

**UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAIBA**  
**Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

**Gilbert Silva**

**“Estudo sobre a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia”**

São José dos Campos, SP.

2006

**Gilbert Silva**

**“Estudo sobre a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia”**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia Biomédica, como complementação dos créditos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Biomédica.

Orientadores: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Prof. Dr. Newton Soares

São José dos Campos, SP.  
2006

S58e

Silva, Gilbert

Estudo sobre a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  por moagem de alta energia/ Gilbert Silva. São José dos Campos: UniVap, 2006.  
189f.; il.: 30cm.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

1. Biomateriais 2. Ligas de Titânio 3. Moagem de alta energia  
I. Ramos, Alfeu Saraiva, Orient. II. Silva, Newton Soares da  
Co-Orient. III. Título

CDU: 62:61

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processo foto-copiador ou transmissão eletrônica.

Assinatura do Aluno:

Data:

11 de julho de 2006

**“ESTUDO SOBRE A PREPARAÇÃO DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$  E DE LIGAS  $Ti + Ti_6Si_2B$  POR  
TÉCNICAS DE FUSÃO A ARCO E MOAGEM DE ALTA ENERGIA”**

Gilbert Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. **RENATO AMARO ZÂNGARO** (UNIVAP)

Prof. Dr. **ALFEU SARAIVA RAMOS** (UNIVAP)

Prof. Dr. **NEWTON SOARES DA SILVA** (UNIVAP)

Prof. Dr. **FRANCISCO AMBRÓZIO FILHO** (IPEN)

Prof. Dr. **MARCELO DOS SANTOS PEREIRA** (UNESP)

Prof. Dr. **FERNANDO VERNILLI** (USP-LORENA)

Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco  
Diretor do IP&D - UniVap

***Dedico***

A Rosana, Rayana e a meus  
saudosos pais.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria que através destas próximas linhas, externar meus agradecimentos as pessoas que contribuíram para tornar possível a execução desta tese.

Aos meus orientadores Professor Dr. Alfeu Saraiva Ramos e Professor Dr. Newton Soares pelas valiosas discussões e incentivo sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

A pessoa do Professor Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco pelo incentivo e oportunidade dada a elaboração deste trabalho.

A Universidade do Vale do Paraíba pelo apoio financeiro concedido para elaboração deste trabalho de tese.

A minha esposa Rosana e minha filha Rayana pelo apoio familiar dado durante o período de elaboração da Tese.

# **“Estudo sobre a preparação do composto $Ti_6Si_2B$ e de ligas $Ti+Ti_6Si_2B$ por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia”**

## **RESUMO**

Ligas Co-Cr-Mo contendo elementos tóxicos são utilizadas em próteses de quadril devido suas boas características de resistência ao desgaste, em regiões que atuam sob carregamento. Ligas de Ti contendo adição de Nb, Ta e/ou Zr não apresentam resistência ao desgaste em meio orgânico. O desenvolvimento de materiais contendo elementos de menor toxicidade e maiores valores de dureza tornam-se então importante para essas aplicações. Recentemente, foi observada a existência de uma nova fase ternária no sistema Ti-Si-B, com composição próxima de  $Ti_6Si_2B$ , e ligas bifásicas podem ser produzidas por técnicas de fusão a arco. Este trabalho tem como objetivo a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  por fusão a arco e moagem de alta energia. Matérias primas de alta pureza foram utilizadas neste trabalho. O processo de fusão de ligas Ti-Si-B foi realizado em um forno a arco sob atmosfera de argônio que opera com eletrodo de tungstênio não-consumível, cadinho de cobre refrigerado à água e um *getter* de titânio. Os experimentos de moagem foram realizados variando-se os seguintes parâmetros: (a) velocidade de 150rpm, esferas de aço inoxidável de 100 mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 2:1, (b) velocidade de 300 rpm, esferas de aço inoxidável de 19mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. O efeito do uso de agentes controladores na formação do composto  $Ti_6Si_2B$  foi também avaliado neste trabalho. Além disso, verificou-se a possibilidade de preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  em um moinho de atrito. As transformações de fases ocorridas durante os processos de fusão a arco e moagem de alta energia foram avaliadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálises por espectrometria de raios X por comprimento de onda (WDS) e via espectrometria por energia dispersiva (EDS), análises calorimétricas (DSC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Microestruturas de equilíbrio do tipo  $Ti+Ti_6Si_2B$  foram obtidas após tratamentos térmicos a 1250°C, em ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B previamente preparadas por fusão a arco. Em experimentos de moagem, uma pequena quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi formada em pós Ti-22,2Si-11,1B quando foram utilizados os seguintes parâmetros: velocidade de 150rpm, esferas de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 2:1. Isto ocorreu por duas razões: (a) os átomos de silício não foram completamente dissolvidos na estrutura de titânio e a fase  $Ti_5Si_3$  foi preferencialmente formada durante o aquecimento dos pós previamente moídos e (b) a formação de partículas de  $TiB_2$  durante o processo de moagem atuou como uma barreira de difusão durante o processo de aquecimento. Ao contrário, uma grande quantidade do composto  $Ti_6Si_2B$  foi formada em pós Ti-22,2Si-11,1B processados por moagem de alta energia (300rpm, esferas de 19 mm de diâmetro e uma relação de massa esferas/pós de 10:1). Nesse caso, os seguintes eventos foram notados: desaparecimento de picos de Si indicando que ocorreu a dissolução de átomos de silício e de boro na estrutura cristalina do titânio; formação de um halo amorfo durante o processo de moagem. Partículas anômalas, além de finas partículas de pós, foram encontradas no interior do

vaso de moagem devido a ocorrência de reações exotérmicas durante o processamento dos pós Ti-22,2Si-11,1B. Da mesma forma, ligas Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B foram produzidas com êxito por moagem de alta energia. Na liga Ti-10Si-5B, notou-se a presença de precipitados finos de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B uniformemente dispersos em uma matriz de titânio, enquanto que a liga Ti-20Si-10B apresentou uma matriz intermetálica e precipitados de titânio. Teores típicos de Ti, Si e B próximos de 66,6, 22,2 e 11,1%-at foram medidos em análises por WDS, respectivamente. Uma contaminação com ferro inferior a 3%-peso foi medida em análises por EDS de pós Ti-Si-B processados por moagem de alta energia.

**Palavras chaves:**, Moagem de alta energia, ligas de titânio, fase ternária



## **"Study on the preparation of the $Ti_6Si_2B$ compound and $Ti_6Si_2B$ alloys by arc melting and high-energy ball milling techniques"**

### **ABSTRACT**

Co-Cr-Mo alloys containing toxic elements are used in hip prostheses due to their good wear resistance in regions acting under loading. Ti alloys containing the Nb, Ta, and/or Zr addition not present wear resistance in body medium. Thus, it is very important the development of biomedical devices with lower toxicity and elevated hardness materials. Recently, it was observed the existence of a new ternary phase in the Ti-Si-B system, which it is located near the composition  $Ti_6Si_2B$ , and two-phase  $Ti+Ti_6Si_2B$  alloys can be produced by arc melting. The aim of this work is to prepare the  $Ti_6Si_2B$  compound and  $Ti+Ti_6Si_2B$  alloys by arc melting and high-energy ball milling. High-purity starting materials were used in this work. The melting process of Ti-Si-B alloys was performed in arc melting furnace under Ar atmosphere using a water-cooled copper crucible, non-consumable tungsten electrode, and gettered by titanium. The milling process was carried out in a planetary ball mill under Ar atmosphere using the following milling parameters: (a) rotary speed of 150rpm, stainless steel balls of 10 mm diameter, and a ball-to-powder weight ratio of 2:1; (b) rotary speed of 300 rpm, stainless steel balls of 19mm diameter and a ball-to-powder weight ratio of 10:1. The use of process control agent on the  $Ti_6Si_2B$  formation was also evaluated in this work. Moreover, it was verified the possibility of prepare the  $Ti_6Si_2B$  compound in an attritor mill. The phase transformation after solidification and during ball milling were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), microanalyses via wavelength X-ray diffraction spectrometry (WDS) and energy dispersive spectrometry (EDS), calorimetry analysis (DSC), and transmission electron microscopy (TEM). Equilibrium microstructures formed by the Ti and  $Ti_6Si_2B$  phases were obtained in as-cast Ti-10Si-5B and Ti-20Si-10B alloys after heat treatments at 1250°C. A small amount of  $Ti_6Si_2B$  was formed in Ti-22.2Si-11.1B powders milled using rotary speed of 150rpm, balls of 10 mm diameter and a ball-to-powder weight ratio of 2:1. This fact occurred for two reasons: (a) silicon atoms were not completely dissolved into the Ti lattice and the preferential  $Ti_5Si_3$  formation was noticed during heating of previously milled powders, and (b) the  $TiB_2$  formation during ball milling acted as diffusion barrier during heating. In contrary, a large amount of  $Ti_6Si_2B$  was formed in Ti-22.2Si-11.1B powders produced by high-energy ball milling (300rpm, balls with 19 mm diameter and ball-to-powder weight ratio of 10:1). In this case, the Si peaks disappeared during ball milling, indicating that the silicon atoms were dissolved into the Ti lattice to form an extended solid solution was achieved. In addition, an amorphous halo was formed after longer milling times. Anomalous particles together the fine powders were found into the vial during ball milling, indicating that an exothermic reaction occurred during the processing of Ti-22.2Si-11.1B powders. High-energy ball milling successfully produced two-phase  $Ti+Ti_6Si_2B$  alloys. In Ti-10Si-5B powders, it was noted the presence of fine  $Ti_6Si_2B$  precipitates uniformly disperses in a Ti matrix, whereas the Ti-20Si-10B powders

presented an intermetallic matrix and Ti precipitates. The typical Ti, Si and B contents close to 66.6, 22.2 and 11.1at% were measured by WDS analysis, respectively. Iron contamination lower than 3 wt-% was measured by EDS analysis in Ti-Si-B powders produced by high-energy ball milling.

**Keywords:** High-energy ball milling, titanium alloys, ternary phase

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B determinada experimentalmente (RAMOS, 2001). .....	19
Figura 2. Micrografia (MEV/ERE) da liga $Ti_{70}Si_{7,5}B_{22,5}$ bruta de fusão (a) e após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas (b) (RAMOS, 2001).....	20
Figura 3. Difração da liga $Ti_{70}Si_{7,5}B_{22,5}$ após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas, em (b) (RAMOS, 2001).....	21
Figura 4 Micrografias (MEV/ERE) da liga $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ , após tratamento térmico a 1330°C por 90 horas (RAMOS, 2001).....	22
Figura 5. Difrátogramas de raios X: (a) da liga $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ após tratamento térmico a 1330°C por 90 horas e (b) simulado em computador usando o programa <i>Powdercell</i> para a fase $Ti_6Si_2B$ (RAMOS, 2001).....	23
Figura 6. Micrografias (MEV/ERE) das ligas (a) $Ti_{85}Si_{10}B_5$ e (b) $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$ após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas e 184 horas, respectivamente (RAMOS, 2001).....	25
Figura 7. Difrátogramas de raios X das ligas (a) $Ti_{85}Si_{10}B_5$ e (b) $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$ após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas e 184 horas, respectivamente (RAMOS, 2001).....	26
Figura 8. Difrátogramas de raios X dos pós de composição $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ para diferentes tempos de moagem (YANG; WU; HUA, 2000).....	29

Figura 9. Micrografia (MET) e a figura de difração de elétrons correspondente dos pós de composição $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ moídos por 45 horas (YANG; WU; HUA, 2000).....	29
Figura 10. Micrografias (Mev/ERE) de pós de composição $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ para diferentes tempos de moagem: (a) 0; (b) 10; (c) 16; (d) 30 horas. (YANG; WU; HUA, 2000).....	30
Figura 11 – Difratoformas raios X dos pós de composições $Ti_{75}Si_{25}$ , $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ , $TiSi$ , $Ti_{33,3}Si_{66,7}$ e $Ti_{25}Si_{75}$ , após 45 horas de moagem. (YANG; WU; HUA, 2000).....	31
Figura 12 – Difratoformas de raios X dos pós das ligas $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ e $Ti_{33,3}Si_{66,7}$ após tratamento térmico a $860^{\circ}C$ por uma hora, confirmando a obtenção dos compostos (a) $Ti_5Si_3$ e (b) $TiSi_2$ (YANG; WU; HUA, 2000).....	32

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.2 Objetivo.....	18
2. SEÇÃO ISOTÉRMICA A 1250°C DO SISTEMA Ti-Si-B.....	18
2.1 Fase ternária $Ti_6Si_2B$ obtida via fusão a arco.....	21
2.2 Moagem de alta energia a partir de misturas de pós de ligas Ti-Si.....	27
2.3 Moagem de Misturas TiB.....	32
3. RESULTADOS.....	34
3.1 Publicação 1- RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; NUNES, C.A .; BAPTISTA, C.A .R.P. Microstructure and oxidation behavior of ti-Si-B alloys. <b>Materials Science and Engineering</b> , A 363, p. 297-307, 2003.....	34.
3.2 Publicação 2- SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, E.C.T.; SILVA,G.; RAMOS, A. S.; CARDOSO, K.R.; NUNES, C.A. Syntheses of TiB and $TiB_2$ by high energy ball milling. <b>Journal of metastable and nanocrystalline materials</b> , v. 20-21, p. 139-144, 2004...45	
3.3 Publicação 3 – SILVA, Alexandro Nagano; SILVA, Gilbert; RAMOS, Alfeu Saraiva; PASCHOAL, André Luis RAMOS, Érika Coaglia Trindade; FILGUEIRA, Marcello. Preparation of Ti + $Ti_6 Si_2B$ powders by high energy ball milling and subsequent heat treatment. <b>Intermetallics</b> , v.14, p.585-591, 2006.....	52

3.4 Publicação 4 – SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, A. S.; CARDOSO, K.R.; NENES, C.A. Phase transformation during the preparation of Ti <sub>6</sub> SiB high energy ball milling. . <b>Journal of metastable and nanocrystalline materials</b> , v. 20-21, p. 145-150, 2004.....	60
3.5 Publicação 5 – SILVA, Gilbert; RAMOS, Érika Coaglia Trindade; RAMOS, Alfeu Saraiva. Synthesis of Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B compounds by mechanical alloying. <b>Journal of alloys and compounds</b> . 2006.[ in press].....	68
3.6 Publicação 6 – SILVA, G.; RAMOS, A.S.; RAMOS, E.C.T.; SILVA, N. S. DA. Phase Transformation in Mechanically Alloyed Ti-22.2Si-11.1B Powders Containing Different Process Control Agent Addition. In: WORKSHOP ON METASTABLE AND NANOSTRUCUTURED MATERIALS- NANOMAT 2006. 3., Rio de Janeiro, 2006. <b>Anais...</b> Rio de Janeiro, 2006.....	75
3.7 Publicação 7 – SILVA, Gilbert; FERNANDES, Bruno Bacci; SILVA, Newton Soares da; RAMOS, Alfeu Saraiva. Mechanical activation from elemental ti-22.2si-11.1b powder mixtures in attritor mill. <b>Materials Science Engineering A</b> , 2006.[ in press].....	102
4. DISCUSSÃO.....	123
4.1 Análise microestrutural e comportamento a oxidação do sistema Ti-Si-B.....	123
4.2 Produção das fases TiB e TiB <sub>2</sub> por moagem de alta energia.....	124
4.3 Obtenção das fases Ti + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.....	127
4.4 Transformação de fases durante a preparação da fase Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B por moagem de alta energia.....	131

4.5 Obtenção da fase $Ti_6Si_2B$ por mechanical alloying.....	133
4.6 Efeito dos controladores de processo na obtenção da fase $Ti_6Si_2B$ produzida por mechanical alloying.....	135
4.7 Preparação do composto $Ti_6Si_2B$ por processamento de pós elementares em um moinho de atrito .....	138
5. CONCLUSÕES.....	140
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	143
APÊNDICES.....	152
APÊNDICES A – RAMOS, A.S.; COELHO, G.C.; SILVA. G. <b>Produção de ligas de titânio do sistema Ti-Si-B visando aplicações em implantes ortopédicos e odontologia</b> .....	152
APÊNDICES B - SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; RAMOS,A. S.; NUNES, C.A. <b>Caracterização Microestrutural de ligas Ti-Zr-Si-B</b> . .....	158
APÊNDICE C – SILVA, G.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E.C.T.; PASCHOAL, A.L.; CARDOSO, K.R., NUNES, C. A.; FIGUEIRA, M. <b>Efeitos dos parâmetros do processo de moagem e do subsequente tratamento térmico na formação do composto <math>Ti_6Si_2B</math></b> .....	171

APÊNDICE D – SILVA, A. N.; SILVA, G.; LIMA, F.T.C.; FIGUEIRA M.; RAMOS A.S.  
**Estudo preliminar da sinterização termobárica de pós das ligas Ti-20Si-10B e  
Ti-10Si5B.....183**



## 1. Introdução

Danos nos ossos e falhas dentárias freqüentemente requerem a inserção de implantes de biomateriais. Pesquisas nesta área tem recebido grande atenção em todo o mundo. Vários implantes de biomateriais artificiais, como metais, polímeros e cerâmicos são explorados para substituição dos ossos danificados. Porém, os tradicionais implantes de biomateriais são densos e sofrem problemas de reações adversas, propriedades mecânicas inadequadas e falta de capacidade para induzir a regeneração do tecido ósseo, encurtando o tempo de vida do biomaterial implantado. Pelos motivos citados acima há um grande desenvolvimento a procura de novos materiais que supram as necessidades do crescimento do tecido ósseo. Pesquisadores do comportamento biológico de metais mostram que a composição do implante de biomateriais deve ser cuidadosamente selecionada para evitar ou minimizar reações adversas. A liberação de íons metálicos de alguns implantes de materiais metálicos como Al, Ni, Fe, V e Co, podem gerar efeitos biológicos adversos ou ocasionar reações alérgicas. Por outro lado, experimentos demonstraram que o Ti é um dos metais não tóxicos com boa compatibilidade e suas ligas são também conhecidas como excelentes metais bioativos (WEN; YAMADA; HODGSON, 2005, KITSUG et al., 1996). Na implantação do Ti este entra em contato direto com o tecido ósseo, ocorrendo um processo de ósseointegração. Análises revelam a formação de uma densa camada amorfa separando o titânio implantado do tecido ósseo (KITSUG et al., 1996). Ligas como Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr e Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd tem sido estudadas e utilizadas em varias aplicações de implantes como biomateriais (WEN; YAMADA; HODGSON, 2005). Estudos revelaram que ligas de titânio revestidas com  $TiO_2$  e  $Ti_5Si_3$  aumentam a

colagem do osso em comparação as ligas de titânio sem revestimento (KITSUG et al., 1996). As ligas Ti-Si são de grande interesse na fabricação de dispositivos semicondutores e materiais estruturais utilizados em elevadas temperaturas e com boa resistência a oxidação, contudo experimentos recentes tem sugerido que esta liga seja um forte candidato como material biocompatível devido ao fato do titânio ter alta biocompatibilidade e o silício representar a maior quantidade nos implantes cerâmicos SiO<sub>2</sub>. Fases do sistema Ti-Si apresentam características frágeis (GU et al., 2003). As ligas de TiB e TiB<sub>2</sub> possuem extrema dureza, eleva condutibilidade elétrica, boa resistência a choques térmicos, elevado ponto de fusão, inerte a ataques químicos, é utilizada nas áreas de produção de fornos, materiais para eletrodo, revestimentos protetivos e produção de nanotubos (MA et al., 2003; GUERINI; PIQUINI, 2003). Estudos realizados pelo Dr. Henry Okigani mostram que o boro é capaz de interagir com substâncias de interesse biológico, como açúcares, polissacarídeos, adenosina 5 fosfato, piridoxina, ribofloxa, ácido dehidroascórbico e nucleotídeos de piridina. Demonstrando que o boro exerce papel na biossíntese de lignina, a qual é necessária para produzir a estrutura da celulose e manter a função da parede celular. Estudos recentes baseados em marcadores bioquímicos mostraram que o boro participa do metabolismo mineral e energético. Especificamente, o boro é considerado importante para utilização de energia e desenvolvimento e manutenção do osso. Recentemente o sistema Ti-Si-B esta sendo estudado produzido por rota de fusão ou por síntese eletroquímica de sais fundidos com ênfase na fase Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B (RAMOS et al, 2004; DEYATKIN, 2004), com potencialidade para serem utilizadas como implantes e em serviços que demandem elevadas temperaturas.

A rota de processamento de pós conhecida como “Mechanical Alloying - MA” está sendo vastamente usada como etapa inicial para o processamento de materiais amorfos, nanocristalinos e estruturas metaestáveis (KOCH, 1991; SURYANARAYANA, 1995; SURYANARAYANA, 1996; LAI; LU, 1998; MURTY; RANGANATAN, 1998). Esta técnica foi inicialmente usada pela indústria aeroespacial no desenvolvimento de superligas a base de níquel e ferro do tipo ODS, as quais são endurecidas por dispersão de óxido(s) (SURYANARAYANA, 2001). Atualmente, esta técnica tem sido vastamente aplicada na confecção de diversos componentes estruturais a base de níquel, ferro, alumínio e magnésio ( ELLIOTT; HACK,1990; DEBARBADILLO; SMITH, 1992; SURYANARAYAMA, 1998). Recentes avanços nesta área e também estudos envolvendo a possibilidade de desordenamento atômico de intermetálicos ordenados têm sido reportados por Suryanarayana. Diversos estudos também têm sido realizados com compostos intermetálicos dos sistemas Ti-Al (GUO; MARTELLIM; BUGIO, 1990; ITSUKAICHI; SHIGA et al, 1992; SURYANARAYANA; CHEN; FROES, 1992; BHATTACHARYA et al, 2004), Ti-Al-Si (ZHOU; RAO, 2004), Ti-Mg-Si (DIAS et al, 2004), Ni-Al (SMITH; VECCHIO, 1995; HUANG et al, 1995 ) e Nb-Al (PENG et al, 1995)

Dessa forma, as informações já existentes sobre a estabilidade de fases nos sistemas Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B são importantes para a avaliação dos futuros resultados a serem obtidos durante o estudo de produção de pós via moagem de alta energia de ligas Ti-Si-B. Em testes preliminares in vitro e in vivo constatou-se a capacidade desta liga para a sua utilização em dispositivos médicos (PASCHOAL, 2005).

## 1.2 Objetivo

Este trabalho apresenta os resultados do estudo sobre a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e ligas bifásicas  $Ti+Ti_6Si_2B$  por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia. Avaliação sobre transformações de fases em ligas  $Ti-Si-B$ , durante ensaios de oxidação, foi também objeto de estudo.

## 2. Seção isotérmica a 1250°C do sistema $Ti-Si-B$

A Figura 1 mostra a seção isotérmica a 1250°C do sistema  $Ti-Si-B$ . Os resultados indicam que a fase ternária  $Ti_6Si_2B$  é estável nesta temperatura. Os experimentos indicam a existência dos seguintes campos trifásicos na região de estudo:

$Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ ,  $TiB+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ ,  $TiB+Ti_3B_4+Ti_5Si_3$ ,  
 $Ti_3B_4+TiB_2+Ti_5Si_3$ ,  $TiB_2+Ti_5Si_3+Ti_5Si_4$ ,  $TiB_2+Ti_5Si_4+TiSi$ ,  $TiB_2+TiSi+TiSi_2$  e  $TiB_2+TiSi_2+Si_{ss}$   
(RAMOS, 2001).

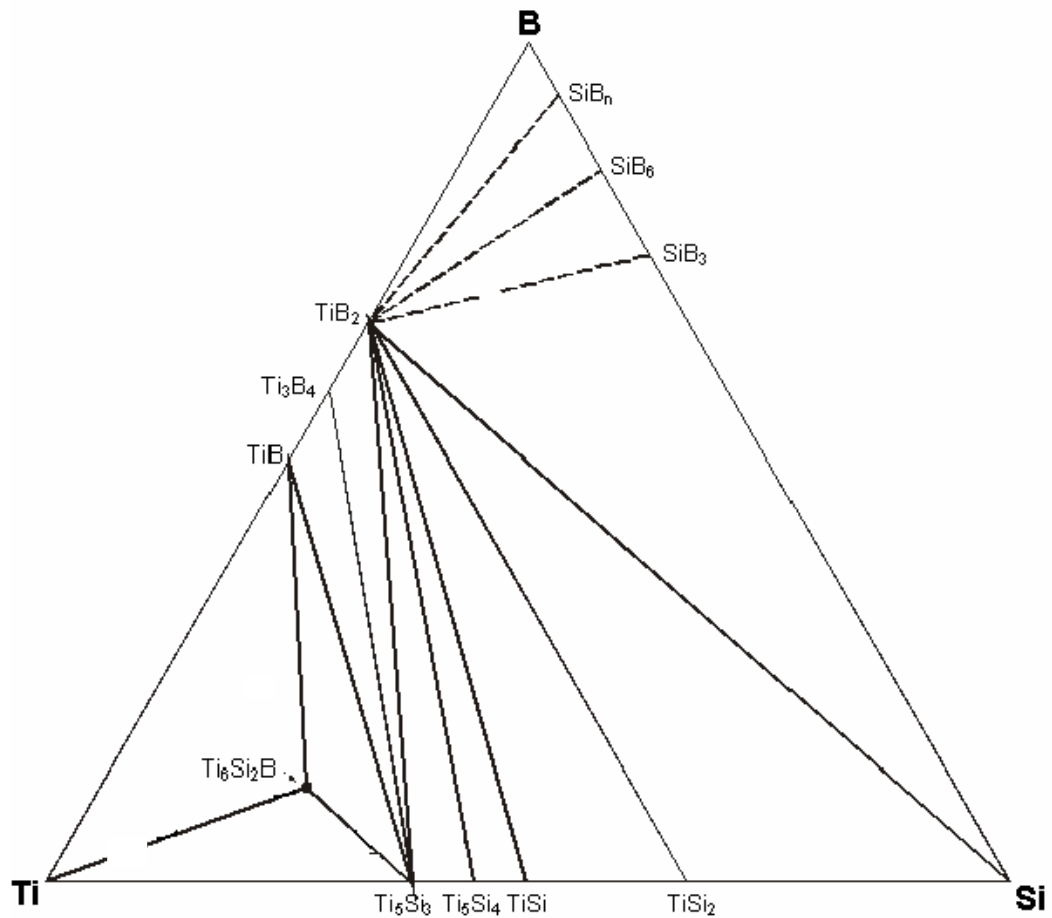


Figura 1 – Seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B determinada experimentalmente (RAMOS, 2001).

A existência da região trifásica  $Ti_{ss}$ -TiB- $Ti_6Si_2B$  foi confirmada a partir da liga  $Ti_{70}Si_{7,5}B_{22,5}$ , que apresenta as fases TiB (primário)  $Ti_{ss}$  e  $Ti_6Si_2B$ , no estado bruto de fusão, como está mostrado na micrografia (MEV/ERE) da Figura 2a.

Após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas, a liga continha as mesmas fases, mas com importante modificação na morfologia, conforme está mostrada na micrografia da Figura 2b.

Observou-se o coalescimento das fases  $Ti_{ss}$  e  $Ti_6Si_2B$  com TiB dispersos, compatível com a localização da composição da liga em relação às regiões

monofásicas destas fases. Os resultados de difração de raios X confirmaram a presença das fases  $Ti_{ss}$ ,  $TiB$  e  $Ti_6Si_2B$ , como está mostrado na Figura 3.

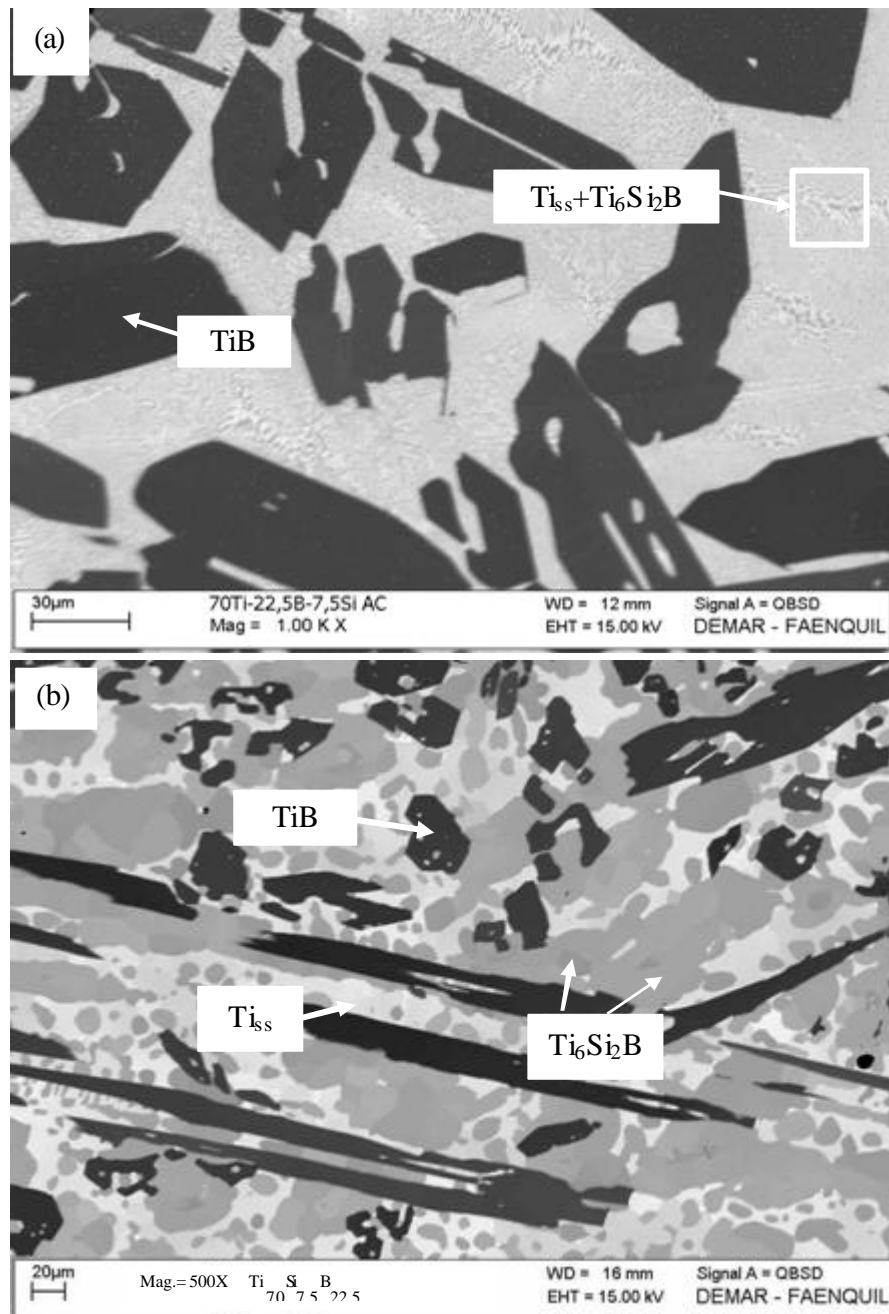


Figura 2 – Micrografia (MEV/ERE) da liga  $Ti_{70}Si_{7.5}B_{22.5}$  bruta de fusão (a) e após tratamento térmico a 1250°C por 16 horas (b) (RAMOS, 2001).

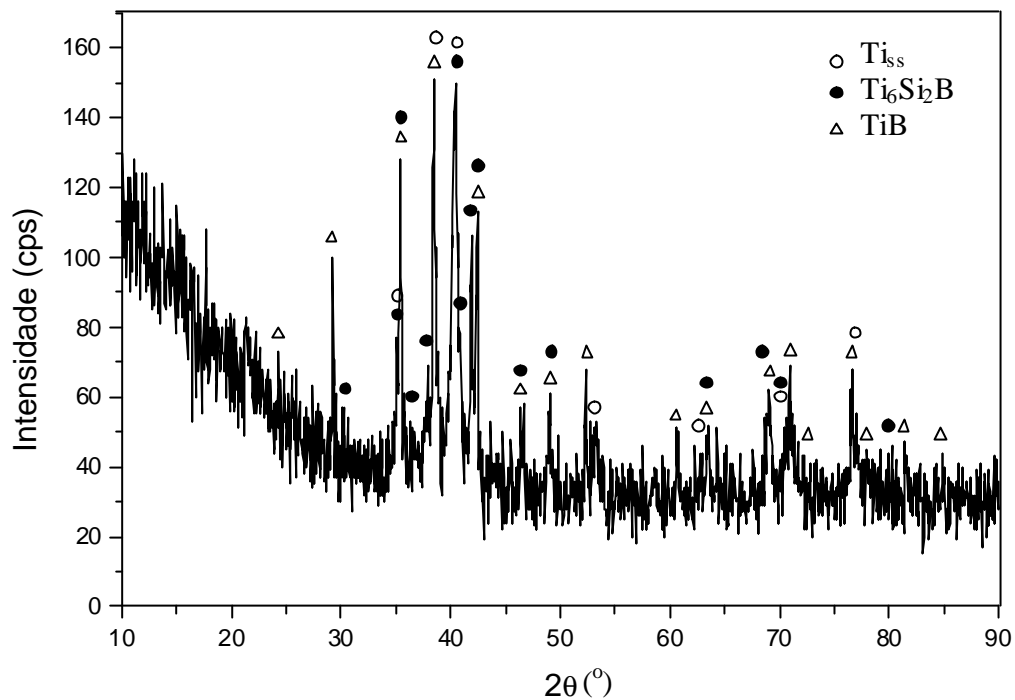


Figura 3 - Difração da liga  $Ti_{70}Si_{7.5}B_{22.5}$  após tratamento térmico a  $1250^{\circ}C$  por 16 horas, em (b) (RAMOS, 2001).

## 2.1 Fase ternária $Ti_6Si_2B$ obtida via fusão a arco

Durante a determinação dos diagramas de fases do sistema Ti-Si-B por Ramos (2001), foi verificada a existência de uma nova fase ternária com composição próxima de  $Ti_6Si_2B$ . A liga  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$  está localizada na região monofásica da fase  $Ti_6Si_2B$ . Esta liga apresentou as fases  $TiB_2$  (primário),  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_{SS}$ , no estado bruto de fusão, indicando que ele não se forma congruentemente. Após tratamento térmico a  $1330^{\circ}C$  por 90 horas, a liga apresenta as fases  $Ti_6Si_2B$ ,  $TiB$  e  $Ti_{SS}$ , conforme as micrografias (MEV/ERE) mostradas na Figura 4. A microestrutura dessa liga tratada revela a presença majoritária da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  como matriz e alguns precipitados

de  $Ti_{ss}$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $TiB$ , indicando que a liga não atingiu o equilíbrio microestrutural (Figura 4a) e, em outras regiões, indicando que a composição local deve ter sido deslocada ligeiramente para o campo trifásico  $Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$  (Figura 4b).

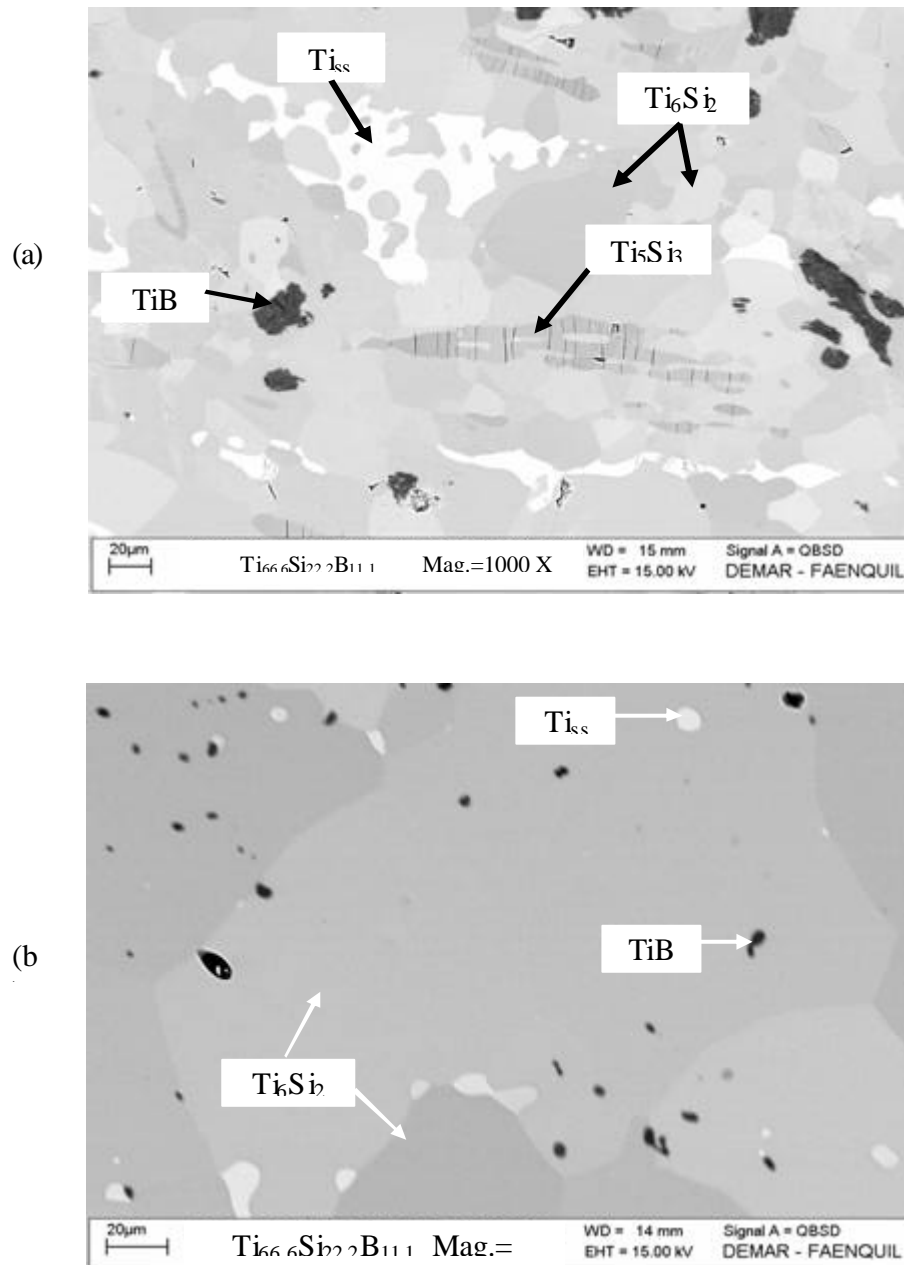


Figura 4 – Micrografias (MEV/ERE) da liga  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ , após tratamento térmico a  $1330^{\circ}C$  por 90 horas (RAMOS, 2001).



A Figura 5a mostra o difratograma de raios X da liga  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$  após tratamento térmico a  $1330^{\circ}C$  por 90 horas contendo, de forma majoritária, reflexões da fase ternária. Diante destes resultados, foi simulado, a partir do programa PowderCell (KRAUS et al, 1996), os prováveis difratogramas de raios X. A Figura 5b mostra o difratograma simulado em computador para a fase  $Ti_6Si_2B$  supondo os dados cristalográficos da fase  $Ni_6Si_2B$  citados por Rundqvist et al, (1959).

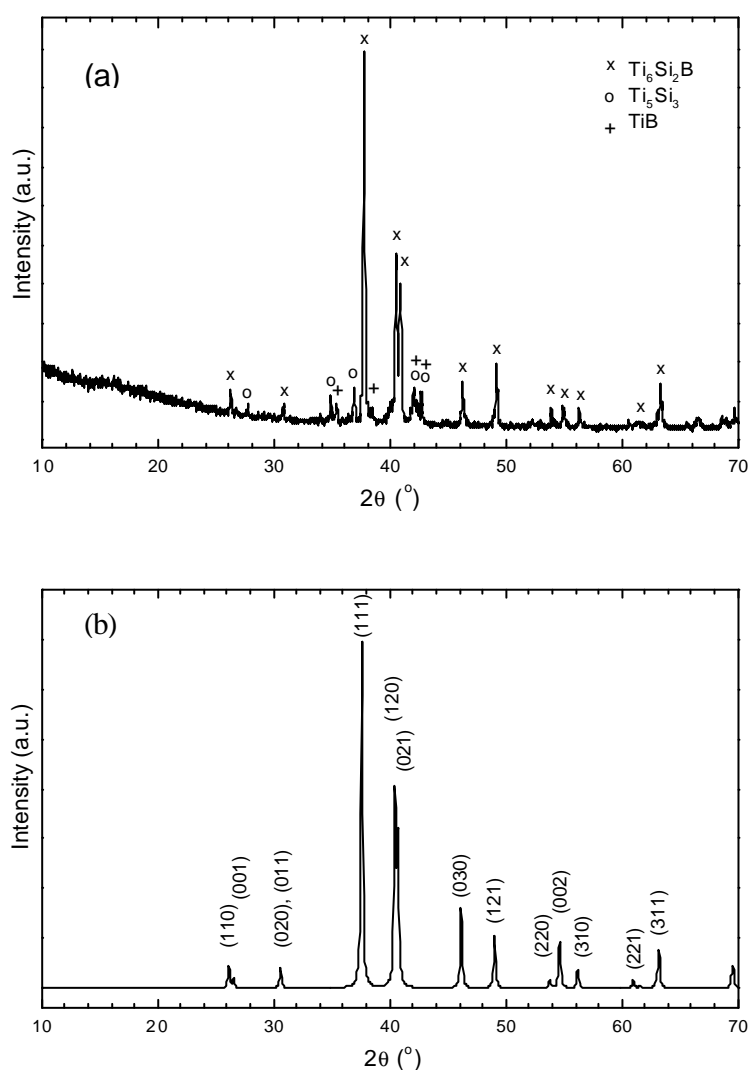


Figura 5 – Difratogramas de raios X: (a) da liga  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$  após tratamento térmico a  $1330^{\circ}C$  por 90 horas e (b) simulado em computador usando o programa *Powdercell* para a fase  $Ti_6Si_2B$  (RAMOS, 2001).

A existência do campo bifásico  $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$  foi confirmada a partir das ligas  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  e  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$ , após tratamento térmico a  $1250^{\circ}C$  por 16 e 184 horas, respectivamente, conforme as micrografias (MEV/ERE) mostradas na Figura 6. A primeira liga apresentou grãos equiaxiais de  $Ti_6Si_2B$  em uma matriz de  $Ti_{ss}$ , enquanto que na segunda liga a fase ternária foi matriz com grãos dispersos de  $Ti_{ss}$ . A facilidade de obtenção de microestruturas de equilíbrio da primeira liga foi associada a fina estrutura eutética contida na amostra no estado bruto de fusão. A microestrutura da segunda liga indicou que as fases  $TiB$  e  $Ti_5Si_3$  contidas na amostra no estado bruto de fusão, foram dissolvidas após o tratamento térmico. Nessas ligas, uma pequena variação na composição química propiciou a precipitação das fases  $TiB$  ou  $Ti_5Si_3$ , sugerindo que o campo bifásico  $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$  existe em uma estreita faixa de composição. Os resultados de difração de raios X destas ligas confirmaram a presença das fases  $Ti_{ss}$  e  $Ti_6Si_2B$ , conforme está mostrado na Figura 7. É interessante ressaltar que as composições de liga  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ ,  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  e  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  foram selecionadas para o presente estudo de produção de pós via moagem de alta energia, visando produzir o composto  $Ti_6Si_2B$ .

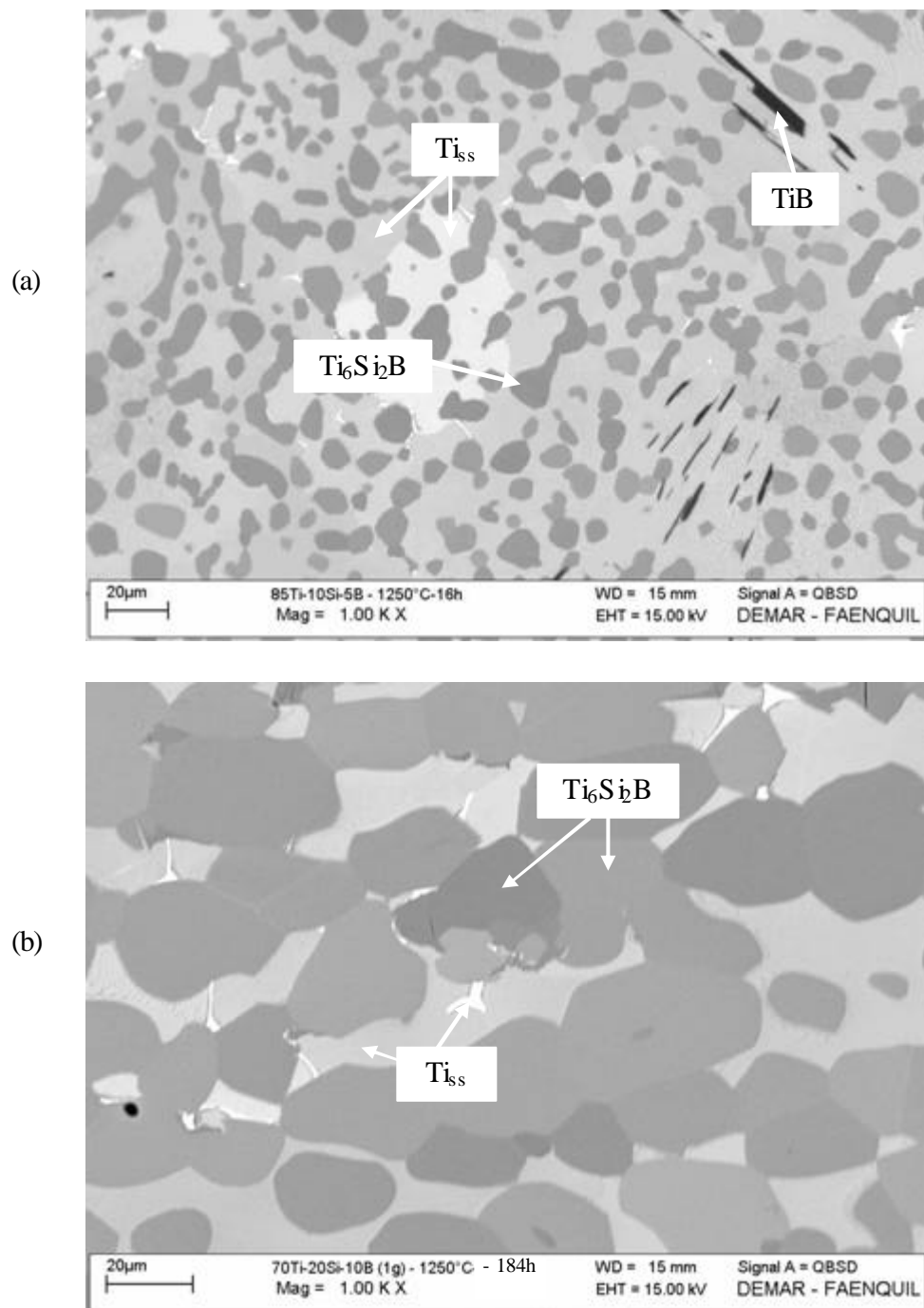


Figura 6 – Micrografias (MEV/ERE) das ligas (a)  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  e (b)  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  após tratamento térmico a  $1250^{\circ}C$  por 16 horas e 184 horas, respectivamente (RAMOS, 2001).

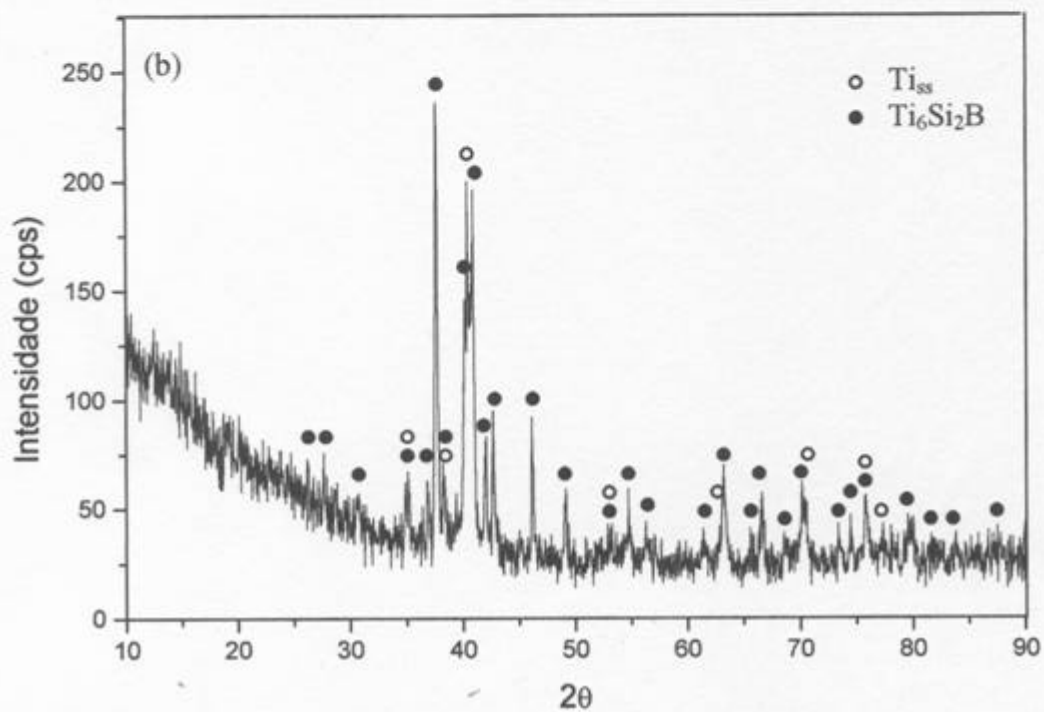
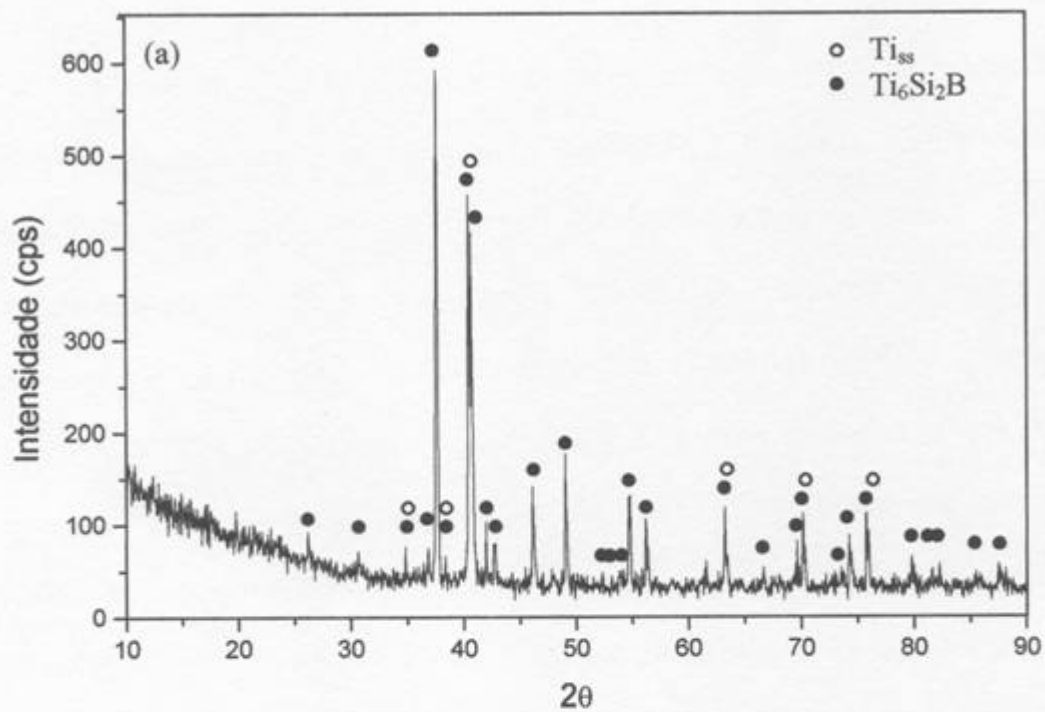


Figura 7 – Difratoformas de raios X das ligas (a)  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  e (b)  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  após tratamento térmico a  $1250^\circ C$  por 16 horas e 184 horas, respectivamente (RAMOS, 2001).

## 2.2 Moagem de alta energia a partir de misturas de pós de ligas Ti-Si

Fases intermetálicas do sistema Ti-Si, como por exemplo  $Ti_5Si_3$  e  $TiSi_2$ , têm sido consideradas para aplicações como revestimentos em titânio para melhorar a colagem óssea ou para a utilização estruturais em alta temperatura devido a boa biocompatibilidade, alta relação resistência/massa específica, alto ponto de fusão e boa resistência à oxidação (KITSUG et al, 1996; WU; BEAVEN; WAGNE, 1989; ES-SOUNI et al, 1992). Estudos envolvendo o composto  $Ti_5Si_3$  são normalmente realizados através de métodos de metalurgia de pó (FROMMEYER; ROSENKRAN; LÜDECKE, 2004), sendo o pó da fase intermetálica obtido a partir de um lingote previamente obtido via fusão a arco, que é moído através de moagem mecânica ou obtido via técnicas de atomização a gás, para posterior compactação através de prensagem isostática a quente (HIP) ou outras técnicas. Estudos recentes relatam a produção de ligas do sistema Ti-Si por mechanical alloy (GU et al, 2004; KANEKO; NAGUMO, 2004).

Estudos de moagem envolvendo a síntese direta a partir de misturas de pós de Ti e Si têm sido realizados para a preparação dos compostos  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$  e  $TiSi_2$  (OHERING, 1991) confirmou a possibilidade de obtenção do composto  $Ti_5Si_3$  a partir da mistura de pós Ti e Si de composição (%at.)  $Ti_{62,5}Si_{37}$ . Radinski relatou a obtenção de uma fase amorfa usando uma mistura de composição similar (RADINSK; CALKA, 1991). Oleszak et al(1993), sugeriram que a mistura de composição  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$  é inicialmente transformada em  $Ti_5Si_3$  e posteriormente transformada em uma fase amorfa durante o processo de moagem (OLESZAK et al, 1993). Fukunaga também relatou a obtenção de estruturas amorfas a partir das misturas de pós (Ti e Si) de composição  $Ti_{55}Si_{45}$  e  $Ti_{60}Si_{40}$  (FUKUNAGA, 1999).

Recentemente, Yang et al prepararam misturas de composição  $Ti_{75}Si_{25}$ ,  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ ,  $Ti_{50}Si_{50}$ ,  $Ti_{33,3}Si_{66,6}$  e  $Ti_{25}Si_{75}$  (%-at), a partir de pós de Ti (200 mesh, 99%-peso) e Si (200 mesh, 99%-peso) (YANG; WU; HUA, 2000). Os experimentos foram realizados em um moinho de bolas planetário, sob atmosfera de argônio, usando vaso de aço endurecido e esferas de aço inoxidável, uma relação de massas esferas/pós de 14:1 e uma velocidade de 200 rpm. Foram adotados tempos de moagem até 45 horas. No que se refere o composto  $Ti_5Si_3$ , os resultados de difração de raios X indicaram que os picos de Ti e Si tendem a um alargamento e achatamento com o aumento do tempo de moagem, conforme está mostrado na Figura 8. Na seqüência, os picos de Ti deslocam-se na direção de mais alto ângulo, indicando que algum átomo de silício foi deslocado para o interior da estrutura cristalina do titânio durante a moagem e formou uma solução sólida Ti(Si) de estrutura hc. Após 30 horas de moagem, o difratograma indica a presença de um halo amorfo e de picos cristalinos de Ti(Si) e Si. Após 45 horas de moagem, foi observado no difratograma a ausência de picos e a presença de um halo amorfo, sugerindo que os pós de  $Ti_5Si_3$  foram transformados em uma fase amorfa, o que foi confirmado em microscópio eletrônico de transmissão (MET) a partir de figuras de difração de elétrons, como está mostrado na Figura 9.

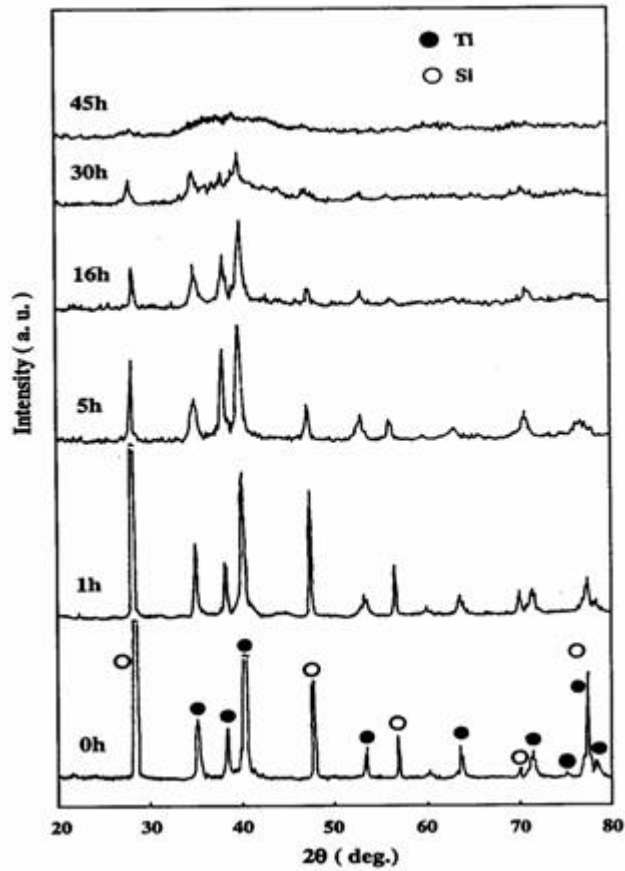


Figura 8 – Difratoformas de raios X dos pós de composição  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$  para diferentes tempos de moagem (YANG; WU; HUA, 2000).

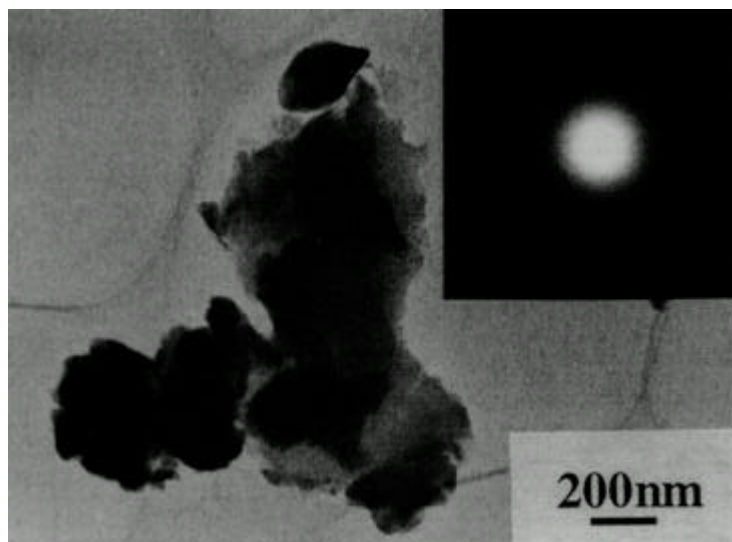


Figura 9 – Micrografia (MET) e a figura de difração de elétrons correspondente dos pós de composição  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$  moídos por 45 horas (YANG; WU; HUA, 2000)

A Figura 10 mostra o efeito do tempo de moagem na morfologia das partículas de pós  $Ti_5Si_3$ . No início, as partículas tinham formato irregular e sua distribuição era heterogênea. Após o processo de moagem, os tamanhos das partículas foram reduzidos, tendendo a um formato esférico (YANG; WU; HUA, 2000). Em seus estudos, confirmaram também a possibilidade de obtenção de estruturas amorfas obtidas a partir das misturas de pós com composições (%-at.)  $Ti_{75}Si_{25}$ ,  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$  e  $Ti_{50}Si_{50}$ , após 45 h de moagem, enquanto que nenhuma evidência de formação de estruturas amorfas foi notada para as misturas de pós de composições  $Ti_{33,4}Si_{66,6}$  e  $Ti_{25}Si_{75}$  (ver Figura 11).

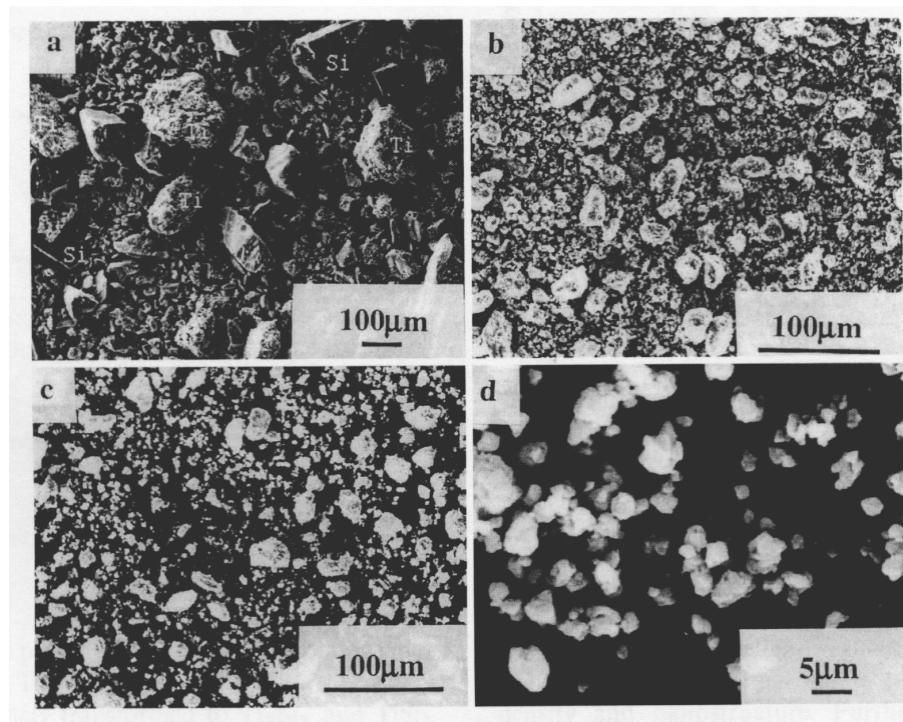


Figura 10 – Micrografias (Mev/ERE) de pós de composição  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$  para diferentes tempos de moagem: (a) 0; (b) 10; (c) 16; (d) 30 horas (YANG; WU; HUA, 2000).



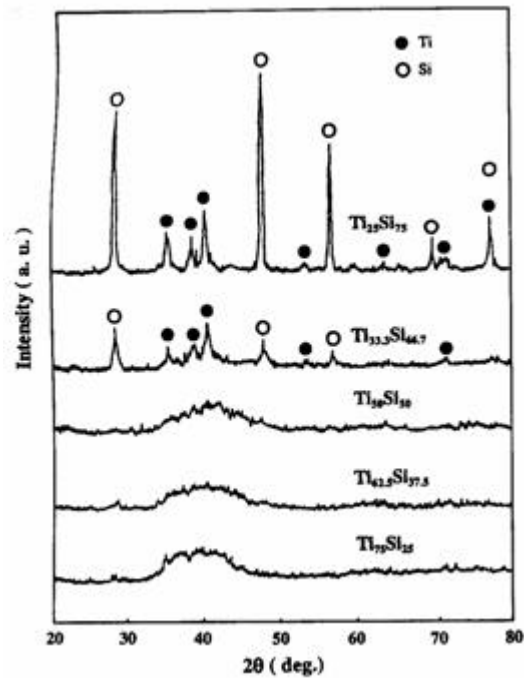


Figura 11 – Difratoformas raios X dos pós de composições  $Ti_{75}Si_{25}$ ,  $Ti_{62,5}Si_{37,5}$ ,  $TiSi$ ,  $Ti_{33,3}Si_{66,7}$  e  $Ti_{25}Si_{75}$ , após 45 horas de moagem (YANG; WU; HUA, 2000).

Visando verificar a possibilidade de obtenção de intermetálicos do sistema Ti-Si, os autores (YANG; WU; HUA, 2000) realizaram tratamentos térmicos a  $860^{\circ}C$  por 1 hora (amostras seladas em tubo de quartzo, sob vácuo) dos pós obtidos após 45 horas de moagem. Entretanto, foram apresentados somente resultados dos compostos  $Ti_5Si_3$  e  $TiSi_2$ , os quais foram formados nas condições adotadas (ver Figura 12).

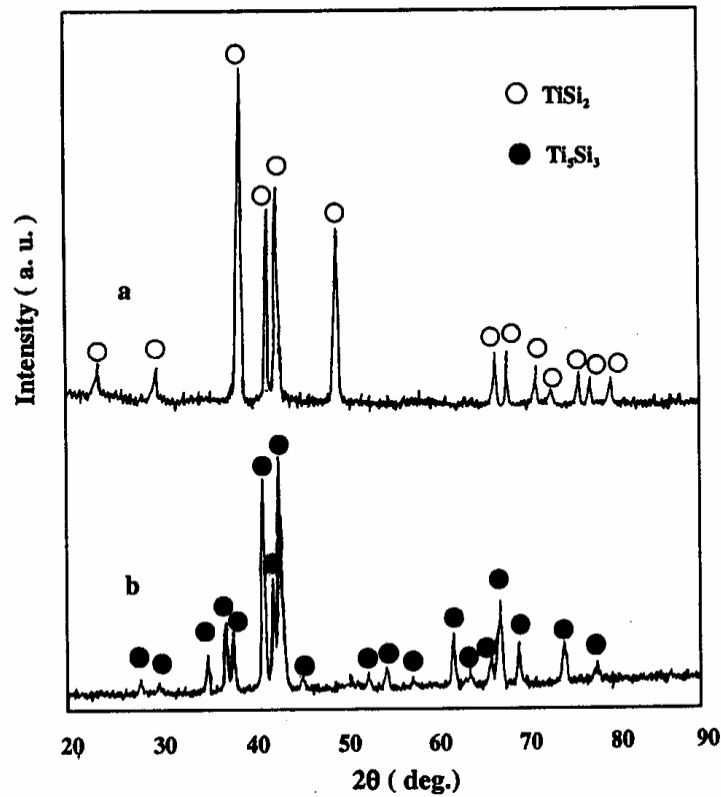


Figura 12 – Difratomogramas de raios X dos pós das ligas  $\text{Ti}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$  e  $\text{Ti}_{33,3}\text{Si}_{66,7}$  após tratamento térmico a  $860^\circ\text{C}$  por uma hora, confirmando a obtenção dos compostos (a)  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e (b)  $\text{TiSi}_2$  (YANG; WU; HUA, 2000).

Neste trabalho, os autores não mencionaram sobre a possibilidade de obtenção dos compostos  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  e  $\text{TiSi}$ , após tratamento térmico dos pós moídos.

### 2.3 Moagem de misturas de pós Ti-B

Fases intermetálicas do sistema Ti-B, como por exemplo o  $\text{TiB}$  e o  $\text{TiB}_2$  têm sido também consideradas para o desenvolvimento de materiais a base de titânio endurecidos por dispersóides, os quais são normalmente preparados através de

técnicas de metalurgia do pó envolvendo etapas de moagem (GORSSES; CHAMINADE; LEPETITCORPS, 1998; GODFREY; GOODWIN; WARD-CLOSE, 2000). Usualmente, materiais endurecidos por dispersóides apresentam uma microestrutura de matriz metálica contendo fibras de carbeto de silício. Estas fibras são revestidas (“pyrocarbon”), o que contribui para a estabilidade microestrutural e a compatibilidade mecânica, minimizando as tensões residuais. A ocorrência de uma reação química indesejável pode ser evitada se ocorrer a precipitação *in situ* (da fase responsável pela resistência do material) na matriz metálica. A adição de TiB oferece algumas vantagens sobre os convencionais carbeto de silício: (a) a forma de crescimento do cristal, “needle”, o que propicia a obtenção de maiores valores de resistência elástica (“stiffness”) e (b) menores tensões residuais devido o seu coeficiente de expansão térmica ser próximo dos valores reportados para o titânio (GORSSES; CHAMINADE; LEPETITCORPS, 1998). O diboreto de titânio é um composto boro metal refratário com elevada dureza e boa condutividade elétrica e térmica, com baixo coeficiente de expansão térmica e boa estabilidade química, ponto de fusão do TiB<sub>2</sub> esta em torno de 2790°C. O TiB<sub>2</sub> pode ser obtido por varias técnicas diferentes como por fusão, sinterização ou prensagem a quente, por reação de misturas de TiO<sub>2</sub> e B a 1700°C em forno a vácuo, por redução aluminotérmica, silicotérmica ou magnésiotérmica Os boretos metálicos também podem ser produzidos mediante processo de moagem de alta energia mechanical alloy (HWANG; LEE, 2002; RICCERI; MATTEAZZI, 2004). Estudos mostram que a obtenção da fase TiB<sub>2</sub> por moagem de alta energia ocorre após 280h de moagem sem tratamento térmico, onde o TiB<sub>2</sub> foi obtido em escala nanométrica (RICCERI; MATTEAZZI, 2004).

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1 Publicação 1**

RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; NUNES, C.A .; BAPTISTA, C.A .R.P. Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys. **Materials Science and Engineering**, A 363, p. 297-307, 2003.

### **3.2 Publicação 2**

SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, E.C.T.; SILVA,G.; RAMOS, A. S.; CARDOSO, K.R.; NUNES, C.A. Syntheses of TiB and TiB<sub>2</sub> by high energy ball milling. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, v. 20-21, p. 139-144, 2004.

### 3.3 Publicação 3

SILVA, Alexandro Nagano; SILVA, Gilbert; RAMOS, Alfeu Saraiva; PASCHOAL, André Luis RAMOS, Érika Coaglia Trindade; FILGUEIRA, Marcello. Preparation of Ti + Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B powders by high energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v.14, p.585-591, 2006.

- [13] Murakami T, Xu CN, Kitahara A, Kawahara M, Takahashi Y, Inui H, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb–Si–B system prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics* 1999;7:1043–8.
- [14] Ramos ECT, Silva G, Ramos AS, Nunes CA, Baptista CARP. Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. *Mater Sci Eng A* 2003;363:297–306.
- [15] Ramos AS, Nunes CA, Rodrigues G, Suzuki PA, Coelho GC, Grytsiv A, et al. Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. *Intermetallics* 2004;12(5):487–91.
- [16] Suryanarayan C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 2001; 46:1–184.
- [17] Bahadur D, Dunlap RA, Foldeaki M. *J Alloys Compds* 1996;240:207–14.
- [18] Zoz H, Ernst D, Weiss H, Magini M, Powell C, Suryanarayana C, et al. Mechanically alloying of Ti–24Al–11Nb (at%) using the Simoloyer (Zoz-horizontal rotary ball mill). *Metall* 1996;50(9):575–9.
- [19] Powder diffraction file inorganic phases: alphabetical index, inorganic phases. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data, 1979.
- [20] Nolze G, Kraus W. PowderCell 2.0 for windows. *Powder Diffr* 1998;13:256.
- [21] Silva G, Ramos ECT, Silvério DM, Ramos AS, Cardoso KR, Nunes CA. Phase transformations during the preparation of Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B by high-energy ball milling. *J Metastable Nanocryst Mater* 2004;20–21: 145–50.
- [22] Massalski TB. Binary alloy phase diagrams. vol. 3. 2nd ed.: ASM International; 1992. p. 2205.

### 3.4 Publicação 4

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, A. S.; CARDOSO, K.R.; NENES, C.A. Phase transformation during the preparation of  $Ti_6 Si_2B$  high energy ball milling. . **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, v. 20-21, p. 145-150, 2004.

---

[20] O. N. Senkov, M. Cavusoglu and F. H. (Sam) Froes: Journal of Alloys and Compounds Vol. 297 (2000), p. 246.

### **3.5 Publicação 5**

SILVA, Gilbert; RAMOS, Érika Coaglia Trindade; RAMOS, Alfeu Saraiva. Synthesis of  $Ti_6Si_2B$  compounds by mechanical alloying. **Journal of alloys and compounds**. 2006.[in press].



### **3.6. Publicação 6**

SILVA, G.; RAMOS, A.S.; RAMOS, E.C.T.; SILVA, N. S. DA. Phase Transformation in Mechanically Alloyed Ti-22.2Si-11.1B Powders Containing Different Process Control Agent Addition. In: WORKSHOP ON METASTABLE AND NANOSTRUCUTURED MATERIALS- NANOMAT 2006. 3., Rio de Janeiro, 2006. **Anais...** Rio de Janeiro, 2006.

### **3.7 Publicação 7**

SILVA, Gilbert; FERNANDES, Bruno Bacci; SILVA, Newton Soares da; RAMOS, Alfeu Saraiva. Mechanical activation from elemental ti-22.2si-11.1b powder mixtures in attritor mill. **Materials Science Engineering A**, 2006.[ in press].

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 Análise microestrutural e comportamento a oxidação do sistema Ti-Si-B

O objetivo deste trabalho foi identificar as transformações de fases durante a oxidação ao ar das ligas Ti-Si e Ti-Si-B contendo  $Ti_{ss} + Ti_5Si_3$  (eutético),  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$  eutético e  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$  tratadas termicamente a  $1250^\circ C$  por 16h os experimentos de oxidação ao ar foram realizados a  $900$  e  $1100^\circ C$  por 12, 24 e 48h. Após experimentos de oxidação a  $900^\circ C$  durante 48h, as seguintes fases dos sistemas Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B foram observadas nas ligas tratadas,  $Ti_{ss} + Ti_3Si$  no binário eutético ( $Ti_{ss} + TiSi_3$ ),  $Ti_{ss} + Ti_3Si + Ti_6Si_2B$  no ternário eutético ( $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$ ) e  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$  nas duas fases das ligas tratadas ( $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ ). Na fusão das ligas a perda de massa foi menor que 0,3% em peso sendo assim considerada a composição nominal das ligas. Após tratamento térmico das ligas  $Ti_{88}Si_{12}$  e  $Ti_{86}Si_{12}B_2$  formou uma microestrutura eutética com as fases  $Ti_{ss} + TiSi_3$  e  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$  respectivamente e a liga  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  é formada basicamente após tratamento térmico de  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$  com precipitados de TiB uniformemente distribuídos.

Quando as ligas aquecidas ao ar a  $900^\circ C$  os resultados indicaram um aumento na taxa de oxidação das ligas na seguinte seqüência  $Ti_{85}Si_{10}B_5$ ,  $Ti_{86}Si_{12}B_2$  e  $Ti_{88}Si_{12}$ . As diferentes quantidades de  $Ti_{ss}$  nas ligas estudadas contribui para a obtenção destes resultados. Porém, a baixa taxa de oxidação da liga  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  pode ser relacionada com a grande quantidade da fase  $Ti_6Si_2B$  que ocorre neste material. Para as ligas expostas a temperatura de  $1100^\circ C$  a taxa de oxidação ocorreu na seguinte seqüência das ligas  $Ti_{85}Si_{10}B_5$ ,  $Ti_{88}Si_{12}$  e  $Ti_{86}Si_{12}B_2$ , notou-se um comportamento similar até 24

horas, entre 24 e 48 horas nota-se uma pequena variação que pode ser relacionada com a formação de nitretos e óxidos estáveis. Em todas as ligas após aquecimento ao ar as fases TiSi e TiSi<sub>2</sub> foram formadas na interface devido ao fenômeno de oxidação seletiva, contudo as ligas tratadas a 1100°C durante 48 horas as amostras não indicaram a presença das fases binárias dos sistemas Ti-Si e Ti-B nem a fase ternária Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B provavelmente devido ao efeito de contaminação atmosférica.

#### **4.2 Produção das fases TiB e TiB<sub>2</sub> por moagem de alta energia.**

A preparação do TiB e do TiB<sub>2</sub> por técnicas de moagem de alta energia contribuiu para o entendimento das transformações de fases ocorridas durante o processo de moagem de alta energia de pós Ti-22,2Si-11,1B, visando a preparação da fase ternária Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B.

Nestes estudos, foram utilizadas misturas de pós Ti50B (e TiH<sub>2</sub>-50%B) e Ti-66B (%-at). A utilização do hidreto de titânio, ao invés do titânio puro, foi feita visando reduzir a quantidade de componentes dúcteis nas misturas de pós reagentes. Inicialmente, foram realizados estudos de moagem a partir de parâmetros de baixa energia (velocidade de 150rpm e relação de massas esferas/pós de 2:1). No caso da mistura de pós Ti-50B, os resultados revelaram a existência de mecanismos de soldagem a frio excessiva durante os estágios iniciais de moagem. Notou-se o alargamento dos picos de titânio com o aumento do tempo de moagem, sugerindo que está ocorrendo a redução dos tamanhos de cristalitos a partir da introdução de deformação plástica severa. Além disso, pode estar ocorrendo a dissolução de átomos de boro na estrutura cristalina do titânio para formar uma solução sólida supersaturada.

Após 30 horas de moagem, os picos de boro desapareceram completamente. Análises realizadas via MET indicaram a presença de precipitados de  $TiB_2$  incrustados na matriz de Ti(B). Na análise de DSC, notouse a presença de pico exotérmico entre 550 a 700 °C durante o aquecimento de pós Ti50B, o que ocorreu devida a formação do TiB. Após tratamento térmico a 1000°C, foi encontrada uma grande quantidade de TiB em pós Ti-50B. As partículas de pós de Ti e de B apresentaram morfologias esféricas e irregulares, respectivamente. No final do processo de moagem, a morfologia das partículas tornou-se arredondada.

No caso dos experimentos de moagem de baixa energia de pós  $TiH_2$ -50B, foram ainda observadas a presença dos picos de  $TiH_2$  e de B após moagem por 2h. No entanto, o boro parece ter sido totalmente dissolvido na estrutura do  $TiH_2$  após 6 h de moagem. Micrografias (TEM) revelaram o aparecimento de lamelas finas de  $TiB_2$ , em matriz de  $TiH_2$ . Os picos observados durante a análise térmica (DSC) indicaram a presença de picos endotérmicos entre 400-470°C e 500-600°C, os quais foram associados com a decomposição do  $TiB_2$  e do hidreto de titânio, respectivamente.

Foi notado um comportamento similar durante o processamento de pós Ti-66B, ou seja, ocorreu a diminuição da intensidade e o alargamento dos picos de titânio com o aumento do tempo de moagem. Entretanto, os mecanismos de soldagem foram minimizados durante a moagem de misturas de pós contendo uma maior quantidade do componente frágil. Em pós-móidos por 20h, os picos do boro desapareceram indicando que átomos de boro foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio para formar uma solução sólida supersaturada. Análises em TEM (imagem em campo claro e figura de difração de elétrons da região correspondente) de pós Ti-66B móidos por 90 h de moagem indicaram a presença de partículas de  $TiB_2$  contendo dimensões

nanométricas, as quais foram formadas durante o processo de moagem. Os resultados da análise térmica (DSC) de pós Ti-66B moídos por 90h indicaram a presença de um pico exotérmico próximo de 700°C, o qual foi associado à formação preferencial de TiB<sub>2</sub>. Entretanto, os resultados de difração de raios X dos pós Ti-66B (moídos por 90h) após diferentes tratamentos térmicos (400, 1100 e 1200 °C por 1 h) indicaram que o pico exotérmico anteriormente formado durante o aquecimento dos pós (em análises calorimétricas) ocorreu provavelmente devido à formação do TiB<sub>2</sub> e outras fases intermetálicas. Inicialmente, as misturas de pós de Ti e B apresentaram uma distribuição irregular de tamanhos de partículas. No final do processo de moagem, os pós apresentaram partículas com morfologia arredondada e distribuição de tamanhos de partículas uniforme.

Todavia, os parâmetros adotados para a preparação dos compostos TiB e TiB<sub>2</sub> por moagem de bolas não foram suficientes para fornecer a energia necessária para a ocorrência das reações de síntese. Assim, uma pequena quantidade destes compostos foi formada após tratamentos térmicos. Além disso, a recuperação de pós Ti-50B e Ti-66B foi também reduzida no final do processo de moagem, provavelmente devida à quantidade limitada de fase(s) intermetálica(s) formada durante o processo de moagem de baixa energia a partir das condições adotadas (150rpm e relação de massas de 2:1).

Dessa forma, optou-se pela preparação dos compostos TiB e TiB<sub>2</sub> utilizando parâmetros de moagem de mais alta energia, ou seja, velocidade de 200rpm e relação de massas esferas/pós de 10:1, cujos resultados estão apresentados no Anexo X. O aumento da energia introduzida durante o processo de moagem de pós Ti-50B e Ti-66B contribuiu para a obtenção de pós contendo uma quantidade significativa de TiB e TiB<sub>2</sub>, respectivamente. Com o aumento da velocidade e da relação de massas esferas/pós,

as partículas de pós experimentam maiores valores de energia de impacto e de frequência de colisões, aumentando assim a energia do sistema. Assim, uma maior quantidade de fases intermetálicas foram formadas em pós Ti-50B e Ti-66B quando processadas por moagem de alta energia, as quais foram preferencialmente formadas durante a colisão de esferas, em regiões denominadas “hot-spot”. Conseqüentemente, foi recuperada uma maior quantidade de pós.

#### **4.3 Obtenção das fases Ti + Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico**

Materiais contendo microestruturas de equilíbrio formadas por um metal/liga refratária em equilíbrio com fase(s) intermetálica(s) têm sido considerados para aplicações estruturais em altas temperaturas. No sistema Ti-Si-B, existe a região bifásica Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B.

Neste trabalho, objetivou-se a preparação de pós por moagem de alta energia das ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B (%-at.), as quais estão localizadas na região bifásica Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e apresentam matrizes formadas pelas fases Ti<sub>SS</sub> (ss-solução sólida) e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, respectivamente.

O processo de moagem foi conduzido visando minimizar uma aderência excessiva das partículas de pós dúcteis sobre as superfícies das esferas e dos vasos (nomeado como soldagem a frio), principalmente no caso da mistura de pós contendo uma maior quantidade de componentes dúcteis. Assim, optou-se pela realização do processo de moagem em três passos: (a) ciclo de operação usando 300rpm por 4 min seguido de 200 rpm por 1 min, até totalizar 10h; e (b) ciclo de *discharging* 200rpm por 1

minuto seguido de 300rpm por 4 minutos, até totalizar 11 h de moagem. (c) ciclo de 300 rpm por mais 10 h, apenas com pós Ti-20Si-10B, totalizando 21 h.

Na seqüência, os pós previamente moídos foram aquecidos a 1100°C por 4 h sob atmosfera de argônio visando a obtenção de microestruturas de equilíbrio. Os resultados de difração de raios X indicaram somente a presença de picos de Ti e Si em pós elementares Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B devido a pequena quantidade de B contido nas ligas, inferior a 3% em volume, fator limitante do equipamento utilizado. Após moagem por 1h, não foi notada a presença de picos silício em pós Ti-10Si-5B. Além disso, os picos de titânio foram alargados e suas intensidades foram reduzidas, sugerindo que ocorreu uma deformação plástica severa e/ou a dissolução de átomos de Si e de B na estrutura cristalina do Ti para a formação de uma solução sólida supersaturada. No caso dos pós Ti-20Si-10B, o pico de Si desapareceu somente após moagem por 5 h. Os valores dos parâmetros de rede **a** e **c** do Ti-hcp foram continuamente reduzidos durante o processo de moagem, evidenciando a ocorrência do processo de mechanical alloying. Entretanto, foi notado um aumento destes valores dos parâmetros de rede em pós-moídos por 10h, sugerindo que mecanismos de recristalização poderiam ter ocorrido em pós previamente deformados e/ou amorfizados. No caso dos pós Ti-20Si-10B, os parâmetros de rede **a** e **c** foram reduzidos após moagem por 5 h, enquanto notou-se um aumento após 7 e 10 h. Outra explicação para este fato poderia estar associada à ocorrência de reações exotérmicas durante o processo de moagem para a formação de fases intermetálicas, sendo assim a estrutura metaestável decomposta a partir do calor liberado.

Durante o processo de moagem de pós Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B, notou-se o aparecimento de partículas anômalas com formato arredondado e tamanhos de até



10mm. Ainda, estas apresentaram aspecto monolítico. Imagens de MEV indicaram a presença de uma estrutura deformada fina com ausência de poros, parecida com aquelas observadas em materiais obtidos por técnicas convencionais de fusão a arco. A microestrutura indicou a presença de regiões de  $Ti_{SS}$  contendo teores de Si inferiores a 2 at%, indicando tratar-se de uma fase estável. Notou-se ainda precipitados de  $TiB_2$  e de Si próximo das regiões de  $Ti_{SS}$  (estável). Estes resultados confirmaram o motivo pelo qual os valores dos parâmetros de rede do  $Ti_{SS}$  foram aumentados em pós Ti-10Si-5B (após moagem por 10h) e Ti-20Si-10B (após moagem por 3 e 5h). A ocorrência da formação do  $TiB_2$  a partir de uma reação exotérmica promoveu a decomposição da solução sólida estendida a partir da liberação de calor. Provavelmente, isto ocorreu durante a colisão de esferas, em regiões denominadas como hot-spot.

Análises via WDS/MEV indicaram uma contaminação de ferro, variando de 8 at% a 1,2at-% nas ligas Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B, respectivamente.

Morfologias similares foram encontradas para as composições Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B. Inicialmente, as partículas de pós elementares de Ti, Si e B apresentaram formatos esférico, irregular e angular, respectivamente. Após moagem por 1 h, os componentes frágeis Si e B foram fragmentados e ficaram incrustados na superfície do componente dúctil (Ti), que apresentou a formação típica de lamelas. O espaçamento entre as lamelas foi reduzido com o aumento do tempo de moagem, indicando que o processo de moagem ocorreu de forma efetiva. Após 5 horas de moagem, notou-se uma aglomeração excessiva dos pós na superfície dos vasos e das esferas de moagem. Observou-se uma redução dos tamanhos das partículas de pós Ti-20Si-10B após moagem por 7h, o que ocorreu provavelmente devida a formação do  $TiB_2$ . Após moagem por 10h, os tamanhos das partículas foram aumentados, o que poderia estar

relacionado a formação de uma fase amorfa. Devido a grande aglomeração ou incrustação dos pós nas superfícies dos vasos e das bolas, a recuperação de pós Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B moídos por 10 h (ciclo de operação) foi de apenas 10 e 17,8%, respectivamente. Após o ciclo de “discharging”, somente 11 e 22,5% da massa inicial foi recuperada, respectivamente. Os resultados indicaram que o uso dos processos denominados como ciclo de operação e de “discharging” não foram eficientes para a obtenção de maiores quantidades de pós. Porém, com o aumento da energia global do processo, utilizando 300rpm por 10 h, a recuperação dos pós foi elevada para 23,8% e 66,7% respectivamente, devido a formação de uma maior quantidade de partículas frágeis, como a  $TiB_2$ .

Após tratamentos térmicos a  $1200^{\circ}C$  por 16 h, os resultados de difração de raios X indicaram a presença de picos de Ti e  $Ti_6Si_2B$  intensos, em pós Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B previamente obtidos por moagem de alta energia. Notou-se também a presença de picos de  $TiB$  indicando que a composição poderia ter sido alterada.

As micrografias (MEV) das ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B indicaram a presença majoritária das fases Ti e  $Ti_6Si_2B$ , as quais apresentaram matrizes formadas pelas fases  $Ti_{SS}$  e  $Ti_6Si_2B$ , respectivamente. Foi notada também a presença de precipitados de  $TiB$ , uniformemente distribuídos nas microestruturas das ligas tratadas por 4h e 16h em temperaturas de  $1100^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$ . Estes resultados sugeriram que ocorreu um deslocamento a partir da composição nominal a partir da estreita região bifásica  $Ti+Ti_6Si_2B$  para o campo trifásico  $Ti+Ti_6Si_2B+TiB$ . Isto poderia ser explicado devido a evaporação preferencial durante o tratamento térmico, a contaminação com ferro ocorrida durante o processo de moagem e devido as perdas de massa ocorridas mediante a soldagem a frio excessiva durante o processo de moagem.

#### **4.4 Transformação de fases durante a preparação da fase $Ti_6Si_2B$ por moagem de alta energia**

Este trabalho foi realizado como o objetivo de produzir o composto  $Ti_6Si_2B$  por mechanical alloying a partir de pós  $Ti-22,2Si-11,1B$  e  $(TiH_2)-22,2Si11,1B$ . O hidreto de titânio foi utilizado, ao invés do titânio, com o objetivo de minimizar a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva em misturas de pós contendo uma grande quantidade de componente dúctil.

Os resultados de difração de raios X indicaram a presença de picos de silício em pós  $Ti-22,2Si-11,1B$  e  $(TiH_2)-22,2Si11,1B$  moídos por 90h, indicando que os parâmetros utilizados para a moagem (velocidade de 150 rpm e relação de massas esfera/pós de 2:1) não foram adequados para a introdução da energia necessária para a homogeneização química e microestrutural. Notou-se apenas um pequeno alargamento e redução de intensidade dos picos de  $Ti$  e  $TiH_2$ , sugerindo que o processo de dissolução de átomos de silício e de boro pode ter sido iniciado para formar uma solução sólida de titânio estendida. Com o aumento do tempo de moagem, notou-se a formação de um gás no interior do vaso de moagem durante o processamento dos pós  $(TiH_2)-22,2Si-11,1B$ , sugerindo a possibilidade de ocorrência de uma decomposição do hidreto de titânio. Quando exposto ao ar, os pós tornaram-se inflamáveis, devido à presença de hidrogênio adsorvido na superfície da mistura de pós  $(TiH_2)-22,2Si-11,1B$ .

Imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) com respectivas figuras de difração de elétrons indicaram a presença de partículas de silício com dimensões nanométricas em pós  $Ti-22,2Si-11,1B$  e  $(TiH_2)-22,2Si11,1B$  moídos por

90 h. Além disso, foi identificada a existência de precipitados de  $TiB_2$ , com morfologia facetada.

As morfologias das partículas de pós de Ti, Si e B apresentaram morfologias esférica, irregular e angular, respectivamente. Com o aumento do tempo de moagem, as partículas dúcteis ficaram achatadas e as partículas frágeis foram fragmentadas e incrustadas nas superfícies dos pós dúcteis. No término do processo de moagem, os pós apresentaram formato arredondado e uma distribuição de tamanhos de partículas uniforme.

As curvas de DSC de pós Ti-22,2Si-11,1B e  $(TiH_2)$ -22,2Si-11,1B moídos por 90 h indicaram a presença de picos exotérmicos e endotérmicos, durante o aquecimento até  $1200^\circ C$ . No caso dos pós Ti-22,2Si-11,1B, observou-se a presença de um pico exotérmico entre  $500$  a  $670^\circ C$  e um outro pico endotérmico entre  $850$  e  $940^\circ C$ . Os resultados de difração de raios X de pós Ti-22,2Si-11,1B (moídos por 90h) tratados a  $500$ ,  $700$  e  $1200^\circ C$  têm sugerido que o pico exotérmico pode estar associado com a formação da fase  $Ti_6Si_2B$ , enquanto que o pico endotérmico pode ser associado com a decomposição do  $TiB_2$  para formar a fase ternária  $Ti_6Si_2B$ . Contudo, outras fases também foram identificadas após tratamento térmico a  $1200^\circ C$  como  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ , o que poderia ter ocorrido mediante o deslocamento da composição nominal a partir da aglomeração excessiva do componente dúctil sobre as superfícies das esferas e da superfície do vaso, nos estágios iniciais de moagem. A curva de DSC obtida a partir do aquecimento de pós  $(TiH_2)$ -22,2Si11,1B indicaram a existência de dois picos endotérmicos, entre  $300$  e  $400^\circ C$  e o segundo próximo de  $550^\circ C$ . Os resultados de difração de raios X de pós  $(TiH_2)$ -22,2Si11,1B (moídos por 90h) tratados termicamente a  $450$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $100$  e  $1200^\circ C$  mostraram que estes picos endotérmicos estão

relacionados com a parcial decomposição do hidreto de titânio. Em amostras tratadas a 1000 e 1200 °C, encontrou-se uma grande quantidade de  $Ti_5Si_3$ , assim como  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_3Si$ .

Quando comparado com amostras Ti-22,2Si11,1B fundidas em forno a arco, a utilização da técnica de moagem de alta energia se mostrou eficaz para a síntese do composto em temperaturas inferiores àquelas necessárias em materiais fundidos a arco. Entretanto, a presença de outras fases, como  $T_{SS}$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_3Si$ , indicou que os parâmetros de processo de moagem devem ser alterados para aumentar a introdução de energia no processo de moagem.

#### **4.5 Obtenção da fase $Ti_6Si_2B$ por mechanical alloying**

Este trabalho tem como objetivo o entendimento da formação do composto  $Ti_6Si_2B$  obtido por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.

Para a obtenção do composto  $Ti_6Si_2B$  foram utilizados pós de Ti(99,9% de pureza, esférico, com granulometria <150mesh), Si (99,999% de pureza, irregular, com granulometria <120mesh), e B(99,5% de pureza, angular, com granulometria <120mesh), para manuseio dos pós foi utilizado atmosfera de argônio para minimizar a contaminação atmosférica e eventual ignição espontânea.

Resultados mostraram por análises de difração de raios X que após 10 horas de moagem do composto Ti22,2Si11,1B, que os picos de Titânio alargavam e diminuíam de intensidade e após 30 horas só apareciam os picos do Titânio, após 60h os picos de Titânio foram movidos ligeiramente para direção de difração de altos ângulos, indicando que o Si e B foram dissolvidos na rede do Titânio na forma de solução sólida

supersaturada. Após 100 e 200 horas de moagem observou-se a formação de halos amorfos nos pós do composto  $Ti_{22,2}Si_{11,1}B$ .

Como descrito acima a morfologia das partículas de Ti, Si e B eram esféricas, irregular e angular com o tempo de moagem ocorre a soldagem a frio onde os componentes frágeis são incrustados na matrix dútil, isto fez com que ocorresse um aumento no tamanho de partícula até 60 horas de moagem, contudo após 100 e 200 horas de moagem houve uma diminuição do tamanho de partícula que esta relacionado com o aparecimento da formação do  $TiB_2$ , recentemente identificado no trabalho, Phase transformations during the preparation of  $Ti_6Si_2B$  by high-energy ball milling ( SILVA et al, 2004) . Após moagem de 100 e 200 horas, foram encontrados partículas arredondadas com dimensões milimétricas junto com pós de pequena granulometria. Estas partículas após análise de difração de raios X indicaram a presença de Ti e  $Ti_5Si_3$  com uma típica estrutura deformada com ausência de poros e presença de  $TiB_2$  que pode ser analisada pelo microscópio eletrônico de varredura MEV.

Nestas partículas foram encontrados via análise de EDS regiões de  $Ti_{ss}$  contendo Si em torno de 3% atômicos próximo a presença de precipitados de  $TiB_2$  sugerindo a ocorrência de mecanismos de recuperação ou recristalização. Isto ocorre devido a ativação durante a sínteses de compostos intermetálicos que pode ocorrer através de reações exotérmicas gradual ou espontâneas.

A curva de DSC foi utilizada para encontrar a temperatura ideal de tratamento térmico do composto  $Ti_{22,2}Si_{11,1}B$  após 200h evidenciaram 3 picos exotérmicos  $520^{\circ}C$  ,  $620-680^{\circ}C$  e  $750-1000^{\circ}C$ . O primeiro pico provavelmente esta relacionado a formação do composto  $Ti_6Si_2B$  e os outros dois picos são devidos a formação de reações em estados sólidos de  $TiB$  e  $Ti_5Si_3$ . Após tratamento térmico de  $1100^{\circ}C$  por 4

horas somente foi encontrado a presença de  $Ti_6Si_2B$  por análise de difração de raios X e utilizando o programa Powdercell e MEV para identificar as fases e quantidades dos elementos, utilizando a microanálise via WDS pode ser quantificados os elementos Ti Si e B indicando que pelo processo de moagem de alta energia e pós-tratamento térmico foi possível formar o composto  $Ti_6Si_2B$  em grande quantidade.

#### **4.6 Efeito dos controladores de processo na obtenção da fase $Ti_6Si_2B$ produzida por mechanical alloying.....**

Devida à ocorrência de uma aglomeração excessiva de pós Ti-22,2Si-11,1B durante o processo de moagem de alta energia, optouse para verificar o efeito da adição de agentes controladores de processo (PCA) nas transformações de fases durante o processo de moagem e na estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$  após tratamentos térmicos subseqüentes. Assim, utilizouse 1 e 2 % de ácidos bórico e esteárico em relação à massa total dos pós Ti-22,2Si11,1B (%-at).

Os resultados indicaram um comportamento similar durante o processamento dos pós por moagem de alta energia. Dessa forma, optou-se pela apresentação dos resultados de pós Ti-22,2Si-11,1B contendo 1% de ácido bórico e 2% de ácido esteárico.

As figuras 1(a-b) mostram os difratogramas de raios X de pós Ti-22,2Si-11,1B contendo 1% de ácido bórico e 2% de ácido esteárico, respectivamente, para diferentes tempos de moagem. Os resultados indicaram somente a presença de picos de Ti e Si devido a pequena quantidade de B nas misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B. Os picos de titânio ficaram alargados e a intensidade foi reduzida em pós Ti-22,2Si-11,1B moídos

por 60 h, o que pode ter ocorrido devido a severa deformação plástica durante o processo de moagem. Ainda, isto poderia ter ocorrido a partir da dissolução de átomos de Si e B na estrutura cristalina do titânio para formar uma estrutura metaestável. Após moagem por 100h, parece que ocorreu o processo de mechanical alloying, visto que os picos de silício desaparecem (exceto para misturas de pós contendo 2% de ácido esteárico), o que pode ter ocorrido por duas razões: (a) as partículas de silício podem estar em dimensões nanométricas e (b) a formação de uma solução sólida estendida. Foi notada a presença de um halo em pós Ti-22,2Si-11,1B contendo adição de PCAs, próximo da região do pico principal do titânio, o que pode estar associada com a formação de uma fase amorfa. Em pós contendo 2% de ácido esteárico, este fato ocorreu em pós-moídos por 200h, sugerindo que o processo de mechanical alloying foi encontrado e que uma fase amorfa pode ter sido formada. Contudo isto não ocorreu em misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B contendo a adição de 2% de ácido esteárico. Em amostras Ti-22,2Si-11,1B (isentas de PCA), a formação do halo ocorreu após moagem por 60h. Os resultados indicaram que o processo de mechanical alloying foi retardado com o aumento da adição de PCAs em pós Ti-22,2Si-11,1B. Nestes experimentos, não foram encontrados picos de fases intermetálicas.

Morfologias similares foram encontradas em pós Ti-22,2Si-11,1B contendo 1 e 2% de ácido bórico e esteárico. Inicialmente, as partículas de pós de Ti, Si e B apresentavam morfologias esférica, irregular e angular, respectivamente. A partir de sucessivos mecanismos de soldagem a frio e fratura, as partículas frágeis foram fragmentadas e incrustadas nas superfícies de titânio e o processo de homogeneização química e microestrutural foi ocorrendo. Nos estágios iniciais de moagem (até 10h), observou-se a redução dos tamanhos das partículas de pós, o que provavelmente está



associado com a presença de PCAs. Isto sugere que os mecanismos de fratura estão mais atuantes do que aqueles que promoveriam uma soldagem excessiva. A contínua redução dos tamanhos das partículas foi também observada em pós-moídos por 30 e 60h. Após moagem por 100h, os pós apresentaram um formato arredondado e notouse a ocorrência de uma aglomeração excessiva, o que provavelmente ocorreu devido os tamanhos finos dos pós. Com relação à recuperação dos pós no final do processo de moagem, cerca de 45% da massa inicial foi recuperada quando foi utilizado 1 e 2% de ácido bórico, enquanto que 60% dos pós foram recuperados em misturas de pós contendo 2% de ácido esteárico. Estes resultados confirmaram a eficiência do uso de PCAs na redução de mecanismos de soldagem a frio em misturas de pós contendo componentes dúcteis.

As curvas de DSC indicaram que a intensidade do pico localizado próximo de 560°C foi reduzida, o qual foi associado com a formação do composto  $Ti_6Si_2B$ . Resultados similares foram encontrados em pós Ti-22,2Si-11,1B contendo 1% de ácido esteárico. Em pós contendo 1% de ácido bórico e 2% de ácidos bórico e esteárico, os picos indicados na figura 4 podem ter ocorrido por duas razões: (a) o pico de formação do composto foi deslocado a partir da introdução de elementos intersticiais ou (b) o pico é relativo à formação de outra(s) fase(s) intermetálica(s).

Os resultados de difração de raios X dos pós Ti-22,2Si-11,1B contendo 1 e 2 % de ácido bórico e esteárico indicaram a presença de outras fases, após tratamentos térmicos à 1200°C por 1 h:  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3O$ ,  $Ti_2C$ , dependendo do tipo e da quantidade do PCA utilizado. No caso de misturas de pós contendo adição de ácido esteárico, as fases  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3O$  e  $Ti_2C$  foram identificados, enquanto que somente as fases  $Ti_5Si_3$  e

Ti<sub>3</sub>O foram encontradas em pós contendo a adição de ácido bórico. Todavia, a formação do composto foi inibida a partir da adição de PCAs.

#### **4.7 Preparação do composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B por processamento de pós elementares em um moinho de atrito**

A preparação do composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B por moagem de alta energia foi realizada em moinho de atrito a partir da mistura de pós elementares Ti-22Si-11,1B (%-at), objetivando-se verificar o efeito da introdução de maiores valores de energia (prevalecendo a ocorrência de mecanismos de cisalhamento) nas transformações de fases durante o processo. Diferentes tempos e moagem foram adotados: 3, 6, e 10h.

Um comportamento similar foi observado durante o processamento de pós Ti-22Si-11,1B em moinho de atrito por 6h, quando comparado com pós processados em moinho de bolas planetário P-5. Apenas picos de Ti e Si foram identificados em pós Ti-22Si-11,1B moídos por 1h, tendo em vista a pequena quantidade de boro na mistura de pós reagentes. Após moagem por 6h, somente picos de Ti foram indexados, indicando a tendência de formação de uma solução supersaturada de B e Si na estrutura cristalina do titânio. Não foi observada a formação de picos intermetálicos em pós Ti-22Si-11,1B moídos por 10h. Deve ser ressaltado que os tempos necessários para a formação de fases metaestáveis foram reduzidos quando as misturas de pós Ti-22Si-11,1B foram processadas em um moinho de atrito, comparando quando os mesmos foram processados em moinho de bolas planetário P-5 (velocidade de 200 rpm, esferas de aço inoxidável de 19mm de diâmetro, vaso de aço inoxidável de 225 mL e uma relação de massas esferas/pós de 10:1).

Pós Ti-22Si-11,1B apresentavam uma distribuição de tamanhos de partículas de Ti, Si e B não uniforme com morfologias esféricas, irregulares e angulares respectivamente. Após moagem por 10 h, foram notados somente a existência de partículas arredondadas com distribuição de tamanhos uniforme. Além disso, notou-se a presença de uma pequena quantidade de pós que ficaram aglomerados nas paredes do jarro de moagem, denotando a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio durante o processamento de pós dúcteis. Deve ser ressaltado que estes mecanismos foram reduzidos de forma significativa, quando comparado com o processamento de pós Ti-22Si-11,1B em moinho de bolas planetário. Conseqüentemente, uma quantidade significativa de pós Ti-22Si-11,1B foi recuperada no final do processo, cerca de 85% dos pós iniciais.

Uma grande quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi formado em pós Ti-22Si-11,1B tratados termicamente a  $1200^{\circ}C$  por 14h. Análises por EDS e WDS detectaram também a presença de precipitados de  $Ti_{ss}$ ,  $Ti_5Si_3$  e TiB. Regiões contendo altos teores de Fe inferiores a 2%at foram também identificados em pós Ti-22Si-11,1B tratados termicamente, o que poderia ter contribuído para um deslocamento da composição nominal da liga. Entretanto, a presença das três fases Ti,  $Ti_5Si_3$  e TiB indicou que não foi atingida uma microestrutura de equilíbrio, sugerindo que o uso de temperaturas mais elevadas e tempos maiores devem ser adotados para a continuação da formação do composto  $Ti_6Si_2B$ .

## 5. CONCLUSÕES

I. O processo de fusão a arco e subsequente tratamento térmico produziu ligas Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. Entretanto, o uso de elevadas temperaturas e longos períodos de tempo torna-se necessário para a obtenção de microestruturas de equilíbrio. Este fato torna-se mais acentuado com o aumento dos teores de Si e B na liga.

II. Estudos de oxidação estática indicaram que o aumento da quantidade de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B aumenta a resistência à oxidação desses materiais.

III. Em um estudo preliminar, o composto Ti<sub>3</sub>Si foi formado em pós Ti-25Si a partir dos seguintes parâmetros de moagem de alta energia: 200rpm, esferas de aço inoxidável de 19mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. A decomposição do hidreto de titânio em pós TiH<sub>2</sub>-25Si ocorreu durante o processo de moagem e uma ignição espontânea ocorreu quando o material foi exposto ao ar.

IV. Uma grande quantidade de TiB e TiB<sub>2</sub> foram formados em pós Ti-50B e Ti-66B produzidos por moagem de alta energia e posterior tratamento térmico.

V. O composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e ligas Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B foram produzidas com êxito por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico. Uma intensa aglomeração ocorreu durante a moagem de misturas de pós contendo componentes dúcteis. Entretanto, após a formação de TiB<sub>2</sub>, a recuperação dos pós foi então aumentada.

VI. O uso de agentes controladores de processo (PCA) contribuiu para a contaminação dos pós Ti-22,2Si-11,1B e ocorreu a formação de óxidos e carbonetos de titânio após tratamentos térmicos. Conseqüentemente, uma pequena quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi formada nestes pós.

VII. O processamento de pós Ti-22,2Si-11,1B em moinho de atrito permitiu a formação de uma grande quantidade de  $Ti_6Si_2B$  após moagem por 10h.

VIII. O processo de sinterização assistida por pressão (5 GPa) realizado ao ar por 60s contribuiu para a completa consolidação dos pós Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22,2Si-11,1B. Não foi encontrada a presença de partículas de óxidos no interior da amostra.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliação das propriedades mecânicas do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas bifásicas  $(Ti+Ti_6Si_2B)$ ;
2. Estudos envolvendo a sinterização do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas bifásicas  $(Ti+Ti_6Si_2B)$ ;
3. Estudos sobre a resistência à oxidação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas bifásicas  $(Ti+Ti_6Si_2B)$ ; e
4. Realização de ensaios in vitro e in vivo do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas bifásicas  $(Ti+Ti_6Si_2B)$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIZAWA, T.; SONG, R. Mechanically induced reaction for solid-state synthesis of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Sn, **Intermetallics**. v.14, p. 382-391, 2006.

ANTON, D.L.; SHAH, D.M. Prospects, promises and properties of refractory intermetallics, in high-temperature ordered intermetallic alloys, **In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, Proceedings...** Pittsburgh: 1994.

BAHADUR, D.; DUNLAP, R.A.; FOLDEAKI, M. Metastable Ti--Ni--Fe---Si alloys prepared by mechanical alloying **J. Alloys Compounds**. v. 240, p. 278–284, 1996.

BHATTACHARYA, P.; BELLON, P.; AVERBACK, R. S.; HALES, S.J. Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination. **Journal of Alloys and compounds** . v.386, p. 187-196, 2004.

CHAN, K.S.; DAVIDSON, D.L. The fracture resistance and crack-tip micromechanics of in-situ intermetallic composites. **J. Metals**., v. 48, n.9, p.62–67, 1996.

CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEIBEL, J.H.; RITCHIE RO. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo–12Si–8.5B (at.%) **Intermetallics**,v. 9,n.4, p. 319–329, 2001.

CORRIAS, A.; ENNAS, G.; MUSINU, A.; PASCHINA, G.; ZEDDA, D. The preparation of nanocrystalline boride powders via a solid-state reaction induced by the ball-milling of nickel-boron mixtures. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.192 - 193, p. 565-569, 1995.

CORRIAS. A.; ENNAS, G.; MARONGIU, G.; MUSINU, A.; PASCHINA G. Influence of boron content on the amorphization rate of Co-B mixtures by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.163, p.35-42, 1993.

DEVYATKIN, S.V. Electrochemical synthesis of coatings in the system Ti-Si-B from molten salts. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 177, p. 407-409, 2004.

DEBARBADILLO, J. J., SMITH, G. D.. . Recent developments and challenges in the application of mechanically alloyed, oxide dispersion strengthened alloys. **Mater. Sci. Forum** v. 88-90, p.167-174, 1992.

DIAS, L.; TRINDADE, B.; COELHO, C.; PATANKAR, S.; DRANEY, C.; SAM FROES, F.H. Ti-Mg-Si alloys produced by non-equilibrium processing methods: mechanical alloying and sputtering. **Materials Science & Engineering A**. v. A364, p.273-280, 2004.

ELLIOTT, I. C.; HACK, G. A.J. MA alloys for aerospace applications. In: FROES, F.H. ; BARBADILLO J. J. de. **Structural applications of mechanical alloying**. Materials Park, OH: ASM International 1990. p.15-24.

ES-SOUNI, M.; WAGNER R.; BEAVEN P. A.; SCHIMANSKY, F. P.; GERLING, R. Gas-atomized eutectic intermetallics based on (Ti,Nb)<sub>3</sub>(Al,Si) AND (Ti,Nb)<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub>.1. Microstructural studies. **Scripta Metall. Mater.** v.26, p.727-732, 1992.

FERNANDES, B.B.; NUNES, CA.; RODRIGUES. G.; RAMOS, E.C.T.; SANDIM, H.R.Z.; RAMOS, A.S. On iron contamination in mechanically alloyed Cr-Si powders. In: INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, 16., 2005. **Proceedings...** v. 1, p. 593-601, 2005.

FROMMEYER G.; ROSENKRAN R. Z; LÜDECKE, C. Microstructure and Properties of the Refractory Intermetallic Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Compound and the Unidirectionally Solidified Eutectic Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Alloy. **Zeitschrift für Metallkunde**. p. 307-313, 1990.

FUKUNAGA T. Local structure of Ti-Si amorphous alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p.1479-1481, 1999.

GORSSE S.; CHAMINADE, J. P.; LE PETITCORPS, Y. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. **Composites Part A**, v. 29 A, p. 1229-1234, 1998.

GODFREY, T. M. T.; GOODWIN P. S.; WARD-CLOSE, D. C. M. Production of titanium particulate metal matrix composite by mechanical milling. **Materials Science and Technology**, v.16, p. 753-758, Jul/Aug. 2000.

GUO, W.; MARTELLI, S.; BURGIO, N.; MAGINI, M.; PADELLA, F.; PARADISO, E.; SOLETTA, I. Mechanical alloying of the titanium-aluminum system. **Journal of Materials Science**. v.26, p. 6190, 1990

GU, Y.W., GOI, L.S.; JARFORS, A.E.W.; BUTLER, D.L.; LIM, C.S., Structural evolution in Ti-Si alloy synthesized by mechanical alloying. **Physica B**. v.352, p. 299-304, 2004.



GUERINI, S.; PIQUINI, P.; Theoretical investigation of TiB<sub>2</sub> nanotubes, **Microelectronics Journal**. v. 34, p. 495-497, 2003.

GUPTA, R.; GUPTA, A Mechanical alloying of Fe–B powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 442, 2001.

HUANG, B. L.; VALLONE J.; LUTON M. The effect of nitrogen and oxygen on the synthesis of B<sub>2</sub> Nial by cryomilling. **J. NANOSTRUCT. Mater.** v. 5,n.6, p. 631-642, 1995.

HWANG,Y.; LEE, J,K. Preparation of TiB<sub>2</sub> powders by mechanical alloying. **Materials Letters**. v. 54, p. 1-7, 2002.

ITO, K.; KUMAGAI, M.; HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T-2/Mo-SS and (Mo,Nb)(SS)/T-1/T-2 eutectic alloys in the Mo-Si-B system. **Scripta Mater**. v.49, p. 285-290, 2003.

ITSUKAICHI, T.; SHIGA, S. et al. Consolidation of mechanically alloyed aluminum-nickel and aluminum-titanium powders. **Mater. Sci. Forum**, v. 631, p. 88-90, 1992.

JCPDS: **Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys**, Swarthmore, 1979. 2 v.

KANEKO,Y.; NAGUMO, M Intermediate phase in synthesis of TiSi<sub>2</sub> by nechanical alloying and annealing. **Materials Science & Engineering A**. v. 375-377, p. 825-828 2004.

KIM; W.Y.; TANAKA, H.; KASAMA, A.; TANAKA, R.; HANADA, S Microstructure and room temperature deformation of Nb-ss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in situ composites alloyed with Mo. **Intermetallics**. v. 9,n.6, p. 521–527, 2001.

KITSUG,T.; NAKAMURA, T.; OKA, M.; YAN, W-Q.; GOTO, T.; SHIBUYA, T.; KOKUBO,T.; MIYAJI, S. Bone bonding behavior of titaniu and its alloys when coated with titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and titanium silicate (Ti<sub>5</sub>S<sub>3</sub>), **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 32. p. 149-156, 1996.

KOCH, C. C.; Science and Technology A Comprehensive Treatment, In: CAHN, R.W. ed. **Processing of Metals and Alloys**. Weinheim: *VCH Verlagsgesellschaft* ,1991. v. 15, p. 193-245.

KOCH, C. C. Rapid solidification of intermetallic compounds. **International Materials Reviews**, v. 33, n. 4 , p. 201-219, 1988.

KRAUS, W.; NOLZE, G. POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Crystallogr.** v. 29, p. 301–303, 1996

LAI, M. O., LU, L **Mechanical alloying**. Boston, MA: Kluwer Academic Publishing, 1998.

MA, X.; LI, C.; DU, ZHENMIM; ZHANG, W. Thermodynamic assessment of the Ti-B system, **Journal of Alloys and Compounds** , v. 370, p. 149-158, 2003.

MAEX, K.; GHOSH, G.; DELAEY, L.; PROBST, V.; LIPPENS, P.; VAN DEN HOVE, L.; DE KEERSMAECKER, R.F. Stability of as-doped and B-doped Si with respect to overlaying  $\text{CoSi}_2$  and  $\text{TiSi}_2$  thin-films. **J. Mater. Res.** v. 4, n.5, p.1209–1217, 1989.

MASSALSKI, T.B. et al. **Binary alloy phase diagrams**. Metals Park, OH.: ASM.,1990. p. 3367–3371.

MASSALSKI, T. B. et al **Binary alloy phase diagrams**. Metals Park. OH.: ASM. 1990. p. 544.

MASSALSKI, T.B. et al. **Binary alloy phase diagrams** , 2nd ed, Metals Park. OH.: ASM. 1992. p. 1117-1118.

MASSALSKI, T.B. **Binary alloy phase diagrams** . 2nd ed., Metals Park. OH.: ASM. 1992. v. 3. p. 2205.

MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, DM. Strength and toughness of a Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite. **Met Trans A**. v. 24A, p. 501–504, 1993.

MERABTINE, R.; DALLAS, J-P.; CORNET, M. Creep strengthening of Ni<sub>3</sub>(Al, Si)intermetallic alloy by ductile precipitates. **Intermetallics**; v. 13, n.2, p. 179–86, 2005.

MESCHTER, P.J.; Thermodynamic stability of transition-metal silicide/refractory ceramic mixtures Interface in Metal-Ceramic Composites, IN: LIN, R.Y.; ARSENAULT, R.J., MARTINS, G.P.; FISHMAN, S.G. (EDS.), **Metal-Ceramics Composites**, Shaffer Parkway, Littleton, CO.: The Minerals, Metals & Materials Society, 1989. p. 103–109.

MURTY, B. S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **Materials Review**, v.43, p.101-141, 1998.

MURAKAMI, T.; XU, C.N.; KITAHARA, A.; KAWAHARA, M.; TAKAHASHI, Y.; INUI, H.; YAMAGUCHI, M. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering **Intermetallics**. v.7, p.1043–1048, 1999.

NIEH, T.G.; WANG, J.G.; LIU, C.T. Deformation of a multiphase Mo–9.4Si–13.8B alloy at elevated temperatures. **Intermetallics**.v. 9, n.1, p.73–79, 2001.

NOLZE, G.; KRAUS, W. PowderCell 2.0 for windows. **Powder Diffr.**, v. 13, p. 256, 1998.

NOWOTNY, H.; DIMAKOPOULOV, E.; KUDIELKA, H. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>. **Monatshefte fuer Chemie**. v. 88, p. 180-192, 1957.

NOWOTNY, H. et al. Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silizium-Legierungen, **Mh. Chem. Bd.**v. 91, (H 5), p. 975–990, 1960.

NUNES, C.A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J.H. Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo-Si-B ternary system. **Intermetallics**. v. 8, n. 4, p. 327-337, 2000.

NUNES, C.A.; RAMOS, A.S.; COELHO, G.C. Seção isotérmica a 1250oC do sistema Ti-Si-B na região compreendida entre TiSi<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>. In: ABM ANNUAL INTERNATIONAL CONGRESS, 57., São Paulo, Brazil.2002. **Proceedings** ... São Paulo: ABM, 2002. p. 319-327.

OEHERING, M.; BORMANN, R. Nanocrystalline alloys prepared by mechanical alloying and ball milling. **Mater. Sci. Eng.** v.134 A , p. 1330, 1991.

OLESZAK, D., BURZYNSKA-SZYSZKO, M.; MATYJA, H. Structural-changes during mechanical alloying of elemental Al-Ti, Al-Nb and Ti-Si powders. **J. Mater. Sci. Lett.** v.12 p. 3-5, 1993.

PARK, S.; KANG, Y.J.; KWON, H.J., KANG, S. Synthesis of (Ti, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>)(CN)-Ni nanocrystalline powders. **Inter. J. Refrac. Met. and Hard Mater.** v. 24, p. 115-121, 2006.

PASCHOAL, A. L.; BORGES, R. A. O.; COSTA, M. G.; RAMOS, A.S. Estudo da toxicidade sistêmica da liga Ti-Si-B. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA,7., **Anais...** São Paulo, 2005. p.1-2.

PENG, L.M.; WANG, J.H.; LI, H.; ZHAO, J.H.; HE, L.H. Synthesis and microstructural characterization of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites. **Scr Mater.**, v. 52,n.3, p. 243–248, 2005.

PENG, Z.; SURYANARAYANA. C.; (SAM) FROES, F.H. Mechanical Alloying of Nb-Al Powders. **Metallurgical and Materials Transaction A.** v. 27,p. 41-48, 1996.

PERDIGÃO,M.N.R.V.; JORDÃO, J.A.R.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA FILHO, W.J. Reactive milling and sintering of Nb-16ant.%Si mixtures., **Materials Science Forum.** v. 235–238, p. 151–156, 1997.

POWDER Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases, Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data, 1988.

POWDER diffraction file inorganics phases: alphabetical index, inorganics phases. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data, 1979.

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

RAMOS, E.C.T.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. Seção Isotérmica a 1900 C do sistema Ta-B-Si na região rica em Ta. In: ABM ANNUAL INTERNATIONAL CONGRESS, 57., São Paulo, SP. **Proceedings...** São Paulo: ABM , 2002.p. 359–368.

RADEV, D.D.; MARINOV, M. Properties of titanium and zirconium diborides obtained by self-propagated high-temperature synthesis. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 244, p. 48-51, 1996.

RADINSKI, A P.; CALKA. A. Mechanical alloying of high melting point intermetallics. **Materials Science and Engineering A.** v. 134,p.1376-1379, 1991.

RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; BAPTISTA, C.A.R. Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys. **Materials Science Engineering A**. v. 363, p. 297-306, 2003.

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES G.; SUZUKI P. A.; COELHO, G.C.; GRYTSIV, A.; ROGL, P.  $Ti_6Si_2B$ , a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2004.

RICCERI, R., MATTEAZZI, P. A fast and low-cost room temperature process for  $TiB_2$  formation by mechanosynthesis. **Materials Science & Engineering A**. v. 379 p. 341-346, 2004.

RODRIGUES, G.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C. Lattice parameters and thermal expansion of the  $T_2$ -phase of the Nb-Si-B system investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**. v.12, p.181-188, 2004.

RUNDQVIST, S. et. al. The structures of  $Ni_6Si_2B$ ,  $Fe_2P$  and some related phases. **Acta Chem. Scand.**, v. 13 p. 425-432, 1959.

(SAM) FROES, F. H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSEL, K.; LI, C.G. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A**. v. 192 - 193, p. 612-623, 1995.

SCHNEIBEL, J.H.; KRAMER, M.J.; UNAL, Ö.; WRIGHT, R.N. Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition  $Mo-12Si-8.5B$  (at.%). **Intermetallics**. v. 9, n.1, p. 25-31, 2001.

SENKOV, O. N.; CAVUSOGLU, M.; (SAM) FROES, F. H. Synthesis of a low-density Ti-Mg-Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 297, p. 246-252, 2000.

SHAH, D.M.; ANTON, D.L.; CHIN, S.; POPO, D.P. In-situ refractory intermetallic based composites. **Mater Sci Eng A**, v. 192-193, p. 658-672, 1995.

SHUKLA, S.; SEAL S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. **International Materials Review**. v. 50, p. 45-64, 2005.

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, A.S.; CARDOSO, K.R.; NUNES, C.A. Phase transformations during the preparation of  $Ti_6Si_2B$  by high-energy ball milling. **J. Metastable Nanocryst Mater**. v. 20-21, p. 145-150, 2004.

SMITH, T. R.; VECCHIO, K. S. Synthesis and mechanical properties of nanoscale mechanically-milled NiAl. **Nanostruct. Mater.** v.5 , p. 11-23, 1995.

SUBRAMANIAN, P.R.; MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, D.M. In: Microstructures and mechanical behavior of Nb-Ti base beta C silicide alloys. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM. **Proceedings...** 1994.v. 322, p. 491-502.

SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATA, M.G.; DIMIDUK, D.M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications. **Journal of Metals.** v. 48 n.1, p. 33-38, 1996.

SUMMERS, E.; THOM, A.J.; COOK, B.; AKINC M. Extrusion and selected engineering properties of Mo-Si-B. **Intermetallics.** v. 8, n. 9-11, p. 1169-1174, 2000.

SUBRAMANIAN, P.R.; SHIELDS, J.A. Refractory metals and materials: Joining and applications. **Journal of Metals.** v. 48, p. 32, 1996.

SURYANARAYANA, C. **Bibliography on mechanical alloying and milling.** Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing 1995.

SURYANARAYANA, C. Recent advances in the synthesis of alloy phases by mechanical alloying/milling. **Metals and Materials,** v.2, p. 195-209. 1996.

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

SURYANARAYANA, C. **Powder metal technologies and applications.** Materials Park, OH: ASM International. 1998. p. 80-90.(*ASM Handbook*, vol. 7).

SURYANARAYANA C.; CHEN, G. H.; FROES, F. H.S. Milling maps for phase identification during mechanical alloying. **Scripta Metall. Mater.** v.26 , p. 1727-1732, 1992.

TARAN-ZHOVNIR, YN. Laws of eutectic transformations in alloys. **Mater. Sci. Heat Treat.** v.40, n.5-6, p. 210-216, 1998.

VALIEV, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. **Nature Materials**. v.3, n.8, p. 511-516, 2004.

YANG, J.; WU J.; HUA, W. Study on mechanical alloying and subsequent heat treatment of the Ti-Si system. **Physica B**. v.279, p. 241-245, 2000.

WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R.; DOORBAR, P.J. Intermetallic-matrix composites—a review, **Intermetallics**. v. 4, p. 217-229, 1996.

WELHAM, N.J. Formation of  $TiB_2$  from rutile by room temperature ball milling. **Minerals Engineering**. v. 12, n. 10, p. 1213, 1999.

WEN, C.E.; YAMADA, Y.; HODGSON, Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications, **Materials science & Engineering C**. 2005. [in press]

WU, J. S., BEAVEN P. A.; WAGNER, R. et al. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM. **Proceedings...**, 1989.v. 133, p.761.

ZAKERI, M.; YAZDANI-RAD, R.; ENAYATI, M.H.; RAHIMIPOUR, M.R. Synthesis of nanocrystalline  $MoSi_2$  by mechanical alloying . **J. Alloys and Comp.** v.403, p. 258-261, 2005.

ZHANG, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**. v. 49, n.3-4, p. 537-560, 2004.

ZHOU, J.B.; RAO, K.P., Structure and morphology evolution during mechanical alloying of Ti-Al-Si powder systems. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 384 p. 125-130, 2004.

ZHOVNIR, Y. N. T. Phase Transformations During the Preparation of Ti Si B by High energy. **Materials Science and Heat Treatment**. v.40, n. 5-6, p.210ff, 1998.

ZOZ, H.; ERNST, D.; WEISS, H.; MAGINI, M.; POWELL, C.; SURYANARAYANA, C. et al. Mechanically alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) using the Simoloyer (Zozhorizontal rotary ball mill). **Metall**. v. 50, n.9, p. 575-579, 1996.

## **APÊNDICE A**

RAMOS, A.S.; COELHO, G.C.; SILVA. G.

**Produção de ligas de titânio do sistema Ti-Si-B visando aplicações em implantes  
ortopédicos e odontologia**

Apresentado no Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica CBEB` 2002, São José dos Campos, SP., v.BB, p.305-308.



## Produção de Ligas de Titânio do Sistema Ti-Si-B Visando Aplicações em Implantes Ortopédicos e Odontologia

Alfeu Saraiva Ramos<sup>1</sup>, Gilberto Carvalho Coelho<sup>2</sup>, Gilbert Silva<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Grupo de Diagramas de Fases, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Brasil, 12500-000  
Fone: +55 12 3951 9912, Fax: +55 12 5533006

<sup>3</sup>Grupo de Trefilação, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Brasil, 12500-000  
Fone: +55 12 3951 9936, Fax: +55 12 3951 3006  
[alfeuramos@uol.com.br](mailto:alfeuramos@uol.com.br), [coelho@demar.fauenquil.br](mailto:coelho@demar.fauenquil.br), [gil@ppgem.fauenquil.br](mailto:gil@ppgem.fauenquil.br)

**Resumo** – Ligas de titânio têm sido vastamente usadas na fabricação de próteses e em dispositivos especiais na área de Bioengenharia para implantes cirúrgicos, dentre as quais destaca-se a liga Ti-6Al-4V. Recentemente, foi verificado no sistema Ti-Si-B a existência de uma nova fase intermetálica com composição próxima de  $Ti_6Si_2B$ , a partir da qual novos materiais com potencial para possíveis aplicações como biomateriais podem ser preparados. Esse trabalho tem o objetivo de apresentar resultados da caracterização microestrutural de ligas ricas em titânio do sistema Ti-Si-B contidas na região bifásica  $Ti_{85}+Ti_6Si_2B$ . As microestruturas das ligas  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  e  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  após tratamento térmico apresentam matriz de  $Ti_{85}$  e  $Ti_6Si_2B$ , respectivamente. Sobre a liga  $Ti_{80}Si_{10}B_5$ , estudos subseqüentes deverão ser realizados visando a determinação de propriedades mecânicas, resistência à oxidação e à corrosão e de características de biocompatibilidade (*in vivo*).

**Palavras-chave:** Engenharia Biomédica, Biomateriais, Ligas de Titânio, Próteses Metálicas.

**Abstract** – Titanium alloys have been used in Bioengineering in the prosthesis and implanted fabrication, mainly the Ti-6Al-4V alloy. Recently, it was verified in the Ti-Si-B system the existence of a new intermetallic phase with composition near the  $Ti_6Si_2B$ . From of this, it can be prepared new alloy compositions with potential for various applications such as biomaterial. This works presents results involving the microstructural characterization of titanium-rich alloys of the Ti-Si-B system positioned on the  $Ti_{85}+Ti_6Si_2B$  region. The microstructures of the heat-treated  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  e  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  alloys present a matrix formed by the  $Ti_{85}$  and  $Ti_6Si_2B$  phases, respectively. On the  $Ti_{80}Si_{10}B_5$  alloy, subsequent studies will be carried out to determine the mechanical properties, oxidation and corrosion resistance and its biocompatibility (*in vivo*) features.

**Key-words:** Biomedical Engineering, Biomaterials, Titanium Alloys, Metallic Prosthesis.

### Introdução

O uso clínico dos biomateriais metálicos na substituição de tecido ósseo tem importante papel na cirurgia ortopédica de reconstrução, nomeadamente, na regeneração de defeitos ósseos diversos ou resultantes de patologias (Enderle, 2000). O sucesso dessa é comprometido por fatores locais relacionados principalmente com a natureza e as características do material implantado, sua manipulação durante o processo cirúrgico e consequentemente, a resposta inflamatória do organismo frente ao procedimento de implantação (Enderle, 2000; O'Brien, 1997). Muitas vezes, esses fatores conjugados resultam em um quadro clínico de rejeição ou processo inflamatório importante, de séria gravidade para o paciente e que determina a perda do implante e de todo procedimento cirúrgico (Enderle, 2000).

No que se refere ao uso de próteses metálicas e dispositivos implantáveis de alto desempenho, várias ligas de titânio têm sido intensivamente utilizadas com grandes vantagens clínicas e pós-operatórias, em substituição aos materiais empregues anteriormente de aço inoxidável 316L e similares (Long, 1988; Niinomi, 1998; Wang, 1996; Ulrich, 1986; Leitão et al, 1985). Dentre essas ligas metálicas destaca-se a liga Ti-6Al-4V, amplamente utilizada no campo aeronáutico e aeroespacial, devido suas propriedades estruturais aliada ao baixo peso específico (Schmidt & Exner, 1999; Rinner et al, 1998; Rie et al, 1985).

O amplo uso do titânio e suas ligas está baseado, em primeiro lugar, em duas características muito importantes: alta relação resistência por massa específica e excelente resistência à corrosão em atmosferas insalubres, o

que favorece sua aplicação como material estrutural básico para aeronaves e aplicações aeroespaciais. O fator resistência é também responsável pela crescente utilização deste metal em aplicações automotivas. Sua excelente resistência à corrosão se tornou um atrativo às indústrias de processamento químico, que utilizam o titânio em equipamentos para processos de ambientes ácidos, orgânicos, cáusticos e soluções salinas. Outras aplicações têm sido consideradas como em sistemas criogênicos, em equipamentos bélicos, componentes para compressores, assim como sua utilização como implante em várias partes do corpo humano, devido à sua biocompatibilidade já demonstrada anteriormente (Wang, 1996; Rie et al, 1995).

Mesmo assim, após longos períodos de implantação, é demonstrado por vários trabalhos experimentais *"in vivo"* que existe a incorporação de metais dessas ligas, fato esse que é associado a perda do implante e muitas vezes ao aparecimento de tumores locais que exigem procedimento operatório de substituição do implante. A difusão de metais dessa ligas, como o alumínio e o vanádio, pode trazer sérios problemas locais de mal formação celular e ao desenvolvimento de certos tipos de tumores. Para prevenir tal situação, é indicado o revestimento superficial desses materiais com outros de alto poder osteocondutivo, tais como bio-vidros e hidroxiapatita sintética,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , como uma alternativa promissora de utilização desses materiais (Enderle, 2000). Por outro lado, uma alternativa interessante e recentemente utilizada em ligas de titânio é o emprego de elementos não tóxicos, de excelente resposta à oxidação em meios biológicos, tais como o Nióbio (Nb), o Zircônio (Zr), o Molibdênio (Mo) e o Tântalo (Ta), como substituição daqueles elementos causadores de contaminação. Ligas sem a presença de vanádio, como a Ti-6Al-7Nb (Niinomi, 1998) e Ti-5Al-2,5Fe (Niinomi, 1998; Ulrich, 1988; Rie et al, 1995), ou mesmo isentas de vanádio e alumínio como por exemplo as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Mo (Niinomi, 1998; Wang, 1996), foram desenvolvidas para aplicações biomédicas estruturais.

Ligas dos sistemas Ti-Si e Ti-B têm sido consideradas para aplicações estruturais, devido suas propriedades físicas e mecânicas como resistência à oxidação e altos valores de limites de escoamento e de resistência (Mazur et al, 1994; Godfrey et al, 2000). Essas ligas apresentam microestruturas contendo  $\text{Ti}_{ss}+\text{TiB}$  e  $\text{Ti}_{ss}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

Recentemente, foi identificada a existência de uma nova fase intermetálica no sistema Ti-Si-B com composição atômica próxima de  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  (Ramos, 2001), a partir da qual novas ligas baseadas no sistema Ti-Si-B têm sido consideradas com potencial para estudos posteriores visando possíveis aplicações como biomateriais. Em trabalhos futuros, esses materiais

deverão ser investigados mediante os rigorosos critérios de biocompatibilidade, biofuncionalidade, adaptabilidade e resistência ao desgaste em ambiente biológico após longos períodos de implantação. Portanto, este trabalho tem o objetivo de apresentar resultados da caracterização microestrutural de ligas ricas em titânio do sistema Ti-Si-B contidas na região bifásica  $\text{Ti}_{ss}+\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ , que possam a vir ser posteriormente utilizadas em estudos específicos de biocompatibilidade *"in vitro"* e *"in vivo"*.

## Metodologia

Quatro ligas de diferentes composições foram preparadas a partir de materiais comerciais de alta pureza: titânio (99,8 % - peso), silício (99,999 % - peso) e boro (99,5 % - peso). As amostras foram fundidas em um forno a arco usando eletrodo de tungstênio não-consumível, cadinho de cobre refrigerado à água, atmosfera de argônio de alta pureza (mín. 99,995%) e *getter* de titânio. Lingotes pesando cerca de 8 g foram virados e refundidos cinco vezes para obter ligas homogêneas. A Tabela 1 mostra as composições nominais das ligas preparadas neste trabalho e as perdas de massa ocorridas durante o processo de fusão. As perdas de massa (PM) foram inferiores a 1,0%. Portanto, foi assumida e considerada a composição nominal das ligas.

Amostras das ligas no estado bruto de fusão foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos:  $1250^\circ\text{C}/16\text{h}$  ou  $1000^\circ\text{C}/120\text{h}+1250^\circ\text{C}/240\text{h}$ , em tubos de sílica sob atmosfera de argônio. Os tempos foram variados, 16 e 240 horas, dependendo da necessidade de obtenção de microestruturas de equilíbrio.

Tabela 1 – Composição nominal (%-at.) das ligas Ti-Si-B produzidas neste trabalho.

Liga nº	Ti	Si	B	PM
1	90,0	5,0	2,5	0,17
2	80,0	12,0	8,5	0,26
3	77,5	15,0	7,5	0,21
4	70,0	20,0	10,0	0,31

Todas as amostras foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de metalografia, difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises via espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS). Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Seifert usando radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  no intervalo ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ . Foram usados pós passantes em peneira de abertura 100 *mesh*. A partir dos espectros resultantes, as fases  $\text{Ti}_{ss}$ ,  $\text{Ti}_6\text{Si}_3$  e TiB contidas nas ligas Ti-Si-B foram indexadas com base nos dados contidos nas fichas JCPDS (JCPDS, 1979). A fase

Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B foi indexada através de dados cristalográficos obtidos em trabalho recente (Ramos, 2001).

As micrografias das ligas foram obtidas no modo elétrons retro-espalhados (ERE) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEO modelo 1450-VP. As composições das fases (em termos de Ti, Si e B) foram determinadas via WDS em um MEV marca LEO modelo STEREOSCAN 440 usando uma tensão de aceleração de 15 kV e uma corrente do feixe de 10 nA. Elementos puros foram utilizados como padrões e os resultados foram obtidos usando o procedimento de correção  $\phi\rho z$ . Para a medição dos teores de titânio e silício das fases foi adotado o cristal Pentaerythritol (PET), enquanto que para os teores de boro foi adotado um cristal artificial Mo-B<sub>4</sub>C (2d = 200 Å).

### Resultados e Discussão

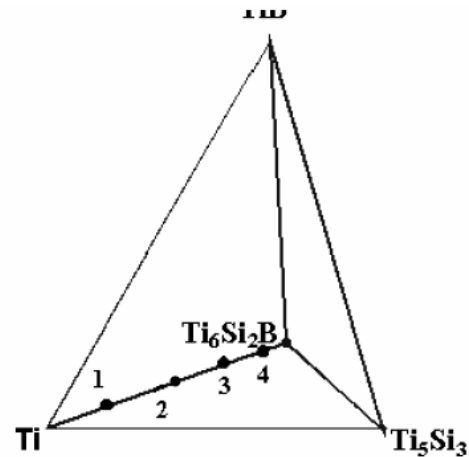
A figura 1 mostra a seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B na região compreendida entre as fases Ti<sub>55</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiB, destacando-se a região bifásica Ti<sub>55</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B.

A liga nº 1 apresenta três fases no estado bruto de fusão: Ti<sub>55</sub>, TiB e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. Após tratamento térmico por 16 horas, as fases Ti<sub>55</sub> e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B estão presentes na microestrutura desta liga. Foi observado que para tempos relativamente curtos, a liga já apresenta uma microestrutura de equilíbrio, o que está associado a fina estrutura eutética contida na amostra no estado bruto de fusão.

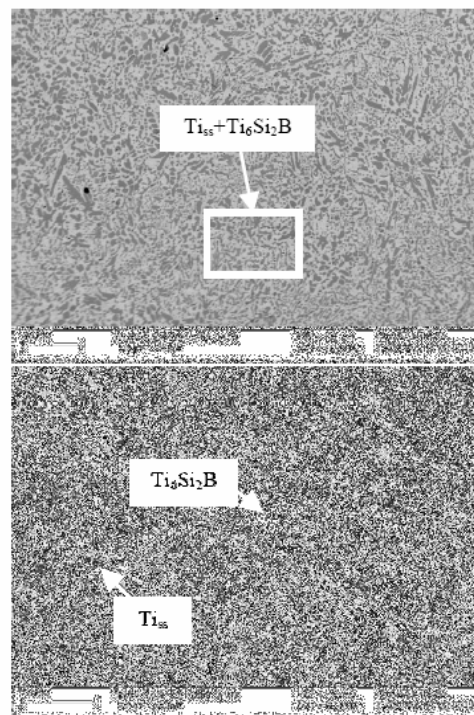
A liga nº 2 apresenta quatro fases no estado bruto de fusão: Ti<sub>55</sub>, TiB, Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Após tratamento térmico por 16 horas, a liga apresenta, de forma majoritária, as fases Ti<sub>55</sub> e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, indicando fases TiB e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> foram dissolvidas, conforme está mostrada na figura 2. Esses resultados sugerem que a liga tratada atingiu as condições de equilíbrio, sendo a presença de alguns precipitados de TiB na microestrutura associados à microsegregação decorrente do processo, provocando assim um provável deslocamento da composição a partir região bifásica Ti<sub>55</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. Da mesma forma que na liga anterior, os tempos necessários para atingir o equilíbrio são favorecidos pela fina estrutura eutética da liga no estado bruto de fusão.

Figura 1 – Seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B na região compreendida entre as fases Ti<sub>55</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiB.

Figura 2 – Micrografias (MEV/ERE) da liga nº 2 após tratamento térmico (1250°C/16h).



As ligas números 3 e 4, assim como a liga nº 2, apresentam as mesmas fases no estado



bruto de fusão: Ti<sub>55</sub>, TiB, Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Entretanto, estas ligas apresentam a precipitação primária da fase TiB, além de também grandes precipitados da fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, o que implica em tempos maiores para a dissolução das mesmas, para a obtenção de microestruturas de equilíbrio. Após tratamento térmico por 240 horas, essas ligas apresentam microestruturas contendo as fases Ti<sub>55</sub> e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, como estão mostradas nas micrografias (MEV/ERE) das figuras 3 e 4, respectivamente. A microestrutura da liga nº 4 mostra a fase Ti<sub>55</sub> contendo precipitados na forma de lamelas ou aciculares. Os resultados de microanálises via MEV/EDS (em termos de Ti e Si) indicam teores inferiores a 2 %-at. Si, em ambas regiões claras e escuras, o que sugere tratar-se de transformações alotrópicas. A tabela 2 mostra os

teores típicos de Ti, Si e B das fases  $Ti_{155}$  e  $Ti_6Si_2B$  obtidos em microanálises via WDS destas ligas ternárias.

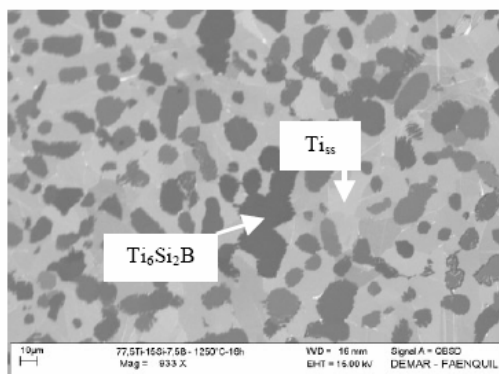


Figura 3 – Micrografia (MEV/ERE) da liga nº 3 após tratamento térmico (1000°C/120+1250°C/240h).

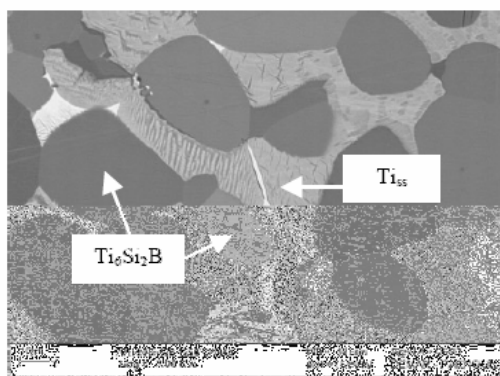


Figura 4 – Micrografia (MEV/ERE) da liga nº 4 após tratamento térmico (1000°C/120+1250°C/240h).

Tabela 2 – Teores típicos de Ti, Si e B das fases  $Ti_{155}$  e  $Ti_6Si_2B$  obtidos em microanálises via WDS de ligas Ti-Si-B.

Fase	Teores em at.%			
	Ti	Si	B	$\sigma$
$Ti_{155}$	98.44	0.81	0.75	0.33
$Ti_6Si_2B$	64.68	22.21	13.11	0.56

$\sigma$ ...standard deviation

Assim como as ligas binárias dos sistemas Ti-Si e Ti-B, as ligas do sistema Ti-Si-B, principalmente aquelas com composições na região bifásicas  $Ti_{155}+Ti_6Si_2B$ , apresentam

microestruturas com potencial para aplicações estruturais. Desse forma, é importante a realização de estudos posteriores visando aplicações na área de engenharia biomédica.

### Conclusão

As microestruturas das ligas  $Ti_{155}Si_{10}B_5$  e  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  após tratamento térmico apresentam matriz de  $Ti_{155}$  e  $Ti_6Si_2B$ , respectivamente. Sobre a liga  $Ti_{80}Si_{10}B_5$ , estudos subseqüentes deverão ser realizados visando a determinação de propriedades mecânicas, resistência à oxidação e à corrosão e de características de biocompatibilidade (*in vivo*).

### Agradecimento

Alfeu S. Ramos agradece à CAPES pelo apoio destinado à realização desse trabalho e à FAPESP (Projeto Jovem Pesquisador em Centros Emergentes nº 01/07025-1) pela oportunidade de participação no CBEB/2002.

### Referências

- Enderle, J.D.; Blanchard, S.M.; Bronzino, J.D. (2000), *Introduction to Biomedical Engineering*, Academic Press. San Diego, USA.
- Groffrey, T.M.T., Goodwin, P.S., Ward-Close, C.M. (2000), "Production of Titanium Particulated Metal Matrix Composite by Mechanical Milling", *Materials Science and Technology*, v. 16, p. 753-758
- JCPDS (1979), *Powder Diffraction File, Inorganic Materials* Swarthmore, Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data.
- Leitão, E., Sá, C., Silva, R.A., Barbosa, M.A., Ali, H. (1995), "Electrochemical and Surface Modification on N<sup>-</sup>-Ion Implanted Ti-6Al-4V Immersed in HBSS", *Corrosion Science*, v. 37, n. 11, p. 1861-1866
- Long, M., Rack, H.J. (1998), "Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective", *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639.
- Mazur, I.V., Taran, Y.N., Kapustnikova, S.V., Trefilov, V.I., Firstov, S.A., Kulak, L. D. (1994), "Titanium Matrix Composites", *US Patent No 536657-Patent PCT W.O. 94/20844*.
- Niinomi, M. (1998), "Mechanical Properties of Biomedical Titanium", *Materials Science and Engineering A*, v. 243, n. 1-2, p. 231-236
- O'Brien, W.J. (1997), *Dental Materials and Their Selection*. Second Edition. Quintessence Publishing Co, Inc. Chicago, USA.
- Ramos, A.S. (2001), *Determinação da Seção Isotérmica a 1250°C e da Projeção Liquidus do Sistema Ti-Si-B na Região Delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B*, Tese de Doutorado,

- Programa de Engenharia de Materiais, DEMAR / FAENQUIL, Lorena, 125p., out.
- Rie, K.T., Silva, R.A., Leitão, E., Bordji, K., Jouzeau, J.Y., Mainard, D. (1995), "Plasma Surface Treatment and PACVD on Ti Alloys for Surgical Implants", *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, n. 2, p. 973-980.
- Rinner, M., Volz, K., Ensinger, W., Assmann, W., Rauschenbach, B. (1998), "Composition and Microstructure of Titanium Nitride Formed on Ti6Al4V by Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation", *Surface and Coatings Technology*, v. 100-101, n. 1-3, p. 366-371.
- Schmidt, H., Exner, H.E. (1999), "Wear, Corrosion and Fatigue Properties of Ion Implanted Titanium Alloy Ti6Al4V", *Materials Research and Advanced Techniques*, v. 90, n. 8, p. 594-601.
- Ulrich, Z. (1986), "Metallographic Investigations of the Implant Alloy TiAl5Fe2", *Zeitschrift fuer Metallkunde*, v. 77, n. 11, p. 714-720.
- Wang, K., (1996), "The Use of Titanium for Medical Applications in the USA", *Materials Science and Engineering A*, v. 213, n. 1-2, p. 134-137.

## **APÊNDICE B**

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; RAMOS, A. S.; Nunes, C.A.

**Caracterização Microestrutural de ligas Ti-Zr-Si-B**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Zr-Si-B**G. Silva<sup>(1,2)</sup>, E. C. T. Ramos<sup>(2)</sup>, A. S. Ramos<sup>(1)</sup>, C. A. Nunes<sup>(2)</sup>Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos/SP, CEP: 12244-000 - [alfeu@univap.br](mailto:alfeu@univap.br)<sup>(1)</sup> Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba.<sup>(2)</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena.

Ligas dos sistemas Ti-Si e Ti-Si-Zr têm sido consideradas com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas, devido principalmente suas propriedades mecânicas e resistência à oxidação. Recentemente, estudos realizados no sistema Ti-Si-B indicam a existência de uma nova fase intermetálica com composição atômica próxima de  $Ti_6Si_2B$ , a qual é formada a partir do líquido. Este trabalho tem o objetivo de verificar o efeito da adição de zircônio nas transformações de fases ocorridas durante a solidificação destas ligas quaternárias. As seguintes matérias-primas foram usadas: Ti (99,7%-peso), Zr (99,5%-peso), Si (99,999%-peso) e B (99,5%-peso), para a preparação das ligas  $Ti_{60}Zr_{6,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ ,  $Ti_{63}Zr_7Si_{20}B_{10}$ ,  $Ti_{78}Zr_7Si_{10}B_5$ ,  $Ti_{79}Zr_7Si_{12}B_2$ ,  $Ti_{81}Zr_7Si_8B_4$ ,  $Ti_{76}Zr_7Si_{12}B_5$ ,  $Ti_{60}Zr_7Si_{7,5}B_{15}$  e  $Ti_{58}Zr_7Si_{30}B_5$  (%-at). Lingotes pesando cerca de 8 g foram fundidos em um forno a arco usando um cadinho de cobre refrigerado à água, eletrodo de tungstênio não consumível e um *getter* de titânio. As amostras foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microanálises via EDS e WDS. As ligas contendo 7 %-at. de zircônio não indicaram a formação da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  a partir do líquido, ao contrário do que ocorre durante a solidificação de ligas Ti-Si-B.

Palavras-Chaves: ligas de titânio, intermetálicos, sistema Ti-Si-B, fase ternária

## INTRODUÇÃO

Ligas dos sistemas Ti-Si e Ti-Si-Zr têm sido consideradas com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas, devido principalmente suas propriedades mecânicas e resistência à oxidação <sup>(1)</sup>. As ligas binárias apresentam o  $Ti_{ss}$  (ss-solução sólida) como fase primária e uma matriz eutética formada pelas fases  $Ti_{ss}$  e  $Ti_5Si_3$ . Nas ligas ternárias, as seguintes fases estão presentes:  $(Ti,Zr)_{ss}$  e  $(Ti,Zr)_5Si_3$ .

Ligas dos sistemas Me-Si-B (Me-metal refratário) apresentam microestruturas contendo metal ou liga refratária em equilíbrio com uma fase intermetálica. No que se refere o sistema Mo-Si-B, o  $Mo_{ss}$  está em equilíbrio com a fase ternária  $Mo_5SiB_2$ , denominada como  $T_2$ , que é estável a 1200°C em uma estreita faixa de composição <sup>(2,3)</sup>. No sistema Nb-Si-B, a fase  $Nb_5Si_3$  indica uma solubilidade de boro até teores próximos da estequiometria  $Nb_5SiB_2$ , sendo assim também referida como  $T_2$  <sup>(4)</sup>. Estudos nos sistemas Ta-Si-B <sup>(5)</sup>, Zr-Si-B, V-Si-B e Ti-Si-B <sup>(6)</sup>, em termos de estabilidade de fases, estão sendo realizados no DEMAR/FAENQUIL.

Informações sobre o sistema Ti-Si-B são limitadas. Maex et al <sup>(7)</sup> apresentaram uma seção isotérmica a 727°C do sistema Ti-Si-B, calculada com base nos dados termodinâmicos das fases dos sistemas binários. De acordo com os autores, as fases  $Ti_3Si$  e  $Ti_5Si_4$  não foram indicadas por falta de dados termodinâmicos. Nenhuma fase ternária foi identificada no diagrama proposto, conforme está mostrado na figura 1a. Meschter <sup>(8)</sup> também apresentou uma seção isotérmica a 1600°C do sistema Ti-Si-B calculada com base nos dados termodinâmicos das fases dos sistemas binários, incluindo a fase  $Ti_5Si_4$ . Nesse diagrama de fases, destaca-se a ausência de uma fase ternária e a existência da fase líquida na região rica em titânio, conforme está evidenciado na figura 1b.

Recentemente, foram realizados estudos envolvendo a determinação de diagramas de fases do sistema Ti-Si-B, projeção *Liquidus* e seção isotérmica a 1250°C, nos quais foi observada a existência de uma nova fase intermetálica com composição próxima a  $Ti_6Si_2B$  <sup>(6)</sup>, como está mostrado na figura 2. Nestes estudos, foram



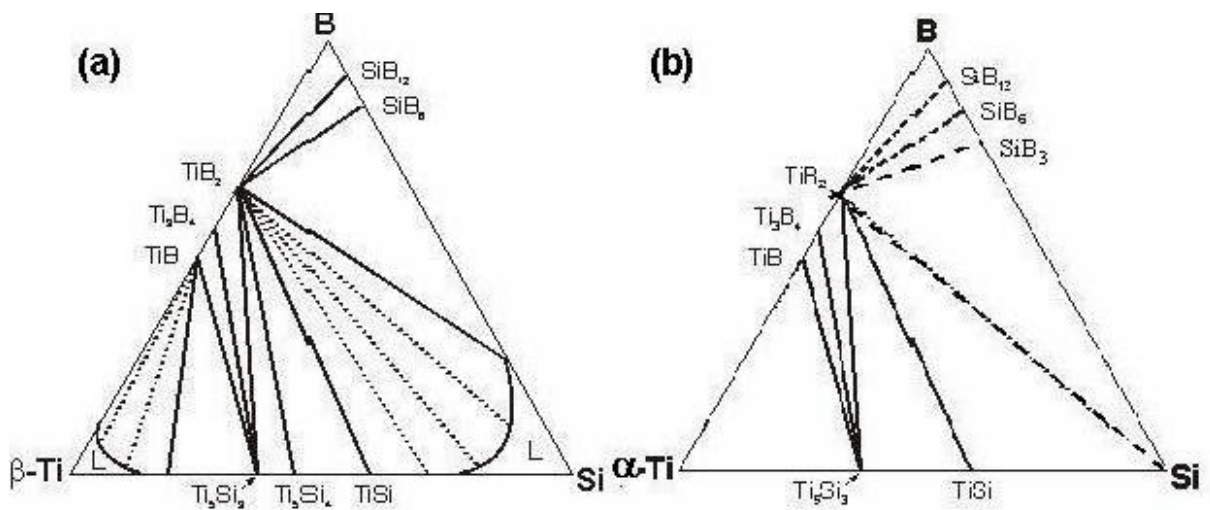


Figura 1 – Seções isotérmicas calculadas do sistema Ti-Si-B: (a) a 727°C<sup>(8)</sup> e (b) a 1600°C<sup>(9)</sup>.

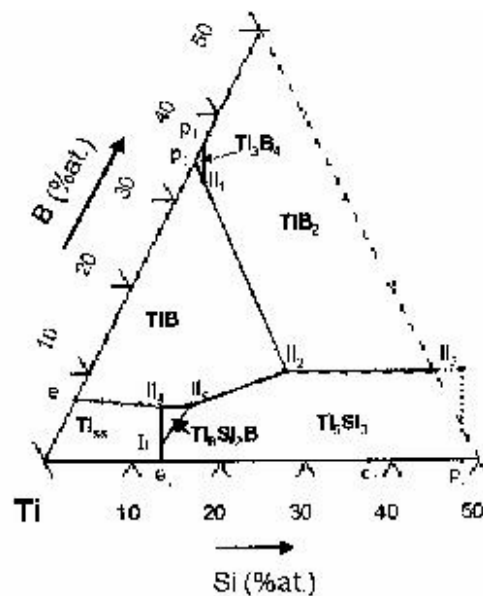


Figura 2 – Projeção liquidus do sistema Ti-Si-B na região compreendida entre 100%Ti-80%Si-80%B<sup>(6)</sup>.

No que se refere a fase ternária, foi verificada que ela não é formada através de transformação congruente, visto que a liga de composição  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$  (% atômica) indica a precipitação primária da fase  $TiB_2$ , como está ilustrado na micrografia da figura 3a. De acordo com a seção isotérmica a  $1250^\circ C$  do sistema Ti-Si-B <sup>(6)</sup>, a região monofásica da fase ternária existe em uma estreita faixa de composição, praticamente estequiométrica, e está em equilíbrio com as fases  $Ti_{ss}$ ,  $TiB$  e  $Ti_5Si_3$ , como está mostrado nas micrografias (b), (c) e (f) da figura 3. Com o controle da composição, podem ser produzidas ligas bifásicas contendo matriz metálica ou uma fase intermetálica. Foram também identificadas ligas com microestruturas trifásicas  $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B+TiB$  e  $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ , conforme está mostrado nas micrografias (d) e (e) da figura 3.

Neste trabalho, temos o objetivo da caracterização microestrutural de ligas Ti-Zr-Si-B, visando verificar o efeito da adição de zircônio (7 %-at) nas transformações de fases dessas ligas, comparativamente ao que ocorre durante o processo de solidificação de ligas Ti-Si-B.

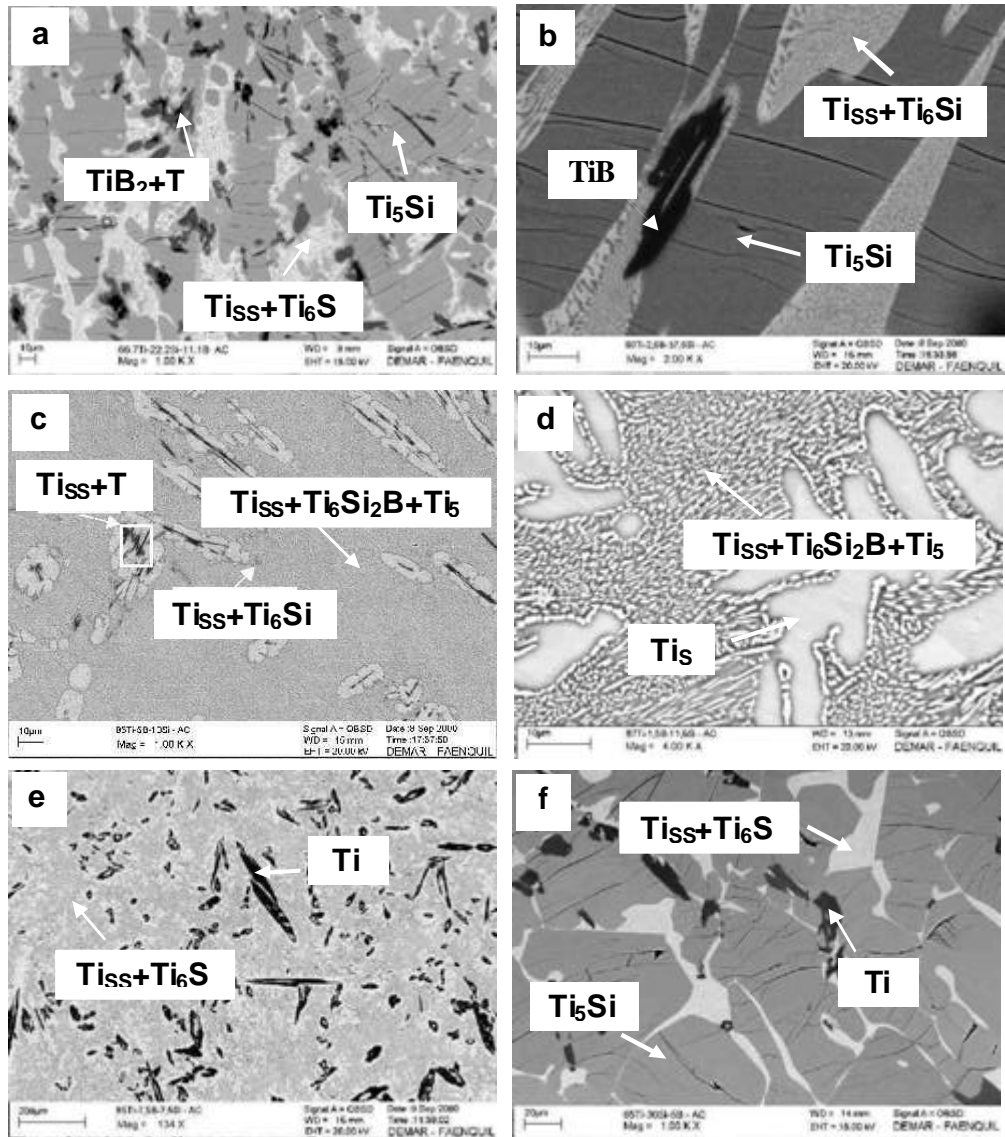


Figura 3 – Micrografias de ligas Ti-Si-B (%-at) no estado bruto de fusão: (a)  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ , (b)  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$ , (c)  $Ti_{85}Si_{10}B_5$ , (d)  $Ti_{86}Si_{12}B_2$ , (e)  $Ti_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$  e (f)  $Ti_{65}Si_{30}B_5$ <sup>(6)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas Ti-Zr-Si-B foram produzidas a partir de matérias-primas de alta pureza: Ti (>99,7 %-peso), Si (99,999%-peso), B (99,5 %-peso), Zr (>95,0 %-peso, contendo cerca de 4,5 %-peso de Hf). Seis ligas foram produzidas com as seguintes composições: (1)  $Ti_{60}Zr_{6,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ , (2)  $Ti_{63}Zr_7Si_{20}B_{10}$ , (3)  $Ti_{78}Zr_7Si_{10}B_5$ , (4)  $Ti_{79}Zr_7Si_{12}B_2$ , (5)  $Ti_{70,5}Zr_7Si_{7,5}B_{15}$  e (6)  $Ti_{76}Zr_7Si_{12}B_5$  (%-at). Lingotes pesando cerca de 8 g foram preparados sob atmosfera de argônio de alta pureza em um forno a arco usando um cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo de tungstênio não consumível e um *getter* de titânio. Cinco etapas de fusão foram realizadas para garantir a homogeneidade química dos lingotes.

Amostras das ligas foram devidamente preparadas segundo técnicas convencionais de metalografia: lixamento até lixa # 1000 e polimento com o auxílio de uma suspensão de sílica coloidal. As micrografias das ligas foram obtidas no modo elétrons retro-espalhados (ERE) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEO modelo 1450-VP. As composições das fases (em termos de Ti, Si e B) das ligas foram medidas via WDS em um MEV marca LEO modelo STEREOSCAN 440 usando uma tensão de aceleração de 15 kV e uma corrente do feixe de 10 nA. Pelo menos duas medições individuais foram feita por fase. Elementos puros foram utilizados como padrões e os resultados foram obtidos usando o procedimento de correção  $ZAF$ . Para a medição dos teores de titânio, zircônio e silício das fases foi adotado o cristal Pentaerythritol, enquanto que para os teores de boro foi adotado o cristal Mo-B4C.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Seifert usando radiação de Cu  $K\alpha$  e ângulos de difração ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ . Silício monocristalino foi usado para a calibração do equipamento. Nestes, foram usadas pós das amostras das ligas passantes em peneira de 100 *mesh*. A partir dos difratogramas, as possíveis fases existentes ( $Ti_{11}Si_3$ ,  $Ti_5Si_3$ , TiB e  $TiB_2$ ) nas ligas Ti-Zr-Si-B foram indexadas com base nos dados contidos nas fichas JCPDS<sup>(9)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As perdas de massa ocorridas durante o processo de fusão, decorrentes de possíveis espirros e/ou evaporação preferencial de algum material reagente, foram inferiores a 0,60 %-peso. Assim, foram consideradas as composições nominais das ligas. A tabela 1 mostra os teores de Ti, Zr, Si e B obtidos em microanálises via WDS das fases das ligas quaternárias. Independente da composição da liga, os resultados indicam que o zircônio adicionado foi dissolvido preferencialmente nas fases  $Ti_{ss}$  e  $Ti_5Si_3$ . O uso da técnica de difração de raios X é indispensável para a identificação das fases das ligas Ti-Zr-Si-B, visto que em imagens obtidas em MEV/ERE, os contrastes entre as fases Ti e  $Ti_5Si_3$  (na região eutética) estão invertidos. Os resultados de difração de raios X das ligas Ti-Zr-Si-B indicaram também um deslocamento nas reflexões principais da fase  $Ti_5Si_3$ , devido a presença de átomos de zircônio na estrutura hexagonal  $D8_8$ .

Tabela 2 – Teores de Ti, Zr, Si e B (%-at.) medidos em microanálises via WDS de fases de ligas Ti-Zr-Si-B no estado bruto de fusão.

Liga	Fase	Ti	Zr	Si	B
1	$TiB_2$	31,3-33,3	0,8-2,0	< 0,1	65,8-66,5
	TiB	47,1-47,7	0,7-1,2	< 0,1	51,5-51,6
	$Ti_5Si_3$	52,4-56,4	8,6-11,5	34,8-35,7	0,2 – 0,4
3	TiB	46,5-46,8	1,0-1,6	< 0,1	51,8-52,2
	$Ti_{ss}$	95,3	3,1-3,2	1,0-1,1	0,5-0,6
4	$Ti_{ss}$	92,7-96,1	2,5-3,4	0,8-3,4	0,6-0,7
	$Ti_5Si_3$	52,4-53,2	13,3-14,2	28,2-28,3	5,2
5	TiB	46,5-46,3	0,7	< 0,1	52,8-52,9
	$Ti_5Si_3$	52,7-57,4	11,0-13,4	28,5-28,9	3,1-5,0
	$Ti_{ss}$	93,7-92,9	4,9	1,1-1,5	0,4-0,8
6	TiB	48,1-46,3	0,3-0,5	< 0,1	51,7-53,2
	$Ti_5Si_3$	56,7-56,8	8,4-7,0	35,0-35,3	0-1,0
		54,1-53,3 *	10,1-11,6*	35,8-36,1 *	---
	Eutético	78,1	5,3	13,2	3,4

\* segregação de zircônio observada na fase  $Ti_5Si_3$ , representando regiões mais claras.

A micrografia (MEV/ERE) da liga nº 1 ( $Ti_{60}Zr_{6,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ ) indica a presença de quatro fases:  $TiB_2$ , TiB,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ , conforme está mostrada na figura 4a. Idêntico o

que ocorre durante a solidificação da liga ternária  $Ti_{66,7}Si_{22,2}B_{11,1}$ , a liga quaternária indica a precipitação primária da fase  $TiB_2$ , assim como a formação subsequente das fases  $TiB$  e  $Ti_5Si_3$ . Contudo, essa liga indica a formação de estrutura eutética formada pelas fases  $Ti_{ss}+Ti_5Si_3$  na última região a solidificar, ao contrário do que ocorre no sistema  $Ti-Si-B$  ( $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ ). De acordo com os resultados de microanálises via EDS, as fases  $Ti$  e  $TiSi_3$  indicam teores de Zr de até 4 e 9 %-at., respectivamente. De acordo com os resultados de microanálises e os experimentos de difração de raios X, as seguintes fases foram indexadas:  $TiB_2$ ,  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ . Não é observado a presença da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  nesta liga quaternária.

As ligas nºs 2 ( $Ti_{63}Zr_7Si_{20}B_{10}$ ) e 3 ( $Ti_{78}Zr_7Si_{10}B_5$ ) indicam a presença das fases  $TiB_2/TiB/Ti_5Si_3/Ti_{ss}$  e  $TiB/Ti_5Si_3/Ti_{ss}$ , respectivamente, como estão mostradas nas micrografias (MEV/ERE) da figura 4 (b e c). No sistema  $Ti-Si-B$ , as ligas  $Ti_{70}Si_{20}B_{10}$  e  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  indicam a precipitação primária das fases  $TiB$  e  $Ti_{ss}$ , respectivamente. Com a adição de 7 %-peso Zr, as ligas nºs 2 e 3 indicam a precipitação primária das fases  $TiB_2$  e  $TiB$ , respectivamente. Em ambas as ligas, é observada a existência de uma estrutura eutética formada pelas fases  $Ti_{ss}$  e  $TiSi_3$ , na última região solidificada, ao contrário do que ocorre no sistema  $Ti-Si-B$ . Os experimentos de difração de raios X das ligas nºs 2 e 3 indicam a presença das fases  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ . Na liga nº 2, a fase  $TiB_2$  não foi observada devido a sua pequena quantidade na microestrutura.

As micrografias (MEV/ERE) das ligas nºs 4 ( $Ti_{79}Zr_7Si_{12}B_2$ ) e 5 ( $Ti_{63}Zr_7Si_{7,5}B_{22,5}$ ) indicam a presença das fases  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ , como estão mostradas na figura 4(d-e). Assim como o que ocorre durante a solidificação das ligas  $Ti_{86}Si_{12}B_2$  e  $Ti_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ , as ligas nºs 4 e 5 indicam a precipitação primária das fases  $Ti_{ss}$  e  $TiB$ , respectivamente, e também apresentam uma estrutura eutética na última região solidificada. Assim como os resultados de microanálises via WDS, os experimentos de difração de raios X da liga nº 5 indicam a presença das fases  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_{ss}$ , enquanto que o difratograma da liga nº 4 indica apenas reflexões da fase  $Ti_{ss}$ , devido a sua presença majoritária.

A liga nº 6 ( $Ti_{58}Zr_7Si_{30}B_5$ ) indica a presença das fases  $Ti_5Si_3$ ,  $TiB$  e  $Ti_{ss}$ , como está mostrada na micrografia (MEV/ERE) da figura 4f. De forma similar ao que ocorre durante a solidificação da liga  $Ti_{65}Si_{30}B_5$ , a liga nº 6 indica a precipitação primária da

fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e uma estrutura eutética, na última região solidificada, que apresenta teores de silício próximos de 13%-at., semelhante o que ocorre no sistema binário Ti-Si ( $\text{Ti}_{\text{ss}}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ). De acordo com os resultados de microanálises via WDS, as fases  $\text{Ti}_{\text{ss}}$  e  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  apresentaram teores de Zr de até 11,6 %-at. Os resultados de difração de raios X indicam um deslocamento das reflexões da fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , indicando a presença do zircônio na estrutura hexagonal da fase  $\text{D8}_8$ .

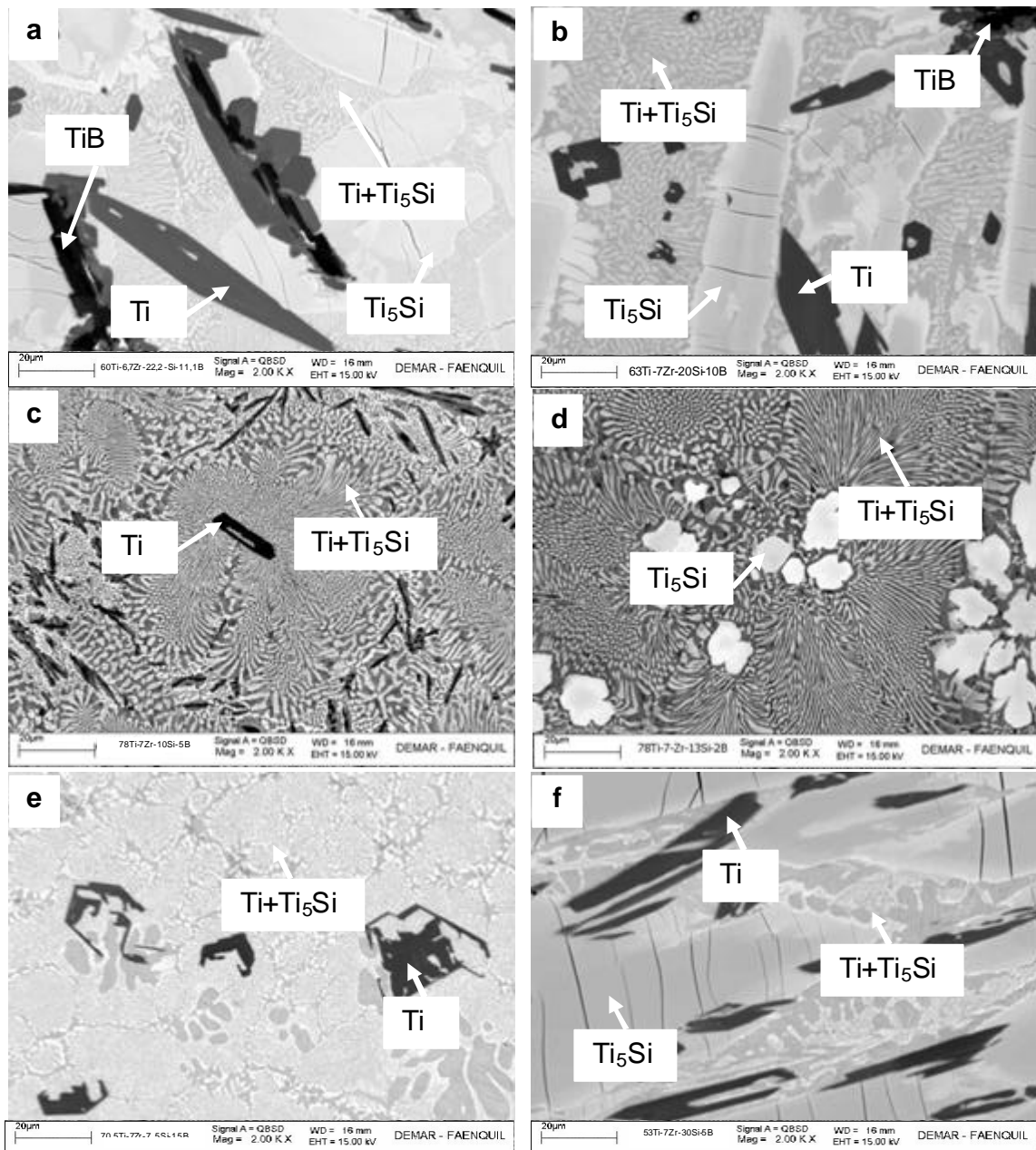


Figura 4 – Micrografias de ligas Ti-Si-B no estado bruto de fusão: (a)  $Ti_{60}Zr_{6.7}Si_{22.2}B_{11.1}$ , (b)  $Ti_{63}Zr_7Si_{20}B_{10}$ , (c)  $Ti_{78}Zr_7Si_{10}B_5$ , (d)  $Ti_{79}Zr_7Si_{12}B_2$ , (e)  $Ti_{70.5}Zr_7Si_{7.5}B_{15}$  e (f)  $Ti_{58}Zr_7Si_{30}B_5$ .



## CONCLUSÕES

O uso da técnica de difração de raios X é indispensável para a determinação das fases das ligas Ti-Zr-Si-B, visto que em imagens obtidas em MEV/ERE, os contrastes entre as fases Ti e  $Ti_5Si_3$  (na região eutética) estão invertidos.

Ao contrário do que ocorre durante a solidificação de ligas Ti-Si-B, as ligas Ti-Zr-Si-B contendo 7 %-at. de zircônio não indicam a formação da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  a partir do líquido.

As fases  $Ti_{ss}$  e  $Ti_5Si_3$  das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas neste trabalho indicam uma solubilidade de zircônio de até 11,6 %-at.

## REFERÊNCIAS

1. Yu.N. Taran-Zhovnir, *Materials Science and Heat Treatment*, 40, 5-6, (1998) 210-216.
2. H. Nowotny et al, *Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen*, *Mh. Chem. Bd.* 91 H.5 (1960) 975-990.
3. C.A. Nunes, J.H. Perepezko, *Intermetallics* 8 (2000) 327-337.
4. T. Murakani, C.N. Xu, A. Kitahara, M. Kawahara, Y. Takahashi, H. Inui, M. Yamaguchi. *Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. Intermetallics*, 7 (1999) 1043-1048.
5. E.C.T. Ramos, C.A. Nunes, G.C. Coelho, *Anais do 57º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, SP, Julho de 2002, em CD-ROM.*
6. A.S. Ramos, "Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena/SP (2001). 125 f.
7. K. Maex, G. Ghosh, L. Delaey, V. Probst, P. Lippens, L. Van Den Hove, R.F. De Keersmaecker, *J. Mater. Res.* 4 5 (1989) 1209-1217.
8. P.J. Meschter, *Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide/Refractory Ceramic Mixtures*. In: *Interfaces in Metal-Ceramics Composites*, Ed. R.Y. Lin, R.J.

Arsenault, G.P. Martins, S.G. Fishman. The Minerals, Metals & Materials Society (1989) 103-109.

9. Powder Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data (1988).

## **APÊNDICE C**

SILVA, G.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E.C.T.; PASCHOAL, A.L.; CARDOSO, K.R.,

NUNES, C. A.; FIGUEIRA, M.

**Efeito dos parâmetros do processo de moagem e do subsequente tratamento  
térmico na formação do composto  $Ti_6Si_2B$ .**

## EFEITO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE MOAGEM E DO SUBSEQÜENTE TRATAMENTO TÉRMICO NA FORMAÇÃO DO COMPOSTO $Ti_6Si_2B$

Gilbert Silva<sup>1</sup>, Alfeu Saraiva Ramos<sup>1</sup>, Erika Coaglia Trindade Ramos<sup>2</sup>, André Luís Paschoal<sup>1</sup>,  
Kátia Regina Cardoso<sup>1</sup>, Carlos Ângelo Nunes<sup>2</sup>, Marcello Filgueira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba  
Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, 12244-000, São José dos Campos – SP

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena  
Pólo Urbo Industrial, Gleba AI-6, Mondesir, 12600-000, Lorena – SP

<sup>3</sup> Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Campos de Goytacazes – RJ, CEP 28013-600, Brasil

[alfeu@univap.br](mailto:alfeu@univap.br)

### RESUMO

Vários compostos intermetálicos têm sido produzidos a partir de diversas técnicas convencionais de fusão a arco, solidificação rápida e metalurgia do pó. No sistema Ti-Si-B, foi verificada a existência de uma nova fase ternária com composição próxima de  $Ti_6Si_2B$ . Em estudos recentes, misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B processadas sob condições de moagem de baixa energia (velocidade de 150rpm, esferas de aço endurecido de 10mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 2:1) não permitiram a completa dissolução dos pós elementares, em nível atômico. Este trabalho tem o objetivo de apresentar resultados do efeito dos parâmetros do processo de moagem e do subsequente tratamento térmico na formação do composto  $Ti_6Si_2B$ . Misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B foram processadas em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5, usando uma velocidade de 200rpm, esferas de aço endurecido de 19mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. Na seqüência, pós-móidos por 200h foram prensados sob carregamento uniaxial e tratados termicamente a 1100°C por 4h. A caracterização dos pós-móidos e da liga tratada foi realizada com o auxílio de técnicas de difração de raios X, análise calorimétrica (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises via EDS. Os resultados indicaram que os átomos de silício e boro foram completamente dissolvidos na estrutura cristalina do titânio para formar uma solução sólida supersaturada em pós-móidos por 30h, indicando que foi atingido o processo de *mechanical alloying*. Uma grande quantidade de fases binárias ( $Ti_2Si_3$  e TiB) foi formada em pós-móidos por 90h sob condições de baixa energia e posterior tratamento térmico a 1100°C por 1h. Ao contrário, uma grande quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi formada em pós-móidos por 200h sob condições de alta energia e subsequente tratamento térmico a 1100°C por 4h.

Palavras-chaves: moagem de alta energia, transformações de fases, ligas de titânio.

## INTRODUÇÃO

Microestruturas contendo um metal ou liga refratária em equilíbrio com uma fase intermetálica têm sido consideradas para aplicações estruturais em altas temperaturas devidas as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas tais como altos pontos de fusão, resistência à oxidação e elevada relação resistência/massa específica (Ramos et al., 2003; Nowotny et al., 1957; Ito et al., 2003). Estes materiais podem ser produzidos através de técnicas convencionais de fusão a arco e de metalurgia do pó (Bahadur et al., 1996; Subramanaian et al, 1996; Shah et al., 1995; Perdigão et al., 1997). Técnicas de processamento de pós por moagem de alta energia têm sido usadas para a preparação de diversos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Estruturas metaestáveis como soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas podem ser formadas, dependendo da composição da mistura e de vários parâmetros do processo de moagem (tipo de moinho, velocidade de moagem, o tamanho e a densidade da esfera e a relação de massas esferas/pós). Em processos de mechanical alloying, a ocorrência sucessiva de mecanismos de soldagem e fratura das partículas de pós contribui para a homogeneização, em nível atômico, dos diferentes constituintes da mistura de pós-reagentes (Suryanarayana, 2001).

Com relação os sistemas Me-Si-B (Me – metal refratário), fases ternária ( $\text{Mo}_2\text{SiB}_2$ ) ou pseudoternárias ( $\text{Nb}_5\text{Si}_{(3-x)}\text{B}_{(x+2)}$ ) e ( $\text{Ta}_5\text{Si}_{(3-x)}\text{B}_{(x+2)}$ ) em equilíbrios com o metal refratário podem ser produzidas (Murakami et al., 1999; Nieh et al, 2001; Choe et al, 2001; Summers et al, 1996; Ramos et al., 2002). No sistema Ti-Si-B, foi observada a existência de uma nova fase ternária no sistema Ti-Si-B com composição próxima de  $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{B}$  (Ramos et al., 2004).

Recentemente, misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B foram moídas sob condições de baixa energia, usando uma velocidade de 150rpm, esferas de aço endurecido de 10mm de diâmetro e uma relação de massas de 2:1 (Silva et al, 2004). Os resultados de difração de raios X indicaram a presença de picos de silício em pós-moídos por 90h, indicando que o processo de mechanical alloying não foi atingido. Como conseqüência, foi formada uma pequena quantidade de  $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{B}$  após tratamento térmico a 1100°C por 1h. Ainda, outras fases dos sistemas Ti-Si ( $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) e Ti-B ( $\text{TiB}$  e  $\text{TiB}_2$ ) foram também formadas. Portanto, o presente trabalho tem o objetivo de apresentar resultados sobre o efeito dos parâmetros de moagem e do subseqüente tratamento térmico na formação do composto  $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{B}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B (%-at.) foram preparadas a partir de matérias-primas de alta pureza: Ti (99,9%-p, esférico, < 150 mesh), Si (99,999%-p, irregular, < 120 mesh) e B (99,5%-p, angular, < 120 mesh).

O processo de moagem de alta energia foi realizado em um moinho planetário Fritsch P-5, sob atmosfera inerte usando um vaso de aço inoxidável (225mL), velocidade de 200rpm, esferas de aço endurecido de 19mm de diâmetro e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. A massa total dos pós foi de aproximadamente 42g. A manipulação dos pós foi realizada no interior de uma cabina glove box para minimizar a contaminação atmosférica e os riscos de acidente.

Amostras dos pós-móidos por 200h foram prensadas sob carregamento uniaxial (~40MPa) e submetidas a tratamentos térmicos a 1100°C por 4h, sob atmosfera inerte.

Na seqüência, as amostras dos pós-móidos e da liga tratada foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microanálises via EDS. Em experimentos de difração de raios X, as fases presentes foram indexadas com base nas fichas contidas no JCPDS (JCPDS, 1979). Em microanálises via EDS, as fases foram identificadas com base nos teores de Ti e Si, tendo em vista que os silicetos e boretos de titânio apresentam baixos valores de solubilidade de boro e silício, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos pós Ti-22,2Si-11,1B para diferentes tempos de moagem estão mostrados na figura 1. Inicialmente, apenas picos de titânio e silício podem ser observados tendo em vista a pequena quantidade de boro inicialmente adicionada. Após moagem por 10h, picos de silício estão ainda presentes. Apenas picos de titânio podem ser observados após moagem por 30h, sugerindo que os átomos de silício e de boro estão sendo dissolvidos na estrutura cristalina do titânio para formar uma solução sólida supersaturada. Além disso, ocorre o alargamento e a diminuição da intensidade dos picos de titânio, sugerindo que o processo de mechanical alloying foi atingido. Após moagem por 60h, ocorre a formação de um halo na região do pico de titânio de maior intensidade. Os resultados têm sugerido que uma fase amorfa pode estar sendo formada em pós-móidos por 200h. Não foi observada a presença de picos de fases intermetálicas em pós-móidos por 100 e 200h.

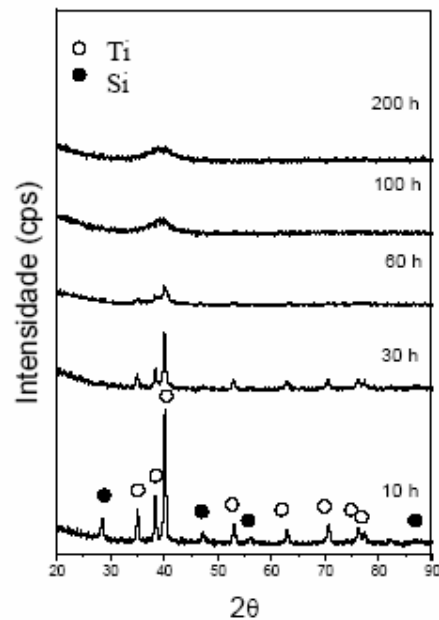


Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras de pós Ti-22,2Si-11,1B para diferentes tempos de moagem.

As morfologias das partículas de pós Ti-22,2Si-11,1B para diferentes tempos de moagem estão mostradas na figura 2. Inicialmente, as partículas de titânio, silício e boro apresentaram morfologias esféricas, irregulares e angulares, respectivamente e não apresentam distribuição de tamanhos de partículas uniformes. Com continuação do processo de moagem até 60h, ocorre um aumento significativo dos tamanhos das partículas de pós, devido os intensos mecanismos de soldagem a frio presentes em misturas de pós contendo partículas com características dúcteis, o que também tem sido também relatado por outros pesquisadores (Zoz et al., 1996). Após moagem por 100h, ocorre uma diminuição significativa dos tamanhos das partículas de pós Ti-22,2Si-11,1B devido a formação *in situ* de  $TiB_2$  provavelmente durante a colisão de duas esferas em regiões denominadas como *hot-spot*. Durante o processamento de pós Ti-22,2Si-11,1B por moagem de baixa energia, a fase  $TiB_2$  foi identificada através de análises via MET (Silva et al., 2004). Aos moagem por 200h, foram produzidos pós com morfologia arredondada e tamanhos inferiores a  $100\mu m$ . Além disso, a misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas uniforme.

Em pós-moídos por 100h, foi observada a presença de algumas partículas arredondadas com dimensões milimétricas formadas no interior do vaso, além dos pós, as quais apresentaram um aspecto de material fundido. A quantidade destas partículas aumentou com o aumento do tempo de moagem até 200h. A figura 3 mostra as micrografias (MEV) desta partícula após moagem por 200h, as quais não indicaram a presença de poros. Pode ser observada a presença de uma microestrutura deformada, típica de materiais deformados por forjamento rotativo. Regiões de  $Ti_{80}$  isentas de deformação contendo teores de silício inferiores a 3%-at podem ser também observadas. Próximo destas regiões foi identificada a presença das fases  $TiB_2$  e silício puro (expulso de uma solução sólida supersaturada), sugerindo que o calor de formação do  $TiB_2$  poderia ter contribuído para a formação das regiões de  $Ti_{80}$  isentas de deformação.

A Figura 4 mostra uma curva típica de DSC obtida a partir de pós-moídos por 140h, após aquecimento até  $1200^\circ C$  ( $20^\circ C/min.$ ). Pode ser observada a presença de três picos exotérmicos: o primeiro está localizado próximo de  $520^\circ C$  e outros dois entre  $620-680^\circ C$  e  $750-1000^\circ C$ . Provavelmente, o primeiro pico exotérmico deve estar associado principalmente à formação da fase ternária  $Ti_5Si_2B$ . Entretanto, dever existir uma contribuição devida a formação de outras fases como o  $Ti_2Si_3$ ,  $TiB$  e/ou  $TiB_2$ . O segundo e o terceiro pico exotérmico deve estar relacionado com a formação gradual do  $Ti_5Si_2B$  a partir das fases binárias previamente formadas. Ainda que o primeiro pico exotérmico fosse considerado apenas devido à formação da fase  $Ti_5Si_2B$ , os valores medidos não traduziriam o valor real de formação da fase visto a formação *in situ* de  $TiB_2$ .

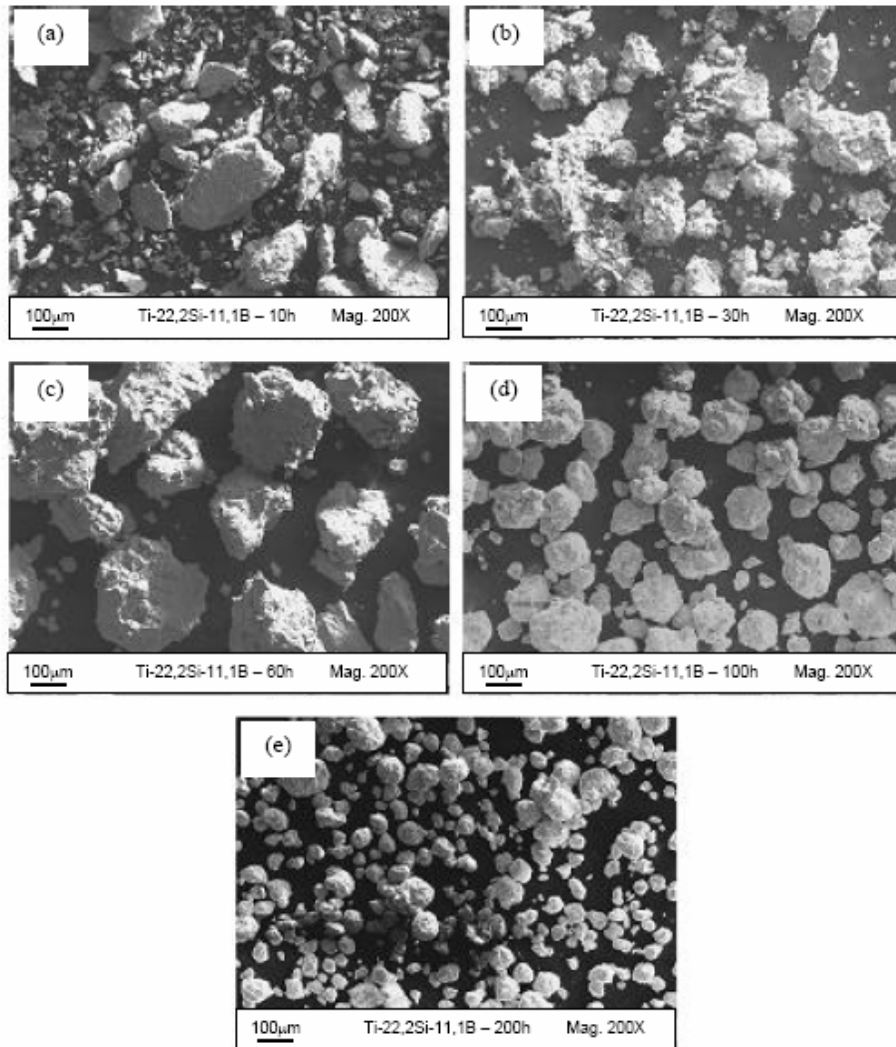


Figura 2 – Micrografias (MEV) de misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B para diferentes tempos de moagem: (a) 10h, (b) 30h, (c) 60h, (d) 100h e (e) 200h.



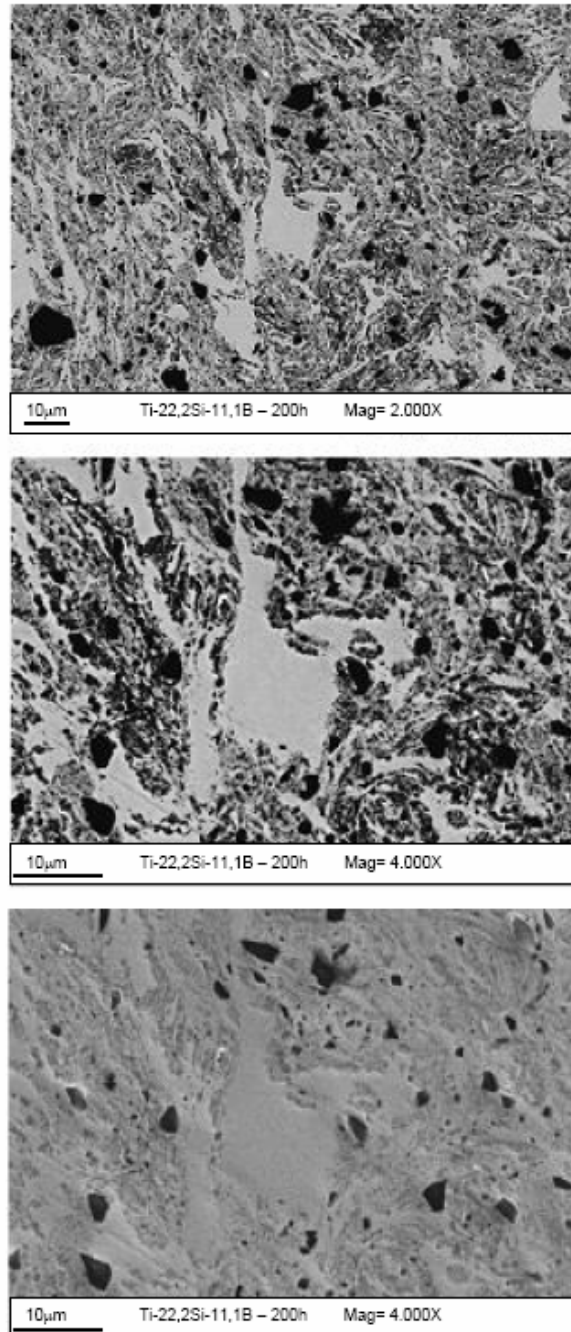


Figura 3 – Micrografias (MEV) das partículas formadas no interior do vaso após moagem por 200h, mostrando a formação *in situ* de  $TiB_2$  e regiões de titânio contendo teores de silício inferiores a 3%-at.

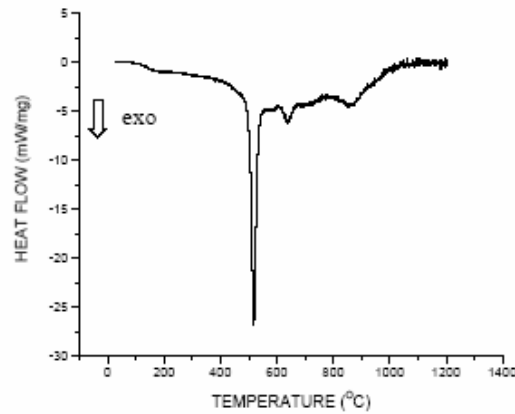


Figura 4 – Curva típica de DSC obtida após aquecimento até 1200°C a partir de pós-móidos por 140h da liga Ti-22,2Si-11,1B preparada em vaso de aço inoxidável e com esferas de aço endurecido de 19 mm de diâmetro, velocidade de 200 rpm e relação de massa esferas/pós de 10:1.

A figura 5 mostra o difratograma de raios X da liga Ti-22,2Si-11,1B preparada a partir de pós-móidos por 200h e subsequente tratamento térmico a 1100°C por 4h. Apenas picos da fase ternária  $Ti_5Si_2B$  podem ser observados. Em amostras processadas por moagem de baixa energia e subsequente tratamento térmico, uma pequena quantidade de  $Ti_5Si_2B$  foi formada e picos de fases dos sistemas binários Ti-Si e Ti-B foram indexados.

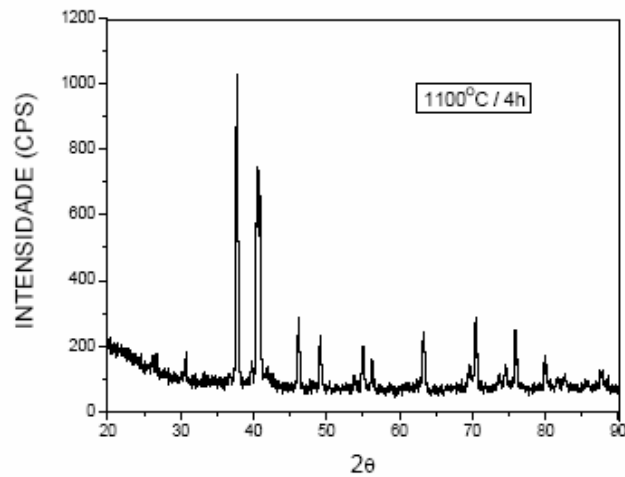


Figura 5 – Difratograma de raios X da liga Ti-22,2Si-11,1B preparada a partir de pós-móidos por 200h e subsequente tratamento térmico a 1100°C por 4h, mostrando somente a presença de picos de  $Ti_5Si_2B$ .

As micrografias (MEV) da liga Ti-22,2Si-11,1B após tratamento térmico a 1100°C por 4h estão mostradas na figura 6. A microestrutura da liga indica a presença majoritária da fase ternária  $Ti_6Si_2B$ . Em pequenas regiões da amostra, foi observada a formação de uma pequena quantidade de  $Ti_{68}$  e TiB, uniformemente dispersos. A fase  $Ti_6Si_2B$  apresentou teores de Si (%-at) entre 0,5-3,2 e 23,6-26,1, respectivamente. Uma pequena quantidade de ferro foi medida por microanálises via EDS, inferior a 4%-at. Isto sugere que o único pico não pertencente à fase ternária deve ser do titânio, deslocados para direção de menores ângulos de difração (ver figura 5). Em comparação com o processamento dos pós Ti-22,2Si-11,1B por moagem de baixa energia, uma maior quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi formada após tratamento térmico a 1100°C por 4h.

A figura 7 mostra as micrografias (MEV) das partículas, com dimensões milimétricas, formadas no interior do vaso após tratamento térmico a 1100°C por 4h. A microestrutura indica a presença de uma matriz de  $Ti_6Si_2B$  e de alguns precipitados de  $Ti_{68}$  e TiB uniformemente dispersos. Estes resultados sugerem que a composição destas partículas podem ter sido deslocadas a partir da composição nominal da mistura de pós-reagentes. A fase  $Ti_{68}$  apresentou teores de Si e de Fe (%-at) entre 0,5-3,2 e 2,0-3,1, respectivamente.

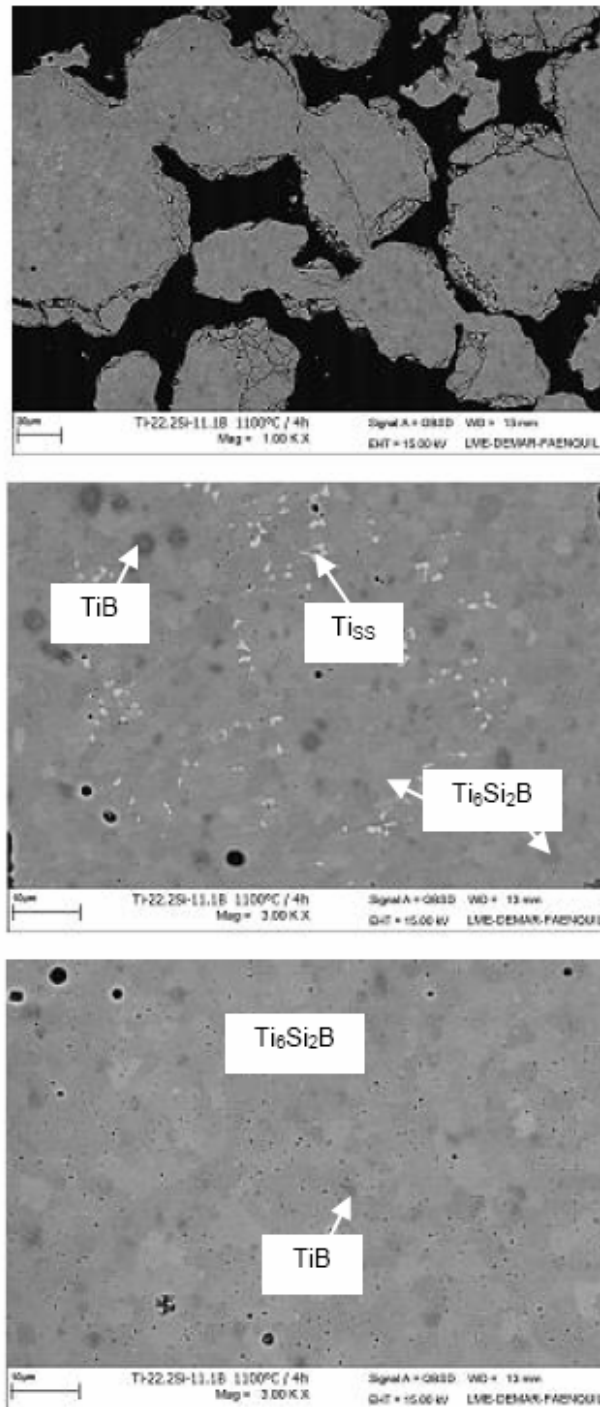


Figura 6 – Micrografias (MEV) da liga  $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{B}$  preparada por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  por 4h, mostrando a presença majoritária do composto  $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{B}$ .

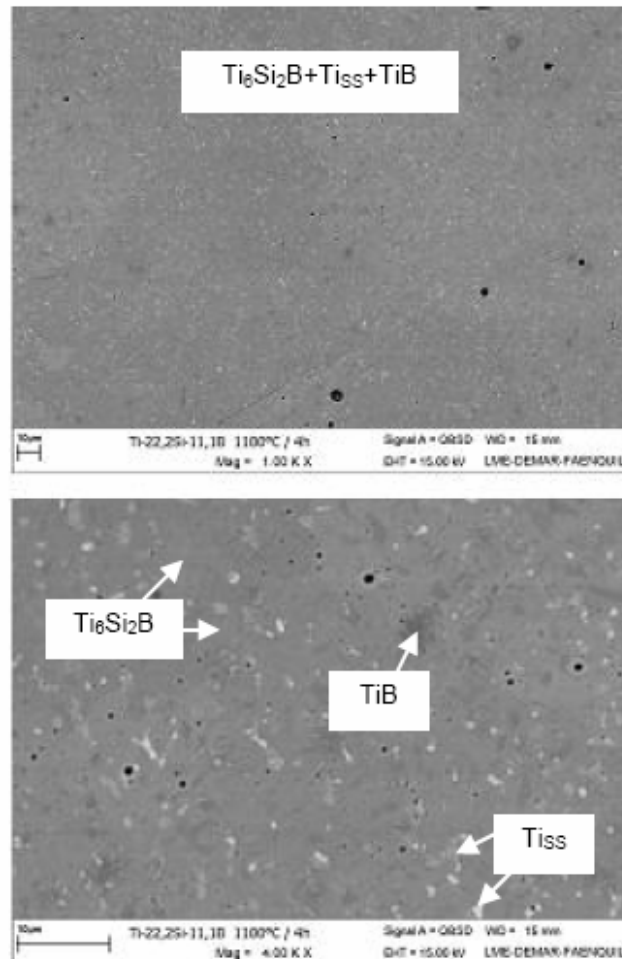


Figura 7 – Micrografias (MEV) das partículas formadas no interior do vaso após moagem por 200h, mostrando a presença de uma matriz de  $Ti_6Si_2B$  e de precipitados de  $Ti_{3Si}$  e  $TiB$ .

## CONCLUSÕES

Enquanto que misturas de pós  $Ti-22,2Si-11,1B$  processadas sob condições de baixa energia apresentaram picos de silício após moagem por 90h, o processamento por moagem de alta energia permitiu a formação de uma solução sólida de titânio supersaturada de silício e boro em pós-móidos por 30h.

O processamento por moagem de alta energia contribuiu para a formação de partículas com dimensões milimétricas em pós-móidos por 100 e 200h, o que provavelmente está associado à ignição parcial dos pós-reagentes.

Regiões de  $Ti_{3Si}$  isentas de deformação e contendo baixos teores de silício (<3%-at) foram observadas em pós-móidos por 100 e 200h e parecem estar associadas à formação in situ de  $TiB_2$ . Além disso, foi notada a presença de silício puro próximo destas regiões, o que provavelmente

ocorreu devido a sua expulsão da solução sólida supersaturada com o aquecimento local proveniente da formação de  $TiB_2$ .

O composto  $Ti_6Si_2B$  foi produzido com êxito por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico a  $1100^\circ C$  por 4h de misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B.

#### AGRADECIMENTOS

Alfeu Saraiva Ramos agradece à FAPESP pela concessão da bolsa de Recém Doutor (02/01400-7) e pelos recursos provenientes do Projeto de Pesquisa Jovem Pesquisador 01/07025-1. André Luís Paschoal também agradece à FAPESP pela concessão da bolsa de Pós Doutorado (03/08190-1).

#### REFERÊNCIAS

1. Bahadur, D.; Dunlap, R. A.; Foldeaki, M. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 240, p. 207-214, 1996.
2. Choe, H.; Chen, D.; Schneibel, J. H.; Ritchie, R. O.; Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8.5B (at.%) intermetallic, *Intermetallics*, v. 9, n° 4, p. 319-329, 2001.
3. Ito, K.; Kumagai, M.; Hayashi, T.; Yamaguchi, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of  $T_2$ -Mo<sub>22</sub> and (Mo, Nb)<sub>22</sub>-T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> Eutectic Alloys in the Mo-Si-B System. *Scripta Mater*, v. 49, n. 4, p. 285-290, 2003.
4. Murakami, T.; Xu, C. N.; Kitahara, A.; Kawahara, M.; Takahashi, Y.; Inui, H.; Yamaguchi, M.; Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, v. 7, p. 1043-1048, 1999.
5. Nieh, T. G.; Wang, J.G., Liu, C. T. Deformation of a multiphase Mo-9.4Si-13.8B alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*, v. 9, n° 1, p. 73-79, 2001.
6. Nowotny, H.; Dimakopoulov, E.; Kudielka, H. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System:  $VSi_2$ - $TaSi_2$ . *Monatshefte fuer Chemie*, v. 88, p. 180-192, 1957.
7. Perdigão, M. N. R. V.; Jordão, J. A. R.; Kiminami, C. S. and Botta F. W. J.; Reactive milling and sintering of Nb-16at.%Si mixtures. *Materials Science Forum*, v. 235-238, p. 151-156, 1997.
8. Powder Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS / International Centre for Diffraction Data, 1979.
9. Ramos, E. C. T.; Silva, G.; Ramos, A. S.; Nunes, C. A.; Baptista, C. A. R. P. Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 363, p. 297-306, 2003.
10. Ramos, A. S.; Nunes, C. A.; Rodrigues, G.; Suzuki, P. A.; Coelho, G. C.; Grytsiv, A.; Rogl, P.  $Ti_6Si_2B$ , a new ternary phase in the Ti-Si-B system. *Intermetallics*, v. 12, n. 5, p. 487-491, 2004.
11. Ramos, E. C. T.; Nunes, C. A.; Coelho, G. Seção isotérmica a  $1900^\circ C$  do sistema Ta-B-Si na região rica em Ta. *Anais do 57º Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo*, p. 359-366, 2002.
12. Shah, D. M.; Anton, D. L.; Chin, S.; Popo, D. P.; In-situ refractory intermetallic-based composites. *Materials Science and Engineering A*, v. 192-193, p. 658-672, 1995.
13. Silva, G.; Ramos, E. C. T.; Silvério, D. M.; Ramos, A. S.; Cardoso, K. R.; Nunes, C. A. Phase Transformations during the Preparation of  $Ti_6Si_2B$  by High-Energy Ball Milling. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 2-21, p. 145-150, 2004.
14. Subramanian, P. R.; Mendiratta, M. G. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications. *Journal of Metals*, v. 48, n. 1, p. 33-38, 1996.
15. Summers, E.; Thom, A. J.; Cook, B.; Akinc, M. Extrusion and selected engineering properties of Mo-Si-B. *Intermetallics*, v. 8, n° 9-11, p. 1169-1174, 2000.
16. Suryanarayan, C.; a. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
17. ZOZ, H.; Ernst, D.; Weiss, H.; Magini, M. Powell, C.; Suryanarayana, C.; Froes, F. H. Mechanically Alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) using the Simoloyer (Zoz-horizontal rotary ball mill), *Metall*, v. 50, n. 9, p. 575-579, 1996.

## **APÊNDICE D**

SILVA, A. N.; SILVA, G.; LIMA, F.T.C.; FIGUEIRA M.; RAMOS A.S.;

Estudo preliminar da sinterização termobárica de pós das ligas

Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B

## ESTUDO PRELIMINAR DA SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA DE PÓS DAS LIGAS Ti-20Si-10B E Ti-10Si-5B

Alexandro Nakano Silva<sup>1</sup>, Gilbert Silva<sup>1</sup>, Filipe Tavares Caetano Lima<sup>2</sup>, Marcello Filgueira<sup>2</sup>,  
Alfeu Saraiva Ramos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
São José dos Campos - SP, CEP 12244-000, Brasil  
[alfeu@univap.br](mailto:alfeu@univap.br)

<sup>2</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Ciência e Tecnologia  
Campos de Goytacazes - RJ, CEP 28013-600, Brasil

### RESUMO

*Ligas Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B apresentam microestruturas contendo matriz metálica ou intermetálica e podem ser produzidas por técnicas convencionais de fusão a arco, solidificação rápida e metalurgia do pó. Este trabalho tem o objetivo de avaliar as transformações de fases ocorridas em pós misturados das ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B (%-at.) durante o processo de sinterização assistido por altos níveis de pressões, denominado neste trabalho como "sinterização termobárica". Na etapa de consolidação, as amostras de pós foram sinterizadas nas temperaturas de 1100 e 1200°C por 1 min, mediante a pressão de 5GPa. Medidas de densidade indicaram que as amostras Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B foram consolidadas com êxito, com 99% da densidade teórica. A caracterização foi realizada com o auxílio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises via EDS. As seguintes fases foram observadas nas microestruturas das ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B após as sinterizações: Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, TiB, TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi e TiSi<sub>2</sub>. Uma pequena quantidade de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B foi formada, indicando que não foi atingido o equilíbrio microestrutural, para as condições estudadas.*

Palavras-chave: prensagem a quente, transformações de fases, ligas de titânio, sinterização, altas pressões.

### INTRODUÇÃO

A utilização de ligas Me-Si-B (Me-metal refratário) contendo matriz metálica ou intermetálica tem sido considerada para aplicações estruturais em altas temperaturas devidos suas propriedades físicas, químicas e mecânicas tais como alto ponto de fusão, resistência à oxidação e elevada relação resistência/massa específica (Ramos et al., 2003; Choe et al., 2001; Nieh et al., 2001; Summers et al., 2000; Murakani et al., 1999). Recentemente, a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B foi determinada e ligas bifásicas Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B podem ser produzidas (Ramos, 2001).

Técnicas convencionais de fusão a arco, solidificação rápida e metalurgia do pó têm sido utilizadas para a preparação de ligas Me-Si-B, as quais são formadas por fases metálicas e intermetálicas (Suryanarayana, 2001; Ramos et al., 2002). O processamento de pós no estado sólido tem sido realizado a partir de técnicas convencionais de sinterização (preparação de compactados a verde e subsequente aquecimento), e através de processos de consolidação por prensagem a quente



(~200MPa). Em processos de sinterização assistida por pressão, carregamento uniaxial ou isostático (HIP), podem ser também utilizados. Técnicas de sinterização assistidas por pressão possibilitam a obtenção de maiores valores de densidade relativa (Helle et al., 1985). Processos de consolidação por prensagem a quente normalmente utilizam uma matriz de grafite e a contaminação com carbono torna-se possível. Além disso, a utilização de uma atmosfera inerte ou vácuo, durante o aquecimento, se faz necessário para o controle da composição e da microestrutura de materiais processados através de técnicas convencionais de sinterização (Thümmler & Oberacker, 1993; German, 1998).

Em processos de sinterização convencionais a partir de misturas de pós de diferentes composições em que ocorrem transformações de fases durante o aquecimento para a formação de microestruturas de equilíbrio, a presença de poros residuais provenientes dos processos de difusão normalmente ocorre. A quantidade de poros residuais pode ser reduzida em processos de sinterização assistida por pressão (prensagem uniaxial a quente, ou HIP) (North et al., 1991). O uso de altas pressões (2-10GPa) é freqüente na síntese e sinterização de diamantes (Bobrovitchii et al., 2003a), e mais recentemente também vem sendo utilizada com sucesso para a consolidação de outros materiais (Rodrigues et al., 2003; Bobrovitchii et al., 2003b). Esta técnica de sinterização favorece a diminuição da quantidade de poros em uma microestrutura. Além disto, ao contrário dos outros tipos de sinterização, processos de sinterização assistidos por altas pressões não demanda o uso de atmosfera controlada. Outro fator de enorme importância é que a sinterização assistida por altas pressões permite uma drástica redução do tempo de processamento, passando da escala de horas (sinterização convencional, prensagem uniaxial a quente, e HIP) para poucos minutos (Lima et al., 2003).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar resultados do processo de sinterização das misturas de pós Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B, mediante o emprego da pressão de 5GPa.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Pós de alta pureza de Ti (99,9%-p, esférico, <100 $\mu$ m), Si (99,999%-p, irregularr, <15 $\mu$ m) e B (99,5%-p, angular, <125 $\mu$ m) foram utilizados para a preparação das misturas de pós Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B. As misturas de pós foram homogeneizadas por 20 minutos em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio, usando um vaso de aço inoxidável (225mL), esferas de aço endurecido (10mm de diâmetro), velocidade de 150rpm e uma relação de massas esferas/pós de 2:1. A manipulação dos pós foi feita sob atmosfera inerte (Ar) em uma cabina glove box MBraum para minimizar a contaminação atmosférica e riscos de acidentes.

O processo de sinterização termobárica foi realizado no dispositivo de altas pressões, mostrado na figura 1, o qual é composto por duas bigornas (1 e 2), suportadas por anéis de cintamento (3) e pela cápsula deformável de calcita (4). Dentro da cavidade da cápsula, foram colocados os pós da liga (5) e os discos de grafite (6) que atuam como isolantes térmicos e condutores elétricos, simultaneamente. Para evitar a contaminação das amostras com carbono, uma fina camada de BN<sub>2</sub> foi passada dentro das cavidades das cápsulas e nas superfícies dos discos de grafite. Este conjunto foi colocado nos suportes de uma prensa especial de 630 toneladas de

capacidade, modelo DO138B – Ryazant'yashpressmash (Russia). Durante a compressão, forma-se a gaxeta compressiva.

Amostras dos pós-reagentes e dos produtos após sinterização termobárica foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises via EDS (em termos de Ti e Si). Imagens (MEV) foram obtidas nos modos elétrons secundários (ES) e elétrons retro-espalhados (ERE). Em microanálises via EDS, pelo menos três medidas foram realizadas para a determinação dos teores do Ti e Si das fases. Ainda que esta técnica não permita a medição dos teores do boro, a identificação das fases (metal/solução sólida, silicetos e boretos) torna-se possível, tendo em vista que os silicetos e boretos de titânio apresentam baixos valores de solubilidade de B (<1%-at) e Si (<3%-at), respectivamente. Além disso, as fases intermediárias do sistema Ti-Si, isto é  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$  e  $TiSi_2$ , apresentam teores de silício próximos de 25, 37,5, 44,5, 50 e 66,6%-at, respectivamente. A fase  $Ti_3Si$  é estável em temperaturas inferiores a  $1170^{\circ}C$  (Massalski, 1990), sob pressão atmosférica. As diferenças de contrastes das fases observadas em micrografias (MEV) no modo elétrons retro-espalhados também contribuiu para a identificação das mesmas. Medidas da densidade teórica (%) das amostras consolidadas foram determinadas pelo Método de Arquimedes.

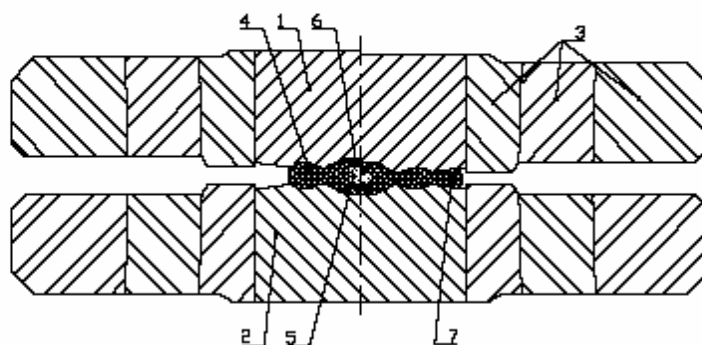


Figura 1. Dispositivo de alta pressão (DAP) utilizado nas sinterizações.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 mostra as micrografias (MEV) da liga Ti-10Si-5B após o processo de sinterização termobárica usando níveis de pressão próximos de 5GPa e mediante aquecimento a  $1100^{\circ}C$  por 1 min. A microestrutura da liga não indica a presença de poros, indicando que o processo de sinterização adotado foi eficiente para a consolidação da mistura de pós da liga Ti-10Si-5B contendo componentes dúcteis-frágeis. De acordo com o Método de Arquimedes, nenhuma variação de massa foi notada após imersão em água ( $100^{\circ}C$  por 20 min), confirmando a hipótese de que o processo de consolidação foi finalizado. Entretanto, as transformações de fases necessárias para a formação de uma microestrutura de equilíbrio  $Ti_{35}+Ti_5Si_2B$  foram limitadas pela cinética de difusão dos pós reagentes devido principalmente à utilização de pós-misturados e dos parâmetros utilizados no processo de sinterização termobárica. Como consequência, apenas as fases  $Ti_3Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$  e  $TiSi_2$

foram formadas após o tratamento térmico a 1100°C por 1min, como está mostrado na figura 3 (b-d). Inicialmente, a fase  $TiSi_2$  é formada e esta constitui numa barreira para a continuação do processo de difusão. A presença de partículas de boro foi também identificada na microestrutura após o processo de consolidação sob prensagem (5GPa) e aquecimento a 1100°C por 1min.

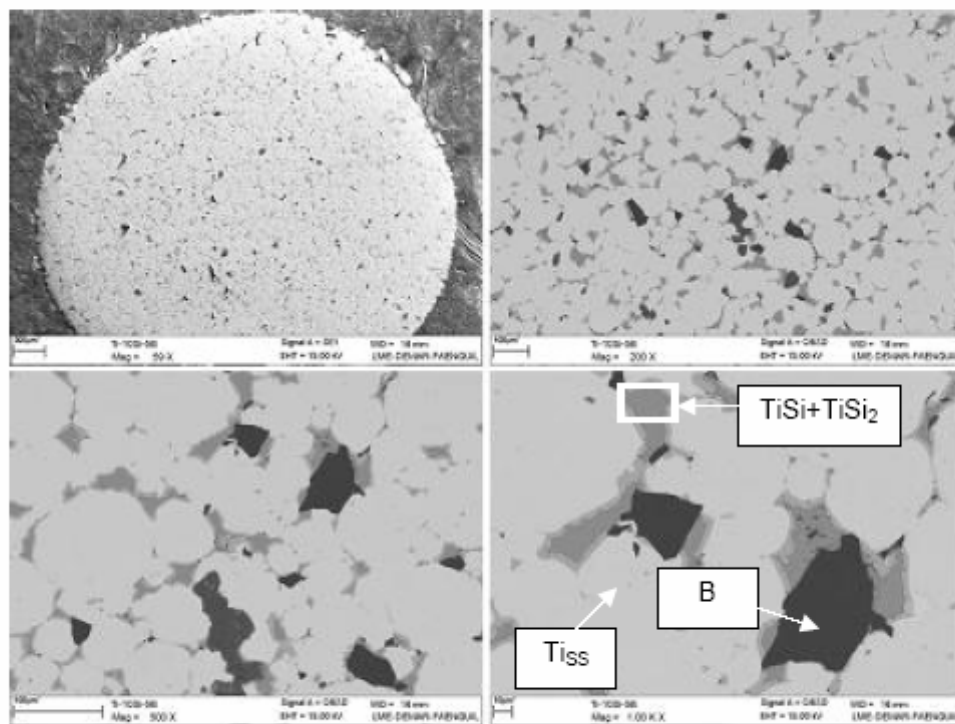


Figura 2 – Micrografias (MEV) da liga Ti-10Si-5B após o processo de sinterização assistida por pressão (5GPa, 1100°C por 1min).

As micrografias (MEV) da liga Ti-10Si-5B após prensagem (5GPa) a 1200°C por 1min a partir de misturas de dos pós elementares estão mostradas na figura 3. A microestrutura da liga não indica a presença de poros e nenhuma variação de massa foi identificada em amostras imersas em água (100°C por 20min) durante a aplicação do Princípio de Arquimedes. Além disso, a microestrutura da liga apresenta um aspecto típico de material no estado bruto de fusão e indica a presença de precipitados primários de  $Ti_{55}$  e uma matriz formada por uma estrutura eutética ( $Ti_{55}+Ti_5Si_2B$ ). A presença de  $TiB$  próximo dos precipitados primários de  $Ti_{55}$  indicam também a ocorrência de uma precipitação simultânea dessas duas fases quando a composição do líquido atinge a monovariante  $L+Ti_{55}+TiB$ , após o evento de precipitação primária. Entretanto, o ponto de fusão desta liga deve estar próximo de 1300°C. Estes resultados sugerem que o uso de altos níveis de pressão e o calor de formação de fases intermetálicas poderiam ter contribuído para a fusão da liga. Além disso, o calor liberado a partir da reação de decomposição da calcita ( $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO+CO_2$ , próximo de 800°C) pode ter também contribuído para a mudança de estado sólido-líquido.

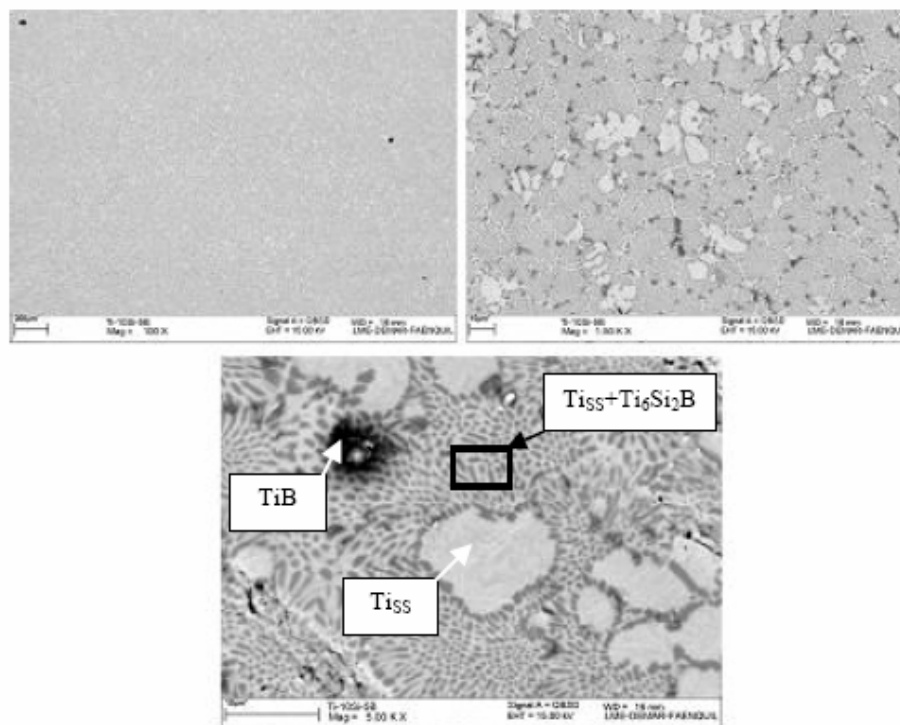


Figura 3 - Micrografias (MEV) da liga Ti-10Si-5B após o processo de sinterização assistida por pressão (5GPa, 1200°C por 1min).

A figura 4 mostra as micrografias (MEV) da liga Ti-20Si-10B após a sinterização por processo termobárico (5GPa) a 1100°C por 1min. Observou-se a ausência de poros na microestrutura da liga, indicando que o processo de consolidação foi finalizado (ver figura 4 a-b). Além disso, pode ainda ser verificada a existência de partículas de maior dureza na superfície da liga, provavelmente o boro, uniformemente distribuídos na microestrutura da liga. Nenhuma variação de massa foi verificada após aquecimento a 100°C por 10min (Método de Arquimedes), confirmando esta hipótese. De acordo com a microanálises via EDS, fases do sistema Ti-Si ( $TiSi_2$  e  $TiSi$ ) e partículas de boro podem ainda serem encontradas entre as partículas de titânio, indicando que o processo de difusão foi apenas iniciado. Uma pequena quantidade de  $Ti_5Si_3$  pode ser observada no interior de grãos de  $Ti_{60}$ . Entretanto, as fases formadas constituíram em uma barreira de difusão e dificultaram a continuação do processo de difusão e a formação subsequente de uma microestrutura de equilíbrio  $Ti_{60}+Ti_6Si_2B$ .

Os resultados do processo da sinterização termobárica (5GPa, 1200°C por 1min) dos pós-misturados da liga Ti-20Si-10B estão mostrados na figura 5. Resultados similares foram identificados: microestrutura isenta de poros e a presença de partículas em relevo, provavelmente de maiores valores de dureza. Assim como já observado em outras amostras durante a realização do Método de Arquimedes, não ocorreu variação de massa. A liga apresenta uma microestrutura típica de material

fundido a arco, conforme está mostrada na figura 5 c-d. As seguintes fases foram encontradas na microestrutura da liga fundida:  $Ti_{60}$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$  e  $TiB_2$ . Uma pequena quantidade da fase ternária  $Ti_5Si_2B$  foi também formada após aquecimento a  $1200^\circ C$  por 1min. Os seguintes teores de Si (%-at.) foram medidos através de microanálises via EDS: Ti (0,8-2,1),  $Ti_5Si_2B$  (23,9-26,5),  $Ti_5Si_3$  (35,7-37,3),  $Ti_5Si_4$  (44,1-46,9),  $TiSi$ (48,2-50,3) e  $TiSi_2$  (63,7-66,5). A fase  $TiB_2$  apresentou teores de B (%-at.) entre 61,3 e 63,6. Durante o processo de fusão a arco desta liga, as seguintes são formadas durante a solidificação:  $TiB$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_2B$  e  $Ti_{60}$ . Entretanto, as fases  $TiB_2$ ,  $TiSi_2$ ,  $TiSi$  e  $Ti_5Si_4$  estão também presentes na microestrutura da liga após processo de sinterização. Estes resultados sugerem que a fusão parcial poderia ter ocorrido em determinadas regiões da amostra, denotando assim aspectos de uma estrutura bruta de fusão e com características de pares de difusão a partir de reações no estado sólido entre partículas de titânio e silício.

Em todas as ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B sinterizadas ao ar por processo termobárico, não foi identificada a formação de óxidos e/ou nitretos, confirmando de que o uso de altas pressões possibilita a realização destes experimentos sem o controle da atmosfera.

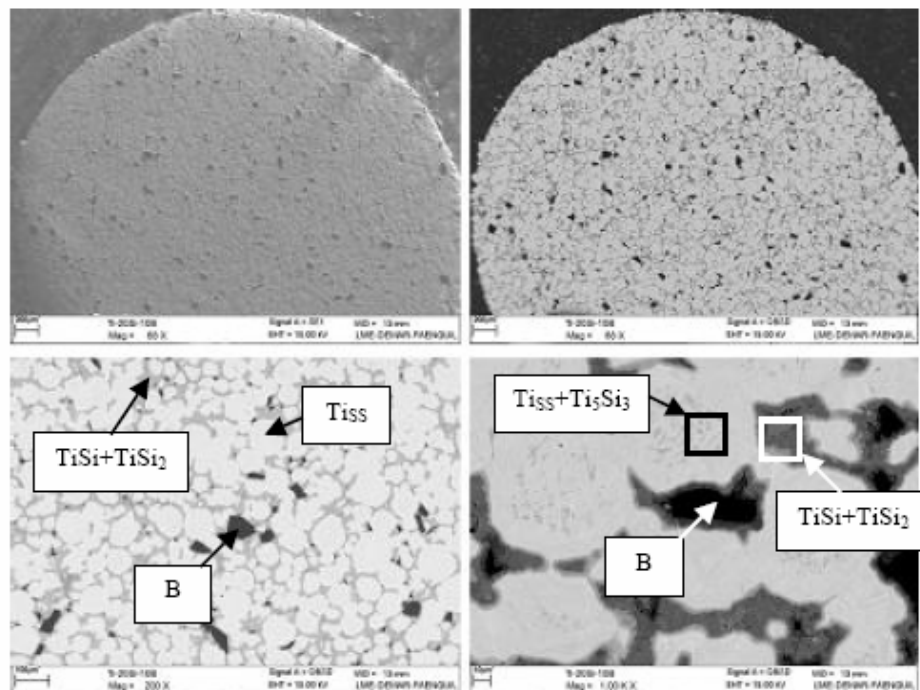


Figura 4 - Micrografias (MEV) da liga Ti-20Si-10B após o processo de sinterização assistida por pressão (5GPa,  $1100^\circ C$  por 1min).

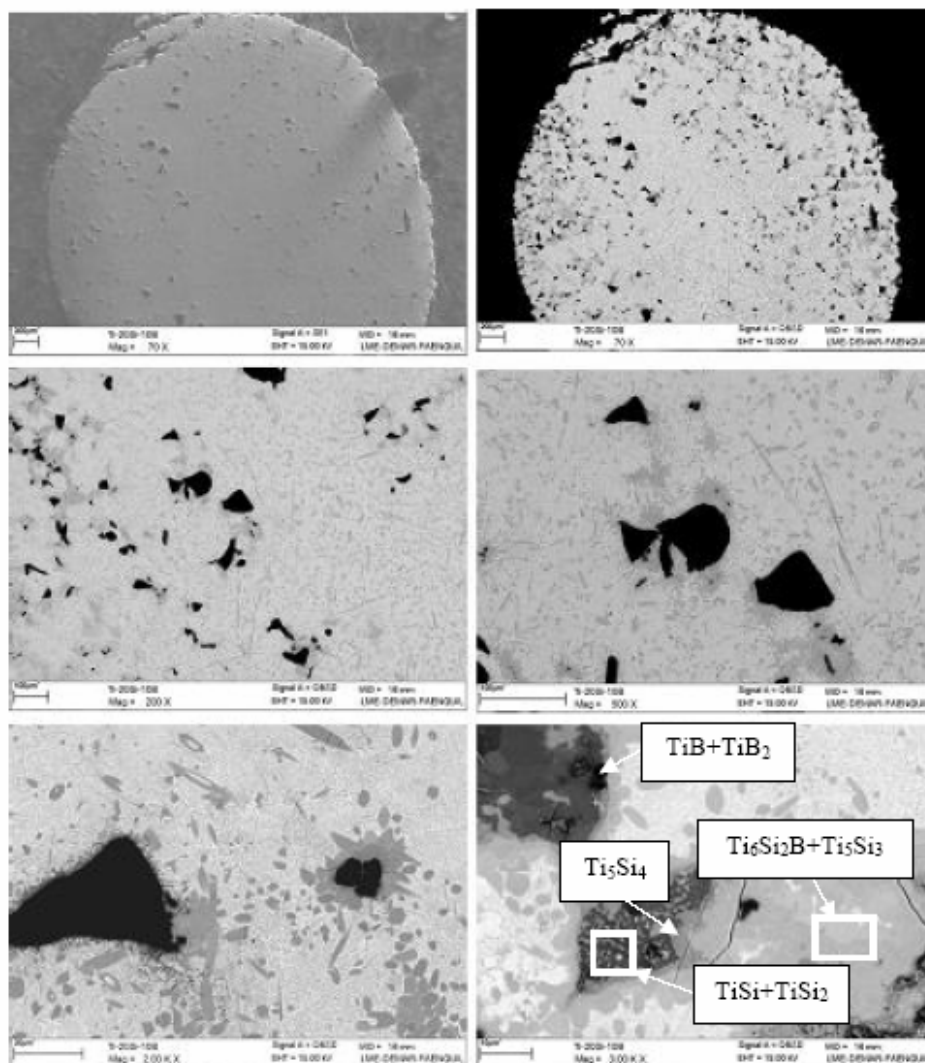


Figura 5 - Micrografias (MEV) da liga Ti-20Si-10B após o processo de sinterização assistida por pressão (5GPa, 1200°C por 1min).

## CONCLUSÕES

O processo de consolidação dos pós das ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B através da sinterização termobárica (5GPa) contribuiu para a preparação de materiais isentos de poros.

O tempo adotado no processo de consolidação (1 min) não foi suficiente para a ocorrência das transformações de fases necessárias para a formação de microestruturas de equilíbrio  $Ti_{98}+Ti_5Si_2B$ .

A utilização da técnica de moagem de alta energia para a homogeneização dos pós reagentes em escala nanométrica poderia contribuir para a formação de microestruturas de equilíbrio  $Ti_{98}+Ti_5Si_2B$  durante o processamento por sinterização termobárica.

## REFERÊNCIAS

1. Bobrovnichii, G. S.; Osipov, O. S.; Filgueira, M. Some Peculiarities of The Diamond Micro-Powder Sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 21, p. 251-258, 2003a.
2. Bobrovnichii, G. S.; Ramalho, A. M.; Filgueira, M. Compacting of Powder of Molybdenum by Pressure Higher than 2.0GPa. *Materials Science Forum*, v. 416, p. 293-298, 2003b.
3. Choe, H.; Chen, D.; Schneibel, J. H.; Ritchie, R. O.; Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8.5B (at.%) intermetallic, *Intermetallics*, v. 9, n° 4, p. 319-329, 2001.
4. German, R. M. In: *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. John Willey & Sons Inc. (Ed.), USA, 1998, p. 225-226.
5. Helle, A. S. et al. Hot Isostatic Pressing Diagrams: New Development. *Acta Metall.*, v. 33, n. 12, p. 2163-2174, 1985.
6. Lima, F. T. C.; Bobrovnichii, G. S.; Filgueira, M. Study of the Diamond 5%wt-Cobalt Sintering Under the HPHT Lowest Limit. *Proceedings of the Fourth Latin-American Conference on Powder Technology*, v. 1, p. 564-569, 2003.
7. Murakami, T.; Xu, C. N.; Kitahara, A.; Kawahara, M.; Takahashi, Y.; Inui, H.; Yamaguchi, M.; Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, v. 7, p. 1043-1048, 1999.
8. Nieh, T. G.; Wang, J.G., Liu, C. T.; Deformation of a multiphase Mo-9.4Si-13.8B alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*, v. 9, n° 1, p. 73-79, 2001.
9. North, B.; Pfouts, W. R.; Greenfield, M. S. Pressure Sinter and HIP on Cemented Carbides. *Metal Powder Report*, p. 40-45, 1991.
10. Ramos, A. S. Determinação seção isotérmica a 1250°C e da projeção liquidus do sistema Ti-Si-B da região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). DEMAR-FAENQUIL, Lorena-São Paulo, 2001.
11. Ramos, A. S.; Coelho, G. C.; Silva, G. Produção de ligas do sistema Ti-Si-B visando aplicações em implantes ortopédicos e dentários. *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica*. São José dos Campos, v. BB, p. 305-308, 2002.
12. Ramos, E. C. T.; Silva, G.; Ramos, A. S.; Nunes, C. A.; Baptista, C. A. R. P. Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 363, p. 297-306, 2003.
13. Rodrigues, M. F.; Bobrovnichii, G. S.; Filgueira, M. Pressure Assisted WC-15%wtCo Sintering. *Proceedings of the Fourth Latin-American Conference on Powder Technology*, v. 1, p. 570-576, 2003.
14. Summers, E.; Thom, A. J.; Cook, B.; Akinc, M. Extrusion and selected engineering properties of Mo-Si-B. *Intermetallics*, v. 8, n° 9-11, p. 1169-1174, 2000.
15. Suryanarayan, C.; a. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
16. Thümmel, F.; Oberacker, R. *Introduction to Powder Metallurgy*. The Institute of Materials (Ed.), London, 1993, p. 220-222.