

Avaliação experimental das relações de fases do Sistema Háfênio-Boro¹

João Carlos Jânio Gigolotti²,
Carlos Angelo Nunes³
e Gilberto Carvalho Coelho⁴

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo fazer o estudo experimental do sistema Hf-B em toda a faixa de composições. Foram utilizados Hf (min. 99,8%) e B (min.99,5%) de alta pureza, com a finalidade de verificar as composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes em que ela participa, investigar a estabilidade das fases intermetálicas HfB e HfB₂ e averiguar disparidades entre o diagrama de fases atualmente aceito para o sistema Hf-B proposto por Rudy e as sugestões apresentadas por outros autores na literatura especializada. A metodologia experimental empregada neste trabalho envolveu as etapas de (i) produção das ligas em forno a arco; (ii) tratamento térmico a 1.600 °C; (iii) caracterização por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados, de forma geral, confirmaram a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Hf-B bem como as transformações invariantes propostas por Rudy.

PALAVRAS-CHAVE

Diagrama de Fases; Sistema Hf-B; Boretos.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico verificado nos últimos anos tem gerado uma demanda crescente por materiais dotados de características que permitam sua utilização sob alta temperatura.

Entre as inúmeras aplicações nessas condições, sobressaem, por exemplo, materiais em-

pregados no interior do vaso de pressão de reatores nucleares à água pressurizada (*Pressurized Water Reactor* – PWR), Figura 1.

No Brasil, a Universidade de São Paulo (USP) foi pioneira na pesquisa da utilização da energia nuclear, o que se materializou com a construção do reator de pesquisa IEAR1, em 1957, “o primeiro reator a funcionar pelo programa Átomos para a

¹ Colaboração dos autores.

² Coronel de Engenharia, professor na AMAN, doutorando na Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

³ Professor doutor em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

⁴ Professor doutor em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

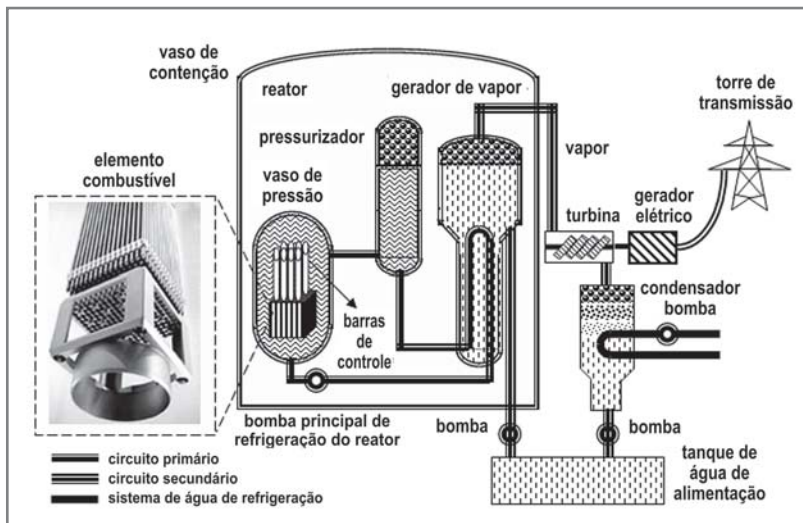


Figura 1 – Esquema gráfico de uma usina nuclear PWR. No detalhe, fotografia da base de um “elemento combustível” fabricado na INB – Indústrias Nucleares do Brasil⁵

Paz⁶, patrocinado pelos Estados Unidos da América durante o governo *Eisenhower*.

Contudo, foi a Marinha do Brasil que implantou um programa que permitisse “estabelecer a competência técnica autóctone para projetar, construir, comissionar, operar e manter reatores do tipo PWR e produzir o seu combustível”⁷.

O Programa Nuclear da Marinha “inicialmente, abrangia quatro projetos: Zarcão, Ciclone, Remo e Costado. O projeto Zarcão, concluído em 1982, permitiu o domínio da tecnologia de obtenção de zircônio e háfnio nuclearmente puros”⁸.

O sucesso do programa levou à criação do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), em 1986, que funciona no campus da USP, e tem suas necessidades experimentais atendidas pelo Centro Experimental de Aramar, localizado em Iperó-SP. No

CTMSP, paralelamente ao projeto do Ciclo do Com-bustível, para obtenção de tecnologia própria de produção de combustível nuclear, foram iniciados os estudos relativos ao projeto do Laboratório de Geração Núcleo-Elétrica (LABGENE), buscando o desenvolvimento e a construção de uma planta nuclear de geração de energia elétrica, totalmente projetada e construída no país, inclusive o reator⁹.

Dentro do vaso de pressão de um reator PWR, onde

a temperatura média atinge 320 °C e a pressão atinge 15,5kPa, são inseridas as varetas de elemento combustível nuclear, preenchidas com pastilhas de dióxido de urânio, nos quais ocorrem reações exotérmicas típicas de fissão nuclear, dadas pela expressão $n + {}^{235}\text{U} \rightarrow {}^{141}\text{Ba} + {}^{92}\text{Kr} + 3n$, cuja energia média liberada é da ordem de 104kW.h/g de ${}^{235}\text{U}$. Essas reações ocorrem em cadeia e precisam ser controladas, tanto para permitir sua melhor eficiência quanto para alterar sua velocidade¹⁰.

O controle do processo é realizado por barras de controle do fluxo neutrônico (Figura 1). Quando as barras são inseridas no elemento combustível, a reação em cadeia é desacelerada; quando são retiradas, a reação é acelerada.

A determinação de substâncias moderadoras ou capazes de absorver nêutrons, que permitissem o controle da reação em cadeia da fissão nuclear, adequadas à utilização sob condições extremas de temperatura e pressão nos reatores nucleares é um problema complexo.

Uma das grandes questões para a construção do primeiro reator nuclear experimental da

⁵ INB, 2008

⁶ MARTINS, 2001, p. 223.

⁷ MARINHA DO BRASIL, 2008.

⁸ MARTINS, 2001, p. 227.

⁹ MARINHA DO BRASIL, 2008.

¹⁰ OLIVEIRA, 1997

História, na cidade de Chicago, Estados Unidos da América, que entrou em funcionamento em 2 de dezembro de 1942, foi a escolha de bons moderadores e controladores de nêutrons.

A utilização de substâncias moderadoras de nêutrons começou com os estudos de Enrico Fermi (1901-1954) e colaboradores, os quais utilizaram pela primeira vez a parafina como moderador de nêutrons¹¹. Contudo, para a construção do reator nuclear de Chicago, Enrico Fermi e Leo Szilard (1898-1964) utilizaram para moderador de nêutrons o grafite, material que poderia ser produzido em quantidades apreciáveis e com grande grau de pureza. Para controlar o fluxo de nêutrons, Fermi sugeriu a utilização de barras de cádmio, que apresenta grande seção de choque de absorção para nêutrons¹².

Por outro lado, em ambientes como o descrito acima, materiais cerâmicos, compósitos e metálicos geralmente apresentam limitações relacionadas às propriedades e às altas temperaturas em serviço. Todavia, grande variedade de materiais estruturais tem contribuído de forma efetiva para otimizar a *performance* de componentes em temperaturas elevadas. Entre estes, resultados promissores têm sido obtidos com as ligas intermetálicas com estruturas multifásicas, conjugando propriedades físicas e mecânicas muitas vezes superiores aos compostos com estruturas monofásicas¹³.

Dessa forma, o háfnio e o zircônio são empregados nos elementos combustíveis, no vaso de pressão de reatores PWR, não só por apre-

sentarem propriedades para absorção de nêutrons¹⁴, mas também porque são metais refratários irmãos, que ocorrem juntos em minérios, óxidos e rochas. Assim, nos elementos combustíveis de reatores nucleares, aparecem associados em ligas de zircônio, como é o caso do zircaloy-4 (Sn-1,3%; Fe-0,2%; Cr-0,11%; O-0,118%; Si-0,01%¹⁵ e Zr-balanceado)¹⁶.

O háfnio, em particular, vem sendo crescentemente empregado em liga com o boro, especificamente o diboreto de háfnio, formando materiais cerâmicos com várias proporções de ¹⁰B/¹¹B, como controlador ou moderador de nêutrons em reatores nucleares¹⁷.

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa cujo objetivo é avaliar as relações de fases e desenvolver um banco de dados termodinâmicos dos sistemas MR-Si-B (MR=metal refratário). Para o estudo das relações de fases nesses ternários, é fundamental o conhecimento das relações de fases dos sistemas binários que os compõem. Dessa forma, com a avaliação experimental do binário Hf-B, foram iniciados os estudos do sistema Hf-Si-B.

Os objetivos específicos do trabalho foram a verificação das composições da fase líquida nas diversas transformações invariantes em que ela participa e a verificação da estabilidade das fases intermediárias HfB e HfB₂.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O diagrama Hf-B atualmente aceito (Figura 2) é baseado nos estudos de Rudy¹⁸. Nesse diagrama, as fases Hf₅C₃, B-Rhom e o líquido L, bem como as fases intermediárias HfB e HfB₂, são consideradas as únicas estáveis. A solução sólida de Háfnio apresenta uma transição alotrópica de cúbica de corpo centrado (β Hf) para hexagonal compacta

¹¹ MARTINS, 2001, p. 132.

¹² MARTINS, 2001, p. 148.

¹³ Ward-Close, 1996.

¹⁴ KREYNES, 1995.

¹⁵ Percentual em massa.

¹⁶ PITRUS, 1988.

¹⁷ ROGL, 2000.

¹⁸ RUDY, 1966.

Tabela 1 – Dados cristalográficos das fases sólidas do sistema Hf-B

Fase	Tipo de estrutura	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckhoff	Simetria	Ocupação	x	y	z	Ref.
							a	b	c	
Parâmetros de rede (Å)										
β Hf	W	Im3m	cl2	2a	m3m	Hf	0	0	0	21, 22
							3,2260			
α Hf	Mg	P6 ₃ /mmc	hP2	2c	6m2	Hf	0,33330	0,66670	0,25000	23, 22
							3,1980		5,0610	
HfB	FeB	Pnma	oP8	4c	.m.	B	0,03600	0,25000	0,61000	24
				4c	.m.	Hf	0,18000	0,25000	0,12500	
							6,5185	3,2160	4,9190	
HfB ₂	AlB ₂	P6/mmm	hP3	1a	6/mmm	Hf	0	0	0	25, 22
				2d	6m2	B	0,33330	0,66670	0,50000	
							3,1390		3,4730	
B-Rhom	B	R-3mh	hR423	36i	1	B	0,00203	0,17779	0,32317	26
				36i	1	B	0,01424	0,37071	0,03783	
				36i	1	B	0,04431	0,26123	0,08013	
				36i	1	B	0,25163	0,01528	0,15315	
				18h	.m	B	0,38876	0,61124	0,11076	
				18h	.m	B	0,41969	0,58032	0,17999	
				18h	.m	B	0,44408	0,55592	0,05327	
				18h	.m	B	0,50326	0,49674	0,19449	
				18h	.m	B	0,53676	0,46323	0,06706	
				18h	.m	Cr	0,53881	0,46120	0,34031	
				18h	.m	B	0,56428	0,43571	0,13520	
				18h	.m	B	0,61025	0,38975	0,27838	
				18h	.m	B	0,72309	0,27692	0,16006	
				18h	.m	B	0,75685	0,24315	0,23192	
				6c	3m	B	0	0	0,11483	
				6c	3m	Cr	0	0	0,36549	
				3a	-3m	B	0	0	0	
							10,9637		23,8477	

(α Hf) durante o processo de resfriamento¹⁹. Os dados cristalográficos das fases sólidas, medidos por vários autores, são mostrados na Tabela 1.

Estudos posteriores de Portnoi et al.²⁷ sugeriram, entretanto, a fase HfB₂ como a única estável no sistema, possivelmente influenciados por relatos anteriores de Rudy²⁸ de que a fase HfB, tida com estrutura tipo NaCl²⁹, seria decorrente de uma estabilização por impurezas.

Contudo, a presença das fases HfB e HfB₂ foi confirmada em estudos de seções isotérmicas de sistemas ternários Hf-MT-B (MT=metal de transição)³⁰. Existe

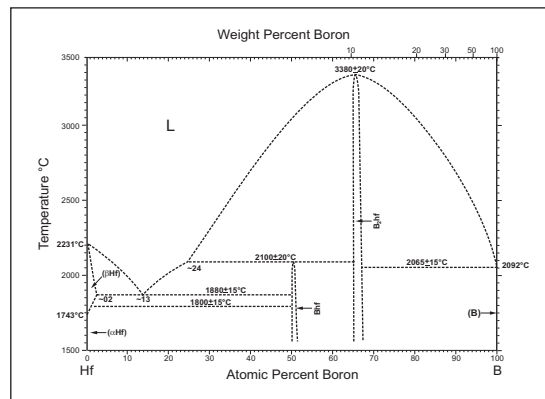


Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Hf-B proposto por Rudy²⁰.

também uma versão calculada termodinamicamente para o sistema Hf-B, apresentada por Rogl et al.³¹, em que foi considerada a estabilidade das fases HfB e HfB₂ na região intermediária e as reações $L \leftrightarrow Hf_{55} + HfB$, $L + HfB_2 \leftrightarrow HfB$, $L \leftrightarrow HfB_2$ e $L \leftrightarrow HfB_2 + B-Rhom$.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Aspectos gerais do estudo experimental

Para a determinação das composições do líquido nas diversas transformações invariantes em

¹⁹ ROGL, 1988.

²⁰ RUDY, 1966.

²¹ ROSS, 1963.

²² VILARS, 1991.

²³ ROMANS, 1965.

²⁴ RUDY e WINDISCH, 1966.

²⁵ KUGAI, 1972.

²⁶ ANDERSSON, 1970.

²⁷ PORTNOI, 1971.

²⁸ RUDY, 1961.

²⁹ GLASER, 1953.

³⁰ ROGL, 1988.

³¹ ROGL, 1988.

que participa, foram analisadas as microestruturas de amostras no estado bruto de fusão (*as cast* - AC), com composições em toda a extensão do diagrama. As composições do líquido nas transformações eutéticas e peritética são intermediárias às das amostras entre as quais ocorre a transição de precipitação primária das duas fases sólidas participantes das transformações invariantes.

A estabilidade das fases intermediárias foi verificada pela análise microestrutural por difração de raios X (DRX) e micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) das amostras no estado bruto de fusão e depois do tratamento térmico (TT).

Preparação de amostras por fusão a arco

Foram preparadas ligas com composições em toda a extensão do diagrama Hf-B (Tabela 2) escolhidas com base no diagrama mostrado na Figura 2.

As matérias-primas utilizadas foram Hf (min. 99,8%) e B (min. 99,5%). Para a confecção das amostras, pó de B e folhas de Hf, totalizando 3 a 4 gramas de massa, foram fundidos em um forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Cada liga foi submetida a várias etapas de fusão para garantir a homogeneidade da composição. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de titânio puro foi fundida para eliminar O₂/H₂O/N₂ residuais da atmosfera de argônio.

Já em estado bruto de fusão, as ligas foram pesadas para verificação das variações de massas decorrentes do processo de fusão. Foi, então, calculado o intervalo de composição de cada amostra, atribuindo as perdas de massa durante a fusão totalmente ao boro e ao háfnio, respectivamente. O valor médio arredondado do intervalo de composição possível para cada amostra ex-

pressa a composição admitida para as amostras neste trabalho.

Tratamento térmico - TT

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno bipolar, onde as amostras selecionadas foram acomodadas separadamente em recipiente de tântalo e tratadas a 1.600°C por 6 horas em atmosfera de argônio.

Tabela 2 – Composições das ligas preparadas no trabalho, as fases e reações que se objetivou observar

Composição	Fases observadas	Reações observadas
Hf88B12 Hf77B23	α -Hf e HfB	$L \leftrightarrow \alpha\text{-Hf} + \text{HfB}$
Hf75B25 Hf50B50	α -Hf e HfB	$L + \text{HfB}_2 \leftrightarrow \text{HfB}$
Hf33,34B66,66 Hf7,7B92,3 Hf01B99	HfB ₂ HfB ₂ e B-Rhom	$L \leftrightarrow \text{HfB}_2$ $L \leftrightarrow \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$

Caracterização das ligas via MEV e DRX

Depois da fusão a arco e tratamento térmico, a identificação das fases foi feita por contraste em imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) e por difração de raios X (DRX).

A preparação das amostras para análise via MEV/IERE seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) sob pressão de 21MPa, lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de 120 a 1.200, e polimento com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura com tensão de aceleração entre 15 e 25kV.

Para os experimentos de DRX, as ligas foram moídas em pilão de aço até obter pó passante em

peneira de abertura de 80 mesh. Um ímã foi utilizado para remover do pó as possíveis partículas provenientes do pilão de aço.

As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação CuK α com filtro de Ni. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2 θ) variando de 10° a 90°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por ponto de 2s. As fases presentes foram identificadas pela comparação dos difratogramas experimentais com simulações obtidas pela utilização do aplicativo PowderCell 2.3³² e dos dados cristalográficos indicados na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A liga com composição 12% at. B objetivou verificar a composição do líquido na transformação eutética rica em Hf. A Figura 3A apresenta o difratograma, e a Figura 4A mostra a micrografia dessa liga no estado bruto de fusão. Por esse difratograma, fica verificada a presença das fases α Hf e HfB, ao passo que a micrografia mostra uma microestrutura tipicamente eutética, composta por essas fases, o que confirma a proposta de Rudy³³ para a reação $L \leftrightarrow \alpha\text{Hf} + \text{HfB}$ em aproximadamente 13% at. B. Por outro lado, a Figura 5A apresenta o difratograma, e a Figura 6A mostra a micrografia dessa liga tratada termicamente a 1.600°C por 6 horas. A presença da mesma microestrutura indica a possibilidade de ter sido atingido o estado de equilíbrio nessa composição.

As ligas com composições 23% at. B, 25% at. B, 50% at. B e 66,6% at. B objetivaram verificar a estabilidade das fases HfB e HfB₂ bem como os ti-

pos de transformações que dão origem a essas fases na região intermediária do diagrama.

A micrografia correspondente à liga Hf77B23 no estado bruto de fusão (Figura 4B) indica a presença de precipitados primários de HfB em uma matriz eutética de HfB e α Hf, fases identificadas no difratograma da Figura 3B. Por outro lado, a Figura 4C mostra a micrografia relativa à liga Hf75B25 no estado bruto de fusão, com morfologia semelhante. Entretanto, o difratograma dessa liga (Figura 3C) mostra a presença da fase HfB₂ juntamente com as fases HfB e α Hf. Destarte, apesar de não observada na micrografia da Figura 4C, a fase HfB₂ deve estar presente, e assim é a fase primária

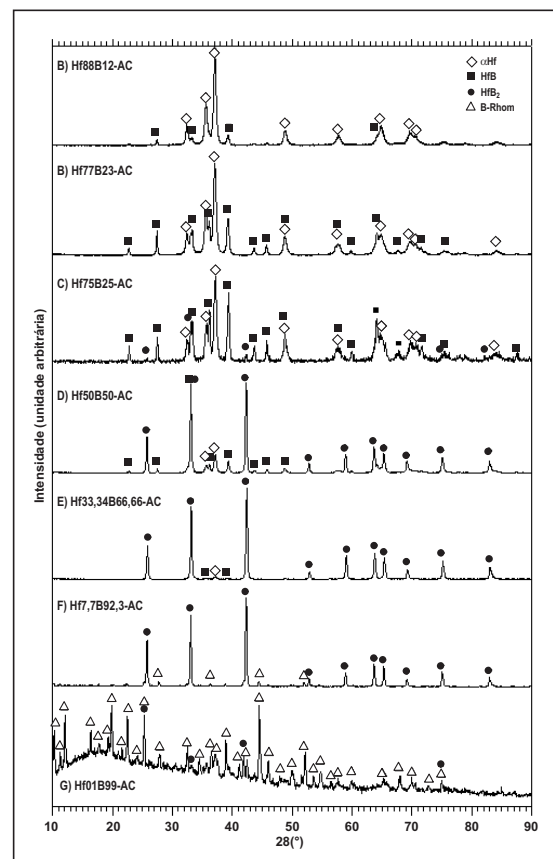


Figura 3 – Difratogramas de Raios X (XRD) das ligas Hf-B no estado bruto de fusão: A – Hf88B12-AC; B – Hf77B23-AC; C – Hf75B25-AC; D – Hf50B50-AC; E – Hf33,34B66,66-AC; F – Hf7,7B92,3-AC; G – Hf01B99-AC.

³² KRAUS, 1999.

³³ RUDY, 1966.

³⁴ RUDY, 1966.

na microestrutura dessa liga. Essa transição, de ausência da fase HfB_2 na liga Hf77B23-AC para a sua presença na liga Hf75B25-AC, confirma a proposta de Rudy³⁴ para a composição do líquido que participa da reação peritética $L + HfB_2 \leftrightarrow HfB$ em aproximadamente 24% at. B.

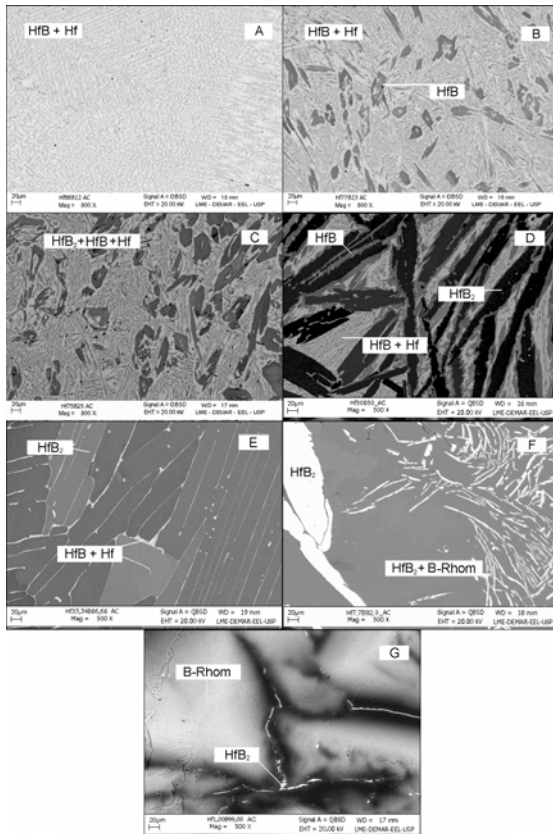


Figura 4 – Micrografias no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) das ligas Hf-B no estado bruto de fusão: A – Hf88B12-AC; B – Hf77B23-AC; C – Hf75B25-AC; D – Hf50B50-AC; E – Hf33,34B66,66-AC; F – Hf7,7B92,3-AC; G – Hf01B99-AC.

As Figuras 5B e 5C apresentam respectivamente os difratogramas das ligas Hf77B23 e Hf75B25 tratadas termicamente. Ambos os difratogramas apontam a presença das fases αHf e HfB. O fato de a liga Hf75B25 tratada termicamente não mostrar, desta feita, a presença da fase HfB_2 indica a dissolução dessa fase durante o tra-

tamento térmico e a possibilidade de ter-se atingido o estado de equilíbrio. As Figuras 6B e 6C mostram as micrografias dessas ligas tratadas termicamente.

O difratograma da liga Hf50B50 no estado bruto de fusão (Figura 3D) indica a presença das fases αHf , HfB e HfB_2 , ao passo que a micrografia correspondente à liga Hf50B50-AC (Figura 4D) mostra claramente a formação peritética da fase HfB, pela sua presença em torno de precipitados primários de HfB_2 . O difratograma apresentado na Figura 5D designa a presença das fases HfB, αHf e HfB_2 na liga Hf50B50 tratada termicamente, o que indica não ser estado de equilíbrio atingido. Entretanto, note-se que os picos referentes à fase HfB_2 no difratograma da liga tratada (Figura 5D) possuem intensidade bem inferior à dos picos dessa mesma fase na liga no estado bruto de fusão, Figura 3D. Isso indica que, durante o tratamento térmico, essa fase estava se dissolvendo. Isso é confirmado pela comparação da micrografia referente à liga no estado bruto de fusão (Figura 4D) com a micrografia da mesma liga tratada termicamente (Figura 6D), na qual se nota claramente a tendência de dissolução da fase HfB_2 e a formação de uma matriz de HfB com regiões dispersas da fase αHf .

O difratograma da liga Hf33,34B66,66 no estado bruto de fusão (Figura 3E) mostra a presença das fases HfB_2 , HfB e αHf . Na Figura 4E nota-se uma microestrutura constituída de HfB_2 com a presença de HfB e αHf nas estreitas regiões interdendríticas, sendo que a fase HfB_2 toma quase toda a extensão da microestrutura. Esse resultado é uma evidência da formação congruente da fase HfB_2 . Por sua vez, o difratograma da liga Hf33,34B66,66 tratada termicamente (Figura 5E) mostra a presença das fases HfB_2 e HfB. Depois do tratamento térmico, observa-se que houve completa dissolução de αHf , passando-se a

uma microestrutura $\text{HfB} + \text{HfB}_2$, majoritariamente formada por HfB_2 (Figura 6E). As diferentes tonalidades de cinza da fase HfB_2 , apontadas na Figura 6E, são decorrentes de efeitos de orientação cristalográfica.

As ligas com composições 92,3% at. B e 99% at. B objetivaram verificar a transformação eutética na região rica em B ($\text{L} \leftrightarrow \text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$).

Os difratogramas das ligas Hf7,7B92,3 no estado bruto de fusão (Figura 3F) e Hf7,7B92,3 tratada termicamente (Figura 5F) indicam a presença das fases HfB_2 e B-Rhom. A micrografia da liga Hf7,7B92,3 no estado bruto de fusão (Figura 4F) mostra uma microestrutura composta de pre-

cipitados primários de HfB_2 em uma matriz tipicamente eutética, formada de $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$, conforme proposto por Rudy³⁵. O tratamento térmico pouco modificou a microestrutura bruta de fusão, conforme mostra a Figura 6F, referente à amostra tratada termicamente.

Os difratogramas das ligas Hf01B99 no estado bruto de fusão e Hf01B99 tratada termicamente (Figuras 3G e 5G, respectivamente) indicam a presença de HfB_2 e B-Rhom.

A micrografia relativa à liga Hf01B99 no estado bruto de fusão (Figura 4G) apresenta morfologia típica de uma microestrutura composta

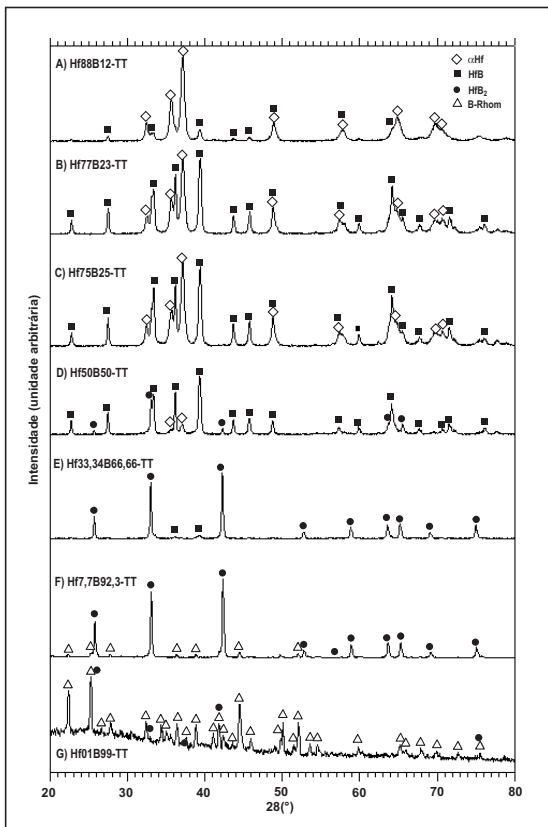


Figura 5 – Difratogramas de Raios-X (XRD) das ligas Hf-B tratadas termicamente: A – Hf88B12-TT; B – Hf77B23-TT; C – Hf75B25-TT; D – Hf50B50-TT; E – Hf33,34B66,66-TT; F – Hf7,7B92,3-TT; G – Hf01B99-TT.

³⁵ RUDY, 1966.

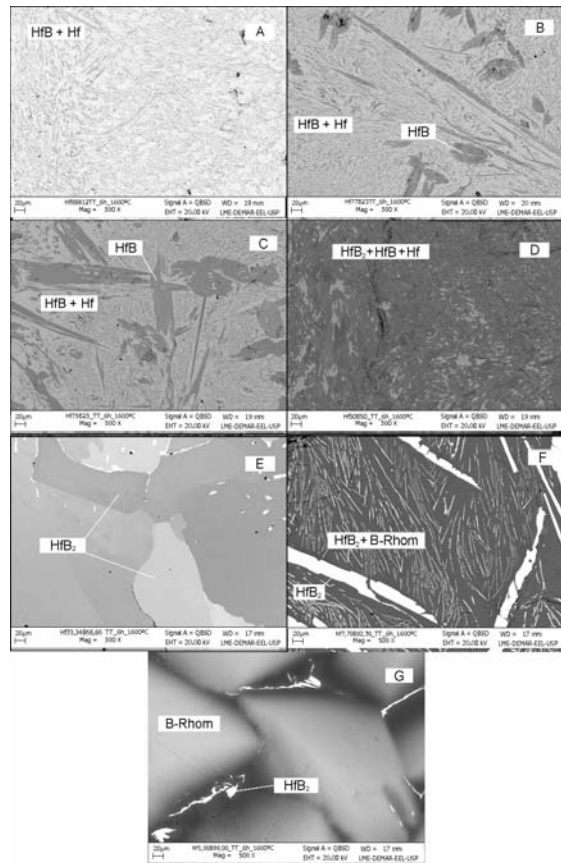


Figura 6 – Micrografias no modo elétrons retroespalhados (MEV/IERE) das ligas Hf-B tratadas termicamente: A – Hf88B12-TT; B – Hf77B23-TT; C – Hf75B25-TT; D – Hf50B50-TT; E – Hf33,34B66,66-TT; F – Hf7,7B92,3-TT; G – Hf01B99-TT.

de primários de B-Rhom. Em razão da pequena fração de líquido depois da finalização do crescimento de B-Rhom, não é possível visualizar claramente na micrografia a presença do eutético composto por $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$, conforme proposta de Rudy⁽²⁾. Contudo, é nítida a presença de HfB_2 entre os precipitados primários de B-Rhom. A micrografia relativa à liga Hf01B99 tratada termicamente mostra claramente a presença das fases $\text{HfB}_2 + \text{B-Rhom}$, não se observando modificação importante com relação à amostra no estado bruto de fusão.

CONCLUSÃO

Este estudo experimental possibilitou verificar a existência das seguintes fases intermediárias e de suas respectivas reações de formação no sistema Hf-B: na região rica em Hf, a reação eutética $L \leftrightarrow \alpha\text{Hf}_{SS} + \text{HfB}$; a formação peritética da fase HfB ($L + \text{HfB}_2 \rightarrow \text{HfB}$); a transformação congruente $L \leftrightarrow \text{HfB}_2$ e a reação eutética $L \leftrightarrow \text{B-Rhom} + \text{HfB}_2$ na região rica em B. Os resultados, de forma geral, confirmam a estabilidade das fases intermediárias HfB e HfB_2 do sistema Hf-B bem como as transformações observadas por Rudy³⁶.



³⁶ RUDY, 1966.

REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, S.; LUNDSTRÖM, T. *The Solubility of Chromium in b-Rhombohedral Boron as Determined in CrB₂ System by Single-Crystal Diffractometry*. Journal of Solid State Chemistry, 2, p. 603-611, 1970.
- GLASER, F.W. et al. *A Study of Some Binary Hafnium Compounds*. Transactions AIME, 197, 1119-1120, 1953. In MASSALSKI, T.B. Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams. ASM, v.1-3, p. 488-489, 1996.
- INB - Indústrias Nucleares do Brasil - <http://www.inb.gov.br/>, acessado em 10 de outubro de 2008.
- KRAUS, W.; NOLZE, G. *PowderCell for Windows (version 2.3)*. Federal Institute for Materials research and testing, Berlin, 1999.
- KREYNES, P.H. et al. *Lifetime Embrittlement of Reactor Core Materials*. 11° international symposium on zirconium in the nuclear industry, Garmisch-Partenkirchen (Germany), 11-14, Sep 1995; PBD, Aug 1994 em <http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp>.
- KUGAL, L.N. *Chemical Stability of Borides of Transition Metals of Groups IV-VI in Alkaline Aqueous Solutions*. Inorganic Materials, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 8 (4), 669-670, 1972.
- MARINHA DO BRASIL; <https://www.mar.mil.br/pnm/pnm.htm>; <https://www.mar.mil.br/ctmsp/historico.htm>, acessada em 10 de setembro de 2008.
- MARTINS, J. B. *A história do átomo – de Demócrito aos quarks*. Ciência Moderna, cap. III, 2001.
- OLIVEIRA, U.C.. *Canal Quente de um Reator Nuclear: Simulação Computacional Simplificada*. Tese de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia - IME, 1997.
- PITRUS, R. K. *Determination of hafnium in zircaloy clad by means of INAA*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 127, 4, 283-288, 1988.
- PORTNOI, K.I. et al. *Phase Diagram of the Hafnium-Boron system*. Inorganic Materials, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 7, 1769-1772, 1971.
- ROGL, P.; POTTER, P.E. *A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Boron*, CALPHAD, vol. 12, Nr 3, p. 207-218, 1988.
- ROMANS, P. A.; PAASHE, O. G.; KATO, H. *The Transformation Temperature of Hafnium*. Journal of the Less-Common Metals, 8, 213-215, 1965.
- _____; BITTERMANN, H. *On the Ternary System Hafnium-Boron-Carbon*. Journal of Solid State Chemistry, 154, p. 257-262, 2000.
- ROSS, R. G.; HUME-ROTHERY, W. *High Temperature X-Ray Metallography – III Applications to the Study of Chromium, Hafnium, Molybdenum, Rhodium, Ruthenium and Tungsten*. Journal of the Less-Common Metals, 5, 258-270, 1963.
- RUDY, E. *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems*, Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2, Part II, vol. X, 1966.
- _____, et al. *Monatsh*, 92, 415-440, 1961. In MASSALSKI, T.B. Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams. ASM, v.1-3, p. 488-489, 1996.
- _____; WINDISCH, S. Part. I, Vol. IX, AFML-TR-65-2, Air Force Materials Lab, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1-42, 1966. In *A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Boron*, CALPHAD, vol. 12, Nr 3, p. 207-218, 1988.
- VILARS, P. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. P.Villars & L.D. Calvert (Editors), 2ª ed., 2, 3 e 4, 1991.
- WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R.; DOORBAR, P.J. *Intermetallic-matrix composites – A Review*. Intermetallics, v. 4, p. 217-219, 1996.