

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

CLAUDIO ESTANQUEIROS DO RÊGO

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
ESTRUTURAIS PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS:
AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS RELAÇÕES DE FASES DO
SISTEMA Nb-Cr-B NA REGIÃO Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄.**

Volta Redonda

2012

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
ESTRUTURAIS PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS:
AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS RELAÇÕES DE FASES DO
SISTEMA Nb-Cr-B NA REGIÃO Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄.**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em
Materiais do UniFOA como requisito à obtenção do título de Mestre
Profissional em Materiais.

Aluno:

Claudio Estanqueiros do Rêgo

Orientador:

Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Co-orientadora:

Prof. Dra. Maria Ismênia Sodero Toledo Faria

Volta Redonda

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Gabriela Leite Ferreira -- CRB 7/RJ - 5521

R111c Rêgo, Claudio Estanqueiros.

Contribuição ao desenvolvimento de materiais estruturais para aplicações em altas temperaturas: Avaliação experimental das relações de fases do sistema Nb-Cr-B na região Nb-Cr-CrB-Nb₃B₄ / Claudio Estanqueiros Rêgo. – Volta Redonda: UniFOA, 2012. 229 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. Pós Graduação em Materiais, 2012. Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho e co-orientador Prof. Dr^a. Maria Ismênia Sodero Toledo Faria.

1. Diagrama de fases. 2. Sistema ternário. 3. Nióbio-Cromo-Boro. I. Título II. Fundação Oswaldo Aranha. III. Coelho, Gilberto Carvalho, orientador.

CDD: 660

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Claudio Estanqueiros do Rêgo

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ESTRUTURAIS
PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS: AVALIAÇÃO
EXPERIMENTAL DAS RELAÇÕES DE FASES DO SISTEMA Nb-Cr-B NA
REGIÃO Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄.**

Orientador:

Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Prof. Dr. Tales Ferreira Villela

Dedico este trabalho à minha esposa Izilda e meu filho Raphael.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por inculcaram, durante minha formação, o prazer da busca;

agradeço a minha família, pelo incentivo e apoio durante os anos dedicados a este curso;

agradeço aos meus professores pelos conhecimentos transmitidos e em particular ao Dr. Gilberto Carvalho Coelho e Dra. Maria Ismênia Sodero Toledo Faria, que além de meus professores são meus orientadores;

agradeço ao colega de mestrado Antônio Augusto Araújo Pinto da Silva, que me auxiliou durante todo curso nas preparações e análises das amostras;

agradeço ao meu primo Armindo Ferreira, autor do livro Tojos do Safredo, que me inspirou durante toda vida na busca pelo conhecimento;

agradeço ao Dr. Carlos Erane de Aguiar, Presidente da Condor S.A. Indústria Química, que me incentivou e permitiu a viabilização de tempo para que pudesse me dedicar a este curso;

agradeço a EEL-USP, que forneceu todo material e disponibilizou laboratórios e equipamentos para esta pesquisa;

agradeço a Deus por tudo!

RESUMO

A necessidade de desenvolvimento de materiais para a fabricação de componentes estruturais visando aplicações em condições críticas em altas temperaturas acima daquelas onde as superligas a base de Ni são normalmente utilizadas, vem recebendo especial atenção da comunidade técnico-científica de materiais.

O Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional da USP-EEL-DEMAR, parceiro no projeto deste trabalho, vem estudando diferentes sistemas ternários Me-Si-B (Me = metal de transição) e seus binários limítrofes desde 1997, tanto experimentalmente como pelo desenvolvimento de um banco de dados termodinâmico baseado no método CALPHAD. Informações inéditas e fundamentais vêm sendo obtidas para sistemas Mo-Si-B, Nb-Si-B, V-Si-B, Ta-Si-B, Ti-Si-B e Cr-Si-B. Nessa mesma linha de atuação, o foco desta dissertação é o sistema ternário Nb-Cr-B. Informações experimentais relativas a esse sistema são praticamente inexistentes na literatura, tendo sido encontrado apenas um estudo referente à “Investigação de Sistemas Ternários V-Cr-B, Nb-Cr-B, e Mo-Cr-B por difração de raios X na isoterma de 1400 °C”.

Este trabalho tem como objetivo a determinação das relações de equilíbrio de fases no sistema Nb-Cr-B, na região Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄. A metodologia consiste na preparação de ligas via fusão a arco sob atmosfera de argônio, a partir de Nb, Cr e B de alta pureza com posterior tratamento térmico, também sob atmosfera de argônio, em diferentes condições de temperatura e tempo e caracterização das amostras via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Os resultados obtidos, das ligas no estado bruto de fusão e após tratamento, servirão de base para a otimização termodinâmica do sistema Nb-Cr-B, contribuindo para o estabelecimento da base de dados termodinâmicos para sistemas multicomponentes Me-Si-B.

Palavras chave: diagrama de fases, sistema ternário, nióbio-cromo-boro.

ABSTRACT

The need to develop materials for the manufacture of structural components aiming at applications in critical conditions at high temperatures, above those where the super-Ni based alloys are commonly used, has received special attention of the materials science and engineering community.

The Group of Phase Diagram and Computational Thermodynamics of USP-EEL-DEMAR, partner in this work, has been studying different ternary Me-Si-B (Me = transition metal) and their binary boundary systems since 1997, both experimentally and by developing a thermodynamic database based on the CALPHAD method. Important new information has been obtained for Mo-Si-B, Nb-Si-B, V-Si-B, Ta-Si-B, Ti-Si-B and Cr-Si-B systems. Along the same line of work, the focus of this thesis is on the Nb-Cr-B ternary system. Experimental information concerning this system is virtually nonexistent in the literature, having been found only one study related to the phase relations on the ternary systems V-Cr-B, Nb-Cr-B and Mo-Cr-B by X-Ray Diffraction (XRD) in the 1400 °C isothermal section.

This study aims at determining the phase equilibria in the Nb-Cr-B system, in the Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄ region. The methodology consists in preparing alloys by arc-melting high-purity Nb, Cr and B pieces under a Ti-gettered argon atmosphere, with subsequent heat treatment, also under an argon atmosphere, at different conditions of temperature and time. All samples were characterized via Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The obtained results from the as-cast and heat treated alloys will serve as a basis for the thermodynamic optimization of the Nb-Cr-B system, contributing to the establishment of a thermodynamic database for the multicomponent Me-Si-B system.

Key words: phase diagram, ternary system, niobium-chromium-boron.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	26
2. JUSTIFICATIVA.....	28
3. OBJETIVOS.....	29
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
4.1 O binário Nb-B.....	30
4.2 O binário Cr-Nb.....	37
4.3 O binário Cr-B.....	42
4.4 O ternário Nb-Cr-B.....	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
5.1 Preparações das amostras Nb-Cr-B via fusão a arco.....	52
5.2 Tratamentos térmicos objetivando atingir o equilíbrio termodinâmico.....	54
5.3 Caracterização das amostras via MEV.....	55
5.4 Caracterização das amostras via difratometria de raios X.....	55
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
6.1 Ligas no estado bruto de fusão.....	57
6.1.1 Análise da projeção <i>liquidus</i> das ligas no estado bruto de fusão.....	60
Liga a: 05Nb65Cr30B.....	60
Liga b: 10Nb60Cr30B.....	65
Liga c: 10Nb80Cr10B.....	68
Liga d: 25Nb40Cr35B.....	71
Liga e: 50Nb15Cr35B.....	76
Liga f: 65Nb20Cr15B.....	80
Liga g: 68Nb16Cr16B.....	83
Liga h: 05Nb50Cr45B.....	87
Liga i: 05Nb57Cr38B.....	92

Liga j: 15Nb55Cr30B.....	97
Liga k: 30Nb55Cr15B.....	102
Liga l: 33Nb25Cr42B.....	106
Liga m: 42Nb04Cr54B.....	111
Liga n: 45Nb05Cr50B.....	114
Liga o: 55Nb30Cr15B.....	117
6.2 Ligas tratadas termicamente.....	120
6.2.1 Análise das ligas tratadas termicamente a 1200 °C/300h (a, b, c, d, e, f, g).....	120
Liga a: 05Nb65Cr30B.....	120
Liga b: 10Nb60Cr30B.....	128
Liga c: 10Nb80Cr10B.....	134
Liga d: 25Nb40Cr35B.....	139
Liga e: 50Nb15Cr35B.....	145
Liga f: 65Nb20Cr15B.....	153
Liga g: 68Nb16Cr16B.....	159
6.2.2 Análise das ligas tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h (h, i, j, k, l, m, n, o).....	165
Liga h: 05Nb50Cr45B.....	165
Liga i: 05Nb57Cr38B.....	172
Liga j: 15Nb55Cr30B.....	180
Liga k: 30Nb55Cr15B.....	185
Liga l: 33Nb25Cr42B.....	187
Liga m: 42Nb04Cr54B.....	194
Liga n: 45Nb05Cr50B.....	200
Liga o: 55Nb30Cr15B.....	206

6.3 Informações complementares.....	212
7. CONCLUSÕES.....	217
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	219

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema binário Nb-B segundo [10].....	31
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema binário Nb-B segundo [23].....	32
Figura 3 – Diagrama de fases, otimizado termodinamicamente, do sistema binário Nb-B segundo [26].....	33
Figura 4 – Diagrama de fases, otimizado termodinamicamente, do sistema binário Nb-B segundo [29].....	34
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema binário Cr-Nb segundo [42].....	40
Figura 6 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-B segundo [55].....	43
Figura 7 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-B segundo [10], [53] e [74]...	46
Figura 8 – Seção isotérmica 1400 °C – sistema Nb-Cr-B [35].....	50
Figura 9 – Parâmetros de rede da fase Nb ₃ B ₂ no sistema Nb-Cr-B [35].....	50
Figura 10 – Projeção <i>liquidus</i> do sistema Nb-Cr-B [145].....	51
Figura 11 – Equipamento de eletro erosão a fio.....	54
Figura 12 – (A) Maquete do sistema ternário Nb-Cr-B. (B) Composições no triângulo de Gibbs das ligas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o do sistema ternário Nb-Cr-B, com base nos binários Nb-B [29], Nb-Cr [43] e Cr-B [74], rebatidos no plano basal.....	58
Figura 13 – Composições das ligas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o na seção isotérmica 1400 °C proposta por Kuz`ma et al. [35] do sistema ternário Nb-Cr-B.....	59
Figura 14 – Difratoograma da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	62
Figura 15 – Micrografia da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	62
Figura 16 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti et al [145]).....	63

Figura 17 – Difratoograma da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	66
Figura 18 – Micrografia da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	66
Figura 19 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	67
Figura 20 – Difratoograma da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	69
Figura 21 – Micrografia da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	69
Figura 22 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	70
Figura 23 – Difratoograma da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	73
Figura 24 – Micrografia da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	73
Figura 25 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	74
Figura 26 – Difratoograma da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	77
Figura 27 – Micrografia da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	77
Figura 28 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	78
Figura 29 – Difratoograma da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	81
Figura 30 – Micrografia da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	81
Figura 31 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	82

Figura 32 – Difratoograma da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	84
Figura 33 – Micrografia da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	84
Figura 34 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	85
Figura 35 – Difratoograma da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	89
Figura 36 – Micrografia da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	89
Figura 37 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	90
Figura 38 – Difratoograma da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	94
Figura 39 – Micrografia da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	94
Figura 40 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	95
Figura 41 – Difratoograma da liga “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	99
Figura 42 – Micrografia da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	99
Figura 43 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	100
Figura 44 – Difratoograma da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.....	103
Figura 45 – Micrografia da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.....	103
Figura 46 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	104

Figura 47 – Difratoograma da amostra “l” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	108
Figura 48 – Micrografia da amostra “l” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	108
Figura 49 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “l” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	109
Figura 50 – Difratoograma da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.....	112
Figura 51 – Micrografia da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.	112
Figura 52 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	113
Figura 53 – Difratoograma da amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.....	115
Figura 54 – Micrografia da amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.....	115
Figura 55 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	116
Figura 56 – Difratoograma da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	118
Figura 57 – Micrografia da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	118
Figura 58 – Projeção <i>liquidus</i> da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti <i>et al</i> [145]).....	119
Figura 59 – Difratoogramas das amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb - 65 %at.Cr - 30 %at.B.....	125

Figura 60 – Micrografia da amostra “a” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	126
Figura 61 – Difratomogramas das amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb - 60 %at.Cr - 30 %at.B.....	132
Figura 62 – Micrografia da amostra “b” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	133
Figura 63 – Difratomogramas das amostras “c” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb - 80 %at.Cr - 10 %at.B.....	137
Figura 64 – Micrografia da amostra “c” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	138
Figura 65 – Difratomogramas das amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb - 40 %at.Cr - 35 %at.B.....	143
Figura 66 – Micrografia da amostra “d” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	144
Figura 67 – Difratomogramas das amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb - 15 %at.Cr - 35 %at.B.....	149
Figura 68 – Micrografias das amostras “e” - BF (A) e (B) e TT (C) 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	151
Figura 69 – Difratomogramas das amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb - 20 %at.Cr - 15 %at.B.....	156
Figura 70 – Micrografia da amostra “f” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	157
Figura 71 – Difratomogramas das amostras “g” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb - 16 %at.Cr - 16 %at.B.....	163
Figura 72 – Micrografia da amostra “g” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	164

Figura 73 – Difractogramas das amostras “h” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb - 50 %at.Cr - 45 %at.B.....	169
Figura 74 – Micrografias das amostras “h” - TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.	170
Figura 75 – Difractogramas das amostras “i” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb - 57 %at.Cr - 38 %at.B.....	177
Figura 76 – Micrografias das amostras “i” - TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.	178
Figura 77 – Difractogramas das amostras “j” - BF e TT 1200 °C/600h de composição 15 %at.Nb - 55 %at.Cr - 30 %at.B.....	183
Figura 78 – Micrografia da amostra “j” – TT 1200 °C/600h e uma porção da BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	184
Figura 79 – Difractogramas da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb - 55 %at.Cr - 15 %at.B.....	186
Figura 80 – Difractogramas das amostras “l” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb - 25 %at.Cr - 42 %at.B.....	191
Figura 81 – Micrografias das amostras “l” – TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/1200h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B....	192
Figura 82 – Difractogramas das amostras “m” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb - 04 %at.Cr - 54 %at.B.....	197
Figura 83 – Micrografias das amostras “m” - TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.....	198
Figura 84 – Difractogramas das amostras “n” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb - 05 %at.Cr - 50 %at.B.....	203

Figura 85 – Micrografia da amostra “n” - TT 1200 °C/600h e uma porção da BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.....	204
Figura 86 – Difratogramas das amostras “o” - BF e “TT” 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb - 30 %at.Cr - 15 %at.B.....	209
Figura 87 – Micrografias das amostras “o” - TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	210
Figura 88 – Proposta experimental para relações de fases do sistema Nb-Cr-B na região Nb - Cr – CrB - Nb ₃ B ₄ , com base nas ligas: a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o.....	214
Figura 89 – Parâmetros de rede versus % de Cr na fase Nb ₃ B ₂ convertida a partir das proporções medidas por EDS.....	215
Figura 90 – (A) Projeção <i>liquidus</i> do sistema Nb-Cr-B segundo Gigolotti <i>et al.</i> [145] e (B) proposta de projeção <i>liquidus</i> com base nas amostras no estado bruto de fusão.....	216

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados das transformações invariantes do sistema Nb-B [29].....	34
Tabela 2 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Nb-B.	35
Tabela 3 – Parâmetros de rede das fases do sistema Nb-B.....	36
Tabela 4 – Dados das transformações invariantes do sistema Cr-Nb [42].....	40
Tabela 5 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-Nb.....	41
Tabela 6 – Parâmetros de rede das fases do sistema Cr-Nb.....	41
Tabela 7 – Dados das transformações invariantes do sistema Cr-B [55].....	43
Tabela 8 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-B.	44
Tabela 9 – Parâmetros de rede das fases do sistema Cr-B.....	45
Tabela 10 – Parâmetros de rede da fase (Nb).....	47
Tabela 11 – Parâmetros de rede da fase (Cr).....	48
Tabela 12 – Composições das ligas preparadas.....	53
Tabela 13 – Massas dos componentes das ligas antes da fusão.....	53
Tabela 14 – Composições das ligas no estado bruto de fusão.....	57
Tabela 15 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	63
Tabela 16 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	64
Tabela 17– Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	67
Tabela 18 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	67

Tabela 19 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	70
Tabela 20 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	70
Tabela 21 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	74
Tabela 22 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	75
Tabela 23 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15%at.Cr – 35 %at.B.....	78
Tabela 24 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	79
Tabela 25 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20%at.Cr – 15 %at.B.....	82
Tabela 26 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	82
Tabela 27 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “g” - BF de composição 68%at.Nb – 16%at.Cr – 16 %at.B.....	85
Tabela 28 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	86
Tabela 29 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	90
Tabela 30 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	91
Tabela 31 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	95

Tabela 32 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	96
Tabela 33 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	100
Tabela 34 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	101
Tabela 35 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.....	104
Tabela 36 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para a amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.....	105
Tabela 37 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “l” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	109
Tabela 38 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “l” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	110
Tabela 39 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.....	113
Tabela 40 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.....	116
Tabela 41 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	119
Tabela 42 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	126
Tabela 43 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “a” - TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	126

Tabela 44 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.....	127
Tabela 45 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	132
Tabela 46 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “b” - TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	133
Tabela 47 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.....	133
Tabela 48 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “c” – BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	137
Tabela 49 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “c” - TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	138
Tabela 50 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “c” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.....	138
Tabela 51 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	143
Tabela 52 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “d” - TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	144
Tabela 53 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.....	144
Tabela 54 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	149

Tabela 55 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “e” - TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	150
Tabela 56 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.....	152
Tabela 57 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	156
Tabela 58 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “f” - TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	157
Tabela 59 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.....	158
Tabela 60 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “g” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	163
Tabela 61 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “g” - TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	164
Tabela 62 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “g” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.....	164
Tabela 63 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “h” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	171
Tabela 64 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “h” - TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	171
Tabela 65 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para a amostra “h” - TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.....	171

Tabela 66 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “i” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	179
Tabela 67 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “i” - TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	179
Tabela 68 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “i” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.....	179
Tabela 69 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “j” - BF e TT 1200 °C/600h de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.....	184
Tabela 70 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.....	186
Tabela 71 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “BF” e “TT” 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	193
Tabela 72 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “l” - TT 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.....	193
Tabela 73 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “m” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.....	199
Tabela 74 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “m” - TT 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.....	199
Tabela 75 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “n” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – %at.B.....	204
Tabela 76 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “n” - TT 1200 °C/600h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.....	205

Tabela 77 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “n” - TT 1200 °C/600h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr –50 %at.B.....	205
Tabela 78 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “o” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	211
Tabela 79 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “o” - TT 1200 °C/600h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	211
Tabela 80 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “o” - TT 1200 °C/600h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.....	211
Tabela 81 – Parâmetros de rede e solubilidade de Cr da fase Nb ₃ B ₂ nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/300h.....	212
Tabela 82 - Resumo das fases presentes nas ligas “BF” e “TT” 1200 °C/300h, 1200 °C/600h e 1500 °C/120h.....	213

LISTA DE SIGLAS

BF – bruto de fusão

ccc – cúbica de corpo centrado;

cfc – cúbica de face centrada;

DRX – difração de raios X;

DTA – análise térmica diferencial;

EDS – análise de raios X por dispersão de energia;

IPTS 68 – escala prática internacional de temperatura;

Me – metal de transição;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

PCD – Pearson's Crystal Data;

PCW – Powder Cell for Windows;

PGM – Platinum Group Metal;

%at – percentual atômico;

QBSD – modo elétrons retro-espalhados;

TT – tratada termicamente.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de melhoria da eficiência termodinâmica na produção de energia determina a principal razão para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações em altas temperaturas. De acordo com relatório recente [1] do principal organismo mundial de avaliação de mudanças climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*), é indicado que os setores de transporte e de geração de energia respondem por 30% a 40% das emissões de gases causadores do efeito estufa e apresentam as maiores taxas de crescimento dessas emissões, o que os torna foco de atenção para ações futuras. É sugerido que a melhoria da eficiência energética pode responder por cerca de 50% do potencial de redução de emissões até o ano 2020. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo contribuir para possíveis caminhos que visam à melhoria da eficiência energética de equipamentos que operam em altas temperaturas, em especial as de turbinas aeronáuticas e aeroderivadas utilizadas em geração de energia, sendo que a substituição das superligas de Ni por aquelas a base de metais refratários é uma alternativa do possível potencial de redução das emissões desses setores.

As superligas de níquel são empregadas em componentes de turbinas de aeronaves, reatores nucleares e na indústria petroquímica em função das suas propriedades mecânicas e químicas superlativas que permitem suportar ambientes oxidantes severos e a altas temperaturas por tempos relativamente longos. Experiências têm sido feitas para encontrar substitutos apropriados para superligas de níquel, sendo que ligas a base de Nb têm sido consideradas muito promissoras devido à possibilidade de atender temperaturas de serviço acima de 1150 °C [2]. Isto é diretamente atribuído à diferença entre as temperaturas de fusão do Ni (1453 °C) e do Nb (2469 °C) enquanto possuem densidades similares (8,9 e 8,57 g/cm³, respectivamente) [2].

A aplicação de materiais estruturais em altas temperaturas depende diretamente de uma gama de propriedades mecânicas, físicas e químicas, tais como: resistência à fluência, ductilidade e tenacidade em altas e baixas temperaturas, resistência à fadiga, resistência à oxidação, expansão térmica, condutividade térmica, etc., que muito provavelmente não pode ser atendida por um

material monofásico. Dessa forma, é esperado que materiais apresentando microestruturas multifásicas possam se constituir em melhores opções [3].

Atualmente, somente as superligas a base de níquel de última geração podem trabalhar sob carregamento em temperaturas próximas a 1150 °C, que correspondem a aproximadamente 85 % do seu ponto de fusão (T_f) [4,5]. Avaliações indicam que este limite de temperatura de trabalho não pode ser aumentado para as superligas, mas existem outros materiais como os compósitos a base de Mo-Si-B e Nb-Si, e ligas PGM (*Platinum Group Metal*), cujo desenvolvimento é ainda incipiente [6].

Os compósitos a base de silicetos de nióbio *in situ* são derivados de ligas binárias do sistema Nb-Si, e consistem de uma combinação de fases (Nb) com Nb_3Si e/ou Nb_5Si_3 . Sistemas mais complexos podem ser desenvolvidos com adições de Ti, Hf, W, B, Ge, Cr e Al [7]. Esses compósitos mostram uma boa resistência à oxidação catastrófica, razoável tenacidade à fratura, boa resistência à fadiga, boa resistência à deformação em alta temperatura e boa resistência ao impacto [6]. Para Bewlay *et al.* [7], os compósitos a base de silicetos de nióbio são candidatos para futuras aplicações em turbinas propulsoras a gás em altas temperaturas.

Compostos intermetálicos de Laves também são considerados bons candidatos como materiais estruturais para operar em alta temperatura e em condições ambientais severas porque possuem alto ponto de fusão, baixa densidade, e potencial resistência à oxidação e corrosão [8]. $NbCr_2$ com estrutura C15 pertence aos compostos intermetálicos de Laves e possui boa resistência mecânica em alta temperatura. Entretanto, Okaniwa *et al.* [8] informam que o $NbCr_2$ é muito frágil em baixa temperatura e recentemente foi reportado por Takasugi, Yoshida e Hanada [9] que a característica de fragilidade pode ser melhorada pela adição de um terceiro elemento.

Assim, considerando o potencial de ligas do sistema Nb-Cr-B serem usadas na elaboração de materiais para aplicação em altas temperaturas, a proposta do presente projeto é de efetuar a avaliação experimental das relações de equilíbrio de fases na região compreendida entre Nb – Cr – CrB – Nb_3B_4 , através de ligas tratadas em temperaturas de 1200 °C e 1500 °C.

2. JUSTIFICATIVA

As informações provenientes do estudo microestrutural das diferentes composições das ligas à base de Nb-Cr-B especificadas para este trabalho são importantes para a avaliação de viabilidade de síntese e aplicação de materiais, em função dos seguintes aspectos:

- A pouca probabilidade de um material monofásico satisfazer a requisitos relacionados a uma variedade de propriedades mecânicas, físicas e químicas: resistência à fluência, ductilidade e tenacidade em altas e baixas temperaturas, resistência à fadiga, condutividade térmica, expansão térmica, resistência à oxidação, etc. para aplicação como material estrutural, para trabalhos sob carregamento, em temperaturas próximas a 1150 °C preservando a integridade estrutural. Acredita-se que materiais apresentando microestruturas multifásicas constituem a melhor opção;

- A disponibilidade de informações relacionadas ao sistema Nb-Cr-B ser praticamente inexistente;

- Ser possível identificar composições de ligas que conduzam a microestruturas com potencial para aplicações específicas, através das relações de fase dos diferentes sistemas;

- Pela análise das amostras no estado bruto de fusão, ser possível a identificação da existência de “calhas eutéticas” que podem ser exploradas para o desenvolvimento de materiais com microestruturas eutéticas, formados via solidificação direcional;

- Estes estudos permitirem a realização de trabalhos futuros envolvendo a modelagem termodinâmica deste ternário com a conseqüente determinação de parâmetros otimizados das funções energia livres de Gibbs das fases que compõem este sistema.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é a avaliação experimental das relações de equilíbrio de fases na região compreendida entre Nb – Cr – CrB – Nb₃B₄, do sistema ternário Nb-Cr-B através da caracterização microestrutural de diferentes ligas deste ternário tratadas termicamente em temperaturas de 1200 °C e 1500 °C. Para isto foram utilizadas técnicas de análise microestrutural, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV, além de difração de raios X (DRX) para identificação das fases presentes para determinação dos parâmetros de rede.

O trabalho envolveu as seguintes etapas:

- a) Caracterização microestrutural de ligas no estado bruto de fusão;
- b) Caracterização microestrutural de ligas na isoterma de 1200 °C tratadas por 300 horas;
- c) Caracterização microestrutural de ligas na isoterma de 1200 °C tratadas por 600 horas e;
- d) Caracterização microestrutural de ligas na isoterma de 1500 °C tratadas por 120 horas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o estudo do sistema ternário Nb-Cr-B, é fundamental o conhecimento das relações de fases dos binários que o compõem. Assim, neste capítulo serão apresentadas inicialmente revisões dos três sistemas binários e será concluído com a apresentação das informações disponíveis na literatura para o ternário.

4.1 O binário Nb-B

O diagrama Nb-B da Figura 1, que inclui modificações secundárias nas fronteiras de fases para consistência termodinâmica [10], está fundamentado nos estudos de [11], havendo unanimidade entre este autor e os autores: [12,13,14,15,16,17] com relação à indicação dos boretos NbB, Nb₃B₄ e NbB₂ como fases estáveis do sistema Nb-B, o que não ocorre para as fases Nb₃B₂, Nb₅B₆ e Nb₂B₃. Nowotny e Wittman [18] relatam a existência da fase Nb₃B₂, porém, Zakharov *et al.* [19] e Zakharov e Pshokin [20] contestam argumentando que sua formação é função da contaminação pelo oxigênio presente nos tratamentos térmicos prolongados das amostras. Rudy [21] propõe que a fase Nb₃B₂ é formada como produto da reação peritetóide NbB + (Nb) ↔ Nb₃B₂. Bolmgren e Lundstrom [16] procuraram sintetizar as fases Nb₅B₆ e Nb₂B₃, com composições próximas a estequiometrias de sistemas Me-B, após tratamentos térmicos entre 1300 e 1700 °C. A fase Nb₅B₆ foi confirmada por [17], que relatou a existência da fase Nb₂B₃.

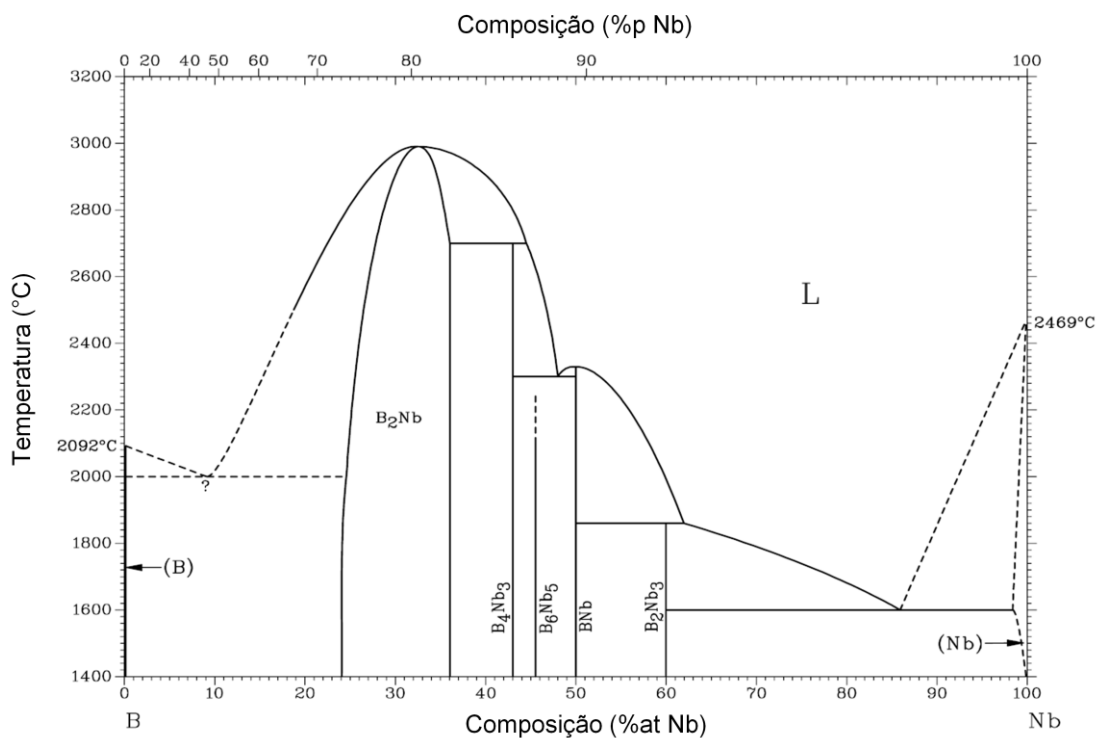


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema binário Nb-B segundo [10].

O sistema Nb-B foi reexaminado por Borges *et al.* [22], no intervalo 50 – 100 %at.Nb, e observaram (1) não formação de líquido durante tratamento térmico a 1700 °C de ligas fundidas a arco, (2) a existência da reação eutética $L \leftrightarrow NbB + (Nb)$ a 84 %at.Nb e (3) a existência da reação peritétide $NbB + (Nb) \leftrightarrow Nb_3B_2$. Este resultado é consistente com a proposta reportada por [21]. A Figura 2 representa o diagrama com ajustes de dados de [11,21,22].

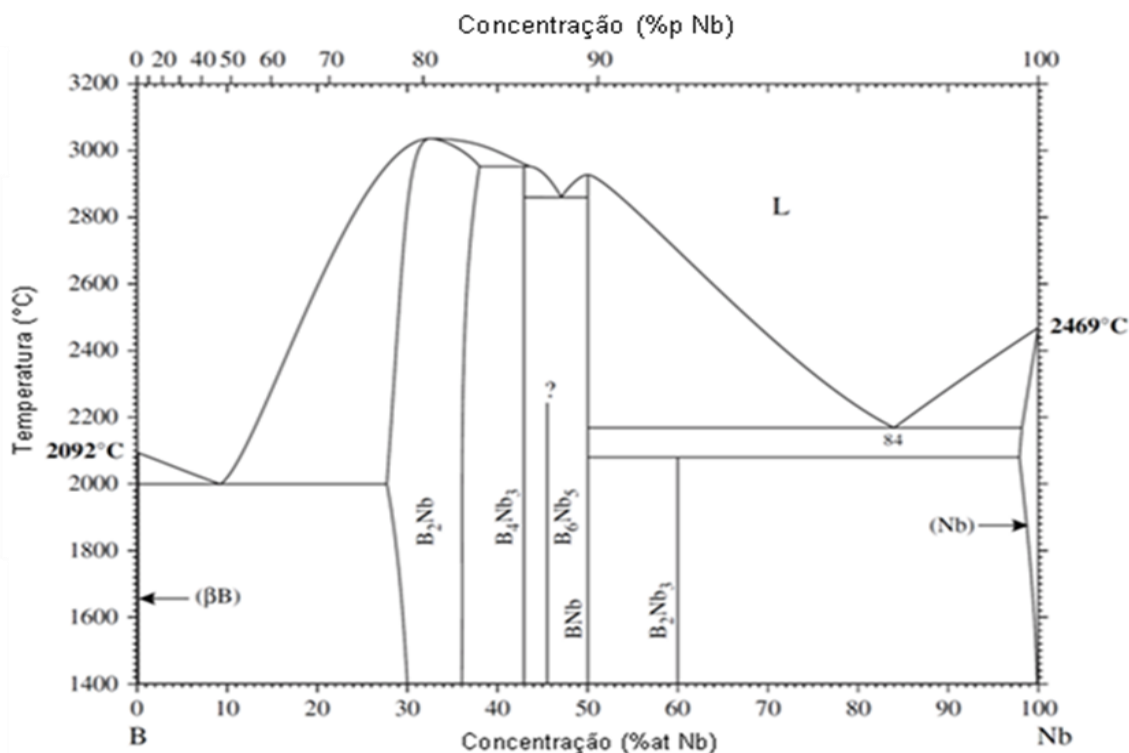


Figura 2 - Diagrama de fases do sistema binário Nb-B segundo [23].

O diagrama de fases Nb-B conforme [10] foi recentemente atualizado por [23] que se baseou no trabalho de [22]. Borges *et al.* [22] e Nunes *et al.* [24] reportaram que o intervalo de homogeneidade da fase NbB_2 é aproximadamente entre 30 e 35 %at.Nb de acordo com análise microestrutural de várias ligas de Nb-B tratadas termicamente.

Peçanha *et al.* [25] modelou o diagrama de fases Nb-B baseado em [16,21,22,24].

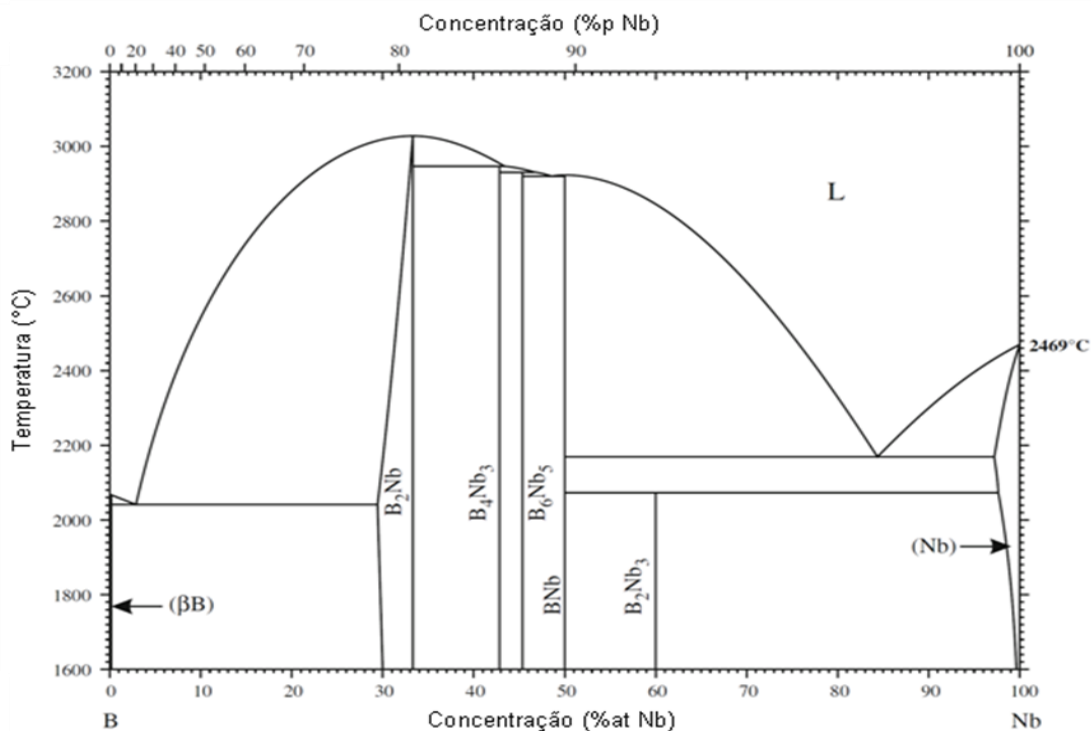


Figura 3 - Diagrama de fases, otimizado termodinamicamente, do sistema binário Nb-B segundo [26].

Mais recentemente Okamoto [26] atualizou o diagrama de fases Nb-B, baseado na modelagem termodinâmica reportada por [25]. O resultado está apresentado na Figura 3.

Este sistema foi estudado posteriormente por [27] com emprego de análise metalográfica, DTA, difração de raios X e modelado termodinamicamente por [28]. A Figura 4 apresenta o diagrama de fases Nb-B calculado por [28], onde a fase Nb_2B_3 foi considerada ser estável neste sistema.

Os dados das transformações invariantes do sistema Nb-B são indicados na Tabela 1, os dados cristalográficos das fases intermetálicas são mostrados na Tabela 2 e seus parâmetros de redes, medidos por diferentes autores, na Tabela 3.

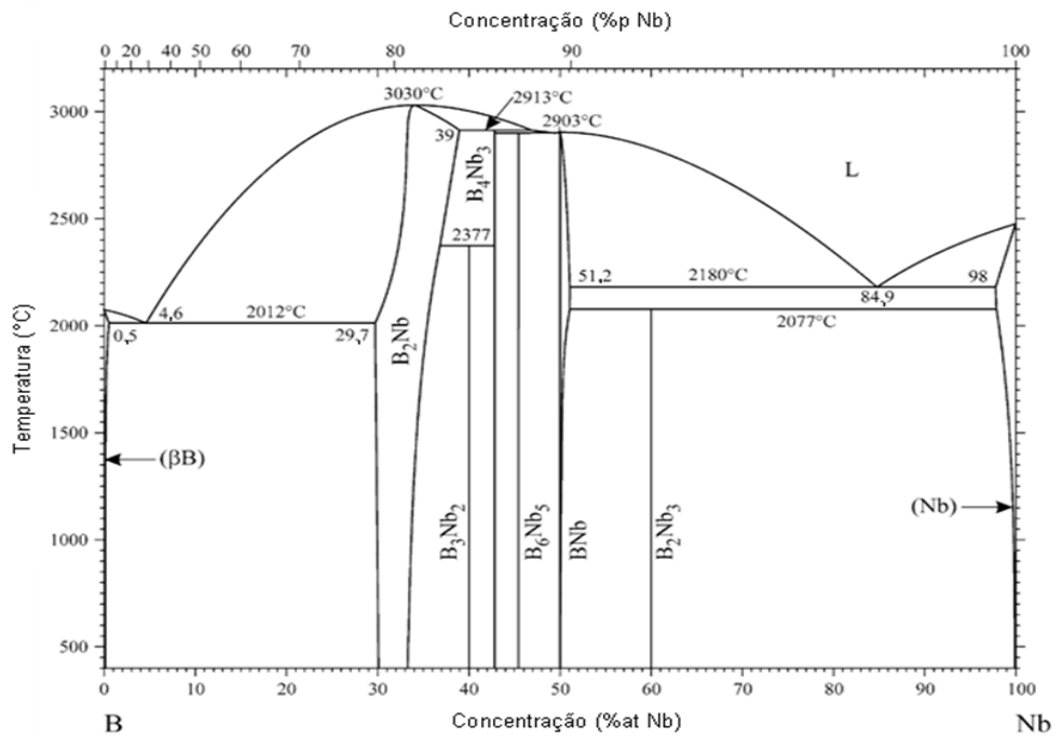


Figura 4 – Diagrama de fases, otimizado termodinamicamente, do sistema binário Nb-B segundo [29].

Tabela 1– Dados das transformações invariantes do sistema Nb-B [29].

Transformação	Composição do líquido (%at Nb)	Temperatura (°C)	Tipo de transformação
L ↔ (βB)	0,0	2092	Ponto de fusão
L ↔ (βB) + NbB ₂	4,6	2012	Eutética
L ↔ NbB ₂	34,0	3030	Congruente
L + NbB ₂ ↔ Nb ₃ B ₄	42,8	2913	Peritética
Nb ₃ B ₄ + NbB ₂ ↔ Nb ₂ B ₃	40,0	2377	Peritetóide
L + Nb ₃ B ₄ ↔ Nb ₅ B ₆	45,5	2903	Peritética
L ↔ Nb ₅ B ₆ + NbB	48,0	≈ 2900	Eutética
L ↔ NbB	50,0	2903	Congruente
L ↔ NbB + (Nb)	84,9	2180	Eutética
NbB + (Nb) ↔ Nb ₃ B ₂	60,0	2077	Peritetóide
L ↔ (Nb)	100,0	2470	Ponto de fusão

Tabela 2 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Nb-B.

	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	Coordenadas			Referência
							x	y	z	
(Nb)	W	Im-3m	cI2	2a	m-3m	Nb	0	0	0	[30]
Nb₃B₂	U ₃ Si ₂	P4/mbm	tP10	2a	4/m	Nb1	0	0	0	[31]
				4g	m.2m	B	0,389	0,889	0	
				4h	m.2m	Nb2	0,181	0,681	1/2	
NbB	CrB	Cmcm	oC8	4c	m2m	B	0	0,4360	1/4	[11]
				4c	m2m	Nb	0	0,1453	1/4	
Nb₅B₆	V ₅ B ₆	Cmmm	oC*	2a	mmm	Nb1	0	0	0	[16]
				4g	mm	Nb2	0,3855	0	0	
				4h	mm	Nb3	0,1943	0	1/2	
				4h	mm	B1	0,0832	0	1/2	
				4g	mm	B2	0,2734	0	0	
				4h	mm	B3	0,4603	0	1/2	
Nb₃B₄	Ta ₃ B ₄	Immm	oI4	2c	mmm	Nb1	0,5	0,5	0	[31]
				4g	m2m	B1	0	0,375	0	
				4g	m2m	Nb2	0	0,180	0	
				4h	m2m	B2	0	0,444	1/2	
Nb₂B₃	Cr ₂ B ₃	Cmcm	oC20	4c	m2m	B1	0	0,0236	1/4	[17]
				4c	m2m	B2	0	0,1186	1/4	
				4c	m2m	B3	0	0,8287	1/4	
				4c	m2m	Nb1	0	0,4277	1/4	
				4c	m2m	Nb2	0	0,7037	1/4	
NbB₂	AlB ₂	P6/mmm	hP3	1a	6/mmm	Nb	0	0	0	[32]
				2d	-6m2	B	1/3	2/3	1/2	
(B)	-	R-3m h	hR36	18h	.m	B1	0,45219	0,54781	0,058	[33]
						B2	0,53019	0,46981	0,19099	

Tabela 3 – Parâmetros de rede das fases do sistema Nb-B.

Fase	Composição %at B	Parâmetros de rede (Å)			Ref.
		a	b	c	
Nb ₃ B ₂	40	6,185	6,185	3,280	[11, 18]
		6,192	6,192	3,289	[31]
		6,185	6,185	3,281	[34]
		6,180	6,180	3,300	[35]
		6,179	6,179	3,285	[36]
média		a = b = 6,184 ± 0,005		3,287 ± 0,007	
NbB	50	3,292	8,713	3,165	[14]
		3,297	8,720	3,166	[11]
		3,295	8,717	3,164	[31]
		3,2961	8,7224	3,1653	[17]
		3,300	8,700	3,170	[37]
		3,298	8,722	3,164	[34]
		3,335	8,722	3,167	[36]
média		3,302 ± 0,014	8,717 ± 0,007	3,166 ± 0,002	
Nb ₅ B ₆	54,55	22,768	3,1539	3,2992	[16]
		22,767	3,1567	3,3034	[17]
média		22,768 ± 0,001	3,155 ± 0,001	3,301 ± 0,002	
Nb ₃ B ₄	57,14	3,305	14,08	3,137	[13]
		3,30	14,1	3,13	[14]
		3,305	14,07	3,138	[31]
		3,342	14,12	3,143	[36]
		3,3033	14,076	3,1428	[17]
média		3,311 ± 0,016	14,089 ± 0,018	3,138 ± 0,005	
Nb ₂ B ₃	60	3,3058	19,481	3,1293	[17]
média		3,306	19,481	3,129	
NbB ₂	66,7 (¹)86 (²)eq. Nb ₃ B ₄ (¹)70,24 (²)65,52 72 67 66,22 65,52	3,086	3,086	3,306	[12]
		3,089	3,089	3,303	[13]
		3,085	3,085	3,311	[14]
		3,110	3,110	3,264	
		3,093	3,093	3,306	[31]
		3,112	3,112	3,264	
		3,0853	3,0853	3,3062	[32]
		3,1150	3,1150	3,2645	
		3,102	3,102	3,321	[38]
		3,110	3,110	3,284	
		3,1115	3,1115	3,2657	[17]
média		a = b = 3,100 ± 0,011		3,293 ± 0,022	

(1) composição da liga no campo bifásico NbB₂ e B.(2) composição da liga no campo bifásico NbB₂ e Nb₃B₄.

4.2 O binário Cr-Nb

O sistema Cr-Nb é caracterizado por uma fase intermediária congruente, Cr_2Nb , a qual forma um eutético com cada solução sólida terminal (Cr) e (Nb).

Originalmente a contribuição para definição do diagrama de fases para este binário foi fundamentada nos trabalhos de [21,39]. Todas as temperaturas foram ajustadas para IPTS-68.

Thoma e Perepezko [40] avaliaram experimentalmente solubilidades de Cr e Nb nas fases sólidas estáveis até 2469 °C para o sistema Cr-Nb. Os resultados da investigação microestrutural forneceram a base para modificação das composições das fases nas reações invariantes e das fronteiras de fases. Em adição, nova evidência baseada em medidas de difração de raios X ajudou a estabelecer a existência em alta temperatura da fase Laves C14 bem como a estrutura intermediária C36 para Cr_2Nb . Além disso, os parâmetros de rede foram determinados em função da composição para as soluções sólidas terminais e para a fase de Laves C15. Os parâmetros de rede para a fase C14 estimados a partir dos picos de difração (213) e (205) são $a = 4,98 \text{ \AA}$ e $c = 8,06 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede para fase C15 são $6,9955 \text{ \AA}$ e $6,9913 \text{ \AA}$, para condições no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1400 °C/100 h, na composição 67,12 %at.Cr. Visto que a estrutura C14 tem uma vasta gama de solubilidade, bem como a ocorrência de uma fase intermediária C36 durante a transformação de estado sólido, não é totalmente entendida a variação substancial do parâmetro de rede C14. Pesquisas continuam sendo feitas para definição do intervalo de parâmetros de rede para fase C14, sendo que avaliações iniciais em ligas fundidas a arco indicam valores $a = 4,97 \text{ \AA}$ e $c = 8,12 \text{ \AA}$ para NbCr_2 rico em Nb e $a = 4,94 \text{ \AA}$ e $c = 8,07 \text{ \AA}$ para NbCr_2 rico em Cr [40].

EDS não é adequado para avaliação de composição em escala reduzida ($< 5 \mu\text{m}$). No entanto, parâmetros de rede podem produzir um indicador razoável de faixas de solubilidade de fases em ligas uma vez que uma linha de base comparativa seja estabelecida. Os valores de parâmetros de rede das fases terminais de soluções sólidas (Nb) (Cr) bcc foram examinados como uma função da composição para definir uma relação prática para interpretação do grau de solubilidade nas soluções bcc. A comparação de resultados de parâmetros de rede, de amostras no estado bruto de

fusão e tratadas termicamente com resfriamento lento, com os resultados relacionados na literatura, indicou que alguma precipitação da fase NbCr_2 pode ocorrer. Por exemplo, o exame dos parâmetros de rede da solução sólida terminal (Nb) indicou um maior desvio positivo da regra de Vegard para amostras com resfriamento lento do que para as amostras resfriadas bruscamente. Se a precipitação está ocorrendo em escala fina (abaixo da resolução ótica do SEM), os parâmetros de rede da fase bcc indicam que seria realmente deficiente em Cr, resultando no parâmetro maior para a suposta fase bcc saturada. Alternativamente, (Cr) iria demonstrar um desvio negativo aparente com a ocorrência de precipitado em escala fina, o que foi observado. Portanto, os parâmetros de rede reportados para amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente pode não corresponder aos valores das soluções saturadas determinados via EDS. No entanto, a avaliação de dados indica que os parâmetros de rede podem definir a temperatura em que a difusão não é capaz de equilibrar a estrutura sob taxas de resfriamento aplicadas. Por exemplo, amostras do eutético Nb-NbCr₂ no estado bruto de fusão e tratadas termicamente com resfriamento lento apresentou parâmetros de rede da estrutura bcc, durante o processamento, no intervalo de 3,2526 Å - 3,2761 Å. Comparando esses valores de parâmetros de rede com aqueles das experiências resfriadas bruscamente, a faixa de temperatura de equilíbrio da estrutura bcc é de cerca de 1450 °C para amostras resfriadas com uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. Da mesma forma, para as amostras do eutético Cr-NbCr₂, a estrutura bcc do (Cr) equilibra em aproximadamente 950 °C para ligas no estado bruto de fusão. Portanto, com as taxas de resfriamento experimentadas em amostras tratadas termicamente e no estado bruto de fusão, a supersaturação da fase (Nb) de estrutura bcc é mais facilmente observada do que a fase (Cr) bcc. Esta observação oferece uma explicação para a discrepância da variedade no limite de solubilidade terminal solvus da fase (Nb). Thoma e Perepezko [40] afirmam que dentro dos limites do equilíbrio de solubilidade do Nb e Cr nas soluções sólidas terminais bcc, os parâmetros de rede apresentaram um pequeno desvio em relação à regra de Vegard.

Ainda de acordo com Thoma e Perepezko [40], o comportamento do parâmetro de rede, com relação à solubilidade, para a fase de Laves C15 do Cr_2Nb e dependência da composição, sugerem uma estrutura de defeitos diferente em cada lado da composição estequiométrica no campo da fase intermetálica e os parâmetros

de rede da fase C15, em função da composição, também indicam uma dependência com a taxa de resfriamento, para equilíbrio da estrutura com os processos de tratamentos aplicados.

No lado rico da estequiometria do Nb, os parâmetros de rede a partir de amostras lentamente resfriadas são de aproximadamente 0,25% inferiores aos das amostras processadas com altas taxas de resfriamento. Além disso, os parâmetros de rede para a fase C15, em função de taxas lentas de resfriamento, no lado rico da estequiometria do Cr, também são menores do que para as amostras com altas taxas de resfriamento. A origem desta discrepância não é totalmente clara com base em dados atuais. Por exemplo, defeitos de vacâncias com resfriamentos rápidos, tenderia a menores parâmetros de rede em comparação com amostras lentamente resfriadas. Além disso, a precipitação do composto C15 em baixas temperaturas não poderia contar com os parâmetros de rede continuamente mais baixos observados durante o resfriamento lento [40].

Foi estabelecida a existência de uma fase Laves que ocorre na composição estequiométrica Cr_2Nb que possui estrutura do tipo MgCu_2 (C15). Entretanto, há evidências de uma estrutura modificada a alta temperatura de estrutura hexagonal do tipo MgZn_2 (C14). A transformação ocorre entre 1585 e 1625 °C até a temperatura da forma cúbica conforme [41]. O limite da fase $\text{Cr}_2\text{Nb(AT)}$ é indicado no presente diagrama por uma linha tracejada, devido sua presença ser experimental.

A Tabela 4 apresenta um sumário das transformações invariantes do sistema Cr-Nb, a Tabela 5 os dados das estruturas cristalinas das fases do sistema Cr-Nb e a Tabela 6 os parâmetros de rede, de diferentes autores, das fases do sistema Cr-Nb.

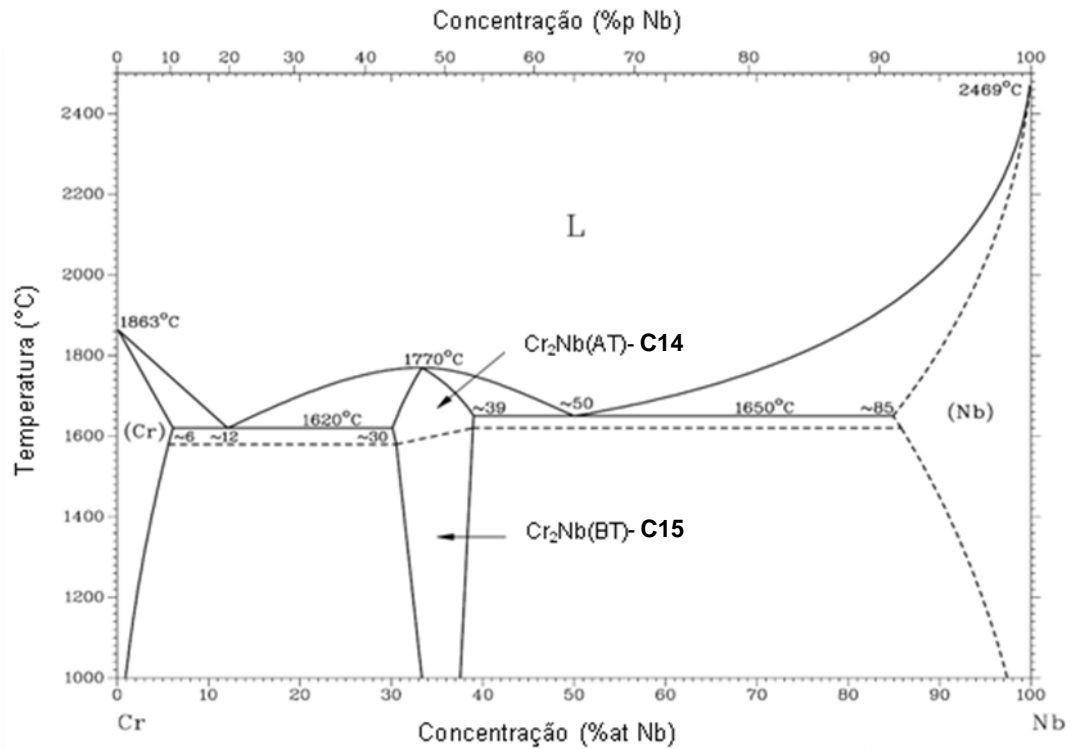


Figura 5 - Diagrama de fases do sistema binário Cr-Nb segundo [42].

Tabela 4 – Dados das transformações invariantes do sistema Cr-Nb [42].

Transformação	Composição do líquido (%at Nb)	Temperatura (°C)	Tipo de transformação
$L \leftrightarrow (Cr)$	0,0	1863	Ponto de fusão
$L \leftrightarrow (Cr) + Cr_2Nb$	$\cong 12,0$	1620	Eutética
$L \leftrightarrow Cr_2Nb(AT)$	34,0	1770	Congruente
$L \leftrightarrow Cr_2Nb(AT) + (Nb)$	$\cong 50,0$	1650	Eutética
$L \leftrightarrow (Nb)$	100,0	2469	Ponto de fusão

Tabela 5 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-Nb.

	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	Coordenadas			Referência
							x	y	z	
(Cr)	W	Im3m	C12	2a	m-3m	Cr	0	0	0	[39]
Cr ₂ Nb(AT)	MgZn ₂	P6 ₃ /mmc	hP12	6h	mm2	Cr1	0,1697	0,3394	1/4	[41]
				4f	3m.	Nb1	1/3	2/3	0,5629	
				2a	-3m.	Cr2	0	0	0	
Cr ₂ Nb(BT)	Cu ₂ Mg	Fd3m	cF24	16d	-3m	Cr	5/8	5/8	5/8	[39]
				8a	-43m	Nb	0	0	0	
(Nb)	W	Im3m	cl2	2a	m-3m	Nb	0	0	0	[39]

Tabela 6 – Parâmetros de rede das fases do sistema Cr-Nb.

Fase	Composição %at. Nb	Parâmetros de rede (Å)			Referência
		a	b	c	
(Cr)	1,20 ± 0,24 (1200 °C/75 h)	2,8943 ± 0,0030	2,8943 ± 0,0030	2,8943 ± 0,0030	[40]
Cr ₂ Nb(AT) – C14	30 a 39 (1620 °C a 1650 °C)	4,930	4,930	8,120	[41]
		4,930	4,930	8,070	[43]
		4,920	4,920	8,110	[44]
		4,931	4,931	8,123	[45]
média		a = b = 4,928 ± 0,004		8,106 ± 0,021	
Cr ₂ Nb(BT) – C15	33,00 a 37,50 (1000 °C)	6,991	6,991	6,991	[39]
		6,960	6,960	6,960	[43]
		6,950	6,950	6,950	[44]
		6,991	6,991	6,991	[45]
média		a = b = c = 6,973 ± 0,018			
(Nb)	90,90 ± 0,26 (1200 °C/75h)	3,2721 ± 0,0051	3,2721 ± 0,0051	3,2721 ± 0,0051	[40]

4.3 O binário Cr-B

Gigolotti *et al.* [46] afirmam que conhecimentos apurados de diversos diagramas de fase Me-B (Me = metal de transição) são importantes para avaliação de sistemas ternários como Me-Si-B e desenvolveram trabalho apresentando resultados da caracterização microestrutural de ligas do sistema Cr-B as quais contribuem de forma significativa para o conhecimento da composição da fase líquida associada à maioria das reações invariantes deste sistema.

O diagrama de fases estabelecido para o sistema Cr-B é baseado originalmente nos resultados de [47,48,49] com modificações baseadas em dados de [50]. O sistema consiste de seis compostos intermetálicos (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 e CrB_4) e de soluções sólidas terminais de (Cr) – ccc e (βB) – romboédrica. A existência de vários outros boretos reportados que permanecem incertos, como Cr_4B , Cr_3B_2 e CrB_6 , não foram incluídos no diagrama estabelecido na Figura 6. Em estudo recente, Gigolotti [51] e Gigolotti *et al.* [46] confirmaram as relações de fases apresentadas na Figura 6.

As temperaturas do líquido assim como as temperaturas invariantes para composições acima de 80 %at.B no lado rico em B são incertas, na faixa de ± 30 até 50 K.

A Tabela 7 apresenta um sumário das composições das transformações invariantes deste sistema.

Shunk [52] reporta que a solubilidade de B em (Cr) é aproximadamente 0,7 %at.B a 1100 °C, que é consistente com o valor de 0,6 %at.B reportado por [53] para a temperatura de $\cong 1527$ °C. Portnoi *et al.* [47] reportam que a máxima solubilidade de Cr em (B) é de aproximadamente 2 %at., que foi confirmado por [54] usando difratometria de raios X.

A Tabela 8 apresenta dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-B e a Tabela 9 os parâmetros de rede das fases do sistema Cr-B reportados por diferentes autores.

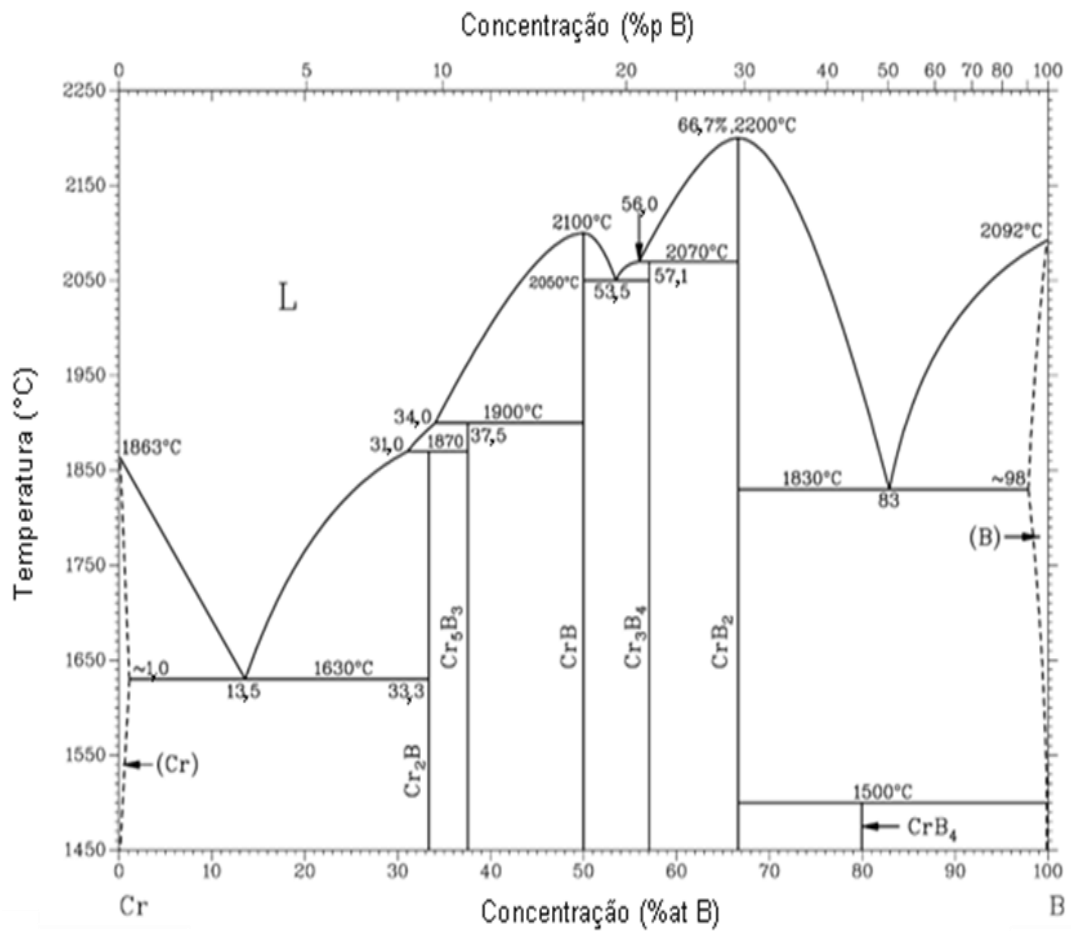


Figura 6 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-B segundo [55].

Tabela 7 – Dados das transformações invariantes do sistema Cr-B [55].

Transformação	Composição do líquido (%at B)	Temperatura (°C)	Tipo de transformação
$L \leftrightarrow (Cr)$	0,0	1863	Ponto de fusão
$L \leftrightarrow (Cr) + Cr_2B$	13,5	1630	Eutética
$L + Cr_5B_3 \leftrightarrow Cr_2B$	31,0	1870	Peritética
$L + CrB \leftrightarrow Cr_5B_3$	34,0	1900	Peritética
$L \leftrightarrow CrB$	50,0	2100	Congruente
$L \leftrightarrow CrB + Cr_3B_4$	53,5	2050	Eutética
$L + CrB_2 \leftrightarrow Cr_3B_4$	56,0	2070	Peritética
$L \leftrightarrow CrB_2$	66,7	2200	Congruente
$L \leftrightarrow CrB_2 + (B)$	83,0	1830	Eutética
$CrB_2 + (B) \leftrightarrow CrB_4$	80,0	1500	Peritetóide
$L \leftrightarrow (B)$	100,0	2092	Ponto de fusão

Tabela 8 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-B.

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Átomo	Coordenadas			Referência
							X	y	z	
(Cr)	W	Im3m	cl2	2 ^a	m-3m	Cr	0	0	0	[56]
Cr ₂ B	Mg ₂ Cu	Fddd	oF48	16g	..2	Cr1	1/8	1/8	0,0415	[49]
				16g	..2	B1	1/8	1/8	0,49819	
				16f	.2.	Cr2	1/8	0,4586	1/8	
Cr ₅ B ₃	Cr ₅ B ₃	I4/mcm	tI32	16l	...m	Cr1	0,166	0,666	0,15	[49]
				8h	m.2m	B1	0,625	0,125	0	
				4c	4/m..	Cr2	0	0	0	
				4 ^a	422	B2	0	0	1/4	
CrB	CrB	Cmcm	oC8	4c	m2m	B1	0	0,108	1/4	[49]
				4c	m2m	Cr1	0	0,367	1/4	
Cr ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄	Immm	oI14	4j	mm2	Cr1	1/2	0	0,180	[49]
				4j	mm2	B1	1/2	0	0,375	
				4i	mm2	B2	0	0	0,444	
				2 ^a	mmm	Cr2	0	0	0	
CrB ₂	AlB ₂	P6/mmm	hP3	2d	-6m2	B	1/3	2/3	1/2	[49]
				1 ^a	6/mmm	Cr	0	0	0	
CrB ₄	CrB ₄	Immm	oI10	2 ^a	mmm	Cr	0	0	0	[50]
				8n	..m	B	0,1751	0,3455	0	
(B)	-	R-3mh	hR36	18h	.m	B1	0,45219	0,54781	0,058	[33]
				18h	.m	B2	0,53019	0,46981	0,19099	

Tabela 9 – Parâmetros de rede das fases do sistema Cr-B.

Fase	Composição %at. B	Parâmetros de rede (Å)			Referência
		A	b	c	
Cr ₂ B	33,5	4,250	7,35	14,85	[57]
		4,250	7,41	14,71	[49]
		4,287	7,428	14,76	[58]
		4,270	7,405	14,588	[59]
		4,266	7,399	14,692	[60]
		4,208	7,32	14,56	[61]
		4,2498	7,409	14,7118	[62]
média		4,254 ± 0,023	7,389 ± 0,036	14,696 ± 0,091	
Cr ₅ B ₃	37,5	5,46	5,46	10,46	[49]
		5,48	5,48	10,10	[58]
		5,472	5,472	10,098	[27]
		5,480	5,480	10,001	[59]
		5,468	5,468	10,089	[60]
		5,460	5,460	10,460	[49]
		5,48	5,48	10,010	[63]
5,48	5,48	10,010	[61]		
média		a = b = 5,472 ± 0,008		10,154 ± 0,181	
CrB	50,0	2,964	7,858	2,934	[57]
		2,9685	7,8587	2,9280	[58]
		2,980	7,820	2,920	[35]
		2,975	7,866	2,934	[60]
		2,969	7,858	2,932	[49]
		2,970	7,865	2,936	[63]
		2,970	7,866	2,936	[61]
		2,977	7,862	2,931	[38]
		2,9782	7,870	2,9346	[64]
média		2,972 ± 0,005	7,858 ± 0,014	2,932 ± 0,005	
Cr ₃ B ₄	57,0	2,952	2,986	13,020	[65]
		2,949	2,988	13,010	[58]
		2,950	2,980	13,000	[35]
		2,946	2,964	13,018	[60]
		2,953	2,984	13,020	[49]
		2,950	2,996	13,005	[66]
		2,9516	3,0004	13,018	[64]
média		2,950 ± 0,002	2,985 ± 0,011	13,013 ± 0,007	
CrB ₂	66,5	2,972	2,972	3,066	[58]
		2,973	2,973	3,070	[35]
		2,970	2,970	3,070	[67]
		2,973	2,973	3,072	[68]
		2,973	2,973	3,070	[60]
		2,969	2,969	3,066	[49]
		2,973	2,973	3,074	[66]
		2,971	2,971	3,061	[69]
		2,968	2,968	3,074	[70]
2,9802	2,9802	3,113	[71]		
média		a = b = 2,972 ± 0,003		3,074 ± 0,014	
CrB ₄	80,0	2,8659	4,7441	5,4773	[50]
		2,730	4,769	5,460	[72]
		2,865	4,744	5,478	[73]
média		2,820 ± 0,064	4,752 ± 0,012	5,472 ± 0,008	

A reinvestigação feita por Smid e Rogl [74] do sistema Cr-B, conforme Figura 7, na faixa de 900 a 1600 °C revelou consistência com os dados disponíveis em [10,75]. A máxima solubilidade sólida de boro em cromo é 0,72 %at.B a 1100 °C segundo [76] ou 0,6 %at.B a 1500 °C conforme [53]; uma solubilidade de B tipo intersticial foi sugerida. De acordo com Andersson e Lundstroem [54] a máxima solubilidade sólida de Cr em β B foi < 2,4 %at.Cr a ~1800 °C determinada através de raios X em um monocristal.

Cr_6B , Cr_3B_2 e a forma tetragonal Cr_2B com estrutura típica CuAl_2 foram caracterizadas como fases metaestáveis ou estabilizadas por impurezas segundo [74]. A existência da estrutura tipo CrB foi confirmada em amostra tratada acima de 1000 °C, enquanto que ligas preparadas por processo de precipitação a temperaturas <1000 °C revelou essencialmente em raios X padrão correspondente com estrutura típica MoB conforme [74]. Smid e Rogl [74] informam ainda que Cr_3B_4 nunca foi observado em ligas tratadas termicamente abaixo de 1200 °C, entretanto foi assumida a probabilidade do composto a alta temperatura.

Ainda segundo Smid e Rogl [74] a fase Cr_2B_3 não foi revelada através desta investigação, provavelmente devido a uma cinética de reação lenta.

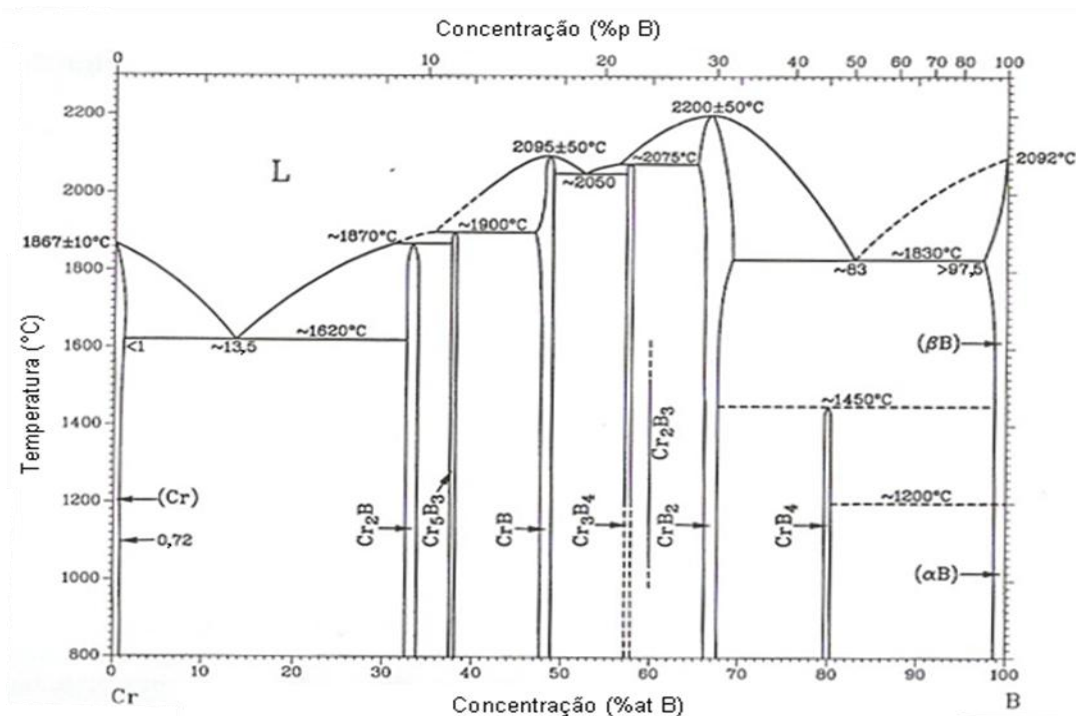


Figura 7 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-B segundo [10], [53] e [74].

Os parâmetros de rede reportados por diferentes autores e dados das estruturas cristalinas para as fases (Nb) e (Cr) estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11 respectivamente.

Tabela 10 – Parâmetros de rede da fase (Nb).

Fórmula	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Parâmetros de rede (Å)			Referência
				A	b	c	
(Nb)	W	Im-3m	cI2	3,3000	3,3000	3,3000	[77]
	W	Im-3m	cI2	3,305	3,305	3,305	[78]
	W	Im-3m	cI2	3,31	3,31	3,31	[79]
	W	Im-3m	cI2	3,301	3,301	3,301	[30]
	W	Im-3m	cI2	2,8648	2,8648	2,8648	[80]
	W	Im-3m	cI2	3,3006	3,3006	3,3006	[81]
	W	Im-3m	cI2	3,3003	3,3003	3,3003	[82]
	W	Im-3m	cI2	3,31	3,31	3,31	[83]
	W	Im-3m	cI2	3,301	3,301	3,301	[84]
	W	Im-3m	cI2	3,3004	3,3004	3,3004	[85]
	W	Im-3m	cI2	3,300	3,300	3,300	[86]
	W	Im-3m	cI2	3,3002	3,3002	3,3002	[87]
	W	Im-3m	cI2	3,2986	3,2986	3,2986	[88]
	W	Im-3m	cI2	3,2986	3,2986	3,2986	[89]
	W	Im-3m	cI2	3,2999	3,2999	3,2999	[90]
	W	Im-3m	cI2	3,305	3,305	3,305	[91]
	W	Im-3m	cI2	3,3007	3,3007	3,3007	[92]
	W	Im-3m	cI2	3,310	3,310	3,310	[93]
	W	Im-3m	cI2	3,3059	3,3059	3,3059	[94]
	W	Im-3m	cI2	3,301	3,301	3,301	[95]
	W	Im-3m	cI2	3,31	3,31	3,31	[96]
	W	Im-3m	cI2	3,301	3,301	3,301	[97]
	W	Im-3m	cI2	3,305	3,305	3,305	[31]
	W	Im-3m	cI2	3,304	3,304	3,304	[98]
	W	Im-3m	cI2	3,300	3,300	3,300	[99]
	W	Im-3m	cI2	3,3062	3,3062	3,3062	[39]
	W	Im-3m	cI2	3,3066	3,3066	3,3066	[100]
	W	Im-3m	cI2	3,300	3,300	3,300	[101]
	W	Im-3m	cI2	3,300	3,300	3,300	[102]
	W	Im-3m	cI2	3,301	3,301	3,301	[103]
	W	Im-3m	cI2	3,300	3,300	3,300	[104]
	W	Im-3m	cI2	3,3014	3,3014	3,3014	[105]
	W	Im-3m	cI2	3,328	3,328	3,328	[106]
	W	Im-3m	cI2	3,302	3,302	3,302	[107]
	W	Im-3m	cI2	3,3015	3,3015	3,3015	[108]
	W	Im-3m	cI2	3,294	3,294	3,294	[109]
	W	Im-3m	cI2	3,295	3,295	3,295	[110]
	W	Im-3m	cI2	3,3004	3,3004	3,3004	[111]
	W	Im-3m	cI2	3,294	3,294	3,294	[112]
média				$a = b = c = 3,291 \pm 0,069$			

Tabela 11 – Parâmetros de rede da fase (Cr).

Fórmula	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Parâmetros de rede (Å)			Referência
				a	b	c	
(Cr)	Cr	<i>Pm-3n</i>	cP8	4,60	4,60	4,60	[113]
	Cr	<i>Pm-3</i>	cP26	4,588	4,588	4,588	[114]
	Cr	<i>Pm-3</i>	cP26	4,581	4,581	4,581	[115]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8996	2,8996	2,8996	[116]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,884	2,884	2,884	[56]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,884	2,884	2,884	[117]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,884	2,884	2,884	[118]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,886	2,886	2,886	[119]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,900	2,900	2,900	[120]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[121]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,886	2,886	2,886	[122]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,883	2,883	2,883	[123]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,88476	2,88476	2,88476	[124]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,884	2,884	2,884	[125]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8843	2,8843	2,8843	[58]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,88506	2,88506	2,88506	[126]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[127]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8856	2,8856	2,8856	[128]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[129]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[130]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,882	2,882	2,882	[131]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[31]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,881	2,881	2,881	[132]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,886	2,886	2,886	[39]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8848	2,8848	2,8848	[133]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[134]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8848	2,8848	2,8848	[135]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8843	2,8843	2,8843	[136]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,8844	2,8844	2,8844	[137]
	W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,885	2,885	2,885	[138]
W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,88	2,88	2,88	[139]	
W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,872	2,872	2,872	[140]	
W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,884	2,884	2,884	[141]	
W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,880	2,880	2,880	[142]	
W	<i>Im-3m</i>	cl2	2,880	2,880	2,880	[143]	
média (apenas valores de estrutura tipo W)				a = b = c = 2,885 ± 0,005			

4.4 O ternário Nb-Cr-B

Kuz'ma *et al.* [35] investigaram o sistema ternário Nb-Cr-B através de difração de raios X com foco no estudo do equilíbrio de fases e estrutura cristalina de compostos que contêm cromo. Esta investigação incluiu além do sistema ternário Nb-Cr-B, os sistemas V-Cr-B e Mo-Cr-B. Os sistemas binários que limitam os respectivos sistemas ternários em estudo foram extensivamente estudados.

Kuz'ma *et al.* [35] reportam que de acordo com dados da literatura, baseados em estudos de [144], uma série contínua de soluções sólidas deveria existir entre o composto NbB_2 e CrB_2 a uma temperatura da ordem de 2500 °C.

A seção isotérmica do sistema Nb-Cr-B a 1400 °C, que foi estudada por [35], é a apresentada na Figura 8, sendo que não foi detectada, a 1400 °C, a série contínua de soluções sólidas $\text{NbB}_2 - \text{CrB}_2$. NbB_2 dissolve até 15 %at.Cr, e os parâmetros de rede diminuem quando nióbio é substituído por cromo e, no limite de solubilidade, possui os valores: $a = 3.050 \text{ \AA}$, $c = 3.268 \text{ \AA}$ e $c/a = 1.071 \text{ \AA}$. A solubilidade de nióbio no CrB_2 é menor que 5 %at. Uma apreciável solubilidade de Cr (até 25 %at.) no composto Nb_3B_2 com uma redução nos parâmetros de rede foi observada, quando nióbio é substituído por cromo, Figura 9. Os outros boretos de nióbio e cromo dissolvem menos que 5 %at. do terceiro componente. O composto Cr_2Nb (estrutura típica MgCu_2) é a fase em equilíbrio com o Nb_3B_2 solução sólida; nenhuma outra modificação no composto Cr_2Nb foi encontrada nesta investigação.

O equilíbrio de fase nos três sistemas investigados, V-Cr-B, Nb-Cr-B e Mo-Cr-B na isoterma 1400 °C foi atingido, após 50 horas de tratamento térmico para os sistemas V-Cr-B, Nb-Cr-B e 100 horas para o sistema Mo-Cr-B [35].

Na região Nb – Cr – CrB – Nb_3B_4 do sistema ternário Nb-Cr-B em estudo não há informação referente à existência de fase ternária.

Gigolotti *et al.* [145] apresentou uma proposta para a projeção liquidus do sistema ternário Nb-Cr-B, Figura 10, envolvendo amostras analisadas empregando técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microsonda.

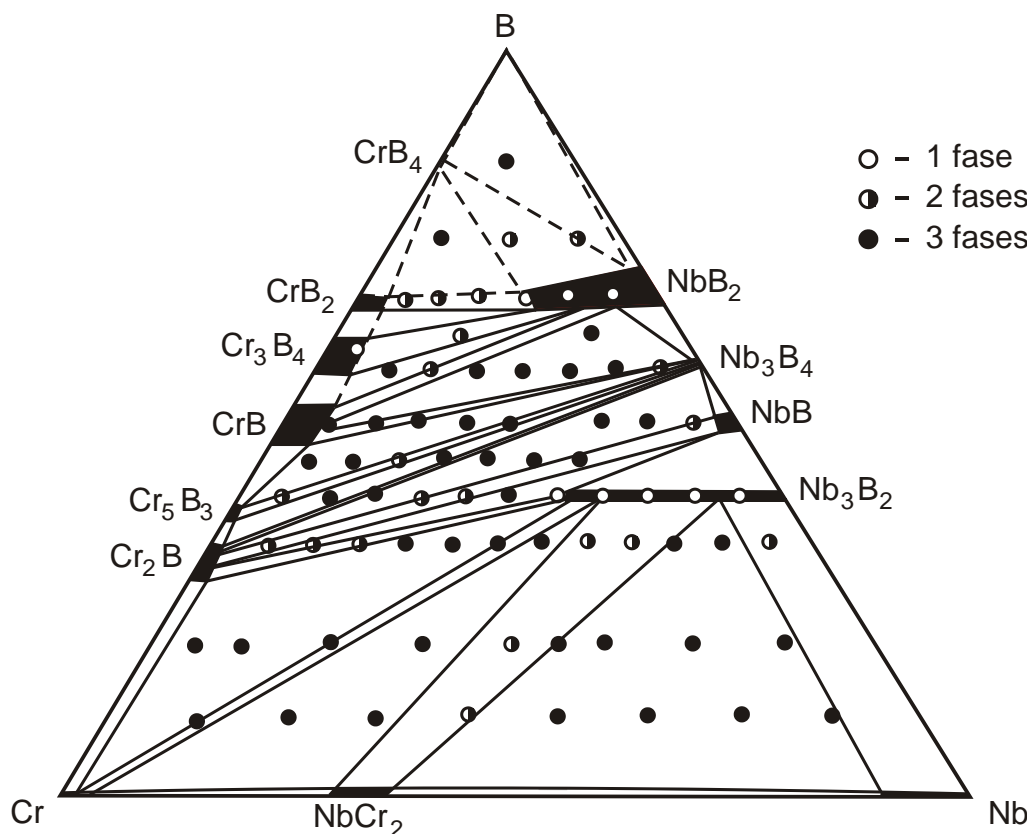


Figura 8 – Seção isotérmica 1400 °C – sistema Nb-Cr-B [35].

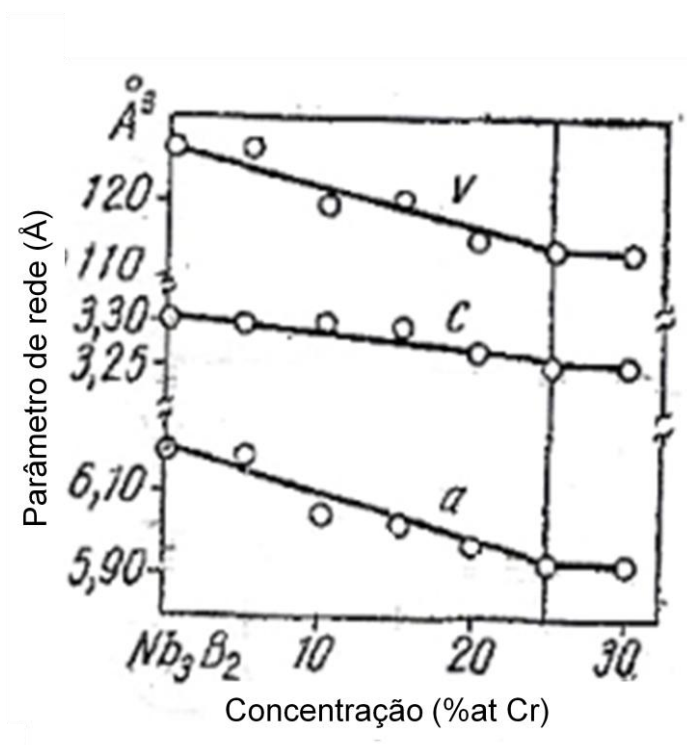


Figura 9 – Parâmetros de rede e volume da célula da fase Nb₃B₂ no sistema Nb-Cr-B [35].

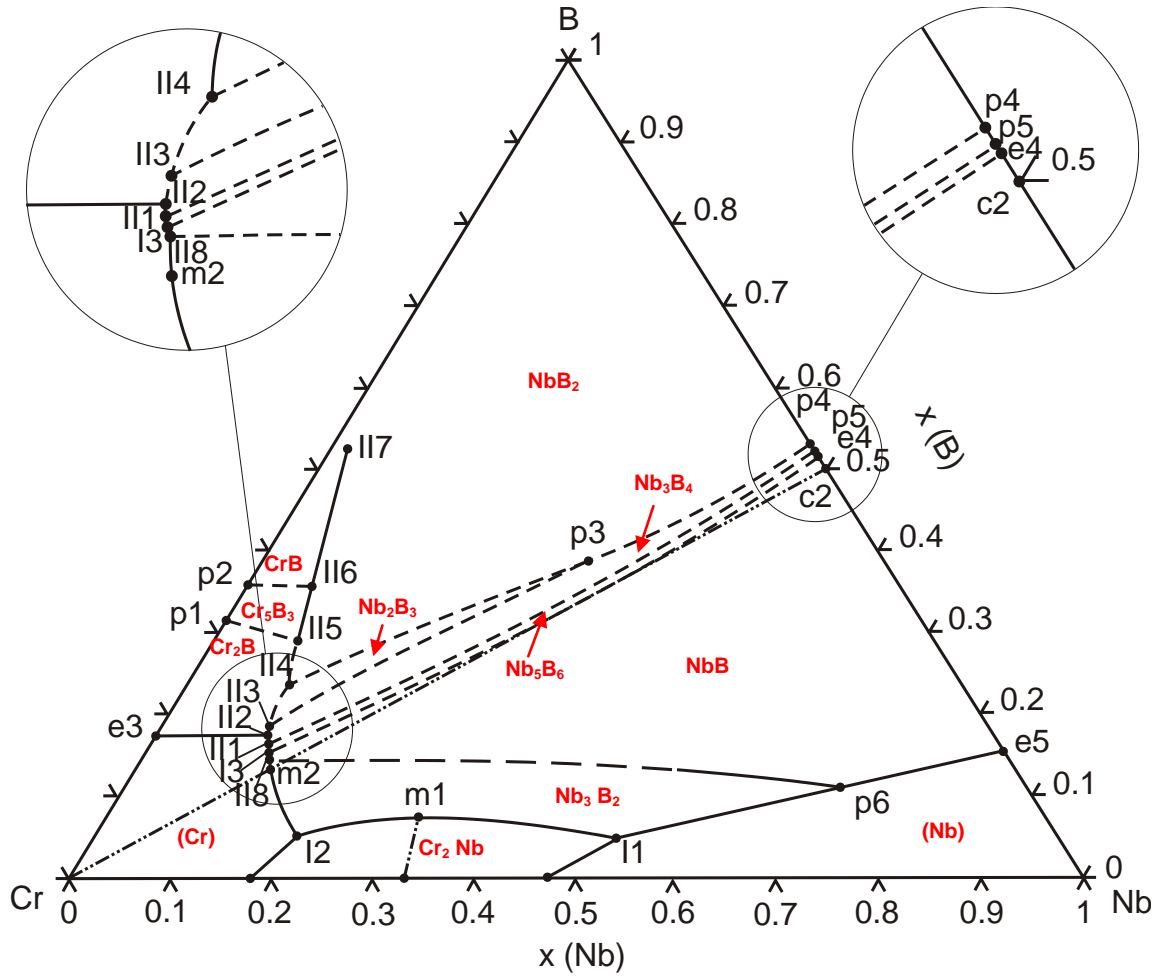


Figura 10 – Projeção *liquidus* do sistema Nb-Cr-B [145].

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho envolveu basicamente as seguintes etapas: (i) produção das ligas em forno a arco; (ii) tratamentos térmicos das ligas (iii) caracterização das ligas no estado bruto de fusão e após tratamento térmico via difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (iv) análise semi quantitativa por EDS.

5.1 Preparações das amostras do sistema Nb-Cr-B via fusão a arco

Foram preparadas 15 (quinze) ligas cujas composições estão relacionadas na Tabela 12.

As matérias-primas utilizadas foram Nb em forma de fio, Cr e B em forma de tarugo, todos de alta pureza.

O Nb na forma de fio foi inicialmente submetido a um processo de laminação em um pequeno laminador da Sagec Máquinas Ltda, existente na EEL-USP. Esse processo é efetuado com auxílio de óleo, que deve ser totalmente removido da lâmina de Nb com emprego de acetona, seguido de decapagem com emprego de solução (relação volumétrica): $2\text{HNO}_3 + 2\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (20 °C, 1 a 2 min).

As amostras foram pesadas em balança eletrônica de precisão 0,1mg, sendo as massas dos componentes puros conforme Tabela 13. Em seguida foram fundidas em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida à no mínimo três etapas de fusão para garantir a homogeneidade composicional, utilizando titânio como “getter”. Para cada amostra foi feito vácuo ($<5 \times 10^{-2}$ mbar) no forno, seguido de injeção de argônio próximo da pressão atmosférica, sendo que este procedimento foi repetido por três vezes para cada liga fundida.

As massas iniciais das ligas fundidas estão compreendidas entre 1,6 e 4,0 gramas. Após fusão em forno a arco as amostras foram novamente pesadas para determinação das possíveis variações de massa ocorridas durante a fusão.

Tabela 12 – Composições das ligas preparadas.

liga	Composição (%at)	Composição (%peso)
a	05Nb65Cr30B	11,14Nb81,08Cr7,78B
b	10Nb60Cr30B	21,24Nb71,34Cr7,42B
c	10Nb80Cr10B	17,88Nb80,04Cr2,08B
d	25Nb40Cr35B	48,58Nb43,50Cr7,91B
e	50Nb15Cr35B	80,04Nb13,44Cr6,52B
f	65Nb20Cr15B	83,40Nb14,36Cr2,24B
g	68Nb16Cr16B	86,28Nb11,36Cr2,36B
h	05Nb50Cr45B	13,08Nb73,22Cr13,70B
i	05Nb57Cr38B	12,10Nb77,20Cr10,70B
j	15Nb55Cr30B	30,44Nb62,47Cr7,08B
k	30Nb55Cr15B	47,98Nb49,23Cr2,79B
l	33Nb25Cr42B	63,61Nb26,97Cr9,42B
m	42Nb04Cr54B	83,13Nb4,43Cr12,44B
n	45Nb05Cr50B	83,93Nb5,22Cr10,85B
o	55Nb30Cr15B	74,79Nb22,83Cr2,37B

Tabela 13 – Massas dos componentes das ligas antes da fusão.

liga	Composição (%at)	Nb (g)		Cr (g)		B (g)	
		teórico	real	teórico	real	teórico	real
a	05Nb 65Cr 30B	0,4457	0,4455	3,2430	3,2432	0,3112	0,3112
b	10Nb 60Cr 30B	0,8498	0,8497	2,8536	2,8533	0,2967	0,2964
c	10Nb 80Cr 10B	0,7151	0,7153	3,2017	3,2017	0,0832	0,0831
d	25Nb 40Cr 35B	1,9433	1,9434	1,7401	1,7402	0,3166	0,3165
e	50Nb 15Cr 35B	3,2017	3,2019	0,5376	0,5375	0,2608	0,2605
f	65Nb 20Cr 15B	3,3360	3,3361	0,5745	0,5748	0,0896	0,0897
g	68Nb 16Cr 16B	1,3805	1,3810	0,1818	0,1818	0,0378	0,0381
h	05Nb 50Cr 45B	0,7849	0,7840	4,3930	4,3950	0,8221	0,8226
i	05Nb 57Cr 38B	0,7260	0,7252	4,6320	4,6311	0,6420	0,6422
j	15Nb 55Cr 30B	1,8266	1,8267	3,7483	3,7477	0,4251	0,4243
k	30Nb 55Cr 15B	2,8788	2,8777	2,9537	2,9533	0,1675	0,1671
l	33Nb 25Cr 42B	3,8166	3,8171	1,6182	1,6180	0,5652	0,5654
m	42Nb 04Cr 54B	4,9879	4,9883	0,2659	0,2651	0,7462	0,7472
n	45Nb 05Cr 50B	5,0358	5,0378	0,3131	0,3132	0,6511	0,6513
o	55Nb 30Cr 15B	4,4876	4,4865	1,3699	1,3700	0,1424	0,1418

5.2 Tratamentos térmicos objetivando atingir o equilíbrio termodinâmico

Na sequência as amostras foram cortadas em quatro pedaços através de dois cortes perpendiculares, tomando-se como referência o centro, por processo de corte por eletro erosão a fio, em empresa terceirizada, com emprego do equipamento Charmilles, modelo: Robofill 380 (Figura 11).

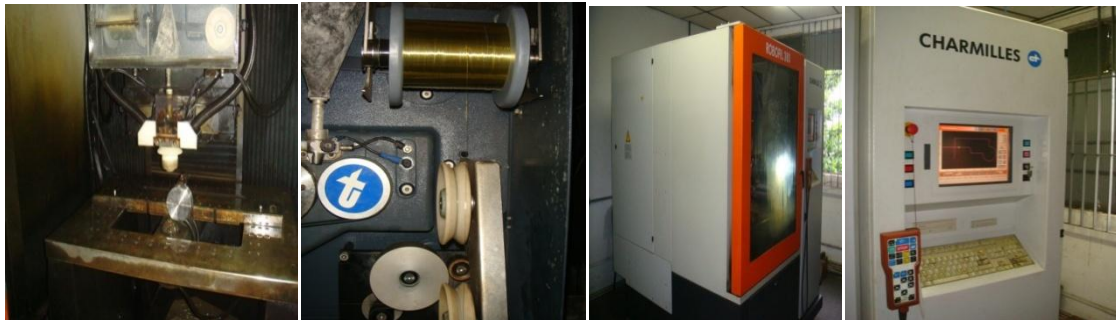


Figura 11 – Equipamento de eletro erosão a fio.

Características do processo:

- água gelada filtrada para resfriamento do fio de latão para evitar ruptura do mesmo;
- o equipamento possui dois cabeçotes, um superior e um inferior que é responsável por puxar o fio de latão e é alimentado com um rolo de 20 kg de fio de latão;
- o diâmetro do fio é de 0,25mm e provoca uma abertura de corte de 0,4mm;
- a velocidade do corte varia de acordo com o material a ser cortado (até 10 mm/minuto), sendo que no caso das amostras deste estudo, foi utilizado 1,0 mm/minuto, a máquina também utiliza o software UniCan para desenho de peças.

Após os cortes das amostras fundidas, parte de cada uma das ligas foi submetida a tratamentos térmicos, para obtenção das microestruturas de equilíbrio:

- i) 1200 °C por 300 horas – ligas: *a, b, c, d, e, f* e *g*, ii) 1200 °C por 600 horas – ligas: *h, i, j, k, l, m, n* e *o* e iii) 1500 °C por 120 horas – ligas: *h, i, j, k, l, m, n* e *o*.

As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio e tratadas em forno resistivo tubular. Os tratamentos foram finalizados pela

retirada das capsulas de dentro do forno seguida da quebra das mesmas para prover seu resfriamento brusco ao ar.

5.3 Caracterização das amostras via MEV

As amostras foram caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) para caracterização de fases presentes, suas composições e morfologias, etc. 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 seqüência de gramaturas 180, 320, 600, 1000 e 2400. O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). As seções polidas foram examinadas em um microscópio ótico e antes da análise via MEV, os corpos de provas, foram submetidos a limpeza em cuba de ultra som. As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas no modo elétrons retro-espalhados (QBSD), com a utilização dos equipamentos marca LEO modelo 1450VP e marca Hitachi modelo TM 3000. Nesta etapa foram realizadas microanálises por EDS para determinação dos teores dos elementos nióbio e cromo presentes nas fases. Boro não é possível ser medido neste tipo de análise, por ser um elemento muito leve e estar muito abaixo do limite de detecção desta técnica.

5.4 Caracterização das amostras via difratometria de raios X (DRX)

Foi realizada análise via DRX para identificação das fases presentes e determinação dos parâmetros de rede. Para estes experimentos, tanto as ligas no estado bruto de fusão como as tratadas termicamente foram cominuidas em um pilão de aço até obtenção de pó passante numa peneira de abertura de 100 mesh. Um imã foi passado sob o pó para remoção de possíveis partículas de ferro provenientes do pilão de aço. A técnica de difração utilizada foi feita com base no método do pó, ou seja, com λ fixo e θ variável, usando radiação monocromática e material policristalino medindo-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo 2θ , com objetivo de se identificar fases presentes e os resultados obtidos comparados com os dados catalogados.

As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV entre o catodo e o anodo, sendo o catodo de filamento de tungstênio e o anodo de cobre; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 10 a 90°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 2s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni.

O conjunto de fendas utilizadas foi: F1=1,0 mm, F2=1,0 mm e F3=0,3 mm, empregando o equipamento XRD 6000. As simulações das estruturas cristalinas, caracterização das fases presentes e cálculo dos parâmetros de rede foram obtidas através do programa PowderCell [146] usando dados cristalográficos publicados por Pearson e Calvert [75]. Também foram obtidos parâmetros de rede refinados para as amostras tratadas termicamente a 1200 °C/300h e 1500 °C/120h, com o emprego do software FullProf.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Ligas no estado bruto de fusão

A Tabela 14 apresenta as composições das quinze ligas preparadas, suas massas finais e as variações de massa decorrentes do processo de fusão, sendo o total da mesma atribuída individualmente a cada um dos componentes da liga. As ligas a, b, c, d, e, f e g foram tratadas termicamente a 1200 °C/300h, enquanto as ligas h, i, j, k, l, m, n e o foram tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/600h. A Figura 12 (A) apresenta a maquete do sistema ternário Nb-Cr-B como uma representação tridimensional, a Figura 12 (B) as composições no triângulo de Gibbs com base nos binários Nb-Cr, Cr-B e B-Nb rebatidos no plano basal, indicando as amostras pesquisadas e a Figura 13 representa a seção isotérmica a 1400 °C proposta por [35] do sistema ternário Nb-Cr-B indicando as amostras pesquisadas. Apesar de terem ocorridas perdas superiores à 1 % em algumas amostras, serão utilizadas as composições nominais para identificação das ligas.

Tabela 14 – Composições das ligas no estado bruto de fusão.

Liga	Composição %at			Massa antes da fusão (g)			Perda (g)	Toda Perda em Nb %at			Toda Perda em Cr %at			Toda Perda em B %at		
	Nb	Cr	B	Nb	Cr	B		Nb	Cr	B	Nb	Cr	B	Nb	Cr	B
a	5	65	30	0,4455	3,2432	0,3112	0,1593	3,27	66,19	30,54	5,16	63,85	30,99	5,90	76,80	17,30
b	10	60	30	0,8497	2,8533	0,2964	0,0566	9,40	60,42	30,18	10,12	59,53	30,35	10,61	63,66	25,73
c	10	80	10	0,7153	3,2017	0,0831	0,0130	9,84	80,15	10,01	10,04	79,94	10,02	10,16	81,28	8,56
d	25	40	35	1,9434	1,7402	0,3165	0,1292	23,74	40,68	35,58	25,77	38,17	36,06	29,17	46,67	24,16
e	50	15	35	3,2019	0,5375	0,2605	0,1051	49,19	15,25	35,56	51,53	12,44	36,03	58,24	17,47	24,29
f	65	20	15	3,3361	0,5748	0,0897	0,0276	64,79	20,11	15,10	65,61	19,23	15,16	68,13	20,97	10,90
g	68	16	16	1,3810	0,1818	0,0381	0,0137	67,70	16,08	16,21	68,75	14,95	16,30	72,10	16,96	10,95
h	05	50	45	0,7840	4,3950	0,8226	0,1174	4,28	50,38	45,35	5,06	49,32	45,62	5,33	53,43	41,23
i	05	57	38	0,7252	4,6311	0,6422	0,1253	4,17	57,49	38,34	5,07	56,32	38,61	5,39	61,56	33,05
j	15	55	30	1,8267	3,7477	0,4243	0,0393	14,74	55,20	30,06	15,10	54,77	30,14	15,44	56,60	27,96
k	30	55	15	2,8777	2,9533	0,1671	0,0919	29,33	55,55	15,12	30,53	54,24	15,23	32,70	59,96	7,34
l	33	25	42	3,8171	1,6180	0,5654	0,3563	30,87	25,79	43,34	34,92	20,63	44,45	44,88	33,99	21,13
m	42	04	54	4,9883	0,2651	0,7472	0,3140	40,40	4,09	55,50	43,72	0,00	56,28	54,31	5,16	40,53
n	45	05	50	5,0378	0,3132	0,6513	0,1372	44,32	5,06	50,62	46,01	2,87	51,12	50,30	5,59	44,11
o	55	30	15	4,4865	1,3700	0,1418	0,0000	55,05	30,01	14,94	54,99	30,07	14,94	54,85	29,93	15,22

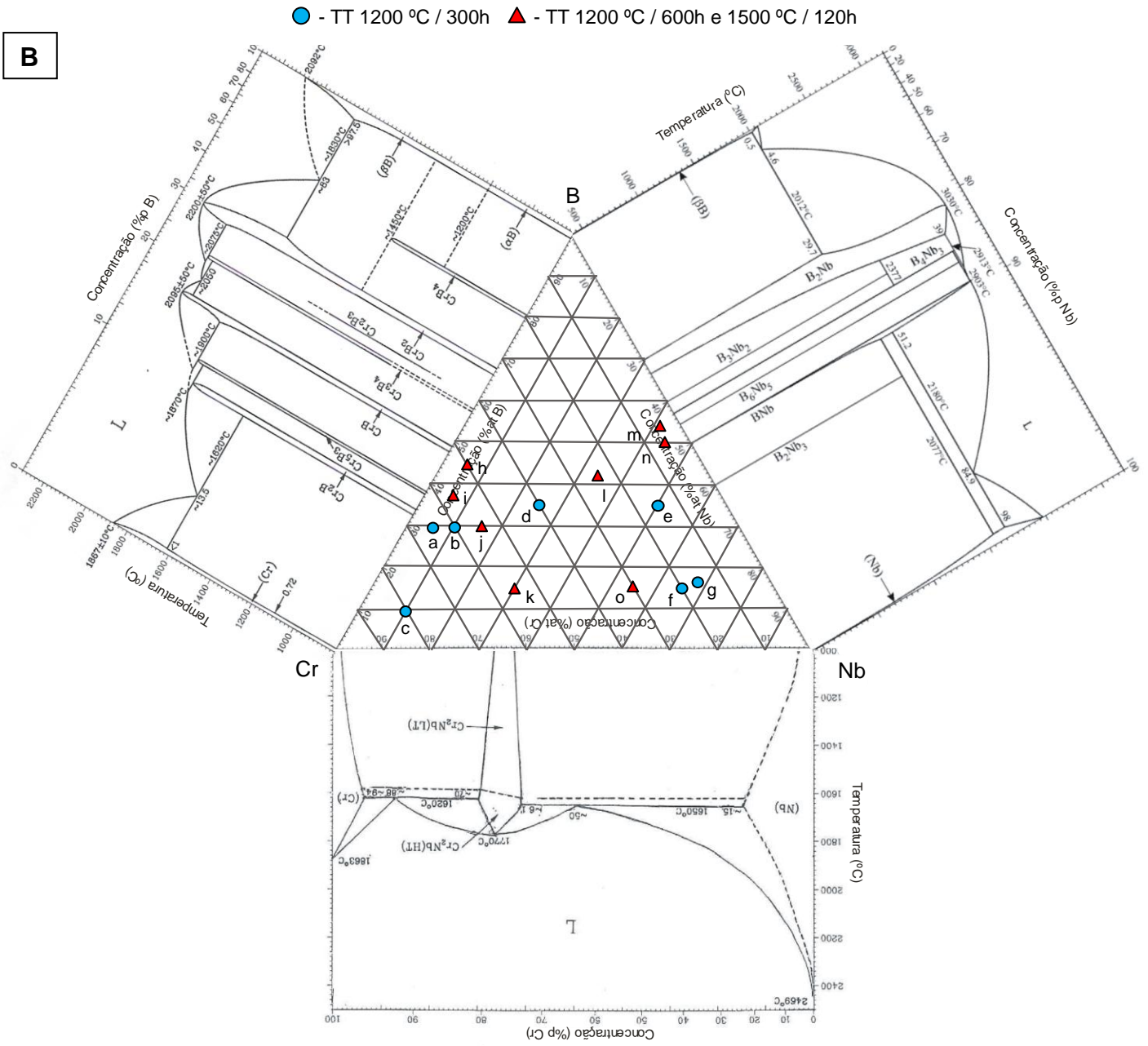
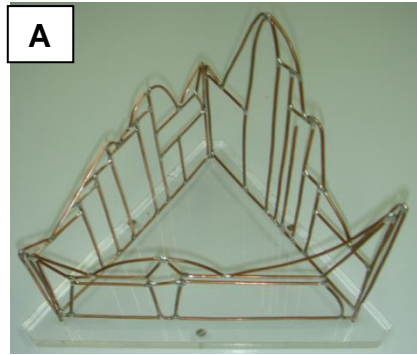


Figura 12– (A) Maquete do sistema ternário Nb-Cr-B. (B) Composições no triângulo de Gibbs das ligas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o do sistema ternário Nb-Cr-B, com base nos binários Nb-B [29], Nb-Cr [43] e Cr-B [74], rebatidos no plano basal.

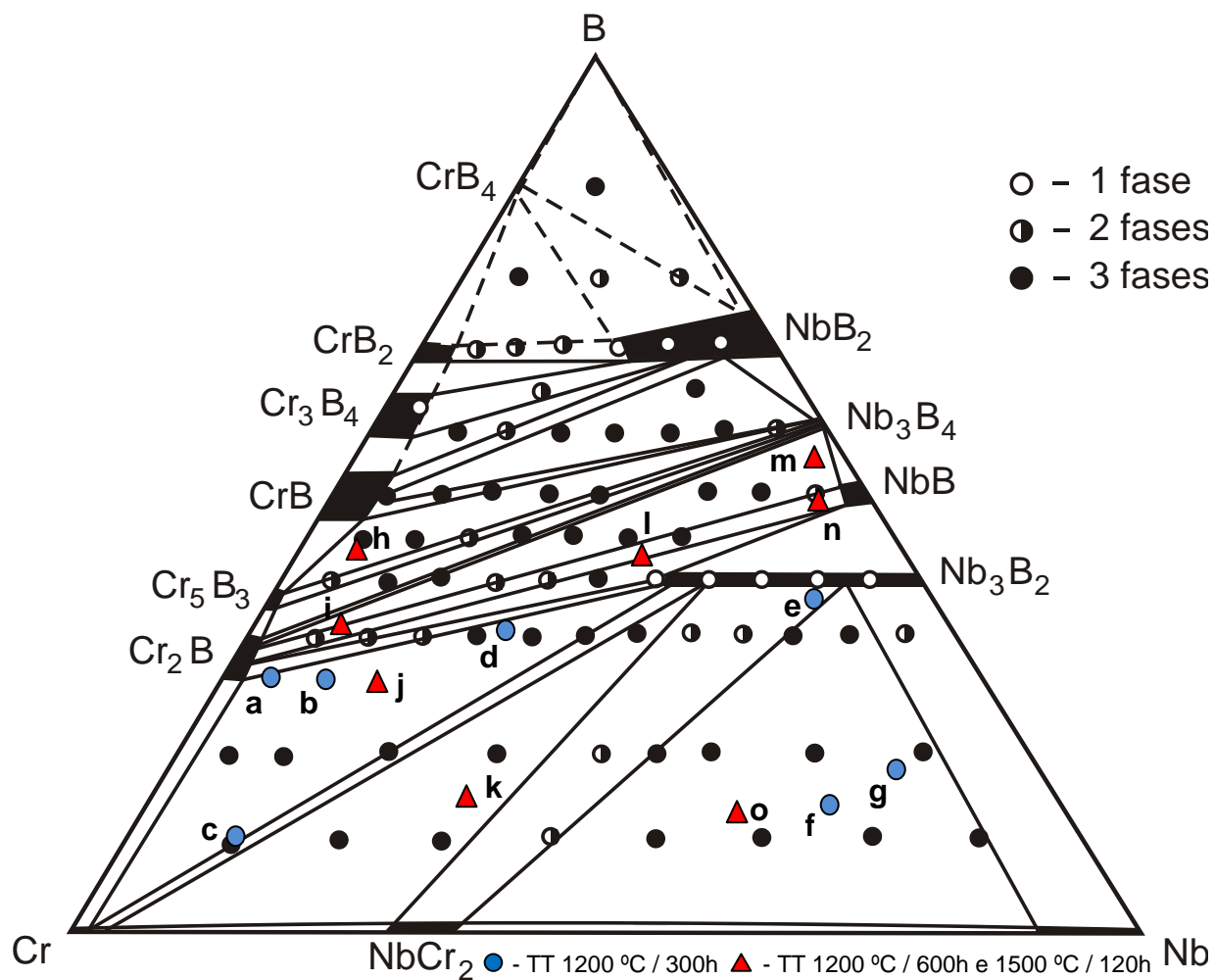


Figura 13 – Composições das ligas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o na seção isotérmica 1400 °C proposta por Kuz'ma et al. [35] do sistema ternário Nb-Cr-B.

6.1.1 Análise da projeção *liquidus* das ligas no estado bruto de fusão (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o)

Liga a: 05Nb65Cr30B

A Figura 14 apresenta o difratograma da amostra “a” de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases Cr_2B , (Cr), NbB_2 e Nb_2B_3 . Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 15 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra estão apresentadas na Tabela 16.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 15, obtida via MEV, confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. A região fina da microestrutura apresenta precipitação simultânea de boretos de Nb com Cr_2B e/ou (Cr), além de (Cr). O pico mais intenso foi cortado para permitir melhor definição dos picos de menores intensidades, esta mesma solução foi adotada para outras micrografias apresentadas nesta dissertação.

O precipitado primário da fase Cr_2B se apresenta com tonalidade de cinza escura, com morfologia de placas alongadas, tendo sido medida a proporção de 0,66 Nb : 99,34 Cr, por EDS, Tabela 16.

As dendritas são (Cr) junto com a região lamelar fina. Os contrastes não estão compatíveis com a análise de EDS, sugerindo a possibilidade da presença de uma fase não observada na difratometria de raios X de contraste mais claro tal como o Nb_3B_2 .

Apesar da fase Nb_3B_2 não ter sido identificada na análise de difratometria de raios X nesta amostra, não é possível negar sua existência na microestrutura, tendo em vista que picos que caracterizam esta fase podem estar sobrepostos por picos de outras fases.

A Figura 16 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase Cr_2B , seguida da sequência de solidificações simultâneas de NbB_2 e de Cr_2B , calha

(II5-II4), de Nb_2B_3 e de Cr_2B , calha (II4-II3) e finalizando com a precipitação simultânea de Nb_2B_3 e de (Cr) calha (II3-II2).

A ausência da fase Nb_3B_4 na análise de DRX sugere que a precipitação simultânea na calha (II3-II2) seja das fases Nb_2B_3 e (Cr), em lugar das fases Nb_3B_4 e Cr_2B . Para que isto seja possível a calha (e3-II2) de precipitação simultânea de Cr_2B e (Cr), deve ser deslocada na direção de (B).

Liga a: 05Nb65Cr30B “BF”

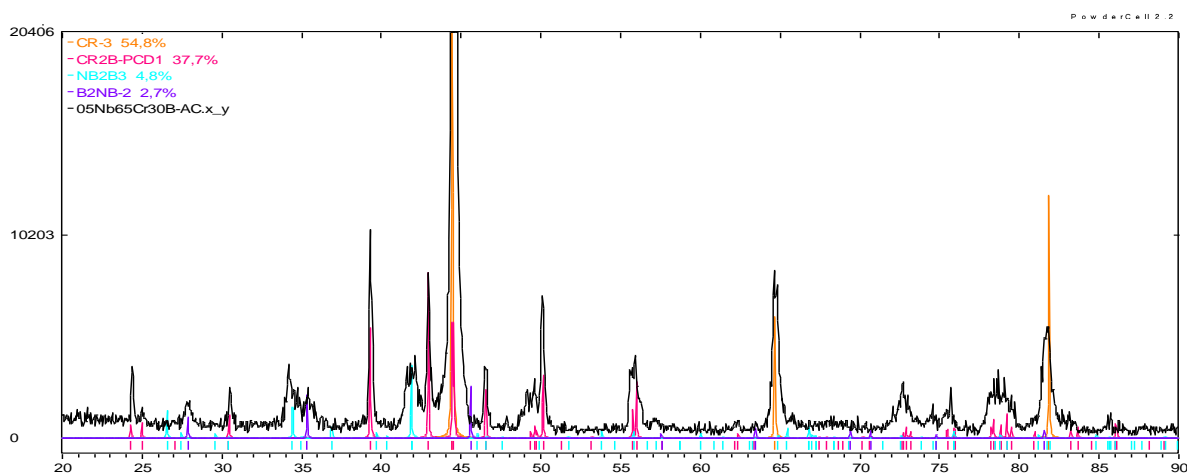


Figura 14 – Difratoograma da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %Cr – 30 %at.B.

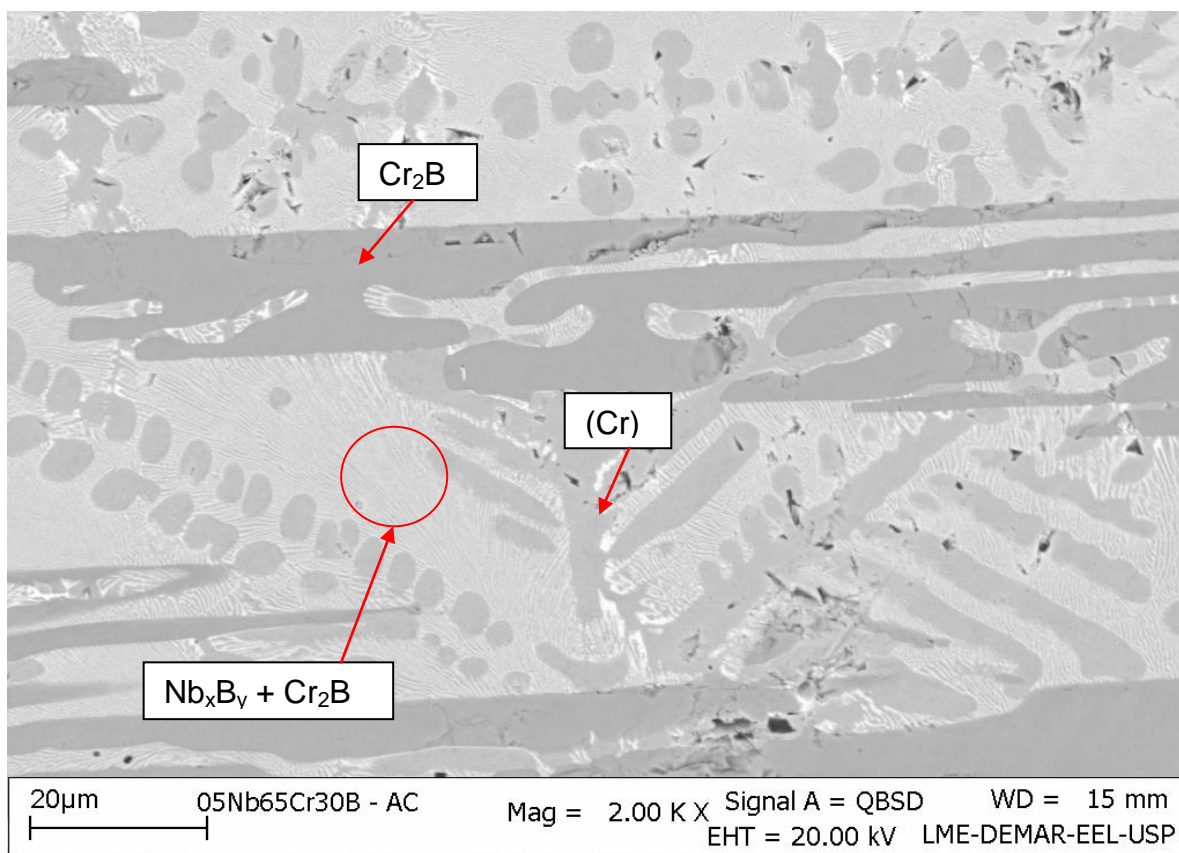


Figura 15 – Micrografia da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %Cr – 30 %at.B.

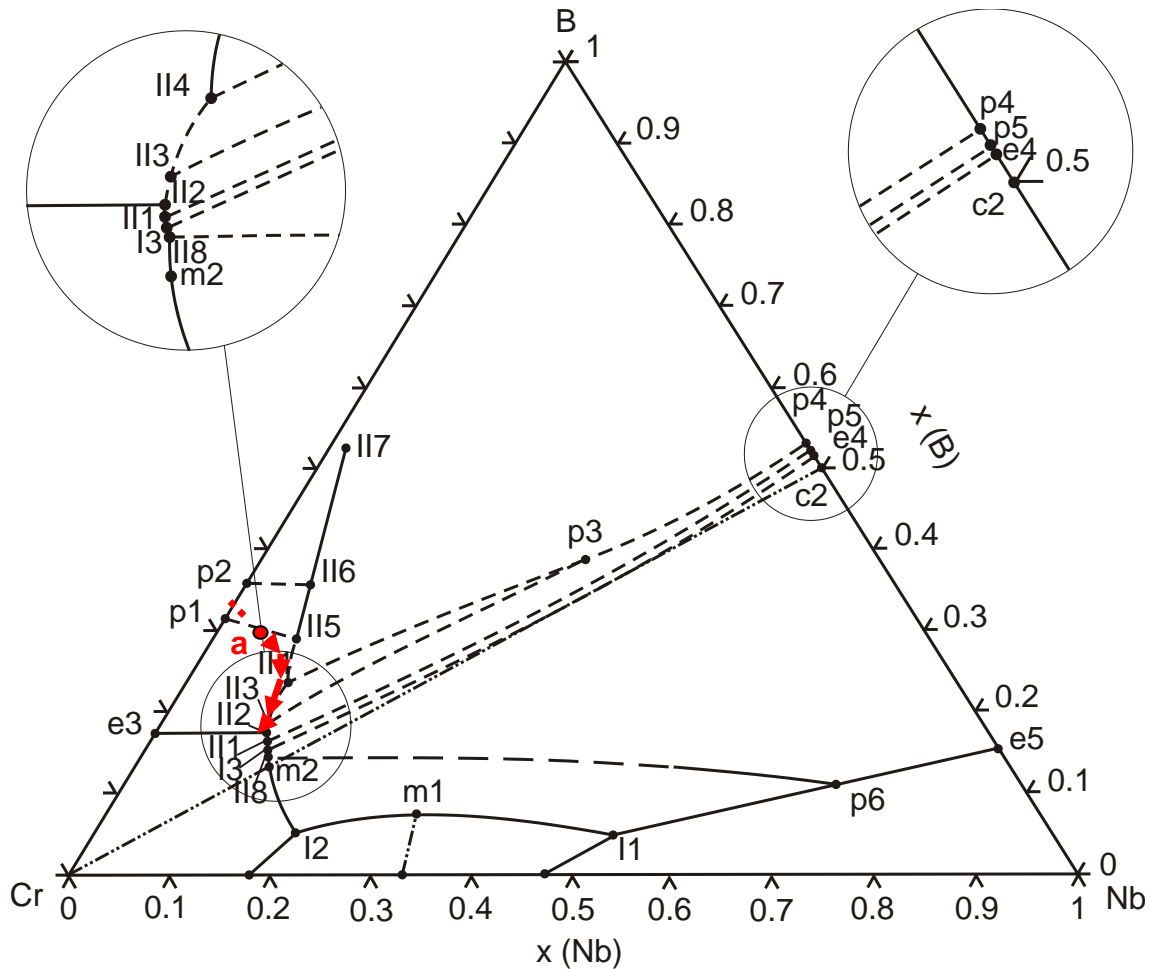


Figura 16 – Projeção *liquidus* da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 15 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)	24,0	54,8	2,88	-	-
Cr ₂ B	17,6	37,7	4,231	7,38	14,65
NbB ₂	17,0	2,7	2,93	-	3,20
Nb ₂ B ₃	19,4	4,8	3,4058	19,481	3,08

Tabela 16 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “a” - BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase / constituente	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Cr)	1,22 ± 0,03	98,78 ± 0,03	03
Cr ₂ B	0,66 ± 0,30	99,34 ± 0,30	06
Nb _x B _y + Cr ₂ B	11,69 ± 1,74	88,31 ± 1,74	08

Liga b: 10Nb60Cr30B

O difratograma da amostra “b” no estado bruto de fusão de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B, está apresentado na Figura 17 indicando a presença de cinco fases: NbB_2 , Cr_2B , Nb_2B_3 , (Cr) e Nb_5B_6 . Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 17 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra estão apresentadas na Tabela 18.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 18, obtida via MEV, confirma as fases Cr_2B e (Cr) caracterizadas na análise de difratometria de raios X.

A fase Cr_2B se apresenta com tonalidade de cinza escura, entre os tons de cinza presentes na micrografia, em função do menor número atômico médio. A fase (Cr) é o mais claro presente na micrografia.

Regiões de precipitações simultâneas das fases NbB_2 com Cr_2B , Nb_2B_3 com Cr_2B , Nb_2B_3 com (Cr) e Nb_5B_6 com (Cr) também estão indicadas na micrografia da amostra no estado bruto de fusão.

A Figura 19 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB_2 , seguida da sequência de solidificações simultâneas de NbB_2 e de Cr_2B , calha (II5-II4), de Nb_2B_3 e de Cr_2B , calha (II4-II3), de Nb_2B_3 e de (Cr), calha (II3-II2) considerando o deslocamento da calha (e3-II2) na direção de B e finalizando com a precipitação simultânea de Nb_5B_6 e de (Cr), que de acordo com a proposta de Gigolotti *et al.* [145] deveria precipitar na calha (II1-I3).

Como na amostra da liga “a”, a fase Nb_3B_4 prevista na projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], Figura 10, conforme precipitação simultânea de Nb_3B_4 e de (Cr), calha (II2-II1), não foi caracterizada na análise de difratometria de raios X, o que sugere que o campo de precipitação da fase Nb_2B_3 , limitado pelas calhas (p3-II4), (p3-II3) e (II4-II3) seja mais amplo e que a calha (e3-II2) seja deslocada na direção da região rica em B, além do campo de precipitação da fase Nb_3B_4 terminar antes de atingir o campo de precipitação da fase (Cr).

Liga b: 10Nb60Cr30B “BF”

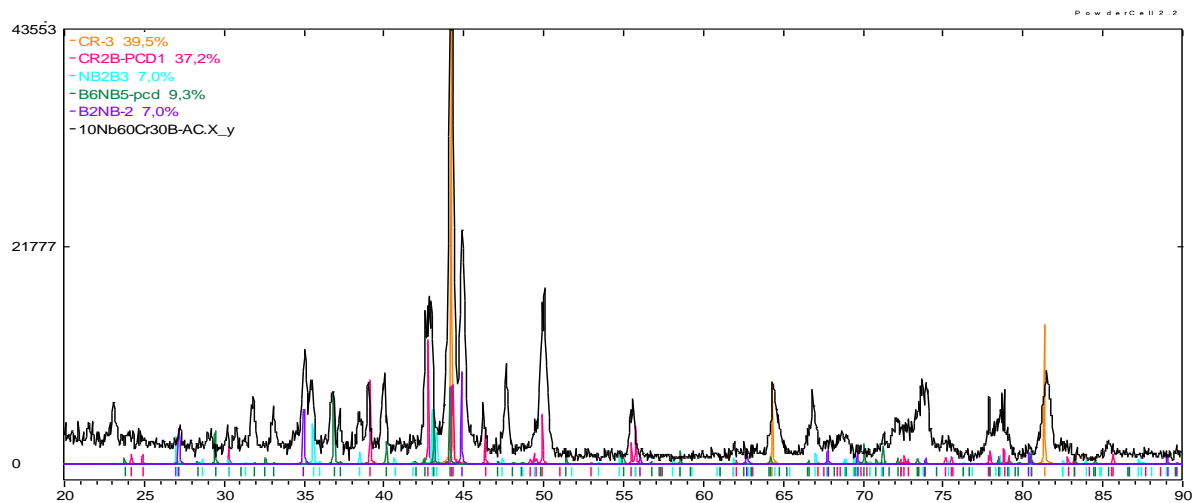


Figura 17 – Difratograma da amostra “b” – BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

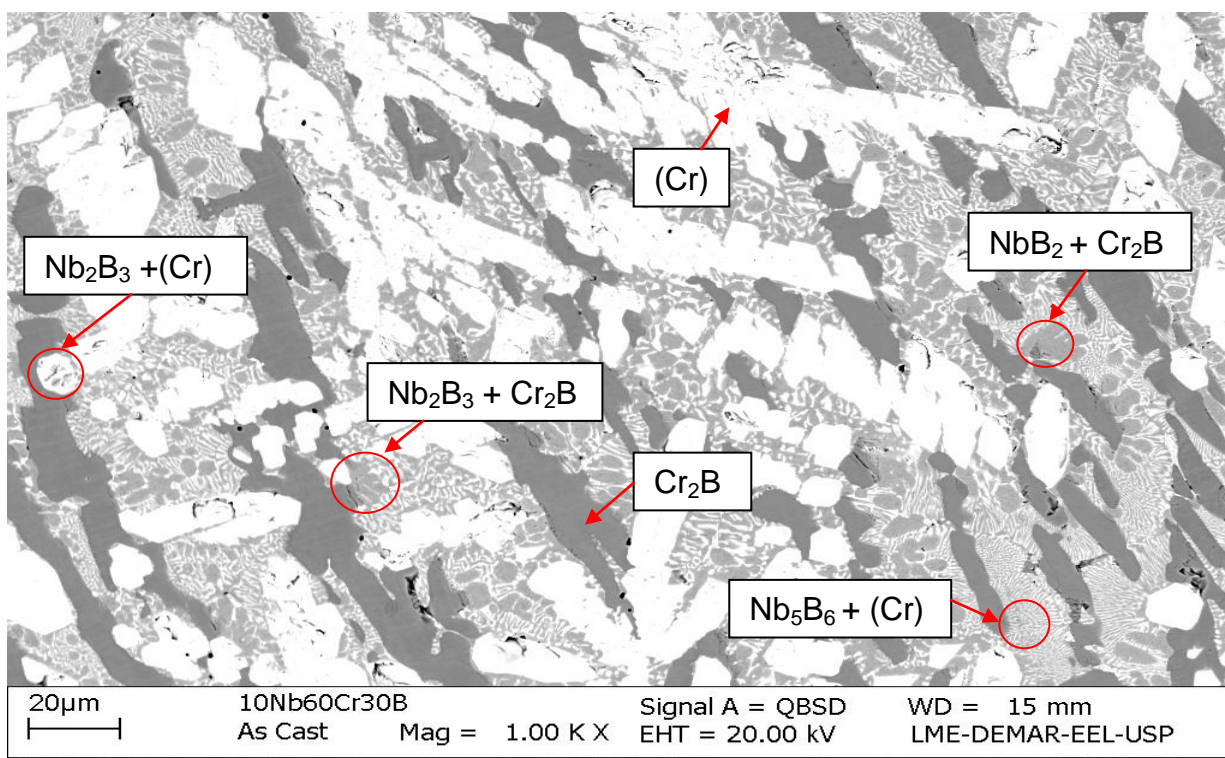


Figura 18 – Micrografia da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

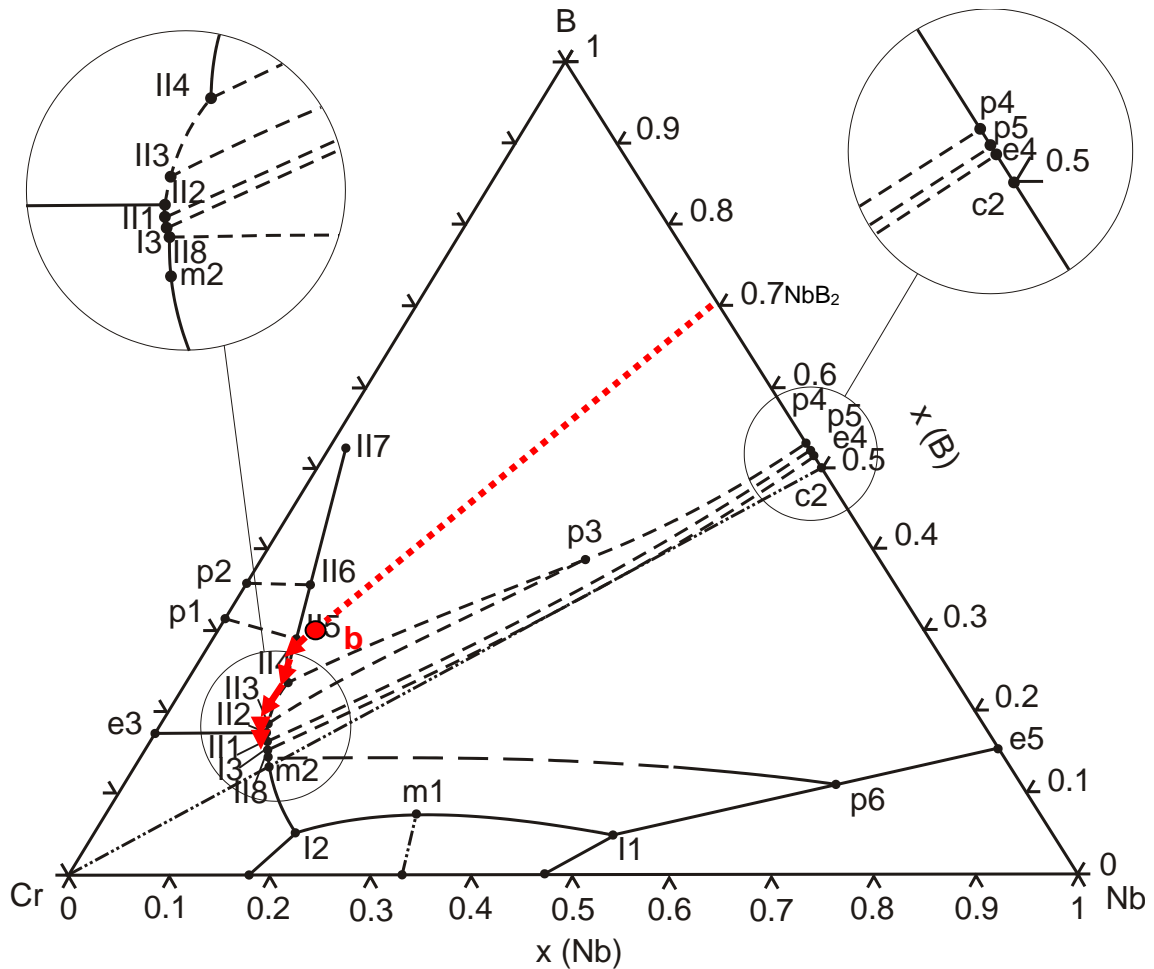


Figura 19 – Projeção *liquidus* da amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 17– Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “b” - BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)	24,0	39,5	2,895	-	-
Cr ₂ B	17,6	37,2	4,2498	7,409	14,7118
NbB ₂	17,0	7,0	2,93	-	3,20
Nb ₂ B ₃	19,4	7,0	3,35	18,7	2,995
Nb ₅ B ₆	21,4	9,3	2,90	22,45	3,15

Tabela 18 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “b” - BF de composição “b” 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Cr)	1,03	98,97	01
Cr ₂ B	0,97	99,03	01

Liga c: 10Nb80Cr10B

O difratograma da amostra “c” no estado bruto de fusão de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B, está apresentado na Figura 20 indicando a presença das fases (Cr), Cr_2Nb e Nb_3B_2 . Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 19. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão estão apresentadas na Tabela 20.

A análise via MEV, da amostra no estado bruto de fusão está indicada na micrografia da Figura 21 e confirma as fases (Cr) e Nb_3B_2 caracterizadas na análise de difratometria de raios X. A fase Cr_2Nb é a de menor fração volumétrica presente na microestrutura da amostra e não apresenta região e morfologia para que possa ser indicada na micrografia da amostra no estado bruto de fusão. A micrografia desta amostra, Figura 21, indica a presença de precipitado primário de (Cr), com morfologia dendrítica, juntamente com o microconstituente eutético $Nb_3B_2 + Cr_2Nb + (Cr)$ de morfologia lamelar, na última região a solidificar. O precipitado primário da fase (Cr) se apresenta com tonalidade de cinza escura e a fase Nb_3B_2 com coloração clara em função de seus números atômicos médios.

A Figura 22 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase (Cr), seguida da sequência de solidificação simultânea de Nb_3B_2 e de (Cr), calha (I18-I2) e da solidificação do eutético ternário $L \leftrightarrow (Cr) + Cr_2Nb + Nb_3B_2$ (I2), na última região a solidificar.

Liga c: 10Nb80Cr10B “BF”

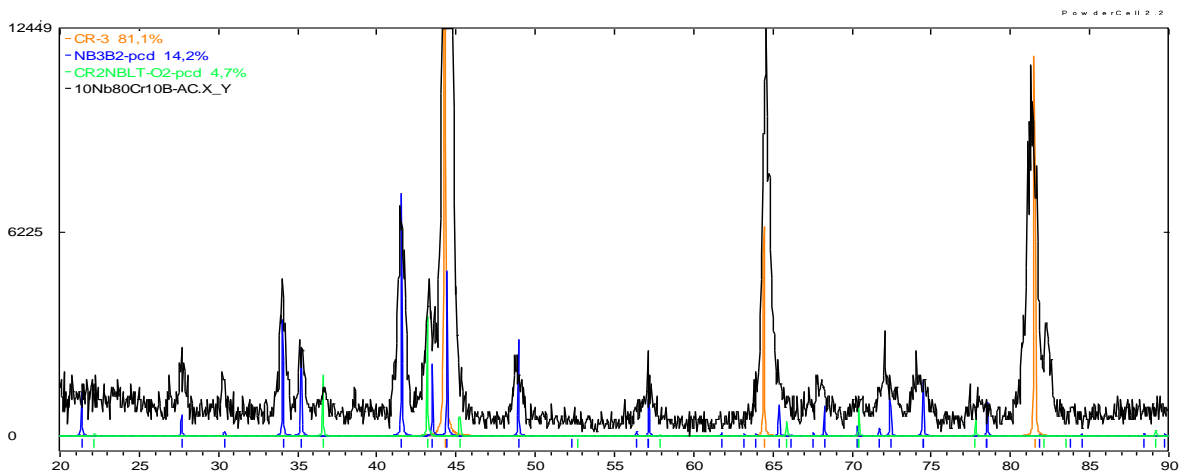


Figura 20 – Difratoograma da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

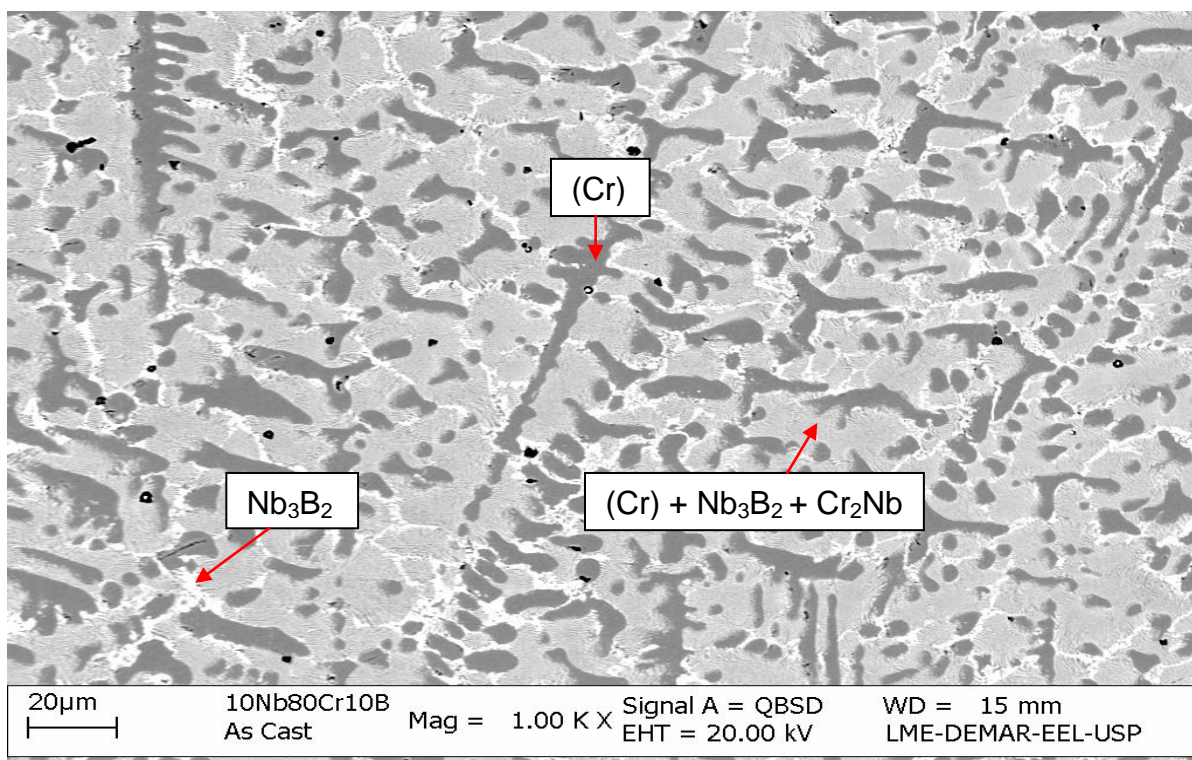


Figura 21 – Micrografia da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

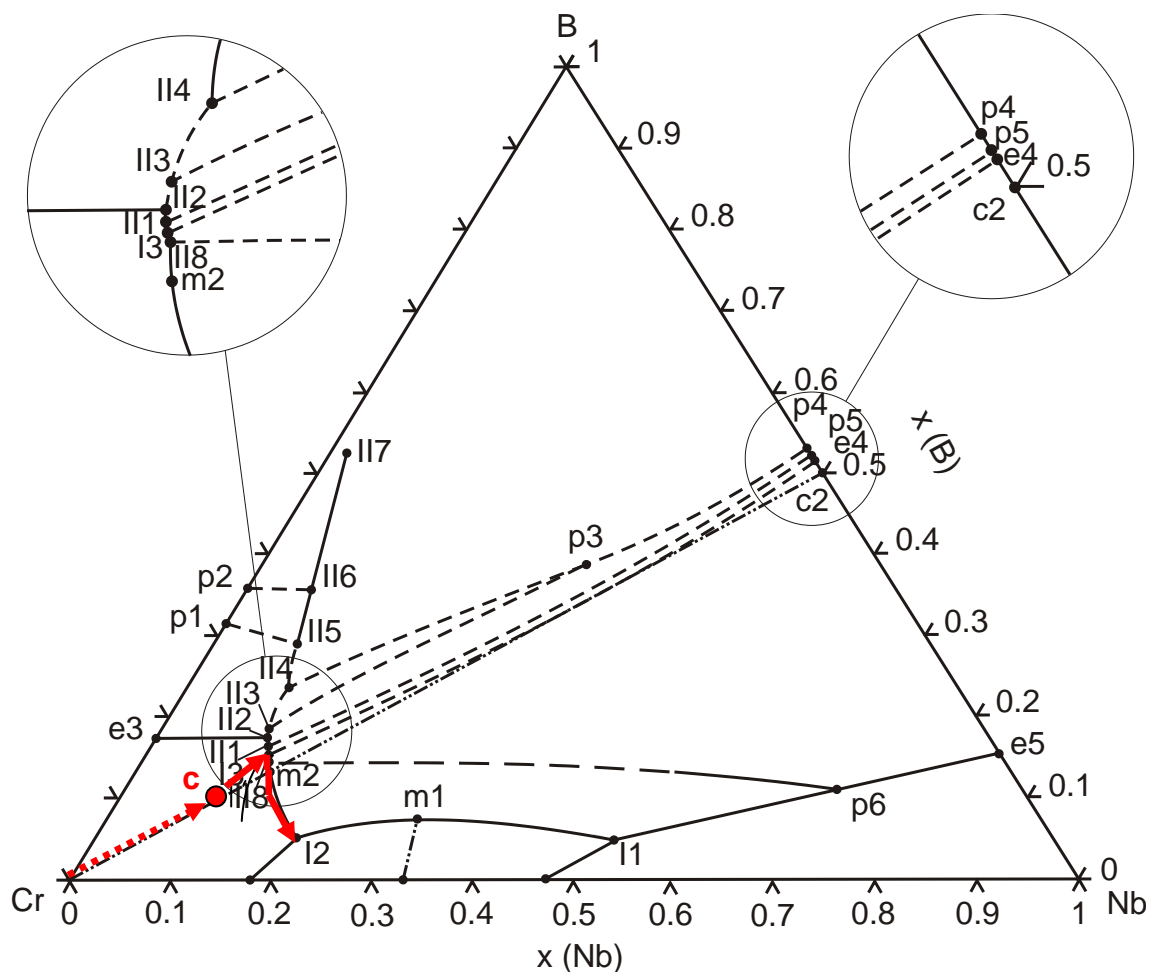


Figura 22 – Projeção *liquidus* da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 19 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)	24,0	81,1	2,89	-	-
Cr ₂ Nb	29,7	4,7	6,95	-	-
Nb ₃ B ₂	26,6	14,2	5,88	-	3,25

Tabela 20 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “c” - BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

Fase / constituinte	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Cr)	2,03 ± 0,05	97,97 ± 0,05	03
Nb ₃ B ₂ + (Cr)	20,06 ± 4,01	79,94 ± 4,01	03

Liga d: 25Nb40Cr35B

A Figura 23 apresenta o difratograma da amostra “d” no estado bruto de fusão de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B, indicando a presença de seis fases: NbB₂, Cr₂B, (Cr), Nb₅B₆, NbB e Nb₂B₃. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão estão apresentados na Tabela 21 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão estão apresentadas na Tabela 22.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, apresentada na Figura 24, confirma quatro das seis fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X (Cr), NbB, Nb₅B₆ e Cr₂B, que correspondem as fases de maiores frações volumétricas presentes na microestrutura. A fase NbB se apresenta com coloração cinza intermediária formando grandes placas, enquanto a fase Cr₂B é a mais escura entre os tons de cinza presentes na micrografia, na forma de pequenas placas. A fase Nb₅B₆ se apresenta com coloração cinza clara juntamente com a fase (Cr) que é a de tonalidade mais clara de todas.

As fases Nb₂B₃ e NbB₂, são as fases com menores frações volumétricas presentes na microestrutura e não apresentam contrastes suficientes para permitirem suas identificações na micrografia da amostra no estado bruto de fusão.

A Figura 25 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB₂, seguida da precipitação da fase Nb₂B₃, de acordo com a reação peritética $L + NbB_2 \leftrightarrow Nb_2B_3$ e na sequência das precipitações simultâneas das fases Nb₂B₃ e de Cr₂B, calha (II4-II3) de Nb₂B₃ e de (Cr), conforme calha (II3-II2) considerando o deslocamento da calha (e3-II2) na direção de B, de Nb₅B₆ e de (Cr) que de acordo com a proposta de Gigolotti *et al.* [145] deveria precipitar na calha (II1-I3) e finalizando com o eutético ternário $L \leftrightarrow Nb_5B_6 + NbB + (Cr)$, na última região a solidificar, (I3).

Como nas amostras das ligas “a” e “b”, a fase Nb₃B₄ prevista na projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], Figura 10, conforme precipitação

simultânea de Nb_3B_4 e de (Cr), calha (II2-II1), também não foi caracterizada na análise de difratometria de raios X desta amostra.

Liga d: 25Nb40Cr35B “BF”

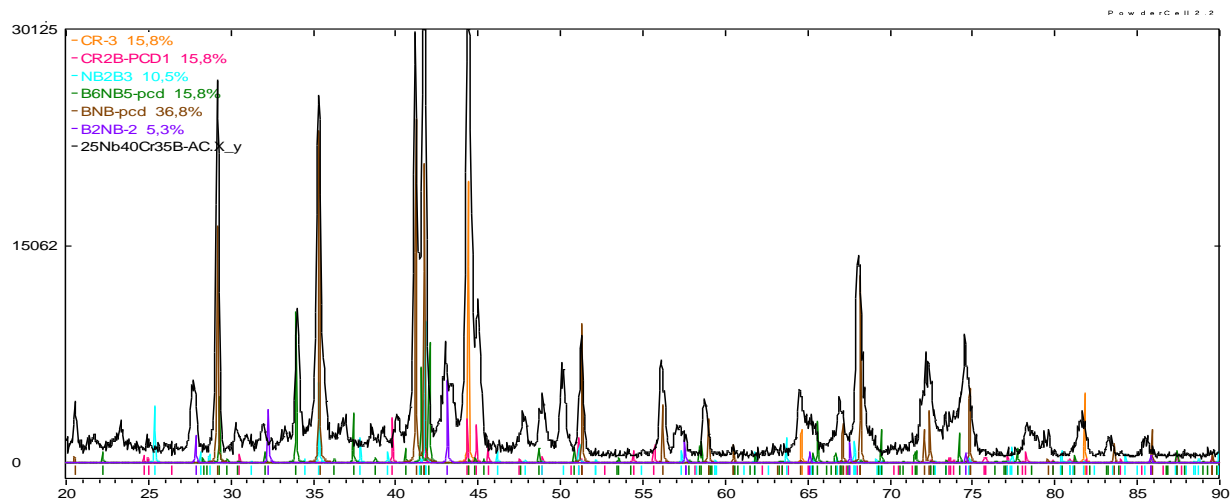


Figura 23 – Difratoograma da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

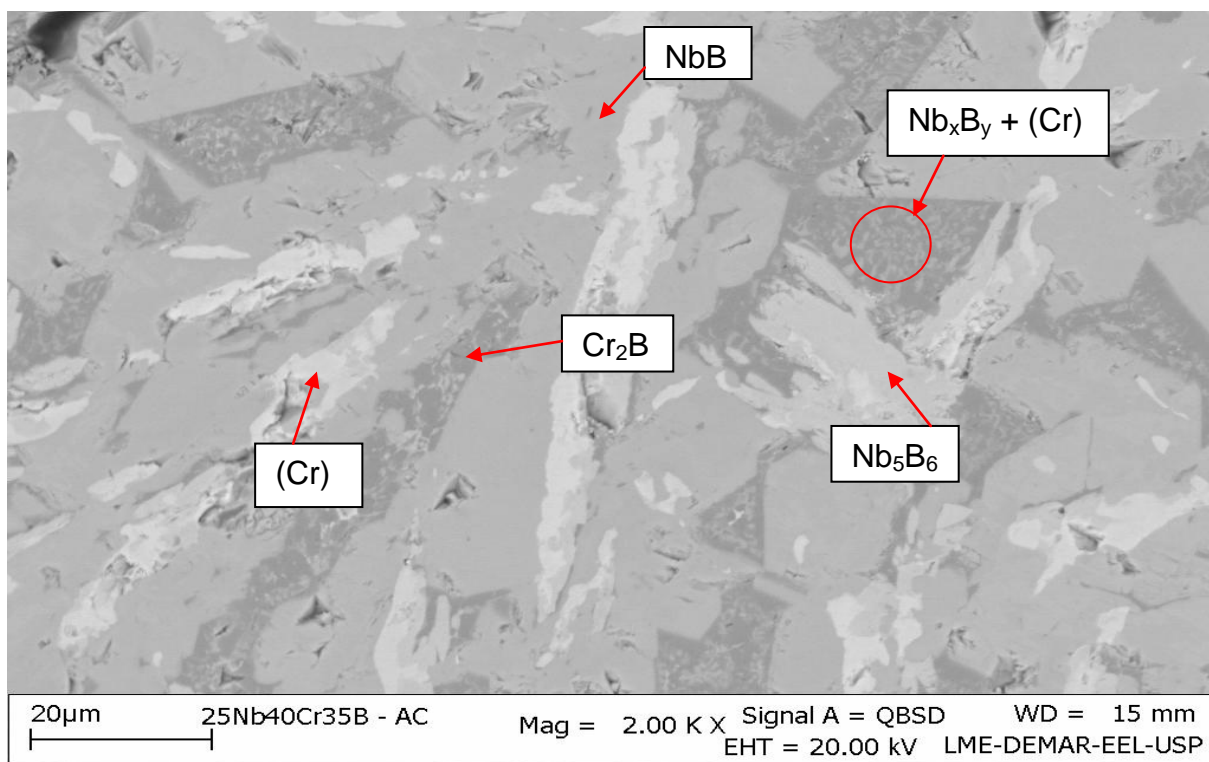


Figura 24 – Micrografia da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

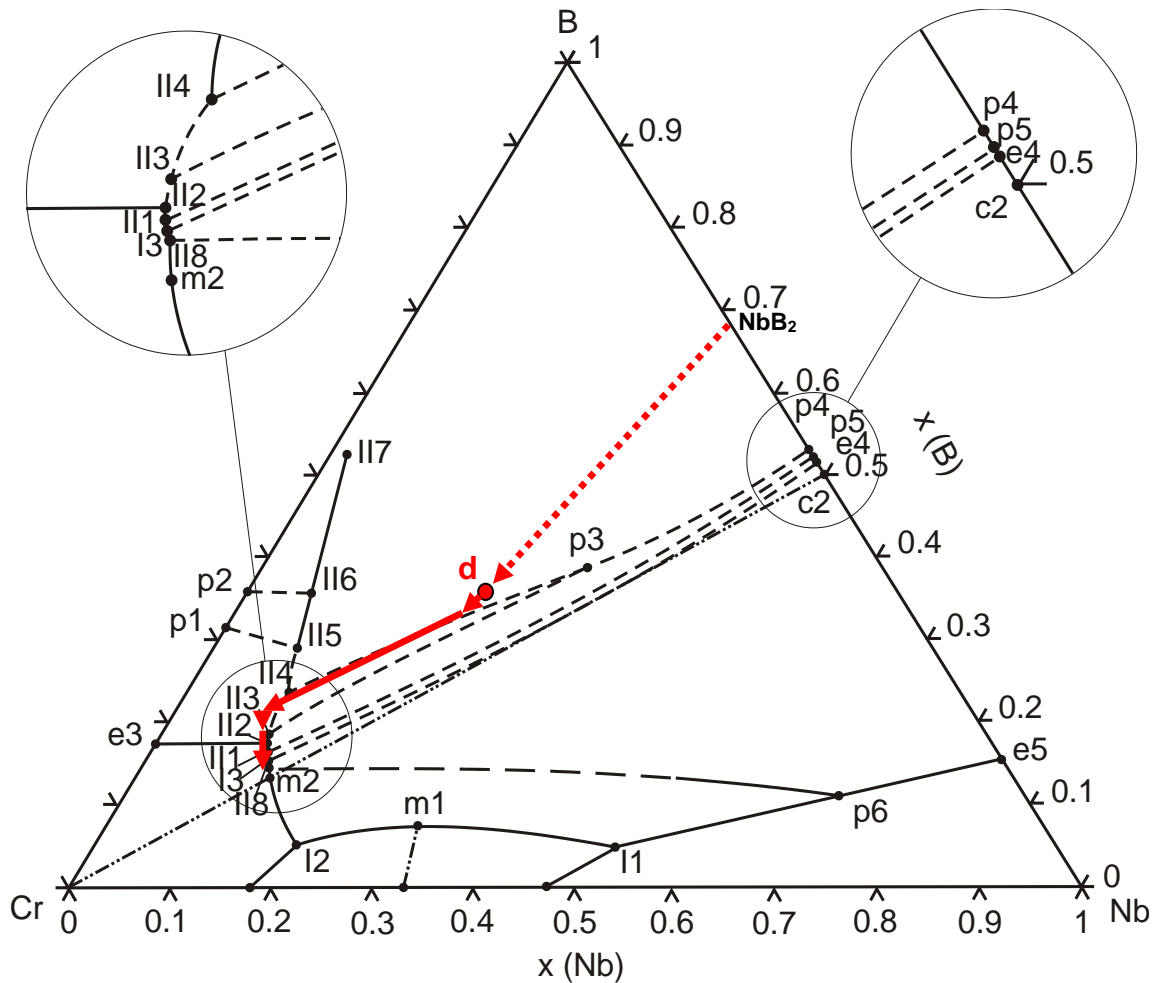


Figura 25 – Projeção *liquidus* da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 21 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)	24,0	15,8	2,882	-	-
Cr ₂ B	17,6	15,8	4,26	7,65	14,25
Nb ₂ B ₃	19,4	10,5	3,57	19,0	3,0
Nb ₅ B ₆	21,4	15,8	3,1567	24,0	3,15
NbB	23,0	36,8	3,27	8,65	3,13
NbB ₂	17,0	5,3	3,20	-	3,20

Tabela 22 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “d” - BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
Cr₂B	8,08 ± 2,30	91,92 ± 2,30	09
Nb₅B₆	40,54 ± 4,44	59,45 ± 4,44	03
NbB	88,64 ± 2,56	11,36 ± 2,56	07

Liga e: 50Nb15Cr35B

A Figura 26 apresenta o difratograma da amostra “e” de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases NbB, Nb₃B₂, Cr₂Nb, (Nb) e NbB₂. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 23 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra estão apresentadas na Tabela 24.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 27, obtida via MEV, confirma quatro das cinco fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. A micrografia indica que a microestrutura é formada por precipitados primários da fase NbB com morfologia de placas grandes, envolvida pela fase (Nb) com coloração clara. A fase Nb₃B₂ se apresenta com morfologia de pequenas agulhas no interior da fase (Nb). A fase NbB também é identificada na micrografia pela tonalidade de cinza intermediária, seguido pela fase Nb₃B₂ com tom de cinza mais claro e de (Nb) com coloração a mais clara presente na micrografia. A fase Cr₂Nb não apresenta tamanho e morfologia suficientes para que possa ser identificada na respectiva micrografia. A fase NbB₂ é identificada pela coloração mais escura presente na micrografia.

A Figura 28 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitado primário da fase NbB, seguida da sequência de solidificações simultâneas de Nb₃B₂ + Cr₂Nb, calha (m1-I1) e de (Nb) + Nb₃B₂ + Cr₂Nb, no eutético ternário (I1), na última região a solidificar. A fase NbB₂, presente na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão, não pode ser justificada pela projeção liquidus descrita sugerindo que sua presença na microestrutura se deve a falta de homogeneidade da amostra.

Liga e: 50Nb15Cr35B “BF”

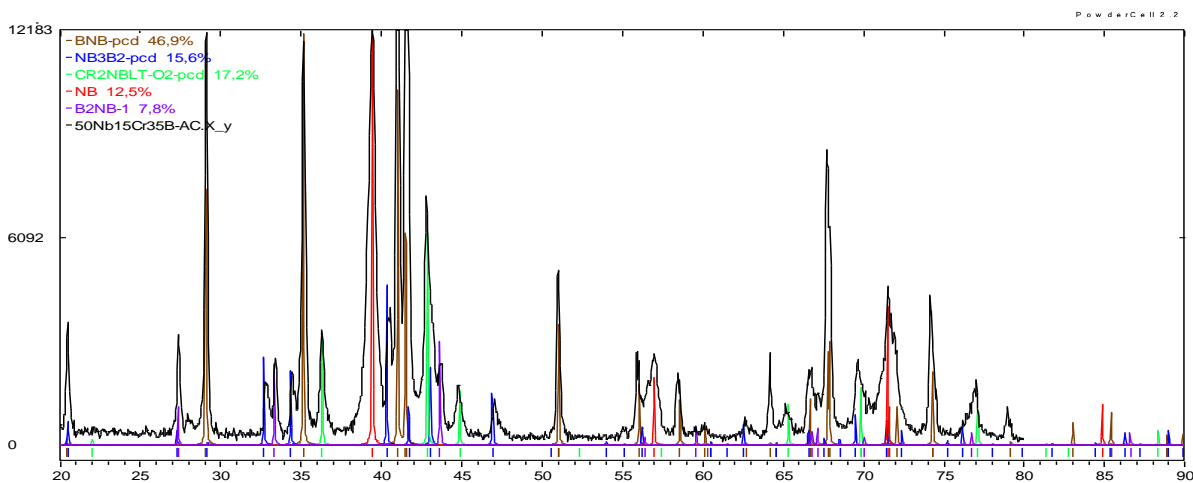


Figura 26 – Difratoograma da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

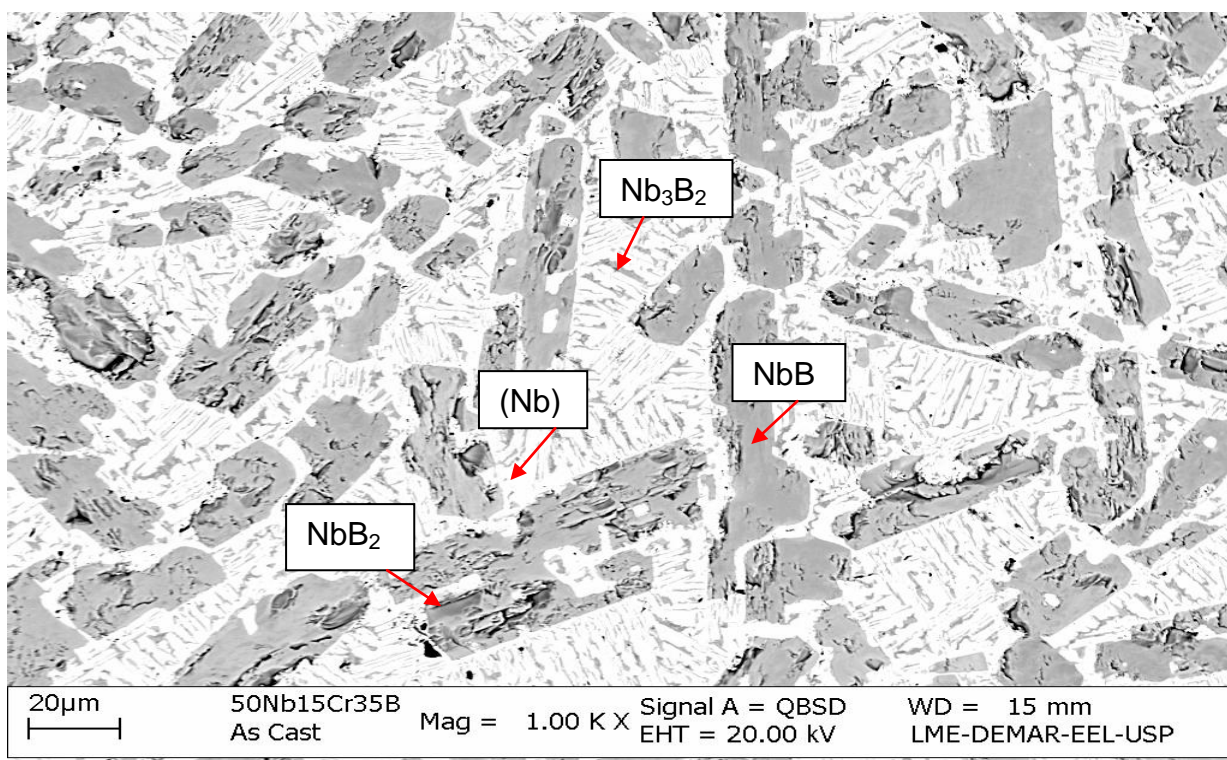


Figura 27 – Micrografia da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

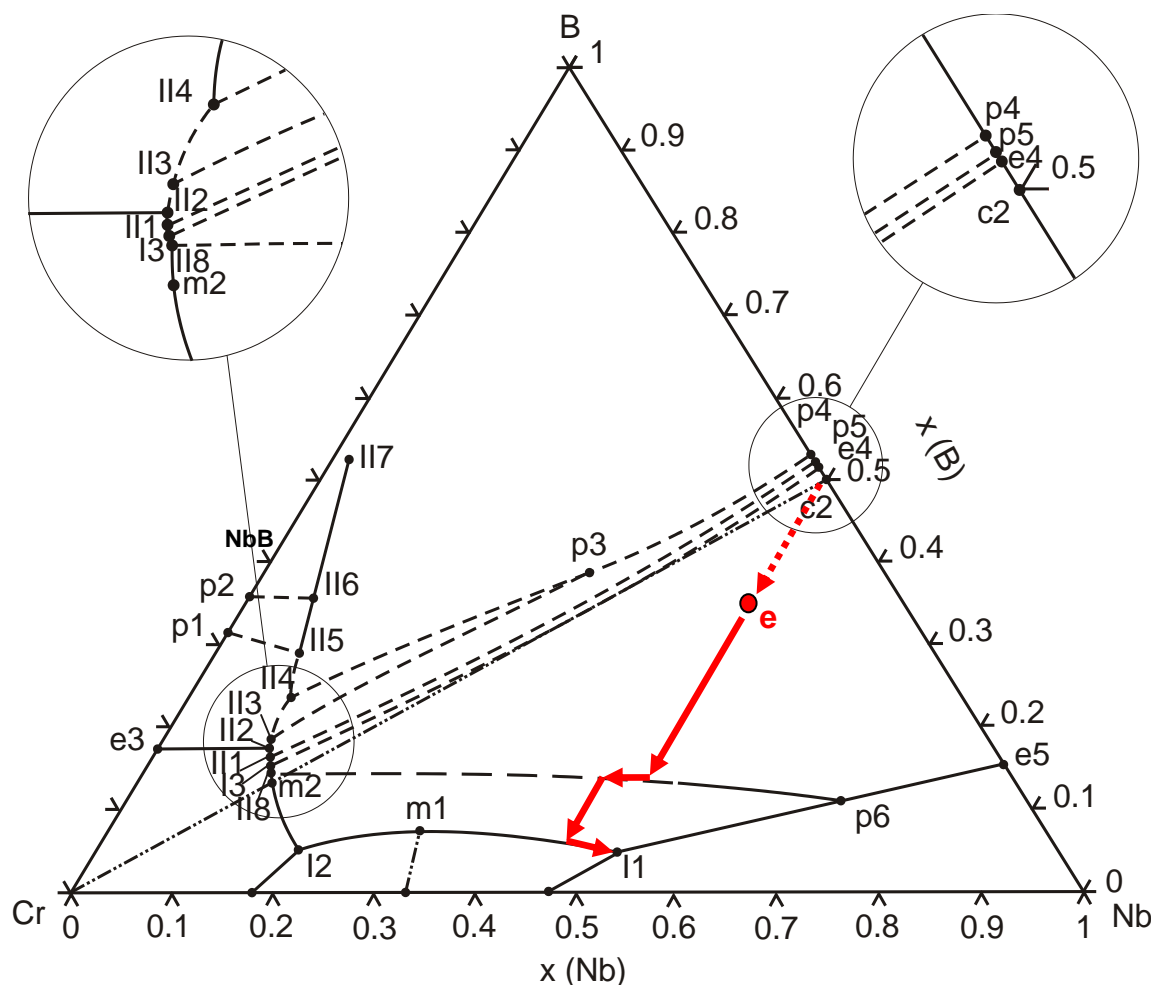


Figura 28 – Projeção *liquidus* da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 23 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15%at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Nb)	41,0	12,5	3,23	-	-
NbB	23,0	46,9	3,28	8,70	3,15
NbB ₂	17,0	7,8	3,10	-	3,26
Nb ₃ B ₂	26,6	15,6	6,12	-	3,27
Cr ₂ Nb	29,7	17,2	6,991	-	-

Tabela 24 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “e” - BF de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Nb)	79,42 ± 1,56	20,59 ± 1,56	04
Nb₃B₂	88,83 ± 1,12	11,18 ± 1,12	02
Cr₂Nb	34,15	65,85	01
NbB	99,12 ± 0,05	0,88 ± 0,05	02

Liga f: 65Nb20Cr15B

A Figura 29 apresenta o difratograma da amostra “f” de composição 65 %at.Nb – 20 at.%Cr – 15 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases NbB, Nb₃B₂, (Nb) e Cr₂Nb. Diferentemente da liga “e”, a análise de difratometria de raios X desta amostra, não caracterizou a presença da fase NbB₂ indicando, neste caso, homogeneidade na amostra preparada via fusão a arco, enquanto na região central da outra amostra (liga e) provavelmente não ocorreu a solubilização de toda fase NbB₂ presente na microestrutura. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão estão apresentados na Tabela 25 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra estão apresentadas na Tabela 26.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtida via MEV, apresentada na Figura 30 confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X, indicando que a microestrutura é formada por precipitados primários da fase NbB compondo grandes placas de tonalidade de cinza intermediária. A microestrutura da amostra é formada também por uma mistura de fases na última região a solidificar.

A fase (Nb) é caracterizada pela coloração mais clara. A micrografia indica também região de precipitação simultânea das fases Nb₃B₂ e (Nb), além de região de precipitação do eutético ternário, constituído pelas fases, Nb₃B₂ + Cr₂Nb + (Nb) e caracterizada como mistura de fases na última região a solidificar.

A Figura 31 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB, seguida da solidificação simultânea de Nb₃B₂ e de (Nb), calha (p6-I1) e finalizando com a solidificação do eutético ternário Nb₃B₂ + Cr₂Nb + (Nb), na última região a solidificar, (I1).

Liga f: 65Nb20Cr15B “BF”

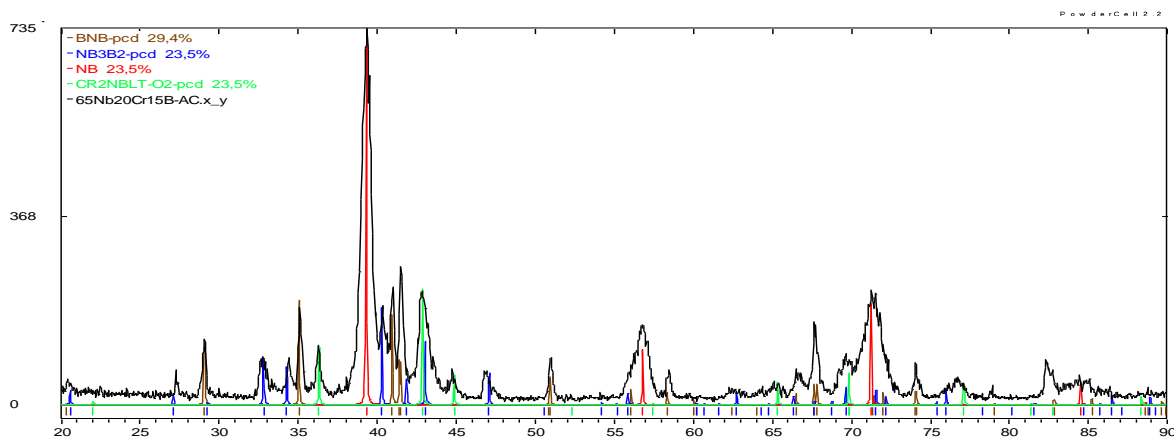


Figura 29 – Difratograma da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

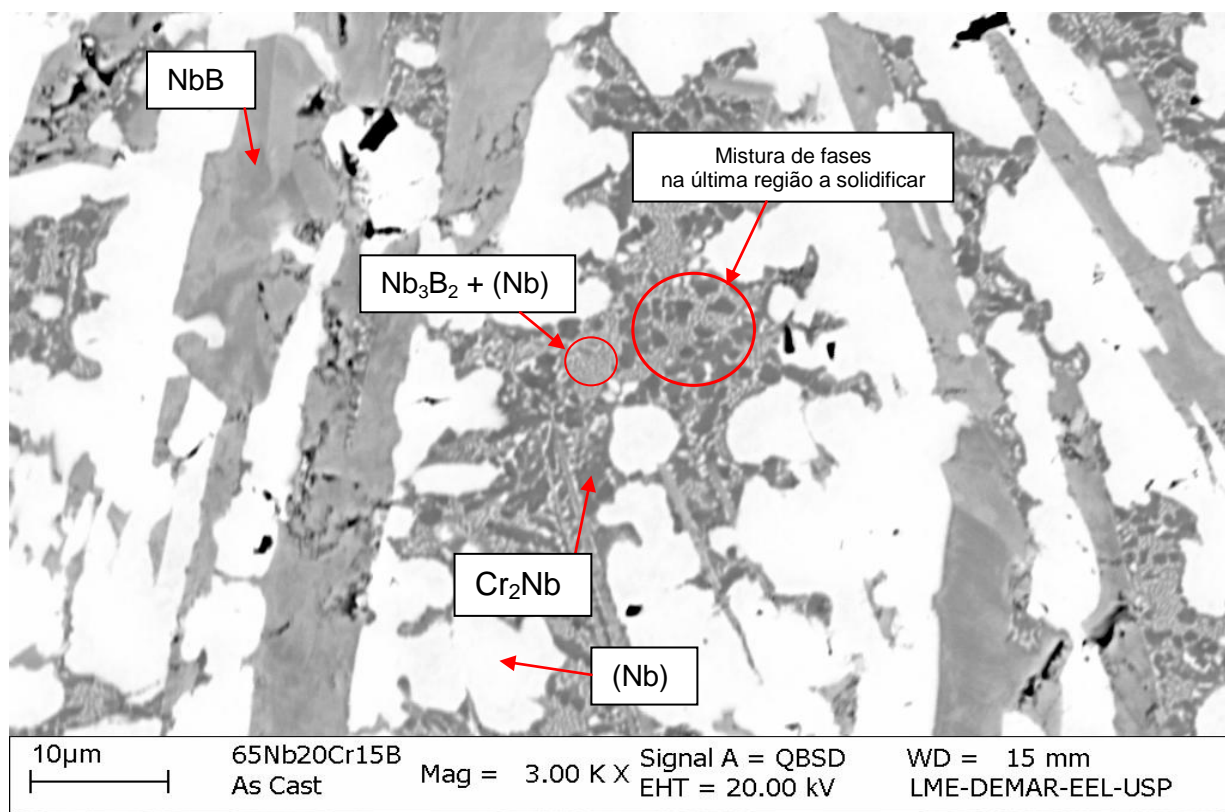


Figura 30 – Micrografia da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

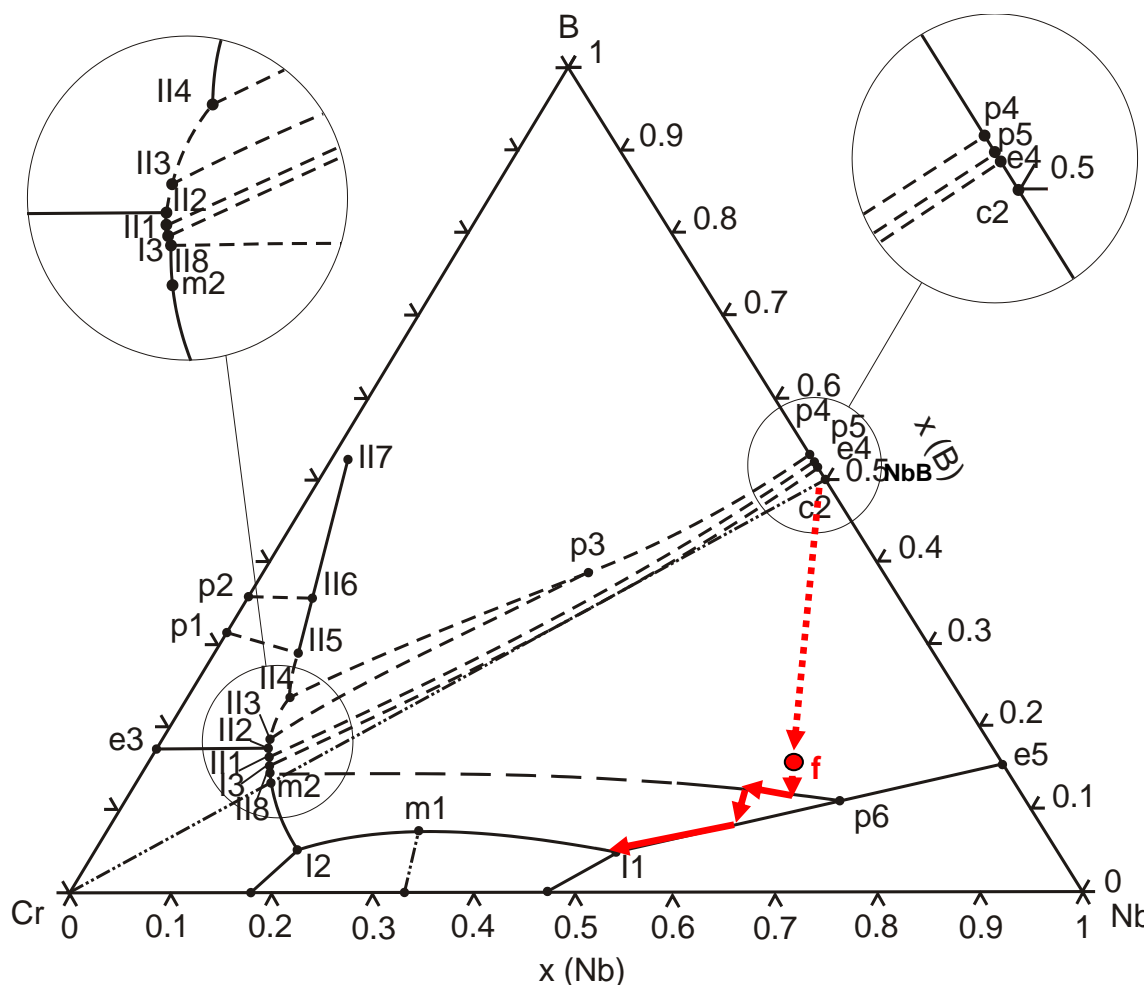


Figura 31 – Projeção *liquidus* da amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 25 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “f” - BF de composição 65 %at.Nb – 20%at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Nb)	41,0	23,8	3,24	-	-
NbB	23,0	29,8	3,28	8,72	3,166
Nb ₃ B ₂	26,6	23,8	6,10	-	3,289
Cr ₂ Nb	29,7	26,6	6,991	-	-

Tabela 26 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “f” - BF de composição “f” 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Nb)	86,34 ± 2,49	13,66 ± 2,49	03
Nb ₃ B ₂	98,85 ± 0,41	1,15 ± 0,41	04

Liga g: 68Nb16Cr16B

A Figura 32 apresenta o difratograma da amostra “g” de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das mesmas fases observadas na amostra “e” NbB, Nb₃B₂, (Nb), Cr₂Nb e NbB₂. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão estão apresentados na Tabela 27 e as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na microestrutura da amostra estão apresentadas na Tabela 28.

A Figura 33 apresenta a micrografia da amostra no estado bruto de fusão, confirmando quatro das cinco fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X, indicando que a microestrutura é formada por precipitado primário da fase NbB, na forma de pequenas placas de cinza, o mais escuro, entre os tons de cinza presentes na micrografia. Pela fase Nb₃B₂ de coloração cinza claro presente nas bordas das regiões de (Nb) que é a de coloração mais clara de todas e pela fase Cr₂Nb, caracterizada na micrografia, pelo tom de cinza intermediário. A fase NbB₂ de menor fração volumétrica presente na microestrutura, não apresenta contraste suficiente para permitir sua indicação na micrografia da amostra no estado bruto de fusão.

A Figura 34 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB, seguida da sequência de solidificações simultâneas de Nb₃B₂ + (Nb), calha (p6-I1) e finalizando com o eutético ternário L ↔ (Nb) + Nb₃B₂ + Cr₂Nb (I1), na última região a solidificar.

Esta liga apresenta ainda a fase NbB₂ que foi revelada na análise de difratometria de raios X porém não foi prevista na projeção *liquidus*, estando em conformidade com o comportamento da liga “e”, sugerindo que sua presença na microestrutura se deve a uma provável falta de homogeneidade da amostra.

Liga g: 68Nb16Cr16B "BF"

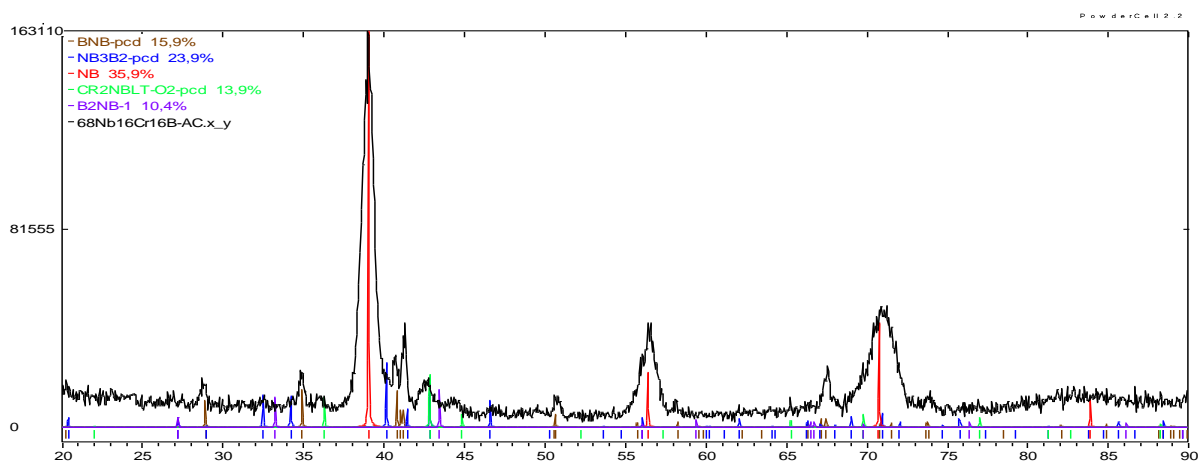


Figura 32 – Difratoograma da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

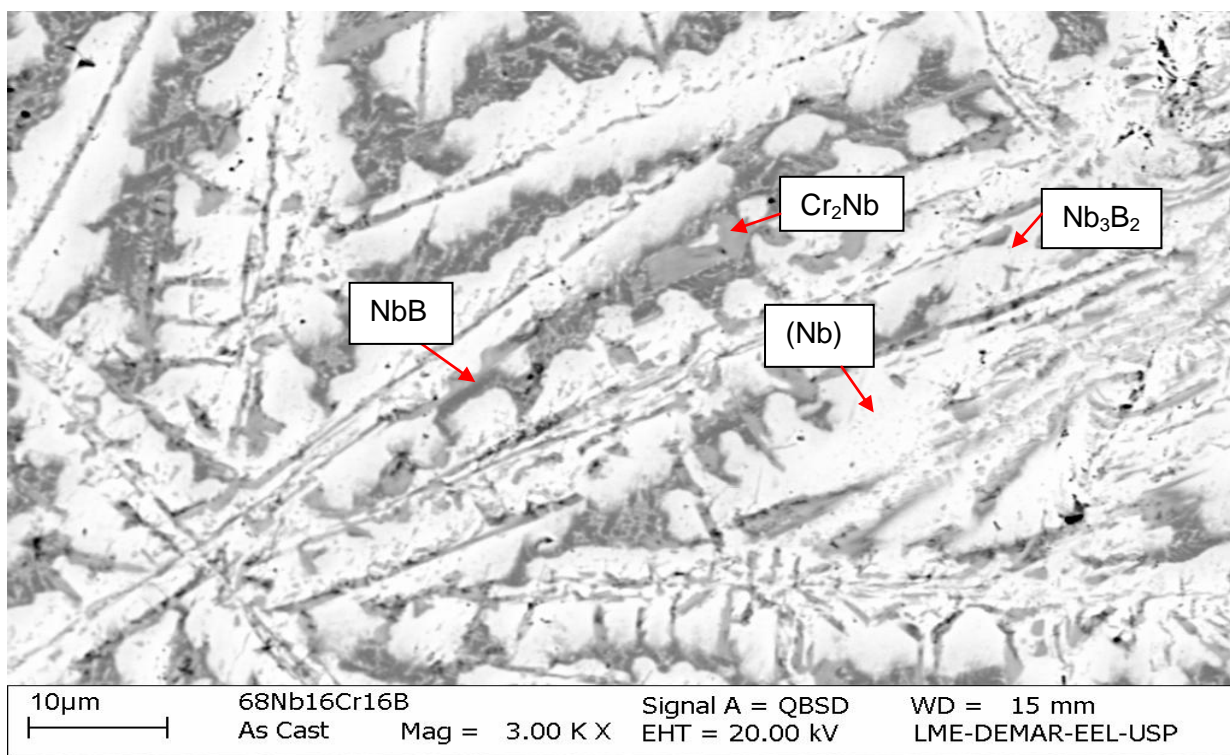


Figura 33 – Micrografia da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

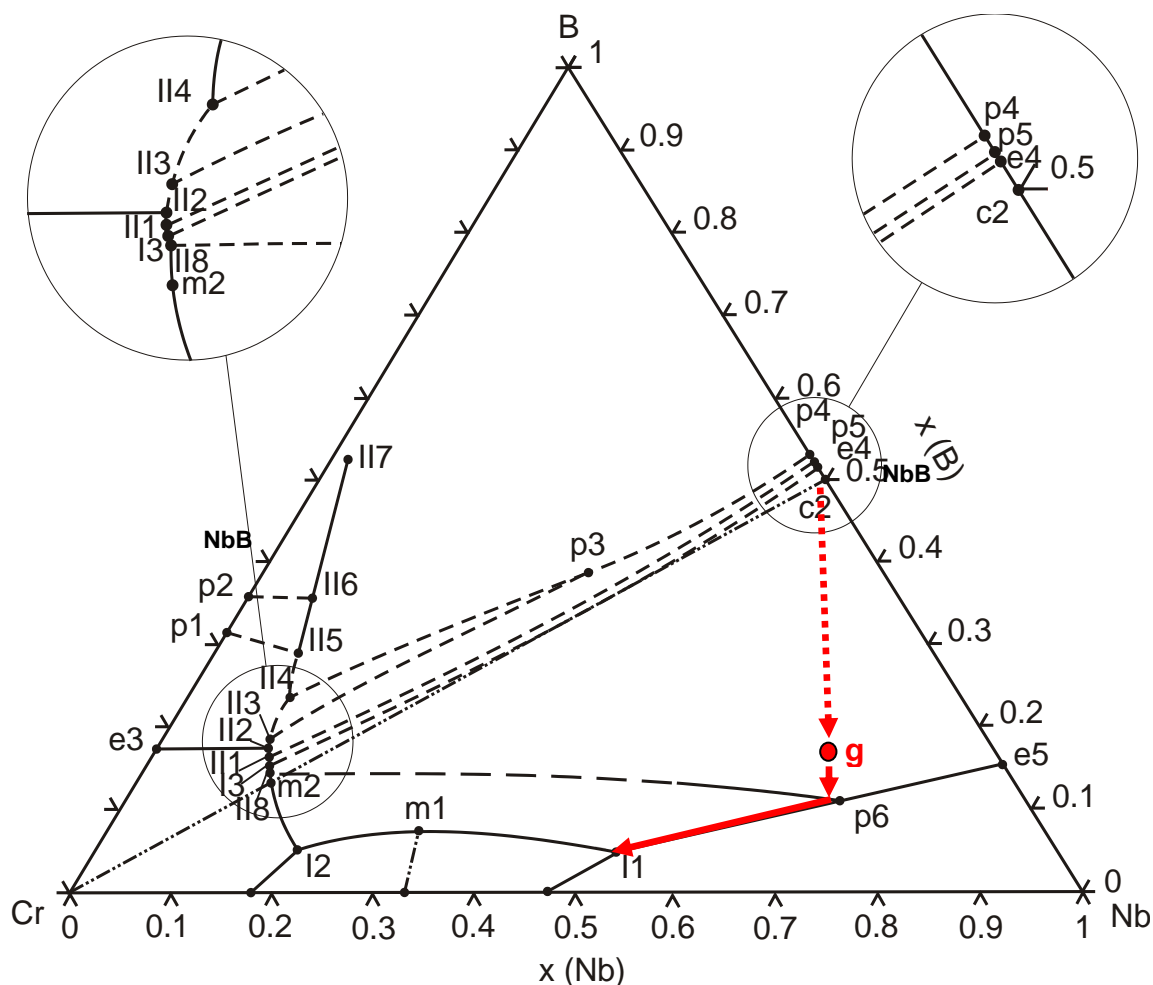


Figura 34 – Projeção *liquidus* da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 27 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “g” - BF de composição 68%at.Nb – 16%at.Cr – 16 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Nb)	41,0	35,9	3,26	-	-
NbB	23,0	15,9	3,297	8,72	3,166
NbB ₂	17,0	10,4	3,11	-	3,28
Nb ₃ B ₂	26,6	23,9	6,16	-	3,28
Cr ₂ Nb	29,7	13,9	6,998	-	-

Tabela 28 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “g” - BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Nb)	84,51 ± 1,76	15,49 ± 1,76	04
Nb ₃ B ₂	97,12	2,88	01
Cr ₂ Nb	43,02	56,98	01
NbB	98,51	1,49	01

Liga h: 05Nb50Cr45B

A Figura 35 apresenta o difratograma da amostra “h”, de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B, no estado bruto de fusão, indicando a presença de cinco fases: CrB, NbB₂, Cr₅B₃, Cr₂B e Nb₂B₃. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 29 e as proporções relativas de Nb : Cr medidas por EDS estão apresentadas na Tabela 30.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão está apresentada na Figura 36. O precipitado da fase CrB, se apresenta com morfologia na forma de blocos e de tonalidade de cinza o mais escuro dentre os tons de cinza presentes, em função do menor número atômico médio, Tabela 29. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região, $4,35 \pm 0,90$ %at.Nb : $96,65 \pm 0,90$ %at.Cr (Tabela 30), indica uma pequena solubilidade de Nb na fase CrB. Em seu entorno verifica-se a formação de um microconstituente formado por CrB juntamente com uma fase de contraste cinza claro, característico de uma transformação monovariante do tipo eutético. Pela proposta de Gigolotti *et al.* [145], reapresentada na Figura 37, é esperado o início da solidificação com a precipitação simultânea das fases CrB e NbB₂, calha (II7-II6). Isto sugere que as partículas de tonalidade cinza claro na micrografia da Figura 36 refere-se à fase NbB₂.

Em volta das regiões descritas acima, percebe-se na micrografia da Figura 36 a presença de uma região de tonalidade cinza intermediário com precipitados de uma fase clara sugerindo que corresponda à precipitação simultânea das fases Cr₅B₃ e NbB₂ e/ou Cr₂B e NbB₂, conforme a projeção *liquidus* proposta calhas (II6-II5 e II5-II4). O contraste entre as fases Cr₅B₃ e Cr₂B comparados com os contrastes de cada uma delas em relação ao CrB é muito sutil, dificultando distingui-las na micrografia. Estas diferenças de contraste foram também identificadas nos resultados de [148]. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na fase cinza intermediário $2,18 \pm 0,83$ %at.Nb : $97,82 \pm 0,83$ %at.Cr (Tabela 30), indica uma solubilidade muito pequena de Nb nestes boretos de cromo. Na sequência de solidificação, observa-se a precipitação simultânea de fases com tonalidade clara juntamente com aquelas de cinza intermediário. De acordo com a projeção *liquidus*, a

solidificação prossegue com a precipitação simultânea de Nb_2B_3 e Cr_2B (calha II4-II3). Pelos seus números atômicos médios, Tabela 29, as fases Nb_2B_3 e Cr_2B são as de contraste mais claro. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nas regiões mais claras da micrografia, $25,08 \pm 2,13$ %at.Nb : $74,91 \pm 2,13$ %at.Cr (Tabela 30), indicam uma solubilidade de Cr na fase Nb_2B_3 de 29,97 %at.Cr.

Analisando a micrografia de uma forma global juntamente com as frações volumétricas estimadas no difratograma, observa-se uma compatibilidade dos resultados de DRX – CrB (~30%vol), Cr_5B_3 (~40%vol) e $\text{NbB}_2 + \text{Cr}_2\text{B} + \text{Nb}_2\text{B}_3$ (~30%vol) – com as proporções entre as regiões de diferentes contrastes na micrografia.

Liga h: 05Nb50Cr45B “BF”

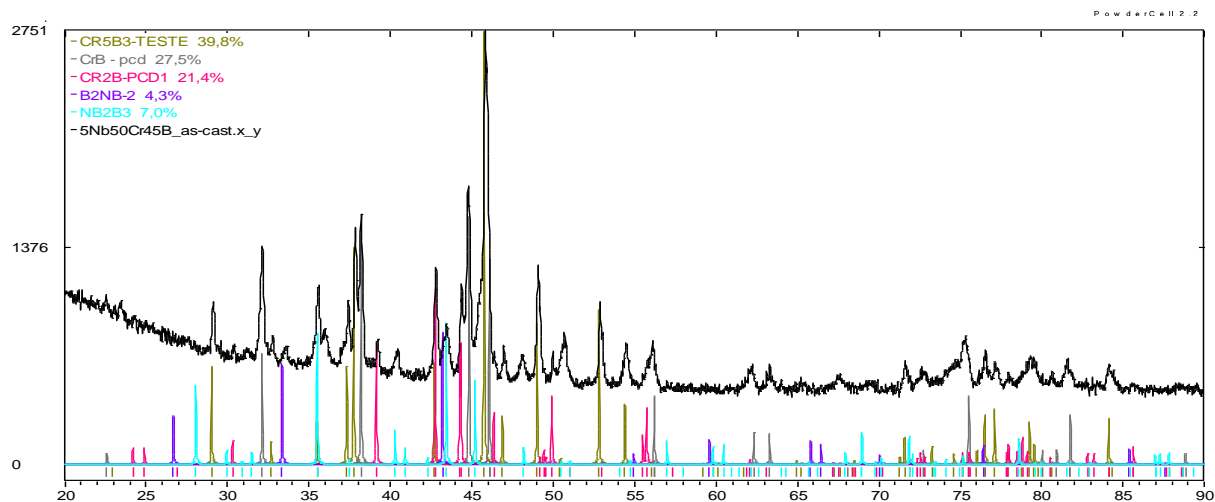


Figura 35 – Difratoograma da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

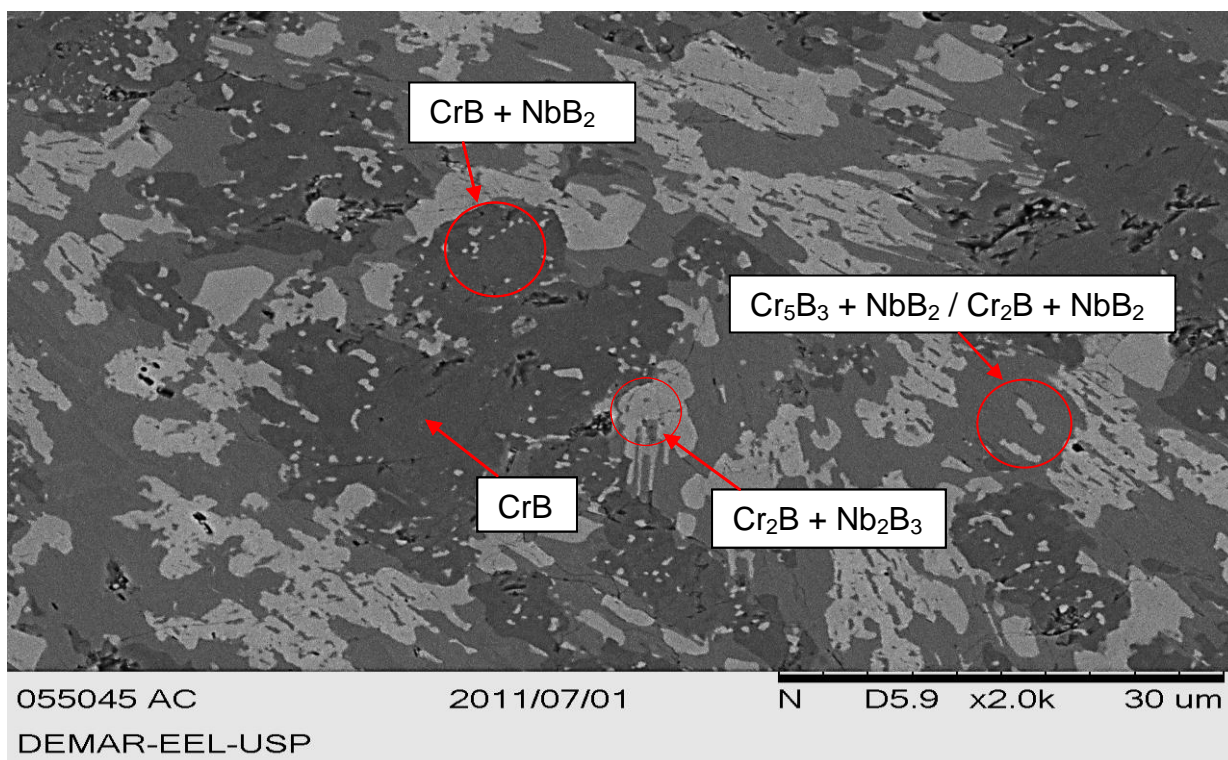


Figura 36 – Micrografia da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 at.%Cr – 45 %at.B.

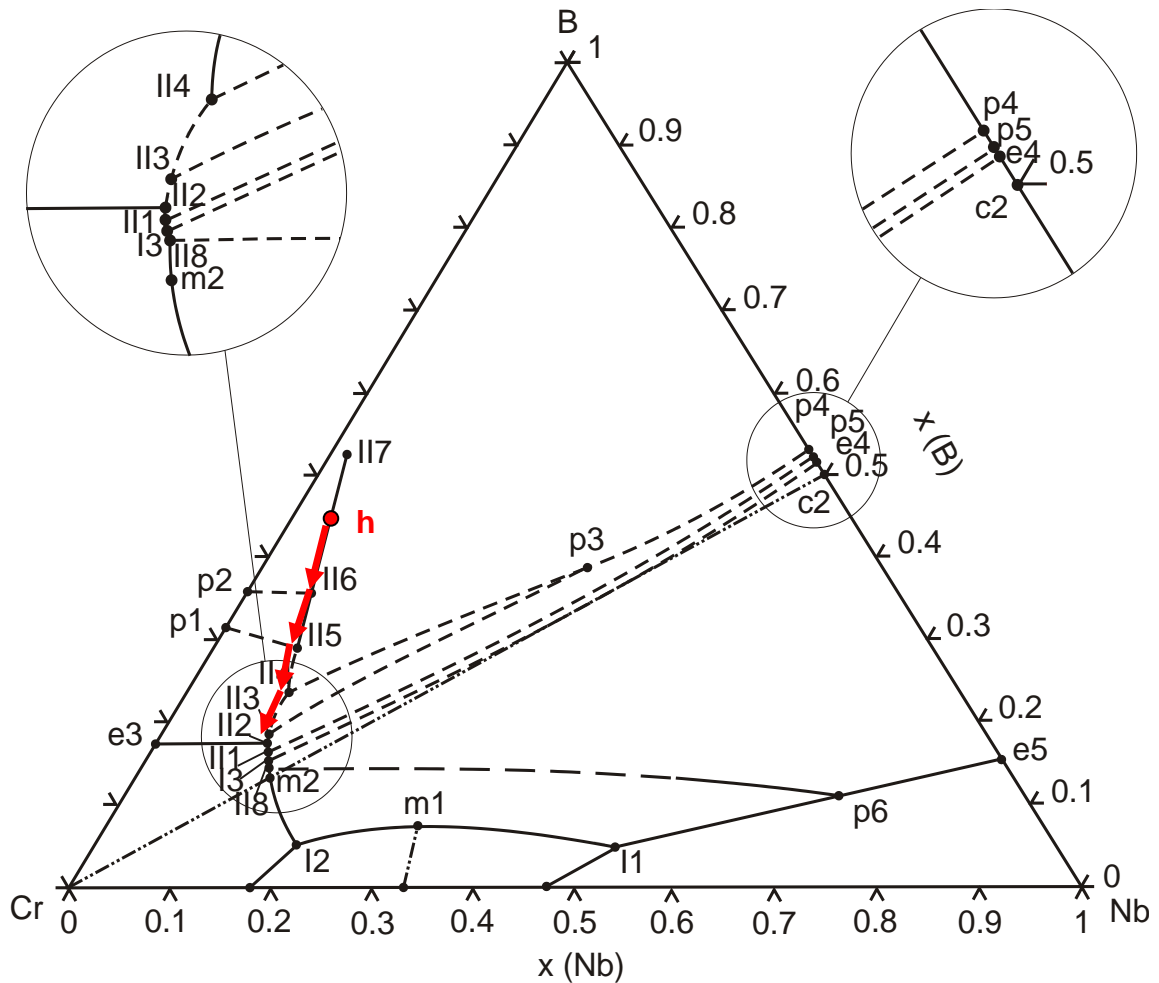


Figura 37 – Projeção *liquidus* da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 29 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
CrB	14,5	27,5	2,977	7,872	2,937
Cr ₅ B ₃	16,9	39,8	5,478	-	10,11
Nb ₂ B ₃	19,4	7,0	3,23	17,9	3,06
NbB ₂	17,0	4,3	3,10	-	3,34
Cr ₂ B	17,6	21,4	4,2498	7,409	14,7118

Tabela 30 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “h” - BF de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
CrB	4,35 ± 0,90	96,65 ± 0,90	5
Cr₂B	2,18 ± 0,83	97,82 ± 0,83	4
Nb₂B₃	25,09 ± 2,13	74,91 ± 2,13	4

Liga i: 05Nb57Cr38B

A Figura 38 apresenta o difratograma da amostra “i” de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de sete fases: CrB, NbB₂, Cr₅B₃, Cr₂B, (Cr), Nb₂B₃ e Nb₅B₆. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 31 e as proporções relativas de Nb : Cr medidas por EDS estão apresentadas na Tabela 32.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão está apresentada na Figura 39. As regiões de tonalidade de cinza o mais escuro dentre os tons de cinza presentes na micrografia, na forma de placas alongadas sugerem corresponder as fases CrB e Cr₅B₃, que são as fases de menores números atômicos médios, Tabela 31.

As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região, $1,06 \pm 0,69$ %at.Nb : $98,94 \pm 0,69$ %at.Cr, Tabela 32, indica uma pequena solubilidade de Nb na fase CrB, correspondendo a 0,53 %at.Nb. No entorno desta fase observa-se uma fase de coloração de cinza intermediária entre os tons de cinza presentes na micrografia sugerindo corresponder a fase Cr₂B por ser a fase majoritária entre as fases responsáveis pela tonalidade de cinza intermediária. Observa-se também na micrografia desta amostra regiões claras que sugerem corresponder as fases (Cr) + Nb₅B₆ que são as fases de maiores números atômicos médios dentre as fases presentes na microestrutura.

A fase Nb₂B₃ também apresentou dimensões que permitiram medir as proporções relativas de Nb e Cr pela técnica de EDS, correspondendo a $30,65 \pm 1,69$ %at.Nb : $69,35 \pm 1,69$ %at.Cr (Tabela 32), que equivale a uma solubilidade de 27,74 %at.Cr e é identificada na micrografia também por uma tonalidade de cinza intermediária, porém um pouco mais clara que da fase Cr₂B.

Pela proposta de Gigolotti *et al.* [145], reapresentada na Figura 40 é esperado para esta liga, precipitação primária da fase CrB, seguida da precipitação da fase Cr₅B₃, conforme reação peritética $L + CrB \leftrightarrow Cr_5B_3$, calha (p2-II6), e na sequência são esperadas precipitações simultâneas de NbB₂ e de Cr₅B₃, conforme calha

(II6-II5), de NbB_2 e de Cr_2B , conforme calha (II5-II4), de Nb_2B_3 e Cr_2B , de acordo com a calha (II4-II3) e de Nb_2B_3 e de (Cr), calha (II3-II2), considerando o deslocamento da calha (e3-II2) na direção de B onde teoricamente seria finalizada a solidificação dessa liga, através da transformação $L \leftrightarrow \text{Nb}_2\text{B}_3 + (\text{Cr})$, porém a análise de DRX indica ainda a presença da fase Nb_5B_6 , que de acordo com a proposta de Gigolotti *et al.* [145] deveria precipitar simultaneamente com (Cr) na calha (II1-II3).

Como nas amostras das ligas “a”, “b” e “d”, a fase Nb_3B_4 prevista na projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], Figura 10, conforme precipitação simultânea de Nb_3B_4 e de (Cr), calha (II2-II1), também não foi caracterizada na análise de difratometria de raios X desta amostra.

Liga i: 05Nb57Cr38B “BF”

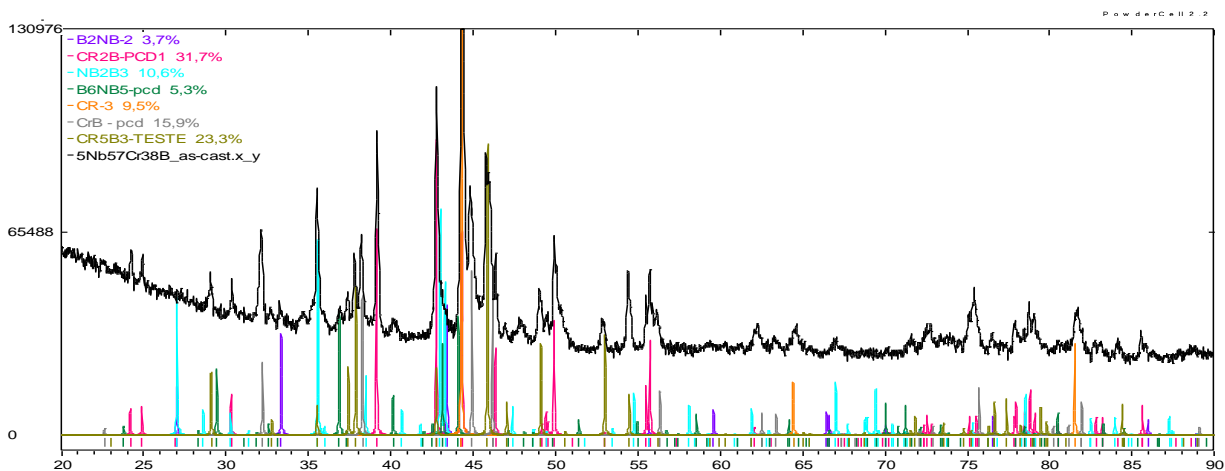


Figura 38 – Difratoograma da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

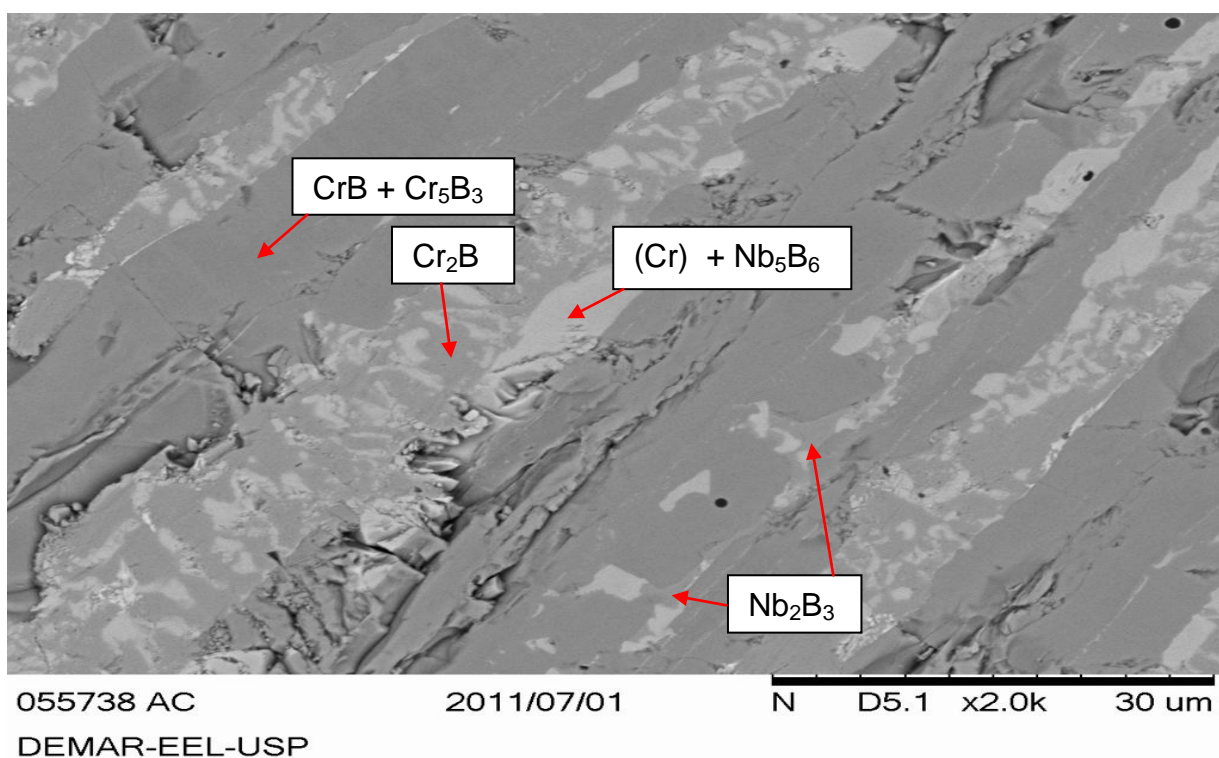


Figura 39 – Micrografia da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

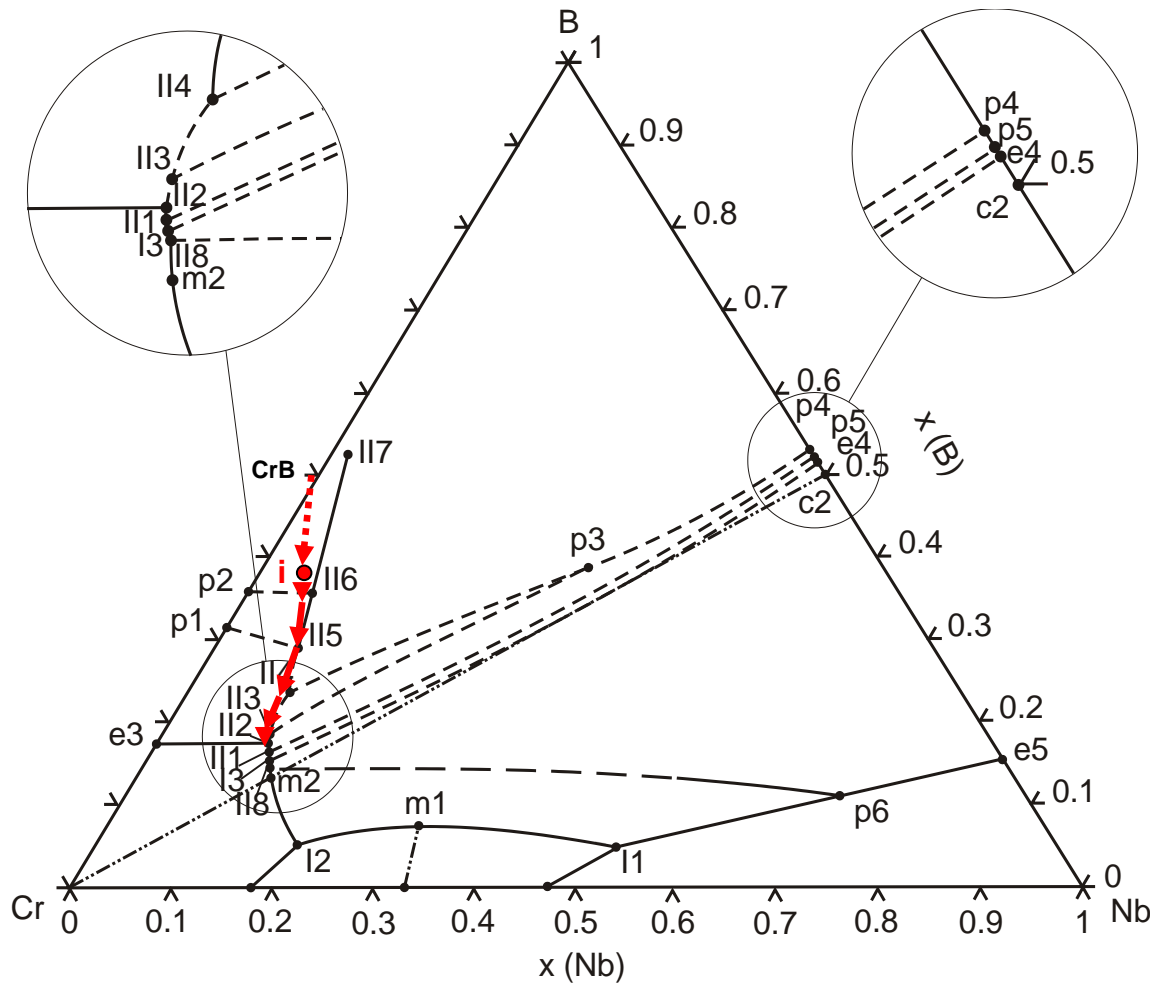


Figura 40 – Projeção *liquidus* da amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 31 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “i” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb₅B₆	21,4	5,3	2,90	22,45	3,15
CrB	14,5	15,9	2,969	7,858	2,932
Cr₅B₃	16,9	20,1	5,46	-	10,10
Nb₂B₃	19,4	10,6	3,35	18,7	2,995
NbB₂	17,0	3,7	3,10	-	3,30
Cr₂B	17,6	31,7	4,2498	7,409	14,7118
(Cr)	24,0	9,5	2,89	-	-

Tabela 32 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “j” - BF de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
CrB	1,06 ± 0,69	98,94 ± 0,69	4
Cr₂B	1,81 ± 0,95	98,19 ± 0,95	3
Nb₂B₃	30,65 ± 1,69	69,35 ± 1,69	4

Liga j: 15Nb55Cr30B

A Figura 41 apresenta o difratograma da amostra “j” de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de cinco fases: Nb_2B_3 , Cr_2B , (Cr), Nb_5B_6 e NbB_2 . Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 33 e as proporções relativas de Nb : Cr medidas por EDS estão apresentadas na Tabela 34.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 42, obtida via MEV, confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. A fase Cr_2B é a de maior fração volumétrica presente na microestrutura e apresenta morfologia de grandes placas de tonalidade escura. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região, $0,58 \pm 0,13$ %at.Nb : $99,42 \pm 0,13$ %at.Cr (Tabela 34), indica uma pequena solubilidade de Nb na fase Cr_2B , correspondendo a 0,39 %at.Nb. A região que caracteriza a fase (Cr) se apresenta na forma de grandes placas de coloração clara, enquanto a região fina da microestrutura apresenta precipitação simultânea de boretos de Nb com Cr_2B e/ou (Cr). As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase (Cr), $0,99 \pm 0,08$ %at.Nb : $99,01 \pm 0,08$ %at.Cr (Tabela 34), indica uma pequena solubilidade de Nb, nesta fase. Para a fase Nb_2B_3 as proporções relativas $32,75 \pm 3,02$ %at.Nb : $67,25 \pm 3,02$ %at.Cr (Tabela 34), medidas por EDS nesta região, equivale a uma solubilidade de Cr de 26,90 %at.Cr, sendo caracterizada na micrografia pela tonalidade de cinza intermediária.

A Figura 43 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta liga, indicando precipitação primária da fase NbB_2 , seguida da precipitação da fase Nb_2B_3 através da reação peritética $L + NbB_2 \leftrightarrow Nb_2B_3$, (calha p3-II4) e na sequência as solidificações simultâneas de Nb_2B_3 e de Cr_2B , calha (II4-II3), de Nb_2B_3 e de (Cr), calha (II3-II2), considerando o deslocamento da calha (e3-II2) na direção de B onde teoricamente seria finalizada a solidificação dessa liga, através da transformação $L \leftrightarrow Nb_2B_3 + (Cr)$, porém a análise de DRX indica ainda a presença da fase Nb_5B_6 , que de acordo com a proposta de Gigolotti *et al.* [145] deveria precipitar simultaneamente com (Cr) na calha (II1-I3).

Como nas amostras das ligas “a”, “b” “d” e “i”, a fase Nb_3B_4 prevista na projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], Figura 10, conforme precipitações simultâneas de Nb_3B_4 e de Cr_2B , calha (II3-II2) e de Nb_3B_4 e de (Cr), calha (II2-II1), não foi caracterizada na análise de difratometria de raios X, o que corrobora para que o campo de precipitação da fase Nb_2B_3 , limitado pelas calhas (p3-II4), (p3-II3) e (II4-II3) seja mais amplo e que a calha (e3-II2) seja deslocada na direção da região rica em B, além do campo de precipitação da fase Nb_3B_4 terminar antes de atingir o campo de precipitação da fase (Cr).

Liga j: 15Nb55Cr30B “BF”

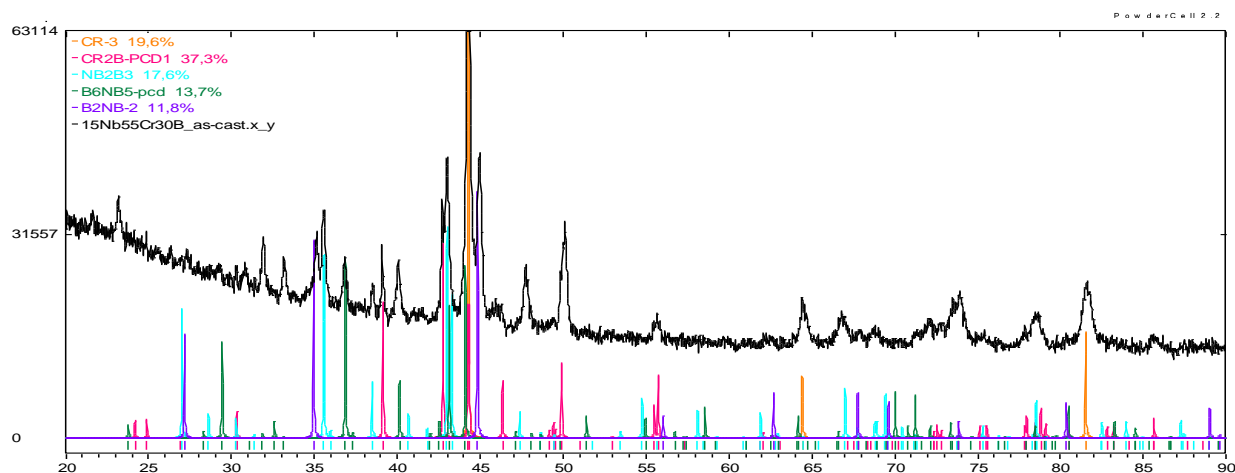


Figura 41 – Difratoograma da liga “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

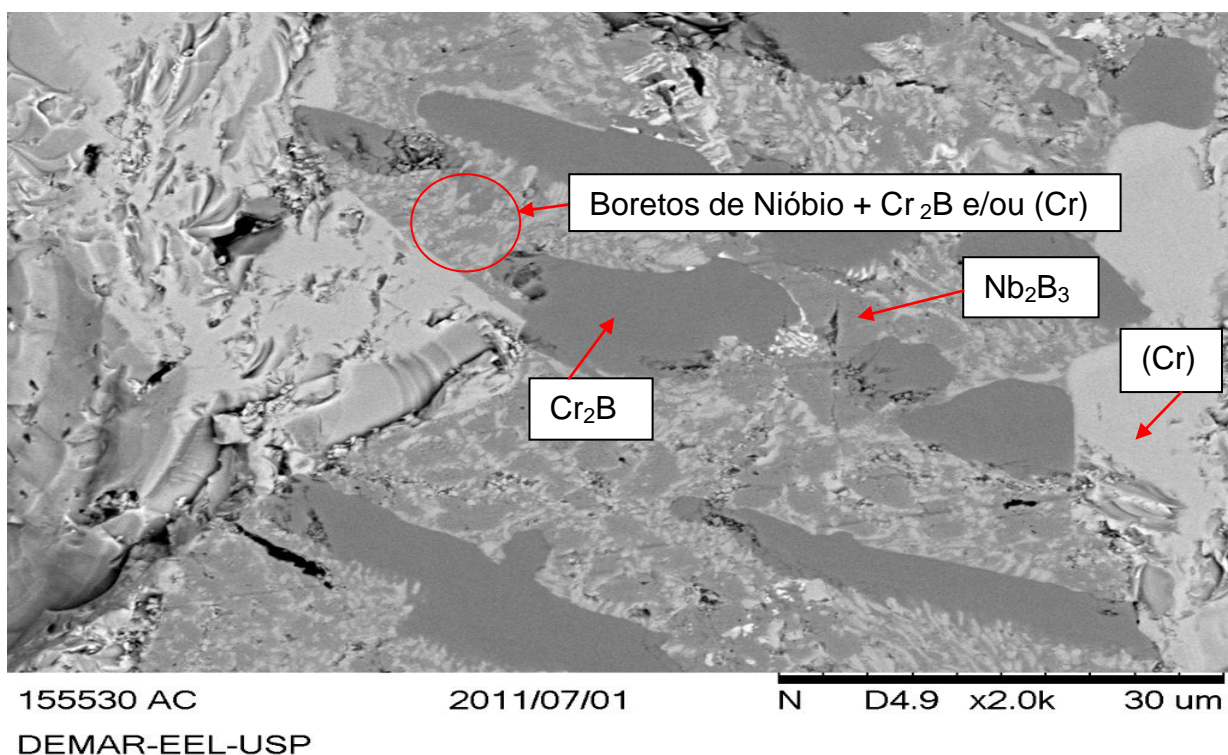


Figura 42 – Micrografia da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

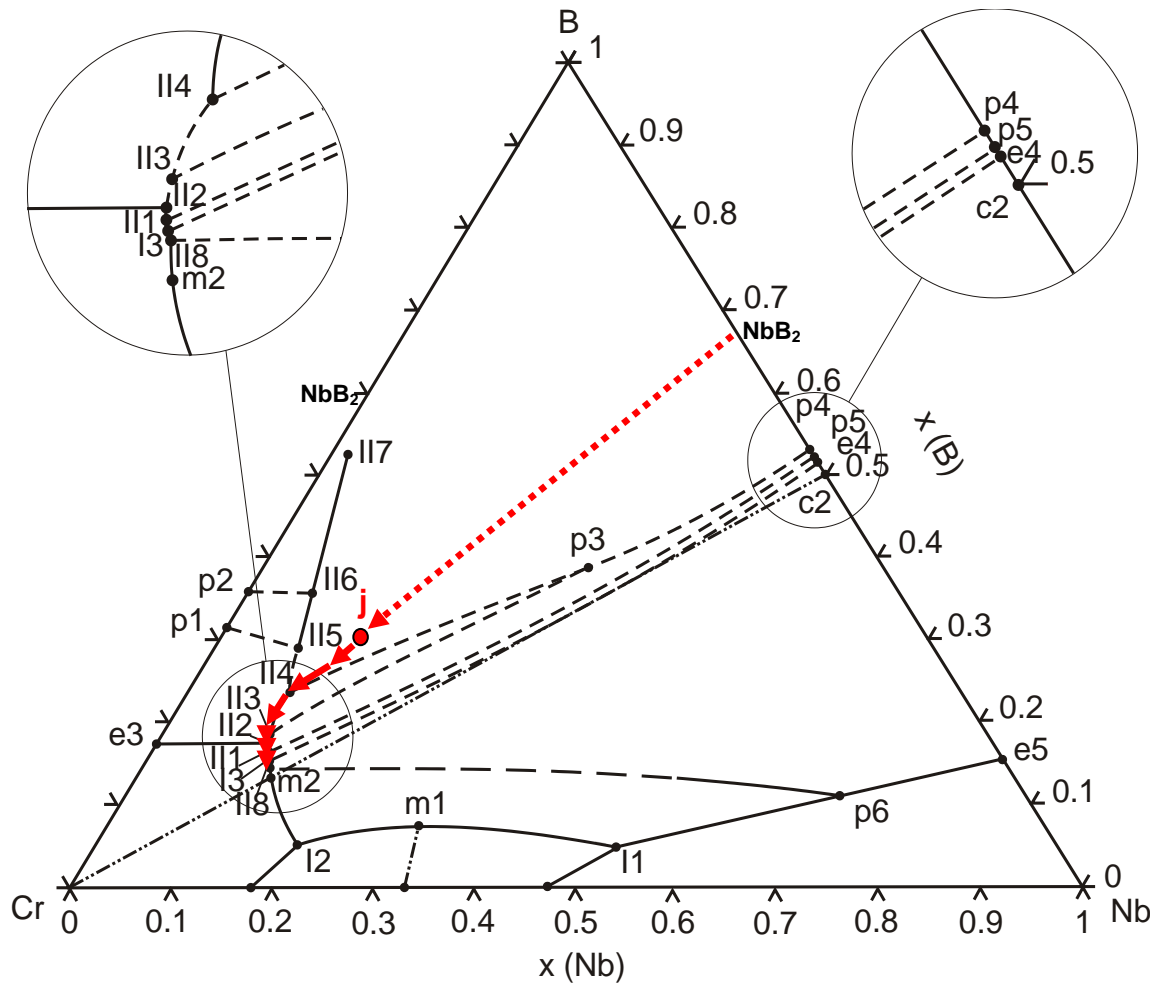


Figura 43 – Projeção *liquidus* da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 33 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₅ B ₆	21,4	13,7	2,90	22,45	3,15
Nb ₂ B ₃	19,4	17,6	3,35	18,7	2,995
NbB ₂	17,0	11,8	2,961	-	3,28
Cr ₂ B	17,6	37,3	4,2498	7,409	14,7118
(Cr)	24,0	19,6	2,89	-	-

Tabela 34 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “j” - BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Cr)	0,99 ± 0,08	99,01 ± 0,08	4
Cr ₂ B	0,58 ± 0,13	99,42 ± 0,13	4
Nb ₂ B ₃	32,754 ± 3,02	67,25 ± 3,02	5

Liga k: 30Nb55Cr15B

A Figura 44 apresenta o difratograma da amostra “k” de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de três fases: Cr_2Nb , Nb_3B_2 e (Cr). Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 35 e as proporções relativas de Nb : Cr medidas por EDS estão apresentadas na Tabela 36.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 45, obtida via MEV, confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. O precipitado primário da fase Nb_3B_2 se apresenta com tonalidade de cinza intermediária. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase Nb_3B_2 , $65,20 \pm 0,74$ %at.Nb : $34,80 \pm 0,74$ %at.Cr (Tabela 36), indica uma solubilidade de Cr de 20,88 %at.Cr. A fase (Cr) é caracterizada pelo tom de cinza escuro, com morfologia de pequenas placas e as proporções relativas medidas por EDS nesta região para a fase (Cr), $3,20 \pm 0,13$ %at.Nb : $96,80 \pm 0,13$ %at.Cr (Tabela 36), indica uma solubilidade de Nb de 3,20 %at.Nb. A fase Cr_2Nb é identificada na respectiva micrografia pelo tom de cinza mais claro. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região da amostra para a fase Cr_2Nb equivalente a 29,91 %at.Nb : 70,09 %at.Cr (Tabela 36), está ligeiramente maior que o intervalo de solubilidade 32,0 a 38,5 %at.Nb e 61,5 a 68,0 %at.Cr na fase Cr_2Nb , para isoterma de 1200 °C, no sistema binário Cr-Nb, Figura 5.

A Figura 46 reapresenta o caminho de solidificação esperado para esta liga, conforme previsto no estudo experimental da projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], indicando precipitação primária da fase Nb_3B_2 , seguida da sequência de solidificações simultâneas de Nb_3B_2 e de Cr_2Nb , calha (m1-l2), conforme a transformação $L \leftrightarrow \text{Nb}_3\text{B}_2 + \text{Cr}_2\text{Nb}$, finalizando com a precipitação do eutético ternário (l2), $\text{Nb}_3\text{B}_2 + \text{Cr}_2\text{Nb} + (\text{Cr})$.

Liga k: 30Nb55Cr15B

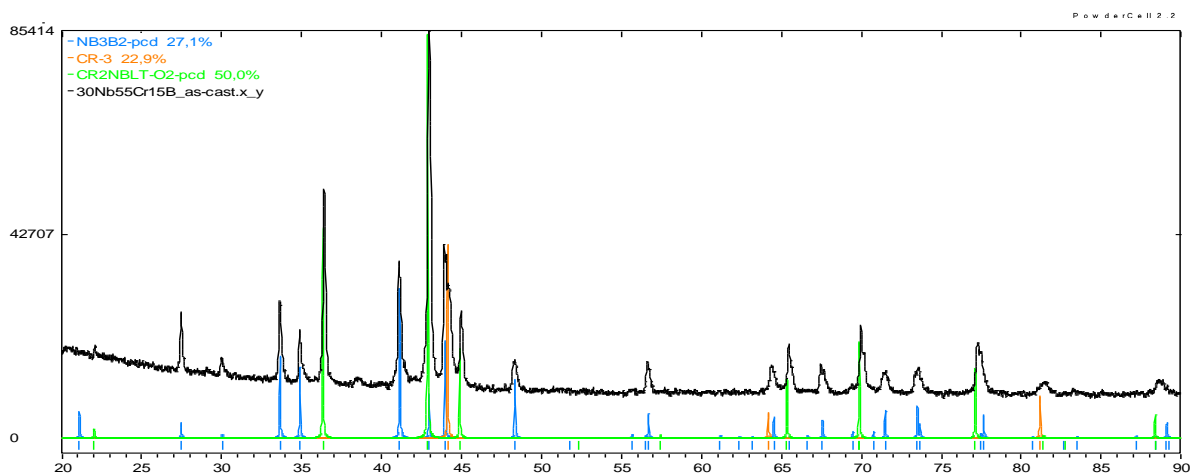


Figura 44 – Difratoograma da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

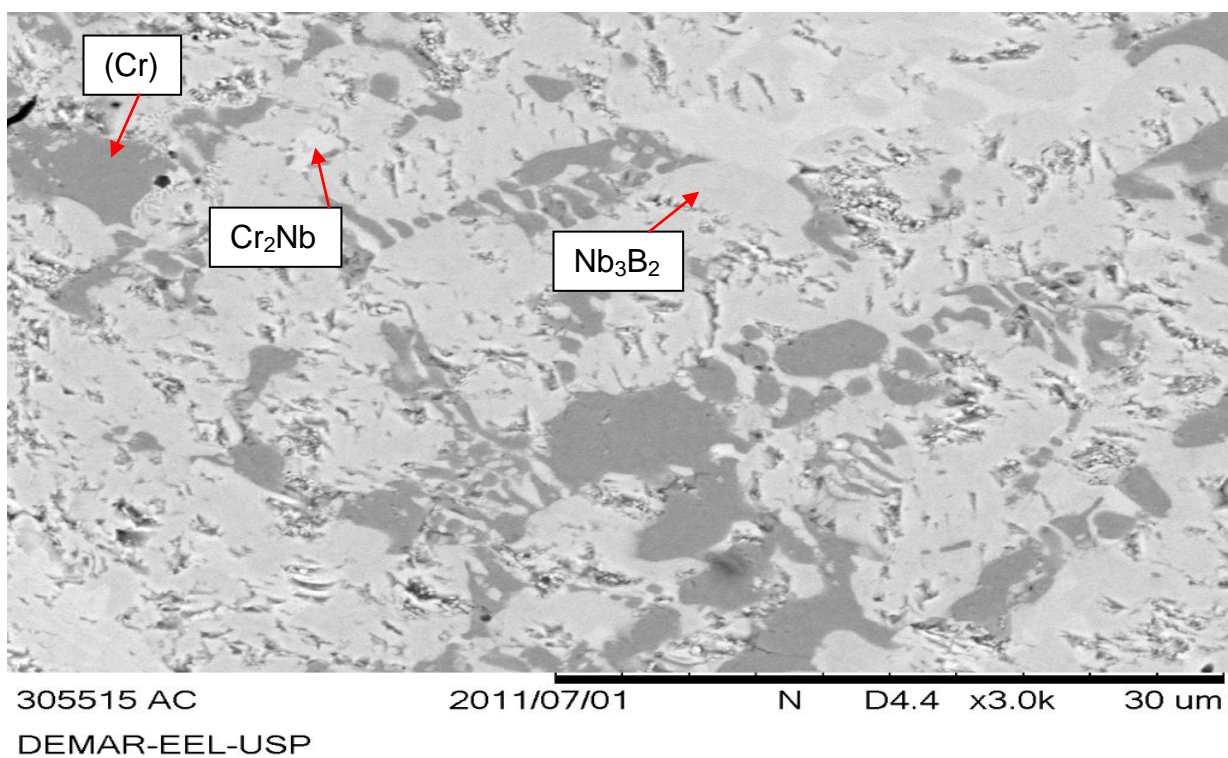


Figura 45 – Micrografia da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

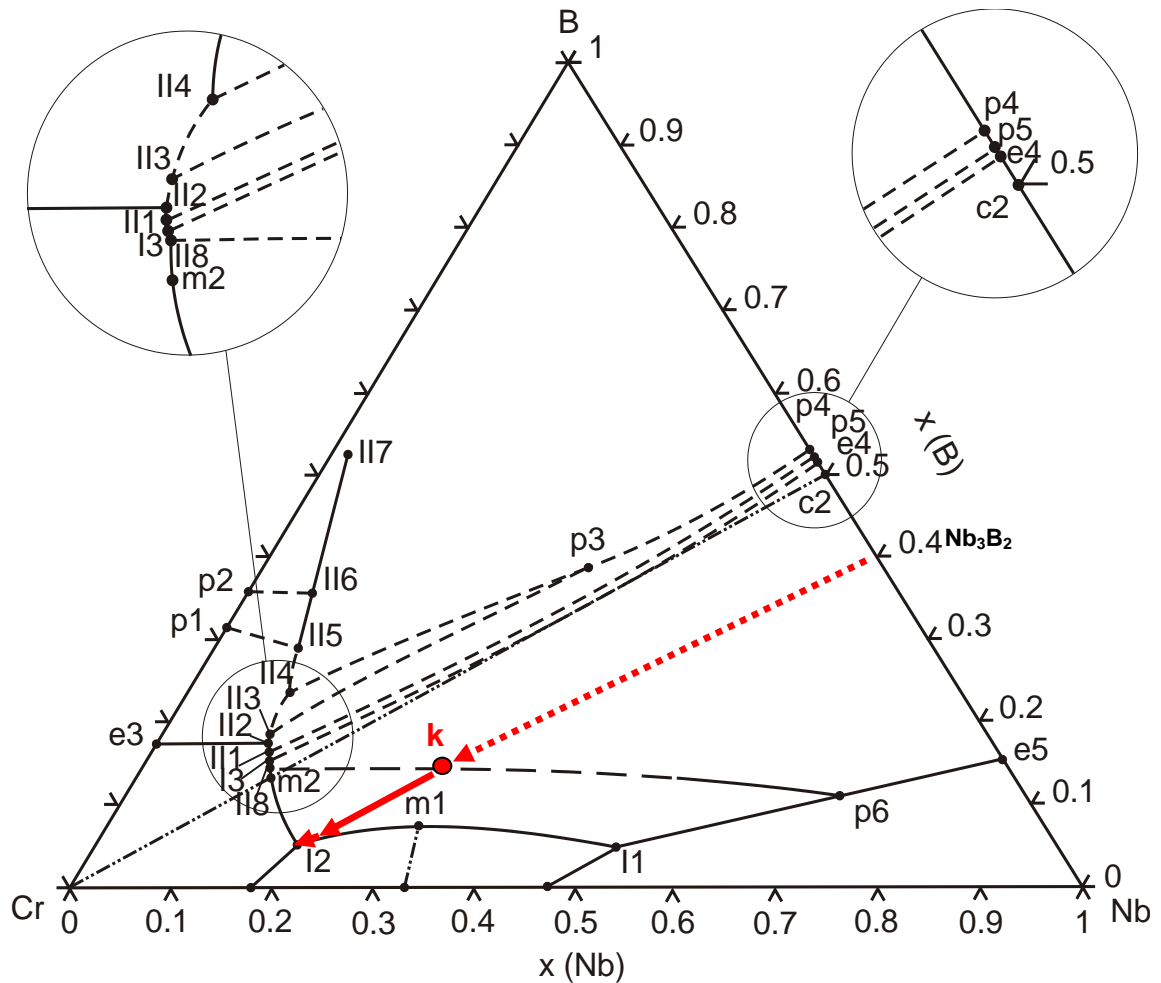


Figura 46 – Projeção *liquidus* da amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 35 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₃ B ₂	26,6	27,1	5,95	-	3,245
(Cr)	24,0	22,9	2,90	-	-
Cr ₂ Nb	29,7	50,0	6,99	-	-

Tabela 36 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para a amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
Nb₃B₂	65,20 ± 0,74	34,80 ± 0,74	4
(Cr)	3,20 ± 0,13	96,80 ± 0,13	5
Cr₂Nb	29,91 ± 0,33	70,09 ± 0,33	4

Liga I: 33Nb25Cr42B

A Figura 47 apresenta o difratograma da amostra “I” de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de cinco fases: Nb_3B_2 , Cr_2Nb , (Cr), NbB e NbB_2 . Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 37 e as proporções relativas de Nb : Cr medidas por EDS estão apresentadas na Tabela 38.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 48, obtida via MEV, confirma quatro das cinco fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. A fase (Cr) não apresenta contraste suficiente para que possa ser indicada na micrografia, em função da amplitude de contraste utilizada na sua obtenção.

O precipitado primário da fase NbB_2 se apresenta com coloração de cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes na micrografia. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase NbB_2 equivalente a $27,75 \pm 0,59$ %at.Nb : $72,26 \pm 0,59$ %at.Cr (Tabela 38), indica uma solubilidade máxima de Cr no composto NbB_2 de 24,09 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 66,7 %at.

A fase NbB é a fase de maior fração volumétrica presente na microestrutura e se apresenta com tom de cinza intermediário formando grandes placas arredondadas, sendo que as proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase NbB equivalente a $95,81 \pm 0,11$ %at.Nb : $4,19 \pm 0,11$ %at.Cr (Tabela 38), indica uma solubilidade de Cr no composto NbB de 2,1 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 50,0 %at.

As grandes placas arredondadas de coloração clara presentes na micrografia da amostra no estado bruto de fusão correspondem às fases de maiores números atômicos presentes na microestrutura $\text{Cr}_2\text{Nb} + \text{Nb}_3\text{B}_2$. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase Nb_3B_2 equivalente a $60,56 \pm 1,54$ %at.Nb : $39,44 \pm 1,54$ %at.Cr (Tabela 38), indica uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb_3B_2 de 23,66 %at.Cr, calculado considerando o valor de

B constante e igual a 40,0 %at. A fase (Cr) se apresenta em pequena quantidade e com tonalidade de cinza um pouco mais intensa que da fase NbB.

Pela proposta de Gigolotti *et al.*[145], reapresentada na Figura 49 é esperado para esta liga, precipitação primária da fase NbB₂, porém devido à inhomogeneidade desta amostra não é possível estabelecer o caminho de solidificação com base no estudo experimental da projeção *liquidus* proposta por [145].

Liga I: 33Nb25Cr42B “BF”

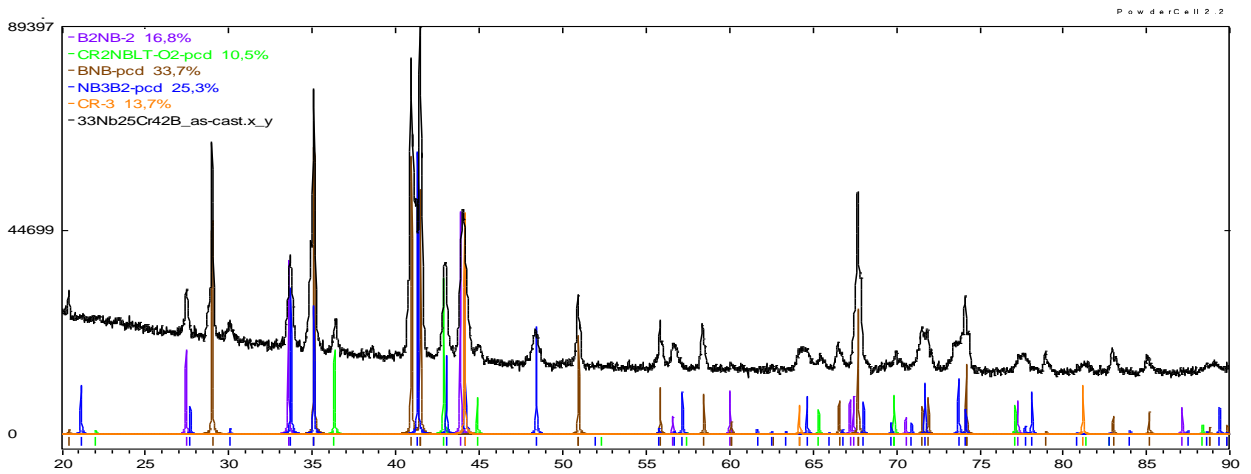


Figura 47 – Difratoograma da amostra “I” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

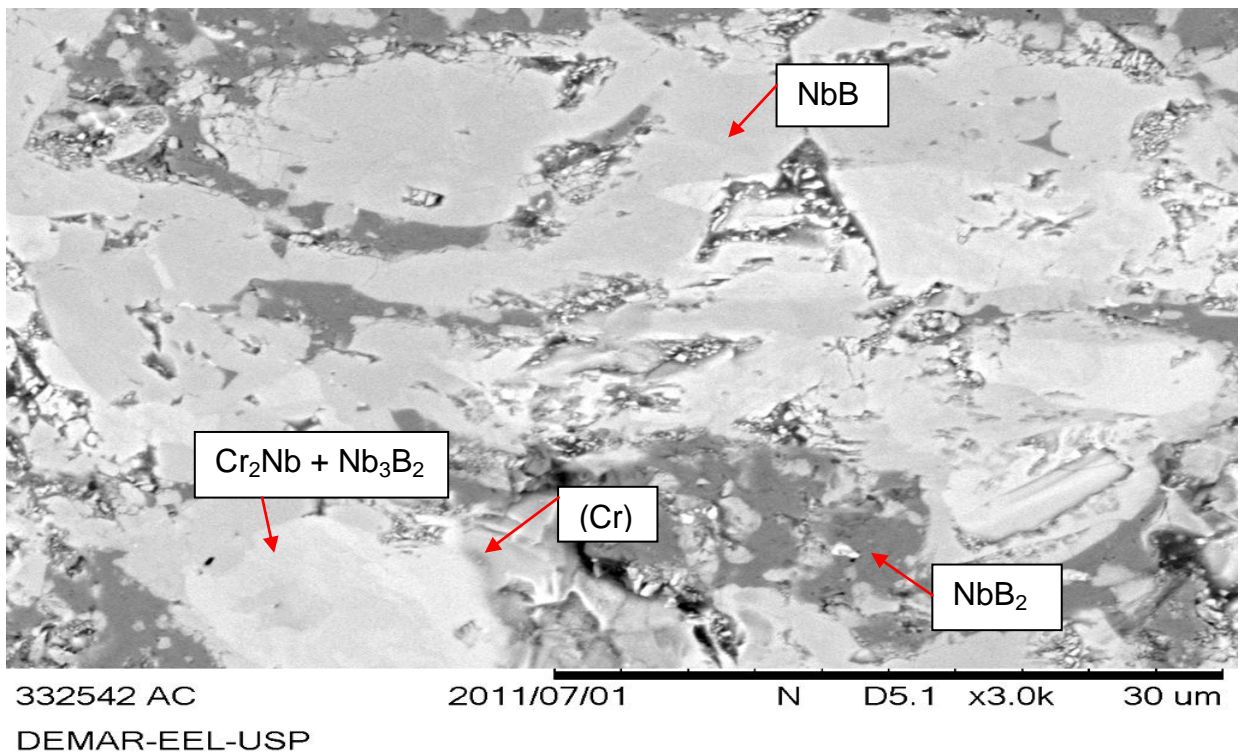


Figura 48 – Micrografia da amostra “I” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

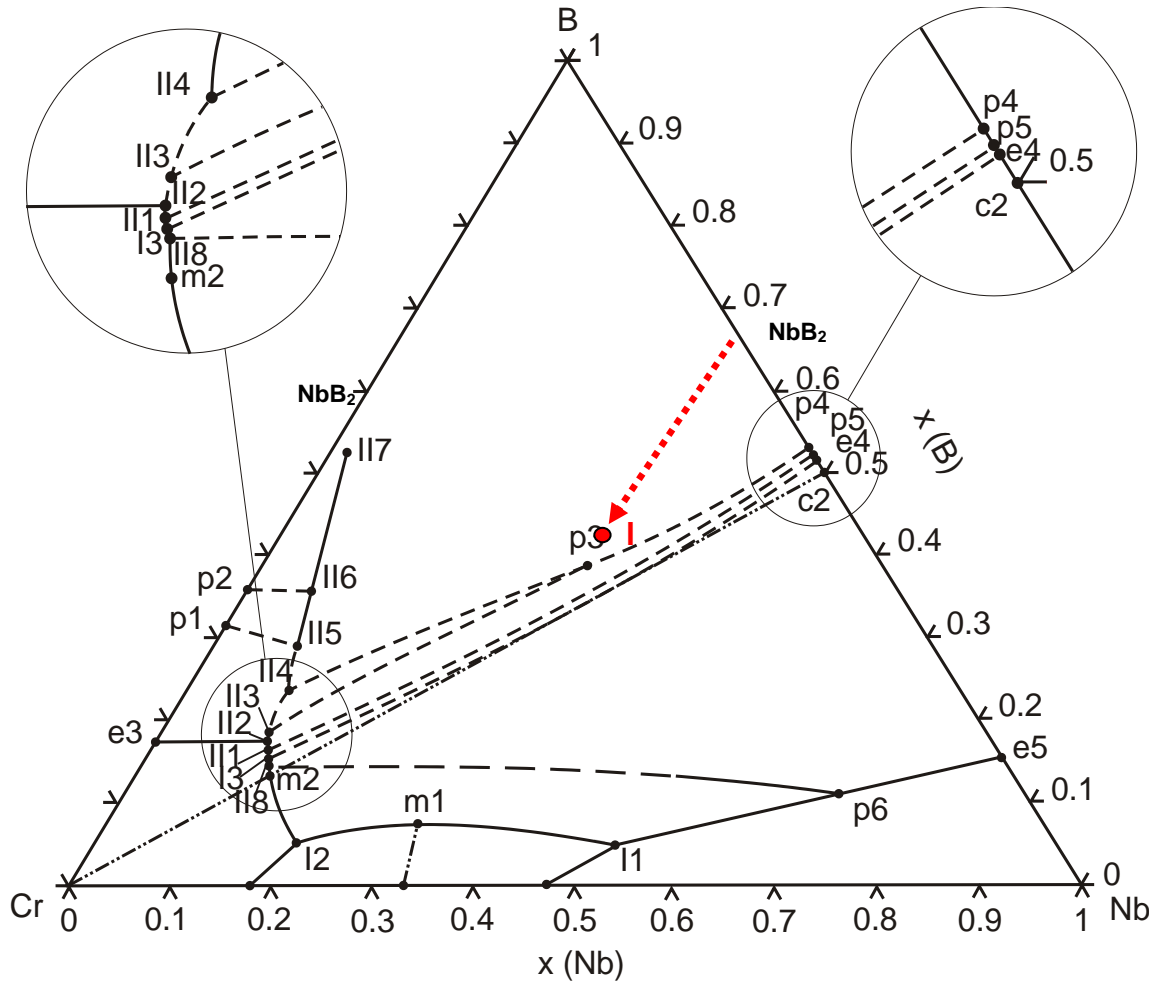


Figura 49 – Projeção *liquidus* da amostra “I” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %Cr – 42 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 37 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “I” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	23,0	33,7	3,29	8,70	3,155
Nb ₃ B ₂	26,6	25,3	5,94	-	3,22
NbB ₂	17,0	16,8	3,08	-	3,25
Cr ₂ Nb	29,7	10,5	6,991	-	-
(Cr)	24,0	13,7	2,90	-	-

Tabela 38 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “I” - BF de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Cr)	3,45	96,55	1
NbB	95,81 ± 0,11	4,19 ± 0,11	4
NbB₂	27,75 ± 0,59	72,26 ± 0,59	2
Nb₃B₂	60,56 ± 1,54	39,44 ± 1,54	4

Liga m: 42Nb04Cr54B

A Figura 50 apresenta o difratograma da amostra “m” de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de quatro fases NbB_2 , Nb_3B_4 , NbB e (Nb). O difratograma indica também que a fase NbB é a de maior fração volumétrica presente na microestrutura. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 39.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 51, obtida via MEV, no modo elétrons retroespalhados, confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. O precipitado primário da fase NbB_2 e o precipitado da fase Nb_3B_4 não apresentam contrastes suficientes para que possam ser indicados individualmente na micrografia da amostra no estado bruto de fusão. A fase NbB é identificada pelo tom de cinza intermediário, com morfologia de grandes blocos, confirmando o resultado de difração de raios X ser a fase de maior proporção presente na micrografia. A fase (Nb) se apresenta com uma proporção relativa em % volumétrica muito pequena e se forma na última região a se solidificar. Essa fase é identificada pelo tom de cinza o mais claro entre os tons de cinza presentes na micrografia da amostra no estado bruto de fusão. Regiões de precipitação simultânea das fases NbB / Nb_3B_4 / NbB_2 , também estão indicadas na micrografia da amostra no estado bruto de fusão.

A Figura 52 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB_2 , seguida da sequência de solidificação simultânea de NbB + (Nb) (e5-p6) conforme a transformação $L \leftrightarrow NbB + (Nb)$. A presença da fase Nb_3B_4 na microestrutura, que não pode ser explicada pela projeção liquidus descrita é justificada pela inomogeneidade da amostra ocorrida durante o processo de fusão no forno a arco.

Liga m: 42Nb04Cr54B “BF”

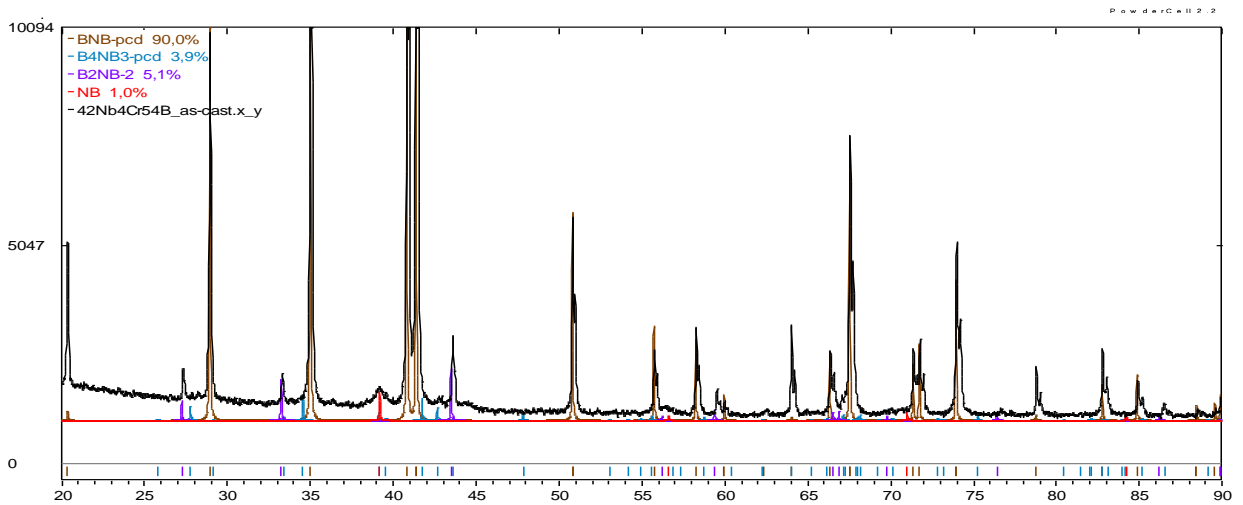


Figura 50 – Difratoograma da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

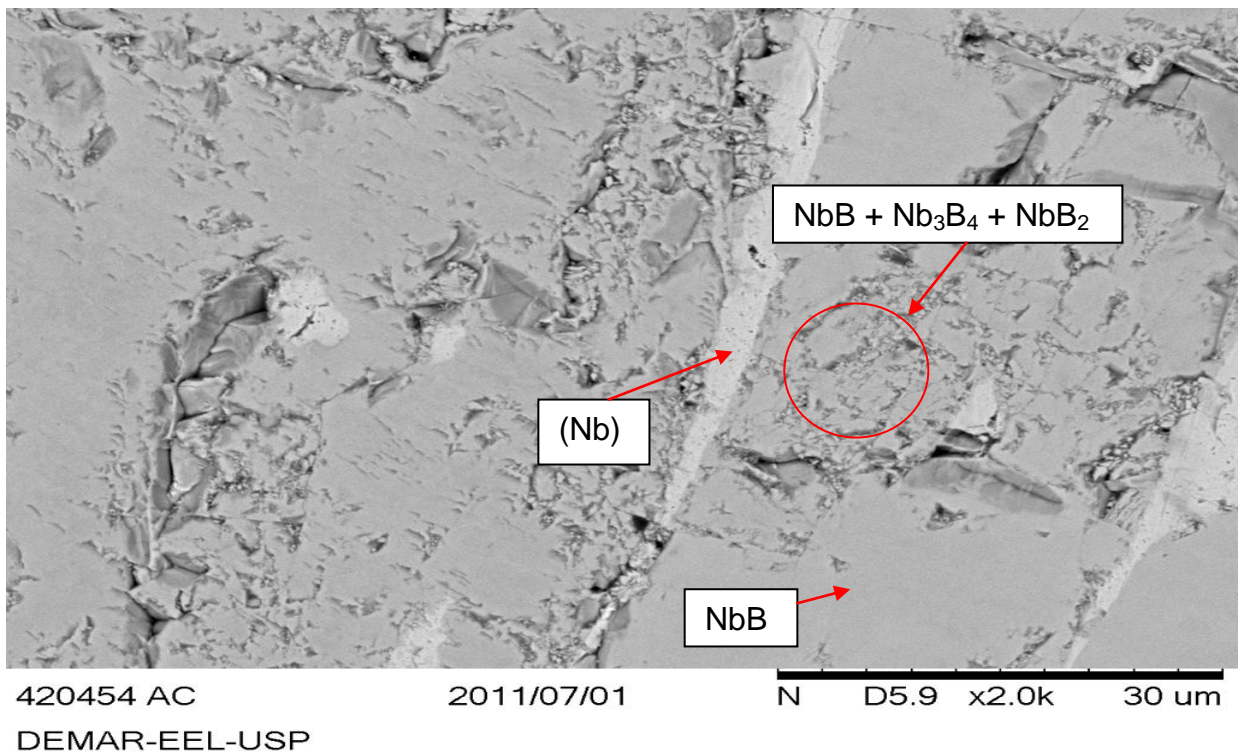


Figura 51 – Micrografia da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

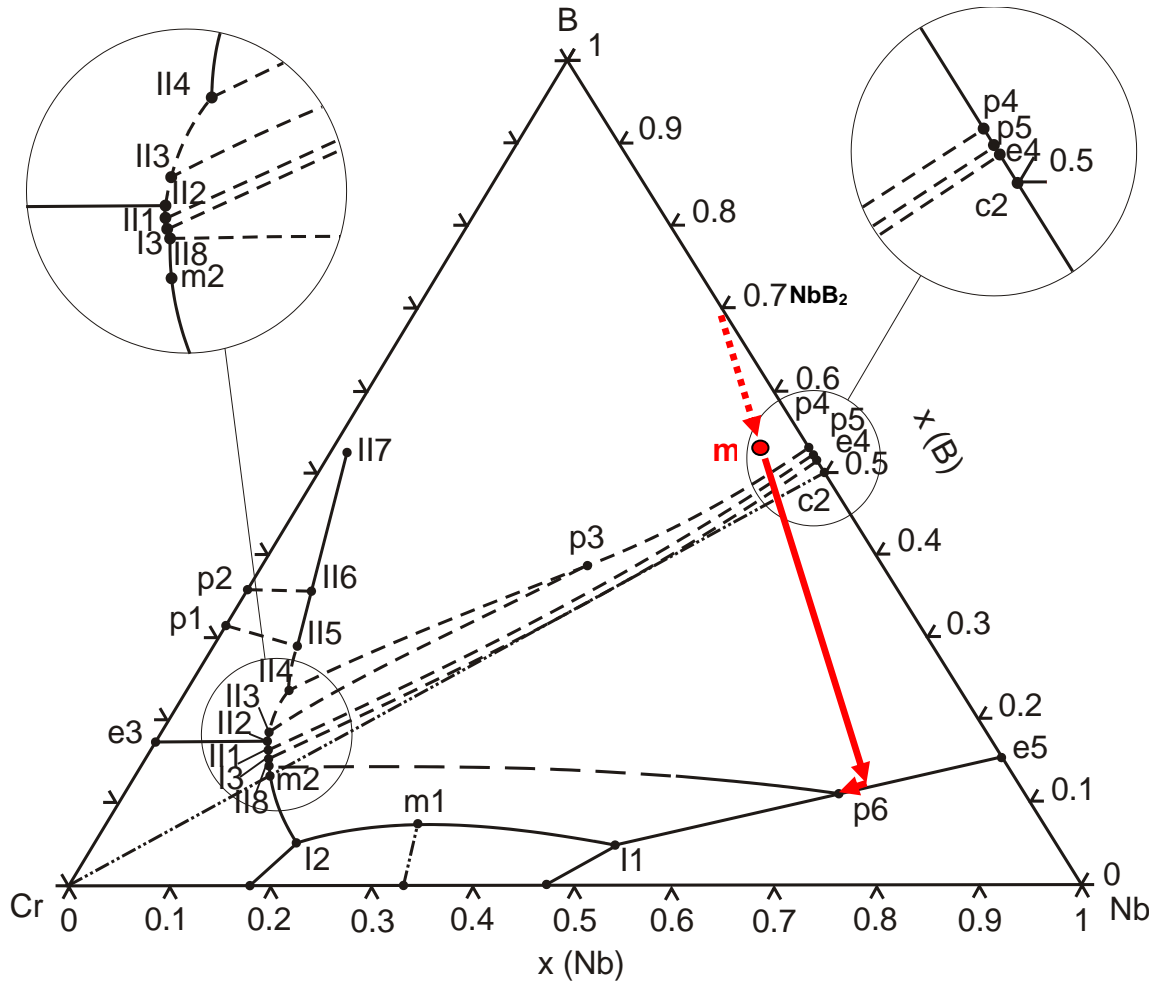


Figura 52 – Projeção *liquidus* da amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 39 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “m” - BF de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	23,0	90,0	3,297	8,72	3,166
NbB ₂	17,0	5,1	3,111	-	3,271
Nb ₃ B ₄	20,4	3,9	3,1428	3,3033	13,80
(Nb)	41,0	1,0	3,25	-	-

Liga n: 45Nb05Cr50B

A Figura 53 apresenta o difratograma da amostra “n” de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de três fases Nb_3B_4 , Nb_5B_6 e NbB. O difratograma indica também que a fase NbB é a de maior fração volumétrica presente na microestrutura. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 40.

A micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 54, obtida via MEV, no modo elétrons retroespalhados, confirma as fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X. O precipitado primário da fase Nb_3B_4 se apresenta com coloração cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes na micrografia da amostra no estado bruto de fusão, com morfologia de grandes placas.

A fase NbB é identificada pelas regiões de tom de cinza claro envolvendo as placas da fase Nb_3B_4 , juntamente com precipitados da fase Nb_5B_6 identificada pelo tom de cinza intermediário

A Figura 55 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase Nb_3B_4 , seguida da sequência de solidificação simultânea de $Nb_5B_6 + NbB$, calha (e4-I3) conforme a transformação $L \leftrightarrow Nb_5B_6 + NbB$.

Liga n: 45Nb05Cr50B “BF”

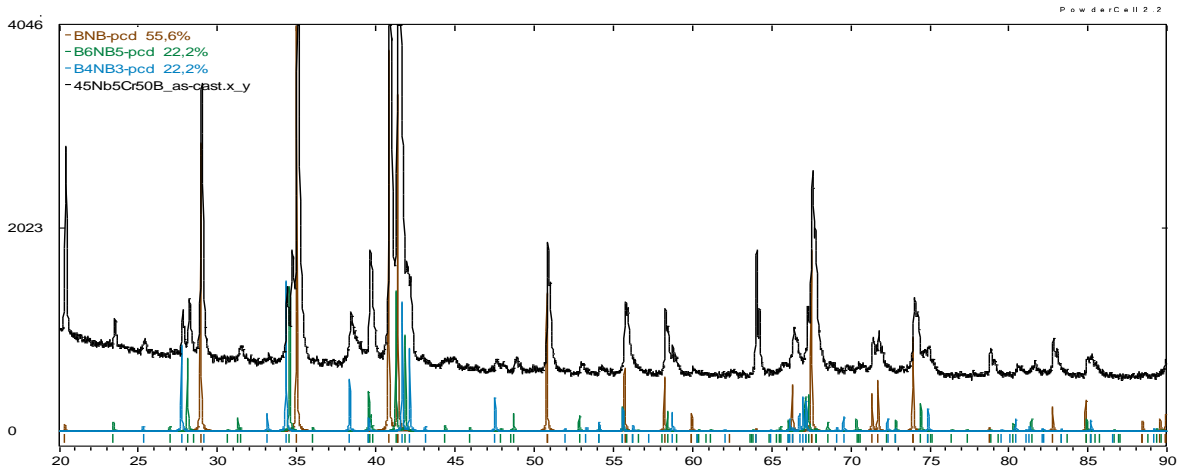


Figura 53 – Difratoograma da amostra “n” BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

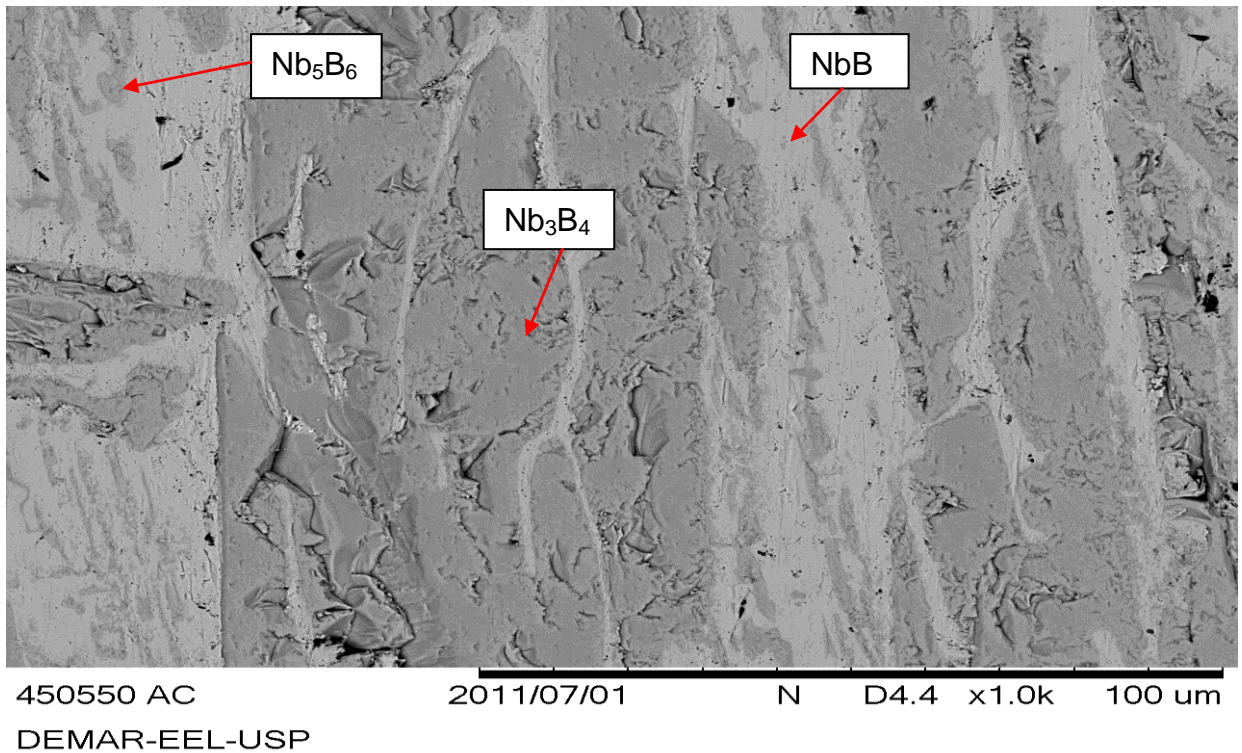


Figura 54 – Micrografia da amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

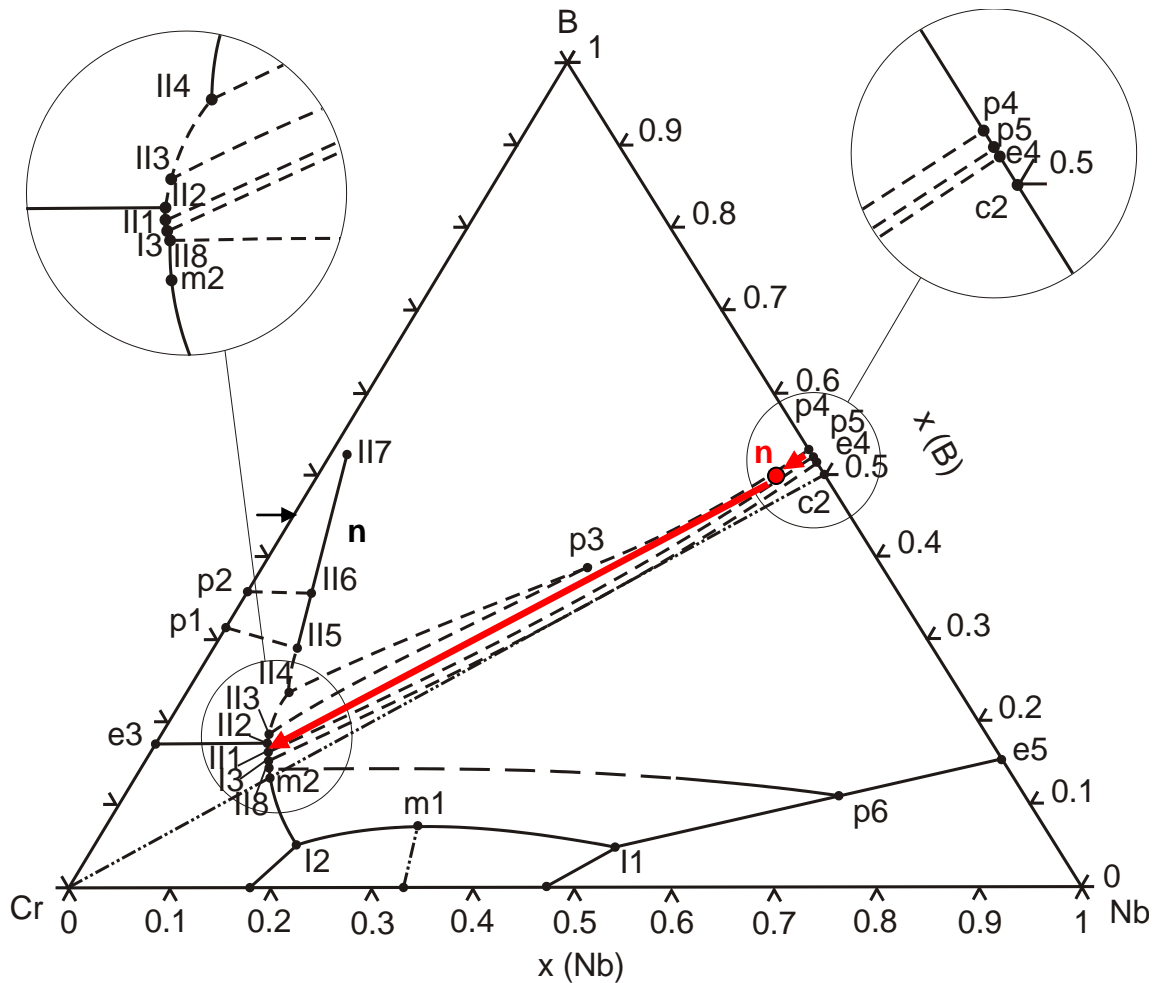


Figura 55 – Projeção *liquidus* da amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 40 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “n” - BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	23,0	55,6	3,297	8,72	3,166
Nb ₃ B ₄	20,4	22,2	3,142	3,3033	14,076
Nb ₅ B ₆	21,4	22,2	22,767	3,1567	3,3034

Liga o: 55Nb30Cr15B

A Figura 56 apresenta o difratograma da amostra “o” de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de quatro fases (Nb), NbB, Nb₃B₂ e Cr₂Nb. Com exceção da fase NbB₂, as demais fases são as mesmas observadas nas amostras “e” e “g”. Os valores estimados por tentativa e erro para os parâmetros de rede assim como as quantidades relativas, em percentagem volumétrica, destas fases na microestrutura da amostra estão apresentados na Tabela 41.

A Figura 57 apresenta a micrografia da amostra no estado bruto de fusão, confirmando as quatro fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X, indicando que a microestrutura é formada por precipitado primário da fase NbB, na forma de pequenas placas cinza, a mais escura entre os tons de cinza presentes na micrografia. A fase Cr₂Nb se apresenta com coloração de cinza intermediária, formando pequenas placas alongadas nos contornos da região de precipitação da fase NbB. A fase Nb₃B₂ também é caracterizada na micrografia, por tom de cinza intermediário, porém, com morfologia de espinha de peixe. A fase (Nb) é representada pelas regiões mais claras presente na micrografia.

A Figura 58 reapresenta pela proposta de Gigolotti *et al.* [145] o caminho de solidificação esperado para esta amostra, indicando precipitação primária da fase NbB, seguida da sequência de solidificação simultânea de Nb₃B₂ e de (Nb), calha (p6-l1) e finalizando com o eutético ternário $L \leftrightarrow (Nb) + Nb_3B_2 + Cr_2Nb$ (l1), na última região a solidificar.

Liga o: 55Nb30Cr15B “BF”

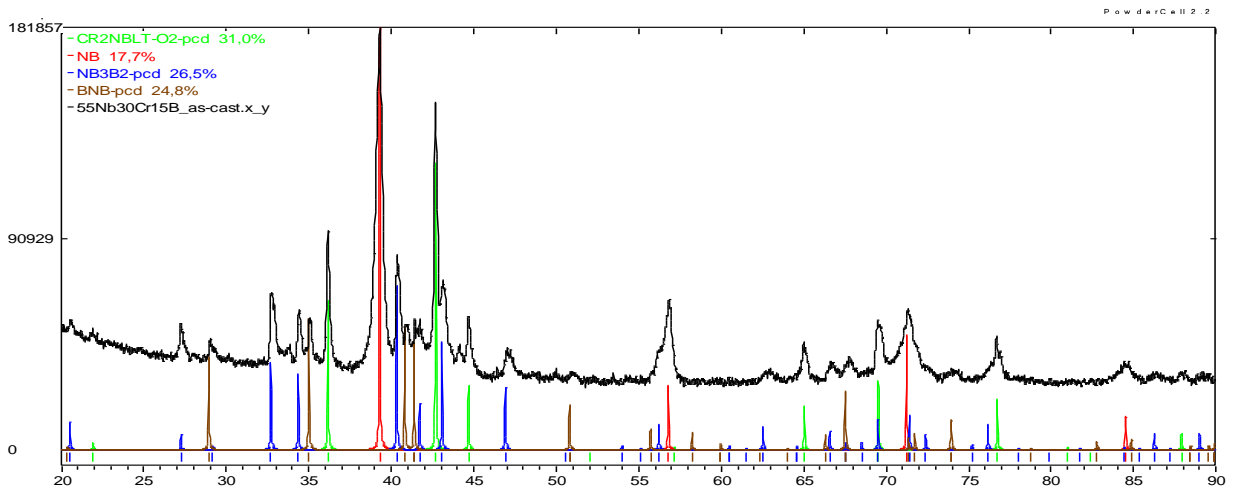


Figura 56 – Difratoograma da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

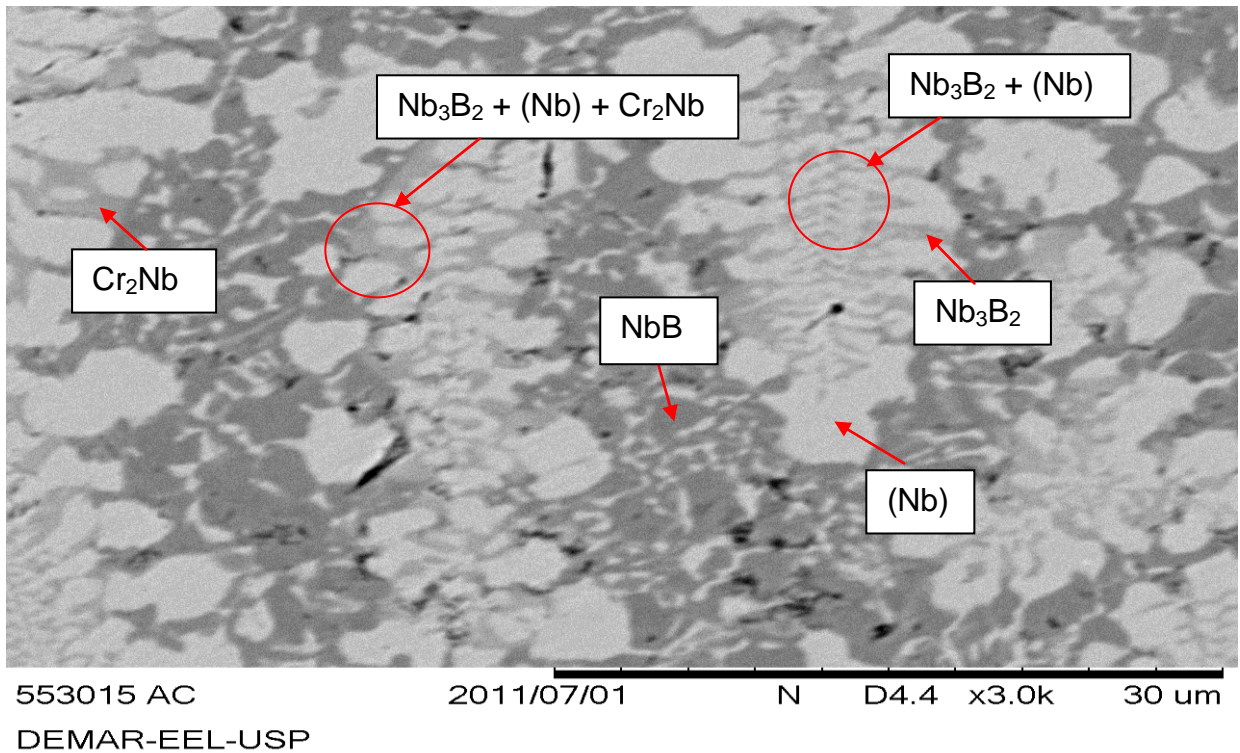


Figura 57 – Micrografia da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

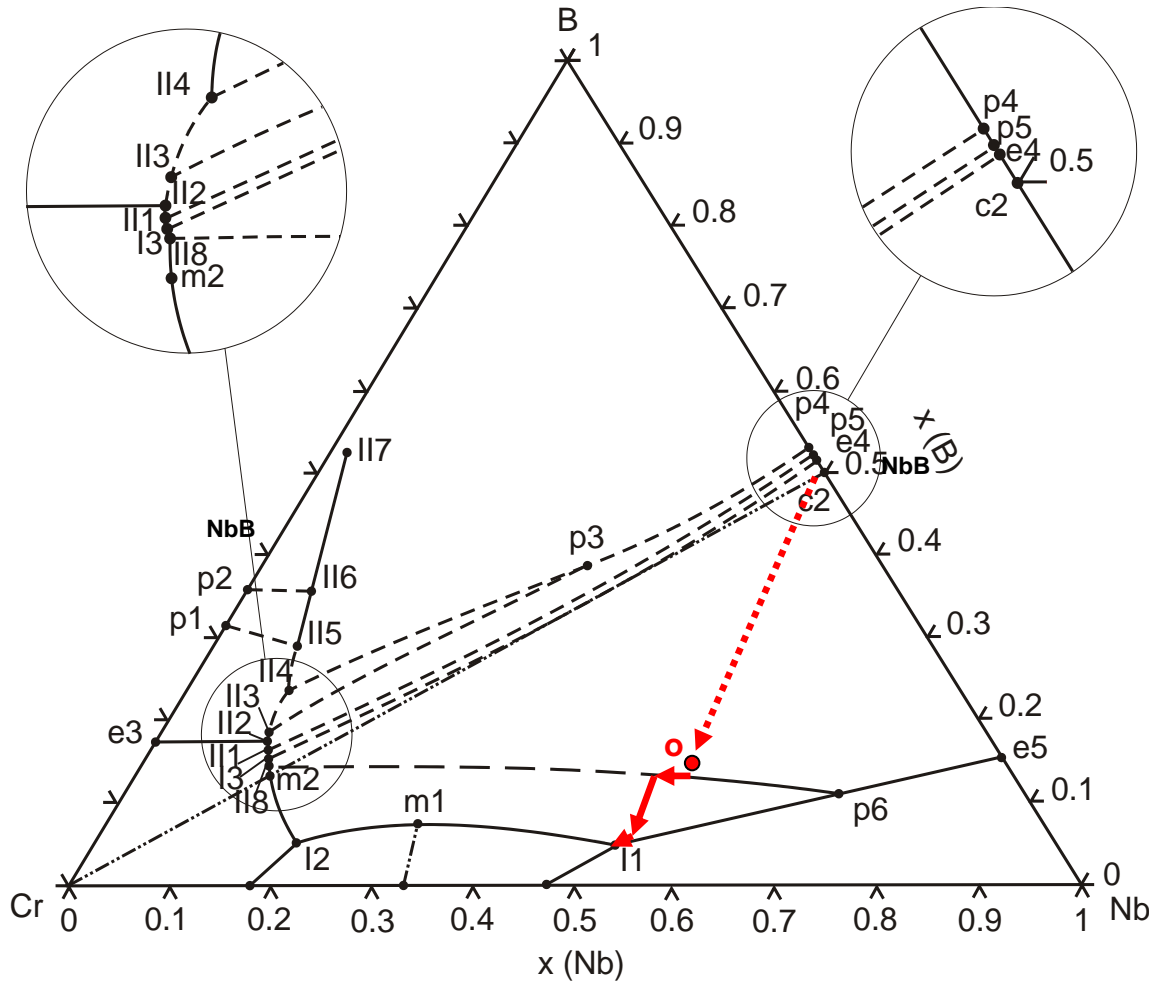


Figura 58 – Projeção *liquidus* da amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B. (adaptado de Gigolotti *et al* [145]).

Tabela 41 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “o” - BF de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	23,0	24,8	3,297	8,70	3,166
Nb ₃ B ₂	26,6	26,5	6,12	-	3,27
Cr ₂ Nb	29,7	31,0	7,02	-	-
(Nb)	41,0	17,7	3,24	-	-

6.2 Ligas tratadas termicamente

6.2.1 Análise das ligas tratadas a 1200 °C/300h (a, b, c, d, e, f, e g)

Liga a: 05Nb65Cr30B

A Figura 59 apresenta os difratogramas da amostra "a" de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases Cr_2B , (Cr), NbB_2 e Nb_2B_3 e após tratamento térmico a 1200 °C/300h, indicando a presença das fases Cr_2B , (Cr), Nb_3B_4 , NbB_2 e Nb_3B_2 . A fase Nb_2B_3 caracterizada na amostra no estado bruto de fusão desapareceu da microestrutura com o tratamento térmico. As fases Nb_3B_2 e Nb_3B_4 que não estavam presentes na amostra no estado bruto de fusão, surgiram na microestrutura com o tratamento térmico aplicado.

A micrografia da amostra após tratamento térmico e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 60. A micrografia da amostra tratada confirma as fases Cr_2B , (Cr), Nb_3B_4 e Nb_3B_2 identificadas no difratograma da amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h, Figura 59, enquanto a fase NbB_2 não apresenta contraste suficiente para que possa ser indicada na respectiva micrografia.

O precipitado primário da fase Cr_2B , na micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h se apresenta com tonalidade de cinza o mais escuro, entre os tons de cinza presentes, tendo sido medida a proporção de 0,64 %at.Nb : 99,36 Cr.

A região fina da microestrutura apresenta precipitação simultânea de boretos de Nb com Cr_2B e/ou (Cr), além de (Cr).

A fase Nb_3B_2 é a de tonalidade mais clara presente na micrografia da amostra tratada, devido o maior número atômico entre as fases presentes na amostra.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 42. Os valores de parâmetros de rede obtidos para as fases na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software

FullProf [147], estão relacionados na Tabela 43. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Cr_2B , nas amostras no estado bruto de fusão $a = 4,231 \text{ \AA}$, $b = 7,38 \text{ \AA}$ e $c = 14,65 \text{ \AA}$ e os valores obtidos para a amostra tratada termicamente $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ $a = 4,26 \text{ \AA}$, $b = 7,37 \text{ \AA}$ e $c = 14,60 \text{ \AA}$ são compatíveis com os valores médios reportados por diferentes autores para esta fase no binário Cr-B ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$, $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$ e $c = 14,696 \pm 0,091 \text{ \AA}$), conforme Tabela 9, sugerindo uma solubilidade desprezível de Nb nesta fase. Não foram encontradas na literatura pesquisada informações referentes aos parâmetros de rede da fase Cr_2B associados à solubilidade de Nb neste composto. No entanto, Kuz'ma *et al.* [35] reportam que a solubilidade de Nb na fase Cr_2B é menor que 5 %at.Nb para o sistema ternário Nb-Cr-B na condição de tratamento térmico a $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$.

O valor de parâmetro de rede obtido para a fase NbB_2 , $a = b = 2,93 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ está abaixo da média de valores reportados por diferentes autores ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$), Tabela 3, para o sistema binário Nb-B. O valor do parâmetro de rede $c = 3,20 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão é menor que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$), enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 3,35 \text{ \AA}$ obtido para esta mesma fase na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é maior que a média de valores reportados por diferentes autores. A diminuição do valor dos parâmetros de rede $a = b$ é justificada, no sistema ternário Nb-Cr-B, em função da fase NbB_2 dissolver até 15 %at.Cr a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ segundo Kuz'ma *et al.* [35], que é compatível com uma substituição de átomos de Nb por átomos de Cr nesta fase, justificada pelo menor raio atômico do Cr (125 pm) em relação ao raio atômico do Nb (146 pm). Os valores reportados por Kuz'ma *et al.* [35] para isoterma $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, no limite de solubilidade são: $a = b = 3,050 \text{ \AA}$ e $c = 3,268 \text{ \AA}$. A diminuição dos valores dos parâmetros "a" e "b" concomitante com o aumento do parâmetro "c" está compatível com a variação destes parâmetros ao

longo do intervalo de composição de estabilidade da fase NbB₂ no sistema binário Nb-B [149], explicado pela constância das ligações Me-B desta fase neste binário.

Os valores de parâmetros de rede para a fase Nb₂B₃ reportados por Okada *et al.* [17] ($a = 3,3058 \text{ \AA}$ e $b = 19,4810 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$) foram os únicos encontrados na literatura. Para identificação desta fase no difratograma na amostra no estado bruto de fusão foi necessário alterar os parâmetros “a” de $3,3058 \text{ \AA}$ para $3,4058 \text{ \AA}$ e “c” de $3,1293 \text{ \AA}$ para $3,0800 \text{ \AA}$.

O valor obtido para os parâmetros de rede, $a = b = c = 2,88 \text{ \AA}$, para a fase (Cr), tanto na amostra no estado bruto de fusão, como na amostra tratada, está compatível com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$), conforme Tabela 11 (estrutura tipo W) e inferior ao valor $2,8943 \pm 0,0030 \text{ \AA}$ reportado por Thoma e Perepezko [40], para amostras no campo bifásico Cr-NbCr₂, na condição de tratamento térmico $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme Tabela 6, este último pode ser explicado pela diferença de raio atômico pela substituição de átomos de Nb por Cr quando da solução sólida (Cr).

O valor de parâmetro de rede $a = 3,3033 \text{ \AA}$ obtido para a fase Nb₃B₄ na amostra tratada termicamente é compatível com a média de valores reportados na literatura por diferentes autores para o sistema binário Nb-B ($a = 3,311 \pm 0,016 \text{ \AA}$), conforme Tabela 3, enquanto os valores de parâmetros de rede $b = 14,11 \text{ \AA}$ e $c = 3,18 \text{ \AA}$ são maiores que a média de valores reportados na literatura, Tabela 3, ($b = 14,089 \pm 0,018 \text{ \AA}$ e $c = 3,138 \pm 0,005 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₃B₂, $a = b = 5,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,22 \text{ \AA}$, na amostra tratada termicamente, são menores que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$), indicando solubilização de cromo nesta fase, conforme reportado por Kuz'ma *et al.* [35], isto é justificado em função do raio atômico do Cr (125 pm) ser menor que o raio atômico do Nb (146 pm), sugerindo que esta solubilização se processou de forma substitucional.

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 42, e por processo de refinamento automático, Tabela 43, na amostra tratada

termicamente a 1200 °C/300h é de 0,01% a 0,81%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 6.12 \text{ \AA}$, da fase Nb_3B_4 .

As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/300h estão apresentados na Tabela 44. A fase Nb_3B_2 não foi confirmada por esta técnica na amostra no estado bruto de fusão.

Valores relativos de até aproximadamente 1,5 %at.Nb : 98,5 %at.Cr foram obtidos na fase (Cr), indicando em relação ao valor esperado pelo diagrama mostrado na Figura 5, diminuição da solubilidade deste elemento no (Cr) quando átomos de B são adicionados à solução binária. Entretanto o valor relativo medido de Nb e Cr na fase (Cr) de $1,22 \pm 0,03$ e $98,78 \pm 0,03$ respectivamente estão em boa concordância com o reportado por Thoma e Perepezko [40] de $1,20 \pm 0,24$ %at.Nb. Os baixos valores relativos de Nb obtidos na fase Cr_2B , $0,66 \pm 0,30$ %at.Nb, na amostra no estado bruto de fusão e $0,64 \pm 0,35$ %at.Nb, na amostra tratada, Tabela 44, sugerem que sua solubilidade na estrutura desta fase é pouco relevante e está de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de difração de raios X. Para o microconstituente eutético foram medidos valores relativos de Nb, na amostra no estado bruto de fusão $11,69 \pm 1,74$ %at.Nb e $14,13 \pm 3,49$ %at.Nb, na amostra tratada. A fase Nb_3B_2 , na amostra tratada, atingiu dimensões tais, que permitiram sua medida, apresentando a proporção aproximada de 44,55 %at.Nb : 55,45 %at.Cr, o que equivale a uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb_3B_2 de 33,27 %at.Cr, na amostra tratada, calculado considerando o valor de B constante e igual a 40 %at. A alta solubilidade observada é compatível com os 25% reportado por Kuz`ma *et al.* [35] considerando-se a diferença de temperatura entre os dois experimentos e a baixa confiabilidade desta técnica quando átomos de B estão presentes na amostra. Não foi possível determinar valores de Nb na região monofásica (Cr), na amostra tratada, devido não ter sido observadas regiões garantidamente monofásicas de (Cr).

A análise comparativa da micrografia da amostra no estado bruto de fusão Figura 15 com a micrografia da amostra tratada Figura 60 da liga a: 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B indica que houve um significativo transporte de matéria em grandes distâncias. Porém, as condições de tratamento térmico de 1200 °C/300h, não foram suficientes para se atingir o equilíbrio

termodinâmico, sugerindo a possibilidade de tempos mais longos e/ou temperaturas mais elevadas.

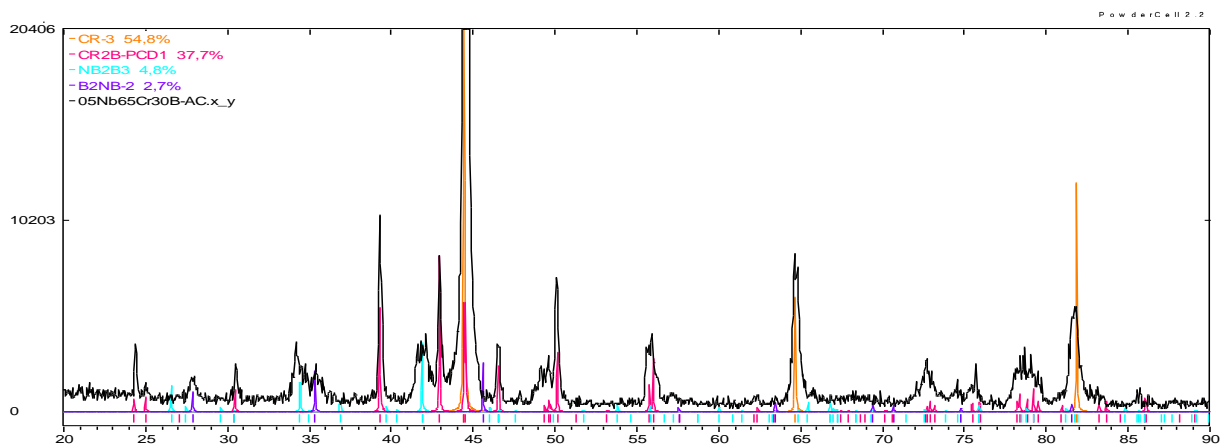
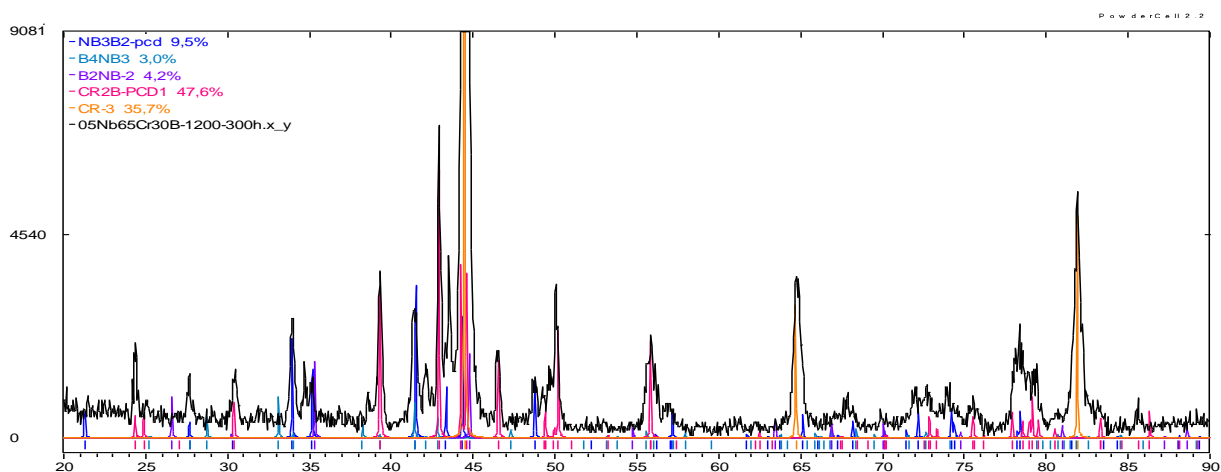
Liga a: 05Nb65Cr30B “BF”**Liga a: 05Nb65Cr30 “TT” (1200 °C/300h)**

Figura 59 – Difractogramas das amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb - 65 %at.Cr - 30 %at.B.

Tabela 42 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
		BF	TT	a		b		c	
				BF	TT	BF	TT	BF	TT
Cr ₂ B	17,6	37,7	47,6	4,231	4,26	7,38	7,37	14,65	14,6
NbB ₂	17,0	2,7	4,2	2,93	2,93	-	-	3,20	3,35
Nb ₂ B ₃	19,4	4,8	-	3,4058	-	19,481	-	3,08	-
(Cr)	24,0	54,8	35,7	2,88	2,88	-	-	-	-
Nb ₃ B ₄	20,4	-	3,0	-	3,18	-	14,11	-	3,3033
Nb ₃ B ₂	26,6	-	9,5	-	5,9	-	-	-	3,22

Tabela 43 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “a” - TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Cr ₂ B	15,1	33,7	4,2659	7,3682	14,6021
NbB ₂		2,1	2,9367	-	3,3308
(Cr)		55,7	2,8783	-	-
Nb ₃ B ₄		2,1	3,1670	14,1874	3,2768
Nb ₃ B ₂		6,4	5,9068	-	3,2320

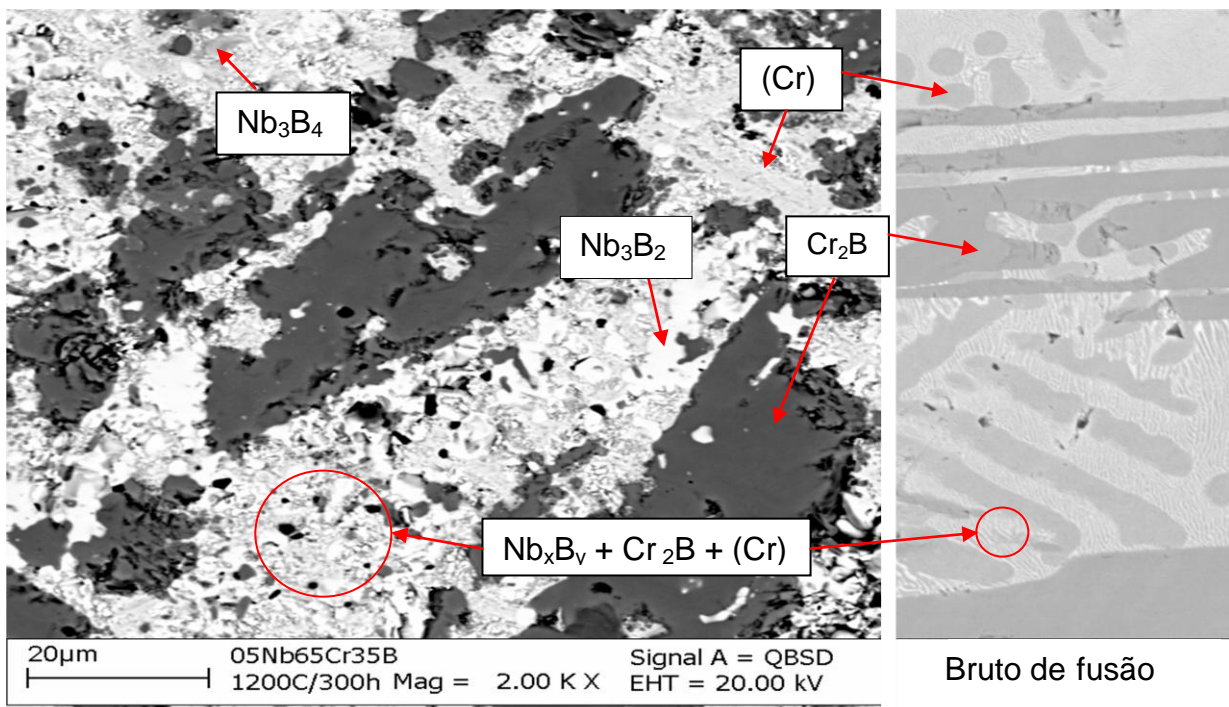


Figura 60 – Micrografia da amostra “a” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

Tabela 44 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “a” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 05 %at.Nb – 65 %at.Cr – 30 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
BF	Nb₃B₂	-	-	-
	(Cr)	1,22 ± 0,03	98,78 ± 0,03	03
	Cr₂B	0,66 ± 0,30	99,34 ± 0,30	06
	Nb₂B₃ + (Cr)	11,69 ± 1,74	88,31 ± 1,74	08
TT 1200 °C/ 300 h	Nb₃B₂	44,55 ± 3,38	55,45 ± 3,38	05
	(Cr)	-	-	-
	Cr₂B	0,64 ± 0,35	99,36 ± 0,35	03
	Nb₂B₃ + (Cr)	14,13 ± 3,49	85,87 ± 3,49	02

Liga b: 10Nb60Cr30B

A Figura 61 apresenta os difratogramas da amostra “b” de composição 10 %at.Nb- 60 %at.Cr – 30 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases, Cr_2B , (Cr), NbB_2 , Nb_2B_3 e Nb_5B_6 e após tratamento térmico a 1200 °C/300h, indicando a presença das fases Cr_2B , (Cr), Nb_2B_3 , Nb_5B_6 e Nb_3B_2 . A fase NbB_2 caracterizada na amostra no estado bruto de fusão desapareceu da microestrutura com o tratamento térmico. A fase Nb_3B_2 , que não estava presente na amostra no estado bruto de fusão, surgiu na microestrutura com o tratamento térmico aplicado.

A micrografia da amostra após tratamento térmico e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 62. A micrografia da amostra tratada confirma as fases de maior fração volumétrica presentes na microestrutura Cr_2B e (Cr), sendo que as demais fases não apresentam contrastes e/ou tamanhos suficientes, estando indicadas como boretos de $\text{Nb}_x\text{B}_y + \text{Cr}_2\text{B}$.

A fase Cr_2B é caracterizada na micrografia da amostra tratada pela morfologia de grandes placas de coloração cinza o mais escuro entre os tons de presentes.

A fase (Cr) é identificada na micrografia por ser a mais clara formando grandes placas arredondadas. As fases Nb_2B_3 , Nb_5B_6 e Nb_3B_2 são as de menores frações volumétricas presentes na microestrutura.

A micrografia da amostra tratada a 1200 °C/300h, Figura 62, indica que ocorreu uma transferência de massa importante em grandes distâncias, em função da mudança significativa da morfologia das fases, em relação a amostra no estado bruto de fusão.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 45. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 46. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

O valor de parâmetro de rede obtido na fase NbB₂, na amostra no estado bruto de fusão $a = b = 2,96 \text{ \AA}$ é menor que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 3,100 \text{ \AA} \pm 0,011 \text{ \AA}$), enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 3,28 \text{ \AA}$ obtido para esta mesma amostra é compatível com a média de valores reportados na literatura ($c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede $a = 4,2498 \text{ \AA}$, $b = 7,409 \text{ \AA}$ e $c = 14,7118 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr₂B, na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$, $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$ e $c = 14,696 \pm 0,091 \text{ \AA}$), para o sistema binário Cr-B, conforme Tabela 9. Não foram encontradas na literatura pesquisada informações referentes aos parâmetros de rede da fase Cr₂B associados à solubilidade de Nb neste composto. No entanto, Kuz'ma *et al.* [35] reporta que a solubilidade de Nb na fase Cr₂B é menor que 5 %at.Nb para o sistema ternário Nb-Cr-B na condição de tratamento térmico de $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$.

O valor de parâmetro de rede $a = 3,35 \text{ \AA}$ obtido para a fase Nb₂B₃, na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é maior que o único valor reportado na literatura ($a = 3,3058 \text{ \AA}$). Os valores de parâmetros de rede $b = 18,70 \text{ \AA}$ e $c = 2,995 \text{ \AA}$ obtidos para esta fase tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada estão abaixo dos únicos valores reportados na literatura para esta fase ($b = 19,481 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$).

Os valores obtidos para os parâmetros de rede $a = b = c = 2,895 \text{ \AA}$ para a fase (Cr), na amostra no estado bruto de fusão e, $a = b = c = 2,88 \text{ \AA}$ na amostra tratada estão compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$), conforme Tabela 11, para estrutura tipo W, bem como para o valor de $a = 2,8943 \pm 0,0030 \text{ \AA}$ reportado por Thoma e Perepezko [41], conforme Tabela 6, no campo bifásico Cr-NbCr₂, na condição de tratamento térmico $1200 \text{ }^\circ\text{C}/75\text{h}$.

Os valores de parâmetros de rede $a = 22,45 \text{ \AA}$, $b = 2,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,15 \text{ \AA}$ obtidos na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada

termicamente 1200 °C /300h para a fase Nb₅B₆ são menores que a média de valores reportados na literatura ($a = 22,768 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $b = 3,155 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,301 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 5,89 \text{ \AA}$ e $c = 3,22 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Nb₃B₂ na amostra tratada termicamente são menores que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$). Os valores dos parâmetros de rede, para esta fase estão compatíveis com o reportado por Kuz`ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma de 1400 °C/50h, que indica uma solubilidade máxima de Cr de 25,0 %at.Cr no limite de solubilidade, conforme Figura 9. Os valores de parâmetros de rede obtidos para esta fase estão em concordância com os valores obtidos para a liga “a”.

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 45 e por processo de refinamento automático, Tabela 46, na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h é de 0,04% a 0,43%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $a = 3,35 \text{ \AA}$ da fase Nb₃B₂.

Os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS nas fases (Cr), Cr₂B, Nb₃B₂ e no microconstituente eutético Nb₃B₂ + (Cr), para as amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C /300h estão apresentados na Tabela 47. As dimensões da fase Nb₃B₂, na amostra tratada se apresentam de forma a permitir sua medida por esta técnica e corresponde a proporção de 36,82 %at.Nb : 63,18 %at.Cr, o que equivale a uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb₃B₂ de 37,91 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 40 %at., o valor obtido é compatível com os 25 %at.Cr reportados por Kuz`ma *et al.* [35] considerando-se a diferença de temperatura entre os dois experimentos e a baixa confiabilidade desta técnica quando átomos de B estão presentes na amostra.

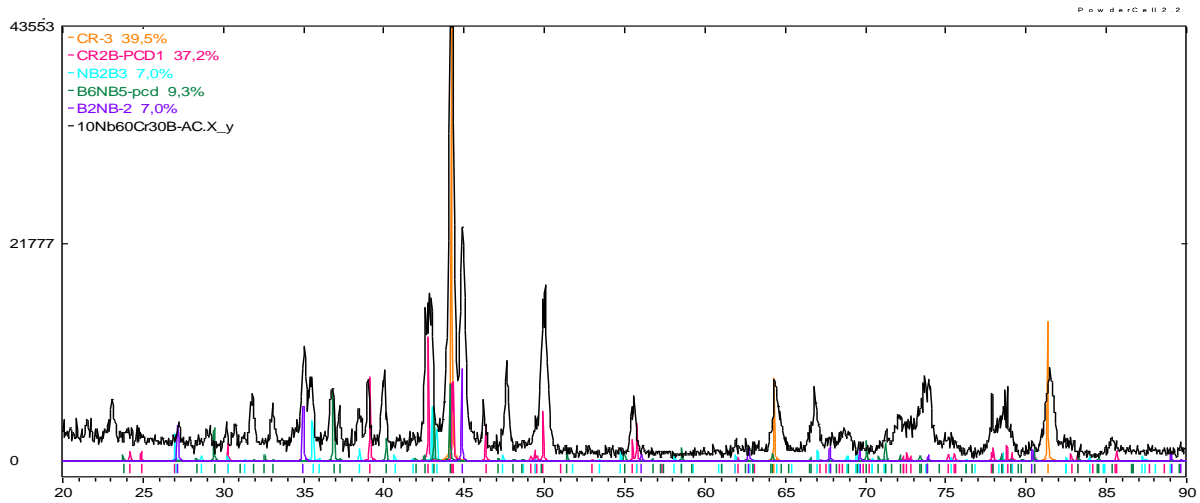
O baixo valor relativo de Nb = 1,03 medido na fase (Cr), na amostra no estado bruto de fusão, indica mais uma vez uma redução da solubilidade deste elemento em

relação ao esperado pelo diagrama da Figura 5, porém compatível com os valores $1,20 \pm 0,24$ %at.Nb medidos por Thoma e Perepezko [41].

Os baixos valores relativos de Nb medidos na fase Cr_2B (0,97 %at.Nb na amostra no estado bruto de fusão e $0,73 \pm 0,08$ %at.Nb na amostra tratada termicamente) sugerem que sua solubilidade na estrutura desta fase é pouco relevante. O microconstituente eutético foi medido apenas na amostra tratada cujo valor relativo encontrado para o Nb é igual a 14,66.

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X, e a análise comparativa da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 18, com aquela da amostra tratada, Figura 62, indica que as condições de tratamento térmico a 1200°C por 300 horas não foram suficientes para se atingir o equilíbrio termodinâmico.

Liga b: 10Nb60Cr30B “BF”



Liga b: 10Nb60Cr30B “TT” (1200 °C/300h)

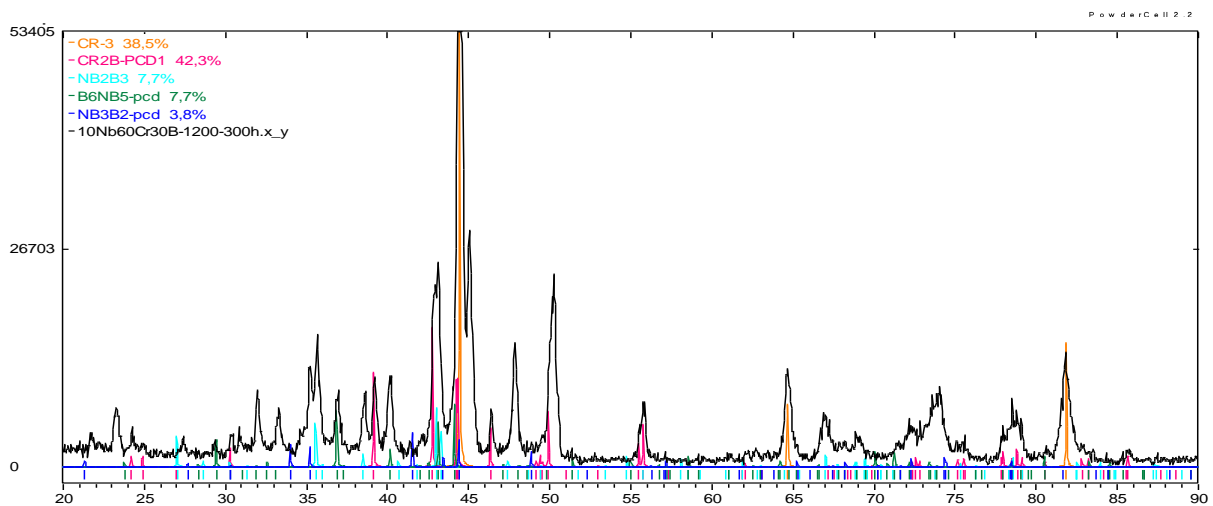


Figura 61 – Difratogramas das amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb - 60 %at.Cr - 30 %at.B.

Tabela 45 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
				a		b		c	
		BF	TT	BF	TT	BF	TT	BF	TT
NbB ₂	17,0	7,0	-	2,96	-	-	-	3,28	-
Cr ₂ B	17,6	37,2	42,3	4,2498	4,2498	7,409	7,409	14,7118	14,7118
Nb ₂ B ₃	19,4	7,0	7,7	3,35	3,35	18,7	18,7	2,995	2,995
(Cr)	24,0	39,5	38,5	2,895	2,88	-	-	-	-
Nb ₅ B ₆	21,4	9,3	3,8	2,90	2,90	22,45	20,45	3,15	3,15
Nb ₃ B ₂	26,6	-	3,8	-	5,89	-	-	-	3,22

Tabela 46 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “b” - TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Cr ₂ B	13,7	48,8	4,2498	7,4038	14,7101
Nb ₂ B ₃		5,6	3,3355	18,7346	2,9966
(Cr)		38,6	2,8812	-	-
Nb ₅ B ₆		4,9	22,3787	2,8947	3,1596
Nb ₃ B ₂		2,1	5,9102	-	3,2323

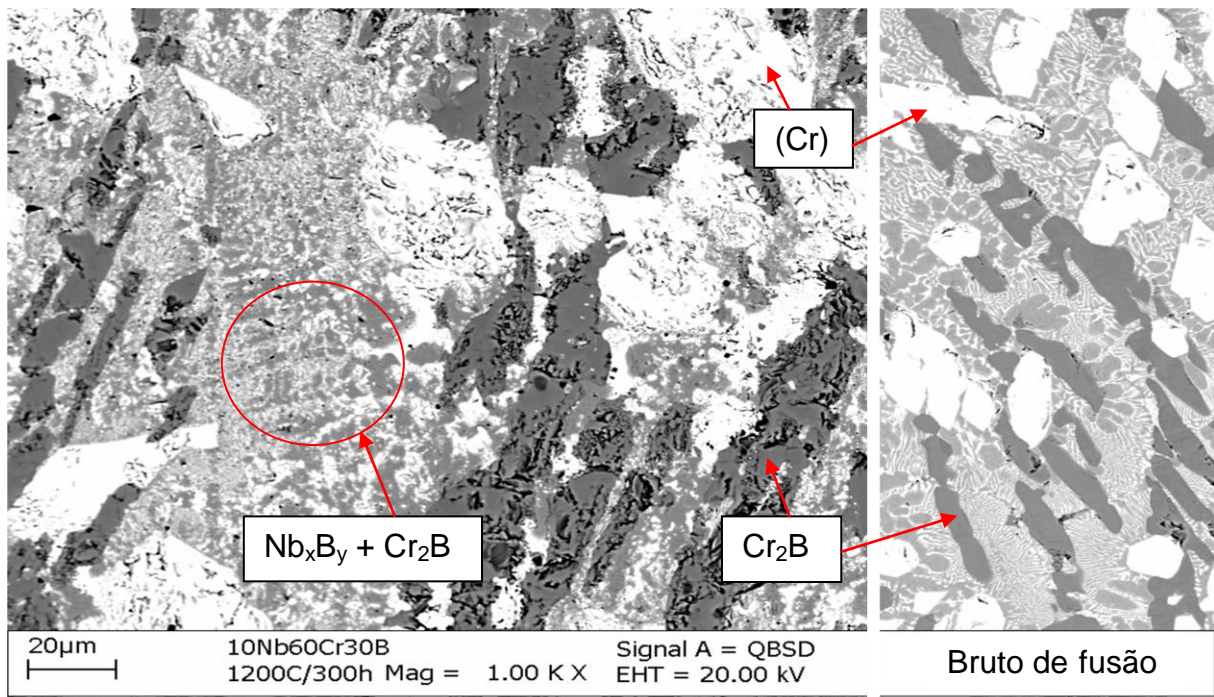


Figura 62 – Micrografia da amostra “b” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

Tabela 47 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “b” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 60 %at.Cr – 30 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
BF	Nb ₃ B ₂	-	-	-
	(Cr)	1,03	98,97	01
	Cr ₂ B	0,97	99,03	01
	Nb ₃ B ₂ + (Cr)	-	-	-
TT 1200 °C/ 300 h	Nb ₃ B ₂	36,82 ± 0,78	63,18 ± 0,78	02
	(Cr)	-	-	-
	Cr ₂ B	0,73 ± 0,08	99,27 ± 0,08	03
	Nb ₃ B ₂ + (Cr)	14,66	85,34	01

Liga c: 10Nb80Cr10B

Os difratogramas relativos à amostra “c” de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200 °C/300h apresentados na Figura 63 indicam a presença das fases (Cr), Cr₂Nb e Nb₃B₂ nas microestruturas das amostras.

A Figura 64 apresenta a micrografia da amostra após tratamento térmico a 1200 °C/300h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento.

As micrografias destas amostras indicam a presença de precipitado primário de (Cr), com morfologia dendrítica, juntamente com o microconstituente eutético Nb₃B₂ + (Cr) de morfologia lamelar, na última região a se solidificar. A tonalidade de cinza mais escuro da fase (Cr) e coloração clara da fase Nb₃B₂ é função dos seus números atômicos médios.

Verifica-se que entre a porção da micrografia correspondente a amostra no estado bruto de fusão e a micrografia da amostra tratada termicamente, Figura 64, que as proporções das fases presentes foram mantidas após o tratamento térmico 1200 °C/300h, porém sendo observado o coalescimento das fases presentes no microconstituente eutético indicando que a amostra deve ter atingido o estado de equilíbrio após tratamento. Observa-se também a presença de precipitados de Nb₃B₂ no interior das dendritas de (Cr), produto da diminuição do limite de solubilidade de Nb nesta fase.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 48. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 49. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores de parâmetros de rede $a = 5,88 \text{ \AA}$ e $c = 3,22 \text{ \AA}$ obtidos na amostra no estado bruto de fusão e $a = 5,94 \text{ \AA}$ e $c = 3,25 \text{ \AA}$ na amostra após tratamento térmico a 1200 °C/300h, para a fase Nb₃B₂, estão abaixo dos valores médios,

reportados por diferentes autores para esta fase no binário Nb-B, conforme Tabela 3, ($a = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$), indicando que ocorreu substituição de átomos de Nb por átomos de Cr nesta fase. Estes valores estão compatíveis com os resultados reportados por Kuz'ma *et al.* [35] para o limite de solubilidade de aproximadamente 25 %at.Cr na fase Nb_3B_2 sugerindo que não há variação significativa da solubilidade entre tratamentos a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

O valor de parâmetro de rede $a = b = c = 2,89 \text{ \AA}$ obtido tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ para a fase (Cr) é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores ($2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$), conforme Tabela 11.

Os valores de parâmetros de rede $a = b = c = 6,95 \text{ \AA}$ e $a = b = c = 6,97 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr_2Nb tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ estão compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-Nb, Tabela 6 ($a = b = c = 6,973 \pm 0,018 \text{ \AA}$).

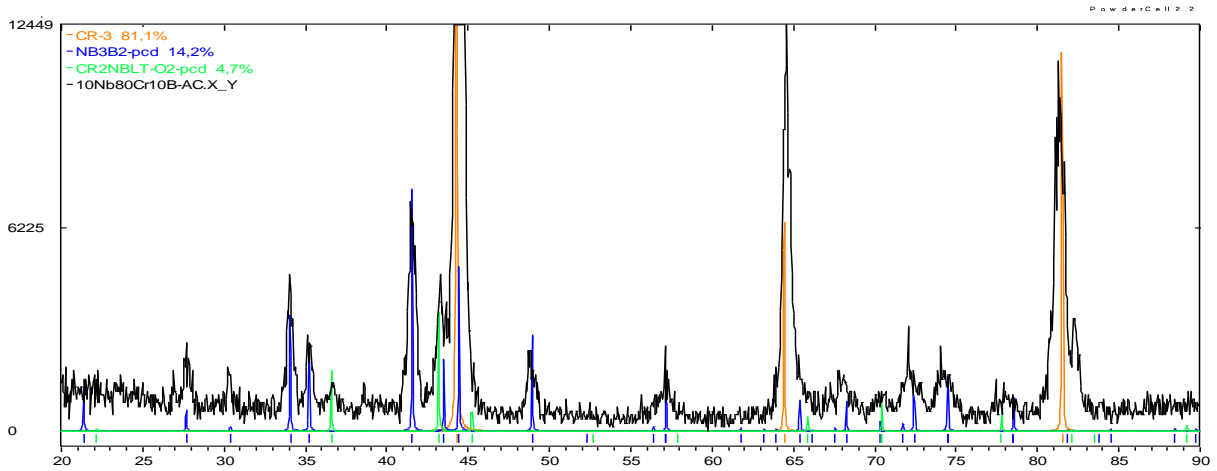
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 48 e por processo de refinamento automático, Tabela 49, na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é de 0,01% a 0,30%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $a = 6,97 \text{ \AA}$ da fase Cr_2Nb .

Os valores de Cr e Nb medidos por EDS para as amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente são apresentados na Tabela 50. A fase Nb_3B_2 , tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ não se apresenta com dimensão suficiente, $>1 \text{ }\mu\text{m}$, para permitir medida confiável de sua composição. Os baixos valores de Nb medidos na fase (Cr) tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada, indicam diminuição da solubilidade de Nb nesta fase, quando átomos de B são adicionados à solução binária. A diminuição observada pelos valores relativos de Nb na fase (Cr) entre a amostra no estado bruto de fusão (2,03) e a amostra tratada (0,81), está compatível com a esperada redução do limite de solubilidade com a temperatura,

conforme indicado no diagrama binário Cr-Nb da Figura 5, que está compatível com os valores $1,20 \pm 0,24$ %at.Nb medidos por Thoma e Perepezko [41].

A análise do conjunto de informações obtidas permite dizer que se trata de uma liga em equilíbrio termodinâmico situada em um campo trifásico limitado pelas fases (Cr), Cr_2Nb e Nb_3B_2 .

Liga c: 10Nb80Cr10B “BF”



Liga c: 10Nb80Cr10B “TT” 1200 °C/300h

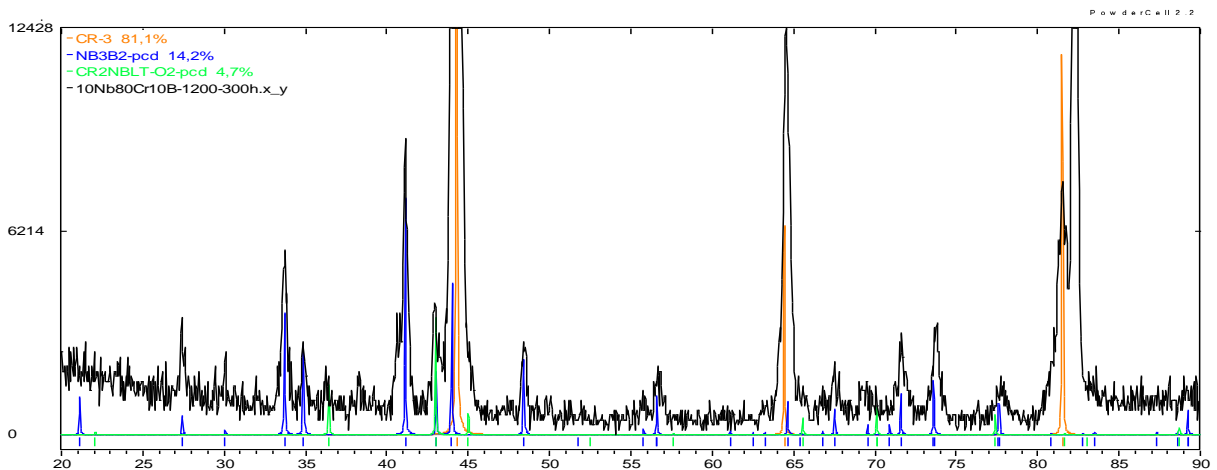


Figura 63 – Difratomogramas das amostras “c” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb - 80 %at.Cr - 10 %at.B.

Tabela 48 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “c” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
		BF	TT	a		b		c	
				BF	TT	BF	TT	BF	TT
(Cr)	24,0	81,1	81,1	2,89	2,89	-	-	-	-
Nb ₃ B ₂	26,6	4,7	4,7	5,88	5,94	-	-	3,22	3,25
Cr ₂ Nb	29,7	14,2	14,2	6,95	6,97	-	-	-	-

Tabela 49 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “c” - TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)	15,7	71,3	2,8897	-	-
Nb ₃ B ₂		14,4	5,9331	-	3,2589
Cr ₂ Nb		14,3	6,9910	-	-

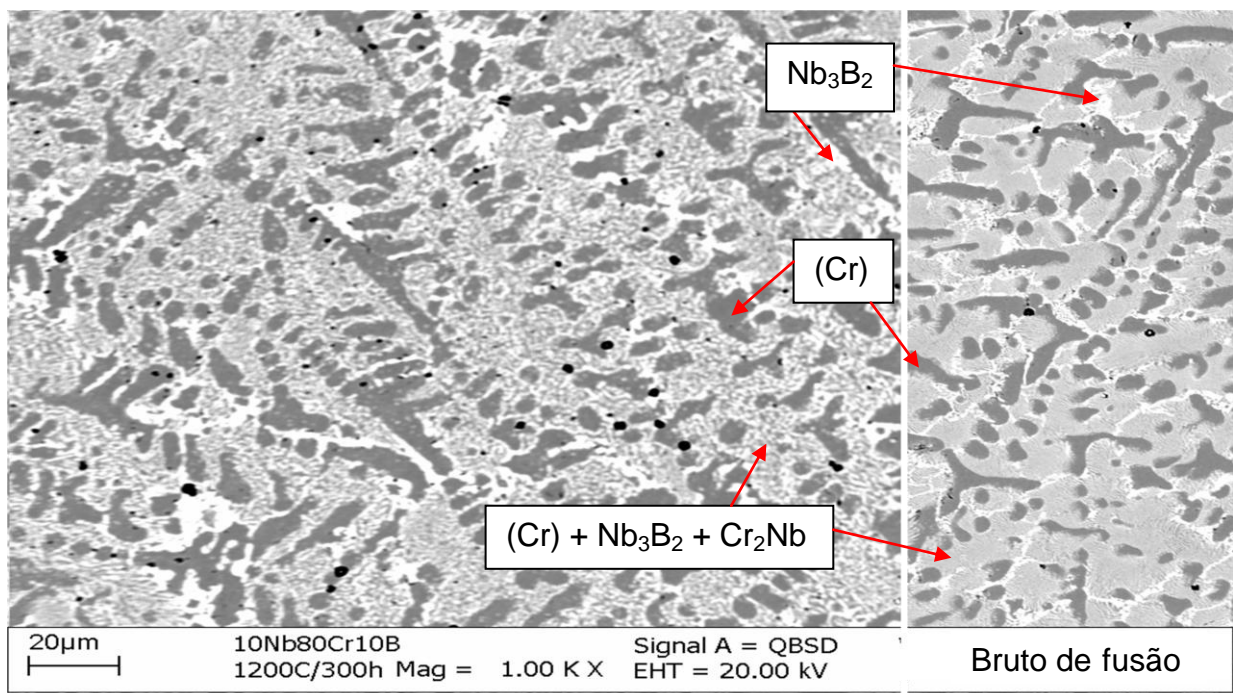


Figura 64 – Micrografia da amostra “c” – TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

Tabela 50 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “c” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 10 %at.Nb – 80 %at.Cr – 10 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
BF	(Cr)	2,03 ± 0,05	97,97 ± 0,05	03
	Nb ₃ B ₂ + (Cr)	20,06 ± 4,01	79,94 ± 4,01	03
TT 1200 °C/300 h	(Cr)	0,81 ± 0,28	99,20 ± 0,28	02
	Nb ₃ B ₂ + (Cr) + Cr ₂ Nb	15,80 ± 2,62	84,20 ± 2,62	03

Liga d: 25Nb40Cr35B

A Figura 65 apresenta os difratogramas da amostra “d” de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença das fases, Nb₂B₃, NbB₂, (Cr), Nb₅B₆, Cr₂B e NbB e após tratamento térmico a 1200 °C/300h, indicando a presença das fases (Cr), Cr₂B, Nb₂B₃, Nb₅B₆, NbB e Nb₃B₂. A ausência da fase NbB₂ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h indica que o tratamento térmico aplicado foi suficiente para permitir a solubilização total desta fase na microestrutura da amostra.

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/300 h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, são apresentadas na Figura 66. A micrografia da amostra tratada confirma quatro das seis fases caracterizadas na análise de difratometria de raios X.

A fase NbB é identificada na micrografia pela morfologia de pequenas placas de tonalidade de cinza intermediária. A fase Nb₃B₂ se apresenta com tonalidade o mais claro presente na micrografia, na forma de grandes placas. A fase (Cr) é identificada na micrografia pela tonalidade de cinza clara, nos contornos da fase Nb₃B₂. A fase Cr₂B se apresenta na forma de placas alongadas e de tonalidade de cinza o mais escuro presente na micrografia. Os contrastes obtidos se devem aos números atômicos médios de cada uma das fases presentes na amostra, caracterizadas pela análise via MEV, no modo elétrons retroespalhados.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 51. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 52. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

O valor obtido para os parâmetros de rede $a = b = c = 2,882 \text{ \AA}$ para a fase (Cr), tanto na amostra no estado bruto de fusão, como na amostra tratada, está compatível com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = b = c = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$), conforme Tabela 11, para estrutura tipo W, bem como

para o valor $2,8943 \pm 0,0030 \text{ \AA}$ reportado por Thoma e Perepezko [41], Tabela 6, no campo bifásico Cr-NbCr₂, na condição de tratamento térmico 1200 °C/75h.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Cr₂B $a = 4,26 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e $a = 4,2498 \text{ \AA}$ e $b = 7,35 \text{ \AA}$ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h estão compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$ e $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$), enquanto o valor de parâmetro de rede $b = 7,65 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão, para esta mesma fase, é maior que a média de valores reportados na literatura. Os valores de parâmetros de rede $c = 14,25 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão e $c = 14,4118 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h são menores que a média de valores reportados por diferentes autores ($c = 14,696 \pm 0,091 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₂B₃ $a = 3,57 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e $a = 3,4058 \text{ \AA}$ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h são maiores que o único valor reportado na literatura ($a = 3,3058 \text{ \AA}$), enquanto os valores de parâmetros de rede $b = 19,00 \text{ \AA}$ e $c = 3,0 \text{ \AA}$ obtidos na amostra no estado bruto de fusão são menores que os respectivos valores reportados na literatura ($b = 19,481 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$). Para a amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h, os parâmetros de rede $b = 19,48 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$ são compatíveis com os valores reportados na literatura, conforme Tabela 3, para o sistema binário Nb-B.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₅B₆ $a = 24,0 \text{ \AA}$ e $c = 3,15 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e $a = 22,967 \text{ \AA}$ e $c = 3,1834 \text{ \AA}$ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h são menores que a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 27,768 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,301 \pm 0,001 \text{ \AA}$), enquanto os valores de parâmetros de rede obtidos para essa mesma fase $b = 3,1567 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e $b = 3,4867 \text{ \AA}$ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h são maiores que o valor médio reportado por diferentes autores ($a = 3,155 \pm 0,001 \text{ \AA}$), conforme Tabela 3 para o sistema binário Nb-B.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB $a = 3,27 \text{ \AA}$, $b = 8,65 \text{ \AA}$ e $c = 3,13 \text{ \AA}$, para as amostras no estado bruto de fusão e $b = 8,52 \text{ \AA}$ e $c = 3,146 \text{ \AA}$ tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$, são menores que a média de valores reportados por diferentes autores, Tabela 3 ($a = 3,302 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $b = 8,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$) para o sistema binário Nb-B, enquanto o valor de parâmetro de rede $a = 3,297 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada é compatível com a média de valores reportados na literatura.

O valor de parâmetro de rede $a = 3,20 \text{ \AA}$ obtido para a fase NbB₂, na amostra no estado bruto de fusão é maior que a média de valores reportados por diferentes autores ($a = 3,10 \pm 0,011 \text{ \AA}$), conforme Tabela 3, para o sistema binário Nb-B, enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 3,20 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão é menor que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B ($b = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₃B₂ $a = b = 5,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,22 \text{ \AA}$ na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ são menores que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$, e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$). O valor do parâmetro de rede $a = b = 5,90 \text{ \AA}$ é compatível com o valor reportado por Kuz`ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, no limite de solubilidade 25 %at.Cr ($a = b = 5,90 \text{ \AA}$), Figura 9, enquanto o valor do parâmetro de rede $c = 3,22 \text{ \AA}$ é um pouco menor que o valor reportado por Kuz`ma *et al.* [35] ($c = 3,25 \text{ \AA}$), o que sugere que esta solubilidade para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma de $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ seja um pouco maior que na isoterma de $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$.

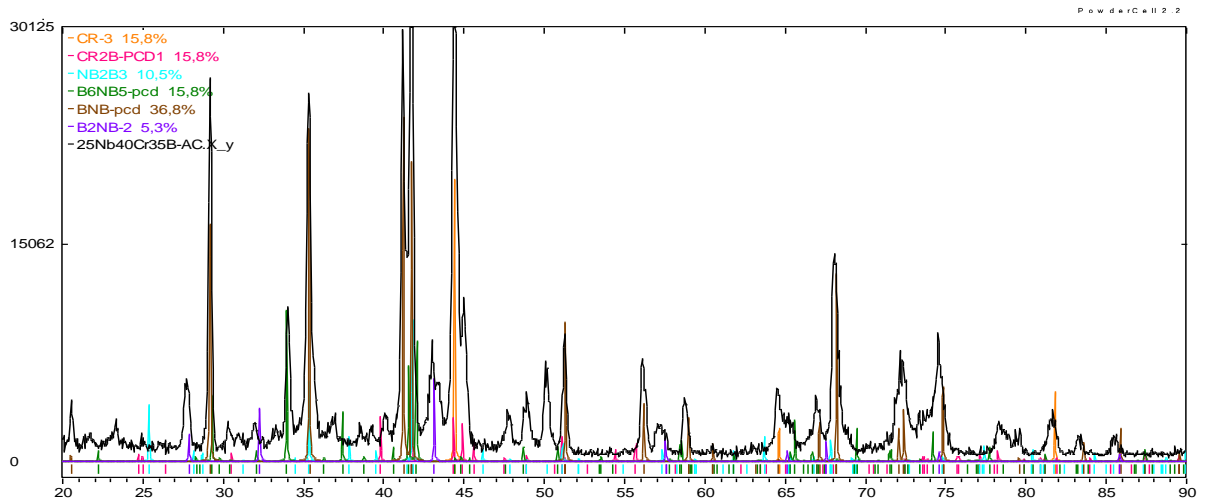
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 51 e por processo de refinamento automático, Tabela 52, na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é de 0,04% a 0,98%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,1834 \text{ \AA}$ da fase Nb₅B₆.

Os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS nas fases Cr₂B, Nb₅B₆, e NbB para as amostras no estado bruto de fusão e Cr₂B, Nb₃B₂ e NbB para as amostras

tratadas termicamente a 1200 °C/300h são apresentados na Tabela 53. Diferentemente da liga a: 05Nb65Cr30B, as dimensões da fase Nb₃B₂, na amostra na amostra tratada se apresenta de forma a permitir sua medida por esta técnica e apresenta a proporção de 33,77Nb : 66,23Cr, o que equivale a uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb₃B₂ de 39,74 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 40 %at. De forma equivalente ao observado na liga “a”, a alta solubilidade encontrada é compatível com os 25 %at.Cr reportados por Kuz`ma *et al.* [35], considerando-se a diferença de temperatura entre os dois experimentos e a baixa confiabilidade desta técnica quando átomos de B estão presentes na amostra. O baixo valor de Nb medido na fase Cr₂B (0,78 ± 0,09 na amostra tratada termicamente) sugere que sua solubilidade na estrutura desta fase é pouco relevante. A proporção de Nb : Cr medida na fase NbB equivalente a 87,83Nb : 12,8Cr, na amostra tratada termicamente, sugere um baixo valor de solubilidade de Cr nesta fase, considerando-se a baixa confiabilidade desta técnica quando átomos de B estão presentes na amostra.

A análise de difratometria de raios X, e a análise comparativa das micrografias da amostra no estado bruto de fusão Figura 24 com a micrografia da amostra tratada Figura 66 da liga 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B indicam que as condições de tratamento térmico a 1200 °C por 300 horas não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Liga d: 25Nb40Cr35B “BF”



Liga d: 25Nb40Cr35B “TT” (1200 °C/300h)

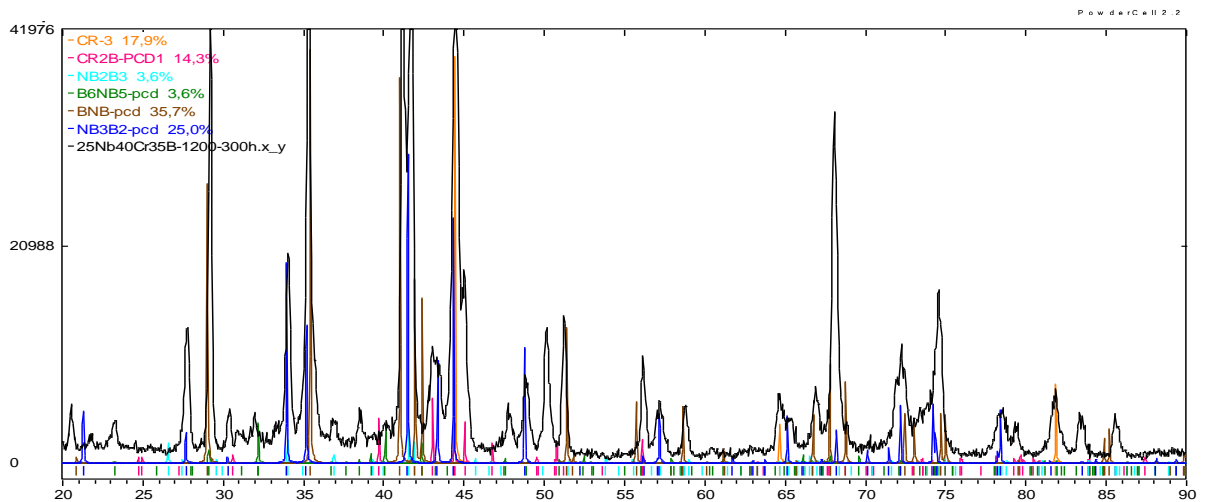


Figura 65 – Difratoogramas das amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb - 40 %at.Cr - 35 %at.B.

Tabela 51 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
				a		b		c	
		BF	TT	BF	TT	BF	TT	BF	TT
(Cr)	24,0	15,8	17,9	2,882	2,882	-	-	-	-
Cr ₂ B	17,6	15,8	14,3	4,26	4,2498	7,65	7,35	14,25	14,4118
Nb ₂ B ₃	19,4	10,5	3,6	3,57	3,4058	19,0	19,48	3,0	3,1293
Nb ₅ B ₆	21,4	15,8	3,6	24,0	22,967	3,1567	3,4867	3,15	3,1834
NbB	23,0	36,8	35,7	3,27	3,297	8,65	8,52	3,13	3,146
NbB ₂	17,0	5,3	-	3,20	-	-	-	3,20	-
Nb ₃ B ₂	26,6	-	25,0	-	5,9	-	-	-	3,22

Tabela 52 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “d” - TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
(Cr)		32,6	2,8831	-	-
Cr ₂ B		7,50	4,2780	7,3445	14,4065
Nb ₂ B ₃		0,88	3,4043	19,6514	3,1036
Nb ₅ B ₆	20,1	1,83	22,8498	3,4964	3,1526
NbB		39,97	3,2757	8,6487	3,1404
Nb ₃ B ₂		17,20	5,8956	-	3,2264

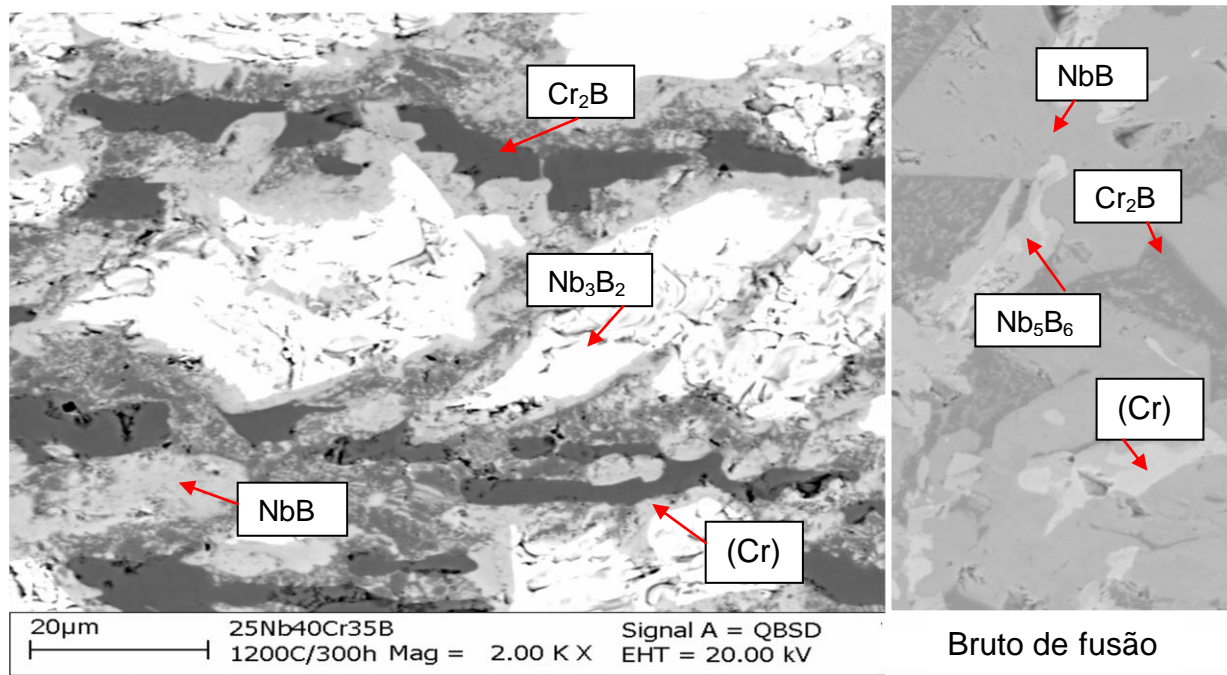


Figura 66 – Micrografia da amostra “d” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

Tabela 53 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “d” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
BF	Cr ₂ B	8,08 ± 2,30	91,92 ± 2,30	09
	Nb ₅ B ₆	40,54 ± 4,44	59,45 ± 4,44	03
	NbB	88,64 ± 2,56	11,36 ± 2,56	07
TT 1200 °C/300 h	Cr ₂ B	0,78 ± 0,09	99,22 ± 0,09	03
	Nb ₃ B ₂	33,77 ± 1,85	66,23 ± 1,85	03
	NbB	87,83 ± 0,02	12,18 ± 0,02	02

Liga e: 50Nb15Cr35B

A Figura 67 apresenta o difratograma da amostra “e” de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B no estado bruto de fusão, indicando a presença de cinco fases: NbB, (Nb), Nb₃B₂, Cr₂Nb e NbB₂. Essas mesmas fases estão indicadas no difratograma da amostra após tratamento térmico a 1200 °C/300h.

Os respectivos difratogramas indicam que há grandes variações na largura e intensidade de diversos picos, quando se compara o difratograma da amostra no estado bruto de fusão, com o difratograma da amostra tratada. Picos equivalentes ao ângulo 2θ iguais a 33,5° e 43,5° puderam ser justificados pela fase NbB₂ que não era esperada pela análise da projeção liquidus prevista para a amostra no estado bruto de fusão, sendo que sua presença na amostra tratada indica que o tratamento térmico a 1200 °C/300h, não foi suficiente para dissolver esta fase.

As fases presentes na micrografia da amostra no estado bruto de fusão-Figura 68 (A) foram confirmadas na micrografia da Figura 68 (C), referente à amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h, indicando que a fração volumétrica da fase Nb₃B₂ na micrografia da amostra tratada aumentou, Figura 68 (C), confirmando o resultado obtido na análise de raios X entre os difratogramas da amostra no estado bruto de fusão e da amostra tratada, conforme Figura 67. As fases (Nb), Nb₃B₂ e NbB presentes na microestrutura, foram reveladas nas micrografias da Figura 68 (A) e (C), enquanto que a fase Cr₂Nb identificada pela análise de difratometria de raios X, não foi revelada na micrografia da amostra no estado bruto de fusão, bem como na micrografia da amostra tratada. A quantidade estimada para a fase (Nb), no estado bruto de fusão, por difratometria de raios X não está compatível com a proporção indicada para esta fase na Figura 68 (A), porém analisando-se outras regiões da amostra verifica-se que sua microestrutura é bem heterogênea, conforme evidenciado na Figura 68 (B) referente à amostra no estado bruto de fusão. Os contrastes obtidos se devem aos números atômicos médios de cada uma das fases presentes na amostra, sendo que o composto de menor número atômico médio se apresenta com coloração mais escura e o de maior número atômico médio com coloração mais clara, porém, no caso destas micrografias, ocorreu uma inversão dessa lógica entre as fases NbB (Z = 23,0) e Nb₃B₂ (Z = 26,6), sugerindo estar compatível com uma solubilização de Cr na estrutura da fase Nb₃B₂, o que reduz o valor do número

atômico médio. Na hipótese de ocorrer uma substituição de 25 %at.Cr conforme sugerido por Kuz'ma *et al.* [35], o número atômico médio da fase Nb_3B_2 seria $Nb_{1,75}Cr_{1,25}B_2$ ($Z = 22,35$), indicando estar compatível com a mudança do contraste.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 54. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 55. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

O valor do parâmetro de rede $a = b = c = 3,23 \text{ \AA}$ obtido para a fase (Nb), na amostra no estado bruto de fusão e, $a = b = c = 3,28 \text{ \AA}$ encontrado na amostra tratada, estão no intervalo de valores médios ($a = b = c = 3,291 \pm 0,069 \text{ \AA}$) reportados por diferentes autores, conforme Tabela 10.

O valor de parâmetro de rede, $a = 6,12 \text{ \AA}$, encontrado para a fase Nb_3B_2 , na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada, está abaixo do valor médio ($a = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$) informado por diferentes autores, para a fase Nb_3B_2 no sistema binário B-Nb, conforme Tabela 3, o mesmo ocorrendo para o parâmetro $c = 3,27 \text{ \AA}$, cujo valor médio reportado no sistema binário B-Nb, por diferentes autores, para este parâmetro é ($c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$). As reduções observadas nos respectivos parâmetros, indicam que houve uma solubilização de átomos de Cr na fase Nb_3B_2 em função do raio atômico do Cr (125 pm) ser menor que o raio atômico do Nb (146 pm), sugerindo que esta solubilização se processou de forma substitucional. Os valores de parâmetros de rede, para a amostra tratada termicamente $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ correspondem a uma solubilidade aproximada de 5 %at. Cr na fase Nb_3B_2 , quando comparada com resultados de solubilidade de ligas ternárias do sistema Nb-Cr-B tratadas termicamente a $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$, reportados por Kuz'ma *et al.* [35], conforme Figura 9.

Em relação à fase Cr_2Nb (BT), o parâmetro de rede $a = b = c = 6,991 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$, é igual ao valor médio acrescido do desvio padrão

($a = 6,973 \pm 0,018 \text{ \AA}$) reportado por diferentes autores, conforme Tabela 6, para essa fase no sistema binário Cr-Nb, sendo que não foi encontrado nenhum valor, na literatura, para esta fase no sistema ternário Nb-Cr-B.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB e apresentados na Tabela 23, $a = 3,28 \text{ \AA}$; $b = 8,70 \text{ \AA}$ e $c = 3,15 \text{ \AA}$, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada, estão ligeiramente abaixo dos valores médios reportados por diferentes autores, conforme Tabela 3 ($a = 3,302 \pm 0,014 \text{ \AA}$; $b = 8,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$), para esta fase, no sistema binário Nb-B, sugerindo que também ocorreu uma solubilização de Cr nesta fase, com a substituição de átomos de Nb por átomos de Cr, solubilidade esta que é reportada por Kuz'ma *et al.* [35] como sendo inferior a 5 %at.Cr.

O valor do parâmetro de rede $a = b = 3,10 \text{ \AA}$ obtidos para a fase NbB₂ na amostra BF e na amostra TT é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$), enquanto o valor $c = 3,26 \text{ \AA}$ de parâmetro de rede obtido para esta mesma fase é menor que a média de valores reportados por diferentes autores ($c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

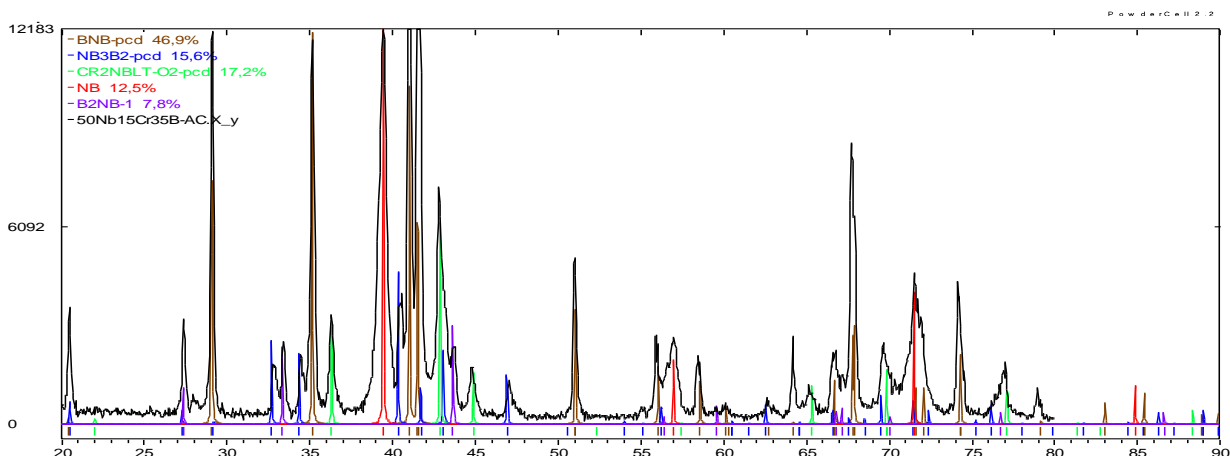
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 54 e por processo de refinamento automático, Tabela 55, na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h é de 0,01% a 0,30%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,15 \text{ \AA}$ da fase NbB.

Os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS nas fases (Nb), Nb₃B₂, Cr₂Nb e NbB, para as amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C /300h são apresentados na Tabela 56. As dimensões da fase Nb₃B₂, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada se apresentam de forma a permitir sua medida por esta técnica. A proporção aproximada de 88Nb : 12Cr, para a amostra tratada, equivale a uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb₃B₂ de 6,92 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 40 %at., de forma equivalente ao observado na liga "a", o valor obtido é compatível com os 25 %at.Cr reportados por Kuz'ma *et al.* [35] considerando-se a

diferença de temperatura entre os dois experimentos e a baixa confiabilidade desta técnica quando átomos de B estão presentes na amostra. A proporção de Nb : Cr medida na fase Cr_2Nb equivalente a 35,3 %at.Nb : 64,7 %at.Cr, está compatível com o intervalo de solubilidade 32,0 a 38,5 %at.Nb na fase Cr_2Nb e de 61,5 a 68,0 %at.Cr, para isoterma de 1200 °C, no sistema binário Cr-Nb, Figura 5. A proporção de Nb : Cr medida na fase NbB equivalente a 99,12Nb : 0,88Cr, na amostra tratada termicamente, sugere um valor muito baixo de solubilidade de Cr nesta fase, sendo no máximo de 0,44 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 50 %at.

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X, e a análise comparativa das micrografias da Figura 27, da amostra no estado bruto de fusão com a micrografia da amostra tratada, Figura 68 da liga 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B, indica que as condições de tratamento térmico a 1200 °C/300h não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Liga e: 50Nb15Cr35B “BF”



Liga e: 50Nb15Cr35B “TT” (1200 °C/300h)

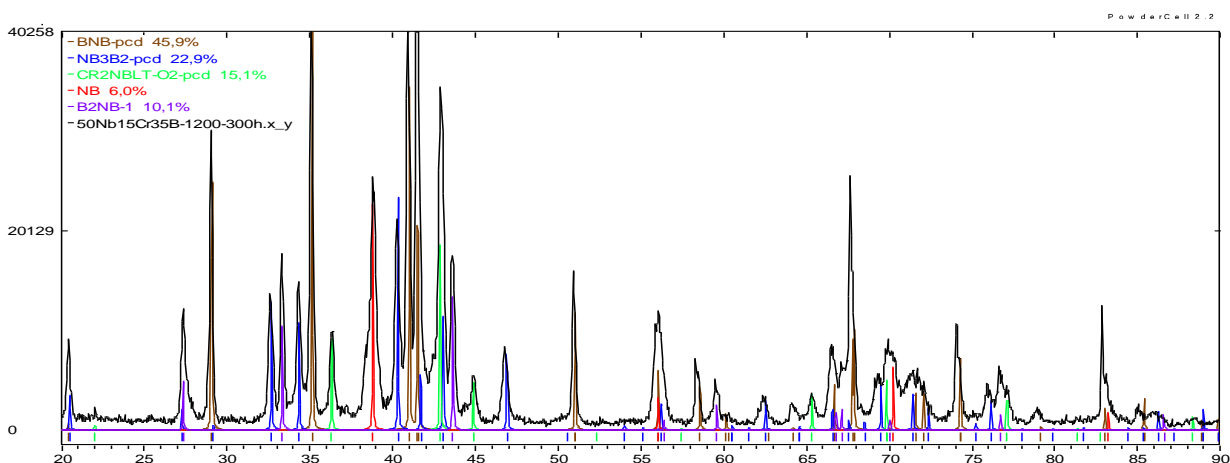


Figura 67 – Difractogramas das amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb - 15 %at.Cr - 35 %at.B.

Tabela 54 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
				a		b		c	
		BF	TT	BF	TT	BF	TT	BF	TT
NbB	23,0	46,9	45,9	3,28	3,28	8,70	8,70	3,15	3,15
Nb ₃ B ₂	26,6	15,6	22,9	6,12	6,12	-	-	3,27	3,27
Cr ₂ Nb	29,7	17,2	15,1	6,991	6,991	-	-	-	-
(Nb)	41,0	12,5	6,0	3,23	3,28	-	-	-	-
NbB ₂	17,0	7,8	10,1	3,10	3,10	-	-	3,26	3,26

Tabela 55 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “e” - TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	43,2	32,4	3,2884	8,7160	3,1599
Nb₃B₂		15,6	6,1333	-	3,2703
Cr₂Nb		34,0	6,9976	-	-
(Nb)		8,1	3,2807	-	-
NbB₂		9,9	3,1055	-	3,2599

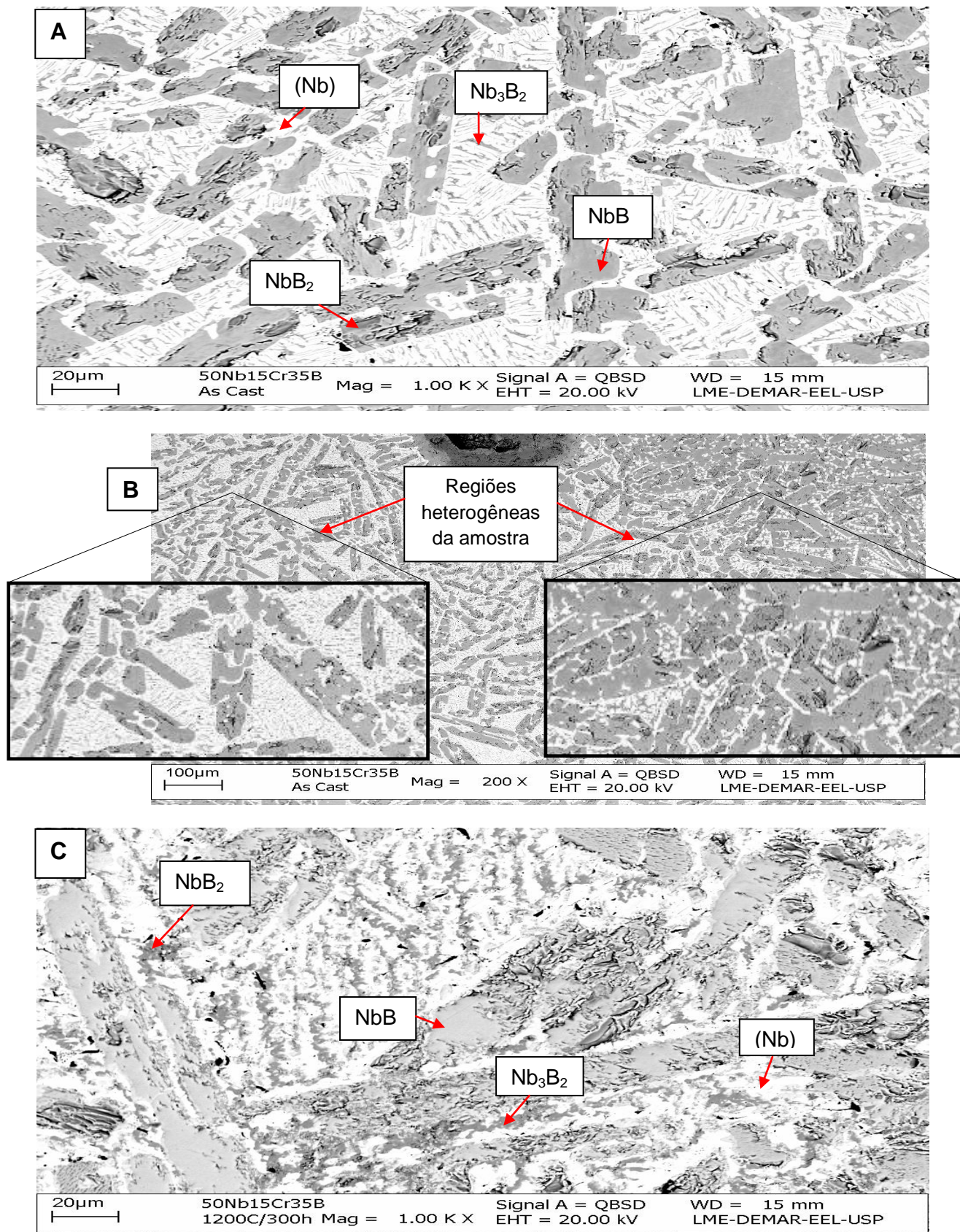


Figura 68 – Micrografias das amostras “e” - BF (A) e (B) e TT (C) 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

Tabela 56 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “e” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 50 %at.Nb – 15 %at.Cr – 35 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
AC	(Nb)	79,42 ± 1,56	20,59 ± 1,56	04
	Nb ₃ B ₂	88,83 ± 1,12	11,18 ± 1,12	02
	Cr ₂ Nb	34,15	65,85	01
	NbB	99,12 ± 0,05	0,88 ± 0,05	02
TT 1200 °C/300 h	(Nb)	-	-	-
	Nb ₃ B ₂	88,46 ± 0,39	11,54 ± 0,39	02
	Cr ₂ Nb	35,31	64,69	01
	NbB	99,12 ± 0,02	0,88 ± 0,02	02

Liga f: 65Nb20Cr15B

A Figura 69 apresenta o difratograma da amostra “f” de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200 °C/300 h, indicando a presença das fases NbB, (Nb), Nb₃B₂ e Cr₂Nb e alterações relevantes na intensidade e largura de picos na amostra tratada em relação a amostra no estado bruto de fusão, principalmente no intervalo 2θ de 40° a 85°.

A micrografia da amostra após tratamento térmico e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 70 indicando o desaparecimento da microestrutura formada pela mistura de fases na última região a solidificar, apontada na micrografia da amostra no estado bruto de fusão. As fases (Nb), Cr₂Nb, Nb₃B₂ e NbB presentes na microestrutura, foram reveladas na micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/300h, Figura 70.

A fase (Nb) é a de coloração mais clara, com morfologia de grandes blocos arredondados. A fase NbB é identificada pelo tom de cinza claro na forma de blocos. A fase Nb₃B₂ também se apresenta na forma de blocos, porém de coloração cinza mais intensa, enquanto a fase Cr₂Nb também se apresenta na forma de pequenos blocos aglomerados de cor escura.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 57. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 58. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores do parâmetro de rede $a = 3,24 \text{ \AA}$ encontrado para a fase (Nb), na amostra no estado bruto de fusão e $a = 3,285 \text{ \AA}$ encontrado na amostra tratada, estão no intervalo de valores ($a = 3,291 \pm 0,069 \text{ \AA}$) reportados por diferentes autores, Tabela 10.

Para a fase Nb_3B_2 os valores de parâmetros de rede obtidos, $a = b = 6,10 \text{ \AA}$ para a amostra no estado bruto de fusão e para a amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$, são menores que a média de valores ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$), enquanto o valor obtido para o parâmetro $c = 3,289 \text{ \AA}$ é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$). Os valores obtidos indicam que houve uma solubilização de átomos de Cr na fase Nb_3B_2 em função do raio atômico do Cr (125 pm) ser menor que o raio atômico do Nb (146 pm), sugerindo que esta solubilização se processou de forma substitucional. Os valores de parâmetros de rede, para a amostra tratada termicamente $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ correspondem a uma solubilidade aproximada de 10 %at.Cr na fase Nb_3B_2 quando comparada com resultados de solubilidade de ligas ternárias do sistema Nb-Cr-B tratadas termicamente a $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$, reportados por Kuz'ma *et al.* [35], conforme Figura 9.

Em relação à fase Cr_2Nb-BT o parâmetro de rede $a = 6,991 \text{ \AA}$ encontrado para as amostras no estado bruto de fusão e tratada é igual ao limite superior do intervalo de valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-Nb ($a = 6,973 \pm 0,018 \text{ \AA}$), conforme Tabela 6, sendo que não foi encontrado nenhum valor, em literatura, para esta mesma fase, no sistema ternário Nb-Cr-B.

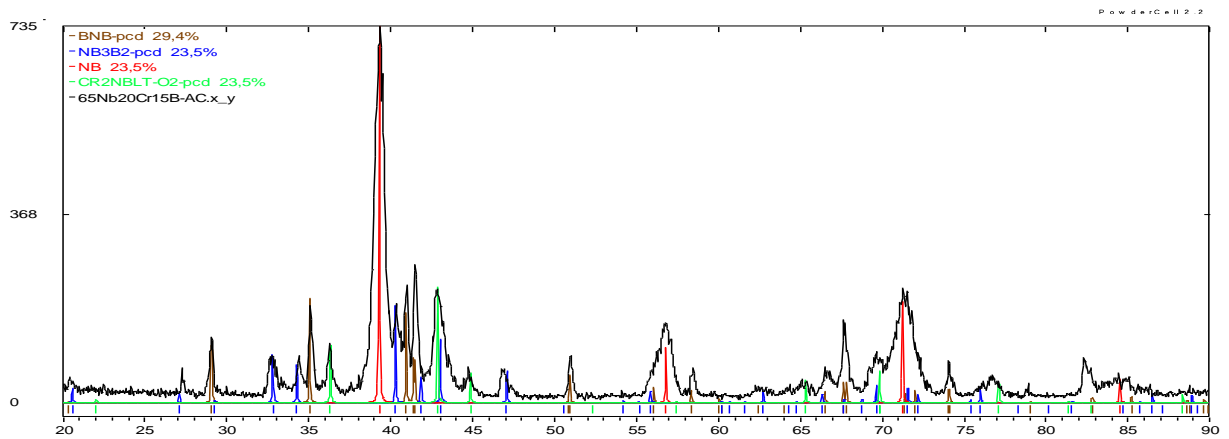
Os valores de parâmetros de rede para a fase NbB, apresentados na Tabela 25 $a = 3,28 \text{ \AA}$, na amostra no estado bruto de fusão e $a = 3,29 \text{ \AA}$ na amostra tratada e $b = 8,72 \text{ \AA}$ para a amostra no estado bruto de fusão e $b = 8,71 \text{ \AA}$ para a amostra tratada termicamente e, $c = 3,166 \text{ \AA}$, tanto na amostra BF como na amostra TT estão compatíveis com os valores médios reportados por diferentes autores, conforme Tabela 3, ($a = 3,302 \pm 0,014 \text{ \AA}$; $b = 8,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$), para esta fase, no binário Nb-B.

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 57 e por processo de refinamento automático, Tabela 58, na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é de 0,02% a 0,64%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,289 \text{ \AA}$ da fase Nb_3B_2 .

Os valores das proporções relativas de Cr e Nb medidos por EDS nas fases (Nb), Nb₃B₂ e NbB para as amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente são apresentados na Tabela 59, as dimensões da fase Nb₃B₂, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada se apresentam de forma a permitir sua medida por esta técnica com a proporção aproximada de 92Nb : 08Cr, para a amostra tratada termicamente, o que equivale a uma solubilidade de Cr na fase Nb₃B₂ de 4,93 %at.Cr. O valor encontrado está dentro do intervalo de solubilidade de até 25 %at.Cr na fase Nb₃B₂ reportado na literatura, Kuz'ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma 1400 °C. Não foi efetuada nenhuma medida confiável da fase NbB, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente 1200 °C/300 h, devido se apresentar com dimensão menor que 1µm. A fração de Nb : Cr medida na fase Cr₂Nb equivalente a 33,4 %at.Nb : 66,7 %at.Cr, está compatível com o intervalo de solubilidade 32,0 a 38,5 %at.Nb na fase Cr₂Nb e de 61,5 a 68,0 em %at.Cr, para isoterma de 1200 °C, no sistema binário Cr-Nb, Figura 5.

A caracterização de no mínimo quatro fases via análise de difratometria de raios X, além da análise microestrutural via MEV, indica que esta amostra também não atingiu o equilíbrio termodinâmico com o tratamento térmico a 1200 °C/300 h.

Liga f: 65Nb20Cr15B “BF”



Liga f: 65Nb20Cr15B “TT” (1200 °C/300 h)

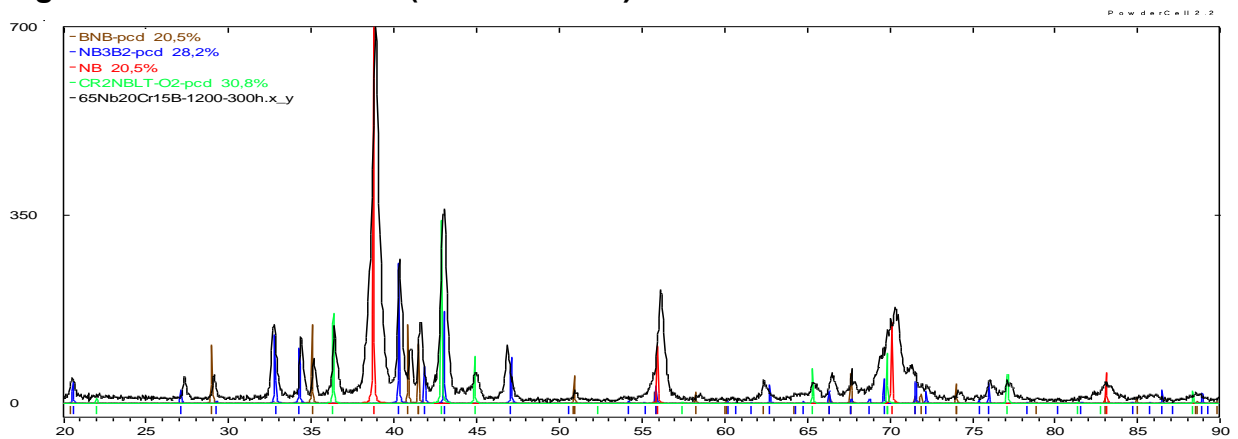


Figura 69 – Difratomogramas das amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb - 20 %at.Cr - 15 %at.B.

Tabela 57 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
				a		b		c	
		BF	TT	BF	TT	BF	TT	BF	TT
NbB	23,0	29,8	20,5	3,28	3,29	8,72	8,71	3,166	3,166
Nb ₃ B ₂	26,6	23,8	28,2	6,10	6,10	-	-	3,289	3,289
(Nb)	41,0	23,8	20,5	3,24	3,285	-	-	-	-
Cr ₂ Nb	29,7	22,6	30,8	6,991	6,991	-	-	-	-

Tabela 58 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “f” - TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	37,3	7,9	3,2823	8,7118	3,1514
Nb ₃ B ₂		20,0	6,1253	-	3,2680
(Nb)		30,9	3,2766	-	-
Cr ₂ Nb		41,2	6,9874	-	-

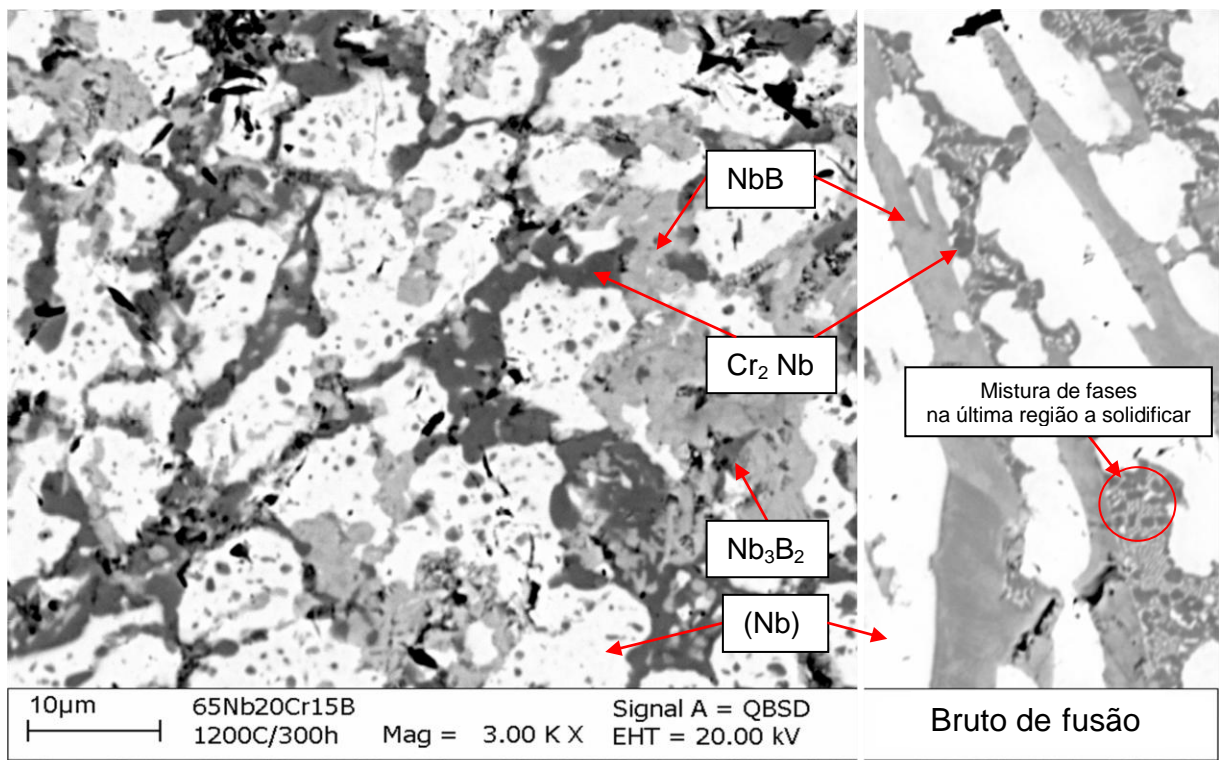


Figura 70 – Micrografia da amostra “f” – TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

Tabela 59 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “f” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 65 %at.Nb – 20 %at.Cr – 15 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
AC	(Nb)	86,34 ± 2,49	13,66 ± 2,49	03
	Nb ₃ B ₂	98,85 ± 0,41	1,15 ± 0,41	04
	NbB	-	-	-
	Cr ₂ Nb	-	-	-
TT 1200 °C/300 h	(Nb)	89,50 ± 0,31	10,50 ± 0,31	04
	Nb ₃ B ₂	91,79 ± 0,92	8,21 ± 0,92	05
	NbB	-	-	-
	Cr ₂ Nb	33,36 ± 0,27	66,65 ± 0,27	02

Liga g: 68Nb16Cr16B

A Figura 71 apresenta os difratogramas da amostra “g” de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 5at.B, indicando a presença de cinco fases: (Nb), Nb₃B₂, Cr₂Nb, NbB e NbB₂, tanto na amostra no estado bruto de fusão, como na amostra tratada termicamente a 1200 °C/300 h. Os difratogramas indicam também que ocorreu uma grande variação nas larguras e intensidades de diversos picos entre a amostra no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200 °C/300 h, sugerindo uma dissolução da fase NbB, com o tratamento efetuado. A análise comparativa do difratograma da amostra no estado bruto de fusão com o difratograma da amostra tratada termicamente indica que a fração volumétrica da fase Nb₃B₂ aumentou com o tratamento térmico aplicado na amostra, que é justificado pelo aumento da intensidade dos principais picos que caracterizam esta fase, correspondentes aos ângulos $2\theta = 32,5^\circ$, $34,5^\circ$ e $46,5^\circ$. A fase Cr₂Nb apresenta comportamento semelhante, porém os principais picos que caracterizam esta fase e que aumentaram de intensidade correspondem aos ângulos $2\theta = 36,5^\circ$; $42,8^\circ$ e $45,0^\circ$.

Picos equivalentes ao ângulo 2θ iguais a $33,5^\circ$ e $43,5^\circ$ puderam ser justificados pela fase NbB₂ que não era esperada pela análise da projeção liquidus prevista para a amostra no estado bruto de fusão, sendo que sua presença na amostra tratada indica que o tratamento térmico a 1200 °C/300h, não foi suficiente para dissolver esta fase e como já foi dito, a presença desta fase na microestrutura se deve a uma possível falta de homogeneidade da amostra.

A micrografia da amostra após tratamento térmico e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 72, ambas indicam quatro fases das cinco fases presentes na microestrutura, caracterizadas na análise de difratometria de raios X.

A fase de precipitado primário NbB é caracterizada nas respectivas micrografias na forma de pequenas placas e pela tonalidade de cinza mais intenso entre os tons de cinza presentes.

A fase (Nb) é caracterizada pela coloração mais clara, formando grandes blocos juntamente com a fase Cr₂Nb também de tonalidade clara, porém ligeiramente mais escura que a fase (Nb).

A fase Nb_3B_2 se apresenta com coloração cinza intermediário formando pequenos blocos. A fase NbB é a mais escura entre os tons de cinza presentes na micrografia e a fase NbB_2 , de menor fração volumétrica presente na microestrutura não apresenta contraste suficiente pra que possa ser indicada nas respectivas micrografias obtidas por elétrons retro espalhados, via MEV.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 60. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 61. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

O valor encontrado para a fase Nb_3B_2 , tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ h}$, para o parâmetro $a = b = 6,16\text{ \AA}$ é inferior ao valor médio ($a = b = 6,184 \pm 0,005\text{ \AA}$) reportado por diferentes autores no sistema binário Nb-B, conforme Tabela 3, enquanto que o valor de parâmetro de rede $c = 3,28\text{ \AA}$, obtido para ambas amostras é idêntico ao valor médio reportado por diferentes autores ($c = 3,287 \pm 0,007\text{ \AA}$). A redução observada no parâmetro “a” indica que houve uma solubilização de átomos de Cr na fase Nb_3B_2 em função do raio atômico do Cr (125 pm) ser menor que o raio atômico do Nb (146 pm), sugerindo que esta solubilização se processou de forma substitucional. A possível solubilidade que possa ter ocorrido na amostra tratada termicamente ($1200\text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$) em função da redução do parâmetro de rede “a”, é compatível com os resultados reportados por Kuz'ma *et al.* [35], que indica que para valor de parâmetro de rede $a = 6,16\text{ \AA}$, o limite de solubilidade de Cr na fase Nb_3B_2 é de aproximadamente 5 %at.Cr para ligas ternárias do sistema Nb-Cr-B tratadas termicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}/50\text{h}$, Figura 9.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB $a = 3,297\text{ \AA}$ e $c = 3,166\text{ \AA}$ tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ h}$, além do parâmetro $b = 8,72\text{ \AA}$, para a amostra tratada, estão compatíveis com os valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = 3,302 \pm 0,014\text{ \AA}$, $b = 8,717 \pm 0,007\text{ \AA}$ e

$c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$), o valor do parâmetro $b = 8,79 \text{ \AA}$, para a amostra no estado bruto de fusão, para esta mesma fase, é maior que o valor médio da literatura.

O valor de parâmetro de rede obtido para a fase (Nb) $a = b = c = 3,26 \text{ \AA}$ para a amostra BF e, $a = b = c = 3,29 \text{ \AA}$ para a amostra tratada estão compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores, Tabela 10 ($a = b = c = 3,291 \pm 0,069 \text{ \AA}$).

O valor de parâmetro de rede obtido para a fase Cr_2Nb , $a = b = c = 6,998 \text{ \AA}$ na amostra BF é maior que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-Nb, Tabela 6, ($a = b = c = 6,973 \pm 0,018 \text{ \AA}$), enquanto o valor de parâmetro de rede $a = b = c = 6,99 \text{ \AA}$ obtido para esta mesma fase na amostra tratada termicamente é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores.

Os valores $a = b = 3,11 \text{ \AA}$ e $c = 3,28 \text{ \AA}$ de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB_2 , tanto na amostra no estado bruto de fusão, como na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ h}$ são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$ e $c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 60 e por processo de refinamento automático, Tabela 61, na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ é de 0,03% a 0,30%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,28 \text{ \AA}$ da fase Nb_3B_2 .

Os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS são apresentados na Tabela 62 para as fases (Nb), Nb_3B_2 , Cr_2Nb e NbB, sendo que tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/300\text{h}$ foram realizadas medidas para quatro das cinco fases identificadas na microestrutura. Diferentemente da liga a: 05Nb65Cr30B, as dimensões da fase Nb_3B_2 na amostra tratada se apresentam de forma permitir sua medida por esta técnica e apresenta valor relativo de Nb : Cr equivalente a 92,40 : 7,60.

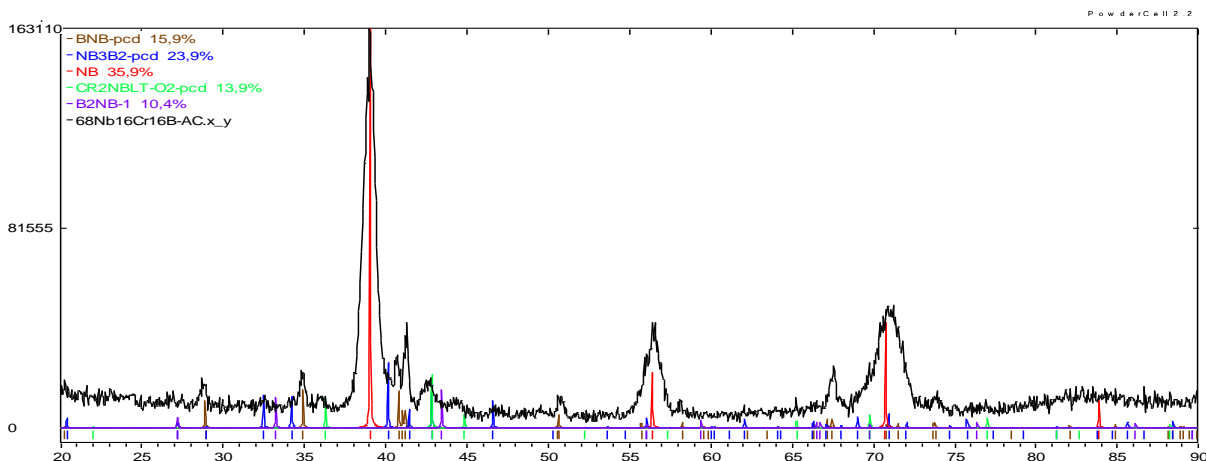
O valor de Cr medido na amostra tratada equivale a uma solubilidade de 4,56 %at.Cr na fase Nb_3B_2 , considerando-se que a análise de EDS é mais representativa como uma análise qualitativa que quantitativa devido a imprecisão das medidas obtidas quando átomos de B são adicionados à mistura binária, indica que este valor está compatível com a solubilidade máxima que foi obtida através da análise de parâmetro de rede, quando comparado com valores de parâmetro de rede reportados por Kuz'ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma 1400 °C por 50 horas.

A fração de Nb : Cr medida na fase Cr_2Nb equivalente a 34,9 %at.Nb : 65,1 %at.Cr, está compatível com o intervalo de solubilidade 32,0 a 38,5 %at.Nb na fase Cr_2Nb , para isoterma de 1200 °C, no sistema binário Cr-Nb, Figura 5.

A fase NbB, na amostra tratada termicamente 1200 °C/300 h, medida por esta técnica, indica que a solubilidade de Cr para esta fase é de 2,76 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 50 %at., que está compatível com o valor máximo 5 %at.Cr reportado por Kuz'ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma 1400 °C, Figura 8.

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X, e a análise comparativa das micrografias da amostra no estado bruto de fusão, Figura 33 com a micrografia da amostra tratada, Figura 72 desta liga, indicam que as condições de tratamento térmico a 1200 °C por 300 horas não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Liga g: 68Nb16Cr16B “BF”



Liga g: 68Nb16Cr16B “TT” (1200 °C/300h)

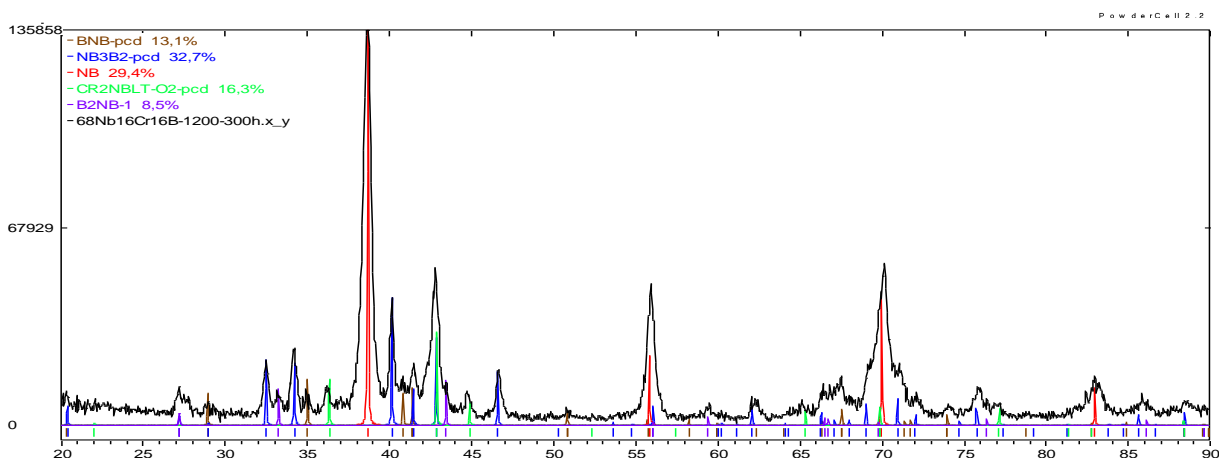


Figura 71 – Difractogramas das amostras “g” – BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb - 16 %at.Cr - 16 %at.B.

Tabela 60 - Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “g” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

Fase	Número atômico médio	Fração volumétrica (%)		Parâmetros de rede (Å)					
				a		b		c	
		BF	TT	BF	TT	BF	TT	BF	TT
NbB	23,0	15,9	13,1	3,297	3,297	8,79	8,72	3,166	3,166
Nb ₃ B ₂	26,6	23,9	32,7	6,16	6,16	-	-	3,28	3,28
(Nb)	41,0	35,9	29,4	3,26	3,29	-	-	-	-
Cr ₂ Nb LT	29,7	13,9	16,3	6,998	6,99	-	-	-	-
NbB ₂	17,0	10,4	8,5	3,11	3,11	-	-	3,28	3,28

Tabela 61 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “g” - TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
NbB	21,7	22,4	3,2959	8,7848	3,1639
Nb ₃ B ₂		11,2	6,1552	-	3,2906
(Nb)		3,0	3,2870	-	-
Cr ₂ Nb LT		51,3	6,9821	-	-
NbB ₂		12,1	3,1064	-	3,2717

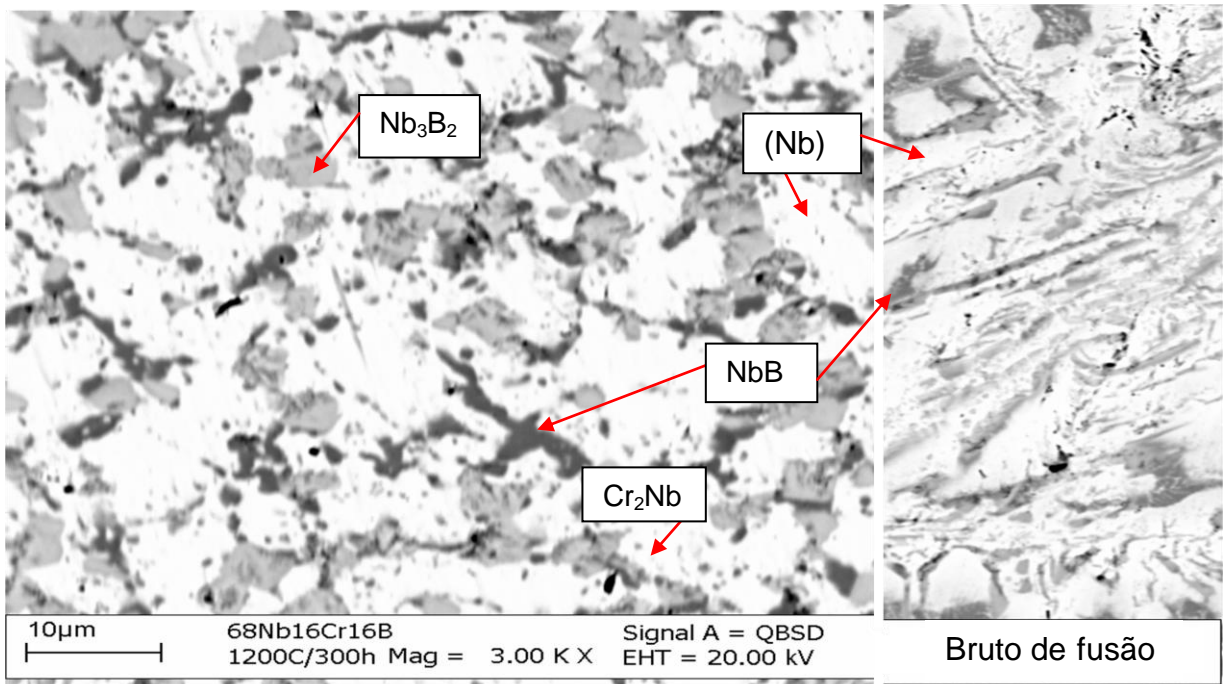


Figura 72 – Micrografia da amostra “g” - TT 1200 °C/300h e uma porção da BF de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

Tabela 62 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “g” - BF e TT 1200 °C/300h de composição 68 %at.Nb – 16 %at.Cr – 16 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
AC	(Nb)	84,51 ± 1,76	15,49 ± 1,76	04
	Nb ₃ B ₂	97,12	2,88	01
	Cr ₂ Nb	43,02	56,98	01
	NbB	98,51	1,49	01
TT 1200 °C/300 h	(Nb)	90,21 ± 0,23	9,79 ± 0,23	05
	Nb ₃ B ₂	92,40 ± 0,77	7,60 ± 0,77	03
	Cr ₂ Nb	34,87	65,13	01
	NbB	94,45 ± 0,05	5,55 ± 0,05	03

6.2.2 Análise das ligas tratadas a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h (h, i, j, k, l, m, n e o)

Liga h: 05Nb50Cr45B

A Figura 73 apresenta os difratogramas das amostras “h” de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h, indicando a presença das fases: CrB, NbB₂, Cr₅B₃, Nb₂B₃ e Cr₂B, na amostra no estado bruto de fusão e das fases: CrB, NbB₂, Cr₅B₃, Nb₂B₃ e Nb₃B₄ nas amostras tratadas. A fase Cr₂B que estava presente na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão foi totalmente solubilizada com os tratamentos térmicos a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h, enquanto precipitados da fase Nb₃B₄ surgiram nas microestruturas das amostras tratadas termicamente.

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 74 (A). A micrografia da amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h está apresentada na Figura 74 (B). As micrografias das amostras tratadas apresentam basicamente três tonalidades de cinza, sendo que o precipitado da fase CrB, se apresenta com morfologia na forma de blocos arredondados e de tom de cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes, em função do menor número atômico médio, seguido de cinza intermediário referente a fase Cr₅B₃ e as regiões referentes aos boretos Nb de tonalidade clara NbB₂, Nb₂B₃ e Nb₃B₄. As fases minoritárias NbB₂, Nb₂B₃ e Nb₃B₄ presentes na microestrutura caracterizadas pela análise de difratometria de raios X, não apresentam contrastes suficientes para que possam ser indicadas nas respectivas micrografias, em função da amplitude de contraste utilizada na sua obtenção.

Analisando as micrografias de uma forma global juntamente com as frações volumétricas estimadas nos respectivos difratogramas das amostras tratadas termicamente, observa-se uma compatibilidade dos resultados de DRX com as proporções entre as regiões de diferentes contrastes na micrografia, sendo que a região correspondente ao menor número atômico presente na microestrutura da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h, responsável pela tonalidade de cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes na micrografia, CrB é de (~33%vol). A região da micrografia correspondente as fases de números atômicos responsáveis

pelo tom de cinza intermediário Cr_5B_3 é de (~47%vol) e a região da micrografia correspondente ao tom de cinza claro presente na micrografia, correspondente as fases de maiores números atômicos médios $\text{Nb}_3\text{B}_4 + \text{Nb}_2\text{B}_3 + \text{NbB}_2$ é de (~20%vol). A mesma lógica é observada na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para as amostras tratadas termicamente, estão relacionados na Tabela 63. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada a 1500 °C/120h por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 64. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores de parâmetros de rede $a = 2,977\text{Å}$, $b = 7,872\text{Å}$ e $c = 2,937\text{Å}$ para a fase de CrB, obtidos nas amostras no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h são compatíveis com as respectivas médias de valores reportados por diferentes autores, para o sistema binário Cr-B, Tabela 9 ($a = 2,972 \pm 0,005\text{Å}$, $b = 7,858 \pm 0,014\text{Å}$).

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 3,10\text{Å}$, obtidos para a fase NbB_2 , na amostra no estado bruto de fusão são compatíveis com o intervalo de valores médios reportados por diferentes autores, conforme Tabela 3 ($a = b = 3,10 \pm 0,011\text{Å}$ e $c = 3,293 \pm 0,022\text{Å}$), para o sistema binário Nb-B. O valor de parâmetro de rede $a = 3,34\text{Å}$ obtido para esta mesma fase tanto na amostra no estado bruto de fusão como nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h é maior que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário B-Nb, Tabela 3, ($c = 2,932 \pm 0,005\text{Å}$).

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 5,478\text{Å}$ e $c = 10,11\text{Å}$ obtidos para a fase Cr_5B_3 , na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h são compatíveis com intervalo de valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-B, Tabela 9, ($a = b = 5,472 \pm 0,008\text{Å}$ e $c = 10,154 \pm 0,181\text{Å}$).

Os valores de parâmetros de rede $a = 4,2498 \text{ \AA}$, $b = 7,409 \text{ \AA}$ e $c = 14,7118 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr_2B , na amostra no estado bruto de fusão são compatíveis com o intervalo da média de valores encontrados na literatura, Tabela 9 ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$, $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$ e $c = 14,696 \pm 0,091 \text{ \AA}$), para o sistema binário Cr-B.

O valor de parâmetro de rede $a = 3,23 \text{ \AA}$ obtido para a fase Nb_2B_3 na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ é menor que o único valor reportado na literatura para esta fase no sistema binário Nb-B ($a = 3,3058 \text{ \AA}$), enquanto os valores de parâmetros de rede $b = 17,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,06 \text{ \AA}$ obtidos nas amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e, $b = 17,95 \text{ \AA}$ e $c = 3,10$ obtidos na amostra tratada termicamente a $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$, também são menores que os únicos valores encontrados na literatura para esta fase ($b = 19,481 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$) no sistema binário Nb-B, Tabela 3.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb_3B_4 , $a = 3,23 \text{ \AA}$, $b = 13,95 \text{ \AA}$ e $c = 3,0 \text{ \AA}$ nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$, são menores que os valores médios reportados na literatura por diferentes autores, para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = 3,138 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 14,089 \pm 0,018 \text{ \AA}$ e $c = 3,311 \pm 0,016 \text{ \AA}$).

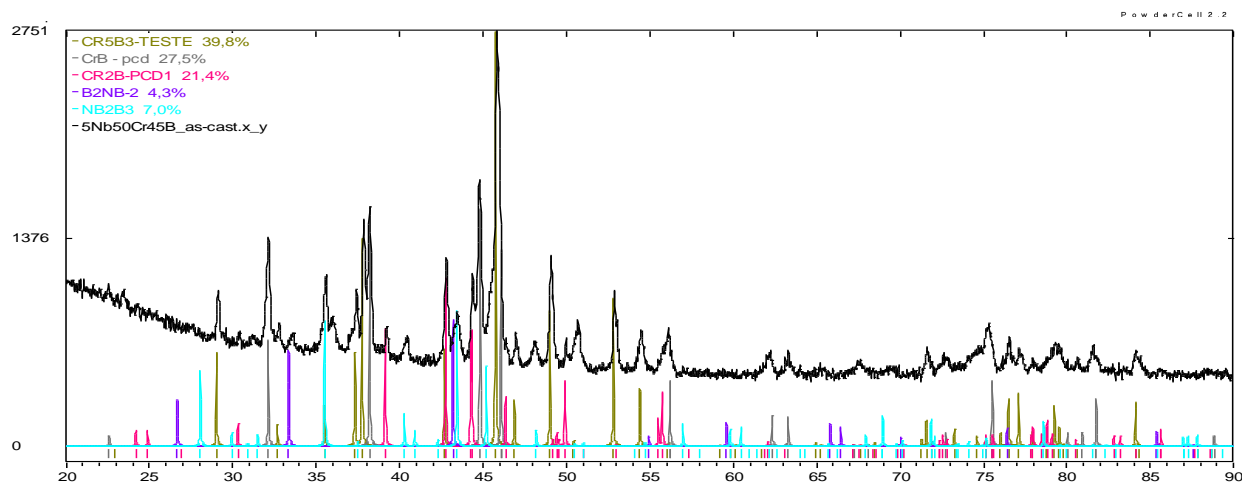
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 63 e por processo de refinamento automático, Tabela 64, na amostra tratada termicamente a $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ é de 0,00% a 8,77%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $b = 17,95 \text{ \AA}$ da fase Nb_2B_3 .

A Tabela 65 apresenta os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS na amostra tratada a $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$, para as fases Nb_3B_4 , Nb_2B_3 e NbB_2 presentes na microestrutura da amostra. As dimensões das fases descritas se apresentaram de forma a permitirem suas medidas por esta técnica, sendo que os valores de Cr medidos nas respectivas fases equivalem a 4,85 %at.Cr na fase Nb_3B_4 , 6,16 %at.Cr na fase Nb_2B_3 e 14,09 %at.Cr na fase NbB_2 , valores calculados considerando os valores de B constantes e iguais a 54,5 %at. na fase Nb_5B_6 , 60,0 %at. na fase Nb_2B_3 e 66,7 %at. na fase NbB_2 . O valor 14,09 %at.Cr na fase NbB_2 está compatível com o

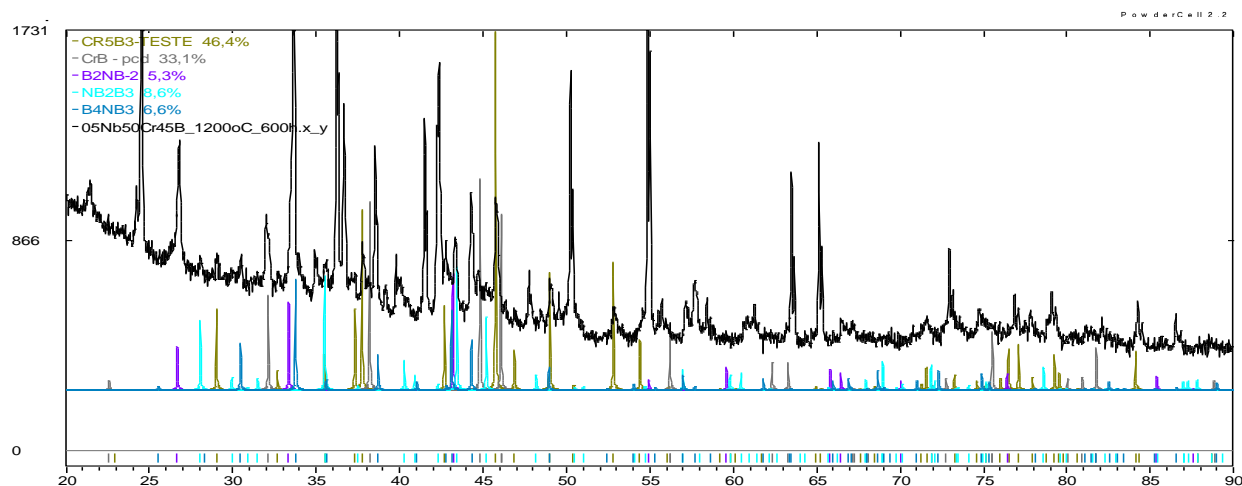
valor máximo, 15 %at.Cr, reportado por Kuz'ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma 1400 °C. A fase Nb₂B₃ não foi reportada por Kuz'ma *et al.* [35].

Os resultados obtidos via análise de difratometria de raios X e via MEV desta liga, indicam que os tratamentos térmicos a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico, porém indicam que estas estruturas caminham para o equilíbrio em função da solubilização total da fase Cr₂B que estava presente na amostra no estado bruto de fusão e ausente nas amostras tratadas, além da precipitação da fase Nb₃B₄ que ocorreu com os tratamento térmicos aplicados às respectivas amostras.

Liga h: 05Nb50Cr45B “BF”



Liga h: 05Nb50Cr45B “TT” (1200 °C/600h)



Liga h: 05Nb50Cr45B “TT” (1500 °C/120h)

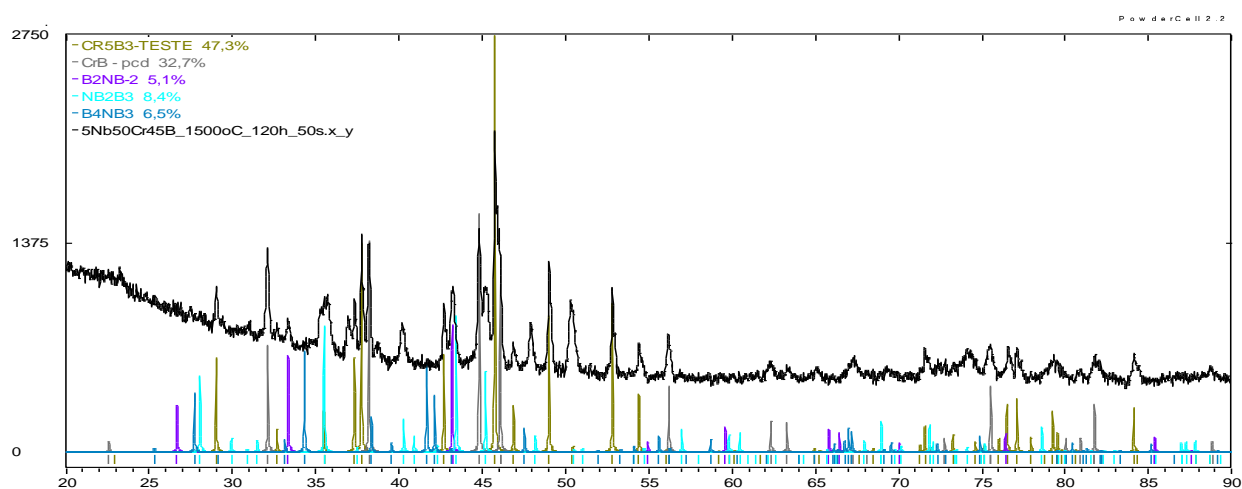


Figura 73 – Difractogramas das amostras “h” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb - 50 %at.Cr - 45 %at.B.

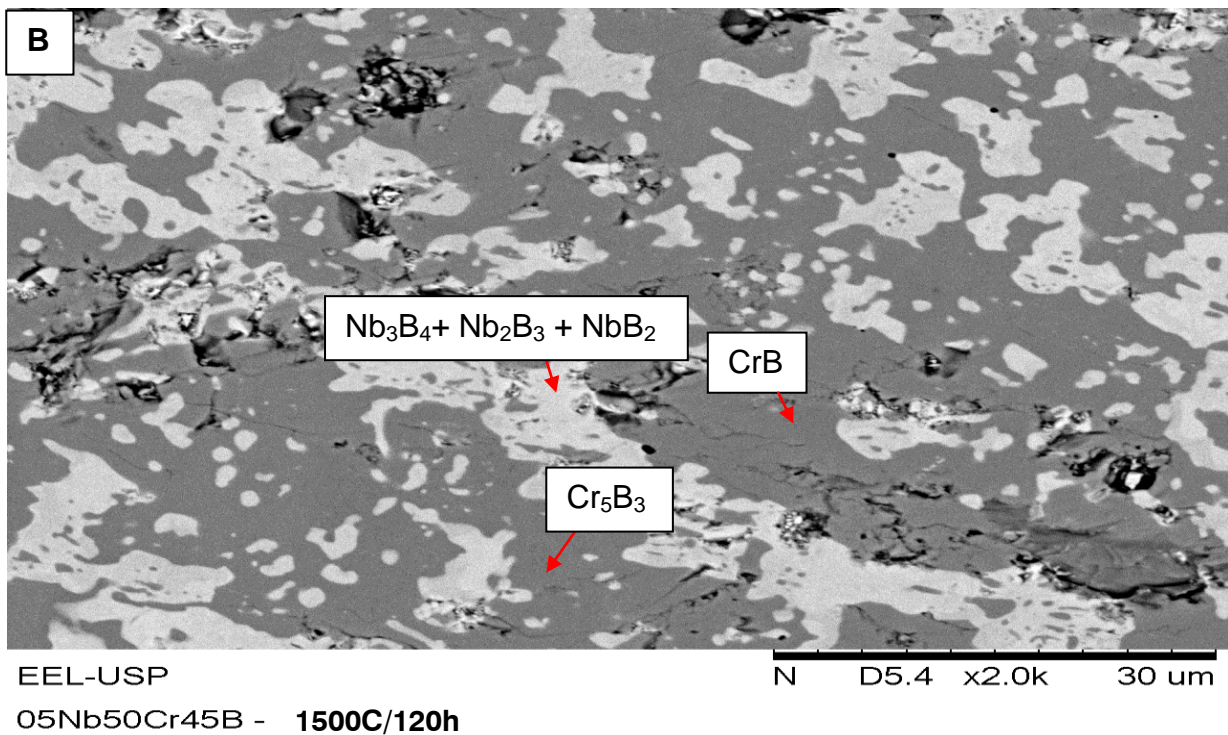
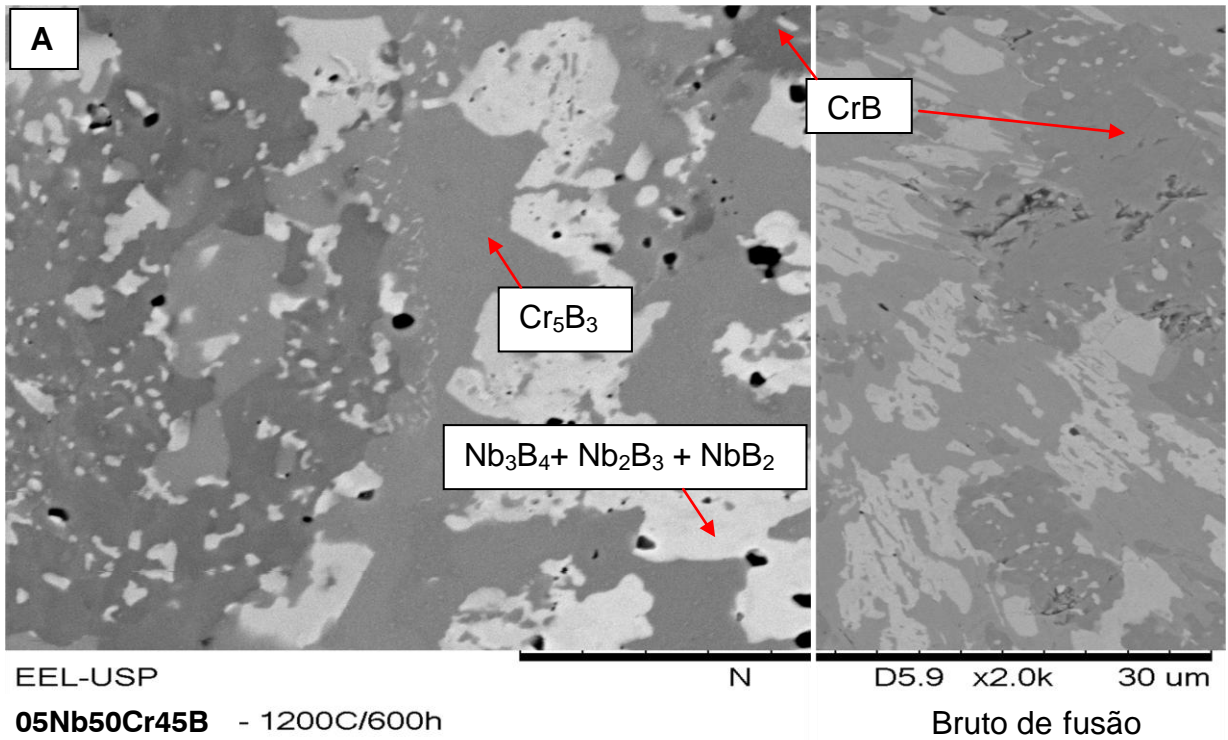


Figura 74 – Micrografias das amostras “h” - TT **(A)** 1200 °C/600h e uma porção da BF e **(B)** 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

Tabela 63 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “h” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

Fase	CrB	Cr ₅ B ₃	Nb ₂ B ₃	NbB ₂	Cr ₂ B	Nb ₃ B ₄
Número atômico médio	14,5	16,9	19,4	17,0	17,6	20,4
Fração volumétrica BF (%)	27,5	39,8	7,0	4,3	21,4	-
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	33,1	46,4	8,6	5,3	-	6,6
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	32,7	47,3	8,4	5,1	-	6,5
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	2,977	5,478	3,23	3,1	4,2498	-
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	2,977	5,478	3,23	3,1	-	3,23
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	2,977	5,478	3,23	3,1	-	3,23
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	7,872	-	17,9	-	7,409	-
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	7,872	-	17,9	-	-	13,95
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	7,872	-	17,95	-	-	13,95
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	2,937	10,11	3,06	3,34	14,7118	-
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	2,937	10,11	3,06	3,34	-	3,0
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	2,937	10,11	3,10	3,34	-	3,0

Tabela 64 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “h” - TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
CrB	59,8	10,3	2,9660	7,6730	2,9633
Cr ₅ B ₃		43,0	5,4446	-	10,0422
Nb ₂ B ₃		26,3	3,2999	16,5016	3,1863
NbB ₂		5,6	3,0696	-	3,3487
Nb ₃ B ₄		14,8	3,0000	3,2205	13,8774

Tabela 65 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para a amostra “h” - TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 50 %at.Cr – 45 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		N° pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
TT 1500 °C/120 h	Nb ₃ B ₄	89,34 ± 0,31	10,66 ± 0,31	2
	Nb ₂ B ₃	84,60 ± 2,06	15,40 ± 2,06	3
	NbB ₂	57,72 ± 3,77	42,28 ± 3,77	4

Liga i: 05Nb57Cr38B

A Figura 75 apresenta os difratogramas das amostras “i” de composição 05 %at.Nb – 57%at.Cr – 38 %at.B no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h, indicando a presença de sete fases: Nb₅B₆, CrB, NbB₂, Cr₅B₃, Nb₂B₃, (Cr) e Cr₂B, tanto na amostra no estado bruto de fusão como nas amostras tratadas.

O difratograma da amostra tratada a 1200 °C/600h indica redução das frações volumétricas das fases CrB, Cr₅B₃, e Nb₂B₃, em relação ao difratograma da amostra no estado bruto de fusão desta mesma liga e, aumento das frações volumétricas das fases Cr₂B, (Cr), NbB₂ e Nb₅B₆. O difratograma da amostra tratada termicamente a 1500 °C/120 h, comparado com o difratograma da amostra no estado bruto de fusão indica aumento das frações volumétricas das fases NbB₂, CrB, Nb₅B₆ e Cr₅B₃, com conseqüente redução das frações volumétricas das fases Cr₂B, Nb₂B₃ e (Cr).

O difratograma da amostra “i” de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B tratada termicamente a 1500 °C/120h, comparado com o difratograma da amostra “h” tratada nas mesmas condições indica que as frações volumétricas das fases CrB e (Cr) são maiores na amostra “i” que na amostra “h”, enquanto as frações volumétricas das fases Cr₅B₃, Cr₂B, NbB₂, Nb₂B₃ e Nb₅B₆ são menores na amostra “i” que na amostra “h”.

A micrografia da amostra após tratamento térmico a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 76 (A) e a micrografia da amostra após tratamento térmico a 1500 °C/120h está apresentada na Figura 76 (B).

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h apresenta regiões com morfologia de blocos de tonalidade de cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes, em função do menor número atômico médio, correspondendo a fase CrB, envolvendo esta fase observa-se regiões de um eutético fino composto pela fase Cr₅B₃ juntamente com uma fase clara que pode corresponder a um boreto de Nb e/ou a fase (Cr). A micrografia desta amostra apresenta ainda uma região formada por partículas arredondadas de cinza intermediário entre os tons de cinza presentes na micrografia correspondendo a fase Cr₂B. As regiões claras da micrografia desta

amostra sugerem a presença de uma composição de fases relativas aos maiores números atômicos médios dentre as fases presentes na microestrutura, correspondendo às fases $(Cr) + Nb_5B_6 + Nb_2B_3$.

A micrografia da amostra tratada termicamente a $1500\text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ apresenta basicamente duas regiões de tons de cinza distintas, a região mais escura com morfologia de grandes blocos sugere corresponder às fases $CrB + Cr_5B_3$ e as regiões claras da micrografia sugerem corresponder às fases $Cr_2B + (Cr) +$ composição de boretos de Nb. A falta de contraste entre os tons de cinza não permite caracterizar cada uma das fases. As pequenas diferenças de tonalidades de cinza presentes nas respectivas regiões da micrografia correspondem a diferentes orientações de planos cristalográficos existentes na microestrutura da amostra.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para as amostras tratadas termicamente, estão relacionados na Tabela 66. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada a $1500\text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 67. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores de parâmetros de rede $a = 2,969\text{ \AA}$, $b = 7,858\text{ \AA}$ e $c = 2,932\text{ \AA}$ para a fase de CrB , obtidos nas amostras no estado bruto de fusão e $a = 2,977\text{ \AA}$, $b = 7,872\text{ \AA}$ e $c = 2,937\text{ \AA}$ obtidos na amostra tratada a $1200\text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ são compatíveis com as respectivas médias de valores reportados por diferentes autores, para o sistema binário Cr-B, Tabela 9 ($a = 2,972 \pm 0,005\text{ \AA}$, $b = 7,858 \pm 0,014\text{ \AA}$ e $c = 2,932 \pm 0,005\text{ \AA}$). Os valores de parâmetros de rede $a = 2,99\text{ \AA}$, $b = 7,92\text{ \AA}$ obtidos na amostra tratada a $1500\text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ são maiores que a média de valores reportados na literatura, enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 2,937\text{ \AA}$ é idêntico ao valor do limite superior da média de valores reportados por diferentes autores.

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 3,10\text{ \AA}$, $c = 3,30\text{ \AA}$ obtidos para a fase NbB_2 , na amostra no estado bruto de fusão são compatíveis com o intervalo de valores médios reportados por diferentes autores, conforme Tabela 3

($a = b = 3,10 \pm 0,011 \text{ \AA}$ e $c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$), para o sistema binário Nb-B. O valor de parâmetro de rede obtido para esta mesma fase nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$, $a = 3,10 \text{ \AA}$, também é compatível com a média de valores da literatura, entretanto o valor obtido para o parâmetro $c = 3,34 \text{ \AA}$ é maior que a média de valores, para o sistema binário B-Nb, Tabela 3.

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 5,46 \text{ \AA}$ e $c = 10,10 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr_5B_3 , na amostra no estado bruto de fusão são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-B, Tabela 9, ($a = b = 5,472 \pm 0,008 \text{ \AA}$ e $c = 10,154 \pm 0,181 \text{ \AA}$). O valor de parâmetro de rede $a = 5,41 \text{ \AA}$ obtido nas amostras tratadas nas duas condições para esta mesma fase é menor que a média de valores reportados na literatura, enquanto os valores de parâmetro de rede $c = 10,0 \text{ \AA}$ e $c = 10,20 \text{ \AA}$ obtidos, respectivamente, nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ são compatíveis com intervalo de valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-B, Tabela 9.

Os valores dos parâmetros de rede $a = 4,2498 \text{ \AA}$, $b = 7,409 \text{ \AA}$ e $c = 14,7118 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr_2B , na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ são compatíveis com o intervalo da média de valores encontrados na literatura, Tabela 9 ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$, $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$ e $c = 14,696 \pm 0,091 \text{ \AA}$), para o sistema binário Cr-B, com exceção do valor de parâmetro de rede $c = 14,6118 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ que é inferior a média de valores reportados na literatura.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb_5B_6 $a = 22,45 \text{ \AA}$, $b = 2,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,15 \text{ \AA}$ na amostra no estado bruto de fusão e $a = 22,52 \text{ \AA}$, $b = 3,05 \text{ \AA}$ e $c = 3,19 \text{ \AA}$ obtidos nas amostras tratadas nas duas condições de tratamento térmico, são menores que os valores médios reportados na literatura por diferentes autores, para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = 22,768 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 3,155 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,301 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

O valor de parâmetro de rede $a = 3,35 \text{ \AA}$ obtido para a fase Nb_2B_3 na amostra no estado bruto de fusão é maior que o único valor reportado na literatura para esta

fase no sistema binário Nb-B ($a = 3,3058 \text{ \AA}$), enquanto os valores de parâmetros de rede $b = 18,70 \text{ \AA}$ e $c = 2,995 \text{ \AA}$ obtidos nesta mesma amostra são menores que os únicos valores encontrados na literatura para esta fase ($b = 19,481 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$). O valor de parâmetro de rede $a = 3,3058 \text{ \AA}$ obtido nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ é compatível com o único valor reportado na literatura para o sistema binário Nb-B, Tabela 3. O valor obtido para o parâmetro de rede $b = 16,8 \text{ \AA}$ para as amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ é menor que o único valor encontrado na literatura ($b = 19,484 \text{ \AA}$), enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 3,25 \text{ \AA}$ obtido nas amostras tratadas são maiores que os únicos valores reportados na literatura para esta fase no sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($c = 3,1293 \text{ \AA}$).

O valor de parâmetro de rede $a = b = c = 2,89 \text{ \AA}$ obtido na amostra no estado bruto de fusão e $a = b = c = 2,885 \text{ \AA}$ obtido nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ para a fase (Cr) são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores, Tabela 11 ($a = b = c = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$).

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 66 e por processo de refinamento automático, Tabela 67, na amostra tratada termicamente a $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ é de 0,02% a 4,30%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,25 \text{ \AA}$ da fase Nb_2B_3 .

Os valores relativos de Cr e Nb medidos por EDS são apresentados na Tabela 68 para as fases CrB e Nb_2B_3 , nas amostras tratadas termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$. As proporções relativas de Nb e Cr medidas na fase CrB, na amostra tratada a $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 600\text{h}$ ($1,52 \pm 0,66\text{Nb} : 98,48 \pm 0,66\text{Cr}$) equivale a uma solubilidade de 0,76 %at.Nb calculado considerando o valor de B constante e igual a 50 %at., enquanto as proporções relativas de Nb e Cr medidas na fase Nb_2B_3 ($32,31 \pm 1,40\text{Nb} : 69,70 \pm 1,40\text{Cr}$) equivale a uma solubilidade de 27,88 %at.Cr calculado considerando o valor de B constante e igual a 60 %at.

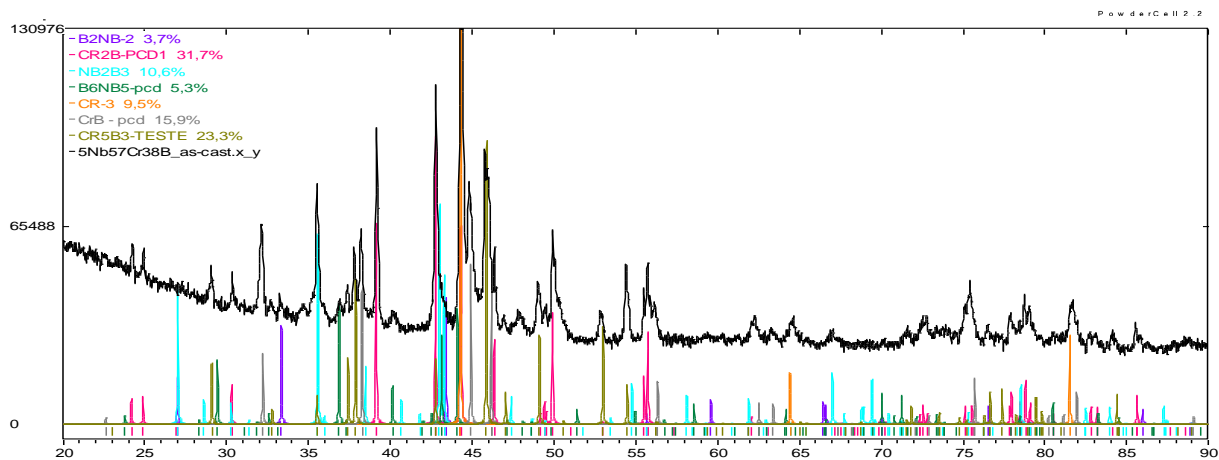
As proporções relativas de Nb e Cr medidas na fase CrB, na amostra tratada a $1500 \text{ }^\circ\text{C} / 120\text{h}$ ($1,17 \pm 0,58\text{Nb} : 98,84 \pm 0,58\text{Cr}$) equivale a uma solubilidade de 0,58 %at.Nb calculado considerando o valor de B constante e igual a 50 %at.,

enquanto as proporções relativas de Nb e Cr medidas na fase Nb_2B_3 ($34,04 \pm 0,60Nb : 65,96 \pm 0,60Cr$) equivale a uma solubilidade de 26,38 %at.Cr calculado considerando o valor de B constante e igual a 60 %at.

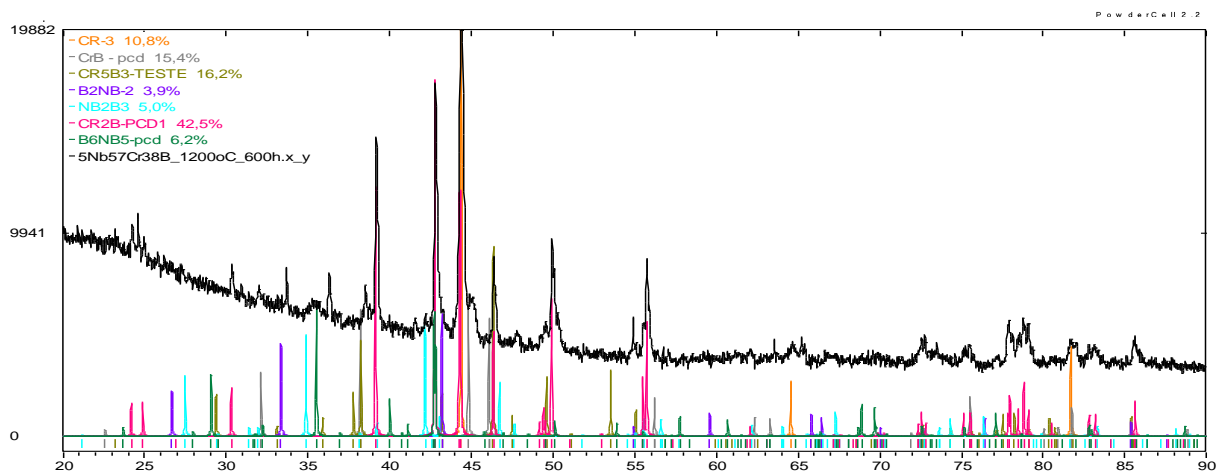
Os valores de solubilidades obtidos por esta técnica para a fase CrB nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C /600h e 1500 °C /120h são compatíveis com o intervalo de solubilidade reportado por Kuz'ma *et al.* [35] para o sistema ternário Nb-Cr-B na isoterma 1400 °C. Em relação a fase Nb_2B_3 , Kuz'ma *et al.* [35] não fazem nenhuma referência.

Os resultados obtidos via análise de difratometria de raios X e as micrografias das amostras tratadas, Figuras 76 (A) e 76 (B) obtidas via MEV desta liga, indicam que os tratamentos térmicos a 1200 °C/600h e a 1500 °C/ 120h não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Liga i: 05Nb57Cr38B “BF”



Liga i: 05Nb57Cr38B “TT” (1200 °C/600h)



Liga i: 05Nb57Cr38B “TT” (1500 °C/120h)

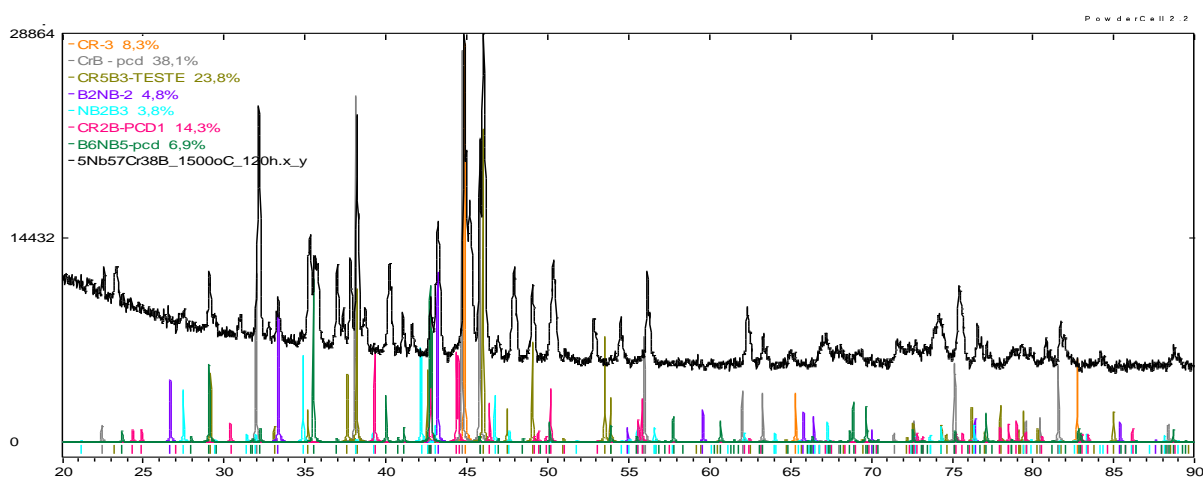


Figura 75 – Difratoogramas das amostras “i” – BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb - 57 %at.Cr - 38 %at.B.

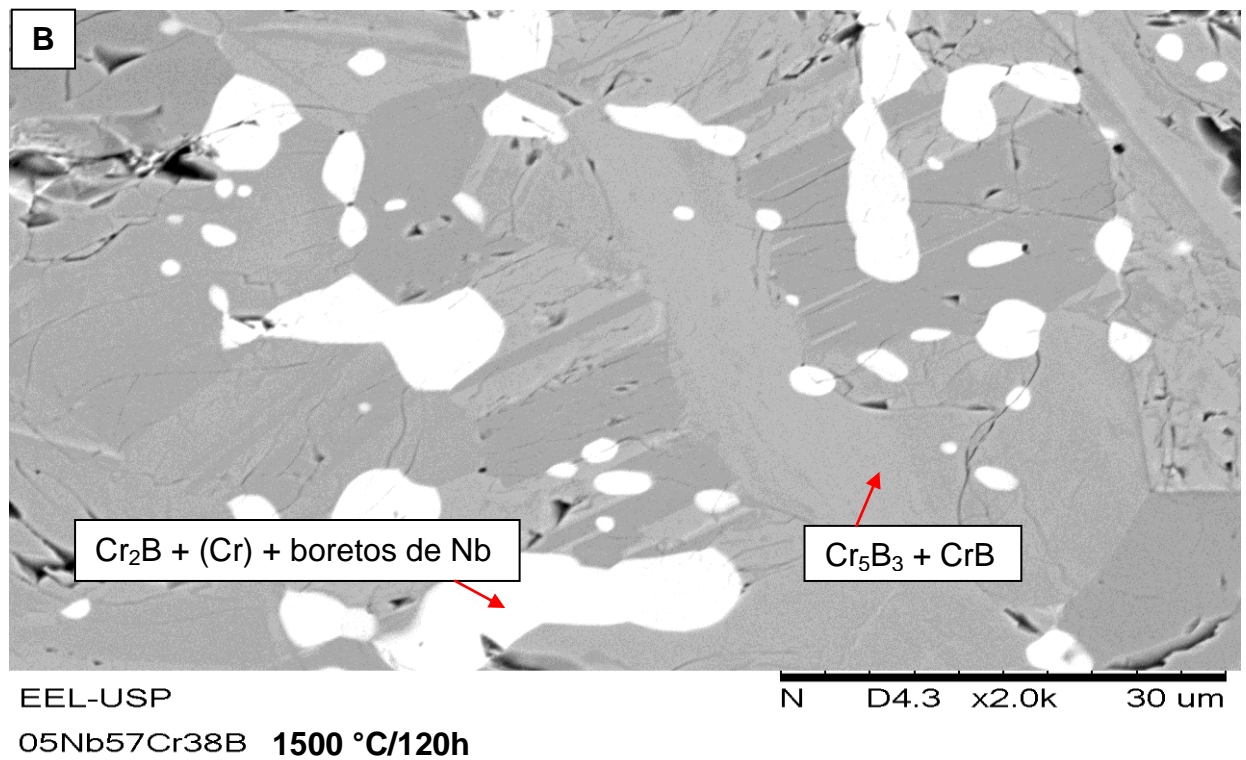
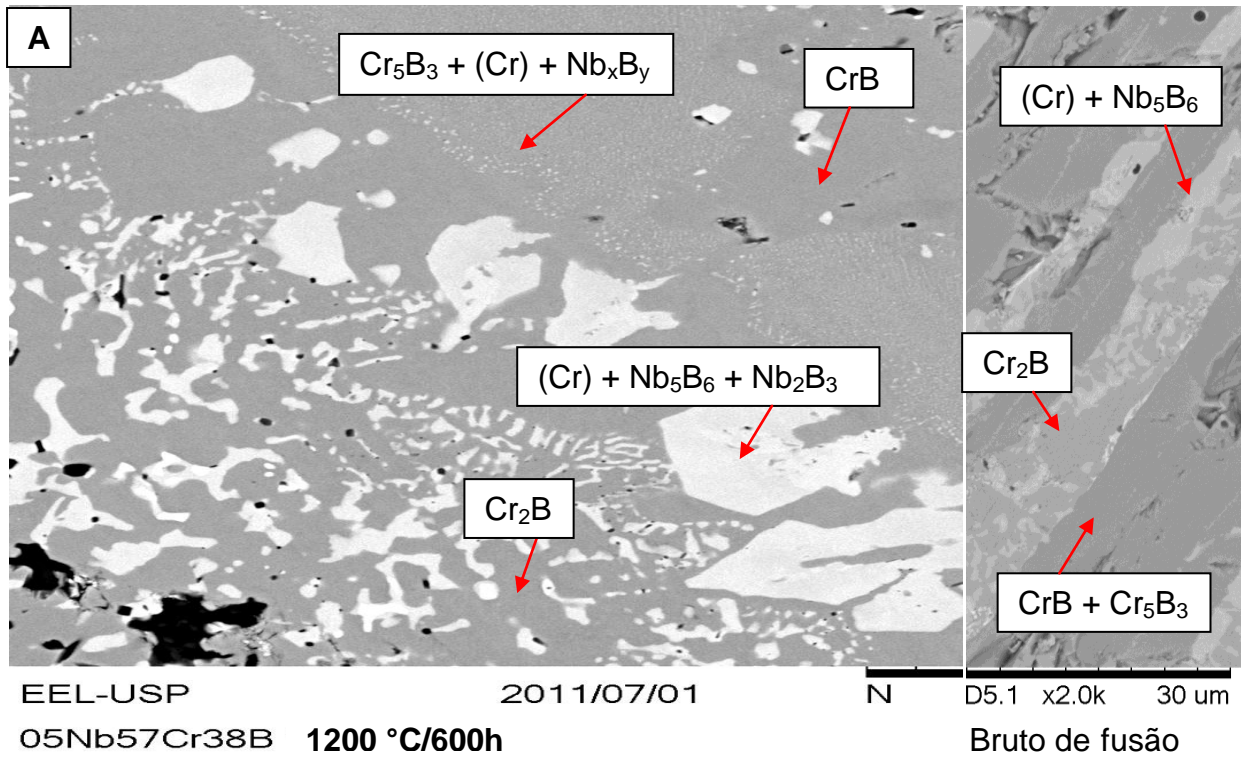


Figura 76 – Micrografias das amostras “i” - TT **(A)** 1200 °C/600h e uma porção da BF e **(B)** 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

Tabela 66 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “i” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

Fase	CrB	NbB ₂	Cr ₅ B ₃	Cr ₂ B	Nb ₂ B ₃	Nb ₅ B ₆	(Cr)
Número atômico médio	14,5	17,0	16,9	17,6	19,4	21,4	24,0
Fração volumétrica BF (%)	15,9	3,7	20,1	31,7	10,6	5,3	9,5
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	15,4	3,9	16,2	42,5	5,0	6,2	10,8
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	38,1	4,8	23,8	14,3	3,8	6,9	8,3
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	2,969	3,10	5,46	4,2498	3,35	2,90	2,89
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	2,977	3,10	5,41	4,2498	3,3058	3,05	2,885
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	2,99	3,10	5,41	4,2498	3,3058	3,05	2,885
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	7,858	-	-	7,409	18,7	22,45	-
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	7,872	-	-	7,409	16,8	22,52	-
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	7,92	-	-	7,409	16,8	22,52	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	2,932	3,30	10,10	14,7118	2,995	3,15	-
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	2,937	3,34	10,00	14,7118	3,25	3,19	-
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	2,937	3,34	10,20	14,6118	3,25	3,19	-

Tabela 67 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “i” – TT 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
CrB	15,1	42,4	2,9759	7,8874	2,9343
NbB ₂		0,8	3,1022	-	3,3127
Cr ₅ B ₃		18,8	5,4732	-	10,0987
Cr ₂ B		7,4	4,1748	7,3491	14,6284
Nb ₂ B ₃		1,0	3,3051	16,2223	3,1161
Nb ₅ B ₆		3,8	22,4049	3,0376	3,1530
(Cr)		25,8	2,8867	-	-

Tabela 68 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS para as amostras “i” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 05 %at.Nb – 57 %at.Cr – 38 %at.B.

Condição	Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
		Nb (%at.)	Cr (%at.)	
TT 1200 °C/300 h	CrB	1,52 ± 0,66	98,48 ± 0,66	3
	Nb ₂ B ₃	32,31 ± 1,39	67,69 ± 1,39	2
TT 1500 °C/120 h	CrB	1,16 ± 0,57	98,84 ± 0,57	2
	Nb ₂ B ₃	34,04 ± 0,60	65,96 ± 0,60	2

Liga j: 15Nb55Cr30B

A Figura 77 apresenta os difratogramas das amostras “j” de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30%at.B no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200 °C/600h, indicando a presença das fases Nb₂B₃, Cr₂B, (Cr), Nb₅B₆ e NbB₂ na amostra no estado bruto de fusão e as fases Nb₂B₃, Cr₂B, (Cr), Nb₅B₆ e Nb₃B₂ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h, sendo que a amostra tratada termicamente a 1500 °C/120 h foi perdida durante o processo de tratamento térmico após várias tentativas de obtenção de resultado satisfatório.

A fase NbB₂ presente na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão foi totalmente solubilizada com o tratamento térmico a 1200 °C/600h, enquanto a fase Nb₃B₂ surgiu na microestrutura da amostra tratada em relação a amostra no estado bruto de fusão. A fração volumétrica da fase Nb₂B₃ identificada na análise de DRX aumentou na amostra tratada em relação à amostra no estado bruto de fusão, enquanto as fases (Cr), Cr₂B e Nb₅B₆ caracterizadas na análise de DRX, presentes na microestrutura da amostra tratada termicamente, diminuíram.

A micrografia da amostra após tratamento térmico a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 78.

As fases Nb₃B₂, (Cr) e Nb₅B₆ são as de tonalidades mais claras de cinza presentes na micrografia da amostra tratada formando grandes placas, não sendo possível distinguir entre as três em função do contraste.

A fase Cr₂B se apresenta com morfologia de grandes placas escuras. Também está indicada uma região de precipitação de boretos de Nb_xB_y + Cr_iB_j, na micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h obtida via MEV no modo elétrons retroespalhados.

Os números atômicos médios e parâmetros de rede, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão indicados na Tabela 69 e foram ajustados por tentativa e erro.

O valor de parâmetro de rede $a = b = 2,961 \text{ \AA}$ obtido para a fase de precipitado primário NbB₂ na amostra no estado bruto de fusão é menor que a média de valores

reportados por diferentes autores ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$) para o sistema binário NbB, Tabela 3, enquanto o valor de parâmetro de rede $c = 3,28 \text{ \AA}$ é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B ($c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$), Tabela 3.

O valor do parâmetro de rede $a = b = c = 2,89 \text{ \AA}$ obtido para a fase (Cr) na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$, é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = b = c = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$), Tabela 11.

Os valores de parâmetros de rede $a = 4,2498 \text{ \AA}$, $b = 7,409 \text{ \AA}$ e $c = 14,7118 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Cr_2B , para a amostra no estado bruto de fusão e para a amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores, Tabela 9 ($a = 4,254 \pm 0,023 \text{ \AA}$, $b = 7,389 \pm 0,036 \text{ \AA}$ e $c = 14,696 \text{ \AA}$).

O valor do parâmetro de rede $a = 3,35 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Nb_2B_3 , na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ é maior que o único valor encontrado na literatura para esta fase no sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = 3,3058 \text{ \AA}$). Os valores de parâmetros de $b = 18,7 \text{ \AA}$ e $c = 2,995 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Nb_2B_3 , na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ são menores que os únicos valores reportados na literatura ($b = 19,481 \text{ \AA}$ e $c = 3,1293 \text{ \AA}$).

Os valores dos parâmetros de rede $a = 22,45 \text{ \AA}$ e $b = 2,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,15 \text{ \AA}$ obtidos para as amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C} /600\text{h}$ para a fase Nb_5B_6 são menores que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário NbB, Tabela 3, ($a = 22,768 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $b = 3,155 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,301 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

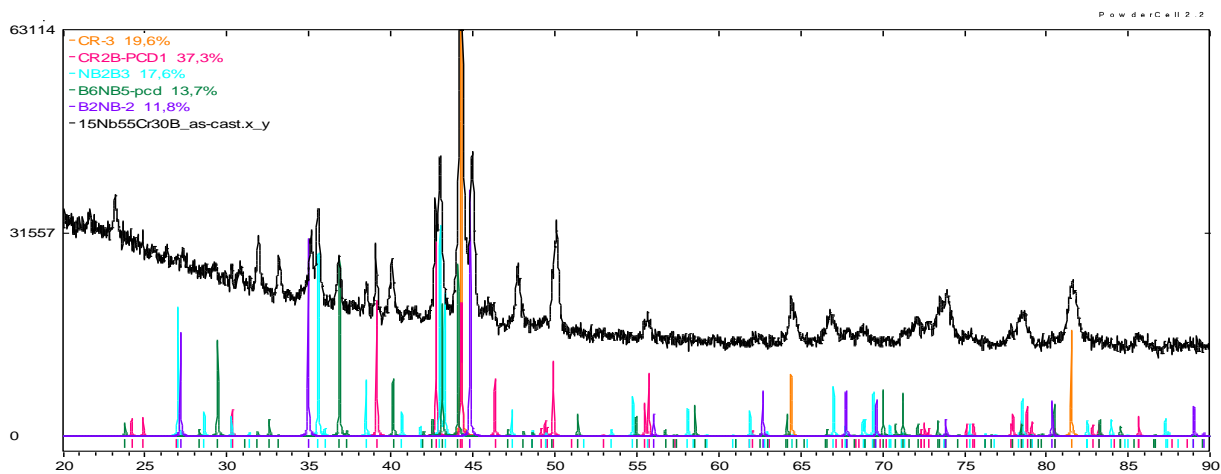
Os valores de parâmetros de rede $a = b = 5,82 \text{ \AA}$ e $c = 3,18 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Nb_3B_2 na amostra tratada termicamente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ é menor que a média de valores reportados por diferentes autores ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$) para o sistema binário Nb-B, Tabela 3. A redução nos valores dos parâmetros de rede indica que ocorreu substituição de átomos de Nb por átomos de Cr na estrutura da fase Nb_3B_2 em função do menor raio atômico do Cr. A redução

observada é compatível com o reportado por Kuz'ma *et al.* [35], para o sistema ternário Nb-Cr-B, na isoterma 1400 °C.

Não foi realizada medida por EDS para a amostra tratada termicamente a 1200 °C /600h, apenas para a amostra no estado bruto de fusão, Tabela 34.

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X e via MEV, no modo elétrons retroespalhados, indica que esta liga também não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

Liga j: 15Nb55Cr30B “BF”



Liga j: 15Nb55Cr30B “TT” (1200 °C/600h)

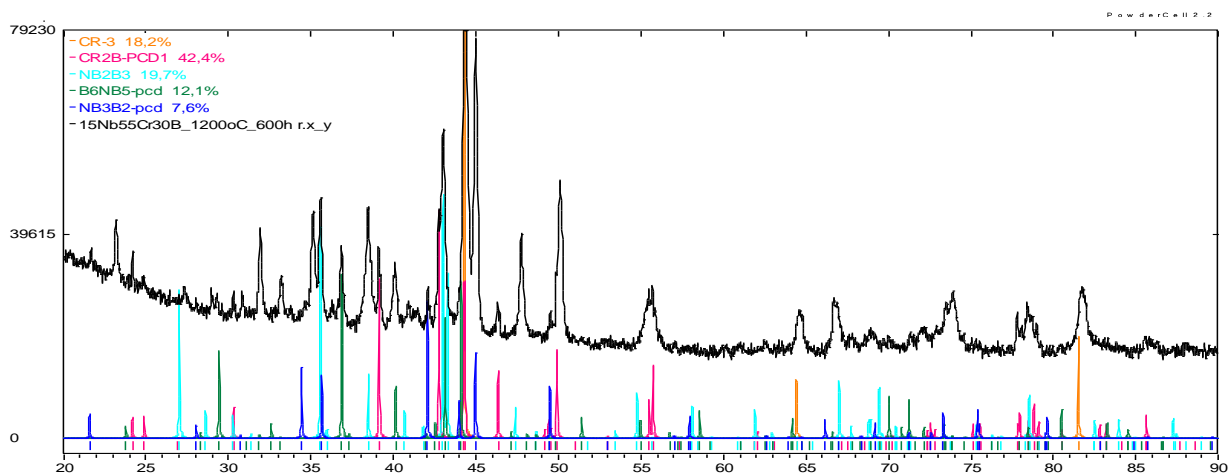


Figura 77 – Difractogramas das amostras “j” - BF e TT 1200 °C/600h de composição 15 %at.Nb - 55 %at.Cr - 30 %at.B.

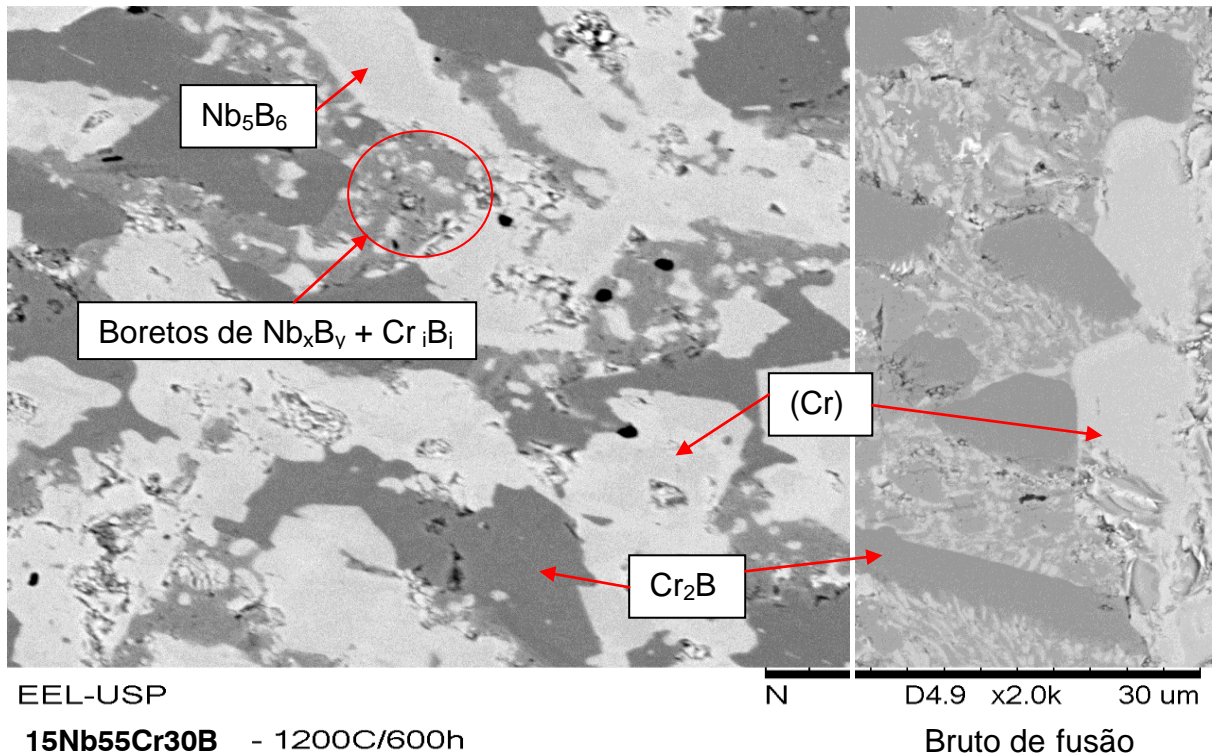


Figura 78 – Micrografia da amostra “j” - TT 1200 °C/600h e uma porção da BF de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

Tabela 69 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “j” - BF e TT 1200 °C/600h de composição 15 %at.Nb – 55 %at.Cr – 30 %at.B.

Fase	NbB ₂	Cr ₂ B	(Cr)	Nb ₂ B ₃	Nb ₅ B ₆	Nb ₃ B ₂
Número atômico médio	17,0	17,6	24,0	19,4	21,4	26,6
Fração volumétrica BF (%)	11,8	40,0	19,6	17,6	13,7	-
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	-	37,3	18,2	19,7	12,1	7,6
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	2,961	4,2498	2,89	3,35	2,90	-
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	-	4,2498	2,89	3,35	2,90	5,82
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	-	7,409	-	18,70	22,45	-
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	-	7,409	-	19,70	22,45	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	3,28	14,7118	-	2,995	3,15	-
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	-	14,7118	-	2,995	3,15	3,18

Liga k: 30Nb55Cr15B

A Figura 79 reapresenta o difratograma da amostra no estado bruto de fusão referente à liga “k” de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B indicando a presença das fases Nb_3B_2 , (Cr) e Cr_2Nb . As amostras desta liga tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h foram perdidas durante o processo de tratamento térmico, após várias tentativas. O mesmo ocorreu com outras ligas, porém, na repetição do ensaio, o resultado foi favorável.

Como descrito anteriormente, a análise da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, Figura 45, confirma as três fases identificadas no respectivo difratograma, sendo o precipitado primário formado pela fase Nb_3B_2 .

Os números atômicos médios e parâmetros de rede, para a amostra no estado bruto de fusão estão indicados na Tabela 70 e foram ajustados por tentativa e erro. Os valores de parâmetros de rede da fase de precipitado primário Nb_3B_2 $a = b = 5,95 \text{ \AA}$ e $c = 3,245 \text{ \AA}$, da amostra no estado bruto de fusão, são menores que a média de valores ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$), reportados por diferentes autores Tabela 3 sugerindo substituição de átomos de Nb, raio atômico (146 pm) por átomos de Cr, raio atômico (125 pm), cuja solubilidade máxima de Cr, na fase Nb_3B_2 de acordo com Kuz'ma *et al.* [35] é de 25 %at.Cr na isoterma 1400 °C e, no limite de solubilidade, os valores dos parâmetros de rede são $a = b = 5,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,25 \text{ \AA}$.

O valor de parâmetro de rede obtido para a fase (Cr) $a = b = c = 2,90 \text{ \AA}$, na amostra no estado bruto de fusão é compatível com os valores médios reportados por diferentes autores, Tabela 11 ($a = b = c = 2,885 \pm 0,005 \text{ \AA}$).

O valor de parâmetro de rede, $a = b = c = 6,991 \text{ \AA}$ obtido para a fase Cr_2Nb , no estado bruto de fusão, está no intervalo dos valores médios reportados por diferentes autores, Tabela 6 ($a = b = c = 6,973 \pm 0,018 \text{ \AA}$).

A falta de resultados referentes a tratamentos térmicos não permite indicar se o equilíbrio termodinâmico seria atingido na condição de tratamento térmico a 1200 °C/600h e/ou a 1500 °C/120h.

Liga k: 30Nb55Cr15B “BF”

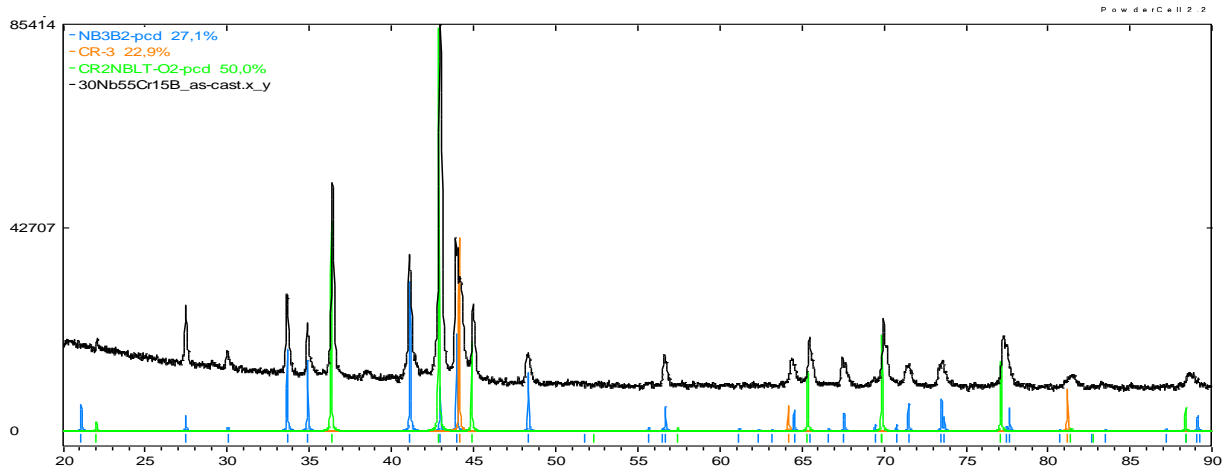


Figura 79 – Difractogramas da amostra “k” – BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

Tabela 70 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes na amostra “k” - BF de composição 30 %at.Nb – 55 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Nb ₃ B ₂	(Cr)	Cr ₂ Nb
Número atômico médio	27,1	24,0	29,7
Fração volumétrica BF (%)	28,1	22,9	50,0
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	-	-	-
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	-	-	-
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	5,95	2,90	6,99
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	3,245	-	-
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	-	-	-
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	-	-	-

Liga I: 33Nb25Cr42B

A Figura 80 apresenta o difratograma da amostra no estado bruto de fusão referente à liga “I” de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B indicando a presença das fases Cr_2B , Cr_2Nb , Nb_3B_2 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 e NbB na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e a presença de apenas duas fases na amostra tratada a 1500 °C/120h Cr_2Nb , Nb_3B_2 .

A Figura 81 apresenta as micrografias das amostras (A) após tratamento térmico a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão e (B) após tratamento térmico a 1500 °C/120h e confirmam as fases caracterizadas nos difratogramas correspondentes, com exceção da fase Nb_5B_6 na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h, por não apresentar contraste suficiente.

A fase Cr_2B presente apenas na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h é a de coloração cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes na micrografia, devido o menor número atômico médio entre as fases presentes na microestrutura, enquanto na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h, a coloração cinza mais intensa caracteriza a fase Nb_3B_2 .

A fase Nb_3B_4 é identificada na micrografia da amostra tratada a 1200 °C/600h pelo tom de cinza intermediário, enquanto na amostra no estado bruto de fusão é a fase de coloração mais escura devido à ausência da fase Cr_2B nesta microestrutura.

A fase (Cr) presente apenas na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão, não apresenta contraste suficiente para que possa indicada na respectiva micrografia.

A fase NbB presente nas microestruturas das amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente a 1200 °C/600h é identificada nas micrografias correspondentes por tom de cinza intermediário, formando grandes blocos arredondados, sendo a fase com maior fração volumétrica presente nas respectivas microestruturas.

A fase Cr_2Nb juntamente com a fase Nb_3B_2 corresponde às porções mais claras identificadas nas micrografias das amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 71. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 72. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

O valor de parâmetro de rede obtido para a fase (Cr) $a = b = c = 2,90\text{ \AA}$ para a amostra no estado bruto de fusão é ligeiramente maior que a média de valores reportados na literatura ($a = b = c = 2,885 \pm 0,005\text{ \AA}$), Tabela 3.

Os valores de parâmetros de rede $a = b = 3,08\text{ \AA}$ e $c = 3,25\text{ \AA}$ obtidos para a fase NbB_2 na amostra no estado bruto de fusão são ligeiramente menores que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = b = 3,100 \pm 0,011\text{ \AA}$ e $c = 3,293 \pm 0,022\text{ \AA}$).

O valor de parâmetro de rede $a = 3,29\text{ \AA}$ obtido por tentativa e erro para a fase NbB na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ é compatível com a média de valores reportados na literatura ($a = 3,302 \pm 0,014\text{ \AA}$), enquanto os valores de parâmetros de rede $b = 8,70\text{ \AA}$ e $c = 3,155\text{ \AA}$ obtidos nessas mesmas amostras são menores que a média de valores reportados na literatura para o sistema binário Nb-B ($b = 8,717 \pm 0,007\text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002\text{ \AA}$). Essa pequena redução no valor do parâmetro de rede desta fase sugere uma pequena solubilização de átomos de Cr na microestrutura desta fase, em função do menor raio atômico do Cr em relação ao raio atômico do Nb.

O valor de parâmetro de rede da fase Nb_3B_4 $a = 3,193\text{ \AA}$ obtido para a amostra tratada termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ é maior que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = 3,138 \pm 0,005\text{ \AA}$). Os valores de parâmetros de rede $b = 14,0$ e $c = 3,327\text{ \AA}$ obtidos na amostra tratada

termicamente a 1200 °C/600h é compatível com a média de valores reportados por diferentes autores ($b = 14,089 \pm 0,018$ e $c = 3,311 \pm 0,016$ Å) para o sistema binário Nb-B, Tabela 3.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₅B₆ $a = 22,769$ Å, $b = 3,156$ Å e $c = 3,303$ Å para a amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 ($a = 22,768 \pm 0,001$ Å, $b = 3,155 \pm 0,001$ Å e $c = 3,301 \pm 0,002$ Å).

Os valores de parâmetros de rede $a = 4,2498$ Å, $b = 7,409$ Å e $c = 14,7118$ Å obtidos para a fase Cr₂B na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h são compatíveis com a média de valores reportados na literatura para o sistema binário Cr-B, Tabela 9 ($a = 4,254 \pm 0,023$ Å, $b = 7,389 \pm 0,036$ Å e $c = 14,696 \pm 0,091$ Å).

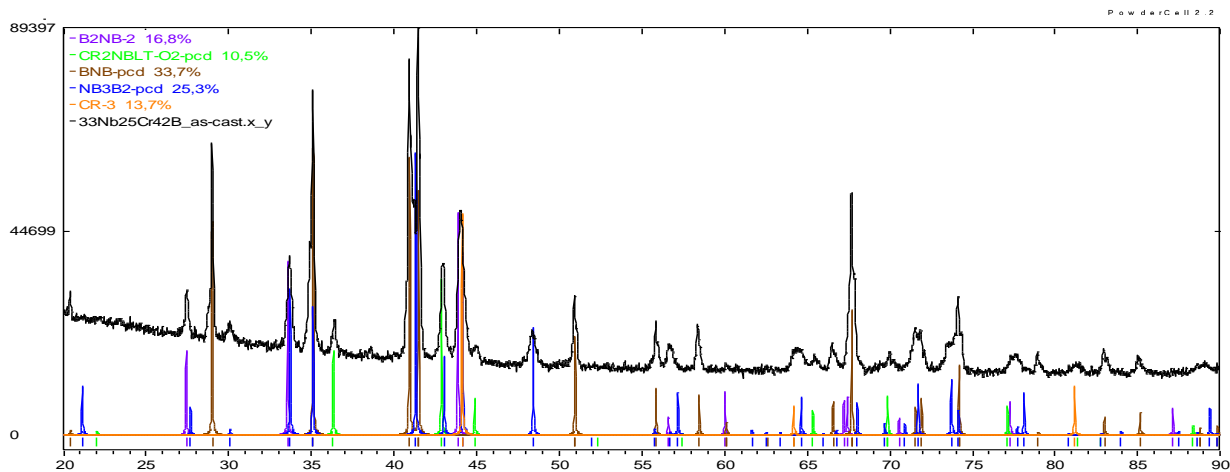
O valor do parâmetro de rede $a = b = c = 6,991$ Å obtido para a fase Cr₂Nb-BT na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C /120h é igual ao valor médio acrescido do desvio padrão reportados na literatura para o sistema binário Cr-Nb, conforme tabela 6 ($a = b = c = 6,973 \pm 0,018$ Å).

O valor de parâmetro de rede $a = b = 5,94$ Å obtido para a fase Nb₃B₂ na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a 1500 °C /120h e $a = b = 5,92$ Å obtido na amostra tratada termicamente a 1200 °C /600h, são menores que média de valores reportados na literatura ($a = b = 6,184 \pm 0,005$ e $c = 6,184 \pm 0,005$ Å), o mesmo ocorrendo com o valor do parâmetro de rede $c = 3,22$ Å obtido na amostra no estado bruto de fusão e $c = 3,24$ Å obtido nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C /120h. Essa redução nos valores dos parâmetros de rede para esta fase está compatível com uma substituição de átomos de Nb, raio atômico (145 pm) por átomos de Cr, raio atômico (125 pm) e está compatível com os valores no limite de solubilidade de Cr nesta fase para o sistema ternário Nb-Cr-B, conforme reportado por Kuz'ma *et al.* [35], cujos valores são $a = b = 5,90$ Å e $c = 3,25$ Å.

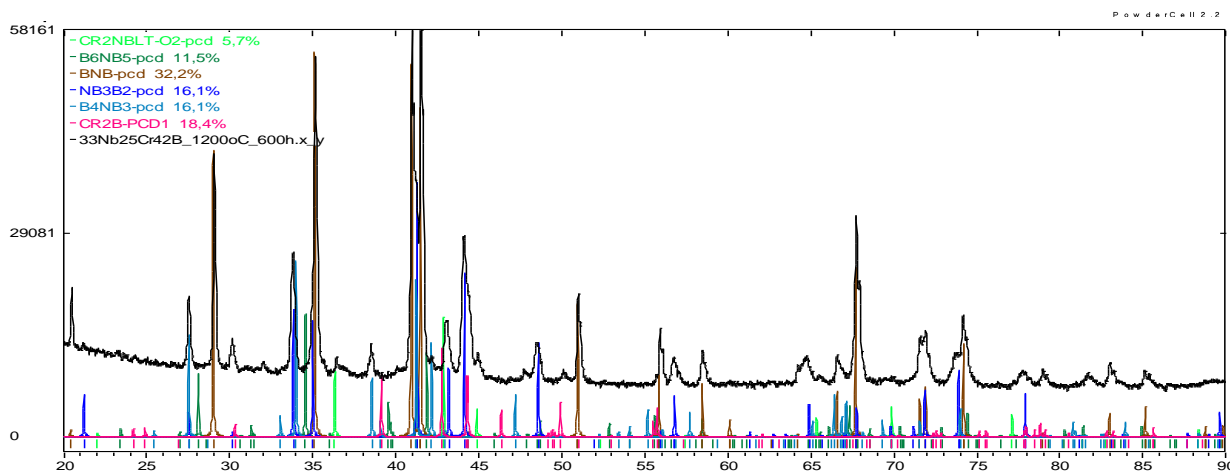
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 71 e por processo de refinamento automático, Tabela 72, na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h é de 0,12% a 0,25%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $c = 3,24 \text{ \AA}$ da fase Nb_3B_2 .

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X e via MEV indica que as condições de tratamento térmico a 1500 °C /120h foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico, enquanto as condições de tratamento térmico a 1200 °C /600h não foram suficientes para que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

Liga I: 33Nb25Cr42B “BF”



Liga I: 33Nb25Cr42B “TT” (1200 °C/600h)



Liga I: 33Nb25Cr42B “TT” (1500 °C/120h)

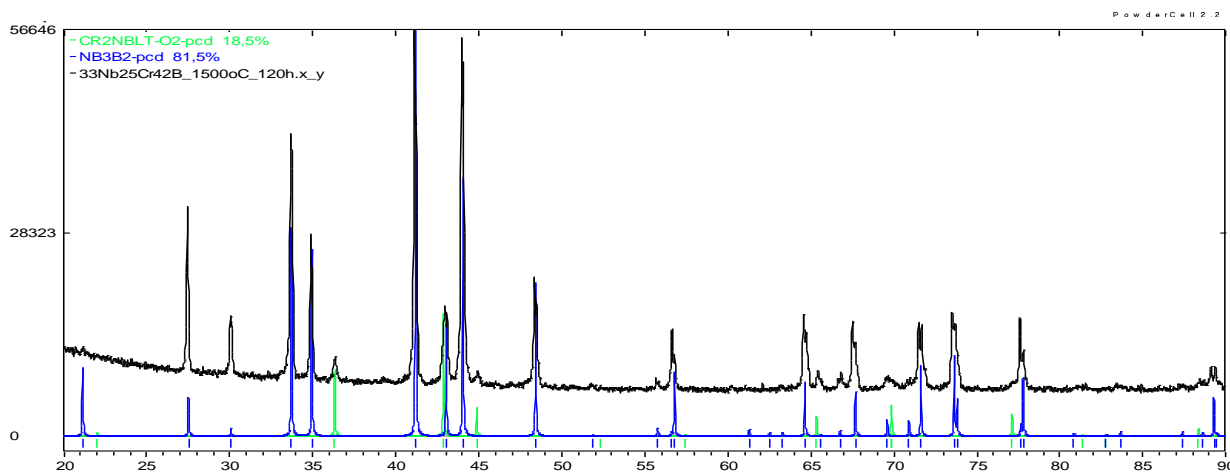


Figura 80 – Difratogramas das amostras “I” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb - 25 %at.Cr - 42 %at.B.

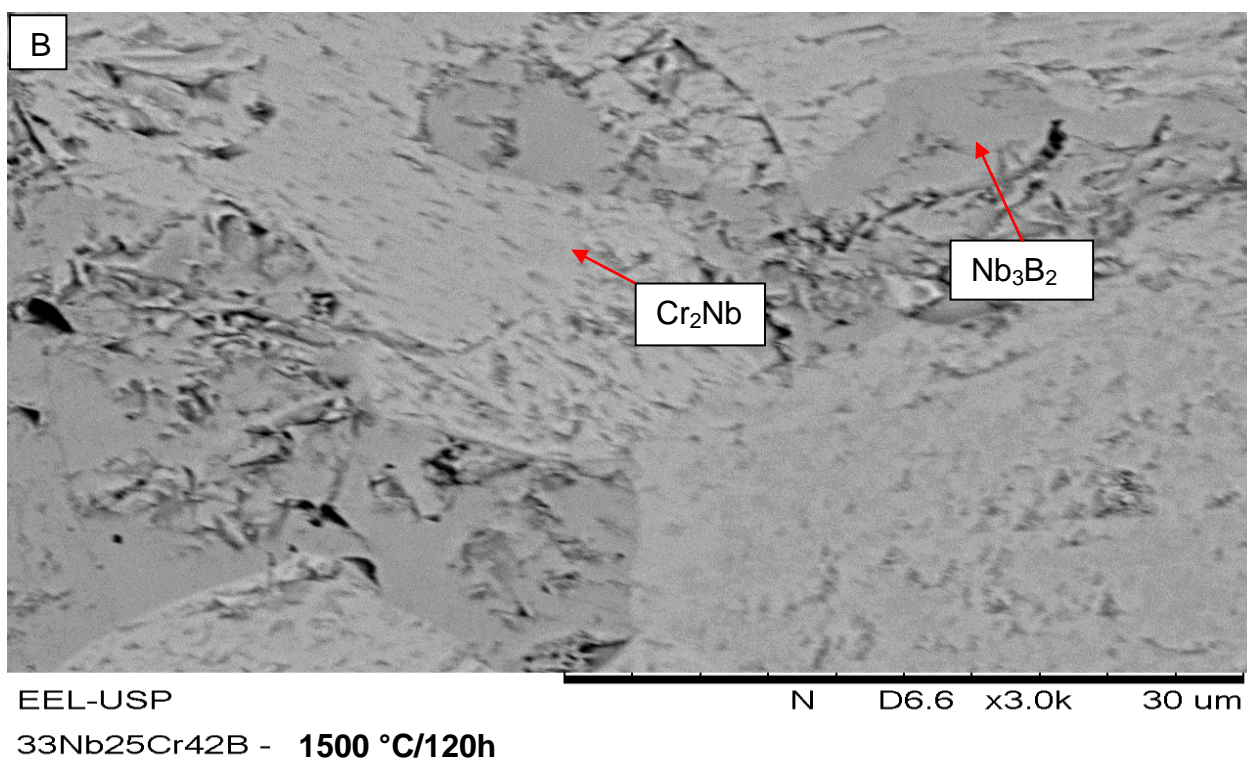
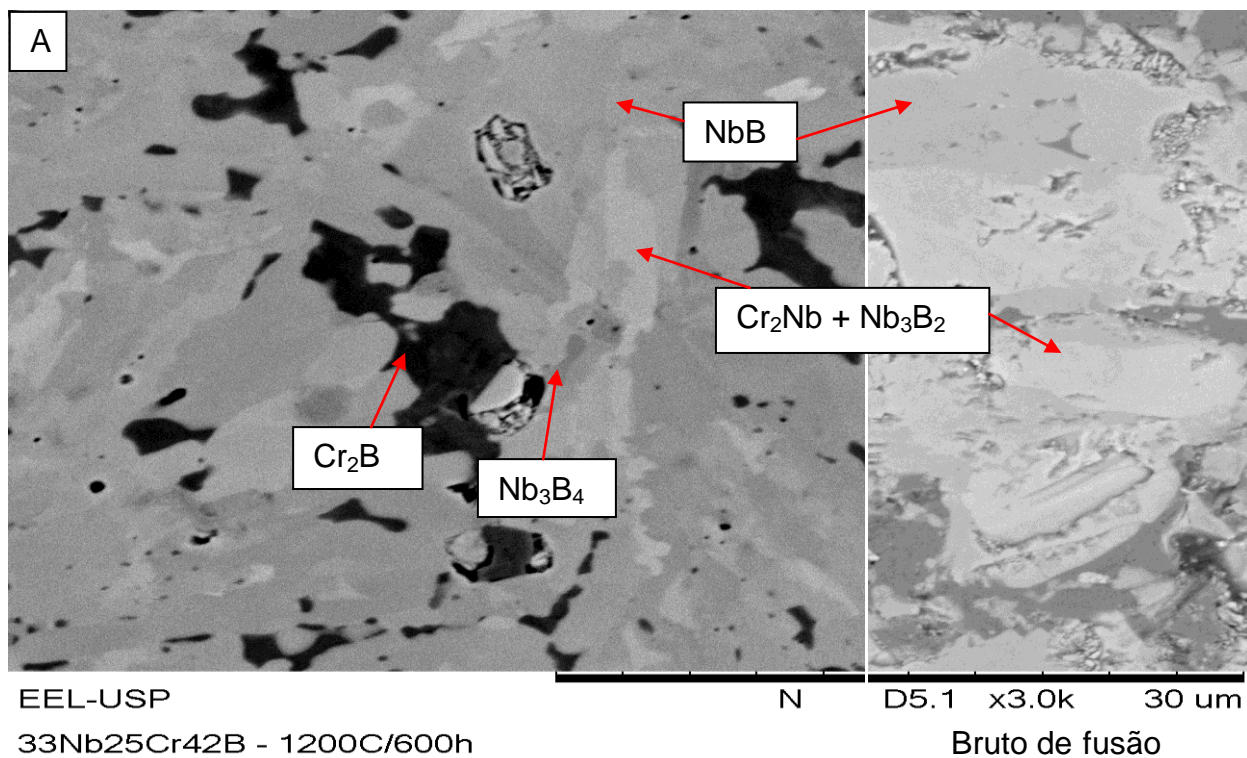


Figura 81 – Micrografias das amostras “I” – TT (A) 1200 °C/600h e uma porção da BF e (B) 1500 °C/1200h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

Tabela 71 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “I” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

Fase	Nb ₃ B ₄	Nb ₃ B ₂	Nb ₅ B ₆	NbB	(Cr)	Cr ₂ B	Cr ₂ Nb
Número atômico médio	20,4	26,6	21,4	23,0	24,0	17,6	29,7
Fração volumétrica BF (%)	20,7	22,3	11,7	23,5	11,7	-	10,1
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	16,1	16,1	11,5	32,2	-	18,4	5,7
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	-	81,5	-	-	-	-	18,5
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	3,193	5,95	22,769	3,29	2,90	-	6,991
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	3,193	5,92	22,769	3,29	-	4,2498	6,991
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	-	5,94	-	-	-	-	6,911
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	14,4	-	3,303	8,70	-	-	-
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	14,0	-	3,303	8,70	-	7,409	-
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	-	-	-	-	-	-	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	3,327	3,24	3,156	3,155	-	-	-
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	3,327	3,24	3,156	3,155	-	14,7118	-
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	-	3,24	-	-	-	-	-

Tabela 72 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “I” - TT 1500 °C/120h de composição 33 %at.Nb – 25 %at.Cr – 42 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₃ B ₂	17,4	80,5	5,9476	-	3,2481
Cr ₂ Nb		19,5	7,0019	-	-

Liga m: 42Nb04Cr54B

A Figura 82 apresenta os difratogramas das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h “m” de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B, indicando a presença das fases NbB₂, (Nb) e NbB e Nb₃B₄ na amostra no estado bruto de fusão e NbB₂, NbB, Nb₃B₄ e Nb₃B₂ nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h.

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 83 (A). A micrografia da amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h está apresentada na Figura 83 (B).

As micrografias das amostras tratadas apresentam basicamente três tonalidades de cinza, sendo que o precipitado da fase NbB, se apresenta com morfologia na forma de grandes blocos arredondados e de tom de cinza intermediário entre os tons de cinza presentes, envolvida por regiões de precipitados dos outros boretos de Nb presentes na microestrutura.

Os números atômicos médios, as frações volumétricas e os parâmetros de rede ajustados por tentativa e erro, tanto para a amostra no estado bruto de fusão como para a amostra tratada termicamente, estão relacionados na Tabela 73. Os valores de parâmetros de rede obtidos na amostra tratada por refinamento automático com emprego do método Rietveld através do software FullProf [147], estão relacionados na Tabela 74. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146].

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase de precipitação primária NbB₂ $a = b = 3,111 \text{ \AA}$ e $c = 3,271 \text{ \AA}$, na amostra no estado bruto de fusão são compatíveis com as respectivas médias de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$ e $c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB $a = 3,297 \text{ \AA}$, $b = 8,72 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \text{ \AA}$ nas amostras no estado bruto de fusão e

tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são compatíveis com os respectivos valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = 3,302 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $b = 8,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB₂ $a = b = 3,111 \text{ \AA}$ e $c = 3,271 \text{ \AA}$ nas amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são compatíveis com os respectivos valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 3,100 \pm 0,011 \text{ \AA}$ e $c = 3,293 \pm 0,022 \text{ \AA}$).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₃B₂ $a = b = 6,14 \text{ \AA}$ e $c = 3,275 \text{ \AA}$ nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são menores que os respectivos valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$), sugerindo uma pequena solubilização de Cr na estrutura desta fase.

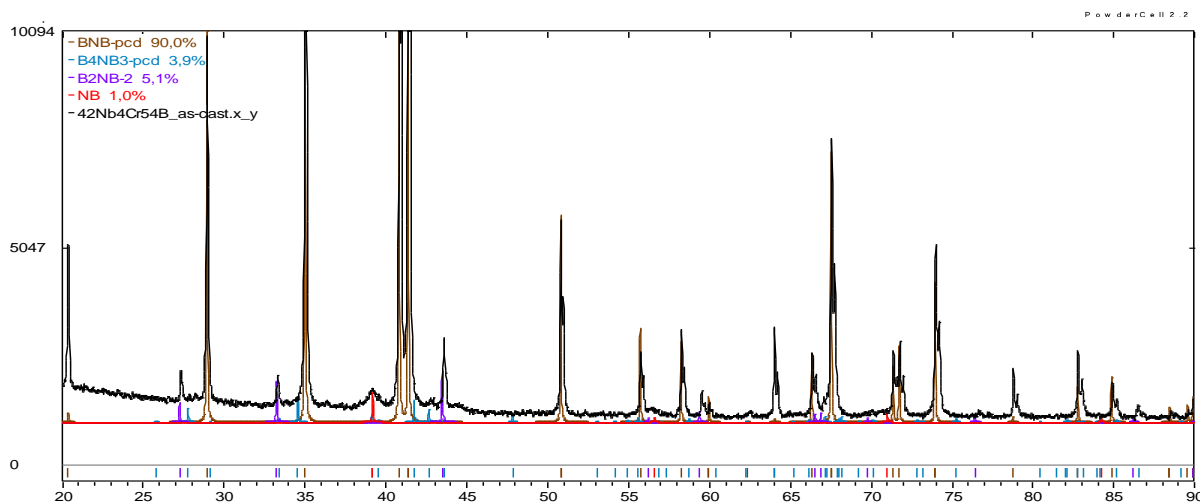
Os valores de parâmetros de rede $a = 3,3033 \text{ \AA}$ e $c = 3,1428 \text{ \AA}$ obtidos para a fase Nb₃B₄ nas amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($a = 3,311 \pm 0,016 \text{ \AA}$ e $c = 3,138 \pm 0,005 \text{ \AA}$). O valor de parâmetro de rede $b = 13,80 \text{ \AA}$ para essa mesma fase obtido na amostra no estado bruto de fusão é menor que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário, enquanto os valores de parâmetros de rede $a = 14,076 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e $b = 14,07 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h são compatíveis com a média de valores reportados na literatura para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, ($b = 14,089 \pm 0,018 \text{ \AA}$).

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 73 e por processo de refinamento automático, Tabela 74, na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h é de 0,01% a 0,25%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $a = 6,14 \text{ \AA}$ da fase Nb₃B₂.

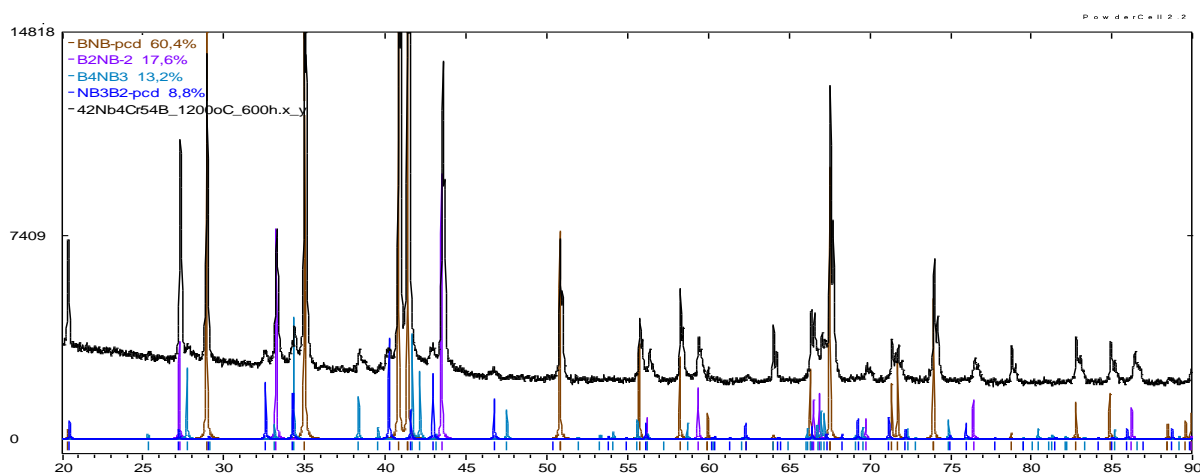
Os resultados obtidos com base na análise de difratometria de raios X e via MEV indicam que os tratamentos térmicos 1200 °C/600h e 1500 °C/120h aplicados as respectivas amostras não foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

A ausência de fases compostas com boretos de Cr nestas amostras sugere a existência de um campo trifásico constituído apenas por fases de boretos de Nb, limitado pelas fases Nb_3B_4 , Nb_3B_2 e Nb_5B_6 não previsto na seção isotérmica definida por Kuz'ma *et al.* [35], para o sistema ternário Nb-Cr-B, na isoterma 1400 °C.

Liga m: 42Nb04Cr54B “BF”



Liga m: 42Nb04Cr54B “TT” (1200 °C/600h)



Liga m: 42Nb04Cr54B “TT” (1500 °C/120h)

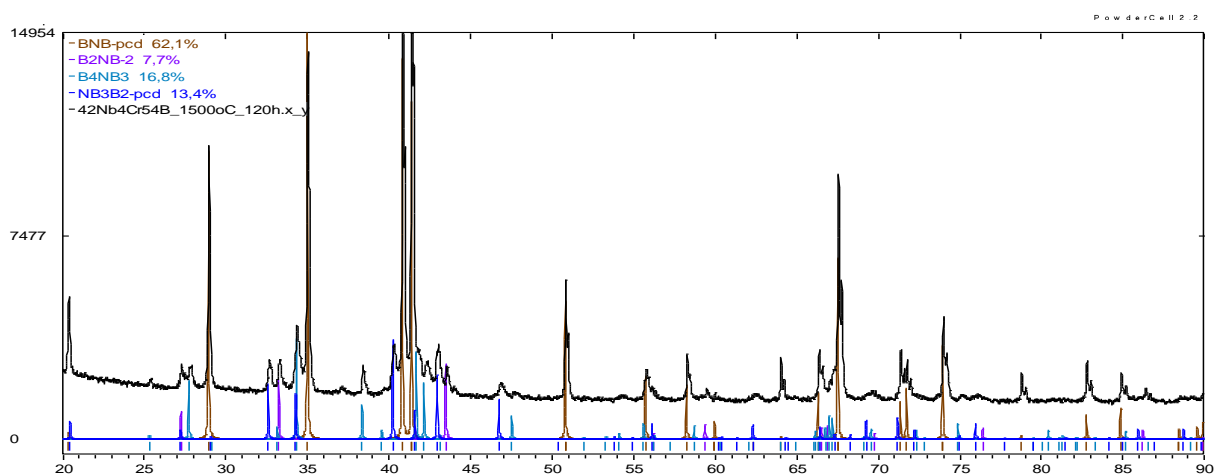


Figura 82 – Difractogramas das amostras “m” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb - 04 %at.Cr - 54 %at.B.

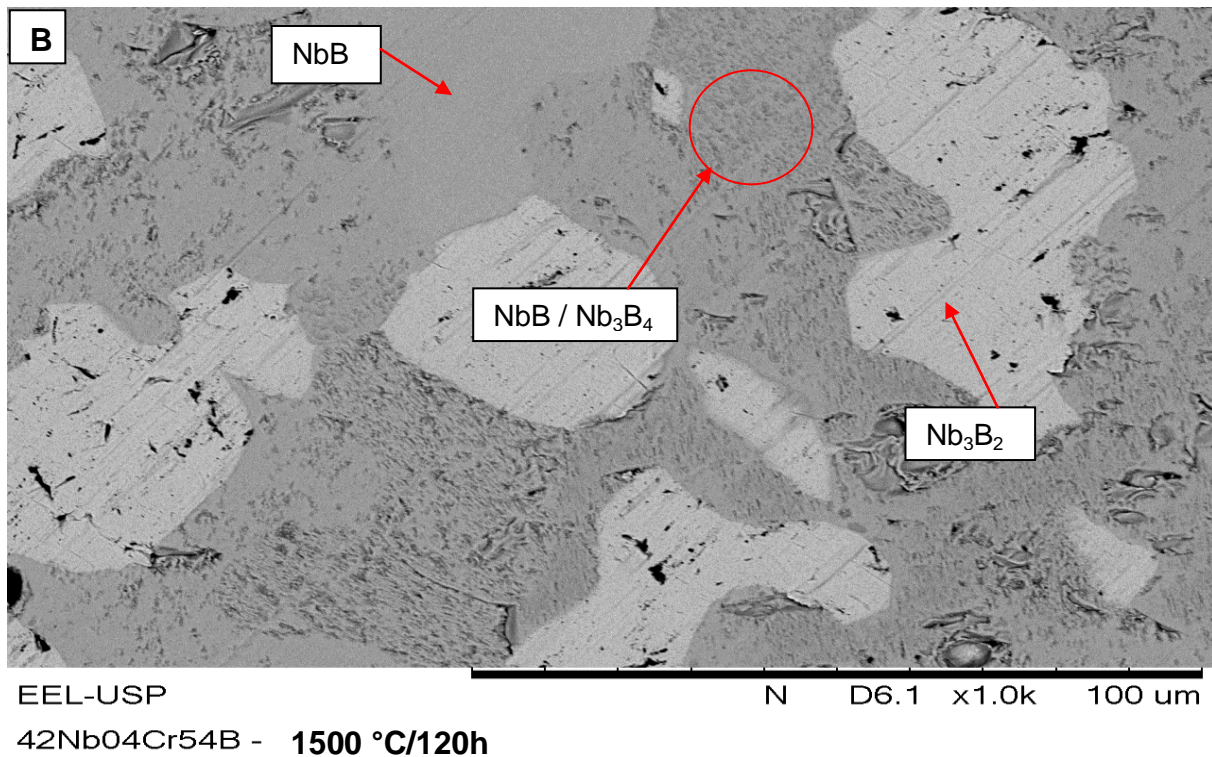
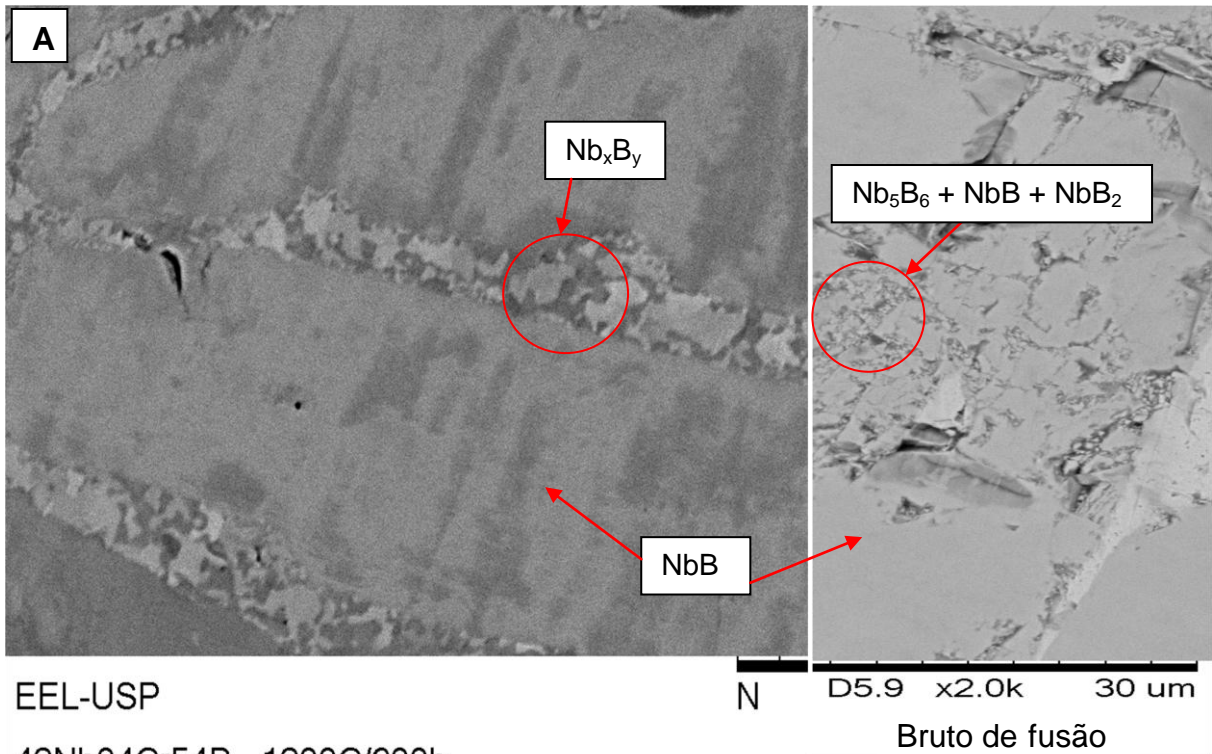


Figura 83 – Micrografias das amostras “m” - TT **(A)** 1200 °C/600h e uma porção da BF e **(B)** 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

Tabela 73 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “m” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

Fase	Nb ₃ B ₂	NbB ₂	Nb ₃ B ₄	(Nb)	NbB
Número atômico médio	26,6	17,0	20,4	41	23,0
Fração volumétrica BF (%)	-	5,1	3,9	1,0	90,0
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	8,8	17,6	13,2	-	60,4
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	13,4	7,7	16,8	-	62,1
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	-	3,111	3,3033	3,25	3,297
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	6,14	3,111	3,3033	-	3,297
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	6,14		3,3033	-	3,297
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	-	-	13,80	-	8,72
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	-	-	14,076	-	8,72
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	-		14,076	-	8,72
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	-	3,271	3,1428	-	3,166
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	3,275	3,271	3,1428	-	3,166
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	3,275		3,1428	-	3,166

Tabela 74 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “m” - TT 1500 °C/120h de composição 42 %at.Nb – 04 %at.Cr – 54 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₃ B ₂	30,1	3,6	6,1243	-	3,2747
Nb ₃ B ₄		4,7	3,1407	3,3009	14,0498
NbB ₂		18,4	3,1067	-	3,2654
NbB		73,3	3,2941	8,7156	3,1630

Liga n: 45Nb05Cr50B

A Figura 84 apresenta os difratogramas das amostras “n” no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B, indicando a presença das fases Nb₅B₆, Nb₃B₄ e NbB tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e as fases Nb₅B₆, Nb₃B₂ e NbB na amostra tratada a 1500 °C/120h. A análise de DRX indica que a fase Nb₃B₂ surgiu na microestrutura da amostra com o tratamento térmico de 1500 °C/120h e que a fase Nb₃B₄ que estava presente na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão foi solubilizada com o tratamento térmico a 1500 °C/120h.

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 85. Os números atômicos médios, as proporções em percentual volumétrico e os parâmetros de rede obtidos por tentativa e erro com o auxílio do software PowderCell [146] das fases presentes na amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente estão apresentados na Tabela 75. Os parâmetros de rede obtidos por refinamento automático com base no método Rietveld, com auxílio do software FullProf [147] estão apresentados na Tabela 76. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146]. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h estão apresentadas na Tabela 77.

As micrografias das amostras tratadas apresentam basicamente três tonalidades de cinza, sendo que o precipitado da fase Nb₃B₄ se apresenta na forma de grandes blocos arredondados e de tom de cinza o mais escuro entre os tons de cinza presentes na micrografia. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase Nb₃B₄ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h equivalente a 99,81 ± 0,08Nb : 0,19 ± 0,8Cr (Tabela 77), indica uma baixa solubilidade de Cr no composto Nb₃B₄ correspondendo a apenas 0,08 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 57,1 %at. Envolvendo esta região observa-se uma fase de coloração de cinza intermediária entre os tons de cinza presentes, correspondendo a fase Nb₅B₆, sendo que as proporções relativas de

Nb e Cr medidas por EDS nesta região para a fase Nb₅B₆ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h equivalente a 96,47 ± 0,23Nb : 3,59 ± 0,23Cr (Tabela 77), indica uma solubilidade máxima de Cr no composto Nb₅B₆ de apenas 1,63 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 54,5 %at. Na última região a se solidificar aparece a fase mais clara presente na micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h correspondente a fase NbB, cujas proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS nesta região na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h equivalente a 93,39 ± 1,07Nb : 6,61 ± 1,07 (Tabela 77), indica uma baixa solubilidade de Cr no composto NbB de 3,30 %at.Cr, calculado considerando o valor de B constante e igual a 50,0 %at.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₃B₄ a = 3,3033 Å, b = 14,076 Å e c = 3,142 Å na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h são compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, (a = 3,311 ± 0,016 Å, b = 14,089 ± 0,018 Å e c = 3,138 ± 0,005 Å).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₅B₆ a = 22,767 Å, b = 3,1567 Å e c = 3,3034 Å, na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são compatíveis com as respectivas médias de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3 (a = 22,768 ± 0,001 Å, b = 3,155 ± 0,001 Å e c = 3,301 ± 0,002 Å).

Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase NbB a = 3,297 Å, b = 8,72 Å e c = 3,166 Å nas amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h são compatíveis com os respectivos valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, (a = 3,302 ± 0,014 Å, b = 8,717 ± 0,007 Å e c = 3,166 ± 0,002 Å).

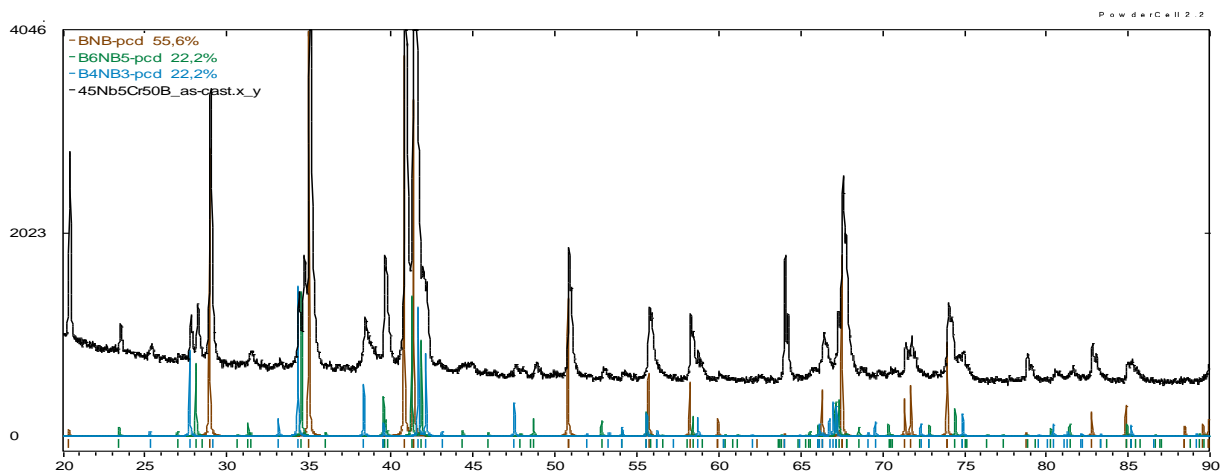
Os valores de parâmetros de rede obtidos para a fase Nb₃B₂ a = b = 6,16 Å e c = 3,275 Å na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h são menores que os respectivos valores médios reportados por diferentes autores para o sistema binário Nb-B, Tabela 3, (a = b = 3,100 ± 0,011 Å e c = 3,293 ± 0,022 Å), sugerindo uma pequena solubilização de Cr na estrutura desta fase.

O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 75 e por processo de refinamento automático, Tabela 76, na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h é de 0,01% a 0,29%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $a = 6,14 \text{ \AA}$ da fase Nb_5B_6 .

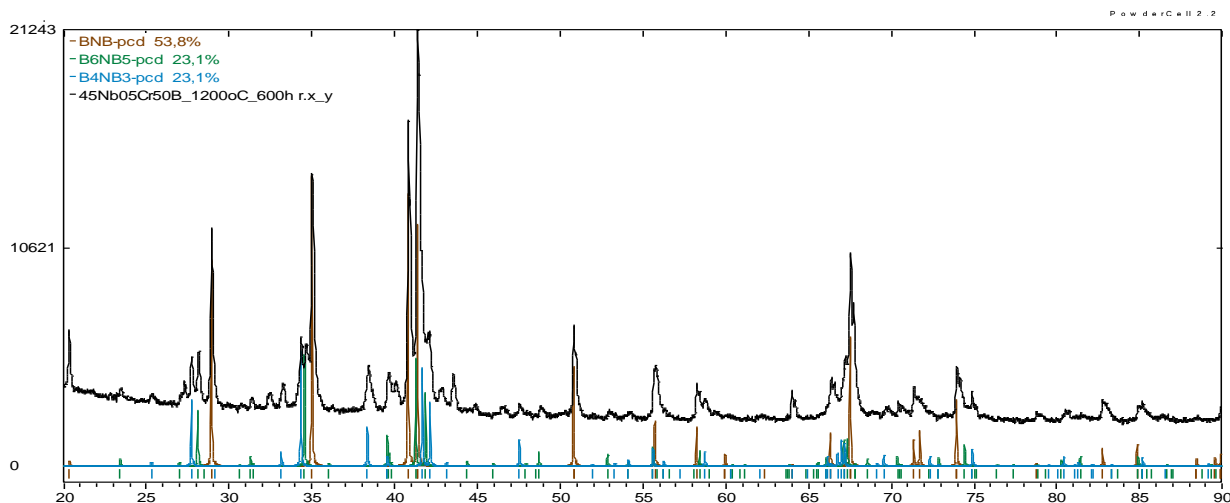
Os resultados obtidos com base na análise de difratometria de raios X e via MEV indicam que os tratamentos térmicos 1200 °C/600h e 1500 °C/120h aplicados as respectivas amostras foram suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Como na amostra “m” tratada a 1500 °C/120h a ausência de fases compostas com boretos de Cr nestas amostras sugere a existência de um campo trifásico constituído apenas por fases de boretos de Nb, limitado pelas fases Nb_5B_6 , Nb_3B_2 e NbB não previsto na seção isotérmica definida por Kuz'ma *et al.* [35], para o sistema ternário Nb-Cr-B, na isoterma 1400 °C.

Liga n: 45Nb05Cr50B “BF”



Liga n: 45Nb05Cr50B “TT” (1200 °C/600h)



Liga n: 45Nb05Cr50B “TT” (1500 °C/120h)

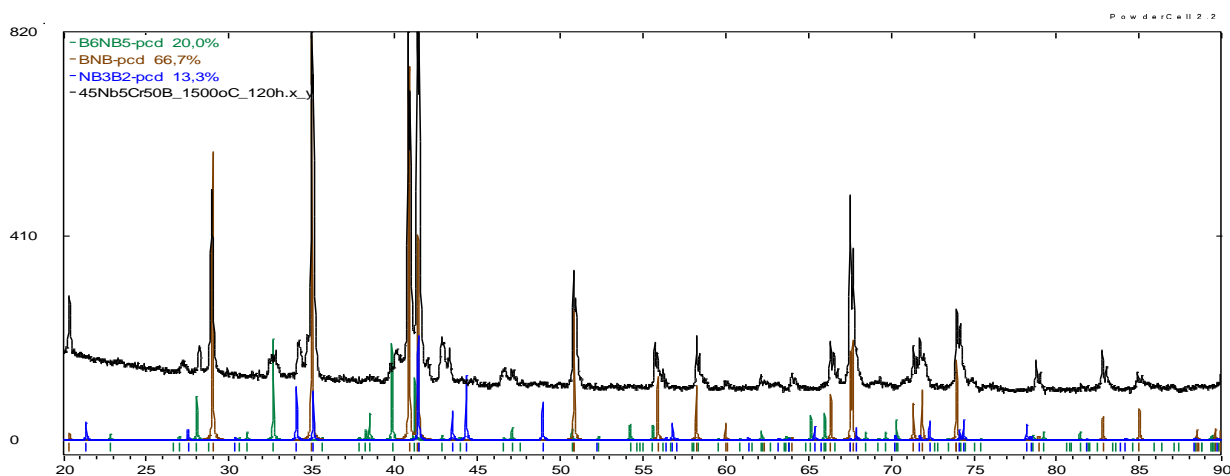


Figura 84 – Difratomogramas das amostras “n” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb - 05 %at.Cr - 50 %at.B.

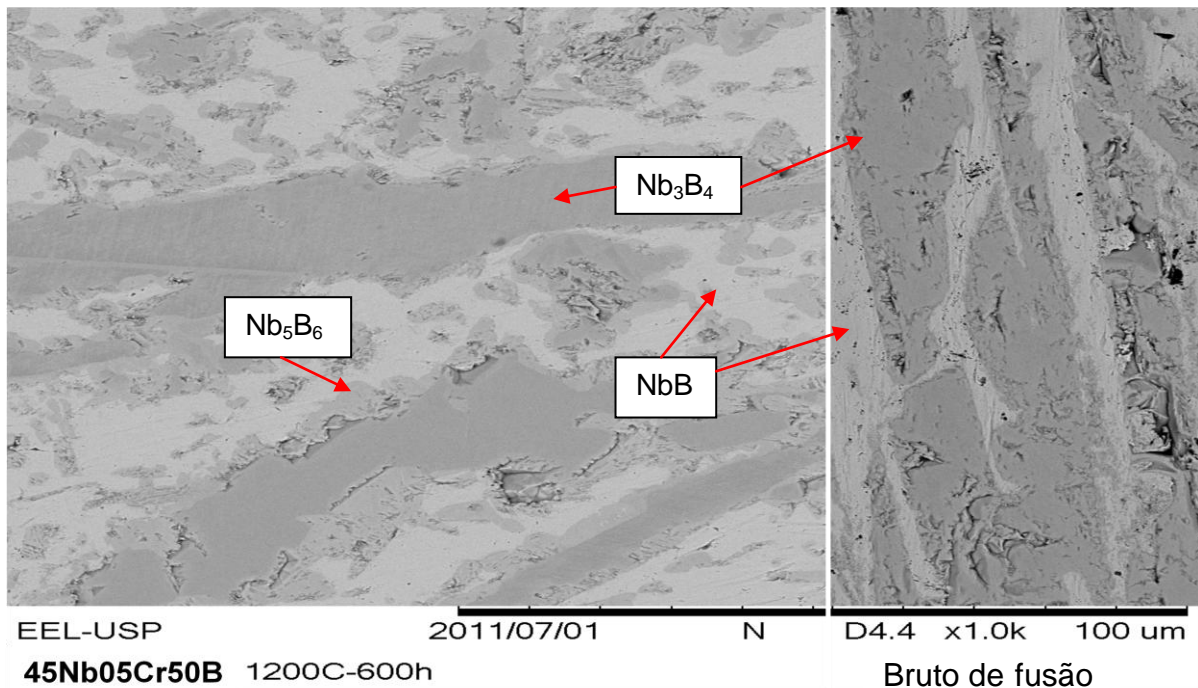


Figura 85 – Micrografia da amostra “n” - TT 1200 °C/600h e uma porção da BF de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

Tabela 75 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “n” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

Fase	Nb ₅ B ₆	Nb ₃ B ₂	NbB	Nb ₃ B ₄
Número atômico médio	21,4	26,6	23,0	20,4
Fração volumétrica BF (%)	22,2	-	55,6	22,2
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	23,1	-	53,8	23,1
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	20,0	13,3	66,7	-
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	22,767	-	3,297	3,3033
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	22,767	-	3,297	3,3033
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	22,767	6,16	3,297	-
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	3,1567	-	8,72	14,076
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	3,1567	-	8,72	14,076
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	3,1567	-	8,72	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	3,3034	-	3,166	3,142
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	3,3034	-	3,166	3,142
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	3,3034	3,275	3,166	-

Tabela 76 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “n” - TT 1500 °C/120h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₃ B ₂	16,3	9,5	6,1523	-	3,2808
Nb ₅ B ₆		3,1	22,7001	3,3112	3,1590
NbB		87,4	3,2963	8,7194	3,1644

Tabela 77 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “n” - TT 1200 °C/600h de composição 45 %at.Nb – 05 %at.Cr – 50 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
NbB	93,39 ± 1,07	6,61 ± 1,07	6
Nb ₃ B ₄	99,81 ± 0,08	1,19 ± 0,08	7
Nb ₅ B ₆	96,41 ± 0,23	3,59 ± 0,23	4

Liga o: 55Nb30Cr15B

A Figura 86 apresenta os difratogramas das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h da amostra “o” de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B. O difratograma da amostra no estado bruto de fusão indica a presença das fases NbB, Nb₃B₂, (Nb) e Cr₂Nb. Os difratogramas das amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h, indicam a presença de apenas três fases Nb₃B₂, (Nb) e Cr₂Nb sugerindo que as condições de tratamentos térmicos aplicados às respectivas amostras foram suficientes para que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

A proporção da fase Nb₃B₂, em percentagem volumétrica, aumentou com o tratamento térmico a 1500 °C/120h em relação a amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h.

A micrografia da amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h e uma porção da micrografia da amostra no estado bruto de fusão, obtidas no mesmo aumento, estão apresentadas na Figura 87 (A). A micrografia da amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h está apresentada na Figura 87 (B). Os números atômicos médios, as proporções em percentual volumétrico e os parâmetros de rede obtidos por tentativa e erro, com o auxílio do software PowderCell [146], das fases presentes na amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente estão apresentados na Tabela 78. Os parâmetros de rede obtidos por refinamento automático com base no método Rietveld, com auxílio do software FullProf [147] estão apresentados na Tabela 79. A base de informação para o processo de refinamento foi a metodologia de tentativa e erro com emprego do software PowderCell [146]. As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h estão apresentadas na Tabela 80.

A fase Nb₃B₂ é caracterizada pela tom de cinza o mais intenso entre os tons de cinza presentes nas respectivas micrografias, a fase (Nb) é caracterizada pelo tom de cinza mais claro e a fase Cr₂Nb pelo tom de cinza intermediário tanto na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h, Figura 87A como na amostra tratada termicamente 1500 °C/120h, Figura 87B.

As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS em regiões da fase Nb₃B₂ na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h equivalente a 49,97 ± 0,56Nb : 50,03 ± 0,56Cr (Tabela 80), indica uma solubilidade de Cr no composto Nb₃B₂ correspondendo a 30,02 %at.Cr calculado considerando o valor de B constante e igual a 40,0 %at. Esse valor de solubilidade de Cr é compatível com a proposta de Kuz'ma *et al.* [35], para o sistema ternário Nb-Cr-B, na isoterma 1400 °C.

As proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS em regiões da fase (Nb) na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h equivalente a 88,79 ± 0,67Nb : 11,21 ± 0,67Cr (Tabela 80), indica uma solubilidade de Cr na fase (Nb) correspondendo a apenas 11,21 %at.Cr, valor que está compatível com binário Cr-Nb na isoterma 1500 °C.

Os valores de parâmetros de rede, $a = b = 6,12 \text{ \AA}$, e $c = 3,27 \text{ \AA}$ obtidos nas amostras no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h na fase Nb₃B₂ são menores que o intervalo da média de valores reportados na literatura por diferentes autores para o binário Nb-B, Tabela 3 ($a = b = 6,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ e $c = 3,287 \pm 0,007 \text{ \AA}$) estando compatível com uma substituição de átomos de Nb, raio atômico (146 pm) por átomos de Cr, raio atômico (125 pm).

Os valores de parâmetros de rede, $a = b = c = 3,24 \text{ \AA}$, obtidos para a fase (Nb) na amostra no estado bruto de fusão e na amostra tratada termicamente a 1500 °C/120h e, $a = b = c = 3,295 \text{ \AA}$ obtido na amostra tratada termicamente a 1200 °C/600h, estão compatíveis com a média de valores reportados por diferentes autores ($a = b = c = 3,291 \pm 0,069 \text{ \AA}$).

O valor do parâmetro de rede $a = b = c = 7,02 \text{ \AA}$, obtido para a fase Cr₂Nb na amostra no estado bruto de fusão e nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/600h e 1500 °C/120h é maior que a média de valores reportados por diferentes autores para o sistema binário Cr-Nb, Tabela 6.

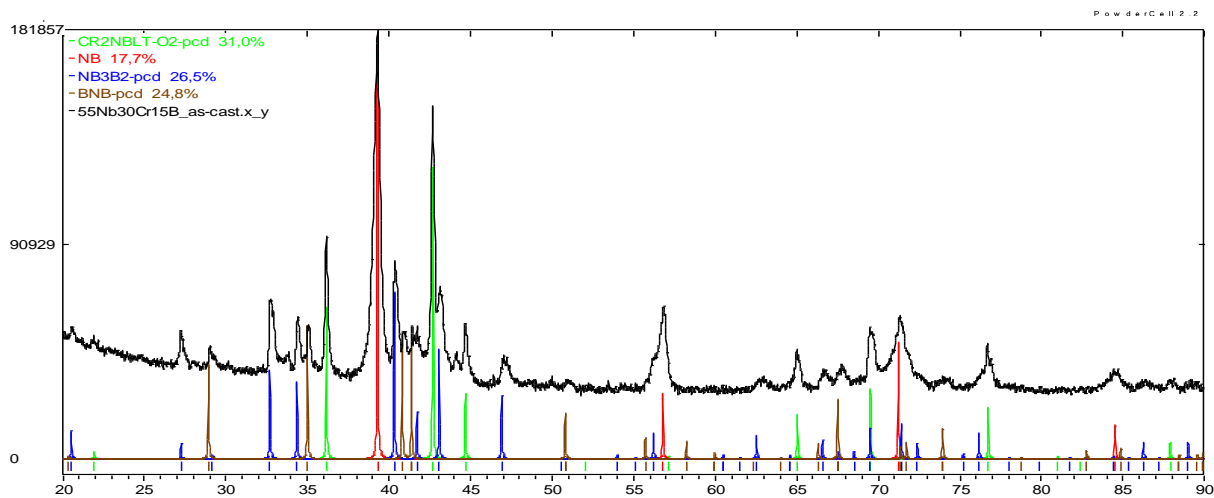
Os valores de parâmetros de rede $a = 3,297 \text{ \AA}$, $b = 8,70 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \text{ \AA}$ obtidos na amostra no estado bruto de fusão para a fase NbB estão compatíveis com as respectivas médias de valores reportados por diferentes autores para o sistema

binário Nb-B, Tabela 3 ($a = 3,302 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $b = 8,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$ e $c = 3,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

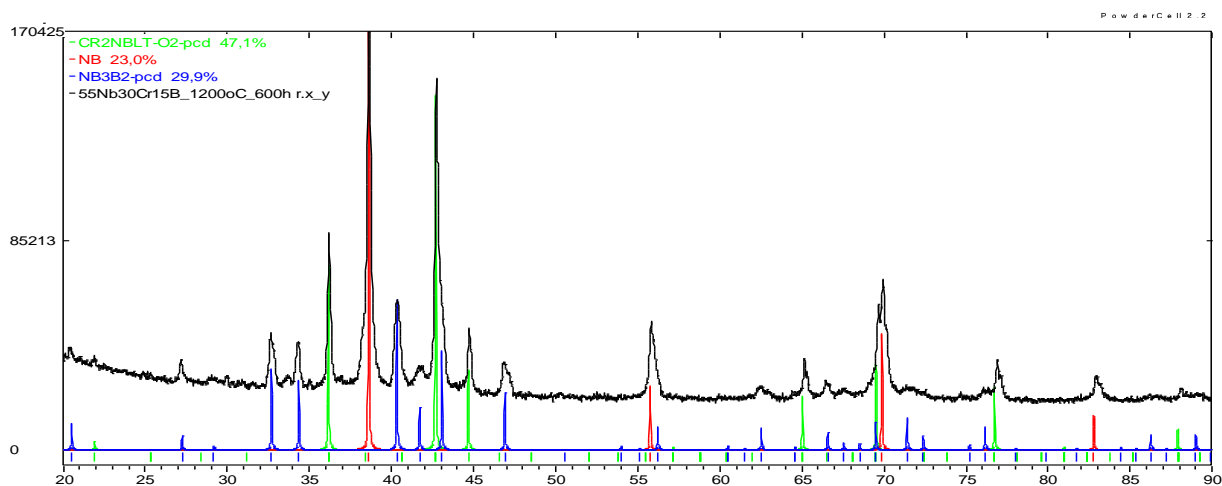
O intervalo de erro percentual (em módulo) encontrado na comparação dos valores de parâmetros de rede, obtidos por processo de tentativa e erro, Tabela 78 e por processo de refinamento automático, Tabela 79, na amostra tratada termicamente a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ é de 0,01% a 0,29%. O maior erro é atribuído ao valor do parâmetro de rede $a = 6,12 \text{ \AA}$ da fase Nb_3B_2 .

O resultado obtido via análise de difratometria de raios X e análise via MEV no modo elétrons retro espalhados indica que esta liga atingiu o equilíbrio termodinâmico com os tratamentos térmicos a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/600\text{h}$ e a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/120\text{h}$ e encontra-se no campo trifásico $\text{Nb}_3\text{B}_2 + (\text{Nb}) + \text{Cr}_2\text{Nb}$, estando em conformidade com a proposta de Kuz'ma *et al.* [35], para o sistema ternário Nb-Cr-B, na isoterma $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Liga o: 55Nb30Cr15B “BF”



Liga o: 55Nb30Cr15B “TT” (1200 °C/600h)



Liga “o”: 55Nb30Cr15B “TT” (1500 °C/120h)

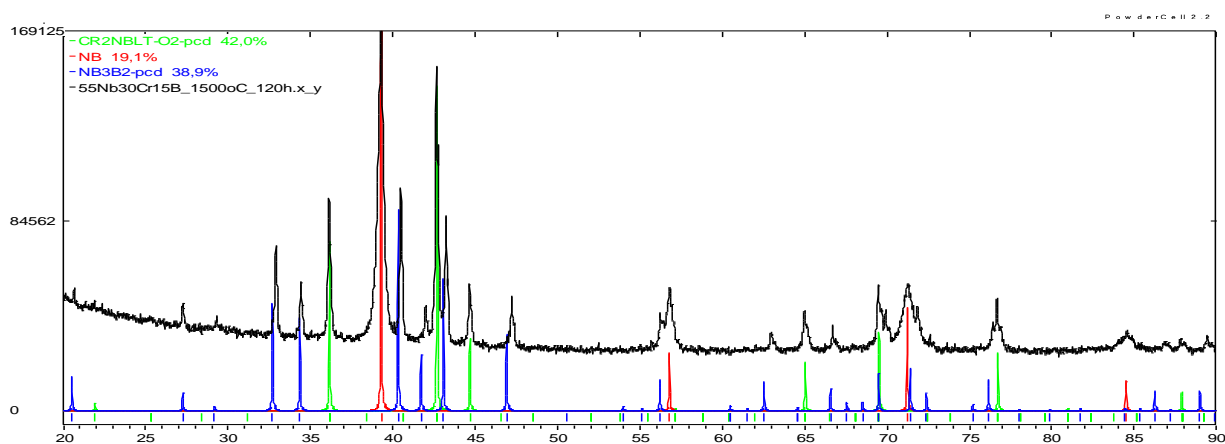


Figura 86 – Difratogramas das amostras “o” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb - 30 %at.Cr - 15 %at.B.

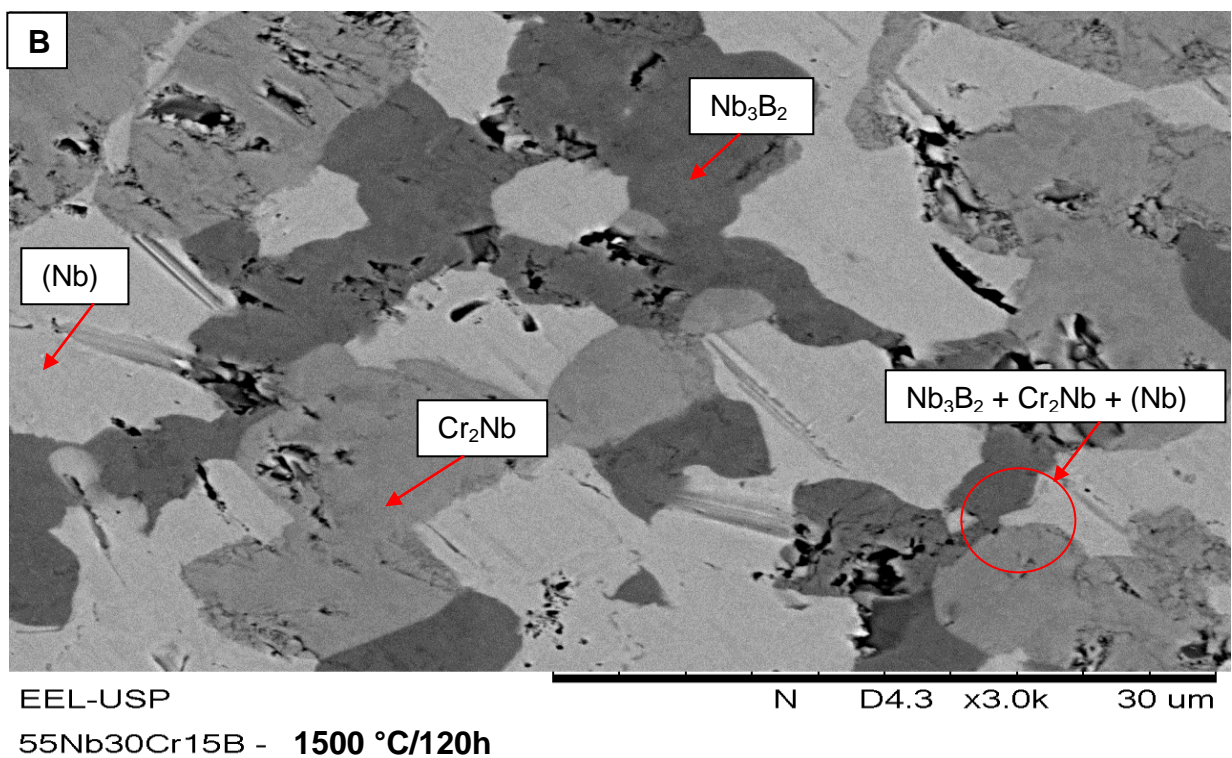
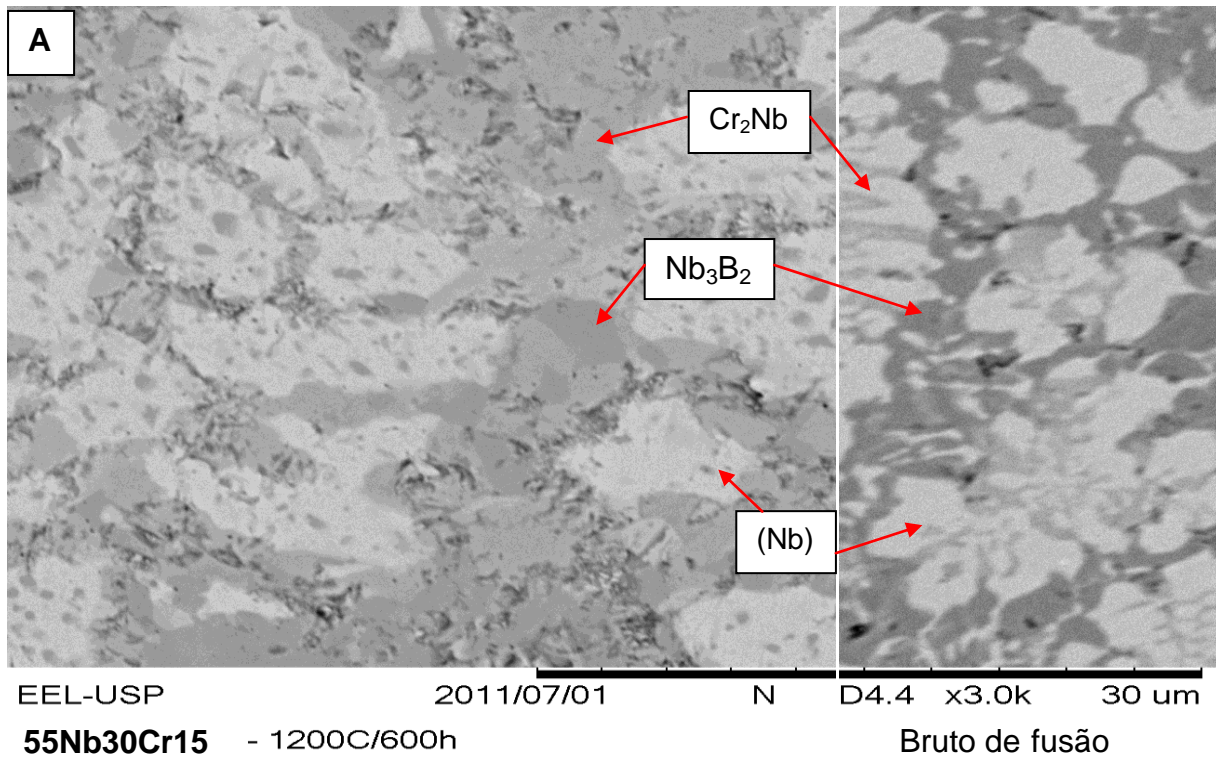


Figura 87 – Micrografias das amostras “o” - TT **(A)** 1200 °C/600h e uma porção da BF e **(B)** 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

Tabela 78 – Números atômicos médios, frações volumétricas e parâmetros de rede das fases presentes nas amostras “o” - BF e TT 1200 °C/600h e 1500 °C/120h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Nb ₃ B ₂	(Nb)	Cr ₂ Nb	NbB
Número atômico médio	26,6	41,0	29,7	23,0
Fração volumétrica BF (%)	26,5	17,7	31,0	19,7
Fração volumétrica TT 1200°C/600h (%)	29,9	23,0	47,1	-
Fração volumétrica TT 1500°C/120h (%)	38,9	19,1	42,0	-
Parâmetros de rede “a” BF (Å)	6,12	3,24	7,02	3,297
Parâmetros de rede “a” TT 1200°C/600h (Å)	6,12	3,295	7,02	-
Parâmetros de rede “a” TT 1500°C/120h (Å)	6,12	3,24	7,02	-
Parâmetros de rede “b” BF (Å)	-	-	-	8,70
Parâmetros de rede “b” TT 1200°C/600h (Å)	-	-	-	-
Parâmetros de rede “b” TT 1500°C/120h (Å)	-	-	-	-
Parâmetros de rede “c” BF (Å)	3,27	-	-	3,166
Parâmetros de rede “c” TT 1200°C/600h (Å)	3,27	-	-	-
Parâmetros de rede “c” TT 1500°C/120h (Å)	3,27	-	-	-

Tabela 79 – Parâmetros de rede obtidos por refinamento automático para as fases presentes na amostra “o” - TT 1200 °C/600h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

fase	Chi ²	Fração volumétrica (%)	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Nb ₃ B ₂	17,4	12,9	6,0838	-	3,2694
(Nb)		25,5	3,2419	-	-
Cr ₂ Nb		61,6	7,0262	-	-

Tabela 80 – Proporções relativas de Nb e Cr medidas por EDS da amostra “o” -TT 1200 °C/600h de composição 55 %at.Nb – 30 %at.Cr – 15 %at.B.

Fase	Proporção relativa Nb e Cr		Nº pontos
	Nb (%at.)	Cr (%at.)	
(Nb)	88,79 ± 0,67	11,21 ± 0,67	2
Nb ₃ B ₂	49,97 ± 0,56	50,03 ± 0,56	4
Cr ₂ Nb	87,68 ± 0,24	12,32 ± 0,24	2

6.3 Informações complementares

A Tabela 81 apresenta o resumo dos parâmetros de rede e solubilidades de Cr na fase Nb₃B₂ nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/300h. A Tabela 82 apresenta o resumo das fases presentes nas respectivas amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C/300h, 1200 °C/600h e 1500 °C/120h, com base nas análises de DRX, MEV, EDS e na projeção *liquidus* proposta por Gigolotti *et al.* [145], para as amostras no estado bruto de fusão.

A Figura 88 apresenta o diagrama ternário proposto para a seção a 1200 °C, com base nas amostras pesquisadas.

A Figura 89 apresenta os parâmetros de rede $a = b \neq c$ para a fase Nb₃B₂ obtidos para as diferentes amostras tratadas termicamente em função da solubilidade de Cr (%at.), comparados com os resultados reportados por Kuz'ma *et al.* [35].

A Figura 90 apresenta a projeção *liquidus* proposta com base nas amostras no estado bruto de fusão (traços em vermelho).

Tabela 81 – Parâmetros de rede e solubilidade de Cr da fase Nb₃B₂ nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/300h.

Ref.	Liga	Parâmetros de rede (Å)		%at. Nb ₃ B ₂ (PCW)	Proporção de Cr (EDS)	Solubilidade % at.Cr na fase Nb ₃ B ₂	Composição
		a	c				
a	05Nb65Cr30B	5,90	3,22	8,9	55,45	33,27	Nb _{1,34} Cr _{1,66} B ₂
b	10Nb60Cr30B	5,89	3,22	6,6	63,18	37,91	Nb _{1,10} Cr _{1,90} B ₂
c	10Nb80Cr10B	5,94	3,26	16,7	-	-	-
d	25Nb40Cr35B	5,90	3,22	23,1	66,23	39,74	Nb _{1,01} Cr _{1,99} B ₂
e	50Nb15Cr35B	6,12	3,27	22,0	11,54	6,92	Nb _{2,65} Cr _{0,35} B ₂
f	65Nb20Cr15B	6,12	3,27	30,2	8,21	4,93	Nb _{2,75} Cr _{0,25} B ₂
g	68Nb16Cr16B	6,16	3,28	24,0	7,60	4,56	Nb _{2,77} Cr _{0,23} B ₂

Tabela 82 - Resumo das fases presentes nas ligas “BF” e “TT” 1200 °C/300h, 1200 °C/600h e 1500 °C/120h.

Liga	Composição %at.	Condição	Fases													
			(Cr)	Cr ₂ B	Cr ₅ B ₃	CrB	Cr ₂ Nb	(Nb)	Nb ₃ B ₂	NbB	Nb ₅ B ₆	Nb ₃ B ₄	Nb ₂ B ₃	NbB ₂		
a	05Nb65Cr30B	BF	XXX	XXX									X	X		
		1200 °C/300h	XXX	XXX						X			X		X	
b	10Nb60Cr30B	BF	XXX	XXX								X		X	X	
		1200 °C/300h	XXX	XXX						X		X		X		
c	10Nb80Cr10B	BF	XXX					X		XX						
		1200 °C/300h	XXX					XX		X						
d	25Nb40Cr35B	BF	XX	XX							XXX	XX		XX	X	
		1200 °C/300h	XX	XX						XX	XXX	X		X		
e	50Nb15Cr35B	BF						XX	XX	XX	XXX				X	
		1200 °C/300h						XX	X	XX	XXX				X	
f	65Nb20Cr15B	BF						XX	XX	XX	XX					
		1200 °C/300h						XXX	XX	XX	XX					
g	68Nb16Cr16B	BF						XX	XXX	XX	XX				XX	
		1200 °C/300h						XX	XX	XXX	XX				X	
h	05Nb50Cr45B	BF		XX	XXX	XX								X	X	
		1200 °C/600h			XXX	XXX								X	X	X
		1500 °C/120h			XXX	XXX								X	X	X
i	05Nb57Cr38B	BF	X	XXX	XX	XX						X		XX	X	
		1200 °C/300h	XX	XXX	XX	XX						X		X	X	
		1500 °C/120h	X	XX	XX	XXX						X		X	X	
j	15Nb55Cr30B	BF	XX	XXX								XX		XX	XX	
		1200 °C/300h	XX	XXX							X		XX		XX	
k	30Nb55Cr15B	BF	XX					XXX		XX						
l	33Nb25Cr42B	BF	XX					XX		XX	XXX				XX	
		1200 °C/300h		XX				X		XX	XXX	XX	XX			
		1500 °C/120h						XX		XXX						
m	42Nb04Cr54B	BF							X		XXX		X		X	
		1200 °C/300h								X	XXX		XX		XX	
		1500 °C/120h								X	XXX		X		X	
n	45Nb05Cr50B	BF									XXX	XX	XX			
		1200 °C/300h									XXX	XX	XX			
		1500 °C/120h								XX	XXX	XX				
o	55Nb30Cr15B	BF						XXX	XX	XX	XX					
		1200 °C/300h						XXX	XX	XX						
		1500 °C/120h						XXX	XX	XXX						

(x) - fração volumétrica até 10%; (xx) – fração volumétrica de 10 a 30%; (xxx) – fração volumétrica > 30%.

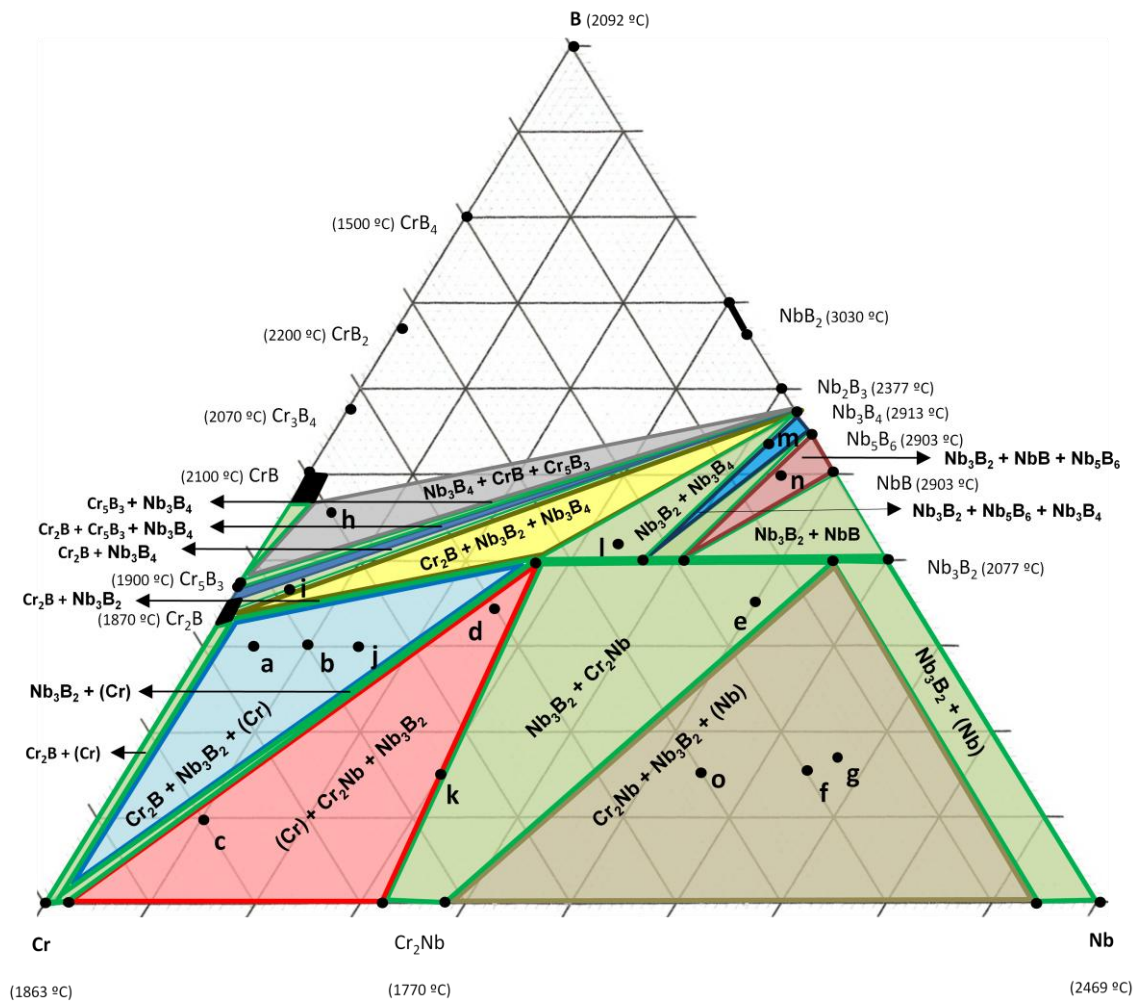


Figura 88 – Proposta experimental para relações de fases do sistema NB-Cr-B na região Nb-Cr-CrB-Nb₃B₄, com base nas ligas: a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n e o.

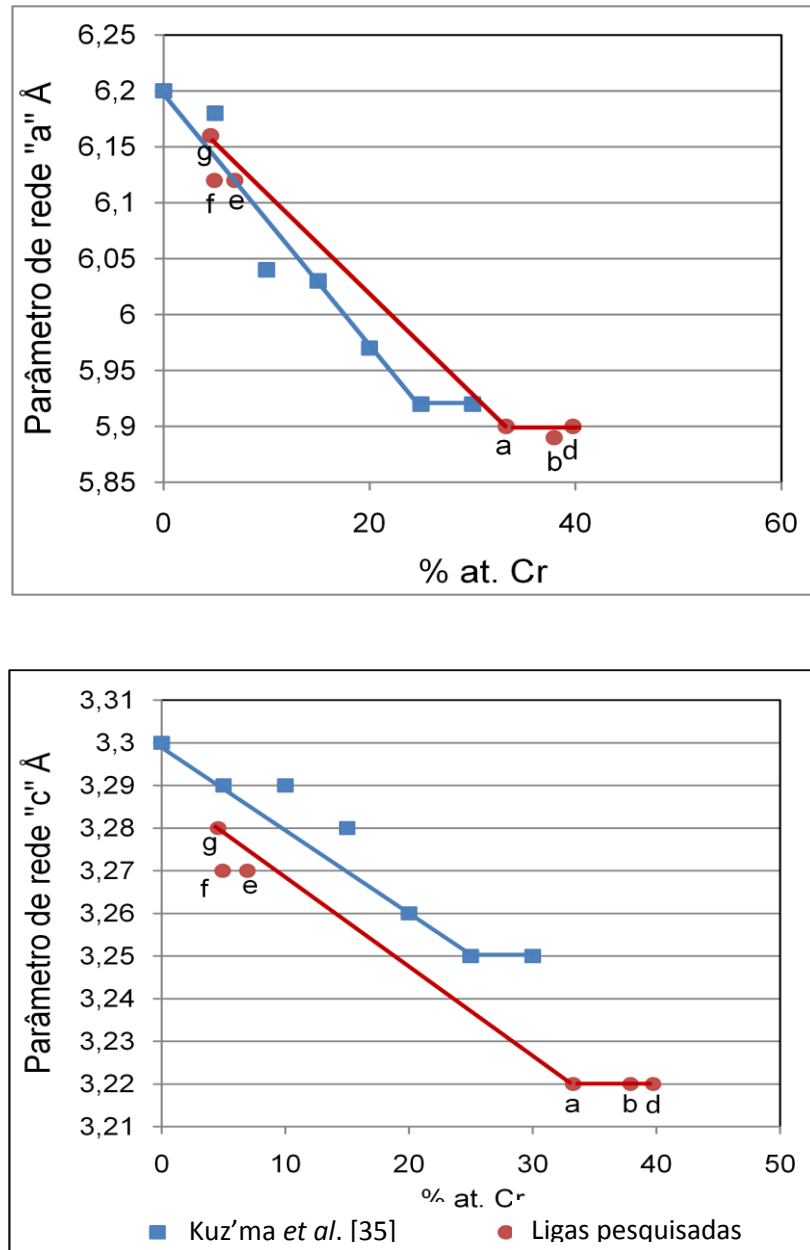


Figura 89 – Parâmetros de rede versus % at.Cr na fase Nb_3B_2 convertida a partir das proporções medidas por EDS.

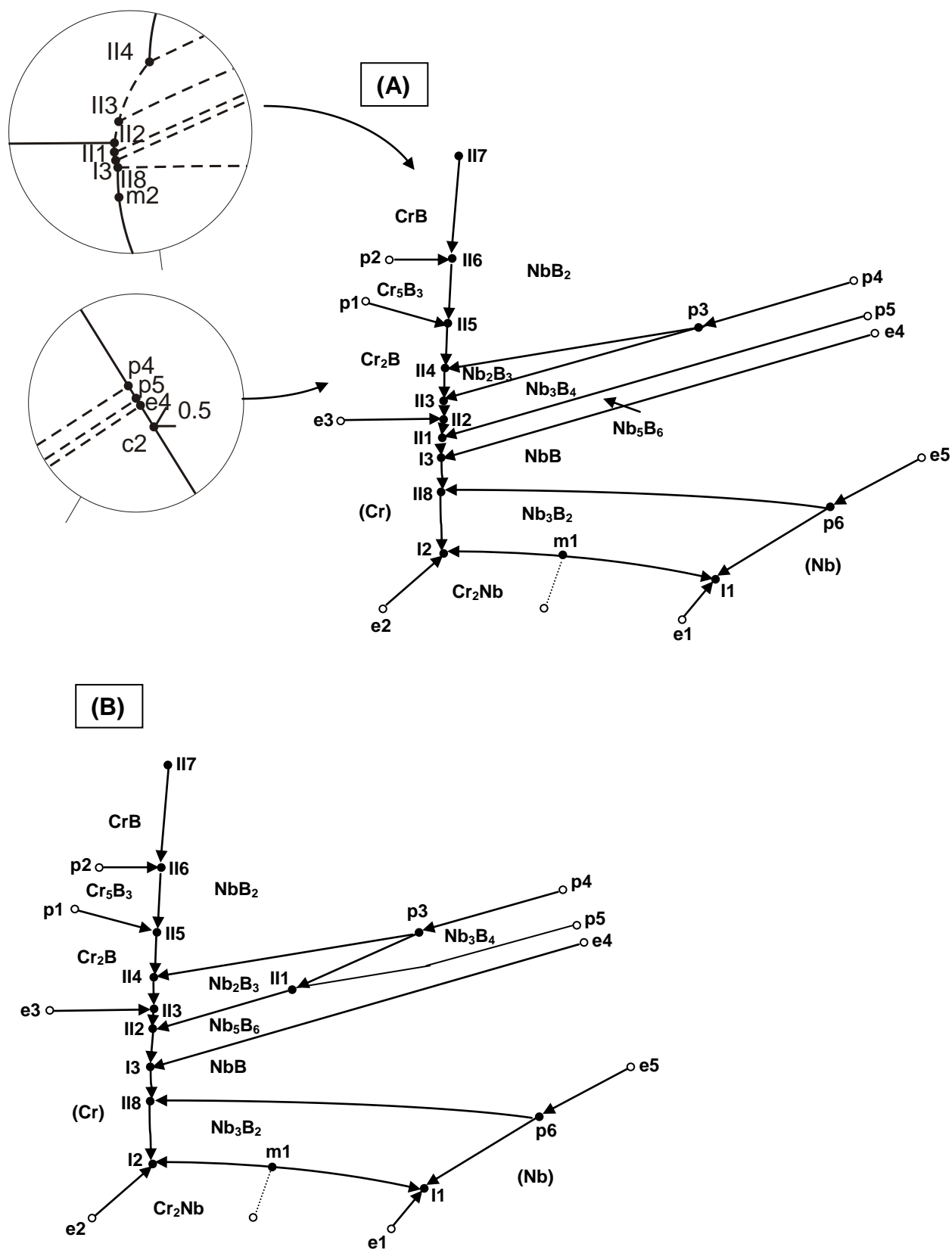


Figura 90 – (A) Projeção *liquidus* do sistema Nb-Cr-B segundo Gigolotti *et al.* [145] e **(B)** proposta de projeção *liquidus* com base nas amostras no estado bruto de fusão.

CONCLUSÕES

As ligas pesquisadas indicam que, em função dos valores apurados nas amostras tratadas termicamente a 1200 °C/300h, a solubilidade de Cr na fase Nb₃B₂ varia de 0 a 39,74 %at.Cr. O valor foi calculado em função das proporções relativas de Nb : Cr, obtidas pela análise de EDS, considerando-se B constante e igual a 40%at. O maior valor de solubilidade de Cr foi obtido em uma liga que se encontra fora do equilíbrio termodinâmico, liga d: 25 %at.Nb – 40 %at.Cr – 35 %at.B. Importante ressaltar que esta técnica de medição não apresenta alto grau de confiabilidade quando átomos de B estão presentes na amostra, portanto representa melhor uma análise qualitativa que quantitativa. O valor de solubilidade encontrado está superior ao valor reportado na literatura para a isoterma de 1400 °C para ligas tratadas durante 50 horas, no sistema ternário Nb-Cr-B, que é de 25 %at.Cr.

Entre as amostras pesquisadas, seis delas foram caracterizadas como amostras que atingiram o equilíbrio termodinâmico com os tratamentos térmicos aplicados, referentes às ligas: “c” – tratada termicamente a 1200 °C/300h, “l” – tratada termicamente a 1500 °C/120h, “n” – tratada termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h e “o” – tratada termicamente a 1200 °C/600h e a 1500 °C/120h. As demais amostras não atingiram o equilíbrio termodinâmico com os tratamentos térmicos aplicados, apresentando mais de três fases nas respectivas microestruturas, caracterizadas pela análise de difratometria de raios X.

A ausência de fases compostas com boretos de Cr nas amostras “m” e “n” tratadas a 1500 °C/120h sugere a existência de dois campos trifásicos não previsto na literatura para a seção isotérmica a 1400 °C do sistema ternário Nb-Cr-B constituídos pelas fases Nb₃B₂ – Nb₃B₄ – Nb₅B₆ e Nb₃B₂ – Nb₅B₆ – NbB.

Não foi identificada nenhuma fase ternária na região Nb – Cr – CrB - Nb₃B₄ do sistema ternário Nb-Cr-B.

Os resultados de caracterização microestrutural das amostras no estado bruto de fusão indicam que a fase Nb₃B₄, não participa das transformações monovariantes e invariantes com a fase (Cr), contrariando a única proposta encontrada para a projeção na literatura. A ausência da fase Nb₃B₄ na microestrutura dessas amostras

sugere que o campo de precipitação primária da fase Nb_2B_3 , seja mais amplo e deslocado na direção da região rica em B.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IPCC, 2001: Climate Change 2001: Synthesis Report. A Contribution of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Watson, R.T. and the Core Writing Team (eds.)]. ISBN 0-521-01507-3, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 398 pp., 2001.
- [2] VENTURA, J.; PORTILLO, B.; and VARMA, S.K. **Oxidation Resistant NbCr₂ Phase in Nb-W-Cr System**. Journal of Alloys and Compounds, v. 476, p. 257-262, 2009.
- [3] WARD-CLOSE C.M.; MINOR R.; and DOORBAR P.J. **Intermetallic-Matrix Composites**. A review, Intermetallics, 4, 217-219, 1996.
- [4] JACKSON, M.R.; BEWLAY, B.P.; ROWE R.G.; SKELLY D.W.; and LIPSITT H.Á. **A High - Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites**. Journal of Metals (JOM), v.48, n. 1, p.39-43, January 1996.
- [5] SUBRAMANIAN, P.R.; MENDIRATTA, M.G.; and DIMIDUK, D.M. **The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications**. JOM, v. 48, n.1, p. 33-38, 1996 January.
- [6] ZHAO, J.C.; and WESTBROOK, J.H. **Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines**. MRS Bulletin, v. 28, p. 622–627, 2003.
- [7] BEWLAY, B.P.; JACKSON, M.R.; ZHAO, J.C.; SUBRAMANIAN, P.R.; MENDIRATTA, M.G.; and LEWANDOWSKI, J.J. **Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites**. MRS Bulletin, v. 28, p. 646–653, 2003.
- [8] OKANIWA, H.; SHINDO, D.; YOSHIDA, M.; and TAKASUGI, T. **Determination of Site Occupancy of Additives X (X=V, Mo, W and Ti) in the Nb-Cr-X Laves Phase by ALCHEMI**. Acta Materialia, v. 47, p. 1987-1992, 1999.
- [9] TAKASUGI, T.; YOSHIDA, M.; and HANADA, S. **Design Fundamentals of High Temperature Composites, Intermetallics, and Metal – Ceramics Systems**. Ed.LIN, R.Y.; CHANG, Y.A; REDDY, R.G; and LIA, C.T. The Minerals, Metals and Material Society, London. P.235, 1995.
- [10] MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 505-506., 1990.
- [11] NOWOTNY, H.; BENESOVSKY F.; and KIEFFLE R. **Beitrag zum Aufbau der Systeme Niob-Bor un Tantal-Bor**. Z. Metallkde, 50, 417-423, 1959.
- [12] NORTON, J.T.; BLUMENTHAL, H.; and SINDEBAND, S.J. **Structure of Diborides of Titanium, Zirconium, Columbium, Tantalum and Vanadium**. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 185, 749-751, 1949.

- [13] ANDERSSON, L.H.; and KIESSLING, R. **Investigations on the Binary Systems of Boron with Chromium, Columbium, Nickel, and Thorium, including a Discussion of the Phase "TiB" in the Titanium-Boron System.** Acta Chemica Scandinavica, 4, 160-164, 1950.
- [14] BREWER, L.; SAWYER, D.L.; TEMPLETON, D.H.; and DAUBEN, C.H. **A Study of the Refractory Borides.** Journal of the American Ceramic Society, (34), 6, 173-179, 1951.
- [15] MATSUDAIRA, T.; ITOH, H.; NAKA, S.; and HAMAMOTO, H. **Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid State Reaction Between Niobium and Amorphous Boron.** Journal of the Less-Common Metals, 155,207-214, 1989.
- [16] BOLMGREN, H.; and LUNDSTROEM, T.J. **Anew Binary Boride, Nb₅B₆.** Journal of the Less-Common Metals, 159, (1-2) L25-L27, 1990.
- [17] OKADA, S.; HAMANO, K.; LUNDSTROM, T.; and HIGASHI, I. **Crystal Growth of the New Compound Nb₂B₃ and the Borides NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, and NbB₂ Using the Copper-Flux Method.** Tenth International Symposium on Boron, Borides and related Compounds, Albuquerque, NM-USA, 1990, AIP Conf. Proc. (USA), 231, 456-459, 1991.
- [18] NOWOTNY, H.; and WITTMAN, A. **Zur Struktur der Metallreichen Borid-Phase bie V, Nb und Tan.** Monatshefte Fur Chemie, 89, 220-224, 1958.
- [19] ZAKHAROV, A.M.; PSHOKIN, V.P.; and IVANOVA, V.I. **Niobium Corner of the System Nb-B-C.** Russian Metallurgy, 5, 192-195, 1985.
- [20] ZAKHAROV, A.M.; and PSHOKIN, V.P. **Phase Equilibria in the Niobium Corner of the Nb-Hf-B System.** Russian Metallurgy, 6, 195-198, 1985.
- [21] RUDY, E. **Compounds of Phase Diagram Data.** AFML-TR-65-2 Part V Air Force Materials Lab., Wright Patterson AFB, Ohio, 1969.
- [22] BORGES, L.A.Jr.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; and SUZUKI, P.A. **New Data on Phase Equilibria in the Nb-rich Region of the Nb-B System.** Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 24(2), p 140-146, 2003.
- [23] OKAMOTO, H. **B-Nb (Boron-Niobium).** Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 29(2), p 201, 2008.
- [24] NUNES, C.A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYSIV, A.; ANDRÉ, G.; BOUREÉ, F.; and OKADA, S. **The NbB₂-Phase Revisited: Homogeneity Range, Defect Structure, Superconductivity.** Acta Mater: 53(13), p 3679-3687, 2005.

- [25] PEÇANHA, R.M.; FERREIRA, F.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; and SUNDMAN, B. **Thermodynamic Modeling of the Nb-B System**. *Intermetallics*, 15, p 999-1005, 2007.
- [26] OKAMOTO, H. **B-Nb (Boron-Niobium)**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 29(6), p 539, 2008.
- [27] TANG, Z.; KRAMER, M.J.; and AKINC, M. **Evaluation of Phase Equilibria in the Nb-Rich Portion of Nb-B System**. *Intermetallics*, 16, p 255-261, 2008.
- [28] WITUSIEWICZ, V.T.; BONDAR, A.A.; HECHT, U.; REX, S.; and VELIKANOVA, T.Ya. The Al-V-Nb-Ti System, I. **Re-assessment of the Constituent Binary Systems B-Nb and B-Ti on the Basis of New Experimental Data**. *J. Alloys Comp.*, 448, p 185-194, 2008.
- [29] OKAMOTO, H. **B-Nb (Boron-Niobium)**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 31(2), p 208-209, 2010.
- [30] PIALOUX, A.; JOYEUX, M.L.; and CIZERON, G. **Etude du Comportement du Niobium sous Vide par Diffraction des Rayons X a Haute Temperature**. *J. Less-Common Met.*, 87,1-19, 1982.
- [31] RUDY, E.; BENESOVSKY, F.; and TOTH, L. **Untersuchung der Dreistoffsysteme der Va- und VIa-Metalle mit Bor und Kohlenstoff**. *Z. Metallkde.*,54, 345-353, 1963.
- [32] ARONSSON, B.; LUNDSTROM, T.; and ENGSTRÖM, I. **Some Aspect of the Crystal Chemistry of Borides, Boro-Carbides and Silicides of the Transition Metals, Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds**. *Proceedings of an International Symposium, Dyton, Ohio*, 1, 3-22, 1968.
- [33] ANORG, Z. **Electron Deformation Density in Rhombohedral α -Boron**. *Allg. Chem*, 627, 2100-2104, 2001.
- [34] VOROSHILOV, Y.U.; and KUZ'MA, Y.B. **Phase Equilibria in the Ternary Systems Zirconium-Vanadium-Boron, Zirconium-Niobium-Boron, and Zirconium-Magnese-Boron**. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*,6, 466-469, 1967.
- [35] KUZ'MA, Y.B.; TELEGUS, V.S.; and KOVALYK, D.A. **X-ray Diffraction Investigation of the Ternary Systems V-Cr-B, Nb-Cr-B and Mo-Cr-B**. *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 5, (77), pp. 79-87, May, 1969.
- [36] KUZ'MA, Y.B.; LAKH, V.I.; STADNY, B.I.; and VOROSHIKOV, Y.V. **X-Ray Diffraction Study of the System Niobium-Tungsten-Boron**. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*, Kiev, 5, 491-493,1966.

- [37] KUZ'MA, Y.B.; TELEGUS, V.S.; and MARKO, M.A. **Phase Equilibria in the Systems Hafnium-Niobium-Boron and Tantalum-Chromium-Boron**. Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 11, 308-312, 1972.
- [38] OKADA, S.; ATODA, T.; and TAKAHASHI, Y. **Preparation of NbB₂, TaB and TaB₂ Single Crystals Using Molten Aluminum Flux**. Nippon Kagaku Kaishu Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, (8), 1535-1542, 1985.
- [39] GOLDSCHMIDT, H.J.; and BRAND, J.A. **The Constitution of the Chromium-Niobium-Molybdenum System**. J. Less-Common Met., 3, 44-61, 1961
- [40] THOMA, D.J.; and PEREPEZKO, J.H. **An Experimental Evaluation of the Phase Relationships and Solubilities in the Nb-Cr System**. Materials Science and Engineering: A, v. 156, p. 97-108, 1992.
- [41] PAN, V.M. **Polimorphous Transformation in the Metalloid NbCr₂**. Phys. Met. Metallogr., 12, 3-139, 1961.
- [42] VENKATRAMAN, M.; and NEUMANN, J. P. **The Cr-Nb (chromium – Niobium) System**. Bull. Alloy Phase Diagram, 7,5, 1986.
- [43] GUSEVA, L.N.; and RUSANOVA, L.N. **Intermediate Phases in the Chromium-Niobium System**. Inorg. Mater., 2, 511-513, 1966.
- [44] BUDBERG, P.B.; and ALISOVA, S.P. **Investigation of the TaCr₂-ZrCr₂ and TaCr₂-NbCr₂ Systems**. Russ. Metall., 3, 140-142, 1969.
- [45] BLAZINA, Z.; and Trojko, R. **Structural Investigations of the Nb_{1-x}Si_xT₂ and Nb_{1-x}Al_xT₂ (T=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Systems**. J. Less-Common Met. 119, 297-305, 1886.
- [46] GIGOLOTTI, J.C.J.; CHAD, V.M.; FARIA, M.I.S.T.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; and SUZUKI, P.A. **Microstructural Characterization of As-Cast Cr-B Alloys**. Materials Characterization, v. 59, p. 47-52, 2008.
- [47] PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M.; and ROMANOVICH, I.V. **Diagram of State of the Chromium-Boron System**. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. 8, 298-302, 1969.
- [48] PORTNOI, K.I.; and ROMASHOV, V.M. **Binary Constitution Diagrams of System Composed of Various Elements and Boron**. Poroshkovaya Metallurgiya., 5(113), 48-56, 1972.
- [49] GUY, C.N.; and URAZ, A.A. **The Chromium-Boron System**. J. Less-Common Met., 48, 199-203, 1976.

- [50] ANDERSSON, S.; and LUNDSTROEM, T. **The Crystal Structure of CrB₄**. Acta Chem. Scand. 22(10), 3103-3110, 1968.
- [51] GIGOLOTTI, J.C.J. **Estudo Experimental do Sistema Cromo-Boro** (dissertação de mestrado) – EEL-USP, 2003.
- [52] SHUNK, F.A.; **Constitution of Binary Alloys**. Second Supplement, McGraw-Hill, 1969.
- [53] BORLERA, M.L.; and PRADELLI, G. **The System Chromium Boron**. La Metallurgia Italiana, 63-61, 1971.
- [54] ANDERSSON, S.; and LUNDSTROEM, T. **The Solubility of Cr in β -rh. Boron as Determined by CrB₄, by Single Crystal Diffractometry**. J. Solid State Chem., 2, 603-611, 1970.
- [55] LIAO, P.K.; and SPEAR, K.E. **The B-Cr System** Bull. Alloy Phase Diagrams, 1986.
- [56] BOUONDINA, M.; SOUBEREYROUX, J.L.; FRUCHART, D.; and de RANGO, P. **Structural Studies of Laves Phases Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂ with $0 \leq x \leq 0,4$ and their Hydrides**. J. Alloys Comp., 257, 82-90, 1997.
- [57] TELEGUS, V.S.; KUZ'MA, Y.B.; and STEFANISHINA, T.K. **The Ternary Chromium-Rhenium-Boron System**. Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 8, 133-136, 1969.
- [58] PORTNOY, K.I.; ROMASHOV, V.M.; and ROMANOVICH, I.V. **Diagram of State of the Chromium-Boron System**. Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 8, 298-302, 1969.
- [59] LUCCO BORLERA, M.; and PRADELLI, G. **Il Sistema Cromo Boro**. Metall. Ital., 63, 61-66, 1971.
- [60] LUGSCHEIDER, E.; KNOTEK, O.; and REIMANN, H. **Das Dreistoffsystem Nickel-Chrom-Bor**. Monatsh. Chem.; 105, 80-90, 1974.
- [61] GIANOLIO, C.; PRADELLI, G.; and VALLINO, M. **Solid State Equilibria in the Cr-Fe-B System at the Temperature of 1373 K**. Metall. Sci. Technol., 1, 51-57, 1983.
- [62] WONG NG, W.; Mc. MURDIE, H.F.; PARETZKIN, B.; ZHANG, Y.; DAVIS, K.L.; HUBBARD, C.R.; DRAGOO, A.L.; and STEWART, J.M. **Reference X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases**. Powder Diffr., 2, 257-265, 1987.
- [63] PRADELLI, G.; and GIANOGLIO, C. **Equilibri allo Stato Solido nel Sistema cromo-manganese-boro**. Metall. Ital., 68, 191-194, 1976.
- [64] OKADA, S.; ATODA, T.; HIGASHI, I. **Structural Investigation of Cr₂B₃, Cr₃B₄**. 15, 1178, 1961.

- [65] ELFSTRÖM, M. **The Crystal Structure of Cr_3B_4** . 15, 1178, 1961.
- [66] OKADA, S.; ATODA, T.; HIGASHI, I.; TAKAHASHI, Y. **Preparation of CrB, Cr_3B_4 , and CrB by Single Using Molten Aluminium Flux**. Nippon Kagaku Kaishi, 1-8, 1985.
- [67] GILMAN, J.J. **Harnesses of Carbides and Other Refractory Hard Metals**. J. Appl. Phys., 41, 1664-1666, 1970.
- [68] KUGAY, L.N. **Chemical Stability of Borides on Transition Metals of Groups IV-VI in Alkaline Solutions**. Inorg. Matter., 8, 669-670, 1972.
- [69] ORDAN'YAN, S.S.; and DMITRIEV, A.I. **Reaction in the $\text{B}_4\text{C-CrB}_2$ System**, Inorg. Mater., 25, 593-595, 1989.
- [70] ORDAN'YAN, S.S.; DMITRIEV, A.I.; and KAPITONOVA, I.M. **Reaction of SiC with CrB_2** . Inorg. Mater, 27, 134-136, 1991.
- [71] MYKHALENKO, S.; BABIZHETSKII, V.S.; and KUZ'MA, Y.B. **New Compound in the System Sc-Cr-B**. J. Solid State Chem., 177, 439-443, 2004.
- [72] ARABEI, B.G.; and GLUKHOV, V.A. **Phase Diagram of the System Cr-B**. Inorg. Mater., 14, 516-518, 1978.
- [73] ARONSSON, B.; LUNDSTRÖM, T.; ENGSTRÖM, I. **Some Aspects of the Crystal Chemistry of Borides, Boro-carbides and Silicides of the Transition Metals**. Anisotropy Single – Cryst. Refract. Comp. (Proc. Int. Symp.) 1967, 1968-1.
- [74] SMID, I.; and ROGL, P. **Phase Relations in the Ternary System: Chromium-Boron-Nitrogen**. Research at the University Vienna, unpublished, 1987.
- [75] PEARSON, P.; and CALVERT, L. D. **Person's Handbook of Crystallographics Data for Intermetallic Phases**. 2nd. ed. Metals Park: ASM International, 1991.
- [76] SHAMRAI, F.I.; and FEDOROV, T.F. **IssledovaniYa Metalov. V. Zhidkom. Tverdom Sostoyaniyakh**. Izd. Nauka, Moskow, 255-264, 1964.
- [77] RICHTER, K.H.; and WEISS, A. **$^1\text{H-NMR}$ Studies of the Systems $\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x\text{H}_y$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $0 \leq y \leq 0.9$), and $\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{H}_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.9$) Magnetic Susceptibility Knight Shift, and Longitudinal Relaxation**. Ber.Bunsen-Ges., 92, 833-840, 1988.
- [78] LÄSSER, R.; and BICKMANN, K. **Phase Diagram of the Nb-T System**. J. Nucl. Mater., 132, 244-248, 1985.
- [79] FUKIZAWA, A.; and FUKAI, Y. **Effects of High Pressure on the Structure of $\text{VH}_{0.5}$ and $\text{NbH}_{0.75}$** . J. Phys. Soc. Jpn. 52, 2102-2107, 1983.

- [80] VILLARS, P.; and GIRGIS, K. **Die Zustandsbilder Nb-In, Nb-Tl, Ta-In und Ta-Tl.** Z. Metallkd, 73, 169-171, 1982.
- [81] STEWART, G.R.; NEWKIRK, L.R.; and VALENCIA, F.A. **Impurity Stabilized A 15 Nb₃Nb - A New Superconductor.**
- [82] KAMMERDINER, L.; and LUO, H.L. **Superconductivity in the Nb-rich Nb-Al Alloys.** J. Appl. Phys. 43, 4728-4731, 1972
- [83] HUBBELL, W.C.; and BROTZEN, F.R. **Elastic Constants of Niobium-Molybdenum Alloys in the Temperature Range -190 to +100 °C.** J.Appl.Phys. 43, 3306-3312, 1972.
- [84] GIORGI, A.L.; and SZKLARZ, E.G. **Superconductivity in the Niobium-Techneium System.** J. Less-Common Met., 20, 173-175, 1970.
- [85] STRAUMANIS, M.E.; and ZYSZCZYNSKI, S. **Lattice Parameters, Thermal Expansion Coefficients and Densities of Nb, and of Solid Solutions Nb-O and Nb-N-O and their Defect Structure.** J. Appl. Crystallogr., 3, 1-6, 1970.
- [86] RUDY, E.; BRUKL, C.E.; and WINDISCH, S. **Constitution of Niobium (Columbium)-Molybdenum-Carbon Alloys.**Trans. Metall. Soc. AIME 239, 1796-1808, 1967.
- [87] UPADHYAYA, G.S. **Lattice Parameter study of Titanium-molybdenum and Niobium-molybdenum Alloys.** Trans. Indian Inst. Met., 20, 53-54,1967.
- [88] TAYLOR, A.; and DOYLE, N.J. **The Solid Solubility of Nitrogen in Nb and Nb-rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys. part ii: the Ternary Systems Nb-Hf-N, Nb-Mo-N and Nb-W-N.** J.Less-Common Met.,13, 413-430, 1967.
- [89] TAYLOR, A.; and DOYLE, N.J. **The Solid-solubility of Oxygen in Nb and Nb-rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys.** Part iii: the ternary systems Nb-Mo-O and Nb-W-O. J. Less-Common Met., 13, 338-351, 1967.
- [90] TAYLOR, A.T.; and DOYLE, N.J. **The Solid-solubility of Oxygen in Nb and Nb-rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys.** Part i: The Nb-O system. J. Less-Common Met., 13, 313-330, 1967.
- [91] LUNDIN, C.E. ; and YAMAMOTO, A.S. **The Equilibrium Phase Diagram, Niobium-columbium-aluminum.** Trans. Metall. Soc. AIME, 236, 863-872, 1966.
- [92] VAN VUCHT, J.H.N.; VAN OOIJEN, D.J.; and BRUNING, H.A.C.M. **Some Investigations on the Niobium-tin Phase Diagram.** Philips Res. Rep., 20, 136-161, 1965.
- [93] RASSAERTS, H.; BENESOVSKY, F.; and NOWOTNY, H. **Untersuchungen in den Systemen Niob- und tantal-chrom-kohlenstoff Planseeber.** Pulvermetall, 13, 199-206, 1965.

- [94] CATTERALL, J.A.; and BARKER, S.M. **Resistivities and Lattice Parameters of Some Palladium and Niobium Alloys**. Met. Space Age: Plansee Proc. (Pap. Plansee Semin. "De Re Met.") 5th, 1964-1965.
- [95] GIESSEN, B.C.; KOCH, R.; and GRANT, N.J. **The Niobium (columbium)-iridium Constitution Diagram**. Trans. Metall. Soc. AIME, 230, 1268-1273, 1964.
- [96] DOKUKINA, N.V.; GLADYSHEVSKII, E.I.; and SHAMRAI, F.I. **The Nb-Si-W System**. Russ J. Inorg. Chem., 9, 1031-1034, 1964.
- [97] HURLEY, G.F.; and BROPHY, J.H. **A Constitution Diagram for the Niobium-ruthenium System Above 1100 °C**. J. Less-Common Met., 7, 267-277, 1964.
- [98] VAN OSTENBURG, D.O.; LAM, D.J.; SHIMIZU, M.; and KATSUKI, A. **NMR, Magnetic Susceptibility And Electronic Specific Heat Of Nb And Mo Metals And Nb-Tc And Nb-Mo Alloys**. J. Phys. Soc. Jpn., 18, 1744-1754, 1963.
- [99] LEVESQUE, P.; BEKEBREDE, W.R.; and BROWN, H.A. **The Constitution Of Rhenium-Columbium Alloys**. Trans. Am. Soc. Met., 53, 215-226, 1961.
- [100] NADLER, M.R.; and KEMPTER, C.P. **Niobium**. Anal. Chem., 31, 1922-1923, 1959.
- [101] ROGERS, B.A.; ATKINS, D.F.; MANTHOS, E.J.; and KIRKPATRICK M.E. **Uranium-Columbium Alloy Diagram**. Trans. Metall. Soc. AIME, 212, 387-393, 1958.
- [102] WILLIAMS, D.E.; and PECHIN, W.H. **The Tantalum-Columbium Alloy System**. Trans. Am. Soc. Met., 50, 1081-1089, 1958.
- [103] CARLSON, O.N.; DICKINSON, J.M.; LUNT, H.E.; and WILHELM, H.A. **Thorium-Columbium And Thorium-Titanium Alloy Systems**. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 206, 132-136, 1956.
- [104] ROGERS, B.A.; and ATKINS, D.F. **Zirconium-Columbium Diagram**, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 203, 1034-1041, 1955.
- [105] BRAUER, G.; RENNER, H.; and WERNET, J. **Die Carbide des Niobs**. Z. Anorg. Allg. Chem., 277, 249-257, 1954.
- [106] WILHELM, H.A.; CARLSON, O.N.; and DICKINSON, J.M. **Columbium-Vanadium Alloy System**. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 200, 915-918, 1954.
- [107] BRAUER, G.; and HERMANN, R. **Die Hydride und Deuteride von Niob und Tantal**. Z. Anorg. Allg. Chem., 274, 11-23, 1953.
- [108] BRAUER, G.; and JANDER, J. **Die Nitride des Niobs**. Z. Anorg. Allg. Chem., 270, 160-178, 1952.

- [109] HANSEN, M.; KAMEN, E.L.; KESSLER, H.D.; and MCPHERSON, D.J. **Systems Titanium-Molybdenum And Titanium-Columbium**. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 191, 881-888, 1951.
- [110] DUWEZ P. **The Allotropic Transformation of Hafnium**. J. Appl. Phys., 22, 1174-1175, 1951.
- [111] EDWARDS, J.W.; and SPEISER, R.; JOHNSTON, H.L. **High Temperature Structure and Thermal Expansion of Some Metals as Determined by X-Ray Diffraction Data. I. Platinum, Tantalum, Niobium and Molybdenum**. J. Appl. Phys., 22, 424-428, 1951.
- [112] BÜCKLE, H. **Aufbau und Mikrohärtigkeit der Zwei- und Dreistoffsysteme der Metalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram**. Z. Metallkd., 37, 53-56, 1946.
- [113] DOHERTY, C.J.; POATE, J.M.; and VOORHOEVE, R.J.H. **Vacuum-Evaporated Films of Chromium With the A-15 Structure**. J. Appl. Phys., 48, 2050-2054, 1977.
- [114] KIMOTO, K.; and NISHIDA, I. **An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium**. J. Phys. Soc. Jpn., 22, 744-756, 1967.
- [115] KIMOTO K.; NISHIDA I.; and UYEDA R. **A New Modification of Chromium**. J. Phys. Soc. Jpn., 20, 1963-1964, 1965.
- [116] **The Investigation of The $Zr_{1-y}Ti_y(Cr_{1-x}Ni_x)_2-H_1$ System $0.0 \leq Y \leq 1.0$ And $0.0 \leq X \leq 1.0$ Phase Composition Analysis and Thermodynamic Properties**. J. Alloys Compd., 281, 290-300, 1998
- [117] PARKER, F.T.; OESTERREICHER, H.; and FULLERTON, E. **Mössbauer Effect Determination of Chemical Segregation in Sputtered Co-Cr Films**. J. Appl. Phys., 66, 5988-6000, 1989.
- [118] CYWINSKI, R.; and HICKS, T.J. **Concentration Dependence of the Spin Density Wave in Chromo**. J. Magn. Mater, 54/57, 999-1000, 1986.
- [119] NISHIHARA, Y.; YAMAGUCHI, Y.; TOKUMOTO, M.; TAKEDA, K.; and FUKAMICHI, K. **Superconductivity and Magnetism of Bcc Cr-Ru Alloys**. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 34, 3446-3449, 1986.
- [120] DUTCHAK, Y.I.; and CHEKH, V.G. **High-Temperature X-Ray Diffraction Study of Cr-V and Cr-Mo Solid Solutions**. Phys. Met., 4, 169-174, 1982.
- [121] GUST, W.; PREDEL, B.; and ROLL, U. **Ausscheidungsverhalten von W-Cr-Mischkristallen**. J. Less-Common Met., 69, 331-353, 1980.
- [122] MAKI, S.; and ADACHI, K. **Antiferromagnetism and Weak Ferromagnetism of Disordered Bcc Cr-Mn Alloys**. J. Phys. Soc. Jpn., 46, 1131-1137, 1979.

- [123] PET'KOV, V.V.; SKVORCHUK, V.P.; and GOLUB, S.Y. **Investigation of the Chromium Corner of the Cr-Ti-La and Cr-Ti-Pr Phase Diagrams**, Russ. Metall. (Engl. Transl.), 4, 194-198, 1976.
- [124] KOUMELIS, C.N. **The Thermal Expansion Coefficient of Chromium in the Temperature Region of 3 To 80° C**. Phys. Status Solidi A (1973) 19, K65-K69
- [125] STOCK, A.D.; and HARDCASTLE, K.I. **Phase and Composition Analysis of Chromium Hydride**, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1183-1186, 1970.
- [126] COMBLEY, F.H. **An Investigation of the Crystal Structure of Antiferromagnetic Chromium**. Acta Crystallogr., B 24, 142-144, 1968.
- [127] KALLEL A.; and DE BERGEVIN F. **Antiferromagnetisme de la Solution Solide de L'aluminium dans le Chrome**. Solid State Commun., 5, 955-958, 1967.
- [128] ZAGRYAZHSHKII, V.L.; SHTOL'TS, A.K.; and GEL'D, P.V. **Structure and some Physical Properties of the Cr-Ge System**. Inorg. Mater., 1, 1733-1735, 1965.
- [129] GUSEVA, L.N.; and MARIENGOFF, L.B. **X-Ray-Diffraction Study of Alloys in the Chromium-Tantalum System**. Inorg. Mater., 1, 809-813, 1965.
- [130] SVECHNIKOV, V.N.; DMITRIEVA, G.P.; KOBZENKO, G.F.; and SHURIN A.K. **Phase Equilibrium Diagram of the Chromium-Osmium System**. Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 668-670, 1964.
- [131] SVECHNIKOV, V.N.; and KOBZENKO, G.F. **The Chromium-Molybdenum Diagram**. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155, 611-614, 1964.
- [132] GRUM GRZHIMAILO, N.V.; and PROKOF'EV, D.I. **An X-Ray Diffraction Study of High-Temperature Solid Solutions in the Chromium- Molybdenum-Tungsten System**. Russ. J. Inorg. Chem., 6, 590-595, 1961.
- [133] GOLDSCHMIDT, H.J.; and BRAND, J.A. **The Constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System**. J. Less-Common Met., 3, 34-43, 1961.
- [134] JELLINEK, F. **The Structures of the Chromium Sulphides**. Acta Crystallogr., 10, 620-628, 1957.
- [135] STRAUMANIS, M.E.; and WENG, C.C. **The Absorption and Refraction Corrections and the Lattice Constant of Chromium**. Am. Mineral., 41, 437-448, 1956.
- [136] EDWARDS, A.R.; and JOHNSTONE, S.T.M. **The Constitutional Diagram of the System Chromium-Beryllium from 0 to 70 Atomic Per Cent. Beryllium**. J. Inst. Met., 84, 313-317, 1955/56.
- [137] PEARSON, W.B.; HUME ROTHERY, W. **The Constitution of Chromium-Manganese Alloys Below 1000 °C**. J. Inst. Met., 81, 311-314 Cuff F.B., 1952/53.

- [138] CUFF, F.B.; GRANT, N.J.; and FLOE, C.F. **Titanium-Chromium Phase Diagram** *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 194, 848-853, 1952.
- [139] MARTENS, H.; and DUWEZ, P. **Phase Relationships in the Iron-Chromium-Vanadium System**. *Trans. Am. Soc. Met.*, 44, 484-494, 1952.
- [140] GREENAWAY, H.T. **The Constitutional Diagram of the Chromium-Tungsten System**. *J. Inst. Met.*, 80, 589-592, 1951/52.
- [141] TAYLOR, A.; and FLOYD, R.W. **The Constitution of Nickel-Rich Alloys of the Nickel-Chromium-Titanium System**. *J. Inst. Met.*, 80, 577-587, 1951/52.
- [142] BAEN, S.R.; and DUWEZ, P. **Constitution of Iron-Chromium-Molybdenum Alloys at 1200 °F** *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 191, 331-335, 1951.
- [143] KESSLER, H.D.; and HANSEN, M. **A Study of Arc-Melted Molybdenum-Rich Chromium-Molybdenum Alloys**. *Trans. Am. Soc. Met.*, 42, 1008-1032, 1950.
- [144] POST, B.; GLASER, F.W.; and MOSKOWITZ, D. **Diboride der Übergangsmetalle**. *Acta Met.*, 2, 20, 1954.
- [145] GIGOLOTTI, J.C.J.; FIORANI, J.M.; COELHO, G.C.; DAVID, N. e NUNES, C.A. **Determinação Experimental da Projeção Liquidus do Sistema Nb-Cr-B na região rica em Nb-Cr até 50 at.%B**. Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho, São Paulo, SP, Brasil, 2011.
- [146] KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell (2.3)**. Berlim: Fed. I. Mat. Res. Test, 1999.
- [147] FullProf Suite, **Crystallographic tools for Rietveld profile matching & integrated intensity refinements of X-Ray and / or neutron data**. The FullProf Team, 2006.
- [148] GIGOLOTTI, J.C.J.; CHAD, V.M.; FARIA, M.I.S.T.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A. **Microestrutural characterization of as-cast Cr-B alloys**. Elsevier, 59, 47-52, 2008.
- [149] NUNES, C.A.; KACZOROWSKI, D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYTSIV, A.; ANDRÉ, G.; BOUREÉ, F.; OKADA, S. **The NbB₂ – phase revisited: Homogeneity range, defect structure, superconductivity**. *Acta Materialia*, 53, 3679-3687, 2005.