

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VANESSA MOTTA CHAD

**Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1200°C e da
Projeção *Liquidus* na Região Rica em Cr do Sistema Cr–Si–B.**

Lorena – SP
2008

VANESSA MOTTA CHAD

***Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1200°C e da
Projeção Liquidus na Região Rica em Cr do Sistema Cr–Si–B.***

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
2008

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

Chad, Vanessa Motta

Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1200°C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica em Cr do Sistema Cr-Si-B. / Vanessa Motta Chad; orientador Gilberto Carvalho Coelho; Co-orientador Carlos Ângelo Nunes. --Lorena, 2007.

115 f.: il.

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

1. Projeção liquidus 2. Diagrama de fases 3. Ternários 4. Binários 5. Cr-Si-B 6. Cr-Si I. Título.

CDU 669.018

Dedicatória

Dedico a minha vovó, mamãe e irmãos.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pela vida, capacidade e sabedoria.

A minha mãe Eliana Maria Silveira Motta, pelo apoio, carinho e ajuda sem os quais seria difícil a finalização deste trabalho.

Aos meus irmãos Rodrigo Augusto Motta Chad e Vivian Eliana Motta Chad, por todo incentivo, amo muito vocês.

Agradeço de uma forma especial o meu orientador Dr. Gilberto Carvalho Coelho, pela sua orientação cuidadosa durante muitos anos. Pelas suas valiosas discussões e sugestões que muito contribuíram para qualidade deste trabalho. Sua orientação especial, dedicação e carinho, fazem parte da minha formação profissional e jamais vou esquecer.

Ao orientador Dr. Carlos Angelo Nunes, pela orientação e apoio que muito me ajudaram nestes anos.

Agradeço ao meu amigo e professor Dr. Miguel Justino Ribeiro Barbosa, pelo carinho, atenção e conselhos que muito me ajudaram em minha formação pessoal e profissional.

A todos os amigos que fazem ou que fizeram parte do grupo PHASE, agradeço com todo carinho pela amizade, ajuda, apoio e companheirismo durante estes anos. Obrigada por tudo!

Agradeço aos amigos Danieli, Márcia, Geovani, Maria Ismênia, Paulino, Sinara, Belmira, Vera, Érika, Alfeu, Dário, Flávio, João Miguel, Gislene, Kátia, Alex, Rafael, Renato, cujo carinho, amizade e confiança tornaram esta caminhada mais prazerosa.

Agradeço pelo apoio experimental do Sr. Geraldo do Prado. Agradeço também ao CNPQ pela bolsa concedida, viabilizando a realização deste trabalho.

“Posso todas as coisas Naquele que me fortalece”

(Filipenses 4: 13)

Resumo

CHAD, V. M. Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1200°C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica em Cr do Sistema Cr–Si–B. 2008. 115f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

O presente trabalho está inserido no projeto desenvolvido pelo grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Departamento de Engenharia de Materiais (Demar) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) envolvendo as avaliações das relações de fases em sistemas Me–Si–B (Me = metal refratário), bem como a construção de uma base de dados contendo informações termodinâmicas dos binários e ternários, de forma que se possa inferir sobre a estabilidade das fases em sistemas de ordens superiores. O objetivo deste trabalho foi avaliar as relações de fases no sistema Cr–Si–B através da determinação experimental da seção isotérmica a 1200°C e da projeção *liquidus* na região rica em Cr. Na literatura, não foram encontradas informações experimentais sobre a projeção *liquidus* para o sistema Cr–Si–B. Uma seção a 1300°C foi reportada, e nela a fase Cr₅Si₃B de estrutura D8₈ participa das relações de fases como uma fase ternária; entretanto, em trabalhos recentes esta fase tem sido reportada como binária Cr₅Si₃ de estrutura D8₈. A metodologia empregada neste trabalho envolveu basicamente as seguintes etapas: (i) produção das amostras em forno a arco; (ii) tratamento térmico a 1200°C; (iii) caracterização das amostras, no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, via difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica (EDS/WDS). Com base nos resultados do presente trabalho, são propostas uma projeção *liquidus* e uma seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr–Si–B na região rica em Cr.

Palavras-chave: Projeção *liquidus*. Diagrama de fases. Sistema Cr–Si–B. Boretos. Silicetos.

Abstract

CHAD, V. M. Experimental Investigation of the Isothermal Section at 1200°C and *Liquidus* Projection in the Cr-rich region of the Cr–Si–B system. **2008. 115f. Thesis (Doctoral in Materials Engineering). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.**

The present work is part of a project of the research group Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional of the Departamento de Engenharia de Materiais (Demar) of the Escola de Engenharia de Lorena (EEL). This project integrates both the experimental investigation of the phase equilibria of Me–Si–B systems (Me = refractory metal) and the development of the corresponding thermodynamic databases, which will allow extrapolations of the phase equilibrium conditions to thermodynamic systems of higher order. The objective of the present work is the study of the phase equilibria in the Cr–Si–B, by means of the experimental evaluation of the 1200°C isothermal section and the *liquidus* projection, in the Cr-rich composition region. A 1300°C isothermal section has been reported in the literature, in which Cr₅S₃B, with D8₈ structure, takes part in the phase relations as a ternary compound. However, recent works reported it as a Cr₅Si₃ binary phase also with D8₈ structure. No information about the *liquidus* projection in the Cr–Si–B system was found in the literature. The experimental procedure consisted basically of: (i) alloy production in arc furnace; (ii) heat treatment under argon of some of the alloys at 1200°C; (iii) microstructural characterization of all alloys, in the as-cast condition and after heat treatment, by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS/WDS). A *liquidus* projection and the 1200°C isothermal section of Cr–Si–B system in the Cr-rich region are proposed.

Keywords: *Liquidus* Projection. Phase Diagram. Cr–Si–B System. Borides. Silicides.

Lista de Símbolos

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X

WDS – Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda

DTA – Análise térmica diferencial

ERE – Elétrons Retroespalhados

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases do sistema B–Si (OLESINSKI; ABBASCHIAN, 1984).	19
2.2	Diagrama de fases do sistema Cr–B proposto por Liao e Spear (1986) em Massalski (1990).	21
2.3	Diagrama de fases do sistema Cr–Si (MASSALSKI, 1990).	24
2.4	Diagrama de fases do sistema Cr–Si (CHANG, 1968).	27
2.5	Diagrama de fases do sistema Cr–Si, adaptado de Brand (1961).	27
2.6	Diagrama de fases do sistema Cr–Si, adaptado de Shroth (1953).	28
2.7	Seção isotérmica parcial do sistema Cr–Si–B a 1300°C (VILLARS; PRINCE; OKAMOTO, 1995).	30
5.1	Micrografias das amostras B3 (85Cr15Si) e B4 (84Cr16Si) no estado bruto de fusão.	37
5.2	Difratogramas das amostras B3 (85Cr15Si) e B4 (84Cr16Si) no estado bruto de fusão.	37
5.3	Micrografias das amostras B5 (80Cr20Si) e B7 (73Cr27Si) no estado bruto de fusão.	40
5.4	Difratogramas das amostras B5 (80Cr20Si) e B7 (73Cr27Si) no estado bruto de fusão.	40
5.5	Micrografias das amostras B9 (65Cr35Si) no estado bruto de fusão.	42
5.6	Difratogramas das amostras B9 (65Cr35Si) no estado bruto de fusão.	42
5.7	Micrografias das amostras B16 (47Cr53Si) e B17 (46Cr54Si) no estado bruto de fusão.	43
5.8	Difratogramas das amostras B16 (47Cr53Si) e B17 (46Cr54Si) no estado bruto de fusão.	43
5.9	Micrografias das amostras B19 (43Cr57Si) e B20 (42Cr58Si) no estado bruto de fusão.	45
5.10	Difratogramas das amostras B19 (43Cr57Si) e B20 (42Cr58Si) no estado bruto de fusão.	45
5.11	Micrografias das amostras B28 (15Cr85Si) e B29 (14Cr86Si) no estado bruto de fusão.	46

5.12	Difratogramas das amostras B28 (15Cr85Si) e B29 (14Cr86Si) no estado bruto de fusão.	46
5.13	Micrografias das amostras B1 (91Cr09Si) e B5 (80Cr20Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas	49
5.14	Difratogramas das amostras B1 (91Cr09Si) e B5 (80Cr20Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	49
5.15	Micrografias das amostras B6 (74Cr24Si) e B8 (70Cr30Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	52
5.16	Difratogramas das amostras B6 (74Cr24Si) e B8 (70Cr30Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	52
5.17	Micrografias das amostras B13 (52Cr48Si) e B14 (50Cr50Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	53
5.18	Difratogramas das amostras B13 (52Cr48Si) e B14 (50Cr50Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	53
5.19	Micrografias das amostras B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	54
5.20	Difratogramas das amostras B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas	54
5.21	Micrografias das amostras B23 (33,33Cr66,67Si) e B30 (10Cr90Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	55
5.22	Difratogramas das amostras B23 (33,33Cr66,67Si) e B30 (10Cr90Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.	55
5.23	Representação tridimensional da superfície <i>liquidus</i> de um sistema ternário hipotético (PREDEL; HOCH; POOL, 1992).	57
5.24	Triângulo de Gibbs do ternário Cr–Si–B com as composições nominais das amostras.	59
5.25	Projeção <i>liquidus</i> (100%at.Cr–40%at.Si–40%at.B) com as indicações das composições das amostras produzidas.	60
5.26	Difratogramas das amostras 1 (90Cr2Si8B)e 2 (87Cr6,5Si6,5B) no estado bruto de fusão.	65
5.27	Micrografias das amostras 1 (90Cr2Si8B)e 2 (87Cr6,5Si6,5B) no estado bruto de fusão.	65
5.28	Micrografias da amostra 5 (80Cr3Si17B) no estado bruto de fusão.	66

5.29	Difratograma da amostra 5 (80Cr3Si17B) no estado bruto de fusão.	66
5.30	Micrografias da amostra 4 (80Cr10Si10B) no estado bruto de fusão.	67
5.31	Difratograma da amostra 4 (80Cr10Si10B) no estado bruto de fusão.	67
5.32	Difratogramas das amostras 3 (84Cr13Si3B) e 11 (77Cr10Si3B) no estado bruto de fusão.	69
5.33	Micrografias das amostras 3 (84Cr13Si3B) e 11 (77Cr10Si3B) no estado bruto de fusão.	69
5.34	Difratogramas das amostras 6 (78Cr9Si13B), 9 (75Cr12Si13B) e 10 (78Cr13Si9B) no estado bruto de fusão.	71
5.35	Micrografias das amostras 6 (78Cr9Si13B), 9 (75Cr12Si13B) e 10 (78Cr13Si9B) no estado bruto de fusão.	72
5.36	Difratogramas das amostras 7 (75Cr6Si19B) e da amostra 8 (72Cr3Si25B) no estado bruto de fusão.	74
5.37	Micrografias das amostras 7 (75Cr6Si19B) e da amostra 8 (72Cr3Si25B) no estado bruto de fusão.	74
5.38	Micrografias amostras 15 (70Cr10Si20B) e 16 (67Cr6Si27B) no estado bruto de fusão.	75
5.39	Difratogramas das amostras 15 (70Cr10Si20B) e 16 (67Cr6Si27B) no estado bruto de fusão.	75
5.40	Micrografias da amostra 13 (70Cr27Si3B) no estado bruto de fusão.	78
5.41	Difratograma da amostra 13 (70Cr27Si3B) no estado bruto de fusão	78
5.42	Difratograma da amostras 14 (70Cr20Si10B) no estado bruto de fusão.	79
5.43	Micrografias da amostra 14 (70Cr20Si10B) no estado bruto de fusão.	79
5.44	Projeção liquidus (100%at.Cr–40%at.Si–40%at.B).	80
5.45	Difratograma da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão.	81
5.46	Micrografia da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão.	81
5.47	Difratograma da amostra 17 (65Cr19Si16B) no estado bruto de fusão.	84
5.48	Micrografias da amostra 17 (65Cr19Si16B) no estado bruto de fusão.	84
5.49	Difratogramas das amostras 20 (62Cr26Si12B), 21 (62Cr23Si15B) e 22 (63Cr21Si16B) no estado bruto de fusão.	85
5.50	Micrografias das amostras 20 (62Cr26Si12B), 21 (62Cr23Si15B) e 22 (63Cr21Si16B) no estado bruto de fusão.	86
5.51	Difratograma da amostra 23 (64Cr22Si14B) no estado bruto de fusão.	87

5.52	Micrografias da amostra 23 (64Cr22Si14B) no estado bruto de fusão.	87
5.53	Difratograma da amostra 19 (60Cr30Si10B) no estado bruto de fusão.	88
5.54	Micrografias da amostra 19 (60Cr30Si10B) no estado bruto de fusão.	88
5.55	Seção isotérmica a 1200°C da região rica em Cr do sistema Cr–Si–B mostrando o posicionamento das amostras listadas na Tabela 5.5.	90
5.56	Micrografias da amostra 1 (90Cr2Si8B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	93
5.57	Difratogramas da amostra 1 (90Cr2Si8B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas	93
5.58	Micrografias da amostra 7 (75Cr6Si19B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	94
5.59	Difratogramas da amostra 7 (75Cr6Si19B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	94
5.60	Micrografias da amostra 15 (70Cr10Si20B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	96
5.61	Difratogramas da amostra 15 (70Cr10Si20B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	96
5.62	Micrografias da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	97
5.63	Difratogramas da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	97
5.64	Micrografias da amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	98
5.65	Difratogramas da amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	98
5.66	Micrografias da amostra 26 (57Cr3Si40B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	100
5.67	Difratogramas da amostra 26 (57Cr3Si40B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	100
5.68	Micrografias da amostra 27 (60Cr25Si15B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	101
5.69	Difratogramas da amostra 27 (60Cr25Si15B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	101

5.70	Micrografia da amostra 29 ($52\text{Cr}33\text{Si}15\text{B}$) tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.	103
5.71	Difratograma da amostra 29 ($52\text{Cr}33\text{Si}15\text{B}$) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.	103
5.72	Difratogramas da amostra 35 ($55,5\text{Cr}33,4\text{Si}11,1\text{B}$) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas, a 1400°C e a 1900°C por 6 horas.	104

Lista de Tabelas

2.1	Dados das transformações invariantes do sistema B–Si (FRIES; LUKAS, 1991).	20
2.2	Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema B–Si (FRIES; LUKAS, 1991).	20
2.3	Transformações invariantes do sistema Cr–B (MASSALSKY, 1990).	22
2.4	Estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr–B (MASSALSKI, 1990).	22
2.5	Transformações invariantes do sistema Cr–Si (MASSALSKY, 1990).	25
2.6	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr–Si (MASSALSKI, 1990).	25
5.1	Composições desejadas e nominais das amostras Cr–Si preparadas e intervalos de composição real.	35
5.2	Composições (em %at.) das fases em equilíbrio nos campos bifásicos das amostras após tratamento térmico a 1200°C por 200h, medidos por EDS.	47
5.3	Composições das amostras ternárias preparadas neste trabalho (Cr–Si–B).	61
5.4	Intervalo de composição calculado da amostra considerando a perda de massa durante a fusão.	62
5.5	Composições nominais das amostras e os possíveis limites de variação na composição considerando as perdas de massa de cada amostra durante o processo de fusão.	91
5.6	Teores de Cr e Si (%at.) medidos via EDS em silicetos e na fase Cr _{SS} presentes nas microestruturas de amostras Cr–Si–B tratadas termicamente a 1200°C por 200h.	91
5.7	Teores de Cr, Si e B (%at.) (valor médio ± desvio padrão) dos boretos medidos via Espectroscopia de Raios X por comprimento de onda (WDS) em amostras Cr–Si–B.	92

Sumário

1 Introdução	16
2 Revisão Bibliográfica	19
2.1 Sistema Cr–Si–B	19
2.1.1 Binário B–Si	19
2.1.2 Binário Cr–B	20
2.1.3 Binário Cr–Si	24
2.1.4 Ternário Cr–Si–B	28
3 Objetivos	30
4 Procedimento Experimental	31
4.1 Preparação das amostras Cr–Si e Cr–Si–B via fusão a arco	31
4.2 Tratamento térmico	31
4.3 Caracterização das amostras	32
5 Resultados e Discussão	34
5.1 Binário Cr–Si	34
5.1.1 Sequência de solidificação das amostras do sistema Cr–Si	34
5.1.2 Análise das amostras Cr–Si após tratamento térmico a 1200°C por 200h.	47
5.2 Ternário Cr–Si–B	56

5.2.1	Projeção <i>liquidus</i> do sistema Cr–Si–B	57
5.2.2	Seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr–Si–B	89
6	Conclusões	105
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	107
	Referências	108

1 Introdução

Uma grande variedade de materiais estruturais tem contribuído de forma efetiva para otimizar a performance de componentes em temperaturas elevadas. Materiais cerâmicos, compósitos e metálicos geralmente apresentam limitações relacionadas às propriedades e a limites de temperaturas em serviço. Dentre estes, resultados promissores têm sido obtidos com as ligas intermetálicas com estruturas multifásicas, conjugando propriedades físicas e mecânicas muitas vezes superiores aos compostos com estruturas monofásicas (WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). Nesse contexto, o grande desafio atual está relacionado ao desenvolvimento de microestruturas com balanço adequado de propriedades, as quais incluem boa resistência à fluência, à fadiga e a melhoria de valores relativos a tenacidade à fratura.

De forma geral, o comportamento mecânico das ligas intermetálicas está diretamente relacionado à capacidade de resistirem aos processos de oxidação e corrosão combinada com boa condutividade e baixa expansão térmica.

O desenvolvimento e os estudos vinculados à otimização das ligas com relação ao fenômeno de oxidação sugerem a adição de elementos capazes de induzir a formação de superfícies protetoras que possam garantir, dentro de certos limites, o aumento da vida-útil em temperaturas elevadas. Em conjunto com essas avaliações, um progresso considerável tem sido apresentado quanto à resistência à corrosão, onde na grande maioria das aplicações envolve atmosferas contendo dois ou mais componentes reativos. Em atmosferas que envolvem queima de combustível, elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre podem conduzir de forma severa à redução da capacidade de deformação das ligas, à formação de concentradores de tensão intergranulares, intragranulares e superficiais, além de

relativa perda de massa, contribuindo para a redução da área efetiva e, como consequência, a fratura prematura de um componente (SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003).

A complexidade de tais estudos, na sua grande maioria, está diretamente ligada a mudanças na composição química e a modificações microestruturais por meio de tratamentos térmicos adequados, objetivando principalmente a redução da fragilidade de fases intermetálicas em temperaturas elevadas e, por conseguinte, a redução da temperatura de transição dúctil-frágil (PETROVIC, 2000).

Dentro da classe de ligas metálicas, as ligas a base de Nb estão entre as mais pesquisadas, podendo ser citados os sistemas Nb-Si (MENDIRATTA; DIMIDUK, 1993; FERNANDES, 2001), Nb-Ti-Hf-Al (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb-Ti-Hf-Al-Si (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb-Ti-Al-Si (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), Nb-Cr-Ti (ANTON; SHAH, 1993; CHAN; DAVIDSON, 1996), Nb-Cr (CHAN; DAVIDSON, 1996) e Nb-Mo-Cr-Al-Si (SHAH et al., 1995) e Nb-Si-B (NOWOTNY; BENESOVSKY; KIEFFER, 1959; PINTO JUNIOR, 2003). Estes estudos abrangem materiais contendo tanto matriz intermetálica como matriz metálica (Nb – solução sólida). Porém, apesar do progresso nesta área ser significativo, não foi ainda possível produzir um material com um balanço de propriedades adequado para as aplicações em temperaturas elevadas.

Dentre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1400°C, a fase MoSi_2 tem sido a mais estudada. Levando-se em consideração que este material não possui potencial para aplicações na forma monofásica, tem-se procurado em trabalhos recentes produzir microestruturas multifásicas, tendo como matriz a fase MoSi_2 . O ideal seria que a segunda fase fosse um metal refratário ou liga refratária em equilíbrio com a fase MoSi_2 , mas esta fase não se equilibra diretamente com qualquer metal refratário (SHAH et al., 1995; SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003). Tendo a fase

MoSi₂ como referência, procurou-se na literatura, informações relacionadas a equilíbrio de fases para identificar sistemas apresentando uma fase intermetálica contendo silício em equilíbrio com um metal refratário. Dentre o limitado número de sistemas encontrados, tais equilíbrios são relatados nos sistemas: Mo–Si–B (NUNES, 1997), Nb–Si–B (NOWOTNY; RUDY; BENESOVSKY, 1960; NUNES et al., 2000; PINTO JUNIOR, 2003;), V–Si–B (LIMA, 2004); Ta–Si–B (RAMOS, 2005), Cr–Si–B (NOWOTNY; WITTMANN, 1958), Mo–Si–Zr (KUMAR, 1994) e Mo–Si–Ni (KUMAR, 1994). Em todos estes casos, a fase intermetálica é do tipo Me₅Si₃, com estruturas tetragonais: (a) T₁, símbolo de Pearson *tI32*, *Strukturbericht* D8_l, protótipo W₅B₃; (b) T₂, símbolo de Pearson *tI32*, *Strukturbericht* D8_m, protótipo Cr₅Si₃, onde átomos como boros substituem parcialmente os de silício. Esta fase intermetálica do tipo Me₅Si₃ também pode apresentar estrutura hexagonal D8₈, símbolo de Pearson *hP16*, *Strukturbericht* D8₈, protótipo Mn₅Si₃, onde o boro ocupa posições intersticiais desta estrutura.

O Grupo de Diagrama de Fase e Termodinâmica Computacional do Departamento Engenharia de Materiais (Demar) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) tem estudado as relações de fases em sistemas ternários Me–Si–B (Me = metal refratário), bem como a construção de uma base de dados contendo informações termodinâmicas dos binários e ternários, de forma que se possa inferir sobre a estabilidade das fases em sistemas de ordens superiores. O grupo tem avaliado os ternários Mo–Si–B, Nb–Si–B, Ti–Si–B, Ta–Si–B, V–Si–B, Zr–Si–B e Co–Si–B, assim como alguns dos seus sub-sistemas binários (NUNES et al., 2000; CANDIOTO et al., 2001; NUNES; COELHO; RAMOS, 2001; FERNANDES et al. 2002; BORGES JR et al., 2003; JUNIOR et al., 2003; RAMOS et al., 2004; NUNES et al., 2004, 2005, 2005(a); RODRIGUES et al., 2004, 2006, FARIA et al., 2006; CHAD et al., 2006). Dando continuidade a este programa, o objetivo principal deste trabalho é a avaliação experimental do sistema Cr–Si–B.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Sistema Cr–Si–B

2.1.1 Binário B–Si

O diagrama de equilíbrio do sistema B–Si proposto por Olesinski e Abbaschian (1984) é mostrado na Figura 2.1. As fases presentes são: (B), B_nSi , B_6Si , B_3Si , (Si) e o líquido L. Os dados das composições das fases e das temperaturas das transformações invariantes estão indicados na Tabela 2.1 (FRIES; LUKAS, 1998). A Tabela 2.2 fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis neste sistema (FRIES; LUKAS, 1998).

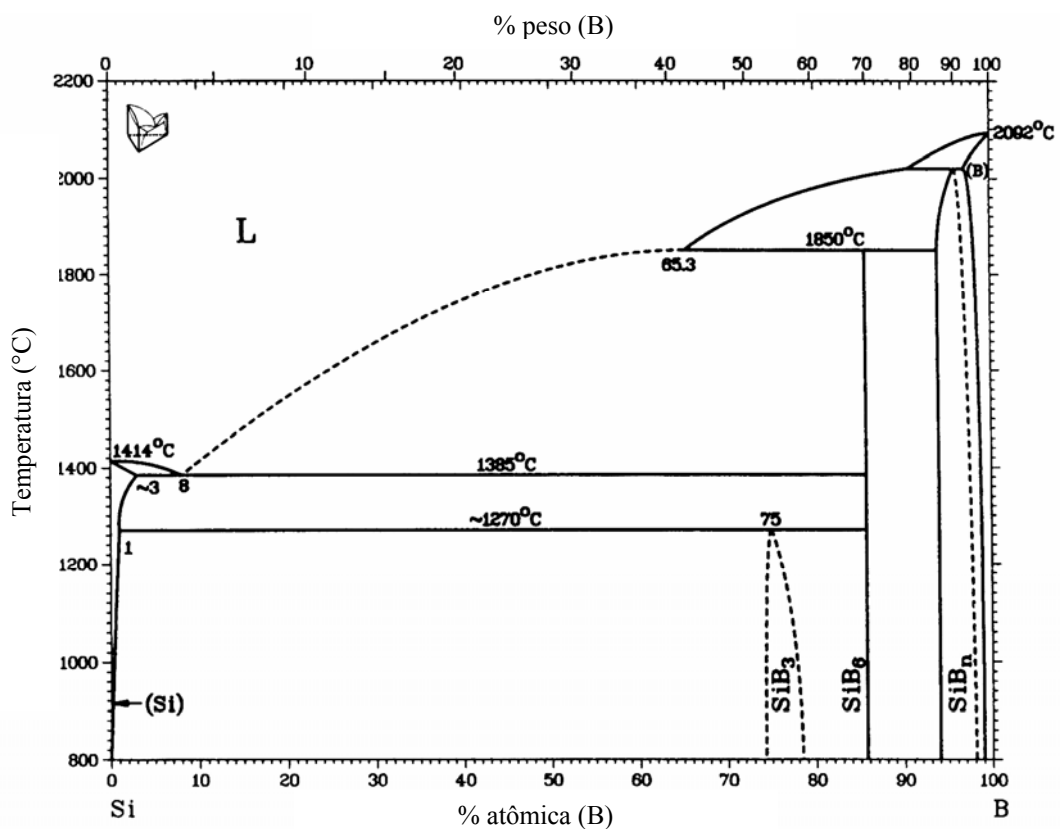


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema B–Si (OLESINSKI; ABBASCHIAN, 1984).

Tabela 2.1 – Dados das transformações invariantes do sistema B–Si (FRIES; LUKAS, 1998).

Transformação	Composição (%at. Si)			Temp. (°C)	Tipo de transformação
$L \rightleftharpoons \beta B$	0			2092	Fusão
$L + B \rightleftharpoons B_nSi$	9,3	3	4,1	2020	Peritética
$L + B_nSi \rightleftharpoons B_6Si$	34,7	6	14,3	1850	Peritética
$B_6Si + Si \rightleftharpoons B_3Si$	14,3	99	25	1270	Peritetóide
$L \rightleftharpoons B_6Si + Si_{ss}$	92	14,3	97	1385	Eutética
$L \rightleftharpoons Si_{ss}$	100			1414	Fusão

Tabela 2.2 – Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema B–Si (FRIES; LUKAS, 1998).

Fase	Composição %at. Si	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Tipo primário
βB	0	<i>hR105</i>	<i>R3m</i>	...	βB
βB	0 a 3	<i>hR12</i>	<i>R3m</i>	...	B
B_nSi	3 a 6,7	<i>hR12</i>	<i>R3m</i>	...	B
B_6Si	14,3	<i>oP280</i>	<i>Pnm</i>	...	B_6Si
B_3Si	21,5 a 25,7	<i>hR15</i>	<i>R3m</i>	<i>D1_g</i>	B_4C
Si_{ss}	97 a 100	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	A4	C(diam)

2.1.2 Binário Cr–B

O diagrama Cr–B atualmente aceito (MASSALSKI, 1990), mostrado na Figura 2.2, foi proposto por Liao e Spear (1986) baseado nos estudos realizados por Portnoi, Romashov (1972) e Portnoi, Romashov e Romanovich (1969), Guy e Uraz (1976), com modificações a partir dos dados de Andersson e Lundstrom (1968). Nesse diagrama, as fases (Cr), (B) e o

líquido L, bem como as fases intermetálicas Cr_2B , Cr_5B_3 (T2), CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 e CrB_4 são indicadas como as únicas estáveis. A Tabela 2.3 mostra os dados das composições das fases e das temperaturas das transformações invariantes, e a Tabela 2.4 fornece informações das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis neste sistema (MASSALSKI, 1990).

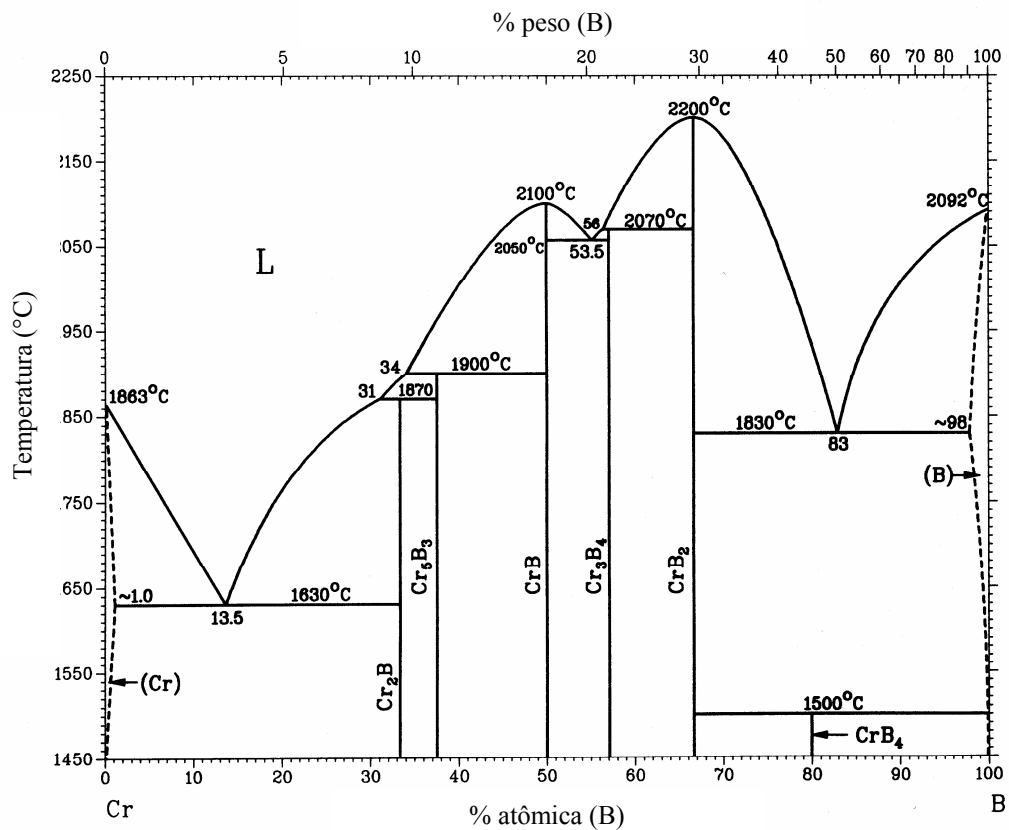


Figura 2.2 – Diagrama de fases do sistema Cr–B proposto por Liao e Spear (1986), em Massalski (1990).

Tabela 2.3 – Transformações invariantes do sistema Cr–B (MASSALSKI, 1990).

Transformação	Composição (%at. B)			Temp. (°C)	Tipo de Transformação
$L \rightleftharpoons Cr_{SS}$	0			1863	Fusão
$L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_2B$	13,5	1,0	33,3	1630	Eutética
$L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$	31	37,5	33,3	1870	Peritética
$L + CrB \rightleftharpoons Cr_5B_3$	34	50	37,5	1900	Peritética
$L \rightleftharpoons CrB$	50			2100	Congruente
$L \rightleftharpoons CrB + Cr_3B_4$	53,5	50	57,1	2050	Eutética
$L + CrB_2 \rightleftharpoons Cr_3B_4$	56	66,7	57,1	2070	Peritética
$L \rightleftharpoons CrB_2$	66,7			2200	Congruente
$L \rightleftharpoons CrB_2 + \beta B$	83	66,7	98	1830	Eutética
$CrB_2 + \beta B \rightleftharpoons CrB_4$	66,7	100	80	1500	Peritetóide
$L \rightleftharpoons \beta B$	100			2092	Fusão

Tabela 2.4 – Estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr–B (MASSALSKI, 1990).

Fase	Composição %at. B	Símbolo de <i>Pearson</i>	Grupo espacial	Designação <i>Strukturbericht</i>	Tipo primário
Cr _{SS}	0 a 1	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	W
Cr ₂ B	33,3	<i>oF40</i>	<i>Fddd</i>	<i>D1_f</i>	Mn ₄ B
Cr ₅ B ₃	37,5	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8₁</i>	Cr ₅ B ₃
CrB	50	<i>oC8</i>	Cmcm	<i>B_f</i>	CrB
Cr ₃ B ₄	57,1	<i>oI14</i>		<i>D7_b</i>	Ta ₃ B ₄
CrB ₂	66,7	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>C32</i>	AlB ₂
CrB ₄	80	(<i>b</i>)	...	...	...
βB	~98 a 100	<i>hR108</i>	<i>R3m</i>	...	BB

Outros estudos sugerem, entretanto, sensíveis diferenças com relação ao que foi proposto por Liao e Spear (1986). Nowotny e Wittmann (1958) relataram a transformação eutética do líquido nas fases Cr_{SS} e Cr_4B ($\text{L} \Leftrightarrow \text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_4\text{B}$). Por sua vez, Liao e Spear (1986), Borlera e Pradelli (1971), Binder e Moskowitz (1965) e Portnoi, Romashov e Romanovich (1969), concordaram com a transformação eutética do líquido nas fases Cr_{SS} e Cr_2B ($\text{L} \Leftrightarrow \text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_2\text{B}$), divergindo quanto à solubilidade de Cr na fase Cr_2B .

Alguns autores relataram a existência da fase Cr_2B_3 : Okada, Atoda e Higashi (1987) definiram a existência da fase Cr_2B_3 , através de experimentos com Cr–B–Al utilizando o método de fluxo. Esta fase foi confirmada por Iizumi et al. (1992), produzida pela reação direta entre pós de boro e cromo em temperaturas entre 600°C e 1500°C, sob atmosfera de argônio. Mais tarde, esse mesmo grupo reproduziu o Cr_2B_3 , usando também o método de fluxo em soluções líquidas de cobre, chumbo e estanho, usando pós de cromo e de boro dissolvidos em alumínio fundido sob alta temperatura (OKADA et al., 1996) e reação direta usando boro amorfo e óxido de cromo (IIZUMI; KUDAKA; OKADA, 1998).

Recentemente, Gigolotti (2003) realizou estudos de diversas ligas do sistema Cr–B, tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico a 1200°C por 192h e 384h, com objetivo de verificar as relações de fases deste sistema. Gigolotti (2003), a partir dos seus resultados obtidos, tanto para amostras no estado bruto de fusão como naquelas tratadas termicamente, não confirmou a existência das fases Cr_4B e Cr_2B_3 , o que sugere que elas não são estáveis no sistema Cr–B. Os resultados também confirmam a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Cr–B bem como as transformações propostas por Liao e Spear (1986), apresentadas na Figura 2.5. Além disso, ficou confirmado que são estequiométricas as fases Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 e CrB_4 , conforme Figura 2.2.

2.1.3 Binário Cr–Si

O diagrama de fases Cr–Si (MASSALSKI, 1990) atualmente aceito (Figura 2.3) é baseado principalmente nos estudos de Parthé, Nowotny e Schmid (1955), Goldschmidt e Brand (1961), Chang (1968) e Brand (1961). Nesse diagrama, as fases (Cr), (Si) e o líquido L, bem como as fases intermetálicas Cr_3Si , $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (T1), $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$, CrSi e CrSi_2 são indicadas como as únicas estáveis. A Tabela 2.5 mostra os dados das composições das fases e das temperaturas das transformações invariantes, e a Tabela 2.6 fornece informações das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis neste sistema (MASSALSKI, 1990).

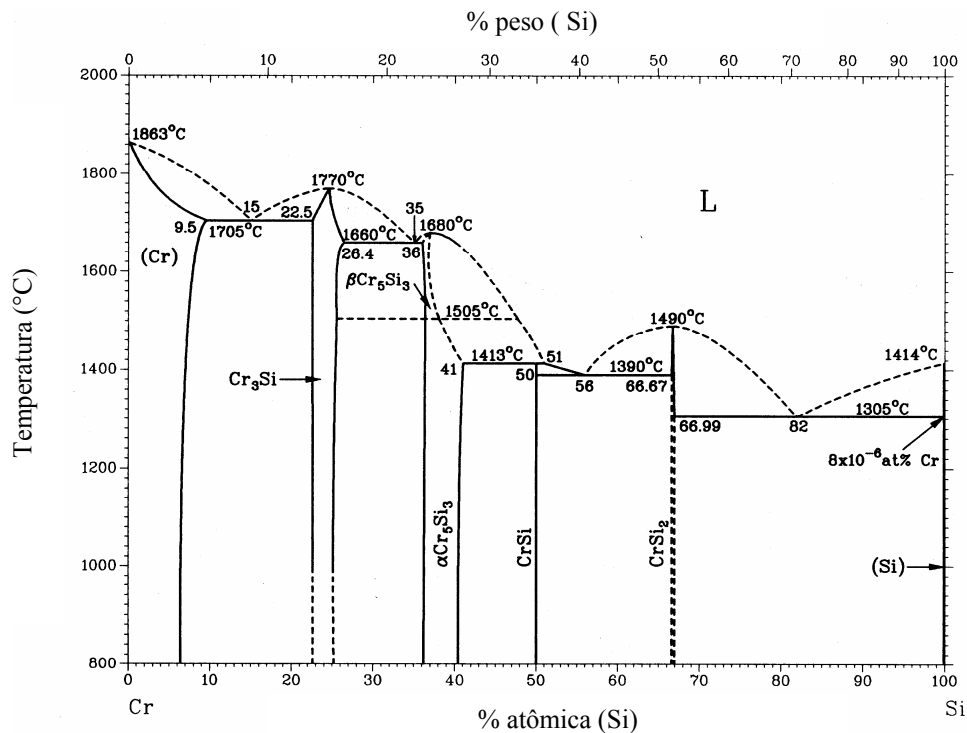


Figura 2.3 – Diagrama de fases do sistema Cr–Si (MASSALSKI, 1990).

Tabela 2.5 – Transformações invariantes do sistema Cr–Si (MASSALSKI, 1990).

Transformação	Composição (%at. Si)			Temperatura (°C)	Tipo de Transformação
$L \rightleftharpoons Cr_{SS}$	0			1863	Fusão
$L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_3Si$	15	9,5	22,5	1705	Eutética
$L \rightleftharpoons Cr_3Si$	25			1770	Congruente
$L \rightleftharpoons Cr_3Si + Cr_5Si_3$	35	26,4	36	1660	Eutética
$L \rightleftharpoons Cr_5Si_3$	37,5			1680	Congruente
$\beta Cr_5Si_3 \rightleftharpoons \alpha Cr_5Si_3$	36 a 41			1505	Alotrópica
$\alpha Cr_5Si_3 + L \rightleftharpoons CrSi$	41	51	50	1413	Peritética
$L \rightleftharpoons CrSi + CrSi_2$	56	50	66,67	1390	Eutética
$L \rightleftharpoons CrSi_2$	66,67			1490	Congruente
$L \rightleftharpoons CrSi_2 + Si_{SS}$	87	66,99	~100	1305	Eutética
$L \rightleftharpoons Si_{SS}$	100			1414	Fusão

Tabela 2.6 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr–Si (MASSALSKI, 1990).

Fase	Composição %at. Si	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Tipo primário
Cr_{SS}	0 a 9,5	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	<i>A2</i>	W
Cr_3Si	22,5 a 26,4	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	<i>A15</i>	Cr_3Si
αCr_5Si_3	36 a 41	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8_m</i>	W_5Si_3
$CrSi$	50	<i>cP8</i>	<i>P2₁3</i>	<i>B20</i>	FeSi
$CrSi_2$	66,67 a 66,99	<i>hP9</i>	<i>P6₂22</i>	<i>C40</i>	$CrSi_2$
Si_{SS}	100	<i>cF4</i>	<i>Fd3m</i>	<i>A4</i>	C (diam)
βCr_5Si_3	Estrutura desconhecida				

O diagrama de fases Cr–Si proposto por Chang (1968), Figura 2.4, é semelhante ao diagrama atualmente aceito. A diferença básica está na formação de uma solução sólida da fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ considerada na compilação da Massalski (1990).

Estudos anteriores sugerem algumas diferenças com relação ao diagrama proposto por Massalski (1990). Na região de composição intermediária do sistema Cr–Si, Brand (1961), Figura 2.5, relata a formação congruente da fase CrSi, enquanto que na compilação de Massalski (1990) ela foi considerada se formar periteticamente. Schroth (1953), Figura 2.6, relata nesta mesma região, a formação congruente de CrSi e a formação peritética de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ a partir do líquido com a fase Cr_3Si . Na compilação feita por Massalski (1990) a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ possui formação congruente e modificação alotrópica $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ em $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. Chang (1968) relata esta modificação alotrópica a $1505^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, com base em medidas por Análise Térmica Diferencial (DTA) em uma amostra com 34 %at. Si, preparada por prensagem a quente em matriz de grafite. As microestruturas de ligas com composições próximas a 37,5 %at. Si, preparadas por fusão a arco ou levadas ao estado líquido para medidas de fusão incipiente, apresentaram sempre a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (estrutura tetragonal T_1), mesmo após resfriamento rápido. Apesar da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ possuir estrutura cristalográfica desconhecida (Tabela 2.6), Du (2000) em seus estudos do sistema ternário Cr–Si–C assumiu que a estrutura desta fase binária é a mesma daquela $D8_8$ observada neste ternário com composições $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). A estabilização da estrutura $D8_8$ pela adição de elementos intersticiais é conhecida de outros estudos (JEITSCHKO; NOWOTNY; BENESOVSKY, 1964; CORBETT et al., 1998; THOM; YOUNG; AKINE, 2000).

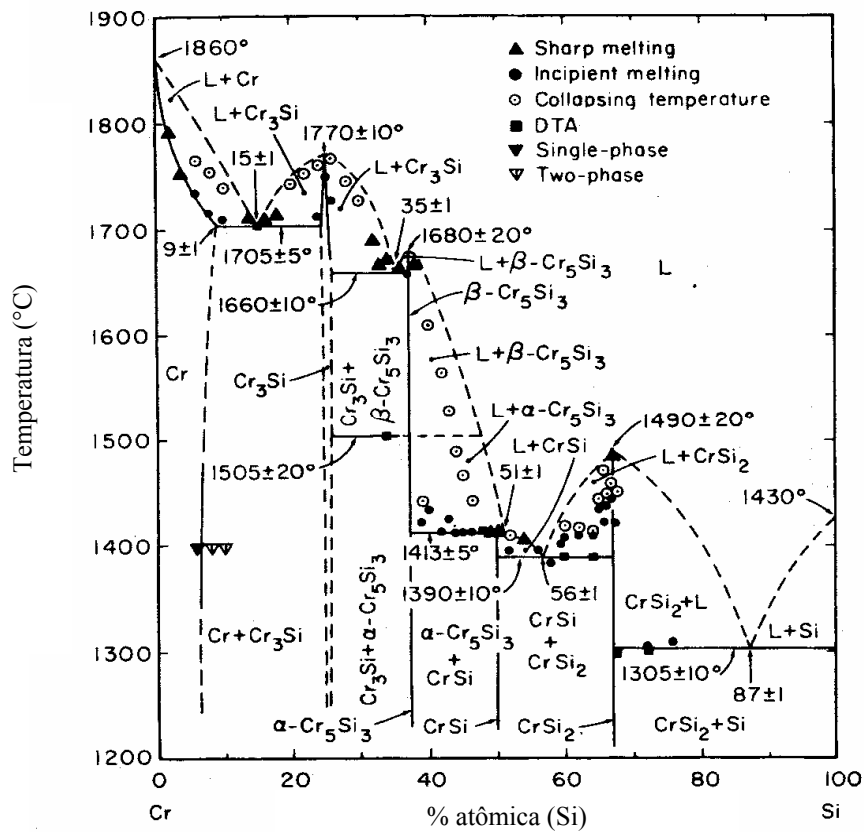


Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema Cr-Si (CHANG, 1968).

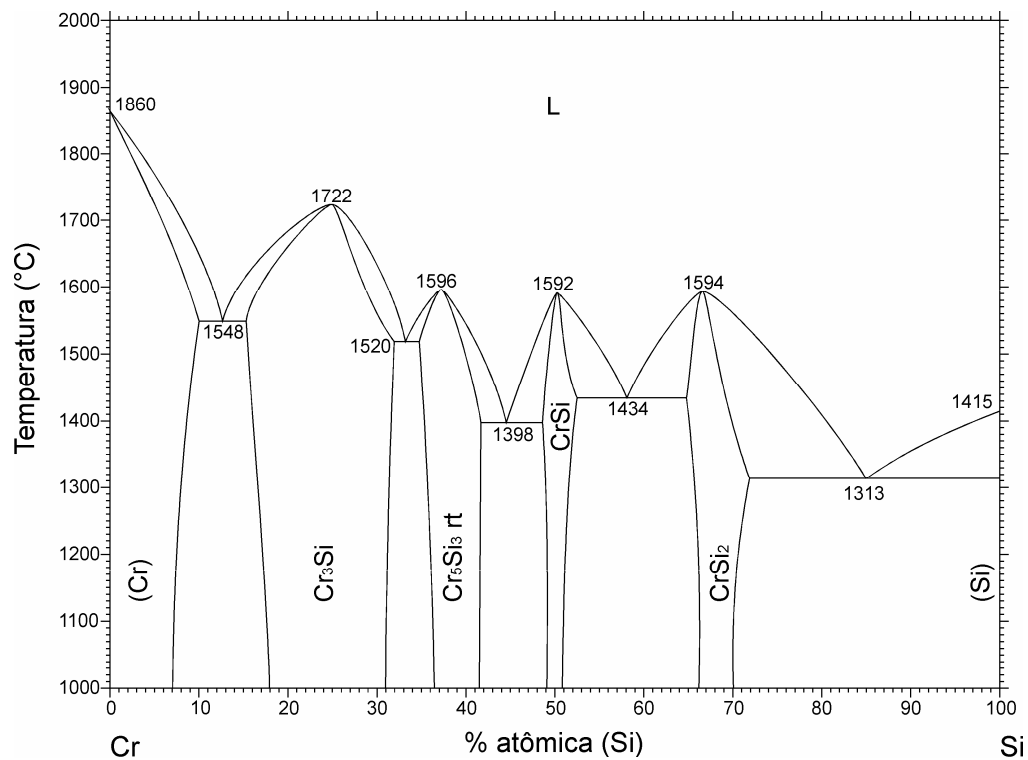


Figura 2.5 – Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Brand (1961).

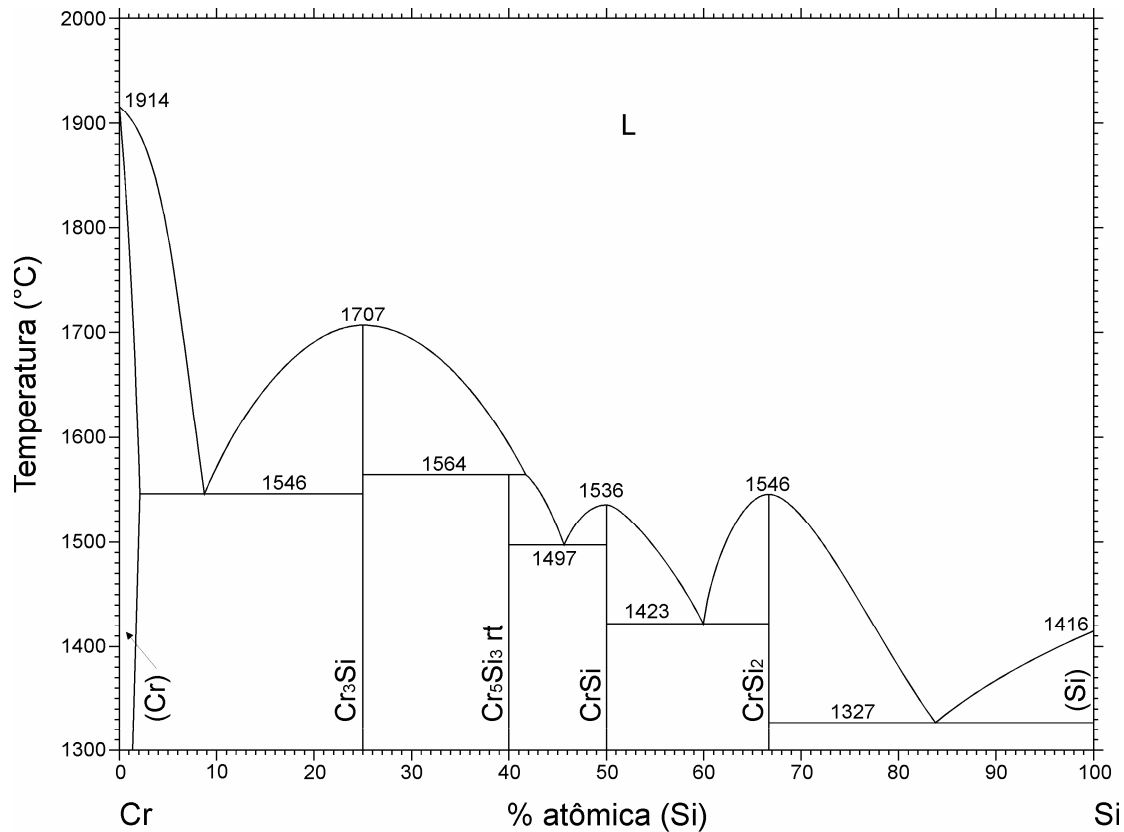


Figura 2.6 – Diagrama de fases do sistema Cr–Si, adaptado de Schroth (1953).

2.1.4 Ternário Cr–Si–B

A única informação experimental relativa ao ternário Cr–Si–B encontrada na literatura até o momento refere-se à seção isotérmica parcial a 1300°C reportada por Nowotny et al. (1958). A Figura 2.7 mostra esta seção retirada do livro Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (1995). De acordo com o diagrama Cr–B atualmente aceito (Figura 2.2) e confirmado com experimentos em nosso grupo (GIGOLOTTI, 2003), a fase Cr₄B não é estável neste sistema. A presença desta fase na seção isotérmica da Figura 2.7 é devida, provavelmente, à pureza de B usado nos experimentos de Nowotny et al. (1958), reportada ser 96,35%. Outros estudos deste mesmo autor referentes aos sistemas Ta–B, Nb–B (NOWOTNY; BENESOVSKY; KIEFFER, 1959) e verificados experimentalmente em nosso grupo (BORGES JR et al., 2003; CHAD et al., 2006), apresentaram discrepâncias significativas em relações de fases nas regiões ricas em metal refratário. Somente este fato já

justifica uma nova avaliação da seção proposta por Nowotny et al. (1958). Nesta seção, Nowotny et al. (1958) relatam a existência da fase ternária $D8_8$ (Cr_5Si_3B). Em alguns sistemas binários Me–Si (p.ex., Ti–Si, Hf–Si), a fase com estequiometria Me_5Si_3 é estável na estrutura hexagonal $D8_8$ enquanto em diversos outros (p.ex., Ta–Si, Nb–Si, Cr–Si, Cr–B) suas modificações estruturais tetragonais ($D8_m$ e $D8_l$, também conhecidas como T_1 e T_2) é que são estáveis (MASSALSKI, 1990). Em estudos experimentais de sistemas Me–Si–B desenvolvidos em nosso grupo, particularmente para Me = Mo, Nb, Ta e V (NUNES, 1997; PINTO Jr, 2003; LIMA, 2004; RAMOS, 2005) onde a fase Me_5Si_3 tem estrutura tetragonal do tipo T_1 ou T_2 , a estrutura hexagonal $D8_8$ é estabilizada pela adição de B a ligas de composições próximas à estequiometria Me_5Si_3 . No trabalho desenvolvido por Nowotny et. al (1958), é importante ressaltar que a fase $D8_8$ pode ter sido estabilizada por outros elementos intersticiais (O, N, C), devido a baixa pureza do B (96,35 %) ou ao uso de cadinho de grafite em seus experimentos.

Além disto, não existem na literatura informações experimentais sobre a projeção *liquidus* deste sistema. Com base nestas considerações, fica evidente a necessidade de experimentos para a determinação confiável das relações de fases na região rica em Cr deste ternário.

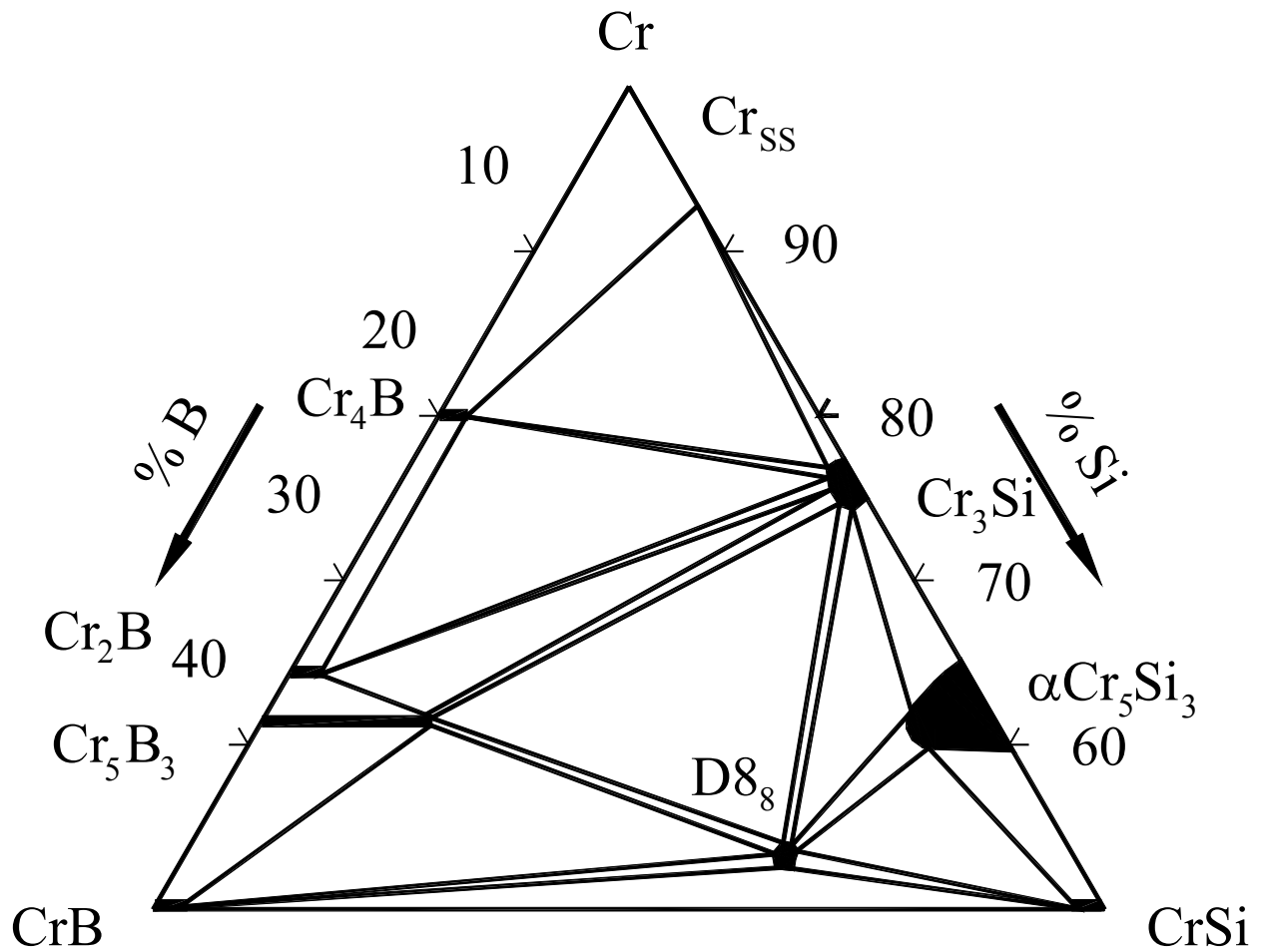


Figura 2.7 – Seção isotérmica parcial do sistema Cr–Si–B a 1300°C (VILLARS; PRINCE; OKAMOTO, 1995).

3 Objetivos

O presente trabalho objetiva o estudo experimental das relações de fases na região rica em Cr do sistema Cr–Si–B, o que compreende as seguintes etapas:

- ♦ Determinação da projeção *liquidus* na região rica em Cr;
- ♦ Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr.

4 *Procedimento Experimental*

Para a determinação da Projeção *Liquidus* na região rica em Cr do sistema Cr–Si–B serão examinadas as microestruturas das amostras obtidas via fusão a arco. Para determinação da seção isotérmica serão examinadas as microestruturas após tratamento a 1200°C. Escolhemos a temperatura de 1200°C por questões operacionais na parte experimental do tratamento térmico. Na temperatura de 1200°C, foram feitos tratamentos com as amostras encapsuladas em quartzo, permitindo tratamentos mais prolongados com menor possibilidade de contaminação nesta etapa.

Os trabalhos experimentais desenvolvidos neste trabalho compreendem as seguintes etapas:

4.1 **Preparação das amostras Cr–Si e Cr–Si–B via fusão a arco**

As amostras foram fundidas em um forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Cada amostra foi submetida a pelo menos 5 etapas de fusão para garantir a homogeneidade composicional. As matérias-primas utilizadas foram Cr (min. 99,95%), B (min. 99,5%) e Si (min. 99,998%). A massa das amostras foi de aproximadamente três gramas. Após as fusões, as massas das amostras foram medidas para verificação das possíveis perdas de massa durante as etapas de fusão.

4.2 **Tratamento térmico**

Após a etapa de produção em forno a arco, as amostras foram tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas. Ligas selecionadas também foram tratadas a 1400°C e 1900°C por 6 horas. Para o tratamento a 1200°C, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob

atmosfera de argônio e tratadas em forno resistivo tubular. As amostras foram resfriadas no interior do forno até a temperatura ambiente. Os tratamentos a 1400°C e 1900°C foram realizados sob vácuo ($<10^{-5}$ mbar) em um forno da Thermal Technologies, modelo ASTRO e posicionadas no interior da zona de uniformidade de temperatura do referido forno. As amostras foram resfriadas no interior do forno a uma taxa de aproximadamente 20°C/min até a temperatura ambiente. Através dos resultados de caracterização destas amostras tratadas foi possível propor uma seção isotérmica a 1200°C para a região rica em Cr.

4.3 Caracterização microestrutural das amostras

As amostras no estado bruto de fusão e as tratadas termicamente foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV/WDS) e difração de raios X (XRD), de forma a identificar as fases presentes nas amostras.

Para os experimentos de difração de raios X, as amostras foram quebradas em um pilão de aço até obter pó passante numa peneira de abertura de 80 mesh. Um ímã foi utilizado para remover do pó as possíveis partículas de ferro provenientes do pilão de aço. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40kV; corrente de 30mA; ângulo (2θ) variando de 10 a 90°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por ponto de 2s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni. As fases presentes foram identificadas por simulação de difratogramas (programa Powder Cell) (KRAUS; NOLZE, 1999) usando as informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert (1991).

A preparação das amostras para análise via MEV seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de 120 a 4000. O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas no modo

elétrons retroespalhados. O equipamento utilizado foi da marca LEO modelo 1450VP. Para a identificação dos silicetos no sistema Cr–Si foram feitas análises de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios–X) em um equipamento Oxford modelo INCA Energy, com detector de Si(Li) de resolução 133eV e distância de trabalho de 15mm. Todos os silicetos presentes nos sistemas Cr–Si e Cr–Si–B foram medidos pela técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). Essa é uma análise rápida, pois o detector coleta os raios-X provenientes da amostra simultaneamente, obtendo um espectro. O espectro obtido apresenta picos de difração e a partir da posição destes picos é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra, pois cada elemento apresenta uma posição característica. O cálculo de concentração é feito a partir da área sob o pico e é comparado com o padrão. O padrão na determinação quantitativa de concentração de elementos químicos serve como ponto de referência para comparação de dados coletados, para obter uma boa reprodução dos espectros. É feita uma análise pontual na amostra, obtendo-se a intensidade de cada elemento químico presente na amostra (I_i). Esta intensidade é comparada com a intensidade do padrão, já embutida no programa ($I_{100\%i}$). Para cada elemento químico é feita a correção ZAF, método que consiste na correção de número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência (F) e é multiplicado pelo fator a ser corrigido, neste caso ($I_i / I_{100\%i}$). Esta nova intensidade é convertida em um valor novo de concentração que é próxima ao valor do padrão.

Já para a identificação dos boretos no sistema Cr–Si–B foram feitas medidas de microanálise eletrônica (MEV/WDS) adotando-se a correção $\phi\rho z$.

5 *Resultados e Discussão*

5.1 Binário Cr–Si

5.1.1 Seqüência de Solidificação das amostras do sistema Cr–Si

As amostras do sistema Cr–Si foram preparadas com o objetivo de verificar as reações invariantes envolvendo a fase líquida com base no diagrama Cr–Si atualmente aceito (Figura 2.3), visando ao estudo posterior das relações de fases do sistema ternário Cr–Si–B na região rica em Cr. Estão indicadas na Tabela 5.1, as composições nominais em percentagem atômica das amostras Cr–Si preparadas, o intervalo de composição real obtido pela atribuição da perda de massa durante a fusão totalmente ao silício ou ao cromo, respectivamente, e a composição admitida para cada amostra expressa pelo valor médio arredondado deste intervalo.

Os resultados obtidos serão apresentados na ordem crescente de silício, considerando as composições admitidas das amostras mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composições desejadas e nominais das amostras Cr–Si preparadas e intervalos de composição real.

Amostra (n°)	Composição desejada (%at.)	Intervalo de composição real (%at.Si)	Composição nominal (%at.)
B1	90Cr10Si	8,39 a 10,01	91Cr09Si
B2	85Cr15Si	13,52 a 15,14	86Cr14Si
B3	85Cr15Si(a)	14,31 a 15,08	85Cr15Si
B4	84Cr16Si	15,37 a 16,07	84Cr16Si
B5	80Cr20Si	18,93 a 20,15	80Cr20Si
B6	75Cr25Si	22,06 a 25,52	76Cr24Si
B7	73Cr27Si	26,52 a 27,09	73Cr27Si
B8	70Cr30Si	29,15 a 30,18	70Cr30Si
B9	65Cr35Si	34,20 a 35,87	65Cr35Si
B10	62,5Cr37,5Si	36,36 a 37,87	63Cr37Si
B11	60Cr40Si	38,91 a 40,39	60Cr40Si
B12	58Cr42Si	41,78 a 42,08	58Cr42Si
B13	52Cr48Si	47,70 a 48,15	52Cr48Si
B14	50Cr50Si	48,77 a 50,66	50Cr50Si
B15	48Cr52Si	50,63 a 52,79	48Cr52Si
B16	47Cr53Si	52,92 a 53,04	47Cr53Si
B17	46Cr54Si	53,98 a 54,01	46Cr54Si
B18	44Cr56Si	54,86 a 56,77	44Cr56Si
B19	43Cr57Si	56,34 a 57,47	43Cr57Si
B20	42Cr58Si	57,93 a 58,04	42Cr58Si
B21	40Cr60Si	59,73 a 60,47	40Cr60Si
B22	36Cr64Si	63,95 a 64,04	36Cr64Si
B23	33,33Cr66,67Si	65,91 a 67,47	33Cr67Si
B24	30Cr70Si	69,96 a 70,05	30Cr70Si
B25	25Cr75Si	74,96 a 75,07	25Cr75Si
B26	18Cr82Si	81,70 a 82,72	18Cr82Si
B27	16Cr84Si	83,98 a 84,05	16Cr84Si
B28	15Cr85Si	84,98 a 85,08	15Cr85Si
B29	14Cr86Si	85,98 a 86,04	14Cr86Si
B30	10Cr90Si	89,98 a 90,09	10Cr90Si

As microestruturas das amostras B1 (91Cr09Si), B2 (86Cr14Si) e B3 (85Cr15Si) indicam a precipitação primária de Cr_{SS} . A solidificação termina com a decomposição eutética do líquido remanescente em $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si}$. Já a amostra B4 (84Cr16Si) apresenta uma microestrutura totalmente do tipo eutética composta por $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si}$. Isto sugere que a composição do líquido deve estar ligeiramente à direita de 15 %at. Si, indicado no diagrama Cr–Si atualmente aceito (Figura 2.3). Este resultado está de acordo com o estudo feito por Bei

(2002) que propôs a composição do líquido eutético em 16,05 %at. Si. Segundo o diagrama Cr-Si (Figura 2.3), a fase Cr_{SS} apresenta uma solubilidade de 9,5 %at. Si, um valor próximo foi encontrado na análise por EDS dos precipitados primários (EDS: $10,01 \pm 0,11$ %at. Si). As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B3 (85Cr15Si) e B4 (84Cr16Si) no estado bruto de fusão.

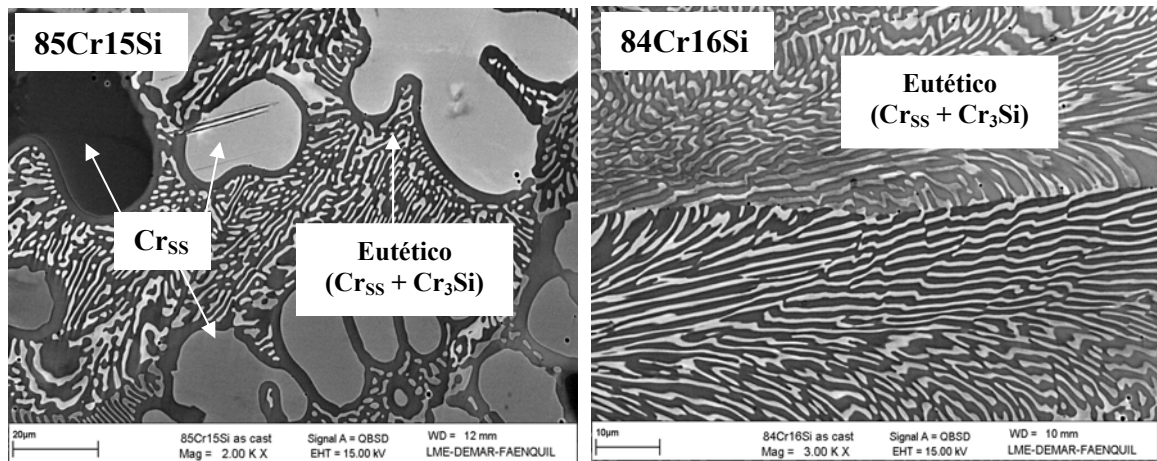


Figura 5.1: Micrografias das amostras B3 (85Cr15Si) e B4 (84Cr16Si) no estado bruto de fusão.

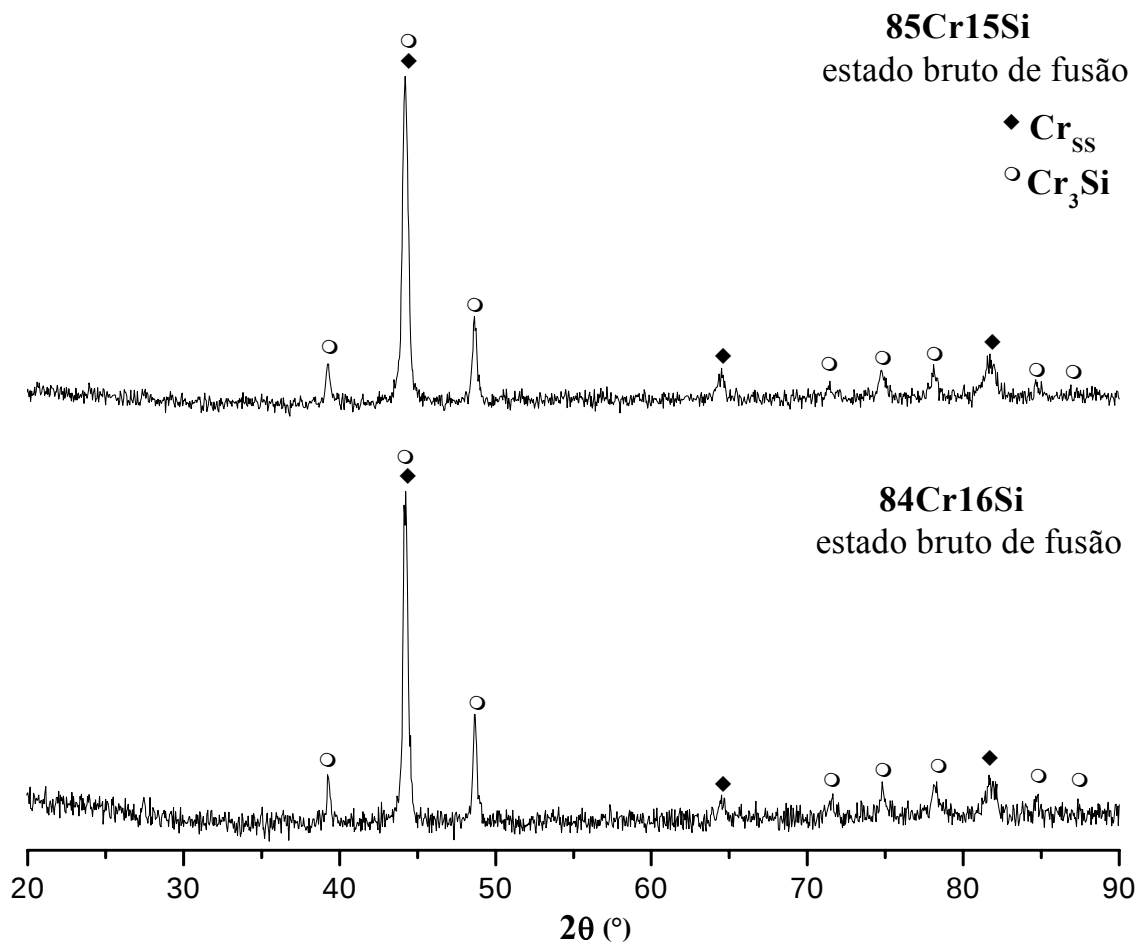


Figura 5.2: Difrátogramas das amostras B3 (85Cr15Si) e B4 (84Cr16Si) no estado bruto de fusão.

A microestrutura da amostra B5 (80Cr20Si) indica a precipitação primária de Cr_3Si (EDS: $21,28 \pm 0,59$ %at. Si) com a solidificação terminando na decomposição eutética do líquido remanescente em $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si}$. Uma microestrutura composta somente por Cr_3Si (EDS: $23,87 \pm 0,11$ %at. Si) na amostra B6 (76Cr24Si), confirma que esta fase é formada através de uma transformação congruente.

As microestruturas das amostras B7 (73Cr27Si) e B8 (70Cr30Si) indicam a precipitação primária de Cr_3Si (EDS: $24,42 \pm 0,07$ %at. Si e $25,07$ %at. Si). Ao contrário do esperado pelo diagrama Cr–Si da Figura 2.3, estas amostras não mostram evidências da ocorrência de reação eutética. Esse desvio do caminho de solidificação é devido à segregação de Si que ocorre à frente da interface sólido-líquido em função da alta velocidade de resfriamento, associada com a grande fração volumétrica da fase primária Cr_3Si . Desse modo, a composição do líquido não evolui de acordo com a linha *liquidus*, ficando ligeiramente deslocada para concentrações maiores de Cr. Portanto, o líquido atinge a condição de precipitação da fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (EDS: $37,10 \pm 0,81$ %at. Si) sem que ocorra a formação de uma microestrutura tipicamente eutética. Os valores das composições medidos por EDS nas amostras B5 e B7 ($21,28 \pm 0,59$ %at. Si e $24,42 \pm 0,07$ %at. Si), indicam que a fase Cr_3Si apresenta um desvio da composição estequiométrica somente para o lado rico em Cr, confirmando o proposto no diagrama atualmente aceito (Figura 2.3). As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B5 (80Cr20Si) e B7 (73Cr27Si) no estado bruto de fusão. As diferenças de tonalidades da fase Cr_3Si observadas nas micrografias são devidas às diferentes orientações dos seus grãos.

A fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ presente no diagrama Cr–Si não foi identificada nas análises via difração de raios X (XRD). Como mencionado anteriormente, Chang (1968) determinou esta modificação alotrópica da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ em $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ a $1505 \pm 20^\circ\text{C}$ (DTA). Para esta análise, Chang (1968) prensou a quente em cadinho de grafite, uma amostra com composição de 34 %

at. Si. Antes de realizar a medida, a amostra foi lixada para remoção de alguma possível contaminação de carbono. Apesar da superfície da amostra ter sido lixada antes da medida de DTA, não podemos descartar a possibilidade de que a amostra estaria contaminada, o que permite supor que a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ pode ter sido estabilizada pelo C e, portanto, não ser estável no binário Cr–Si. A não identificação da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ nos resultados via difração de Raios-X (XRD) também permite supor que sua transformação para $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ pode ocorrer muito rapidamente durante o resfriamento das amostras. Portanto, não foi possível determinar se a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ é estável no sistema Cr–Si.

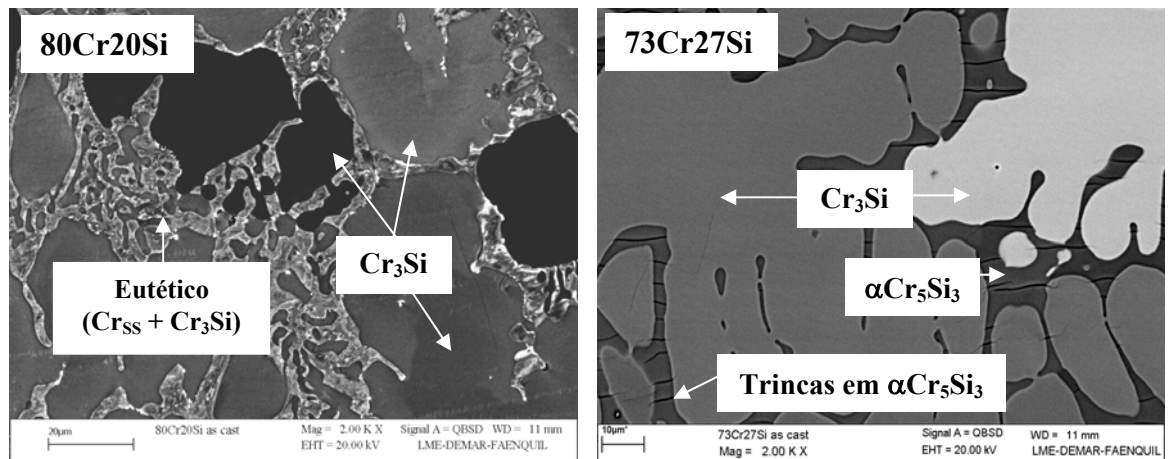


Figura 5.3: Micrografias das amostras B5 (80Cr20Si) e B7 (73Cr27Si) no estado bruto de fusão.

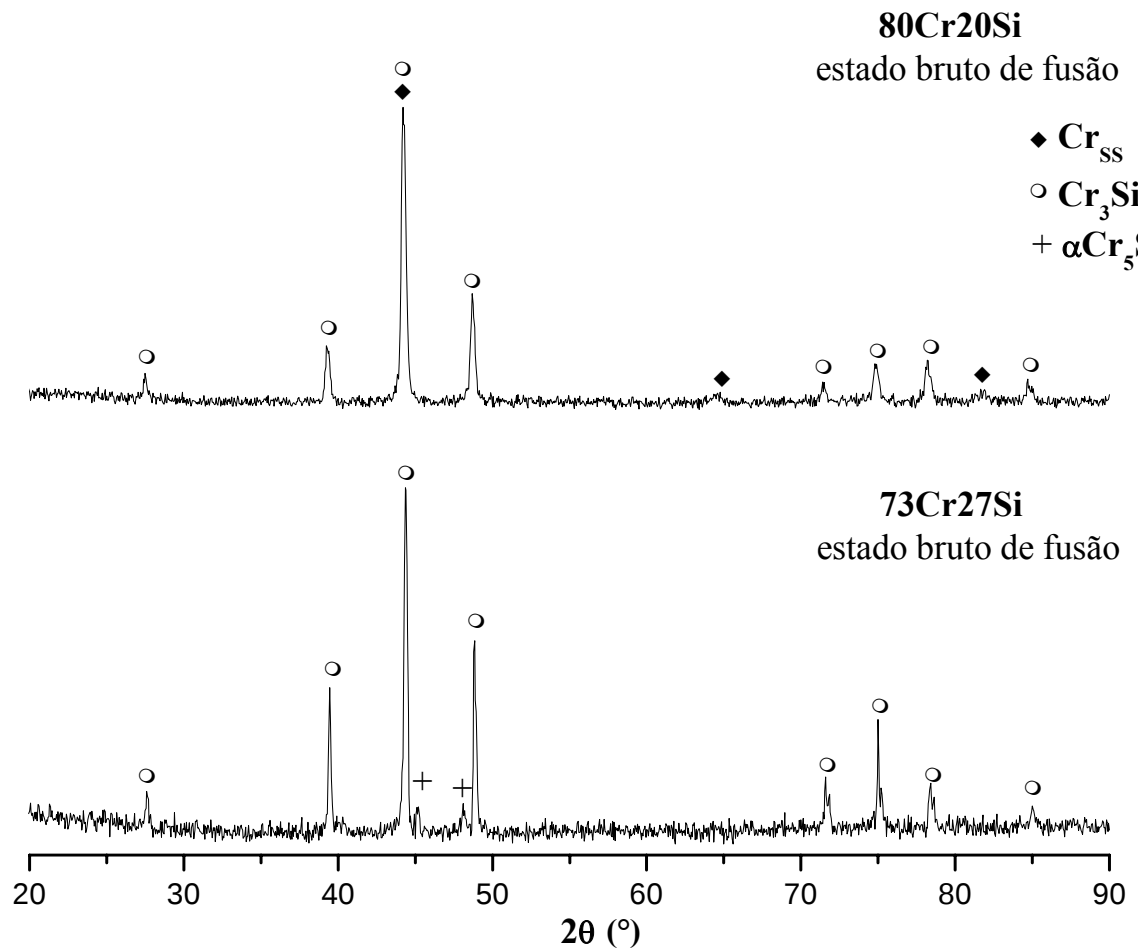


Figura 5.4: Difratogramas das amostras B5 (80Cr20Si) e B7 (73Cr27Si) no estado bruto de fusão.

A amostra B9 (65Cr35Si) apresenta uma microestrutura completamente do tipo eutética composta por $\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$, confirmando a composição do líquido eutético indicada no diagrama Cr–Si da Figura 2.3 para esta transformação invariante. As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma das amostras B9 (65Cr35Si) no estado bruto de fusão.

A amostra B10 (63Cr37Si) apresenta uma microestrutura composta por $\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (EDS: $36,41 \pm 0,21$ %at. Si). Já a amostra B11 (60Cr40Si) apresenta uma microestrutura composta por $\text{CrSi} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (EDS: $37,63 \pm 0,03$ %at. Si). Chang (1968) considera que a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ seja estequiométrica, no entanto, temos, com base nos valores medidos nas análises de EDS, que a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ apresenta uma faixa de solubilidade dando suporte à proposta feita por Massalski (1990). Schroth (1953) relata a formação peritética de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ a partir do líquido com a fase Cr_3Si . Nenhuma evidência desta reação foi observada, sugerindo que a formação da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ seja congruente como indicado na Figura 2.3.

As microestruturas das amostras B12 (58Cr42Si), B13 (52Cr48Si), B14 (50Cr50Si), B15 (48Cr52Si) e B16(47Cr53Si) indicam precipitados de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (EDS: $39,98 \pm 0,10$ %at. Si) envolvidos pela fase CrSi (EDS: $49,53 \pm 0,31$ %at. Si). O fato de todas as partículas de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ estarem envoltas por CrSi indica que, na sequência de solidificação, o CrSi se forma periteticamente através da reação do líquido com o $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$, como mostra o diagrama Cr–Si da Figura 2.3. A solidificação termina com a decomposição do líquido eutético em $\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$. Brand (1961) e Schroth (1953) relatam a formação congruente da fase CrSi , o que não foi observado na análise destas amostras.

As amostras B17 (46Cr54Si), B18 (44Cr56Si) e B19 (43Cr57Si) apresentam em suas microestruturas precipitação primária da fase CrSi (EDS: $49,17 \pm 0,02$ %at. Si) seguida da decomposição eutética do líquido em $\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$. A microestrutura da amostra B16(47Cr53Si) indica a precipitação primária da fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e a microestrutura da amostra

B17 (46Cr54Si) indica a prescipitação primária da fase CrSi. Estes resultados mostram que a composição do líquido peritético da reação $L + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{CrSi}$ está entre 53 e 54 %at. Si e não em 51 %at. Si como mostrado no diagrama da Figura 2.3. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B16 (47Cr53Si) e B17 (46Cr54Si) no estado bruto de fusão.

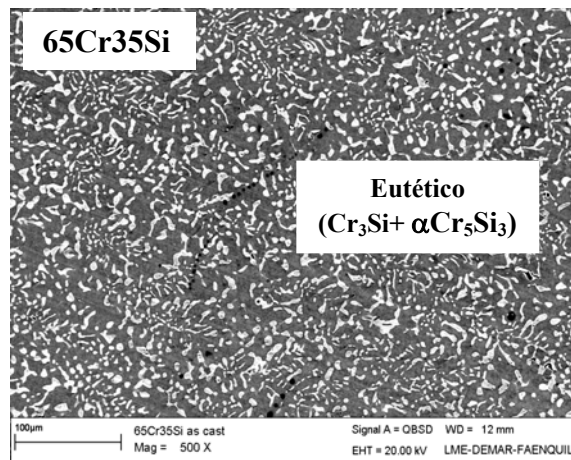


Figura 5.5: Micrografias das amostras B9 (65Cr35Si) no estado bruto de fusão.

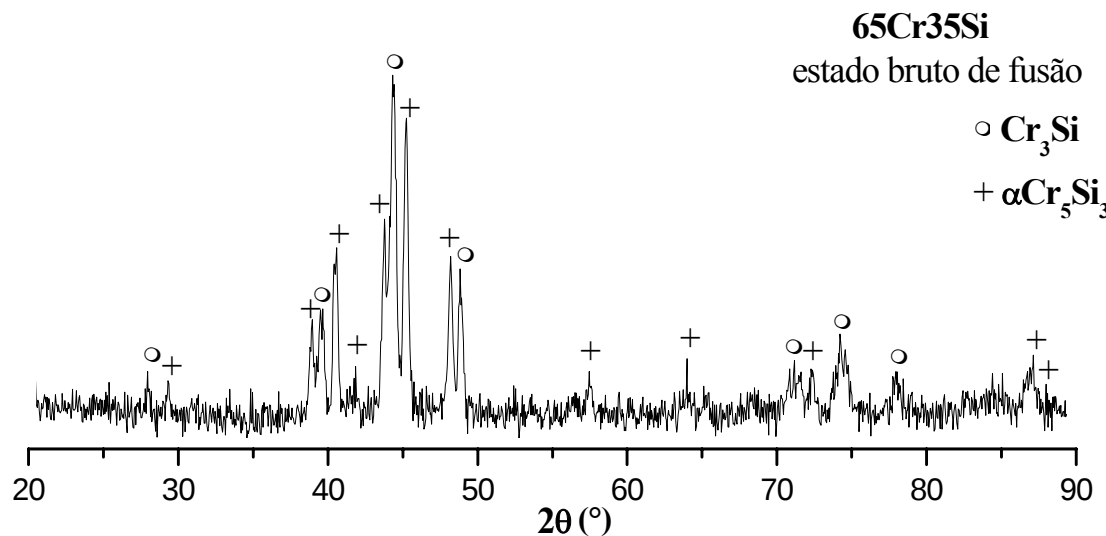


Figura 5.6: Difratogramas das amostras B9 (65Cr35Si) no estado bruto de fusão.

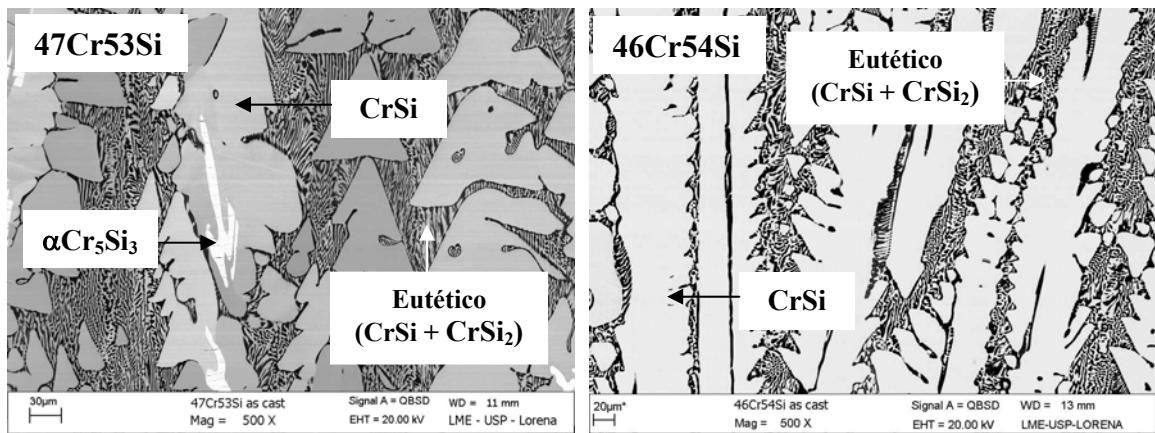


Figura 5.7: Micrografias das amostras B16 (47Cr53Si) e B17 (46Cr54Si) no estado bruto de fusão.

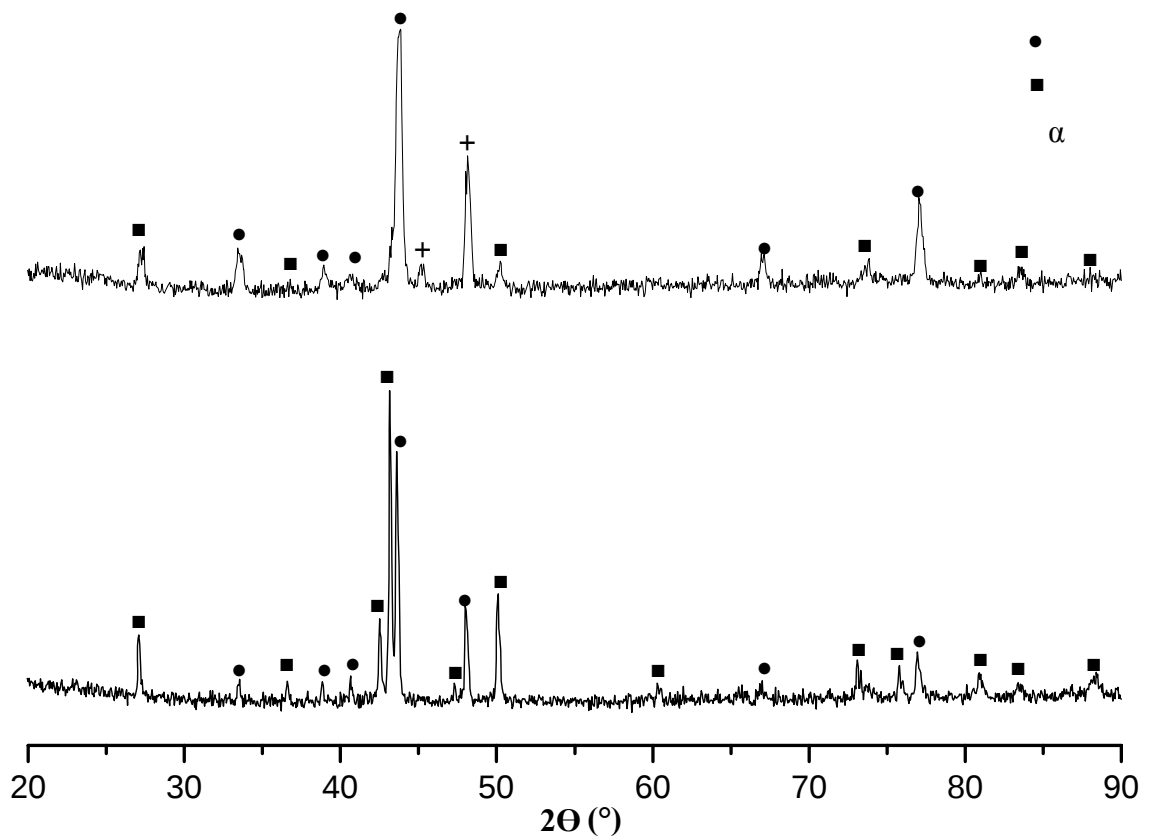


Figura 5.8: Difractogramas das amostras B16 (47Cr53Si) e B17 (46Cr54Si) no estado bruto de fusão.

As microestruturas das amostras B20 (42Cr58Si), B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) apresentam precipitados primários de CrSi_2 (EDS: $65,70 \% \pm 0,09 \% \text{at. Si}$) e a solidificação destas amostras termina com a decomposição eutética do líquido em CrSi e CrSi_2 . A sequência de solidificação destas amostras sugere que a composição do líquido eutético da reação $\text{L} \rightleftharpoons \text{CrSi} + \text{CrSi}_2$ está entre $57 \% \text{at. Si}$ e $58 \% \text{at. Si}$ e não em $56 \% \text{at. Si}$ como mostrado no diagrama da Figura 2.3. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das B19 (43Cr57Si) e B20 (42Cr58Si) no estado bruto de fusão.

A amostra B23 (33Cr67Si) apresenta uma microestrutura monofásica de CrSi_2 (EDS: $64,81 \pm 0,08 \% \text{at. Si}$) confirmando a natureza congruente de sua formação.

As microestruturas das amostras B24 (30Cr70Si), B25 (25Cr75Si), B26 (18Cr82Si), B27 (16Cr84Si) e B28 (15Cr85Si) mostram precipitados primários da fase CrSi_2 (EDS: $65,8 \pm 0,3 \% \text{at. Si}$) envolvidos por uma microestrutura eutética produto da decomposição do líquido remanescente em $\text{CrSi}_2 + \text{Si}$. Por sua vez, as amostras B29 (14Cr86Si) e B30 (10Cr90Si) apresentam uma microestrutura com precipitação primária de Si, com a solidificação terminando na mesma decomposição eutética. A sequência de solidificação destas amostras sugere que a composição do líquido eutético $\text{L} \rightleftharpoons \text{CrSi} + \text{CrSi}_2$ está entre 85% e $86 \% \text{at. Si}$ e não em $82 \% \text{at. Si}$ como mostrado no diagrama da Figura 2.3. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B28 (15Cr85Si) e B29 (14Cr86Si) no estado bruto de fusão.

Os teores de Si medidos nos silicetos do sistema Cr–Si apresentaram valores inferiores em relação ao esperado para cada fase. Este desvio dos teores de Si pode estar relacionado com ao padrão eletrônico do EDS. Apesar do desvio dos teores de Si medidos no silicetos, as sugestões de alteração das composições do líquido nas transformações invariantes são válidas, pois se baseiam nas observações de alteração de precipitação primária das fases.

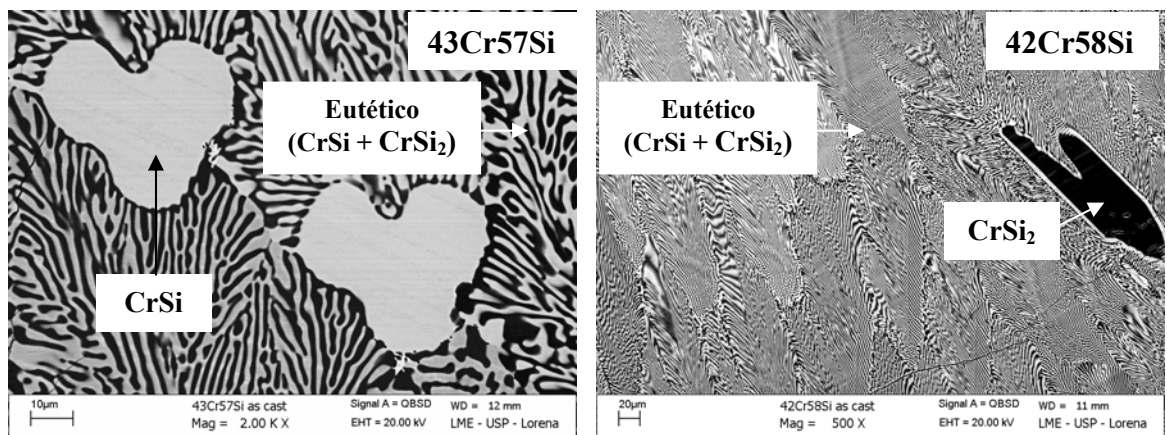


Figura 5.9: Micrografias das amostras B19 (43Cr57Si) e B20 (42Cr58Si) no estado bruto de fusão.

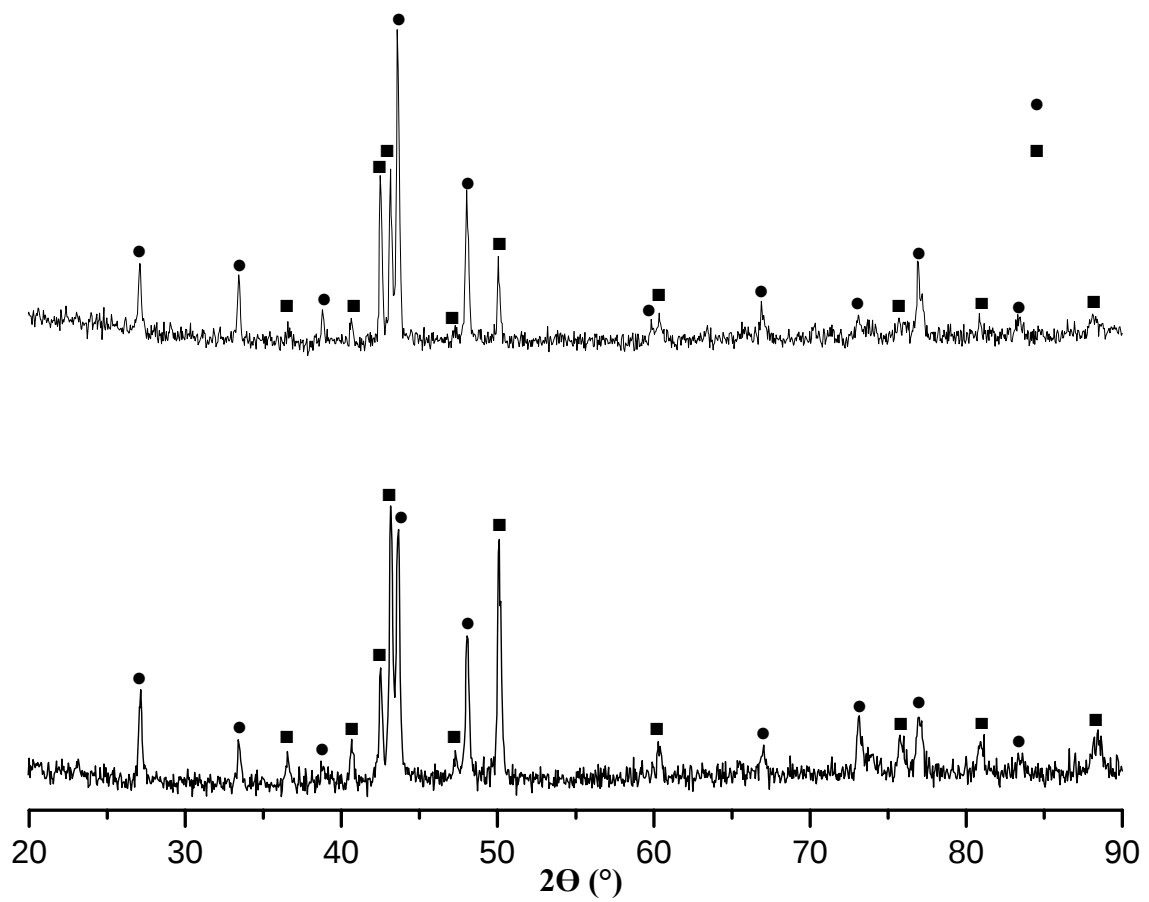


Figura 5.10: Difratomogramas das amostras B19 (43Cr57Si) e B20 (42Cr58Si) no estado bruto de fusão.

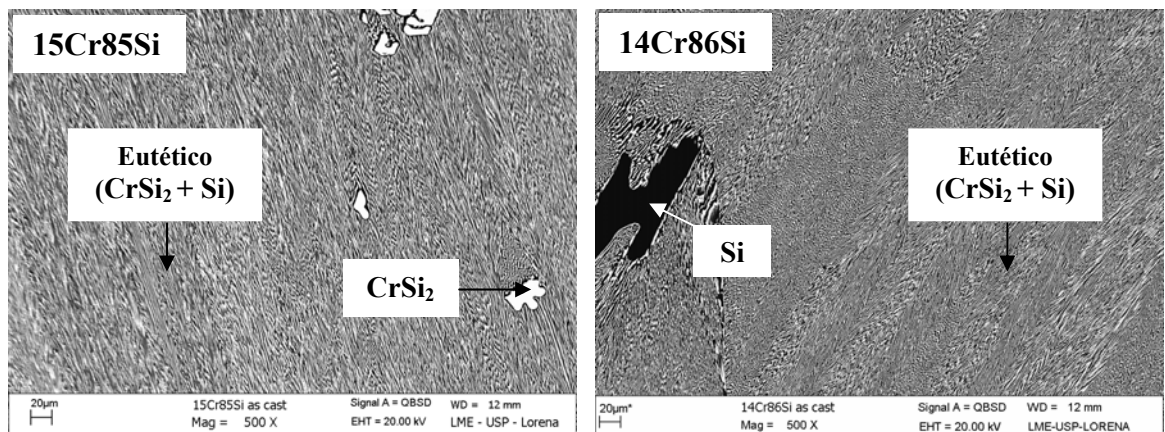


Figura 5.11: Micrografias das amostras B28 (15Cr85Si) e B29 (14Cr86Si) no estado bruto de fusão.

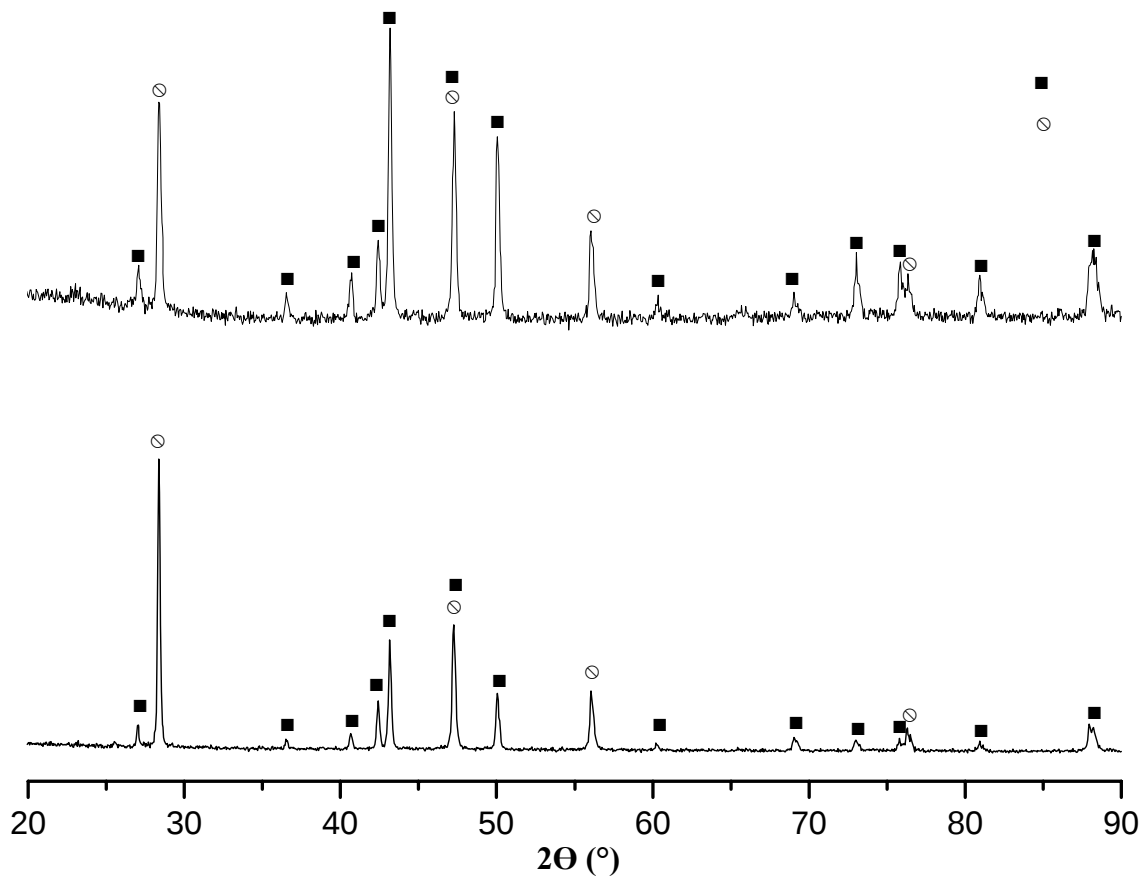


Figura 5.12: Difratomogramas das amostras B28 (15Cr85Si) e B29 (14Cr86Si) no estado bruto de fusão.

5.1.2 Análise das amostras Cr–Si após tratamento térmico a 1200°C por 200h

O tratamento foi feito a 1200°C por 200 horas em todas as amostras, com as seguintes finalidades: (i) verificar se as fases presentes no diagrama atualmente aceito são estáveis a 1200°C; (ii) verificar os intervalos de composição das fases intermediárias a 1200°C; e (iii) verificar se o tempo de tratamento foi suficiente para as amostras atingirem o equilíbrio termodinâmico;

Após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas todas as fases esperadas (Cr_{SS} , Cr_3Si , $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$, CrSi , CrSi_2 e Si_{SS}) foram identificadas nas microestruturas das amostras, sendo portanto estáveis a 1200°C.

A Tabela 5.2 apresenta os valores das composições medidos por EDS das fases presentes (campos bifásicos) nas microestruturas das amostras B1 (91Cr09Si), B8 (70Cr30Si), B13 (52Cr48Si), B15 (48Cr52Si) e B30 (10Cr90Si) após tratamento térmico.

Tabela 5.2 – Composições (em %at.) das fases em equilíbrio nos campos bifásicos das amostras após tratamento térmico a 1200°C por 200h, medidos por EDS.

Campo Bifásico	Fase medida	Composição %at.
		Si
$\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si}$	Cr_{SS}	$4,98 \pm 0,61$
	Cr_3Si	$21,34 \pm 0,65$
$\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	Cr_3Si	$24,26 \pm 0,37$
	$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$36,27 \pm 0,43$
$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{CrSi}$	$\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$38,29 \pm 0,87$
	CrSi	$48,69 \pm 0,54$
$\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$	CrSi	$49,03 \pm 0,53$
	CrSi_2	$65,30 \pm 0,58$
$\text{CrSi}_2 + \text{Si}_{\text{SS}}$	CrSi_2	$65,79 \pm 0,46$
	Si_{SS}	$0,66 \pm 0,64$

Como mencionado anteriormente, os teores de Si medidos nos silicetos do sistema Cr–Si (Tabela 5.2) apresentaram valores inferiores em relação ao esperado para cada fase. Este desvio dos teores de Si pode estar relacionado com ao padrão eletrônico do EDS. Assim, os valores da Tabela 5.3 serão considerados como informação qualitativa.

As amostras B1 (91Cr09Si), B2 (86Cr14Si), B3 (85Cr15Si), B4 (84Cr16Si) e B5 (80Cr20Si) tratadas termicamente apresentam em suas microestruturas as fases Cr_{SS} e Cr_3Si . Um teor de Si de aproximadamente 5 %at. foi medido nas partículas de Cr_{SS} (tabela 5.2), ligeiramente abaixo do valor indicado no diagrama da Figura 2.3. Pode-se observar na micrografia após tratamento (Figura 5.13) precipitados de Cr_3Si nas partículas originalmente primárias de Cr_{SS} indicando que o Cr_{SS} estava supersaturado em Si antes do tratamento térmico. Coerentemente com estes resultados após tratamento, foram observados precipitados de Cr_{SS} no interior das partículas de Cr_3Si primárias presentes nas amostras hipoestequiométricas (amostra B5 (80Cr20Si), Figura 5.13), decorrentes da diminuição de solubilidade de Cr no Cr_3Si com a diminuição da temperatura. As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B1 (91Cr09Si) e B5 (80Cr20Si) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

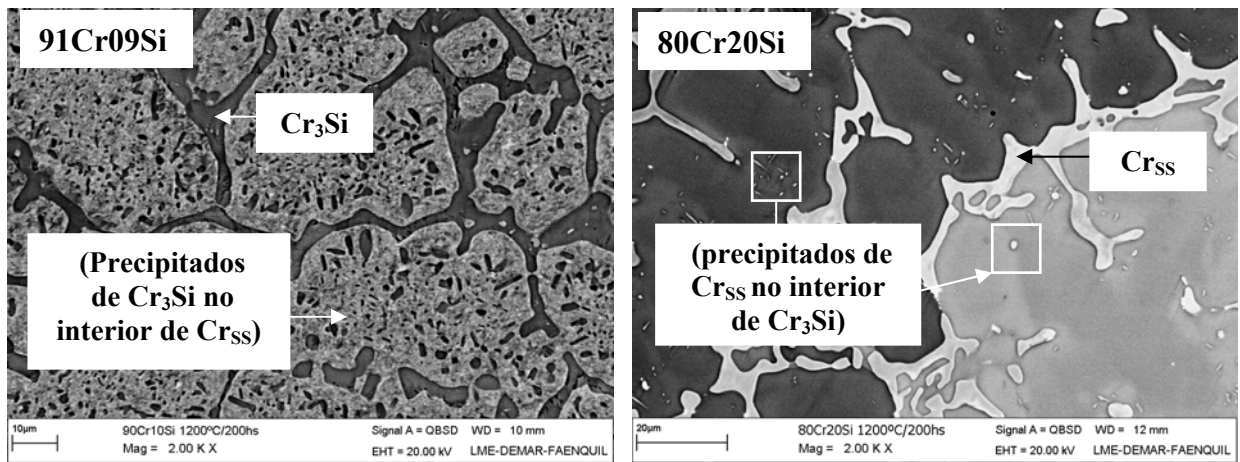


Figura 5.13: Micrografias das amostras B1 (91Cr09Si) e B5 (80Cr20Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

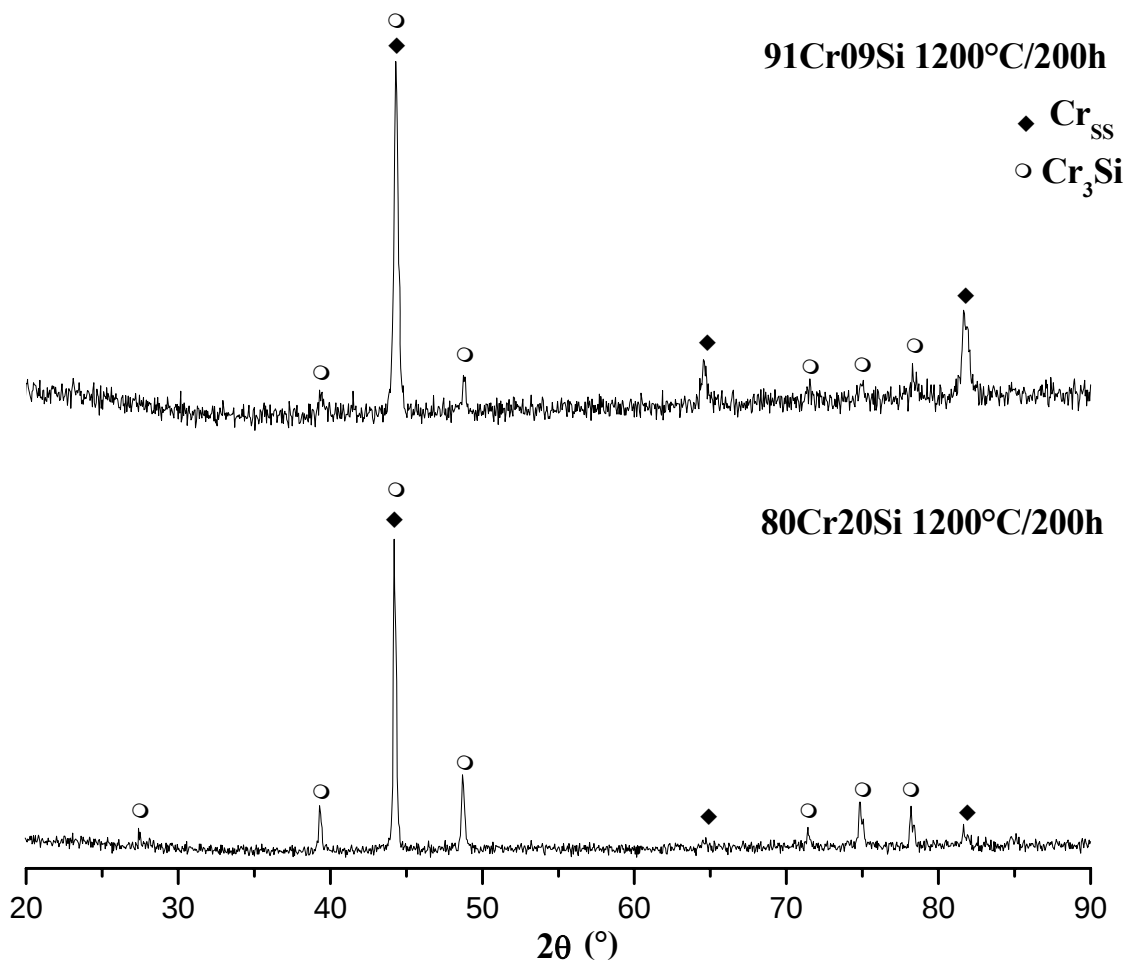


Figura 5.14: Difractogramas das amostras B1 (91Cr09Si) e B5 (80Cr20Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

A amostra B6 (76Cr24Si) apresenta em sua microestrutura tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico somente a fase Cr_3Si . As amostras B7 (73Cr27Si), B8 (70Cr30Si), B9 (65Cr35Si) e B10 (63Cr37Si), no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, contêm as fases $\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B6 (76Cr24Si) e B8 (70Cr30Si) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas. O teor de Si na fase Cr_3Si (Tabela 5.2), indica que a faixa de solubilidade desta fase se desloca da sua estequiometria ideal para a direção do Cr.

As microestruturas das amostras B11 (60Cr40Si), B12 (58Cr42Si), B13 (52Cr48Si), B14 (50Cr50Si) no estado bruto de fusão, contêm as fases $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$, CrSi , CrSi_2 . Após tratamento térmico, a amostra B11 (60Cr40Si) apresenta em sua microestrutura somente a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. As amostras B12 (58Cr42Si), B13 (52Cr48Si), B14 (50Cr50Si) apresentam em suas microestruturas somente as fases $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e CrSi . A dissolução das fases CrSi e CrSi_2 na amostra B11 e de CrSi_2 nas amostras B12, B13 e B14 indica que o tempo de tratamento foi suficiente para trazer as amostras ao estado de equilíbrio termodinâmico. As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam, respectivamente, as micrografias das amostras B13 (52Cr48Si) e B14 (50Cr50Si) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

Os teores de Si medidos nas partículas de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (Tabela 5.2) indicam que esta fase não é estequiométrica, concordando qualitativamente com o apresentado no diagrama da Figura 2.3.

As amostras B15 (48Cr52Si), B16 (47Cr53Si), B17 (46Cr54Si), B18 (44Cr56Si), B19 (43Cr57Si), B20 (42Cr58Si), B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) após tratamento térmico, apresentam em suas microestruturas somente as fases CrSi e CrSi_2 . No estado bruto de fusão, as amostras B15 e B16 apresentavam também a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ em suas microestruturas. A dissolução desta fase indica que o tempo de tratamento foi suficiente para trazer as amostras

ao estado de equilíbrio termodinâmico As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

Os teores de Si medidos nas partículas de CrSi (Tabela5.2) após tratamento térmico sugerem que esta fase é estequiométrica, de acordo com o diagrama da Figura 2.3.

A amostra B23 (33Cr67Si) apresenta em sua microestrutura tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico somente a fase CrSi₂. As amostras B24 (30Cr70Si), B25 (25Cr75Si), B26 (18Cr82Si), B27 (16Cr84Si), B28 (15Cr85Si), B29 (14Cr86Si) e B30 (10Cr90Si) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico, contêm as fases CrSi₂ + Si_{ss}. As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas das amostras B23 (33Cr67Si) e B30 (10Cr90Si) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

Os teores de Si medidos na partícula de CrSi₂ (Tabela5.2) após tratamento térmico sugerem que esta fase seja estequiométrica, novamente de acordo com o diagrama da Figura 5.1.

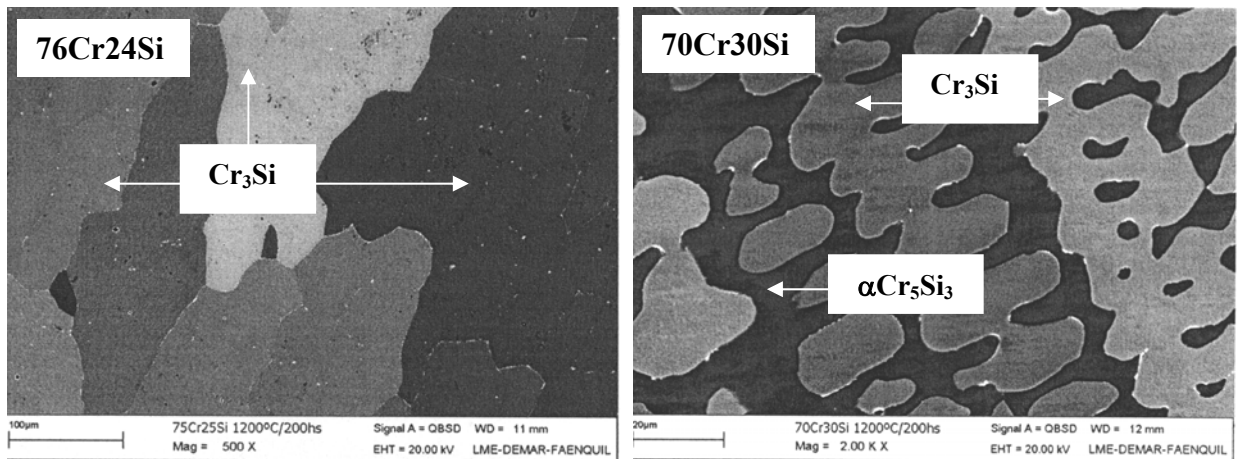


Figura 5.15: Micrografias das amostras B6 (76Cr24Si) e B8 (70Cr30Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

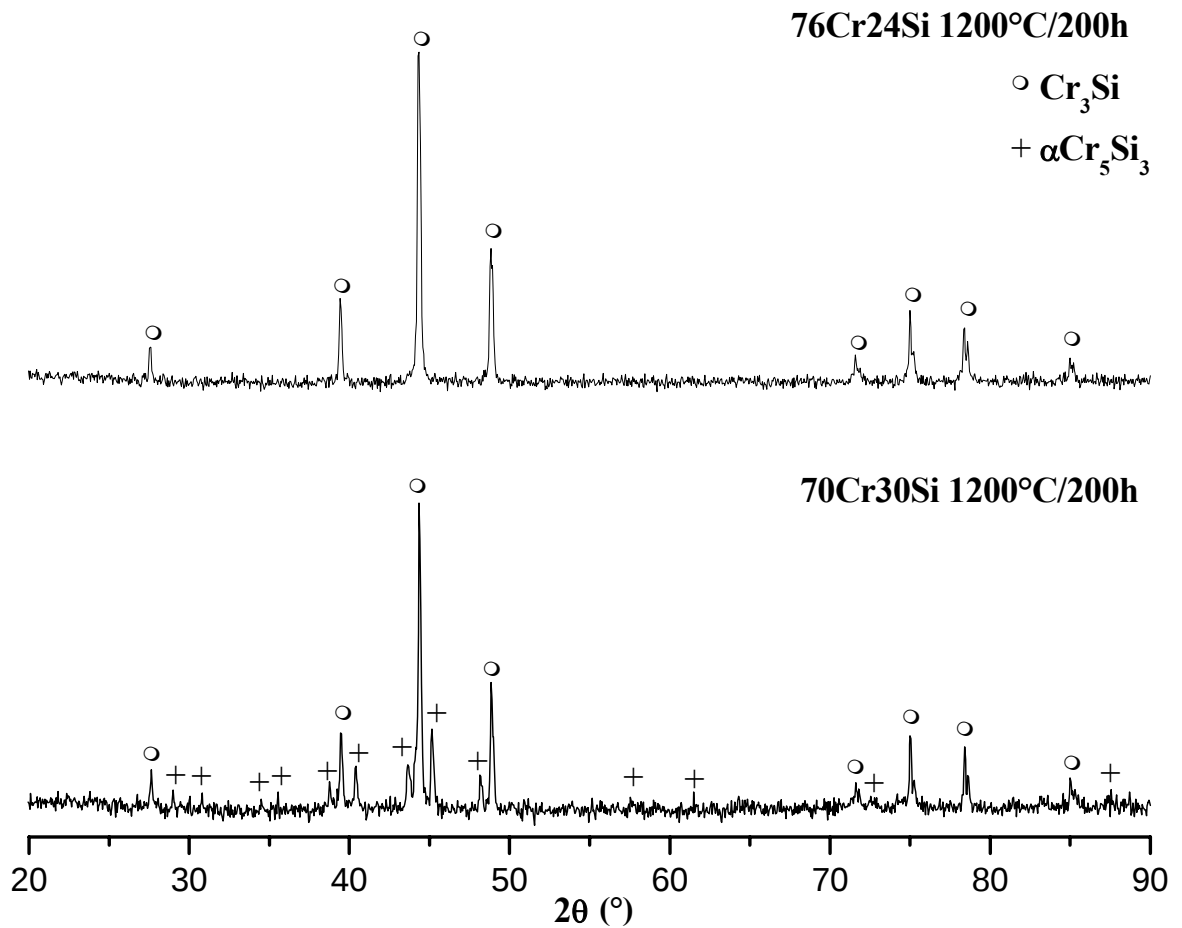


Figura 5.16: Difractogramas das amostras B6 (74Cr24Si) e B8 (70Cr30Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

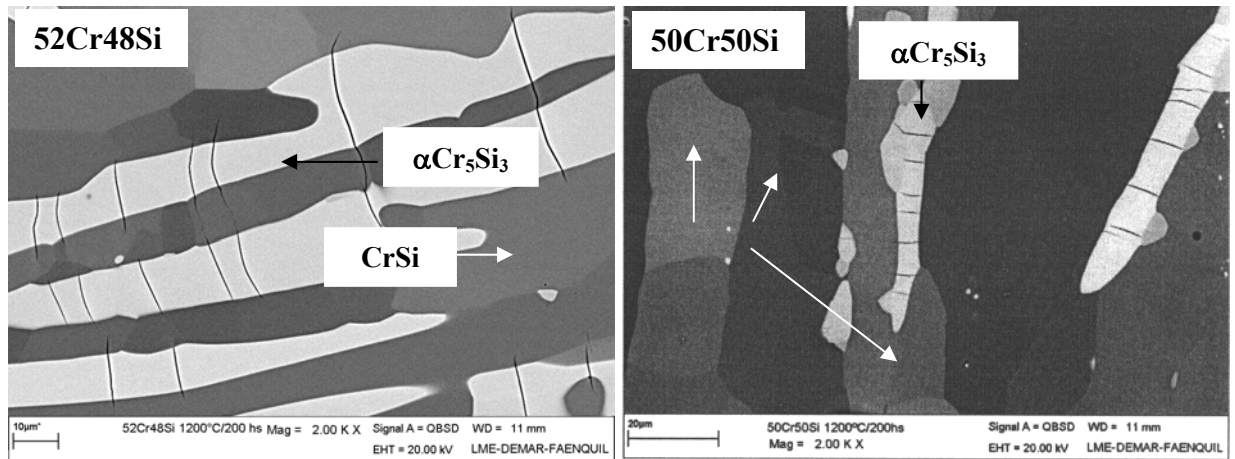


Figura 5.17: Micrografias das amostras B13 (52Cr48Si) e B14 (50Cr50Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

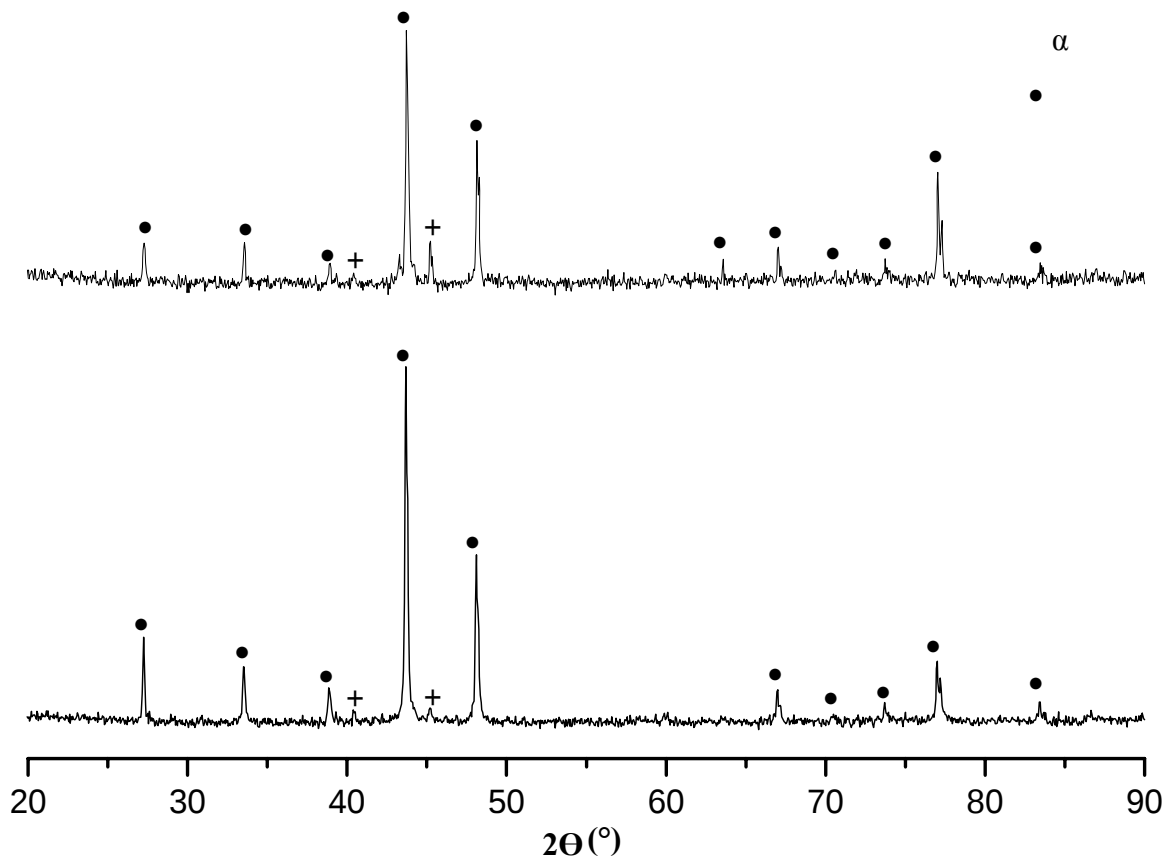


Figura 5.18: Difractogramas das amostras B13 (52Cr48Si) e B14 (50Cr50Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

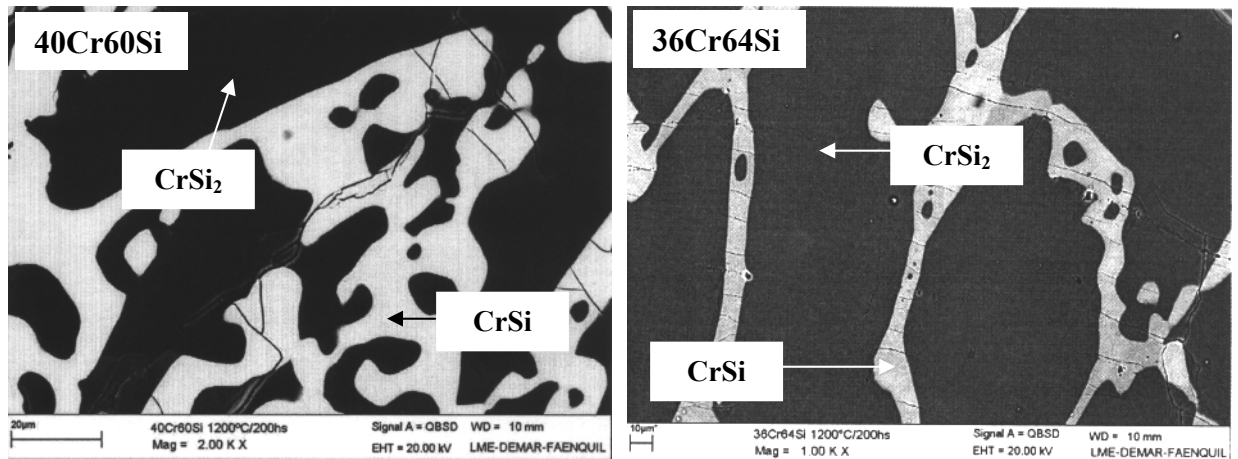


Figura 5.19: Micrografias das amostras B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

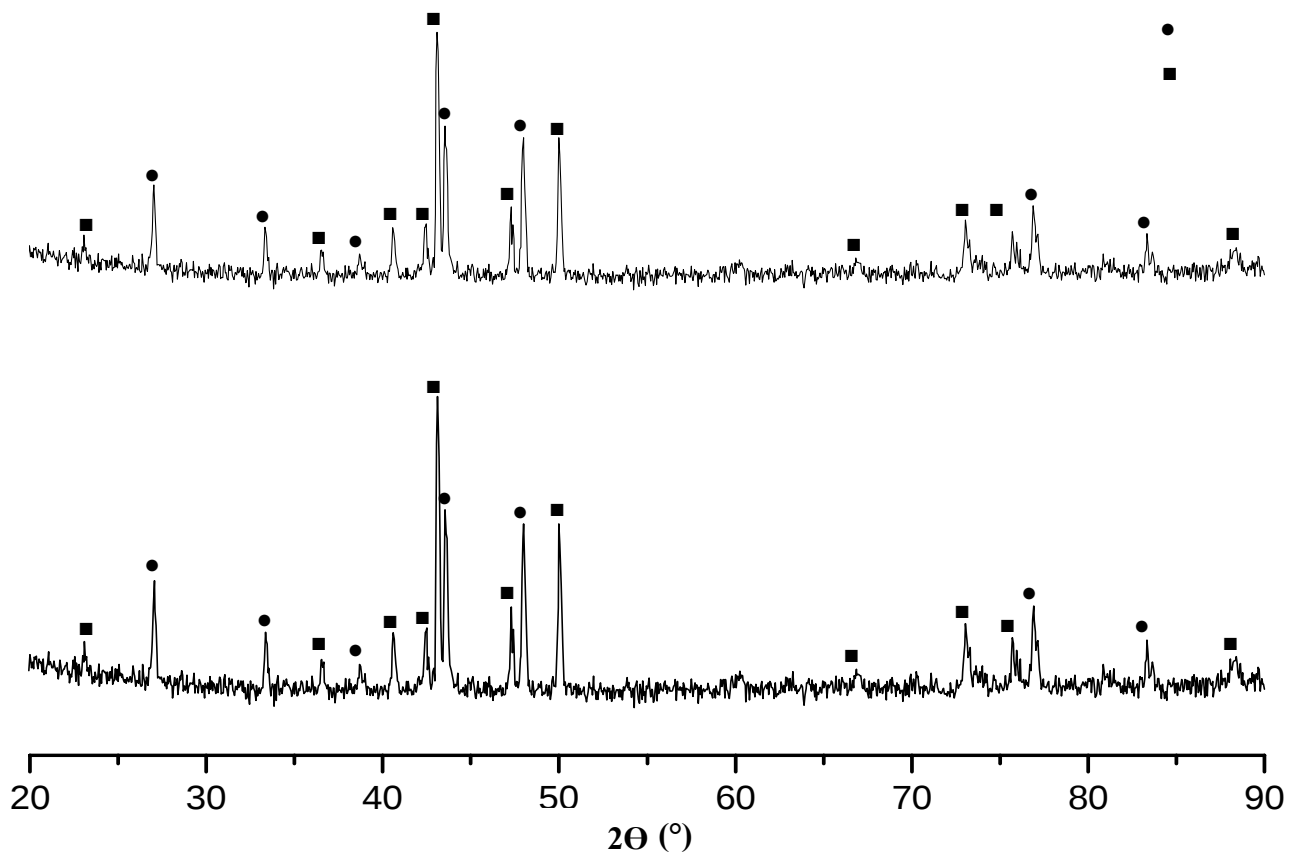


Figura 5.20: Difractogramas das amostras B21 (40Cr60Si) e B22 (36Cr64Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

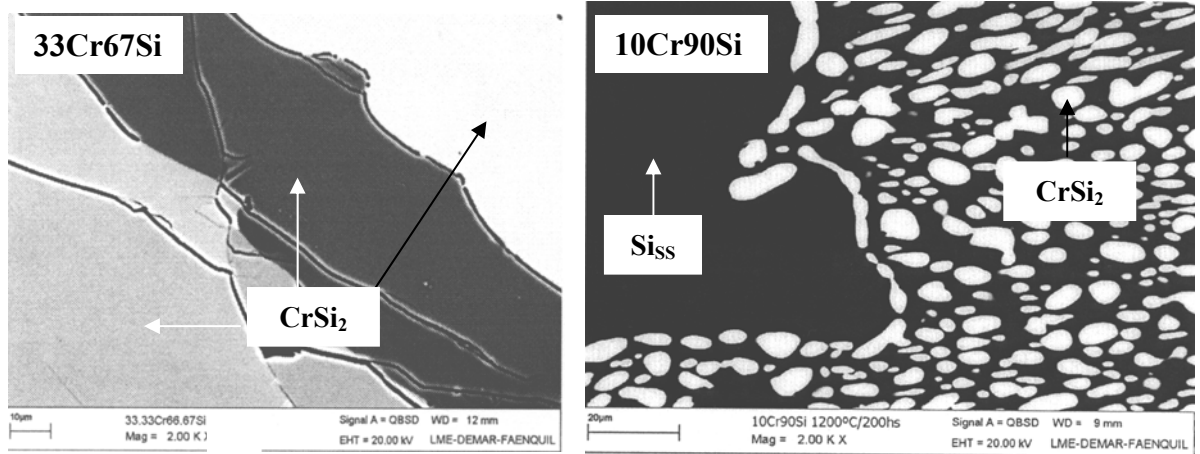


Figura 5.21: Micrografias das amostras B23 (33Cr67Si) e B30 (10Cr90Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

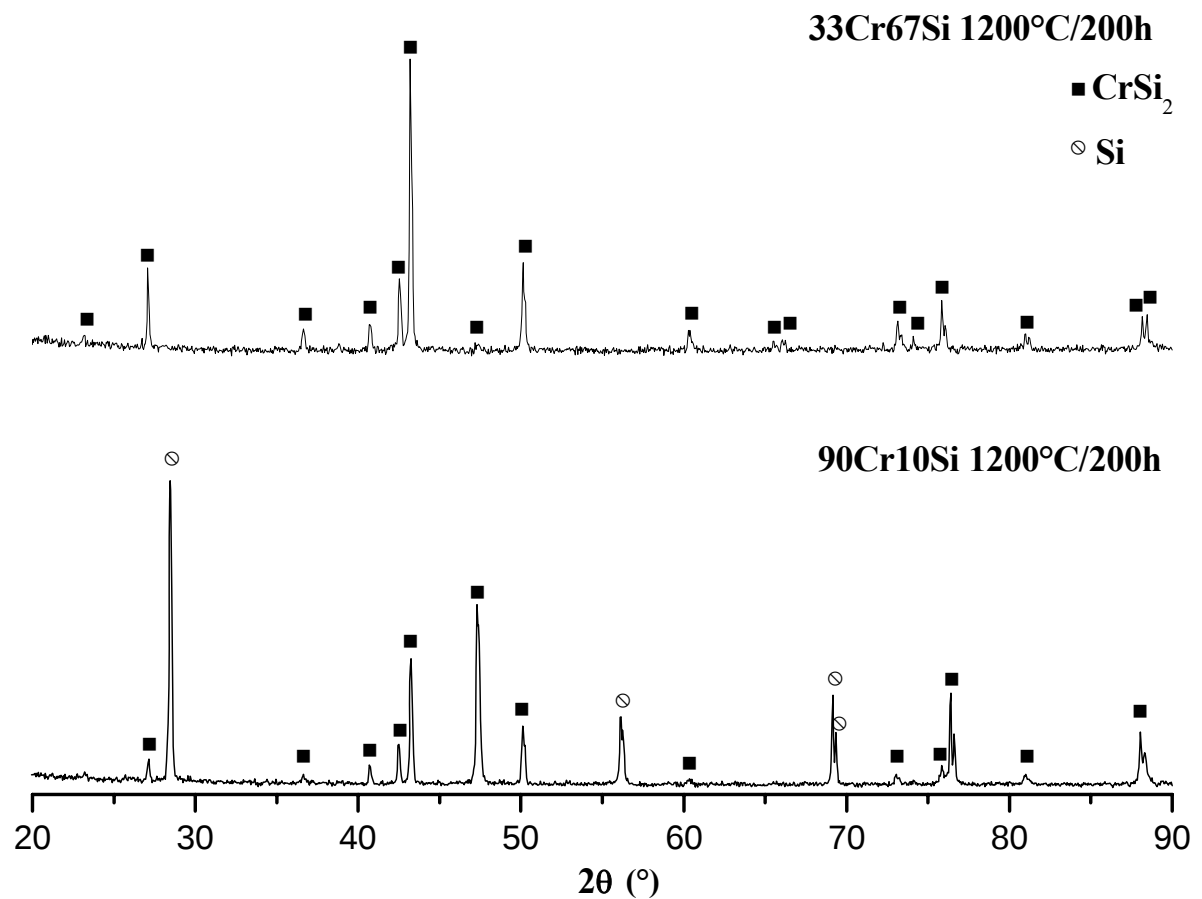


Figura 5.22: Difractogramas das amostras B23 (33Cr67Si) e B30 (10Cr90Si) tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas.

5.2 Ternário Cr–Si–B

Um sistema ternário é representado tridimensionalmente, a pressão constante, por um prisma cuja base é um triângulo equilátero conhecido como triângulo de Gibbs. A altura do prisma corresponde ao eixo de temperatura, suas arestas correspondem aos componentes puros e seus lados correspondem aos três sistemas binários, limites do ternário. Desse modo, um corte paralelo a base triangular corresponde a uma temperatura específica chamada de seção isotérmica naquela temperatura. As ligas binárias são representadas por pontos nas laterais e as ligas ternárias por pontos interiores ao triângulo em uma vista de topo do ternário.

Num sistema binário a região líquida é limitada pelas linhas *liquidus*, onde acima delas tem-se estável somente a fase líquida. Para um sistema ternário têm-se superfícies *liquidus*, como mostrado no desenho representativo da Figura 5.23. Os volumes abaixo das superfícies *liquidus* representam as regiões de precipitação e crescimento de fases sólidas primárias. A linha de intersecção entre duas superfícies *liquidus* é denominada de linha monovariante. Estas linhas começam ou terminam nas composições da fase líquida que participam de transformações invariantes binárias (eutéticas, peritéticas, etc.). A projeção destas superfícies *liquidus* sobre a base do prisma ternário é chamada de projeção *liquidus* e pode ser observada na base do prisma triangular da Figura 5.23. Observe que o sentido de diminuição de temperatura é indicado por setas nas linhas relativas aos equilíbrios monovariantes. É importante notar também, que as linhas monovariantes representam as transições de precipitação primária das fases sólidas do sistema ternário.

Continuando com o exemplo ilustrado pela Figura 5.23, a linha Cd' é conhecida como linha de união (ou *tie line*). O ponto b', que representa a composição da liga Q, divide a linha Cd' em dois segmentos, podendo ser aplicada a regra da alavanca para determinar a quantidades das fases em equilíbrio no campo bifásico. O segmento $\overline{b'd'}$ também é uma projeção do caminho seguido pela composição do líquido durante o resfriamento da liga entre

os pontos b e d na superfície *liquidus*. Estes conceitos apresentados aqui de forma resumida compõem a base da interpretação de formação das microestruturas das ligas deste trabalho, as quais levaram às propostas da projeção *liquidus* e da seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr do sistema Cr–Si–B.

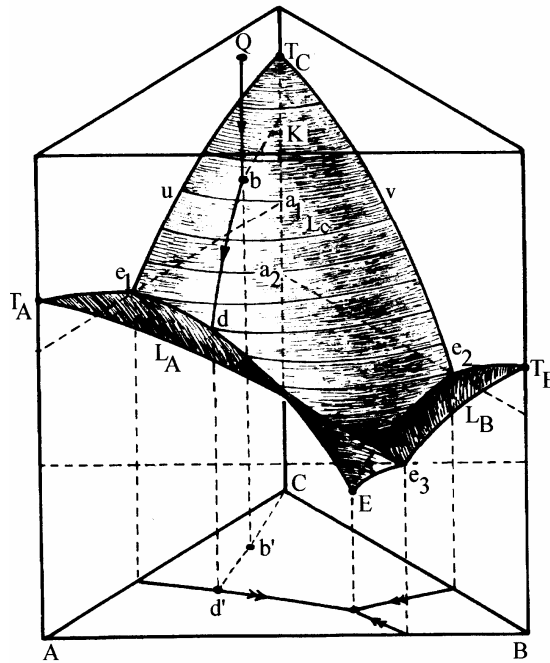


Figura 5.23: Representação tridimensional da superfície *liquidus* de um sistema ternário hipotético (PREDEL; HOCH; POOL, 1992).

5.2.1 Projeção *liquidus* do sistema Cr–Si–B

Como as informações experimentais sobre a projeção *liquidus* para o sistema Cr–Si–B não foram encontrados na literatura, e para facilitar os estudos das relações de fases do ternário Cr–Si–B, foi representado na Figura 5.24 o ternário, onde nos lados do triângulo são transportados os pontos de interesse dos binários envolvidos. As composições do líquido nas transformações eutéticas dos binários são referenciadas por e_1 , e_2 , e_3 , ...; as composições do líquido nas reações peritéticas binárias por p_1 , p_2 , p_3 , ...; as composições das fases com fusões congruentes por c_1 , c_2 , c_3 , ...; e os equilíbrios envolvendo quatro fases por I_1 , II_1 , II_2 , ... notação

adotada por Rhines (1956). Também estão representadas as composições das fases binárias (em tom cinza). Como discutido anteriormente, não foi possível verificar a estabilidade da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ no sistema Cr–Si. Portanto, não será feita distinção entre $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ficando representadas, na projeção *liquidus*, simplesmente por Cr_5Si_3 .

Apresentamos a seguir os resultados referentes à caracterização microestrutural das amostras Cr–Si–B no estado bruto de fusão com o objetivo de identificar os caminhos de solidificação destas amostras e determinar a projeção *liquidus* na região rica em cromo do sistema Cr–Si–B. Para facilitar a discussão das amostras, a Figura 5.25 mostra a projeção *liquidus* na região (100 %at.Cr–40 %at.Si–40 %at.B) com as indicações das composições das amostras produzidas. Foram preparadas 23 amostras de composições diferentes, que estão listadas na Tabela 5.3, incluindo as massas iniciais e as variações de massa decorrentes do processo de fusão. A Tabela 5.4, apresenta os intervalos de composições reais das amostras em porcentagem atômica, calculados pela atribuição das perdas de massa durante a fusão totalmente ao Cr, Si ou B, respectivamente.

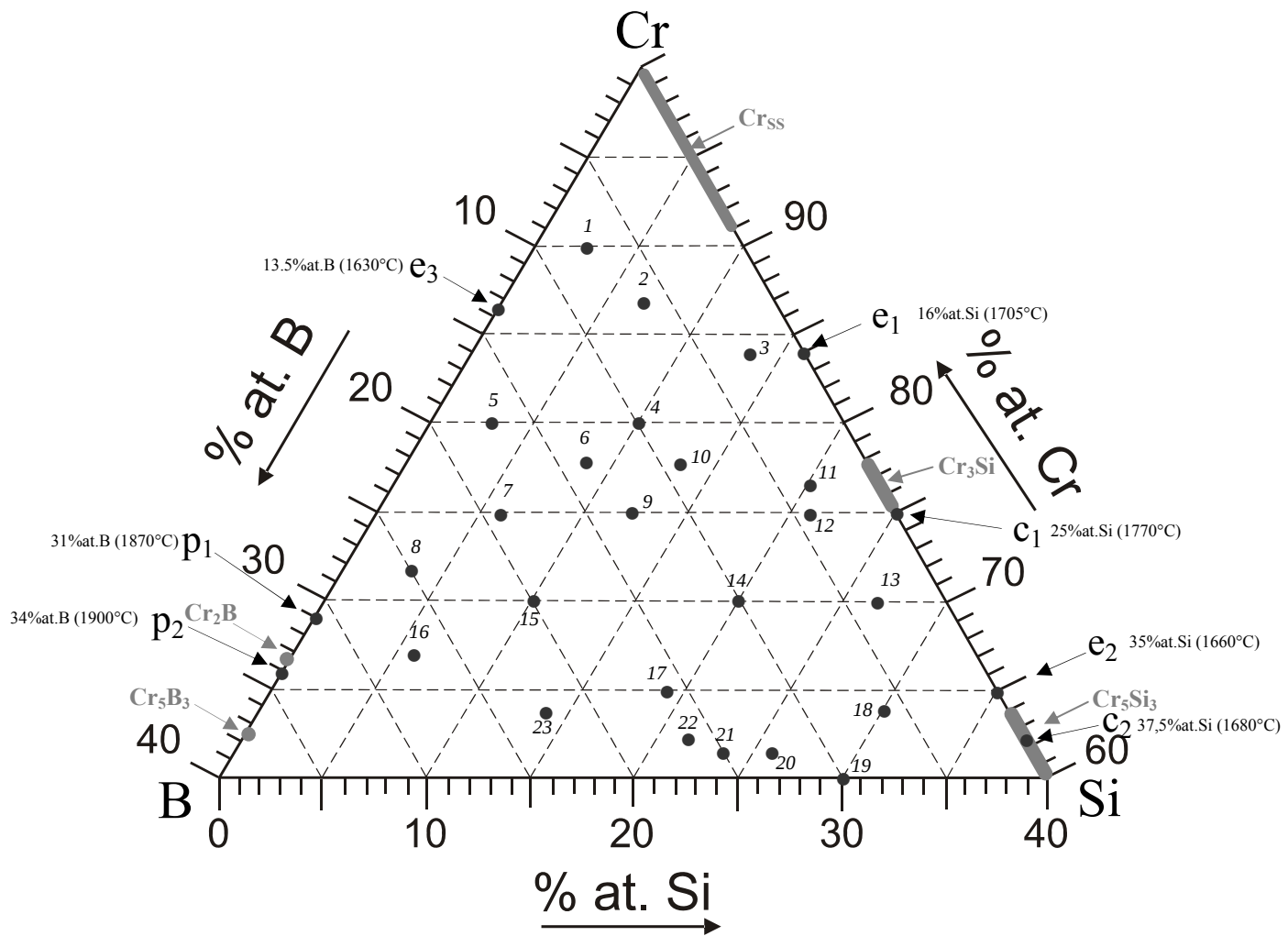


Figura 5.24: Triângulo de Gibbs do ternário Cr-Si-B com as composições nominais das amostras.

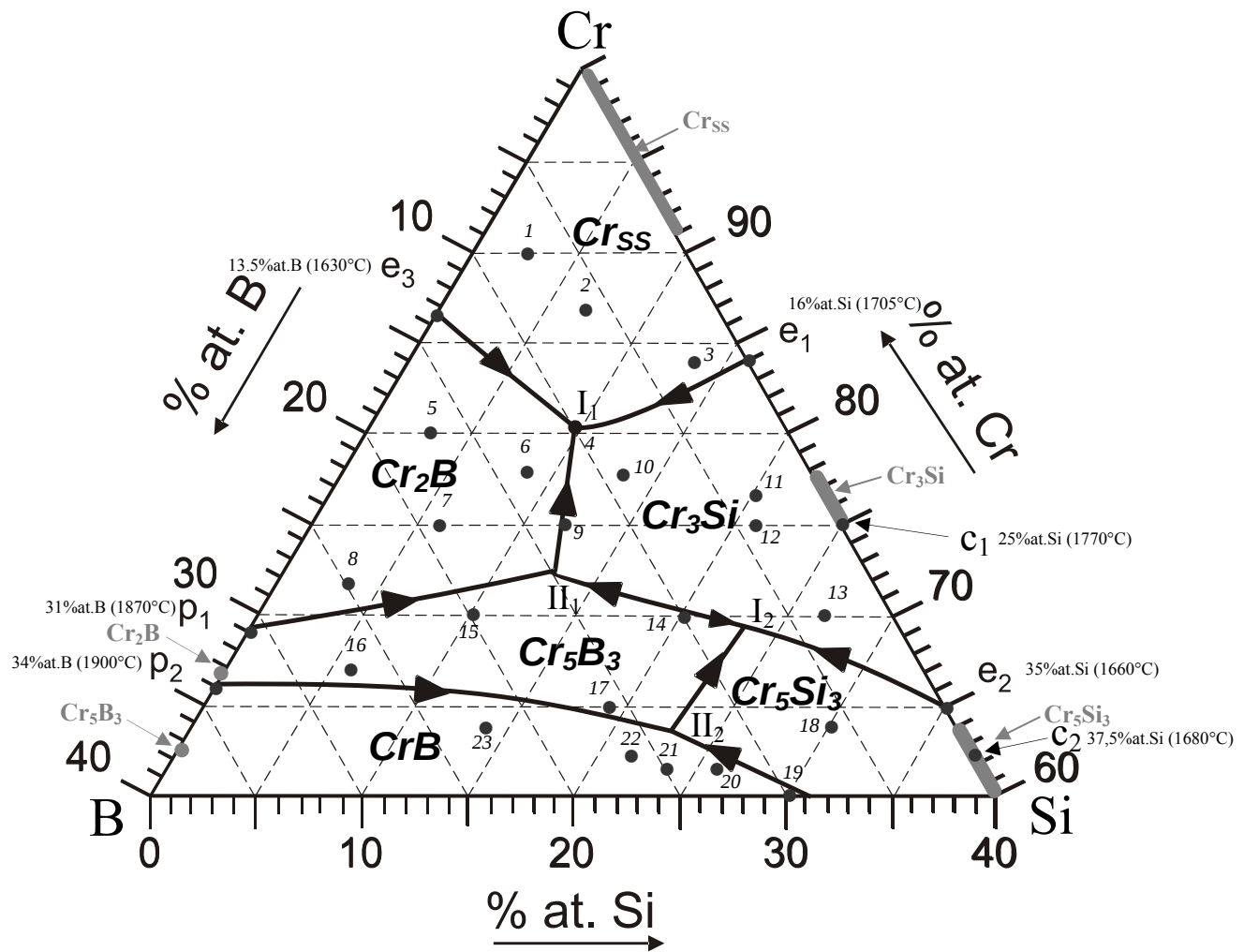


Figura 5.25: Projeção *liquidus* (100%at.Cr–40%at.Si–40%at.B) com as indicações das composições das amostras produzidas.

Tabela 5.3: Composições das amostras ternárias preparadas neste trabalho (Cr–Si–B).

Amostra n°	Composição Nominal (%at.)	Massa antes da fusão (g)	Perda de massa (g) (1)	Perda de massa (%) (2)
1	90Cr2Si8B	3,0003	0,0122	0,407
2	87Cr6,5Si6,5B	3,0006	0,0105	0,350
3	84Cr13Si3B	3,0001	0,0103	0,343
4	80Cr10Si10B	3,0002	0,0123	0,410
5	80Cr3Si17B	3,0005	0,0124	0,413
6	78Cr9Si13B	3,0000	0,0120	0,340
7	75Cr6Si19B	3,0000	0,0248	0,827
8	72Cr3Si25B	3,0002	0,0153	0,510
9	75Cr12Si13B	3,0004	0,0068	0,227
10	78Cr13Si9B	3,0001	0,0391	1,303
11	77Cr20Si3B	3,0008	0,0380	1,266
12	75Cr21Si4B	3,0003	0,0226	0,753
13	70Cr27Si3B	3,0003	0,0108	0,306
14	70Cr20Si10B	3,0009	0,0083	0,277
15	70Cr10Si20B	3,0009	0,0361	1,203
16	67Cr6Si27B	3,0003	0,0187	0,623
17	65Cr19Si16B	3,0005	0,0134	0,447
18	64Cr30Si6B	3,0005	0,0079	0,263
19	60Cr30Si10B	3,0004	0,0029	0,087
20	62Cr26Si12B	3,0000	0,0087	0,290
21	62Cr23Si15B	3,0002	0,0093	0,310
22	63Cr21Si16B	3,0002	0,0686	2,287
23	64Cr14Si22B	3,0003	0,0376	1,253

(1) massa perdida durante a fusão expressa em gramas; (2) massa perdida durante a fusão expressa em porcentagem.

Tabela 5.4: Intervalo de composição calculado para cada amostra considerando a perda de massa durante a fusão.

Amostra n°	Composição Nominal (%at.)	Intervalo de Composição Real		
		Perda em Cr (%at.) (1)	Perda em Si (%at.) (2)	Perda em B (%at.) (3)
1	90Cr2Si8B	89,9Cr2Si8,1B	90,7Cr1,3Si8,0B	91,7Cr2Si6,3B
2	87Cr6,5Si6,5B	86,9Cr6,5Si6,6B	87,5Cr5,9Si6,6B	88,3Cr6,6Si5,1B
3	84Cr13Si3B	83,9Cr13,1Si3B	84,5Cr12,5Si3B	85,3Cr13,2Si1,5B
4	80Cr10Si10B	79,9Cr10Si10,1B	80,5Cr9,4Si10,1B	81,4Cr10,2Si8,4B
5	80Cr3Si17B	79,9Cr3Si17,1B	80,5Cr2,4Si17,1B	81,3Cr3,1Si15,6B
6	78Cr9Si13B	77,9Cr9Si13,1B	78,4Cr8,5Si13,1B	79,1Cr9,1Si11,8B
7	75Cr6Si19B	74,8Cr6Si19,2B	76Cr4,8Si19,2B	77,5Cr6,2Si16,3B
8	72Cr3Si25B	71,9Cr3Si25,1B	72,5Cr2,3Si25,2B	73,4Cr3,1Si23,5B
9	75Cr12Si13B	74,9Cr12,1Si13B	75,3Cr11,7Si13B	75,7Cr12,1Si12,2B
10	78Cr13Si9B	77,8Cr13,1Si9,1B	79,7Cr11,1Si9,2B	82,5Cr13,7Si3,8B
11	77Cr20Si3B	76,7Cr20,2Si3,1B	78,6Cr18,3Si3,1B	81,4Cr21,1Si2,5B
12	75Cr21Si4B	74,8Cr21,1Si4,1B	75,9Cr20Si4,1B	77,4Cr21,7Si0,9B
13	70Cr27Si3B	69,9Cr27,1Si3B	70,4Cr26,6Si3B	71Cr27,4Si1,6B
14	70Cr20Si10B	69,9Cr20Si10,1B	70,3Cr19,6Si10,1B	70,7Cr20,2Si9,1B
15	70Cr10Si20B	69,7Cr10,1Si20,2B	71,2Cr8,4Si20,4B	73,4Cr10,5Si16,1B
16	67Cr6Si27B	66,8Cr6,1Si27,1B	67,6Cr5,1Si27,3B	68,3Cr6,2Si25,3B
17	65Cr19Si16B	64,8Cr19,1Si16,1B	65,4Cr18,5Si16,1B	66,1Cr19,3Si14,6B
18	64Cr30Si6B	63,9Cr30,1Si6B	64,3Cr29,7Si6B	64,7Cr30,3Si5B
19	60Cr30Si10B	59,9Cr30Si10,1B	60,1Cr29,9Si10B	60,2Cr30,1Si9,7B
20	62Cr26Si12B	61,9Cr26,1Si12B	62,3Cr25,7Si12B	62,7Cr26,3Si11B
21	62Cr23Si15B	61,9Cr23,1Si15B	62,3Cr22,7Si15B	62,7Cr23,3Si14B
22	63Cr21Si16B	62,3Cr21,4Si16,3B	65,1Cr18,3Si16,6B	68,9Cr23Si8,1B
23	64Cr14Si22B	63,6Cr14,2Si22,2B	65,1Cr14,3Si20,6B	67,1Cr9,8Si23,1B

Composição calculada da amostra (%at.), considerando que toda a perda de massa esteja associada à perda de: (1) cromo; (2) silício; e (3) boro, durante a fusão.

A composição do líquido eutético na região rica em Cr do sistema Cr–Si se encontra em 16%at. Si a 1705°C, ao contrário do valor reportado pelo diagrama atualmente aceito (Figura 2.3). Para o sistema Cr–B a composição do líquido eutético está em 13,5%at. B a 1630°C. Estes dois eutéticos estão representados na Figura 5.25 por e_1 e e_3 , respectivamente.

Nos difratogramas das amostras 1 e 2, 90Cr2Si8B e 87Cr6,5Si6,5B, respectivamente, apresentados na Figura 5.26, as fases encontradas no estado bruto de fusão foram Cr_{SS} e Cr_2B . As micrografias dessas amostras são apresentadas na Figura 5.27. A análise de EDS revelou que o cromo é a fase primária com tom cinza claro. O teor de silício medidos nos precipitados primário de Cr_{SS} da amostra 90Cr2Si8B foi de $9,35 \pm 0,19\%$ at. Si. Segundo Massalski (1990), a fase Cr_{SS} admite solubilidade de até 9,5%at. Si e não admite solubilidade em B. A fase primária Cr_{SS} é envolvida por um eutético formado por $Cr_{SS} + Cr_2B$.

As fases presentes na amostra 5, com composição 80Cr3Si17B, são as mesmas das amostras anteriores, com exceção do precipitado primário, que neste caso é a fase Cr_2B , conforme observado na microestrutura apresentada na Figura 5.28. A fase primária Cr_2B é também envolvida pelo eutético formado por $Cr_{SS} + Cr_2B$. As diferenças de tonalidades da fase Cr_2B observadas nas micrografias da amostra 5 são devidas às diferentes orientações cristalográficas dos seus grãos. O difratograma dessa amostra é apresentado na Figura 5.29.

A amostra 4, com composição 80Cr10Si10B, apresentou uma microestrutura típica eutética composta pelas fases Cr_{SS} , Cr_3Si e Cr_2B , conforme observado na Figura 5.30, indicando uma composição eutética ternária concidente com aquela da amostra 4. O difratograma dessa amostra é apresentado na Figura 5.31. A fase Cr_2B se apresenta com morfologia acicular em tom cinza escuro, a fase Cr_3Si em tom cinza intermediário e a fase Cr_{SS} em tom cinza claro.

A partir dos resultados destas amostras, tem-se uma linha monovariante (e_3 - I_1) partindo do ponto e_3 , e terminando no ponto I_1 , separando as regiões de precipitação primárias

de Cr_{55} e de Cr_2B . A ausência de Cr_3Si nas microestruturas das amostras 1, 2 e 5 indica que a solidificação destas amostras termina antes que a composição do líquido atinja a composição do eutético ternário I_1 .

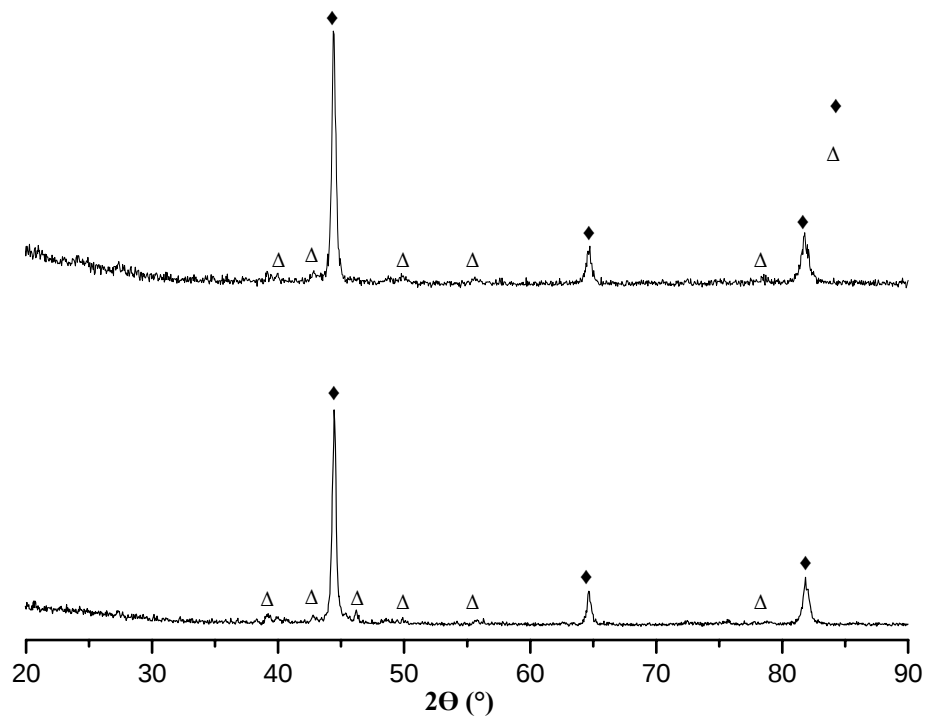


Figura 5.26: Difratomogramas das amostras 1 (90Cr2Si8B) e 2 (87Cr6,5Si6,5B) no estado bruto de fusão.

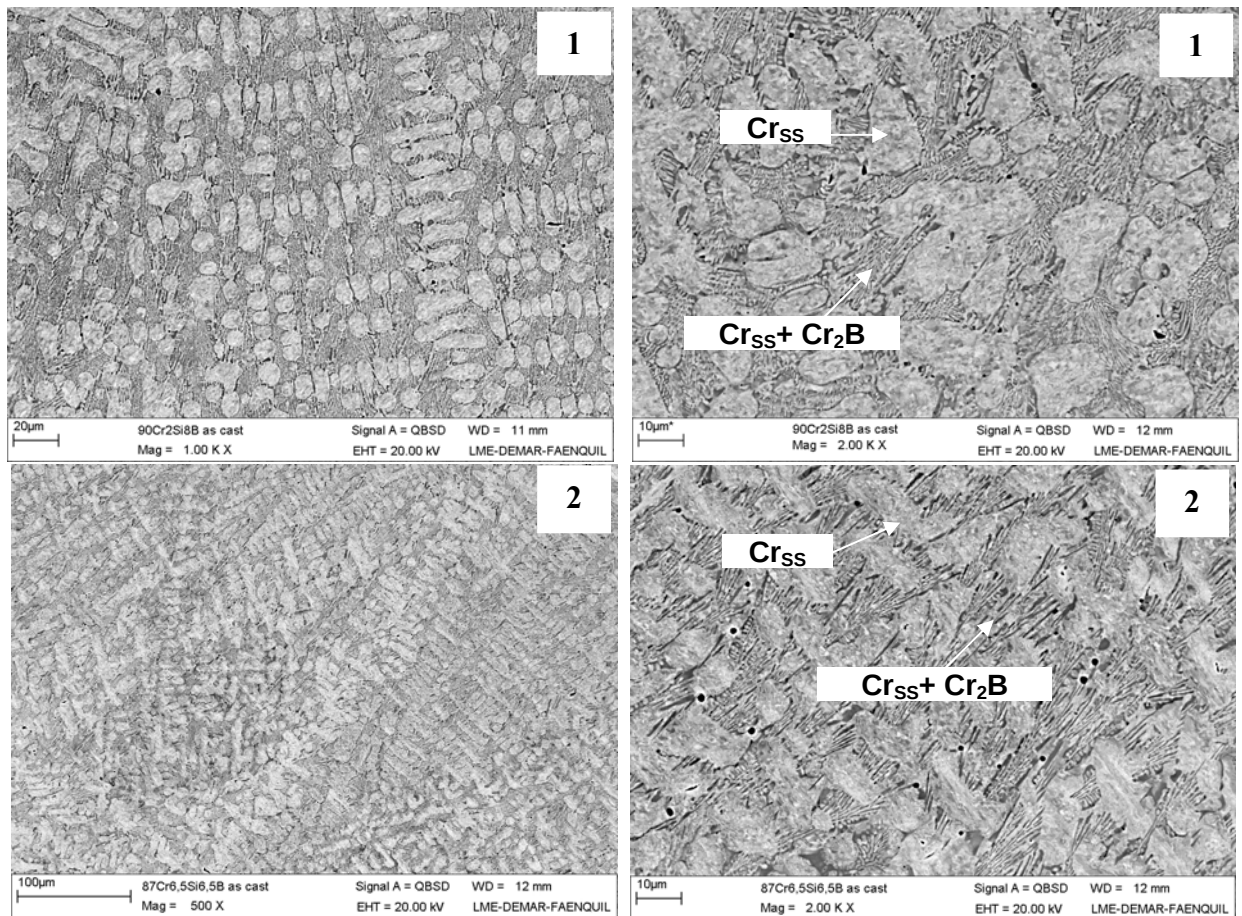


Figura 5.27: Micrografias das amostras 1 (90Cr2Si8B) e 2 (87Cr6,5Si6,5B) no estado bruto de fusão.

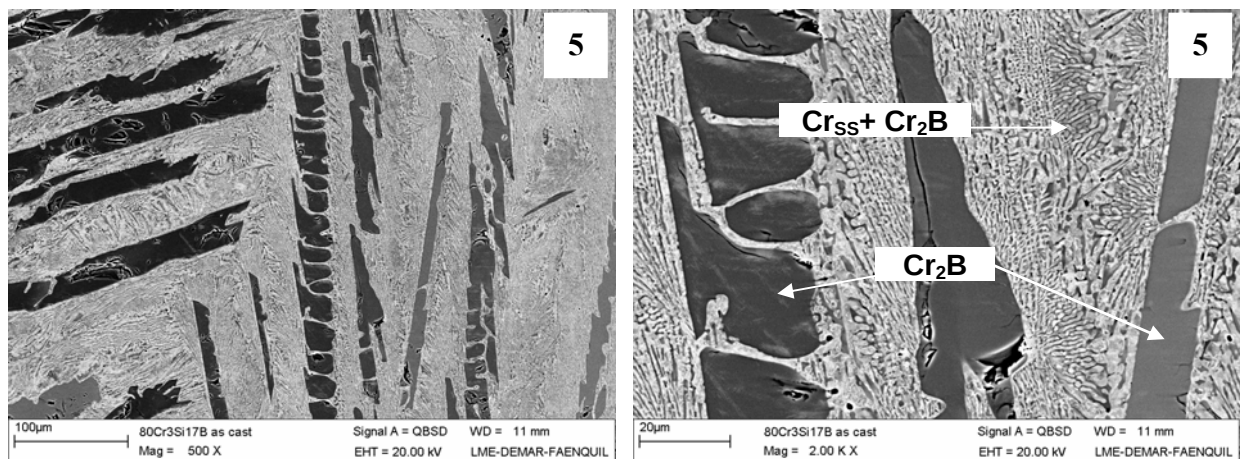


Figura 5.28: Micrografias da amostra 5 (80Cr3Si17B) no estado bruto de fusão.

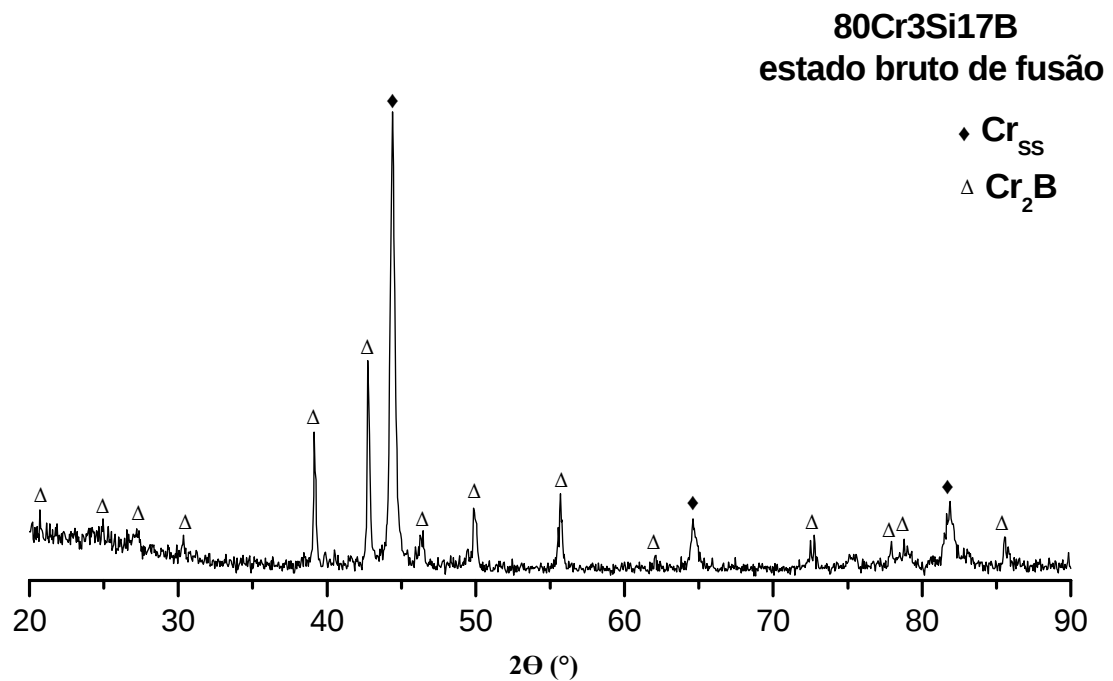


Figura 5.29: Difratoograma da amostra 5 (80Cr3Si17B) no estado bruto de fusão.

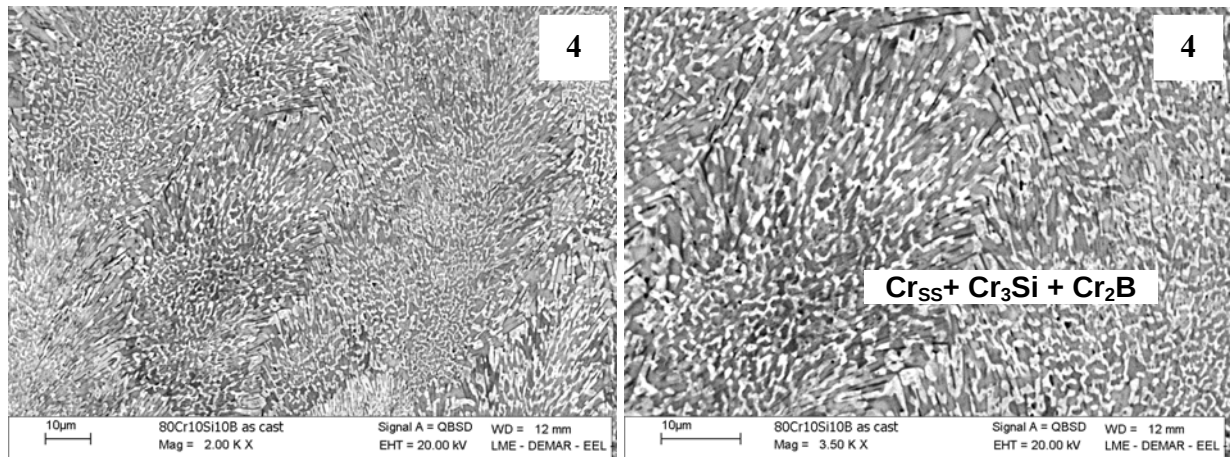


Figura 5.30: Micrografias da amostra 4 (80Cr10Si10B) no estado bruto de fusão.

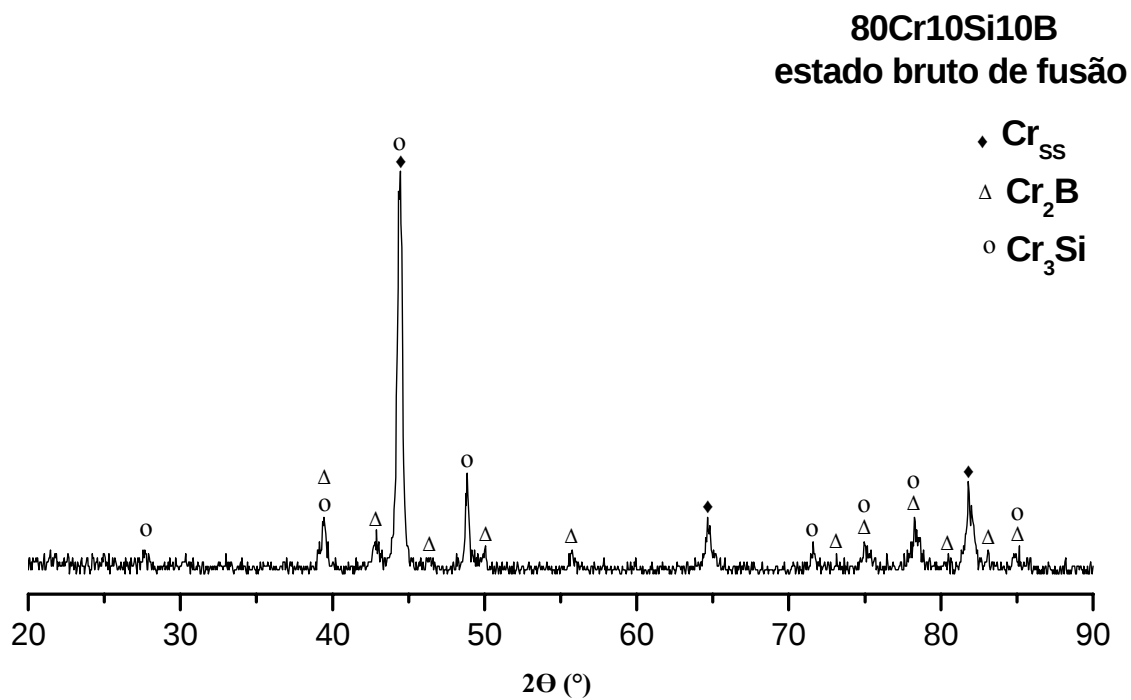


Figura 5.31: Difratoograma da amostra 4 (80Cr10Si10B) no estado bruto de fusão.

Os difratogramas das amostras 3 e 11, com composições 84Cr13Si3B e 77Cr20Si3B, respectivamente, apresentados na Figura 5.32, indicam que as fases encontradas em suas microestruturas no estado bruto de fusão foram Cr_{SS} , Cr_3Si e Cr_2B . As micrografias dessas amostras são apresentadas na Figura 5.33. A amostra 3 apresenta em sua microestrutura a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si}$ sem deixar evidente a formação de uma fase primária. A fase Cr_{SS} se apresenta em tom cinza claro (EDS: $9,64 \pm 0,07\% \text{at. Si}$) e a fase Cr_3Si se apresenta em tom cinza escuro (EDS: $18,82 \pm 0,20\% \text{at. Si}$). A solidificação termina com a decomposição do líquido remanescente no eutético ternário $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$. Na amostra 11, o precipitado primário corresponde à fase Cr_3Si com teor de Si medido por EDS de $22,85 \pm 0,11\% \text{at. Si}$. Em seguida tem-se a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_2\text{B} + \text{Cr}_3\text{Si}$ com a solidificação terminando no eutético ternário I_1 ($\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$). As diferenças de tonalidades da fase Cr_3Si observadas nas micrografias da amostra 11 são devidas às diferentes orientações cristalográficas dos seus grãos. Outra monovariante, e_1-I_1 , irá separar as regiões de precipitação primárias de Cr_{SS} e de Cr_3Si , como mostrado na Figura 5.25. Não foi possível observar claramente na amostra 3, em sua microestrutura, a precipitação primária da fase Cr_{SS} . A quantidade de precipitados primários da fase Cr_{SS} deve ser muito pequena, devendo esta amostra estar posicionada próximo à monovariante e_1-I_1 .

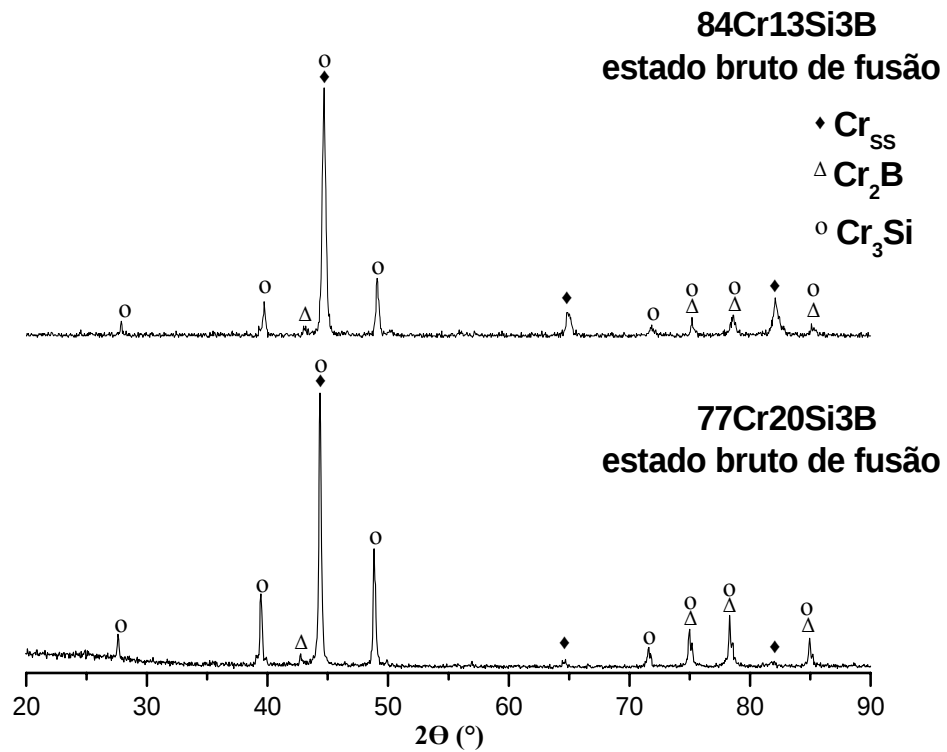


Figura 5.32: Difratogramas das amostras 3 (84Cr13Si3B) e 11 (77Cr10Si3B) no estado bruto de fusão.

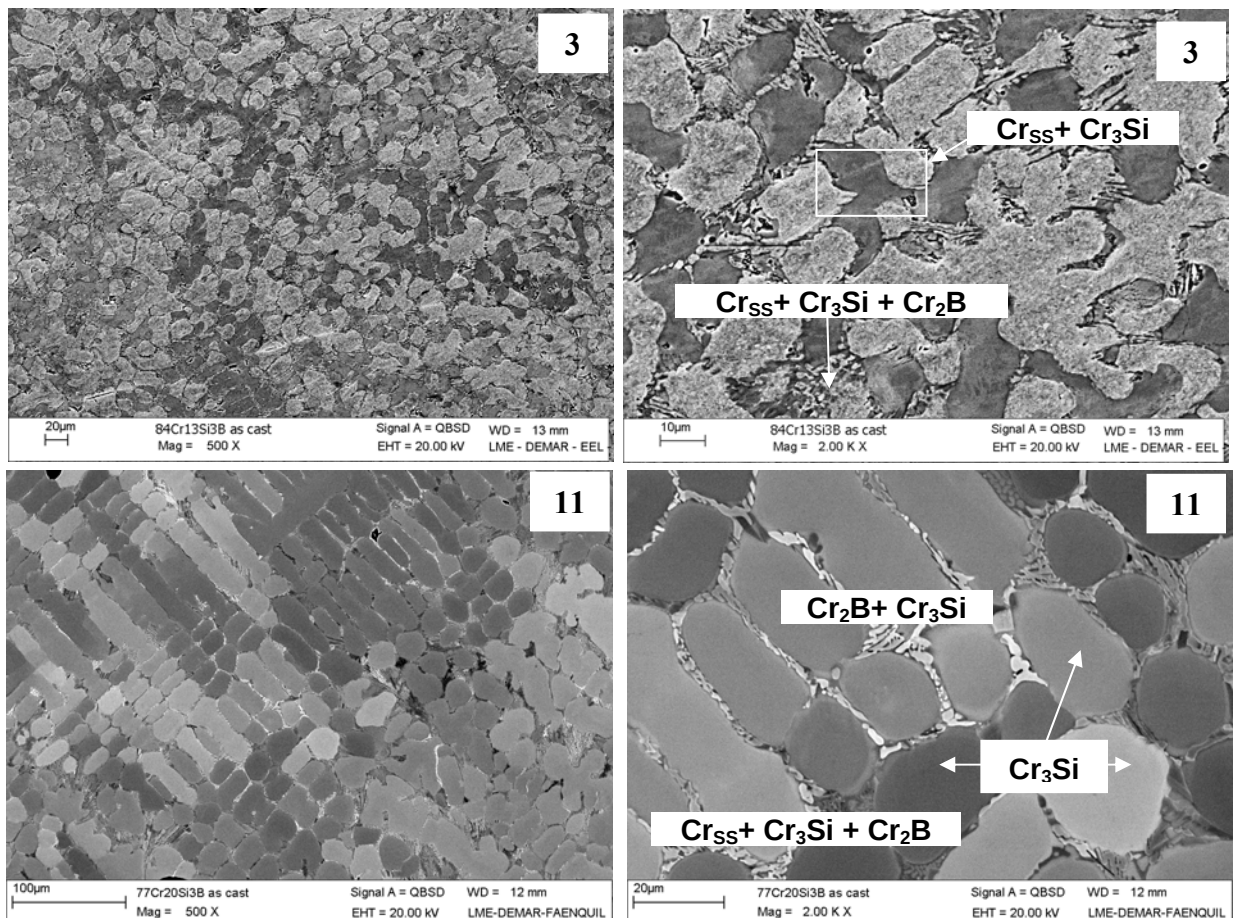


Figura 5.33: Micrografias das amostras 3 (84Cr13Si3B) e 11 (77Cr10Si3B) no estado bruto de fusão.

As microestruturas das amostras 6, 9 e 10, com composições 78Cr9Si13B, 75Cr12Si13B e 78Cr13Si9B, respectivamente, também apresentaram as fases Cr_{SS} , Cr_3Si e Cr_2B . Os difratogramas dessas amostras são apresentados na Figura 5.34 e suas micrografias na Figura 5.35. A fase Cr_2B precipitou primariamente na amostra 6, seguida diretamente pela precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$ (eutético ternário I_1). Já amostra 9 não apresentou em sua microestrutura a presença de precipitados primários. Observa-se a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_2\text{B} + \text{Cr}_3\text{Si}$ seguida pela formação do eutético ternário $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$. Assim uma monovariante irá se desenvolver no interior do ternário (II_1 - I_1), passando pela composição da amostra 9, terminando no ponto I_1 . A amostra 10 apresentou em sua microestrutura precipitados primários da fase Cr_3Si , confirmados por EDS ($18,91\% \pm 0,12\% \text{at. Si}$). Em seguida tem-se a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_2\text{B} + \text{Cr}_3\text{Si}$, seguido de $\text{Cr}_{\text{SS}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$. A monovariante II_1 - I_1 irá separar as regiões de precipitação primária de Cr_2B e de Cr_3Si .

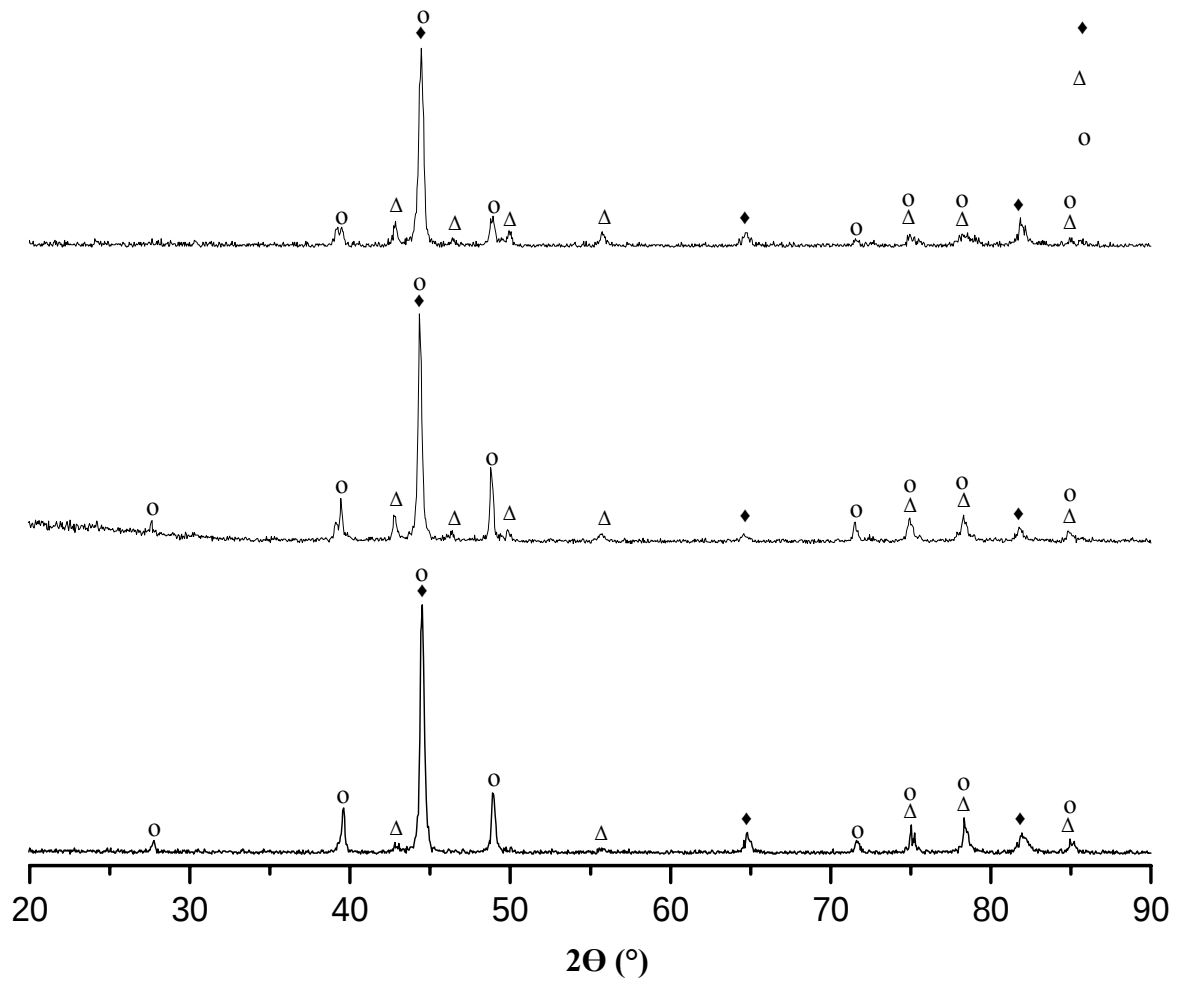


Figura 5.34: Difrátogramas das amostras 6 ($78\text{Cr}9\text{Si}13\text{B}$), 9 ($75\text{Cr}12\text{Si}13\text{B}$) e 10 ($78\text{Cr}13\text{Si}9\text{B}$) no estado bruto de fusão.

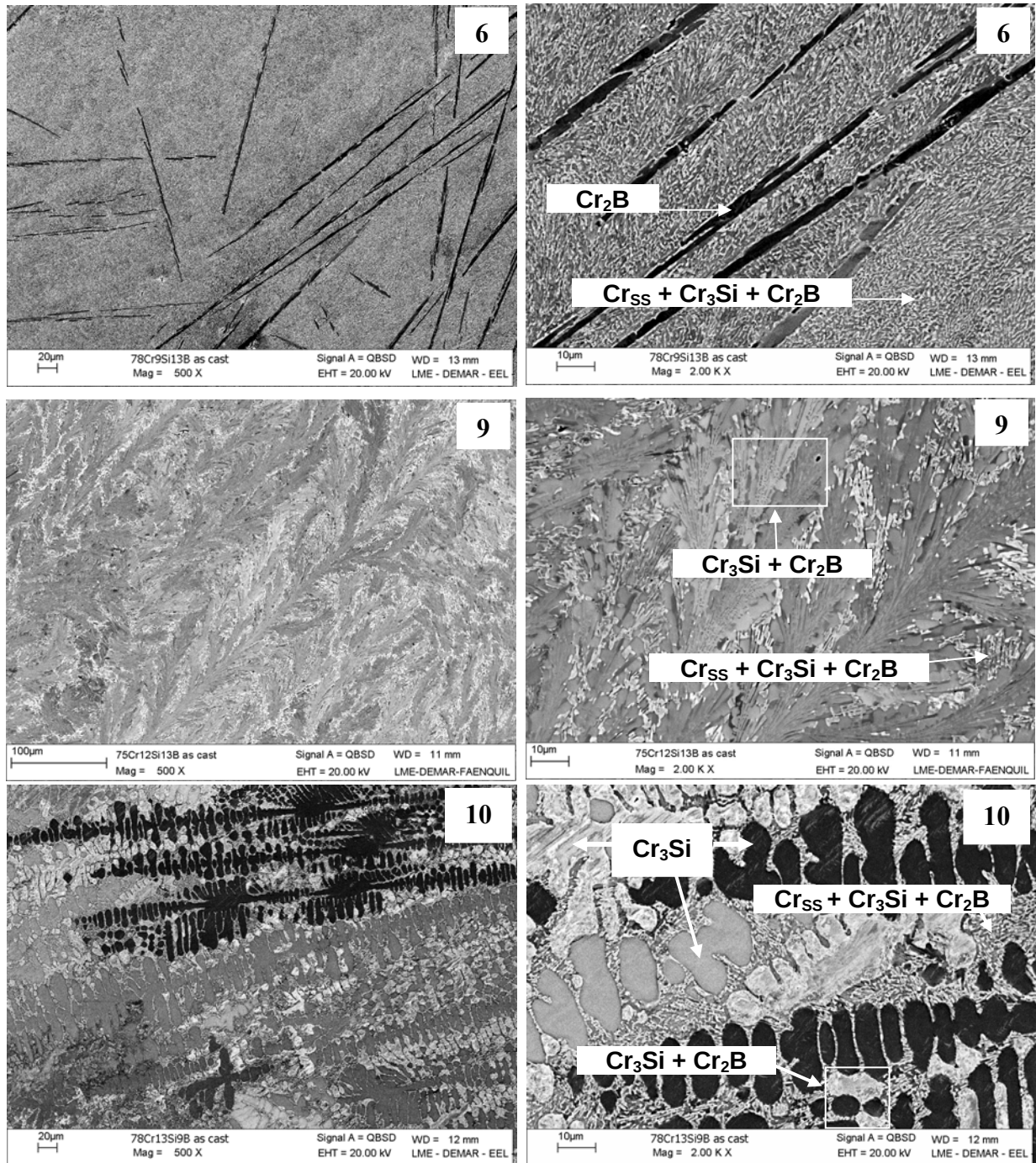


Figura 5.35: Micrografias das amostras 6 (78Cr9Si13B), 9 (75Cr12Si13B) e 10 (78Cr13Si9B) no estado bruto de fusão.

As composições dos líquidos peritéticos do sistema Cr–B, se encontram em 31%at. B a 1870°C e 34%at. B a 1900°C. Estes dois peritéticos estão representados na Figura 5.25 por p_1 e p_2 , respectivamente.

As fases presentes nas microestruturas da amostra 7, com composição 75Cr6Si19B, e da amostra 8, com composição 72Cr3Si25B, são Cr_{SS} , Cr_3Si e Cr_2B . Seus difratogramas são apresentados na figura 5.36 e suas micrografias na Figura 5.37. Nas micrografias destas amostras, observa-se que houve a precipitação primária da fase Cr_2B , seguida diretamente pela precipitação simultânea de $Cr_{SS} + Cr_3Si + Cr_2B$, de forma equivalente ao observado na microestrutura da amostra 6. Esta semelhança no caminho de solidificação das três amostras 6, 7 e 8 está compatível com a proposta de projeção *liquidus* uma vez que as composições destas amostras estão aproximadamente sobre a linha que une a composição estequiométrica da fase Cr_2B com o ponto eutético ternário I_1 .

Os difratogramas das amostras 15 e 16 (70Cr10Si20B e 67Cr6Si27B) também mostram a presença das fases Cr_{SS} , Cr_3Si e Cr_2B juntamente com a fase Cr_5B_3 em suas microestruturas. Em suas micrografias (Figura 5.38), observa-se a precipitação primária da fase Cr_5B_3 . É possível que a solidificação passe por uma monovariante do tipo peritética ($L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$), mas não foi possível distinguir estes dois boretos por contraste nas micrografias. Em seguida, ocorre a precipitação simultânea de $Cr_3Si + Cr_2B$, com a solidificação terminando no eutético ternário $Cr_{SS} + Cr_3Si + Cr_2B$. Seus difratogramas são apresentados na figura 5.39. O microconstituente eutético ternário não está evidente nas micrografias. Entretanto, a presença de Cr_{SS} nas microestruturas das amostras, identificada pelos difratogramas, só é possível com o término da solidificação das amostras no ponto I_1 . A monovariante do tipo peritética ($L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$), iniciada em p_1 , separa as regiões de precipitação primária de Cr_2B e de Cr_5B_3 e termina no ponto II_1 , conforme mostrado na figura 5.25.

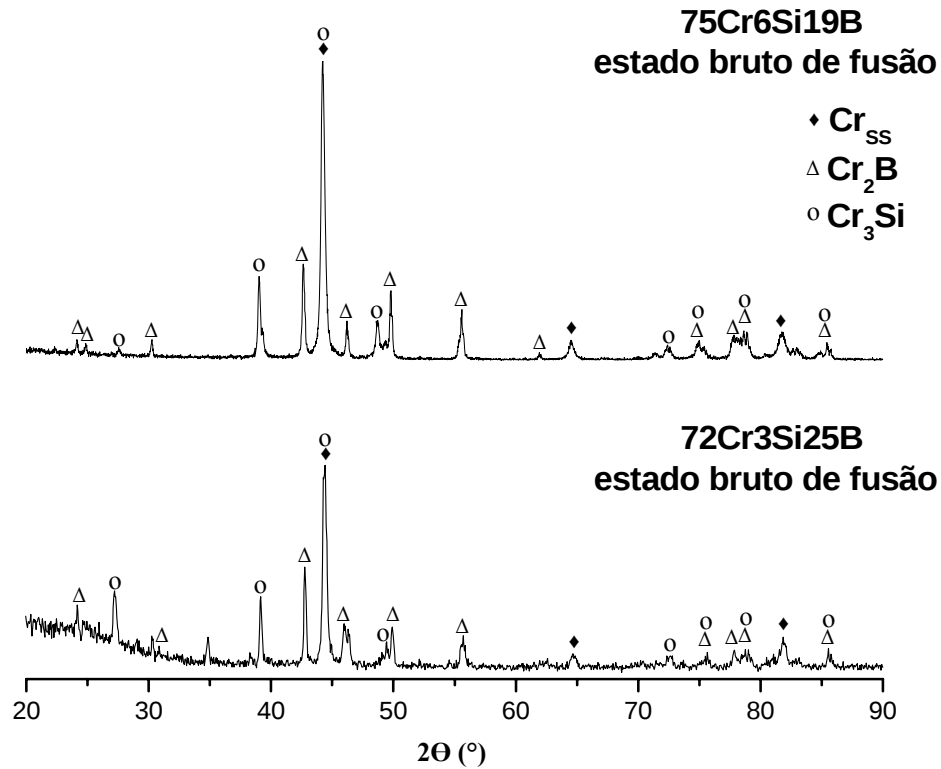


Figura 5.36: Difrátogramas das amostras 7 (75Cr6Si19B) e da amostra 8 (72Cr3Si25B) no estado bruto de fusão.

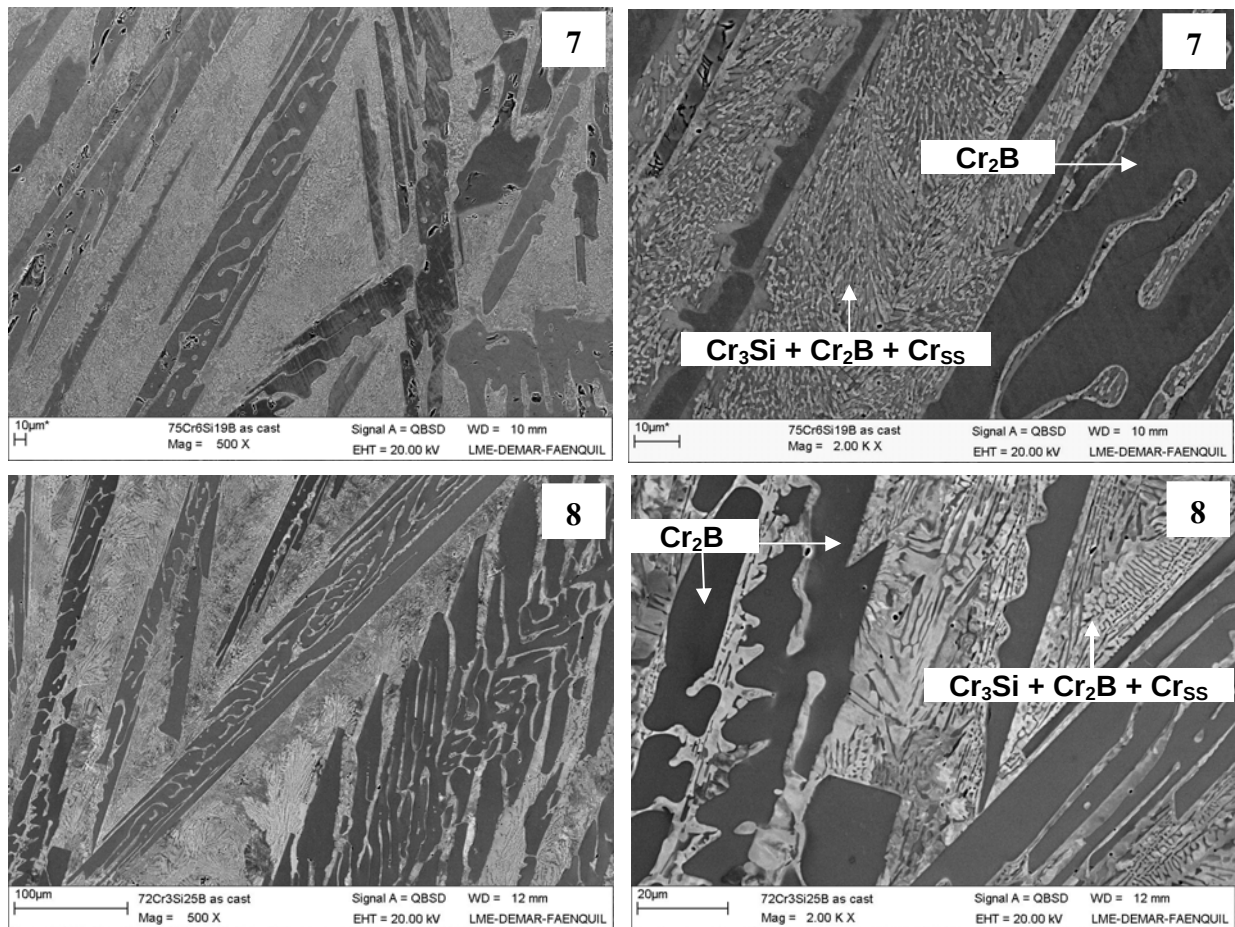


Figura 5.37: Micrografias das amostras 7 (75Cr6Si19B) e da amostra 8 (72Cr3Si25B) no estado bruto de fusão.

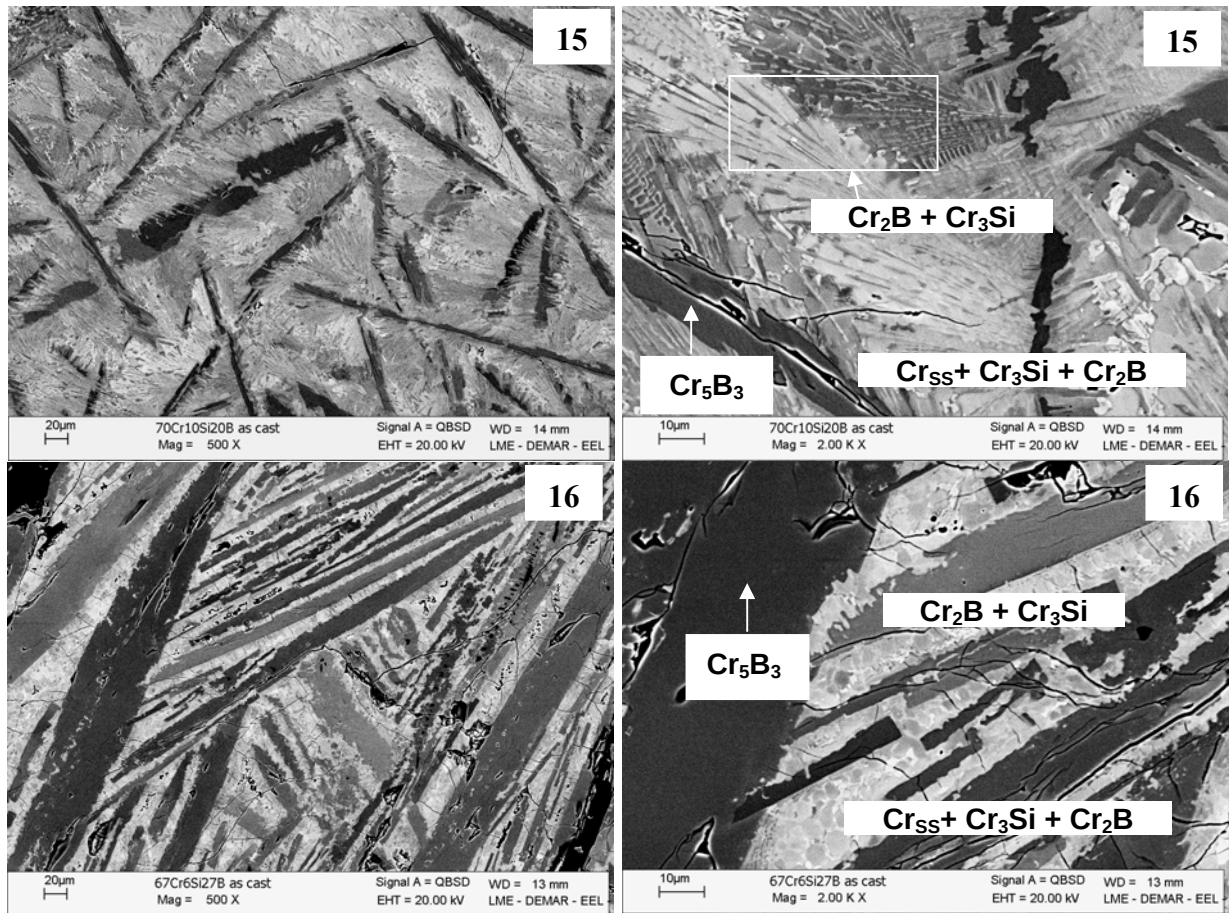


Figura 5.38: Micrografias amostras 15 (70Cr10Si20B) e 16 (67Cr6Si27B) no estado bruto de fusão.

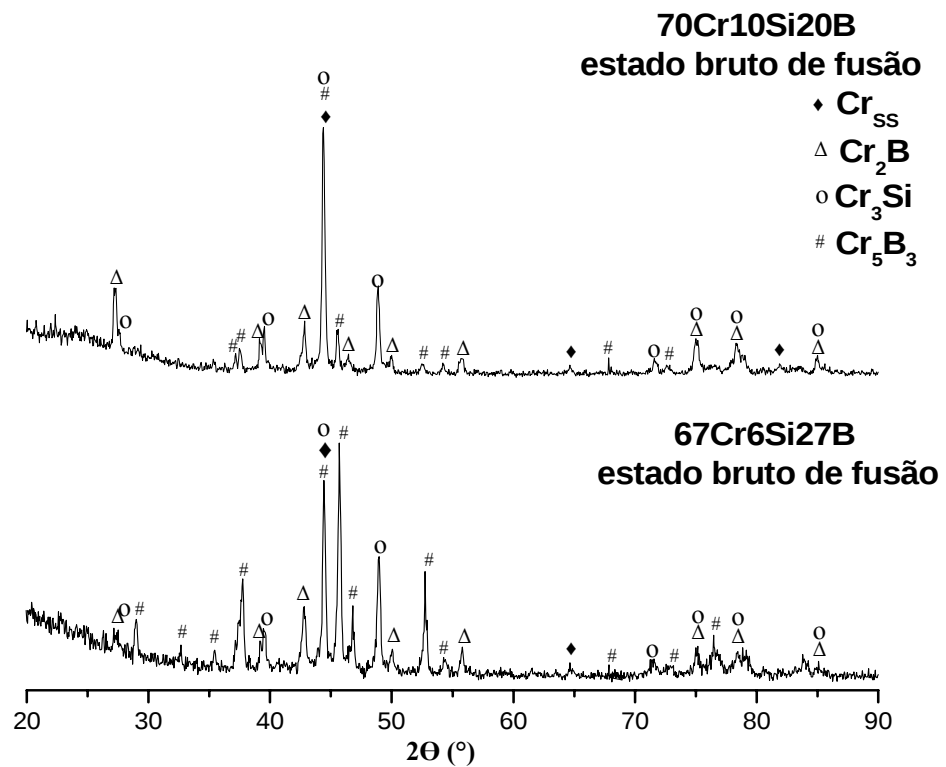


Figura 5.39: Difratogramas das amostras 15 (70Cr10Si20B) e 16 (67Cr6Si27B) no estado bruto de fusão.

Micrografias da amostra 13 com composição 70Cr27Si3B são mostradas na Figura 5.40 e o difratograma na Figura 5.41, onde as fases Cr_3Si e Cr_5Si_3 foram identificadas. A microestrutura apresenta a fase Cr_3Si primária, seguida pela precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$ e, posteriormente, das fases $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$. Note que a decomposição monovariante do líquido ($\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$) envolvendo os precipitados primários de Cr_3Si , é formada majoritariamente pela fase Cr_5Si_3 (fase com contraste escuro). A mudança para a decomposição invariante do líquido ($\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$) fica evidente pelo aumento da fração de Cr_3Si (fase com contraste claro) presente na última região a solidificar na microestrutura. Não foi possível identificar a fase Cr_5B_3 no difratograma provavelmente devido à sua pequena fração volumétrica na microestrutura.

A Figura 5.42 apresenta o difratograma da amostra 14 com composição 70Cr20Si10B. As fases encontradas foram Cr_3Si , Cr_5B_3 e Cr_5Si_3 . Na micrografia desta amostra (Figura 5.43), observa-se a presença de dois eutéticos, indicando que houve precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{B}_3$ (microestrutura mais fina), com a solidificação terminando no eutético ternário $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$ (partículas mais grossas). A ausência de Cr_2B na microestrutura sugere que a composição do líquido não evolui na direção da invariante II_1 . Esta hipótese pode ser sustentada pela existência de um pseudo-binário formado pelo corte vertical que passa pelos pontos de fusão congruente de Cr_3Si e CrB , como representado na Figura 5.44, pela linha tracejada. A interseção dessa linha com a monovariante $\text{II}_1\text{--II}_2$, é representada pelo ponto m_1 , na Figura 5.44. Note que a composição da amostra 14 está situada exatamente sobre este provável pseudo-binário $\text{Cr}_3\text{Si}\text{--CrB}$. A presença da fase Cr_5Si_3 nesta amostra indica que a solidificação termina no eutético ternário I_2 , $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$ e, portanto, esta amostra deve estar ligeiramente posicionada a direita da sua composição nominal.

A Figura 5.45 apresenta o difratograma da amostra 18 com composição 64Cr30Si6B. As fases encontradas foram Cr_3Si , Cr_5Si_3 e Cr_5B_3 . Na micrografia desta amostra (Figura 5.46), observa-se a fase Cr_5Si_3 como precipitado primário, seguida pelo que supomos ser as fases $\text{Cr}_5\text{B}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$ com a solidificação terminando no eutético ternário $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{B}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$.

Os resultados das amostras 13, 14 e 18 mostram que existe uma monovariante iniciando no ponto e_2 e terminando no ponto I_2 , separando as regiões de precipitação primária de Cr_3Si e Cr_5Si_3 . Outra monovariante une I_2 a II_1 , separando as regiões de precipitação primária de Cr_5B_3 e Cr_3Si . Na Figura 5.44, temos a existência de um pseudo-binário formado pelo corte vertical que passa pelos pontos de fusão congruente de CrB e Cr_3Si , onde existe o ponto máximo m_1 posicionado na monovariante $I_2 - II_1$. A solidificação das amostras posicionadas à esquerda do ponto m_1 irá terminar no eutético ternário I_1 e para as amostras posicionadas à direita do ponto m_1 irá terminar no eutético ternário I_2 .

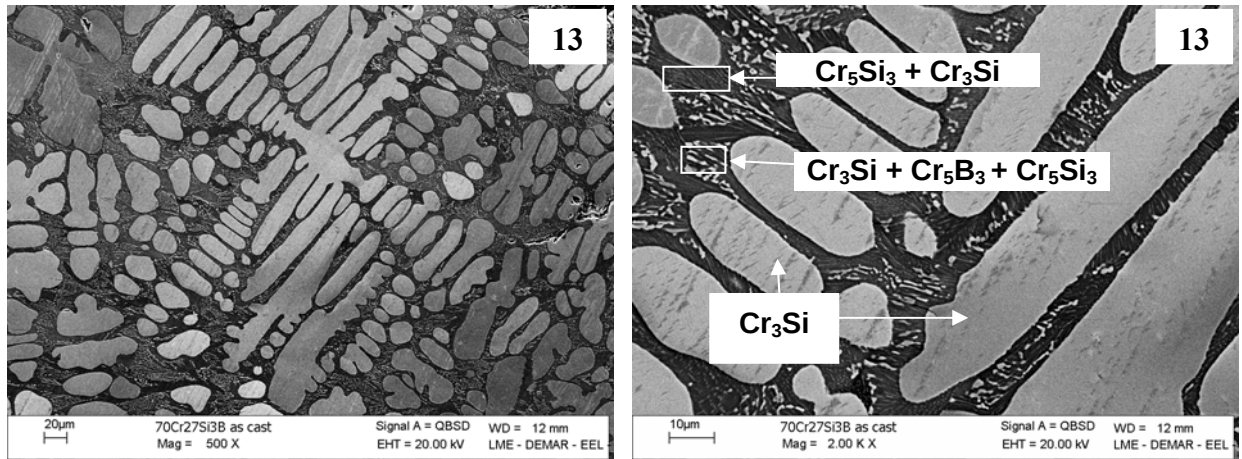


Figura 5.40: Micrografias da amostra 13 (70Cr27Si3B) no estado bruto de fusão.

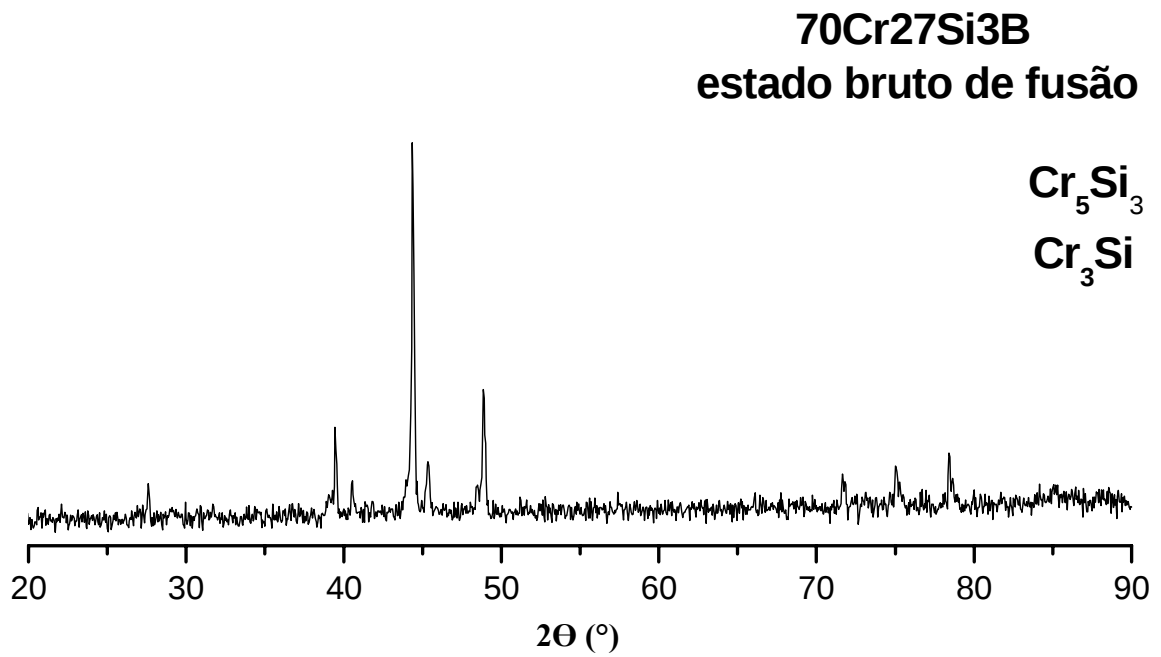


Figura 5.41: Difratoograma da amostra 13 (70Cr27Si3B) no estado bruto de fusão.

70Cr20Si10B
estado bruto de fusão

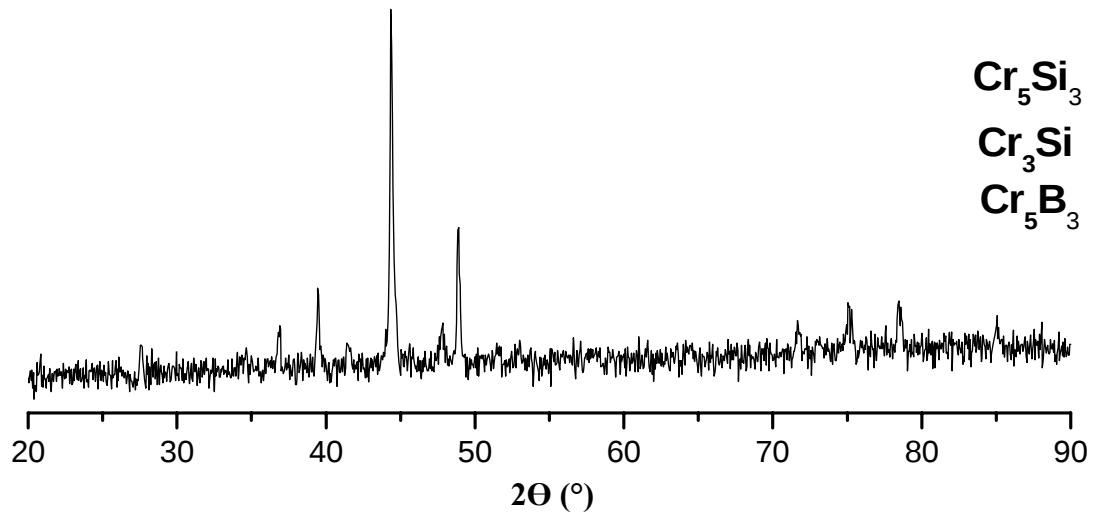


Figura 5.42: Difratoograma da amostras 14 (70Cr20Si10B) no estado bruto de fusão.

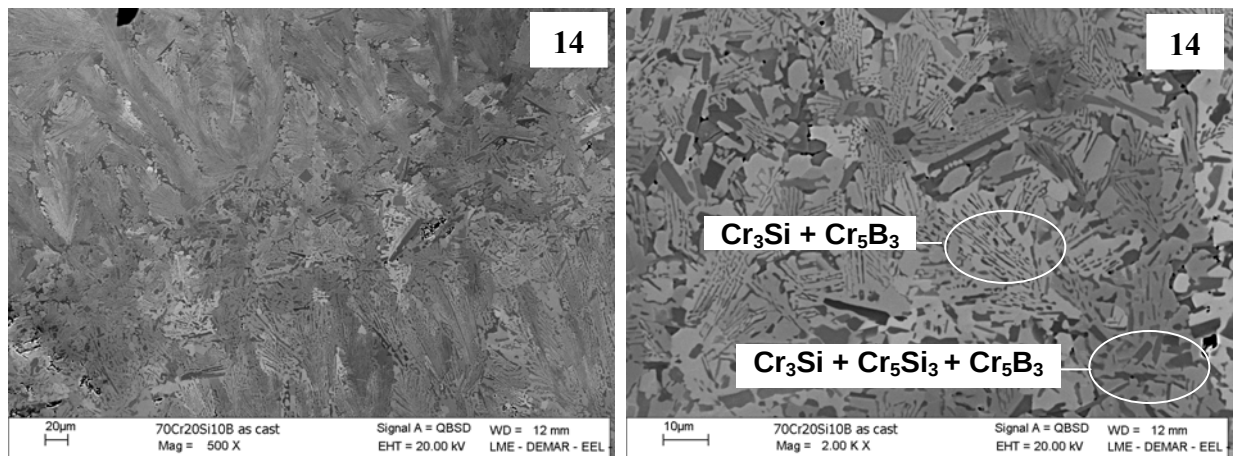


Figura 5.43: Micrografias da amostra 14 (70Cr20Si10B) no estado bruto de fusão.

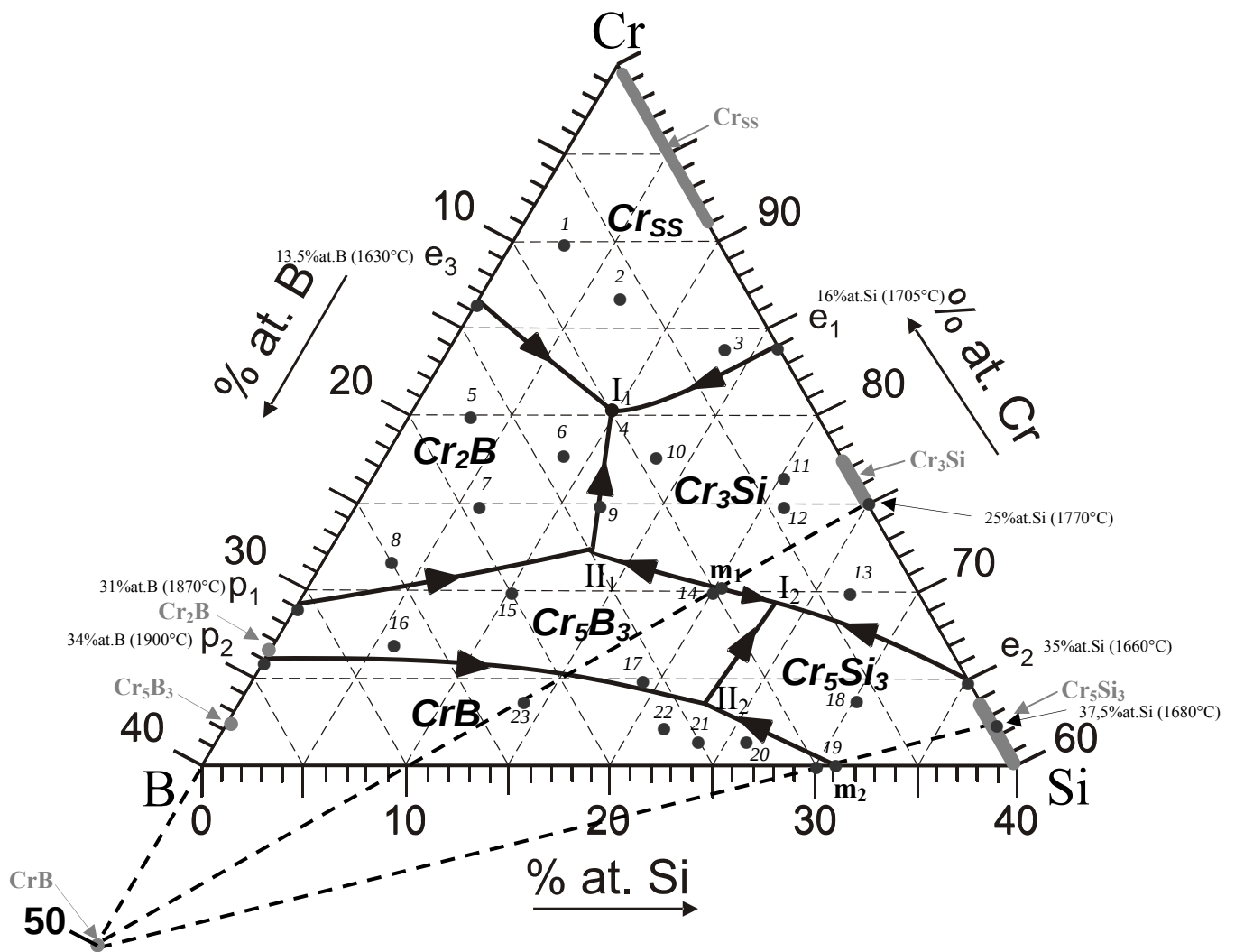


Figura 5.44: Projeção *liquidus* (100 %at.Cr–40 %at.Si–40 %at.B).

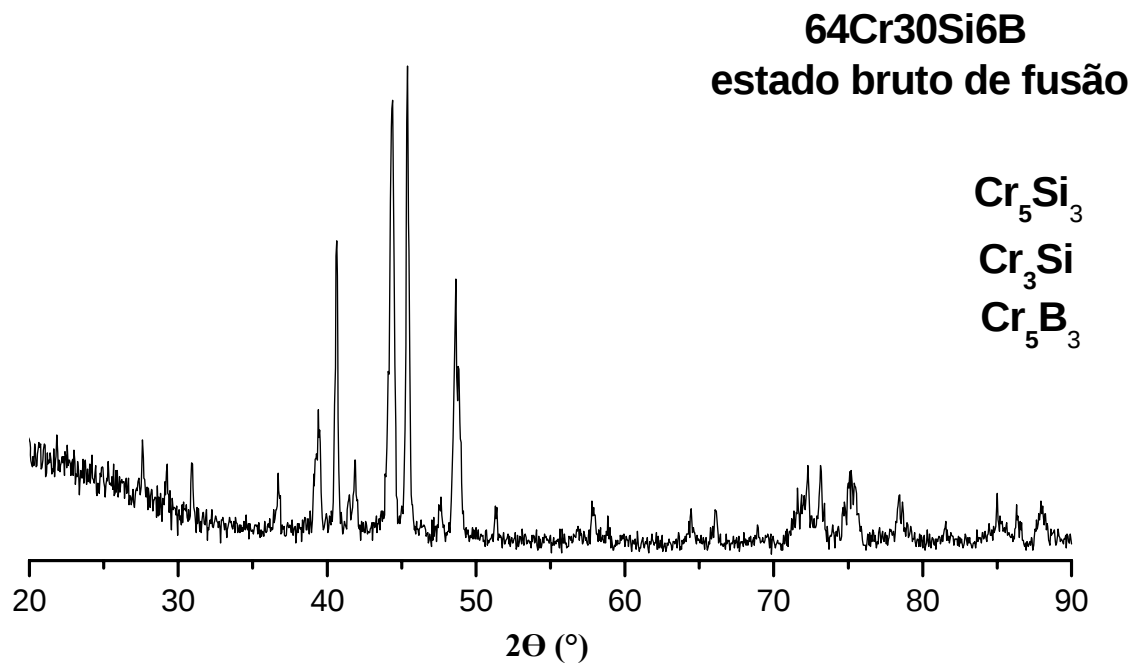


Figura 5.45: Difratoograma da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão.

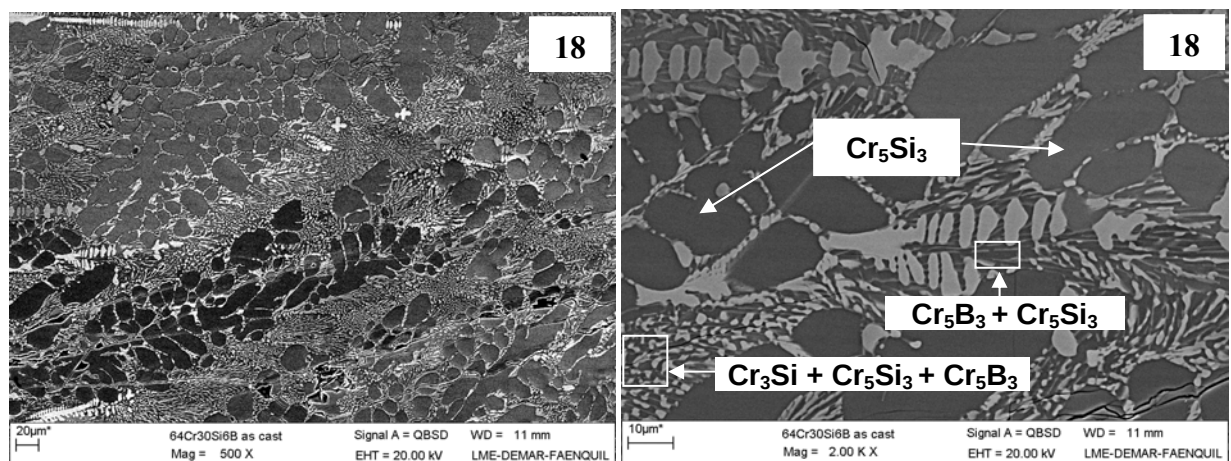


Figura 5.46: Micrografias amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão.

A Figura 5.47 apresenta o difratograma da amostra 17 com composição 65Cr19Si16B. As fases encontradas foram Cr_5Si_3 , Cr_3Si e Cr_5B_3 . Na micrografia desta amostra (Figura 5.48), observa-se a fase Cr_5B_3 como precipitado primário (tom cinza escuro), em seguida tem-se a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{B}_3$ com a solidificação terminando no eutético ternário $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{B}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$.

As microestruturas das amostras 20, 21, e 22 com composições 62Cr26Si12B, 62Cr23Si15B e 63Cr21Si16B, respectivamente, apresentam as fases CrB, Cr_5Si_3 , Cr_3Si e Cr_5B_3 . Os difratogramas dessas amostras são apresentados na Figura 5.49 e suas micrografias na Figura 5.50. As microestruturas dessas amostras apresentam a fase CrB como precipitado primário (fase preta). A fase primária está envolvida pela fase Cr_5Si_3 , indicando que ela se formou periteticamente. Em seguida tem-se a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$, com a solidificação terminando no eutético ternário $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$. A separação entre as regiões de precipitação primária de Cr_5B_3 e Cr_5Si_3 é dada pela monovariante $\text{II}_2\text{-I}_2$.

O difratograma da amostra 23, com composições 64Cr22Si14B, e suas as micrografias são apresentados na Figura 5.51 e 5.52. As fases Cr_5Si_3 , CrB, Cr_3Si , Cr_5B_3 foram identificadas e confirmadas por EDS. As microestruturas apresentam a fase CrB como precipitado primário (fase preta). Observa-se que a fase primária CrB está envolvida pela fase Cr_5B_3 , com tonalidade cinza escuro, indicando que ela se formou periteticamente, passando assim necessariamente por uma monovariante de natureza peritética. Esta monovariante, iniciando no ponto p_2 e terminando no ponto II_2 , separa as regiões de precipitação primária de Cr_5B_3 e CrB. A solidificação termina com a precipitação simultânea de $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{B}_3$. Não foi possível identificar a fase CrB no difratograma provavelmente devido à sua pequena fração volumétrica na microestrutura.

A Figura 5.53 apresenta o difratograma da amostra 19 com composição 60Cr30Si10B. As fases encontradas foram Cr_5Si_3 e CrB. Na micrografia desta amostra (Figura 5.54), observa-se a fase CrB como precipitado primário (fase preta). Em seguida a solidificação termina com a precipitação simultânea das fases $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{CrB}$. A ausência de Cr_5B_3 na microestrutura sugere que a composição do líquido não evolui na direção da invariante II_2 . Esta hipótese pode ser sustentada pela existência de um pseudo-binário formado pelo corte vertical que passa pelos pontos de fusão congruente de CrB e Cr_5Si_3 , como representado na Figura 5.44, pela linha tracejada. Note que a composição da amostra 19 está situada exatamente sobre este provável pseudo-binário CrB– Cr_5Si_3 .

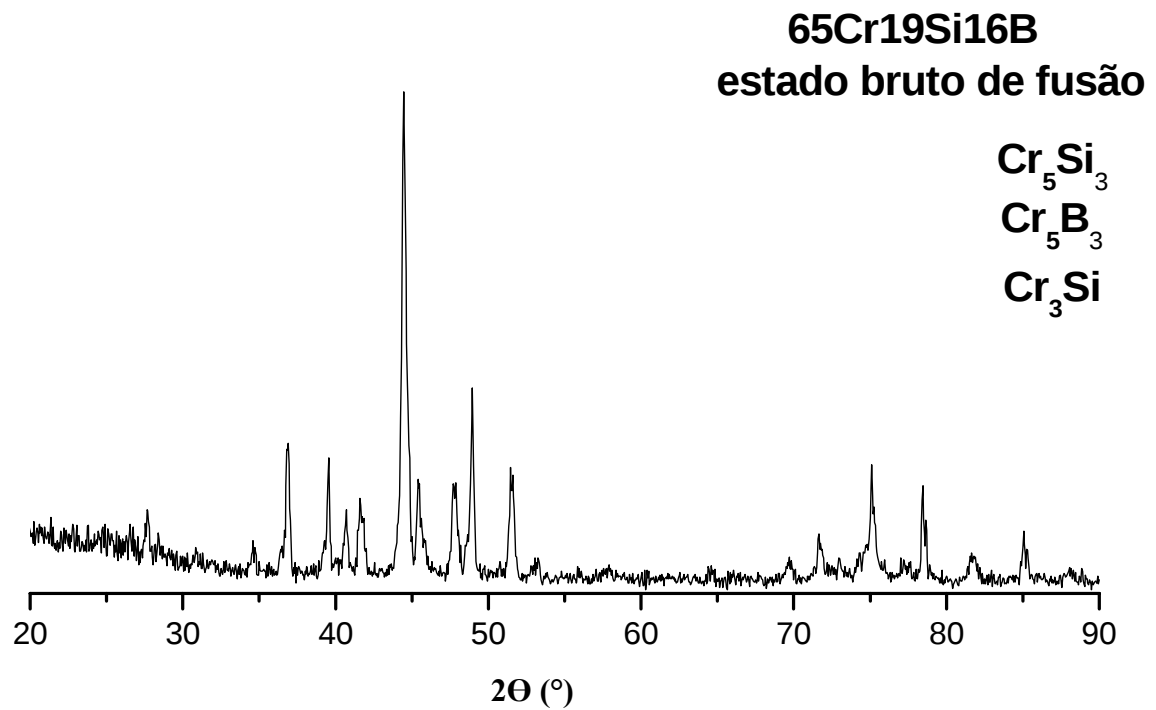


Figura 5.47: Difratoograma da amostra 17 (65Cr19Si16B) no estado bruto de fusão.

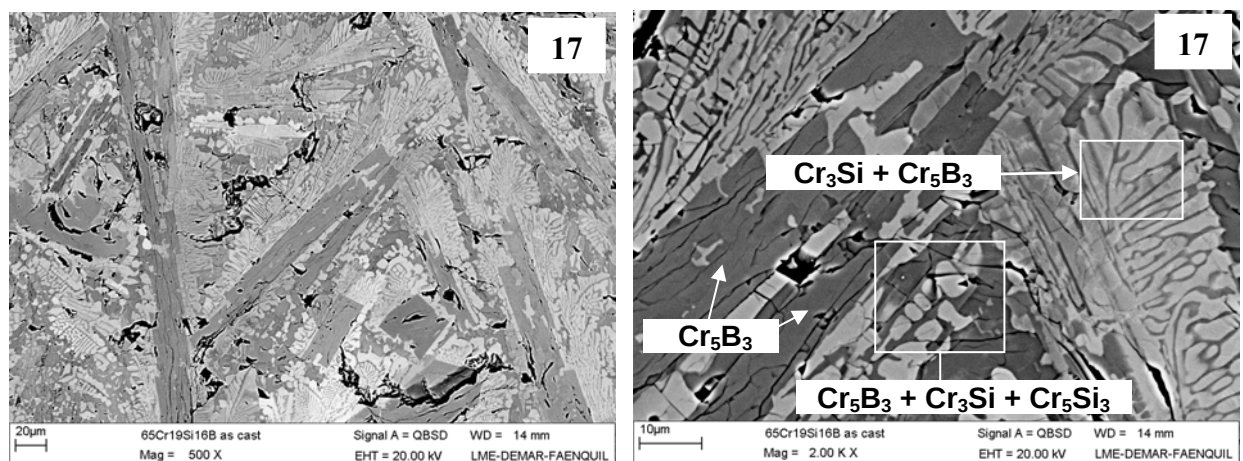


Figura 5.48: Micrografias da amostra 17 (65Cr19Si16B) no estado bruto de fusão.

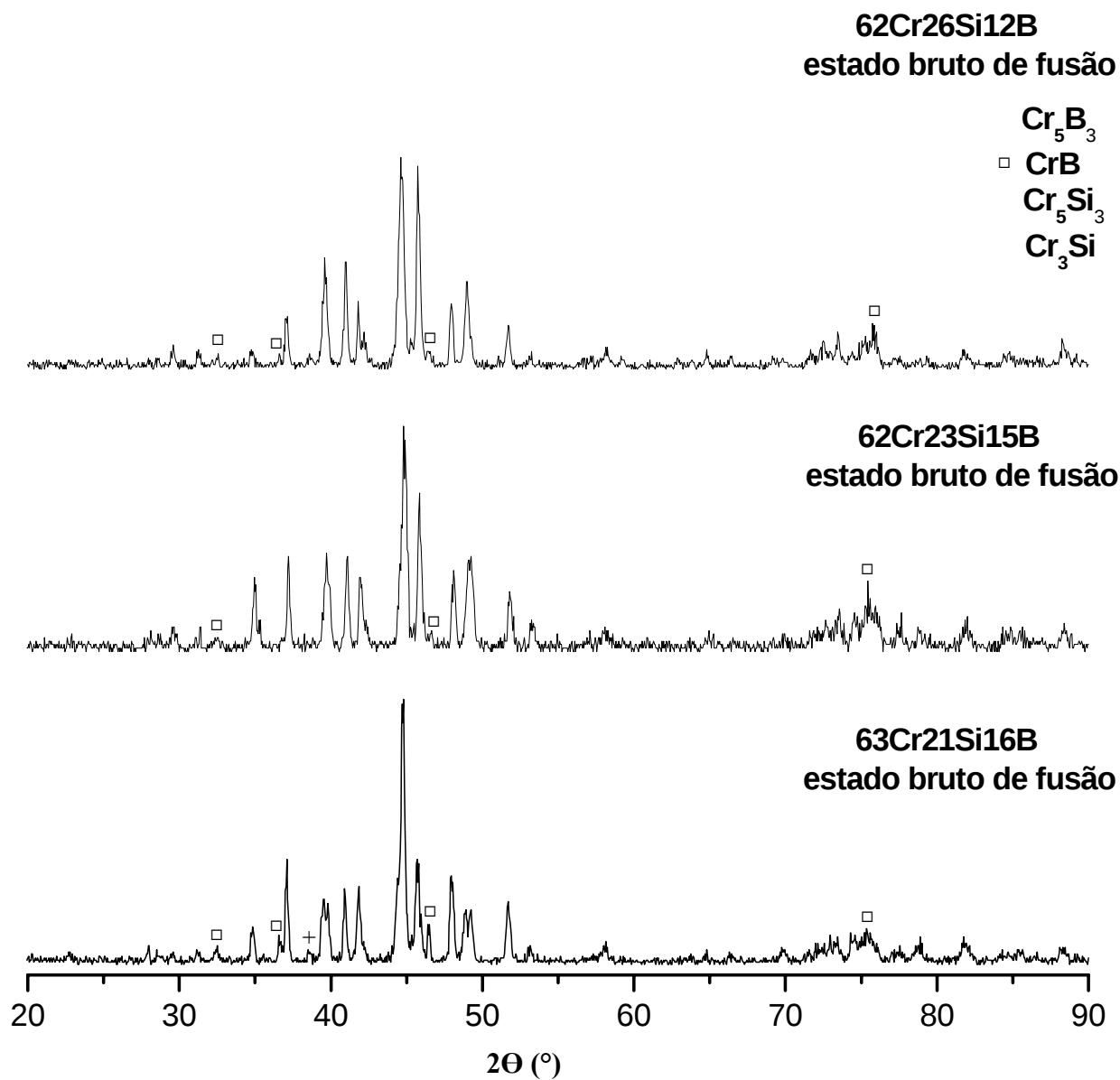


Figura 5.49: Difractogramas das amostras 20 (62Cr26Si12B), 21 (62Cr23Si15B) e 22 (63Cr21Si16B) no estado bruto de fusão.

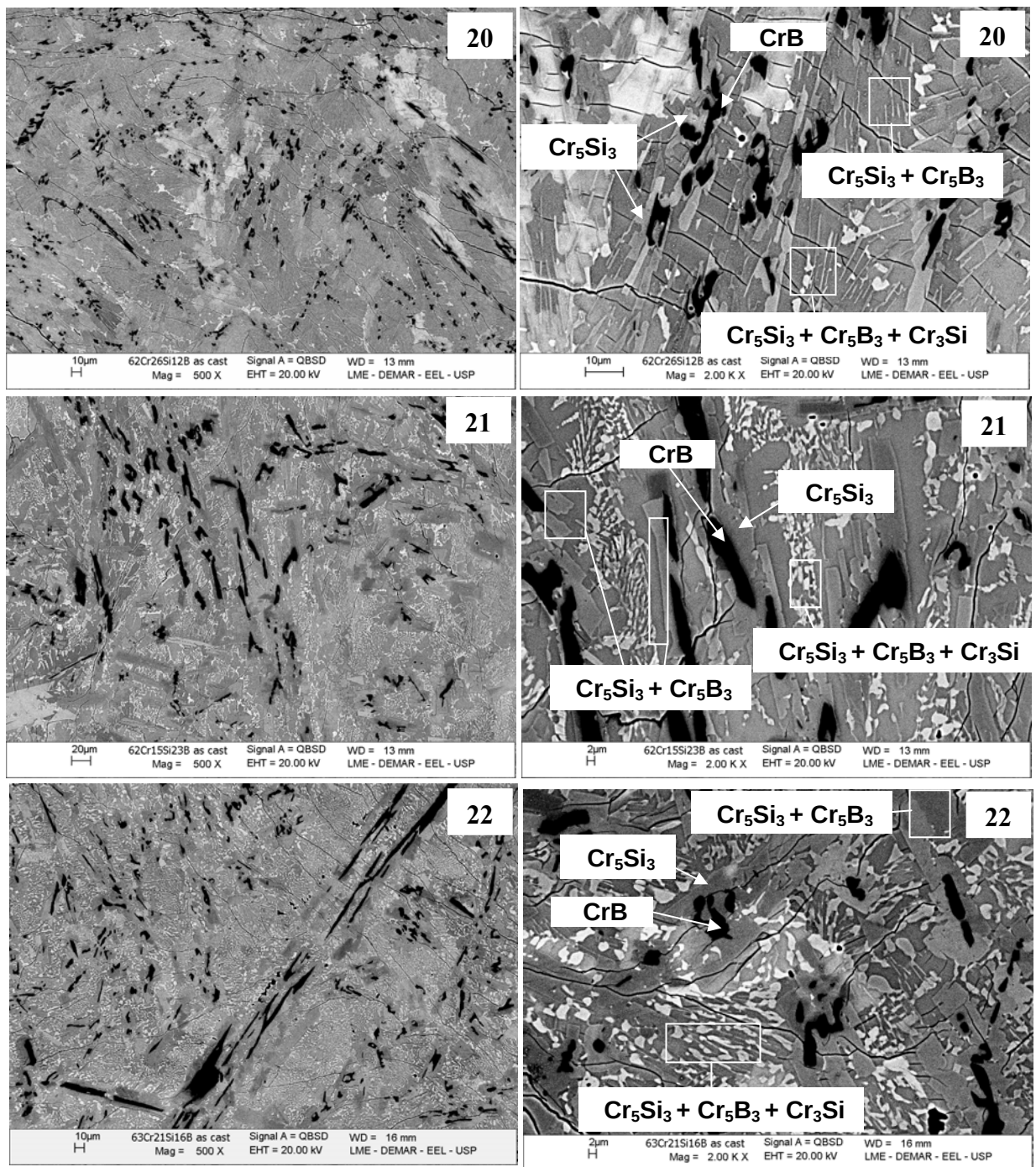


Figura 5.50: Micrografias das amostras 20 (62Cr26Si12B), 21 (62Cr23Si15B) e 22 (63Cr21Si16B) no estado bruto de fusão.

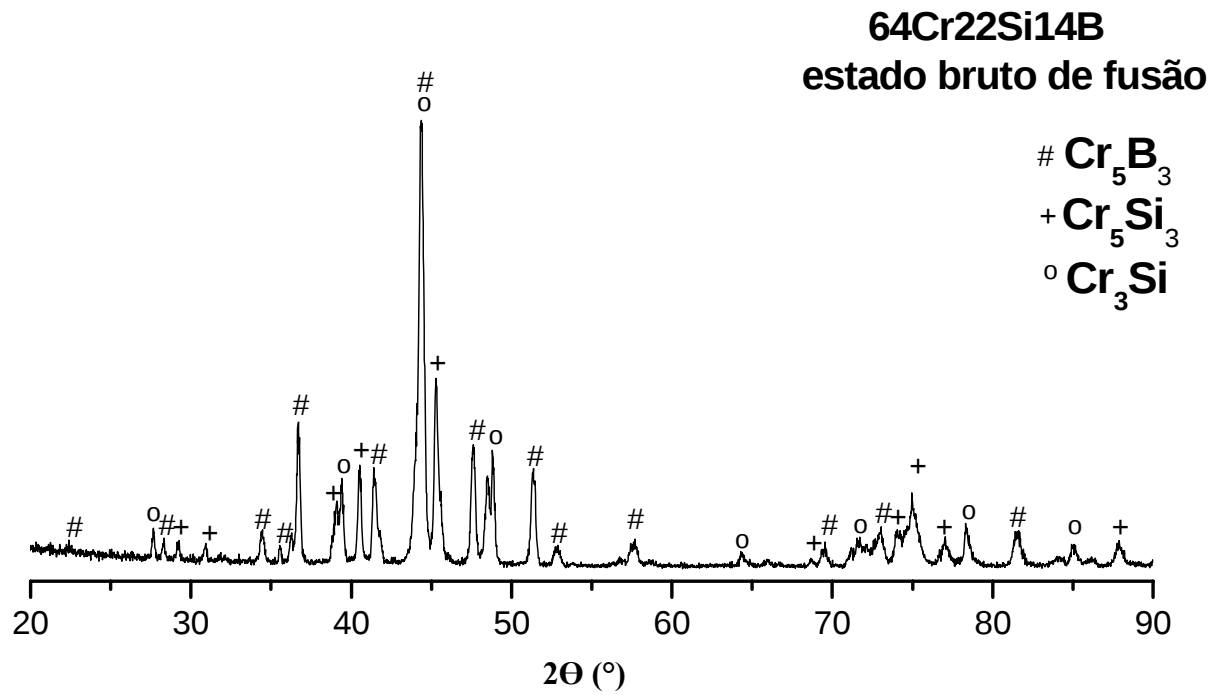


Figura 5.51: Difratograma da amostra 23 (64Cr22Si14B) no estado bruto de fusão.

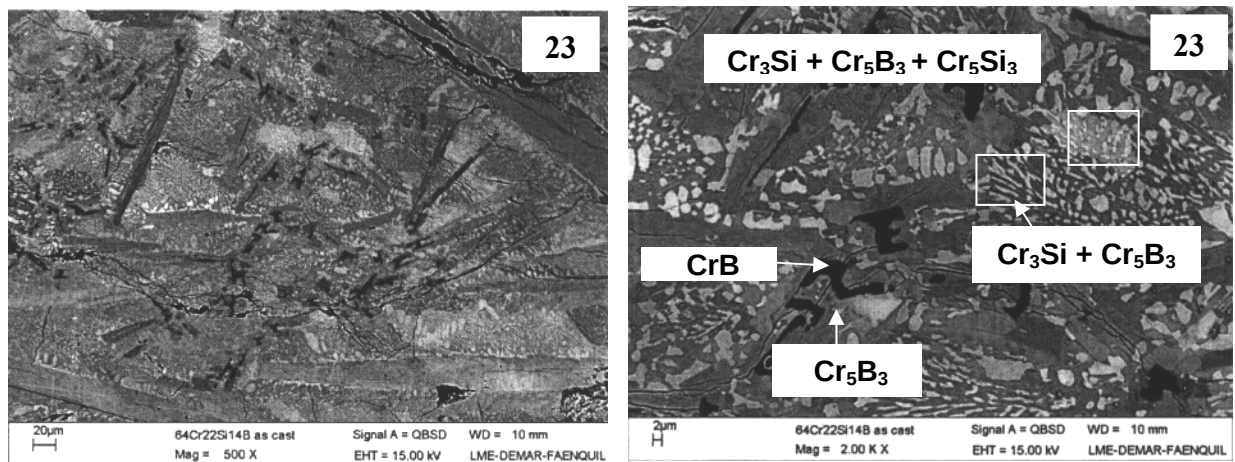


Figura 5.52: Micrografias das amostra 23 (64Cr22Si14B) no estado bruto de fusão.

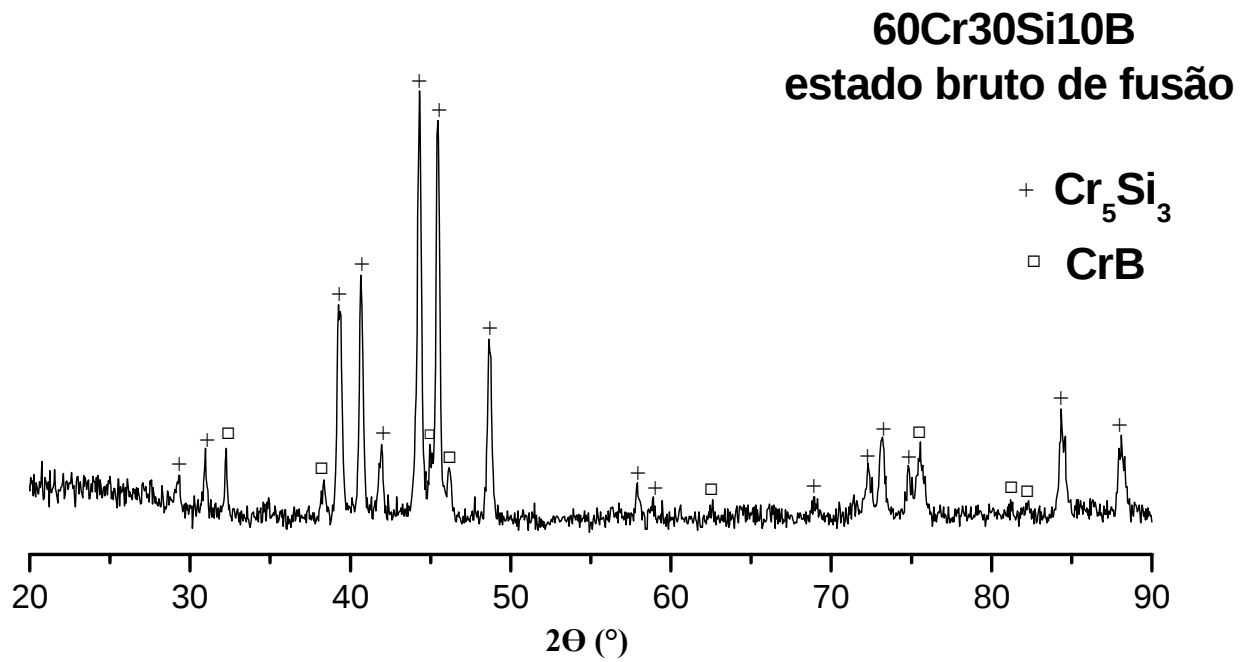


Figura 5.53: Difratograma da amostra 19 (60Cr30Si10B) no estado bruto de fusão.

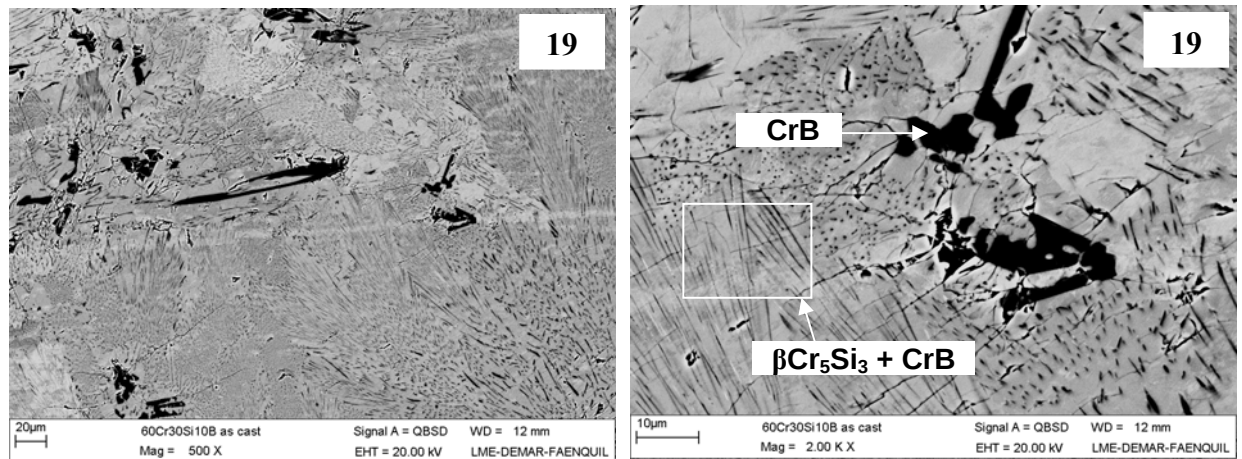


Figura 5.54: Micrografias da amostra 19 (60Cr30Si10B) no estado bruto de fusão.

5.2.2 Seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr–Si–B

Neste tópico são apresentados os resultados de caracterização microestrutural das amostras tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas obtidos através de medidas de difração de raios X, dos contrastes observados nas micrografias (MEV/ERE) e das microanálises eletrônicas (MEV/ EDS e WDS). Os tratamentos térmicos realizados a 1200°C por 200 horas foram suficientes para as amostras atingirem o estado de equilíbrio termodinâmico. Após o tratamento foi observada uma significativa modificação nas microestruturas das amostras, indicando que ocorreu um grande transporte de massa.

A Figura 5.55 apresenta a proposta de seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr–Si–B, onde podem ser observadas as composições nominais das amostras utilizadas.

Estão indicadas na Tabela 5.5, as composições nominais (%at.) das amostras tratadas, com os possíveis intervalos de composição real baseados nas perdas de massa ocorridas durante o processo de fusão. A Tabela 5.6 apresenta os teores de Cr e Si medidos via EDS na fase Cr_{SS} e em silicetos presentes nas amostras tratadas. A Tabela 5.7 apresenta os teores de Cr, Si e B medidos via WDS em boretos presentes nas amostras tratadas. Os valores de solubilidade de B nos silicetos não foram medidos, portanto, para as fases Cr_3Si e αCr_5Si_3 foram considerados os mesmos valores reportados Villars; Prince; Okamoto (1995) (Figura 2.7). Já os valores de solubilidade de Si nas fases Cr_3Si e αCr_5Si_3 apresentados na seção isotérmica a 1200°C (Figura 5.55) são os mesmos considerados no binário Cr–Si (MASSALSKI, 1990) da Figura 2.3.

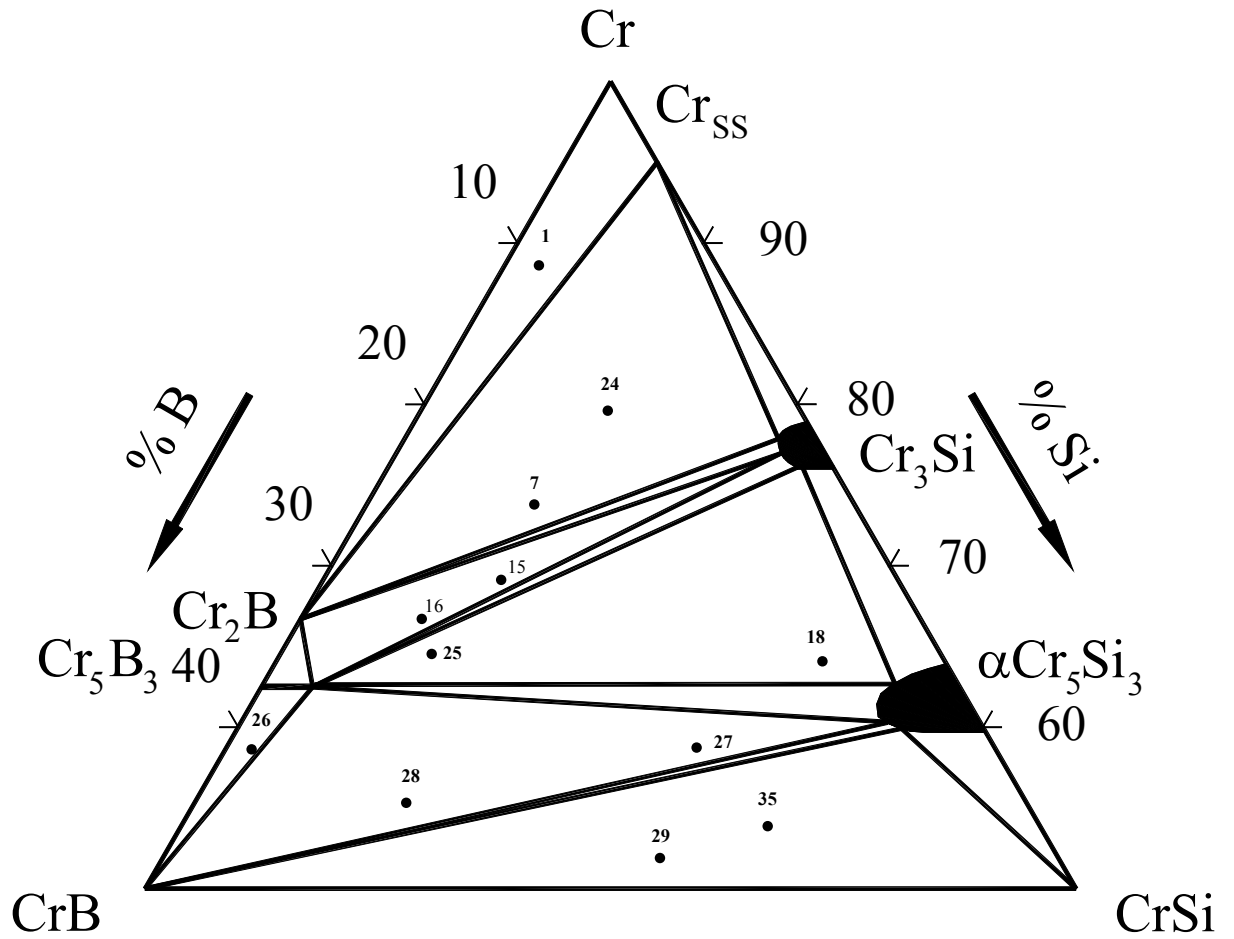


Figura 5.55 – Seção isotérmica a 1200°C da região rica em Cr do sistema Cr–Si–B mostrando o posicionamento das amostras listadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composições nominais das amostras e os possíveis limites de variação na composição considerando as perdas de massa de cada amostra durante o processo de fusão.

Amostra (n°)	Composição nominal (%at.)	Perda em massa (%)	Intervalo de composição real		
			Perda em Cr (%at.)	Perda em Si (%at.)	Perda em B (%at.)
1	90Cr2Si8B	0,41	89,9Cr2Si8,1B	90,7Cr1,3Si8B	91,7Cr2Si6,3B
7	75Cr6Si19B	0,83	74,8Cr6Si19,2B	76Cr4,8Si19,2B	77,5Cr6,2Si16,3B
15	70Cr10Si20B	1,19	69,7Cr10,1Si20,2B	71,2Cr8,4Si20,4B	73,4Cr10,5Si16,1B
16	67Cr6Si27B	0,62	66,8Cr6,1Si27,1B	67,6Cr5,1Si27,3B	68,3Cr6,2Si25,2B
18	64Cr30Si6B	0,26	63,9Cr30,1Si6B	64,3Cr29,7Si6B	64,7Cr30,3Si6B
24	82Cr11Si7B	0,45	81,9Cr11,1Si7B	82,6Cr10,3Si7,1B	83,6Cr11,2Si5,2B
25	64,5Cr9,5Si26B	0,64	64,3Cr9,5Si26,2B	65,1Cr8,7Si26,2B	66Cr9,7Si24,3B
26	57Cr3Si40B	0,58	56,8Cr3Si40,2B	57,4Cr2,3Si40,3B	58Cr3Si39B
27	60Cr25Si15B	0,33	59,9Cr25,1Si15B	60,7Cr24,1Si15,2B	60,3Cr25,1Si14,6B
28	55Cr12Si33B	0,72	54,8Cr12,1Si33,1B	55,5Cr11,2Si33,3B	56,3Cr12,3Si16B
29	52Cr33Si15B	0,92	51,7Cr33,2Si15,1B	52,6Cr32,1Si15,3B	53,7Cr34,1Si12,2B
35	55,5Cr33,4Si11,1B	0,06	55,5Cr33,4Si11,1B	55,6Cr33,5Si10,9B	55,6Cr33,3Si11,1B

Tabela 5.6 – Teores de Cr e Si (%at.) medidos via EDS em silicetos e na fase Cr_{SS} presentes nas microestruturas de amostras Cr–Si–B tratadas termicamente a 1200°C por 200h.

Campo Bifásico ou Trifásico	Fase medida	Composição (%at.)
		Si
Cr _{SS} + Cr ₂ B	Cr _{SS}	2,66
Cr _{SS} + Cr ₂ B + Cr ₃ Si	Cr _{SS}	4,88
	Cr ₃ Si	18,91 ± 1,20
Cr ₂ B + Cr ₃ Si + Cr ₅ B ₃	Cr ₃ Si	19,54 ± 0,51
Cr ₃ Si + Cr ₅ B ₃ + αCr ₅ Si ₃	Cr ₃ Si	22,96 ± 1,21
	αCr ₅ Si ₃	34,23 ± 0,24
Cr ₅ B ₃ + αCr ₅ Si ₃ + CrB	αCr ₅ Si ₃	36,02 ± 1,47
αCr ₅ Si ₃ + CrB + CrSi	αCr ₅ Si ₃	36,33 ± 0,60
	CrSi	47,25 ± 0,58

Tabela 5.7 – Teores de Cr, Si e B (%at.) (valor médio $\pm$ desvio padrão) dos boretos medidos via Espectroscopia de Raios X por comprimento de onda (WDS) em amostras Cr–Si–B.

Amostra (n°) – Composição	Fase	Composição química (%at.)		
		Cr	Si	B
(25) 64,5Cr9,5Si26B	Cr ₅ B ₃	54,25 $\pm$ 0,29	3,06 $\pm$ 0,01	42,69 $\pm$ 0,26
(26) 57Cr3Si40B	CrB	46,92 $\pm$ 0,31	0,01 $\pm$ 0,01	53,07 $\pm$ 0,32
	Cr ₅ B ₃	58,74 $\pm$ 0,29	5,83 $\pm$ 0,14	35,43 $\pm$ 0,23
(28) 55Cr12Si33B	CrB	49,82 $\pm$ 0,29	0,20 $\pm$ 0,03	49,98 $\pm$ 0,29
(29) 52Cr33Si15B	CrB	48,25 $\pm$ 0,30	0,03 $\pm$ 0,01	51,72 $\pm$ 0,30

A amostra 1 (90Cr2Si8B) tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico apresenta em sua microestrutura as fases Cr_{SS} e Cr₂B. Segundo o diagrama proposto por Nowotny et. al (1958) a 1300°C (Figura 2.7), esta amostra deveria apresentar as fases Cr_{SS} e Cr₄B. Como estudado por Gigolloti (2003), a fase Cr₄B não é estável no sistema binário Cr–B. Esta fase também não foi verificada na amostra 1. Estes resultados mostram a estabilidade do campo bifásico Cr_{SS} + Cr₂B a 1200°C e confirma mais uma vez a significativa solubilidade de Si na fase Cr_{SS} (Tabela 5.6), como ocorre nas amostras binárias Cr–Si tratadas termicamente a 1200°C por 200h (Tabela 5.2). As Figuras 5.56 e 5.57 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da amostra 1 (90Cr2Si8B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200h.

As amostras 7 (75Cr6Si19B) e 24 (82Cr11Si7B) tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico apresentam em suas microestruturas as fases Cr_{SS}, Cr₃Si e Cr₂B. O resultado da medida de EDS (Tabela 5.6) indica um teor de Si na fase Cr_{SS} de 4,88 %at (amostra 24). Este mesmo valor foi encontrado nas partículas de Cr_{SS} de amostras binárias Cr–Si com composições no campo bifásico Cr_{SS} + Cr₃Si, tratadas a 1200°C (Tabela 5.2). Estes resultados mostram a estabilidade do campo trifásico Cr_{SS} + Cr₃Si + Cr₂B a 1200°C. As Figuras 5.58 e 5.59 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da

amostra 7 (75Cr6Si19B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200h.

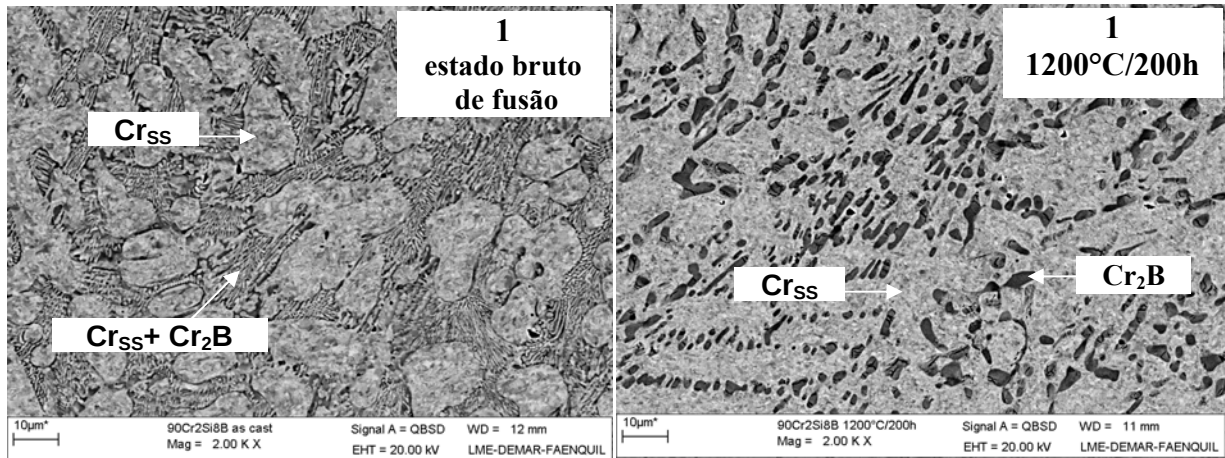


Figura 5.56: Micrografias da amostra 1 (90Cr2Si8B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

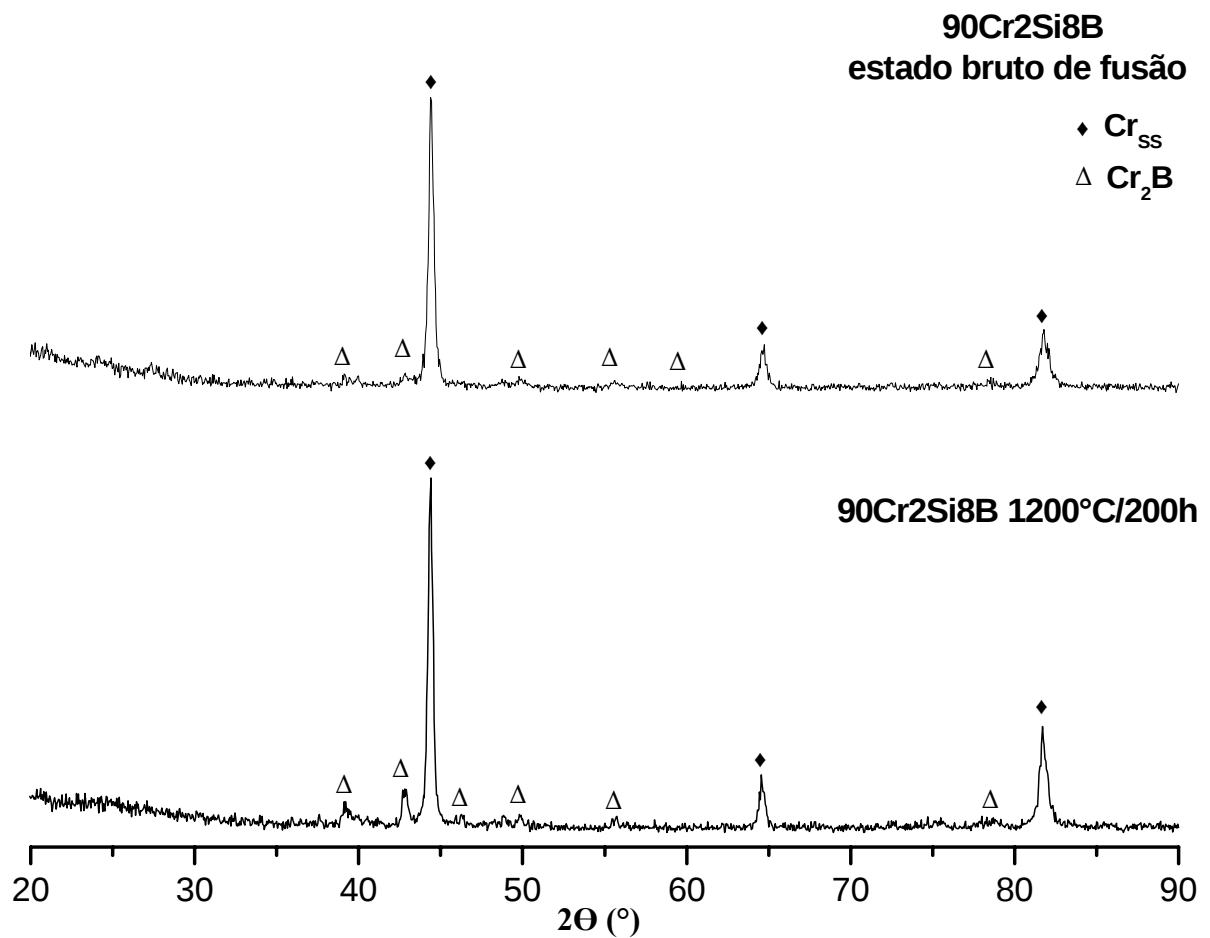


Figura 5.57: Difrátogramas da amostra 1 (90Cr2Si8B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

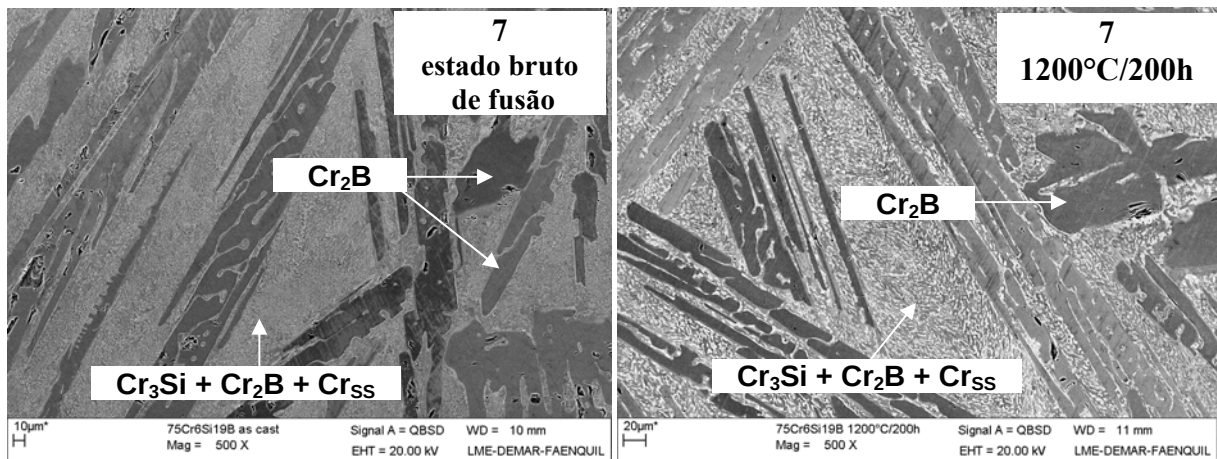


Figura 5.58: Micrografias da amostra 7 (75Cr6Si19B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

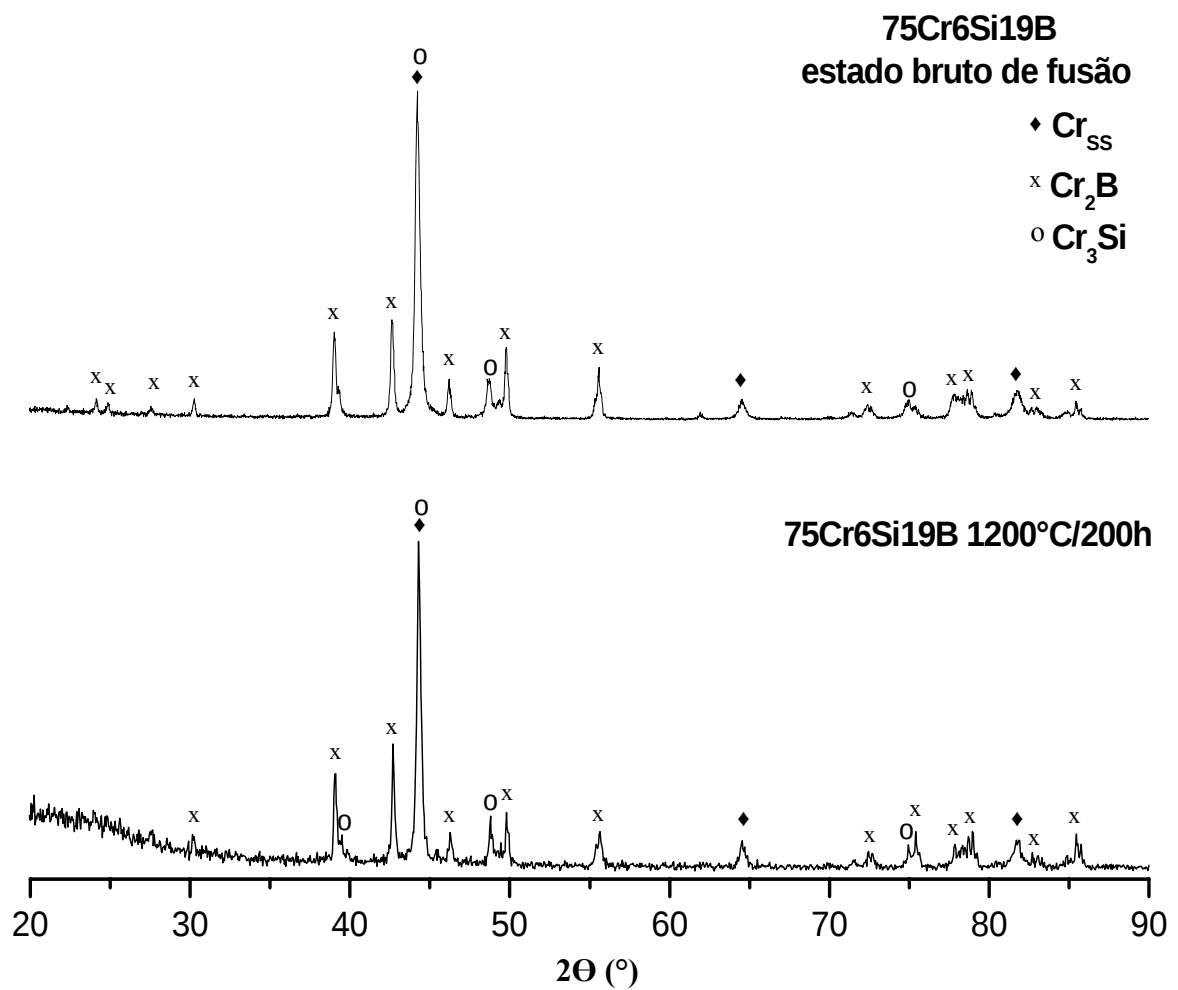


Figura 5.59: Difractogramas da amostra 7 (75Cr6Si19B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

As amostras 15 (70Cr10Si20B) e 16 (67Cr6Si27B) no estado bruto de fusão apresentam em suas microestruturas as fases Cr_{SS} , Cr_3Si , Cr_2B e Cr_5B_3 . Após tratamento térmico estas amostras apresentam em suas microestruturas as fases Cr_3Si , Cr_2B e Cr_5B_3 . Isto indica que durante o tratamento térmico ocorreu a dissolução da fase Cr_{SS} , confirmando a estabilidade do campo trifásico Cr_3Si , Cr_2B e Cr_5B_3 . Nas microestruturas destas amostras não foi possível distinguir claramente as fases Cr_2B e Cr_5B_3 . As Figuras 5.60 e 5.61 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da amostra 15 (70Cr10Si20B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200h.

As amostras 18 (64Cr30Si6B) e 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão apresentam em suas microestruturas, respectivamente, as fases Cr_3Si , Cr_5Si_3 e Cr_5B_3 e Cr_3Si , Cr_2B e Cr_5B_3 . Após tratamento térmico estas amostras apresentam em suas microestruturas as fases Cr_3Si , $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e Cr_5B_3 . Isto indica que durante o tratamento térmico ocorreu na amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) a dissolução da fase Cr_2B e a formação da fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. Como nas amostras binárias Cr–Si (Tabela 5.2), novamente os resultados das medidas de EDS para a fase $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (Tabela 5.6) indicam que esta não é estequiométrica. Estes resultados mostram a estabilidade do campo trifásico $\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$ a 1200°C. As Figuras 5.62 e 5.63 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200h e as Figuras 5.64 e 5.65 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200h. Note que estas amostras estão posicionadas nas extremidades do campo trifásico $\text{Cr}_3\text{Si} + \alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{B}_3$ (Figura 5.55). A regra da alavanca indica uma pequena fração volumétrica das fases $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e Cr_5B_3 presentes nas amostras 18 (64Cr30Si6B) e 25 (64,5Cr9,5Si26B) respectivamente. Entretanto, não foi possível identificar estas fases nas microestruturas das

amostras 18 (64Cr30Si6B) e 25 (64,5Cr9,5Si26B) tratadas termicamente a 1200°C por 200h (Figuras 5.62 e 5.64).

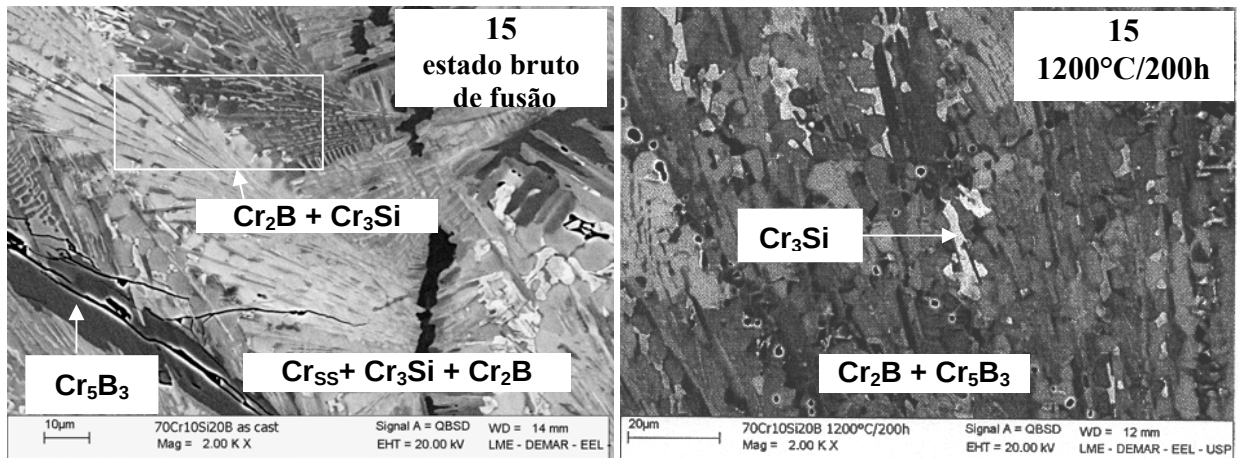


Figura 5.60: Micrografias da amostra 15 (70Cr10Si20B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

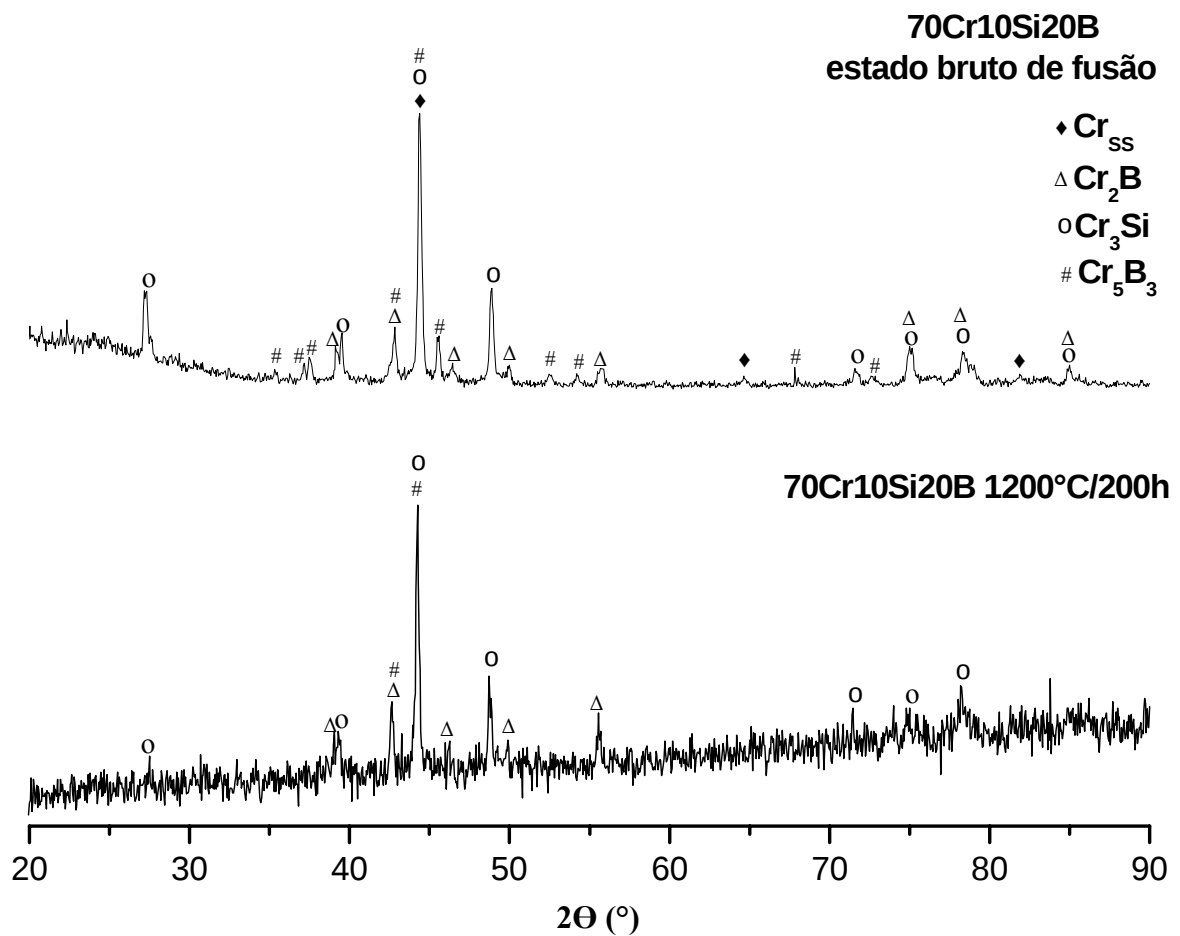


Figura 5.61: Difratomogramas da amostra 15 (70Cr10Si20B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

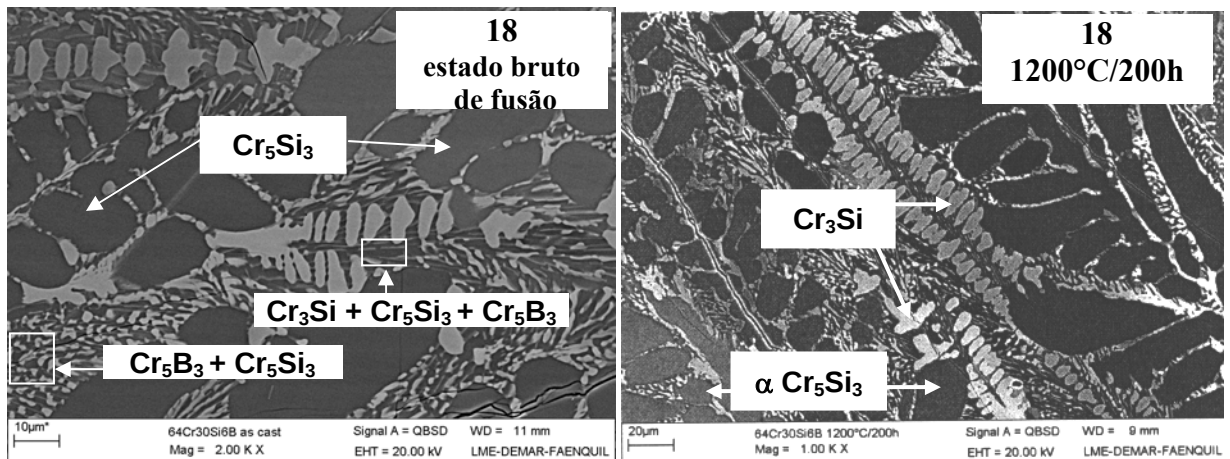


Figura 5.62: Micrografias da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

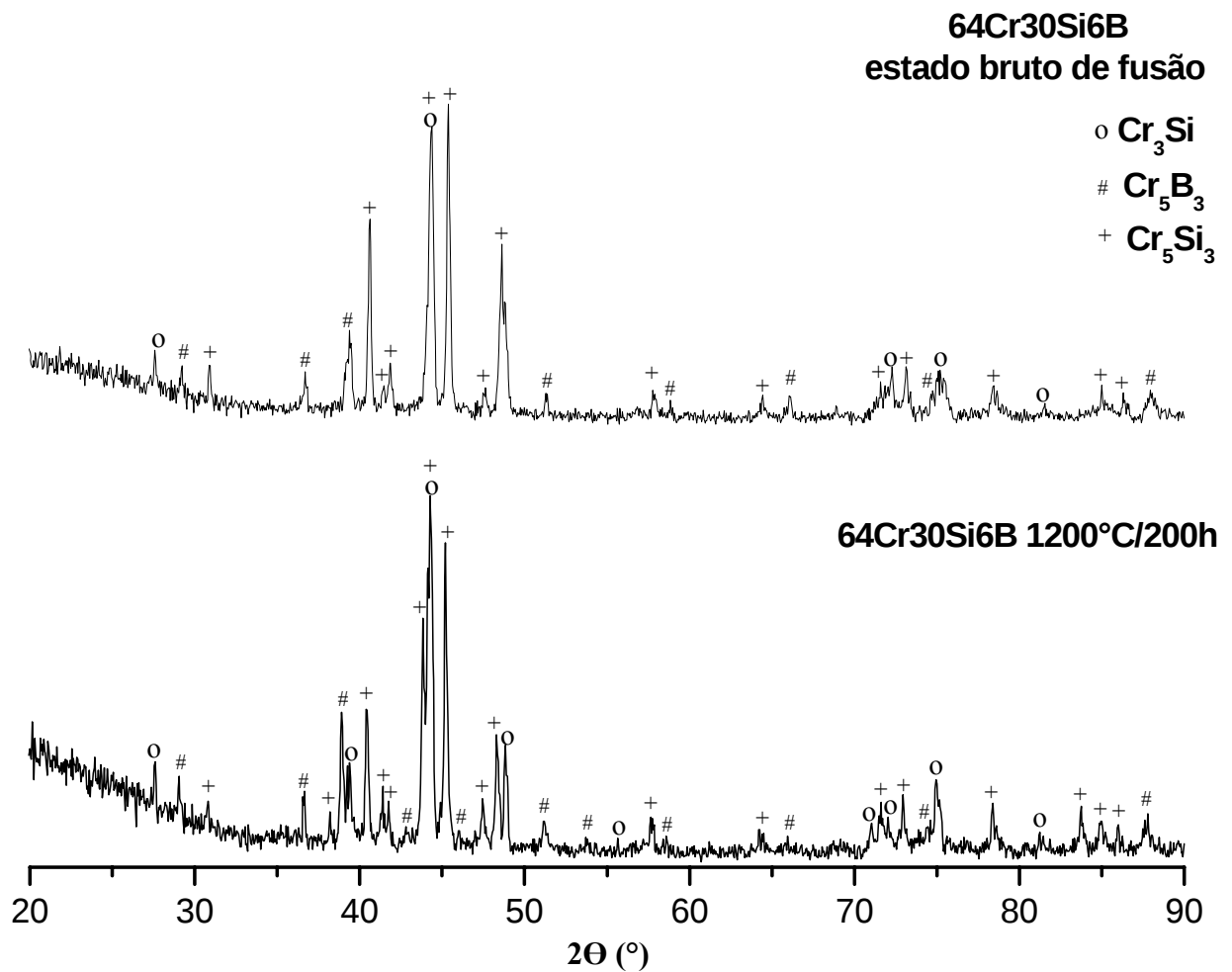


Figura 5.63: Difratomogramas da amostra 18 (64Cr30Si6B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

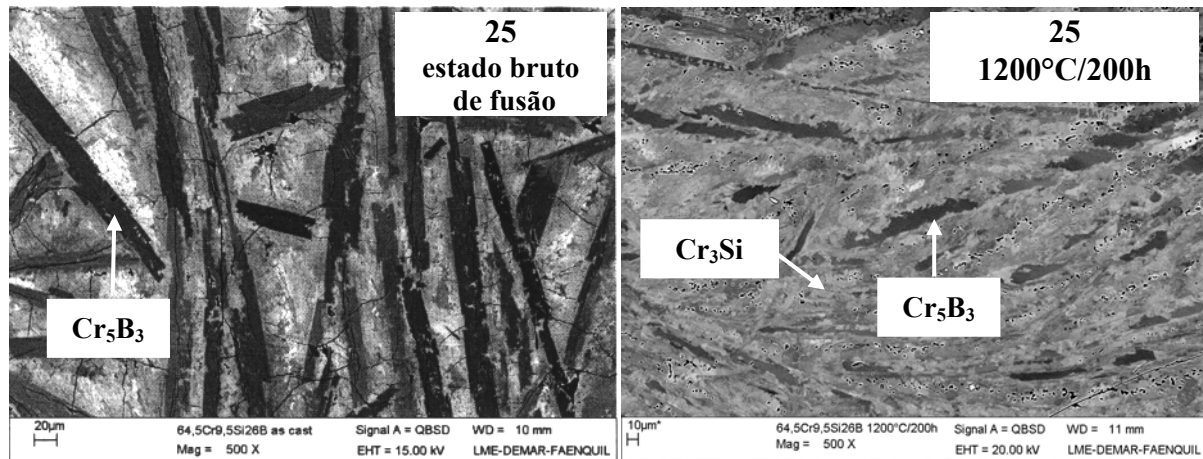


Figura 5.64: Micrografias da amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

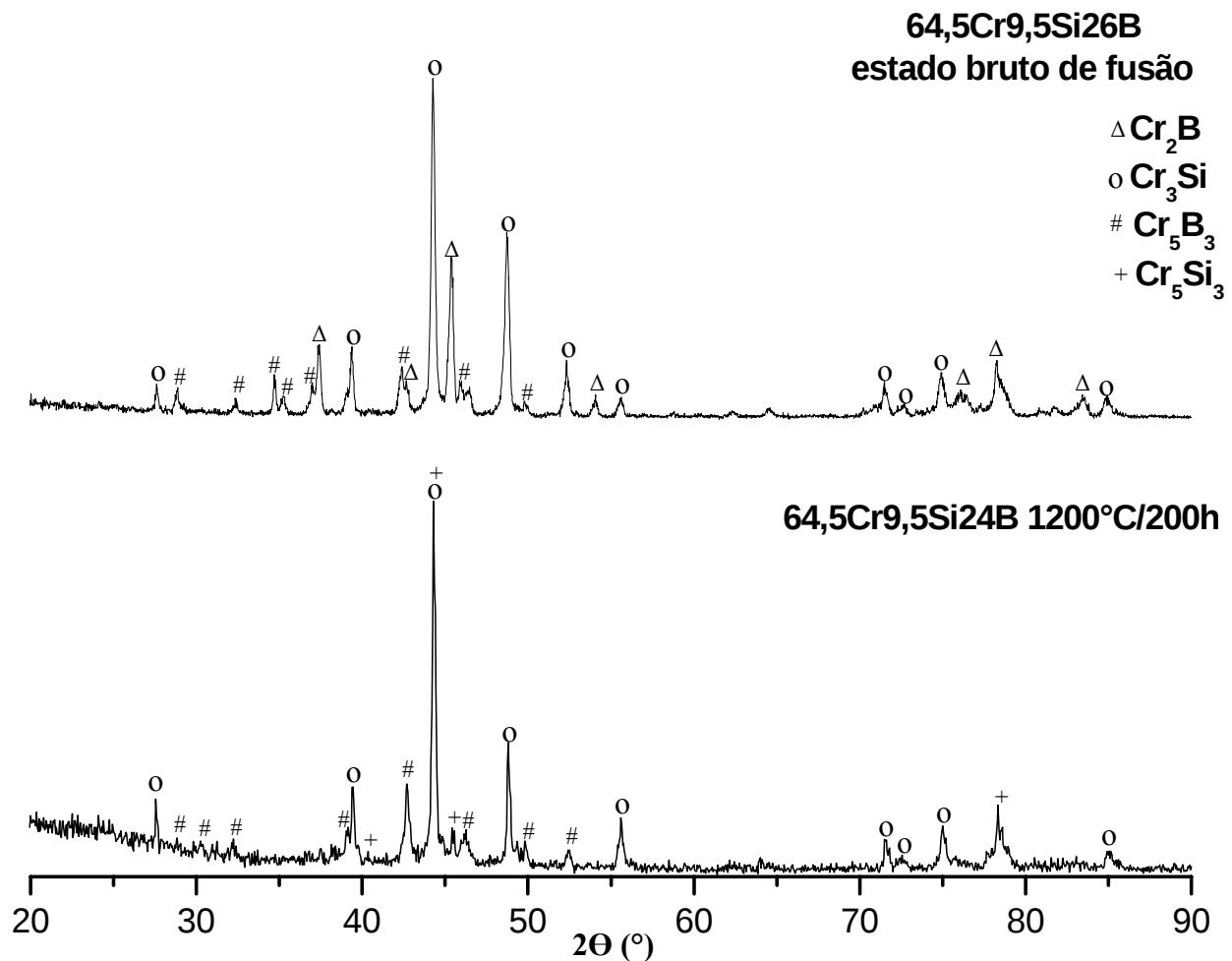


Figura 5.65: Difractogramas da amostra 25 (64,5Cr9,5Si26B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

A amostra 26 (57Cr3Si40B) tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico a 1200°C por 200 h, apresenta em sua microestrutura as fases CrB + Cr₅B₃. Este resultado confirma a estabilidade do campo bifásico CrB e Cr₅B₃ a 1200°C e mostra que deve haver uma solubilização importante de silício em um dos boretos, no caso a fase Cr₅B₃ (Tabela 5.7). Como indicado na Tabela 5.7, a fase Cr₅B₃ apresenta solubilidade de aproximadamente 6 %at. de silício. Considerando que a fase CrB não solubiliza Si (Tabela 5.7) e a posição da amostra 26 na seção isotérmica, a tie-line neste campo bifásico indica que o teor de Si na fase Cr₅B₃ em equilíbrio com o CrB deveria ser de aproximadamente 3 %at. Si. Assim, o valor medido de 5,83 %at. Si será considerado como informação qualitativa. De toda forma, este resultado confirma a estabilidade do campo bifásico CrB + Cr₅B₃ a 1200°C e mostra uma solubilidade importante de silício na fase Cr₅B₃. As Figuras 5.66 e 5.67 apresentam, respectivamente, as micrografias e os difratogramas da amostra 26 (57Cr3Si40B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200h.

As amostras 27 (60Cr25Si15B) e 28 (55Cr12Si33B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 h apresentam em suas microestruturas as fases CrB, Cr₅B₃ e αCr₅Si₃. Estes resultados mostram a estabilidade do campo trifásico CrB + Cr₅B₃ + αCr₅Si₃ a 1200°C. As Figuras 5.68 e 5.69 apresentam as micrografias e os difratogramas da amostra 27 (60Cr25Si15B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200h. Como discutido anteriormente, estas amostras estão posicionadas na extremidade do campo trifásico CrB + Cr₅B₃ + αCr₅Si₃ (Figura 5.55). Isto indica que a quantidade da fase Cr₅B₃ presente nestas amostras é bem pequena, como visto na microestrutura e no difratograma da amostra 27 (60Cr25Si15B).

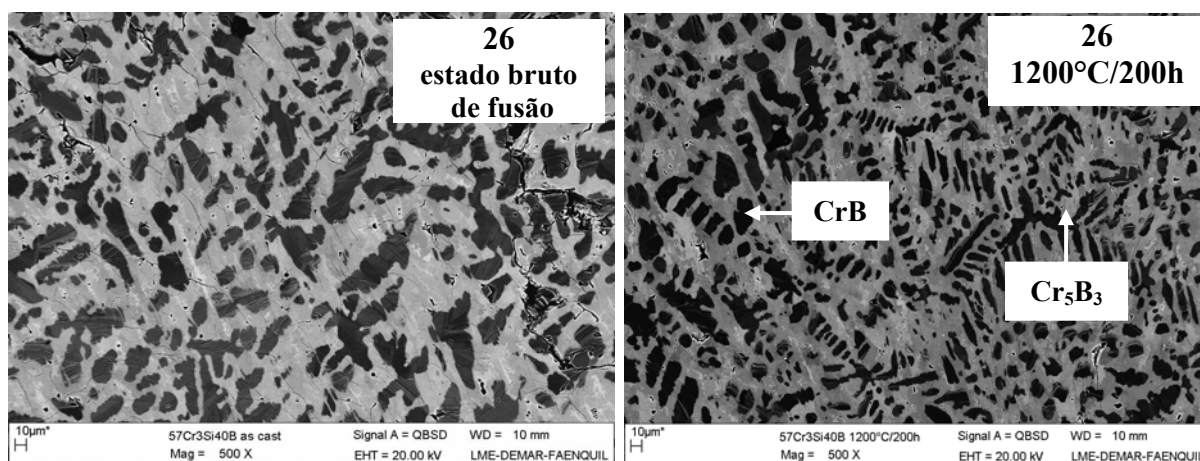


Figura 5.66: Micrografias da amostra 26 (57Cr3Si40B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

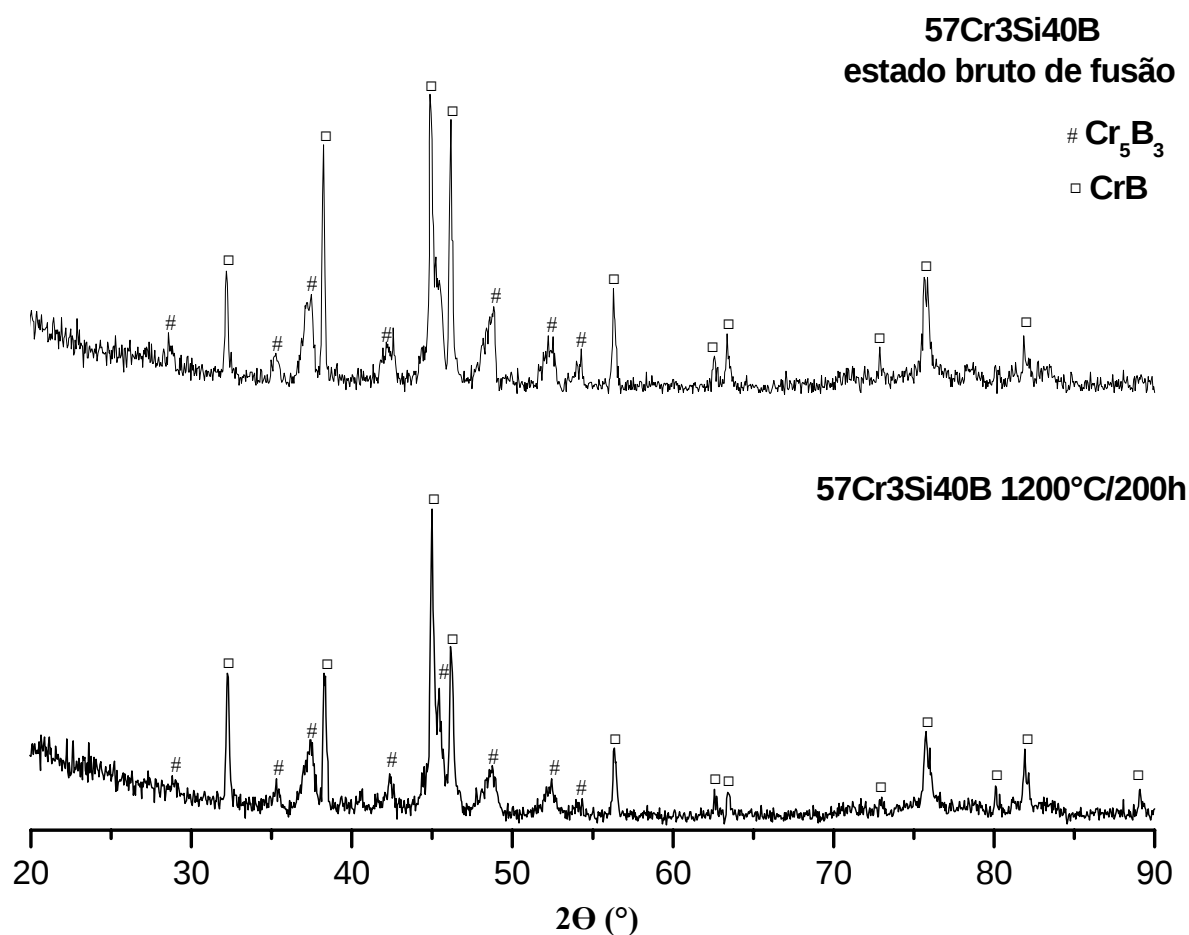


Figura 5.67: Difrátogramas da amostra 26 (57Cr3Si40B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

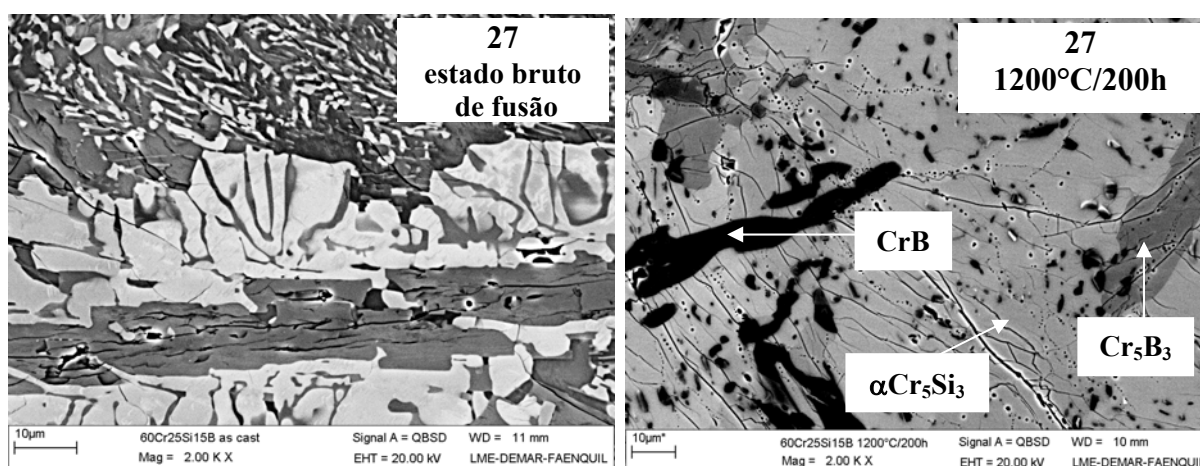


Figura 5.68: Micrografias da amostra 27 (60Cr25Si15B) no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

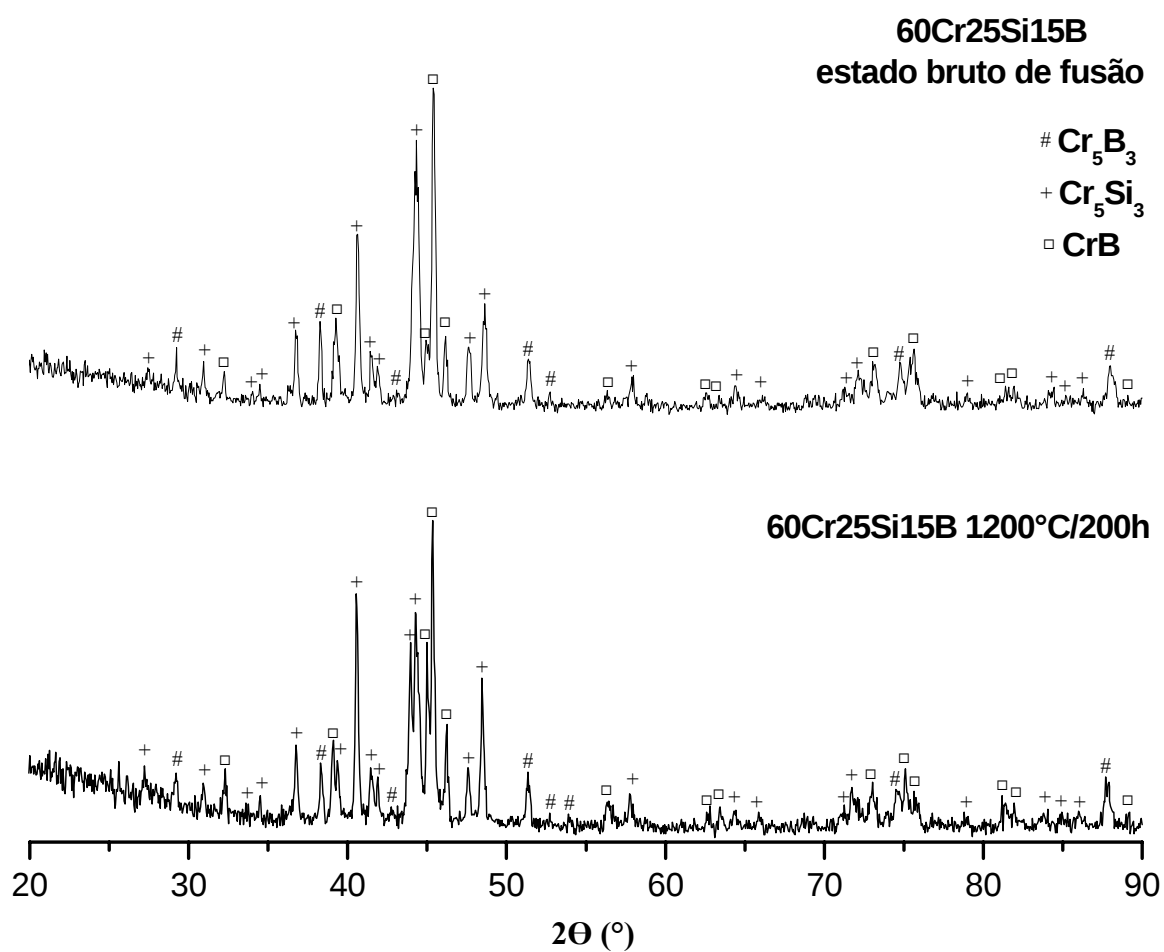


Figura 5.69: Difractogramas da amostra 27 (60Cr25Si15B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

A amostra 29 (52Cr33Si15B) após tratamento térmico a 1200°C por 200h apresenta em sua microestrutura as fases CrB, CrSi e $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$, mostrando a estabilidade deste campo trifásico a 1200°C. As Figuras 5.70 e 5.71 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma da amostra 29 (52Cr33Si15B) após tratamento térmico a 1200°C por 200h.

A partir dos resultados de caracterização microestrutural destas amostras tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas, obtidos através de medidas de difração de raios X, dos contrastes observados nas micrografias (MEV/ERE) e das microanálises eletrônicas (MEV/EDS e WDS), foi possível apresentar uma nova proposta de seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr–Si–B (Figura 5.55).

Na seção da Figura 2.7, Nowotny et al. (1958) relatam a existência da fase ternária D_{8_8} ($\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}$). Para a verificação da estabilidade desta fase D_{8_8} sugerida corresponder à fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ no sistema binário Cr–Si (DU; SCHUSTER; PERRING, 2000), estável entre 1505°C e 1680°C, foi preparada a amostra 35 (55,5Cr33,4Si11,1B). Como mencionado anteriormente, a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ apresentada no diagrama Cr–Si não foi identificada nas análises das amostras binárias. Isto pode indicar que a modificação alotrópica $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ em $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ deve ocorrer muito rapidamente durante o resfriamento das amostras ou que a fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ não é estável no sistema binário Cr–Si. A amostra 35 (55,5Cr33,4Si11,1B) tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico a 1200°C por 200h, apresenta em sua microestrutura as fases CrB + CrSi + $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. Analogamente à amostra 29 (52Cr33Si15B), este resultado também confirma a estabilidade do campo trifásico CrB + CrSi + $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$. Devido à ausência da fase D_{8_8} ($\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}$) a 1200°C, novas amostras da liga 35 foi submetida a dois novos tratamentos térmicos: (i) a 1400°C por 6 horas e (ii) a 1900°C por 6 horas. Os resultados após tratamentos térmicos indicaram novamente a presença das fases CrB + CrSi + $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e a ausência da fase D_{8_8} . Estes resultados sugerem que a fase D_{8_8} não é estável no ternário pelo menos em temperaturas inferiores a 1900°C, tendo sido provavelmente estabilizada por outros elementos

intersticiais (O, N, C) nas amostras de Nowotny et. al (1958). A Figura 5.72 apresenta os difratogramas da amostra 35 (55,5Cr33,4Si11,1B) no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1200°C por 200h, a 1400°C por 6 horas e a 1900°C por 6 horas.

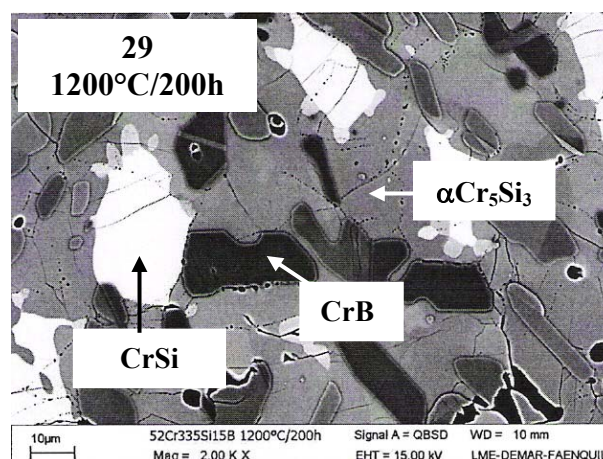


Figura 5.70: Micrografia da amostra 29 (52Cr33Si15B) tratada termicamente a 1200°C por 200 horas.

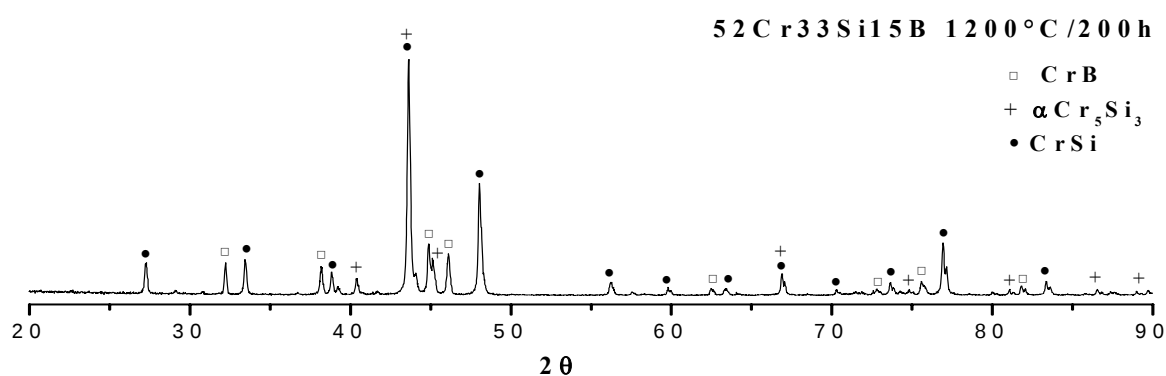


Figura 5.71: Difratograma da amostra 29 (52Cr33Si15B) após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas.

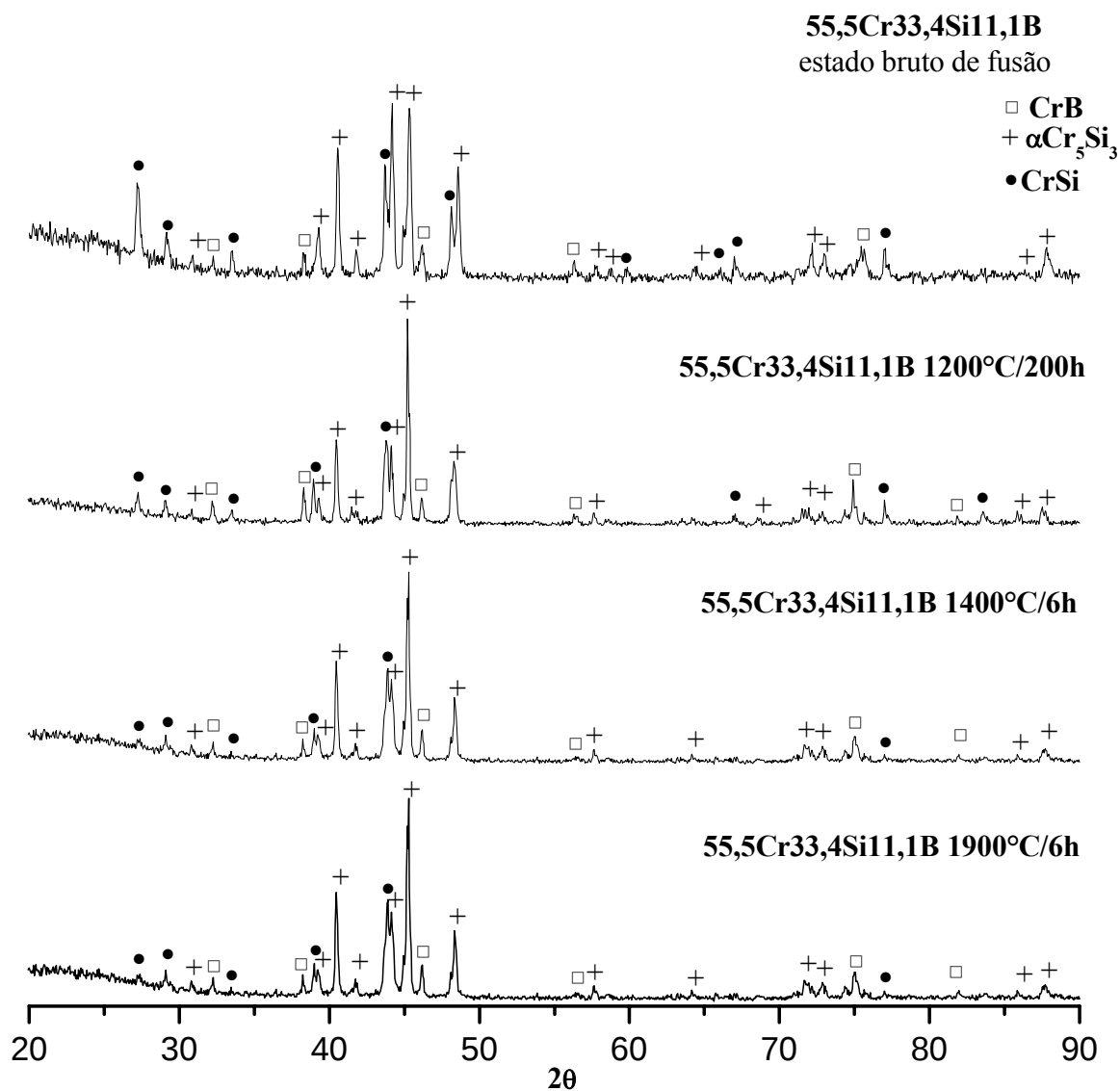


Figura 5.72: Difrátogramas da amostra 35 (55,5Cr33,4Si11,1B) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 200 horas, a 1400°C e a 1900°C por 6 horas.

6 Conclusões

O presente trabalho tratou da avaliação experimental do sistema Cr–Si–B na região rica em Cr e do binário Cr–Si limite deste ternário. Os resultados confirmam a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Cr–Si atualmente aceito. A análise da seqüência de solidificação das amostras permitiu reavaliar e confirmar as reações invariantes envolvendo a fase líquida do binário Cr–Si. Foi possível verificar uma boa concordância entre os resultados experimentais com o diagrama proposto por Massalski (1990), tanto relativo aos caminhos de solidificação quanto a faixa de homogeneidade das fases presentes a 1200°C. Entretanto, verificou-se contrariamente ao indicado no diagrama atualmente aceito: (i) a composição do líquido eutético $L \rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_3Si$ está localizada em aproximadamente 16%at. Si como proposto por Bei (2002); (ii) a composição do líquido peritético da reação $L + \alpha Cr_5Si_3 \rightleftharpoons CrSi$ está entre 53 e 54%at. Si; (iii) a composição do líquido eutético da reação $L \rightleftharpoons CrSi + CrSi_2$ está entre 57%at. Si e 58%at. Si e (iv) a composição do líquido eutético $L \rightleftharpoons CrSi_2 + Si$ está entre 85% e 86%at. Si.

O estudo da projeção *liquidus* do sistema Cr–Si–B na região rica em cromo mostrou a existência de seis regiões de precipitação primária: Cr_{SS} , Cr_2B , Cr_3Si , Cr_5B_3 , βCr_5Si_3 e CrB . Baseado nos resultados deste trabalho uma projeção *liquidus* é proposta como apresentada na Figura 5.25.

A seção Cr–Si–B proposta neste trabalho a 1200°C é diferente da seção reportada por Nowotny a 1300°C (1958). As diferenças são basicamente as ausências das fases Cr_4B e D_{8_8} nas amostras tratadas termicamente a 1200°C. A fase Cr_4B não sendo estável a 1200°C, os dois equilíbrio de três fases $Cr_{SS} + Cr_3Si + Cr_4B$ e $Cr_4B + Cr_3Si + Cr_2B$ na seção de Nowotny a 1300°C (1958) foram substituídos por um equilíbrio de três fases

$\text{Cr}_{\text{ss}} + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{B}$ a 1200°C . Além disso, os resultados de amostras tratadas a 1400°C e 1900°C sugerem que a fase D_{8_8} não é estável no sistema Cr-Si-B pelo menos em temperaturas inferiores a 1900°C . A partir de nossos resultados, a estabilidade de $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (D_{8_8}) no binário Cr-Si é incerta.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Medida por Análise Térmica Diferencial (DTA) da liga binária Cr--Si, para a verificação da modificação alotrópica da fase $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ em $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$;
- Medidas dos teores de Si e B nas fases Cr_3Si , $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ e Cr_5B_3 .
- Determinação da Projeção Liquidus até 100 %at.Cr–100 %at.Si–100 %at.B;
- Determinação da Seção Isotérmica até 100 %at.Cr–100 %at.Si–100 %at.B.

Referências

- ANDERSSON, S.; LUNDSTROM, T. The crystal structure of CrB_4 . *Acta Chemica Scandinavica*, v. 22, n. 10, p. 3103-3110, 1968.
- ANTON, D. L.; SHAH, D. M. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 288, p. 141-150, 1993.
- BEI, H.; GEORGE, E. P.; PHARR, G. M. Effects of composition on lamellar microstructures of near-eutectic $\text{Cr-Cr}_3\text{Si}$ alloys. *Intermetallics*, v. 11, n. 4, p. 283-289, 2003.
- BINDER, J.; MOSKOWITZ, D. Diagram of state of the Chromium-Boron system. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 8, p. 298-302, 1969, translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*.
- BRAND, J.A. The constitution of the chromium-niobium-silicon system. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 3, p. 34-43, 1961.
- BORGES JR, L. A.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A. New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system. *Journal of Equilibria*, v. 24, p. 140-146, 2003.
- CANDIOTO, K. C. G.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. Microstructural characterization of Nb-B-Si alloys with composition in the Nb-Nb₅Si₂B (T_2 -phase) vertical section. *Materials Characterization*, v. 47, p. 241-245, 2001.
- CHAD, V. M.; RAMOS, E. C. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P.A.; FERREIRA, F.; ROGL, P. Evaluation of the Invariant Reactions in the Ta-rich Region of the Ta-B System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 27, p. 452-55, 2006.

- CHAN, K. S.; DAVIDSON, D. L. The Fracture resistance and crack-tip micromechanics of in-situ intermetallic composites. *Journal of Metals*, v. 48, n. 9, p. 62-67, 1996.
- CHANG, Y. A. Phase relationships in the system chromium silicon. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, v. 242, p. 1509-1515, 1968.
- CORBERTT, J.; GARCIA, E.; GULOY, A.; HURNG, W-M.; KWON, Y-U; LEON-ESCAMILLA, E. A. Widespread Interstitial Chemistry of Mn₅Si₃-Type and Related Phases. Hidden Impurities and Opportunities. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 2824-2836, 1998.
- DU, Y.; SCHUSTER, J. C.; PERRING, L. Experimental investigations and thermodynamic description of the constitution of the ternary system Cr-Si-V. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 8, p. 2067-2073, 2000.
- DU, Y.; SCHUSTER, J. C. Experimental investigations and thermodynamic description of the Cr-Si-Ti system. *Scandinavian ournal of Metallurgy*, v. 31, p. 25-33, 2002.
- FARIA, M. I. S. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; AVILLEZ, R. R. Microstructural characterization of as-cast Co-Si alloys. *Materials Characterization*, v. 56, p. 66-72, 2006.
- FERNANDES, P. B.; COELHO, G. C.; FERREIRA, F.; NUNES, C. A.; SUNDMAN, B. Thermodynamic modeling of the Nb-Si system. *Intermetallics*, v. 10, p. 993-999, 2002.
- FERNANDES, P. B. *Cálculo termodinâmico do sistema Nb-Si*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.
- FRIES, S.; LUKAS, H. L. System B–Si. *COST 507 – Thermochemical Database for light Metal Alloys*, v. 2, p. 126-128, 1998.

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

GOLDSCHMIDT, H. J.; BRAND, J. A. The constitution of the Chromium-Niobium-Silicon system. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 3, p. 34-43, 1961.

GUY, C. N.; URAZ, A. A. Boron-Chromium. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 48, p. 187-196, 1976.

IIZUMI, K.; KUDAKA, K.; OKADA, S. Synthesis of chromium borides by solid-State Reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 9, p. 931-934, 1998.

IIZUMI, K.; YOSHIKAWA, N.; KOUNO, S.; OKADA, S.; KUDAKA, K. LUNDSTROM, T. Preparation of chromium borides by solid-state reaction between chromium and amorphous boron. *Nippon kagaku kaishi*, v. 11, p. 1320-1325, 1992.

JEITSCHKO, W.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Verbindungen vom Typ T_5M_3X . *Monatshefte fuer Chemie*, v. 95, p. 1242-1246, 1964.

KRAUS, W.; NOLZE, G. *PowderCell for windons* (version2.3). Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 1999.

KUMAR, K. S. Silicides: science, technology and applications. In: WESTBROOK, J. H., FLEISCHER, R. L. (Eds.). *Intermetallic Compounds*. New York: John Wiley, 1994, v. 2, p. 211-235.

LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. The B–Cr (Boron-Chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 7, n. 3, p. 232-236, 1986.

LIMA, B. B. *Determinação experimental da seção isotérmica a 1600°C e da projeção liquidus na região rica em V do sistema V–Si–B*. 2004. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

MASSALSKI, T.B. *Binary alloy phase diagrams*. Metals Park: ASM International, 1990.

MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D. M. Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 24A, p. 501-504, 1993.

NOWOTNY, H.; PIEGGER, E.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. Das Dreistoffsystem: Chrom-Silizium-Bor. *Monatshefte fuer Chemie*, v. 89, n. 4-5, p. 611-617, 1958.

NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; KIEFFER, R. Beitrag zum aufbau der systeme niob–bor und tantal–bor, *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 50, n. 7, p. 417-423, 1959.

NOWOTNY, H.; RUDY, E.; BENESOVSKY, F. Studies of the systems zirconium-boron-carbon and zirconium-boron-nitrogen. *Monatshefte fuer Chemie*, v. 91, p. 963-74, 1960.

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

NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; RAMOS, A. S. On the invariant reactions in the Mo-rich portion of the Mo–Si system. *Journal of Phase Equilibria*, v. 22, p. 556-559, 2001.

NUNES, C. A.; LIMA, B. B.; COELHO, C. A.; ROGL, P.; SUZUKI, P. A. On the stability of the V₅B₆-phase. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 370, p.164-168, 2004.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J. H. Liquidus projection for the Mo–rich portion of the Mo–Si–B ternary system. *Intermetallics*, v. 8, n. 4, p. 327-337, 2000.

NUNES, C. A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M. R.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; GRYTSIV, A.; ANDRE, G.; BOUREE, F.; OKADA, S. The NbB₂ phase revisited: Homogeneity range, defect structure, superconductivity. *Acta Materialia*, v. 53, p. 3679-3687, 2005.

NUNES, C. A.; LIMA, B. B.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. Liquidus Projection in the V-rich region of the V-Si-B system. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte, p. 746-753.

OKADA, S.; ATODA, T.; HIGASHI, I. Structural investigation of Cr₂B₃, Cr₃B₄, and CrB by single-crystal diffractometry. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 68, p. 61-67, 1987.

OKADA, S.; KUDOU, K.; IIZUMI, K.; KUDAKA, K.; HIGASHI, I.; LUNDSTRÖM, T. Single-crystal growth and properties of CrB, Cr₃B₄, Cr₂B₃ and CrB₂ from high-temperature aluminum solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 166, p. 429-435, 1996.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. The B-Si (Boron-Silicon) system. *Bulletin Alloy Phase Diagram*, v. 5, n. 5, p. 478-484, 1984.

PARTHE, E.; NOWOTNY, H.; SCHMID, H. *Monatsh. Chem.*, v. 86, p. 385-396, 1955.

PEARSON, P.; CALVERT, L. D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic phases*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

PELLEGRINI, P. W.; GIESSEN, B. C.; FELDMAN, J. M. A survey of the Cr-rich area of the Cr-Si-C phase diagram. *Journal Electrochemical Society*, v. 119, n. 4, p. 535-557, 1972.

PETROVIC, J. J. Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural silicides. *Intermetallics*, v. 8, p. 1175-1182, 2000.

PINTO JUNIOR, D. M.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; FERREIRA, F. Liquidus projection of Nb-Si-B system in the Nb-rich region. *Intermetallics*, v. 11, p. 251-255, 2003.

PINTO Jr., D. M. *Determinação experimental da seção isotérmica a 1700°C e da projeção liquidus na região rica em Nb do sistema Nb-Si-B*. 2003. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M. Binary constitution diagrams of system composed of various elements and boron. *Poroshkovaya Metallurgiya*, v. 113, n.5, p. 48-56, 1972.

PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M.; ROMANOVICH, I.V. Diagram of state of the chromium-boron system. *Poroshkovaya Metallurgiya*, v. 4, n. 76, p. 51-57, 1969.

PREDEL, B.; HOCH, M.; POOL, M. *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria, A Practical Introduction*. Berlin: Springer, 1992.

RAMOS, E. C. T. *Avaliação experimental da seção isotérmica a 1900°C e da projeção liquidus na região rica em Ta do sistema Ta-Si-B*. 2005. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

RAMOS A. S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; GRYTSIV, A.; ROGL, P. $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. *Intermetallics*, v. 12, p. 487-491, 2004.

RHINES, F. N. *Phase Diagrams in Metallurgy, Their Development and Application*. New York: Mc-Graw-Hill, 1956. 340p.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, PA. A.; COELHO, G. C. Lattice parameters and thermal expansion of the T_2 -phase of the Nb-Si-B system investigation by high-temperature x-ray diffraction. *Intermetallics*, v. 12, p. 181-188, 2004.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, PA. A.; COELHO, G. C. Thermal expansion of the Ti_5Si_3 and Ti_6Si_2B phases investigated by high-temperature x-ray diffraction. *Intermetallics*, v. 14, p. 236-240, 2006.

SCHNEIBEL, J. H.; SEKHAR, J. H. Microestructure and properties of $MoSi_2$ -MoB and $MoSi_2$ - Mo_5Si_3 molybdenum silicides. *Materials Science and Engenerring A*, v. 304, p.204-211, 2003.

SCHROTH, H. Beitrag zum system chrom-silizium und uber einige silizid-mischsysteme. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, v. 44, p. 437-442, 1953.

SHAH, D. M.; ANTON, D. L.; POPE, D. P.; CHIN, S. In-situ refractory intermetallic-based composites. *Materials Science and Engineering*, A192/193, p. 658-672, 1995.

SHAMRAI, F.I. Certain data on the ternary systems Titanium-Boron-Chromium. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 1, p. 435-441, 1962, translated from Poroshkovaya Metallurgiya.

SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D.M. The development of Nb-Based advanced intermetallic alloys for structural applications. *Journal of Metals*, v. 48, n. 1, p. 33-38, January 1996.

THOM, A. J.; YOUNG, V. G.; AKINE, M. Lattice trends in $Ti_5Si_3Z_x$ ($Z = B, C, N, O$ and $0 < x < 1$). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 296, p. 59-66, 2000.

VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, v. 10, p. 5537, 1995.

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