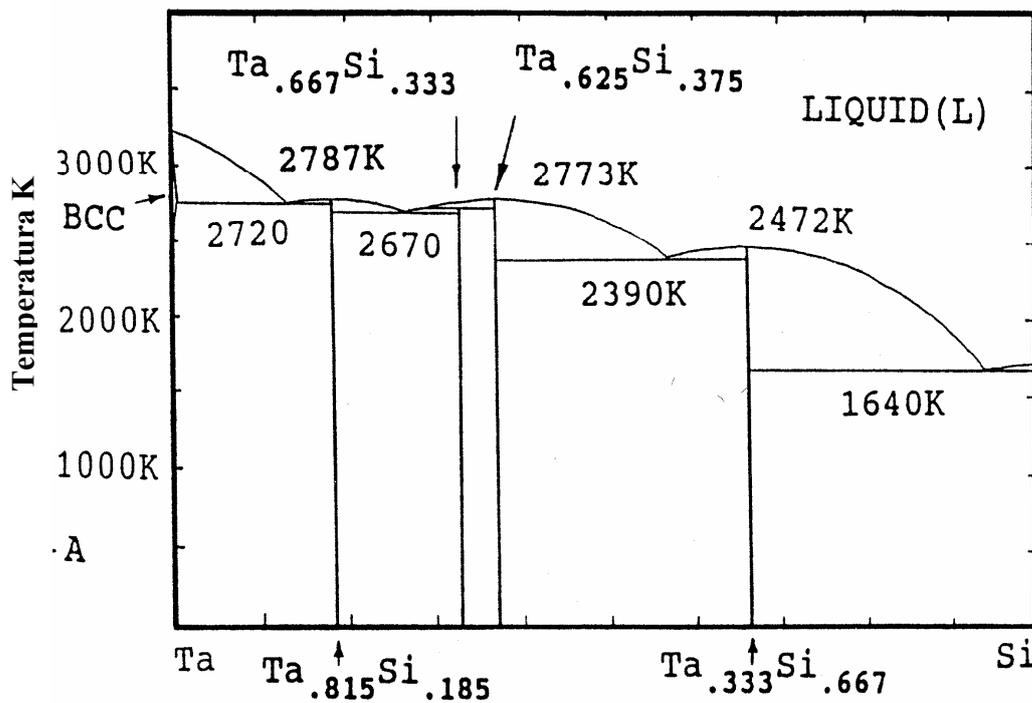


Figura 35. Adaptação do diagrama de fases Ta-Si calculado por Kaufman (1991).

As informações experimentais do diagrama de fases do sistema binário Ta-Si disponíveis e necessárias à otimização deste binário são:

- (i) a linha *liquidus*, as temperaturas das reações invariantes e a solubilidade do Si em Ta, determinadas experimentalmente por Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1981) por meio de uma combinação das técnicas experimentais de metalografia, difração de raios X e análise térmica diferencial (DTA),
- (ii) as composições da fase líquida presente nas reações invariantes na região rica em Ta, foram também determinadas experimentalmente por Ramos (2005), usando técnicas experimentais de metalografia, difração de raios X e MEV, e
- (iii) a solubilidade de Ta em Si foi medida por Burton (1954) que a considera desprezível.

As informações termodinâmicas disponíveis são:

- (i) valores de entalpia de mistura da fase líquida L, rica em Si, medidos por Sudavtsova (1988),
- (ii) valores de entalpia de formação das fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $TaSi_2$  medidas por Robins e Jenkins (1955), e
- (iii) valores de entalpia de formação das fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $TaSi_2$  medidas por Meschel e Kleppa (1998).

#### 4.2.2 Sistema binário Ta-B

O diagrama de fases do sistema binário Ta–B, mostrado na **Figura 9 (subitem 3.1.2)**, é baseado em propostas de Rudy e Windisch (1966) e Portnoi, Romashov e Salibekov (1971). Com base em resultados de caracterização de amostras fundidas e tratadas termicamente, Chad et al. (2006) sugerem modificações em alguns aspectos desse diagrama:

- (i) a composição do líquido eutético rico em Ta está localizada em 18 %at. B ao invés de 23 %at. B,

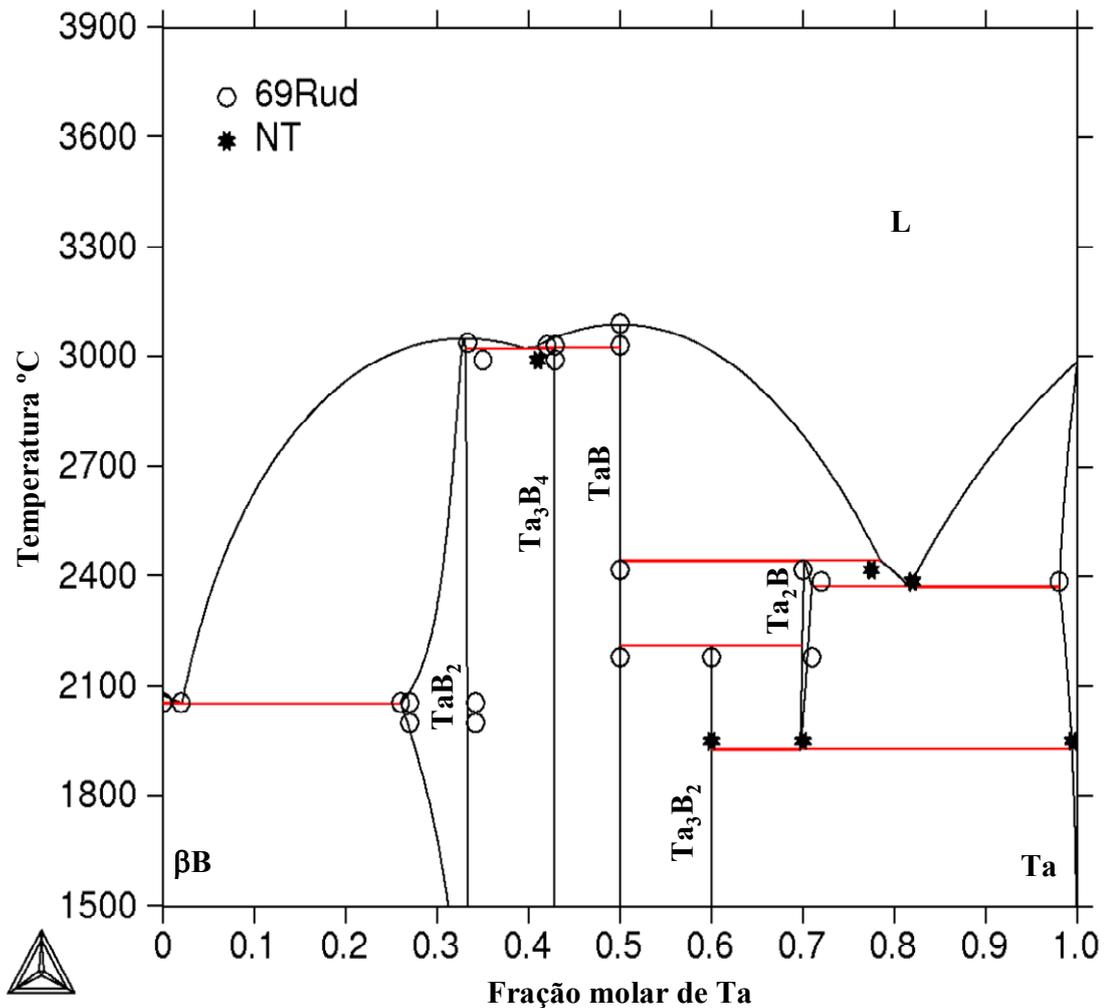


Figura 36. Adaptação do diagrama de fases Ta-B calculado por Chad (2003).

- (ii) a composição do líquido peritético rico em Ta está localizada em 22,5 %at. B ao invés de 27 %at. B, e
- (iii) a decomposição eutetóide de Ta<sub>2</sub>B ocorre a 1950 °C ao invés de 2040 °C.

**Tabela 11 – Coeficientes otimizados do sistema binário Ta-B. Adaptado de Chad (2003).**

Fase	Modelo	Parâmetro	Coeficiente, por mol de átomo	
			a (J)	b (J/K)
L	(Ta,B)	${}^0L_{Ta,B}^L$	-142389	+22,53
BCC	(Ta)(B,Va) <sub>3</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{BCC}$	+20000	
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{BCC}$	-12200	-3,00
Ta <sub>2</sub> B	(Ta) <sub>2</sub> (B,Va) <sub>1</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{Ta_2B}$	-91472	-1,79
		$\Delta_f^o G_{Ta:Va}^{Ta_2B}$	+10000	
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{Ta_2B}$	+36542	
Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	(Ta) <sub>3</sub> (B) <sub>2</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{Ta_3B_2}$	-197777	+1,49
TaB	(Ta) <sub>1</sub> (B) <sub>1</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{TaB}$	-98976	+1,20
Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	(Ta) <sub>3</sub> (B) <sub>4</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{Ta_3B_4}$	-370984	+11,98
TaB <sub>2</sub>	(Ta,Va)(B,Va) <sub>2</sub>	$\Delta_f^o G_{Ta:B}^{TaB_2}$	-173455	+10,58
		$\Delta_f^o G_{Ta:Va}^{TaB_2}$	+12000	+2,40
		$\Delta_f^o G_{Va:B}^{TaB_2}$	+100416	-19,41
		${}^0L_{Ta,Va:B}^{TaB_2}$	-109386	+24,97
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{TaB_2}$	+247782	
		${}^0L_{Ta,Va:Va}^{TaB_2}$	+200000	
		${}^0L_{Va:B,Va}^{TaB_2}$	+200000	

Todas estas informações foram consideradas na otimização realizada por Chad (2003).

A **Figura 36** e a **Tabela 11** apresentam, respectivamente, o diagrama de fases e os

coeficientes correspondentes, resultantes dessa otimização. Mais recentemente, Alecrim Junior et al. (2006) sugerem que o intervalo de solubilidade a 1550 °C para a fase TaB<sub>2</sub> está entre 66 e 72 %at. B, ao invés de entre 62 e 72 %at. B, em concordância com os valores reportados por Rudy e Windisch (1966).

No presente trabalho, os coeficientes resultantes da otimização realizada por Chad (2003) têm uma pequena modificação, pois Chad et al. (2006) suspeitam haver uma fase nova, de alta temperatura, não reportada ainda na literatura, em torno de 33,3 %at. B, em função do aparecimento de alguns picos não identificados no difratograma de raios X da fase Ta<sub>2</sub>B. Também, Ramos (2005) identifica uma nova fase no ternário Ta-Si-B, que provavelmente teria origem no sistema binário Ta-B, exatamente onde parece haver esta fase nova. Em vista disso, neste trabalho, será introduzida essa nova fase, que passará a ser denominada  $\phi$ , tanto no sistema binário Ta-B, quanto no sistema ternário Ta-Si-B. A inclusão dessa nova fase no binário possibilitará o seu aparecimento no ternário. O resultado da modificação no binário pode ser conferido no **subitem 4.4.2**.

### 4.2.3 Sistema binário Si-B

O sistema Si-B foi otimizado por Fries e Lukas (1998), Zaitsev e Kodentsov (2001) e Fiorani e Coelho (2006). Os diagramas resultantes estão mostrados nas **Figuras 37, 38 e 39**, respectivamente. Fiorani e Coelho (2006) otimizaram novamente o sistema binário Si-B, porque Fries e Lukas (1998) não levaram em consideração experimentos da região rica em Si e Zaitsev e Kodentsov (2001) não levaram em consideração experimentos da região rica em B. Os coeficientes resultantes da otimização proposta por Fiorani e Coelho (2006) é que são adotados no cálculo termodinâmico do ternário Ta-Si-B, neste trabalho. A **Tabela 12** mostra os coeficientes otimizados do sistema binário Si-B (FIORANI; COELHO, 2006) e que são utilizados na otimização do sistema ternário Ta-Si-B.

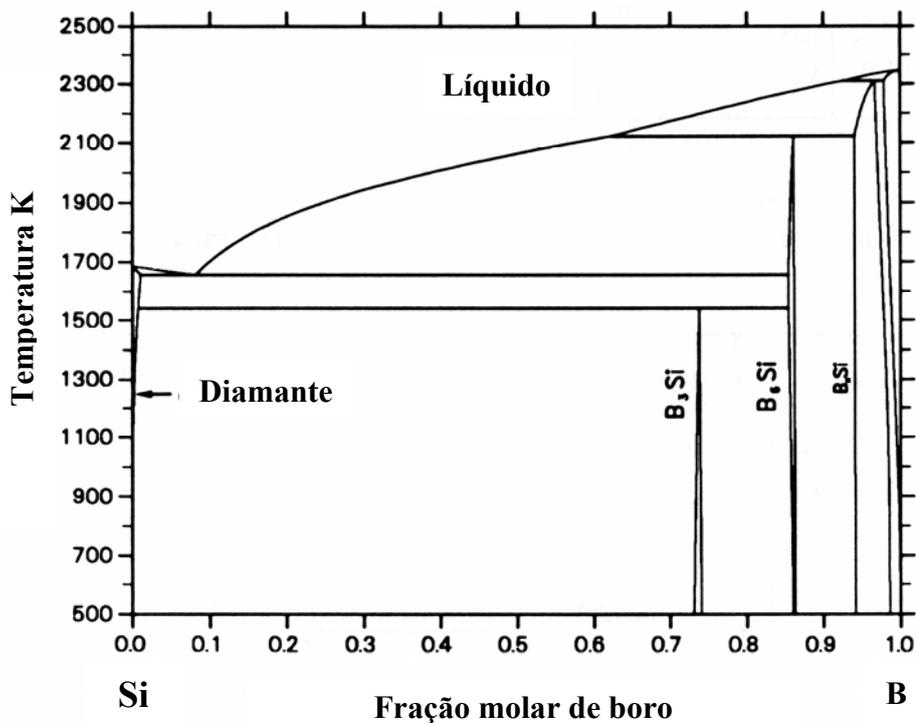


Figura 37. Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fries e Lukas (1991).

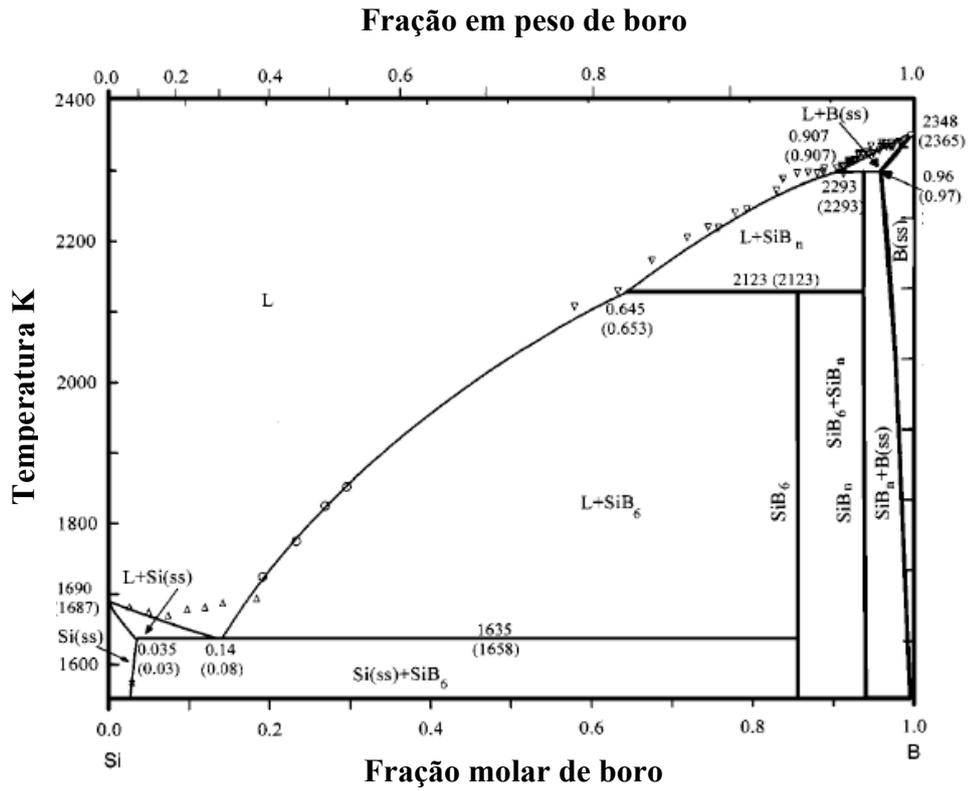


Figura 38. Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Zaitsev e Kodentsov (2001).

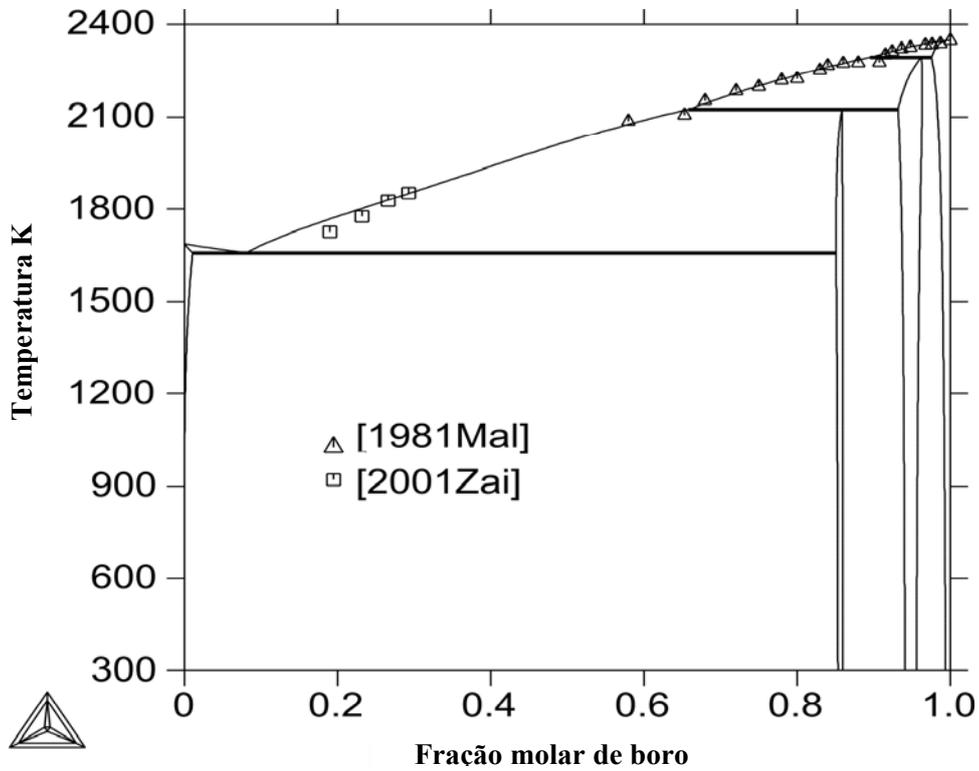


Figura 39. Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fiorani e Coelho (2006).

Tabela 12 – Coeficientes otimizados do sistema binário Si-B. Adaptado de Fiorani e Coelho (2006).

Fase	Modelo	Parâmetro	Coeficiente, por mol de átomo.	
			a (J)	b (J/K)
L	(B,Si)	${}^0L_{Si,B}^L$	+49964,0	-28,5722
		${}^1L_{Si,B}^L$	-45572,0	+22,6785
(Si)	(B,Si)	${}^0L_{Si,B}^{(Si)}$	+50254,0	
(B)	(B) <sub>93</sub> (B,Si) <sub>12</sub>	$\Delta_f^o G_{B:Si}^{(B)}$	+57408,0	-25,1131
		${}^0L_{B:B,Si}^{(B)}$	-91940,0	+36,3182
SiB <sub>n</sub>	(B) <sub>61</sub> (Si)(B,Si) <sub>8</sub>	$\Delta_f^o G_{B:Si:B}^{SiB_n}$	-32,0	-0,5480
		$\Delta_f^o G_{B:Si:Si}^{SiB_n}$	-3223,0	-0,5895
		${}^0L_{B:Si:B,Si}^{SiB_n}$	-46693,0	+19,0789
SiB <sub>6</sub>	(B) <sub>210</sub> (Si) <sub>23</sub> (B,Si) <sub>48</sub>	$\Delta_f^o G_{B:Si:B}^{SiB_6}$	+24737,5	-11,7367
		$\Delta_f^o G_{B:Si:Si}^{SiB_6}$	+111203,0	-48,8843
		${}^0L_{B:Si:B,Si}^{SiB_6}$	-338214,0	+141,3300

#### **4.2.4 Sistema ternário Ta-Si-B**

Não foi encontrada nenhuma informação na literatura sobre a modelagem termodinâmica para este sistema.

### 4.3 MODELAGEM DO SISTEMA TERNÁRIO Ta-Si-B

Neste item são apresentados, de forma mais detalhada, os modelos adotados para todas as fases estáveis no sistema ternário Ta-Si-B, incluindo aquelas dos binários. Esses modelos resultam em funções analíticas que descrevem as energias de Gibbs das fases, de acordo com as **Equações 1 e 2 (item 4.1)**, e contêm os coeficientes ajustáveis que foram submetidos ao processo de otimização no presente trabalho. Os modelos para cada fase são escolhidos com base em suas estruturas cristalinas, mais precisamente com base nas posições Wyckoff para os átomos nessas estruturas. Em cada fase, as posições Wyckoff formam a base para o que chamamos aqui de “modelo expandido” considerando que cada posição cristalográfica corresponde a uma situação energética específica que deve, em princípio, ser descrita por um parâmetro próprio nas **Equações 1 e 2 (item 4.1)**. Entretanto, esse modelo é normalmente “reduzido”, quando se consideram energeticamente equivalentes as posições ocupadas por um mesmo tipo de átomo.

Algumas fases, como por exemplo, a fase líquida L, são comuns a todos os binários. Seus modelos, apresentados neste item, incluem os modelos adotados nos binários, com eventuais adaptações para compatibilizá-los com a descrição dessas fases no ternário Ta-Si-B ou com os modelos adotados para fases equivalentes em outros sistemas ternários já otimizados em nosso grupo. Na **Tabela 13**, são apresentados os nomes escolhidos para as fases, detalhes de suas estruturas cristalográficas com seus “modelos expandidos” e os “modelos reduzidos”, estes últimos adotados no presente trabalho.

**Tabela 13 – Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas do sistema Ta-Si-B e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1991).**

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff	Modelo expandido	Modelo adotado
CCC (Ta)	W	<i>Im-3m</i>	<i>cI2</i>	Ta,Si = 2a B,Va = 6b	(Ta,Si) <sub>2</sub> (B,Va) <sub>6</sub>	(Ta,Si) <sub>1</sub> (B,Va) <sub>3</sub>
B-Rhom (B)	B	<i>R-3m</i>	<i>hR111</i>	– <sup>(1)</sup>		<sup>(2)</sup> (B) <sub>93</sub> (B,Si) <sub>12</sub>
Diam (Si)	Si	<i>cF8</i>	<i>Fd-3 O2</i>	Si,B = 8a	(Si,B) <sub>8</sub>	(Si,B) <sub>1</sub>
Ta <sub>3</sub> Si	Ti <sub>3</sub> P	<i>tP32</i>	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	Ta = 8g, 8g, 8g Si,B = 8g	(Ta) <sub>8</sub> (Ta) <sub>8</sub> (Ta) <sub>8</sub> (Si,B) <sub>8</sub>	(Ta) <sub>3</sub> (Si,B)
C16 (Ta <sub>2</sub> Si, Ta <sub>2</sub> B)	Al <sub>2</sub> Cu	<i>I4/mcm</i>	<i>tI12</i>	Ta = 8h B,Si,Va = 4a	(Ta) <sub>8</sub> (Si,B,Va) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>2</sub> (Si,B,Va) <sub>1</sub>
T2 (Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> α)	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	Ta = 16l, 4c Si,B = 8h, 4a	(Ta) <sub>16</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>5</sub> (Si,B) <sub>2</sub> (Si) <sub>1</sub>
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> β	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	Ta = 16k, 4b Si = 8h, 4a	(Ta) <sub>16</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>5</sub> (Si) <sub>3</sub>
TaSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	Ta = 3c Si = 6i	(Ta) <sub>3</sub> (Si) <sub>6</sub>	(Ta) <sub>1</sub> (Si) <sub>2</sub>
Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	<i>P4/mbm</i>	<i>tP10</i>	Ta = 2a e 4h B = 4g	(Ta) <sub>2</sub> (Ta) <sub>4</sub> (B) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>3</sub> (B) <sub>2</sub>
TaB	CrB	<i>Cmcm</i>	<i>oC8</i>	Ta = 4c B = 4c	(Ta) <sub>4</sub> (B) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>1</sub> (B) <sub>1</sub>
Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	<i>Immm</i>	<i>oI14</i>	Ta = 2c e 4g B = 4g e 4h	(Ta) <sub>2</sub> (Ta) <sub>4</sub> (B) <sub>4</sub> (B) <sub>4</sub>	(Ta) <sub>3</sub> (B) <sub>4</sub>
TaB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP3</i>	Ta,Va = 1a B,Va = 2d	(Ta,Va) <sub>1</sub> (B,Va) <sub>2</sub>	(Ta,Va) <sub>1</sub> (B,Va) <sub>2</sub>
B <sub>n</sub> Si	*	<i>R-3m h</i>	<i>hR*</i>	– <sup>(1)</sup>		<sup>(2)</sup> (B) <sub>61</sub> (Si) <sub>1</sub> (B,Si) <sub>6</sub>
B <sub>3</sub> Si	SiB <sub>3</sub>	<i>R-3m h</i>	<i>hR42</i>	– <sup>(1)</sup>		<sup>(2)</sup> (B) <sub>6</sub> (Si) <sub>2</sub> (B,Si) <sub>6</sub>
B <sub>6</sub> Si	SiB <sub>6</sub>	<i>Pnmm</i>	<i>oP340</i>	– <sup>(1)</sup>		<sup>(2)</sup> (B) <sub>210</sub> (Si) <sub>23</sub> (B,Si) <sub>48</sub>
φ	*	*	*	*	(Ta) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>1</sub> (B) <sub>1</sub>	(Ta) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>1</sub> (B) <sub>1</sub>
D8 <sub>8</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (CuHf <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> )	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	<i>hP16</i> ( <i>hP18</i> )	Ta = 6g, 4d Si = 6g B = 2b	(Ta) <sub>6</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si) <sub>6</sub> (B) <sub>2</sub>	(Ta) <sub>5</sub> (Si) <sub>3</sub> (B) <sub>1</sub>

<sup>(1)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1991).

<sup>(2)</sup> Modelos sugeridos por Fries e Lukas (1998).

\* Valor desconhecido

### 4.3.1 Componentes puros

Para a descrição da energia livre de Gibbs dos componentes puros, os elementos Ta, Si e B, nas suas formas estáveis ( ${}^0G_i^{\text{SER}}$ ) ou metaestáveis ( ${}^0G_i^\alpha$ ) são utilizadas as funções propostas pelo SGTE (*Scientific Group of Thermodata Europe*) (DINSDALE, 1991).

A forma geral destas equações é:

$${}^0G_m^\gamma - H_i^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1}, \quad 3$$

em que  $H_i^{\text{SER}}$  é a entalpia do elemento “i” na sua forma mais estável a 298,15 K, e **SER** (*Stable Element Reference*) é a referência para o elemento estável.

### 4.3.2 Modelos para as fases estequiométricas

São considerados estequiométricos os compostos binários  $\text{Ta}_5\text{Si}_3\beta$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{Ta}_3\text{B}_2$ ,  $\text{TaB}$  e  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  assim como a fase ternária  $\text{D8}_8$ . As estruturas cristalinas desses compostos estequiométricos sugerem o uso de múltiplas sub-redes para seus modelos:

- (i) para  $\text{Ta}_5\text{Si}_3\beta$ ,  $(\text{Ta})_{16}(\text{Ta})_4(\text{Si})_8(\text{Si})_4$ ;
- (ii) para  $\text{TaSi}_2$ ,  $(\text{Ta})_3(\text{Si})_6$ ;
- (iii) para  $\text{Ta}_3\text{B}_2$ ,  $(\text{Ta})_4(\text{Ta})_2(\text{B})_4$ ;
- (iv) para  $\text{TaB}$ ,  $(\text{Ta})_4(\text{B})_4$ ;

- (v) para  $Ta_3B_4$ ,  $(Ta)_4(Ta)_2(B)_4(B)_4$ ; e  
 (vi) para  $D8_8$ ,  $(Ta)_6(Ta)_4(Si)_6(B)_2$ .

Considerando as posições ocupadas pelos mesmos elementos como sendo energeticamente equivalentes, e reduzindo os coeficientes estequiométricos aos seus menores inteiros, são obtidos os modelos reduzidos adotados neste trabalho. Além disso, os resultados experimentais para a fase  $D8_8$ , descritos no **subitem 3.3.2.2**, sugerem que as posições intersticiais (posições Wyckoff  $2b$ ) têm uma taxa de ocupação intermediária entre 50% e 100%, o que levaria a teores de B nesta fase entre 5,9 e 11,1 %at. B, devendo estar mais próximos da ocupação de 100%. Neste trabalho, adota-se a taxa de ocupação de 100%. Assim, as energias de Gibbs dos compostos estequiométricos são descritas pelas seguintes equações:

- ◆  $Ta_5Si_3\beta$ ,  $(Ta)_5(Si)_3$ :

$$G_m^{Ta_5Si_3\beta} = 5 \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + 3 \text{ } ^\circ G_{Si}^{Diam} + \Delta_f^\circ G_{Ta:Si}^{Ta_5Si_3\beta}, \quad 4$$

- ◆  $TaSi_2$ ,  $(Ta)_1(Si)_2$

$$G_m^{TaSi_2} = \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + 2 \text{ } ^\circ G_{Si}^{Diam} + \Delta_f^\circ G_{Ta:Si}^{TaSi_2}, \quad 5$$

- ◆  $Ta_3B_2$ ,  $(Ta)_3(B)_2$

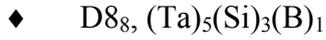
$$G_m^{Ta_3B_2} = 3 \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + 2 \text{ } ^\circ G_B^{Romb} + \Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{Ta_3B_2}, \quad 6$$

- ◆  $TaB$ ,  $(Ta)_1(B)_1$

$$G_m^{TaB} = \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + \text{ } ^\circ G_B^{Romb} + \Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{TaB}, \quad 7$$



$$G_m^{Ta_3B_4} = 3 \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + 4 \text{ } ^\circ G_B^{Romb} + \Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{Ta_3B_4}, e \quad 8$$



$$G_m^{D8_8} = 5 \text{ } ^\circ G_{Ta}^{CCC} + 3 \text{ } ^\circ G_{Si}^{Diam} + \text{ } ^\circ G_B^{Romb} + \Delta_f^\circ G_{Ta:Si:B}^{D8_8}. \quad 9$$

Para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros,  $^\circ G_{Ta}^{CCC}$ ,  $^\circ G_{Si}^{Diam}$  e  $^\circ G_B^{Romb}$ , são adotados os valores propostos por Dinsdale (1991). Para os parâmetros relativos às energias de Gibbs de formação dos boretos,  $\Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{Ta_3B_2}$ ,  $\Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{TaB}$  e  $\Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{Ta_3B_4}$ , são adotados os valores de Chad et al. (2009)<sup>1</sup>. Os parâmetros relativos às energias de Gibbs de formação dos silicetos,  $\Delta_f^\circ G_{Ta:Si}^{Ta_5Si_3\beta}$  e  $\Delta_f^\circ G_{Ta:Si}^{TaSi_2}$ , assim como o da fase D8<sub>8</sub>,  $\Delta_f^\circ G_{Ta:Si:B}^{D8_8}$ , são otimizados neste trabalho. Todos esses parâmetros podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

### 4.3.3 Modelos para as soluções

#### 4.3.3.1 Fase líquida L - solução com uma sub-rede (Ta,Si,B)

A fase líquida L é modelada para admitir a solubilidade dos elementos Ta, Si e B, como solução substitucional desordenada, com uma sub-rede. Assim, as frações de posições dos componentes da **Equação 2**,  $y_i$ , são equivalentes às suas frações molares,  $x_i$ , e os membros extremos são coincidentes com os componentes puros, levando à seguinte expressão para a energia de Gibbs da fase líquida:

$$\mathbf{G}_m^L = x_{Ta} \mathbf{G}_{Ta}^L + x_{Si} \mathbf{G}_{Si}^L + x_B \mathbf{G}_B^L + RT(x_{Ta} \ln(x_{Ta}) + x_{Si} \ln(x_{Si}) + x_B \ln(x_B)) + {}^E \mathbf{G}_{Ta,Si,B}^L \quad 10$$

Neste caso, o termo de excesso é descrito como:

$${}^E \mathbf{G}_{Ta,Si,B}^L = x_{Ta} x_{Si} {}^E \mathbf{G}_{Ta-Si}^L + x_{Ta} x_B {}^E \mathbf{G}_{Ta-B}^L + x_{Si} x_B {}^E \mathbf{G}_{Si-B}^L + {}^E \mathbf{L}_{Ta,Si,B}^L \quad 11$$

A soma dos três primeiros membros do lado direito da equação descreve a extrapolação dos parâmetros de excesso da fase líquida L nos binários Ta-Si, Ta-B e Si-B, respectivamente, para o ternário Ta-Si-B, de acordo com o modelo de Muggianu, Gambino e Bros (1975). O quarto termo refere-se à interação simultânea entre os três elementos na solução, fornecendo uma correção à extrapolação dos binários, e é descrito pela equação:

$${}^E \mathbf{L}_{Ta,Si,B}^L = x_B^2 x_{Ta} x_{Si} {}^0 \mathbf{L}_B^L + x_B x_{Ta}^2 x_{Si} {}^0 \mathbf{L}_{Ta}^L + x_B x_{Ta} x_{Si}^2 {}^0 \mathbf{L}_{Si}^L \quad 12$$

São adotados os valores propostos por Dinsdale (1991) para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros no estado líquido,  $G_{Ta}^L$ ,  $G_{Si}^L$  e  $G_B^L$ , assim como os valores propostos por Chad et al. (2009)<sup>1</sup> e por Fiorani e Coelho (2006), para os parâmetros de excesso da fase líquida nos binários Ta-B,  ${}^E G_{Ta-B}^L$ , e Si-B,  ${}^E G_{Si-B}^L$ , respectivamente. Os parâmetros de excesso da fase líquida no binário Ta-Si,  ${}^E G_{Ta-Si}^L$ , e no ternário Ta-Si-B,  ${}^E G_{Ta,Si,B}^L$ , são otimizados no presente trabalho. Todos esses parâmetros podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.3.3.2 Fase CCC – solução com duas sub-redes (Ta,Si)<sub>1</sub>(Va,B)<sub>3</sub>

Como para fase líquida L, a fase CCC é modelada para admitir a solubilidade dos elementos Ta, Si e B em sua estrutura. Os elementos Ta e Si formam uma solução nas posições Wyckoff 2a (substitucionais), enquanto os átomos de B ocupam parcialmente as posições intersticiais octaédricas 6b. Assim, o modelo (Ta,Si)<sub>1</sub>(Va,B)<sub>3</sub> é adotado para a fase CCC, levando à seguinte expressão para sua energia de Gibbs:

$$\begin{aligned}
 G_m^{CCC} &= {}^{ref} G_m^{CCC} + {}^{id} G_m^{CCC} + {}^E G_m^{CCC} = \\
 &= y_{Ta}^{s1} y_B^{s2} {}^0 G_{Ta:B}^{CCC} + y_{Ta}^{s1} y_{Va}^{s2} {}^0 G_{Ta:Va}^{CCC} + y_{Si}^{s1} y_B^{s2} {}^0 G_{Si:B}^{CCC} + y_{Si}^{s1} y_{Va}^{s2} {}^0 G_{Si:Va}^{CCC} + \\
 &+ RT \left[ \left( y_{Ta}^{s1} \ln(y_{Ta}^{s1}) + y_{Si}^{s1} \ln(y_{Si}^{s1}) \right) + 3 \left( y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) + y_{Va}^{s2} \ln(y_{Va}^{s2}) \right) \right] + {}^E G_m^{CCC}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

As energias de Gibbs dos membros extremos, contendo vacâncias na segunda sub-rede,  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Ta:Va}}^{\text{CCC}}$  e  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Si:Va}}^{\text{CCC}}$ , correspondem às descrições dos elementos puros na estrutura CCC, em suas formas estável para o Ta e metaestável para o Si, dadas por Dinsdale (1991). Os outros dois membros extremos correspondem aos compostos metaestáveis  $\text{SiB}_3$  e  $\text{TaB}_3$  de estrutura CCC, e têm suas energias de Gibbs dadas por:

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Si:B}}^{\text{CCC}} = {}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Si}}^{\text{Diam}} + 3 {}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{B}}^{\text{Romb}} + \Delta_f^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Si:B}}^{\text{CCC}}, \quad 14$$

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Ta:B}}^{\text{CCC}} = {}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Ta}}^{\text{CCC}} + 3 {}^{\circ}\mathbf{G}_{\text{B}}^{\text{Romb}} + \Delta_f^{\circ}\mathbf{G}_{\text{Ta:B}}^{\text{CCC}}. \quad 15$$

O termo de excesso é dado por:

$$\begin{aligned} {}^E\mathbf{G}_m^{\text{CCC}} = & y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Si}}^{s1} \left[ \left( {}^0\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: Va}}^{\text{CCC}} + {}^1\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{Ta}}^{s1} - y_{\text{Si}}^{s1}) + {}^2\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{Ta}}^{s1} - y_{\text{Si}}^{s1})^2 + \dots \right) \right] + \\ & + y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Si}}^{s1} \left[ \left( {}^0\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: B}}^{\text{CCC}} + {}^1\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: B}}^{\text{CCC}} (y_{\text{Ta}}^{s1} - y_{\text{Si}}^{s1}) + {}^2\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: B}}^{\text{CCC}} (y_{\text{Ta}}^{s1} - y_{\text{Si}}^{s1})^2 + \dots \right) \right] + \\ & + y_{\text{B}}^{s2} y_{\text{Va}}^{s2} \left[ \left( {}^0\mathbf{L}_{\text{Ta: B, Va}}^{\text{CCC}} + {}^1\mathbf{L}_{\text{Ta: B, Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{B}}^{s2} - y_{\text{Va}}^{s2}) + {}^2\mathbf{L}_{\text{Ta: B, Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{B}}^{s2} - y_{\text{Va}}^{s2})^2 + \dots \right) \right] + \\ & + y_{\text{B}}^{s2} y_{\text{Va}}^{s2} \left[ \left( {}^0\mathbf{L}_{\text{Si: B, Va}}^{\text{CCC}} + {}^1\mathbf{L}_{\text{Si: B, Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{B}}^{s2} - y_{\text{Va}}^{s2}) + {}^2\mathbf{L}_{\text{Si: B, Va}}^{\text{CCC}} (y_{\text{B}}^{s2} - y_{\text{Va}}^{s2})^2 + \dots \right) \right] + \\ & + y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Si}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} y_{\text{Va}}^{s2} {}^0\mathbf{L}_{\text{Ta, Si: B, Va}}^{\text{CCC}}. \end{aligned} \quad 16$$

O primeiro e terceiro grupos de parâmetros na **Equação 16** correspondem a valores provenientes dos binários Ta-Si e Ta-B, respectivamente. Considerando que a energia de interação em uma sub-rede é independente da ocupação na outra sub-rede, o segundo parâmetro seria coincidente com o primeiro e o quarto com o terceiro. O último parâmetro leva em consideração as energias de interação entre dois componentes em uma sub-rede, quando a outra sub-rede é ocupada randomicamente por dois componentes. Este último parâmetro serve para eventuais ajustes aos valores experimentais que não puderam ser promovidos pelos parâmetros anteriores, não sendo, normalmente, necessário. Os parâmetros

de excesso são considerados no processo de otimização no presente trabalho e podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.3.3.3 Fase Ta<sub>3</sub>Si – solução com duas sub-redes (Ta)<sub>3</sub>(Si,B)<sub>1</sub>

De acordo com Ramos (2005), a composição dessa fase estende-se desde o sistema binário Ta-Si, na estequiometria Ta<sub>3</sub>Si, até um teor de B de aproximadamente 2,5 %at. B no ternário, pela substituição parcial do Si por B. Assim, essa fase é modelada com duas sub-redes: a primeira sub-rede é ocupada somente por Ta e a segunda por Si e/ou B, de acordo com o modelo substitucional (Ta)<sub>3</sub>(Si,B)<sub>1</sub>. Sua energia de Gibbs é descrita por:

$$\begin{aligned} G_m^{Ta_3Si} &= {}^{ref}G_m^{Ta_3Si} + {}^{id}G_m^{Ta_3Si} + {}^E G_m^{Ta_3Si} \\ &= y_B^{s2} {}^0G_{Ta:B}^{Ta_3Si} + y_{Si}^{s2} {}^0G_{Ta:Si}^{Ta_3Si} + RT \left[ y_{Si}^{s2} \ln(y_{Si}^{s2}) + y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) \right] + \\ &\quad + y_B^{s2} y_{Si}^{s2} \left[ {}^0L_{Ta:Si,B}^{Ta_3Si} + {}^1L_{Ta:Si,B}^{Ta_3Si} (y_B^{s2} - y_{Si}^{s2}) + {}^2L_{Ta:Si,B}^{Ta_3Si} (y_B^{s2} - y_{Si}^{s2})^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad 17$$

A energia de Gibbs do membro extremo  ${}^0G_{Ta:Si}^{Ta_3Si}$  corresponde àquela do composto Ta<sub>3</sub>Si no binário Ta-Si, otimizada no presente trabalho. A energia de Gibbs do membro extremo  ${}^0G_{Ta:B}^{Ta_3Si}$  é relativa ao composto metaestável Ta<sub>3</sub>B. Suas equações são expressas por:

$${}^0G_{Ta:Si}^{Ta_3Si} = 3 {}^0G_{Ta}^{CCC} + {}^0G_{Si}^{Diam} + \Delta_f^0 G_{Ta:Si}^{Ta_3Si}, \quad 18$$

$${}^0G_{Ta:B}^{Ta_3Si} = 3 {}^0G_{Ta}^{CCC} + {}^0G_B^{Romb} + \Delta_f^0 G_{Ta:B}^{Ta_3B}. \quad 19$$

Os parâmetros de excesso da fase  $Ta_3Si$  no ternário Ta-Si-B,  ${}^E G_{Ta,Si,B}^L$ , são submetidos ao processo de otimização no presente trabalho e podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.3.3.4 Fase C16 – solução com duas sub-redes $(Ta)_2(Si,B,Va)_1$

As fases binárias  $Ta_2Si$  e  $Ta_2B$  possuem estrutura tetragonal ( $I112$ , grupo espacial  $I4/mcm$ , protótipo  $Al_2Cu$ , designação Strukturbericht C16, com duas sub-redes, em que os átomos de Ta ocupam as posições Wyckoff  $8h$ , e os de Si ou B ocupam as posições  $4a$ , nos respectivos binários. No procedimento de modelagem e otimização, esses dois compostos binários são tratados como uma única fase, denominada C16 seguindo recomendação de Lukas, Fries e Sundman (2007). No binário Ta-B, a fase C16 apresenta uma região de homogeneidade (29 a 31 %at. B) que não inclui a estequiometria ideal 2:1 (33,33 %at. B). Considerando a inexistência de informação na literatura a respeito da estrutura de defeitos dessa fase, e que sua região de estabilidade só ocorre no lado rico em Ta, Chad et al. (2009)<sup>1</sup> sugerem que a estrutura de defeitos esteja relacionada com vacâncias nas posições do B. Na região próxima ao binário Ta-Si, Ramos (2005) indica que a região de estabilidade dessa fase ocorre a um teor de Ta constante, propondo substituição parcial de Si por B. Assim, a fase C16 é modelada com duas sub-redes,  $(Ta)_2(Si,B,Va)_1$ , com solução entre B, Si e Va na segunda sub-rede.

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

É sugerido por Ramos (2005), e confirmado neste trabalho, que não existe solubilidade contínua da fase C16 entre os dois binários Ta-Si e Ta-B, sendo ela estável em altas temperaturas ( $T > 1900$  °C), nas proximidades desses dois binários. No processo de otimização, a distinção entre essas duas regiões de composição é feita pelo acréscimo de #1, para a região rica em B, e de #2, para a região rica em Si à frente ao nome da fase (C16). A energia de Gibbs da fase C16 é expressa por:

$$\begin{aligned} G_m^{C16} &= {}^{ref}G_m^{C16} + {}^{id}G_m^{C16} + {}^E G_m^{C16} \\ &= y_B^{s2} {}^0 G_{Ta:B}^{C16} + y_{Si}^{s2} {}^0 G_{Ta:Si}^{C16} + y_{Va}^{s2} {}^0 G_{Ta:Va}^{C16} + \\ &\quad + RT \left[ y_{Si}^{s2} \ln(y_{Si}^{s2}) + y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) + y_{Va}^{s2} \ln(y_{Va}^{s2}) \right] + {}^E G_{Ta:Si,B,Va}^{C16}. \end{aligned} \quad 20$$

As energias livres de Gibbs dos membros extremos são definidas por:

$${}^0 G_{Ta:B}^{C16} = 2 {}^0 G_{Ta}^{CCC} + {}^0 G_B^{Romb} + \Delta_f^0 G_{Ta:B}^{C16}, \quad 21$$

$${}^0 G_{Ta:Si}^{C16} = 2 {}^0 G_{Ta}^{CCC} + {}^0 G_{Si}^{Diam} + \Delta_f^0 G_{Ta:Si}^{C16}, \quad e \quad 22$$

$${}^0 G_{Ta:Va}^{C16} = 2 {}^0 G_{Ta}^{CCC} + \Delta_f^0 G_{Ta:Va}^{C16}. \quad 23$$

De forma análoga à solução líquida, o termo de excesso da fase C16 é descrito pela soma das contribuições dos três componentes que formam a solução na segunda sub-rede, combinados dois a dois, e por um termo relacionado à energia de interação entre os três componentes ocupando simultaneamente a segunda sub-rede, como mostram as expressões:

$${}^E G_{Ta:B,Si,Va}^{C16} = y_B y_{Si} {}^E G_{Ta:B,Si}^{C16} + y_B y_{Va} {}^E G_{Ta:B,Va}^{C16} + y_{Si} y_{Va} {}^E G_{Ta:Si,Va}^{C16} + {}^E L_{Ta:B,Si,Va}^{C16}, \quad 24$$

$${}^E L_{Ta:B,Si,Va}^{C16} = y_B^2 y_{Si} y_{Va} {}^0 L_B^{C16} + y_B y_{Si}^2 y_{Va} {}^0 L_{Si}^{C16} + y_B y_{Si} y_{Va}^2 {}^0 L_{Va}^{C16}. \quad 25$$

São adotados os valores propostos por Dinsdale (1991) para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros, assim como os valores propostos por Chad et al. (2009)<sup>1</sup> para os parâmetros de energia de formação dos compostos  $\Delta_f^\circ G_{\text{Ta:B}}^{\text{C16}}$  e  $\Delta_f^\circ G_{\text{Ta:Va}}^{\text{C16}}$  e para o termo de excesso  ${}^E G_{\text{Ta:B,Va}}^{\text{C16}}$  no binário Ta-B. Todos os outros parâmetros são submetidos ao processo de otimização no presente trabalho e podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.3.3.5 Fase T2 – solução com três sub-redes $(\text{Ta})_5(\text{Si,B})_2(\text{Si})_1$

A fase binária  $\text{Ta}_5\text{Si}_3\alpha$  possui estrutura tetragonal (*tI12*, grupo espacial *I4/mcm*, protótipo  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ , designação Strukturbericht *D8<sub>1</sub>*) com os átomos de Ta ocupando as posições Wyckoff *16h* e *4c* os de Si ocupando as posições *8h* e *4a*. No presente trabalho, essa fase é denominada T2 por similaridade com outros sistemas ternários onde ela é estável. Ramos (2005) propôs, e os resultados experimentais do presente trabalho confirmam, que a região de estabilidade dessa fase se estende desde a composição binária correspondente à estequiometria  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  até uma composição próxima à estequiometria  $\text{Ta}_5\text{SiB}_2$ , pela substituição parcial de átomos de Si pelos de B. Esse limite de solubilidade de B sugere que a substituição ocorra nas posições Wyckoff *8h*. Assim, essa fase é modelada com três sub-redes de acordo com o modelo  $(\text{Ta})_5(\text{Si,B})_2(\text{Si})_1$  e sua energia de Gibbs é descrita por:

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

$$\begin{aligned}
G_m^{T2} &= {}^{ref}G_m^{T2} + {}^{id}G_m^{T2} + {}^E G_m^{T2} = \\
&= y_{Si}^{s2} {}^0G_{Ta:Si:Si}^{T2} + y_B^{s2} {}^0G_{Ta:B:Si}^{T2} + RT \left[ y_{Si}^{s2} \ln(y_{Si}^{s2}) + y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) \right] + \\
&+ y_B^{s2} y_{Si}^{s2} \left[ {}^0L_{Ta:Si,B:Si}^{T2} + {}^1L_{Ta:Si,B:Si}^{T2} (y_B^{s2} - y_{Si}^{s2}) + {}^2L_{Ta:Si,B:Si}^{T2} (y_B^{s2} - y_{Si}^{s2})^2 + \dots \right].
\end{aligned} \tag{26}$$

As energias livres de Gibbs dos membros extremos são definidas por:

$${}^0G_{Ta:B:Si}^{T2} = 5 {}^0G_{Ta}^{CCC} + 2 {}^0G_B^{Romb} + {}^0G_{Si}^{Diam} + \Delta_f {}^0G_{Ta:B:Si}^{T2} \tag{27}$$

$${}^0G_{Ta:Si:Si}^{T2} = 5 {}^0G_{Ta}^{CCC} + 3 {}^0G_{Si}^{Diam} + \Delta_f {}^0G_{Ta:Si:Si}^{T2} \tag{28}$$

São adotados os valores propostos por Dinsdale (1991) para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros. Todos os parâmetros de energia de formação dos compostos, como os parâmetros relativos ao termo de excesso, são submetidos ao processo de otimização no presente trabalho e podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.3.3.6 Fase $\phi$ - solução com três sub-redes $(Ta)_4(B)_1(Si,B)_1$

Os estudos de Ramos (2005) no sistema ternário Ta-Si-B mostram a existência de uma nova fase ternária de estrutura ainda não determinada, tendo sido denominada de  $\phi$ . Ela é indicada como sendo estável, a 1900 °C, em uma composição próxima à estequiometria  $Ta_4SiB$ . Os resultados experimentais do presente trabalho estão de acordo com a proposta de Ramos (2005). Chad et al. (2006) também mostram evidências da estabilidade de uma nova fase no sistema binário Ta-B, presente em pequena quantidade nas microestruturas de suas amostras no estado bruto de fusão com composições entre 30 e 50 %at. B. Chad et al. (2006)

sugerem que a nova fase binária, de estrutura também não determinada, seja estável somente em temperaturas elevadas. Tentativas, no presente trabalho, de se produzir amostras monofásicas, ou quase monofásicas, tanto da nova fase binária quanto da nova fase ternária, não foram bem sucedidas. É colocada aqui a hipótese de que essas duas novas fases correspondam ao mesmo composto, sendo adotado o nome  $\phi$  para designá-la. Os fatos de que: (i) a fase Ta<sub>2</sub>B (C16) se encontrar deslocada da composição estequiométrica ideal, (ii) de que a nova fase binária surgiu em amostras com composições superiores a 30 %at. B, e (iii) de que a composição da nova fase ternária é sugerida estar próxima da proporção 2:1 (Ta:Si+B), conduzem à hipótese de que  $\phi$  é uma fase com estequiometria binária Ta<sub>2</sub>B (ou Ta<sub>4</sub>B<sub>2</sub>) e se estende desde o binário (Ta<sub>2</sub>B) até a estequiometria Ta<sub>4</sub>SiB através de substituição parcial do B por Si. Assim, essa fase é modelada com três sub-redes de acordo com o modelo (Ta)<sub>4</sub>(B)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>1</sub>, sendo sua energia de Gibbs descrita por:

$$\begin{aligned} G_m^\phi &= {}^{\text{ref}} G_m^\phi + {}^{\text{id}} G_m^\phi + {}^E G_m^\phi = \\ &= y_{\text{Si}}^{s_3} {}^{\circ} G_{\text{Ta:Si:Si}}^\phi + y_{\text{B}}^{s_3} {}^{\circ} G_{\text{Ta:Si:B}}^\phi + RT \left[ y_{\text{Si}}^{s_3} \ln(y_{\text{Si}}^{s_3}) + y_{\text{B}}^{s_3} \ln(y_{\text{B}}^{s_3}) \right] + \\ &+ y_{\text{B}}^{s_3} y_{\text{Si}}^{s_3} \left[ {}^0 L_{\text{Ta:Si:B,Si}}^\phi + {}^1 L_{\text{Ta:Si:B,Si}}^\phi (y_{\text{B}}^{s_3} - y_{\text{Si}}^{s_3}) + {}^2 L_{\text{Ta:Si:B,Si}}^\phi (y_{\text{B}}^{s_3} - y_{\text{Si}}^{s_3})^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad 29$$

As energias livres de Gibbs dos membros extremos são definidas por:

$${}^{\circ} G_{\text{Ta:B:B}}^\phi = 4 {}^{\circ} G_{\text{Ta}}^{\text{CCC}} + 2 {}^{\circ} G_{\text{B}}^{\text{Romb}} + \Delta_f^{\circ} G_{\text{Ta:B:B}}^\phi, \quad 30$$

$${}^{\circ} G_{\text{Ta:B:Si}}^\phi = 4 {}^{\circ} G_{\text{Ta}}^{\text{CCC}} + {}^{\circ} G_{\text{B}}^{\text{Romb}} + {}^{\circ} G_{\text{Si}}^{\text{Diam}} + \Delta_f^{\circ} G_{\text{Ta:B:Si}}^\phi. \quad 31$$

São adotados os valores propostos por Dinsdale (1991) para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros. Todos os parâmetros de energia de formação dos

compostos, como os parâmetros relativos ao termo de excesso, são submetidos ao processo de otimização no presente trabalho e podem variar com a temperatura segundo a **Equação 3**.

#### 4.4 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA Ta-Si-B

Este item descreve o procedimento de otimização adotado para o sistema Ta-Si-B, apresentando e discutindo seus resultados. Antes de proceder à otimização do ternário, foram escolhidas as otimizações dos binários Si-B (FIORANI; COELHO, 2006) e Ta-B (CHAD et al., 2009)<sup>1</sup>, que descrevem de maneira mais apropriada os experimentos desses binários, para uso no presente trabalho. A otimização do sistema Si-B é adotada sem alterações. Por outro lado, a otimização do sistema Ta-B é alterada para contemplar a hipótese de Chad et al. (2006) da existência de uma nova fase,  $\phi$ , nesse binário e a hipótese do presente trabalho de que a fase  $\phi$  é a própria nova fase reportada por Ramos (2005) no ternário Ta-Si-B. Posteriormente, o sistema Ta-Si é novamente otimizado para levar em conta resultados experimentais mais recentes e modelos mais adequados para descrição das fases desse binário. Finalmente, é conduzido o processo de otimização do ternário Ta-Si-B. No **Apêndice 2** são apresentadas as fases consideradas na otimização do ternário juntamente com os coeficientes resultantes dos processos de otimização, incluindo aqueles reportados por Chad et al. (2009)<sup>1</sup> e Fiorani e Coelho (2006), sendo os valores dados em J/mol de fase, de acordo com as funções descritas nas **Equações 4 a 31**.

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

#### 4.4.1 Sistema binário Si-B

Os resultados do processo de otimização do sistema Si-B relatados por Fiorani e Coelho (2006) são adotados sem alterações no presente trabalho. Os modelos adotados para as fases assim como os coeficientes resultantes do processo de otimização são mostrados no **Apêndice 2**.

#### 4.4.2 Sistema binário Ta-B

Os coeficientes resultantes da otimização do sistema Ta-B, reportados por Chad et al. (2009)<sup>1</sup>, são adotados no presente trabalho. Somente é feita uma alteração, aquela necessária para incluir a fase  $\phi$  dentre as fases estáveis nesse binário. Os modelos adotados para as fases, assim como os coeficientes resultantes do processo de otimização, são mostrados no **Apêndice 2**.

Como discutido anteriormente, Chad et al. (2006) mostram evidências da estabilidade de uma nova fase nesse binário, que deve ser estável somente em temperaturas elevadas. Picos extras são observados nos difratogramas de amostras no estado bruto de fusão com composições entre 34 e 50 %at. B.

<sup>1</sup> CHAD, V. M. et al. **Thermodynamic Modeling of the Ta–B System**. 2009. A ser submetido para publicação.

Experimentos exploratórios em amostras desse binário, executados no presente trabalho, confirmam as evidências de Chad et al. (2006), mas não foram bem sucedidos nas tentativas de se obter uma maior fração volumétrica dessa nova fase, seja pela alteração do procedimento de fusão das amostras, aumentando ou diminuindo a velocidade de resfriamento, seja com tratamentos térmicos de 2 h em temperaturas da ordem de 2200 °C. De fato, como descrito por Chad et al. (2006), os picos extras surgem somente em amostras no estado bruto de fusão. Após tratamento térmico eles desaparecem, dando lugar somente às fases consideradas estáveis no diagrama Ta-B atualmente aceito (OKAMOTO, 1993), indicando que a nova fase deve ser estável somente em temperaturas elevadas. Além disso, não foi observado um aumento significativo nas intensidades dos picos extras com o aumento do teor de B das amostras, o que permite colocar a hipótese de que sua reação de formação deve ser do tipo peritética, segundo a reação  $L + \text{TaB} \leftrightarrow \phi$ , e em temperatura imediatamente superior à temperatura de formação peritética do composto  $\text{Ta}_2\text{Si}$  de estrutura C16 (protótipo  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), conhecidamente estável nesse binário. O fato de Chad et al. (2006) não relatarem a presença dos picos extras em amostras com composições inferiores a 34 %at. B pode ser devido à pequena fração da nova fase nas amostras eventualmente estudadas, não invalidando a hipótese para a formação peritética de  $\phi$ .

Como discutido anteriormente, é também colocada neste trabalho a hipótese de que a fase  $\phi$  seja a mesma fase nova encontrada por Ramos (2005) no ternário Ta-Si-B. Assim, o modelo para  $\phi$  leva em consideração não só sua existência no binário Ta-B, que levaria ao modelo  $(\text{Ta})_2(\text{B})_1$ , mas também sua região de estabilidade no ternário que é próxima de 50% de substituição dos átomos de B por átomos de Si, levando ao modelo  $(\text{Ta})_4(\text{B})_1(\text{B},\text{Si})_1$ . A descrição analítica desse modelo é mostrada nas **Equações 29, 30 e 31**. O termo que corresponde à estabilidade de  $\phi$  no binário Ta-B é  ${}^{\circ}\text{G}_{\text{Ta:B}}^{\phi}$ , que tem como parâmetro otimizável a energia de formação desta fase,  $\Delta_f^{\circ}\text{G}_{\text{Ta:B}}^{\phi}$ . Este parâmetro é descrito como uma

função do tipo  $a + b T$ , onde o coeficiente  $a$  está relacionado com a entalpia de formação do composto e o coeficiente  $b$  com a entropia. Como não há resultados experimentais que possibilitariam o ajuste dos coeficientes  $a$  e  $b$ , via método Calphad automatizado, o procedimento de otimização é feito por tentativa e erro. Estima-se que o coeficiente  $a$  deveria ser negativo, porém de menor módulo, que os equivalentes nas descrições das fases vizinhas TaB e C16 ( $Ta_2B$ ). Ao mesmo tempo, busca-se encontrar um valor para o coeficiente  $b$  que viesse a tornar a fase  $\phi$  mais estável que suas vizinhas em temperaturas elevadas na região de composição 33,33 %at. B. O diagrama Ta-B resultante é mostrado na **Figura 40**.

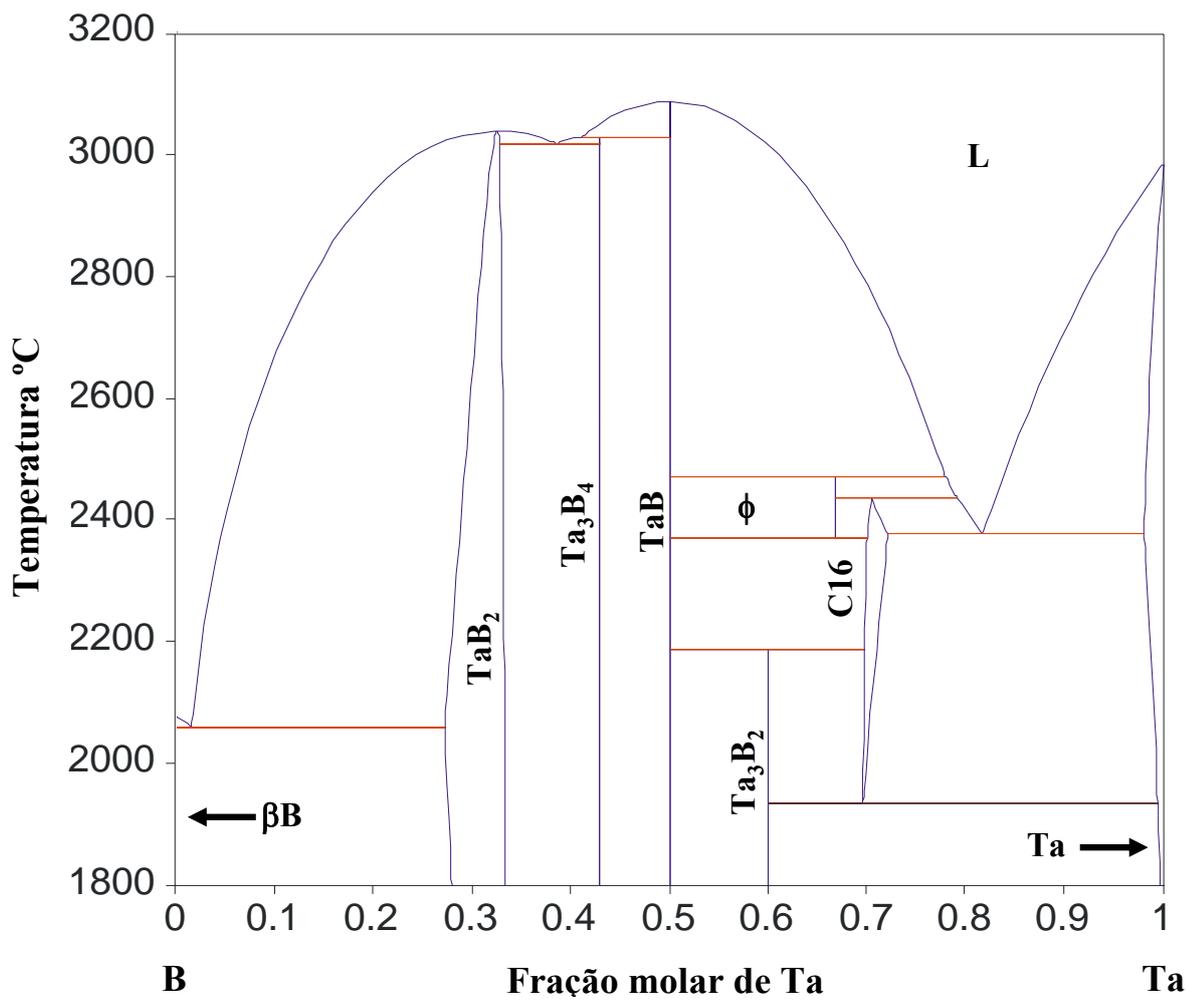


Figura 40. Diagrama de fases Ta-B calculado neste trabalho.

#### 4.4.3 Sistema binário Ta-Si

O procedimento de otimização do sistema Ta-Si é conduzido levando-se em consideração os experimentos indicados no **subitem 4.2.1**.

Todos os valores de medidas termodinâmicas são levados em consideração, a menos das diferenças de entalpia com a temperatura para as fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $TaSi_2$ , medidas por Robins e Jenkins (1955), uma vez que foi adotada a relação de Neumann–Kopp para essas fases. Os coeficientes das funções que descrevem as energias das diversas fases do sistema Ta-Si tiveram valores iniciais nulos.

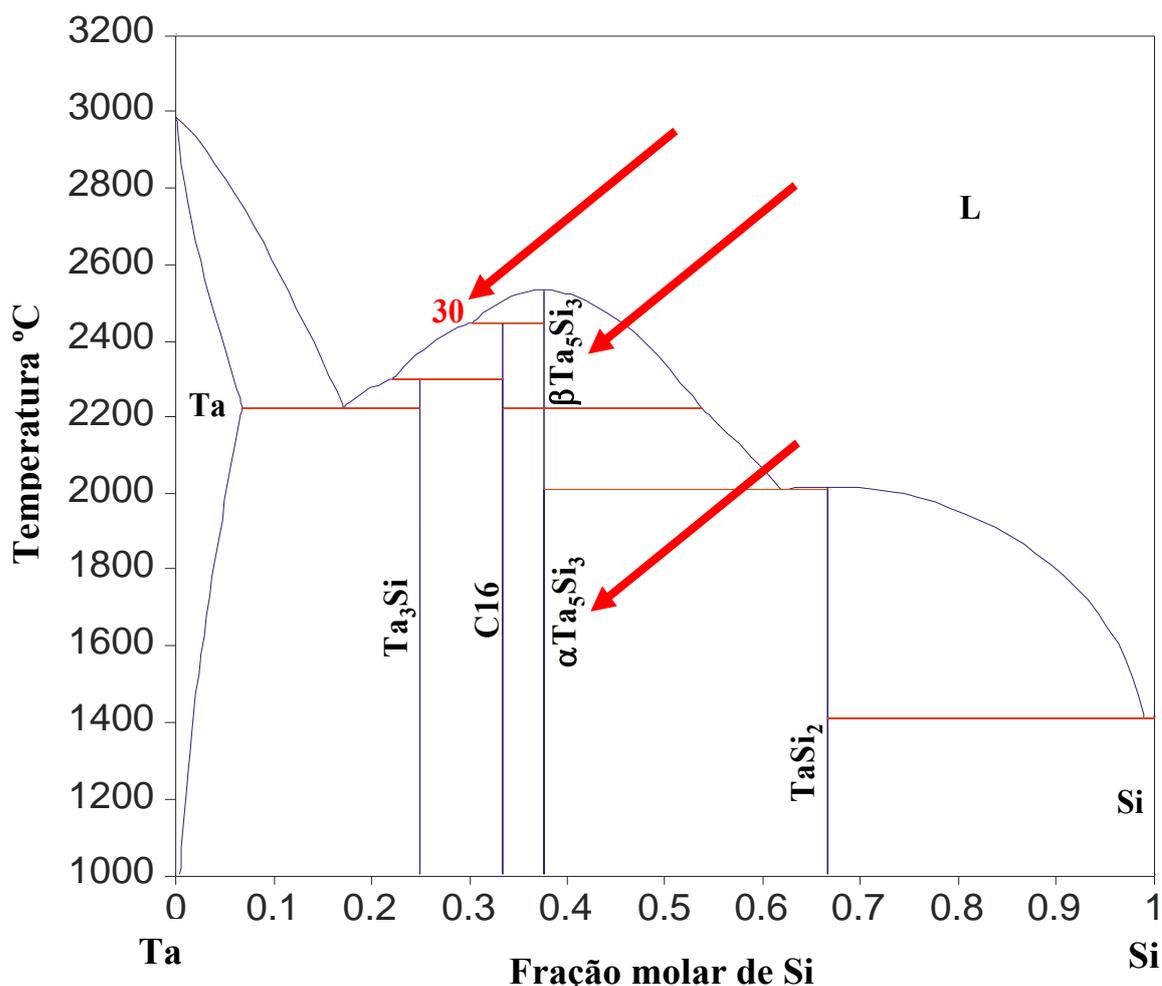


Figura 41. Diagrama de fases Ta-Si calculado neste trabalho.

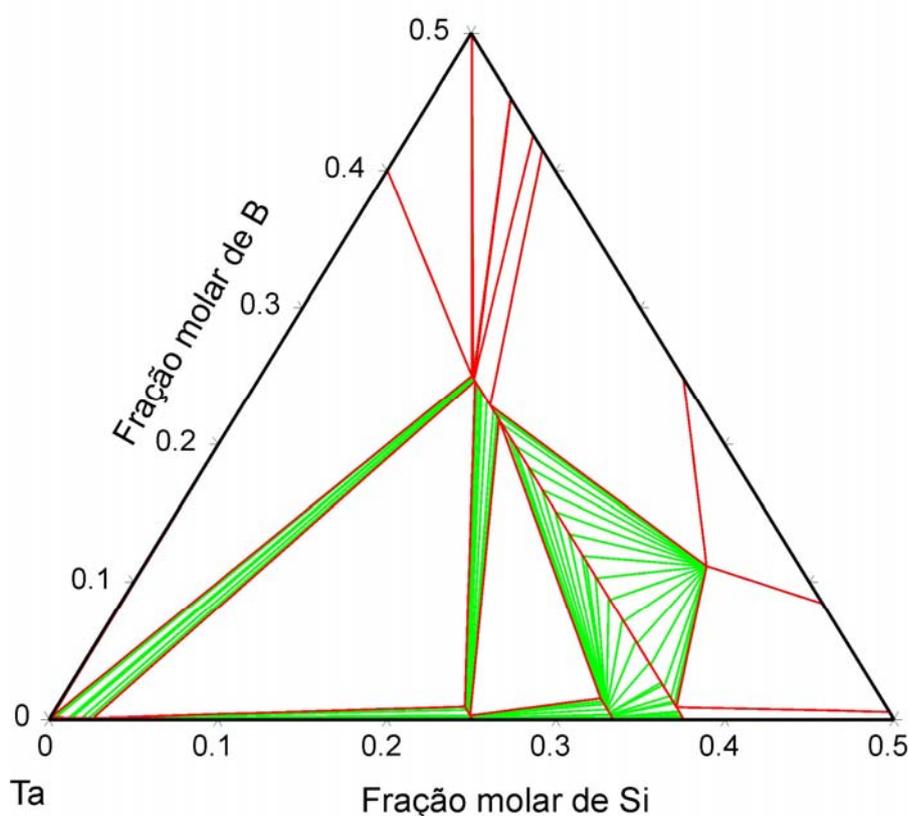
O procedimento de otimização é iniciado pela verificação da validade da regra de Neumann–Kopp para as fases  $Ta_5Si_3\alpha$  e  $TaSi_2$ , cuja fórmula é  $C_{P, AxBy} = x \cdot C_{P, A} + y \cdot C_{P, B}$ . Essa regra descreve a capacidade térmica de uma fase sólida ou líquida como a soma das capacidades térmicas de seus constituintes, proporcional às quantidades dos mesmos na fase. Na sequência, são ajustados os coeficientes relativos à fase líquida L, aos valores de entalpia de mistura relatados por Sudavtsova (1988). Posteriormente, são ajustados os coeficientes das fases que possuem experimentos envolvendo o líquido. Dessa forma são alcançados valores adequados para o prosseguimento do ajuste simultâneo dos coeficientes de todas as fases usando todos os experimentos escolhidos para a otimização. Durante o processo de ajuste simultâneo, os experimentos relativos às transformações invariantes são mantidos com peso superior aos demais. Os coeficientes resultantes da otimização do sistema Ta-Si são mostrados no **Apêndice 2** e o diagrama de fases correspondente, na **Figura 41**.

#### 4.4.4 Sistema ternário Ta-Si-B

Para a montagem do arquivo de dados experimentais, são consideradas as informações indicadas por Ramos (2005) na seção isotérmica a 1900 °C e na projeção *liquidus* do ternário Ta-Si-B, juntamente com as informações experimentais encontradas neste trabalho. Em relação aos dados de Ramos (2005), são levadas em conta a informação das fases em equilíbrio nas linhas monovariantes e pontos invariantes envolvendo o líquido, assim como as composições destas fases e as temperaturas *liquidus*, ambas estimadas considerando as informações de composições e temperaturas dos binários e dos sentidos de variação de

temperatura indicados pelas setas na projeção *liquidus* da **Figura 12**. Em relação às informações experimentais do presente trabalho, são consideradas: (i) as relações de fases a 2000 °C envolvendo os compostos TaB, Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, C16 (Ta<sub>2</sub>B) e Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>; (ii) a estabilidade de  $\phi$  até temperaturas abaixo de 1700 °C; e (iii) a estabilidade da fase D8<sub>8</sub> nesse ternário e sua estequiometria em Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>. Os coeficientes resultantes do processo de otimização são mostrados no **Apêndice 2**.

As seções isotérmicas a 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C, 1900 °C e 2000 °C são mostradas nas **Figuras 42, 43, 44, 45 e 46**, respectivamente. Nessa sequência de seções isotérmicas, pode-se observar a estabilidade da fase  $\phi$  desde altas temperaturas até em temperaturas inferiores a 1700 °C, quando ela se decompõe em Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>, T2 e Ta<sub>3</sub>Si em uma transformação de classe III.



**Figura 42.** Seção isotérmica a 1600 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.

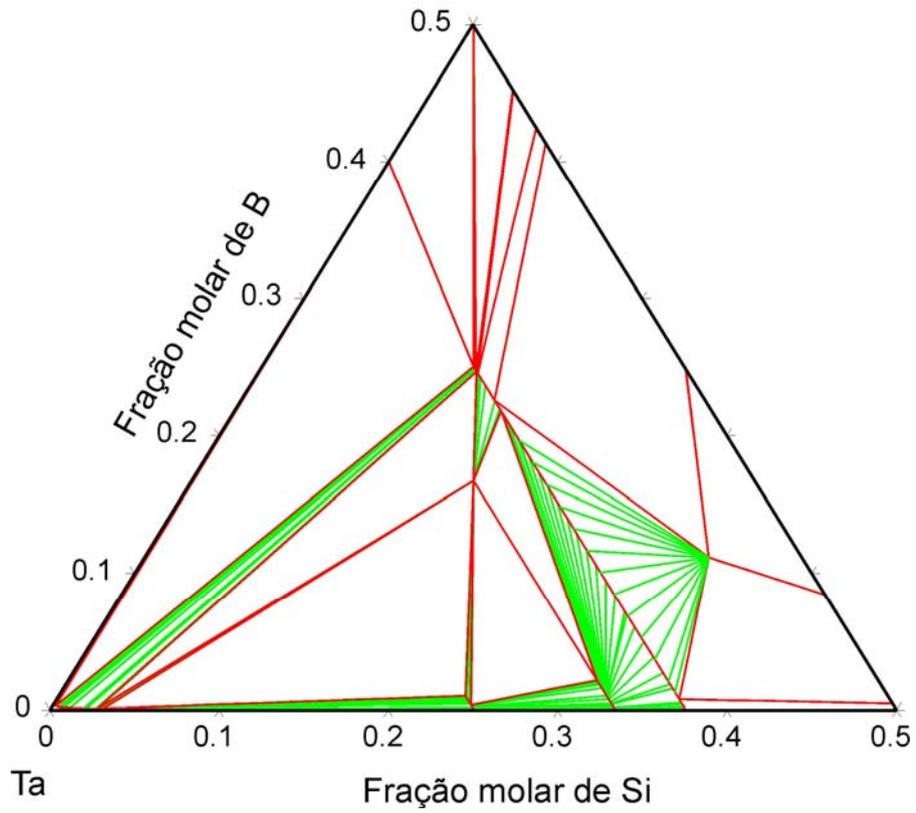


Figura 43. Seção isotérmica a 1700 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.

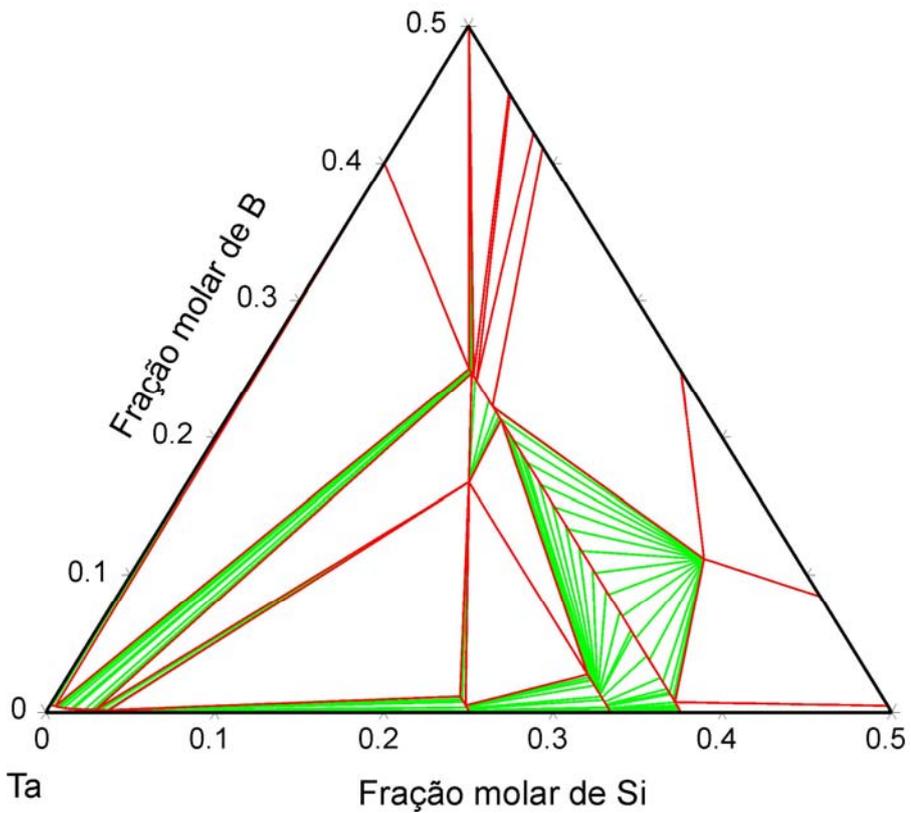


Figura 44. Seção isotérmica a 1800 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.

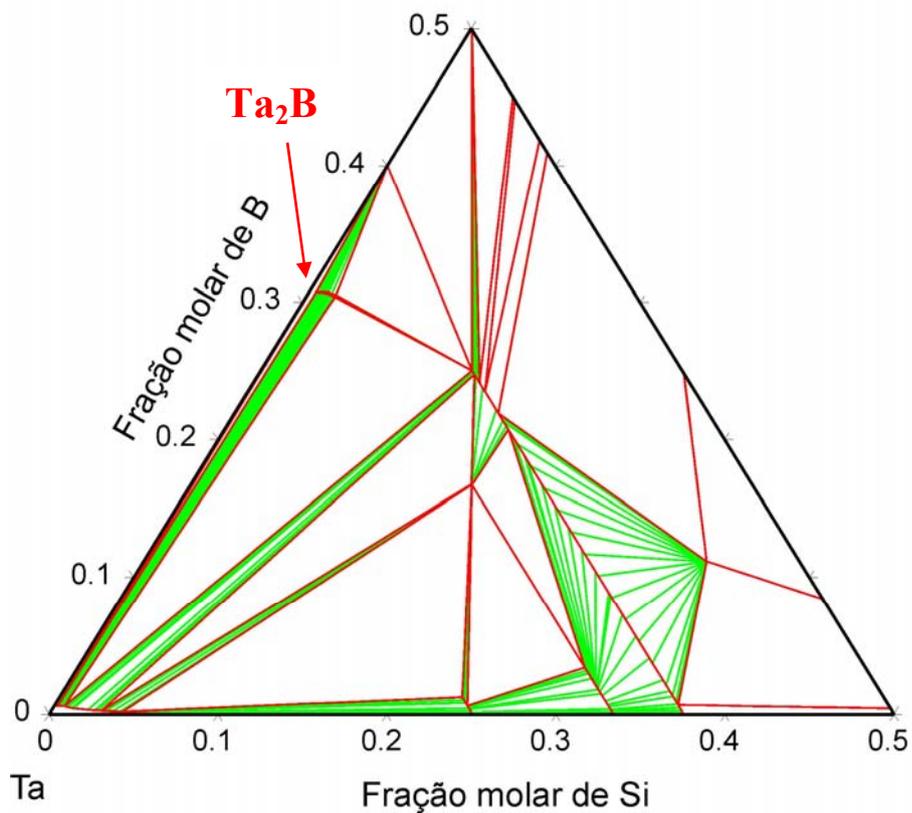


Figura 45. Seção isotérmica a 1900 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.

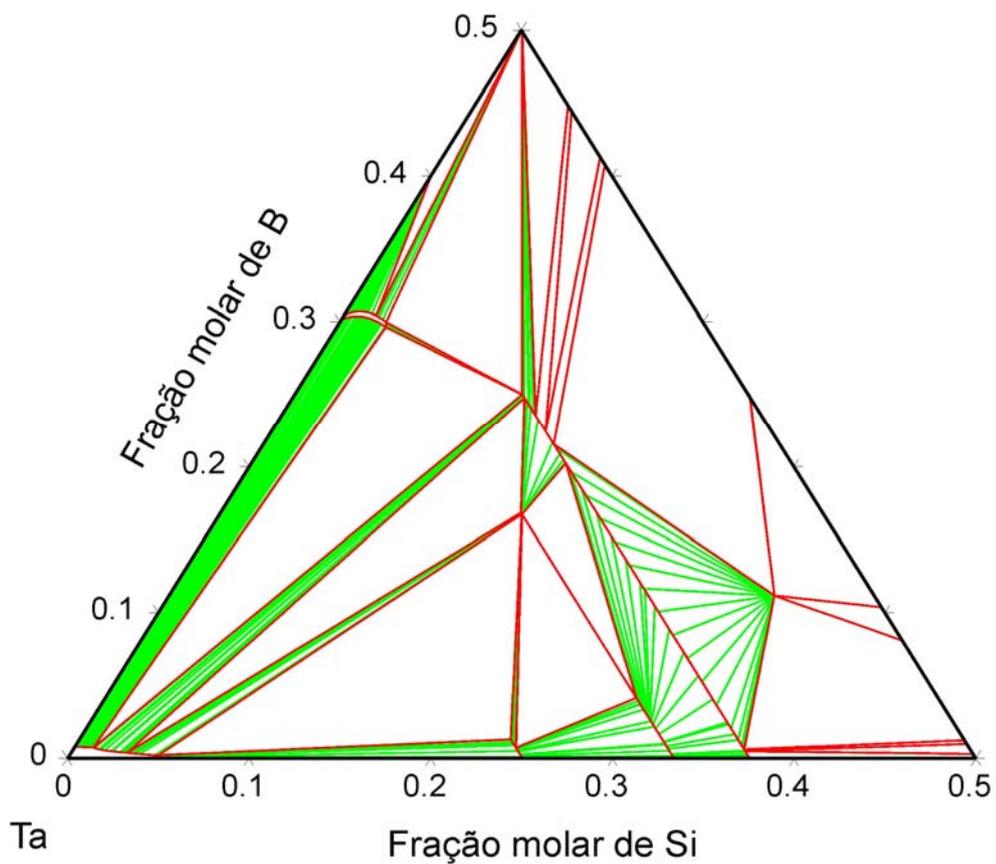


Figura 46. Seção isotérmica a 2000 °C do sistema Ta-Si-B, na região rica em Ta, calculada neste trabalho.

A seção vertical calculada entre as composições Ta-33,33 %at. B e Ta-33,33 %at. Si, mostrada na **Figura 47**, indica uma formação do tipo peritética para a fase  $\phi$  a aproximadamente 2380 °C,  $L + T2 \leftrightarrow \phi$ , e sua decomposição ocorrendo a aproximadamente 1620 °C. A formação peritética com T2 ao invés de TaB diverge ligeiramente da proposta de Ramos (2005), que deveria ocorrer segundo a reação,  $L + TaB \leftrightarrow \phi$ , representada pela linha monovariante que se aproxima pela direita da reação invariante  $II_1$  na **Figura 12**. Encontraram-se dificuldades em conciliar a proposta de Ramos (2005) com a estabilidade da região de precipitação primária de T2 vizinha à região de precipitação primária de Ta<sub>SS</sub>. Sempre que as monovariantes  $L+T2+TaB$  e  $L+T2+\phi$  se fundiam, havia a tendência de desaparecimento dessa região de precipitação primária de T2. Segundo o relato de Ramos (2005), a determinação das posições das linhas monovariantes e dos pontos invariantes de sua proposta são sugestões precárias em função da dificuldade de se distinguir a fase  $\phi$  nas amostras e, portanto, de se delimitar sua região de precipitação primária. Assim, foi dada prioridade à informação de estabilidade do campo de precipitação primária de T2 na região mais rica em Ta.

Observa-se também, nas seções isotérmicas a 1900 °C e 2000 °C, que é possível reproduzir as relações de fases na região próxima ao sistema binário Ta-B, envolvendo as fases Ta<sub>SS</sub>, C16, T2, Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub> e TaB, tanto de acordo com a proposta de Ramos (2005) como de acordo com os resultados experimentais do presente trabalho. É reproduzida também a estabilidade da fase D8<sub>8</sub> na estequiometria Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>, porém não é possível reproduzir a informação de equilíbrio dessa fase com TaB e TaSi<sub>2</sub>, uma vez que a forte estabilidade das fases T2, no seu extremo de composição rico em B, e TaB<sub>2</sub>, na região mais rica em B, impedem as condições de estabelecimento desse equilíbrio.

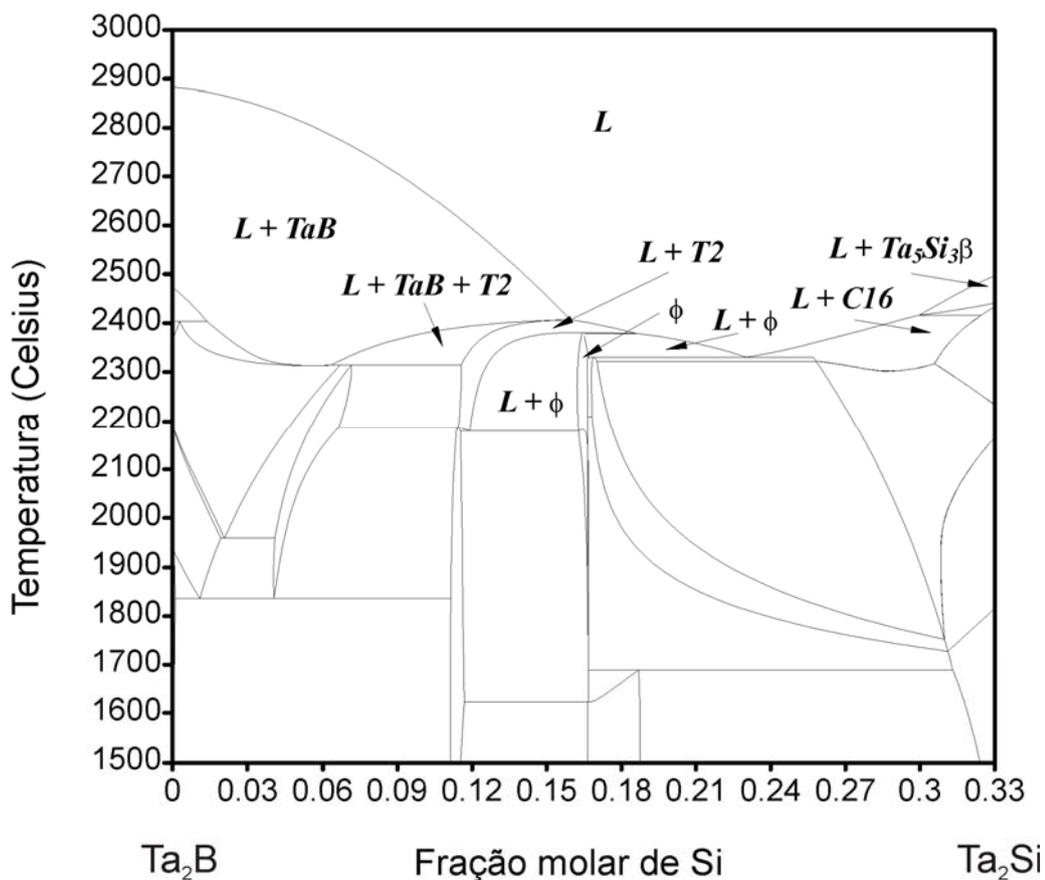


Figura 47. Seção vertical do sistema Ta-Si-B, entre as composições Ta-33,33 %at. B e Ta-33,33 %at. Si, calculada neste trabalho.

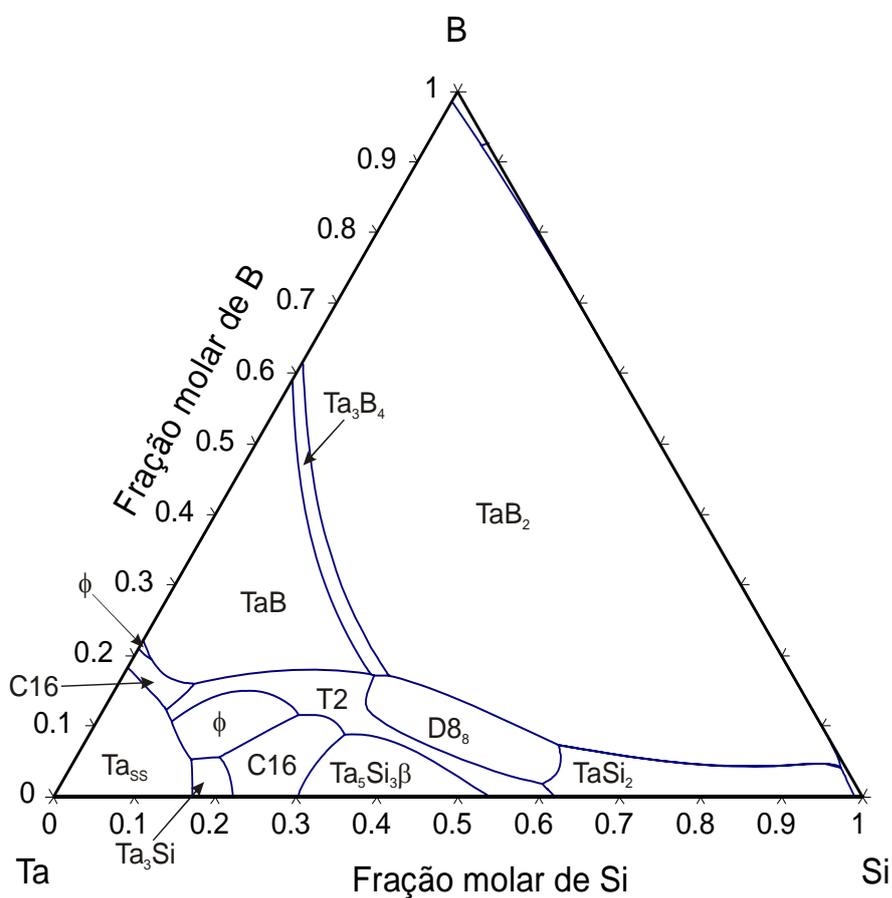
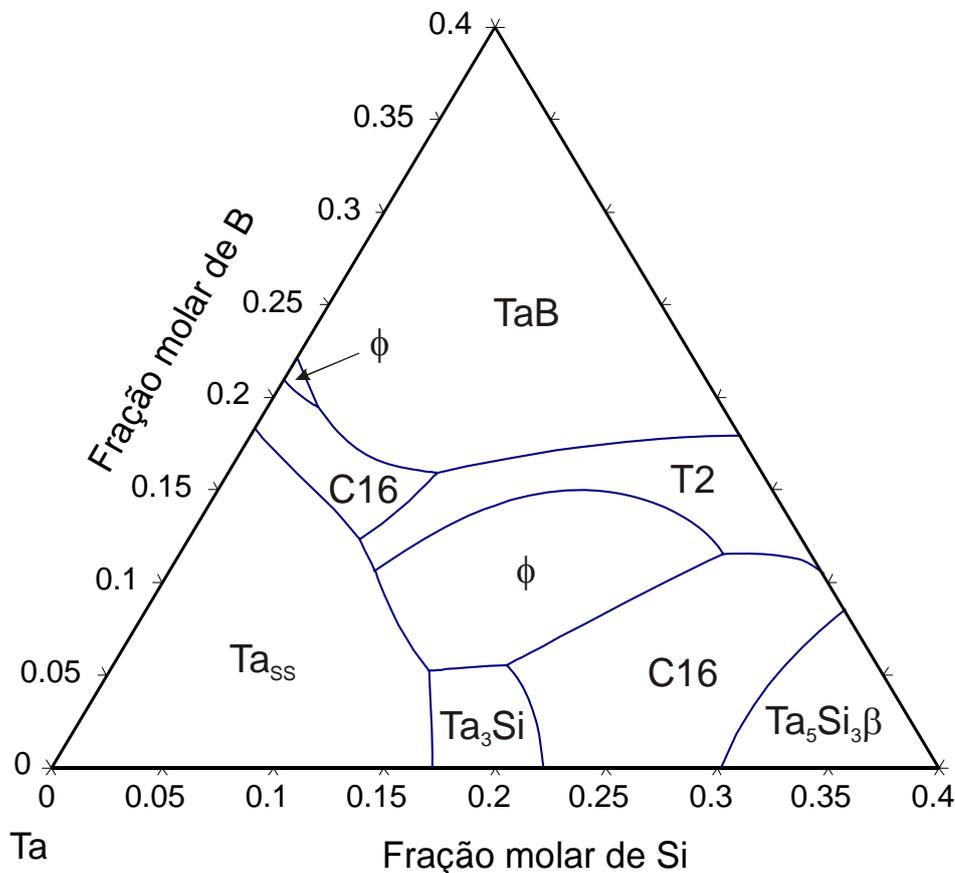


Figura 48. Projeção *liquidus* completa do sistema Ta-Si-B, calculada neste trabalho.

A projeção *liquidus* completa do sistema Ta-Si-B é mostrada na **Figura 48** e uma projeção parcial, compreendendo a região Ta-40%Si-40%B (em %at.), é apresentada na **Figura 49**. O conjunto de coeficientes obtidos no processo de otimização permitem reproduzir de forma satisfatória a proposta de projeção *liquidus* feita por Ramos (2005), mostrada na **Figura 12**. Como já discutido, divergindo ligeiramente da proposta de Ramos (2005), obtém-se aqui uma descrição onde a região de precipitação primária de T2 ocorre de forma contínua desde o binário Ta-Si até a região de equilíbrio com a solução sólida ternária  $Ta_{SS}$ . Uma situação de maior divergência com a proposta de Ramos (2005), e mesmo com os resultados experimentais do presente trabalho relatados nos **subitens 3.3.2.3** e **3.3.2.4**, é a estabilidade da região de precipitação primária de  $\phi$  desde a região próxima da composição Ta-16,5%Si-16,5%B (em %at.) até junto às regiões de precipitação primária de  $Ta_{SS}$  e  $Ta_3Si$ .



**Figura 49.** Projeção *liquidus* parcial do sistema Ta-Si-B, compreendendo a região Ta-40%Si-40%B (em %at.), calculada neste trabalho.

A configuração de equilíbrio obtida no processo de otimização é, em parte, consequência das informações de estabilidade dos domínios bifásicos envolvendo a fase  $\phi$  ( $\phi + \text{Ta}_{5\text{S}}$ ,  $\phi + \text{Ta}_3\text{Si}$ ,  $\phi + \text{C16}$  ( $\text{Ta}_2\text{Si}$ ) e  $\phi + \text{T2}$  nas **Figuras 11 e 17**) determinados experimentalmente a 1900 °C (RAMOS, 2005) e 2000 °C (presente trabalho) e de sua estabilidade até temperaturas inferiores a 1700 °C, assim como do modelo escolhido para sua descrição. É possível que o uso de outros modelos possibilite modificar essa configuração, mas são necessárias informações experimentais mais precisas, particularmente a determinação de sua estrutura cristalina, para sustentar essas propostas.

Estão identificados nas diversas regiões das **Figuras 48 e 49** os nomes dos compostos que precipitam primariamente a partir do líquido.

## 4.5 CONCLUSÕES

A partir dos coeficientes otimizados neste trabalho, é possível reproduzir, nas seções isotérmicas a 1900 °C e 2000 °C, as relações de fases na região próxima ao sistema binário Ta-B, envolvendo as fases  $Ta_{SS}$ , C16, T2,  $Ta_3B_2$  e TaB, de acordo com a proposta de Ramos (2005) e com os resultados experimentais do presente trabalho. É reproduzida também a estabilidade da fase  $D8_8$  na estequiometria  $Ta_5Si_3B_1$ , porém não é possível reproduzir a informação de equilíbrio dessa fase com TaB e  $TaSi_2$ , uma vez que a forte estabilidade das fases T2, no seu extremo de composição rico em B, e  $TaB_2$ , na região mais rica em B, impedem as condições de estabelecimento desse equilíbrio.

De uma forma geral, a projeção *liquidus* proposta por Ramos (2005) é também satisfatoriamente reproduzida. A divergência mais importante está relacionada com a região de precipitação primária da fase  $\phi$ , que está deslocada neste trabalho para teores mais elevados de Ta. Informações experimentais mais precisas são necessárias para dirimir esta divergência.

Os diagramas apresentados e discutidos no **item 4.4** representam o melhor compromisso obtido com as informações experimentais disponíveis e orientam a escolha eficiente de futuros experimentos que deverão ser conduzidos para incrementar o conhecimento sobre o sistema ternário Ta-Si-B.

## 5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em face aos resultados obtidos, de sua análise e das conclusões formuladas, o autor sugere os seguintes tópicos para que seja continuada a presente pesquisa:

- 1) Produzir amostras monofásicas da fase  $\phi$  visando a determinação de sua estrutura cristalina. Este tópico pode gerar um projeto de iniciação científica ou mestrado, em que diferentes métodos de preparação de amostra podem ser testados, como (i) fusão a arco e tratamento térmico de equilíbrio sob atmosfera de argônio; (ii) solidificação rápida em equipamento do tipo "*splat cooler*", para se produzir microestrutura na escala submicrométrica seguida de tratamento térmico de equilíbrio sob atmosfera de argônio; e (iii) por prensagem de pós mais finos que 44  $\mu\text{m}$  e tratamento térmico de equilíbrio sob atmosfera estática de argônio.
- 2) Determinar a estrutura cristalina e a estrutura de defeitos da fase  $\phi$ . Este pode ser um projeto de mestrado em que, a partir de amostras produzidas no tópico (1), podem ser utilizadas técnicas de difração de raios X e/ou de difração de nêutrons visando determinar a estrutura cristalina da fase, compreendendo as posições de ocupação dos átomos nessa estrutura. Se for confirmado que os picos extras observados nas amostras binárias do sistema Ta-B com composições entre 34 e 50 %at. B podem ser associados à fase  $\phi$ , pode-se investigar também qual a estrutura de defeitos que permite a variação de composição de  $\phi$  desde o binário Ta-B até a região do ternário onde é proposta sua estabilidade a 2000 °C.

- 3) Elaborar uma nova investigação experimental da projeção *liquidus* na região próxima ao eutético ternário de composição Ta-13%Si-7%B (em %at.). Este pode ser o tema de um trabalho de mestrado em que, com base no conhecimento adquirido nos itens (1) e (2), possam ser estudadas as relações de equilíbrio envolvendo a fase líquida na região próxima ao eutético em questão. Deve ser confeccionado, por fusão a arco, um número maior de amostras nessa região do diagrama ternário e utilizadas técnicas de caracterização microestrutural de maior resolução que as utilizadas no trabalho de Ramos (2005) e neste trabalho.
  
- 4) Investigar experimentalmente a região do sistema ternário Ta-Si-B com teores de Ta inferiores a 62,5 %at. Este pode ser o tema de um trabalho de mestrado ou doutorado em que as relações de fases na região mais rica em Si e B seriam determinadas visando complementar as propostas de Ramos (2005) e do presente trabalho, relativas à projeção *liquidus* e seções isotérmicas.
  
- 5) Elaborar uma nova modelagem termodinâmica do sistema ternário Ta-Si-B. Com base nos resultados das informações experimentais obtidas nos projetos propostos nos itens de (1) a (4), poderia ser proposto um projeto de mestrado ou doutorado para aprimorar a modelagem termodinâmica do sistema Ta-Si-B desenvolvida no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ALECRIM JÚNIOR, D. T. et al. **Avaliação da Faixa de Homogeneidade da Fase TaB<sub>2</sub>**. In: Anais do 61º Congresso Anual da ABM. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. 1, p. 1217-1225, 2006.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais – Uma Introdução a Propriedades, Aplicações e Projeto**. Elsevier Editora Ltda, 2007, v. 1.
- BROCHURA KANTHAL SUPER. Disponível em: <<http://www.kanthal.com>>. Acesso em: 08 de maio de 2005.
- BURTON, J. A. **Impurity Centers in Ge and Si**. *Physica*, v. 20, p. 845-854, 1954.
- CHAD, V. M. **Estudo Experimental e Cálculo Termodinâmico do Sistema Ta-B**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2003.
- CHAD, V. M. et al. **Evaluation of the Invariant Reactions in the Ta-Rich Region of the Ta-B System**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 27, p. 452-455, 2006.
- DINSDALE, A. T. **SGTE data for pure elements: Calphad**, v. 15, n. 4, p. 317-425, 1991.
- DIMIDUK, D. M.; PEREPEZKO, J. H. **Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material**. *MRS Bulletin*, p. 639-645, September 2003.
- FERNANDES, P. B. **Cálculo Termodinâmico do Sistema Nb-Si**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2000.
- FIORANI, J. M.; COELHO, G. C. **Thermodynamic Modeling of the Si-B System**. Relatório Científico, Projeto Fapesp, Número 06/02481-2, 2006.
- FRIES, S.; LUKAS, H. L. **System B-Si. COST 507 – Thermochemical Database for Light Metal Alloys**, v. 2, p. 126-128, 1998.
- GOLDSCHMIDT, H. J. **Interstitial Alloys**. Butterworth & Co, 1967, p. 582-587.
- HILLERT, M. **The compound energy model**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 320, n. 1, p. 161-176, 2001.
- KAUFMAN, L. **Coupled Thermochemical and Phase Diagram Data for Tantalum Based Binary Alloys**. *CALPHAD*, v. 15, n. 3, p. 243-259, 1991.
- KOCHERZHINSKII, Y. A.; KULIK, O. G.; SHISHKIN, E. A. **Phase Diagram of the Tantalum-Silicon System**. *Dokl. Chem.*, v. 261, n. 1, p. 464-465, 1981.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows (version 2.3)**. Berlin, Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

KUMAR, K. S. **Silicides: Science, Technology and Applications**. In: WESTBROOK, v. 2, p. 211-235, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). **Intermetallic Compounds**, John Wiley, 1994.

LIDE, D. R. **Section 6, Fluid Properties; Vapor Pressure**. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press., Florida, 2003.

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**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2004.

LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational Thermodynamics – The Calphad Method**. Cambridge University Press, 2007.

MESCHEL, S. V; KLEPPA, O. J. **Standard Enthalpies of Formation of Some 5d Transition Metal Silicides by High Temperature Direct Synthesis Calorimetry**. Journal of Alloys and Compounds, v. 280, p. 231–239, 1998

MISHIMA, Y. et al. **Improvement in Room Temperature Ductility of Intermetallic Alloys Through Microstructural Control**. Intermetallics, v. 4, p. S171-S179, 1996.

MITRA, R. **Mechanical Behaviour and Oxidation Resistance of Structural Silicides**. International Materials Reviews, v. 51, n. 1, p. 13-64, 2006.

MUGGIANU, Y. M.; GAMBINO, M.; BROS, J. P. **Enthalpies of Formation of Liquid Alloys Bismuth-Gallium-Tin at 723 K. Choice of an Analytical Representation of Integral and Partial Excess Functions of Mixing**. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, v. 72, n. 1, p. 83-88, 1975.

NICHOLLS, J. R. **Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines**. MRS Bulletin, p. 659-670, September 2003.

NOWOTNY, H.; DIMAKOPOULOV, E.; KUDIELKA, H. **Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>**. Monatshefte fuer Chemie, v. 88, p. 180-192, 1957.

NOWOTNY, H. et al. **Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen**. Mh. Chem., v. 91, p. 975-990, 1960.

NOWOTNY, H.; LUX, B.; KUDIELKA, H. **Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff**. Mh. Chem., v. 87, p. 447-470, 1956.

NOWOTNY, H.; WITTMANN A. **Zur Struktur der metallreichen Borid-Phase bei V, Nb und Ta**. Mh. Chem., v. 89, p. 220-224, 1958.

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

NUNES, C. A. et al. **Liquids Projection for the Mo-Rich Portion of the Mo-Si-B Ternary**

- System.** Intermetallics, v. 8, n. 4, p. 327-337, 2000.
- OKAMOTO, H. **B-Zr (Boron-Zirconium).** Journal of Phase Equilibria, v. 14, n. 2, p. 261-262, 1993.
- OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. **The B-Si (Boron-Silicon) System.** Bull. Alloy Phase Diagram, v. 5, n. 5, p. 478-484, 1984.
- PINTO JÚNIOR, D. M. **Determinação Experimental da Seção Isotérmica a 1700 °C e da Projeção Liquidus na Região Rica em Nb do Sistema Nb-Si-B.** Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2003.
- PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M.; SALIBEKOV, S. E. **Constitution Diagram of the System Tantalum-borom.** Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. v. 10, n. 11, p. 925-927, 1971.
- 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.** Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2001.
- 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.** Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2005.
- REDLICH, O.; KISTER, A. T. **Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and Classification of Solutions.** Industrial and Engineering Chemistry, v. 40, p. 345-348, 1948.
- ROBINS, D. A.; JENKINS, I. **The Heats of Formation of Some Transition Metal Silicides.** Acta Metall., v. 3, p. 598-604, 1955.
- RUDY, E.; WINDISCH, S. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems.** Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, AFML-TR-65-2, part I, vol. X. 1966.
- SCHLESINGER, M. E. **The Si-Ta (Silicon-Tantalum) System.** Journal of Phase Equilibria, v. 15, n. 1, p. 90-95 e 135, 1994.
- SCHNEIBEL, J. H.; SEKHAR, J. H. **Microestrutura and Properties of MoSi<sub>2</sub>-MoB and MoSi<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Molybdenum Silicides.** Mat. Sci. Eng. A-Struct, v. 304, p. 204-211, 2003.
- SHAH, D. M. et al. **In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites.** Materials Science and Engineering, v. A192/193, p. 658-672, 1995.
- SUDAUTOVA, V. I. **Thermochemical Properties of Liquid Alloys of Binary Systems Silicon-(Tantalum, Tungsten).** Ukr. Khim. Zh., v. 54, n. 9, p. 996-997, 1988.
- VAHLAS, C.; CHEVALIER, P. Y.; BLANQUET, E. A. **Thermodynamic Evaluation of Four Si-M (M=Mo,Ta,Ti,W) Binary Systems.** CALPHAD, v. 13, n. 13, p. 273-292, 1989.
- VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for**

**Intermetallic Phases.** 2<sup>a</sup> ed., USA: ASM International, 1991.

ZAITSEV, A. I.; KODENTSOV, A. A. **Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Si-B System.** Journal of Phase Equilibria, v. 22, n. 2, p.126-135, 2001.

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

## APÊNDICES

## APÊNDICE 1

**Cálculo da composição (porcentagem em peso) dos componentes da pastilha 30, antes do tratamento térmico, usando pós de Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TaB e Ta (Tabela 10, página 60).**

### Pastilha 30



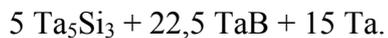
Da equação acima, temos:

$$\begin{aligned} 3x &= 15 \\ y &= 22,5 \\ 5x + y + z &= 62,5 \end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned} x &= 5 \\ y &= 22,5 \\ z &= 15 \end{aligned}$$

sendo assim, a liga 30 deve ser formada por:



Estes valores permitem calcular as frações molares dos componentes na liga:

$$\text{FM (Ta}_5\text{Si}_3) = 5/(5+22,5+15) = 5/42,5 = 0,1176471 = 11,76471 \%,$$

$$\text{FM (TaB)} = 22,5/42,5 = 0,5294118 = 52,94118 \%,$$

$$\text{FM (Ta)} = 15/42,5 = 0,3529412 = 35,29412 \%.$$

As massas moleculares dos componentes são conhecidas:

$$MM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) = (180,94788 \times 5 + 28,0855 \times 3) = 988,9959 \text{ g/mol},$$

$$MM(\text{TaB}) = (180,94788 + 10,811) = 191,75888 \text{ g/mol},$$

$$MM(\text{Ta}) = 180,94788 \text{ g/mol}.$$

As fórmulas das porcentagens em massa dos componentes na liga são as seguintes:

$$\% \text{ em massa do Ta}_5\text{Si}_3 = \frac{FM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) * MM(\text{Ta}_5\text{Si}_3)}{FM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) * MM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) + FM(\text{TaB}) * MM(\text{TaB}) + FM(\text{Ta}) * MM(\text{Ta})},$$

$$\% \text{ em massa do TaB} = \frac{FM(\text{TaB}) * MM(\text{TaB})}{FM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) * MM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) + FM(\text{TaB}) * MM(\text{TaB}) + FM(\text{Ta}) * MM(\text{Ta})},$$

$$\% \text{ em massa do Ta} = \frac{FM(\text{Ta}) * MM(\text{Ta})}{FM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) * MM(\text{Ta}_5\text{Si}_3) + FM(\text{TaB}) * MM(\text{TaB}) + FM(\text{Ta}) * MM(\text{Ta})}.$$

Portanto, após realizados os cálculos tem-se:

$$\% \text{ em massa do Ta}_5\text{Si}_3 = \mathbf{41,29841 \%},$$

$$\% \text{ em massa do TaB} = \mathbf{36,03355 \%},$$

$$\% \text{ em massa do Ta} = \mathbf{22,66803 \%}.$$

Nota:

As porcentagens em massa são as mesmas que as porcentagens em peso, pois o valor numérico da massa em gramas é o mesmo do peso em gramas-força no planeta Terra. Nesta tese é usada a porcentagem em peso por ser a forma consagrada cientificamente.

## APÊNDICE 2

### Ta-Si-B.TCM

```

@@
@@ Database:USER
go gibbs
@@
@@=====80
ent-el /- VA B SI TA
am_el_d /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1
am_el_d VA VACUUM           0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1
am_el_d B BETA_RHOMBO_B     1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00 2
am_el_d SI DIAMOND_A4       2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01 2
am_el_d TA BCC_A2           1.8095E+02 5.6819E+03 4.1472E+01 2
@@=====80
@@ Warning: Functions may not be in correct order
@@ Move all "set-fix" to the end before create work
@@ Other constants or variables may need editing
@@=====80
ent-sym fun GHSERSI  2.98140E+02 -8162.609+137.227259*T
-22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y
-9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9); 3.60000E+03 N

ent-sym fun GHSERBB  2.98130E+02 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1.10000E+03 Y
-16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
+1748270*T**(-1); 2.34800E+03 Y
-36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-.00159488*T**2
+1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3.00000E+03 Y
-21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6.00000E+03 N

ent-sym fun GBBCC  2.98150E+02 +43514-12.217*T+GHSERBB; 6.00000E+03 N

ent-sym fun GHSERTA  2.98140E+02 -7285.889+119.139858*T
-23.7592624*T*LN(T)-.002623033*T**2+1.70109E-07*T**3-3293*T**(-1); 1.30000E+03 Y
-22389.955+243.88676*T-41.137088*T*LN(T)+.006167572*T**2
-6.55136E-07*T**3+2429586*T**(-1); 2.50000E+03 Y
+229382.886-722.59722*T+78.5244752*T*LN(T)-.017983376*T**2
+1.95033E-07*T**3-93813648*T**(-1); 3.25800E+03 Y
-963392.734+2773.7774*T-337.227976*T*LN(T)+.039791303*T**2
-9.74251E-07*T**3+5.09949511E+08*T**(-1); 6.00000E+03 N

ent-sym fun GSIBCC  2.98150E+02 +47000-22.5*T+GHSERSI; 6.00000E+03 N
ent-sym fun LIMITS  2.98150E+02 +4.11E-04*T; 6.00000E+03 N
ent-sym f UN_ASS 298.15 0; 300 N
@@=====80
ent-phase LIQUID L, 1 B,SI,TA ; N N

ent-param G(LIQUID,B;0) 2.98130E+02 +40723.275+86.843839*T
-15.6641*T*LN(T)-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 5.00000E+02 Y
+41119.703+82.101722*T-14.9827763*T*LN(T)-.007095669*T**2
+5.07347E-07*T**3+335484*T**(-1); 2.34800E+03 Y
+28842.012+200.94731*T-31.4*T*LN(T); 6.00000E+03 N

```

ent-param G(LIQUID,SI;0) 2.98140E+02 +50696.36-30.099439\*T  
+2.09307E-21\*T\*\*7+GHSERSI; 1.68700E+03 Y  
+49828.165-29.559069\*T+4.20369E+30\*T\*\*(-9)+GHSERSI; 3.60000E+03 N

ent-param G(LIQUID,TA;0) 2.98130E+02 +21649.235+111.545352\*T  
-23.7592624\*T\*LN(T)-.002623033\*T\*\*2+1.70109E-07\*T\*\*3-3293\*T\*\*(-1); 1.00000E+03 Y  
+44244.377-66.840037\*T+.6988726\*T\*LN(T)-.012638738\*T\*\*2+6.35857E-07\*T\*\*3  
-3613900\*T\*\*(-1); 3.25800E+03 Y  
-6389.794+258.024683\*T-41.84\*T\*LN(T); 6.00000E+03 N

ent-param G(LIQUID,B,SI;0) 2.98150E+02 +17631.92-1.76321\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,SI;1) 2.98150E+02 -3526.99+.3527\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,TA;0) 2.98150E+02 +V1+V2\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,TA;1) 2.98150E+02 +V3+V4\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,SI,TA;0) 2.98150E+02 +V5+V6\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,SI,TA;1) 2.98150E+02 +V7+V8\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,SI,TA;2) 2.98150E+02 +V9+V10\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,SI,TA;0) 2.98150E+02 +V11+V12\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,SI,TA;1) 2.98150E+02 +V13+V14\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(LIQUID,B,SI,TA;2) 2.98150E+02 +V15+V16\*T; 6.00000E+03 N

@@=====  
ent-phase B3SI , 3 6 2 6 B ; SI ; B,SI ; N N

ent-param G(B3SI,B:SI:B;0) 2.98150E+02 +112000+12\*GHSERBB+2\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B3SI,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 +112000+6\*GHSERBB+8\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B3SI,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -2400475+240.0475\*T; 6.00000E+03 N

@@=====  
ent-phase B6SI , 3 210 23 48 B ; SI ; B,SI ; N N

ent-param G(B6SI,B:SI:B;0) 2.98150E+02 +729824.4-72.98244\*T+258\*GHSERBB  
+23\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B6SI,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 +5454560-545.456\*T+210\*GHSERBB  
+71\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B6SI,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -15715630+1571.563\*T; 6.00000E+03 N

@@=====  
ent-phase BCC\_A2 , 2 1 3 SI,TA ; B,VA ; N N  
amend\_phase BCC\_A2 magnetic -1.0 4.00000E-01  
amend\_phase BCC\_A2 major 1 TA VA

ent-param G(BCC\_A2,SI:B;0) 2.98150E+02 +20000+GHSERSI+3\*GBBCC; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,TA:B;0) 2.98150E+02 +20000+GHSERTA+3\*GBBCC; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,VA;0) 2.98130E+02 +GSIBCC; 3.60000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,TA,VA;0) 2.98150E+02 +GHSERTA; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA:B;0) 2.98150E+02 +V17+V18\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA:B;1) 2.98150E+02 +V19+V20\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA:B;2) 2.98150E+02 +V21+V22\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,TA:B,VA;0) 2.98150E+02 +V23+V24\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA,VA;0) 2.98150E+02 +V25+V26\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA,VA;1) 2.98150E+02 +V27+V28\*T; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BCC\_A2,SI,TA,VA;2) 2.98150E+02 +V29+V30\*T; 6.00000E+03 N

@@=====  
ent-phase BETA\_RHOMBO\_B , 2 93 12 B ; B,SI ; N N  
amend\_phase BETA\_RHOMBO\_B major 2 B

ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B:B;0) 2.98150E+02 +105\*GHSERBB; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B:SI;0) 2.98150E+02 -6160.245+.6160245\*T  
+93\*GHSERBB+12\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B:B,SI;0) 2.98150E+02 -725614+72.5614\*T; 6.00000E+03 N

@@=====  
ent-phase B\_NSI , 3 61 1 8 B ; SI ; B,SI ; N N

ent-param G(B\_NSI,B:SI:B;0) 2.98150E+02 -89819.86+8.981986\*T+69\*GHSERBB  
+GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B\_NSI,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 -176659.7+17.66597\*T  
+61\*GHSERBB+9\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
ent-param G(B\_NSI,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -281573.6+28.15736\*T; 6.00000E+03 N

@@=====

ent-phase C16 , 2 2 1 TA ; B,SI,VA ; N N  
 amend\_phase C16 composition\_sets 2 SI  
 amend\_phase C16 major 1 B

ent-param G(C16,TA:B;0) 2.98150E+02 +V31+V32\*T+2\*GHSERTA+GHSERBB; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:SI;0) 2.98150E+02 +V33+V34\*T+2\*GHSERTA+GHSERSI; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:VA;0) 2.98150E+02 +10000+2\*GHSERTA; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI;0) 2.98150E+02 +V35+V36\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI;1) 2.98150E+02 +V37+V38\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI;2) 2.98150E+02 +V39+V40\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,VA;0) 2.98150E+02 +V41+V42\*T; 6.00000E+03 N  
 @@ Parametro abaixo elimina solubilidade de Ta no Ta2Si no modelo C16  
 ent-param G(C16,TA:SI,VA;0) 2.98150E+02 200000; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI,VA;0) 2.98150E+02 +V43+V44\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI,VA;1) 2.98150E+02 +V45+V46\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(C16,TA:B,SI,VA;2) 2.98150E+02 +V47+V48\*T; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase D88 , 3 5 3 1 TA ; SI ; B ; N N

ent-param G(D88,TA:SI:B;0) 2.98150E+02 +V49+V50\*T+5\*GHSERTA+3\*GHSERSI  
 +GHSERBB; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase DIAMOND\_A4 , 1 B,SI ; N N  
 amend\_phase DIAMOND\_A4 major 1 SI

ent-param G(DIAMOND\_A4,B;0) 2.98150E+02 +20+GHSERBB; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(DIAMOND\_A4,SI;0) 2.98150E+02 +GHSERSI; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(DIAMOND\_A4,B,SI;0) 2.98150E+02 57978.16; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase FI , 3 4 1 1 TA ; B ; B,SI ; N N

ent-param G(FI,TA:B:B;0) 2.98150E+02 +V51+V52\*T+4\*GHSERTA+2\*GHSERBB; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(FI,TA:B:SI;0) 2.98150E+02 +V53+V54\*T+4\*GHSERTA+GHSERBB  
 +GHSERSI; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(FI,TA:B:B,SI;0) 2.98150E+02 +V55+V56\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(FI,TA:B:B,SI;1) 2.98150E+02 +V57+V58\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(FI,TA:B:B,SI;2) 2.98150E+02 +V59+V60\*T; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase T2 , 3 5 2 1 TA ; B,SI ; SI ; N N

ent-param G(T2,TA:B:SI;0) 2.98150E+02 +V61+V62\*T+2\*GHSERBB+GHSERSI  
 +5\*GHSERTA; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(T2,TA:SI:SI;0) 2.98150E+02 +V63+V64\*T+5\*GHSERTA+3\*GHSERSI; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(T2,TA:B,SI:SI;0) 2.98150E+02 +V65+V66\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(T2,TA:B,SI:SI;1) 2.98150E+02 +V67+V68\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(T2,TA:B,SI:SI;2) 2.98150E+02 +V69+V70\*T; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase TA3B2 , 2 3 2 TA ; B ; N N

ent-param G(TA3B2,TA:B;0) 2.98150E+02 +V71+V72\*T+3\*GHSERTA+2\*GHSERBB; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase TA3B4 , 2 3 4 TA ; B ; N N

ent-param G(TA3B4,TA:B;0) 2.98150E+02 +V73+V74\*T+3\*GHSERTA+4\*GHSERBB; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase TA3SI , 2 3 1 TA ; B,SI ; N N

ent-param G(TA3SI,TA:B;0) 2.98150E+02 +V75+V76\*T+3\*GHSERTA+GHSERBB; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(TA3SI,TA:SI;0) 2.98150E+02 +V77+V78\*T+3\*GHSERTA+GHSERSI; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(TA3SI,TA:B,SI;0) 2.98150E+02 +V79+V80\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(TA3SI,TA:B,SI;1) 2.98150E+02 +V81+V82\*T; 6.00000E+03 N  
 ent-param G(TA3SI,TA:B,SI;2) 2.98150E+02 +V83+V84\*T; 6.00000E+03 N

@@=====80  
 ent-phase TA5SI3B , 3 4 1 3 TA ; TA ; SI ; N N

ent-param G(TA5SI3B,TA:TA:SI;0) 2.98150E+02 +100-100\*LIMITS+V85+V86\*T  
 +5\*GHSERTA +3\*GHSERSI; 6.00000E+03 N

```
@@=====80
ent-phase TAB , 2 1 1 TA ; B ; N N
```

```
ent-param G(TAB,TA:B;0) 2.98150E+02 +V87+V88*T+GHSERTA+GHSERBB; 6.00000E+03 N
```

```
@@=====80
ent-phase TAB2 , 2 1 2 TA,VA ; B,VA ; N N
```

```
ent-param G(TAB2,TA:B;0) 2.98150E+02 +V89+V90*T+GHSERTA+2*GHSERBB; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,VA:B;0) 2.98150E+02 +100416-19.412*T+2*GHSERBB; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,TA:VA;0) 2.98150E+02 +12000+2.4*T+GHSERTA; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,VA:VA;0) 298.15 0; 6000 N!
```

```
ent-param G(TAB2,TA,VA:B;0) 2.98150E+02 +V91+V92*T; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,TA:B,VA;0) 2.98150E+02 +V93+V94*T; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,VA:B,VA;0) 2.98150E+02 200000; 6.00000E+03 N
```

```
ent-param G(TAB2,TA,VA:VA;0) 2.98150E+02 200000; 6.00000E+03 N
```

```
@@=====80
ent-phase TASI2 , 2 1 2 TA ; SI ; N N
```

```
ent-param G(TASI2,TA:SI;0) 2.98150E+02 +V95+V96*T+GHSERTA+2*GHSERSI; 6.00000E+03 N
```

```
@@=====80
```

```
go parrot
```

```
@@ move "set-fix" lines here
```

```
@@ Os coeficientes abaixo foram tomados da versão TASIB-I.PAR, a menos daqueles
```

```
@@ relativos à fase FI, que agora é modelada como sendo uma fase que vem do
```

```
@@ binário Ta-B com o modelo (Ta)4(B)1(B,Si)1. Os coeficientes de FI com
```

```
@@ estequiometria Ta2B foram inseridos por tentativa e erro no binário Ta-B.
```

```
@@ O coeficiente de FI na estequiometria Ta2BSi vai ser estimado por tentativa e acerto.
```

```
@@
```

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
S-F-V 1	-1.42389000E+05			
S-F-V 2	2.25300000E+01			
S-F-V 5	-1.11351770E+05			
S-F-V 7	3.93476070E+04			
S-F-V 9	-1.25598920E+04			
S-F-V 11	2.00000000E+05	2.00000000E+05	2.00000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 13	2.00000000E+05	2.00000000E+05	2.00000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 15	-2.00000000E+05	-2.00000000E+05	-2.00000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 16	-4.56918618E+01			
S-F-V 23	-1.22000000E+04			
S-F-V 24	-3.00000000E+00			
S-F-V 25	-5.72288670E+04			
S-F-V 27	3.93476070E+04			
S-F-V 29	-1.25598920E+04			
S-F-V 31	-9.14720000E+04			
S-F-V 32	-1.79000000E+00			
S-F-V 33	-1.14076510E+05			
S-F-V 34	-1.17806630E+01			
S-F-V 35	-8.00000000E+03	-8.00000000E+03	-8.00000000E+03	0.00000000E+00
S-F-V 36	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.00000000E+03	0.00000000E+00
S-F-V 37	-1.20000000E+04	-1.20000000E+04	-1.20000000E+04	0.00000000E+00
S-F-V 41	3.65420000E+04			
S-F-V 49	-4.00000000E+05	-4.00000000E+05	-4.00000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 50	-3.00000000E+01	-3.00000000E+01	-3.00000000E+01	0.00000000E+00
S-F-V 51	-1.58000000E+05			
S-F-V 52	-1.50000000E+01			
S-F-V 53	-2.66000000E+05	-2.66000000E+05	-2.66000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 54	-6.00000000E+00	-6.00000000E+00	-6.00000000E+00	0.00000000E+00
S-F-V 55	6.00000000E+04	6.00000000E+04	6.00000000E+04	0.00000000E+00
S-F-V 56	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.00000000E+03	0.00000000E+00
S-F-V 61	-4.60000000E+05	-4.60000000E+05	-4.60000000E+05	0.00000000E+00
S-F-V 62	3.00000000E+01	3.00000000E+01	3.00000000E+01	0.00000000E+00
S-F-V 63	-3.09562980E+05			
S-F-V 64	-3.56383380E+01			
S-F-V 65	2.00000000E+04	2.00000000E+04	2.00000000E+04	0.00000000E+00
S-F-V 66	2.00000000E+01	2.00000000E+01	2.00000000E+01	0.00000000E+00

```
S-F-V 71 -1.97777000E+05
S-F-V 72  1.49000000E+00
S-F-V 73 -3.70984000E+05
S-F-V 74  1.19800000E+01
S-F-V 75  2.00000000E+04
S-F-V 77 -1.43441790E+05
S-F-V 78 -3.69100800E+00
S-F-V 79 -9.60000000E+04 -9.60000000E+04 -9.60000000E+04  0.00000000E+00
S-F-V 80 -3.00000000E+00 -3.00000000E+00 -3.00000000E+00  0.00000000E+00
S-F-V 85 -1.79029950E+05
S-F-V 86 -8.80000000E+01
S-F-V 87 -9.89760000E+04
S-F-V 88  1.20000000E+00
S-F-V 89 -1.73455000E+05
S-F-V 90  1.05800000E+01
S-F-V 91 -1.09386000E+05
S-F-V 92  2.49700000E+01
S-F-V 93  2.47782000E+05
S-F-V 95 -1.38124170E+05
S-F-V 96  4.38495780E+00
```

```
@@=====80
create TASIB
set-interactive
```

## APÊNDICE 3

### Ta-Si-B.POP

```

$
$ Versão K criada em 21/05/2009
$ ALTERADA A ESTEQUIOMETRIA DA FASE FI PARA TA4SIB
$
$=====1=====2=====3=====4=====5=====6=====7=====8
$ *** OUTPUT FROM THERMO-OPTIMIZER MODULE PARROT ***
$ This output should be possible to use as input to the COMPILE command.
$
$ Note that the following problems remain:
$ 1. Long lines not handled gracefully
$ 2. Tables for experiments not used
$ 3. Some functions may have to be moved to an equilibria
$
$ ENTER_SYMBOL CONSTANT DX=5E-3,P0=101325,DT=100.
$
$ *****
$
$ PROJEÇÃO LIQUIDUS - SEÇÃO ISOTÉRMICA
$ Valores de composições tomados da tabela 4.11 da tese de Ramos (2005).
$ Quando não disponíveis, os valores de composição foram estimados.
$ Os valores extremos de T2 foram considerados x(B)=25E-2 e X(Si)=12.5E-2
$ Quando os erros experimentais estão muito baixos (<0.25%), eles foram
$ substituídos por DX (=0.5%).
$
$ *****
$ -----
$ Teores tomados da amostra 24.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 1, 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC T2 C16#1=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=2243
EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.0E-2:DX X(BCC,B)=1.0E-2:0.65
EXPERIMENT X(T2,SI)=12.5E-2:DX X(T2,B)=25.0E-2:DX
EXPERIMENT X(C16#1,SI)=2.0E-2:DX X(C16#1,B)=30.0E-2:0.83E-2
SET_ALL_START Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ATT
$ -----
$ Teores em C16#1 estimados serem iguais àqueles do equilíbrio 1.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 2, 1
CHANGE_STATUS PHASE C16#1 T2 TAB=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=2243
EXPERIMENT X(C16#1,SI)=2.0E-2:DX X(C16#1,B)=30.0E-2:0.65E-2
EXPERIMENT X(T2,SI)=12.5E-2:DX X(T2,B)=25.0E-2:DX
EXPERIMENT X(TAB,TA)=50.0E-2:DX X(TAB,B)=50.0E-2:DX
SET_ALL_START Y

```

\$ A linha abaixo deve ser equivalente ao comando S-S-C C16#1, 1, 0, 0.

S-S-V Y(C16#1,B#2)=1 Y(C16#1,SI#2)=0 Y(C16#1,VA#2)=0

LABEL ATT

\$ -----

\$ Os teores de B e Si na fase T2 da amostra 18 foram assumidos

\$ estarem invertidos na tabela 4.11. A posição do vértice de T2

\$ neste triângulo na figura 4.57 da tese de Ramos (2005) não foi justificada.

\$ Foi assumido o valor lido na figura 4.57.

\$ -----

CREATE\_NEW\_EQUIL 3, 1

CHANGE\_STATUS PHASE BCC T2 FI=FIXED 1

SET\_CONDITION P=P0 T=2243

EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.5E-2:DX X(BCC,B)=0.9E-2:DX

EXPERIMENT X(T2,SI)=14.0E-2:DX X(T2,B)=23.5E-2:1.81E-2

EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX

SET\_ALL\_START Y

S\_S\_C BCC

0

1

0

1

LABEL ATT

\$ -----

\$ Não há valores medidos em WDS. A variação dos parâmetros de rede

\$ de T2 em função do teor de B, mostrados nas figuras 4.76 e 4.77

\$ da tese de Ramos (2005) não estão compatíveis com os parâmetros de rede obtidos

\$ nas amostras do presente trabalho. Assim, foi assumido o teor de

\$ B em T2 indicado na seção isotérmica. De forma análoga, a posição

\$ para o vértice correspondente à fase Ta2Si não encontra

\$ justificativa experimental. Ao contrário, os valores medidos por

\$ WDS indicam outra posição, como adotado neste arquivo.

\$ -----

CREATE\_NEW\_EQUIL 4, 1

CHANGE\_STATUS PHASE FI T2 C16#2=FIXED 1

SET\_CONDITION P=P0 T=2243

EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX

EXPERIMENT X(T2,SI)=24.0E-2:DX X(T2,B)=13.5E-2:DX

EXPERIMENT X(C16#2,SI)=28.83333E-2:DX X(C16#2,B)=4.5E-2:0.58E-2

SET\_ALL\_START Y

S\_S\_C C16#2

0

1

0

LABEL ATT

\$ -----

\$ Os valores de composição da fase Ta3Si foram tomados das medidas

\$ experimentais (RAMOS, 2005) feitas na amostra 70 ao invés da 41, pois

\$ o teor de Ta na amostra 70 parece mais razoável, apesar da

\$ quantidade de Ta3Si na amostra 41 ser maior (regra da alavanca).

\$ O teor de B na fase BCC foi tomado da amostra 41 e o de Si, da amostra 18.

\$ -----

CREATE\_NEW\_EQUIL 5, 1

CHANGE\_STATUS PHASE BCC TA3SI FI=FIXED 1

SET\_CONDITION P=P0 T=2243

EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.5E-2:DX X(BCC,B)=0.9E-2:DX

EXPERIMENT X(TA3SI,SI)=21.0E-2:DX X(TA3SI,B)=4.0E-2:0.54E-2

EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX

SET\_ALL\_START Y

S\_S\_C BCC

0

1

0

1

LABEL ATT

\$ -----

\$ Composições de C16#2 e Ta3Si tomados da amostra 70.

\$ -----

```

CREATE_NEW_EQUIL 6, 1
CHANGE_STATUS PHASE C16#2 TA3SI FI=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=2243
EXPERIMENT X(C16#2,SI)=28.83333E-2:DX X(C16#2,B)=4.5E-2:0.58E-2
EXPERIMENT X(TA3SI,SI)=21.0E-2:DX X(TA3SI,B)=4.0E-2:0.54E-2
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ATT
$ -----
$ Os teores de B e Si na fase BCC foram tomados da amostra 24.
$ A composição de T2 foi lida no outro extremo da tie-line da amostra 40 desta tese.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 7, 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC T2=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=2243 X(B)=18.5E-2
EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.25E-2:DX X(BCC,B)=0.95E-2:0.65E-2
EXPERIMENT X(T2,SI)=13.5E-2:DX X(T2,B)=24.0E-2:DX
SET_ALL_START Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ATL
$ -----
$ Para a estequiometria de FI considerada, a composição de T2 foi
$ tomada no outro extremo da tie-line da amostra 69 desta tese.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 8, 1
CHANGE_STATUS PHASE FI T2=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=2243 X(B)=16.0E-2
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
EXPERIMENT X(T2,SI)=22.5E-2:DX X(T2,B)=15.0E-2:DX
SET_ALL_START Y
LABEL ATL
$=====1=====2=====3=====4=====5=====6=====7=====8
$ *****
$ PROJEÇÃO LIQUIDUS - DGM - LINHAS MONOVARIANTES
$
$ Os números das amostras constantes nos equilíbrios 21 a 40
$ correspondem àqueles das amostras de Ramos (2005) constantes na figura 4.31
$ e tabela 4.7. DGM>0 corresponde a um equilíbrio estável e DGM<0 a um
$ equilíbrio metaestável. As temperaturas foram estimadas a partir dos
$ valores das linhas liquidus dos binários calculados e da própria projeção liquidus ternária.
$
$ *****
$ LINHAS MONOVARIANTES
$ *****
$ Amostra 25
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 21, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TAB C16#1=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2638 X(SI)=5.5E-2 X(B)=19.5E-2
EXPERIMENT DGM(TAB)>1E-2:1E-3 DGM(C16#1)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 23

```

```

$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 22, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TAB C16#1=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2638 X(SI)=4.0E-2 X(B)=19.0E-2
EXPERIMENT DGM(C16#1)>1E-2:1E-3 DGM(TAB)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 45
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 23, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC C16#1=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2630 X(SI)=2.5E-2 X(B)=15.5E-2
EXPERIMENT DGM(BCC)>1E-2:1E-3 DGM(C16#1)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 38
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 24, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC TA3SI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2600 X(SI)=14.0E-2 X(B)=2.5E-2
EXPERIMENT DGM(BCC)>1E-2:1E-3 DGM(TA3SI)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 20
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 25, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC TA3SI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2505 X(SI)=14.0E-2 X(B)=3.5E-2
EXPERIMENT DGM(TA3SI)>1E-2:1E-3 DGM(BCC)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 69
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 26, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TA3SI C16#2=DOR

```

```

SET_CONDITION P=P0 T=2580 X(SI)=20.0E-2 X(B)=3.5E-2
EXPERIMENT DGM(TA3SI)>1E-2:1E-3 DGM(C16#2)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 42
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 27, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TA3SI C16#2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2575 X(SI)=19.0E-2 X(B)=6.0E-2
EXPERIMENT DGM(C16#2)>1E-2:1E-3 DGM(TA3SI)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 15
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 28, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TA5SI3B C16#2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2805 X(SI)=30.0E-2 X(B)=5.0E-2
EXPERIMENT DGM(TA5SI3B)>1E-2:1E-3 DGM(C16#2)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 31
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 29, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI C16#2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2630 X(SI)=20.0E-2 X(B)=10.0E-2
EXPERIMENT DGM(FI)>1E-2:1E-3 DGM(C16#2)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 59
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 30, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI TAB=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2905 X(SI)=20.5E-2 X(B)=17.0E-2
EXPERIMENT DGM(TAB)>1E-2:1E-3 DGM(FI)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 71
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 31, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI TAB T2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2660 X(SI)=17.5E-2 X(B)=15.0E-2

```

```

EXPERIMENT DGM(FI)>1E-2:1E-3 DGM(TAB)<-1E-2:1E-3 DGM(T2)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 43
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 32, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI TA3SI T2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2570 X(SI)=15.0E-2 X(B)=10.0E-2
EXPERIMENT DGM(T2)<1E-2:1E-3 DGM(TA3SI)<-1E-2:1E-3 DGM(FI)>-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
LABEL ADGM
$ -----
$ Amostra 18
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 33, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE C16#1 BCC T2=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2555 X(SI)=9.5E-2 X(B)=11.5E-2
EXPERIMENT DGM(T2)>1E-2:1E-3 DGM(C16#1)<-1E-2:1E-3 DGM(BCC)<-1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$=====1=====2=====3=====4=====5=====6=====7=====8
$ *****
$ PROJEÇÃO LIQUIDUS - PONTOS INVARIANTES
$
$ Os números dos equilíbrios invariantes ternários 41 a 60
$ correspondem àqueles das amostras de Ramos (2005) constantes na figura 4.31.
$ As temperaturas foram estimadas a partir dos valores das linhas
$ liquidus dos binários calculados e da própria projeção liquidus ternária.
$
$ *****
$ DGM - PONTOS INVARIANTES
$ *****
$ -----
$ Equilíbrio I(1)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 41, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC T2 FI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2300 X(SI)=11.5E-2 X(B)=7.5E-2
EXPERIMENT DGM(BCC)>1E-2:1E-3 DGM(T2)>1E-2:1E-3 DGM(FI)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilíbrio II(1)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 42, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI T2 TAB=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2600 X(SI)=17.0E-2 X(B)=16.0E-2
EXPERIMENT DGM(FI)>1E-2:1E-3 DGM(T2)>1E-2:1E-3 DGM(TAB)>1E-2:1E-3

```

```

SET_ALL_START Y
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilibrio II(2)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 43, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE T2 C16#1 TAB=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2600 X(SI)=10.0E-2 X(B)=17.5E-2
EXPERIMENT DGM(T2)>1E-2:1E-3 DGM(C16#1)>1E-2:1E-3 DGM(TAB)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilibrio II(3)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 44, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TA5SI3B C16#2 FI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2790 X(SI)=23.0E-2 X(B)=9.5E-2
EXPERIMENT DGM(TA5SI3B)>1E-2:1E-3 DGM(C16#2)>1E-2:1E-3 DGM(FI)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilibrio II(4)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 45, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE FI C16#2 TA3SI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2570 X(SI)=19.0E-2 X(B)=6.5E-2
EXPERIMENT DGM(FI)>1E-2:1E-3 DGM(C16#2)>1E-2:1E-3 DGM(TA3SI)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilibrio II(5)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 46, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE TA3SI BCC FI=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2550 X(SI)=14.0E-2 X(B)=4.0E-2
EXPERIMENT DGM(TA3SI)>1E-2:1E-3 DGM(BCC)>1E-2:1E-3 DGM(FI)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
LABEL ADGM
$ -----
$ Equilibrio II(6)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 47, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIXED 1
CHANGE_STATUS PHASE T2 C16#1 BCC=DOR
SET_CONDITION P=P0 T=2550 X(SI)=9.5E-2 X(B)=10.0E-2
EXPERIMENT DGM(T2)>1E-2:1E-3 DGM(C16#1)>1E-2:1E-3 DGM(BCC)>1E-2:1E-3
SET_ALL_START Y
S_S_C C16#1
1
0
0

```

```

S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ADGM
$ -----
$ *****
$
$ EXPERIMENTAL - PONTOS INVARIANTES
$ Para os equilíbrios de Classe II, as composições das fases foram
$ ajustadas, quando necessário, em relação à proposta de Ramos (2005)
$ a fim de respeitar as relações geométricas destes equilíbrios. Para
$ respeitar ao máximo as relações de fases propostas por Ramos (2005),
$ mais especificamente o equilíbrio II(1), a estequiometria de FI foi
$ alterada de Ta16Si4B4 para Ta16Si5B3.
$ Alterada novamente na versão J para Ta4SiB.
$
$ *****
$ -----
$ Equilíbrio I(1)
$ Composições:
$ LIQ - tomada diretamente da projeção liquidus.
$ T2 - tomada como limite de B em T2 de acordo com amostra 44.
$ TA3SI - teor de B tomado em valor superior ao máximo medido nas
$ amostras da tabela 4.11 (RAMOS, 2005). Si é complemento.
$ BCC - teores de B e Si tomados em valores superiores aos máximos
$ medidos nas amostras da tabela 4.11 (RAMOS, 2005).
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 51, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID BCC T2 FI=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2300:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=11.5E-2:DX X(LIQ,B)=7.5E-2:DX
EXPERIMENT X(T2,SI)=14.0E-2:DX X(T2,B)=23.5E-2:DX
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.5E-2:DX X(BCC,B)=0.9E-2:DX
SET_ALL_START 2490 Y
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilíbrio II(1)
$ A composição do líquido no equilíbrio II(1) foi alterada para
$ um teor de Si mais alto.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 52, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID FI T2 TAB=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2600:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=17.0E-2:DX X(LIQ,B)=16.0E-2:DX
EXPERIMENT X(FI,SI)=15.33333E-2:DX X(FI,B)=18.0E-2:DX
EXPERIMENT X(T2,SI)=14.1E-2:DX X(T2,B)=23.4E-2:DX
EXPERIMENT X(TAB,TA)=50.0E-2:DX X(TAB,B)=50.0E-2:DX
SET_ALL_START 2600 Y
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilíbrio II(2)
$ O teor máximo de B na fase C16#1 é estimado ser próximo a 30 %at.,
$ quando esta fase é formada nas proximidades do binário Ta-B.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 53, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID T2 C16#1 TAB=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0

```

```

EXPERIMENT T=2600:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=10.0E-2:DX X(LIQ,B)=17.5E-2:DX
EXPERIMENT X(T2,SI)=12.5E-2:DX X(T2,B)=25.0E-2:DX
EXPERIMENT X(C16#1,SI)=2.0E-2:DX X(C16#1,B)=30.0E-2:DX
EXPERIMENT X(TAB,TA)=50.0E-2:DX X(TAB,B)=50.0E-2:DX
SET_ALL_START 2600 Y
S_S_C C16#1
1
0
0
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilibrio II(3)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 54, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID TA5SI3B C16#2 FI=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2790:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=23.0E-2:DX X(LIQ,B)=9.5E-2:DX
EXPERIMENT X(TA5SI3B,SI)=37.5E-2:DX X(TA5SI3B,TA)=62.50E-2:DX
EXPERIMENT X(C16#2,SI)=27.0E-2:DX X(C16#2,B)=6.33333E-2:DX
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
SET_ALL_START 2790 Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilibrio II(4)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 55, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID FI C16#2 TA3SI=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2570:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=19.0E-2:DX X(LIQ,B)=6.5E-2:DX
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
EXPERIMENT X(C16#2,SI)=25.0E-2:DX X(C16#2,B)=8.33333E-2:DX
EXPERIMENT X(TA3SI,SI)=23.0E-2:DX X(TA3SI,B)=2.0E-2:DX
SET_ALL_START 2570 Y
S_S_C C16#2
0
1
0
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilibrio II(5)
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 56, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID TA3SI BCC FI=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2550:DT
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=14.0E-2:DX X(LIQ,B)=4.0E-2:DX
EXPERIMENT X(TA3SI,SI)=21.1E-2:DX X(TA3SI,B)=3.9E-2:DX
EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.0E-2:DX X(BCC,B)=1.0E-2:DX
EXPERIMENT X(FI,SI)=16.66667E-2:DX X(FI,B)=16.66667E-2:DX
SET_ALL_START 2550 Y
LABEL ATIN
$ -----
$ Equilibrio II(6)
$ O teor máximo de B na fase C16#1 é estimado ser próximo a 30 %at.,
$ quando esta fase é formada nas proximidades do binário Ta-B.
$ -----
CREATE_NEW_EQUIL 57, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID T2 C16#1 BCC=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2550:DT

```

```
EXPERIMENT X(LIQ,SI)=9.5E-2:DX X(LIQ,B)=10.0E-2:DX
EXPERIMENT X(T2,SI)=12.5E-2:DX X(T2,B)=25.0E-2:DX
EXPERIMENT X(C16#1,SI)=2.0E-2:DX X(C16#1,B)=30.0E-2:DX
EXPERIMENT X(BCC,SI)=2.0E-2:DX X(BCC,B)=1.0E-2:DX
SET_ALL_START 2550 Y
S_S_C C16#1
1
0
0
S_S_C BCC
0
1
0
1
LABEL ATIN
$ -----
$ *****
```

SAVE

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)