

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

Sebastião Bruno Vilas Boas

Projeção *Liquidus* do Sistema Ta-Ge-B

Itajubá/MG

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

Sebastião Bruno Vilas Boas

Projeção *Liquidus* do Sistema Ta-Ge-B

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais Mestrado Profissional como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Nicholas David

Itajubá/MG

2025

Dedico este trabalho ao Senhor Deus que me proporcionou chegar a esta etapa profissional. Aos meus familiares que, com amor, sempre estiveram comigo nos desafios e nas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor e Doutor Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva, pela paciência e dedicação, que me enriqueceu em nossos encontros virtuais ocorridos majoritariamente nas sextas-feiras.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio concedido por meio do projeto FAPEMIG (APQ-01866-18), que viabilizou o desenvolvimento deste trabalho e contribuiu para o avanço das pesquisas realizadas no âmbito do sistema Ta-Ge-B.

Aos nobres colegas integrantes do Grupo de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais e Simulação Numérica, da Universidade Federal de Itajubá, *campus* sede, especialmente Maria Clara, Breno Rangel e Danilo Valim, pelo apoio técnico no desenvolvimento deste trabalho.

Aos nobres colegas do grupo virtual *Latex-br*, sempre solícitos, que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho em L^AT_EX.

Aos nobres colegas integrantes do grupo PHASE, pelo incentivo e pelo apoio técnico.

Aos técnicos Jonas Mendes e Marcos Cirilo, pelas atividades de caracterização microestrutural das amostras desenvolvidas para este trabalho.

A Antônio Décio, sempre acessível, pelo apoio nas dúvidas recorrentes às normas padronizadas de escrita e formatação.

À Professora e Doutora Renata dos Santos, sempre amável e acessível, pelo apoio nos momentos das dúvidas recorrentes a formatação padrão desta dissertação de mestrado.

A Claudemiro Teodoro, Edson Valdir, Helder Luiz, Marcelo Siqueira, Pedro Henrique e Thiago Gonçalves, sempre gentis e acessíveis, pelo apoio técnico, revisão e discussões.

Aos demais amigos, colegas e professores que sempre se fizeram presentes, pelas ideias, discussões e risadas.

Aos meus familiares (pais e irmãs), pelo amor, conselhos e apoio incondicional, fundamentais para a minha formação e o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus parentes que sempre se fizeram presentes nos momentos mais críticos desta caminhada.

*"De tudo ficaram três coisas:
a certeza de que ele estava sempre começando,
a certeza de que era preciso continuar e
e a certeza de que seria interrompido antes de terminar.
Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança,
do medo uma escada,
do sono uma ponte,
da procura um encontro."*

O Encontro Marcado, de Fernando Sabino.

RESUMO

VILAS BOAS, S.B. **Modelagem Termodinâmica do Sistema Ternário Ta-Ge-B.** 2025. 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais - Profissional) - Universidade Federal de Itajubá, campus sede, 2025.

O progresso tecnológico da atualidade tem demandado materiais que possam manter as suas propriedades e integridade física e química quando submetidos a grandes esforços mecânicos por longos períodos e temperaturas elevadas. As superligas à base de Ni pertencem a uma classe de materiais atualmente usados nessas condições, mas tem chegado ao seu limite de desenvolvimento e, por isso, há uma demanda de materiais que possam complementá-las. Dentre os materiais com este potencial estão aqueles constituídos de microestruturas multifásicas de MR (Metais Refratários) em equilíbrio termodinâmico com intermetálicos. Os resultados mais promissores têm sido obtidos com as ligas baseadas em Nb-Si-B ou Mo-Si-B. Um bom exemplo é a fase MoSi₂, pois apresenta um alto ponto de fusão, 2020 °C, e excelente resistência à oxidação em altas temperaturas, no entanto, sua tenacidade e resistência mecânica são baixas, mas se essa fase entrar em equilíbrio termodinâmico com um metal refratário, este metal pode conferir a ductibilidade necessária a liga. Devido às semelhanças na estrutura química existentes entre os pares Nb, Si e Ta, Ge, esse par de elementos químicos apresentados por último pode ser usado para estabilizar uma microestrutura desejada e, além disso, podem controlar a difusão e resistência à oxidação. Assim, o estudo do sistema Ta-Ge-B pode ser importante para auxiliar no desenvolvimento destas ligas principalmente, se associado a modelagem termodinâmica pelo método CALPHAD. Não foram encontradas na literatura, informações sobre a projeção *liquidus* ou modelagem termodinâmica do sistema Ta-Ge-B. Assim, este trabalho apresenta o estudo experimental da projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B através da análise da estrutura de solidificação de 17 ligas associada aos cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD. Como resultado, uma proposta parcial para a projeção *liquidus* é apresentada pela primeira vez na literatura.

Palavras-chaves: Método CALPHAD. Sistema Ta-Ge-B.

ABSTRACT

Current technological progress has demanded materials that can maintain their physical and chemical properties and integrity when submitted to high mechanical stress for long periods and high temperatures. Ni-based superalloys belong to a class of materials currently used in these conditions, but they have reached their limit of development and, therefore, there is a demand for materials that can complement them. Among the materials with this potential it can be highlighted those based on multiphase microstructures of MR (Refractory Metals) in thermodynamic equilibrium with intermetallics. The most promising results have been obtained with alloys based on Nb-Si-B or Mo-Si-B. A good example is the MoSi_2 phase, as it has a high melting point, 2020 °C, and excellent resistance to oxidation at high temperatures, however, its toughness and mechanical strength are low, but if this phase reaches thermodynamic equilibrium with a refractory metal, this metal can impart the necessary ductility to the alloy. Due to the similarities in chemical structure existing between the pairs Nb, Si and Ta, Ge, this last pair of chemical elements can be used to stabilize a desired microstructure and, in addition, they can control diffusion and oxidation resistance. Thus, the study of the Ta-Ge-B system can be important to assist in the development of these alloys, especially if associated with thermodynamic modeling by the CALPHAD method. No information on the *liquidus* projection or thermodynamic modeling of the Ta-Ge-B system was found in the literature. Thus, this work presents the experimental study of the *liquidus* projection of the Ta-Ge-B system through the analysis of the solidification structure of 17 alloys associated with thermodynamic calculations by the CALPHAD method. As a result, a partial proposal for the *liquidus* projection is presented for the first time in the literature.

Key-words: CALPHAD Method. Ta-Ge-B System.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de Fases do Sistema Ta-Ge	17
Figura 2 – Diagrama de Fases do Sistema Ta-B	22
Figura 3 – Diagrama de Fases do Sistema B-Ge	25
Figura 4 – Seção Isotérmica a 700 °C do Sistema Ta-Ge-B	27
Figura 5 – Projeção <i>liquidus</i> do sistema Ta-Ge-B resultante da extrapolação dos binários	38
Figura 6 – Seções isotérmicas do sistema Ta-Ge-B, sendo: a) seção isotérmica apresentada por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), a 700 °C, b), c) e d) seções isotérmicas calculadas neste trabalho a 700 °C, 1200 °C a 2000 °C, respectivamente.	40
Figura 7 – Projeção <i>liquidus</i> do ternário Ta-Ge-B na região rica em Ta	42
Figura 8 – Difratoograma de raios X da liga 11 no estado bruto de fusão	43
Figura 9 – Micrografia da liga 11, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	44
Figura 10 – Difratoograma de raios X da liga 12 no estado bruto de fusão	44
Figura 11 – Micrografia da liga 12, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	45
Figura 12 – Difratoograma de raios X da liga 16 no estado bruto de fusão	46
Figura 13 – Micrografia da liga 16, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	46
Figura 14 – Difratoograma de raios X da liga 20 no estado bruto de fusão	47
Figura 15 – Micrografia da liga 20, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	47
Figura 16 – Difratoograma de raios X da liga 21 no estado bruto de fusão	48
Figura 17 – Micrografia da liga 21, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	48
Figura 18 – Difratoograma de raios X da liga 24 no estado bruto de fusão	49
Figura 19 – Micrografia da liga 24, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	49
Figura 20 – Difratoograma de raios X da liga 13 no estado bruto de fusão	50
Figura 21 – Micrografia da liga 13, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	50
Figura 22 – Micrografias da liga 13, no estado bruto de fusão, obtida via MEV: Imagem no modo (a) ERE e (b) mapeamento por EDS	51
Figura 23 – EDS da liga 17 no estado bruto de fusão	51
Figura 24 – Micrografia da liga 17, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	52
Figura 25 – Difratoograma de raios X da liga 23 no estado bruto de fusão	53
Figura 26 – Micrografia da liga 23, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	53
Figura 27 – Difratoograma de raios X da liga 22 no estado bruto de fusão	54
Figura 28 – Micrografia da liga 22, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	54
Figura 29 – Difratoograma de raios X da liga 14 no estado bruto de fusão	55
Figura 30 – Micrografia da liga 14, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	55

Figura 31 – Difratoograma de raios X da liga 19 no estado bruto de fusão	56
Figura 32 – Micrografia da liga 19, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	56
Figura 33 – Difratoograma de raios X da liga 15 no estado bruto de fusão	57
Figura 34 – Micrografia da liga 15, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	57
Figura 35 – Difratoograma de raios X da liga 18 no estado bruto de fusão	58
Figura 36 – Micrografia da liga 18, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	58
Figura 37 – Difratoograma de raios X da liga 01 no estado bruto de fusão	59
Figura 38 – Micrografia da liga 01, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	59
Figura 39 – Difratoograma de raios X da liga 03 no estado bruto de fusão	60
Figura 40 – Micrografia da liga 03, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	60
Figura 41 – Difratoograma de raios X da liga 02 no estado bruto de fusão	61
Figura 42 – Micrografia da liga 02, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 – Reações Invariantes Presentes no Diagrama Ta-Ge	17
Tabela 3 – Informações Cristalográficas das Fases Sólidas do Sistema Binário Ta-Ge	18
Tabela 4 – Solubilidade de Ta na fase (Ge)	18
Tabela 5 – Coeficientes da Energia de Gibbs otimizados para todas as fases estáveis do sistema Ta-Ge. Os valores de energia são dados por mol de fase . . .	19
Tabela 6 – Informações Cristalográficas do Sistema Ta-Ge	20
Tabela 7 – Reações Invariantes Presentes no sistema Ta-B	22
Tabela 8 – Dados da estrutura cristalina das fases sólidas estáveis do sistema Ta-B	23
Tabela 9 – Coeficientes da Energia de Gibbs otimizados para todas as fases do sistema Ta-B. Os valores de energia são dados por mol de fase	24
Tabela 10 – Estrutura cristalina das fases sólidas estáveis no sistema B-Ge	26
Tabela 11 – Parâmetros de rede das fases sólidas estáveis no sistema B-Ge	26
Tabela 12 – Estrutura Cristalina das Fases Ternárias Intermetálicas Estáveis no Sistema Ta-Ge-B (MARKO; KUZ'MA; GLADISHEVSKIJ, 1976) . . .	27
Tabela 13 – Fases com Estequiometria M_5Si_3	35
Tabela 14 – Parâmetros otimizados em Silva et al. (2017), Sun et al. (2011), Sakidja et al. (2008) e Yang e Chang (2005) dos sistemas apresentados na Tabela 13	36
Tabela 15 – Identificação e composição (at. %) das ligas que foram utilizadas no presente trabalho	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CALPHAD	<i>CAL</i> culat <i>ion of PHA</i> se <i>Diagram</i>	14
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>	16
DRX	Difratometria de Raios X	19
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	29
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>	17
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X	37
ERE	Elétrons Retroespalhados	43
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural	37
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	21
MR	Metais Refratários	13
SGTE	<i>Scientific Group Thermodata Europe</i>	31
u.a.	Unidades Arbitrárias	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
3	EQUILÍBRIO DE FASES NO SISTEMA Ta-Ge-B	16
3.1	Sistema Ta-Ge	16
3.1.1	Equilíbrio de Fases	18
3.1.2	Informações Termodinâmicas	19
3.2	Sistema Ta-B	21
3.3	Sistema Ge-B	25
3.3.1	Informações Cristalográficas	25
3.4	Sistema Ta-Ge-B	26
4	MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS DIAGRAMAS DE FASES	28
4.1	O Método CALPHAD	28
4.1.1	Soluções Aleatórias Substitucionais	31
4.1.2	Fases ou Compostos Estequiométricas	32
4.1.3	Fases Intermediárias com Faixa de Solubilidade	32
5	METODOLOGIA	34
5.1	Modelagem Computacional Termodinâmica	34
5.2	Preparação e caracterização das ligas presentes no sistema Ta-Ge-B	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1	Extrapolação dos Sistemas Binários	38
6.2	Estudo da projeção <i>liquidus</i> do sistema Ta-Ge-B	41
6.2.1	Amostras com precipitação primária de (Ta)	43
6.2.2	Amostras com precipitação primária de β Ta ₃ Ge	46
6.2.3	Formação concomitante das fases (Ta) e Ta ₂ B	49
6.2.4	Amostras com precipitação primária de Ta ₅ Ge ₂ B	52
6.2.5	Amostras com precipitação primária de TaB-rt	55
6.2.6	Amostras com precipitação primária de Ta ₅ Ge ₃ B	60
7	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A alta disponibilidade de materiais de engenharia ocorrida no último século foi impulsionada pelo progresso tecnológico, particularmente o verificado no setor aeroespacial. No entanto, continua desafiador o desenvolvimento de materiais que possam manter suas propriedades mecânicas e suas integridades física e química quando submetidos a grandes esforços em longos períodos de solicitação e em temperaturas elevadas, a fim de possibilitar cada vez maiores eficiências energéticas dos sistemas termodinâmicos envolvidos.

Para ter sucesso no desenvolvimento destes materiais, é importante atender às seguintes necessidades, de acordo com Mitra (2006):

- a) Ponto de fusão em 2000 °C ou superior;
- b) Alta relação entre resistência mecânica e massa específica;
- c) Menor temperatura de transição dúctil-frágil;
- d) Tenacidade à fratura, em temperatura ambiente, a partir de 15 MPa m^{1/2};
- e) Boa resistência à oxidação em toda faixa de temperatura de trabalho.

Atualmente, as superligas à base de Ni oferecem maior confiabilidade na produção de componentes submetidos a essas condições extremas, porém seu desenvolvimento tem chegado ao limite, uma vez que estão operando em temperaturas próximas a 1150 °C que corresponde a aproximadamente 85% do seu ponto de fusão (JACKSON et al., 1996; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996).

Dentre os materiais mais promissores e que possuem potencial para complementar as ligas de Ni estão aqueles constituídos de microestruturas multifásicas de MR (Metais Refratários) em equilíbrio termodinâmico com intermetálicos. Nestes materiais, o metal refratário é responsável pela ductilidade da liga, enquanto que os intermetálicos pela resistência à oxidação e aumento de resistência mecânica (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Ligas à base de MR, Si e B representam boas candidatas para aplicações à alta temperatura devido a um equilíbrio adequado de propriedades necessárias (SCHAFRIK; SPRAGUE, 2004; ZHAO; WESTBROOK, 2003), aliado a menores densidades quando comparadas às das ligas de Ni. Os resultados mais promissores referem-se a ligas baseadas em Nb (BEWLAY et al., 2003; TANG; GUO, 2016) ou Mo (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003; SCHNEIBEL et al., 2005). Um exemplo é a fase MoSi₂ que apresenta alto ponto de fusão, 2020 °C, e excelente resistência à oxidação em altas temperaturas (HOU, 2010). No entanto, sua tenacidade e resistência mecânica são baixas (RAMBERG C. E.; BEATRICE, 1994 apud SILVA, 2011). É por esse motivo que esta fase, assim como as demais fases intermetálicas, não possuem capacidade para serem aplicadas sob carregamento como estruturas monofásicas, entretanto, se estas fases entrarem em equilíbrio termodinâmico com um metal refratário, este metal pode conferir a ductilidade necessária à liga.

Devido às semelhanças na estrutura química elementar existentes entre Nb, Si e Ta, Ge, respectivamente, esse par de elementos químicos apresentados por último pode ser usado para estabilizar uma microestrutura (fase/morfologia desejada) e, também, podem controlar a difusão e propriedades químicas (resistência à oxidação). Por exemplo, alguns estudos mostraram que as adições de Ge em materiais à base de Nb-Ti-Si têm um atributo interessante de estabilizar o equilíbrio entre (Nb) e α Nb₅Si₃ em vez de (Nb) e Nb₃Si. Além disso, uma microestrutura mais fina foi alcançada levando a uma microdureza superior (ZIFU; TSAKIROPOULOS, 2010; HUANG et al., 2014). Outro estudo relata que a presença dos elementos B e Ge tem favorecido o crescimento da fase protetora de SiO₂ durante a oxidação em alta temperatura, levando à formação de uma camada de óxido contínua e densa nas ligas Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf (SU et al., 2014).

Nas últimas décadas, a abordagem empírica da ciência e engenharia de materiais está caminhando cada vez mais em direção aos recursos computacionais. A humanidade tem assistido mudanças de paradigma na pesquisa e desenvolvimento de materiais: da criação de conhecimento com base experimental para abordagens integradas em previsão computacional e validação experimental (LIU et al., 2004). Uma das ferramentas computacionais a ser abordada nesta dissertação faz uso do método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PHA*se *Diagram*).

Apesar de se apresentar como uma ferramenta poderosa, o método CALPHAD depende de práticas experimentais e cálculos de primeiros princípios (*ab-initio*) para a criação de bases de dados eficientes. Este método consiste em expressar a Energia Livre de Gibbs de sistemas binários e ternários por meio de equações algébricas, em função da pressão, da temperatura e da composição química, permitindo assim a previsão do comportamento de ligas multifásicas mais complexas a partir de extrapolações (CACCIAMANI et al., 2016).

Baseado nisso, o conhecimento do sistema Ta-Ge-B e principalmente a sua adequada descrição termodinâmica são informações importantes que podem auxiliar no desenvolvimento dessas ligas à base de MR-Si-B. Verifica-se que bibliografia dedicada a este sistema é bastante escassa; o trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976) é o único trabalho experimental encontrado na literatura, apresentando a seção isotérmica a 700 °C. Não foram encontradas informações na literatura a respeito da projeção *liquidus* ou cálculo termodinâmico para esse sistema. Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo da projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B através da microestrutura de solidificação de 17 ligas, associada aos cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD. Como resultado, uma proposta parcial para a projeção *liquidus* é apresentada pela primeira vez na literatura.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de ligas à base de MR-(Si,Ge)-B, aplicadas à altas temperaturas, através do estudo experimental da projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B, auxiliado pelo método CALPHAD.

3 EQUILÍBRIO DE FASES NO SISTEMA Ta-Ge-B

A qualidade da otimização termodinâmica do ternário Ta-Ge-B depende essencialmente das descrições termodinâmicas dos sistemas binários Ta-Ge, Ta-B e Ge-B. Neste capítulo serão apresentadas as informações termodinâmicas destes binários e ternário e as informações cristalográficas das fases sólidas presentes nestes sistemas.

3.1 Sistema Ta-Ge

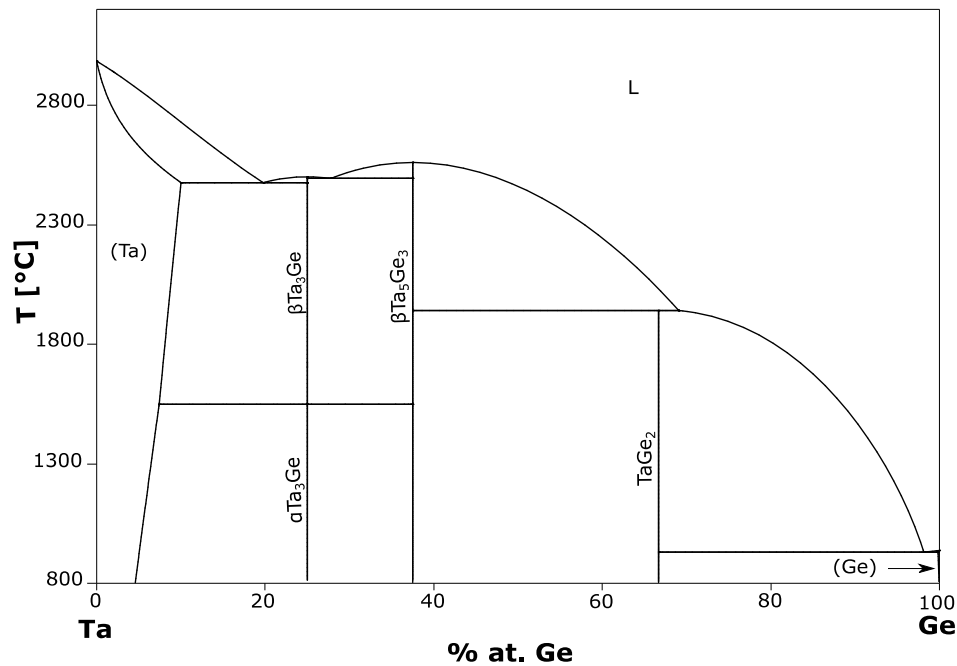
O trabalho de Silva et al. (2013) apresenta a única proposta da literatura, até o momento, para o equilíbrio de fases no sistema binário Ta-Ge. Esta proposta se baseou na análise microestrutural de amostras no estado bruto de fusão, bem como após tratamentos térmicos de equilíbrio. As fases α Ta₃Ge, β Ta₃Ge, β Ta₅Ge₃ e TaGe₂, aliadas às soluções sólidas de (Ta) e (Ge) formam o conjunto de fases sólidas estáveis para o sistema binário Ta-Ge.

No trabalho a ser publicado de Silva et al. ([2022?])¹ foi possível modelar termodinamicamente o sistema Ta-Ge baseando-se na experimentação, metodologia CALPHAD e cálculo de primeiros princípios. Foi possível modelar as fases Ta₃Ge (α e β), β Ta₅Ge₃ e TaGe₂ como compostos estequiométricos. As fases L (líquido), (B) e (Ge) foram modeladas como soluções, utilizando o CEF (*Compound Energy Formalism*), com os termos de excessos descritos pelos polinômios propostos por *Redlich-Kister*. Foi determinado um erro de 100 °C na temperatura da reação invariante $L \rightleftharpoons (Ta) + \beta Ta_3Ge$, medida pelo método *Pirani-Alterthum*. A partir dessa otimização foi possível realizar um ajuste na temperatura para 2533 °C, 89 °C acima dos 2444 °C relatados por Silva et al. (2013). Considerando que não houve informações da temperatura de fusão congruente dos compostos βTa_3Ge e βTa_5Ge_3 , os valores ajustados foram maiores do que a temperatura da reação invariante $L \rightleftharpoons (Ta) + \beta Ta_3Ge$. A transformação $\beta Ta_3Ge \rightleftharpoons \beta Ta_3Ge$ foi fixada em 1550 °C pela falta de informações mais precisas. A temperatura do eutético, $L \rightleftharpoons \beta Ta_3Ge + \beta Ta_5Ge_3$, era desconhecida e o mesmo valor de $L \rightleftharpoons (Ta) + \beta Ta_3Ge$ foi adotado como estimativa. A composição do L neste eutético foi definida como a proposta de Silva et al. (2013). Quanto à temperatura de reação peritética $L + \beta Ta_5Ge_3 \rightleftharpoons TaGe_2$, a única informação é que está acima de 2000 °C. No entanto, esses dados juntamente com a composição do L estimado como 70 at. % Ge dão uma boa indicação para a temperatura desta reação peritética. A temperatura do eutético $L \rightleftharpoons TaGe_2 + (Ge)$ foi medida

¹SILVA, A. A. A. P., FERREIRA, P. P., DORINI, T. T. , COELHO, G. C. ., NUNES, C. A. , ELEN, L. T. F. *Thermodynamic Assessment of the Ta-Ge System*. [2022?]. *No prelo*.

por DTA (*Differential Thermal Analysis*). A composição do L nesta reação invariante foi proposta ser de 97 at. % Ge, com base na medição de ligas fundidas. O diagrama proposto no trabalho de Silva et al. ([2022?]), dedicado ao sistema Ta-Ge, pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de Fases do Sistema Ta-Ge



Fonte: Adaptado de Silva et al., ([2022?]).

No diagrama Ta-Ge são encontradas 3 reações do tipo monovariante eutética, uma reação do tipo peritética e uma transformação polimórfica α Ta₃Ge e β Ta₃Ge. Mais detalhes são encontrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reações Invariantes Presentes no Diagrama Ta-Ge

Reações Invariantes	Temperatura (°C)	Composição do Líquido (at. % Ge)
$L \rightleftharpoons (Ta) + \beta \text{ Ta}_3\text{Ge}$	2476	19,8
$L \rightleftharpoons \beta \text{ Ta}_3\text{Ge} + \beta \text{ Ta}_5\text{Ge}_3$	2495	27,8
$L + \text{Ta}_5\text{Ge}_3 \rightleftharpoons \text{TaGe}_2$	1942	69,1
$L \rightleftharpoons \text{TaGe}_2 + (\text{Ge})$	931	98,2

Fonte: Autor próprio.

Na Tabela 3 são apresentadas, a partir do trabalho de Silva et al. (2013), as informações cristalográficas destas fases e detalhes serão discutidos a seguir.

Tabela 3 – Informações Cristalográficas das Fases Sólidas do Sistema Binário Ta-Ge

Fase	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Designação Strukturbericht	Protótipo
(Ta)	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	A2	W
α Ta ₃ Ge	<i>tP32</i>	<i>P42/n</i>	...	Ti ₃ P
β Ta ₃ Ge	<i>tI32</i>	<i>I-4</i>	<i>D0_e</i>	Ni ₃ P
α Ta ₅ Ge ₃ ¹	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8_m</i>	W ₅ Si ₃ (T1)
β Ta ₅ Ge ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>D8_l</i>	Cr ₅ B ₃ (T2)
TaGe ₂	<i>hP9</i>	<i>p6222</i>	<i>C40</i>	CrSi ₂
(Ge)	<i>cF8</i>	<i>Fd-4m</i>	A4	Diamante

¹ Essa fase não é considerada estável no presente trabalho.

Fonte: Adaptado de Villars e Calvert (1991).

3.1.1 Equilíbrio de Fases

Quanto às soluções sólidas (Ta) e (Ge), na Tabela 4 estão as informações referentes a solubilidade dos átomos de Ta na rede cristalina (Ge). Não foram encontradas na literatura informações a respeito da solubilidade do Ge na estrutura cristalina (Ta). Partindo do pressuposto que há similaridades entre as propriedades conferidas aos elementos químicos vizinhos na tabela periódica, a solubilidade do Ge nos metais de transição varia de 1 at. % (Zr e Hf) até 11 at. % (Ti, Nb e Cr) (ASM International, 2021).

Tabela 4 – Solubilidade de Ta na fase (Ge)

Temperatura (°C)	Solubilidade do Ta na fase (Ge) (at. %)
775	0,0079
800	0,0158
825	0,0340
850	0,0700
860	0,0700
875	0,1470
910	0,4500

Fonte: Adaptado de Garg et al. (1991).

O composto Ta₃Ge foi inicialmente descrito por Schubert, Raman e Rossteutscher (1964 apud SILVA, 2011) exibindo-se em duas formas polimórficas. Esta fase foi estudada por Willerström (1982 apud SILVA, 2011), onde foi reportada a transformação de β Ta₃Ge, de estrutura Ni₃P, para α Ta₃Ge, de estrutura Ti₃P, ocorrendo a 1550 °C.

Nowotny, Searcy e Orr (1956 apud SILVA, 2011) estudaram compostos de fórmula M₅Ge₃, dentre eles o composto Ta₅Ge₃ e suas transformações polimórficas e identificaram a existência de duas estruturas: α Ta₅Ge₃, de baixa temperatura, com estrutura do tipo Cr₅B₃ e β Ta₅Ge₃, de alta temperatura, com estrutura W₅Si₃. Foi sugerida por Nowotny,

Searcy e Orr (1956 apud SILVA, 2011) ocorrer a transição $\beta \rightleftharpoons \alpha$ a uma temperatura abaixo de 1100 °C. A estabilidade da fase β Ta₅Ge₃ a 1200 °C foi confirmada na literatura de Parthé e Norton (1958 apud SILVA, 2011), corroborando para a transformação $\beta \rightleftharpoons \alpha$ ocorrer abaixo de 1200 °C. No trabalho de Silva et al. (2013) não foi possível determinar a faixa de temperatura onde ocorre essa transformação. Assim, a fase Ta₅Ge₃ de estrutura α não está presente no diagrama proposto.

Na literatura há poucas informações a respeito da fase D8₈. Sabe-se que ela é estabilizada pela adição de 5 p. % de carbono (NOWOTNY; SEARCY; ORR, 1956).

A fase com estequiometria TaGe₂ foi reportada inicialmente por Wallbaum (1944 apud SILVA, 2011), que determinou sua estrutura cristalina, protótipo CrSi₂, através de DRX (Difratometria de Raios X).

3.1.2 Informações Termodinâmicas

O trabalho de Silva et al. ([2022?]) apresenta os parâmetros otimizados (Tabela 5) e a Tabela 6 apresenta as posições *Wyckoff* das fases sólidas estáveis que compõem o sistema Ta-Ge.

Tabela 5 – Coeficientes da Energia de Gibbs otimizados para todas as fases estáveis do sistema Ta-Ge. Os valores de energia são dados por mol de fase

Fase	Parâmetros	Coeficientes	
		a	b
L	${}^0L_{Ta,Ge}^L$	-80639.5	80
	${}^1L_{Ta,Ge}^L$	0.0	0.0
	${}^2L_{Ta,Ge}^L$	-9642.1	1.1023
BCC / (Ta)	${}^0L_{Ta,Ge}^{BCC}$	-142978.3	28.8951
	${}^1L_{Ta,Ge}^{BCC}$	-34539	
β Ta ₃ Ge	$\Delta_f^0 G_{Ta:Ge}^{Ta_3Ge}$	-25470.0	-3.6270
α Ta ₃ Ge	$\Delta_f^0 G_{Ta:Ge}^{Ta_3Ge}$	-27010.0	-4.0656
β Ta ₅ Ge ₃	$\Delta_f^0 G_{Ta:Ge}^{Ta_5Ge_3}$	-34720	-5.1197
TaGe ₂	$\Delta_f^0 G_{Ta:Ge}^{TaGe_2}$	-20790.0	-11.3083
(Ge)	${}^0L_{Ta:Ge}^{Diam}$	-43000.8	-59.8599

Fonte: (Silva et al., [2022?]).

Tabela 6 – Informações Cristalográficas do Sistema Ta-Ge

Fase	Protótipo	Grupo Espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckoff	Átomo	a	b	c
BCC / (Ta)	W	$Im\bar{3}m$	$cI2$	2a	Ta	0	0	0
(Ge)	$Fd\bar{4}m$	<i>Diamante</i>	$cF8$	8a	-	0,125	0,125	0,125
β Ta ₃ Ge	Ni ₃ P	$I\bar{4}$	$tI32$	8g	Ta (1)	0,0775	0,117	0,2609
				8g	Ta (2)	0,1351	0,4679	0,0235
				8g	Ta (3)	0,3311	0,2800	0,2476
				8g	Ge (1)	0,2862	0,0487	0,0193
α Ta ₃ Ge	Ti ₃ P	$P42/n$	$tP32$	8g	Ta (10)	0,11009	0,22151	0,5295
				8g	Ta (2)	0,14275	0,66613	0,2153
				8g	Ta (3)	0,53342	0,06957	0,2593
				8g	Ge (1)	0,53342	0,06957	0,0354
β Ta ₅ Ge ₃	Cr ₅ B ₃ (T2)	$I4/m\bar{c}m$	$tI32$	4b	Ta (1)	0	0,5	0,25
				16k	Ta (2)	0,074	0,0227	0
				4a	Ge (1)	0	0	0,25
				8h	Ge (2)	0,17	0,67	0
TaGe ₂	CrSi ₂	$p6222$	$hP9$	3c	Ta (1)	0,5	0	0
				6i	Ge (1)	0,164	0,328	0
α Ta ₅ Ge ₃	W ₅ B ₃	$I4/m\bar{c}m$	$tI32$	4c	Ta (1)	0	0	0
				16l	Ta (2)	0,1600	0,6600	0,1500
				4a	Ge (1)	0	0	0,25
				8h	Ge(2)	0,375	0,875	0
D ₈ /Ta ₅ Ge ₃				6g	Ta(1)	0,236	0	0,25
				4d	Ta(2)	0,333	0,6667	0
				6g	Ge(1)	0,5991	0,59910	0,25

Fonte: (VILLARS; CALVERT, 1991).

3.2 Sistema Ta-B

Nowotny, Benesovsky e Kieffer (1959 apud OUYANG et al., 2017) foram os pioneiros a propor um diagrama para o sistema Ta-B. Leitnaker, Bowman e Gilles (1961), Rudy (1969), e Portnoi, Romashov e Salibekov (1971) também trouxeram contribuições para este diagrama binário. Posteriormente, os trabalhos experimentais de Okamoto (1993) corrigiram o diagrama de fases Ta-B. A partir daí, o sistema Ta-B incluiu cinco compostos: Ta_2B , Ta_3B_2 , TaB , Ta_3B_4 e TaB_2 , bem como sete reações invariantes: $L + TaB \rightleftharpoons Ta_3B_4$, $L \rightleftharpoons TaB_2 + TaB$, $L + TaB \rightleftharpoons Ta_2B$, $L \rightleftharpoons Ta_2B + (Ta)$, $TaB + Ta_2B \rightleftharpoons Ta_3B_2$ e $L \rightleftharpoons (\beta B) + TaB_2$.

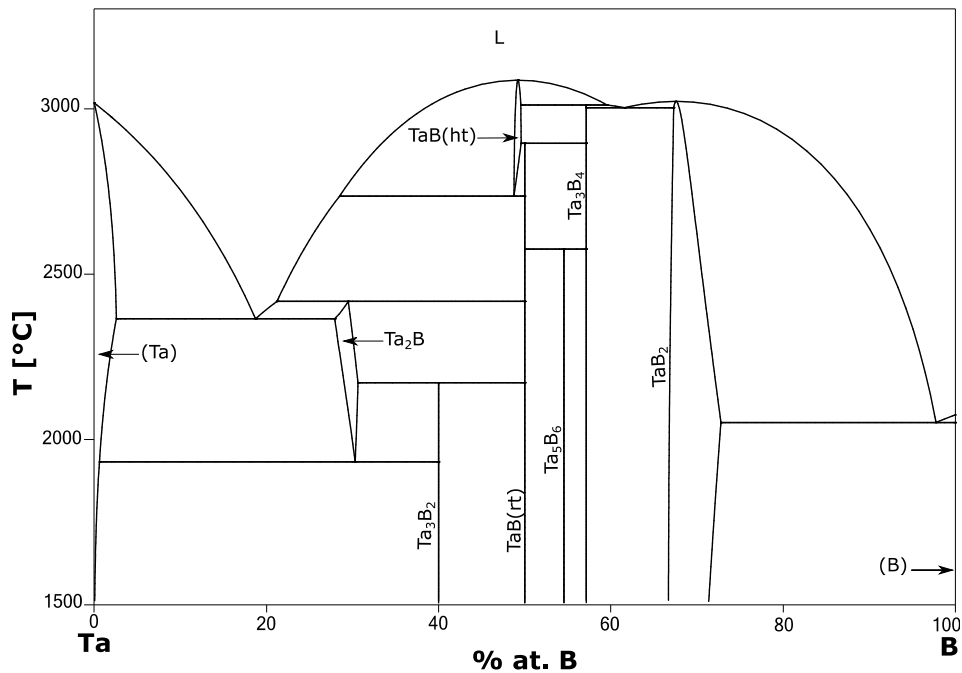
Chad et al. (2006) investigaram experimentalmente, utilizando DRX e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), a região rica em Ta do diagrama Ta-B. O estudo foi realizado analisando amostras no estado bruto de fusão com o objetivo de avaliar a natureza das reações invariantes e a composição do líquido destas reações. A reação eutética $L \rightleftharpoons (Ta) + Ta_2B$ foi confirmada e a composição do líquido proposta foi de 18 at. % B e não a 23 at. % B; a composição do líquido na reação peritética $L + TaB \rightleftharpoons Ta_2B$ foi proposta entre 22 e 23 at. % B, e não a 27 at. % B; e a composição do líquido na reação eutética $L \rightleftharpoons TaB_2 + Ta_3B_4$ foi proposta a 59 at. % B e não 61 at. % B, aprimorando a proposta apresentada por Okamoto (1993), anteriormente aceita. Além disso, a fase Ta_2B foi confirmada com estequiometria em 30 at. % B e decomposição peritetóide a uma temperatura entre 1900 e 1950 °C, ao invés de 2040 ± 30 °C. Tratamentos térmicos foram realizados confirmando a estabilidade da fase Ta_3B_2 . Também deve ser destacado que picos não identificados com nenhuma fase até então proposta para este sistema, sistematicamente, estavam presentes nos difratogramas de amostras com composição entre 34 e 50 at. % B.

No trabalho de OuYang et al. (2017) foi possível obter o sistema Ta-B através dos cálculos de primeiros princípios, utilizando o método CALPHAD, e extrapolar a projeção *liquidus* do sistema ternário Ta-B-C. Na investigação realizada pelos autores, foi confirmada a composição da fase líquida para a reação eutética $L \rightleftharpoons (Ta) + Ta_2B$ e que esta deve ser alterada de 23 para 18 at.% B.

Em Silva et al. (2018) foi realizada a modelagem termodinâmica do sistema Ta-B pelo método CALPHAD, juntamente com alguns experimentos críticos. Dentre estes experimentos foram avaliados os seguintes pontos: (1) O intervalo de homogeneidade da fase TaB_2 foi estudado a 1500 °C através de experimentos de DRX; (2) A existência de uma estrutura polimórfica de alta temperatura para a fase de estequiometria TaB com estrutura do tipo FeB foi confirmada. Este resultado definiu a solução dos picos extras nos difratogramas encontrados no trabalho de Chad et al. (2006). (3) A fase com estequiometria Ta_5B_6 foi confirmada como estável para este diagrama. A Figura 2 apresenta o diagrama de fases Ta-B calculado com os parâmetros otimizados no trabalho de Silva et al. (2018). Para este sistema binário, as fases líquido, (Ta), (B) e intermetálicos Ta_2B , Ta_3B_2 ,

TaB-rt, TaB-ht, Ta₃B₄, Ta₅B₆, TaB₂ são indicadas como estáveis. Pelo diagrama, pode-se destacar que: (1) a composição líquida na reação eutética rica em Ta ($L \rightleftharpoons (Ta) + Ta_2B$) foi calculada em 18,7 at. % B, valores próximos de 18 at. % B reportados por Chad et al. (2006); (2) a composição do líquido no peritético rico em Ta foi calculada em 21,2 at. % B, valores compatíveis com os 22,5 at. % B reportados por Chad et al. (2006); (3) a decomposição eutetóide de Ta₂B foi calculada a 1933 °C; (4) a faixa de solubilidade para TaB₂ a 1500 °C foi calculada entre 66,7 e 70,7 at. % B.

Figura 2 – Diagrama de Fases do Sistema Ta-B



Fonte: Diagrama calculado - parâmetros publicados em Silva et al. (2018).

Na Tabela 7 estão presentes as temperaturas e composições (% at. B) das reações invariantes eutéticas e peritéticas e na Tabela 8 estão os dados da estrutura cristalina das fases sólidas estáveis para este sistema, em sua estequiometria ideal, conforme a literatura de Villars e Calvert (1991). Os coeficientes obtidos na otimização do trabalho de Silva et al. (2018) podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 7 – Reações Invariantes Presentes no sistema Ta-B

Reação Invariante	Temperatura (°C)	Composição do Líquido (at. % B)
$L \rightleftharpoons Ta_2B + BCC$	2365	18,7
$L + TaB\text{-}rt \rightleftharpoons Ta_2B$	2418	21,2
$L + TaB\text{-}ht \rightleftharpoons Ta_3B_4$	3011	59,5
$L \rightleftharpoons TaB_2 + Ta_3B_4$	3003	61,6
$L \rightleftharpoons (\beta B) + TaB_2$	2052	97,8

Fonte: Adaptado de Silva et al. (2018).

Tabela 8 – Dados da estrutura cristalina das fases sólidas estáveis do sistema Ta-B

Fase	Protótipo	Grupo Espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckoff	Átomo	x	y	z
(Ta) / BCC	W	$Im\bar{3}m$	$cI2$	2a	Ta	0	0	0
				6b	ip ¹	0	0,5	0,5
Ta ₂ B	Al ₂ Cu	$I4/m\bar{c}m$	$tI12$	8h	Ta	0,1661	0,661	0
				4a	B	0	0	0,25
Ta ₃ B ₂	U ₃ Si ₂	$P4/mbm$	$tP10$	2a	Ta	0	0	0
				4g	B	0,839	0,889	0
				4h	Ta	0,181	0,681	0,5
TaB-rt	CrB	$Cm\bar{c}m$	$oC8$	4c	Ta	0	0,1453	0,25
				4c	B	0	0,4360	0,25
TaB-ht	FeB	$Pn\bar{m}a$	$oP8$	4c	Ta	0,1758	0,25	0,6239
				2c	B	0,0370	0,25	0,111
Ta ₅ B ₆	V ₅ B ₆	$Cmmm$	$oS22$	4j	B	0	0,0832	0,5
				4j	Ta	0	0,1943	0,5
				4j	B	0	0,4603	0,5
				4i	B	0	0,2734	0
				4i	Ta	0	0,3855	0
				2a	Ta	0	0	0
Ta ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄	$Im\bar{m}m$	$oI14$	2c	Ta	0,5	0,5	0
				4g	Ta	0	0,180	0
				4g	B	0	0,375	0
				4h	B	0	0,444	0,5
TaB ₂	AlB ₂	$P6/3mm$	$hP3$	1a	Ta	0	0	0
				2d	B	0,3333	0,6667	0,5
(β B)	B	$R\bar{3}m$	$hR111$	- ²	B	-	-	-

Fonte: (VILLARS; CALVERT, 1991)

¹ ip permanece para posições intersticiais octaédricas. ² As posições de Wyckoff e suas coordenadas foram suprimidas intencionalmente para (βB).

Tabela 9 – Coeficientes da Energia de Gibbs otimizados para todas as fases do sistema Ta-B. Os valores de energia são dados por mol de fase

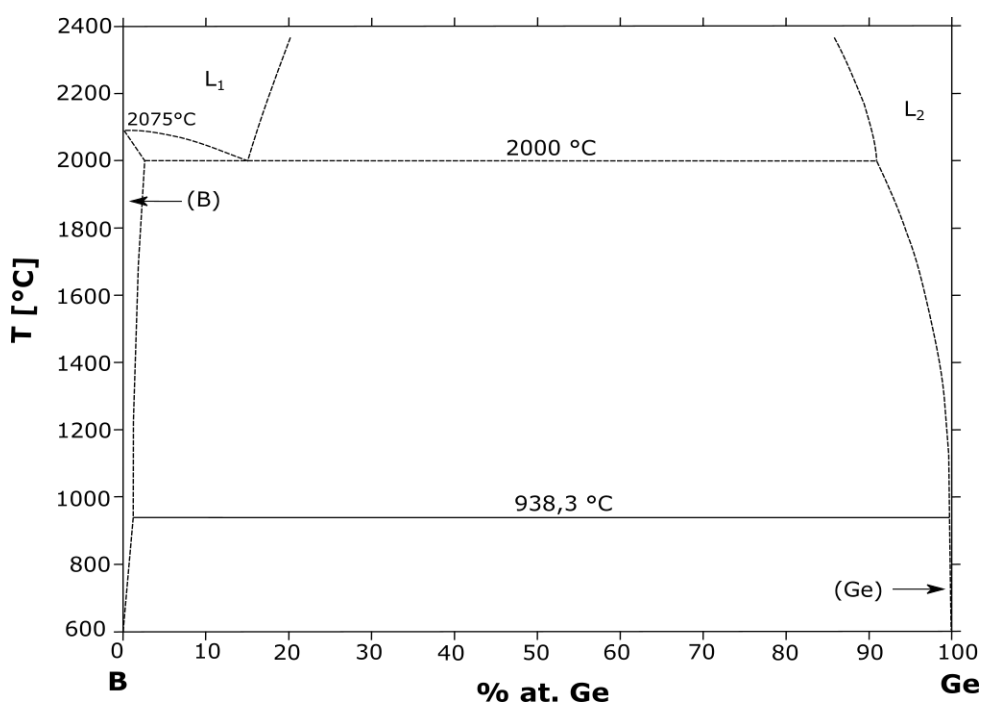
Fase	Modelo	Parâmetros	Coeficientes	
			a	b
L	(Ta,B)	${}^0L_{Ta,B}^L$	-229500	
BCC	(Ta) ₁ (B, Va) ₃	${}_f^0G_{Ta:B}^{BCC}$	+20000	
		${}_f^0L_{Ta:B,Va}^{BCC}$	-12200	-3,0
Ta ₂ B	(Ta) ₂ (B, Va) ₁	${}_f^0G_{Ta:B}^{Ta_2B}$	-164800	+24,8
		${}_f^0G_{Ta:Va}^{Ta_2B}$	+10000	
		${}_f^0L_{Ta:B,Va}^{Ta_2B}$	+35900	
Ta ₃ B ₂	(Ta) ₃ (B) ₂	${}_f^0G_{Ta:B}^{Ta_3B_2}$	-357000	+59,1
TaB-rt	(Ta) ₁ (B) ₁	${}_f^0G_{Ta:B}^{TaB(rt)}$	-153000	+19,7
TaB-ht	(Ta) ₁ (B, Va) ₁	${}_f^0G_{Ta:B}^{TaB(ht)}$	-136400	+14,6
		${}_f^0G_{Ta:V}^{TaB(ht)}$	+64300	
Ta ₅ B ₆	(Ta) ₅ (B) ₆	${}_f^0G_{Ta:B}^{Ta_5B_6}$	-857500	+113,2
Ta ₃ B ₄	(Ta) ₃ (B) ₄	${}_f^0G_{Ta:B}^{Ta_3B_4}$	-542100	+70,5
TaB ₂	(Ta,Va) ₁ (B, Va) ₂	${}_f^0G_{Ta:B}^{TaB_2}$	-223,500	+28,4
		${}_f^0G_{Ta:Va}^{TaB_2}$	+12000	+2,4
		${}_f^0G_{Va:B}^{TaB_2}$	+100416	-19,4
		${}_f^0G_{Va:Va}^{TaB_2}$	0	
		${}_f^0L_{Ta,Va:B}^{TaB_2}$	-109,390	+25,0
		${}_f^0L_{Ta:B,Va}^{TaB_2}$	+247780	
		${}_f^0L_{Ta,Va:Va}^{TaB_2}$	+200000	
		${}_f^0L_{Va:B,Va}^{TaB_2}$	+200000	

Fonte: (SILVA et al., 2018).

3.3 Sistema Ge-B

As informações na literatura para o sistema binário Ge-B são bastante escassas. Bidwell (1970), a partir das técnicas de caracterização microestrutural envolvendo DRX, análises metalográficas, análises térmicas e via microsonda eletrônica aplicadas em amostras sinterizadas e fundidas, ofereceu uma primeira proposta para o equilíbrio de fases do sistema Ge-B. O trabalho de Olesinski e Abbaschian (1984) apresenta uma revisão das informações experimentais disponíveis para este sistema (Figura 3). Pelo diagrama pode-se destacar: (1) uma reação monotética em torno de 2000 °C, (2) uma transformação, possivelmente peritética, em temperatura 938,3 °C, ligeiramente superior ao ponto de fusão do Ge (938,2 °C); (3) a fusão de (B) a 2075 °C.

Figura 3 – Diagrama de Fases do Sistema B-Ge



Fonte: Adaptado de Bidwell (1970).

3.3.1 Informações Cristalográficas

O Ge tem uma estrutura do tipo diamante à pressão ambiente, enquanto o Ge de alta pressão é estável com estrutura tetragonal do tipo β Sn. O B está listado em *Pearson* com a formação de quatro estruturas diferentes, no entanto, acredita-se que a única estrutura estável é a romboédrica, as demais estruturas são provavelmente estabilizadas pela presença de impurezas (OLESINSKI; ABBASCHIAN, 1984).

A estrutura da solução sólida rica em B foi estudada pela metodologia de Lundström e Tergenius (1981). O grupo espacial foi determinado como $R\bar{3}m$ e o volume da célula unitária é 2,4818 (2) nm³. Os átomos de Ge ocupam sete posições cristalográficas diferen-

tes; um deles é substitucional, enquanto os outros são intersticiais. Bidwell (1970) indicou que uma pequena quantidade de B se dissolve de forma substitutiva em (Ge), causando 0,01 a 0,02 vol.% de contração da rede (Ge).

Os dados cristalográficos, bem como as faixas de solubilidade das fases presentes no sistema B-Ge estão apresentados resumidamente na Tabela 10 e na Tabela 11, respectivamente.

Tabela 10 – Estrutura cristalina das fases sólidas estáveis no sistema B-Ge

Fase	(at. % B)	Símbolo Pearson	Strukturbericht	Grupo Espacial	Protótipo
(Ge)	0	<i>cF8</i>	A4	<i>Fd3m</i>	C (Diamante)
(B)	96 a 100	<i>hR12</i>	...	<i>R3m</i>	B
	100	<i>hR12</i>	...	<i>R3m</i>	...
	100	<i>tP50</i>	...	<i>P4₂/nnm</i>	γ B

Fonte: Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

Tabela 11 – Parâmetros de rede das fases sólidas estáveis no sistema B-Ge

Fase	(at. % B)	Parâmetros de Rede (nm)	Comentários
		a	c
(Ge)	0	0,56574	...
(B)	96 a 100	1,09588(8)	2,38622 (11)
	100	1,0925	2,3814
	100	0,8756	0,5078

Fonte: Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

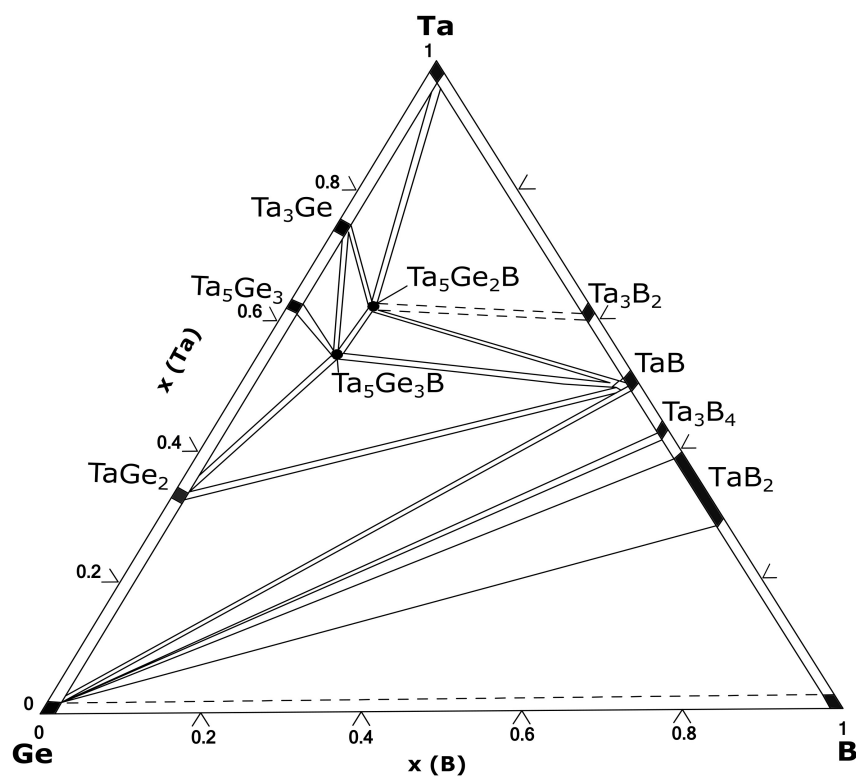
3.4 Sistema Ta-Ge-B

O trabalho mais antigo encontrado na literatura envolvendo os elementos Ta, Ge e B é de autoria de Rieger, Nowotny e Benesovsky (1965) que estudaram as fases do tipo D8₈ (Mn₅Si₃); entre elas a composta por Ta₅Ge₃B_x através de DRX. A avaliação levou aos seguintes parâmetros de rede: $a = 7,658 \text{ \AA}$, $c = 5,300 \text{ \AA}$, $c/a = 0,6921$.

A única informação relativa ao equilíbrio de fases do sistema Ta-Ge-B encontrado na literatura refere-se à seção isotérmica a 700 °C reportada por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976). Neste trabalho, 46 amostras foram produzidas e estudadas via DRX a partir de amostras fundidas a arco. Foram tratadas a 700 °C por 480 horas para aquelas cuja fração de Ge foi maior que 50 at. %. As amostras ricas em Ta (90-50 at. % Ta) foram primeiro tratadas em um patamar de 1400 °C por 40 horas (vácuo 10^{-3} mm Hg), seguido por outro patamar a 700 °C durante 240 horas. A Figura 4 apresenta a seção isotérmica a 700 °C do sistema Ta-Ge-B obtida a partir da vetorização da imagem do trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976) realizada pelo autor do presente trabalho. Podem

ser notadas as duas fases intermetálicas ternárias de estequiometria $\text{Ta}_5\text{Ge}_2\text{B}$ e $\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{B}$, cujas informações cristalográficas estão na Tabela 12 juntamente com as informações da fase com estrutura Mn_5Si_3 , proposta por Rieger, Nowotny e Benesovsky (1965). Vários sistemas estudados foram realizados pelo grupo de Nowotny, em que a fase de estrutura Mn_5Si_3 foi reportada como estável. Posteriormente, foram corrigidos por outros autores, indicando que essa fase é geralmente estabilizada pela presença de contaminantes como C e N. O trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976) não leva em consideração a existência da fase Ta_5B_6 , sendo posteriormente confirmada pelo trabalho de Silva et al. (2018).

Figura 4 – Seção Isotérmica a 700 °C do Sistema Ta-Ge-B



Fonte: Adaptado de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976).

Tabela 12 – Estrutura Cristalina das Fases Ternárias Intermetálicas Estáveis no Sistema Ta-Ge-B (MARKO; KUZ'MA; GLADISHEVSKIJ, 1976)

Fases	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Protótipo
$\text{Ta}_5\text{Ge}_2\text{B}$ (T2)	<i>tI</i> 32	$4/mmm$	Cr_5B_3
$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{B}$ (D8 ₈)	<i>hP</i> 18	$6/mmm$	Mn_5Si_3

Fonte: Base de Informações Cristalográficas ICSD.

4 MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS DIAGRAMAS DE FASES

Os diagramas de fases representam o equilíbrio termodinâmico de fases ao longo do processo de solidificação e resfriamento do material. Em termos de aplicação, um diagrama de fases também serve como um guia para o desenvolvimento de materiais e otimização de processos, uma vez que é o ponto de partida na manipulação de variáveis de processamento para atingir as microestruturas desejadas.

Embora já existissem bases termodinâmicas e a disposição de recursos computacionais nos anos antecedentes a década de 1970, a única forma de chegar-se a um diagrama de equilíbrio até então se dava através da experimentação, uma via cara e demorada. A determinação dos diagramas de fases tornava ainda mais crítica à medida que o número de componentes aumentava. Vale ressaltar que a maioria, senão todas as ligas reais, são multicomponentes: geralmente, mais de dez elementos constituintes (CHANG et al., 2004).

Com a evolução dos recursos computacionais, a instituição de bases de dados termodinâmicos confiáveis e superada a dificuldade em tratar fases metaestáveis, com a criação do conceito de *lattice stability* (Energia Livre de Gibbs para fases estáveis e metaestáveis), o método CALPHAD pode auxiliar a comunidade Ciência e Engenharia de Materiais a transpor as limitações de custo e tempo de desenvolvimento de novos materiais impostos pela metodologia experimental.

4.1 O Método CALPHAD

Os trabalhos de Cacciamani et al. (2016) nortearam a elaboração desta seção, onde o formalismo da metodologia CALPHAD é apresentado.

A modelagem CALPHAD foi iniciada por Kaufman e Bernstein na década de 1970 e revisada por Saunders, Miodownik, Lukas, Fries e Sundman (SPENCER, 2008). O método CALPHAD objetiva a otimização, através de softwares, dos coeficientes de funções termodinâmicas que permitem a descrição de fases em um dado sistema, a partir de valores determinados experimentalmente. Essa metodologia consiste ainda em determinar a função energia de Gibbs de todas as fases envolvidas no sistema. Essas funções são parâmetros, pois são dependentes das variáveis de estado (pressão, temperatura, composição, etc.) e de uma série de parâmetros empíricos característicos de uma fase específica em um sistema específico.

Um dos aspectos mais atraentes da abordagem CALPHAD é sua crescente capacidade preditiva, ou seja, conforme o número de componentes do sistema aumenta, o número de novos parâmetros empíricos necessários para obter uma descrição satisfatória da ener-

gia de Gibbs das fases tende a diminuir. Em outras palavras, se a otimização de sistemas binários pode exigir a avaliação de um número relativamente alto de parâmetros (e, consequentemente, a necessidade de um grande número de dados experimentais), a otimização de um sistema ternário pode exigir a introdução de menor número de novos parâmetros (além daqueles já avaliados para os sistemas binários que o compõe) e, consequentemente, um número relativamente limitado de novos dados experimentais. Uma vez que os parâmetros de interação binários e ternários foram avaliados, os sistemas quaternários e de ordem superior podem ser calculados de forma confiável sem a necessidade de novos parâmetros empíricos. Graças a este comportamento, pode-se dizer que a abordagem CALPHAD é essencialmente um método de otimização para 2-3 componentes em um sistema, enquanto, para sistemas multicomponentes, assume, cada vez mais, as características de um método de previsão.

A principal limitação da abordagem do CALPHAD é a impossibilidade de prever a estabilidade de uma fase multicomponente ainda não presente em sistemas de ordem inferior. Nos anos mais recentes, essa limitação foi parcialmente superada pelo acoplamento de modelagem termodinâmica e cálculos de primeiros princípios. Na verdade, a estabilidade das fases que podem competir pelo equilíbrio em sistemas específicos pode ser calculada e incluída nos cálculos de equilíbrio do CALPHAD.

A Energia Livre de Gibbs de cada fase competindo pelo equilíbrio em um determinado sistema é expressa como uma função das variáveis de estado (x_i) e uma série de parâmetros empíricos (a_k), como pode ser visto pela fase genérica φ na Equação 4.1:

$$G^\varphi = G^\varphi(x_1, \dots, x_i, a_1, \dots, a_k) \quad (4.1)$$

As funções da Energia Livre de Gibbs assumem formas diferentes dependendo da natureza da fase φ : podendo ser um composto estequiométrico, um líquido metálico, uma solução sólida desordenada, uma solução metálica ordenada, um líquido iônico, etc.

Todos os dados que podem estar relacionados à Energia Livre de Gibbs das fases devem ser usados para avaliar os parâmetros empíricos a_k . Para este fim, vários dados de entrada podem ser considerados:

- Resultados experimentais (por exemplo, de DTA, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), calorimetria, pressão de vapor, MEV, DRX, etc.);
- Resultados de cálculos (por exemplo, cálculos de primeiros princípios, a partir de modelos semiempíricos, etc.);
- Dados estimados (por exemplo, por procedimentos de extrapolação/ interpolação ou pela aplicação de critérios químicos com base na semelhança entre os elementos, etc.);
- Avaliação crítica preliminar da literatura disponível para selecionar os dados mais confiáveis a serem usados.

Os parâmetros empíricos a_k são avaliados por um procedimento de minimização de erro, como mínimos quadrados não lineares (diferentes pacotes de software usam diferen-

tes algoritmos). Um fator de peso apropriado deve ser associado a cada dado de entrada. A correlação entre os dados de entrada e os parâmetros do modelo deve ser verificada. Quando necessário, restrições e aproximações podem ser introduzidas para reduzir o número de parâmetros independentes a serem avaliados.

Após a otimização, as funções da Energia Livre de Gibbs contendo os parâmetros a_k são usadas para calcular diagramas de fases e propriedades que podem ser comparados a equilíbrios ou dados conhecidos.

Como dito, a Energia Livre de Gibbs depende da temperatura, pressão e composição. A dependência da temperatura e pressão, acarreta Energia Livre de Gibbs representada por uma expressão geral, aplicável a todos os tipos de fases; a dependência da composição é fortemente afetada pela natureza das interações atômicas. Nesse caso, não é possível adotar um modelo único para todas as fases.

A maneira mais adequada até o momento é descrita pelo CEF, um formalismo geral que permite selecionar o melhor modelo para cada fase. De acordo com o CEF, os diferentes constituintes de uma fase, sejam os átomos neutros, íons, vacâncias, etc, são distribuídos em uma ou mais sub-redes termodinâmicas e se solubilizam entre si de acordo com a teoria da solução clássica, adotando um comportamento ideal e regular, com diferentes parâmetros de interação em diferentes sub-redes. A Energia Livre de Gibbs da fase dependerá, então, das frações molares em relação a cada sub-rede, em vez da composição geral.

A Energia Livre de Gibbs de uma fase φ pode ser expressa formalmente como a soma de três termos principais, conforme mostrado na Equação 4.2: o termo de referência, um termo de mistura ideal e um termo de excesso. Eles podem ser seguidos por termos adicionais no caso de ocorrerem outras interações (como magnéticas, elétricas, etc.):

$$G^\varphi = {}^{ref} G^\varphi + {}^{id} G^\varphi + {}^{ex} G^\varphi + {}^{mag} G^\varphi \quad (4.2)$$

No caso de um elemento puro, a Equação 4.2 pode ser descrita pela Equação 4.3:

$$G^\varphi = {}^{ref} G^\varphi + {}^{mag} G^\varphi \quad (4.3)$$

Onde os termos na Equação 4.3 são dados pela Equação 4.4 e pela Equação 4.5:

$${}^{ref} G^\varphi(T) = A^\varphi + B^\varphi T + C^\varphi T \ln(T) + D^\varphi T^2 + \dots \quad (4.4)$$

$${}^{mag} G^\varphi(T) = RT \cdot f(\tau) \cdot \ln(\beta(x) + 1) \quad (4.5)$$

Onde A, B, C, D, ... são os parâmetros empíricos que devem ser avaliados para qualquer elemento específico, com base na informação experimental. No termo magnético (Equação 4.5), com base no modelo introduzido, β é o momento magnético médio por mol de

átomos em magnetons de Bohr, τ é a razão T/T_C (T_C = temperatura crítica para ordenação magnética) e $f(\tau)$ é uma expressão polinomial obtida pela expansão da descrição de Inden da capacidade magnética térmica em uma série de potências de τ . Os parâmetros de temperatura e magnéticos para elementos puros estão disponíveis no banco de dados do SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*).

Se dois ou mais componentes estiverem presentes, a mistura pode ocorrer e todos os termos da Equação 4.2 são necessários. Dependendo do mecanismo de mistura, algumas situações podem ser verificadas:

4.1.1 Soluções Aleatórias Substitucionais

No caso mais simples de mistura aleatória (randômica) substitucionais, como no líquido ou em algumas soluções sólidas, apenas uma sub-rede é necessária e os três termos principais da Equação 4.2 são dados na Equação 4.6:

$$\begin{aligned} {}^{ref}G^\varphi &= \sum_i x_i G_i^\varphi(T) \\ {}^{id}G^\varphi &= RT \sum_i x_i \ln x_i \\ {}^{ex}G^\varphi &= {}^{ex2}G^\varphi + {}^{ex3}G^\varphi + \dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde: x_i é, ao mesmo tempo, a fração do local na sub-rede única e a fração molar geral do componente i . ${}^{ref}G^\varphi(T)$ é a Energia Livre de Gibbs do componente puro i na fase φ (Equação 4.3), ${}^{ex2}G^\varphi$ e ${}^{ex3}G^\varphi$ são os termos de excesso binários e ternários, respectivamente. Eles são expressos de acordo com a Equação 4.7 e a Equação 4.8:

$${}^{ex2}G^\varphi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v L^\varphi v_{i,j}(T) (x_i - x_j)^v \quad (4.7)$$

$${}^{ex3}G^\varphi = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n x_i x_j x_k (u_i L_i^\varphi(T) + u_j L_j^\varphi(T) + u_k L_k^\varphi(T)) \quad (4.8)$$

respectivamente, com os coeficientes dados por

$$\begin{aligned} u_i &= x_i + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_j &= x_j + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_k &= x_k + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$L^\varphi(T)$ em Equação 4.7 e Equação 4.8 são parâmetros empíricos cuja dependência da temperatura é semelhante à de $G^\varphi(T)$ dado na Equação 4.4, conforme apresentado na Equação 4.10:

$$L^\varphi(T) = A + B^\varphi T + C^\varphi T \ln T + D^\varphi T^2 + \dots \quad (4.10)$$

Para uma fase binária com ordenação magnética, a dependência da composição de $^{mag}G^\varphi$ (Equação 4.4) resulta da dependência da composição de T_C e β , que são expressas por uma expansão em série de *Redlich-Kister* (Equação 4.11):

$$\begin{aligned} T_C^\varphi(x) &= x_A T_C^\varphi(A) + x_B T_C^\varphi(B) + x_A x_B \sum_{i=0 \dots n} {}^i T_C^\varphi \cdot (x_A - x_B)^i \\ \beta^\varphi(x) &= x_\beta T^\varphi(A) + x_\beta T^\varphi(B) + x_A x_B \sum_{i=0 \dots n} {}^i \beta^\varphi \cdot (x_A - x_B)^i \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde ${}^i T_C^\varphi$ e ${}^i \beta^\varphi$ na Equação 4.11 são parâmetros de expansão a serem avaliados com base nas informações experimentais disponíveis.

4.1.2 Fases ou Compostos Estequiométricas

As fases ou compostos estequiométricos são modelados por um modelo de n sub-rede com cada sub-rede ocupada por apenas um elemento. Como no caso de elementos puros, os termos de mistura da Energia Livre de Gibbs são nulos. Neste caso, a Equação 4.6 se reduz à Equação 4.12:

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=l} x_i G_i^{SER}(T) + {}^{form}G^\varphi(T) \quad (4.12)$$

onde $G_i^{SER}(T)$ é a energia de Gibbs do componente puro i em seu estado de referência de elemento padrão (SER) e ${}^{form}G^\varphi(T)$ é a Energia Livre de Gibbs de formação do composto expressa, em função da temperatura, de acordo com a Equação 4.4.

4.1.3 Fases Intermediárias com Faixa de Solubilidade

As soluções são intermetálicas com uma estequiometria de referência, mas caracterizadas por faixas de solubilidade parcialmente estendidas. O mecanismo de solubilidade é geralmente devido à substituição recíproca entre os componentes em seus locais cristalográficos. Nesse caso, cada componente pode ocupar duas ou mais (possivelmente todas) sub-redes. Um exemplo típico pode ser uma solução binária ordenada representada por um modelo de duas sub-redes, onde cada sub-rede é ocupada principalmente por um componente, mas sua substituição por outro elemento é permitida. Então, os dois elementos podem ocupar as duas sub-redes. Quando um novo componente é adicionado, ele ocupará preferencialmente uma das sub-redes, mas também poderá ocupar a outra.

Sempre que mais componentes podem se misturar em duas ou mais sub-redes, a Energia Livre de Gibbs é expressa como uma função das frações do local $y_i^{(s)}$, as frações molares

de cada componente i nas sub-redes. As frações do local obedecem às condições dadas pela Equação 4.13:

$$\begin{aligned} \sum_i y_i^{(s)} &= 1 \\ \frac{\sum_s n^{(s)} y_i^{(s)}}{\sum_s n^{(s)} (l - y_{VA})} &= x_i \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde $n^{(s)}$ são os coeficientes estequiométricos relacionados às sub-redes. Nota-se que a Equação 4.13 foi formulada assumindo que as vacâncias (va) também podem ser incluídas em uma ou mais sub-redes. Isso é responsável por um segundo mecanismo de solubilidade, ou seja, a formação de vagas em uma ou mais sub-redes.

A Equação 4.6 torna-se a Equação 4.14:

$$\begin{aligned} {}^{ref}G^\varphi &= \sum_i \sum_j \dots \sum_k y_i^{(1)} y_j^{(3)} \dots y_i^{(s)} G_{i:j:\dots:k}^\varphi \\ {}^{id}G^\varphi &= \frac{1}{\sum_s n^{(s)}} RT \sum_s n^{(s)} y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} \\ {}^{ex}G^\varphi &= {}^{ex2}G^\varphi + {}^{ex3}G^\varphi + \dots = \\ &\sum_s \sum_i \sum_j y_i^{(s)} y_j^{(s)} \sum_{r \neq s} \sum_k y_k^{(r)} L_{i,j:\dots:k}^\varphi(T) + \dots + {}^{ex3}G^\varphi + \dots \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde $G_{i:j:\dots:k}^\varphi$ em ${}^{ref}G^\varphi$ são as Energias Livres de *Gibbs* de todos os chamados "membrs finais", os compostos estequiométricos (estáveis, metaestáveis ou instáveis) formados quando apenas um constituinte está presente em cada sub-rede. O $L_{i,j:\dots:k}^\varphi(T)$ em ${}^{ex}G^\varphi$ são parâmetros de interação binários correspondentes à mistura dos componentes i e j na sub-rede s enquanto as outras sub-redes são ocupadas individualmente. Mais termos podem ser adicionados a ${}^{ex2}G^\varphi$, correspondendo à mistura simultânea em duas sub-redes enquanto as sub-redes restantes são ocupadas individualmente. O termo ${}^{ex3}G^\varphi$ explica as possíveis interações de três elementos em uma determinada sub-rede.

5 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas na seção 5.1 as informações complementares da literatura referentes à modelagem termodinâmica computacional e na seção 5.2 as informações procedimentais referentes à confecção das 17 ligas, os parâmetros empregados na caracterização dessas amostras envolvendo as técnicas de MEV, EDS e DRX.

5.1 Modelagem Computacional Termodinâmica

Nesta dissertação são utilizados o trabalho publicado de (SILVA et al., 2018) e o trabalho ainda a ser publicado de (SILVA et al., [2022?]) no âmbito da modelagem termodinâmica dos sistemas binários Ta-B e Ta-Ge, respectivamente. Devido à escassez de trabalhos acadêmicos atualizados para o sistema B-Ge, foram utilizados, para a descrição da Energia Livre de Gibbs dos componentes puros Ge e B, as funções propostas pelo SGTE *Pure Elements*, nas versões 5.1, 4.6, 3.0 e 1.0 (SGTE, 2010)(SGTE, 2008)(SGTE, 1996)(SGTE, 1991).

O interesse no sistema Ta-Ge-B, bem como nos demais sistemas envolvendo silicetos, germanetos e boretos de metais refratários é voltado, em um primeiro momento, para o desenvolvimento de materiais para fins estruturais (detalhes no Capítulo 1). Assim, o esforço experimental nestes sistemas está, para a maioria das vezes, na região rica do elemento refratário metálico. Baseado nesta justificativa e reforçado pelo fato do sistema Ge-B ser um sistema simples, ou seja, não apresentar fases intermediárias, não se espera um significativo prejuízo em uma descrição deste sistema apenas com as informações dos elementos puros.

O interesse pelo sistema Ta-Ge-B, assim como por outros sistemas que envolvem silicetos, germanetos e boretos de MR, está inicialmente associado ao desenvolvimento de materiais com aplicações estruturais (ver 1). Em função desse enfoque, os estudos experimentais nesses sistemas concentram-se, em geral, na região rica no elemento metálico refratário. Com base nessa justificativa, e considerando ainda que o sistema Ge-B é relativamente simples — uma vez que não apresenta fases intermediárias —, considera-se que sua descrição, mesmo limitada às informações dos elementos puros, não compromete significativamente a qualidade do modelo termodinâmico proposto.

As equações das Energias Livres de Gibbs de todas as fases líquidas, unárias e binárias, foram dispostas em um arquivo de extensão .tdb, denominado *Ta-Ge-B.tdb*. Para a extrapolação termodinâmica do sistemas ternário Ta-Ge-B, foi utilizado o software *PANDAT Education*, versão 2021, fornecido pela *CompuTherm* (COMPUTHERM, 2021).

O trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976) indicou a presença de duas fases intermetálicas ternárias, conforme descrito no Capítulo 3, sendo a fase Ta_5Ge_2B com es-

estrutura cristalina do Cr_5B_3 e a fase $\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{B}$ com estrutura do Mn_5Si_3 . Foi realizado um levantamento na literatura a fim de identificar os modelos mais comuns para cada estrutura da fase com estequiometria do tipo M_5Si_3 . A Tabela 13 apresenta um sumário deste estudo juntamente com os valores obtidos nos procedimentos de otimização apresentados na Tabela 14. Nesta tabela, para fins de formatação, optou-se por descrever os modelos por mol de fase, e os valores das Energias Livres de Gibbs por mol de átomos.

Tabela 13 – Fases com Estequiometria M_5Si_3

Sistema	T1 (W_5Si_3)	T2 (Cr_5B_3)	$D8_8$ (Mn_5Si_3)	Referências
V-Si-B	-	$(\text{V})_5(\text{B}, \text{Si})_3$	$(\text{V})_5(\text{B}, \text{Si})_3(\text{B}, \text{Va})_1$	(SILVA et al., 2017)
Nb-Si-B	$(\text{Nb}, \text{Si})_5(\text{Nb}, \text{Si})_3$	$\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{B})_3$	$(\text{Nb})_5(\text{Si}, \text{B})_3(\text{B}, \text{Va})$	(SUN et al., 2011)
Mo-Si-B	-	$(\text{Mo})_5(\text{B}, \text{Si}, \text{Va})_3$	-	(SAKIDJA et al., 2008)
	Mo_5Si_3	Mo_5SiB_2	-	(YANG; CHANG, 2005)

Fonte: Autor próprio.

Tabela 14 – Parâmetros otimizados em Silva et al. (2017), Sun et al. (2011), Sakidja et al. (2008) e Yang e Chang (2005) dos sistemas apresentados na Tabela 13

Sistema	Fase	Parâmetro	Equação
V-Si-B	D8s	${}^0G_{V:Si:va}^{D8s}$	$0,5556 {}^0G_V^{BCC} + {}^0G_{Si}^{Diam}$
		${}^0G_{V:Si:B}^{D8s}$	$- 67031 + 10,1752T + 0,5556 {}^0G_V^{BCC} + 0,3333$
			${}^0G_{Si}^{Diam} + 0,1111 {}^0G_B^{Rhom}$
		${}^0G_{V:B:B}^{D8s}$	$0,5556 {}^0G_V^{BCC} + 0,4444 {}^0G_B^{Rhom}$
		${}^0G_{Si:B:va}^{D8s}$	$- 45,211$
	T2	$\Delta_f^0 G_{V:Si}^{T2}$	$243737 - 21,4912 T + 0,625 {}^0G_V^{BCC} + 0,375 {}^0G_{Si}^{Diam}$
		$\Delta_f^0 G_{V:B}^{T2}$	$- 34659 + 5,2423 T + 0,625 {}^0G_V^{BCC} + 0,375 {}^0G_{Si}^{Rhom}$
		${}^0L_{V:Si,B}^{T2}$	$- 554138 + 49,6657T$
		${}^1L_{V:Si,B}^{T2}$	$- 40286 + 17,7777T$
Nb-Si-B	D8s	${}^0G_{Nb:Si:B}^{T2}$	$0,5556 {}^0G_{Nb}^{BCC-A2} + 0,3332 {}^0G_{Si}^{Diamond} - 1,1111 {}^0G_B^{\beta-Rhom-B} - 171954,7 - 1,56649T$
		${}^0G_{Nb:Si:va}^{T2}$	$0,5556 {}^0G_{Nb}^{BCC-A2} + 0,3332 {}^0G_{Si}^{Diamond} - 57777,775 + 0,55125T^*$
		${}^0G_{Nb:B:B}^{T2}$	$0,5556 {}^0G_{Nb}^{BCC-A2} + 0,4444 {}^0G_B^{\beta-Rhom-B} - 16980,1 + 1,47049T$
		${}^0G_{Nb:B:va}^{T2}$	$0,5556 {}^0G_{Nb}^{BCC-A2} + 0,3333 {}^0G_B^{\beta-Rhom-B} - 15000$
		$L_{Nb:B,Si,B}$	$- 56217,5 + 8,09615T$
	T2	${}^0G_{Nb:B}^{T2}$	$0,625 {}^0G_{Nb}^{BCC-A2} + 0,375 {}^0G_B^{\beta-Rhom-B} - 1,15897T$
		$L_{Nb:B,Si}^0$	$- 46750,7 + 15,4564T$
		$L_{Nb:B,Si}^1$	$- 6183966 - 0,391799T$
Mo-Si-B	T1	${}^0G_{Mo:B}^{Mo5Si3}$	$0,625 {}^0G_{Mo}^{BCC-A2} + 0,375 {}^0$
		${}^0G_{Si:B}^{Mo5Si3}$	$0,625 {}^0G_S^{Diamond} + 0,375 {}^0G_B^{\beta romb B}$
		${}^0G_B^{\beta romb B}$	$- 21678,8 + 0,89T$
	T2	${}^0G_{Mo:B}^{T2}$	$-34999 + 0,625 {}^0G_{Mo}^{BCC-A2} + 0,375 {}^0G_B^{Diamond}$
		${}^0G_{Mo:Si}^{T2}$	$- 1417 + 0,625 {}^0G_{Mo}^{BCC-A2} + 0,375 {}^0G_{Si}^{Diamond}$
		${}^0G_{Mo:va}^{T2}$	$3827 + 0,625 {}^0G_{Mo}^{BCC-A2} + T$
		${}^0G_{B,Si}^{T2}$	$- 103553 + 16T$

* Para o sistema Nb-Ti-Si (SUN et al., 2011).

Fonte: Autor próprio.

5.2 Preparação e caracterização das ligas presentes no sistema Ta-Ge-B

Todas as ligas deste estudo foram preparadas por matérias-primas de elevada pureza, ou seja, chapa de Ta, com 99,8 p.%, chapa de Ge (99,999 p.%) e material em pó de TaB₂ (min. 99,5 p. %) adquiridos da empresa Sigma Aldrich. Para a formulação das composições destas ligas foram utilizada balança de precisão (0,1 mg). As matérias-primas foram fundidas em forno a arco, com cadinho de cobre eletrolítico resfriado sob atmosfera de argônio de pureza 4.5, ou seja, 99,995 %. Ao menos 5 etapas de fusão foram realizadas virando-se os lingotes de cima para baixo entre as etapas para garantir a sua homogeneidade. Antes de cada etapa de fusão um *getter* de Ti foi fundido para eliminar gases residuais como O₂ e N₂ da atmosfera do forno. As massas das ligas foram aferidas após a fusão, para monitorar possíveis perdas de massa por evaporação ou ganhos de massa devido à oxidação.

Após a fusão, as amostras foram seccionadas utilizando o disco diamantado, equipamento Buehler (Isomet). As amostras foram cortadas em duas partes aproximadamente iguais no sentido paralelo à extração de calor. As duas partes foram preparadas para os experimentos de DRX, MEV e EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X).

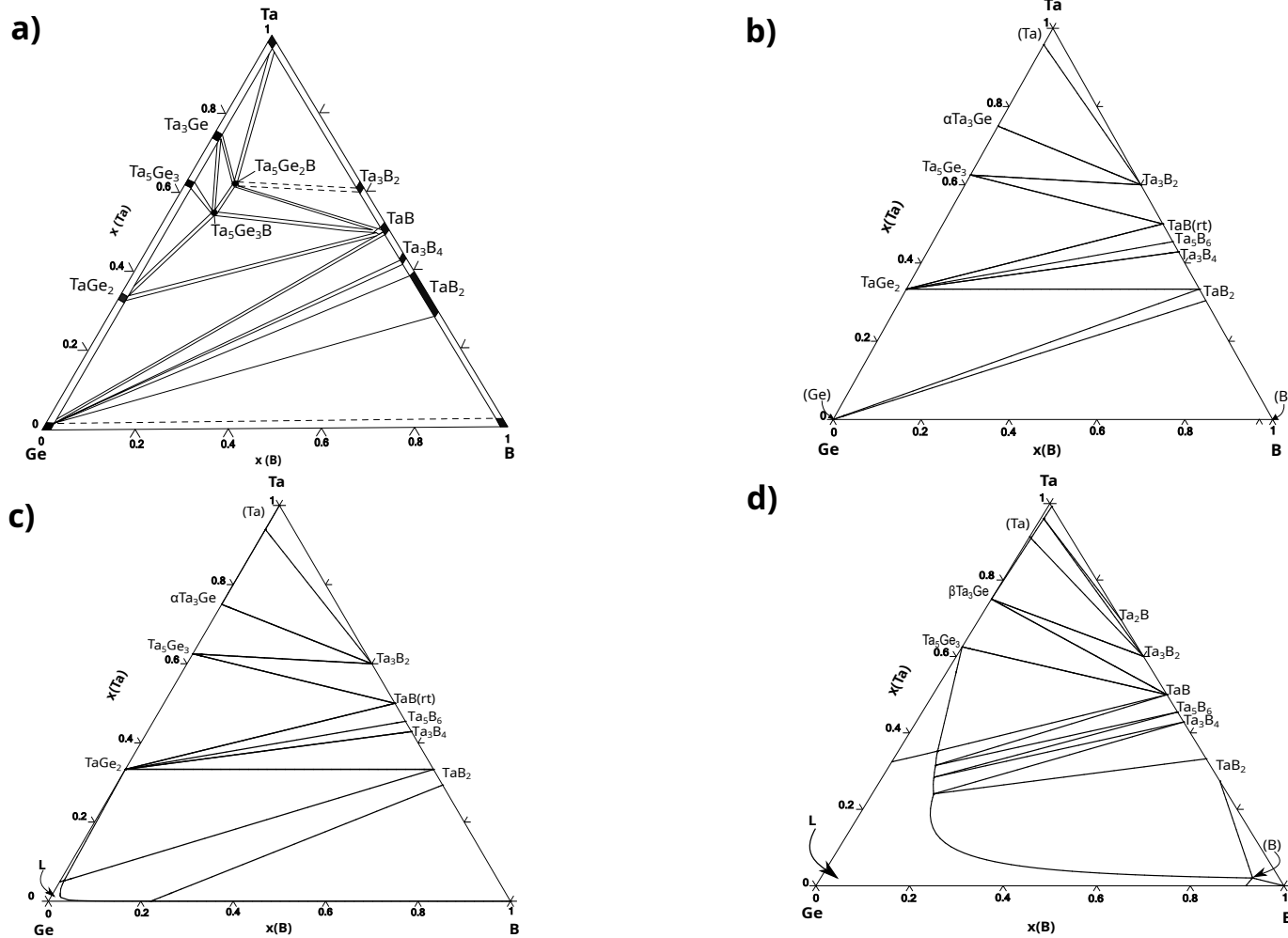
Para as análises via DRX, uma amostra de cada liga foi cominuída em pilão de aço e posteriormente refinadas em almofariz (gral) de ágata. As amostras foram caracterizadas no equipamento da marca PANalytical modelo X'Pert Pro[®], disponível LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural), nas seguintes condições: tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e intervalo de varredura de 10° a 90°, passo de 0,01° e tempo de contagem de 1s, realizados à temperatura ambiente, sob radiação de Cu-K α .

A outra parte de cada amostra foi embutida em baquelite, metalograficamente preparadas com as lixas de SiC de 400, 600 e 1200 e polidas em suspensão de sílica coloidal (OP-S). Para caracterizar as amostras desenvolvidas neste trabalho, foi utilizado o MEV da marca Zeiss, modelo EVO[®] MA15 também disponível LCE, no modo elétrons retro-espalhados, e a técnica de EDS foram obtidas no equipamento modelo XFLASH 6|10 acoplado ao mesmo MEV.

Baseado na projeção *liquidus* apresentada na Figura 5, nota-se que os boretos tendem a ser mais estáveis que os germanetos; por exemplo, a fase TaB_2 domina a região inferior da projeção *liquidus*, assim como a fase Ta_3B_4 , que apesar de mais estreita, também se estabiliza até a região próxima ao binário Ta-Ge. Isso pode ser visto em outros sistemas do tipo MR-Si-B, como em V-Si-B (SILVA et al., 2017). Verifica-se, ainda, que a fase TaB-rt é mais estável que a fase TaB-ht, sendo a primeira fase dominante na região central e a segunda fase está em um *loop* de estabilidade. A fase ternária $\text{Ta}_5\text{Ge}_2\text{B}$ não está descrita no presente modelo, uma vez que a precipitação primária desta fase não foi prevista na extrapolação.

A Figura 6 apresenta as seções isotérmicas calculadas para o sistema Ta-Ge-B à: (a) 700 °C, (b) 1200 °C e (c) 2000 °C. As temperaturas das seções isotérmicas foram escolhidas a fim de comparar aos resultados reportados por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), à 700 °C, e os experimentos que estão sendo desenvolvidos por este grupo de pesquisa (1200 °C e 2000 °C).

Figura 6 – Seções isotérmicas do sistema Ta-Ge-B, sendo: a) seção isotérmica apresentada por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), a 700 °C, b), c) e d) seções isotérmicas calculadas neste trabalho a 700 °C, 1200 °C a 2000 °C, respectivamente.



Fonte: Autor próprio.

Comparando o equilíbrio de fases à 700 °C calculado (Figura 6 (a)) com aquele proposto por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), nesta mesma temperatura, é possível observar as seguintes diferenças:

1) Na proposta experimental de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), a fase Ta_5Ge_2B entra em equilíbrio com as fases (Ta), Ta_3Ge , Ta_3B_2 , TaB e Ta_5Ge_3B . Para o diagrama calculado, a partir da extrapolação dos binários, é possível verificar um equilíbrio entre as fases Ta_3B_2 , (Ta), αTa_3Ge e Ta_5Ge_3 .

2) A seção calculada apresenta, ainda, a estabilidade da fase Ta_5B_6 , gerando um triângulo de equilíbrio de fases ($TaGe_2 + TaB_{rt} + Ta_5B_6$) que não está presente na versão experimental de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976), uma vez que esta fase não era considerada estável no sistema binário Ta-B até então.

3) Uma outra diferença importante é que na região próxima do binário Ge-B no sistema calculado, há três *tie-triangles*: $Ta_3B_4 + TaGe_2 + TaB_2$; $TaGe_2 + TaB_2 + (Ge)$; $TaB_2 + (Ge) + (B)$, enquanto que no sistema proposto experimentalmente existem os seguintes equilíbrios: $TaB + (Ge) + Ta_3B_4$; $Ta_3B_4 + (Ge) + TaB_2$; $TaB_2 + (Ge) + (B)$. Essa diferença pode ser explicada pelo fato do sistema Ge-B ter sido calculado através da extrapolação dos sistemas unários. Portanto, conforme já considerado, essa região do sistema ternário pode não estar adequadamente descrita.

Verifica-se que a relação de equilíbrio entre as fases mostrada nos *tie-triangles* se mantém nas seções calculadas a 700 °C (Figura 6 (a)) e 1200 °C (Figura 6 (b)), exceto a fase L que se apresenta no vértice do Ge, uma vez que esta seção está acima do ponto de fusão desse elemento (938,3 °C). Na seção isotérmica a 2000 °C (Figura 6 (c)) observa-se a presença da fase Ta_2B em equilíbrio com (Ta) e Ta_3B_2 , gerando um novo *tie-triangle*. Além disso, a fase L aumenta significativamente sua estabilidade (quando comparado à seção 1200 °C, a fase L na seção a 2000 °C entra em equilíbrio com as fases: Ta_5Ge_3 , Ta_5Ge_3B , TaB, Ta_5B_6 , TaB_2 e (B)).

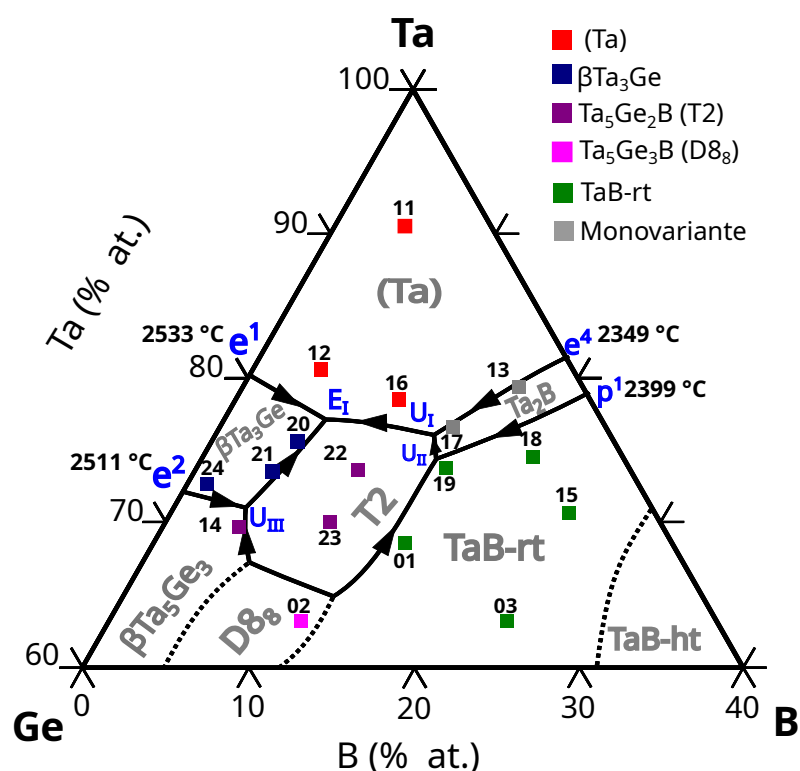
6.2 Estudo da projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B

Esta seção é dedicada à avaliação microestrutural das ligas confeccionadas na região rica em Ta, conforme descrito no Capítulo 5, juntamente com a reinterpretação das amostras produzidas em Silva (2011), a fim de propor a projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B. Para apresentar a composição das 17 ligas, foi utilizada a Tabela 15, onde estão apresentadas suas massas juntamente com as informações referentes às perdas de massa. Vale ressaltar que as perdas de massa destas amostras são importantes e a hipótese levantada é que há perda preferencial de Ge, pois este elemento apresentar alta pressão de vapor. A Figura 7 apresenta uma proposta para a projeção *liquidus* na região rica em Ta juntamente com as indicações das composições das ligas confeccionadas.

Tabela 15 – Identificação e composição (at. %) das ligas que foram utilizadas no presente trabalho

Liga	Composição Nominal (%)			Composição Real (%)			Massa Total (g)	Perda de Massa (%)
	Ta	Ge	B	Ta	Ge	B		
1	68	16	16	67,9	16,0	16,1	3,9134	2,17
2	63	25	12	62,5	25,0	12,5	3,9443	1,39
3	63	12	25	62,5	12,5	25,0	3,9033	2,42
11	90	5	5	90,3	4,0	5,7	1,9600	0,23
12	80	15	5	81,5	12,9	5,6	1,8625	0,39
13	79	4	17	77,8	4,1	18,1	1,9493	0,67
14	70	25	5	71,1	22,6	6,4	1,7507	0,79
15	69	5	26	70,7	4,0	25,3	1,9436	0,47
16	78	12	10	77,2	12,4	10,4	1,0105	3,93
17	76	9	15	74,4	10,2	15,4	1,0031	4,72
18	74	6	20	74,0	6,3	19,7	1,0142	3,09
19	73	12	15	73,0	11,7	15,3	1,0004	2,96
20	75	19	6	73,6	20,5	6,0	1,0155	3,76
21	74	21	5	73,5	20,8	5,7	1,0021	2,67
22	73	17	10	73,2	16,9	9,9	0,9900	3,35
23	70	20	10	68,6	21,0	10,4	0,9950	3,85
24	72	26	2	71,4	26,6	2,0	1,0110	3,40

Fonte: Autor próprio.

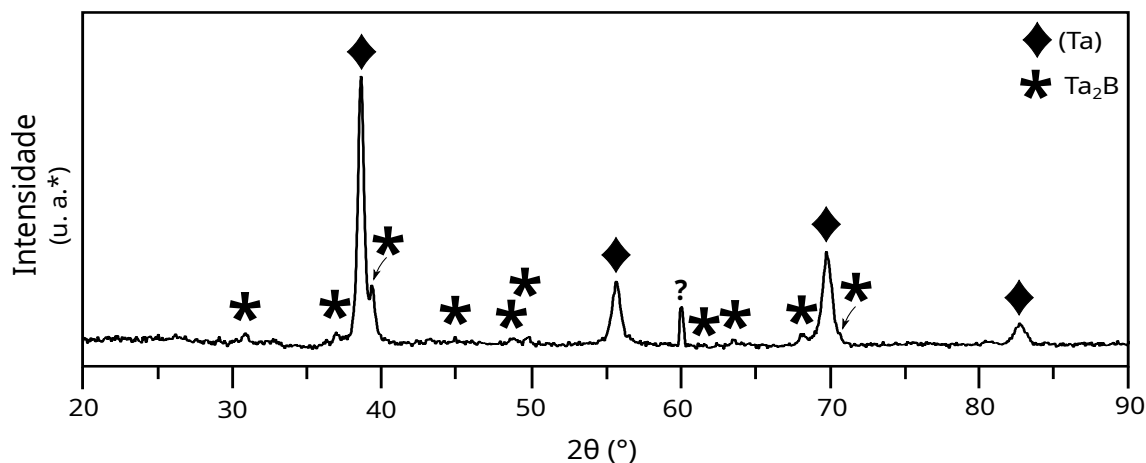
Figura 7 – Projeção *liquidus* do ternário Ta-Ge-B na região rica em Ta

Fonte: Autor próprio.

6.2.1 Amostras com precipitação primária de (Ta)

A Figura 8 exibe o difratograma de raios X da liga 11, apresentando picos relativos às fases (Ta) e Ta₂B e um pico em $2\theta = 60^\circ$ não pode ser indexado a nenhuma das fases estudadas neste trabalho. Na Figura 9 são apresentadas as micrografias (MEV/ERE (Elétrons Retroespalhados)) da liga 11 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A microestrutura da liga exibe uma região clara, de estrutura dendrítica, e uma região escura interdendrítica. O fato da região dendrítica ser mais clara indica que essa é a região relativa à fase (Ta). Em algumas das regiões interdendríticas, como na destacada, é possível observar morfologia típica de um microconstituente eutético, formado pelas fases (Ta) + Ta₂B, identificadas pelo DRX. Vale ressaltar que a técnica de EDS não pode ser utilizada para identificação das fases nas micrografias devido a presença do elemento B nas ligas, impossibilitando a quantificação adequada dos elementos. Portanto, a análise microestrutural da liga 11 indica que a sua solidificação inicia-se com a formação de precipitados primários de (Ta) seguida pela formação simultânea de (Ta) + Ta₂B, formando um microconstituente do tipo eutético de acordo com a monovariante e^4-U_I , apresentada na Figura 7.

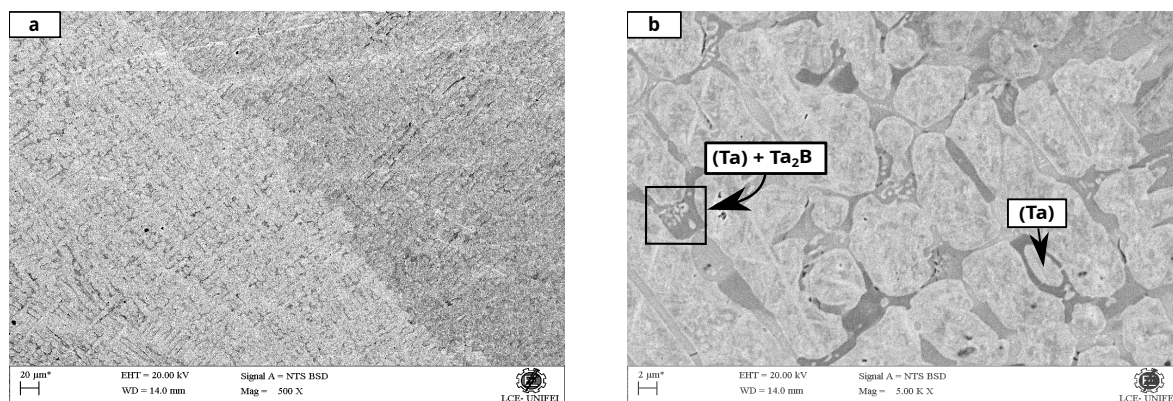
Figura 8 – Difratograma de raios X da liga 11 no estado bruto de fusão



* u.a. (Unidades Arbitrárias)

Fonte: Autor próprio.

Figura 9 – Micrografia da liga 11, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



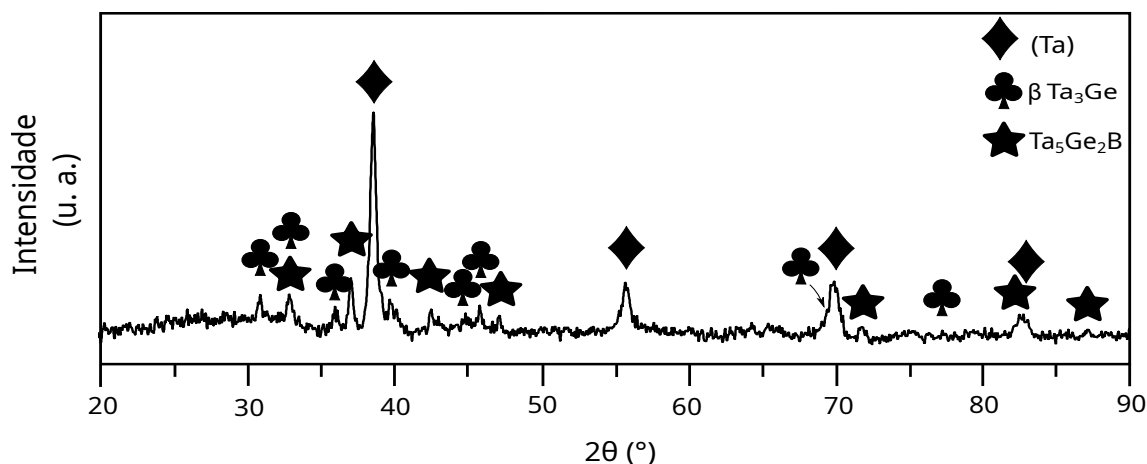
(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

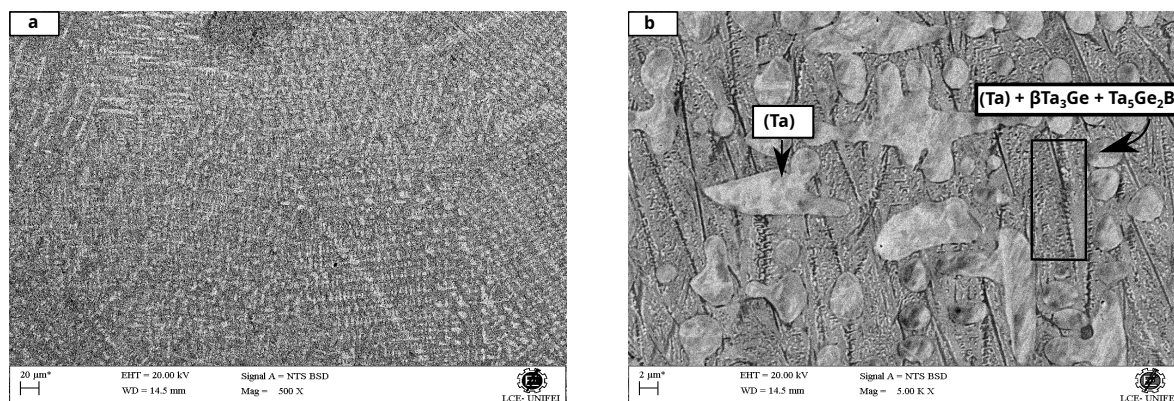
A Figura 10 exibe o difratograma de raios X da liga 12, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. A presença de picos relacionados a Ta₅Ge₂B indica que essa fase está em equilíbrio com o líquido e, portanto, é possível confirmar a sua estabilidade conforme indicado no trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976). Na Figura 11 são apresentadas as micrografias (MEV/ERE) da liga 12 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A análise microestrutural da liga 12 revela quantidades inferiores de precipitados primários de (Ta), quando comparada à liga 11 e uma fração maior de uma região de morfologia eutética. Após a precipitação primária de (Ta), a composição do líquido desta liga provavelmente seguiu em direção da invariante E_I, com formação simultânea de (Ta) + β Ta₃Ge + Ta₅Ge₂B (E_I). Vale ressaltar que a interpretação da microestrutura da região interdendrítica desta amostra é baseada nas informações das amostras apresentadas subsequentemente a este parágrafo.

Figura 10 – Difratograma de raios X da liga 12 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 11 – Micrografia da liga 12, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



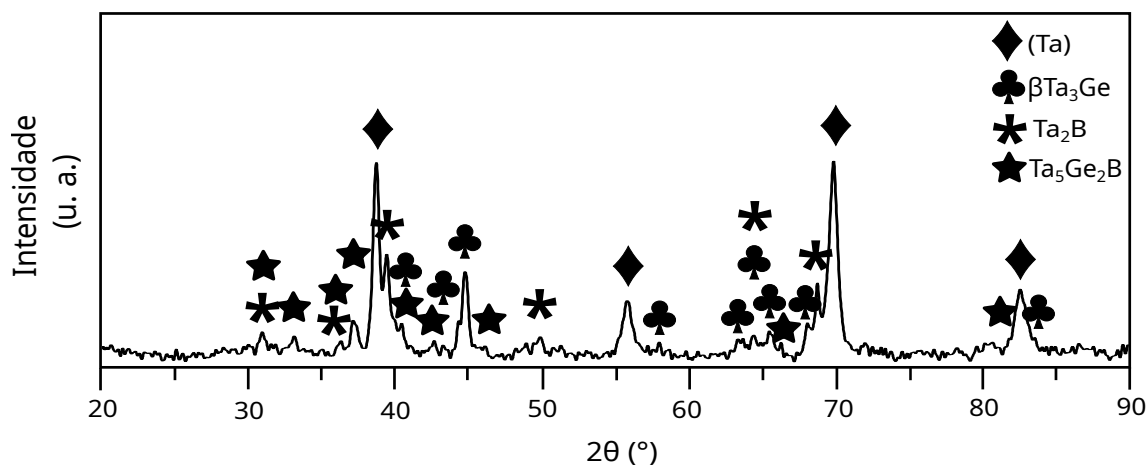
(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

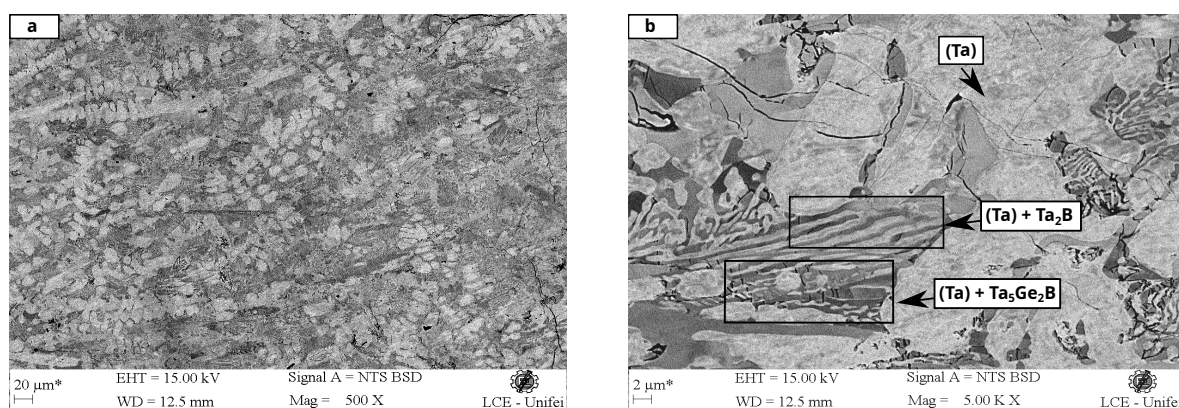
A Figura 12 exibe o difratograma de raios X da liga 16, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge, Ta₂B e Ta₅Ge₂B. Na Figura 13 são apresentadas as micrografias (MEV/ERE) da liga 16 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A microestrutura da liga exibe uma região clara, de estrutura dendrítica, e uma região escura interdendrítica. O fato da região dendrítica ser mais clara indica que esta é a região relativa à fase (Ta). Em algumas das regiões interdendríticas, como na destacada (mais grosseira), é possível observar morfologia típica de um microconstituente eutético, provavelmente formado pelas fases (Ta) + Ta₂B. Em uma outra região destacada na micrografia é possível identificar a presença de, ao menos, três fases. A análise microestrutural da liga 16 indica que a sua solidificação inicia-se com a formação de precipitados primários de (Ta), seguida provavelmente pela formação simultânea de (Ta) + Ta₂B, formando um microconstituente do tipo eutético de acordo com a monovariante e^4 -U_I e, provavelmente, seguiu para a monovariante U_I-E_I, formando simultaneamente (Ta) + Ta₅Ge₂B. Por outro lado, esta imagem não permite identificar com clareza a sequência de solidificação desta liga.

Figura 12 – Difratoograma de raios X da liga 16 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 13 – Micrografia da liga 16, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

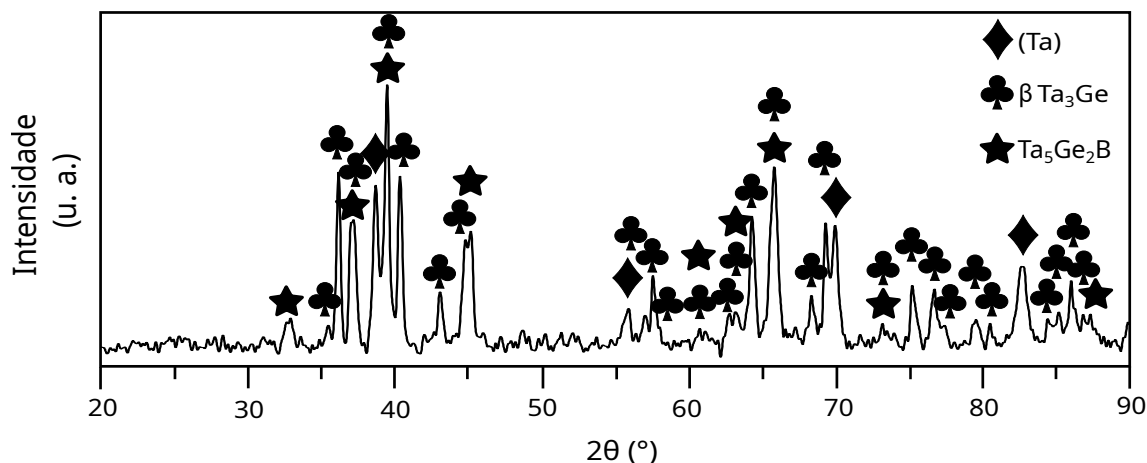
Fonte: Autor próprio.

6.2.2 Amostras com precipitação primária de β Ta₃Ge

A Figura 14 exibe o difratograma de raios X da liga 20, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge, Ta₅Ge₂B. A Figura 15 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 20 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 10000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários relacionados a fase β Ta₃Ge e um microconstituente com características de eutético ternário contendo as fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. Portanto, a análise microestrutural da liga 20 indica que a sua solidificação inicia-se com a formação de precipitados primários de β Ta₃Ge seguida pela formação simultânea de (Ta) + β Ta₃Ge + Ta₅Ge₂B, formando um microconstituente do tipo eutético ternário. Ou seja, a reação envolvendo as fases L, (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B é do tipo Classe I, sugerindo a invariante E_I apresentada na Figura 7. Uma análise via EDS

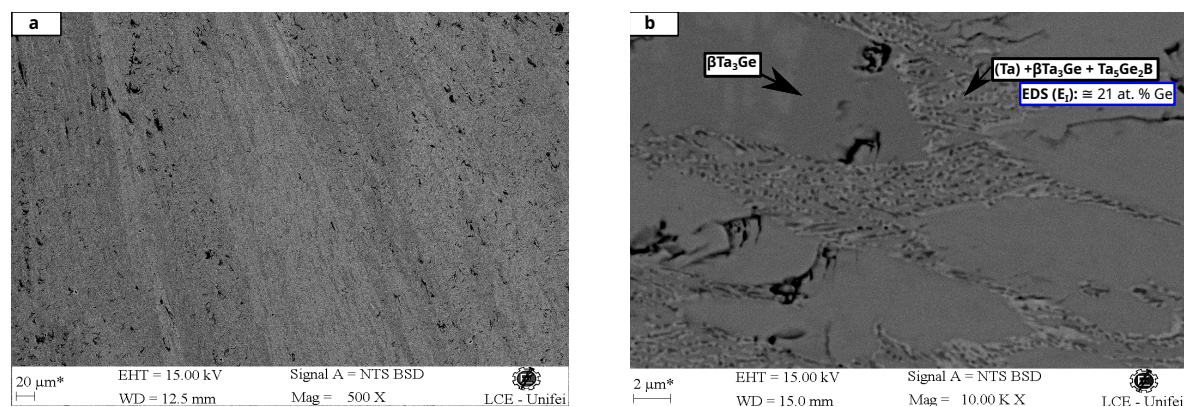
na área da região eutética indica uma composição de 21 at. % Ge (mensurando apenas a energia relativa aos elementos Ta e Ge).

Figura 14 – Difratoograma de raios X da liga 20 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 15 – Micrografia da liga 20, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



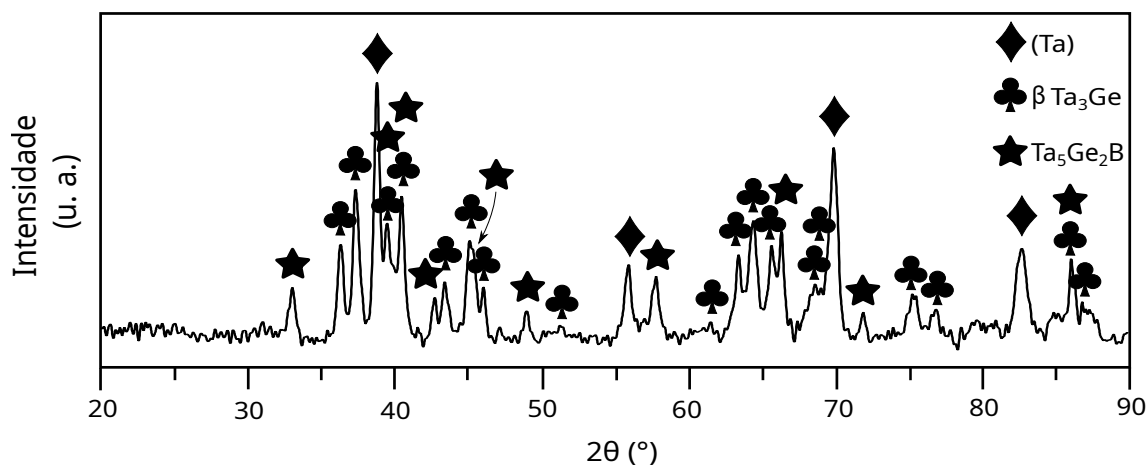
(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 10000 X.

Fonte: Autor próprio.

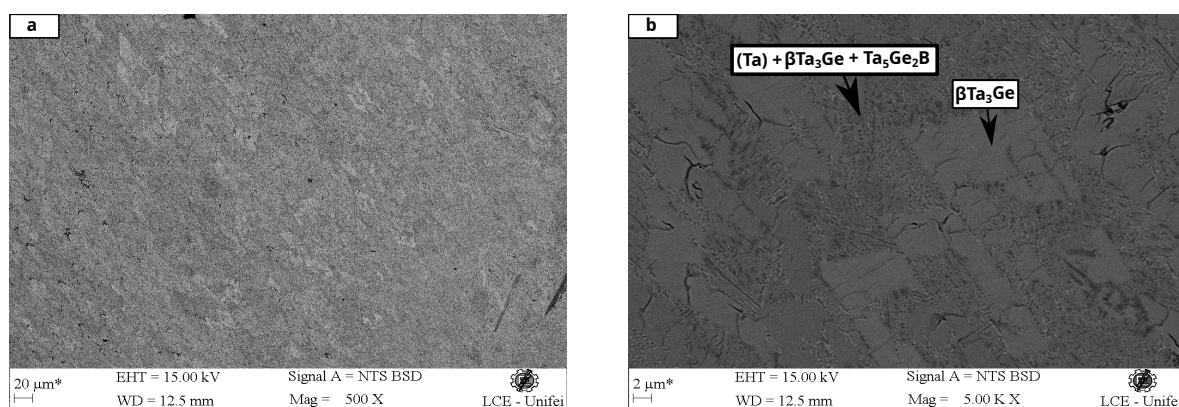
A Figura 16 exibe o difratograma de raios X da liga 21, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. A Figura 17 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 21 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários relacionados a fase β Ta₃Ge e o microconstituente eutético ternário, semelhante ao da liga 20, contendo as fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. Portanto, a análise microestrutural da liga 21 indica que a sua solidificação se inicia com a formação de precipitados primários de β Ta₃Ge e termina pela formação simultânea de (Ta) + β Ta₃Ge + Ta₅Ge₂B, de um microconstituente eutético ternário corroborando a natureza da reação invariante E₁ apresentada na Figura 7.

Figura 16 – Difratograma de raios X da liga 21 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 17 – Micrografia da liga 21, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

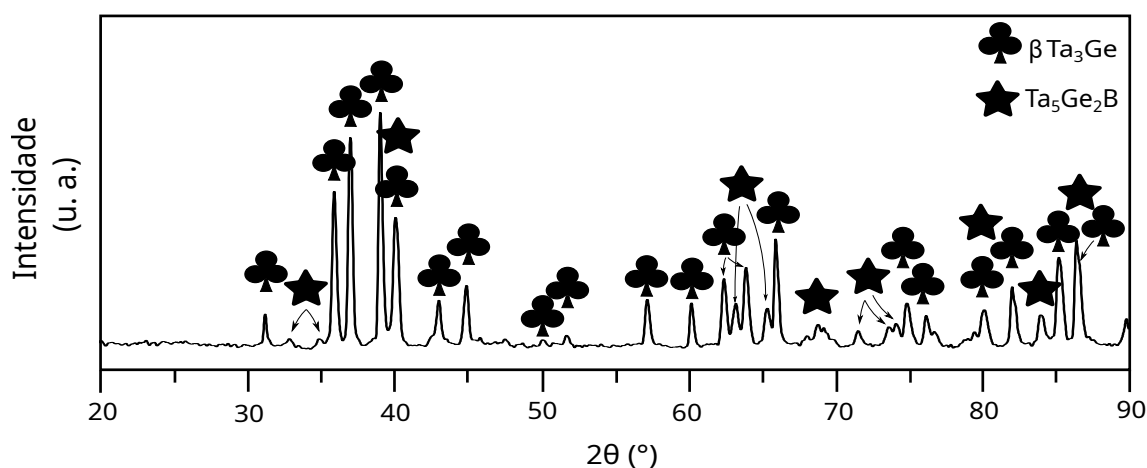
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 18 exibe o difratograma de raios X da liga 24, apresentando picos relativos às fases β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. A Figura 19 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 24 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia, para a região interdendrítica, é possível propor duas hipóteses: (1) observa-se a presença de uma fração volumétrica importante de precipitados primários relacionados a fase β Ta₃Ge e microconstituente eutético ternário contendo as fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. A análise microestrutural da liga 24 indica que o seu caminho de solidificação se dá com o início da formação de precipitados primários de β Ta₃Ge e termina com a formação simultânea de (Ta) + β Ta₃Ge + Ta₅Ge₂B, sugerindo novamente o eutético ternário E_I. Este caminho de solidificação não era esperado para esta liga devido a formação congruente da fase β Ta₃Ge que pode ser observado na figura do binário Ta-Ge (Figura 1). Esperava-se, portanto, que esta liga tivesse o seu caminho de solidificação na

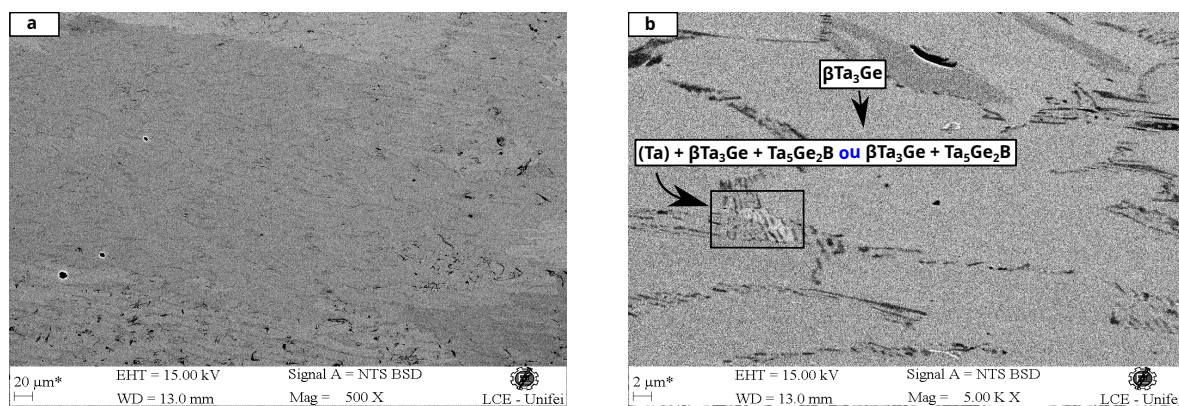
direção oposta à região rica em Ta; (2) a outra hipótese é o processo de solidificação teve início com a formação de precipitados de β Ta₃Ge e tenha terminado com a formação simultânea de β Ta₃Ge + Ta₅Ge₂B, sobre a monovariante U_{III}-E_I. Neste caso, a região mais clara seria justificada pelo efeito do contraste proporcionado pelo MEV.

Figura 18 – Difratoograma de raios X da liga 24 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 19 – Micrografia da liga 24, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

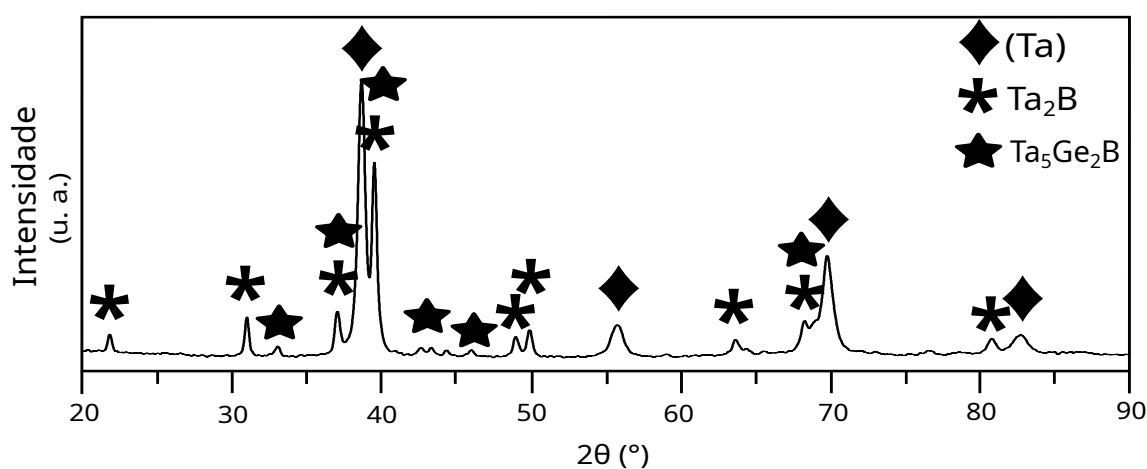
Fonte: Autor próprio.

6.2.3 Formação concomitante das fases (Ta) e Ta₂B

A Figura 20 exibe o difratograma de raios X da liga 13, apresentando picos relativos às fases (Ta), Ta₂B e Ta₅Ge₂B. A Figura 21 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 13 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A liga 13 apresenta microestrutura do tipo eutética, onde a fase mais clara provavelmente se trata do (Ta) enquanto que a mais escura não pode, em um primeiro momento, ser distinguida

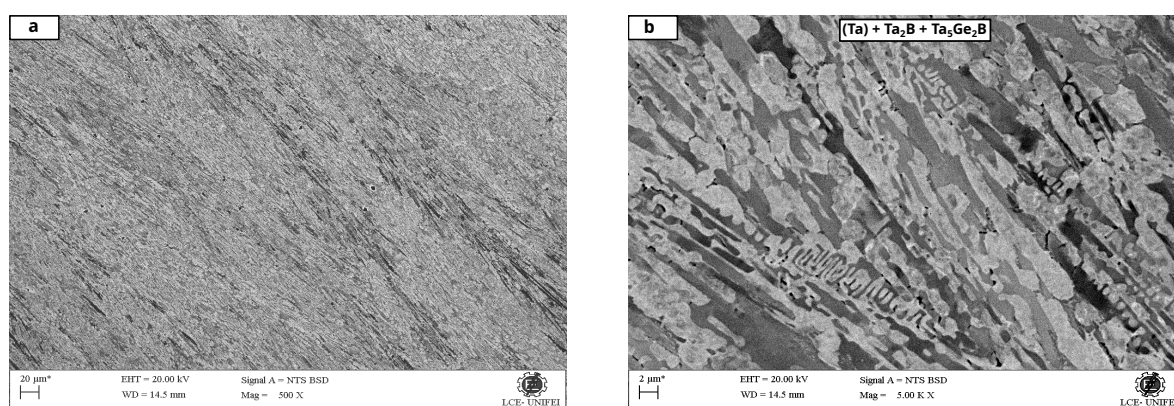
entre Ta_2B e Ta_5Ge_2B (ambas identificadas por DRX). Uma análise por mapeamento (EDS) foi realizado nesta liga (Figura 22) revelando que algumas regiões mais escuras na micrografia possuem teores maiores de Ge enquanto que outras, de mesma tonalidade, possuem teores menores. Isto é um indicativo que na micrografia há uma mistura entre dois microconstituintes diferentes e sugerindo que a sua solidificação foi iniciada diretamente com a formação simultânea de $(Ta) + Ta_2B$, indicando uma natureza do tipo eutética para a monovariante e^4-U_I , seguindo para a formação simultânea entre $(Ta) + Ta_5Ge_2B$, indicando também uma natureza do tipo eutética para a monovariante U_I-E_I .

Figura 20 – Difratoograma de raios X da liga 13 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 21 – Micrografia da liga 13, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão

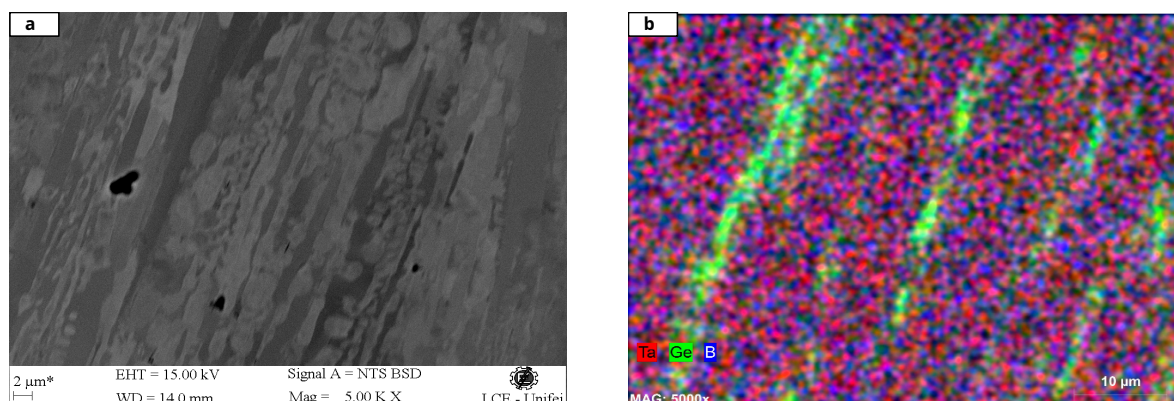


(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

Figura 22 – Micrografias da liga 13, no estado bruto de fusão, obtida via MEV: Imagem no modo (a) ERE e (b) mapeamento por EDS



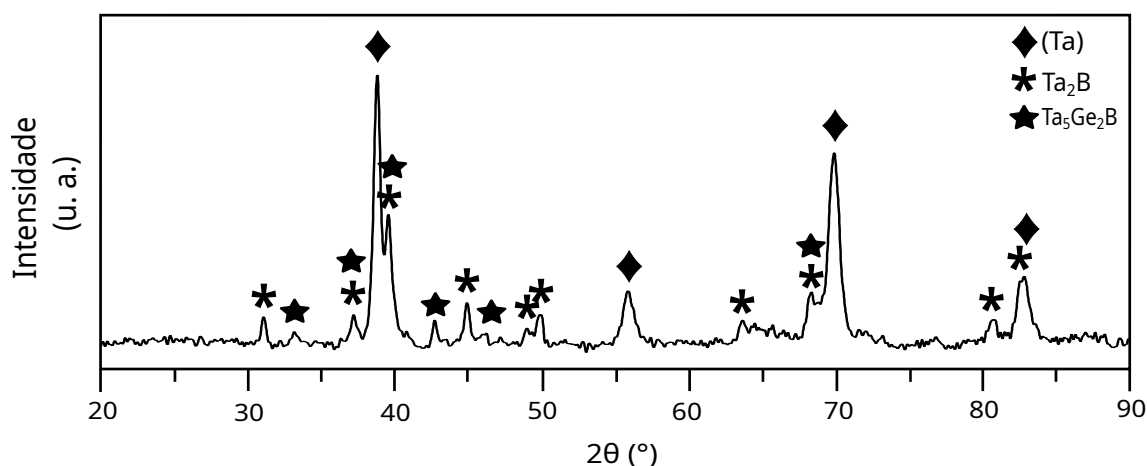
(a) Ampliação de 5000 X no modo ERE.

(b) Ampliação de 5000 X no modo mapeamento por EDS.

Fonte: Autor próprio.

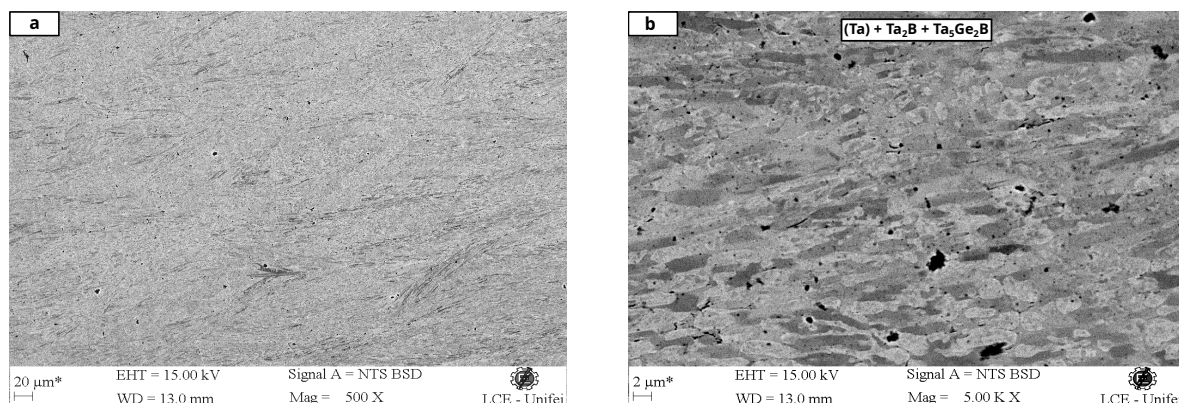
A Figura 23 exibe o difratograma de raios X da liga 17, apresentando picos relativos às fases: (Ta), Ta_2B e Ta_5Ge_2B . A Figura 24 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 17 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A microestrutura é semelhante à da liga 13. Isto indica que a monovariante e^4-U_I deve passar pela composição desta liga. A diferença morfológica do microconstituente do tipo eutético entre as ligas 17 e 13, provavelmente, é devida às diferentes direções de corte das amostras em relação a direção de solidificação. A liga 13 (anterior), provavelmente, foi seccionada em uma direção paralela a extração de calor enquanto que a liga 17 foi seccionada em uma direção perpendicular a extração de calor. A análise por mapeamento EDS para esta liga apresentou características semelhantes a da liga 13, com algumas regiões de tonalidade mais escura apresentando mais Ge do que outras.

Figura 23 – EDS da liga 17 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 24 – Micrografia da liga 17, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

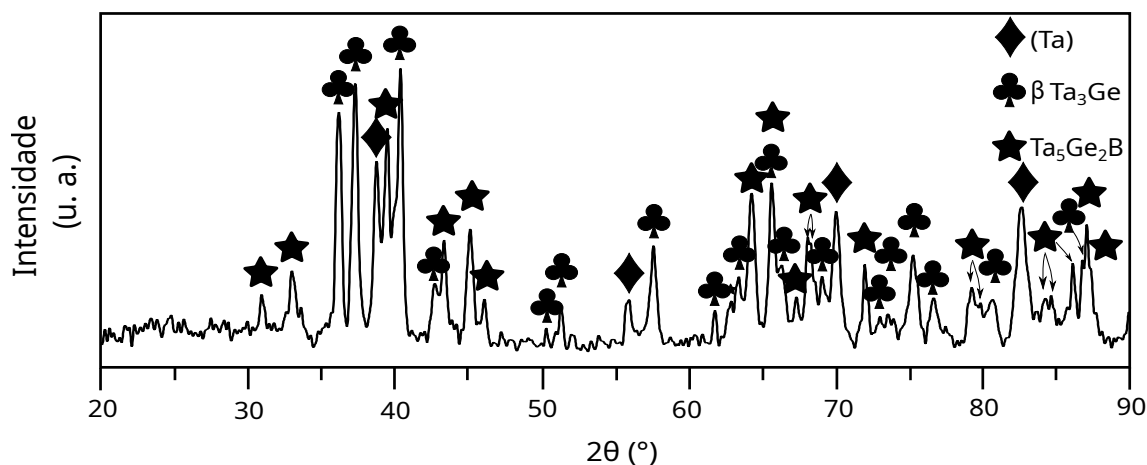
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

6.2.4 Amostras com precipitação primária de Ta_5Ge_2B

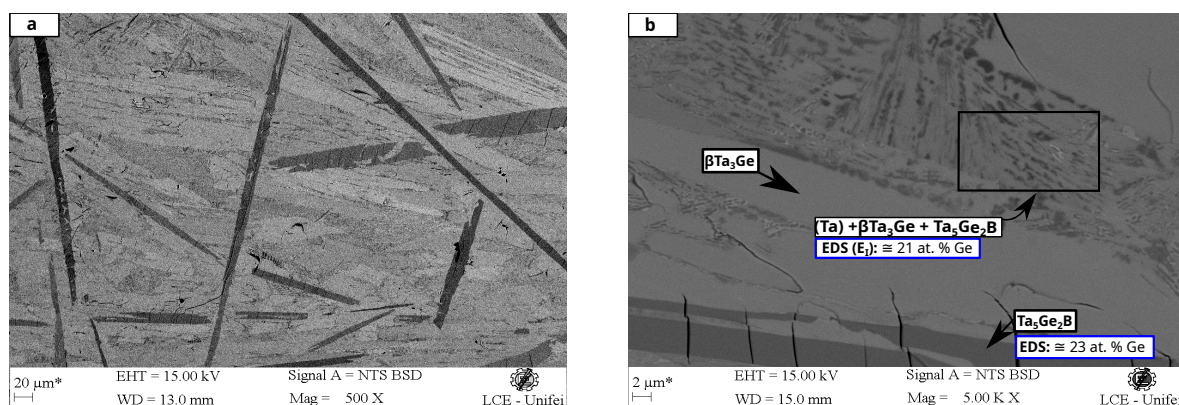
A Figura 25 exibe o difratograma de raios X da liga 23, apresentando picos relativos às fases (Ta), βTa_3Ge e Ta_5Ge_2B . A Figura 26 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 23 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia, é possível observar a presença de precipitados primários relacionados a fase Ta_5Ge_2B e um microconstituente do tipo eutético ternário, contendo as fases (Ta), βTa_3Ge e Ta_5Ge_2B . Uma análise via EDS na área da região eutética indica uma composição de 21 at. % Ge (mensurando apenas a energia relativa aos elementos Ta e Ge), um valor semelhante ao encontrado na liga 20, sugerindo se tratar do mesmo eutético ternário E_I . Uma outra região, cinza intermediária, indicada na micrografia é associada a fase βTa_3Ge . A formação deste região contendo apenas esta fase pode ser explicado por uma baixa declividade da superfície *liquidus* na região de precipitação primária βTa_3Ge . A solidificação rápida desta liga deve levar a composição do liquido para uma região de precipitação de βTa_3Ge que em seguida seguiria paralelo a monovariante $U_{III}-E_I$, o que estaria em acordo com as ligas 20 e 21, que apesar de terem uma composição próxima a esta monovariante, apresentam apenas precipitação primária de βTa_3Ge e a solidificação termina diretamente no eutético ternário E_I .

Figura 25 – Difratoograma de raios X da liga 23 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 26 – Micrografia da liga 23, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



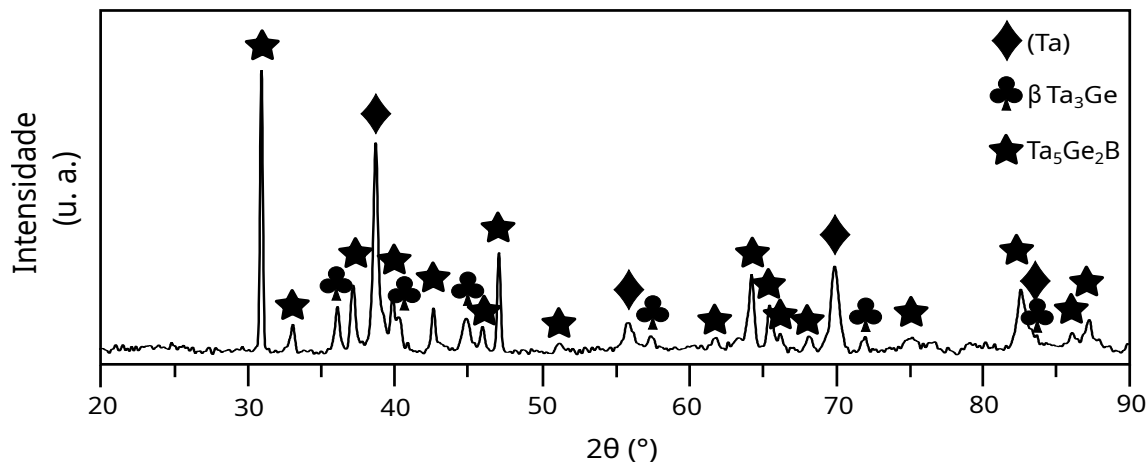
(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

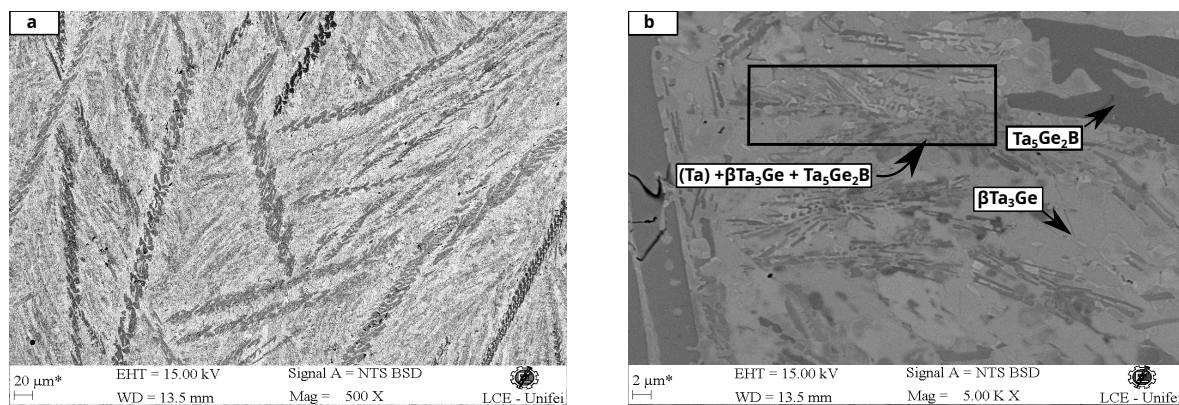
A Figura 27 exibe o difratograma de raios X da liga 22, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. A Figura 28 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 22 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários relacionados à fase Ta₅Ge₂B e uma região contendo as três fases está destacada na micrografia. Esta região está associada a formação de um eutético ternário (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B (E₁). A imagem com menor ampliação sugere uma possível formação simultânea entre a fase (Ta) e Ta₅Ge₂B, o que poderia indicar que esta liga tem sua precipitação iniciada na monovariante E₁-U₁.

Figura 27 – Difratoograma de raios X da liga 22 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 28 – Micrografia da liga 22, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

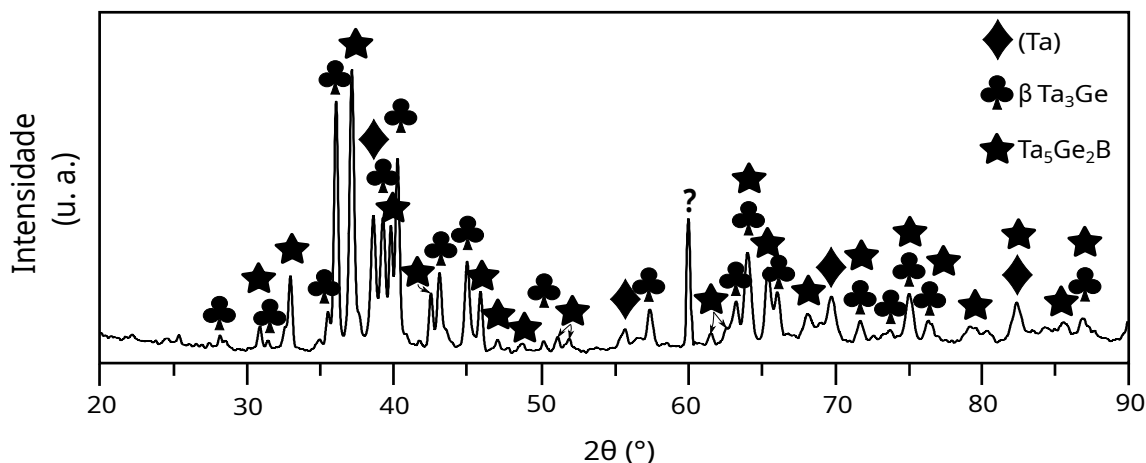
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 29 exibe o difratograma de raios X da liga 14, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge e Ta₅Ge₂B. Assim como na amostra da liga 11, um pico não identificado em $2\theta = 60^\circ$ pode ser observado. A Figura 30 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 14 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários provavelmente relacionados a fase Ta₅Ge₂B, envelopada por uma fase mais clara, possivelmente a fase β Ta₃Ge e, por fim, a solidificação termina com a formação de um microconstituente do tipo eutético, provavelmente associado a reação invariante E_I. A sequência de solidificação desta liga indica uma precipitação primária de Ta₅Ge₂B, o que não era esperado e pode estar associado à perda de massa durante o processo de fusão e que, portanto, leva sua composição para o campo de precipitação primária desta fase Figura 7. A solidifi-

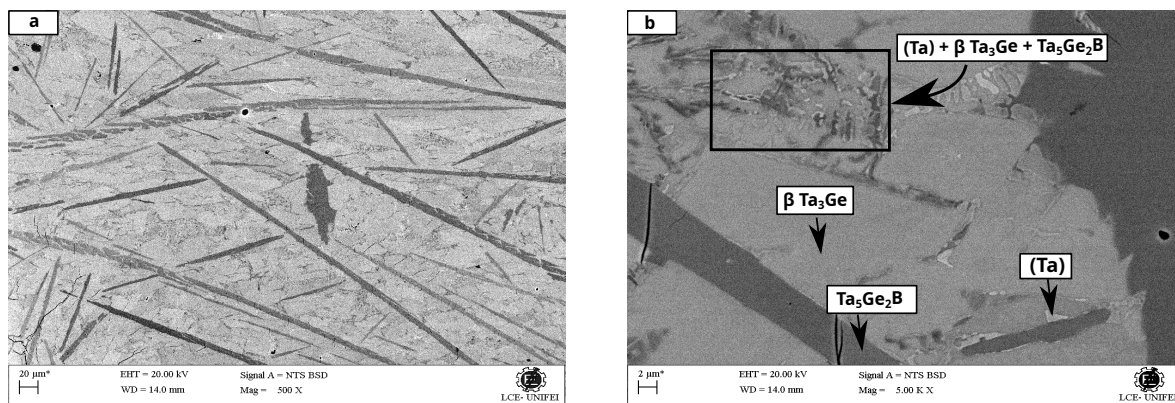
cação prossegue, entrando no campo de precipitação primária de β Ta₃Ge, de maneira semelhante a liga 23, terminado sua solidificação na invariante E_I.

Figura 29 – Difratoograma de raios X da liga 14 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 30 – Micrografia da liga 14, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

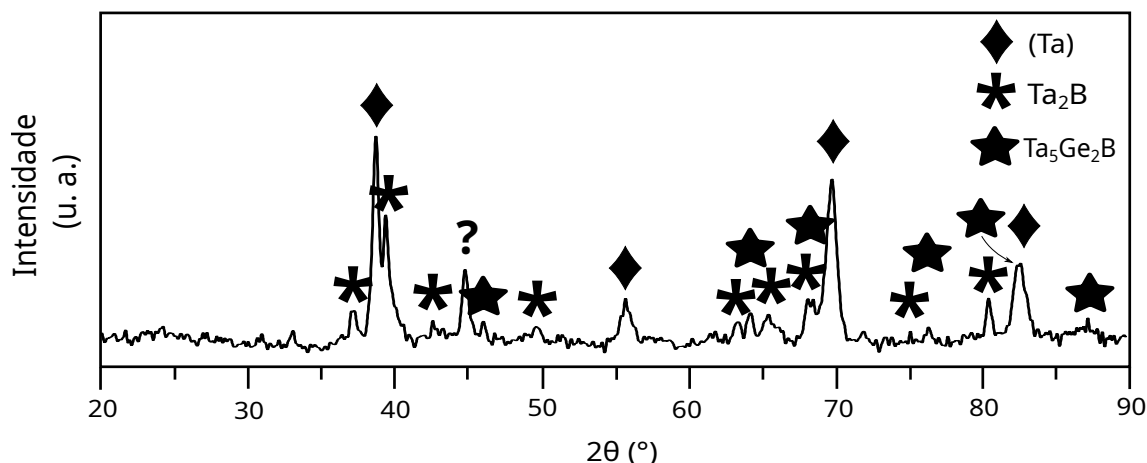
Fonte: Autor próprio.

6.2.5 Amostras com precipitação primária de TaB-rt

A Figura 31 exibe o difratograma de raios X da liga 19, apresentando picos relativos às fases (Ta), Ta₂B e Ta₅Ge₂B. Um pico não identificado em aproximadamente $2\theta = 45^\circ$ também pode ser observado. A Figura 32 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 19 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. Apesar do DRX não apresentar picos referentes a fase TaB-rt (devido a baixa fração volumétrica), a liga 19 apresenta precipitados primários que podem estar associados a esta fase. Na microestrutura é possível observar, também, um microconstituente do tipo eutético, provavelmente

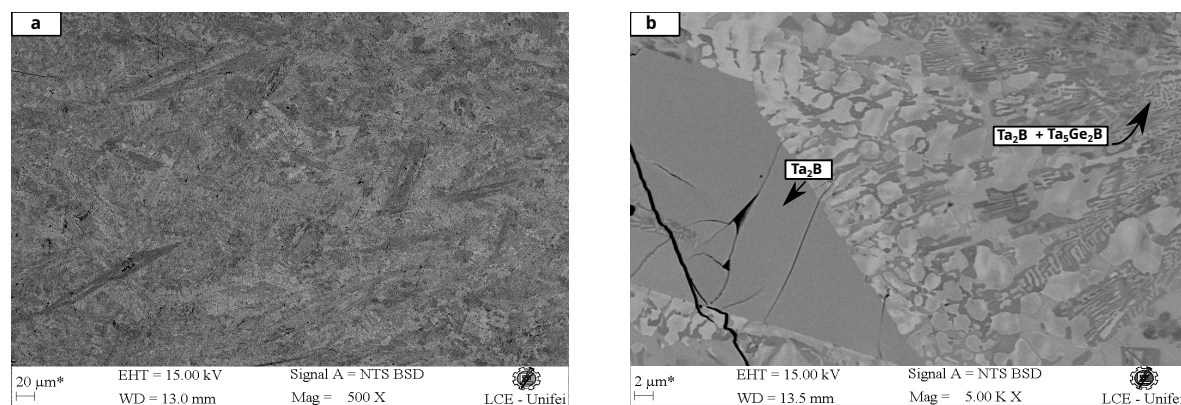
formado na monovariante U_{II} - U_I entre as fases Ta_5Ge_2B e Ta_2B . É possível que a microestrutura desta liga apresente também um microconstituente contendo (Ta) formado na monovariante U_I - E_I .

Figura 31 – Difratoograma de raios X da liga 19 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 32 – Micrografia da liga 19, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

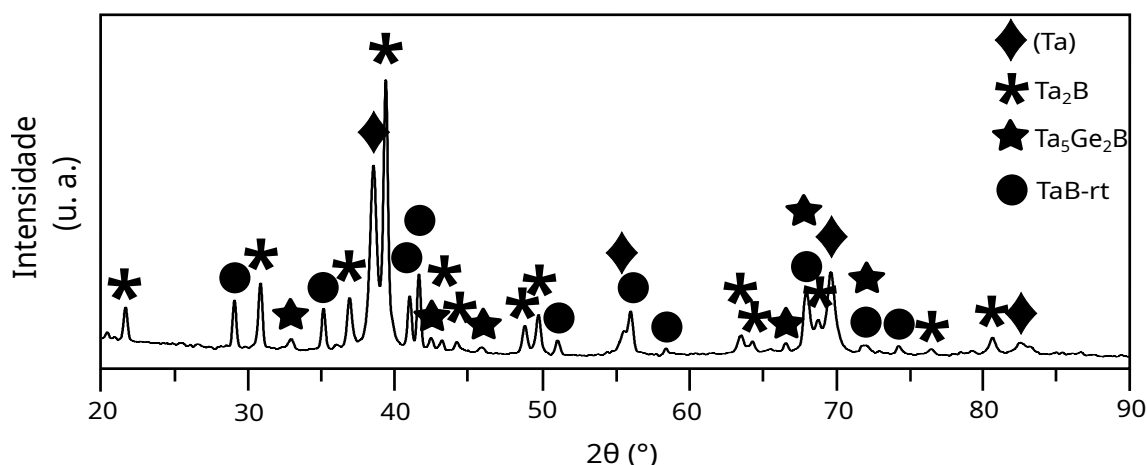
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 33 exibe o difratograma de raios X da liga 15, apresentando picos relativos às fases (Ta), Ta_2B , Ta_5Ge_2B e TaB -rt. A Figura 34 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 15 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A micrografia apresenta regiões de precipitados primários relacionados a fase TaB -rt envolvida por uma fase clara, possivelmente a fase Ta_2B . É possível observar também uma região com morfologia característica eutética contendo as fases (Ta) e Ta_2B . A sequência de solidificação desta liga indica uma precipitação primária de TaB -rt e, portanto, sua composição deve estar no campo de precipitação primária desta fase (Figura 7). A solidificação deve

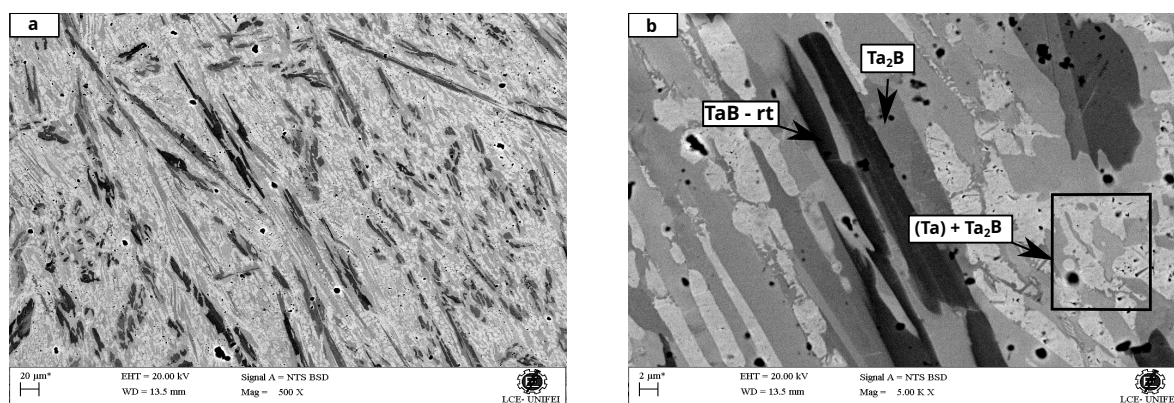
prosseguir entrando no campo de precipitação primária de Ta_2B indicando que a monovariante p^1-U_{II} , entre as fases $TaB-rt$ e Ta_2B , é do tipo peritética. E, por fim, a solidificação termina com a formação de um microconstituente do tipo eutético, contendo as fases $(Ta) + Ta_2B$, confirmando a natureza eutética da monovariante e^4-U_I .

Figura 33 – Difratoograma de raios X da liga 15 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 34 – Micrografia da liga 15, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

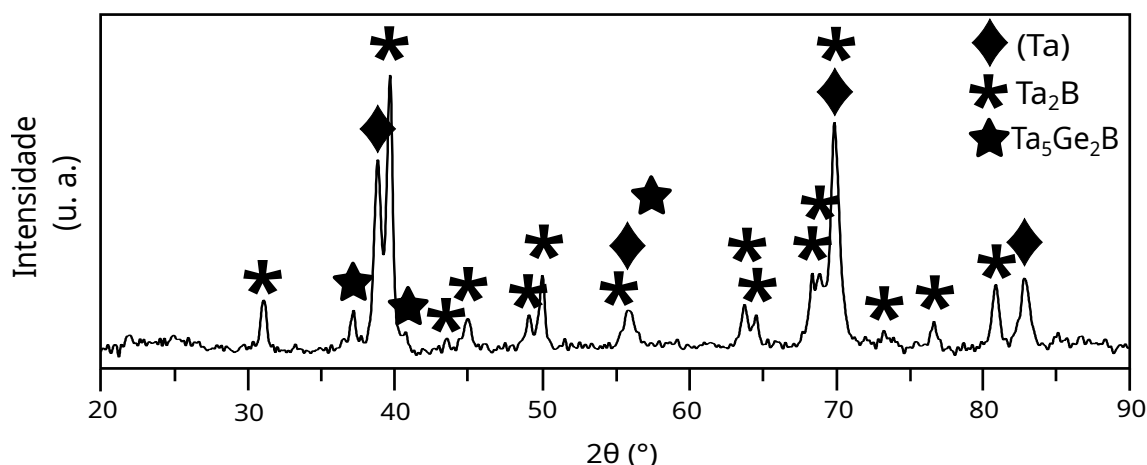
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 35 exibe o difratograma de raios X da liga 18, apresentando picos relativos às fases (Ta) , Ta_2B e Ta_5Ge_2B . A Figura Subfigure 36 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 18 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. A micrografia apresenta regiões de precipitados primários relacionados associados a fase Ta_2B e uma região com morfologia característica eutética contendo as fases (Ta) e Ta_2B e possível região contendo a fase ternária Ta_5Ge_2B . Para a composição desta liga não é esperado haver precipitação primária de Ta_2B isso pode estar associado a perda de massa que levou

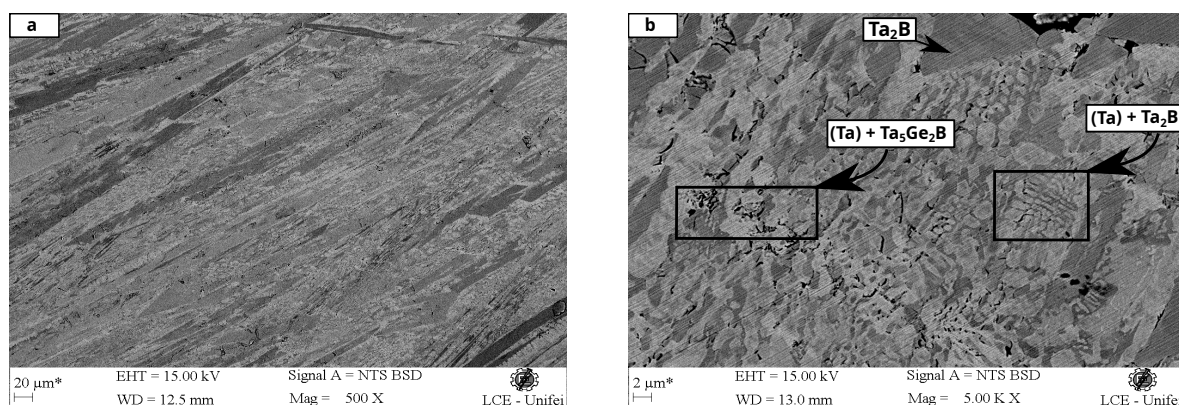
a composição desta liga para a região de precipitação primária desta fase. A sequência de solidificação desta liga indica uma precipitação primária de Ta_2B , a solidificação avança com a formação de um microconstituente do tipo eutético, contendo as fases (Ta) + Ta_2B , confirmando a natureza eutética da monovariante e^4-U_I e, provavelmente, termina na monovariante U_I-E_I .

Figura 35 – Difratoograma de raios X da liga 18 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 36 – Micrografia da liga 18, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

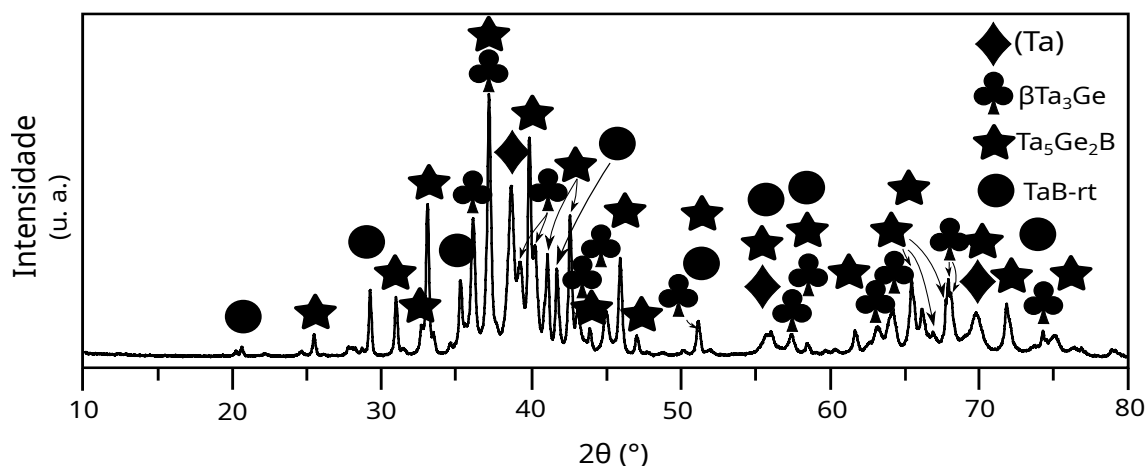
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 8 exibe o difratograma de raios X da liga 01, apresentando picos relativos às fases (Ta), Ta_5Ge_2B , βTa_3Ge e TaB-rt. A Figura 38 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 01 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários relacionados a fase TaB-rt, envolvidos por Ta_5Ge_2B e a formação de um microconstituente do tipo eutético, contendo as fases (Ta) e βTa_3Ge . A análise microestrutural da

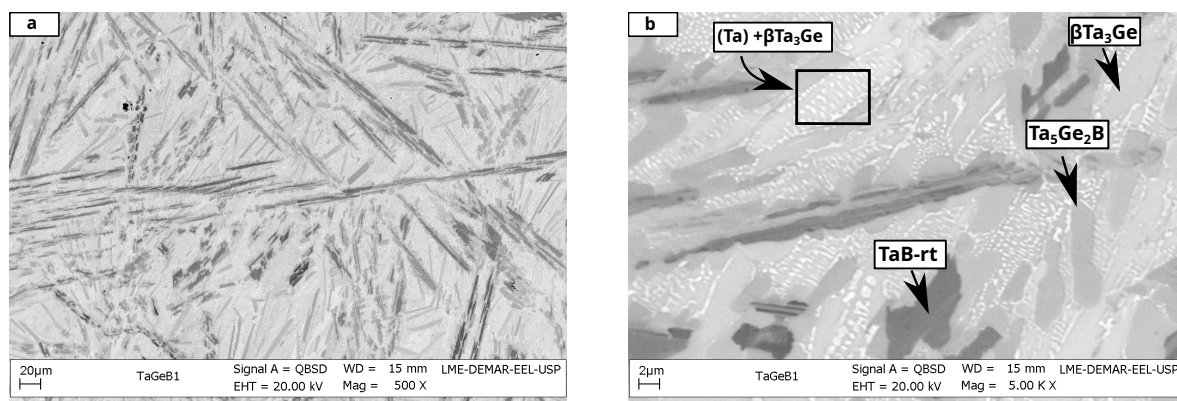
liga 01 indica que a sua solidificação inicia-se com a formação de precipitados primários de TaB-rt, seguida pela precipitação de Ta₅Ge₂B, entrando na região de precipitação de β Ta₃Ge e finalizando com a precipitação simultânea de (Ta) + β Ta₃Ge, formando um microconstituente eutético de acordo com a monovariante e¹-E_I, apresentada na Figura 7.

Figura 37 – Difratoograma de raios X da liga 01 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 38 – Micrografia da liga 01, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

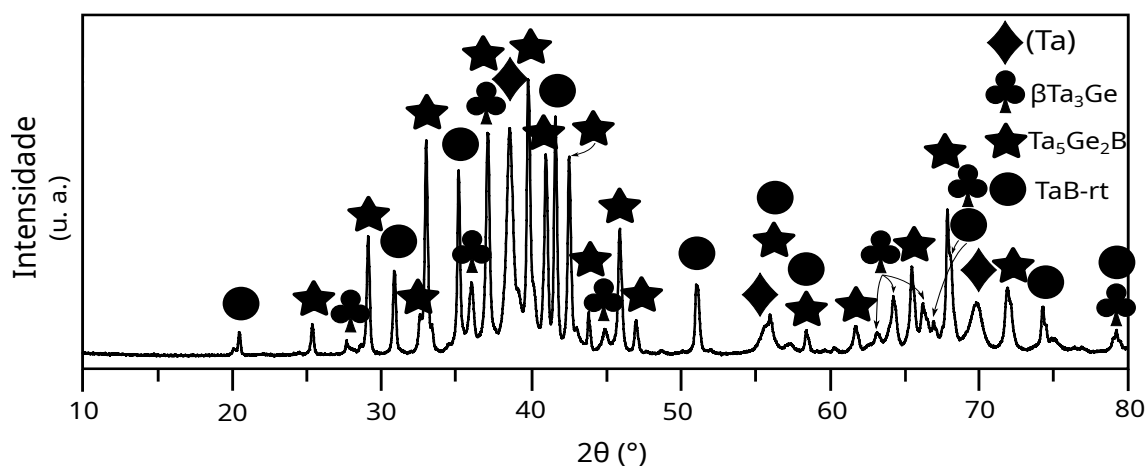
(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

A Figura 39 exibe o difratograma de raios X da liga 03, apresentando picos relativos às fases (Ta), β Ta₃Ge, TaB e Ta₅Ge₂B. A Figura 40 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 03 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 3000x. O caminho de solidificação desta liga deve ser similar ao da liga 01, com a presença de precipitados primários relacionados a fase TaB-rt, envolvidos por Ta₅Ge₂B, porém, ao invés da formação de um microconstituente do tipo eutético, há a presença de regiões associadas a

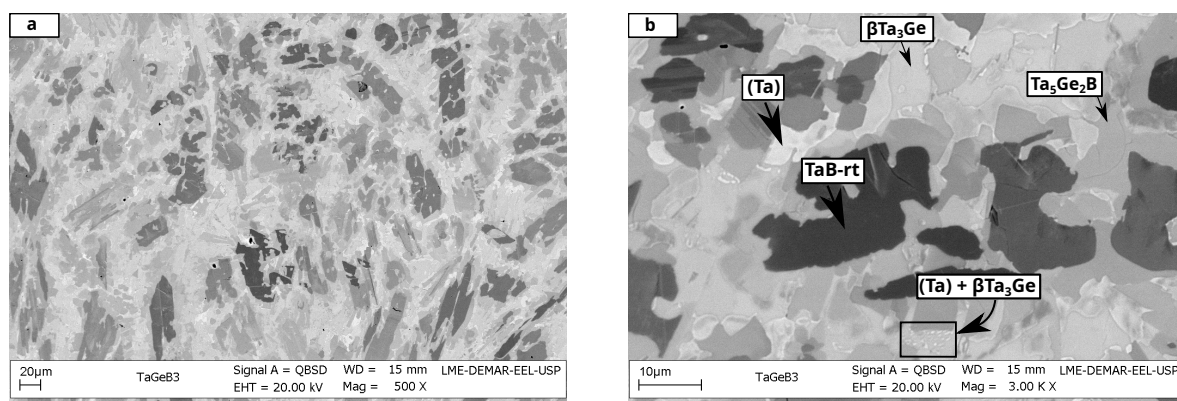
fase β Ta₃Ge e indícios da presença de (Ta) podem ser observados na última região a se solidificar entre as partículas de β Ta₃Ge.

Figura 39 – Difratoograma de raios X da liga 03 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 40 – Micrografia da liga 03, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 3000 X.

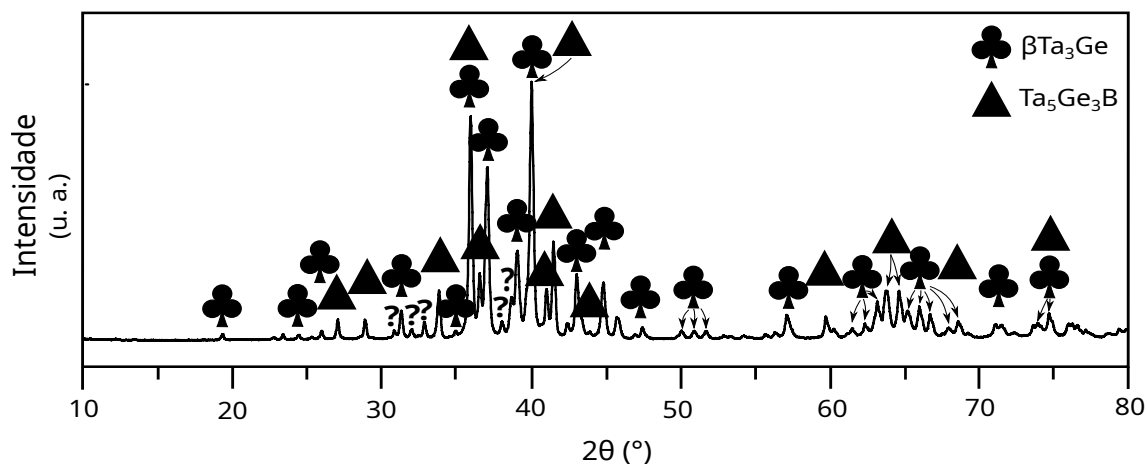
Fonte: Autor próprio.

6.2.6 Amostras com precipitação primária de Ta₅Ge₃B

A Figura 41 exibe o difratograma de raios X da liga 02, apresentando picos relativos às fases Ta₅Ge₃B e β Ta₃Ge. Não foi possível indexar ao menos 5 picos do presente difratograma com os padrões relacionados às fases mais prováveis para esta liga. A Figura 42 apresenta as micrografias (MEV/ERE) da liga 02 no estado bruto de fusão, com ampliações de (a) 500 e (b) 5000x. De acordo com a micrografia é possível observar a presença de precipitados primários provavelmente relacionados a fase Ta₅Ge₃B e uma matriz contendo a fase β Ta₃Ge. O caminho de solidificação desta liga não está claro, uma vez que

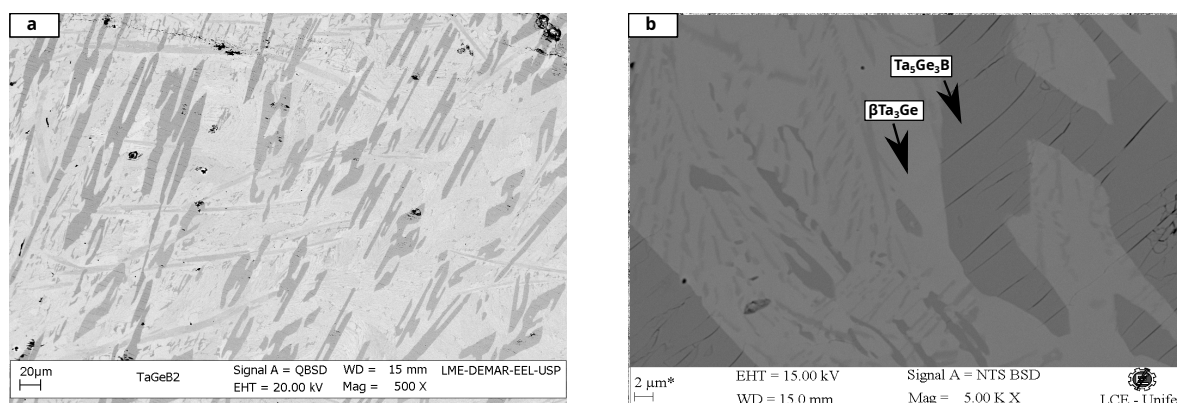
não foi possível indexar todos os picos do difratograma. A região mais clara pode indicar uma possível formação do tipo eutética ou, ainda, uma decomposição no estado sólido (eutetóide).

Figura 41 – Difratograma de raios X da liga 02 no estado bruto de fusão



Fonte: Autor próprio.

Figura 42 – Micrografia da liga 02, obtida via MEV/ERE, no estado bruto de fusão



(a) Ampliação de 500 X.

(b) Ampliação de 5000 X.

Fonte: Autor próprio.

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A partir da modelagem termodinâmica computacional, foi possível obter a projeção *liquidus* e as seções isotérmicas à 700 °C, 1200 °C e 2000 °C pela extrapolação dos binários. Para as seções isotérmicas calculadas, foi possível comparar com aquela apresentada no trabalho de Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976). As diferenças apresentadas foram principalmente com relação a necessidade de estabilização da fase Ta_5Ge_2B tal como a fase Ta_5Ge_3B . Essa extrapolação foi importante para guiar as composições das ligas que foram confeccionadas para o estudo da projeção *liquidus*, bem como auxiliar na interpretação das suas microestruturas.

A projeção *liquidus* do sistema Ta-Ge-B foi estudada experimentalmente pela primeira vez através da análise microestrutural de 17 ligas no estado bruto de fusão, com composições ricas em Ta, utilizando fundamentalmente as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difractometria de Raios X. Foi possível confirmar a estabilidade das duas fases ternárias propostas por Marko, Kuz'ma e Gladishevskij (1976) (Ta_5Ge_2B e Ta_5Ge_3B) que entram em equilíbrio com o líquido, ou seja, apresentam campos de precipitação primária. Além disso, quatro reações monovariantes são propostas: três do tipo classe II e uma do tipo classe I.

Para os trabalhos futuros propõe-se a elaboração de novas amostras especialmente para compreender o comportamento da superfície *liquidus* nos campos de precipitação primária de β Ta_3Ge , Ta_5Ge_2B e especialmente a região de precipitação primária de β Ta_5Ge_3 e Ta_5Ge_3B , além disso, experimentos para determinação de seções isotérmicas em temperaturas superiores a 700 °C uma vez que este sistema é de interesse em aplicações de altas temperaturas. Por fim, a partir de tais informações experimentais, a realização da modelagem termodinâmica dos parâmetros ternários deste sistema.

REFERÊNCIAS

- ASM International. 2021. Acessado em: 10 nov. 2021. Disponível em: <<https://www.asminternational.org/web/guest/home>>. Citado na página 18.
- BEWLAY, B. et al. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-Based Composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 34, n. 10, p. 2043–2052, 2003. Citado na página 13.
- BIDWELL, L. The Boron-Germanium System. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 19–27, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- CACCIAMANI, G. et al. An Introduction to the CALPHAD Method and the Compound Energy Formalism (CEF). *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 13, n. 1, p. 16–24, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 28.
- CHAD, V. M. et al. Evaluation of the Invariant Reactions in the Ta-Rich Region of the Ta-B System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Springer, v. 27, n. 5, p. 452–455, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- CHANG, Y. A. et al. Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 49, n. 3-4, p. 313–345, 2004. Citado na página 28.
- COMPUTHERM. *Pandat 2021 Education, CompuTherm for Materials Design*. 2021. Acessado em: 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://computherm.com/>>. Citado na página 34.
- DIMIDUK, D. M.; PEREPEZKO, J. H. Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material. *Mrs Bulletin*, Cambridge University Press, v. 28, n. 9, p. 639–645, 2003. Citado na página 13.
- GARG, S. et al. The Ge-Ta System (Germanium-Tantalum). *Journal of phase equilibria*, Springer, v. 12, n. 6, p. 661–663, 1991. Citado na página 18.
- HOU, P. Oxidation of Metals and Alloys. *Shreir's Corrosion*, v. 1, p. 195–239, 12 2010. Citado na página 13.
- HUANG, Q. et al. Effects of Ni, Co, B, and Ge on the Microstructures and Mechanical Properties of Nb-Ti-Si Ternary Alloys. *Metals and Materials International*, Springer, v. 20, n. 3, p. 475–481, 2014. Citado na página 14.
- JACKSON, M. et al. High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. *JOM*, Springer, v. 48, n. 1, p. 39–44, 1996. Citado na página 13.
- LEITNAKER, J. M.; BOWMAN, M. G.; GILLES, P. W. High-Temperature Phase Studies in the Tantalum-Boron System between Ta and TaB. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 108, n. 6, p. 568, 1961. Citado na página 21.
- LIU, Z.-K. et al. An Integrated Framework for Multi-scale Materials Simulation and Design. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, Springer, v. 11, n. 2-3, p. 183–199, 2004. Citado na página 14.

- LUNDSTRÖM, T.; TERGENIUS, L.-E. A Single-Crystal Study of a Solid Solution of the Composition $\text{GeB} \approx 90$. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 82, p. 341–348, 1981. Citado na página 25.
- MARKO, M.; KUZ'MA, Y. B.; GLADISHEVSKIY, Y. I. The X-Ray Diffraction Study on Nb-Ge-B and Ta-Ge-B Systems. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, p. 555–558, 1976. Citado 11 vezes nas páginas 8, 10, 14, 26, 27, 34, 39, 40, 41, 44 e 62.
- MITRA, R. Mechanical Behaviour and Oxidation Resistance of Structural Silicides. *International Materials Reviews*, Taylor & Francis, v. 51, n. 1, p. 13–64, 2006. Citado na página 13.
- NOWOTNY, F. H.; BENESOVSKY; KIEFFER, R. An Essay on the Structure of the Systems of Nb-B and Ta-B. *Z. Metal-ld.*, v. 50(7), p. 417–423, 1959. Citado na página 21.
- NOWOTNY, H.; SEARCY, A. W.; ORR, J. Structures of Some Germanides of Formula $M_5\text{Ge}_3$. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 60, n. 5, p. 677–678, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- OKAMOTO, H. Comment on B-Ta (Boron-Tantalum). *Journal of Phase Equilibria*, Springer, v. 14, n. 3, p. 393–394, 1993. Citado na página 21.
- OLESINSKI, R.; ABBASCHIAN, G. The B-Ge (Boron-Germanium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Springer, v. 5, n. 5, p. 476–478, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- OUYANG, X. et al. Thermodynamic Modeling of B-Ta and BC-Ta Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Springer, v. 38, n. 6, p. 874–886, 2017. Citado na página 21.
- PARTHÉ, E.; NORTON, J. Crystal Structures of Zr_5Ge_3 , Ta_5Ge_3 and Cr_5Ge_3 . *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 11, n. 1, p. 14–17, 1958. Citado na página 19.
- PORTNOI, K.; ROMASHOV, V.; SALIBEKOV, S. Constitution Diagram of the System Tantalum-Boron. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Springer, v. 10, n. 11, p. 925–927, 1971. Citado na página 21.
- RAMBERG C. E.; BEATRICE, P. K. K. W. W. L. Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides. High Temperature Silicides and Refractory Alloys. *Pittsburgh: MRS, Materials Research Society Symposium Proceedings*, n. 322, p. 243–253, 1994. Citado na página 13.
- RIEGER, W.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Verbindungen Mit Aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Springer, v. 96, n. 1, p. 98–103, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- RUDY, E. *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. part 5. Compendium of Phase Diagram Data*. [S.l.], 1969. Citado na página 21.
- SAKIDJA, R. et al. Phase Stability and Structural Defects in High-Temperature Mo-Si-B Alloys. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 56, n. 18, p. 5223–5244, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 10, 35 e 36.

- SCHAFRIK, R.; SPRAGUE, R. Gas Turbine Materials. *Adv. Mater. Process*, v. 5, p. 29–34, 2004. Citado na página 13.
- SCHNEIBEL, J. et al. Optimization of Mo-Si-B Intermetallic Alloys. *Metallurgical and materials Transactions A*, Springer, v. 36, n. 3, p. 525–531, 2005. Citado na página 13.
- SCHUBERT, K.; RAMAN, A.; ROSSTEUTSCHER, W. Structural Data of Some Metallic Phases. *Naturwissenschaften*, v. 51, p. 506–507, 1964. Citado na página 18.
- SGTE. *PURE1 - SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), Pure Elements (Unary), Database (Version 3.0), provided by Thermo-Calc Software*. 1991. Acessado em: 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://www.thermocalc.se>>. Citado na página 34.
- SGTE. *PURE3 - SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), Pure Elements (Unary), Database (Version 3.0), provided by Thermo-Calc Software*. 1996. Acessado em: 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://www.thermocalc.se>>. Citado na página 34.
- SGTE. *PURE4 - SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), Pure Elements (Unary), Database (Version 4.6), provided by Thermo-Calc Software*. 2008. Acessado em: 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://www.thermocalc.se>>. Citado na página 34.
- SGTE. *PURE5 - SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), Pure Elements (Unary), Database (Version 5.1), provided by Thermo-Calc Software*. 2010. Acessado em: 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://www.thermocalc.se>>. Citado na página 34.
- SILVA, A. A. A. P. da. *Estudo Experimental do Sistema Ta-Ge e da Região Rica em Ta do Ternário Ta-Ge-B*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 13, 18, 19 e 41.
- SILVA, A. A. A. P. da et al. Thermodynamic Modeling of the V-Si-B System. *Calphad*, Elsevier, v. 59, p. 199–206, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 10, 35, 36 e 39.
- SILVA, A. A. A. P. da et al. Experimental Determination of the Ta-Ge Phase Diagram. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 576, p. 38–42, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 19.
- SILVA, A. A. A. P. da et al. The Ta-B System: Key Experiments and Thermodynamic Modeling. *Calphad*, Elsevier, v. 63, p. 107–115, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 24, 27 e 34.
- SPENCER, P. A Brief History of CALPHAD. *Calphad*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 1–8, 2008. Citado na página 28.
- SU, L. et al. Improvement in the Oxidation Resistance of Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf Alloys Containing Alloyed Ge and B. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 88, p. 460–465, 2014. Citado na página 14.
- SUBRAMANIAN, P.; MENDIRATTA, M.; DIMIDUK, D. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications. *JOM*, Springer, v. 48, n. 1, p. 33–38, 1996. Citado na página 13.
- SUN, Z. et al. Thermodynamic Modeling of the Nb-Rich Corner in the Nb-Si-B System. *Intermetallics*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 26–34, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 10, 35 e 36.

- TANG, Y.; GUO, X. High Temperature Deformation Behavior of an Optimized Nb-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 116, p. 16–20, 2016. Citado na página 13.
- VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Pearson's Handbook of Crystallographics data for Inter-metallic Phases. 2nd. *Metals park: ASM international*, 1991. Citado 4 vezes nas páginas 18, 20, 22 e 23.
- WALLBAUM, H. J. Über Intermetallische Germaniumverbindungen. *Naturwissenschaften*, v. 32, p. 76, 1944. Citado na página 19.
- WILLERSTRÖM, J.-O. The phase Transformation in Ta_3Ge : I. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 86, p. 85–104, 1982. Citado na página 18.
- YANG, Y.; CHANG, Y. Thermodynamic Modeling of the Mo-Si-B System. *Intermetallics*, Elsevier, v. 13, n. 2, p. 121–128, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 10, 35 e 36.
- ZHAO, J.-C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. *MRS bulletin*, Cambridge University Press, v. 28, n. 9, p. 622–630, 2003. Citado na página 13.
- ZIFU, L.; TSAKIROPOULOS, P. Study of the Effects of Ge Addition on the Microstructure of $Nb_{18}Si$ in Situ Composites. *Intermetallics*, Elsevier, v. 18, n. 5, p. 1072–1078, 2010. Citado na página 14.