

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DE LIGAS V-Si-B

D.A.P. Reis^{1*}; C.A. Nunes²; A. Capri Neto²

¹ ITA, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, 12.228-900 São José dos Campos, SP

² USP, Escola de Engenharia de Lorena, 12.602-810, Lorena, SP

Recebido: 27 de Abril, 2007; Revisado: 14 de Junho, 2007

Palavras-chave: caracterização microestrutural; caracterização química; ligas V-Si-B.

RESUMO

Informações disponíveis até o momento indicam que materiais constituídos de microestruturas multifásicas apresentam maior potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas. Dentre estes, aqueles contendo fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária foram escolhidos para as primeiras avaliações. Tendo em vista o objetivo de avaliar relações de fases em sistemas ternários Me-Si-B (Me-metal refratário), pretende-se neste estudo dar continuidade a estes trabalhos, através do sistema V-Si-B. Assim o presente trabalho tem o objetivo de apresentar resultados de caracterização microestrutural e química de ligas do sistema V-Si-B obtidas a partir de fusão em forno a arco e sob atmosfera de argônio. As ligas foram caracterizadas microestruturalmente via MEV, EDS, WDS, difração de raios X e quimicamente via espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). As seguintes fases foram observadas: VB, V_{ss}, V₅SiB₂, V₅Si₃, V₃Si, V₃B₄, VSi₂ e V₃B₂. A metodologia analítica desenvolvida determinou os teores de B e Si e calculou o teor de V por diferença. Testou-se a metodologia com amostras sintéticas contendo 24mg L⁻¹ de B e 20mg L⁻¹ de Si e obteve-se recuperação de respectivamente 24,21 ± 0,77 mg L⁻¹ e 19,67 ± 0,49 mg L⁻¹ com 95% de confiança (n=6). Os resultados de caracterização microestrutural e química apresentaram-se satisfatórios para avaliar o sistema V-Si-B.

ABSTRACT

Information available until now indicates that materials constituted of multiphase microstructure show a better potential to structural applications at high temperatures. Out these, those content intermetallic(s) phase(s) in equilibrium with a metal or refractory alloy were chosen to the first evaluations. Having the objective to estimate phase's relations in ternary systems Me-B-Si (Me-refractory metal) intended in this study to continue these works through of the V-Si-B system. Then, this work has the objective to show results of microstructural and chemical characterization of V-Si-B system alloys obtained from the arc melting and under argon atmosphere. The alloys were microstructurally characterized by MEV, EDS, WDS, X ray diffraction and chemically by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). The following phases were observed: VB, V_{ss}, V₅SiB₂, V₅Si₃, V₃Si, V₃B₄, VSi₂ e V₃B₂. The

analytical development methodology determined the B and Si contents and calculated the V content by difference. Tested the methodology with synthetic samples content 24 mg L⁻¹ of B and 20 mg L⁻¹ of Si and obtained recovery of respectively 24.21 ± 0.77 mg L⁻¹ and 19.67 ± 0.49 mg L⁻¹ with confidence of 95% (n=6). The results of microstructural and chemical characterization showed satisfactory to evaluate the V-Si-B system.

1. INTRODUÇÃO

Existe um grande esforço da comunidade científica mundial no sentido de desenvolver materiais que possam trabalhar em temperaturas cada vez maiores [1-5]. As soluções de engenharia para temperaturas inferiores a 1100°C já existem e no momento se objetiva desenvolver materiais de menor massa específica para aplicações nesta faixa de temperatura. A grande dificuldade reside no desenvolvimento de materiais para aplicações em temperaturas superiores. Neste sentido é fato que informações relativas a equilíbrio de fases são fundamentais tanto para definir estratégias de processamento quanto prever o comportamento do material em altas temperaturas sob o ponto de vista de transformação/estabilidade de fases. Durante o processamento destas ligas podem ocorrer desvios de composição o que dificulta a interpretação das microestruturas no estado como fundido e daquelas tratadas termicamente. Além disso, é fato que no caso do processamento comercial destas ligas, a determinação dos teores dos principais elementos seria naturalmente um dos pontos de inspeção no controle de qualidade do material produzido. Associar o trabalho de caracterização microestrutural com o de caracterização química tem como objetivo ampliar o entendimento sobre microestruturas de sólidos metálicos, o que normalmente não é enfatizado em trabalhos de química analítica, e por exemplo, problemas relativos à dissolução de amostras podem ser melhor compreendidos pelo conhecimento das fases presentes numa amostra e suas distribuições no sólido.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas foram preparadas em forno a arco sob vácuo com eletrodo não-consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio puro, num cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água. Cada liga foi submetida a várias etapas de fusão para

* danielireis@hotmail.com

se produzir ligas homogêneas. As matérias primas utilizadas foram V (mín. 99,75%), B (mín. 99,5%) e Si (mín. 99,998%).

As amostras produzidas foram caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS – V e Si), espectroscopia de raios X por comprimento de onda (WDS) e difração de raios X (XRD). As composições das ligas ficaram restritas às regiões ricas em V do sistema V-Si-B [100%V-50%Si-50%B (at%)]. A preparação das amostras para análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento à quente (150°C) sob pressão de 21 MPa, seguido do lixamento manual com lixas à base de SiC, na seqüência de 120, 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh. O polimento foi feito com uma solução de sílica coloidal (OP-S). Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO ZEISS, modelo 1450 VP. As imagens no MEV foram obtidas no modo elétrons retro-espalhados, no qual o principal mecanismo de contraste é devido às diferenças de número atômico médio entre as fases presentes.

Foram realizados experimentos de microanálise eletrônica via EDS para determinação da composição das fases em termos de V e Si, na ausência de B. Utilizou-se o programa INCA ENERGY da OXFORD com o método quantitativo ZAF (2 interações).

Foram realizados experimentos de microanálise eletrônica via WDS para determinação da composição das fases em termos de V, B e Si. Utilizou-se o programa INCA WAVE da OXFORD com 6 cristais analisadores. Para a análise de V utilizou-se a linha espectral $K\alpha$ de 4,9498 KeV com cristal LiF, para a análise de B utilizou-se a linha espectral $K\alpha$ de 0,1834 KeV com cristal LSM e para a análise de Si utilizou-se a linha espectral $K\alpha$ de 1,7398 KeV com cristal PET.

Para os experimentos de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro da marca Seifert modelo ISSO-DEBYEFLEX 1001. As ligas foram cominuídas e foi utilizado o pó passante em peneira de abertura 80 μ m. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação $CuK\alpha$ com filtro de Ni. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; 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 fases presentes foram identificadas com o uso dos dados dos registros JCPDS [6] e com o programa Powder-Cell [7].

Para a caracterização química das ligas produzidas via fusão a arco, foi utilizada a técnica ICP/OES (Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy) em um espectrômetro seqüencial, modelo 3410 da ARL com resolução de 0,010 nm, com minitocha, possuindo intervalo útil de comprimento de onda de 165 a 800 nm e sistema de injeção de amostra composto por nebulizador MDSN-CR, tipo Babington modificado, feito de Ryton resistente a HF, trabalhando com bomba peristáltica Gilson modelo Miniplus II. As soluções foram aspiradas numa velocidade de 2,5 ml/min, com pressão do gás de alimentação de 221 kPa, 165 kPa para o auxiliar e 124 kPa para o de injeção de amostra.

O desenvolvimento da metodologia de análise por ICP/OES constou das etapas de preparação do método analítico (digestão de amostra; escolha das linhas espectrais para B e Si, testes de interferências espectral e efeito de matriz; levantamento das curvas de calibração) e aplicação a amostras reais. As linhas analíticas para os elementos a serem determinados foram escolhidas a partir de pesquisa em manuais de linhas de emissão⁽⁷⁾. As curvas de calibração foram obtidas a partir de soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ de B e Si (Titrisol – Merck) utilizando-se padrão de V metálico (99,7% - Alfa Aesar) para correção de matriz.

Baseando-se nos teores dos elementos B e Si presentes nas ligas de V-Si-B produzidas em forno a arco, foram preparadas as soluções sintéticas. Foram feitas curvas de calibração aquosa (sem correção de matriz) e com correção de matriz de 4000 mg L⁻¹ de vanádio (na faixa de 0 a 40 mg L⁻¹ para B e de 0 a 70 mg L⁻¹ para Si). Utilizou-se como branco uma solução contendo 4% vol. HF e 2% vol. HNO₃. Utilizando-se a técnica de calibração padrão aquosa, testou-se a metodologia com amostras sintéticas contendo 24 mg L⁻¹ de B e 20 mg L⁻¹ de Si.

Terminada a etapa de desenvolvimento, aplicou-se a metodologia às amostras reais produzidas em forno a arco. Utilizou-se para a digestão de 0,1g de amostra, 5 mL da mistura ácida HF + HNO₃ + H₂O (2:1:2 em volume) adicionada em banho-maria, a 100°C por 10 min e diluindo para 25 mL. Foram determinados os teores de B e Si calculando-se o teor de V por diferença.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta as composições das ligas V-Si-B produzidas. Estas composições são baseadas nas massas de V, B e Si puros usadas na preparação das ligas, ou seja, antes das fusões. As ligas foram escolhidas de forma a abranger composições bem diferentes em termos de B e Si, mas concentrando-as principalmente na região rica em V.

As micrografias das ligas V-Si-B são apresentadas na Figura 1. A partir dos resultados de difração de raios X, dos contrastes observados nas imagens (MEV/ERE) e dos resultados obtidos por análise via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Raios X por Comprimento de Onda (WDS) pode-se identificar as fases presentes nas microestruturas. A análise via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) permitiu a determinação de V, B e Si nas ligas.

As fases identificadas por difração de raios X, microanálise de EDS e WDS e baseando-se nos contrastes de elétrons retro-espalhados (ERE). A Figura 1 apresenta as fotomicrografias das ligas V-Si-B produzidas via fusão a arco.

Na liga V₈₄Si₁₀B₆ (Figura 1-a) foram identificadas as fases: V₅SiB₂, V_{ss} e V₃Si. Na liga V₇₃Si₂B₂₅ (Figura 1-b) foram identificadas as fases: VB, V₅SiB₂, V_{ss} e V₃B₂. Na liga V₅₀Si₄₀B₁₀ (Figura 1-c) foram identificadas as fases: VSi₂, V₅Si₃ e VB. Na liga V₇₀Si₂₃B₇ (Figura 1-d) foram identificadas as fases: V₅SiB₂, V₅Si₃ e V₃Si. Na liga V₅₀Si₂₅B₂₅ (Figura 1-e) foram identificadas as fases: VB, V₅Si₃ e VSi₂. Na liga V₆₀Si₁₅B₂₅ (Figura 1-f) foram identificadas as fases:

V_5Si_3 , V_3Si , V_5SiB_2 e VB. Na liga $V_{43}Si_{10}B_{47}$ (Figura 1-g) foram identificadas as fases: V_5Si_3 , V_3B_4 , VSi_2 e VB.

Tabela 1 - Composição nominal das ligas V-Si-B.

Identificação da amostra	Composição Visada					
	V (% at)	Si (% at)	B (% at)	V (% p)	Si (% p)	B (% p)
$V_{84}Si_{10}B_6$	84	10	6	92,5	6,1	1,4
$V_{70}Si_{23}B_7$	70	23	7	83,2	15,0	1,8
$V_{50}Si_{40}B_{10}$	50	40	10	67,4	29,7	2,9
$V_{73}Si_2B_{25}$	73	2	25	91,9	1,4	6,7
$V_{60}Si_{15}B_{25}$	60	15	25	81,6	11,2	7,2
$V_{50}Si_{25}B_{25}$	50	25	25	72,4	19,9	7,7
$V_{43}Si_{10}B_{47}$	43	10	47	73,5	9,4	17,0

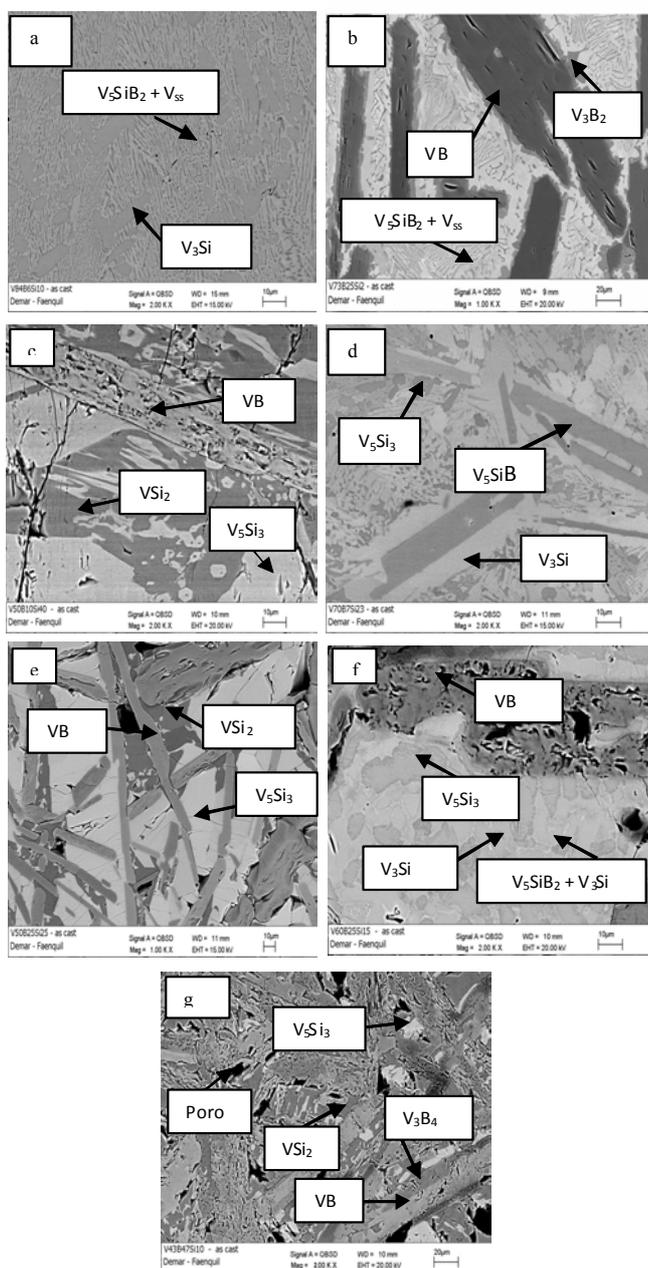


Figura 1 – Fotomicrografias das ligas V-Si-B produzidas via fusão a arco.

As ligas apresentaram microestruturas multifásicas diversas, todas com duas ou mais fases. No caso do sistema V-B-Si, observou-se que a fase V_5Si_3 apareceu em quase todas as ligas, exceto nas ligas $V_{84}B_6Si_{10}$ e $V_{73}B_{25}Si_2$ e a fase VB apareceu em quase todas as ligas, exceto nas ligas $V_{84}B_6Si_{10}$ e $V_{70}B_7Si_{23}$. A fase V_3B_4 apenas apareceu na liga $V_{43}B_{47}Si_{10}$. As fases V_5B_2Si e V_3Si estavam presentes nas ligas $V_{84}B_6Si_{10}$, $V_{73}B_{25}Si_2$, $V_{70}B_7Si_{23}$ e $V_{60}B_{25}Si_{15}$ e a fase VSi_2 nas ligas $V_{50}B_{10}Si_{40}$, $V_{50}B_{25}Si_{25}$ e $V_{43}B_{47}Si_{10}$.

As linhas espectrais escolhidas para a análise foram: B I = 249,678 nm e Si I = 251,611 nm. As curvas de calibração aquosa (sem correção de matriz) e com correção de matriz (na faixa de 0 a 40 mg L⁻¹ para B e de 0 a 70 mg L⁻¹ para Si) apresentaram boa linearidade. O sinal de emissão obtido na presença da matriz foi, em média, 7,4% e 1,7% menores para B e Si respectivamente, nesta faixa de concentração.

Foram feitas curvas de calibração aquosas e com correção de matriz (na faixa de 0 a 40 mg L⁻¹ para B e de 0 a 70 mg L⁻¹ para Si). A Tabela 2 apresenta os resultados de coeficientes de correlação de reta obtidos para ambas as técnicas, mostrando uma boa linearidade nos dois casos.

Tabela 2 - Coeficientes de correlação das técnicas de calibração padrão aquosa e com correção de matriz.

Elemento	Coeficientes de Correlação das Técnicas de Calibração Padrão	
	Aquosa	Com Correção de Matriz
B	0,9999	0,9997
Si	0,9991	0,9999

Utilizando-se as técnicas de calibração aquosas e corrigindo as leituras das amostras, testou-se a metodologia com amostras sintéticas contendo 24 mg L⁻¹ de B e 20 mg L⁻¹ de Si e obteve-se recuperação de respectivamente 24,2 ± 0,8 mg L⁻¹ e 19,7 ± 0,5 mg L⁻¹ com 95% de confiança (n = 6). Os resultados obtidos mostraram que a determinação de B e Si pode ser feita diretamente contra a curva de calibração aquosa.

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise das ligas V-Si-B que foram obtidos a partir da metodologia desenvolvida para a técnica de calibração aquosa. As determinações foram feitas em duplicata e a concentração das amostras foi calculada em % peso.

Tabela 3 - Resultados de análise (duplicata) de ligas V-Si-B.

Identificação da amostra	Composição Visada			Composição Encontrada (ICP-OES)		
	V (%p)	Si (%p)	B (%p)	V (%p)	Si (%p)	B (%p)
$V_{84}Si_{10}B_6$	92	6	1	92,8	5,8	1,5
$V_{70}Si_{23}B_7$	83	15	2	84,3	13,8	1,9
$V_{50}Si_{40}B_{10}$	67	30	3	30,9	27,9	3,0
$V_{73}Si_2B_{25}$	92	1	7	93,1	1,2	5,7
$V_{60}Si_{15}B_{25}$	82	11	7	81,8	10,2	7,9
$V_{50}Si_{25}B_{25}$	72	20	8	73,7	18,3	7,9
$V_{43}Si_{10}B_{47}$	73	9	17	75,4	7,9	16,7

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível a obtenção de ligas do sistema V-Si-B via fusão a arco. Através da utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica (EDS e WDS) e difração de raios X foi possível a identificação das fases presentes nas ligas. As ligas apresentaram microestruturas multifásicas diversas, todas com duas ou mais fases.

Foram observadas as fases: V_5SiB_2 , V_{ss} , V_3Si , V_3B_2 , VSi_2 , V_5Si_3 , VB e V_3B_4 . A metodologia analítica desenvolvida determinou os teores de B e Si e calculou o teor de V por diferença. Testou-se a metodologia com amostras sintéticas contendo 24 mg L^{-1} de B e 20 mg L^{-1} de Si e obteve-se recuperação de respectivamente $24,2 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $19,7 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ com 95% de confiança. Os resultados de caracterização microestrutural e química apresentaram-se satisfatórios para avaliar o sistema V-Si-B.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Proc.00/07468-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. MURAKAMI, T.; XU, C.N.; KITAHARA, A.; KAWAHARA, M.; TAKAHASHI, Y.; INUI, H.; YAMAGUCHI, M., *Intermetallics* 7 (1999) 1043.
2. NUNES, C.A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J., *Intermetallics* 8 (2000) 327.
3. NUNES, C.A.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J., *Structural Intermetallics*, Warrendale TMS, USA, 1997.
4. PETROVIC, J.J., *Mater. Sci. Eng. A*, 192-193 (1995) 31.
5. BOUMANS, P.W.J.M. *British Library Cataloguing in Publication Data*, v. 1-2, London, UK, 1984.
6. *JCPDS – Powder Diffraction File*, Pennsylvania, USA, 1979.
7. KRANS, W.; NOLZE, G., *PCW – POWDERCELL for Windows*, vers.1.0, Germany, 1997.
8. RAMOS, A.S.; C.A. NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A.; RIBEIRO, C.A. *Anais do XVII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Águas de Lindóia, SP, 2001.