

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

ISADORA ROSSI BERTOLI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
LIGAS Ti-Zr-Si-B

Poços de Caldas/MG

2017

ISADORA ROSSI BERTOLI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE
LIGAS Ti-Zr-Si-B**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas - *campus* Poços de Caldas.

Área de concentração:
Desenvolvimento, caracterização e aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof(a). Dra. Erika
Coaglia Trindade Ramos

Poços de Caldas/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

B546p Bertoli, Isadora Rossi.

Produção e caracterização microestrutural de ligas Ti-Zr-Si-B / Isadora Rossi Bertoli. -- Poços de Caldas/MG, 2017.

83 f. –

Orientador(a): Erika Coaglia Trindade Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2017.

Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Moagem de alta energia. 3. Transformações de fase. I. Ramos, Erika Coaglia Trindade. II. Título.

CDD – 620.11

ISADORA ROSSI BERTOLI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS
Ti-Zr-Si-B**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

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

Aprovada em: 28 de novembro de 2017.



Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Lucíola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Renato Chaves Sousa

Instituição: Instituto Federal de São Paulo – IFSP - SP

Dedico a Deus, à minha família, à minha orientadora, a meus professores, amigos e aos colegas de jornada por esta conquista e por todo o apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder saúde, força e determinação para que eu conseguisse iniciar e finalizar este projeto.

À minha orientadora, Erika Coaglia Trindade Ramos, a minha eterna gratidão, que gentilmente aceitou percorrer este caminho ao meu lado, com muita paciência, compreensão e sabedoria. Tenho muito a aprender com este ser superior pela qual tenho muito carinho, respeito e admiração. O vínculo criado entre nós será eterno, tenho certeza.

À minha mãe Clélia, irmã Vanessa e tia Célia, pela compreensão e paciência e sabedoria, tenho certeza que todos vibrarão com esta conquista junto a mim. Dedico também aos familiares que já não se encontram mais no plano terrestre- meu pai, José Antonio e ao vô Lando - certamente estão muito felizes e orgulhosos. Sinto muitas saudades!

Ao professor Alfeu Saraiva Ramos, pela gentileza em auxiliar na execução do trabalho e na compreensão de muitos fenômenos relatados.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por todo conhecimento. Aos técnicos laboratoriais e alunos Marcel, Guilherme, Mansueto, Cristiano, Alessandra e Carol que foram muito atenciosos e prestativos na execução de ensaios realizados na instituição.

À professora e amiga, Lucíola Lucena de Sousa, que compartilhou comigo muitos momentos desta pesquisa e me auxiliou.

Agradeço a todas as instituições que contribuíram para que este trabalho fosse realizado e todos os professores e técnicos envolvidos, sendo elas: Universidade Estadual do Norte Fluminense, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, DEMAR (Escola de Engenharia de Lorena) e Unifal- MG.

Ao colega de profissão e pesquisa, Lucas Ferreira, que muito me auxiliou na execução de experimentos no DEMAR.

Agradeço aos meus amigos que a universidade me proporcionou: Katia Bianchi Mognhol, Samille Nogueira, Marina Ribeiro e Huriel Conde. Ao meu amigo,

Renato Mendonça, que mesmo distante, me apoiou e vibrou a cada conquista. Vocês são demais! Obrigada por todo apoio, por sempre me fazerem enxergar o quão próxima à conclusão eu estava. Amo muito vocês!

RESUMO

Materiais constituídos por compostos intermetálicos têm sido avaliados para aplicações estruturais em alta temperatura e neste contexto, as ligas do sistema Ti-Si-B apresentam potencial para estas aplicações, devido às suas fases, em especial a fase ternária Ti_6Si_2B . O presente trabalho teve como objetivo produzir ligas do sistema Ti-xZr-20Si-10B (x= 5, 7, 10, 15 e 20%-at.) por moagem de alta energia, subsequente sinterização por *spark plasma* e avaliar o efeito da adição de zircônio nas transformações de fases e na estabilidade do composto Ti_6Si_2B . Durante a moagem, amostras foram retiradas nos tempos de 20, 60, 180, 300, 420 e 600 minutos. As misturas de pós moídos e as ligas sinterizadas foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, microscopia óptica e espectroscopia de energia dispersiva. Foram avaliadas a morfologia dos pós e as transformações de fases envolvidas no processo de moagem e de sinterização. Notou-se que para maiores teores de zircônio, mecanismos de fratura foram evidenciados e a fase Ti_5Si_3 foi formada para todas as composições. Posteriormente a sinterização via *Spark Plasma* pôde-se observar a formação das fases Ti_{55} , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B para teores de 5 a 10(%at.) de zircônio, enquanto que, para teores superiores, 15 e 20 (%at.) de zircônio as fases predominantes nas microestruturas foram Ti_5Si_3 , TiB e Ti_3Si . Com aumento do teor de zircônio observou a diminuição do composto ternário, Ti_6Si_2B , visto que para as ligas Ti15Zr20Si10B e Ti20Zr20Si10B, não foram detectados sinais consideráveis deste composto e, além disso, promoveu o aumento da solubilidade do silício nas demais fases.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Moagem. Transformações de fases.

ABSTRACT

Materials consisting of intermetallic compounds have been evaluated for structural applications in high temperature and in this context, the Ti-Si-B system alloys present potential for these applications, due to their phases, in particular the ternary phase Ti_6Si_2B . The present work aimed to produce Ti- xZr-20Si-10B (x = 5, 7, 10, 15 and 20%-at) system alloys by high energy milling and subsequent spark plasma sintering and evaluate the effect of zirconium addition on phase transformations and stability of Ti_6Si_2B compound. During the milling, samples were taken during 20, 60, 180, 300, 420 and 600 minutes. Mixtures of powdered and sintered alloys powders were characterized by scanning electron microscopy, x-ray diffraction, optical microscopy and energy dispersive spectroscopy. Morphologies of the powders were evaluated and the phase transformations involved in the process of high ball milling and sintering. It was noted that for higher zirconium contents, fracture mechanisms were highlighted and Ti_5Si_3 was formed for all compositions. Subsequently Spark Plasma Sintering, it could be observed the formation of phases Ti_{55} , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B for 5 to 10 (%) of zirconium, while for higher contents, 15 and 20 (%) of zirconium predominant phases in microstructures were Ti_3Si and Ti_5Si_3 , TiB . The increasing of zirconium content, it was noted the decrease in ternary compound, Ti_6Si_2B , whereas for $Ti_{15}Zr_{20}Si_{10}B$ and $Ti_{20}Zr_{20}Si_{10}B$ alloys, were not detected significant signs of this compound and, in addition, it promoted the higher solubility of silicon in other phases. Keywords: Titanium alloys. Milling. Phase transformations.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Ti-Si.	22
Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Ti-B.	24
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr.	26
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Zr-Si.	27
Figura 5 - Projeção <i>liquidus</i> parcial do sistema Ti-Si-B.	30
Figura 6 - Seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C.	31
Figura 7 - Metodologia aplicada ao projeto.	40
Figura 8 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:	45
Figura 9 - Difractogramas dos pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.	46
Figura 10 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:.....	48
Figura 11 - Difractogramas dos pós Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.	49
Figura 12 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:.....	50
Figura 13 - Difractogramas dos pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.	51
Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de composição Ti-15Zr-20Si-10B(%-at.) para os respectivos tempos de moagem:	53
Figura 15 - Difractogramas dos pós Ti-15Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.	54

Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de da amostra de composição Ti-20Zr-20Si-10B(%at.) para os respectivos tempos de moagem:	55
Figura 17 - Difratoogramas dos pós Ti-20Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.	56
Figura 18 - Efeito dos períodos de moagem dos pós no parâmetro <i>FWHM</i> (graus). 58	
Figura 19 - Efeito do tempo de moagem da mistura de pós no parâmetro 2θ (°).....	59
Figura 20 - Comportamento do volume da célula unitária do titânio (\AA^3) durante o processo de moagem de alta energia.	60
Figura 21 - Comportamento do pico principal do titânio para 5h de moagem para todas as composições.....	61
Figura 22 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-5Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.	63
Figura 23 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-5Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	63
Figura 24 - Difratoograma da amostra de composição Ti-5Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.	64
Figura 25 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), após 10h de moagem e subsequente sinterização.	65
Figura 26 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), após 10h de moagem e subsequente sinterização.	66
Figura 27 - Difratoograma da amostra de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at), posterior à sinterização.	67
Figura 28 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-10Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.	68
Figura 29 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-10Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	69
Figura 30 - Difratoograma da amostra de composição Ti-10Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.	69

Figura 31 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-15Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	71
Figura 32 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-15Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	71
Figura 33 - Difratoograma da amostra de composição Ti-15Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.....	72
Figura 34 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-20Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	73
Figura 35 - Microscopia óptica da liga Ti-20Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.....	74
Figura 36 - Difratoograma da amostra de composição Ti-20Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.....	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO	18
3.2	TITÂNIO E SUAS LIGAS	19
3.3	DIAGRAMA DE FASES	21
3.3.1	<i>Diagrama de fases do sistema Ti-Si</i>	21
3.3.2	<i>Diagrama de fases do sistema Ti-B</i>	23
3.3.3	<i>Diagrama de fases do sistema Ti-Zr</i>	26
3.3.4	<i>Diagrama de fases do sistema Zr-Si</i>	27
3.3.5	<i>Diagrama de fases do sistema Ti-Si-B</i>	29
3.4	INFORMAÇÕES DO SISTEMA MR-SI-B (MR= METAL REFRACTÁRIO)	32
3.5	EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS LIGANTES	33
3.6	PROCESSAMENTO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA	34
3.7	SPARK PLASMA SINTERING – SPS	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	OBTENÇÃO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA	41
4.2	CONSOLIDAÇÃO VIA SPS – SPARK PLASMA SINTERING	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	42
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia óptica (MO)</i>	42
4.3.2	<i>Difração de Raios X</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	ANÁLISE DOS PÓS APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA	44
5.2	ANÁLISE DAS LIGAS SINTERIZADAS	62
6	CONCLUSÃO	77
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISA	–	Aço Inoxidável Super Austenítico
Al	–	Alumínio
B	–	Boro
Co	–	Cobalto
Cr	–	Cromo
DRX/XRD	–	Difração de Raios X/ <i>X-Ray Diffraction</i> .
EEL/USP	–	Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.
EDS	–	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> .
ERE	–	Elétrons Retroespalhados
FWHM	–	<i>Full Width at Half Maximum</i> .
Hf	–	Háfênio
IPEN	–	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
JCPDS	–	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> .
MA	–	<i>Mechanical Alloying</i> .
MAE	–	Moagem de Alta Energia
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura.
Mo	–	Molibdênio
Nb	–	Nióbio
Rh	–	Ródio
Si	–	Silício
Ta	–	Tântalo
Ti c.p.	–	Titânio comercialmente puro
Ti_{ss}	–	Titânio solução sólida
V	–	Vanádio
W	–	Tungstênio
Zr	–	Zircônio

1 INTRODUÇÃO

A demanda por materiais com grande potencial em aplicações estruturais em altas temperaturas tem aumentado consideravelmente. Dentre eles, destacam-se os oriundos da combinação entre um metal ou liga refratária associados a fases intermetálicas. Esta combinação, em uma vasta abrangência, é capaz de conferir ao produto final boa resistência mecânica, com boa resistência ao desgaste e oxidação, em elevadas temperaturas de operação. Neste contexto, destacam-se as ligas de titânio, amplamente utilizados em diversos setores, tais como aeronáutico, aeroespacial, químico, militar e energético (FERREIRA, 2016; FERNANDES, 2013).

Sabe-se que há uma grande variedade de materiais cerâmicos, compostos intermetálicos e metais refratários que alcançam limites de fusão superiores aos 2000 °C. Entretanto, quando se encontram na forma de materiais monofásicos, os compostos intermetálicos e cerâmicos exibem baixa ductilidade e tenacidade em temperatura ambiente. Já os metais refratários, tais como tântalo, tungstênio, molibdênio, nióbio, ródio, háfnio, dentre outros, apresentam ductilidade considerável em temperatura ambiente, porém a resistência à oxidação é comprometida a partir dos 500°C (NUNES, 1997). Dentre os materiais que apresentam ligas intermetálicas, os mais observados são à base de aluminetos de titânio e níquel. Projetos visam à substituição das superligas, a fim de se propor ligas capazes de suportar maiores temperaturas de fusão, mantendo praticamente invariáveis as propriedades citadas no início, destacando-se as ligas de Nióbio (NUNES, 1997; RAMOS et al. 2002).

Para conferir à liga com aplicação estrutural o balanço adequado entre boa resistência mecânica, resistência ao desgaste e à oxidação, faz-se necessária a combinação de uma fase intermetálica a um metal ou liga refratária, pois a utilização de uma liga monofásica dificilmente satisfará integralmente a estas propriedades. Aços em geral apresentam aplicações restritas a ambientes com temperatura máxima de 1000°C e as superligas à base de níquel podem ser aplicadas em condições que exijam máximo de 85% de sua temperatura de fusão, alcançando valores de até 1350°C, entretanto, dependendo do tratamento térmico e processo de solidificação aplicado, este valor poderá ser reduzido a 1270°C (BORGES JÚNIOR,

2007). Porém, valores mais elevados para temperaturas de trabalho são requeridas, em algumas aplicações, por exemplo, turbinas propulsoras e demais componentes aeroespaciais (NUNES, 1997; OLIVEIRA et al. 2009; RAMOS et al. 2002).

Para que as ligas de titânio sejam utilizadas como biomateriais, as principais propriedades a serem destacadas são baixos módulo de elasticidade, índice de rejeição, resistência à corrosão e biocompatibilidade, baixa densidade quando comparado a demais metais, além de apresentar integração óssea favorável (FERREIRA, 2016; TKACHENKO, et al. 2014). Estudos comprovam que o composto TiO_2 (dióxido de titânio, também denominado rutilo), proveniente da oxidação térmica do titânio apresenta ótima biocompatibilidade, superior à do titânio puro, maximizando a resistência ao desgaste dos biomateriais, isto porque apresenta comportamento duro e frágil (ZIMMER, 2011). Ligas amorfas do sistema Ti-Zr também produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico, com a finalidade de próteses ortopédicas apresentaram desempenho satisfatório (WEN; YAMADA; HODGSON, 2006).

Em estudos relacionados ao sistema Ti-Si-B, foi proposta a projeção *liquidus* e seção isotérmica a $1250^{\circ}C$, baseada em experimentos e comprovou-se a existência de um composto ternário de composição próxima a Ti_6Si_2B (RAMOS, 2001). Experimentos de difração de raios X em alta temperatura conduzidos por Rodrigues et al (2006), comprovaram que a fase Ti_6Si_2B apresenta menores valores para coeficientes de expansão térmica se comparada à fase Ti_5Si_3 , que confere ao material melhor desempenho em altas temperaturas.

2 OBJETIVOS

Neste tópico, serão abordados os objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo produzir ligas do sistema Ti-xZr-20Si-10B (x= 5, 7, 10, 15 e 20%-at.) por moagem de alta energia e subsequente sinterização por *spark plasma sintering* e avaliar o efeito da adição de zircônio nas transformações de fases e na estabilidade do composto Ti_6Si_2B .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Processar misturas de pós do sistema Ti-xZr-20Si-10B (x= 5, 7, 10, 15 e 20%-at.) por moagem de alta energia;
- b) Caracterizar as misturas de pós moídos por microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e difração de raios X;
- c) Realizar sinterização das misturas de pós pela técnica *spark plasma sintering*;
- d) Caracterizar amostras sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e difração de raios X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão abordados os conceitos teóricos aplicados ao trabalho.

3.1 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO

A liga Ti-6Al-4V é uma das mais comuns aplicadas nas indústrias aeronáutica e biomédica, visto que apresenta o balanço adequado de propriedades, tais como resistência mecânica, estabilidade estrutural, capacidade de usinagem. Trata-se de uma liga $\alpha+\beta$, com estrutura predominante de fase α , cerca de 90% do volume, em temperatura ambiente, onde o alumínio atua como estabilizador de fase α ao passo que o vanádio, como estabilizador de fase β . Em comparação ao aço, apresenta densidade 42% inferior e resistência mecânica 100% superior (BAUER, 2007; CALLISTER, 2008; ZIMMER, 2011). Entretanto, em aplicações críticas, com temperaturas superiores a 400°C, a estabilidade à oxidação e demais propriedades mecânicas, são drasticamente reduzidas (BAUER, 2007; PEREZ, 2014).

As ligas de titânio aplicadas a biomateriais devem apresentar biocompatibilidade química e física capaz de não promover reações deletérias locais e efeitos prejudiciais ao organismo, deverá apresentar também módulo de elasticidade relativamente elevado para a função a ser exercida. O titânio puro (Ti c.p.) é comumente aplicado como biomaterial, majoritariamente em implantes odontológicos e sua utilização como próteses ortopédicas tem sido consideravelmente ampliada. Apresenta elevada resistência corrosão e biocompatibilidade, pois é extremamente reativo com o oxigênio, formando uma película de TiO_2 , que reveste a prótese (COELHO, 2013; SANTOS, 2016). Outros exemplos de ligas de titânio para esta finalidade são as ligas binárias Ti-Nb, que embora não sejam ainda reconhecidas como biomateriais, têm sido estudadas por

apresentarem resultados satisfatórios. Segundo trabalho de Yu et al. (2009), a liga Ti-25Nb foi submetida a ensaios de porosidade, análise química, tamanho de poro e comportamento mecânico, além de ensaios de biocompatibilidade. Observou-se que as estruturas semelhantes à pseudópodes de células se multiplicaram no interior dos poros e também na parte externa da peça.

McMahon et al. (2012) avaliaram a citotoxicidade de ligas Ti c.p., Ni-49,2Ti e Ti-26Nb, onde a última composição apresentou maior índice de morte celular, isto é, menor concentração de DNA. Testes biológicos foram realizados na liga Ti-13Nb-13Zr, que não constataram reações adversas. A adição de elementos de liga como, Ta, Nb e Zr apresentaram elevado potencial em aplicações para biomateriais (NOYAMA, et al., 2012).

Côrte (2014) realizou estudos envolvendo o comportamento do titânio grau 1 (Ti c.p.) em comparação ao aço inoxidável superaustenítico (AISA 254 SMO) para aplicações em permutadores de calor de placas em plataformas de petróleo do tipo *offshore*. O titânio possui condutividade térmica inferior ao aço superaustenítico, mas é utilizado em permutadores de calor, visto que suas propriedades pouco se alteram frente a cenários corrosivos, como meio marinho e clorado. Ensaio eletroquímico realizados demonstraram que, no intervalo de 60 a 80°C, o aço já apresenta corrosão por pites, enquanto que o titânio se manteve inerte em meio marinho. Em contrapartida, resistência mecânica do titânio é inferior ao aço, sendo possível maximizá-la com a adição de elementos ligantes.

3.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é um elemento de transição, com densidade igual a 4,5g/cm³, apresenta de valência incompleta e por isso possui a capacidade de formar soluções sólidas com elementos substitucionais, maiores que ele em até 20%. A temperatura de fusão deste elemento é de 1668°C. Apresenta alotropia, com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) até 882,5°C, denominada fase Ti- α e para temperaturas

superiores a esta, é denominada fase Ti- β , com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (CALLISTER, 2008; PERRY, GREEN, 2007).

O elevado custo associado aos materiais produzidos a partir do titânio está atrelado à maior dificuldade de beneficiamento e processamento, chegando a consumir 16 vezes mais o valor energético utilizado para o aço. Desta forma, sua utilização restringe-se a aplicações mais nobres e específicas (SILVA; MEI, 2006).

As ligas de titânio são classificadas como α , semi- α , $\alpha+\beta$, β -metaestável e β -estável, de acordo com a microestrutura em temperatura ambiente.

- Liga α : Classificação das ligas como titânio puro (Ti c.p.), com ferro e oxigênio como elementos primários. Apresenta ótima resistência à deformação por fluência. Comumente utilizada em ambientes corrosivos e/ou em criogenia, com temperaturas muito baixas. Não é termicamente tratável e sua soldabilidade é considerada ótima. Aplicada em construções tubulares, peças laminadas e forjadas. Alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono são estabilizadores de fase α (EZUGWU, 1997; FERREIRA, 2016; SILVA, 2010).
- Liga semi- α : Em temperatura ambiente, a liga apresenta microestrutura com grande quantidade de fase α e pequena quantidade de fase β . Esta liga contém α -estabilizadores, tais como alumínio e estanho e uma menor quantidade de β estabilizadores, molibdênio e vanádio, tântalo e nióbio. A principal aplicação dessa classe se dá em ambientes cujas temperaturas de operação alcançam até 520°C, tais como turbinas e fuselagem de aeronaves, tarugos, chapas, perfis extrudados. Apresenta boa resistência à fluência e maiores módulos de elasticidade (ANTONIALLY, 2009; EZUGWU, 2003; SILVA, 2010).
- Liga $\alpha+\beta$: Sua microestrutura contém as duas fases, bem como elementos estabilizadores de ambas. Em se tratando de resistência mecânica, é superior à liga α , com bom desempenho entre 415°C e 500°C. A estabilidade em meios corrosivos é superior aos aços e ligas de alumínio. Possui destaque na indústria aeronáutica-aeroespacial. Uma das principais ligas desta classe é a Ti-6Al-4V (EZUGWU, 1997).
- Liga β : A presença de β estabilizadores confere a ela elevada dureza e suscetibilidade ao encruamento. Além disso, apresenta elevada resistência à corrosão por tensão, boa usinabilidade e forjabilidade a frio e também podem ser submetidas a tratamentos térmicos. A liga Ti-13V-11Cr-3Al foi durante muito tempo

uma dos principais exemplos desta categoria, utilizada em chapas e molas aeronáuticas e ambientes cuja resistência mecânica elevada é requerida. Elementos que atuam como β estabilizadores são ferro, tungstênio, cromo, silício, cobalto, manganês (EZUGWU, 2003; SILVA, 2010).

Ligas α possuem maior dureza a quente e soldabilidade enquanto que as ligas β apresentam maior conformabilidade e endurecibilidade (ANTONIALY, 2009; ZIMMER, 2011). Entretanto, as propriedades do material estão associadas à quantidade de fases formadas, proporção entre elas, tipo de tratamento térmico e condições de processamento (BORGES JÚNIOR, 2007).

3.3 DIAGRAMA DE FASES

O estudo de diagrama de fases é imprescindível para o desenvolvimento e aplicações de materiais. Fases primárias formadas, reações invariantes, temperaturas destas reações, dentre outras informações, são características contidas nos diagramas que permitem prever quais serão as características que uma microestrutura deve apresentar. A análise da estabilidade de fases, envolvendo a determinação de seções isotérmicas, permite verificar as estruturas de equilíbrio a serem formadas e prever as possíveis aplicações para o material (COELHO; NUNES; RAMOS. 2005).

3.3.1 *Diagrama de fases do sistema Ti-Si*

O diagrama de fases do sistema Ti-Si está mostrado na Figura 1.

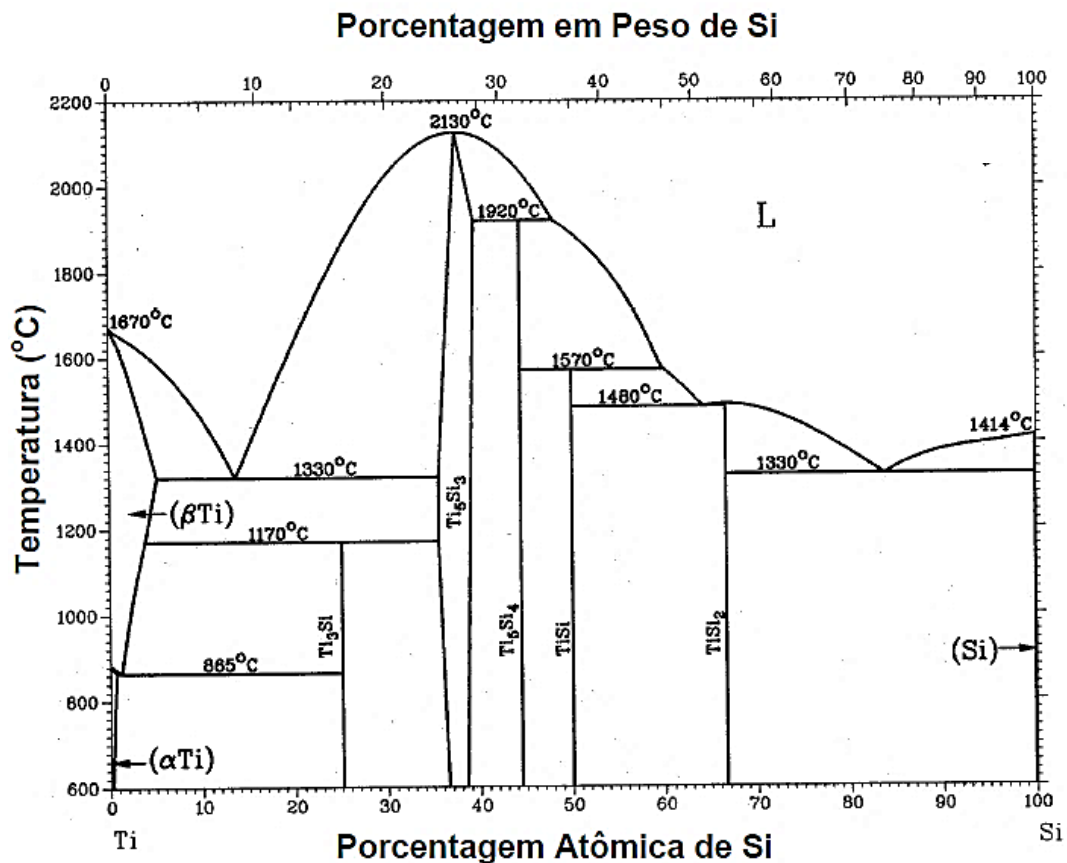


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Ti-Si.
 Fonte: Adaptado de Massalski apud ASM Handbook, 1992.

O diagrama de fases do sistema Ti-Si é baseado principalmente nos resultados obtidos por Hansen, et al. (1952) e Svechnikov, et al. (1970), onde as fases sólidas estáveis são: soluções sólidas terminais: Ti- α , Ti- β e Si; Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi e $TiSi_2$.

Materiais oriundos do sistema Ti-Si apresentam comportamento favorável em ambientes de altas temperaturas no que se refere à resistência mecânica e à oxidação, entretanto, fases intermediárias, como a fase Ti_5Si_3 , apresenta fragilidade, impossibilitando seu uso em determinadas aplicações (GU, et al. 2004).

As reações envolvidas, composições das fases (%-at. de silício), temperaturas de formação de fases e do sistema Ti-Si estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Reações do sistema Ti-Si.

Reação	Composição (%-at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1 / 0,5 / 25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	3,5 / 35,5 / 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	13,5 / 4,7 / 35,5	1330	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	37,5	2130	Congruente
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \Leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$	48,1 / 37,5 / 44,4	1920	Peritética
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \Leftrightarrow \text{TiSi}$	60 / 44,4 / 50	1570	Peritética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi} + \text{TiSi}_2$	64,2 / 50 / 66,7	1480	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi}_2$	66,7	1500	Congruente
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi}_2 + (\text{Si})$	83,8 / 66,7 / 100	1330	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transf. alotrópica
$\text{L} \Leftrightarrow (\text{Si})$	100	1414	Fusão elemento

Fonte: MASSALSKI (1990).

3.3.2. Diagrama de fases do sistema Ti-B

O diagrama de fases do sistema Ti-B proposto por Massalski (1990) está representado na Figura 2.

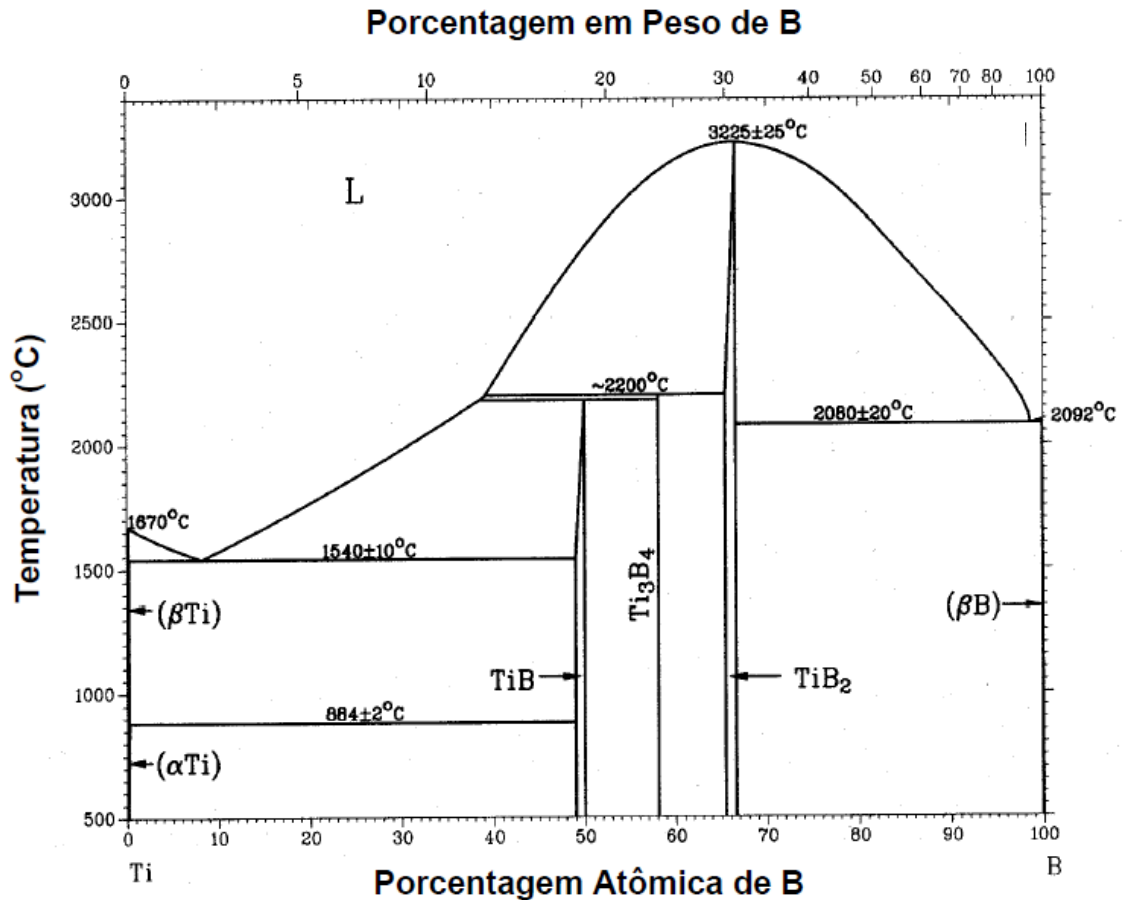


Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Ti-B.
 Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

Este diagrama foi baseado a partir dos resultados de Rudy, et al. (1966) e Fenish, et al. (1964). As fases sólidas estáveis do sistema Ti-B são: Ti-β (alta temperatura), Ti-α (baixa temperatura) e βB; dois compostos intermediários, o TiB e o TiB₂, apresentando faixa de homogeneidade de 1 e 1,2 %at. B, respectivamente e a fase Ti₃B₄. Foram adotadas as seguintes considerações: (i) o diagrama de fases é baseado em observações microestruturais; (ii) as linhas *liquidus* foram calculadas a partir de dados termodinâmicos; (iii) uma solubilidade do boro no titânio inferior a 1 %at., a 1540°C. Dados de temperatura e tipos de reações envolvidas no sistema Ti-B estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reações do sistema Ti-B.

Reação	Composição (%-at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transf.alotrópica
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	$7 \pm 1 / <1 / \sim 50$	1540 ± 10	Eutética
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \Leftrightarrow \text{TiB}$	$\sim 39 / 58,1 / 50$	~ 2180	Peritética
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	$\sim 0,1 / 49 / \sim 0,2$	884 ± 2	Peritetóide
$L + \text{TiB}_2 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	$42 \pm 3 / \sim 65,5 / 8,1$	~ 2200	Peritética
$L \Leftrightarrow \text{TiB}_2$	66,7	3225 ± 25	Congruente
$L \Leftrightarrow (\beta\text{B}) + \text{TiB}_2$	$\sim 98 / \sim 100 / \sim 66,7$	2080 ± 20	Eutética
$L \Leftrightarrow (\beta\text{B})$	100	2092	Fusão elemento

Fonte: MASSALSKI, 1990.

A literatura relata que as fases TiB e TiB₂ apresentam elevada dureza e condutividade elétrica, elevado ponto de fusão, resistência à choques térmicos e ataques químicos (NUNES, 2009).

Coelho, Nunes e Ramos (2005) realizaram a análise da solidificação de ligas Ti-B produzidas por fusão a arco e constataram que as composições dos líquidos referentes às formações peritéticas das fases TiB e Ti₃B₄ possuíam teores de boro inferiores aos sugeridos pelos dados que originaram o diagrama acima.

3.3.3 Diagrama de fases do sistema Ti-Zr

A Figura 3 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Zr.

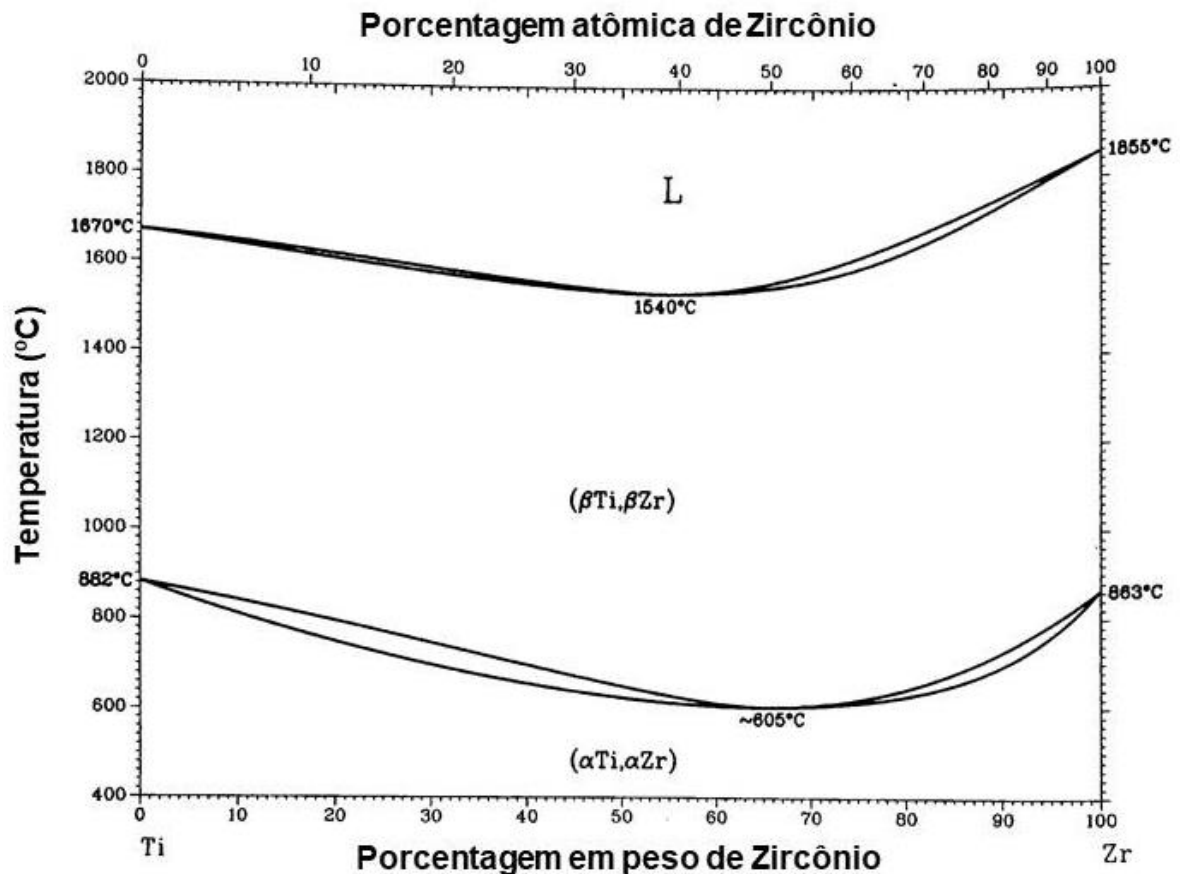


Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr.

Fonte: Adaptado de Okamoto (1995) apud ASM Handbook, 2013.

Ligas deste sistema são muito utilizadas em biomateriais, devido a não toxicidade do zircônio e apresentam também memória de forma. O zircônio apresenta transformação alotrópica $\alpha \leftrightarrow \beta$ em 863°C, semelhante ao titânio (SILVA, MEI; 2010). É considerado neutro, em se tratando de estabilização de fases e se solubiliza em ambas as fases, α e β do titânio. Quando em solução sólida com o titânio, suas principais contribuições para as propriedades do material são: aumento da dureza e resistência à corrosão e diminuição da temperatura de fusão da liga, que influencia diretamente nos custos envolvidos para obtenção da liga (CORREA, 2014).

3.3.4 Diagrama de fases do sistema Zr-Si

O sistema Zr-Si foi estudado por Baraduc et al. (1911), Lundin, McPherson e Hansen (1953), Brukl (1966), Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1976). Posteriormente, os resultados experimentais de Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1976) foram reavaliados por Okamoto (1990), que propôs o diagrama de fases mostrado na Figura 4. As fases estáveis do sistema são: Si_{SS} ; $\alpha\text{-Zr}_{\text{SS}}$, $\beta\text{-Zr}_{\text{SS}}$, Si_2Zr , $\alpha\text{-SiZr}$, $\alpha\text{-Si}_4\text{Zr}_5$, $\beta\text{-Si}_4\text{Zr}_5$, Si_2Zr_3 , SiZr_2 e SiZr_3 .

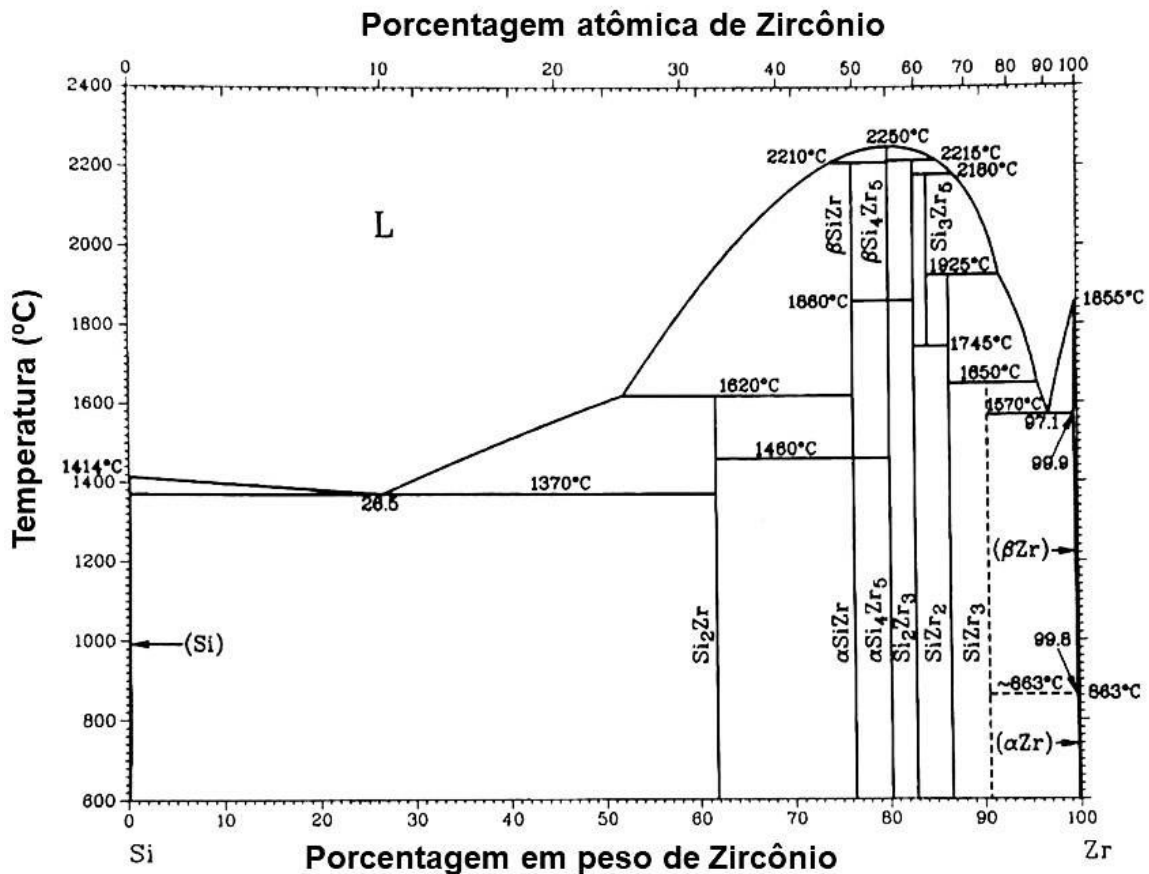


Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Zr-Si.
Fonte: Adaptado de Okamoto (1990) apud ASM Handbook, 1992.

As temperaturas *liquidus* entre 10 e 60%at. Zr são significativamente superiores às indicadas nos diagramas anteriores, baseados principalmente em dados experimentais de Lundin (1953). Segundo Kocherzhinskii, Kulik e Shishkin (1976), a composição da reação eutética rica em Zr, é aceita a partir de 91,2 %at. Zr.

As temperaturas eutéticas são 1570°C, 1575 ± 5°C e 1610°C. Não foi detectada solubilidade de Zr em Si.

As reações envolvidas, composições das fases (%-at. de silício), temperaturas de formação de fases do sistema Zr-Si estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Reações do sistema Zr-Si.

Reação	Composição (%-at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$L \leftrightarrow \beta Zr_{SS}$	0	1855	Fusão
$\beta Zr_{SS} \leftrightarrow \alpha Zr_{SS}$	0	863	Alotrópica
$\alpha Zr_{SS} + \beta Zr_{SS} + Zr_3Si$	0,3 / 0,3 / 25	863	Não conhecida
$L \leftrightarrow \beta Zr_{SS} + Zr_3Si$	8,8 / 0,6 / 25	1570	Eutética
$L + Zr_2Si \leftrightarrow Zr_3Si$	12 / 33,3 / 25	1650	Peritética
$L + Zr_5Si_3 \leftrightarrow Zr_2Si$	22 / 37,5 / 33,3	1925	Peritética
$L + Zr_3Si_2 \leftrightarrow Zr_5Si_3$	32 / 40 / 37,5	2180	Peritética
$Zr_5Si_3 \leftrightarrow Zr_2Si + Zr_3Si_2$	37,5 / 33,3 / 40	1745	Eutetoide
$L + \beta Zr_5Si_4 \leftrightarrow Zr_3Si_2$	36 / 44,4 / 40	2215	Peritética
$L \leftrightarrow \beta Zr_5Si_4$	44,4	2250	Congruente
$\beta Zr_5Si_4 \leftrightarrow \alpha Zr_5Si_4$	44,4	1860	Polimórfica
$L + \beta Zr_5Si_4 \leftrightarrow \beta ZrSi$	53 / 44,4 / 50	2210	Peritética
$\beta ZrSi \leftrightarrow \alpha ZrSi$	50	1460	Polimórfica

Tabela 3 - Continuação.

Reação	Composição (%-at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$L + \beta\text{ZrSi} \leftrightarrow \text{ZrSi}_2$	75 / 50 / 66,7	1620	Peritética
$L \leftrightarrow \text{ZrSi}_2 + \text{Si}$	90 / 66,7 / 100	1370	Eutética
$L \leftrightarrow \text{Si}$	100	1414	Fusão

Fonte: OKAMOTO (1990).

3.3.5 Diagrama de fases do sistema Ti-Si-B

Os materiais provenientes do sistema Ti-Si-B tem apresentado bom desempenho no que se refere à resistência mecânica, à oxidação quando expostos a altas temperaturas, além de possuírem baixos coeficientes de expansão. (FERNANDES, 2007).

No trabalho realizado por Ramos (2001), foi determinada a projeção *liquidus* e a seção isotérmica a 1250 °C na região compreendida por 100% Ti- 80%Si- 80%B. Foi observada uma fase ternária com estequiometria $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, a qual ainda não havia sido relatada na literatura.

Anteriormente a este trabalho, as informações relativas ao sistema Ti-Si-B encontradas na literatura eram as seções isotérmicas a 727°C e a 1600°C, relatadas por Maex et al. (1989) e Meschter (1989), respectivamente. Entretanto, não foram realizados experimentos, mas sim a extrapolação a partir das fases existentes nos dados termodinâmicos dos sistemas binários envolvidos e, para ambos os resultados, nenhuma fase ternária foi abordada.

Segundo Ramos (2001), as seguintes fases primárias foram observadas na projeção *liquidus*: $\text{Ti}_{5\text{Si}}$, $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, Ti_5Si_3 , TiB, TiB_2 e Ti_3B_4 . A fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ não se forma congruentemente, tendo em vista que a fase TiB_2 é primária para uma liga com composição global $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. A formação da fase ternária a partir da reação peritética $L + \text{TiB} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$.

A Figura 5 mostra a projeção *liquidus* do sistema na região compreendida por 100% Ti-40%Si- 40%B. (RAMOS; 2001), a partir dela é possível prever os possíveis caminhos de solidificação a serem percorridos conforme decréscimo de temperatura.

Estudos cristalográficos demonstram que a fase ternária possui parâmetros de rede $a = 6,8026 \text{ \AA}$ e $c = 3,3374 \text{ \AA}$ e é isomorfa à $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ (RAMOS, 2004). O coeficiente de expansão térmica desta fase é $\alpha_a = (9,7 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = (9,6 \pm 0,6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto que o Ti_5Si_3 apresenta $\alpha_a = (5,9 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = (16,9 \pm 0,6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, com isso, estabelece-se que materiais onde a fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ se faz presente são mais apropriados para aplicações em elevadas temperaturas (RODRIGUES, 2006).

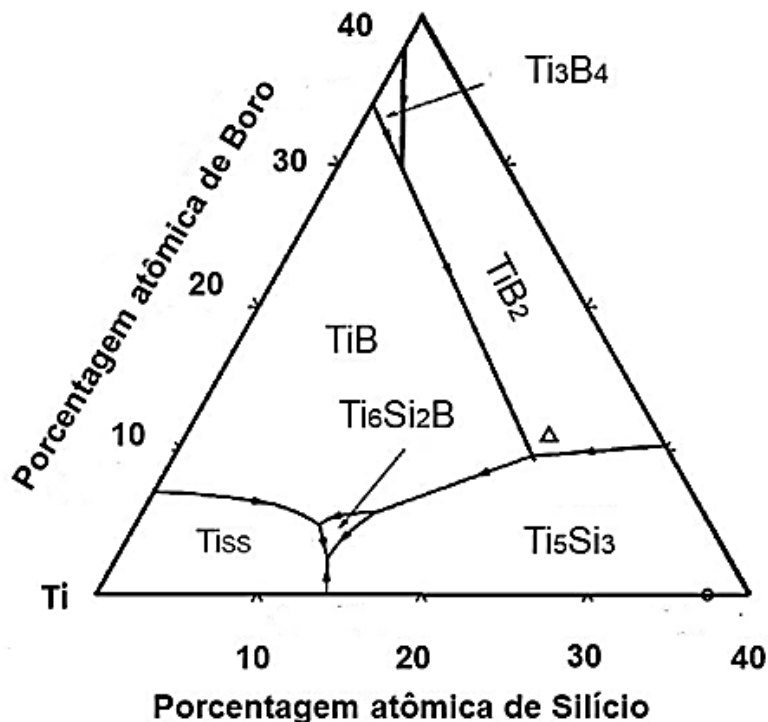


Figura 5 - Projeção *liquidus* parcial do sistema Ti-Si-B.
Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

Na Figura 6, é demonstrada a seção isotérmica proposta por Ramos (2001). Nesta seção é possível prever quais serão as fases presentes em cada composição das ligas, a 1250°C .

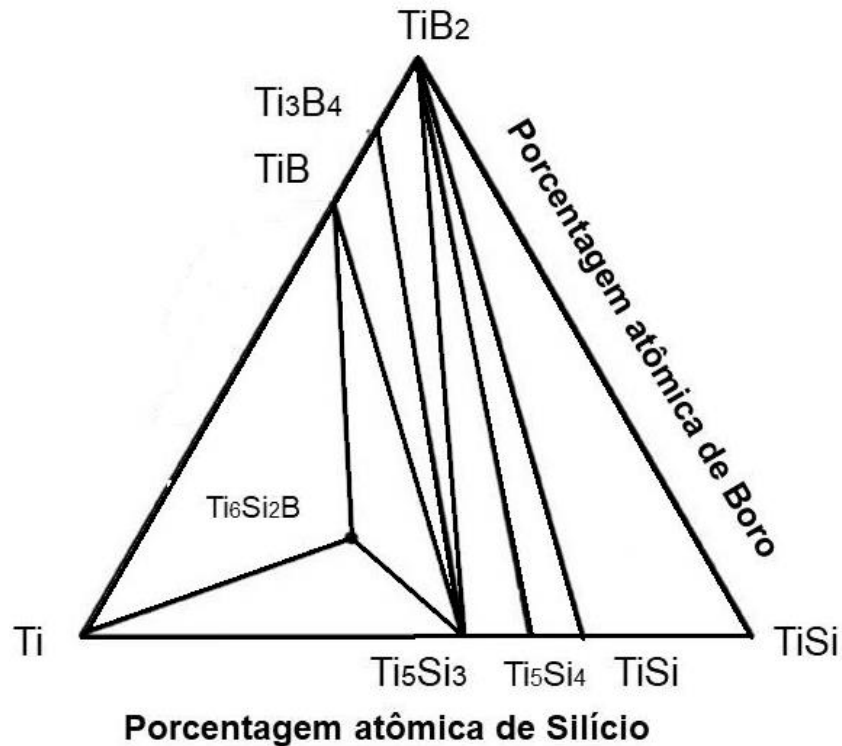


Figura 6 - Seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C.
 Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

Adotou-se o processo de moagem de alta energia, que se apresentou mais eficiente em relação à fusão a arco, quanto à obtenção de estruturas metaestáveis, nanocristalinas e fases amorfas, a partir dos pós metálicos (RAMOS, 2001); (RAMOS et al., 2009); (SILVA et al., 2005).

Yang, Chang e Tan (2005) realizaram estudos da seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250 °C, a partir de dados termodinâmicos e experimentais comparados. Análises de espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a presença do eutético ternário $\beta\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ nas ligas obtidas por fusão a arco. Observou-se também a formação da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ através da reação $\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiB} \rightarrow \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, condizente com os cálculos termodinâmicos realizados. Concluíram, também, que a seção isotérmica a 1250°C obtida pode ser utilizada como base de dados para a extrapolação do sistema quaternário Mo-Si-B-Ti.

3.4 INFORMAÇÕES DO SISTEMA MR-SI-B (MR= METAL REFRACTÁRIO)

As propriedades de um material são dependentes das fases intermetálicas formadas, porém aqueles pertencentes aos sistemas abordados nesta seção apresentam boas perspectivas de desenvolvimento (BYUN et al., 2017; MURAKAMI, et al., 1999; ZHAO e WESTBROOK, 2003).

Segundo estudos realizados por Zhao e Westbrook (2003), compósitos pertencentes ao sistema Mo-Si-B exibem propriedades de interesse quando aplicados em altas temperaturas, tais como, resistência à fluência e resistência à oxidação, acima de 1000°C. O molibdênio apresenta elevado ponto de fusão (2623°C) e quando adicionado às ligas, é capaz de promover o aumento da dureza dos materiais, embora apresentem baixa resistência ao impacto, à fadiga e à oxidação em temperaturas intermediárias.

Em virtude da baixa resistência à fratura em temperatura ambiente das ligas Mo-Si-B, Byun et al. (2017) investigaram a resistência à fratura e a dureza diante da adição de Nb. As amostras foram preparadas através de moagem de alta energia e posterior sinterização a 1400°C, durante 3 horas, sem pressão, sob atmosfera de H₂. Foi possível comprovar que ambas as ligas (Mo-Si-B e Mo-Nb-Si-B) continham matriz α -Mo e uma fase composta por dois compostos intermetálicos, Mo₅SiB₂ e Mo₃Si. Os ensaios realizados mostraram que a liga do sistema ternário obteve resultados de dureza e resistência à fratura de 590HV e 12,6MPa \sqrt{m} , respectivamente, enquanto que a liga do sistema Mo-Nb-Si-B apresentou valor 425HV e 14,5MPa \sqrt{m} .

Ligas do sistema Zr-Si-B têm sido estudadas para aplicações aeroespaciais, já que as perspectivas futuras, porém próximas, visam a realização de voos hipersônicos em posições sub-orbitais ou na órbita terrestre, que demandam altíssimas velocidades. Esses materiais deverão apresentar sistema de proteção térmica (SPT) eficiente e também deverão ter a capacidade de serem reutilizados. Neste contexto, a fase ZrB₂ apresentou ótimo desempenho em relação à resistência à fluência aliada à baixa densidade, tornando-a ainda mais satisfatória para esta

finalidade (BORGES JÚNIOR, 2007). Além disso, Bull, Rasky e Karika (1992) propuseram a adição de carbeto de silício (SiC) à fase ZrB_2 , com o propósito de aumentar a resistência à oxidação e também refinar grãos da microestrutura. Reportaram também a utilização do composto intermetálico $ZrB_2 + 50\%p. ZrSi_2$ em temperaturas até $1700^\circ C$, com resistência à oxidação superiores aos compostos similares $MoSi_2$ e WSi_2 .

No estudo conduzido por Fernandes (2009), foram analisadas as regiões ricas em tântalo do sistema Ta-Si-B e posterior simulação computacional do diagrama deste sistema, que se igualou aos dados experimentais obtidos por Ramos (2005), divergindo-se apenas por não conseguir estabelecer uma relação de equilíbrio entre as fases TaB e $TaSi_2$.

Materiais produzidos a partir da composição Nb-Si-B tem apresentado bom comportamento quanto à oxidação e corrosão em ambientes com altas temperaturas de serviço. Murakami et al. (1999) avaliaram o comportamento quanto à oxidação e dureza das ligas deste sistema. As composições que continham fases $Nb_5Si_3 + Nb_5Si_3B_2 + NbB_2$ exibiram alta microdureza Vickers em temperatura ambiente. Entretanto, conforme aumento da fase $NbSi_2$, a dureza diminui. Ensaio curtos de oxidação conduzidos comprovaram que a fase $Nb_5Si_3B_2$ apresenta resistência à oxidação superior à Nb_5Si_3 , e muito inferior à NbB_2 .

3.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS LIGANTES

Sabe-se que a adição de elementos promovem alterações na rede cristalina, quando dissolvidos (FERREIRA, 2016; RAMOS, 2014). Ramos (2014) investigou a influência da adição de zircônio em ligas Ti-Si-B, notou-se que o zircônio foi dissolvido na fase ternária, Ti_6Si_2B , após fusão a arco e subsequente tratamento térmico a $1200^\circ C$, por 90 horas. Assim, os parâmetros de rede adquiriram os seguintes valores: $a=6,862\text{Å}$ e $c=3,442\text{Å}$. A dissolução notada foi de até 14,2%-at. de Zr, anterior ao tratamento térmico, comprovada por análise de WDS. Após o tratamento térmico, verificou-se a dissolução acima 8,5%at. na composição Ti-6,7Zr-

22Si-11B, verificada por EDS. A análise dos difratogramas permitiu identificar que os picos foram deslocados para regiões de ângulos menores, significando a dissolução de Zr na amostra (RAMOS et. al., 2014).

Zanardo (2014) relatou a interferência da adição do nióbio na estabilidade da fase Ti_6Si_2B em ligas do sistema Ti-Si-B. As estequiometrias das amostras do referente estudo foram Ti-2Nb-22Si-11B e Ti-6Nb-22Si-11B e preparadas via moagem de alta energia e posterior prensagem a quente. Durante o processo de moagem, nota-se um decréscimo nos picos de Ti, enquanto que os picos referentes ao Si foram extintos após 420 minutos de moagem, isto sugere a que átomos de Si elemento foram dissolvidos na matriz de Ti, a fim de que espécies metaestáveis pudessem ser formadas, sendo estas estruturas cristalinas ou amorfas. Notou-se a redução nos parâmetros de rede, assim como no volume da célula unitária da fase titânio- α , com tempo de moagem de energia de até 180 minutos, devido à dissolução de Si e B. Entretanto, para tempos de moagem superiores, notou-se que estes parâmetros assumiram valores maiores em provável virtude da dissolução do Nb. A liga Ti-6Nb-22Si-11B apresentou resultados mais favoráveis em relação à estabilização da fase Ti_6Si_2B (ZANARDO, 2014).

3.6 PROCESSAMENTO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O processo de moagem de alta energia consiste em misturar os pós de interesse em suas proporções adequadas. É caracterizado pelos processos de soldagem, fratura e ressoldagem dos pós no interior do moinho. A partir de pós elementares ou pós ligados, é possível obter estruturas termodinamicamente em equilíbrio ou não (FERREIRA, 2016; SURYANARAYANA, 2001).

A técnica de moagem de alta energia expandiu-se rapidamente visto que é considerada simples e também efetiva em suas aplicações. Estudos comprovam que

ligas de metais refratários e fases intermetálicas são produzidas durante o processo de moagem (SILVA, et al. 2005).

No processamento de pós dúcteis, os mecanismos de soldagem a frio prevalecem ao decorrer do tempo, ocasionando o crescimento das partículas ou aglomerados no interior do moinho, assim como maior aderência de pó nas esferas, diminuindo tal quantidade no interior do vaso. Estes fatores influenciam diretamente na eficiência do processo e no resultado final dos pós (FERREIRA, 2016; SURYANARAYANA, 2001). Se os mecanismos de fratura são acentuados, sugere-se a formação de fases frágeis no material e, conseqüentemente, diminuição das partículas ou aglomerados conforme aumento no tempo de moagem (SURYANARAYANA, 2001). Mas se os pós de partida apresentarem caráter dúctil e frágil ocorre a desintegração do material frágil e a subsequente deposição do mesmo na superfície daquele de caráter dúctil, isto pode acentuar os mecanismos de fratura. Já se os pós iniciais forem integralmente frágeis, ocorre a deposição do material de menor dureza na superfície daquele de maior dureza e é obtida a homogeneização química (FERREIRA, 2016; SURYANARAYANA, 2001).

Comumente, o processo de moagem de alta energia contribui para a extensão da solubilidade sólida, justificado pela maior quantidade de defeitos lineares, planares e volumétricos na rede cristalina provenientes do próprio processo. O aumento da temperatura durante o processo é capaz de conferir a minimização dos defeitos, que faz com que a solubilidade sólida seja diminuída. A combinação destes fatores impacta diretamente no tamanho dos cristalitos, volume da célula unitária e parâmetros de rede da mesma (RAMOS et al., 2009; SILVA et al., 2005).

Silva et al. (2005) ressaltam que estruturas metastáveis e materiais nanocristalinos, tais como soluções sólidas e fases amorfas, tems da moagem de alta energia. Tal processo também origina compostos intermetálicos e ligas de metais refratários com elevados pontos de fusão. Entretanto, as misturas de pós que possuem partículas dúcteis, tais como titânio e magnésio podem apresentar dificuldades durante o processamento devido à extensa soldagem a frio dos componentes dúcteis sobre as bolas e superfícies do vaso do moinho. Ainda, a moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico originaram fases binárias

($Ti_{SS} + Ti_6Si_2B$) e soluções sólidas supersaturadas. O rompimento destes pós soldados se torna muito difícil e este comportamento se acentua consideravelmente quando pós dúcteis tem energia suficiente para a formação de boretos, carbetos, óxidos, dentre outras fases (SILVA et. al, 2005; RAMOS, 2007; SILVA, 2006).

Liu, et al. (2012), demonstraram em seus estudos que a moagem de alta energia contribuiu para obtenção da fase Ti_5Si_3 , que é termodinamicamente mais estável que a fase $TiSi_2$ e também mais facilmente formada. Observaram também que a fase $TiSi_2$ é possivelmente obtida através da síntese direta $Ti + 2Si \leftrightarrow TiSi_2$. As reações químicas que originam a fase Ti_5Si_3 ocorrem por difusão de soluto, processo esse acelerado pelas deformações induzidas à rede e também relacionadas ao aumento de temperatura.

Silva, Ramos e Ramos (2006) salientaram que, para a liga utilizada em seus estudos, Ti-22,2Si-11,1B, houve a necessidade de se trabalhar com condições de moagem com menor energia (150 rpm, relação esferas- raio de partícula de 2:1) em virtude do caráter dúctil do titânio, que influencia diretamente no rendimento do processo. As condições de moagem deste estudo contribuíram para obtenção da fase TiB_2 , contendo Si_{SS} , Ti_{SS} e Ti_5Si_3 . Grande quantidade do composto ternário, Ti_6Si_2B , foi satisfatoriamente produzido após tratamento térmico a $1100^\circ C$ por 16 horas.

Ramos et al. (2009) realizaram estudos sobre a influência dos parâmetros adotados no processo de moagem na formação de fases. Durante a moagem contínua, a fase Ti_5Si_3 foi formada. A interrupção no processo de moagem contribuiu para retardar a ocorrência dos mecanismos de recristalização, denominado comportamento crítico de moagem. Além disso, este tipo de comportamento crítico de moagem foi mais pronunciado em ligas com menores teores de silício e boro e, constatou-se que a fase ternária Ti_6Si_2B foi formada somente a partir da prensagem a quente.

Fernandes et al. (2009) realizaram a análise estrutural de ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B processadas por moagem de alta energia e posterior tratamento térmico e observou-se grande volume de fases metaestáveis com composição $Ti + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$ e $Ti + Ti_6Si_2B + TiB$, respectivamente. Observou-se também que o

aumento gradual da temperatura no interior dos vasos de moagem ocorreu em virtude de menores tempos para interrupções do processo. Mecanismos de recuperação, cristalização e recristalização foram observados e estes podem ser responsáveis por reduzir a taxa de endurecimento efetivo dos materiais.

3.7 SPARK PLASMA SINTERING – SPS

A sinterização do tipo *SPS* é denominada uma técnica de consolidação rápida e caracterizada pela utilização de pulsos elétricos para aquecimento do material. A amostra é inserida em um tubo de grafite que, por efeito Joule, é aquecida no interior do tubo. É possível que se atinja taxas de aquecimento de até 1000°C/minuto. Simultaneamente ao aquecimento, há a aplicação de pressão uniaxial no material, melhorando os resultados finais em comparação à sinterização convencional, bem como a minimização de tempo e temperatura do processo e obtenção de microestrutura mais refinada (ORGHBAEI; MIZAEE, 2010).

Xu, et al. (2012) utilizaram a moagem de alta energia e subsequente *SPS* para obtenção de ligas Ti-43Al-9V e obtiveram como resultado uma microestrutura mais refinada com a sinterização à 1150°C, do que as preparadas à 1200 e 1250 °C, em virtude do aumento do tamanho dos grãos em maiores temperaturas.

Hussein, Suryanarayana e Al-Aqeeli (2015) realizaram a sinterização de um material ultrafino e nanoestruturado com composição Ti-20Nb-13Zr para utilização em biomateriais e possível substituição da liga Ti-6Al-4V. Seus estudos foram embasados na caracterização de ligas submetidas à sinterização *SPS*. Os pós sinterizados por técnicas convencionais, até 1400°C, apresentaram micrografias com finas estruturas de $\alpha+\beta$, com maior concentração da fase α nos contornos de grãos, enquanto que, os pós sinterizados por *SPS* apresentaram grãos equiaxiais da fase α uniformemente distribuídos na matriz β . Ligas de titânio contendo microestruturas equiaxiais apresentam melhores características para aplicações em próteses, por possuírem baixo módulo de elasticidade e maior resistência mecânica quando comparado às microestruturas lamelares e aciculares.

Zao et al.(2015) avaliaram o efeito da sinterização *SPS* na produção de ligas Ti-Al, amplamente utilizadas em aeronaves, por possuírem elevada resistência à oxidação e à fratura. O estudo consistiu em comparar a técnica de sinterização por *SPS* com a prensagem a quente e comprovou-se que as forças de ligação das ligas

Ti-Al foram aumentadas conforme aumento de temperatura e tempo de sinterização, via SPS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7 apresenta o diagrama esquemático da metodologia aplicada a este trabalho. O método científico utilizado para interpretação de resultados é denominado analítico.

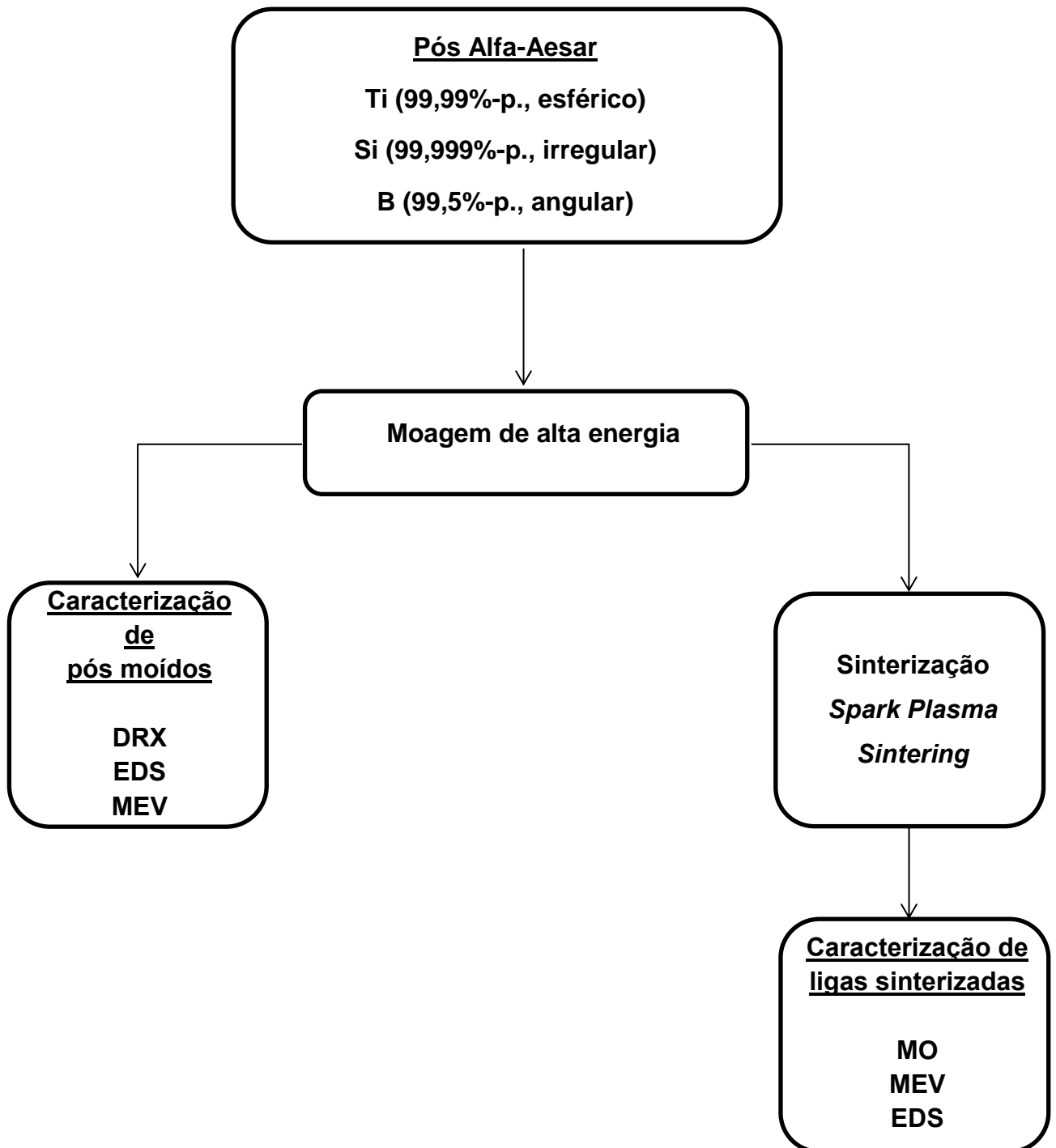


Figura 7 - Metodologia aplicada ao projeto.
Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 OBTENÇÃO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

As ligas foram preparadas a partir de pós elementares, de Ti (99,99%-p., esférico); Si (99,999%-p., irregular); B (99,5%-p., angular) e Zr (99,9%-p., angular), da Alfa-Aesar®.

Os teores de zircônio abordados neste projeto foram de $x = 5, 7, 10, 15$ e 20 (%-at.), associados à composição Ti-xZr-20Si-10B. Os tempos de moagem foram de 20 minutos, 1h, 3h, 5h, 7h e 10h. Estes períodos de moagem foram adotados em virtude de minimizar a soldagem a frio das partículas dos aglomerados e também verificar a estabilidade do composto Ti_6Si_2B .

A moagem foi realizada em um moinho de bolas planetário FRITSCH-P5, e adotou-se os seguintes parâmetros de moagem: composição do vaso e esferas de aço inox; volume do vaso de 225 mL; atmosfera de argônio; rotação dos vasos em 300 rpm; relação de massa esfera/pó de 10:1. A fim de se minimizar possíveis contaminações, os pós foram manipulados em uma cabine “Glove Box”.

4.2 CONSOLIDAÇÃO VIA SPS – SPARK PLASMA SINTERING

Após o processo de moagem de alta energia, pastilhas com 10 mm de diâmetro, aproximadamente, foram obtidas por meio da técnica *SPS (Spark Plasma Sintering)*. Utilizou-se pressão de 40 MPa, temperatura de 1100 °C, durante 12 minutos. O equipamento utilizado é do fabricante Fuji Electronic Industrial Co LTD, tipo: Dr. Sinter Lab TM, modelo SPS-211LX, e está instalado no laboratório da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) - *campus* Campos dos Goytacazes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das amostras consistiu em analisar os pós provenientes do processo de moagem e as pastilhas obtidas posterior etapa de sinterização. Para cada liga Ti-xZr-20Si-10B, em que (x= 5, 7, 10, 15 e 20%- at.), foi obtida uma pastilha, com dimensão de 10 mm de diâmetro e 4 mm de altura e massa 1,5 g, aproximadamente.

4.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia óptica (MO)*

Para cada período de moagem das misturas dos pós, fez-se a análise de microscopia eletrônica de varredura, a fim de se analisar a morfologia e tamanho das partículas e também foram feitas análises para as ligas sinterizadas por SPS, após 10 horas de moagem, para observar a homogeneidade de fases. Estas análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de marca Leica modelo LEO 1450 - VP a 15 kV/ 10 nA, com detector de elétrons secundários e detector de elétrons retroespalhados (ERE) instalado no Departamento de Materiais da EEL/USP, *campus* Lorena.

As amostras sinterizadas foram submetidas às técnicas metalográficas, de embutimento a quente em resina baquelite, que sofre processo de cura a 160°C, desbaste em lixas de carbetto de silício, na sequência de 60, 80, 100,120, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2400 mesh e posterior polimento com alumina de 1 µm, 0,5 µm e 0,3 µm. Quando necessário, utilizou-se também a solução de sílica coloidal (OP-S). Para revelar as amostras empregou-se o ataque químico com solução Kroll, (5% de ácido nítrico, 10% de ácido fluorídrico e 85% em volume de água destilada).

As amostras sinterizadas por SPS foram observadas em microscópio óptico acoplado ao analisador de imagens, de marca Zeiss, modelo AxioVision 4.8.3 SP1, instalado no Laboratório de Materiais, na Unifal-MG, *campus* Poços de Caldas.

Adicionalmente, realizou-se a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), juntamente à microscopia eletrônico de varredura, para se obter valores médios dos teores dos elementos nas fases detectadas.

4.3.2 *Difração de Raios X*

Para as análises de difração de raios X, foi utilizado o equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, situado no DEMAR, *campus* de Lorena. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40kV; corrente de 30mA; ângulo (2θ) variando de 10 a 80°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 3s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação Cu-K α e com filtro de níquel. As fases presentes foram identificadas com o uso dos dados cristalográficos contidos nos registros JCPDS (JCPDS, 1988), Pearson's Crystal Data (VILLARS; CENZUAL; 2008) e com o auxílio do programa de computador Powdercell[®] (KRAUS; NOLZE, 1999), que utiliza do método Rietveld para indexação das fases contidas nas amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados experimentais dos pós submetidos à moagem de alta energia em períodos determinados e das ligas sinterizadas por *SPS*, após 10 horas de moagem.

5.1 ANÁLISE DOS PÓS APÓS MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A discussão de resultados baseia-se nos experimentos de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X das seguintes ligas: Ti-xZr-20Si-10B, com x= 5, 7, 10, 15 e 20 (%-at) de zircônio, obtidas por moagem de alta energia.

Na Figura 8 são apresentadas as micrografias das misturas de pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.) nos tempos de moagem de 20 minutos, 1 hora, 3 horas, 5 horas, 7 horas e 10 horas.

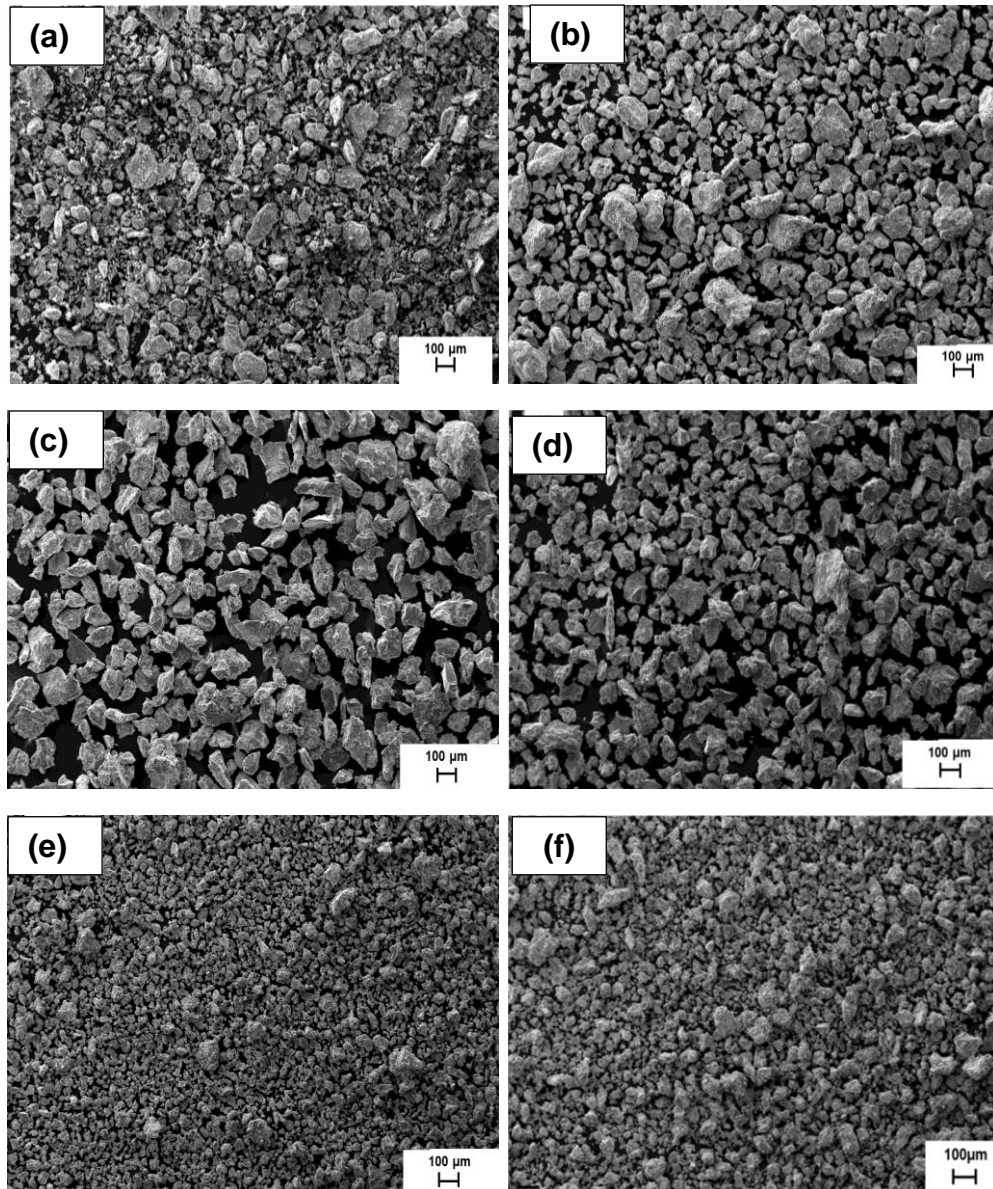


Figura 8 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:

- (a) 20min;
- (b) 1h;
- (c) 3h;
- (d) 5h;
- (e) 7h;
- (f) 10h.

Fonte: Elaborada pela autora.

É possível notar que, inicialmente, entre 20 minutos e 1 hora de processamento, os pós de partida apresentam morfologias heterogêneas, característicos dos elementos da mistura. Para 3 horas de moagem, as morfologias das partículas se assemelham e nota-se pequeno aumento no tamanho dos aglomerados de partículas, que é observado até às 5 horas. Este fato é explicado

devido à prevalência dos mecanismos de soldagem a frio, nas primeiras horas do processo de moagem em materiais de partida dúcteis. Para os períodos de moagem superiores às 5 h, notou-se diminuição dos tamanhos dos aglomerados, onde os mecanismos de fratura se fizeram presentes, que podem estar associados à formação de uma fase de caráter frágil. A formação desta fase é comprovada através dos ensaios de raios X.

Na Figura 9 são mostrados os difratogramas de raios X das misturas de pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.), em diferentes tempos de moagem.

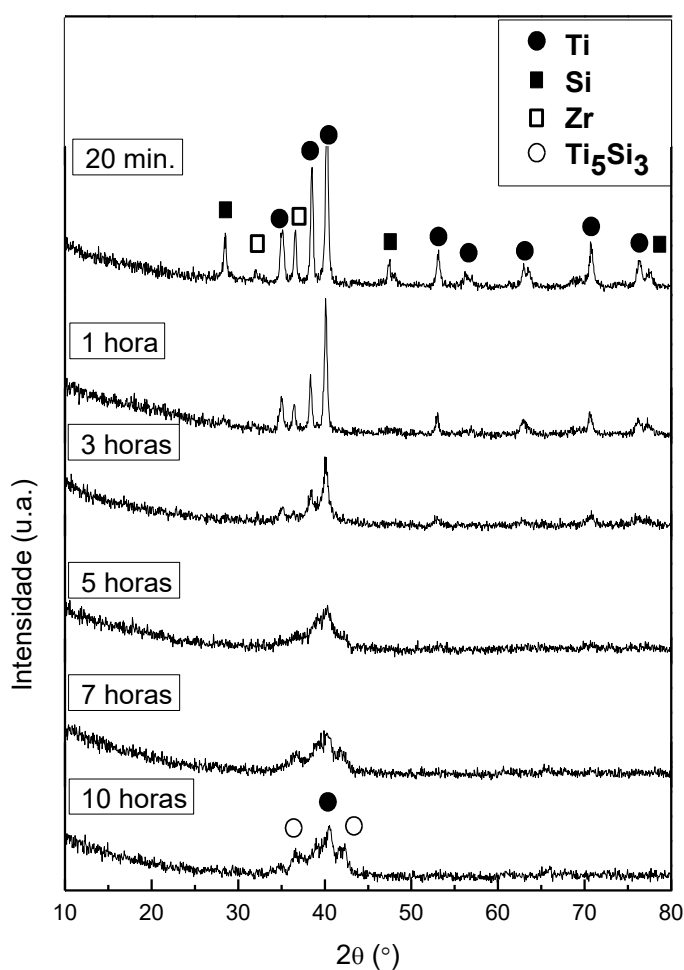


Figura 9 - Difratogramas dos pós Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem. Fonte: Elaborada pela autora.

Para os primeiros períodos de moagem, de 20 minutos e 1 hora, são observados os picos principais dos elementos constituintes da mistura de pós, titânio, zircônio e silício. O elemento boro não é detectado nos difratogramas. A partir das 3 horas até às 7 horas de moagem, observa-se que os picos característicos da mistura inicial diminuem suas intensidades e sofrem alargamento,

além de deslocados sutilmente para menores ângulos de difração. Este comportamento está relacionado com a dissolução dos elementos na microestrutura do titânio, formação de soluções sólidas supersaturadas, além da formação da fase Ti_5Si_3 .

Na Figura 10 são apresentadas as micrografias das misturas de pós Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.) nos tempos de moagem de 20 minutos, 1 hora, 3 horas, 5 horas, 7 horas e 10 horas.

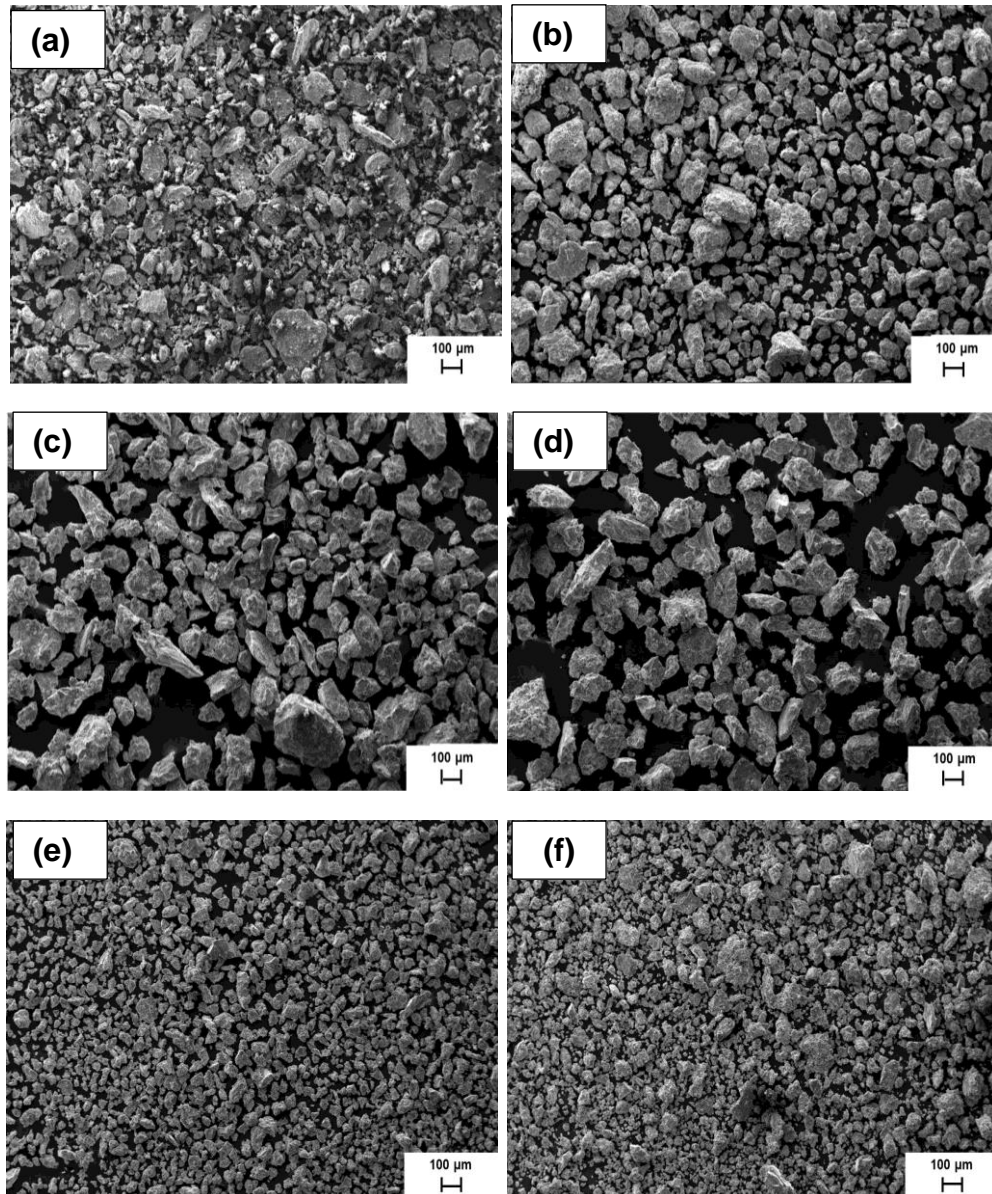


Figura 10 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:

- (a) 20 min;
- (b) 1h;
- (c) 3h;
- (d) 5h;
- (e) 7h
- (f) 10h.

Fonte: Elaborada pela autora.

No início do processo de moagem, a mistura de pós apresenta tamanhos e morfologias heterogêneas. Nota-se discreto aumento no tamanho dos aglomerados, de maneira geral, para os tempos de moagem de 1h até 5h, caracterizado pela soldagem a frio das partículas. Entretanto, após o período de 7h de moagem, houve

a diminuição dos mesmos, similar à composição anterior, devido aos mecanismos de fratura.

Na Figura 11, são mostrados os difratogramas para a mistura de pós de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.).

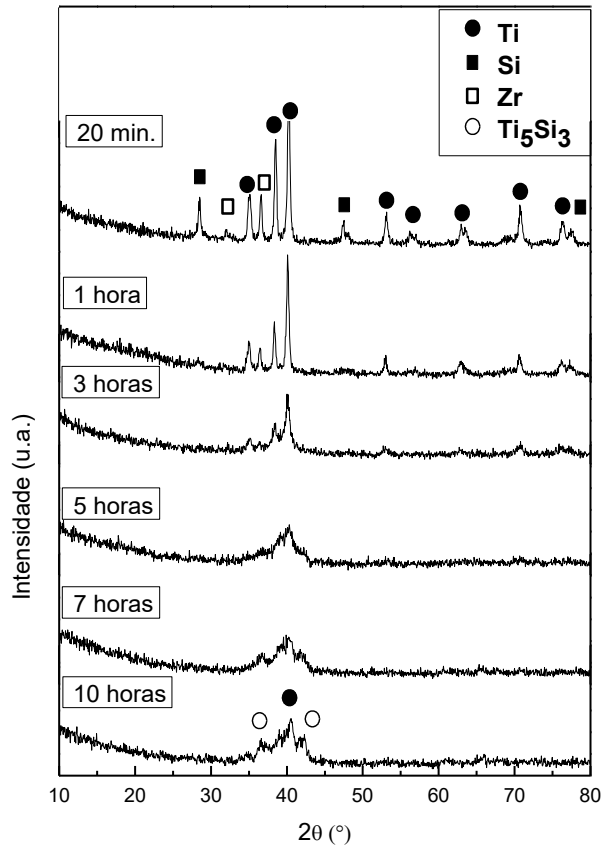


Figura 11 - Difratogramas dos pós Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para os primeiros instantes do processo de moagem, entre 20 minutos e 1 hora, os picos característicos dos elementos titânio, zircônio e silício estão bem intensos e sinalizados. Não houve detecção do elemento boro para o ensaio de difração de raios X.

No período entre 3 e 10 horas de moagem, os picos característicos do titânio são alargados e têm intensidade diminuída, devido à dissolução dos elementos na microestrutura do titânio, além da formação da fase Ti_5Si_3 .

Na Figura 12 são mostradas as micrografias das misturas de pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.) nos tempos de moagem de 20 minutos, 1 hora, 3 horas, 5 horas, 7 horas e 10 horas.

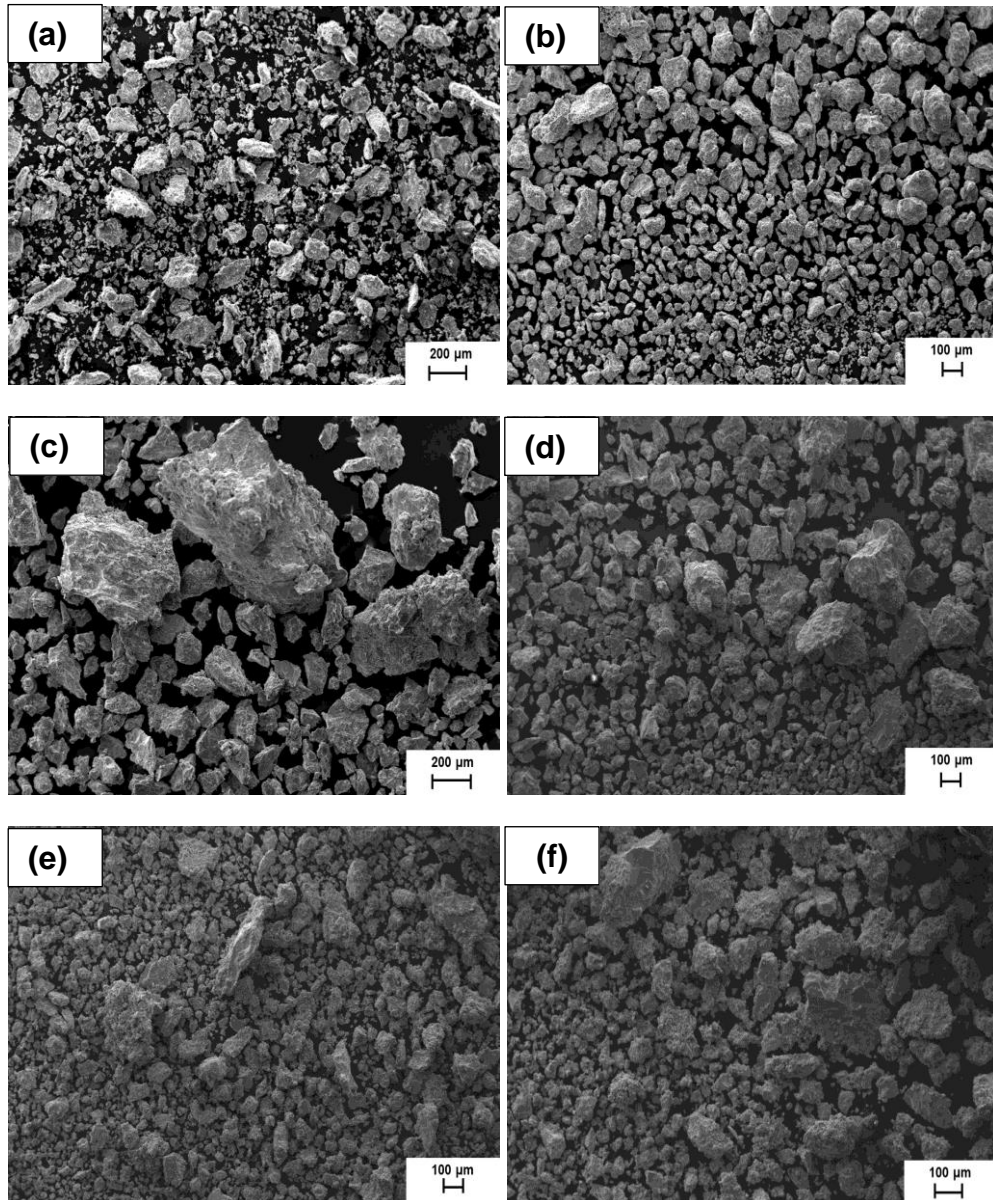


Figura 12 - Micrografias (MEV) da mistura de pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.), nos tempos de moagem:

- (a) 20 min;
- (b) 1h;
- (c) 3h;
- (d) 5h;
- (e) 7h
- (f) 10h.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que, assim como ocorrido com as composições anteriores, a mistura de pós iniciais, entre 20 minutos e 1 hora, apresentou tamanhos e morfologias

distintas. Analisou-se um discreto aumento de aglomerados até às 3 horas de moagem, devido à soldagem a frio.

Das 5 horas até às 10 horas de processamento, os aglomerados têm tamanho reduzido, cujos mecanismos de fratura são pronunciados. Entretanto, as alterações nos tamanhos ocorreram mais sutilmente do que nas composições anteriores. Isto pode estar relacionado com o teor de zircônio superior nesta mistura de pós em relação às anteriores.

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at), em diferentes tempos de moagem.

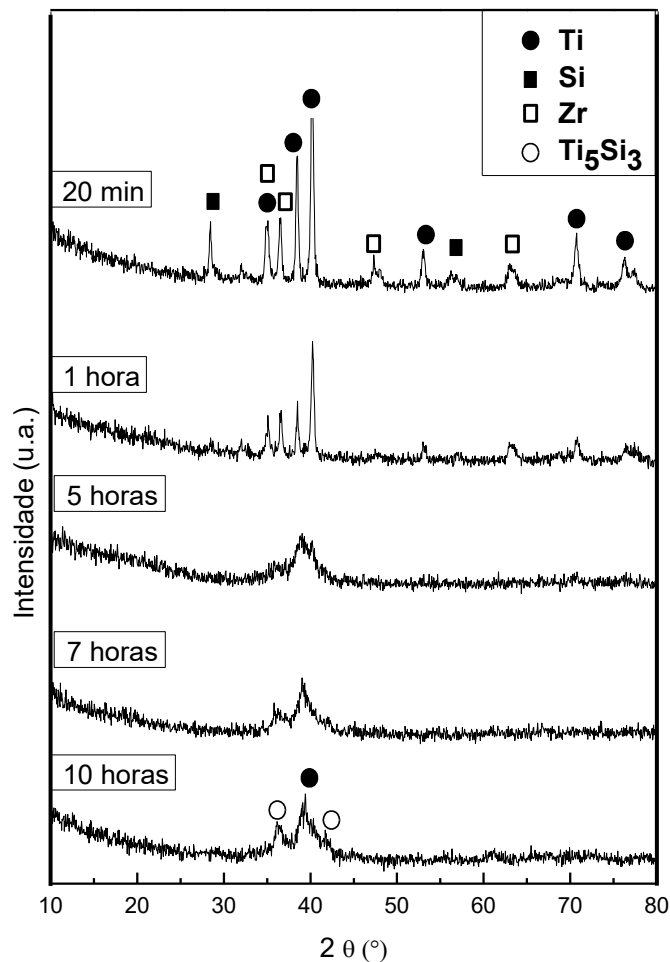


Figura 13 - Difratogramas dos pós Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que nos instantes iniciais de moagem, entre 20 minutos e 1 hora, os picos de titânio, silício e zircônio são intensos e bem definidos. Não há

detecção do elemento boro por difração de raios X. No período de 3 a 5 horas, os picos dos elementos zircônio e silício deixam de ser intensos, sugerindo a dissolução destes elementos na estrutura do titânio. Além disso, os difratogramas passam a possuir picos mais largos e menos intensos, deslocados para menores ângulos de difração. Para o último período de moagem, evidenciou-se a formação da fase Ti_5Si_3 , com pouca contribuição da fase titânio- α .

Na Figura 14, são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti-15Zr-20Si-10B(%-at.).

Nos instantes iniciais do processo, 20 minutos, a mistura de pós apresenta-se com tamanhos e morfologias distintas de partículas.

Entre 1 hora e 5 horas de moagem, a soldagem a frio nos pós é pronunciada, ocasionando o aumento dos aglomerados. A partir das 7 horas, os aglomerados diminuem, devido aos mecanismos de fratura, porém não tão evidentemente quanto nas composições de pós anteriores.

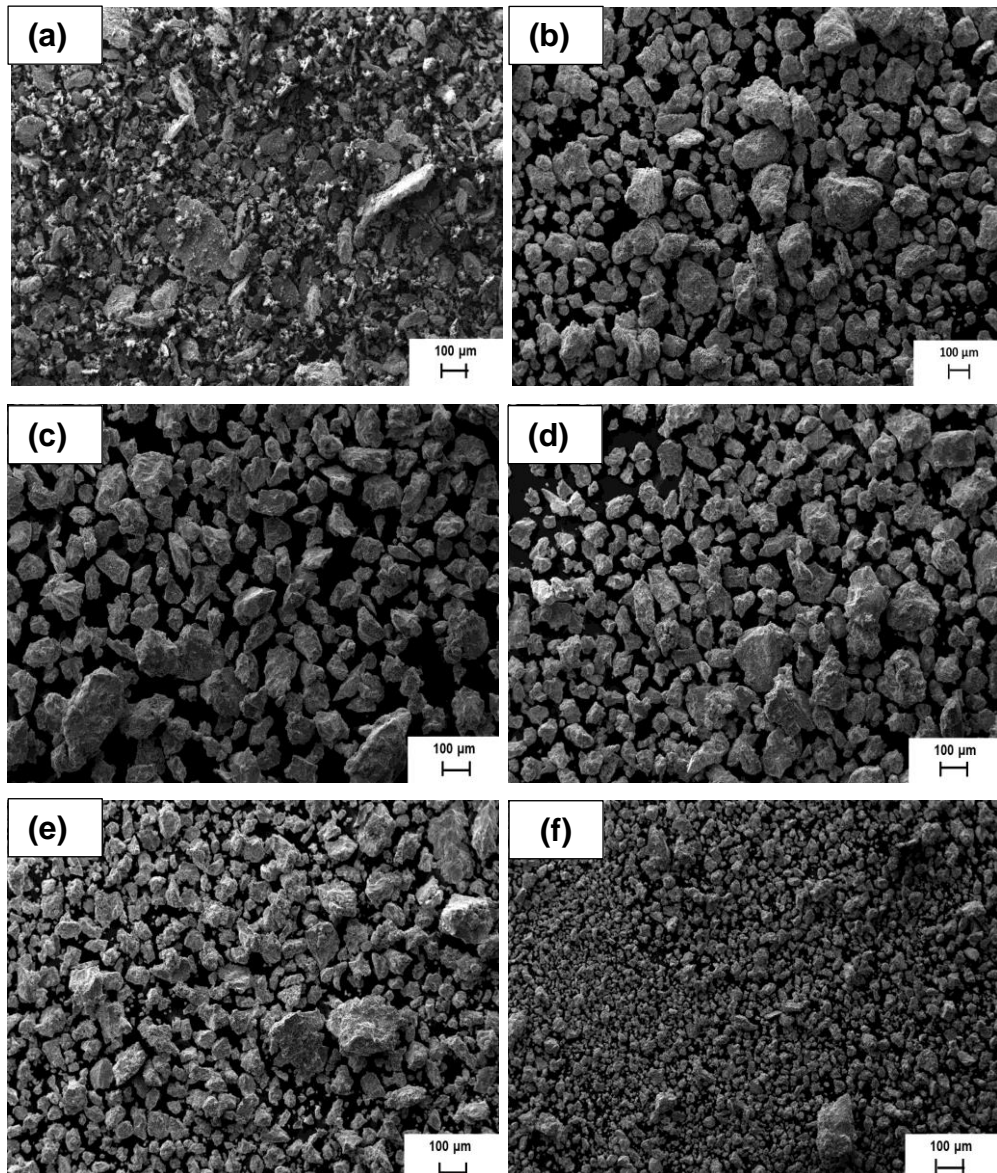


Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de composição Ti-15Zr-20Si-10B(%-at.) para os respectivos tempos de moagem:
(a) 20 min;
(b) 1h;
(c) 3h;
(d) 5h;
(e) 7h
(f) 10h.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós Ti-15Zr-20Si-10B, em diferentes tempos de moagem.

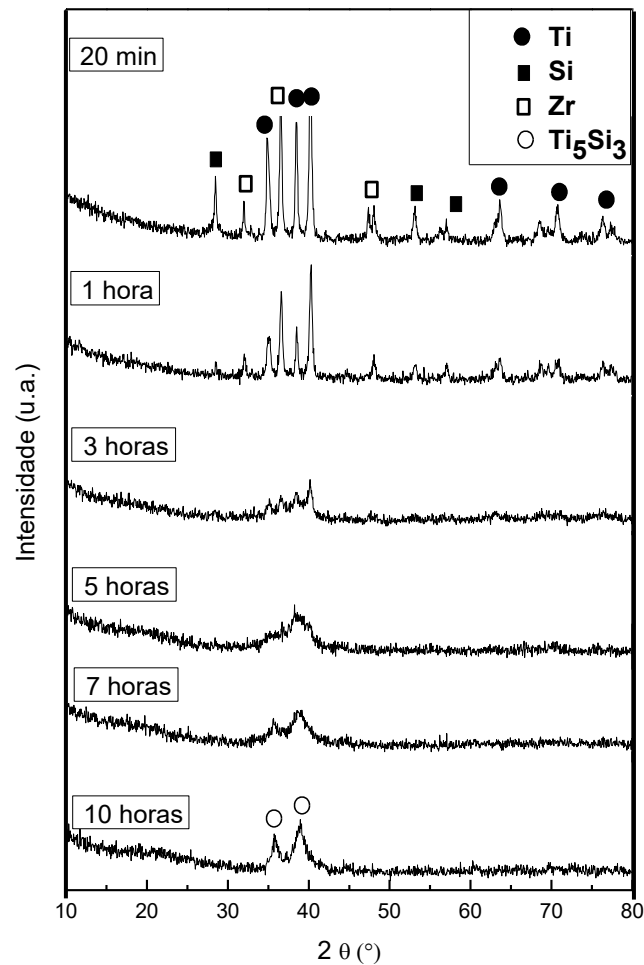


Figura 15 - Difratomogramas dos pós Ti-15Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para os primeiros instantes de moagem, entre 20 minutos e 1 hora, os picos principais dos elementos titânio, zircônio e silício são intensos e bem definidos. Ao decorrer do processo, após as 3 horas de moagem até às 7 horas, observa-se que os picos são alargados e menos intensos. Houve a total dissolução dos elementos silício, boro e zircônio na matriz do titânio, que contribuiu para o aumento dos defeitos, desordenamento dos compostos intermetálicos e na estrutura cristalina dos pós, com comportamento similar às bandas. No período final de moagem, são observados somente picos relacionados à fase Ti_5Si_3 .

A Figura 16 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de composição Ti-20Zr-20Si-10B(%at.).

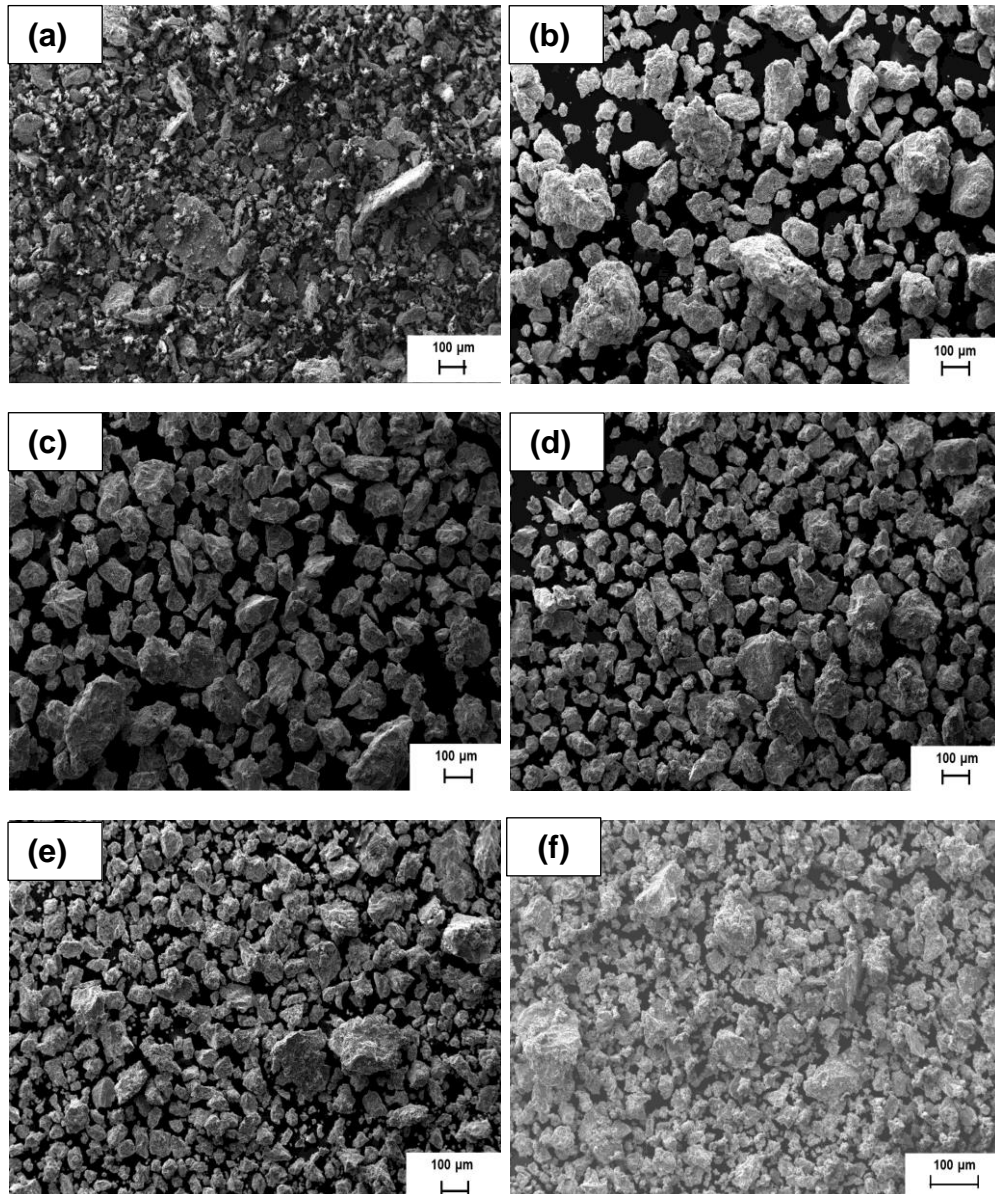


Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de da amostra de composição Ti-20Zr-20Si-10B(%at.) para os respectivos tempos de moagem:

- (a) 20 min;
- (b) 1h;
- (c) 3h;
- (d) 5h;
- (e) 7h
- (f) 10h.

Fonte: Elaborada pela autora.

Analogamente à composição Ti-15Zr-20Si-10B(%-at.), nos primeiros 20 minutos de processamento, a mistura de pós tem morfologias e tamanhos de partículas distintos. A partir de 1 hora de moagem, os aglomerados adquirem morfologias semelhantes, mas com tamanhos distintos. De 3 a 5 horas, é possível

notar que, a soldagem a frio contribui para o crescimento dos aglomerados, embora sutil em relação às composições 5 e 7 %-at. de zircônio. Os mecanismos de fratura foram mais pronunciados após 7 horas de moagem. Em 10 horas de processamento, a redução do tamanho das partículas foi salientada.

Observou-se que para maiores teores de zircônio, a soldagem a frio não foi tão pronunciada quanto os mecanismos de fratura. Estes eventos são explicados a partir dos ensaios de difração de raios X.

A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós Ti-20Zr-20Si-10B (%-at.), em diferentes tempos de moagem.

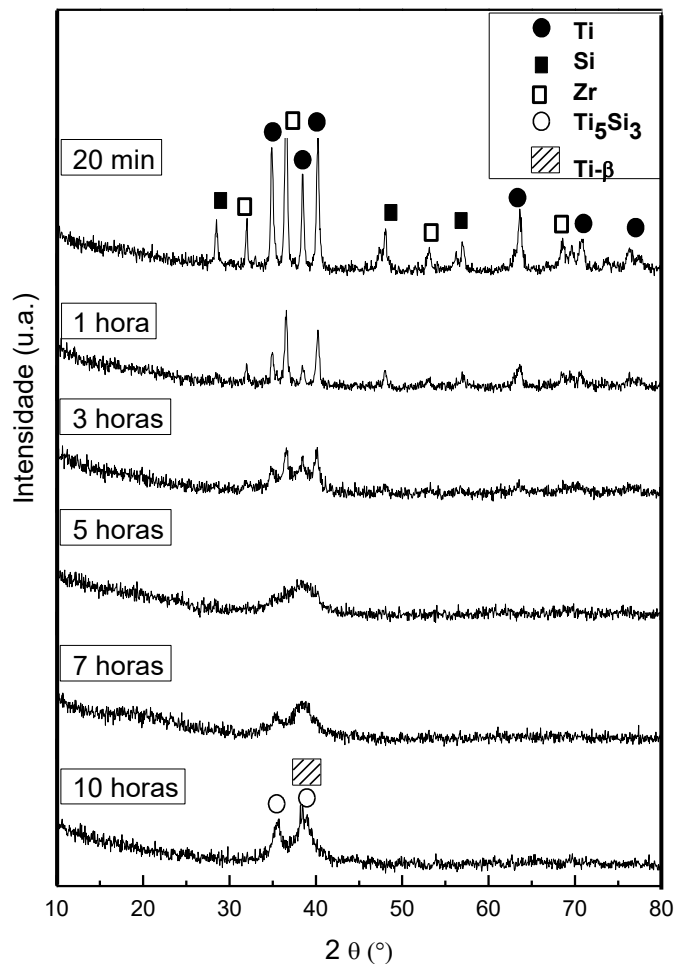


Figura 17 - Difratogramas dos pós Ti-20Zr-20Si-10B (%-at.) em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nos primeiros instantes do processo de moagem, entre 20 minutos e 1 hora, os picos principais dos elementos titânio, zircônio, silício, são intensos e bem

definidos. O elemento boro não foi detectado através das análises de difração de raios X.

A partir de 3 horas de processamento, até às 7 horas, houve a dissolução dos elementos silício, boro e zircônio na matriz do titânio, que contribuiu para o aumento dos defeitos, isto é, desordenamento dos compostos intermetálicos e na estrutura cristalina dos pós, culminando na diminuição da intensidade e alargamento dos picos, com comportamento similar às bandas. Em 10 horas de processo, notam-se picos relacionados à fase Ti_5Si_3 , mas deslocados em relação às demais amostras, comportamento provável da maior concentração de zircônio em toda a rede, cristalina. Além disso, foram detectados sinais da fase $Ti-\beta$, que superaram aos do $Ti-\alpha$ nos espectros.

Embora o zircônio seja um elemento neutro quanto à estabilização de fases, o silício comporta-se como estabilizador de fase β e sua presença para estas estequiometrias pode ter influenciado este comportamento.

Analisou-se o comportamento dos parâmetros *FWHM*, que relaciona a medida da largura à meia altura do pico, e do ângulo de difração nos ensaios de raios X através do parâmetro 2θ , conforme aumento nos períodos de moagem.

A Figura 18 mostra o efeito do tempo de moagem e da composição nos parâmetros *FWHM* para o pico principal do titânio.

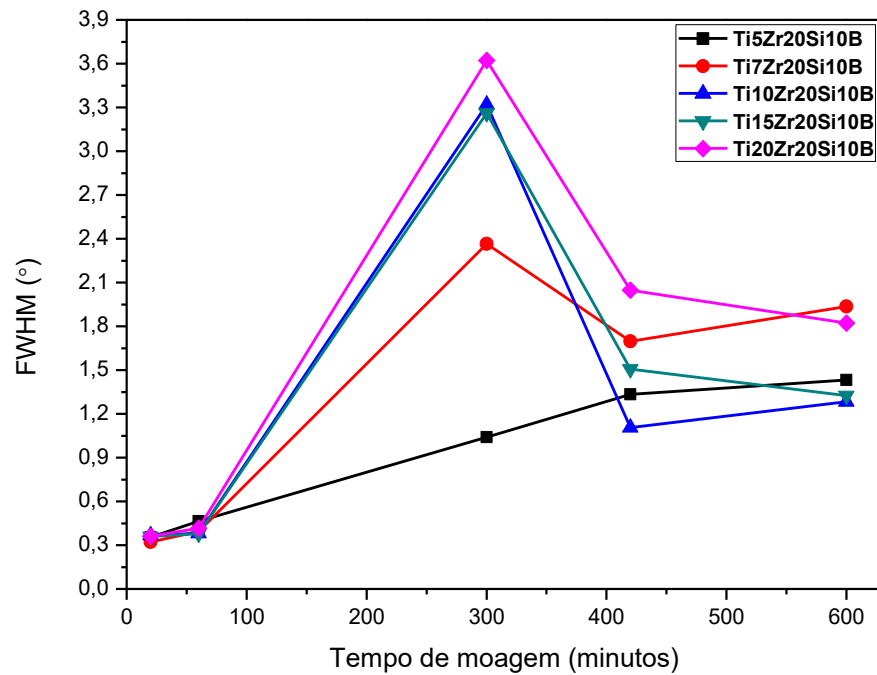


Figura 18 - Efeito dos períodos de moagem dos pós no parâmetro *FWHM* (graus).
 Fonte: Elaborada pela autora

Observa-se que os maiores valores de *FWHM* foram para os 300 minutos e estes valores, neste tempo de moagem, foram aumentados conforme aumento no teor de Zr. Após este período há um decréscimo para todos os teores de Zr, isto é, os picos sofreram alargamento e tiveram alturas reduzidas.

A Figura 19 contém as curvas relacionadas ao parâmetro 2θ .

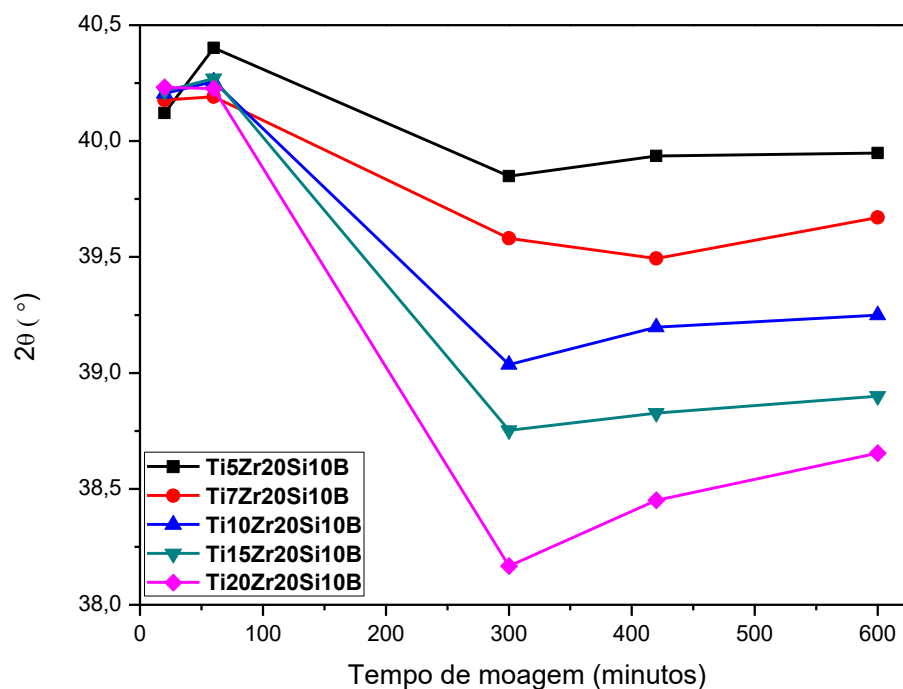


Figura 19 - Efeito do tempo de moagem da mistura de pós no parâmetro 2θ (°).
Fonte: Elaborada pela autora.

São observados os valores atribuídos aos ângulos de difração do pico principal do titânio, durante todos os tempos de moagem, para todos os teores de Zr. O ângulo inicial é o mesmo para todas as misturas de pós aos 20 minutos de moagem. Até às 5 horas de processamento, notam-se decréscimos nestes valores, além disto, o aumento do teor de Zr resultou em menores ângulos de difração. Através dos difratogramas, é possível notar os deslocamentos para menores ângulos de difração. Após as 5 horas de moagem, estes ângulos assumem valores pouco maiores e mantêm valores aproximadamente constantes, até às 10 horas de moagem.

Estes comportamentos apresentados pelas Figuras 18 e 19 estão atrelados ao fato de que a combinação do titânio aos demais elementos da mistura de pós, submetidos à moagem de alta energia, resultam em microdeformações na rede cristalina do titânio, como a formação de fases e dissolução atômica estendida dos elementos nas fases. Estes fenômenos são confirmados através dos deslocamentos dos picos principais do titânio dos difratogramas e as micrografias de microscopia eletrônica de varredura.

Adicionalmente, realizou-se a análise dos parâmetros de rede e volume de célula para o titânio- α , ao decorrer do processo de moagem, para todas as composições. Segundo dados de JCPDS (1988), o titânio α apresenta parâmetros de rede 'a'='b'= 2,9500 Å, 'c'= 4,6860 Å e 'V'= 35,317 Å³. Os raios atômicos dos elementos são:

- Titânio: $R_T=147$ pm;
- Silício: $R_{Si}=111$ pm;
- Boro: $R_B=86$ pm;
- Zircônio: $R_{Zr}=160$ pm (PERRY, GREEN, 2007).

O comportamento do volume da célula unitária do titânio durante a moagem de alta energia é mostrado na Figura 20.

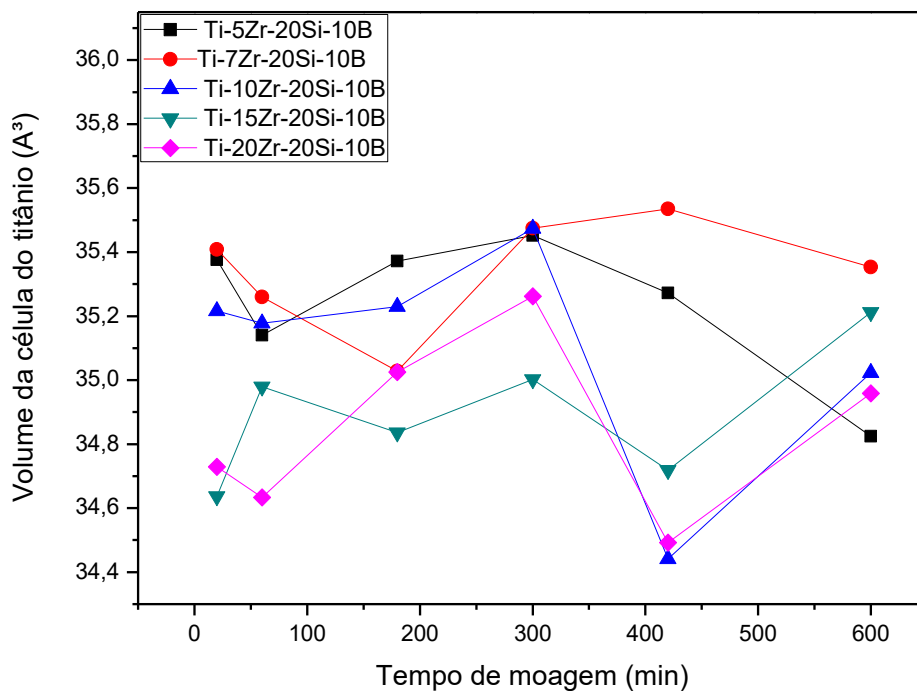


Figura 20 - Comportamento do volume da célula unitária do titânio (Å³) durante o processo de moagem de alta energia.

Durante as primeiras 3 horas de moagem, as misturas de pós sofrem variações no volume da célula unitária do titânio e não é possível estabelecer uma tendência entre os diferentes teores de zircônio.

De 3 a 5 horas de moagem, percebe-se que o volume da célula unitária do titânio aumenta, comportamento que sugere a ocorrência de dissolução dos elementos silício, boro e zircônio na matriz do titânio. No tempo de 5 a 7 horas de moagem, há o decréscimo no volume da célula unitária, neste momento, átomos de titânio podem ser expulsos dos seus sítios e estes ocupados por elementos com menor raio atômico, por exemplo, o boro e o silício, a formação de novas fases também está relacionada com este comportamento. Após as 7 horas até às 10 horas de moagem, as misturas de pós com composição Ti-5Zr-20Si-10B (%-at.) e Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.) mostram comportamentos semelhantes, isto é, mantém a redução no volume da célula unitária do titânio até o final do processamento. Para as composições Ti-10Zr-20Si-10B (%-at.), Ti-15Zr-20Si-10B (%-at.) e Ti-20Zr-20Si-10B (%-at.), há o aumento do volume da célula unitária. O zircônio possui raio atômico superior ao do titânio e a presença deste elemento sugere maior inserção na célula do titânio e formação de fase, neste caso, a Ti_5Si_3 .

A Figura 21 apresenta os difratogramas das misturas de pós, para todos os teores abordados, com 5 horas de moagem.

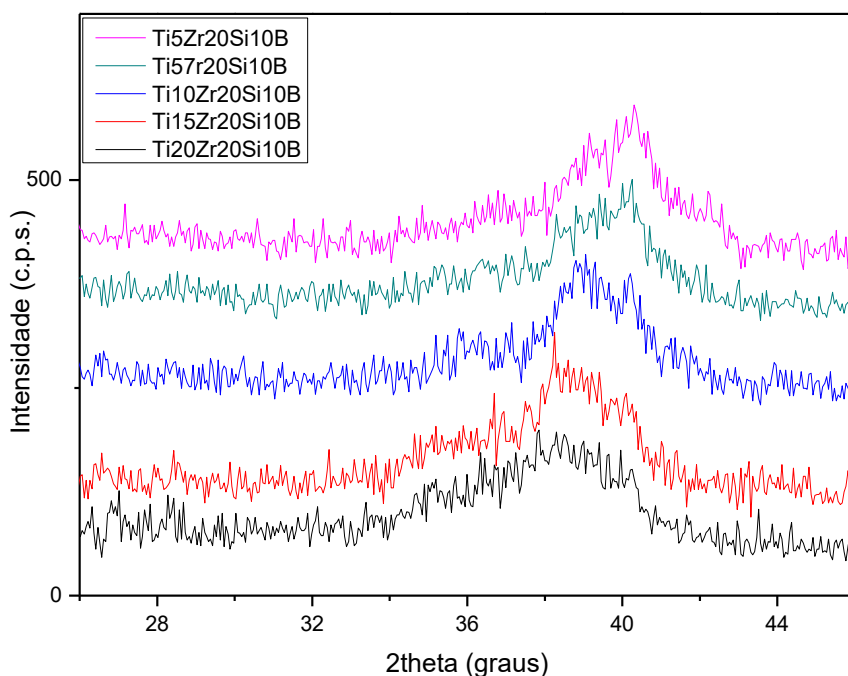


Figura 21 – Comportamento do pico principal do titânio para 5h de moagem para todas as composições.

Fonte: Elaborada pela autora.

Realizou-se a análise para cinco horas de moagem em virtude do tamanho médio dos pós analisados através da microscopia eletrônica de varredura e dos difratogramas. Nota-se que, ao se aumentar o teor de zircônio nas amostras, o pico principal do titânio foi continuamente deslocado para menores ângulos de difração e este comportamento foi mais pronunciado para os teores de 10, 15 e 20(%-at) de Zr. Comprova-se, portanto, que o zircônio impõe deformações à rede cristalina do titânio, que estão relacionadas à formação de novas fases e extensão de solubilidade dos elementos nestas fases.

5.2 ANÁLISE DAS LIGAS SINTERIZADAS

Após as 10 horas de moagem e sinterização via *Spark Plasma*, realizaram-se as análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, para identificar as fases presentes e avaliar as microestruturas das ligas.

As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica da liga Ti-5Zr-20Si-10B, respectivamente.

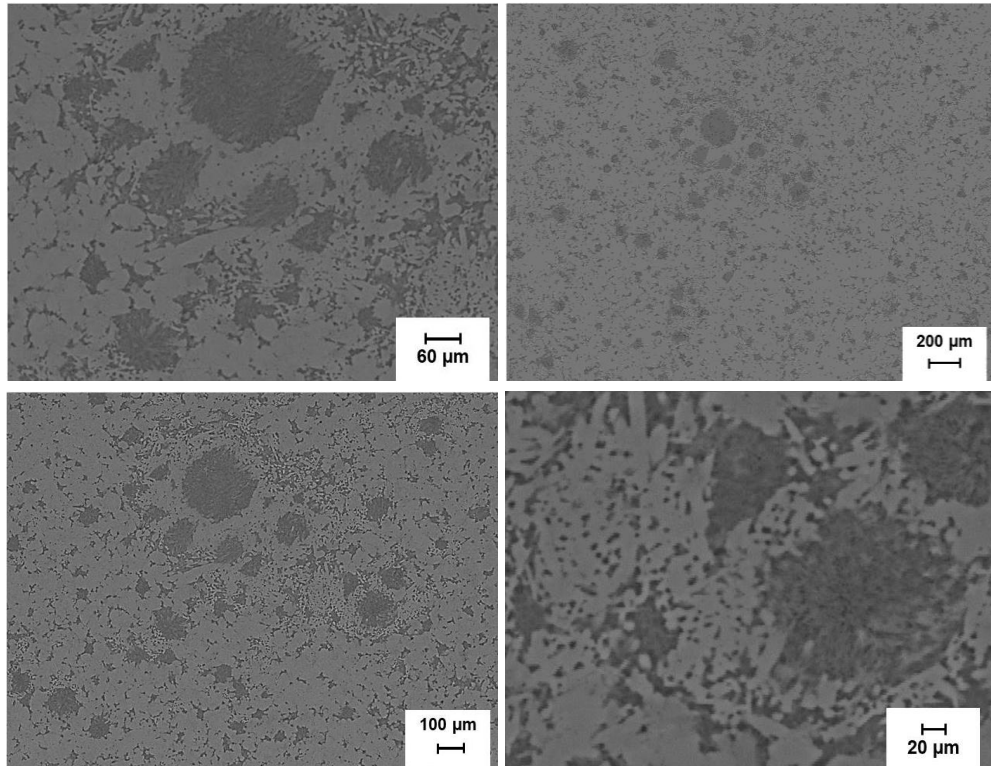


Figura 22 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-5Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

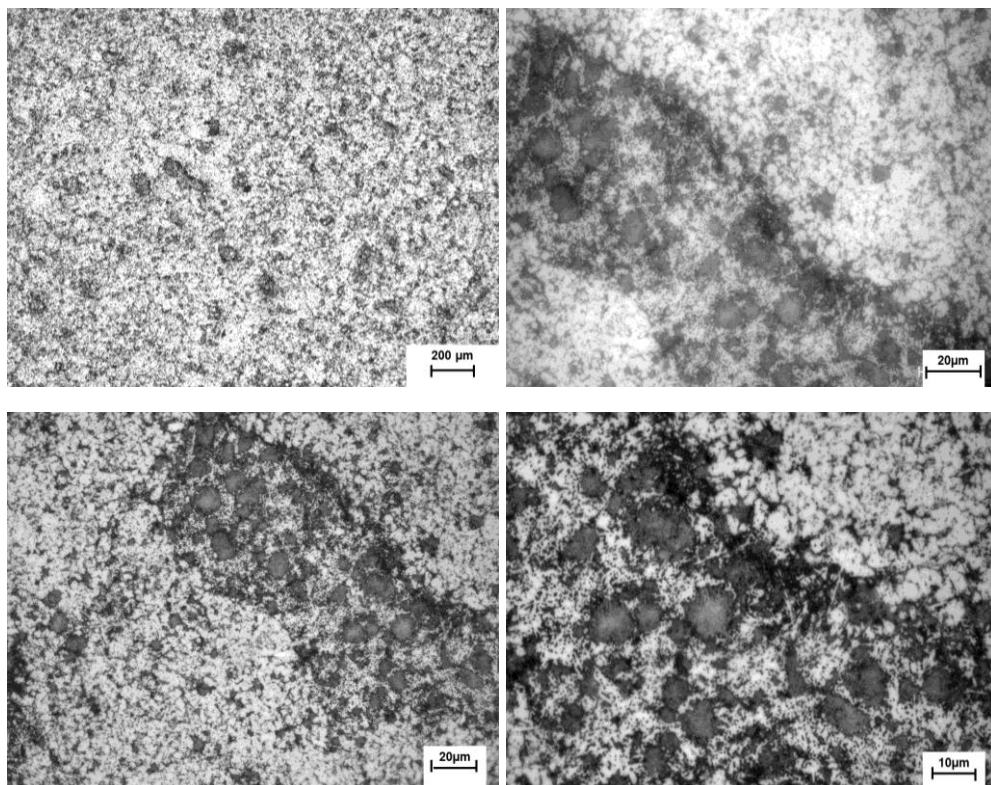


Figura 23 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-5Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

As micrografias desta composição permitem identificar que a microestrutura é refinada e homogênea, compostas pelas fases Ti_{SS} , Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B .

A Figura 24 contém o difratograma da amostra sinterizada de composição $Ti5Zr20Si10B$.

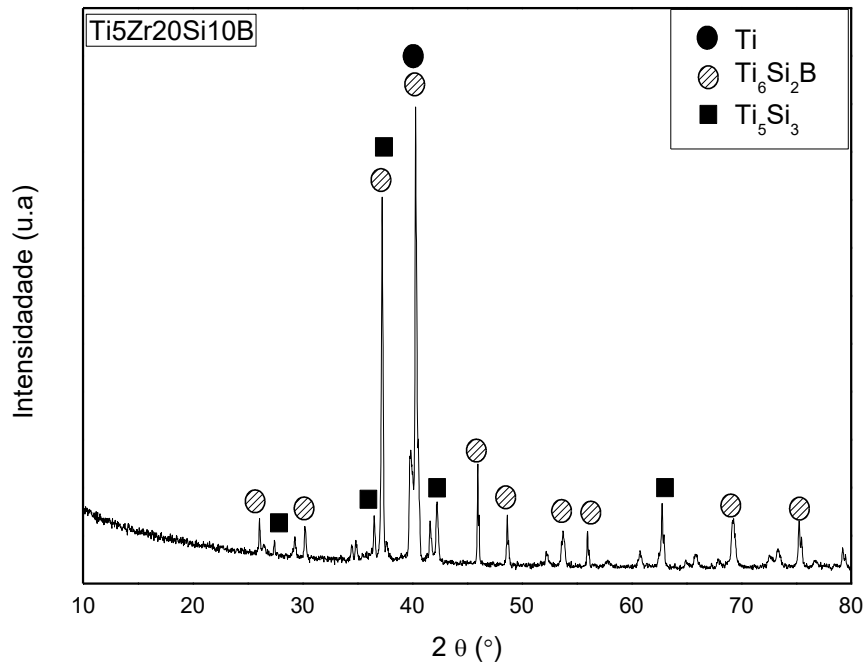


Figura 24 - Difratograma da amostra de composição $Ti-5Zr-20Si-10B$, posterior à sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que os picos principais relacionados ao titânio foram ligeiramente deslocados para ângulos menores de difração, sugeridos pelo próprio processo de formação de fases, além de eventuais defeitos na rede cristalina do titânio. Confirmou-se a presença das fases Ti_5Si_3 , que já havia sido formada no processo de moagem, e a fase Ti_6Si_2B , formada posteriormente à sinterização.

A Tabela 4 contém dados de teores dos elementos presentes nas fases, em %-at..

Tabela 4 - Teores dos elementos nas fases detectadas na liga Ti-5Zr-20Si-10B, em (%at), obtidos por análises de EDS.

Fase	Ti	Si	Zr	Fe
Ti _{SS}	72,3 – 77,6	16,8 – 22,0	4,3 – 5,3	n/d – 1,3
Ti ₅ Si ₃	62,8 – 69,4	23,9 – 27,7	9,7 - 9,9	n/d – 1,0
Ti ₆ Si ₂ B	66,5 – 67,7	22,8 – 26,6	6,0 – 6,6	n/d – 0,8

Fonte: Elaborada pela autora.

*n/d: não detectado.

Através das análises de EDS, notou-se que as fases Ti_{SS}, Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B, solubilizaram, respectivamente, teores de zircônio de 4,3- 5,3 (%at), 9,7 – 9,9 (%at) e 6,0 – 6,6(%at). Detectaram-se também teores de 0,4 – 1,3 (%at) de contaminação de ferro, provavelmente oriunda do processo de moagem.

Para a composição Ti-7Zr-20Si-10B, as micrografias de MEV e microscopia óptica estão dispostas nas Figuras 25 e 26.

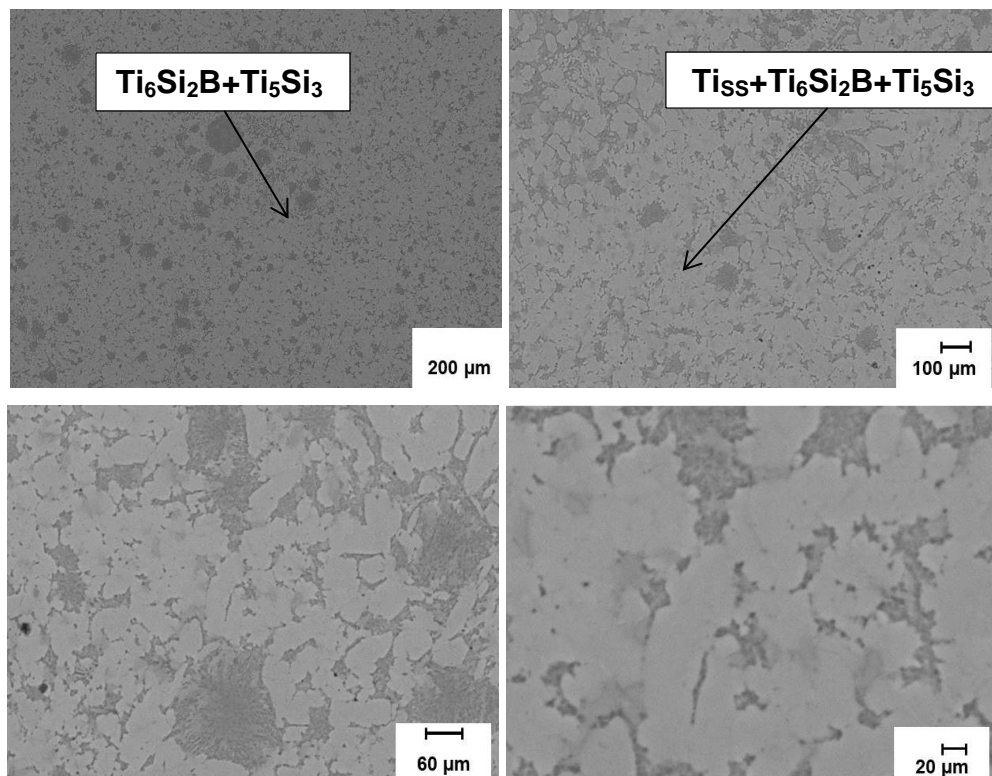


Figura 25 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

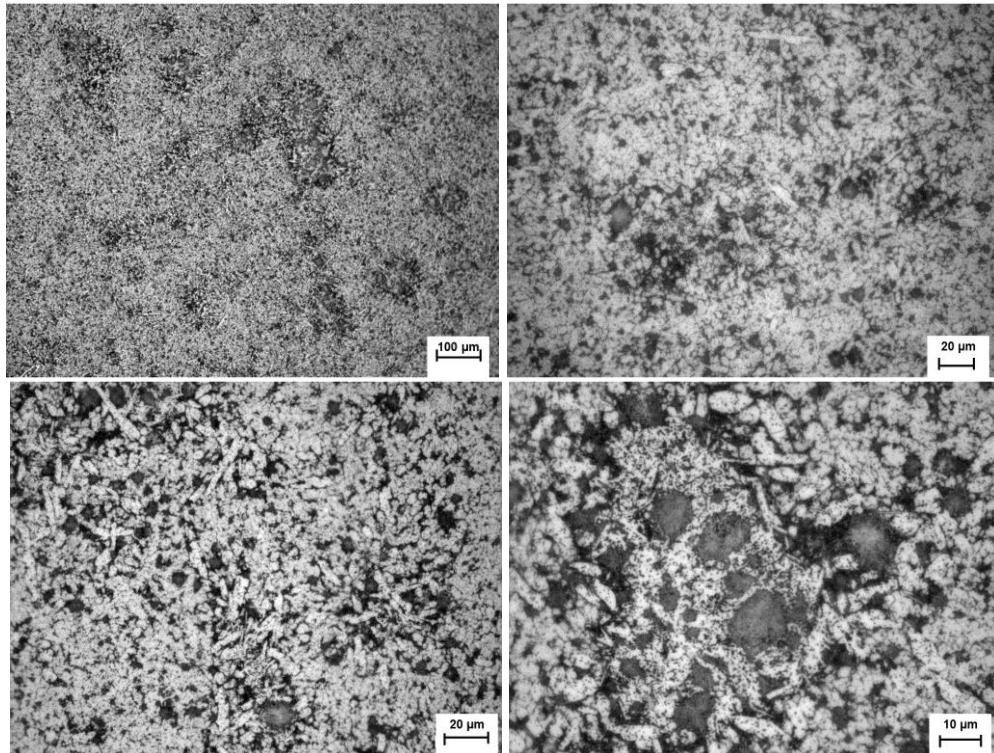


Figura 26 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at.), após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

As micrografias permitem inferir que a liga desta composição apresenta fases bem distribuídas por toda a sua extensão.

A Figura 27 mostra o difratograma da amostra sinterizada de composição Ti7Zr20Si10B (%-at).

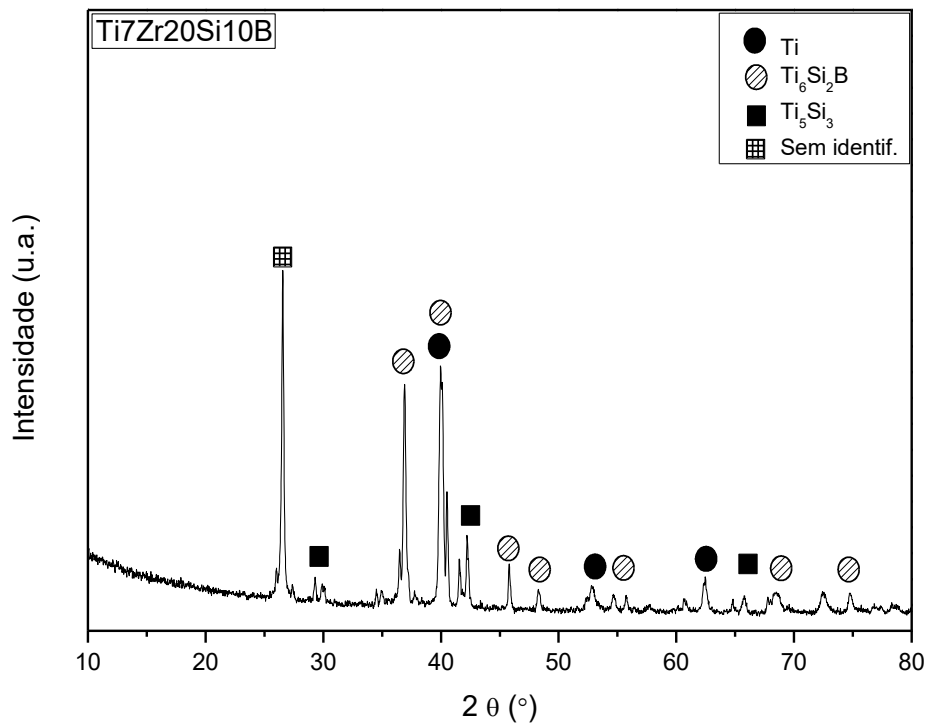


Figura 27 - Difratograma da amostra de composição Ti-7Zr-20Si-10B (%-at), posterior à sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

. A presença das fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B foram confirmadas, embora seus picos característicos tenham se mostrado deslocados, sugerindo deformações cristalográficas impostas à rede. Adicionalmente, em $2\theta \sim 26^\circ$, nota-se um pico intenso, porém não condizente a nenhuma fase do sistema Ti-Si-B.

A Tabela 5 contém dados de teores dos elementos presentes nas fases, em %-at..

Tabela 5 - Teores dos elementos nas fases detectadas na liga Ti-7Zr-20Si-10B, em (%-at), obtidos por análises de EDS.

Fase	Ti	Si	Zr	Fe
Ti_{SS}	84,8 – 87,3	7,2 – 7,7	2,4 – 3,9	2,9 – 5,2
Ti_5Si_3	58,4 - 58,6	26,7 - 31,4	9,7 - 9,9	n/d – 1,2
Ti_6Si_2B	62,2 – 69,9	19,1 – 27,9	8,4 – 9,7	0,9 – 2,7

Fonte: Elaborada pela autora.

*n/d: não detectado.

Através das análises de EDS, notou-se que as fases Ti, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , solubilizaram, respectivamente, teores de zircônio de 2,4- 3,9 (%-at), 9,7 – 9,9 (%-at)

e 8,4 – 9,7(%-at). Detectaram-se também teores de 0,4 – 1,3 (%-at) de contaminação de ferro, provavelmente oriunda do processo de moagem.

As Figuras 28 e 29 contêm as micrografias de MEV e microscopia óptica para a composição Ti-10Zr-20Si-10B (%-at).

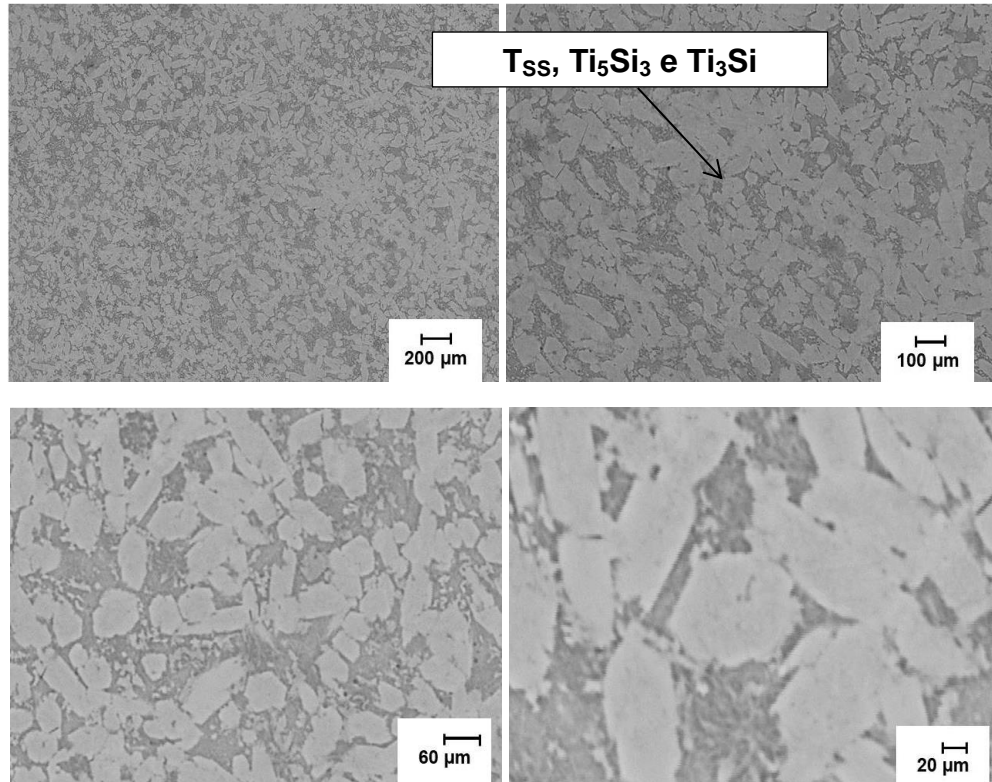


Figura 28 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-10Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

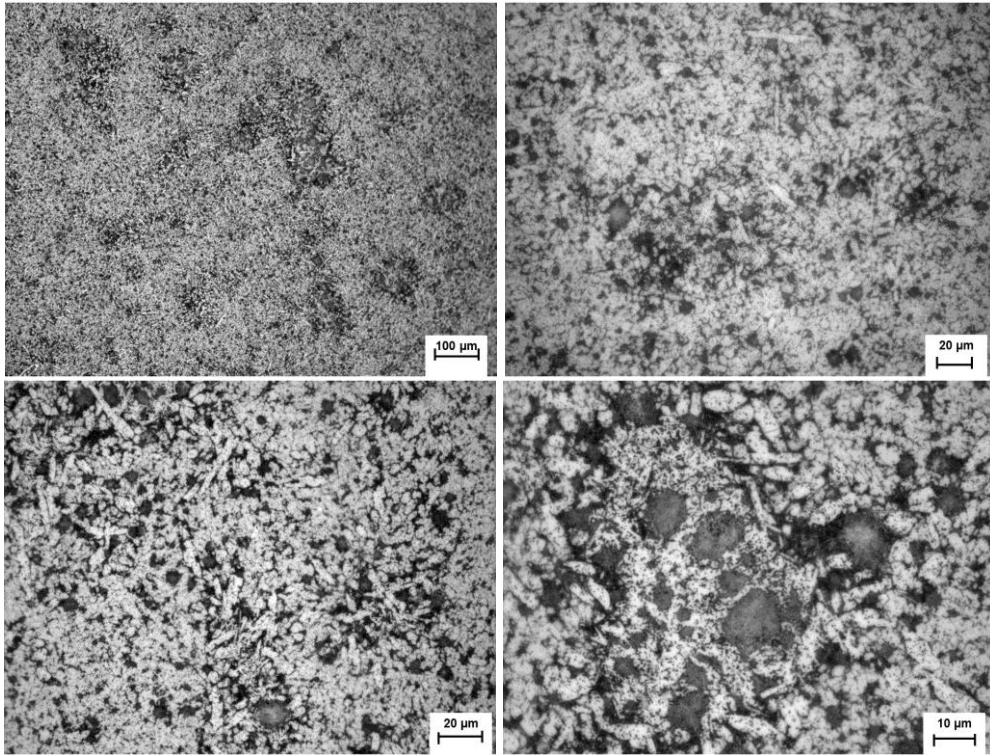


Figura 29 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-10Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

A microestrutura ainda se apresenta refinada, com certa homogeneidade na distribuição de fases. Na Figura 30, é disposto o difratograma para esta composição.

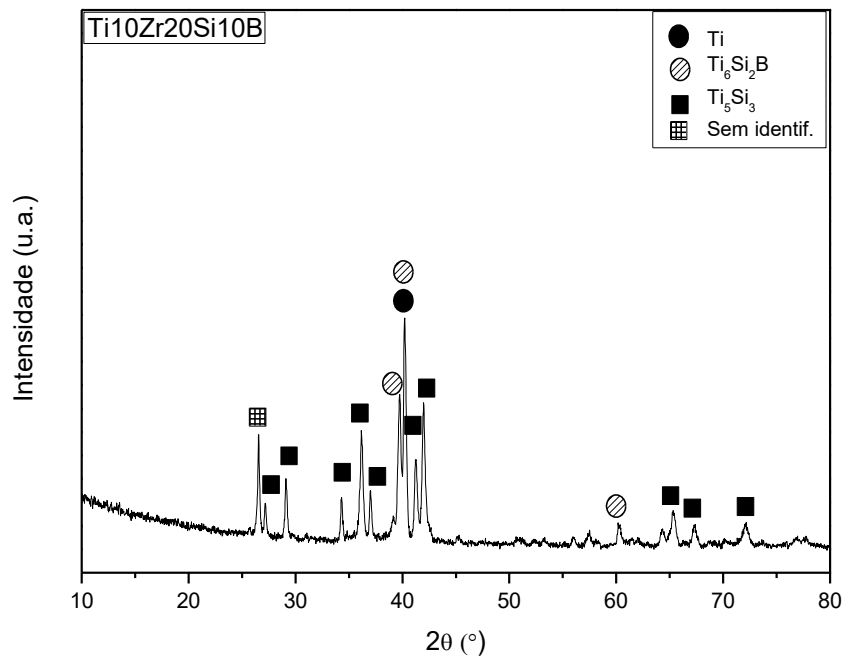


Figura 30 - Difratograma da amostra de composição Ti-10Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os picos principais do titânio e da fase Ti_5Si_3 mostraram-se mais deslocados que as demais composições. A fase ternária, Ti_6Si_2B , também foi detectada, embora com espectro consideravelmente deslocado e com menor intensidade. Este evento pode estar relacionado com reações de transformações de fases da microestrutura. Notou-se também a presença do pico próximo a 2θ não identificado, porém com intensidade reduzida.

A Tabela 6 contém dados de teores dos elementos presentes nas fases, obtidos por EDS em %at., para composição Ti10Zr20Si10B.

Tabela 6 - Teores dos elementos nas fases detectadas na liga Ti-10Zr-20Si-10B, em (%-at), obtidos por análises de EDS.

Fase	Ti	Si	Zr	Fe
Ti	76,9 – 81,9	6,8 – 9,6	3,4 – 6,0	5,3 – 7,9
Ti_5Si_3	52,3 – 54,0	29,8 – 31,4	11,2 – 15,2	n/d – 1,3
Ti_3Si	58,4 – 63,6	19,3 – 26,3	11,9 – 15,4	n/d – 4,1

Fonte: Elaborada pela autora.

*n/d: não detectado.

Os resultados confirmam a ausência da fase ternária e, em contrapartida, apresentou teores característicos de fase Ti_3Si . As fases T_{SS} , Ti_5Si_3 e Ti_3Si solubilizaram teores de zircônio 3,4 – 6,0(%at), 11,2 – 15,2(%at) e 11,9 -15,4(%at). De modo geral, a contaminação por ferro detectada abrangeu teores de 0,9 - 7,8(%at).

As Figuras 31 e 32 contêm as micrografias de MEV e microscopia óptica para a composição Ti-15Zr-20Si-10B (%-at).

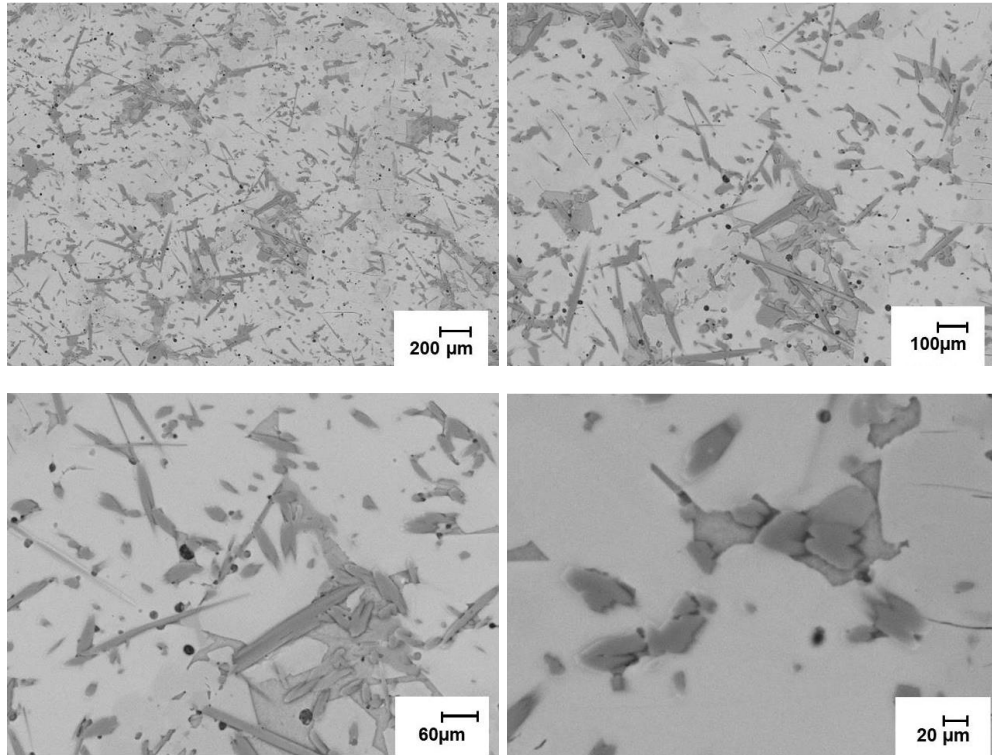


Figura 31 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-15Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.
 Fonte: Elaborada pela autora.

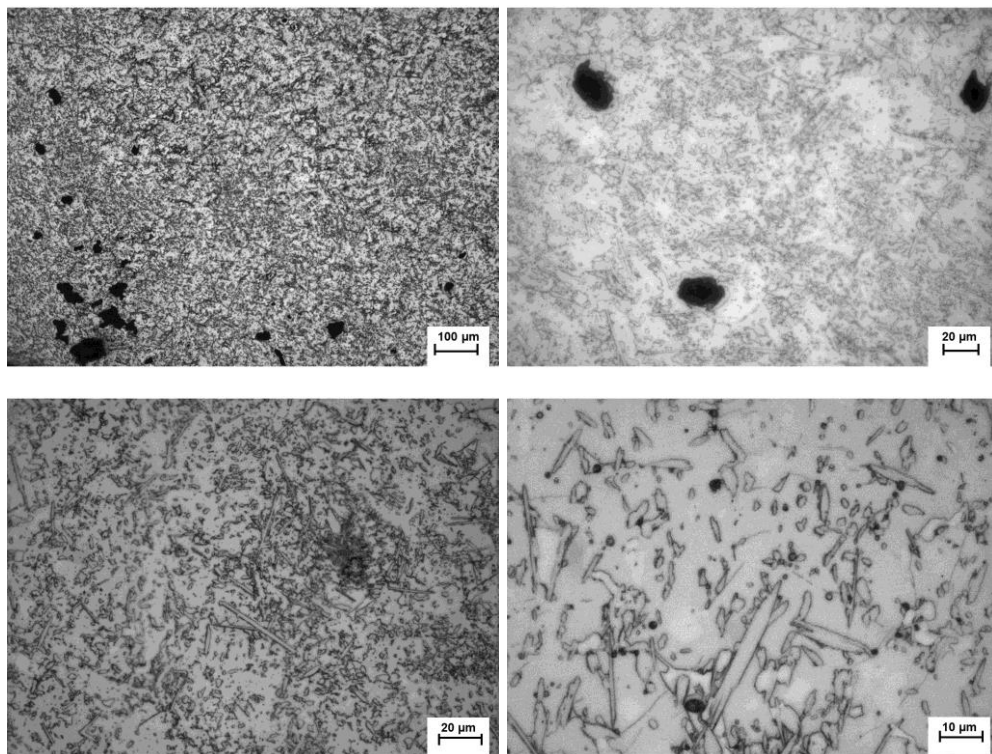


Figura 32 - Microscopia óptica da liga de composição Ti-15Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.
 Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que a microestrutura é heterogênea, se comparada às anteriores, com aspecto não tão refinado.

A Figura 33 contém o difratograma para composição Ti-15Zr-20Si-10B.

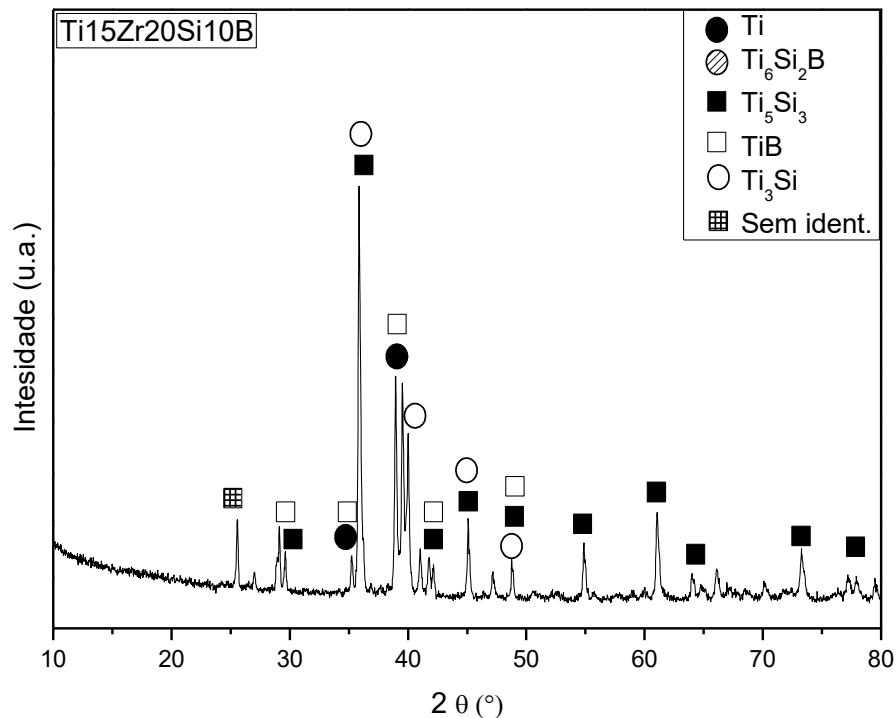


Figura 33 - Difratograma da amostra de composição Ti-15Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

Detectou-se a presença da fase Ti₅Si₃, que apresentou seus picos principais devidamente alinhados aos de referência. A fase Ti₃Si teve seus picos principais deslocados consideravelmente, possivelmente indicando reações químicas. Sinais referentes à fase ternária, Ti₆Si₂B, não foram detectados. O pico desconhecido também foi observado nesta amostra. Este evento pode estar associado às possíveis contaminações.

Os teores dos elementos obtidos por análise de *EDS* confirmam a ausência da fase ternária, tais dados estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Teores dos elementos nas fases detectadas na liga Ti-15Zr-20Si-10B, em (%at), obtidos por análises de *EDS*.

Fase	Ti	Si	Zr	Fe
Ti _{SS}	75,7 – 86,8	6,8 – 11,4	5,5 – 8,6	0,2 – 8,4
Ti ₅ Si ₃	45,9 – 48,9	29,4 – 30,9	19,3 – 24,6	0,4 – 0,8
Ti ₃ Si	58,9	22,2	16,8	1,9
TiB	77,0 – 86,8	6,9 – 7,8	5,2 – 6,4	n/d – 8,6

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi possível observar, nesta composição, que as fases detectadas pelas análises de *EDS*, apresentaram maior solubilidade de silício, visto que o zircônio em maior concentração substituiu átomos de silício.

As Figuras 34 e 35 contêm as micrografias de MEV e microscopia óptica para a composição Ti-20Zr-20Si-10B.

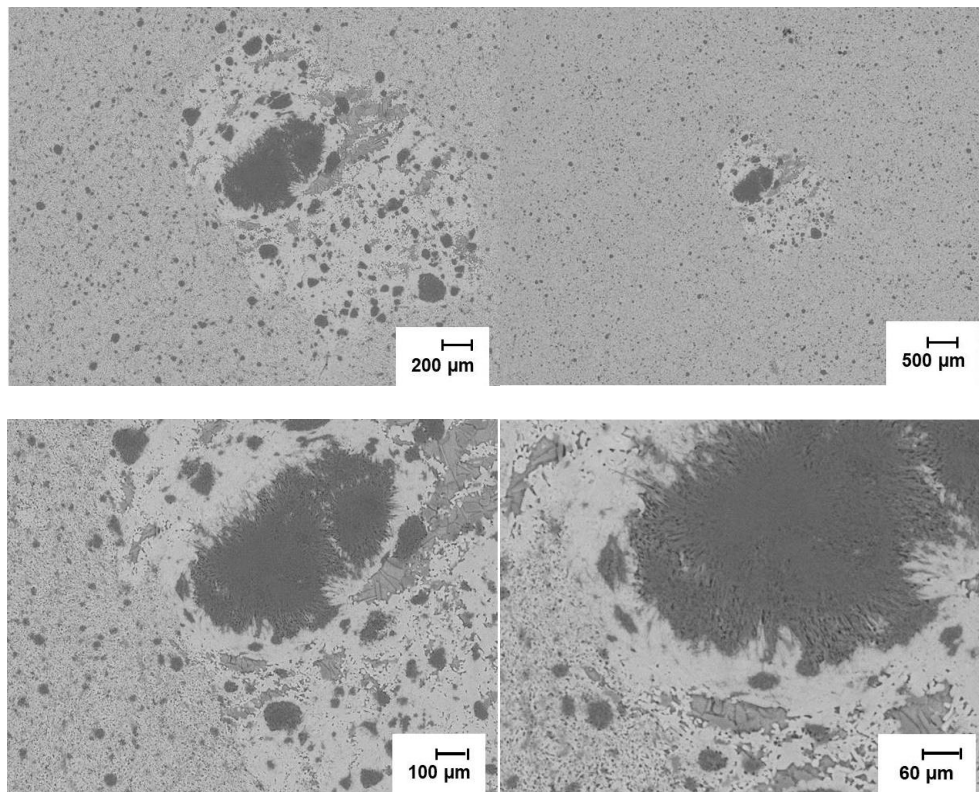


Figura 34 - Micrografias de MEV da liga de composição Ti-20Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

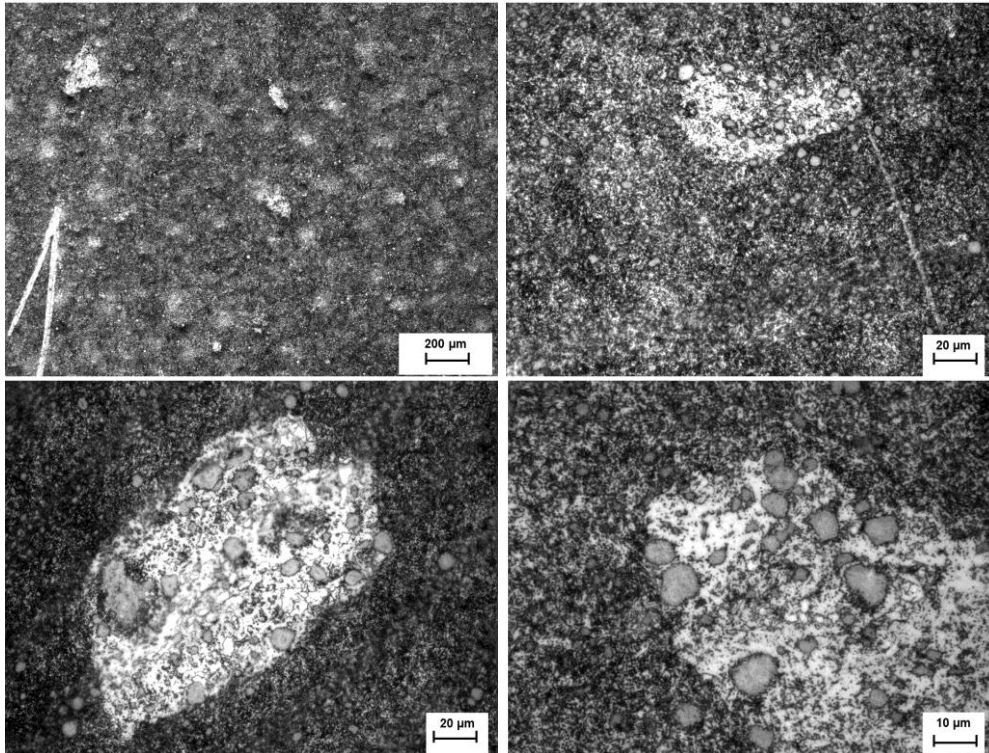


Figura 35 - Microscopia óptica da liga Ti-20Zr-20Si-10B, após 10h de moagem e subsequente sinterização.
Fonte: Elaborada pela autora.

As análises de MEV e microscopia óptica permitiram observar a microestrutura homogênea.

A Figura 36 mostra o difratogramas de raios X da liga de composição Ti-20Zr-20Si-10B, após sinterização.

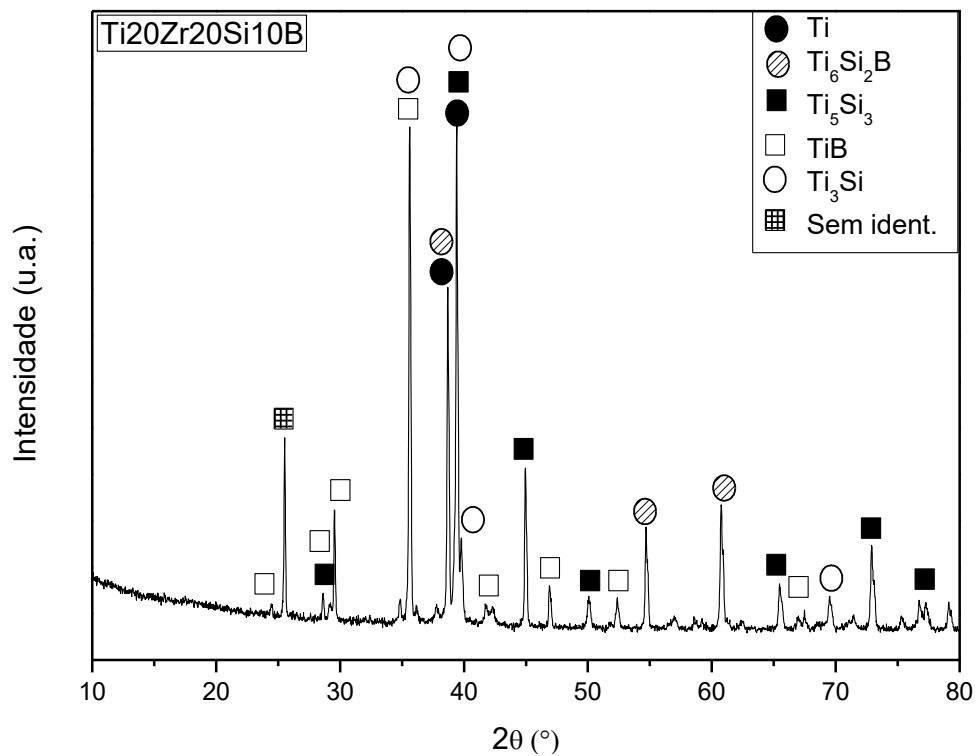


Figura 36 - Difratoograma da amostra de composição Ti-20Zr-20Si-10B, posterior à sinterização.

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da análise do difratograma, identificou-se que as fases presentes nesta composição são: Ti_{SS} , Ti_5Si_3 . Além disso, as fases TiB e Ti_3Si se fizeram presentes. Ressalta-se que houve a contribuição, embora pequena, do $Ti-\beta$ no difratograma. O pico desconhecido em 26° também foi observado.

A Tabela 8 contém dados de teores dos elementos presentes nas fases, obtidos por *EDS* em %at., para composição Ti10Zr20Si10B.

Tabela 8 - Teores dos elementos nas fases detectadas na liga Ti-20Zr-20Si-10B, em (%at), obtidos por análises de *EDS*.

Fase	Ti	Si	Zr	Fe
Ti_{SS}	71,0 – 75,0	10,3 – 13,0	12,8 – 15,1	1,0 - 1,9
Ti_5Si_3	32,4 – 46,8	26,1 – 27,5	19,1 – 27,6	0,2 – 0,5
Ti_3Si	45,6 – 58,3	26,2 – 20,2	20,6 – 27,1	0,3 – 1,6
TiB	81,5 – 86,5	5,0 – 6,7	7,6 – 9,9	n/d – 1,9

Fonte: Elaborada pela autora.

*n/d: não detectado.

Os teores dos elementos nas fases presentes, obtidos por análise de *EDS*, indicam grande quantidade de silício dissolvido, mesmo naquelas em que este teor deveria ser mínimo. As fases Ti_{55} e Ti_5Si_3 dissolveram teores de zircônio de 12,8 - 15,1(%at) e 19,1 - 27,6(%at), respectivamente. Já as fases Ti_3Si e TiB dissolveram teores de 20,6 - 27,1(%at) e 7,6 - 9,9(%at), respectivamente. A contaminação geral máxima por ferro, provavelmente oriunda do interior dos vasos de moagem foi de 1,9(%at), para esta composição.

A fase Ti_3Si observada, embora pouco reportada em dados experimentais, é coerente com o diagrama de fases proposto, visto que ela se origina a partir de reações eutetoide (βTi) \leftrightarrow (αTi) + Ti_3Si e peritetoide (βTi)+ $Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$.

As amostras que apresentaram a fase ternária de interesse, Ti_6Si_2B , em suas microestruturas, avaliaram-se os parâmetros de rede. Os valores de referência utilizados são 'a'='b'= 6,8015 Å, 'c'= 3,3377 Å e volume de célula= 133,718 Å³, segundo Ramos et al. (2004). Estes dados estão dispostos na Tabela 10:

Tabela 9 - Valores dos parâmetros de rede 'a', 'c', 'volume de célula' para amostras após 10 horas de moagem e subsequente sinterização.

Composição (%-at)	'a'='b' (Å)	'c' (Å)	Volume de célula (Å³)
Ti5Zr20Si10B	6,8349	3,4090	137,911
Ti7Zr20Si10B	6,8635	3,4434	14,479
Ti10Zr20Si10B	6,8361	3,4233	138,627
Ti20Zr20Si10B	6,8049	3,3550	134,546

Fonte: Da autora.

Desta forma, constatou-se que, quanto maior o teor de zircônio na microestrutura, maiores são os defeitos impostos à rede cristalina, haja vista que o zircônio age substituindo o silício, aumentando a extensão da solubilidade deste elemento nas fases e, conseqüentemente, maior teor. Maiores valores para os parâmetros de rede estão relacionados à inserção de novos elementos na estrutura cristalina da fase, enquanto que a diminuição destes valores está associada à formação de novas fases e este fenômeno pôde ser observado para as composições de $Ti_{15}Zr_{20}Si_{10}B$ e $Ti_{20}Zr_{20}Si_{10}B$.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se, pelas análises realizadas nos pós moídos que:

- Até o período de cinco horas de moagem, houve prevalescência dos mecanismos de soldagem a frio e conseqüente aumento dos aglomerados;
- Após o período de cinco horas de moagem, notou-se a diminuição destes aglomerados e também a formação da fase Ti_5Si_3 ;
- O aumento do teor de zircônio ocasionou deformações na rede cristalina das amostras, mas este elemento ainda foi solubilizado.

Após o processo de sinterização, observou-se que:

- Para amostras com teores de zircônio de 5, 7 e 10(%-at) de zircônio, prevaleceram-se as fases Ti_{SS} , Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B ;
- Para amostras com teores de 15 e 20(%-at) de zircônio, as fases notadas foram Ti_{SS} , Ti_5Si_3 e Ti_3Si .
- Notou-se que a solubilidade do silício nas fases encontradas foi superior aos valores obtidos nos trabalhos de Ramos (2001). Relaciona-se este fenômeno com o deslocamento de defeitos substitucionais na rede, isto é, os sítios atômicos anteriormente ocupados por silício foram preenchidos por átomos de zircônio.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir de dados obtidos com a execução deste projeto e com a finalidade de sequenciar as pesquisas do sistema Ti-Zr-Si-B, em vista da bibliografia restrita, as seguintes etapas são consideradas:

- a) Realizar ensaios tribológicos nas amostras, a fim de se verificar a resistência ao desgaste das ligas frente à adição de zircônio nas microestruturas;
- b) Realizar de estudos e ensaios de corrosão, em vista da possível aplicabilidade das ligas nos setores aeronáutico-aeroespacial e de biomateriais;
- c) Realizar estudos oxidativos deste sistema.

REFERÊNCIAS

- ANTONIALLI, A. I. S. **Uma contribuição ao fresamento frontal da liga de titânio Ti-6Al-4V**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2009.
- ASM Handbook: **Alloy Phase Diagrams**, Ohio: ASM International, 1991.v. 3.
- ASM Handbook: **Alloy Phase Diagrams**, Ohio: ASM International, 1992.v. 3.
- ASM Handbook: **Alloy Phase Diagrams**, Ohio: ASM International, 2013.v. 3.
- BAUER, J. R. D. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- BORGES JÚNIOR, L. A. **Avaliação experimental do sistema Zr-Si-B**. 2007. 129f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2007.
- BULL, J. D.; RASKY, D. J.; KARIKA, J. C. Stability characterization of diboride composites under high velocity atmospheric flight conditions. **International SAMPE Technical Conference**, v. 24, p. T1092–T1106, 1992.
- BYUN, J.M. et al. Mechanical properties of Mo-Nb-Si-B quaternary alloy fabricated by powder metallurgical method. **Refractory Metals and Hard Materials**, v. 65, p. 14-18, 2017.
- CALLISTER, W.D.J. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CANDIOTO, K.C.G., **Solidificação rápida e avaliação da estabilidade de fases de ligas Ti-Si-B**. 2009. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.
- COELHO, M. F. C. **Recobrimento biomimético em superfícies de titânio e aço inoxidável austenítico**. 2013. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.
- CORREA, D. R. N. et al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 354-359, 2014.
- CÔRTE, R. R. A. **Avaliação comparativa do titânio e do aço inoxidável superaustenítico para aplicação em permutadores de calor tipo placas**. 2014. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

EXNER, H. E.; ARZT, E. Sintering Process. **Physical Metallurgy**, v. 4, p. 2627-2662, 1996.

EZUGWU, E. O.; BONNEY, J.; YAMANE, Y. An overview of the machinability of aeroengine alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 134, n. 2, p. 233-253, 2003.

EZUGWU, E. O.; WANG, Z. M. Titanium alloys and their machinability – a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 68, n. 3, p. 262-274, 1997.

FENISH, R.G., et al. Phase Relationships in the Titanium-Boron System, **NRM-138**, 1-37, 1964.

FERNANDES, B.B. et al. Effects of high temperature plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B sintered alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p.195-200, 2013.

FERNANDES, B. B. et al. **Caracterização estrutural das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B processadas por moagem de alta energia e prensagem a quente**. São José dos Campos: Instituto Tecnológico da Aeronáutica,[20--]

FERNANDES, P.B. **Avaliação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Ta-Si-B na região rica em tântalo**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2009.

FERREIRA, L. M. **Estabilidade do composto Ti_6Si_2B sob efeito da adição de cobre e tungstênio**. 2016. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

GU, Y.W., et al. Sctructural evolution in Ti-Si alloy synthesized by mechanical alloying. **Physica B.**, v.352, p. 299-304, 2004.

HUSSEIN, M. A. . SURYNARAYANA. C. . AL.-AQEELI. N. Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterial using spark plasma sintering. **Materials and Design**, n. 87, p. 8, 2015.

JCPDS. Powder Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases. Swathmore, Pennsylvania: **Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre for Diffraction Data**, 1988.

JÚNIOR, CALLISTER,W. D., RETCHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

LOSEKANN, C. R. **Tecnologia dos materiais**. Florianópolis- Instituto Federal de Santa Catarina, 2010.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell for Windows, version 2.4, **Federal Institute for Materials Research and Testing**, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Germany, 2000.

MAEX K. et al. Stability of As and B doped Si with respect to overlaying CoSi_2 and TiSi_2 thin films. **Journal of Materials Research**, v. 4, n 5, p. 1209-1217, 1989.

MASSALKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. Ohio: ASM International, 1990.

MCMAHON R.E., et al. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v.8, p.2863–2870, 2012.

MESCHTER, P.J. Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide/ Refractory Ceramic Mixtures. In: LIN RY, et al. (Ed.). **Interfaces in Metal-Ceramics Composites**: proceedings of the international conference on interfaces in metal-ceramics composites. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 103-109, 1989.

MURAKAMI, T., et al. Microestrutura, Mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. **Intermetallics**, v.7, p.1043-1048, 1999.

MORGADO, T.L.M., NAVAS, H., BRITES, R. Wear study of innovative Ti-Ta alloys. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1266-1276, 2016.

NOYAMA Y., MIURA T., ISHIMOTO T., ITAYA T., NIINOMI M., NAKANO T.. **Bone Loss and Reduced Bone Quality of the Human Femur after Total Hip rthroplasty under Stress-Shielding Effects by Titanium-Based Implant**. Materials Transactions, Vol. 53, n. 3, p. 565 - 570 2012.

NUNES, C. A. **Estabilidade de fases em ligas Mo-B-Si ricas em molibdênio**. 1997. 98f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1997.

NUNES, P. A. **Síntese e caracterização de ligas Ti-xMo-22Si-11B (x=2, 5, 7 e 10%at)**. 2009. 51f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2009.

OKAMOTO, H. "The Si-Zr System," **Bull. Alloy Phase Diagrams**, v.14, p. 192-193, 1986.

OLIVEIRA, H. S. et al. Caracterização mecânica e microestrutural da liga Ti-6Al-4V após tratamento superficial com laser pulsado Nd:YAG. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 15, 2009, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009. p. 8.

OGHBAEI. M., MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p.175–189, 2010.

PEREZ, E. A. C. **Influência da Microestrutura no Comportamento em Fluência da Liga Ti-6Al-4V**. 2004. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8.ed. Estados Unidos da América: Mcgraw-Hill Professi, 2007.

RAMOS, A. S., **Determinação da seção isotérmica a 1250°C projeção *liquidus* e da do sistema Ti-Si-B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B**. 2001. 100f. Tese -Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais/ Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2001.

RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. Solidificação de ligas Ti-B. **Revista Matéria**, v.10. n.3, p.481-489, 2005.

RAMOS, A.S. et al. Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250°C in the Ti-TiSi₂-TiB₂ region. **Materials Research**, v.17 (2), p.392-396, 2014.

RAMOS, E. C. T.; NUNES, C. A. **Seção Isotérmica a 1900°C do sistema Ta-B-Si na região rica em Ta**. Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo: SP. 2002. p. 359.

RAMOS, E. C. T. et al. Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 363 (1-2), p. 297-306, 2003.

RAMOS, E.C.T. **Avaliação da seção isotérmica a 1900°C e da projeção *liquidus* na região rica em Ta do sistema Ta-Si-B**. 2005. Tese (Doutorado), Lorena, 2005.

RAMOS, E.C.T. et al. Effect of composition and milling parameters on the critical ball milling of Ti-Si-B powders. **Alloys and Compounds**, v. 483, p.190-194, 2009.

RAMOS, A. S. et al. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2004.

RODRIGUES, G. et al. Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.

SANTOS, L.E. **Estudo preliminar das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr para utilização como biomateriais com tratamento de superfície**. 2016. 83f. Dissertação em Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

SHAH, D. M. et al. In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites, **Materials Science and Engineering**, v. 192-193, p. 658-672, 1995.

SILVA, A.L.V. e MEI, P.R.; **Aços e ligas especiais**. 3ª edição. Editora Blucher, 2010, 664 p.

SILVA, A.N. et al. Preparation of Ti+ Ti₆Si₂B by high ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v. 14, p. 585-591, 2006.

SILVA, G., RAMOS, E. C. T., RAMOS; A. S. Synthesis of the Ti₆Si₂B compound by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. 173-178, 2007.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials and Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TARGINO, J. et al. **Influência da porcentagem em peso de Zr nas propriedades mecânicas de amostras da liga Ti-Zr**. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS. **Anais...** Natal-RN, Agosto de 2012.

TKACHENKO, S. et al. Wear and friction properties of experimental Ti-Si-Zr alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, Upsala, v. 39, p. 61-72, JUL 2014.

VILLARS, P.; CENZUAL, K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), v. 1.0, ASM International R, Materials Park, Ohio, USA, 2007 e 2008.

VOJTECH, D.; BÁRTOVÁ, B.; KUBATÍK, T. High temperature oxidation of titanium silicon alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 361, p. 50-57, 2003.

ZANARDO, A. C. et al. Phase transformation in mechanically alloyed and hot-pressed Ti-2Nb-22Si-11B and Ti-6Nb-22Si-11B powder mixtures. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 9-13, 2014.

ZHAO, J.-C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines. **MRS Bulletin**, v. 28, p. 622–627, 2003.

ZHAOK., LIU, Y., HUANG, L., LIU, B., HE, Y., Diffusion bonding of Ti-45Al-7Nb-0,3W alloy by spark plasma sintering. **Materials Processing Technology**, v. 230, p.272-279, 2016.

ZIMMER, C. G. **Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

WEN, C. E.; YAMADA, Y.; HODGSON, P. D. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 26, p. 1439-1444, 2006.

YANG Y.,CHANG, Y.A., TAN, L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v.13, p. 1110-1115, 2005.

YU. N. T. Z. Heat Treatment. **Materials Science and Engineering**, v. 40 (5–6), p 210–216, 1998.

YU Z., YUXUAN L., XIANJIN Y., ZHENDUO C., SHENGLI Z., Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti75-xNb25Zrx (x = 0–6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, p. 628–632, 2011.