

# Avaliação de Microdureza de Ligas Hf-Si-B

## *Microhardness evaluation alloys Hf-Si-B*

<sup>1</sup> João Carlos Jânio Gigolotti

<sup>2</sup> Eliane Fernandes Brasil Costa

<sup>3</sup> Carlos Angelo Nunes

<sup>4</sup> Elisa Gombio Rocha

<sup>5</sup> Gilberto Carvalho Coelho

1 Professor, DSc., UniFOA, [carlosjanio@uol.com.br](mailto:carlosjanio@uol.com.br)

2 Discente, estagiária de IC, UniFOA, [eliane-costabrasi@hotmail.com](mailto:eliane-costabrasi@hotmail.com)

3 Professor, DSc., DEMAR/EEL/USP, [cnunes@demar.eel.usp.br](mailto:cnunes@demar.eel.usp.br)

4 Discente, estagiária de IC, DEMAR/EEL/USP, [elisarocha@alunos.eel.usp.br](mailto:elisarocha@alunos.eel.usp.br)

5 Professor, DSc., DEMAR/EEL/USP, UniFOA, [coelho@demar.eel.usp.br](mailto:coelho@demar.eel.usp.br)

### RESUMO

O avanço tecnológico tem gerado demanda crescente por materiais que possam ser utilizados em alta temperatura e ambientes oxidantes, o que inclui ligas intermetálicas MR-Si-B (MR = metal refratário) com estruturas multifásicas. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar a microdureza de ligas do sistema Hf-Si-B na seção isotérmica a 1600°C, na região rica em Hf. Ligas Hf-Si-B foram fundidas com lâminas de Hf (min. 99,8%), Si (min. 99,998%) e B (min. 99,5%), em forno a arco e tratadas termicamente a 1600 °C em atmosfera de argônio. As relações de fases nessas ligas foram identificadas por difração de raios-X e por contraste, em imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons retroespalhados. As ligas tiveram sua dureza medida pelo método Vickers (microdureza) com cargas de 0,05 kgf e 0,2 kgf e tempo de aplicação de 20 s. Os resultados, obtidos da média aritmética das medições realizadas nas regiões heterogêneas de cada liga, mostraram uma dureza média de 11,08 GPa, com pequeno coeficiente de variação de 3,8%. Os boretos HfB<sub>2</sub> (19,34 GPa) e HfB (11,76 GPa) apresentaram dureza mais elevada que os silicetos Hf<sub>2</sub>Si (8,57 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (9,63 GPa), Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (11,66 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (10,00 GPa), HfSi (10,02 GPa) e HfSi<sub>2</sub> (8,61 GPa).

### PALAVRAS-CHAVE:

microdureza; ligas Hf-Si-B; silicetos; boretos.

### ABSTRACT

*The technological advance has generated increasing demand for materials that can be used under high temperature, what includes intermetallic MR-Si-B (MR = refractory metal) alloys with multiphase structures, that can also be applied in oxide environments. Thus, this work had for objective the micro hardness study of the Hf-Si-B system alloys, heat treated at 1600°C, in the Hf rich region. Hf-Si-B alloys had been produced with blades of Hf (min. 99.8%), Si (min. 99.998%) and B (min. 99.5%), in the voltaic arc furnace and heat treated at 1600 °C under argon atmosphere. The relationship of the phases had been previously identified by X-ray diffraction and contrast in backscattered electron imaging mode. The alloys had their hardness analyzed by method Vickers (micro hardness) with load of 0.05 kgf and 0.2 kgf and application time of 20 s. The results, obtained from the arithmetic mean of measurements for each alloy on the heterogeneous region, showed a mean hardness of 11.08 GPA, with small coefficient of variation of 3.8%. The borides HfB<sub>2</sub> (19.34 GPa) e HfB - 11.76 GPa, showed the hardness higher than the silicides Hf<sub>2</sub>Si (8.57 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (9.63 GPa), Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (11.66 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (10.00 GPa), HfSi (10.02 GPa) e HfSi<sub>2</sub> (8.61 GPa).*

### KEYWORDS:

micro hardness; Hf-Si-B alloys; silicides; borides.

### Como você deve citar?

GIGOLOTTI, J. C. J. et al. Avaliação de Microdureza de Ligas Hf-Si-B. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, nº 25, quadrimestral, p. 35-44, ago. 2014.

## 1 INTRODUÇÃO

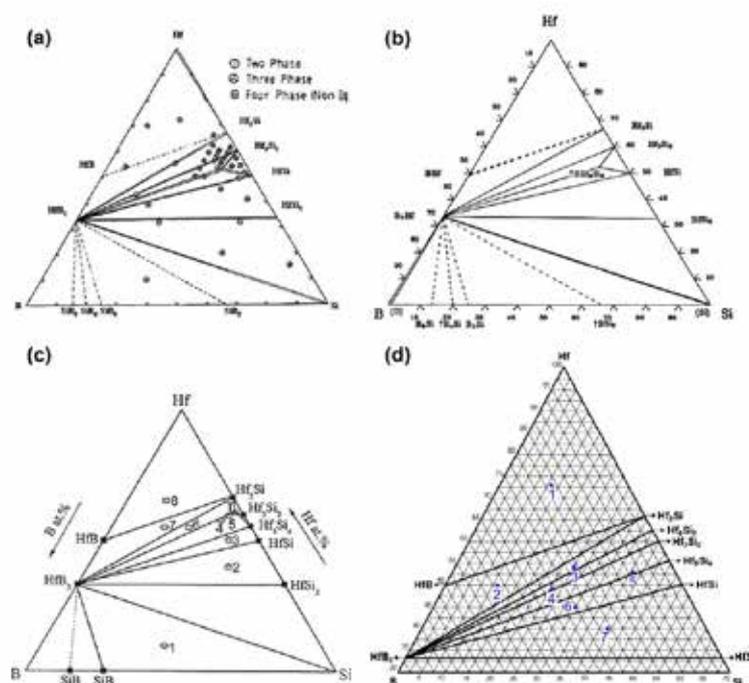
A busca em nível mundial pela melhoria da eficiência termodinâmica na produção de energia é a mais forte motivação para o desenvolvimento de novos materiais capazes de manter boas propriedades durante longos períodos em serviço em altas temperaturas, que, em muitos casos, são bem superiores a 1000°C (NUNES *et al.*, 2000; NUNES *et al.*, 1999). Para tal aplicação, uma liga metálica deve apresentar um balanço adequado de propriedades, o que inclui resistência à oxidação, refratariedade e resistência mecânica, dentre outras. As ligas mais promissoras para aplicações em altas temperaturas são aquelas baseadas nos sistemas MR-Si-B (MR – metais refratários) (NUNES, 1997; NUNES; SAKIDJA; PEREPEZKO, 1997). Nesse contexto, o conhecimento da dureza de ligas Hf-Si-B se torna fundamental para a constituição de um banco de dados que permita o desenvolvimento desses materiais.

O presente trabalho teve o objetivo de estudar a microdureza de ligas do sistema Hf-Si-B tratadas termicamente a 1600 °C.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Os principais dados encontrados na literatura especializada a respeito do diagrama de fases do sistema ternário Hf-Si-B são oriundos dos estudos da seção isotérmica a 1300 °C realizados por Brukl (1966), **Figura 1a**, e por Rudy (1969) *in* Massalski (1995), **Figura 1b**, há mais de 40 anos, no *Air Force Materials Laboratory Research and Technology Division – Air Force Systems Command, Wright-Patterson Air Force Base*, Ohio, Estados Unidos da América. Nesses trabalhos, os autores admitem grandes lapsos de informações a respeito dos sistemas binários Hf-Si, Hf-B e Si-B, essenciais para o estudo daquele sistema ternário, especialmente no tocante ao sistema Si-B, sobre o qual as melhores informações existentes na época baseavam-se num diagrama hipotético.

**Figura 1 – Seções isotérmicas experimentais do sistema Hf-Si-B: (a) a 1300 °C proposta por Brukl (1966); (b) a 1300 °C proposta por Rudy (1969) *in* Massalski (1995); (c) a 1000 °C proposta por Cai *et al.* (2010); a 1600 °C, na região rica em Hf, proposta por Gigolotti (2012 – não publicado).**



Brukl (1966) e Rudy (1969) determinaram as fases  $\text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{HfSi}$  e  $\text{HfSi}_2$ , no sistema Hf–Si, e  $\text{HfB}$  e  $\text{HfB}_2$ , no sistema Hf–B, para o estudo do sistema Hf–Si–B. Brukl (1966) definiu a existência de uma fase ternária, a qual denominou “T”, com estrutura hexagonal tipo  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  ( $D8_8$ ), na composição  $\text{Hf}_{52}\text{Si}_{38}\text{B}_{10}$ , com pequena faixa de homogeneidade, ao passo que Rudy (1969), na determinação dessa fase ternária, destacou-a como “ $\text{Hf}_8\text{Si}_6\text{B}$ ”, ou seja, de forma incerta.

Recentemente, Cai *et al.* (2010) estudaram experimentalmente a seção isotérmica a 1000 °C, **Figura 1c**, do sistema Hf–Si–B e determinaram os campos trifásicos  $\text{HfB}_2 + \text{Si} + \text{SiB}_3$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Si} + \text{HfSi}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2} + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$ ,  $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{HfB}_2$  e  $\text{Hf} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ .

Gigolotti (2012) e Gigolotti, Nunes e Coelho (2010), em seu trabalho de doutorado, estudou experimentalmente a seção isotérmica a 1600 °C, **Figura 1d**, do sistema Hf–Si–B na região rica em Hf e determinou a estabilidade das fases  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfSi}$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{HfB}$  e  $\text{HfB}_2$ , nos campos trifásicos  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4 + \text{HfSi}$  e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi} + \text{HfSi}_2$  e nas seções pseudobinárias  $\text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}$  e  $\text{HfB}_2 + \text{HfSi}_2$ .

Esses resultados contrariam as poucas propostas encontradas na literatura para seções isotérmicas do sistema ternário Hf–Si–B. Não foram encontrados indícios de formação da fase ternária com estrutura hexagonal tipo  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  ( $D8_8$ ), conforme as propostas de Brukl (1966) e de Rudy (1969), ambas na seção isotérmica a 1300 °C do sistema Hf–Si–B, os quais também não previram a estabilidade da fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ . Da mesma forma, não foram encontrados indícios da existência do composto não estequiométrico  $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{B}_{0,2}$  proposto por Cai *et al.* (2010) para a seção isotérmica a 1000 °C do sistema Hf–Si–B, que pode ser interpretado como a fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ .

Não foram encontradas na literatura informações relativas ao estudo de dureza de ligas Hf–Si–B. Importantes conclusões podem ser tiradas dessas informações para o desenvolvimento tecnológico de materiais à base dessas ligas, decorrendo disto a relevância desse estudo.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os diversos métodos para a medição de dureza obedecem ao princípio de aplicação de uma carga a um penetrador bastante duro sobre a superfície do material a avaliar. A forma do penetrador e o material de que é feito reflete na escala de equivalência entre as dimensões da marca de penetração (indentação) e a dureza, por um lado, e na extensão da zona sobre a qual se faz a medição, por outro lado.

No caso da dureza Vickers, o penetrador, feito de diamante, tem a forma de uma pirâmide de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas, o que permite que a avaliação da dureza seja feita sobre pequenas áreas do material, de onde a designação de dureza por microindentação ou microdureza.

O ensaio Vickers é amplamente utilizado na caracterização da dureza superficial em diferentes classes de materiais (SILVA *et al.*, 2007). Devido a sua versatilidade, nas últimas décadas, esse ensaio tem sido também utilizado para avaliar características mecânicas como, por exemplo, o módulo de Young ( $E$ ), a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), e uma curva de tensão *versus* deformação do comportamento elastoplástico sob compressão (SILVA *et al.*, 2007; SCHUBERT *et al.*, 1998; PONTON, RAWLINGS, 1989).

Para a realização deste trabalho foram utilizadas ligas Hf-Si-B estudadas no contexto do trabalho de doutorado de Gigolotti (2012), não publicado, com composições na região rica em Hf do diagrama Hf-Si-B, **Figura 1d e Tabela 1**.

As matérias-primas utilizadas foram Hf (mínimo de 99,8%), Si (mínimo de 99,998%) e B (mínimo de 99,5%) de alta pureza. As massas das ligas fundidas variaram de 3 a 4 gramas. As amostras foram fundidas em forno a arco, provido de um cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, em atmosfera de argônio. Antes de cada etapa de fusão uma amostra de titânio puro foi fundida para eliminar O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> residual da atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida a três etapas de fusão, pelo menos, para garantir a homogeneidade composicional.

Após a etapa de produção em forno a arco as amostras foram tratadas termicamente, **Tabela 1**, a 1600 °C por 48h, em um forno com resistência de Nb, em atmosfera de argônio, onde foram acomodadas separadamente em um recipiente de tântalo e posicionadas no interior da zona de uniformidade de temperatura, no qual as medidas de temperatura foram realizadas com um pirômetro calibrado a partir dos pontos de fusão do háfnio, zircônio, titânio e níquel, tendo as amostras, após o tratamento térmico, sido resfriadas no interior do forno.

As ligas foram caracterizadas através de imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e de resultados de difração de raios X. Para a obtenção das imagens por microscopia as ligas foram embutidas em resina a quente (150 °C / 21 MPa), lixadas com lixas de SiC na sequência #220 - #4000 e polidas com suspensão de sílica coloidal (OP-S). Para a realização dos ensaios de microdureza foi realizado um trabalho complementar de metalografia quando as amostras foram polidas com alumina diluída (5µm) e depois com pasta de diamante DSP-2 com granulometria na sequência 3-2-1 µm. Em seguida foram lavadas com água e etanol e secadas com secador elétrico.

As imagens em MEV foram obtidas no modo elétrons retroespalhados (IERE), utilizando-se um instrumento LEO-ZEISS 1450VP, com tensão de aceleração entre 15 kV e 25 kV. Para a obtenção dos difratogramas de raios X as amostras foram reduzidas a pó num pilão de aço e peneiradas numa peneira de abertura de 80 mesh. Os dados de difratometria foram obtidos num difratômetro de raios X, à temperatura ambiente com radiação CuKα e grafite monocromador.

**Tabela 1 – Composições das ligas Hf-Si-B tratadas termicamente (TT) e as condições de tratamento térmico a que foram submetidas.**

Liga	Composição (% at.) <sup>(1)</sup>	Condições de tratamento
01	Hf73Si11B16	1600 °C / 48 h
02	Hf50Si11B39	1600 °C / 48 h
03	Hf54Si25B21	1600 °C / 48 h
04	Hf49Si23B28	1600 °C / 48 h
05	Hf53Si38B09	1600 °C / 48 h
06	Hf45Si30B25	1600 °C / 48 h
07	Hf40Si39B21	1600 °C / 48 h

1 – Composição de cada elemento químico dada em percentagem atômica, exemplo, HfnSimBq, ou seja, liga composta de n% de Hf, m% de Si e q% de B, com n + m + q = 100% at.

Os ensaios de microdureza das ligas Hf-Si-B foram feitos pelo método Vickers num microdurômetro Micromet 2004 Buchler, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR/EEL/USP, Lorena, SP). Foi utilizada uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre as faces de  $136^\circ$ . As fases presentes nas ligas passaram por cinco ensaios de medição de dureza, no mínimo, dos quais foi considerada a média aritmética como resultado final. A carga aplicada em cada ensaio foi de 0,05 kgf e o tempo de aplicação de 20 s. Também foram realizados ensaios de dureza em pontos que apresentassem misturas de fases, escolhidos aleatoriamente de modo a obter a medida de dureza média de cada liga. Esses ensaios foram realizados com carga de 0,2 kgf e o tempo de aplicação de 20 s.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 2** apresenta as micrografias das ligas Hf-Si-B estudadas enquanto a **Tabela 2** e a **Figura 3** apresentam os resultados médios de dureza das fases presentes nessas ligas. Os resultados médios de dureza das regiões heterogêneas das ligas estudadas também são apresentados na **Tabela 2**.

Na **Figura 2a**, referente à liga Hf73Si11B16-TT (01), a micrografia mostra grandes porções das fases  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e HfB, bem distinguíveis por contraste, e também partículas menores das fases  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e HfB em uma matriz composta de  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ , ou seja, a liga se localiza no campo trifásico  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$ , **Figura 1d**.

Na **Figura 2b**, referente à liga Hf50Si11B39-TT (02), a micrografia mostra grandes porções da fase  $\text{Hf}_2\text{Si}$ , caracteristicamente trincada, grandes porções da fase HfB e pequenas porções da fase  $\text{HfB}_2$ , além de irrisória quantidade da fase  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$ . A observação de quatro fases na microestrutura indica que a liga Hf50Si11B39-TT não atingiu o equilíbrio termodinâmico, contudo, permite inferir que a liga se localiza no campo trifásico  $\text{HfB} + \text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si}$ , **Figura 1d**.

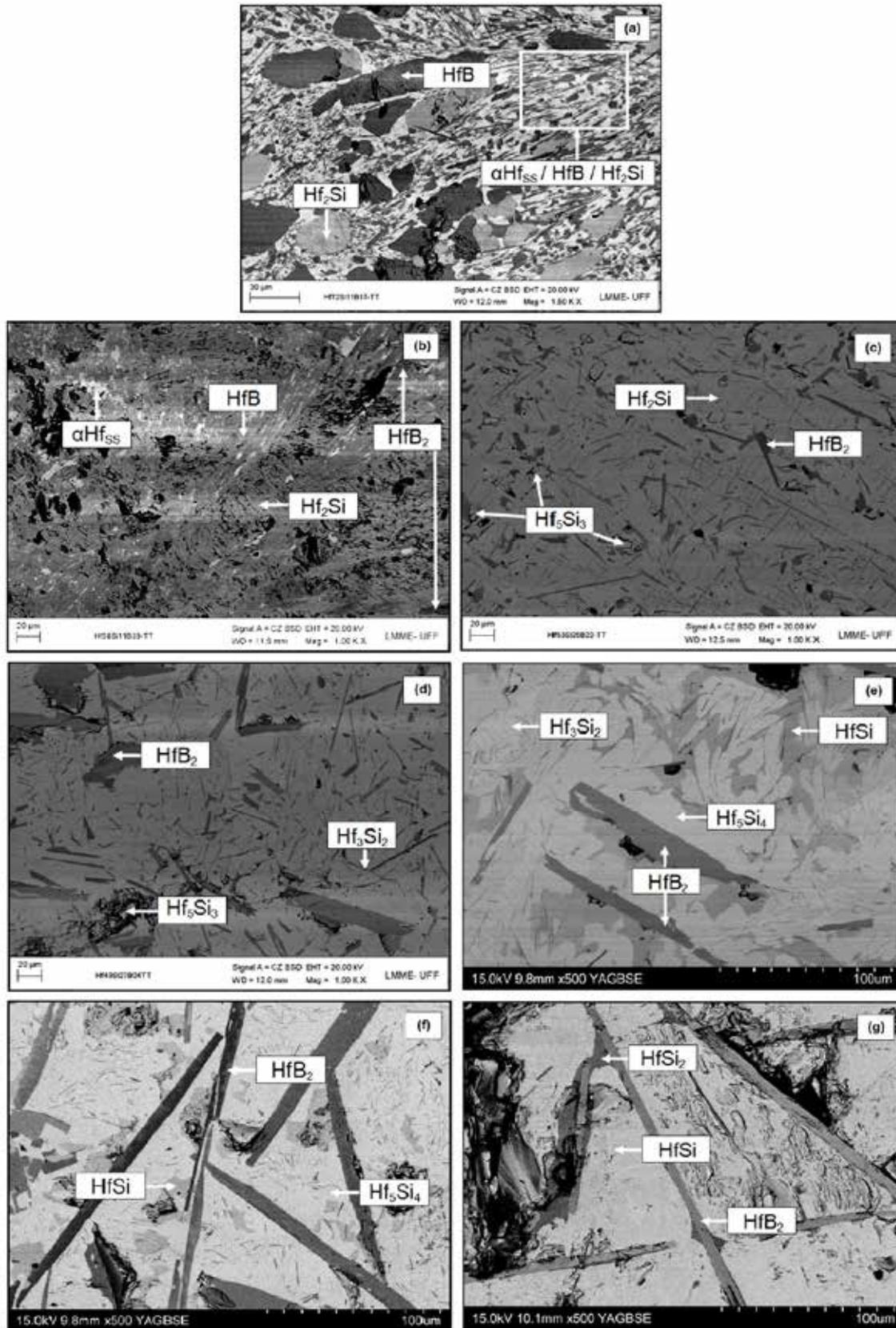
Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf73Si11B16-TT (01) e Hf50Si11B39-TT (02) mostram que o boreto HfB apresenta dureza média de 11,76 GPa, **Tabela 2**. A região heterogênea composta da matriz de  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$  com pequenas porções do siliceto  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e do boreto HfB, observada na liga Hf73Si11B16-TT (01) apresenta uma dureza média de 8,01 GPa, enquanto a região heterogênea composta de grandes porções do siliceto  $\text{Hf}_2\text{Si}$  e do boreto HfB e pequenas porções das fases  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$  e  $\text{HfB}_2$  observada na liga Hf50Si11B39-TT (02) apresenta uma dureza média de 11,02 GPa.

Na **Figura 2c**, referente à liga Hf54Si25B21-TT (03), a micrografia mostra grandes porções da fase  $\text{Hf}_2\text{Si}$ , como matriz, e pequenas porções da fase  $\text{HfB}_2$  e também da fase  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ , o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_2\text{Si} + \text{Hf}_5\text{Si}_3$ , **Figura 1d**.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf73Si11B16-TT (01), Hf50Si11B39-TT (02) e Hf54Si25B21-TT (03) mostram que o siliceto  $\text{Hf}_2\text{Si}$  apresenta dureza média de 8,57 GPa, **Tabela 2**, ao passo que a região heterogênea composta da matriz de  $\text{Hf}_2\text{Si}$  com pequenas porções do boreto  $\text{HfB}_2$  e do siliceto  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ , observada na liga Hf54Si25B21-TT (03) apresenta uma dureza média de 11,69 GPa.

Na **Figura 2d**, referente à liga Hf49Si23B28-TT (04), a micrografia mostra a fase  $\text{Hf}_3\text{Si}_2$ , matriz, numa microestrutura heterogênea com as fases  $\text{HfB}_2$  e  $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ , distinguíveis por contraste, em menores proporções, o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico  $\text{HfB}_2 + \text{Hf}_5\text{Si}_3 + \text{Hf}_3\text{Si}_2$ , **Figura 1d**.

Figura 2 – Imagens MEV/IERE de ligas Hf-Si-B tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas: (a) Hf73Si11B16-TT (01); (b) Hf50Si11B39-TT (02); (c) Hf54Si25B21-TT (03); (d) Hf49Si23B28-TT (04); (e) Hf53Si38B09-TT (05); (f) Hf45Si30B25-TT (06); e (g) Hf40Si39B21-TT (07).



Fonte: (do próprio autor)

**Tabela 2 – Resultados de ensaios de dureza Vickers (GPa) de ligas Hf– Si–B tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas.**

Liga	Fases									Dureza <sup>(1)</sup>
	$\alpha$ Hf SS <sup>(3)</sup>	Boreto		Siliceto						
		HfB	HfB <sub>2</sub>	Hf <sub>2</sub> O	Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Hf <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Hf <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	HfSi	HfSi <sub>2</sub>	
01	X	X		X						8,01
02	X <sup>(4)</sup>	X	X	X						11,02
03			X	X	X					11,69
04			X		X	X				10,50
05			X			X	X	X		11,43
06			X				X	X		10,84
07			X					X	X	11,01
Dureza <sup>(2)</sup>		11,76	19,34	8,57	9,63	11,66	10,00	10,02	8,61	

1 – Dureza média de regiões heterogêneas; 2 – Dureza média dos boretos e silicetos; 3 – Solução sólida de  $\alpha$ Hf – não foi medida a dureza; 4 – Quantidade irrisória.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf54Si25B21-TT (03) e Hf49Si23B28 -TT (04) mostram que o siliceto Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> apresenta dureza média de 9,63 GPa, **Tabela 2**, ao passo que a região heterogênea composta da matriz de Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> com pequenas porções do boreto HfB<sub>2</sub> e do siliceto Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, observada na liga Hf49Si23B28-TT (04) apresenta uma dureza média de 10,50 GPa.

Na **Figura 2e**, referente à liga Hf53Si38B09-TT (05), a micrografia mostra uma microestrutura heterogênea das fases HfB<sub>2</sub>, Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, esta como matriz, e HfSi, onde fica evidente que o tratamento térmico a 1600 °C durante 48 horas não foi suficiente para que a liga atingisse o equilíbrio termodinâmico. Contudo, foi possível inferir sobre a existência do campo trifásico HfB<sub>2</sub> + Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> + Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, **Figura 1d**.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf49Si23B28-TT (04) e Hf53Si38B09- TT (05) mostram que o siliceto Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> apresenta dureza média de 11,66 GPa, **Tabela 2**, ao passo que a região heterogênea composta da matriz de Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> com pequenas porções do boreto HfB<sub>2</sub> e dos silicetos Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e HfSi observada na liga Hf53Si38B09-TT (05) apresenta uma dureza média de 11,43 GPa.

Na **Figura 2f**, referente à liga Hf45Si30B25-TT (06), a micrografia mostra uma microestrutura heterogênea das fases Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, como matriz, HfB<sub>2</sub> e HfSi, o que permitiu inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico HfB<sub>2</sub> + Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> + HfSi, **Figura 1d**.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf53Si38B09-TT (05) e Hf45Si30B25- TT (06) mostram que o siliceto Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> apresenta dureza média de 10,00 GPa, **Tabela 2**, ao passo que a região heterogênea composta da matriz de Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> com menores porções do boreto HfB<sub>2</sub> e do siliceto HfSi observada na liga Hf45Si30B25-TT (06) apresenta uma dureza média de 10,84 GPa.

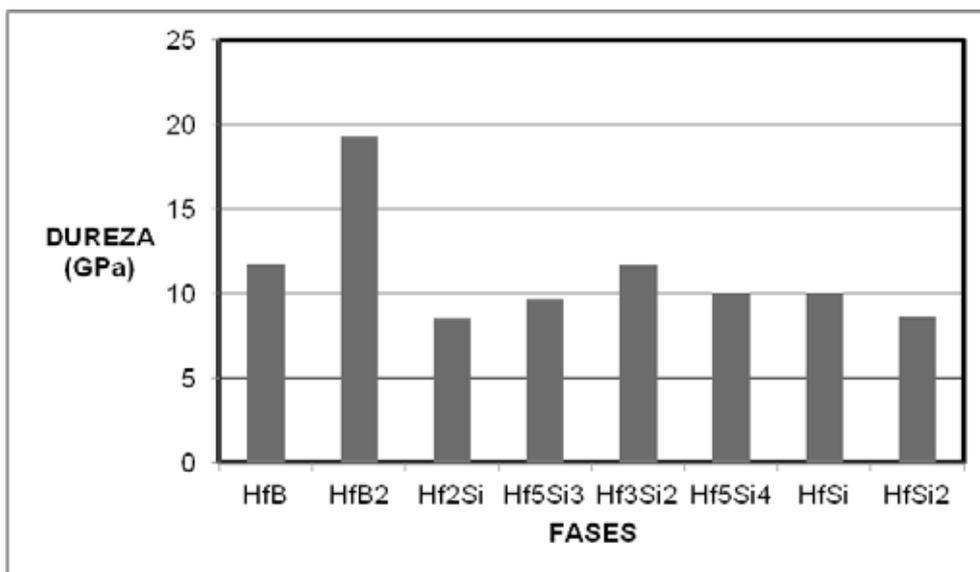
Na **Figura 2g**, referente à liga Hf40Si39B21-TT (07), a micrografia mostra grandes porções da fase HfSi, como matriz, numa microestrutura heterogênea com as fases HfB<sub>2</sub> e HfSi<sub>2</sub> em menores porções,

o que permite inferir que a liga atingiu o equilíbrio termodinâmico e que se localiza no campo trifásico  $HfB_2 + HfSi + HfSi_2$ , **Figura 1d**.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas Hf53Si38B09-TT (05), Hf45Si30B25-TT (06) e Hf40Si39B21-TT (07) mostram que o siliceto HfSi apresenta dureza média de 10,02 GPa, **Tabela 2**, ao passo que a região heterogênea composta da matriz de HfSi com menores porções do boreto  $HfB_2$  e do siliceto  $HfSi_2$  observada na liga Hf40Si39B21-TT (07) apresenta uma dureza média de 11,01 GPa. Por outro lado, os ensaios de microdureza realizados na liga Hf40Si39B21-TT (07) mostram que o siliceto  $HfSi_2$  apresenta dureza média de 8,61 GPa.

Os resultados de ensaios de microdureza realizados nas ligas 02 a 07 mostram que o boreto  $HfB_2$  apresenta uma dureza média de 19,34 GPa. Como se pode ver no gráfico da **Figura 3** o boreto  $HfB_2$  apresenta dureza sensivelmente superior, aproximadamente 64,5% maior, que a dureza do boreto HfB e ambos os boretos apresentam dureza maior que os silicetos  $Hf_2Si$ ,  $Hf_5Si_3$ ,  $Hf_3Si_2$ ,  $Hf_5Si_4$ , HfSi e  $HfSi_2$ .

**Figura 3 – Resultados médios de ensaios de dureza Vickers (GPa) de boretos e silicetos em ligas Hf– Si–B tratadas termicamente a 1600 °C durante 48 horas.**



Fonte: (do próprio autor)

Por outro lado, também conforme a Figura 3, os silicetos de háfnio apresentam elevação gradual de dureza, a partir do mínimo valor de 8,57 GPa no siliceto  $Hf_2Si$ , conforme se aumenta a proporção de silício na estequiometria dos silicetos, até atingir seu valor mais elevado de 11,66 GPa no siliceto  $Hf_5Si_3$ , após o qual passa a diminuir com a elevação da proporção de silício na estequiometria dos silicetos, até o valor de 8,61 GPa no siliceto  $HfSi_2$ .

Não foi possível a medição de dureza da fase  $\alpha Hf_{ss}$  devido às partículas muito finas da fase presentes nas ligas Hf73Si11B16-TT (01) e Hf50Si11B39-TT (02).

As medições realizadas nas regiões heterogêneas compostas de misturas de boretos e silicetos,  $\alpha Hf_{ss}$  (quantidade irrisória) + HfB +  $HfB_2$  +  $Hf_2Si$  (11,02 GPa),  $HfB_2$  +  $Hf_2Si$  +  $Hf_5Si_3$  (11,69 GPa),  $HfB_2$  +  $Hf_5Si_3$  +  $Hf_3Si_2$  (10,50 GPa),  $HfB_2$  +  $Hf_3Si_2$  +  $Hf_5Si_4$  + HfSi (11,43 GPa),  $HfB_2$  +  $Hf_5Si_4$  + HfSi (10,84 GPa) e  $HfB_2$  +

HfSi + HfSi<sub>2</sub> (11,01 GPa), mostram pequena variação nas medidas de dureza, dado a um coeficiente de variação de 3,8%, para um desvio padrão de 0,42 e uma dureza média de 11,08 GPa.

A presença de  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}}$  na mistura  $\alpha\text{Hf}_{\text{ss}} + \text{HfB} + \text{Hf}_2\text{Si}$  aliada à ausência da fase HfB<sub>2</sub> revelou a menor medida de dureza (8,01 Gpa) dentre as misturas heterogêneas de fases avaliadas.

## 5 CONCLUSÃO

As medições de dureza Vickers realizadas na seção isotérmica a 1600 °C do sistema Hf-Si-B, na região rica em Hf, permitem concluir que os boretos de háfnio HfB<sub>2</sub> (19,34 GPa) e HfB (11,76 GPa) apresentam dureza mais elevada que os silicetos de háfnio Hf<sub>2</sub>Si (8,57 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (9,63 GPa), Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (11,66 GPa), Hf<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (10,00 GPa), HfSi (10,02 GPa) e HfSi<sub>2</sub> (8,61 GPa). Permitem concluir também que a dureza dos silicetos de háfnio aumenta gradualmente, conforme aumenta a proporção de silício em sua estequiometria, até atingir o valor mais elevado no siliceto Hf<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, após o que passa a diminuir com a continuidade na elevação da proporção de silício em sua estequiometria. Por outro lado, foi verificada pequena variação na dureza das misturas heterogêneas de boretos e silicetos que apresentaram dureza média de 11,08 GPa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário de Volta Redonda, por meio do seu Núcleo de Pesquisa, pela concessão de bolsa de Iniciação Científica.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP), por meio do Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes e do Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho, pelo apoio na realização dos ensaios de microdureza.

## REFERÊNCIAS

BRUKL, C. E. **Ternary phase equilibria in transition metal–boron–carbon–silicon systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, 1966, p. 1-95, Technical Report, parte II, v. X, AFML-TR-65-2.

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

GIGOLOTTI, J. C. J.. **Avaliação experimental das relações de fases da seção isotérmica a 1600 °C e da projeção liquidus na região rica em háfnio do sistema háfnio–silício–boro**. 2012. 294 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

GIGOLOTTI, J. C. J.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.. **Avaliação experimental das relações de fases na região rica em háfnio do sistema háfnio–silício–boro**. 1st International Materials Congress (TMS/ABM) – 65º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia – ABM, Anais, 2588-2599, 2010.

MASSALSKI, T. B. **Handbook of ternary alloy phase diagrams**. Ohio: Materials Park, ASM International, 1995, v. 1-10, p. 5704-5705.

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

NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; PINTO Jr., D. M.; DE CAMARGO GANDOLPHO, K. C.; BORGES JUNIOR, L. A.; RODRIGUES, G. **Phase stability in the Nb–rich region of the Nb–B–Si system**. In: MORRIS, D. G.; NAKA, S.; CARON, P. (Ed.). Intermetallics and Superalloys. Weinheim: Wiley–VCH, 2000, v. 10 (Euromat, 1999).

NUNES, C. A. **Estabilidade de fases em ligas Mo–B–Si ricas em molibdênio**. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1997.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H. **Phase stability in high temperature Mo-rich Mo–B–Si alloys**. In: Structural Intermetallics, editado por Nathal, M. V. et al. Warrendale: TMS, 1997, p. 831-839.

PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. **Vickers indentation fracture toughness test, Part 1: application and evaluation of standardized indentation toughness equations**. Materials Science and Technology, 1989, v. 5, p. 961-976.

RUDY, E. **Ternary phase equilibria in transition metal–boron–carbon–silicon systems**. Ohio: Wright-Patterson AFB, Air Force Materials Lab, AFML-TR-65-2, parte 4, 1969, p. 689. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM – The Materials Information Society, 1996, v. 1-3, p. 488-489.

SCHUBERT, W. D.; NEUMEISTER, H.; KINGER, G.; LUX, B. **Hardness to toughness relationship of finegrain WC-Co hardmetals**. International Journal of Refractory Metals & Hard Metals, 1998, v. 16, p.133-142.

SILVA, D. A.; PEREIRA, M. G.; DIAS, A. M. S. **Simulação numérica do ensaio vickers em materiais com características frágeis**. XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica – CREEM 2007. Disponível em: <[www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/creem/2007/PDF/0046.PDF](http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/creem/2007/PDF/0046.PDF)> . Acesso em 15 jul.2015.