

**Estudo do equilíbrio de fases do sistema Hf-Nb através de ligas fundidas e tratadas termicamente.**

João Francisco Mendes Bueno da Silva (IC), Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva (PQ)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá**Palavras-chave:** Diagrama de fases. Sistema Hf-Nb. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**Introdução**

O hidrogênio é uma alternativa promissora para a geração de energia limpa, mas seu armazenamento ainda representa um desafio. Ligas de alta entropia, em especial as que apresentam microestrutura bifásica (CCC A2 + Laves C14), têm se mostrado candidatas promissoras para maior eficiência e segurança no armazenamento. A modelagem termodinâmica pelo método CALPHAD permite prever o comportamento de ligas complexas, mas depende de descrições precisas de sistemas binários e ternários (ALDINGER et al., 1995). O sistema multicomponente V-Zr-Nb-Hf-Cr é um exemplo estudado para essa aplicação, exigindo uma base de dados confiável para sua modelagem. Apesar de sua importância, o sistema Hf-Nb possui dados experimentais limitados e, por vezes, conflitantes na literatura, especialmente em relação ao equilíbrio de fases em estado sólido. Estudos clássicos, como os de Taylor e Doyle (1964) e Rudy e Windisch (1968), estabeleceram as bases do diagrama, posteriormente revisadas e otimizadas por Guillermet (1996) e Okamoto (1998) através de modelagem termodinâmica. Este trabalho tem como objetivo complementar as informações disponíveis sobre o equilíbrio de fases do sistema Hf-Nb, contribuindo com dados experimentais para a validação das propostas existentes. Para isso, foram realizadas a fusão e preparação metalográfica da liga Hf-Nb equiatômica, seguida de tratamento térmico e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 1, que apresenta o equipamento utilizado para a fusão das amostras.

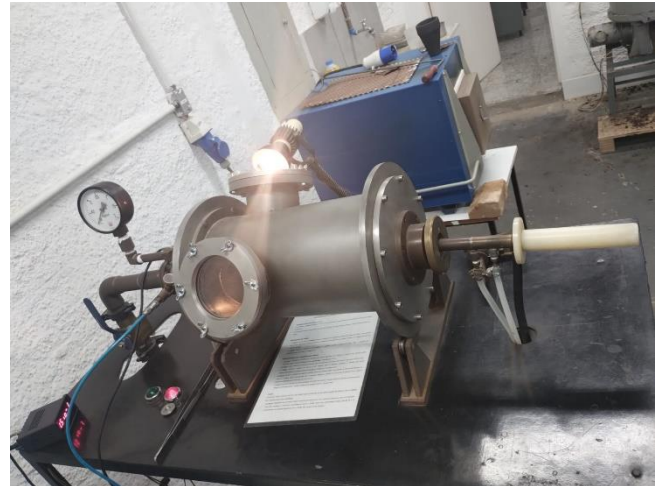


Figura 1 – Forno a arco elétrico da UNIFEI.

**Metodologia**

A liga binária Hf-Nb (50 at.% Hf – 50 at.% Nb) foi produzida por fusão em forno de arco elétrico, sob atmosfera de argônio, após ciclos de purga a vácuo para minimizar contaminações. O lingote obtido foi seccionado em quatro partes com disco diamantado. Uma porção foi preparada para análises metalográficas, incluindo embutimento em baquelite, lixamento sequencial e polimento, seguida de caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO® MA15 no modo de elétrons retroespalhados e modelo XFLASH 6|10. Outra fração (~25 % do volume) foi encapsulada em tubos de sílica (SiO<sub>2</sub>) a vácuo e submetida a tratamento térmico a 1100 °C por 10 dias em forno tubular, visando promover difusão atômica e estabilização das fases de interesse.

**Resultados e discussão**

As micrografias obtidas por MEV da liga Hf-Nb equiatômica análise na condição bruta de fusão revelou uma microestrutura dendrítica típica de solidificação,

**“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**

conforme ilustrado na Figura 2, com a coexistência de duas fases sólidas. Observaram-se regiões com diferentes contrastes, sugerindo a segregação dos elementos durante o resfriamento. Para obter uma microestrutura mais próxima do equilíbrio termodinâmico, a amostra foi tratada termicamente. A Figura 3 apresenta a micrografia obtida por MEV/BSE da liga Hf-Nb após o tratamento térmico de solubilização a 1100°C. Nesta imagem, é possível identificar claramente duas fases distintas: Fase  $\alpha$  (HCP), regiões de cor mais clara, ricas em Háfênio (Hf). O Hf possui maior número atômico ( $Z=72$ ) que o Nióbio, o que resulta em um maior espalhamento de elétrons e, conseqüentemente, um contraste mais brilhante na imagem de elétrons retroespalhados. E a fase  $\beta$  (BCC): Regiões de cor mais escura, ricas em Nióbio (Nb) ( $Z=41$ ). A presença dessas fases estão de acordo com o diagrama de fases Hf-Nb, que prevê uma região bifásica ( $\alpha+\beta$ ) para a composição de 50 at.% a 1100°C (TAYLOR; DOYLE, 1964; OKAMOTO, 1991).

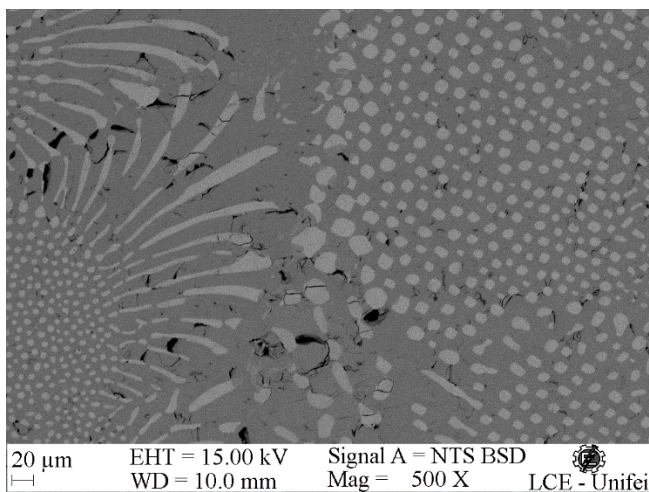


Figura 2 – Imagem do MEV da amostra bruta após a fusão

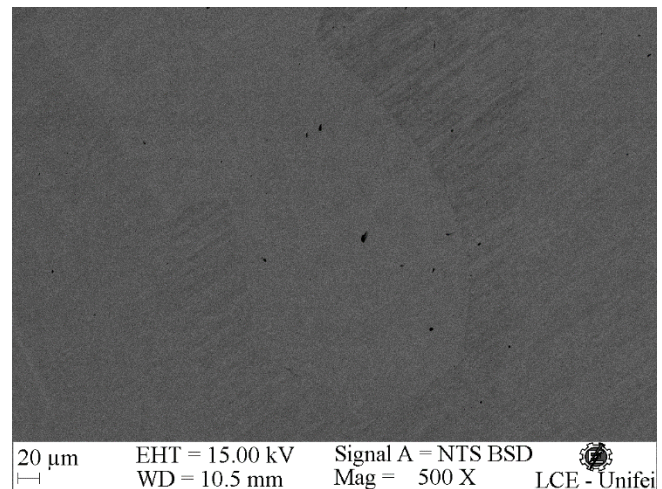


Figura 3 – Imagem do MEV da amostra após o tratamento de solubilização.

### Conclusões

O estudo do sistema Hf-Nb evidenciou a coexistência de fases  $\alpha$  (hcp) e  $\beta$  (bcc) em liga equiatômica, confirmando a presença de uma região bifásica prevista pelo diagrama de fases. Os resultados obtidos fornecem informações essenciais para o desenvolvimento de uma base de dados termodinâmica confiável, contribuindo diretamente para a modelagem CALPHAD de ligas multicomponentes, como o sistema V-Zr-Nb-Hf-Cr, candidatas ao armazenamento eficiente de hidrogênio. Novas análises são necessárias para determinação das composições das fases. Este trabalho reforça a importância da caracterização experimental de sistemas binários como etapa fundamental para avanços no estudo de ligas de alta entropia e tecnologias de energia limpa.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo apoio institucional, incentivo a pesquisa e infraestrutura disponibilizados. Agradecem também ao CNPq pelo financiamento da bolsa de pesquisa, que tornou este trabalho possível.

### Referências

OKAMOTO, H. Hf-Nb (Hafnium-Niobium). *Journal of Phase Equilibria*, v. 19, n. 3, p. 288, 1998.

**“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**

GUILLERMET, A. Fernández. Gibbs energy coupling of phase stability and thermochemistry in the Hf-Nb system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 234, p. 111-118, 1996.

JIN, O.; YE, Y.; LIU, B. X. Metastable phases formed by ion mixing in the Hf-Nb system with a positive heat of formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 7, n. 41, p. 7959-7967, 1995.

ALDINGER, F. et al. Thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions. *Calphad*, v. 19, n. 4, p. 555-571, 1995.

OKAMOTO, H. The Hf-Nb (Hafnium-Niobium) system. *Journal of Phase Equilibria*, v. 12, n. 2, p. 211-214, 1991.

KUBASCHEWSKI, O.; VON GOLDBECK, O. Phase diagrams. In: \_\_\_\_\_. *Phase stability in metals and alloys*. New York: McGraw-Hill, 1967. p. 29-67.

TAYLOR, A. D.; DOYLE, N. J. The constitution diagram of the niobium-hafnium system. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 7, p. 37-53, 1964.

RUDY, E.; WINDISCH, S. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part I: Binary systems. Volume XIV: Constitution of the hafnium-vanadium and hafnium-chromium systems. *Air Force Materials Laboratory Technical Report*, AFML-TR-65-2, Part I, v. XIV, May 1968